

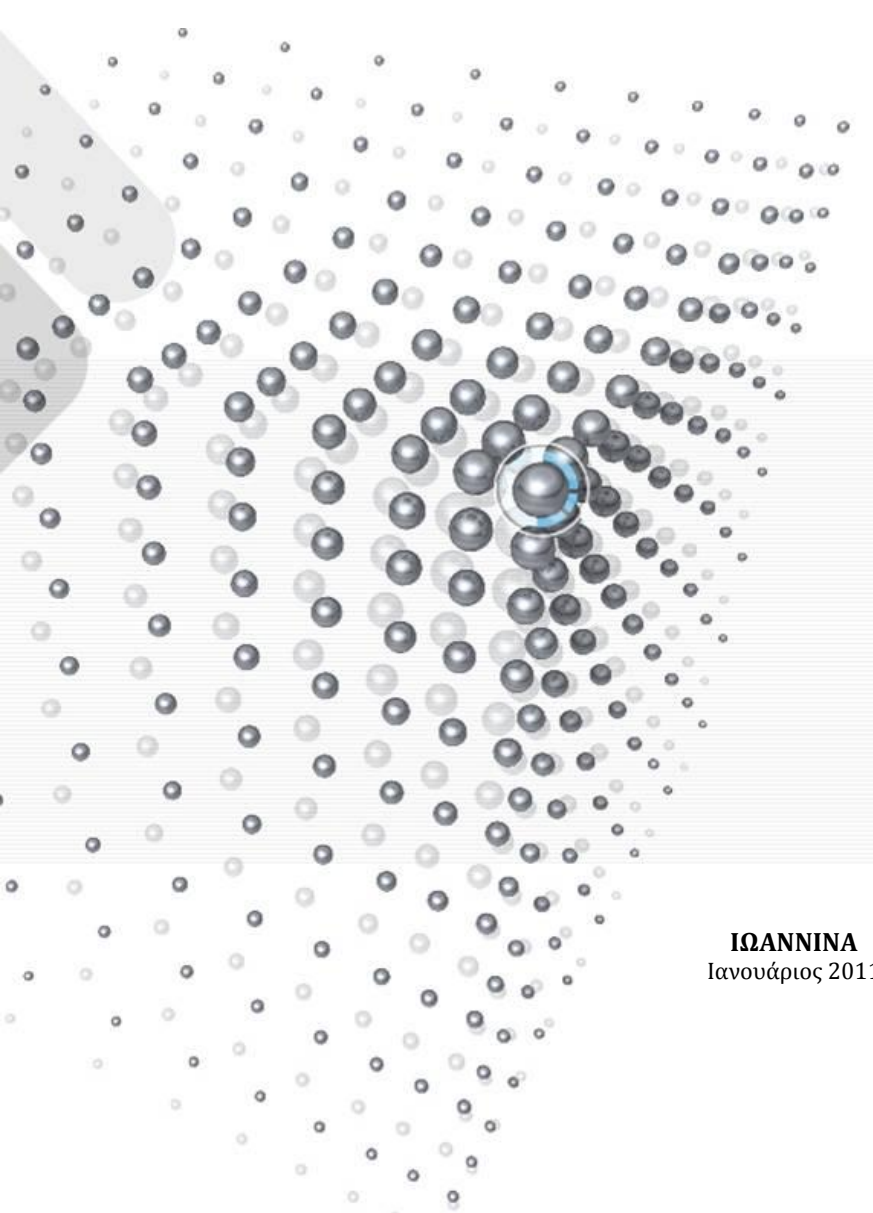


Διδακτορική Διατριβή

ΓΡΗΓΟΡΙΟΣ Μ. ΜΑΤΕΝΟΓΛΟΥ

Φυσικός

Δομική Ευστάθεια και Διαχωρισμός Φάσεων σε Λεπτά Υμένια Τριαδικών Νιτριδίων και Κραμάτων



ΙΩΑΝΝΙΝΑ
Ιανουάριος 2011



Επιτροπές

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

- Αν. Καθ. Πατσαλάς Παναγιώτης (επιβλέπων)**
Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- Καθ. Ευαγγελάκης Γεώργιος**
Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- Καθ. Κομνηνού Φιλομήλα**
Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

- Αν. Καθ. Πατσαλάς Παναγιώτης**
Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- Καθ. Ευαγγελάκης Γεώργιος**
Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- Καθ. Κομνηνού Φιλομήλα**
Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- Καθ. Κοσμίδης Κωνσταντίνος**
Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- Καθ. Καρακώστας Θεόδωρος**
Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- Αν. Καθ. Καρακασίδης Μιχαήλ**
Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- Αν. Καθ. Παναγιωτόπουλος Ιωάννης**
Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Αφιερώνεται στη μητέρα μου

Πρόλογος

Η ραγδαία ανάπτυξη που γνωρίζουν η Επιστήμη αλλά και η βιομηχανία, έχει βάλει την πρώτη σε ένα διαρκή αγώνα δρόμου για νέα υλικά με ολοένα και πιο βελτιωμένες ιδιότητες. Η ανάπτυξη υλικών σε μορφή λεπτών υμενίων αποτελεί ένα σημαντικό κι αναγκαίο βήμα για τη χρήση όλων των υλικών σε κλίμακες και συστήματα που διαρκώς ελαττώνονται. Η επικάλυψη μιας επιφάνειας μ' ένα λεπτό υμένιο είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως προκειμένου η επιφάνεια ενός υλικού να αποκτήσει συγκεκριμένες ιδιότητες. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται πρέπει να εμφανίζουν μια σειρά επιθυμητών ιδιοτήτων, που θα τα καθιστά κατάλληλα για διάφορες εφαρμογές. Έτσι, υλικά όπως τα κεραμικά υμένια (νιτρίδια, καρβίδια και οξειδία) χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή και σκληρότητα, καθώς και χημική αδράνεια, αλλά υποφέρουν από έλλειψη πλαστικότητας και πρόσφυσης καθώς και από φτωχή τριβολογική αντοχή. Στον αντίποδα αυτών των υλικών, οι μεταλλικές επικαλύψεις, εμφανίζουν πλαστικότητα και καλή πρόσφυση, αλλά εν γένει έχουν χαμηλή σκληρότητα και είναι ευπρόσβλητες στην οξειδωση και τη διάβρωση. Είναι απαραίτητη λοιπόν η αναζήτηση νέων υλικών σε μορφή λεπτών υμενίων, τα οποία θα παρουσιάζουν επιθυμητές ιδιότητες.

Σ' αυτή την κατεύθυνση, λύσεις μπορούν να προσφέρουν τα υμένια μεταλλικών υάλων (ΜΥ) (λόγω της μεγάλης σκληρότητας που εμφανίζουν και του άμορφου χαρακτήρα τους), τα νιτρίδια των μεταβατικών μετάλλων (λόγω της μηχανικής και χημικής σταθερότητας και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν) καθώς και νανοσύνθετα υμένια, τα οποία εμπεριέχουν πάνω από μια φάση.

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, με γνώμονα όλα τα παραπάνω, γίνεται αρχικά μια μελέτη σε υμένια ΜΥ των συστημάτων Al-Cu και Zr-Cu. Προσπαθούμε να κατανοήσουμε την συμπίκνωση σε στερεή φάση τέτοιων υμενίων, ώστε να γίνει δυνατός ο έλεγχός της και η εισαγωγή, κατ' επιλογή, μεταλλικών νανοσωματιδίων μέσα στο υμένιο. Αυτό θα μας οδηγήσει σε αυξημένη αντοχή και ολκιμότητα, χαρακτηριστικά που απουσιάζουν από τις ΜΥ. Επίσης μελετήσαμε ενδελεχώς τα υμένια όλων των πιθανών δυαδικών νιτρίδιων που σχηματίζουν τα μεταβατικά μέταλλα (Ti, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta και W) και τους τύπους δέσμευσης που εμφανίζουν με το N. Διεξοδικότερα μελετήθηκε το TaN, το οποίο μπορεί να αποτελέσει ένα σύστημα για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς όλων των υπολοίπων δυαδικών νιτρίδιων των μεταβατικών μετάλλων. Στη συνέχεια επεκταθήκαμε στην ανάπτυξη και μελέτη τριαδικών νιτρίδιων των μεταβατικών μετάλλων σε μορφή στερεών διαλυμάτων. Ο έλεγχος της πλεγματικής σταθεράς με τη στοιχειομετρία, αποτέλεσε σημαντικό κομμάτι της ΔΔ, καθώς αποτελεί καθοριστικό παράγοντα καλής προσκόλλησης σε διαφορετικά υποστρώματα. Τέλος, μελετήθηκαν τα νανοσύνθετα υμένια κεραμικού-μετάλλου του συστήματος Ti-Cu-N. Πιο συγκεκριμένα, εξετάσαμε την επίδραση των συνθηκών

εναπόθεσης και της παρουσίας Cu σε μεγάλες συγκεντρώσεις μέσα στα υμένια, τόσο στη δομή όσο και στο διαχωρισμό των φάσεων σ' αυτά ή τη δημιουργία νέων φάσεων (TiCu).

Για την κατασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές τεχνικές εναπόθεσης: η εναπόθεση με παλμικό λέιζερ (Pulsed Laser Deposition – PLD) και η ιοντοβολή με την παρουσία μαγνητικού πεδίου (Magnetron Sputtering – MS). Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων έγινε σε τρία επίπεδα. Η χημική σύσταση των δειγμάτων μελετήθηκε με φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (Auger Electron Spectroscopy – AES) και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM). Ο δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων συμπεριλάμβανε περίθλαση και ανακλαστικότητα ακτίνων-X (X-Ray Diffraction – XRD και X-Ray Reflectivity –XRR) και ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscopy – TEM). Τέλος, οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων προσδιορίστηκαν με Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία (Spectroscopic Ellipsometry – SE), φασματοσκοπία οπτικής ανακλαστικότητας (Optical Reflectance Spectroscopy – ORS) και φασματοσκοπία ενεργειακών απωλειών ηλεκτρονίων (Electron Energy Loss Spectroscopy – EELS).

Ευχαριστίες

Υπάρχουν αρκετοί άνθρωποι που θα ήθελα να ευχαριστήσω προσωπικά, οι οποίοι βοήθησαν στην επιτυχή έκβαση της εκπόνησης αυτής της Διδακτορικής Διατριβής (ΔΔ). Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της ΔΔ, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών (ΤΜΕΥ) του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΠΙ) **κ. Παναγιώτη Πατσαλά**. Η πολύτιμη βοήθειά του, σε κάθε επίπεδο και καθ' όλη τη διάρκεια την εκπόνησης της ΔΔ, αποτέλεσε για μένα αφορμή και κίνητρο για καλύτερη ποιότητα δουλειάς. Πολύωρες συζητήσεις, τόσο σε θεωρητικό όσο και πειραματικό επίπεδο, με βοήθησαν στην καλύτερη κατανόηση του θέματος αλλά και των διαφόρων πειραματικών τεχνικών, που παρουσιάζονται στην παρούσα ΔΔ. Επιπλέον, η βοήθειά του στην ανάπτυξη και το χαρακτηρισμό πολλών υμενίων ήταν καθοριστική.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του ΠΙ και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής **κ. Γεώργιο Ευαγγελάκη**, του οποίου η βοήθεια ήταν πολύπλευρη. Αρχικά, με εισήγαγε στο χώρο της θεωρητικής Φυσικής και ειδικότερα των προσομοιώσεων. Επιπλέον, η βοήθεια στα πειράματα ήταν διαρκής και ουσιαστική. Τέλος, οι συζητήσεις που κάναμε κατά καιρούς ήταν πολύ διαφωτιστικές και μου έλυσαν αρκετές απορίες, κάνοντας με να αποφύγω πολλά λάθος βήματα.

Την Καθηγήτρια του Τμήματος Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής μου επιτροπής **κα. Φιλομήλα Κομνηνού** θα ήθελα να την ευχαριστήσω για την λήψη εικόνων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σε αρκετά από τα δείγματα που κατασκεύασα. Οι μελέτη αυτών των εικόνων αποτέλεσε σημαντικό βήμα για την κατανόηση πολλών φαινομένων και την πληρέστερη μελέτη του θέματός μου. Επίσης, οι συμβουλές της ήταν πολύτιμες.

Τον Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του ΠΙ **κ. Κωνσταντίνο Κοσμίδη** θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την παραχώρηση της πηγής λέιζερ, χωρίς την οποία δε θα ήταν δυνατή η διεξαγωγή των πειραμάτων Εναπόθεσης με Παλμικό Λέιζερ, της βασικότερης τεχνικής εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε σ' αυτή τη ΔΔ. Επίσης, η βοήθειά του στη διαμόρφωση της διάταξης και στην σωστή και ασφαλή λειτουργία του λέιζερ ήταν πολύτιμη.

Την Επίκουρη Καθηγήτρια του ΤΜΕΥ του ΠΙ **κα. Χριστίνα Λέκκα** θα ήθελα να την ευχαριστήσω για την υπολογιστική μελέτη στα συστήματα των υλικών που ανέπτυξα. Τα αποτελέσματά που επέφερε αυτή η μελέτη ήταν καθοριστικά για την κατανόηση των δεσμών που εμφανίζονται μέσα στα υμένια κι εξήγησαν πολλά φαινόμενα που θα ήταν αδύνατο να κατανοηθούν διαφορετικά. Επίσης, οι συμβουλές

της και οι ενασχόλησή της μαζί μου, με βοήθησε να καταλάβω σε μεγαλύτερο βαθμό τον τρόπο λειτουργίας των προσομοιώσεων.

Ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω και στον Αναπληρωτή Καθηγητή του Πανεπιστημίου του Poitiers **κ. Gregory Abadias**, για την άψογη συνεργασία που είχαμε στην ανάπτυξη δειγμάτων με την τεχνική της ιοντοβολής στις διατάξεις του Πανεπιστημίου του Poitiers. Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω και τις ευχαριστίες μου προς το **Πανεπιστήμιο του Poitiers**, για την παραχώρηση της διάταξης ελλειψομετρίας.

Τον πολύ καλό φίλο **Δρ. Λουκά Κουτσοκέρα** θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την άψογη συνεργασία που είχαμε, καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της ΔΔ. Η βοήθειά του ήταν πολύτιμη μιας και ήταν αυτός που ασχολήθηκε με ζήλο και προσοχή για το δομικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων με τη χρήση ακτίνων-Χ. Επίσης, το κοινό μας ενδιαφέρον για τα υμένα νιτριδίων των μεταβατικών μετάλλων, μας έφερε πιο κοντά και με βοήθησε πολύ, κάνοντας την ενασχόληση με το θέμα πιο ευχάριστη κι αποδοτική.

Τον Υπ. Διδάκτορα του Τμήματος Φυσικής του ΠΙ **κ. Γαβριήλ Καρρά** θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τη βοήθειά του στο χειρισμό της πηγής λείζερ, κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Η διαρκής παρουσία του και η άμεση ανταπόκρισή του σε κάθε περίπτωση ήταν καθοριστικής σημασίας και βοήθησε στη ομαλή διεξαγωγή των πειραμάτων.

Επιπλέον, ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Υπ. Διδάκτορα του Τμήματος Φυσικής του ΠΙ **κ. Γεώργιο Αλμύρα**, ο οποίος ασχολήθηκε με προσομοιώσεις πάνω στις μεταλλικές υάλους του συστήματος Zr-Cu. Η μελέτη του αποτέλεσε βασικό κομμάτι κατανόησης και περαιτέρω προβληματισμού πάνω στο θέμα και βοήθησε σημαντικά στην επεξήγηση των μηχανισμών συμπίκνωσης του συστήματος.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω τον Υπ. Διδάκτορα του Τμήματος Φυσικής του ΠΙ **κ. Νικόλαο Παναγιωτόπουλο**. Ο Νίκος, εκτός από πολύ καλός φίλος, αποτέλεσε και σημαντική βοήθεια σε κάθε τομέα εργαστηριακής δραστηριότητας. Η βοήθειά του στην εγκατάσταση, τη σωστή λειτουργία κι επίβλεψη πολλών διατάξεων μέσα στο εργαστήριο ήταν πολύτιμη.

Τέλος, η εκπόνηση αυτής της ΔΔ δε θα ήταν εφικτή χωρίς τη ανεκτίμητη βοήθεια της οικογενείας μου και του σημαντικότερου ανθρώπου στη ζωή μου, της μητέρας μου **Κυριακής Ματενόγλου**. Η παρότρυνσή της σε κάθε δυσκολία που προέκυπτε κατά τη διάρκεια της ΔΔ ήταν κάτι παραπάνω από καθοριστική. Η ανιδιοτελής στήριξή της, σε κάθε επίπεδο, αποτέλεσε βασικό λόγο να μην τα παρατήσω, παρά να συνεχίσω την έρευνά μου σε περιόδους αρκετά δύσκολες για μένα. Επομένως, το λιγότερο που θα μπορούσα να κάνω γι' αυτή, θα ήταν να της αφιερώσω την παρούσα ΔΔ.

Σας ευχαριστώ όλους!

Ιωάννινα, 23 Δεκεμβρίου 2010

Γρηγόριος Μ. Ματενόγλου

Κατάλογος Δημοσιεύσεων

Στα πλαίσια της εκπόνησης της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής δημοσιεύτηκαν ή βρίσκονται υπό δημοσίευση, σε διεθνή περιοδικά με κριτές, οι παρακάτω εργασίες:

- [1] **G.M. Matenoglou**, G.A. Evangelakis, C. Kosmidis, and P. Patsalas, *Hybrid pulsed laser deposition of Ti-Cu-N ternary nitride thin films*, Rev. Adv. Mater. Sci. 15 (2007) 38-43.
- [2] **G.M. Matenoglou**, L.E. Koutsokeras, Ch.E. Lekka, G. Abadias, S. Camelio, G.A. Evangelakis, C. Kosmidis, P. Patsalas, *Optical properties, structural parameters, and bonding of highly textured rocksalt tantalum nitride films*, J. Appl. Phys. 104 (2008) 12.
- [3] L.E. Koutsokeras, G. Abadias, Ch.E. Lekka, **G.M. Matenoglou**, D.F. Anagnostopoulos, G.A. Evangelakis, P. Patsalas, *Conducting transition metal nitride thin films with tailored cell sizes: The case of δ -Ti_xTa_{1-x}N*, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 1.
- [4] **G.M. Matenoglou**, L.E. Koutsokeras and P. Patsalas, *Plasma energy and work function of conducting transition metal nitrides for electronic applications*, Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 15.
- [5] **G.M. Matenoglou**, L.E. Koutsokeras, Ch.E. Lekka, G. Karras G.A. Evangelakis, C. Kosmidis and P. Patsalas, J. Appl. Phys., *Structure and electronic properties of conducting, ternary Ti_xTa_{1-x}N films*, 105 (2009) 10.
- [6] **G.M. Matenoglou**, L.E. Koutsokeras, Ch.E. Lekka, G. Abadias, C. Kosmidis, G.A. Evangelakis and P. Patsalas, *Structure, stability and bonding of ternary transition metal nitrides*, Surf. Coat. Technol., 204 (2009) 6-7.
- [7] F. Pinakidou, E.C. Paloura, **G.M. Matenoglou**, P. Patsalas, *Nanostructural characterization of TiN-Cu films using EXAFS spectroscopy*, Surf. Coat. Technol., 204 (2010) 12-13.
- [8] G.A. Almyras, **G.M. Matenoglou**, P. Komninou, C. Kosmidis, P. Patsalas, G.A. Evangelakis, *On the deposition mechanisms and the formation of glassy Cu-Zr thin films*, J. Appl. Phys., 107 (2010) 8.
- [9] P. Patsalas, G. Abadias, **G.M. Matenoglou**, L.E. Koutsokeras, Ch.E. Lekka, *Electronic and crystal structure and bonding in Ti-based ternary solid solution nitrides and Ti-Cu-N nanocomposite films*, Surf. Coat. Technol., in press (2010).
- [10] F. Pinakidou, M. Katsikini, I. Zougrou, **G.M. Matenoglou**, P. Patsalas, E.C. Paloura, *Composition-dependent changes in the NEXAFS spectra of TiN-Cu films*, Thin Solid Films, in press (2011).

Πινάκας Περιεχομένων

Πρόλογος	3
Ευχαριστίες	5
Κατάλογος Δημοσιεύσεων	7
Πινάκας Περιεχομένων	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	
Εισαγωγή.....	15
1.1 Σκοπός της Διδακτορικής Διατριβής.....	19
1.2 Δομή της Διδακτορικής Διατριβής	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	
Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων	27
2.1 Φυσική επιφανειών	27
2.1.1 Καθαρισμός των κρυσταλλικών επιφανειών	28
2.1.2 Συνθήκες κενού	29
2.1.2.1 Συνθήκες υπερυψηλού κενού (UHV)	31
2.1.3 Λεπτά υμένια	31
2.1.3.1 Ατομικοί μηχανισμοί ανάπτυξης υμενίων.....	32
2.1.3.2 Στάδια σχηματισμού υμενίων.....	33
2.1.3.3 Επιφανειακές τάσεις.....	34
2.2 Τεχνικές εναπόθεσης	36
2.2.1 Τεχνική Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (PVD)	36
2.2.1.1 Τεχνική Sputtering	38
2.2.1.2 Τεχνική Εναπόθεσης με Παλμικό Λέιζερ (Pulsed Laser Deposition - PLD) ..	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	
Μέθοδοι χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων	49
3.1 Μέθοδοι χημικού χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων	49
3.1.1 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονίων Auger (Auger Electron Spectroscopy – AES) ..	49
3.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) και φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (Energy Dispersive X-Rays – EDX).....	55
3.1.2.1 Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (Energy Dispersive X- Rays – EDX)	56
3.2 Μέθοδοι δομικού χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων	57
3.2.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-Ray Diffraction – XRD).....	57

3.2.2	Ανακλαστικότητα ακτίνων-X (X-Ray Reflectivity - XRR)	60
	Υπολογισμός πυκνότητας	60
	Υπολογισμός πάχους	62
	Υπολογισμός επιφανειακής τραχύτητας	62
3.2.3	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscopy – TEM)	63
3.3	Μέθοδοι οπτικού χαρακτηρισμού υμενίων.....	64
3.3.1	Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία (Spectroscopic Ellipsometry – SE)	64
3.3.1.1	Γενικά	64
3.3.1.2	Ελλειψομετρία λεπτών υμενίων και επιφανειών.....	67
3.3.2	Φασματοσκοπία οπτικής ανακλαστικότητας (Optical Reflectivity Spectroscopy - ORS)	68
3.3.3	Συνδυασμένο μοντέλο Drude-Lorentz	71
3.3.3.1	Μεθοδολογία	72
3.3.4	Φασματοσκοπία Ενεργειακών Απωλειών Ηλεκτρονίων (Electron Energy Loss Spectroscopy – EELS).....	74
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4		
Έλεγχος των μηχανισμών πυρηνοποίησης & ανάπτυξης για τη δημιουργία υμενίων διμεταλλικών υάλων		
		83
4.1	Πειραματικές και υπολογιστικές λεπτομέρειες	85
4.2	Αποτελέσματα.....	86
4.2.1	Σύστημα Al- Cu	86
4.2.2	Σύστημα Zr- Cu	89
4.2.3	Ατομικοί μηχανισμοί κατά τη συμπύκνωση από την υγρή και την αέρια φάση 92	
4.2.4	Ατομικοί μηχανισμοί κατά τη συμπύκνωση από την αέρια φάση	94
4.3	Συμπεράσματα.....	101
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5		
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Κρυσταλλική - Ηλεκτρονική Δομή και Τύπος Δέσμησης Νιτριδίων Μεταβατικών Μετάλλων		
		107
5.1	Πειραματικές και Υπολογιστικές Λεπτομέρειες	110
5.1.1	Χημική σύσταση και πυκνότητα των νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων	111
5.1.2	Κρυσταλλική δομή των νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων	113
5.1.3	Χημικός δεσμός των νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων	119
5.1.4	Οπτικές ιδιότητες των νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων.....	121
5.2	Συμπεράσματα.....	132
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6		
Κρυσταλλική - Ηλεκτρονική Δομή και Τύπος Δέσμησης Τριαδικών Νιτριδίων Μεταβατικών Μετάλλων		
		139
6.1.1	Αναμιξιμότητα μετάλλων.....	140
6.1.1.1	Διαγράμματα φάσης μεταβατικών μετάλλων της ίδιας ομάδας	141

6.1.1.2	Διάγραμμα φάσης μεταβατικών μετάλλων διαφορετικών ομάδων	143
6.2	Πειραματικές και υπολογιστικές λεπτομέρειες	143
6.3	Κρυσταλλική Δομή και Χημική Σύσταση Τριαδικών Νιτριδίων	144
6.3.1	Η επίδραση των συνθηκών εναπόθεσης στη δομή των υμενίων	149
6.4	Χημικός δεσμός σε υμένια τριαδικών νιτριδίων.....	151
6.5	Οπτικές Ιδιότητες.....	154
6.6	Ηλεκτρικές Ιδιότητες.....	162
6.7	Συμπεράσματα.....	165
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7		
	Λεπτά Υμένια Νανοσύνθετων Κεραμικού - Μετάλλου	173
7.1	Πειραματικές Λεπτομέρειες	174
7.2	Αποτελέσματα.....	176
7.2.1	Χημική Σύσταση	176
7.2.2	Δομικός χαρακτηρισμός	181
7.2.3	Οπτικός Χαρακτηρισμός.....	185
7.3	Συμπεράσματα.....	190
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8		
	Συμπεράσματα & θέματα μελλοντικής μελέτης	197

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

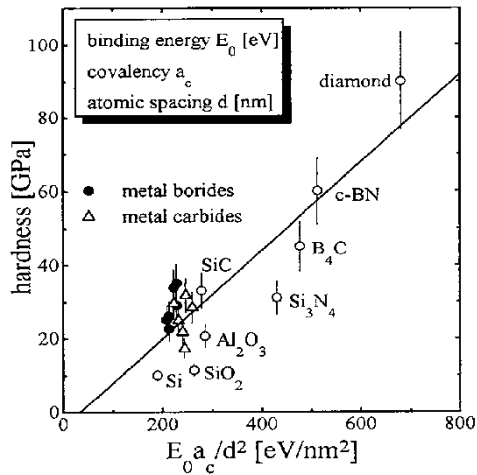
Εισαγωγή

1 Εισαγωγή

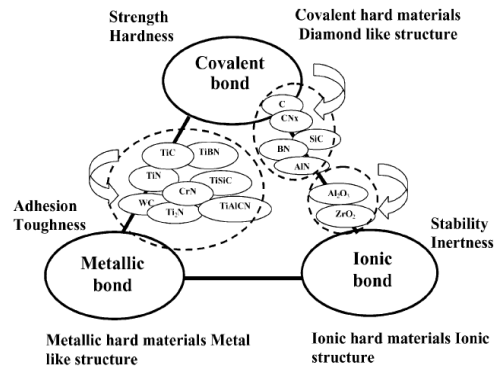
Οι επιφανειακές επικαλύψεις είναι η παραδοσιακή μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως προκειμένου η επιφάνεια ενός υλικού να αποκτήσει συγκεκριμένες ιδιότητες. Για παράδειγμα τα κεραμικά υμένα (νιτρίδια, καρβίδια και οξειδία) χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή και σκληρότητα, καθώς και χημική αδράνεια, αλλά υποφέρουν από έλλειψη πλαστικότητας και πρόσφυσης καθώς και από φτωχή τριβολογική αντοχή. Στον αντίποδα αυτών των υλικών, οι μεταλλικές επικαλύψεις, εμφανίζουν πλαστικότητα και καλή πρόσφυση, αλλά εν γένει έχουν χαμηλή σκληρότητα και είναι ευπρόσβλητες στην οξείδωση και τη διάβρωση.

Κατά συνέπεια, είναι επιθυμητό να βρεθεί τρόπος να υπερπηδηθούν τα παραπάνω προβλήματα και να παραχθεί μία νέα κατηγορία προστατευτικών επικαλύψεων που θα έχουν υψηλές επιδόσεις και προσχεδιασμένες ιδιότητες, π.χ. οπτικές, μηχανικές, κλπ. Ένας πολλά υποσχόμενος δρόμος προς αυτή τη κατεύθυνση βασίζεται στο συνδυασμό κεραμικών υλικών (π.χ. AlN, BN, Si₃N₄, κ.λπ.) με μέταλλα ή κράματα, τα οποία θα είναι νανοδομημένα, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο νέα σύνθετα υβριδικά υλικά με πολύ-λειτουργικές ιδιότητες που θα είναι ανώτερες από εκείνες που έχουν καθένα από τα συστατικά τους. Επίσης, τα νανοδομημένα κεραμικά υμένα παρουσιάζουν μεγάλο εύρος μηχανικών και οπτικών ιδιοτήτων που εξαρτώνται από τη δομή τους.

Οι βασικοί μηχανισμοί πίσω από τη προσέγγιση αυτή σχετίζονται με την ηλεκτρονική δομή των υλικών αυτών καθώς και με τις τροποποιήσεις που αυτή υφίστανται κατά τη δημιουργία ενός σύνθετου νανοδομημένου υλικού. Για παράδειγμα τα ομοιοπολικά υλικά χαρακτηρίζονται από μεγάλη πυκνότητα ηλεκτρονίων και πολύ πυκνή ατομική διάταξη (δεσμοί μικρού μήκους) [1]. Η υψηλή τους αντοχή (δηλαδή τη μέγιστη τάση που το υλικό μπορεί να αντέξει κάτω από μηχανική παραμόρφωση πριν παραμορφωθεί πλαστικά ή σπάσει) περιορίζεται ουσιαστικά από την ύπαρξη εύκολων σχισματικών επιπέδων. Επίσης επιδεικνύουν περιορισμένη πρόσφυση με τα περισσότερα υποστρώματα. Τα ίδια υλικά σε άμορφη κατάσταση έχουν καλύτερη πρόσφυση (αλλά όχι ικανοποιητική) που οφείλεται στην έλλειψη σχισματικών επιπέδων, αλλά έχουν μικρότερη σκληρότητα και αντοχή από τα κρυσταλλικά.

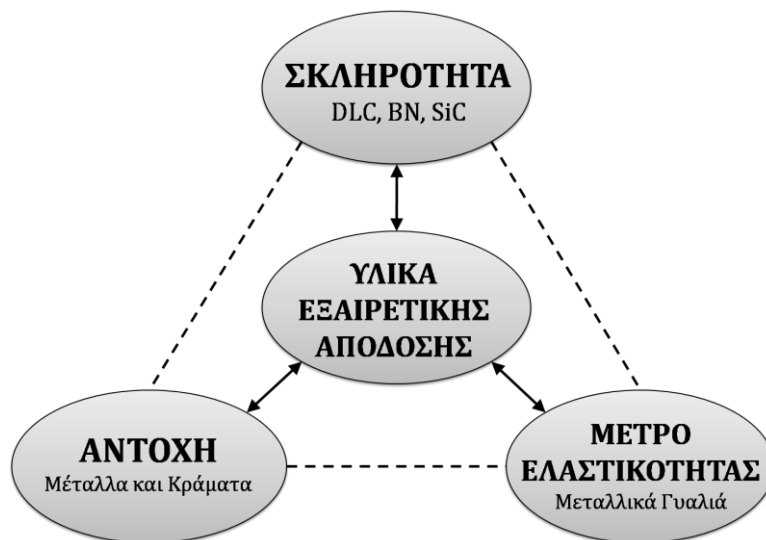


Σχήμα 1.1: Η σκληρότητα των πλέον κοινών μονοφασικών σκληρών υλικών (από [1]).



Σχήμα 1.2: Κατηγοριοποίηση υλικών βάση του είδους του δεσμού τους και των μηχανικών τους ιδιοτήτων (από [2]).

Περνώντας στα μέταλλα και τα κράματα, η ηλεκτρονική τους δομή χαρακτηρίζεται από το μεταλλικό τους δεσμό που έχει σα συνέπεια κατώτερη σκληρότητα και αντοχή σε σχέση με τα ομοιοπολικά υλικά [2], αλλά καλύτερη ολκιμότητα, μια ιδιότητα που είναι ιδιαίτερα επιθυμητή στις επιφανειακές επικαλύψεις δεδομένου ότι υποβοηθά στη συμβατότητα της επικάλυψης με το υπόστρωμα επιτρέποντας δεσμικούς εφησυχασμούς καθώς και ανακούφιση πιθανών τάσεων στη διεπιφάνεια.



Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση του συνδυασμού των επιθυμητών μηχανικών ιδιοτήτων για τη δημιουργία των νέων βελτιωμένων επικαλύψεων.

Σημαντικές κατηγορίες κραμάτων με εξαιρετικές ολκιμότητες αλλά και σκληρότητες μεγαλύτερες από τα επιμέρους συστατικά τους είναι εκείνα που έχουν σα βασικό συστατικό το τιτάνιο (Ti), το αλουμίνιο (Al) ή το ζirkόνιο (Zr). Νιτρίδια των ομάδων IVb-VIb των μεταβατικών μετάλλων είναι γνωστά για το μοναδικό συνδυασμό των εξαιρετικών μηχανικών και ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων, παρουσιάζοντας υψηλή σκληρότητα, χημική αδράνεια, πυρίμαχο χαρακτήρα και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα τριαδικά νιτρίδια των μεταβατικών μετάλλων, είτε σε μορφή στερεού διαλύματος ή ως μέρη πολυστρωματικών υμενίων ή νανοδομών, αποτελούν υποψήφια υλικά στην αναζήτηση επίτευξης πολύ υψηλής σκληρότητας, ελεγχόμενης πλαστικότητας κι άλλων βελτιωμένων μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων [3-18]. Η ατομική και κρυσταλλική δομή των τριαδικών νιτρίδιων των μεταβατικών μετάλλων εξαρτάται από την ηλεκτρονική διαμόρφωση των συστατικών μετάλλων. Έτσι, τα συστατικά στοιχεία των νιτρίδιων των μεταβατικών μετάλλων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε:

1. Μεταβατικά μέταλλα των ομάδων IVb-Vb-VIb (βλ. Σχ. 1.4), τα οποία έχουν d^2s^2 , d^3s^2 (ή d^4s^1) και d^4s^2 ηλεκτρονική διαμόρφωση, δηλαδή μερικώς γεμάτη d-ζώνη σθένους. Τα ηλεκτρόνια της d ζώνης μπορούν αν υβριδιστούν με τα p ηλεκτρόνια του αζώτου, σχηματίζοντας δεσμό νιτρίδιου και καταλήγοντας σε οκταεδρική συμμετρία, (καταλήγοντας στη γνωστή δομή του NaCl) και σε τριαδικά νιτρίδια στερεών διαλυμάτων σε όλο το εύρος της σύνθεσής τους ($0 < x < 1$).
2. Ευγενή μέταλλα της ομάδας Ib, που έχουν $d^{10}s^1$ ηλεκτρονική διαμόρφωση, δηλαδή μια πλήρως κατειλημμένη d-ζώνη σθένους. Αυτό εμποδίζει τη δημιουργία δεσμού με τα p ηλεκτρόνια του αζώτου.
3. Στοιχεία των ομάδων IIIa και IVa, που έχουν s και p ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία είναι υβριδίζονται με τα p ηλεκτρόνια του αζώτου προς σχηματισμό sp^3 τροχιακών. Η τοπολογία των sp^3 τροχιακών είναι η πηγή της τετραεδρικής συμμετρίας των νιτρίδιων της ομάδας III (κρυσταλλικές δομές βουρτσιτή ή σφαλερίτη).

Υπάρχει τεράστια βιβλιογραφία, όσον αφορά τα τριαδικά νιτρίδια, είτε σε μορφή στερεού διαλύματος (δηλ. σύνθετα υλικά μιας φάσης) ή σε νανოსύνθετα (δηλ. υλικά που αποτελούνται από τουλάχιστο δύο φάσεις), τα οποία αποτελούνται τουλάχιστο από ένα μεταβατικό μέταλλο, όπως:

1. μίξη μετάλλων των ομάδων IVb-Vb-VIb με άζωτο, προς σχηματισμό σύνθετων νιτρίδιων, σε μορφή στερεού διαλύματος (με το σύστημα $Ti_xZr_{1-x}N$ να είναι το πιο δημοφιλές), σε μια προσπάθεια επιπλέον βελτίωσης των ιδιοτήτων τους [19-32],
2. μίξη μετάλλων των ομάδων IVb-Vb-VIb, ενός ευγενούς μετάλλου (ή Ni) με αζώτου, προς σχηματισμό νανοςύνθετων, που αποτελούνται από μεταλλική και κεραμική φάση [33-45],
3. μίξη μετάλλου των ομάδων IVb-Vb-VIb, ενός στοιχείου των ομάδων IIIa-IVa (Al, B, Si) και αζώτου, προς σχηματισμό είτε μετασταθούς στερεού διαλύματος φάσης

νιτριδίου, σε περιορισμένο εύρος συγκεντρώσεων ή υπέρσκληρων νανοσύνθετων, που αποτελούνται από δύο κεραμικές φάσεις, οι οποίες δεν είναι συμβατές τοπολογικά (όπως nc-TiN/a-SiN_x, [13,14,56–72], το οποίο αποτελείται από το οκταεδρικό TiN και το τετραεδρικό Si₃N₄). Τα νιτρίδια στερεού διαλύματος, της πρώτης περίπτωσης, σχηματίζονται κάτω από έντονες συμπιεστικές τάσεις, μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία και είναι μετασταθή [46-49], λόγω των διαφορετικών κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών των συστατικών (π.χ. το σύστημα Ti–Al–N είναι μετασταθές σύνθετο, το οποίο αποσυντίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες στις θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις του κυβικού TiN και εξαγωνικού w-AlN, οι οποίες έχουν οκταεδρική και τετραεδρική συμμετρία, αντίστοιχα). Με χρήση υψηλότερης πίεσης αζώτου και θερμοκρασίας ανάπτυξης, όπως στη διαδικασία χημικής εναπόθεσης ατμών υποβοηθούμενης από πλάσμα (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD) [6], είναι πιο πιθανός ο διαχωρισμός των αδιάλυτων φάσεων και ο σχηματισμός νανοσύνθετων της δεύτερης περίπτωσης, με το σύστημα nc-TiN/a-SiN_x να αποτελεί αρχετυπικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας επικαλύψεων [6, 16,50-54].

H																	IIIa	IVa	Va	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg	IVb			Vb	VIb			VII		Ib	Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			

Σχήμα 1.4: Ο Περιοδικός Πίνακας Στοιχείων. Στα πλαίσια φαίνονται τα συνήθη συστατικά των διαφόρων τριαδικών νιτριδίων, που βασίζονται στα μεταβατικά μέταλλα.

Μια άλλη πολύ σημαντική κατηγορία, η οποία εμφανίζει βελτιωμένες ιδιότητες, είναι οι μεταλλικές ύαλοι. Αποτελούν αντικείμενο έρευνας για πάνω από 20 χρόνια. Οι μοναδικές τους ιδιότητες, όπως υψηλή αντοχή, σκληρότητα, μαλακά μαγνητικά χαρακτηριστικά και αντίσταση στην οξείδωση/διάβρωση, δίνουν τη δυνατότητα σ' αυτή την κατηγορία μεταλλικών υλικών να βρουν εφαρμογές, τόσο δομικές όσο και λειτουργικές. Πριν τη δεκαετία του '90 η έρευνα εστίαζε στις μεταλλικές ύαλους που βασιζόταν από τα συστήματα Au-Si και Pd. Μετά από σημαντικές ανακαλύψεις τη δεκαετία του '90, αναπτύχθηκαν πολλά άλλα συστήματα, όπως οι μεταλλικές ύαλοι που βασίζοντας στα La, Mg, και Zr. Μέχρι στιγμής, οι υπάρχουσες και εν εξελίξει προσπάθειες, έχουν αναπτύξει συστήματα βασισμένα σε κράματα Zr, Fe, Mg, Au, Pd, Pt, Cu, Ni, Ti, Co, Al, Ce, Ca, La και πολλών άλλων σπάνιων γαιών [63-67].

Στις μεταλλικές υάλους σε μορφή υλικών όγκου, πρόσφατα ήρθα να προστεθούν αυτές των λεπτών υμενίων, σε μια προσπάθεια εύρεσης εφαρμογών στα μικρο-ηλεκτρο-μηχανικά συστήματα (micro-electro-mechanical systems - MEMS). Ο Shimokohbe και η ομάδα του κατασκεύασαν μεταλλικά γυαλιά σε μορφή λεπτών υμενίων, βασισμένα σε Pd ($\text{Pd}_{76}\text{Cu}_7\text{Si}_{17}$) και Zr ($\text{Zr}_{75}\text{Cu}_{19}\text{Al}_6$) για να χρησιμοποιηθούν για πρώτη φορά σε MEMS [68]. Συγκρινόμενα με τα συμβατικά, κρυσταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται στα MEMS, τα μεταλλικά γυαλιά σε μορφή λεπτών υμενίων έχουν δομικά πλεονεκτήματα, όπως υψηλή σκληρότητα, απουσία ορίων κόκκων και διαχωρισμού φάσεων. Για το λόγο αυτό, τα λεπτά υμένια μεταλλικών γυαλιών δεν εμφανίζουν φαινόμενα λόγω μεγέθους. Οι φυσικές τους ιδιότητες μπορούν να προσαρμοστούν και οι μηχανικές τους ιδιότητες μπορούν να βελτιωθούν με αλλαγή της σύστασης και κατακρήμνιση σωματιδίων μεγέθους νανοκλίμακας. Οι πιο συνηθισμένες τεχνικές ανάπτυξης τέτοιων υμενίων είναι οι τεχνικές PVD και πιο συγκεκριμένα η ιοντοβολή και η εξάχνωση [57-60]. Τα ανεπτυγμένα λεπτά υμένια μεταλλικών υάλων συνήθως επιδεικνύουν ομοιόμορφη σύνθεση, χωρίς μικρο-διαχωρισμούς φάσεων, αποτρέποντας έτσι πιθανή τοπική κρυστάλλωση κατά τη διαδικασία ανάπτυξης.

1.1 Σκοπός της Διδακτορικής Διατριβής

Σκοπό της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής (ΔΔ) αποτέλεσε η διερεύνηση των δομικών και ηλεκτρονικών - οπτικών ιδιοτήτων των τριαδικών νιτριδίων και κραμάτων σε μορφή λεπτών υμενίων. Η μελέτη επικεντρώθηκε σε τέσσερις τομείς:

- α) τα μεταλλικά γυαλιά και νανοδομημένα κράμματα,
- β) τα δυαδικά νιτρίδια μεταβατικών μετάλλων,
- γ) τα τριαδικά νιτρίδια μεταβατικών μετάλλων και
- δ) τα νανοσύνθετα υμένια κεραμικού μεταβατικού μετάλλου - ευγενούς μετάλλου.

Σε κάθε περίπτωση, στόχο αποτέλεσε η κατανόηση της επίδρασης τόσο των συνθηκών εναπόθεσης όσο και της στοιχειομετρίας των συστατικών στοιχείων στη μικροδομή των τελικών υμενίων, έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η διαμόρφωση των ιδιοτήτων των υμενίων ανάλογα με την περίπτωση.

Ειδικότερα, στα λεπτά υμένια των μεταλλικών γυαλιών μελετήθηκαν οι μηχανισμοί συμπύκνωσης από την υγρή και αέρια φάση διμεταλλικών συστημάτων (Al-Cu και Zr-Cu) καθώς και η δυνατότητα εισαγωγής, κατ' επιλογή, μεταλλικών εγκλεισμάτων, με απώτερο σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους, όπως π.χ. η περιορισμένη ολκιμότητά τους.

Τα δυαδικά νιτρίδια των μεταβατικών μετάλλων έχουν μελετηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια και κυρίως το TiN. Έτσι επικεντρωθήκαμε στην ανάπτυξη και μελέτη των ιδιοτήτων λεπτών υμενίων νιτριδίων των υπόλοιπων μεταβατικών μετάλλων και

τη συσχέτιση των ιδιοτήτων αυτών με την ηλεκτρονική δομή του εκάστοτε μεταβατικού μετάλλου. Διεξοδικότερη μελέτη έγινε στο TaN, το οποίο αποτέλεσε ένα σύστημα αναφοράς, από το οποίο έγινε πιο κατανοητή η συμπεριφορά όλων των νιτριδίων των μεταβατικών μετάλλων.

Στα λεπτά υμένια τριαδικών νιτριδίων των μεταβατικών μετάλλων στόχος ήταν η κατανόηση της δομής τους, ο τρόπος μίξης και δέσμευσης των ατόμων μέσα στο υμένιο καθώς και επίδραση της στοιχειομετρίας στις ιδιότητές τους, με στόχο τη διαμόρφωση της μικροδομής, ώστε να γίνουν πιο λειτουργικά.

Τέλος, στα νανοδομημένα υμένια του συστήματος TiCuN στόχο αποτέλεσε η κατανόηση της δομής και των δημιουργούμενων φάσεων μέσα στο υμένιο, όταν χρησιμοποιείται μεγάλη συγκέντρωση ευγενούς μετάλλου (Cu), καθώς και ο τρόπος διαχωρισμού των φάσεων, ανάλογα με τις συνθήκες εναπόθεσης ή τη στοιχειομετρία. Η χρήση διαφορετικών τεχνικών εναπόθεσης εξασφάλισε την καθολική ισχύ των αποτελεσμάτων. Μεταβάλλοντας τις φάσεις μέσα στο υμένιο μπορούμε να επιτύχουμε διαμόρφωση των ιδιοτήτων του κατ' επιλογή.

1.2 Δομή της Διδακτορικής Διατριβής

Στο παρόν κεφάλαιο δίνεται μια γενική περιγραφή καθώς και οι βασικός στόχος της ΔΔ. Στο Κεφ. 2 περιγράφονται οι βασικές αρχές ανάπτυξης λεπτών υμενίων. Αρχικά γίνεται μια εισαγωγή στη φυσική των επιφανειών και των λεπτών υμενίων, όπου βασικός παράγοντας είναι η παρουσία κενού. Περιγράφονται όλα τα στάδια για το σχηματισμό υμενίων από την αέρια φάση. Στη συνέχεια αναλύονται οι βασικές αρχές των σημαντικότερων τεχνικών εναπόθεσης από αέρια φάση και κυρίως των τεχνικών Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (Physical Vapor Deposition – PVD). Έμφαση δίνεται στις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα ΔΔ, όπου και περιγράφονται οι αντίστοιχες πειραματικές διατάξεις.

Στο Κεφ. 3 περιγράφονται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των αναπτυχθέντων υμενίων. Σ' αυτό το κεφάλαιο έχει γίνει διαχωρισμός των τεχνικών χαρακτηρισμού ανάλογα με τις ιδιότητες που μελετώνται: χημικός, δομικός, οπτικός χαρακτηρισμός και υπολογιστικές μέθοδοι. Σε κάθε τεχνική αναλύονται οι βασικές αρχές της καθώς και τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων. Επίσης, παρουσιάζονται οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν.

Τα κεφάλαια 4 έως 7 αποτελούν τα αποτελέσματα της μελέτης που έγινε στα πλαίσια της παρούσας ΔΔ. Πιο συγκεκριμένα, στο Κεφ. 4 παρουσιάζεται μια μελέτη των μηχανισμών πυρηνοποίησης σε λεπτά υμένια διμεταλλικών ενώσεων (Al-Cu και Zr-Cu),

έτσι ώστε μέσα από την κατανόηση αυτών των μηχανισμών, να γίνει εφικτή η ελεγχόμενη ανάπτυξη λεπτών υμενίων διμεταλλικών υάλων, τα οποία να εμπεριέχουν εγκλείσματα μετάλλου κατ' επιλογή.

Το Κεφ. 5 παρουσιάζει μια ενδελεχή μελέτη της κρυσταλλικής και ηλεκτρονικής δομής λεπτών υμενίων δυαδικών νιτριδίων των μεταβατικών μετάλλων (Ti, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta και W) καθώς και τους τύπους δέσμησης που εμφανίζουν με το N. Επίσης, γίνεται μια διεξοδική μελέτη του TaN, τα συμπεράσματα της οποίας μας βοηθούν στην καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς όλων των υπολοίπων δυαδικών νιτριδίων των μεταβατικών μετάλλων.

Στο Κεφ. 6 εκτείνεται περαιτέρω η μελέτη του Κεφ. 5. Περιγράφεται η ανάπτυξη λεπτών υμενίων τριαδικών νιτριδίων των μεταβατικών μετάλλων σε μορφή στερεών διαλυμάτων, όπου σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιούμε δύο μεταβατικά μέταλλα και N. Αναπτύχθηκαν τριαδικά νιτρίδια σε όλο το εύρος των πιθανών στοιχειομετριών, έτσι ώστε να προκύψουν συνολικά συμπεράσματα για τη σύσταση, τη δομή και τις οπτικές ιδιότητες αυτών των υμενίων.

Το Κεφ. 7 μελετώνται τα νανοσύνθετα υμένια κεραμικού-μετάλλου του συστήματος TiCuN. Η χρήση διαφορετικών τεχνικών εναπόθεσης μας εξασφάλισε την καθολική ισχύ των αποτελεσμάτων. Από τα πειραματικά δεδομένα μελετάται η επίδραση των συνθηκών εναπόθεσης και της παρουσίας Cu σε μεγάλες συγκεντρώσεις μέσα στα υμένια, τόσο στη δομή όσο και στο διαχωρισμό των φάσεων σ' αυτά ή τη δημιουργία νέων φάσεων (TiCu).

Τέλος, στο Κεφ. 8 συνοψίζονται τα συνολικά συμπεράσματα και οι προοπτικές από την παρούσα ΔΔ και παρουσιάζονται μερικές προτάσεις για μελλοντική μελέτη, η οποία είναι απαραίτητη για την πλήρη κατανόηση των μελετώμενων ιδιοτήτων.

Αναφορές Κεφ. 1

- [1] S.Kisly , in: E.A.Almond, C.A.Br ookes, R.W arren (Eds.), Proc.of the Int. Conf.on the Science of Hard Materials, 1984.
- [2] H. Holleck. In: A. Kumar, Y.W. Chung, J.J. Moore and J.E. Smugeresky, Editors, Surface Engineering: Science and Technology I, The Minerals, Metals and Materials Society (1999), pp. 207–231.
- [3] D. McIntyre, J.E. Greene, G. Hakansson, J.E. Sundgren, W.D. Münz, J. Appl. Phys. 67 (1990) 1542.
- [4] U. Wahlström, L. Hultman, J.E. Sundgren, F. Adibi, I. Petrov, J.E. Greene, Thin Solid Films 235 (1993) 62.
- [5] C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews, J. Vac. Sci. Technol. A16 (1998) 2851.
- [6] S. Veprek, J. Vac. Sci. Technol. A17 (1999) 2401.
- [7] M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy, Surf. Coat. Technol. 120–121 (1999) 158.
- [8] J. Musil, P. Zeman, H. Hruby, P.H. Mayrhofer, Surf. Coat. Technology 120–121 (1999) 179.
- [9] L. Hultman, Vacuum 57 (2000) 1.
- [10] J. Musil, H. Hruby, Thin Solid Films 365 (2000) 104.
- [11] J. Musil, Surf. Coat. Technol. 125 (2000) 322.
- [12] P.Eh. Hovsepian, D.B. Lewis, W.D. Münz, Surf. Coat. Technol. 133–134 (2000) 166.
- [13] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, J. Vac. Sci. Technol. A21 (2003) S117.
- [14] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka, Thin Solid Films 476 (2005) 1.
- [15] M. Stüber, U. Albers, H. Leiste, S. Ulrich, H. Holleck, P.B. Barna, A. Kovacs, P. Hovsepian, I. Gee, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6162.
- [16] S. Hao, B. Delley, S. Veprek, C. Stampfl, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 086102.
- [17] L. Hultman, J. Bareño, A. Flink, H. Söderberg, K. Larsson, V. Petrova, M. Odén, J.E. Greene, I. Petrov, Phys. Rev. B75 (2007) 155437.
- [18] M. Stüber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert, J. All. Comp. 483 (2009) 321.
- [19] A. Hoerling, J. Sjöln, H. Willmann, T. Larsson, M. Odén, L. Hultman, Thin Solid Films 516 (2008) 6421.
- [20] T. Joelsson, L. Hultman, H.W. Hugosson, J.M. Molina-Aldareguia, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 131922.
- [21] M.B. Takeyama, T. Ito, E. Aoyagi, A. Noya, Appl. Surf. Sci. 216 (2003) 181.
- [22] G. Abadias, Ph. Guerin, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 111908.
- [23] G. Abadias, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2223.
- [24] L.E. Koutsokeras, G. Abadias, Ch.E. Lekka, G.M. Matenoglou, D.F. Anagnostopoulos, G.A. Evangelakis, P. Patsalas, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 011904.
- [25] M. Debessai, P. Filip, S.M. Aouadi, Appl. Surf. Sci. 236 (2004) 63.
- [26] S.M. Aouadi, J. Appl. Phys. 99 (2006) 053507.

- [27] N.N. Iosad, N.M. van der Pers, S. Grachev, V.V. Roddatis, B.D. Jackson, S.N. Polyakov, P.N. Dmitriev, T.M. Klapwijk, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 4999.
- [28] C.S. Lee, E.Y. Chang, L. Chang, C.Y. Fang, Y.L. Huang, J.S. Huang, *Jap. J. Appl. Phys. Part 1* 42 (2003) 4193.
- [29] C. Wiemer, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.* 86–87 (1996) 372.
- [30] F. Tian, J. D'Arcy-Gall, T.Y. Lee, M. Sardela, D. Gall, I. Petrov, J.E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003) 140.
- [31] G.M. Matenoglou, Ch.E. Lekka, L.E. Koutsokeras, G. Karras, C. Kosmidis, G.A. Evangelakis, P. Patsalas, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 103714.
- [32] G.M. Matenoglou, L.E. Koutsokeras, P. Patsalas, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 152108.
- [33] G.M. Matenoglou, G.A. Evangelakis, C. Kosmidis, P. Patsalas, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 15 (2007) 38.
- [34] Y.Y. Tse, D. Babonneau, A. Michel, G. Abadias, *Surf. Coat. Technol.* 180–181 (2004) 470.
- [35] J.L. He, Y. Setsuhara, I. Shimizu, S. Miyake, *Surf. Coat. Technol.* 137 (2001) 38.
- [36] J. Musil, R. Daniel, *Surf. Coat. Technol.* 166 (2003) 243.
- [37] M. Benkahoul, C.S. Sandu, N. Tabet, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, F. Levy, *Surf. Coat. Technol.* 188–189 (2004) 435.
- [38] A. Akbari, J.P. Riviere, C. Templier, E. LeBourhis, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 6298.
- [39] J. Musil, P. Zeman, *Vacuum* 52 (1999) 269.
- [40] O. Jimenez, M. Audronis, M.A. Baker, A. Matthews, A. Leyland, *J. Phys.* D41 (2008) 155301.
- [41] H.S. Chou, J.C. Huang, L.W. Chang, T.G. Nieh, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 191901.
- [42] C.J. Chen, J.C. Huang, H.S. Chou, Y.H. Lai, L.W. Chang, X.H. Du, J.P. Chu, T.G. Nieh, *J. Alloys Comp.* 483 (2009) 337.
- [43] Z. Kertzman, J. Marchal, M. Suarez, M.H. Staia, P. Filip, P. Kohli, S.M. Aouadi, *J. Biomed. Mater. Res.* A84 (2008) 1061.
- [44] S.M. Aouadi, A. Bohnhoff, M. Sodergren, D. Mihut, S.L. Rohde, J. Xu, S.R. Mishra, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 418.
- [45] S.M. Aouadi, P. Basnyat, Y. Zhang, Q. Ge, P. Filip, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 021902.
- [46] P.H. Mayrhofer, R. Rachbauer, D. Holec, *Scripta Materialia* 63 (2010) 807.
- [47] H. Willmann, M. Beckers, J. Birch, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, *Thin Solid Films* 517 (2008) 598.
- [48] L. Chen, M. Moser, Y. Du, P.H. Mayrhofer, *Thin Solid Films* 517 (2009) 6635.
- [49] A. Escudeiro Santana, A. Karimi, V.H. Derflinger, A. Schütze, *Thin Solid Films* 469–470 (2004) 339.
- [50] R.F. Zhang, S. Veprek, *Mater. Sci. Eng.* A448 (2007) 111.
- [51] C.S. Sandu, M. Benkahoul, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 2897.

- [52] P. Karvankova, M.G.J. Veprek-Heijman, O. Zindulka, A. Bergmaier, S. Veprek, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 1.
- [53] R.F. Zhang, S. Veprek, *Acta Materialia* 55 (2007) 4615.
- [54] R.F. Zhang, S. Veprek, *Mater. Sci. Eng. A424* (2006) 128.
- [55] D. Holec, F. Rovere, P.H. Mayrhofer, P.B. Barna, *Scripta Materialia* 62 (2010) 349.
- [56] F. Rovere, D. Music, S. Ershov, M.T. Baben, H.G. Fuss, P.H. Mayrhofer, J.M. Schneider, *J. Phys. D43* (2010) 035302.
- [57] P.H. Mayrhofer, F.D. Fischer, H.J. Böhm, C. Mitterer, J.M. Schneider, *Acta Materialia* 55 (2007) 1441.
- [58] A. Flink, M. Beckers, J. Sjöln, T. Larsson, S. Braun, L. Karlsson, L. Hultman, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 2483.
- [59] A. Alling, A.V. Ruban, A. Karimi, O.E. Peil, S.I. Simak, L. Hultman, I.A. Abrikosov, *Phys. Rev. B75* (2007) 045123.
- [60] H. Söderberg, M. Odén, T. Larsson, L. Hultman, J.M. Molina-Aldareguia, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 191902.
- [61] C.S. Sandu, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 1907.
- [62] S. Ulrich, H. Holleck, J. Ye, H. Leiste, R. Loos, M. Stüber, P. Pesch, S. Sattel, *Thin Solid Films* 437 (2003) 164.
- [63] A. Inoue, *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*, *Acta Mater.* 48 (2000), p. 279.
- [64] W.H. Wang, C. Dong and C.H. Shek, *Bulk metallic glasses*, *Mater. Sci. Eng. R* 44 (2004), p. 45.
- [65] J. Schroers, Q. Pham and A. Desai, *Thermoplastic forming of bulk metallic glass – a technology for MEMS and microstructure fabrication*, *J. Microelectromech. Syst.* 16 (2007), p. 240.
- [66] M.W. Chen, *Mechanical behavior of metallic glasses: microscopic understanding of strength and ductility*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 38 (2008), p. 14.1.
- [67] In: M. Miller and P.K. Liaw, Editors, *Bulk metallic glasses, an overview*, Springer, NY (2008).
- [68] Y. Liu et al., *Proceedings of the 14th IEEE International Conference on Micro Electro and Mechanical Systems (Piscataway, NJ: IEEE, 2001)*. pp. 102-105.
- [69] JP. Chu, et al., *Phys. Rev. B*, 69 (2004), p. 1 13410.
- [70] CL. Chiang et al., *Appi. Phys. Lett.* 88 (2006), p. 131902.
- [71] EX. Liu et al., *Mater. Mater. Sci. Eng. A*, 46M70 (2007). p. 246.
- [72] CW. Chu et al., *Thin Solid Films*, 517 (2009). p. 4930.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων

2 Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων

Η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων γίνεται πάνω στις επιφάνειες. Για το λόγο αυτό πρέπει πρώτα να αναλυθούν κάποιες βασικές έννοιες, ώστε γίνει κατανοητή η φυσική των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα εκεί.

2.1 Φυσική επιφανειών

Σαν επιφάνεια ενός στερεού υλικού ονομάζουμε τα 3 έως 5 εξωτερικά ατομικά στρώματα, για τα οποία δεν ισχύει η τρισδιάστατη περιοδικότητα του πλέγματος του κυρίως όγκου (*bulk*) του υλικού [1]. Ένας άλλος ορισμός για την επιφάνεια θα μπορούσε να ορίσει την επιφάνεια σαν την περιοχή του χώρου που εκτείνεται από ± 5 έως ± 15 Å εκατέρωθεν του τελευταίου ατομικού επιπέδου ενός στερεού [2].

Όποιος ορισμός και αν υιοθετηθεί, το σημαντικό χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί τις επιφάνειες από το υπόλοιπο υλικό όγκου (*bulk*) και εξετάζεται από μια καινούργια επιστήμη, αυτή της *φυσικής των επιφανειών*, είναι η διαφορετική δομή που παρουσιάζουν και κατά συνέπεια οι διαφορετικές τους ιδιότητες. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται κατά βάση στις διαφορετικές δυνάμεις που εφαρμόζονται στα άτομα της επιφάνειας λόγω της απουσίας των μισών κατά προσέγγιση πλησιέστερων γειτονικών τους ατόμων, στην αλλαγή της τοπολογίας που εμφανίζει η διάσταση μορφή του κρυσταλλικού πλέγματός της επιφάνειας (πέντε δισδιάστατα κρυσταλλικά πλέγματα), στους επί πλέον βαθμούς ελευθερίας από τους οποίους χαρακτηρίζεται και στην παρουσία μεγάλης βαθμίδος στην πυκνότητα φορτίου. Η έλλειψη των μισών περίπου γειτόνων των ατόμων μιας επιφάνειας συντελεί στην εμφάνιση του φαινομένου της αναδόμησης (*reconstruction*) κατά την οποία τα άτομα μετακινούνται με σκοπό την ελαχιστοποίηση της ενέργειάς τους λαμβάνοντας θέσεις διάφορες από τις προβλεπόμενες από το δισδιάστατο πλέγμα.

Σε κάθε επιφάνεια είναι δυνατόν να προσκολληθούν ξένα άτομα. Η προσκόλληση ξένων ατόμων στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού καλείται *προσρόφηση*, ενώ ως μονάδα μέτρησης για την κάλυψη μιας επιφάνειας χρησιμοποιείται το *μονόστρωμα* (*monolayer*) που ορίζεται ως ο λόγος των ατόμων του εναποθέτη προς τα άτομα του εξωτερικού στρώματος της επιφάνειας του υλικού [1].

Οι κύριοι μηχανισμοί προσρόφησης είναι δύο, η *φυσική* και η *χημική προσρόφηση*. Στην φυσική προσρόφηση δεν δημιουργούνται χημικοί δεσμοί μεταξύ των προσροφημένων ατόμων και της επιφάνειας, η ενέργεια των δεσμών είναι 0.5 eV και οι

δυνάμεις που εφαρμόζονται είναι συνήθως ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Στη χημική προσρόφηση, αντίθετα, σχηματίζονται χημικοί δεσμοί και η ενέργεια των δεσμών είναι υψηλή, μεγαλύτερη από 1 eV, γεγονός που συνιστά υψηλούς ρυθμούς προσρόφησης. Συχνά, επίσης, παρατηρείται η διαδικασία της ταυτόχρονης προσρόφησης όταν προσροφώνται ταυτόχρονα δυο ή περισσότερα είδη ατόμων. Όταν τα άτομα αυτά αναμιγνύονται ή διαλύονται μεταξύ τους σε μια καινούργια μικτή φάση ο μηχανισμός είναι εποικοδομητικός, ενώ στην περίπτωση που τα άτομα δεν αντιδρούν χημικά μεταξύ τους, στο υλικό σχηματίζονται περιοχές του ενός ή του άλλου μόνο στοιχείου, δηλαδή υπάρχει διαχωρισμός των φάσεων. Η διαδικασία ανάπτυξης των φάσεων μπορεί να είναι ανταγωνιστική. Η μελέτη αυτής της ανταγωνιστικής ανάπτυξης δύο φάσεων, κατά την ανάπτυξη λεπτών υμενίων, αποτελεί βασικό στόχο και αναπόσπαστο τμήμα της παρούσας διατριβής. Ο ανταγωνισμός των φάσεων σε διμεταλλικές ενώσεις θα παρουσιαστεί στο Κεφ. 4, ενώ ο ανταγωνισμός μια κεραμικής και μια μεταλλικής φάσης στο Κεφ. 7.

Η *εναπόθεση* των ατόμων στην επιφάνεια ενός υλικού ορίζεται σαν το φαινόμενο της δημιουργίας τοπικών μικροδομών κατά την προσρόφηση των ατόμων στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα τη δημιουργία στερεού υμενίου.

2.1.1 Καθαρισμός των κρυσταλλικών επιφανειών

Ο καθαρισμός των κρυσταλλικών επιφανειών αποτελεί σημαντικό κομμάτι στην ανάπτυξη λεπτών υμενίων. Κατά κόρον, τα υποστρώματα, που χρησιμοποιούνται στις διάφορες τεχνικές ανάπτυξης λεπτών υμενίων, είναι εκτεθειμένα στην ατμόσφαιρα για μεγάλο διάστημα. Αποτέλεσμα της έκθεσης αυτής είναι η προσκόλληση στην επιφάνειά, όπου θα λάβει χώρα η ανάπτυξη, διαφόρων ακαθαρσιών ή ανεπιθύμητων στοιχείων. Τέτοια μπορεί να είναι τα στοιχεία της ατμόσφαιρας ή ακαθαρσίες λόγω μεταφοράς και χειρισμού των υποστρωμάτων. Επιπλέον, πολλά από τα υποστρώματα παρουσιάζουν οξειδωμένες επιφάνειες, πράγμα που τις περισσότερες φορές δεν είναι επιθυμητό.

Ο καθαρισμός μια επιφάνειας δεν είναι μια απλή διαδικασία, γιατί εξαρτάται ισχυρά από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του προς καθαρισμό υλικού. Μια καθαρή επιφάνεια επιτυγχάνεται είτε με τον καθαρισμό της ήδη υπάρχουσας, είτε με δημιουργία μιας νέας καθαρής επιφάνειας σε συνθήκες υπερυψηλού κενού. Πριν από κάθε εξειδικευμένη διαδικασία καθαρισμού της επιφάνειας για την απομάκρυνση μεταλλικών προσμείξεων και οξειδίων, τα δείγματα υφίστανται έναν αρχικό *χημικό καθαρισμό* σε θερμούς οργανικούς διαλύτες που απομακρύνουν ξένα άτομα ή βρωμιές από την επιφάνεια, οι οποίες οφείλονται σε διαδικασίες όπως η κοπή και το γυάλισμα των δειγμάτων, κόλλες, λιπαντικά κ.α. Συγκεκριμένα υπάρχει μια πιστοποιημένη σειρά διεργασιών, κατά την οποία τα δείγματα καθαρίζονται διαδοχικά σε θερμό λουτρό τετραχλωροαιθυλενίου, ακετόνης και μεθανόλης για 15 min στο καθένα, ξεπλένονται συνήθως με απιονισμένο νερό και στεγνώνουν με ροή ξηρού N_2 .

Οι εξειδικευμένες μέθοδοι καθαρισμού μιας επιφάνειας περιλαμβάνουν στη συνέχεια την τεχνική της ιοντοβολής (sputtering), βομβαρδισμό δηλαδή της επιφάνειας με ιόντα ευγενών αερίων (κυρίως Ar), που γίνεται σε συνθήκες υπερυψηλού κενού. Τα ιόντα του αερίου, που σχηματίζονται λόγω του βομβαρδισμού του αερίου με ηλεκτρόνια, επιταχύνονται υπό διαφορά δυναμικού 10^2 - 10^3 V και βομβαρδίζουν την επιφάνεια απομακρύνοντας τα προσροφημένα μόρια. Κατά τη διαδικασία αυτή αφαιρούνται λίγα μονοστρώματα από το μητρικό υλικό. Ωστόσο, η μέθοδος είναι καταστροφική, καθώς δεν συντελεί μόνο στην απομάκρυνση των επιφανειακών στρωμάτων και προσμειξεων, αλλά και στην καταστροφή της διδιάστατης κρυσταλλικής δομής της επιφάνειας με αποτέλεσμα την αμορφοποίησή της ή ακόμα και στη δημιουργία ανωμαλιών, αν η κινητική ενέργεια των ιόντων είναι μεγάλη. Για το λόγο αυτό, η ιοντοβολή συνήθως συνοδεύεται κατόπιν από τη μέθοδο της ανόπτησης (annealing), η οποία ουσιαστικά επιτυγχάνει την αναδόμηση της επιφάνειας με επανακρυστάλλωσή της (recrystallization). Η διαδοχή ιοντοβολής - ανόπτησης συνεχίζεται έως ότου αναδυθεί η καθαρή επιφάνεια.

Για τη δημιουργία νέων καθαρών επιφανειών χρησιμοποιούνται διάφορες άλλες μέθοδοι, οι πιο διαδεδομένες από τις οποίες είναι το σπάσιμο (cleaving) ενός κρυστάλλου κατά διεύθυνση εύκολου σχισμού υπό συνθήκες υπερυψηλού κενού, αν και δεν εφαρμόζεται σε λεπτά υμένια, η ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία υπό συνθήκες UHV που προκαλεί εκρόφηση και εξαέρωση των προσμειξεων, η επιταξιακή ανάπτυξη επάνω σε υπόστρωμα επίσης υπό συνθήκες UHV, η επιταξία μοριακής δέσμης (MBE) και η υγρή ή ξηρή χημική χάραξη (etching) σε συνδυασμό με ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία.

Συγκεκριμένα οι επιφάνειες Si που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα για λίγο χρονικό διάστημα και καλύπτονται σχεδόν αμέσως από μια λεπτή στρώση οξειδίου (SiO_2) μπορούν να καθαριστούν επιτυχώς με σύντομη εμβάπτιση σε διάλυμα HF, το οποίο αντιδρά μόνο με το οξείδιο αφήνοντας καθαρή την επιφάνεια. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να γίνεται σχολαστική μελέτη των χρησιμοποιούμενων χημικών διαλυμάτων, για αποφυγή ανεπιθύμητων επιπλοκών.

2.1.2 Συνθήκες κενού

Η επίτευξη κενού είναι πολύ σημαντική διαδικασία στην ανάπτυξη λεπτών υμενίων, καθώς αυτή γίνεται μόνο μέσα σε θαλάμους κενού. Όπως θα φανεί και παρακάτω, τα λεπτά υμένια αναπτύσσονται από πολύ μικρές δομικές μονάδες (ιόντα, μικρά συσσωματώματα κλπ.) οι οποίες κινούνται, βρισκόμενες στην αέρια φάση, προς το υπόστρωμα. Εκεί, με συμπύκνωση, στερεοποιούνται κι αναπτύσσουν τη νέα επιφάνεια. Όταν η διαδικασία γίνεται σε συνθήκες κενού, εξασφαλίζεται μια σειρά παραγόντων που είναι απαραίτητη για το σχηματισμό λεπτών υμενίων. Οι συνθήκες κενού εξασφαλίζουν μεγάλη μέση ελεύθερη διαδρομή, ώστε τα ιόντα ή τα

συσσωματώματα να φτάσουν στο υπόστρωμα, επιπλέον δίνει τη δυνατότητα ελέγχου της σύστασης και της δομής απαλείφοντας τυχόν ακαθαρσίες από στοιχεία της ατμόσφαιρας. Τι είναι όμως το κενό;

Κενός (vacuum) ονομάζεται ο χώρος στον οποίο η πίεση είναι μικρότερη της ατμοσφαιρικής και διακρίνεται σε τέσσερις τύπους, *χαμηλό* (Low Vacuum) για πιέσεις 1013 mbar έως λίγα mbar, *μέσο* (Medium Vacuum) από λίγα mbar μέχρι 10^{-3} mbar, *υψηλό* (High Vacuum- HV) για 10^{-3} - 10^{-8} mbar και *υπερυψηλό* (Ultra High Vacuum-UHV) για πιέσεις μικρότερες των 10^{-8} mbar [3]. Λόγω της καθοριστικής σημασίας της πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου εναπόθεσης για την επιτυχή ανάπτυξη ενός λεπτού υμενίου επιθυμητού πάχους, δίνονται παρακάτω οι χρησιμοποιούμενες μονάδες μέτρησης της πίεσης στα διάφορα συστήματα, καθώς και οι μεταξύ τους μετατροπές:

$$1 \text{ mbar} = 0.76 \text{ Torr (mmHg)} = 100 \text{ pascal (Nm}^{-2}\text{)} = 9.87 \cdot 10^{-4} \text{ atm} \quad (2.1)$$

Για την επίτευξη κενού, δηλαδή την άντληση όλων των υπαρχόντων αερίων από έναν αεροστεγή θάλαμο, χρησιμοποιούνται διαφόρων ειδών αντλίες (pumps) που έχουν την ικανότητα να συλλέγουν οποιοδήποτε μόριο αερίου εισέλθει σε αυτές και λειτουργούν με σταθερή ταχύτητα άντλησης (pumping speed) μέχρι την απαιτούμενη πίεση. Οι κυριότεροι τύποι αντλιών στα συστήματα εναπόθεσης υμενίων είναι οι αντλίες μεταφοράς αερίων (gas transfer pumps), που αποδίδουν τα συλληφθέντα άτομα σε ένα ή περισσότερα στάδια συμπίεσης σε υψηλότερη πίεση. Επιπλέον, υπάρχουν και οι αντλίες σύλληψης (capture pumps), που κατακρατούν τα άτομα στα εσωτερικά τους με ρόφηση, συμπύκνωση κ.α. και χρησιμοποιούνται κυρίως σε θαλάμους ανάλυσης (π.χ. φασματοσκοπίας ηλεκτρονίων Auger). Ωστόσο, η επίτευξη κενού σε έναν θάλαμο εναπόθεσης καθυστερείται συχνά λόγω της αργής απελευθέρωσης πρόσθετων αερίων και ατμών από τις εσωτερικές επιφάνειες του θαλάμου και όλων των υπολοίπων στοιχείων. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφόρων φαινομένων, όπως εξάτμιση, εκρόφηση, διάχυση και διείδυση, που λαμβάνουν χώρα στα τοιχώματα του θαλάμου και μαζί με τυχόν αέρια που εκπέμπονται από τις αντλίες, καθορίζουν τα εναπομείναντα αέρια στο σύστημα.

Σε έναν θάλαμο κενού συνήθως συνυπάρχουν διάφορα αέρια σε διαφορετικές αναλογίες το καθένα. Η μερική πίεση κάθε αερίου συστατικού είναι ανάλογη του αριθμού των μορίων του στον θάλαμο, ενώ η ολική πίεση του μείγματος είναι το άθροισμα αυτών των μερικών πιέσεων:

$$P_{total} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (2.2)$$

2.1.2.1 Συνθήκες υπερυψηλού κενού (UHV)

Αν τελικά μια επιφάνεια θεωρηθεί καθαρή ή όχι εξαρτάται από τη διακριτική ικανότητα της διαγνωστικής μεθόδου που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της καθώς και από τη εφαρμογή στην οποία θα χρησιμοποιηθεί. Ωστόσο, η έκθεση μιας ατομικώς καθαρής επιφάνειας στην ατμόσφαιρα έχει σαν αποτέλεσμα την προσκόλληση σε αυτήν ατόμων του περιβάλλοντος, όποτε η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως μη καθαρή. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην οξειδωση ή και διάβρωση της επιφάνειας, με συνέπεια την καταστροφή της. Για τους λόγους αυτούς, η προετοιμασία, η διατήρηση και η μελέτη των επιφανειών που είναι καθαρές σε ατομικό επίπεδο γίνεται σε περιβάλλον υπερυψηλού κενού (UHV), με πίεση στην περιοχή 10^{-10} - 10^{-11} Torr. Οι καθαρές επιφάνειες που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα καλύπτονται σχεδόν αμέσως με μόρια που προσροφώνται στους υπάρχοντες ελεύθερους δεσμούς συγγενείας. Πράγματι, αποδεικνύεται ότι ο χρόνος που απαιτείται για την κάλυψη μιας καθαρής επιφάνειας από ένα μονόστρωμα (monolayer) ατόμων του αερίου που προσροφώνται δίνεται από τη σχέση:

$$t \approx \frac{10^{-6}}{SP} \text{ (sec)} \quad (2.3)$$

όπου S ο συντελεστής προσκόλλησης και P η πίεση του αερίου. Για $S=1$ και $P=10^{-6}$ Torr, δηλαδή για συνθήκες υψηλού κενού (High Vacuum - HV), στην επιφάνεια ενός υλικού σχηματίζεται ένα monolayer στη διάρκεια ενός δευτερολέπτου, $t=1$ sec. Αντίθετα, για συνθήκες υπερυψηλού κενού (Ultra High Vacuum - UHV), δηλαδή για $S=1$ και $P=10^{-10}$ Torr, το πολύ ένα monolayer αναπτύσσεται στην επιφάνεια ενός υλικού μέσα σε χρόνο μιας ώρας, $t=1$ h. Τέτοιες χαμηλές πιέσεις παρατηρούνται σε ειδικούς θαλάμους από τους οποίους αντλείται όλος ο περιεχόμενος ατμοσφαιρικός αέρας με τη βοήθεια ειδικών αντλιών και ελέγχονται οι συνθήκες στο εσωτερικό τους για την ανάπτυξη επιφανειών και λεπτών υμενίων.

Τα πειράματα φασματοσκοπίας ηλεκτρονίων Auger των Κεφ. 3-7 λάμβαναν χώρα σε πίεση $\sim 5 \times 10^{-10}$ mbar, ενώ τα δείγματα μεταφερόταν μέσω γραμμής μεταφοράς υπό κενό, η οποία ένωνε το θάλαμο εναπόθεσης με το θάλαμο χαρακτηρισμού και βρισκόταν σε πίεση $\sim 5 \times 10^{-8}$ mbar. Συνεπώς, οι πιθανές ακαθαρσίες περιορίζονταν σε λιγότερο από ένα μονόστρωμα.

2.1.3 Λεπτά υμένια

Λεπτό υμένιο ονομάζουμε την μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα του εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού και που η μια διάστασή του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο, με πάχος από μερικά Å

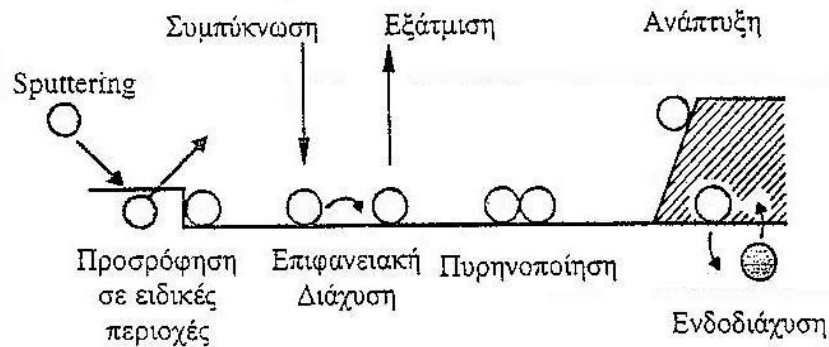
έως μερικά μm [1]. Οι ιδιότητες των λεπτών υμενίων διαφέρουν από τις ιδιότητες των στερεών υλικών και των επιφανειών, κυρίως στο ότι τα λεπτά υμένια δεν είναι ούτε καθαρά διδιάστατες, ούτε αμιγείς τρισδιάστατες δομές αλλά κάτι ενδιάμεσο. Οι διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων σε σχέση με τις αντίστοιχες ιδιότητες των στερεών (bulk) υλικών οφείλονται κυρίως στον σχηματισμό των μικροδομών που εμφανίζονται κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων που εναποτίθενται σε στερεά φάση, ιδιαίτερα όταν τα πάχη των υμενίων είναι πολύ μικρά ή κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης των υμενίων. Οι συνήθεις τεχνικές εναπόθεσης των υμενίων λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες της θερμοκρασίας τήξεως του αντίστοιχου στερεού υλικού, δηλαδή μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Η μη διατήρηση της θερμοδυναμικής ισορροπίας κατά την ανάπτυξη των υμενίων προκαλεί τον σχηματισμό διαφόρων φαινομένων, όπως μετασταθείς φάσεις, άμορφες και νανοδομικές μορφές, δημιουργία πόρων, πλεγματικών ατελειών κ.α. Αυτό ακριβώς προσπαθούμε να εκμεταλλευτούμε για να οδηγηθούμε στη σύνθεση των διαφόρων συνδυασμών νανοδομημένων υλικών με τα οποία ασχολούμαστε σ' αυτή τη μελέτη.

2.1.3.1 Ατομικοί μηχανισμοί ανάπτυξης υμενίων

Οι κυριότεροι μηχανισμοί που παρατηρούνται κατά την εναπόθεση των λεπτών υμενίων στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού απεικονίζονται στο Σχ. 2.1. Η προσρόφηση των ατόμων λαμβάνει χώρα όταν αυτά αλληλεπιδρούν με τα άτομα του υλικού μέσω των δυο μηχανισμών προσρόφησης που αναφέρθηκαν παραπάνω, ενώ υποβοηθείται από την παρουσία ανωμαλιών στην επιφάνεια, όπως σκαλοπάτια (steps), κενά (voids) και νησίδες (islands). Κατά τη συμπύκνωση θα πρέπει επίσης τα άτομα που εναποτίθενται να συνδέονται με αυτά του υλικού. Η εξάτμιση είναι η διεργασία κατά την οποία ένα μέρος των ατόμων που εναποτίθενται καταστρέφουν τους δεσμούς στους οποίους συνδέθηκαν στην επιφάνεια και ξαναγυρίζουν στην αέρια μορφή. Ακόμη, η μετακίνηση των προσροφημένων ατόμων κατά μήκος της επιφάνειας με μήκος διάχυσης εξαρτώμενο από την κινητική ενέργειά τους κατά την προσρόφηση περιγράφει τη διαδικασία της επιφανειακής διάχυσης, ενώ η πυρηνοποίηση, δηλαδή η δημιουργία ευσταθών πυρήνων από άτομα του υλικού που προσροφώνται, επιτυγχάνεται όταν υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στην επιφάνεια. Ο μηχανισμός του sputtering, που θα αναφερθεί λεπτομερώς παρακάτω, περιλαμβάνει την εξαναγκασμένη εξάχνωση επιφανειακών ατόμων του υλικού στο οποίο γίνεται η εναπόθεση ή αυτού που έχει ήδη εναποτεθεί, λόγω της πρόσπτωσης ενεργητικών ατόμων του αερίου στην επιφάνεια. Άλλη ατομική διεργασία που παρατηρείται είναι η ενδοδιάχυση κατά την οποία λαμβάνει χώρα αμοιβαία διάχυση μεταξύ του υποστρώματος και του υμενίου και εξαρτάται τόσο από τα χημικά δυναμικά των δυο αυτών περιοχών, όσο και από τη θερμοκρασία της εναπόθεσης, αύξηση της

οποίας μεγαλώνει την ευκινησία των ατόμων και προκαλεί λείανση της διεπιφάνειας υμενίου - υποστρώματος. Κατά την ανάπτυξη του υμενίου, τέλος, τα εναποτιθέμενα άτομα προσροφώνται στους ήδη σχηματισμένους πυρήνες και νησίδες από άτομα του ίδιου υλικού και όχι του υποστρώματος.

Η συνθήκη για την εμφάνιση κάποιου από τους προαναφερθέντες ατομικούς μηχανισμούς είναι ότι τα άτομα χρειάζονται ικανή ενέργεια ώστε να ξεπεράσουν το ενεργειακό κατώφλι που υπάρχει για τον καθένα. Η συχνότητα επανάληψης κάθε διεργασίας είναι $\nu \approx e^{-E/kT}$, όπου E το ενεργειακό φράγμα της εκάστοτε διεργασίας [4]. Ωστόσο, σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας οι μηχανισμοί είναι αμφίδρομοι, π.χ. σχηματισμός και διάλυση πυρήνων ή ταυτόχρονη προσρόφηση και εξάχνωση, ώστε να μην καθίσταται δυνατή η ανάπτυξη των υμενίων. Συνεπώς, η εναπόθεση πραγματοποιείται σε συνθήκες μη θερμοδυναμικής ισορροπίας.



Σχήμα 2.1: Ατομικοί μηχανισμοί κατά την εναπόθεση λεπτών υμενίων.

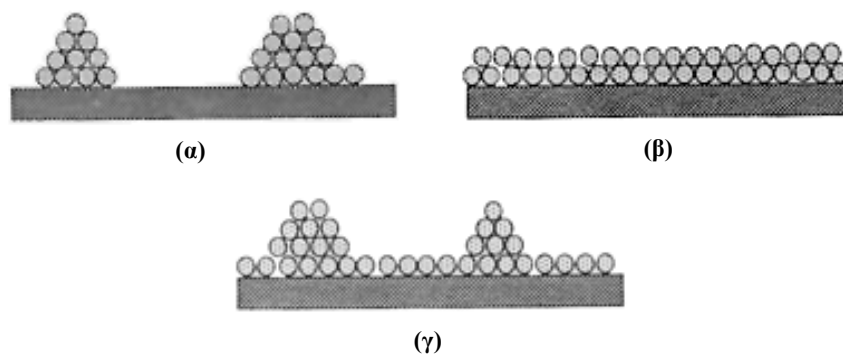
Η συχνότητα εμφάνισης αυτών των διαφόρων μικροσκοπικών μηχανισμών καθορίζει τη μικροδομή του αναπτυσσόμενου υλικού. Στόχος της παρούσας διατριβής είναι ο έλεγχος των εν λόγω διεργασιών, προκειμένου να ελεγχθεί η μικροδομή υμενίων βασισμένων σε νιτρίδια και διμεταλλικές ενώσεις.

2.1.3.2 Στάδια σχηματισμού υμενίων

Η ανάπτυξη ενός υμενίου αρχίζει με τη δημιουργία πυρήνων (πυρηνοποίηση-nucleation), δηλαδή τον σχηματισμό ευσταθών συσσωματωμάτων (clusters) ή νησίδων (islands), μικρών σε μέγεθος αλλά με μεγάλη ευκινησία, λόγω της συμπύκνωσης μεγάλου αριθμού μορίων και ιόντων από την αέρια φάση. Το μέγεθος και η πυκνότητα αυτών των συσσωματωμάτων και των νησίδων αυξάνουν μέχρι μια ορισμένη τιμή, όπου πλέον η πιθανότητα συνένωσής τους (coalescence) είναι μεγάλη. Η συνένωση προκαλεί μείωση της πυκνότητας των νησίδων, ενώ ταυτόχρονα τα άτομα του αερίου που συνεχίζουν να καταφθάνουν στην επιφάνεια προκαλούν την εμφάνιση μιας δευτερογενούς πυρηνοποίησης (secondary nucleation), που συντελεί στην πλήρωση των κενών που υπάρχουν στην επιφάνεια και άρα στην αποκατάσταση του υμενίου ως

συνεχούς μέσου. Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν τόσο τους μηχανισμούς ανάπτυξης του υμενίου, όσο και τις φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες, όπως το είδος των υλικών της διεπιφάνειας υμενίου- υποστρώματος, η ροή και η κινητική ενέργεια των προσροφημένων ατόμων, η θερμοκρασία, η τεχνική εναπόθεσης και η καθαρότητα της επιφάνειας. Γενικά, η ανάπτυξη λεπτών υμενίων πάνω σε μια καθαρή επιφάνεια υποστρώματος περιγράφεται από τρεις κύριους μηχανισμούς (Σχ. 2.2):

1. Ανάπτυξη σε νησίδες (ή τύπου Volmer-Weber), όπου τα προσροφημένα άτομα αναπτύσσονται σε νησίδες (islands) λόγω της αντίδρασής τους κυρίως μεταξύ τους παρά με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος. Οι νησίδες αυξάνουν σε μέγεθος με την πάροδο του χρόνου μέχρι που πλησιάζουν η μια την άλλη τόσο, ώστε να συνενωθούν μεταξύ τους (coalescence).
2. Κατά την ανάπτυξη σε στρώματα (ή τύπου Franck-Van der Merwe) τα άτομα του εναποθέτη που επικάθονται στην επιφάνεια αλληλεπιδρούν πιο ισχυρά με αυτήν παρά μεταξύ τους, με συνέπεια τον σχηματισμό ομοιογενών στρωμάτων του εναποτιθέμενου υλικού πάνω στο υπόστρωμα.
3. Ανάπτυξη τύπου Stranski-Krastonov, κατά την οποία τα εναποτιθέμενα άτομα μεταβάλλουν την ισχύ των αλληλεπιδράσεων που έχουν με την επιφάνεια ή μεταξύ τους, καθώς αρχικά υπερισχύει η πρώτη, ενώ στη συνέχεια η δεύτερη αντίδραση. Το αποτέλεσμα αυτού του ενδιάμεσου μηχανισμού ανάπτυξης είναι ο σχηματισμός ενός ομοιογενούς ατομικού στρώματος (monolayer) και ακολούθως η ανάπτυξη νησίδων πάνω σε αυτό.



Σχήμα 2.2: Τύποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων: (α) ανάπτυξη σε νησίδες, (β) ανάπτυξη σε στρώματα και (γ) ανάπτυξη τύπου Stranski-Krastanov.

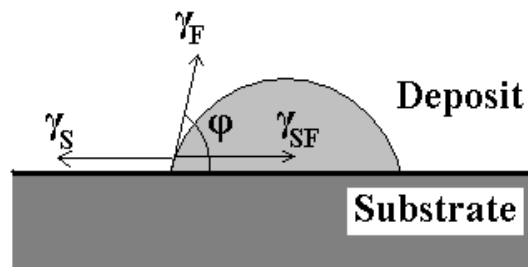
2.1.3.3 Επιφανειακές τάσεις

Η ισχύς ενός από τους παραπάνω μηχανισμούς ανάπτυξης υπέρ των άλλων δυο εξαρτάται και από τα υλικά της διεπιφάνειας υμενίου- υποστρώματος. Οι επιφανειακές τάσεις που ασκούνται όταν μια νησίδα εναποτίθεται πάνω σε μια επιφάνεια-υπόστρωμα (Σχ. 2.3) σχετίζονται με την απαιτούμενη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού

νέας επιφάνειας και λαμβάνονται ως δυνάμεις ανά μονάδα επιφάνειας, όποτε στην κατάσταση ισορροπίας θα ισχύει:

$$\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos\varphi \quad (2.4)$$

όπου γ_S η τάση της διεπιφάνειας κενού- υποστρώματος, $\gamma_{S/F}$ η τάση μεταξύ υμενίου- υποστρώματος, γ_F η τάση ανάμεσα στο κενό και το υμένιο και φ η γωνία που χαρακτηρίζει τον ισχύων μηχανισμό ανάπτυξης. Όταν $\varphi=0$, προκύπτει ο μηχανισμός ανάπτυξης σε στρώματα και η επιφάνεια καλύπτεται πλήρως, καθώς η αύξηση της γωνίας της γωνίας συνεπάγεται μείωση της ελεύθερης ενέργειας. Όταν $\varphi>0$, ισχύει $\gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos\varphi$, δηλαδή επικρατεί η ανάπτυξη σε νησίδες. Ο μηχανισμός της ανάπτυξης τύπου Stranski-Krastonov λαμβάνει χώρα όταν οι πλεγματικές σταθερές του υμενίου και του υλικού του υποστρώματος διαφέρουν πολύ. Τότε το πλέγμα του εναποτιθέμενου υμενίου παραμορφώνεται για να μπορέσει να συνδυαστεί επιτυχώς με το πλέγμα του υποστρώματος, ενώ η μεταβολή της ανάπτυξης από στρώματα σε νησίδες καθορίζεται από το όριο ελαστικής παραμόρφωσης που υπάρχει λόγω των δυνάμεων πρόσφυσης μεταξύ υμενίου και υποστρώματος.



Σχήμα 2.3: Εφαρμοζόμενες τάσεις στο σύστημα περιβάλλον- υμένιο- υπόστρωμα.

Αν στην παραπάνω ανάλυση συμπεριληφθεί και η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του συστήματος λόγω της μετάπτωσης των ατόμων του εναποθέτη από την αέρια στην στερεά φάση, τότε για $\varphi=0$ (ανάπτυξη σε στρώματα) ισχύει $\gamma_S > \gamma_{S/F} + \gamma_F + \alpha kT \ln(p/p_o)$, όπου α σταθερά που χαρακτηρίζει τον μακροσκοπικό αριθμό των ατόμων, p η πίεση του θαλάμου κενού, p_o η πίεση στερεοποίησης για τη θερμοκρασία T και p/p_o ο βαθμός υπέρτηξης που θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος ή ίσος με τη μονάδα για να συμβεί στερεοποίηση ατόμων του αερίου. Αντίθετα, για ανάπτυξη σε νησίδες ($\varphi > 0$) είναι $\gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F + \alpha kT \ln(p/p_o)$. Συνεπώς, η ανάπτυξη ενός υμενίου εξαρτάται επίσης από το βαθμό υπέρτηξης, δηλαδή από τις συνθήκες εναπόθεσης, αύξηση του οποίου οδηγεί σε ανάπτυξη στρωμάτων.

2.2 Τεχνικές εναπόθεσης

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων και επικαλύψεων άμορφων υλικών. Οι πιο σημαντικές κατηγορίες εναπόθεσης είναι η *Φυσική Εναπόθεση Ατμών* (PVD) και η *Χημική Εναπόθεση Ατμών* (CVD). Το κύριο χαρακτηριστικό που τις διακρίνει είναι το είδος των σωματιδίων που εναποθέτουν, καθώς οι τεχνικές εναπόθεσης ατμών (Φυσικής και Χημικής) χρησιμοποιούν άτομα και ιόντα ή μόνο άτομα αντίστοιχα.

Η καταλληλότερη τεχνική εναπόθεση λεπτών υμενίων βρίσκεται εφόσον ληφθούν υπόψη διάφοροι παράγοντες, όπως ο μηχανισμός με τον οποίο παράγονται τα εναποτιθέμενα σωματίδια - θερμική ενέργεια και μεταφορά ορμής για τεχνικές PVD, χημική αντίδραση για τεχνικές CVD- το είδος και η ενέργεια των σωματιδίων αυτών, ο ρυθμός εναπόθεσης, η συμβολή ή όχι ιόντων αδρανούς αερίου κατά την εναπόθεση, η θερμοκρασία του υποστρώματος, η πιθανότητα αποκόλλησης του υμενίου, η καθαρότητα των παραγόμενων υλικών, το κόστος του απαιτούμενου εξοπλισμού και η πιθανότητα μόλυνσης του περιβάλλοντος από την όλη διεργασία. Οι PVD τεχνικές έχουν βασικά πλεονεκτήματα, όπως χαμηλό κόστος, ασφάλεια, απλότητα των διατάξεων που χρησιμοποιούν, ευκολία στη χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα και η δυνατότητα που παρέχουν στους χρήστες να επεμβαίνουν εξωτερικά στο σύστημα. Οι τεχνικές PVD διακρίνονται κυρίως σε δυο κατηγορίες, της εξάχνωσης (evaporation), στην οποία εμπίπτει και η αποδόμηση με παλμικό laser που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή και της ιοντοβολής (sputtering).

2.2.1 Τεχνική Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (PVD)

Κατά την τεχνική της *Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών* (Physical Vapor Deposition – PVD) παράγονται συμπυκνωμένοι ατμοί με φυσικές μεθόδους, οι οποίοι ακολούθως εναποτίθενται σε κατάλληλο υπόστρωμα με τη μορφή λεπτού υμενίου. Υπάρχουν διάφορες “φυσικές” μέθοδοι για την παραγωγή των ατμών, απλούστερη των οποίων είναι η θέρμανση ενός υλικού- πηγής με ένα *νήμα πυρακτώσεως* (filament). Άλλες πιο εξειδικευμένες μέθοδοι είναι η *electron-beam εξάχνωση* (e-gun), η ιοντοβολή και η αποδόμηση με παλμικό laser, όλες όμως οι τεχνικές λαμβάνουν χώρα υπό συνθήκες υψηλού (10^{-6}) ή υπερυψηλού (10^{-9}) κενού.

Μια γενική θεώρηση της αλληλουχίας των διεργασιών που πραγματοποιούνται σε μια τεχνική Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών για τον σχηματισμό ενός λεπτού υμενίου δίνεται στο Σχ. 2.4, όπου:

- Η ενεργός θερμοκρασία T_{source} του υλικού- πηγής [η ενεργός θερμοκρασία συσχετίζεται με το ρυθμό δημιουργίας ατμών του στερεού και συνεπώς εξαρτάται από τη ροή των ιόντων στην ιοντοβολή και από τη ροή ενέργειας φωτονίων (fluence) στην αποδόμηση με παλμικό laser].

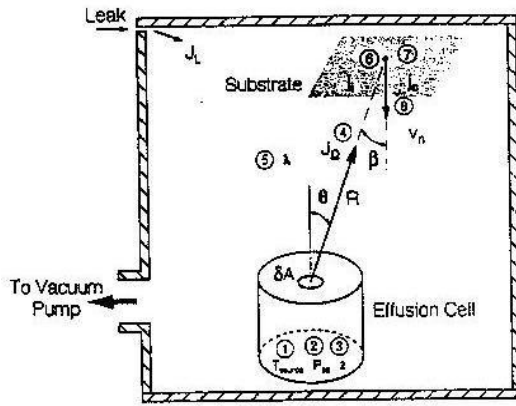
- Η πίεση θερμικής ισορροπίας ατμών P_{eq} της πηγής.
- Ο ρυθμός πρόσπτωσης των ατμών z , δηλαδή ο αριθμός των σωματιδίων ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου που προσκρούουν την επιφάνεια της πηγής.
- Η ένταση της δέσμης της πηγής J_{Ω} , ή αριθμός των σωματιδίων που εκπέμπονται ανά μονάδα γωνίας και χρόνου από το υλικό- πηγή, που εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες όπως τις συγκρούσεις που ενδεχομένως υφίστανται τα σωματίδια στη διαδρομή τους προς το υπόστρωμα.
- Η μέση ελεύθερη διαδρομή λ των εκπεμπόμενων σωματιδίων μέχρι αυτά να συγκρουστούν με άτομα του υπάρχοντος αερίου στο θάλαμο εναπόθεσης, αν και συνήθως είναι μεγαλύτερη της απόστασης πηγής - υποστρώματος λόγω του ύπαρξης συνθηκών υψηλού κενού.
- Η αρχική ροή σωματιδίων j_i στο υπόστρωμα, ή αριθμός των σωματιδίων που προσπίπτουν στο υλικό - στόχος ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου, η οποία είναι συνάρτηση της γωνίας εκπομπής θ , της απόστασης R και της γωνίας εναπόθεσης β .
- Η ροή συμπύκνωσης j_c και τέλος
- Ο ρυθμός εναπόθεσης υμενίου (deposition rate) v_n ($\text{\AA}/\text{sec}$). Η ροή συμπύκνωσης j_c στο υπόστρωμα είναι η διαφορά μεταξύ της αρχικής ροής πρόσπτωσης j_i από την πηγή και τη ροή λόγω εξάτμισης $z_{eq}(T_{sub})$ από το υπόστρωμα, πολλαπλασιασμένη με τον συντελεστή συμπύκνωσης α_c , που δίνει το ποσοστό των προσπιπτόντων σωματιδίων που τελικά συμπυκνώνονται (Σχ. 2.5):

$$j_c = \alpha_c [j_i - z_{eq}(T_{sub})] \quad (2.5)$$

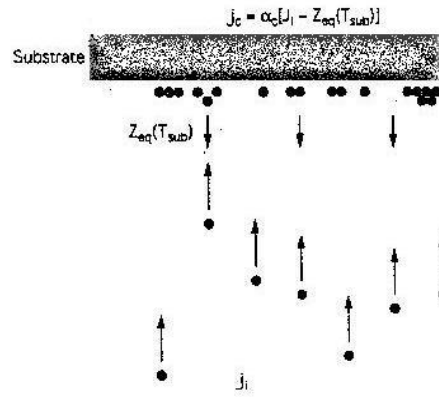
Από την άποψη της κινητικής θεωρίας των αερίων και των ατμών, η πιο σημαντική παράμετρος για τις τεχνικές της Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών είναι ο ρυθμός πρόσπτωσης, δηλαδή ο αριθμός των συγκρούσεων ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου των ατόμων ή ιόντων του αερίου με μια επιφάνεια, όπως τα τοιχώματα ενός θαλάμου ή ένα υπόστρωμα:

$$z = P / \sqrt{2\pi mkT} \quad (2.6)$$

όπου P η πίεση του αερίου, m η μάζα των σωματιδίων, k η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία.



Σχήμα 2.4: Τεχνική PVD.

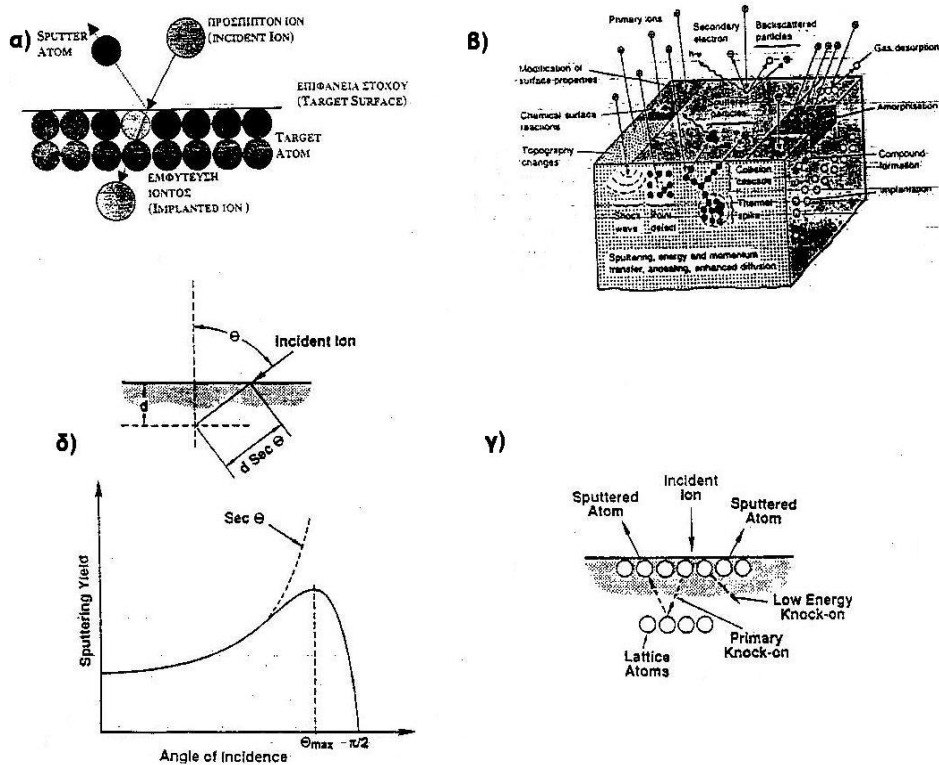


Σχήμα 2.5: Ροή συμπύκνωσης σωματιδίων στο υπόστρωμα.

2.2.1.1 Τεχνική Sputtering

Κατά τη διαδικασία του *sputtering* ενεργητικά ιόντα, συνήθως ιόντα αργού, από την εκκένωση αίγλης (ή πλάσμα) αερίου βομβαρδίζουν τον στόχο-πηγή, ο οποίος είναι η κάθοδος της εκκένωσης και αναγκάζουν τα άτομα της επιφάνειας να οπισθοσκεδαστούν (Σχ. 2.7α). Μερικά από τα ιόντα του αερίου εισχωρούν μέσα στο υλικό του στόχου και εμφυτεύονται εκεί. Τα άτομα που αποβάλλονται από την πηγή, υφίστανται συμπύκνωση κατά την επαφή τους με ένα υπόστρωμα, που συχνά αποτελεί την άνοδο της εκκένωσης, και σχηματίζουν υμένια. Το πλάσμα (plasma) είναι ουσιαστικά μερικώς ιονισμένο αέριο και υπάρχουν τουλάχιστον τρία είδη σωματιδίων μέσα σε αυτό, θετικά φορτισμένα ιόντα, ηλεκτρόνια και ουδέτερα σωματίδια αερίου. Η εκκένωση (discharge) είναι το ρεύμα που ρέει δια μέσου του αερίου χαμηλής πίεσης. Το πλάσμα μπορεί να είναι επίσης εκκένωση αίγλης (glow discharge), καθώς ακτινοβολεί λόγω της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από τα διεγερμένα άτομα. Τέτοιου είδους πλάσμα απαιτείται για την εναπόθεση υμενίων με την τεχνική *sputtering*, όπου οι πυκνότητες των ιόντων και ηλεκτρονίων είναι ίσες (συγκέντρωση ηλεκτρονίων 10^{10} cm^{-3} [4]) εκτός από τις μικρές φορτισμένες περιοχές (sheaths) που περιβάλλουν οποιοδήποτε αντικείμενο βρίσκεται σε επαφή με το πλάσμα.

Κατά τη διαδικασία του *sputtering* του στόχου λαμβάνουν χώρα διάφορες αλληλεπιδράσεις, που απεικονίζονται στο Σχ. 2.7β, ενώ οι διεργασίες ανταλλαγής ορμής στο στόχο δίνονται στο Σχ. 2.7γ. Τέλος, η εξάρτηση της απόδοσης του *sputtering* από τη γωνία πρόσπτωσης των ιόντων φαίνεται στο Σχ. 2.7δ.



Σχήμα 2.6: (α) Τεχνική sputtering. (β) Αλληλεπιδράσεις κατά το sputtering στόχου. (γ) Ανταλλαγή ορμής στο στόχο. (δ) Μεταβολή της απόδοσης sputtering με τη γωνία πρόσπτωσης.

DC Sputtering

Η διαφορά τάσης που εφαρμόζεται μεταξύ στόχου (καθόδου) και υποστρώματος (ανόδου), δίνεται από μια dc πηγή υψηλής τάσης μερικών kVolts. Το υλικό-στόχος έχει συνήθως επιφάνεια εμβαδού μερικών δεκάδων ή εκατοντάδων cm^2 , ενώ μεταξύ καθόδου-ανόδου η απόσταση είναι της τάξης των λίγων εκατοστών. Η άνοδος μπορεί να είναι γειωμένη, αρνητικά πολωμένη (bias voltage) ή στον αέρα (floating) χωρίς ηλεκτρική σύνδεση και δίνει τη δυνατότητα θέρμανσης ή ψύξης του υποστρώματος. Το αργό (Ar) είναι το πιο κοινά χρησιμοποιούμενο αέριο για να επιτευχθεί sputtering, με πίεση της τάξης του 1 Torr. Όταν το αέριο εισάγεται στο θάλαμο και δημιουργείται πλάσμα με τη βοήθεια μιας αρνητικής τάσης που εφαρμόζεται, θετικά ιόντα του πλάσματος προσπίπτουν στο στόχο και εξαναγκάζουν κυρίως ουδέτερα άτομα να εκδιωχθούν από αυτόν. Τα άτομα αυτά, συμπυκνώνονται πάνω στο υπόστρωμα σύμφωνα με τους μηχανισμούς που έχουν προαναφερθεί, σχηματίζοντας το υμένιο. Το πλάσμα συντηρείται από την dc πηγή μέσω μηχανισμών που σχετίζονται με εκπομπές δευτερογενών ηλεκτρονίων στην κάθοδο και τον επιπρόσθετο ιονισμό ουδέτερων ατόμων του αερίου που προκαλείται από τις κρούσεις. Η τυπική τιμή της πυκνότητας ρεύματος ιόντων στην κάθοδο είναι $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$. Στη μορφή αυτή, οι dc εκκενώσεις δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρέως για την εναπόθεση υμενίων, καθώς απαιτούν οι

στόχοι να είναι αγωγάμοι. Για αυτό η χρήση τους περιορίζεται κυρίως στην εναπόθεση υμενίων από μεταλλικά υλικά. Η μόνη περίπτωση να χρησιμοποιηθεί μονωτικός στόχος είναι στην τεχνική rf magnetron sputtering.

RF Sputtering

Η διαφορά τάσης μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων παρέχεται από μια rf πηγή υψηλής τάσης πλάτους 0.5-1 kV και συχνότητας ≥ 0.1 MHz, συνήθως 13.56 MHz. Η μέση πυκνότητα ρεύματος ιόντων είναι της τάξης του 1 mA/cm², ενώ το πλάτος του ολικού rf ρεύματος είναι περίπου μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερο. Συνήθως στο κύκλωμα τοποθετείται ένας πυκνωτής διαμόρφωσης (blocking capacitor) C σε σειρά με την σχετικά μικρού εμβαδού κάθοδο και τη μεγάλης επιφάνειας άνοδο, για τη βελτιστοποίηση της μεταφοράς ισχύος από την rf πηγή στο πλάσμα. Η τεχνική του rf sputtering υπερέχει έναντι του dc sputtering, καθώς αφενός μπορούν να επιτευχθούν μεγαλύτεροι ρυθμοί εναπόθεσης με τη χρήση μικρότερων τάσεων και πιέσεων των αερίων και αφετέρου η τεχνική είναι δυνατό να εφαρμοστεί ακόμα και σε μονωτικούς στόχους.

Magnetron Sputtering

Η τεχνική του magnetron sputtering είναι μια μαγνητικά υποβοηθούμενη εκκένωση, κατά την οποία ο ρυθμός εναπόθεσης αυξάνεται σημαντικά. Στο κατακόρυφο ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ καθόδου – ανόδου προστίθεται ένας μόνιμος μαγνήτης (ή ηλεκτρομαγνήτης). Το μαγνητικό πεδίο που παράγει ο μαγνήτης αυτός συγκεντρώνει και ενισχύει το πλάσμα στην περιοχή ακριβώς πάνω από τον στόχο, με αποτέλεσμα να παγιδεύει ηλεκτρόνια κοντά στην επιφάνεια του στόχου και κατά συνέπεια να αυξάνει τον βομβαρδισμό ιόντων και τους ρυθμούς των sputtering (dc και rf). Το magnetron υφίσταται όταν η μετακίνηση των ηλεκτρονίων κατά την κατεύθυνση $-\vec{E} \times \vec{B}$ είναι αποκλεισμένη και τα ηλεκτρόνια παραμένουν παγιδευμένα για αρκετές περιφορές γύρω από τον βρόχο. Στην τεχνική του magnetron sputtering, η ισχύς του στόχου μπορεί να είναι είτε dc ή rf.

Reactive Sputtering

Σε όλες τις παραπάνω τεχνικές, το αέριο που δημιουργεί το πλάσμα είναι αδρανές. Αν αυτό είναι αντιδρών, δηλαδή μπορεί να αντιδράσει και να σχηματίσει δεσμό με το υλικό του στόχου (πχ. αν έχουμε στόχο Ti και αέριο N, τότε αντιδρούν προς δημιουργία TiN), τότε το όνομα της τεχνικής συνοδεύεται από τη λέξη «αντιδρώσα» (*reactive*). Έτσι μπορούμε να έχουμε reactive rf sputtering, reactive dc sputtering ή reactive magnetron sputtering (dc ή rf). Με τον τρόπο αυτό, καθίσταται δυνατή η εναπόθεση σύνθετων υλικών με τις τεχνικές sputtering. Επίσης, ανάλογα με την πίεση

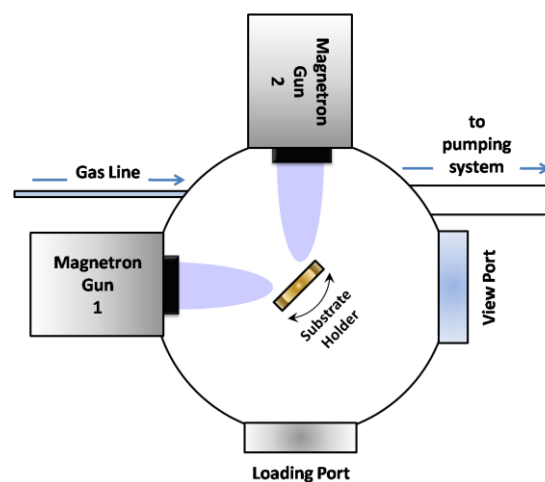
του αντιδρώντος αερίου, μπορούμε να ελέγξουμε τη στοιχειομετρία του εναποτιθέμενου υλικού.

Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις εναποθέσεις (βλ. Σχ. 2.8 και 2.9), αποτελείται από θάλαμο υψηλού κενού ($P_b \sim 10^{-6}$ mbar) πάνω στον οποίο έχουν προσαρτηθεί δύο magnetron guns διαμέτρου 2", σε γωνία 90° μεταξύ τους. Ο δειγματοφορέας βρίσκεται στο κέντρο του θαλάμου και έχει τη δυνατότητα πλήρους ρύθμισης της θέσης. Έτσι μπορεί να τοποθετηθεί αντικριστά με έναν από τους δύο στόχους (guns) ή σε όποια γωνία μεταξύ τους. Υπάρχει η δυνατότητα τροφοδοσίας και των δύο magnetron guns με rf ή dc ισχύ. Στο θάλαμο εισάγεται αέριο μέσω γραμμής αερίων, το οποίο ελέγχεται από mass flow controller, τόσο για την εισαγωγή του αερίου (ή των αερίων) του πλάσματος όσο και για τη δυνατότητα εξαέρωσης (vent) του θαλάμου. Για την επίτευξη του υψηλού κενού, υπάρχει σύστημα άντλησης που αποτελείται από μια περιστροφική αντλία (προκαταρκτικό κενό μέχρι $\sim 10^{-3}$ mbar) και μια στροβιλομοριακή (turbomolecular) για την επίτευξη της βασικής πίεσης, $\sim 10^{-6}$ mbar. Στο υπόστρωμα είναι δυνατόν να εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (bias voltage) μέχρι τα 400V, μέσω εξωτερικών ηλεκτρικών πηγών.



Σχήμα 2.7: Η διάταξη reactive magnetron sputtering.



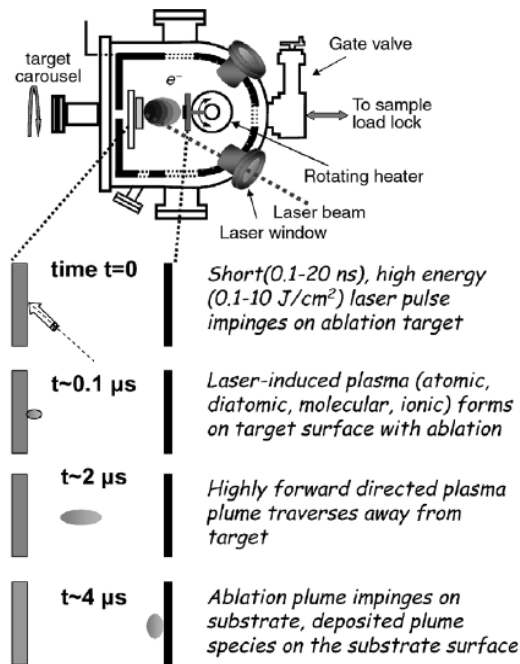
Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης.

Επίσης, δεν πρέπει να παραληφθεί πως χρησιμοποιήθηκε παρόμοια, με την προαναφερθείσα, διάταξη ιοντοβολής διπλής καθόδου του Πανεπιστημίου του Poitiers, όπου αναπτύχθηκαν κάποια δείγματα νανοσύνθετων υμενίων κεραμικού – μετάλλου, του Κεφ. 7.

2.2.1.2 Τεχνική Εναπόθεσης με Παλμικό Λείζερ (Pulsed Laser Deposition - PLD)

Η χρήση παλμικού λέιζερ σαν άμεση πηγή ενέργειας για την αποδόμηση του στόχου και ανάπτυξη υμενίων διερευνήθηκε από τη στιγμή της ανακάλυψης των λέιζερ [Hass and Ramsey (1969) και Smith and Turner (1965)]. Οι αρχικές δραστηριότητες είχαν περιορισμένες δυνατότητες κι ενέπλεκαν τα λέιζερ συνεχούς λειτουργίας (continuous-wave - cw) καθώς και τα παλμικά (pulsed). Τα πρώτα πειράματα με παλμικό λέιζερ διεξήχθησαν τη δεκαετία του '60 και περιορισμένες προσπάθειες συνεχίστηκαν στις επόμενες δεκαετίες. Στα τέλη της δεκαετίας του '80, η PLD έγινε δημοφιλής σαν μια επαναλήψιμη τεχνική ανάπτυξης υμενίων οξειδίων, μέσω της επιτυχίας της να αναπτύσσει επί τόπου (in-situ) υπεραγωγία υμένα σε υψηλές θερμοκρασίες [7]. Τα τελευταία 15 χρόνια έχουν γίνει σημαντικά βήματα σε σχέση με την PLD, η οποία, από ακαδημαϊκή περιέργεια, αναπτύχθηκε σε ευρέως εφαρμόσιμη τεχνική για την έρευνα της εναπόθεσης λεπτών υμενίων [Saenger (1993), Kaczmarek (1997), Willmott and Huber (2000), Dubowski (1988), Dieleman et al. (1992)]. Σήμερα, η PLD χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μονωτών, ημιαγωγών, μετάλλων, πολυμερών ακόμη και βιολογικών υλικών. Ελάχιστες τεχνικές σύνθεσης υλικών γνωρίζουν τέτοια ραγδαία και διευρυμένη διείσδυση στους τομείς της έρευνας και των εφαρμογών.

Η δυνατότητα εφαρμογής και η αποδοχή της PLD στην έρευνα των λεπτών υμενίων οφείλεται κυρίως στην απλότητα της εφαρμογής της. Η PLD είναι μια διαδικασία φυσικής εναπόθεσης ατμών, που λαμβάνει χώρα σ' ένα σύστημα υπερυψηλού κενού, το οποίο μοιράζεται μερικά κοινά χαρακτηριστικά με τη διαδικασία επιταξίας με μοριακή δέσμη (molecular beam epitaxy) και μερικά με την εναπόθεση με ιοντοβολή (sputtering). Στην PLD, που παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχ. 2.10, δέσμη παλμικού λέιζερ εστιάζεται πάνω στο στόχο, από το προς εναπόθεση υλικό. Όταν η πυκνότητα ενέργειας του λέιζερ είναι επαρκής, κάθε παλμός λέιζερ εξαχνώνει ή αποκολλά μια μικρή ποσότητα του υλικού και δημιουργεί μια στήλη πλάσματος (plasma plume). Το αποκολλημένο υλικό εκτινάσσεται από το στόχο σε μια υψηλά κατευθυνόμενη προς τα μπρος στήλη. Αυτή η στήλη της αποκόλλησης δίνει την απαραίτητη ροή υλικού για την ανάπτυξη των υμενίων. Ανάλογα με την επιλογή των προς εναπόθεση υλικών γίνεται και η επιλογή των συνθηκών (μήκος κύματος, διάρκεια παλμού, ενέργεια παλμού κλπ.). Για σύνθετα ανόργανα υλικά, η PLD αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποτελεσματική στη δημιουργία επιταξιακών υμενίων. Στην περίπτωση αυτή, οι συνθήκες αποκόλλησης επιλέγονται έτσι ώστε η στήλη αποκόλλησης να αποτελείται αρχικά από ατομικά, διατομικά και άλλα σωματίδια μικρής μάζας. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως με επιλογή υπεριώδους (UV) μήκους κύματος λέιζερ και παλμό διάρκειας νανοδευτερολέπτου (ns), ο οποίος απορροφάται από μια μικρή περιοχή του υλικού του στόχου. Η απορρόφηση του λέιζερ, από το εκτινασσόμενο υλικό, δημιουργεί πλάσμα.



Σχήμα 2.9: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας PLD.

Πολλά χαρακτηριστικά της PLD την καθιστούν ελκυστική για την ανάπτυξη υμενίων σύνθετων υλικών. Σ' αυτά συγκαταλέγονται η στοιχειομετρική μεταφορά του υλικού από το στόχο, η παραγωγή ενεργητικών σωματιδίων, η υπερθερμική αντίδραση μεταξύ των εκτινασόμενων κατιόντων και του περιβάλλοντος αερίου μέσα στο πλάσμα της εκτίναξης και η συμβατότητα με πιέσεις λειτουργίας που ποικίλλουν από το υπερυψηλό κενό (Ultra High Vacuum – UHV) μέχρι το 1 Torr. Πολυκατιοντικά υμένα μπορούν να εναποτεθούν με την PLD με χρήση απλών, στοιχειομετρικών στόχων του υλικού που μας ενδιαφέρει ή πολλαπλούς στόχους για κάθε συστατικό στοιχείο. Με την PLD η κατανομή του πάχους, από μια σταθερή στήλη, είναι αρκετά ανομοιογενής, λόγω της υψηλά κατευθυντικής φύσης της στήλης εκτίναξης. Η κατανομή του εναποτιθέμενου υλικού από τη στήλη εκτίναξης είναι συμμετρική σε σχέση με την επιφάνεια του στόχου και μπορεί να περιγραφεί με όρους κατανομής $\cos^n(\theta)$, όπου το n μπορεί να είναι $\sim 4 - 30$. Παρόλα αυτά, σάρωση της επιφάνειας του στόχου από τη δέσμη του λέιζερ και/ή περιστροφή του υποστρώματος μπορούν να καταλήξουν σε ομοιόμορφη κάλυψη σε σχετικά μεγάλες περιοχές.

Ένα από τα πιο σημαντικά και ενθαρρυντικά χαρακτηριστικά της PLD είναι η δυνατότητα πραγματοποίησης στοιχειομετρικής μεταφοράς του εκτινασόμενου υλικού από πολυκατιοντικούς στόχους για πολλά υλικά. Αυτό οφείλεται στην εκτός ισορροπίας φύση της διαδικασίας, λόγω απορρόφησης μεγάλης πυκνότητας ενέργειας λέιζερ από πολύ μικρό όγκο του υλικού. Για χαμηλές ροές ενέργειας του λέιζερ και/ή χαμηλής απορρόφησης στο μήκος κύματος του λέιζερ, ο παλμός απλά θα θέρμαινε το στόχο, με την εκτινασόμενη ροή υλικού να οφείλεται σε θερμική εξάχνωση των σωματιδίων του στόχου. Σ' αυτήν την περίπτωση, η εξαχνούμενη ροή από πολυσύνθετους στόχους θα καθοριζόταν από τις πιέσεις των ατμών των συστατικών.

Καθώς η ροή ενέργειας του λέιζερ αυξάνει, προσεγγίζουμε ένα κατώφλι εκτίναξης, όπου η απορρόφηση της ενέργειας του λέιζερ είναι υψηλότερη απ' αυτή που χρειάζεται για εξάχνωση. Αυτό το κατώφλι εξαρτάται από το συντελεστή απορρόφησης του υλικού κι επομένως από το μήκος κύματος του λέιζερ. Σε ακόμη πιο υψηλές ροές λαμβάνει χώρα απορρόφηση από τα εκτινασσόμενα σωματίδια και ιονισμός τους, καταλήγοντας στη δημιουργία πλάσματος στην επιφάνεια του στόχου. Με κατάλληλη επιλογή μήκους κύματος και υλικού του στόχου, πυκνότητα υψηλής ενέργειας απορροφάται από μικρό όγκο του υλικού, με αποτέλεσμα εξάχνωσή του που δεν εξαρτάται από την πίεση των ατμών των συστατικών κατιόντων.

Κατά την PLD, συχνά εισάγεται στο θάλαμο ένα αέριο, που εξυπηρετεί δύο σκοπούς. Πρώτον, η δημιουργία πολυκατιοντικών υλικών σε μορφή λεπτών υμενίων απαιτεί συχνά αντιδρώντα σωματίδια (π.χ. μοριακό άζωτο για τη δημιουργία νιτριδίων) σαν συστατικό της ροής υλικού προς το υπόστρωμα. Η ποσότητα του αντιδρώντος αερίου που απαιτείται για τη δημιουργία φάσης θα εξαρτηθεί από τη θερμοδυναμική σταθερότητα της επιθυμητής φάσης. Αντίδραση των εκτινασσόμενων ειδών με το περιβάλλον αέριο, συχνά δημιουργεί μοριακά είδη στη στήλη εκτίναξης. Αυτά τα είδη διευκολύνουν τη δημιουργία πολυκατιοντικής φάσης. Επιπροσθέτως, το περιβάλλον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μείωση της κινητικής ενέργειας των εκτινασσόμενων σωματιίων. Έρευνες της χρονικής εξέλιξης της στήλης εκτίναξης, έδειξαν πως οι κινητική ενέργεια μπορεί να φτάσει την τάξη των αρκετών εκατοντάδων eV [8]. Ένα περιβάλλον αέριο μπορεί να περιορίσει αυτή την ενέργεια αρκετά πιο χαμηλά από το 1eV. Οι ατμοί που σχηματίζονται από την εξάχνωση με λέιζερ συμπιέζουν το περιβάλλον αέριο, καταλήγοντας στη δημιουργία κρουστικού κύματος. Η αντίδραση με το περιβάλλον αέριο επιβραδύνει την διεύρυνση της στήλης εκτίναξης.

Πειραματική Διάταξη

Το σύστημα PLD που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση των υμενίων στην παρούσα εργασία, αποτελείται από ένα θάλαμο υψηλού κενού, με βασική πίεση $\sim 10^{-7}$ mbar. Στη βάση του υπάρχει η θέση τοποθέτησης του υλικού του στόχου, διαμέτρου 45mm και η οποία έχει τη δυνατότητα περιστροφής και μετακίνησης κατά τον z-άξονα. Ακριβώς απέναντί της βρίσκεται η θέση τοποθέτησης του υποστρώματος, με δυνατότητα ακριβώς των ίδιων κινήσεων. Στο θάλαμο μπορούν να εισαχθούν αέρια μέσω γραμμής αερίων και των αντίστοιχων mass flow controllers. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής εξωτερικής τάσης στο υπόστρωμα (bias voltage - V_b). Το κενό στο θάλαμο δημιουργείται αρχικά από περιστροφική αντλία (μέχρι την πίεση $\sim 10^{-3}$ mbar) κι έπειτα με χρήση τουρμπο-μοριακής αντλίας (turbomolecular pump), μέχρι την βασική πίεση των $\sim 5 \times 10^{-8}$ mbar.

Η πηγή laser, που χρησιμοποιείται για την εξάχνωση, είναι μια πηγή παλμικού laser Nd:YAG της Lambda-Physik. Η διάρκεια του παλμού είναι 6 ns και η συχνότητα επανάληψης 10 Hz. Η πηγή αυτή έχει τη δυνατότητα εκπομπής τριών μηκών κύματος:

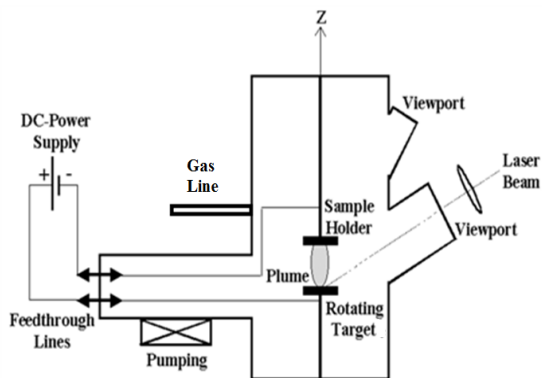
- 1^{ης} αρμονικής στα 1024nm (ερυθρό),
- 2^{ης} αρμονικής στα 532nm (πράσινο) και
- 3^{ης} αρμονικής στα 355nm (ιώδες)

Η δέσμη, σε κάθε περίπτωση, εστιάζεται με τη χρήση φακού εστιακής απόστασης $f = 50\text{cm}$ έξω από το θάλαμο και εισέρχεται σ' αυτό μέσω παραθύρου άμορφου χαλαζία (fused silica).

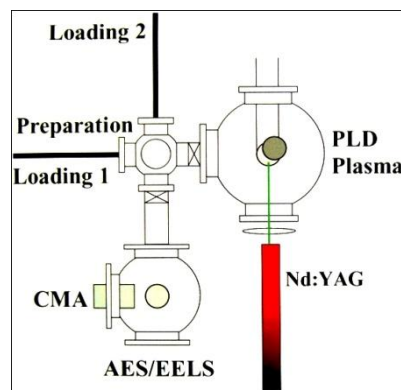
Η διάταξη φαίνεται στο Σχ. 2.10α, ενώ στο Σχ. 2.10β φαίνεται μια σχηματική αναπαράστασή της. Τέλος, στα Σχ. 2.10α & γ φαίνεται και η διάταξη χαρακτηρισμού AES, με την οποία είναι συνδεδεμένη με γραμμή υπερυψηλού κενού. Έτσι καθίσταται εφικτός ο in-situ χαρακτηρισμός των εναποτιθέμενων δειγμάτων.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 2.10: α) Η διάταξη PLD που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση των υμενίων (το προστατευτικό κάλυμμα του laser έχει αφαιρεθεί για λόγους επίδειξης). β) Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης PLD. γ) Σχηματική αναπαράσταση σύνδεση με γραμμή υπερυψηλού κενού των θαλάμων κενού ανάπτυξης (PLD) και χαρακτηρισμού (AES).

Αναφορές Κεφ. 2

- [1] Σ. Λογοθετίδης, “Φυσική των Επιφανειών”, Υπηρ. Δημ. Α.Π.Θ. (2001).
- [2] Ε. Παλούρα, “Φυσική Επιφανειών & Εφαρμογές”, Υπηρ. Δημ. Α.Π.Θ. (2002).
- [3] Σ. Λογοθετίδης, “Λεπτά Υμένια και Τεχνολογία Κενού”, Υπηρ. Δημ. Α.Π.Θ. (1999).
- [4] Σ. Λογοθετίδης, “Εισαγωγή στην Ανάπτυξη Προηγμένων Υλικών”, Υπηρ. Δημ. Α.Π.Θ. (2000).
- [5] M. Ohring, “*The Materials Science of Thin Films*”, Academic Press (1992).
- [6] D.A. Glocker, S.I Shat, “*Handbook of thin film process technology*”, Institute of Physics, Wilmington, Delaware (1995).
- [7] Inam A. et al., Appl. Phys. Lett. 53 (10), 1988.
- [8] Chen K.R., Leboeuf J.N., Wood R.F., Geohegan D.B., Donato J.M., Liu C.L., Puretzky A.A., Appl. Surf. Sci. 96-98 (1996)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Μέθοδοι χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων

3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται αναλυτικά όλες οι μέθοδοι και τεχνικές που ακολουθήσαμε για τον χαρακτηρισμό των ανεπτυγμένων δειγμάτων αυτής της ΔΔ. Ξεκινώντας από τις βασικές αρχές κάθε μεθόδου, προχωράμε στην παράθεση των επιμέρους μεθοδολογιών που χρησιμοποιήθηκαν και τέλος αναφέρονται και κάποιες λεπτομέρειες μοντέλων που χρειάστηκαν για ανάλυση των αποτελεσμάτων.

3.1 Μέθοδοι χημικού χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων

3.1.1 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονίων Auger (Auger Electron Spectroscopy – AES)

Το φαινόμενο Auger ανακαλύφθηκε το 1925 από τον Pierre Auger, ενώ εργαζόταν με ακτίνες-X, με χρήση ενός θαλάμου νέφους Wilson. Τροχιές που αντιστοιχούσαν σε εκτινασσόμενα ηλεκτρόνια παρατηρήθηκαν κατά μήκος μια δέσμης ακτίνων-X. Η φασματοσκοπία Auger (Auger Electron Spectroscopy – AES) αποτελεί στις μέρες μας μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες αναλυτικές τεχνικές για το προσδιορισμό της χημικής σύστασης στερεών επιφανειών. Τα βασικά πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι:

- η πολύ υψηλή της ευαισθησία για χημική ανάλυση περιοχών βάθους 5-20Å από την επιφάνεια,
- η γρήγορη ταχύτητα συλλογής δεδομένων,
- η ικανότητα ανίχνευσης όλων των στοιχείων πάνω από το He
- η μεγάλη ευαισθησία στην ανίχνευση ελαφρών στοιχείων (η οποία είναι πολύ σημαντική για την παρούσα εργασία, λόγω εκτεταμένης χρήσης του N) και
- η δυνατότητα υψηλής χωρικής διακριτικής ικανότητας.

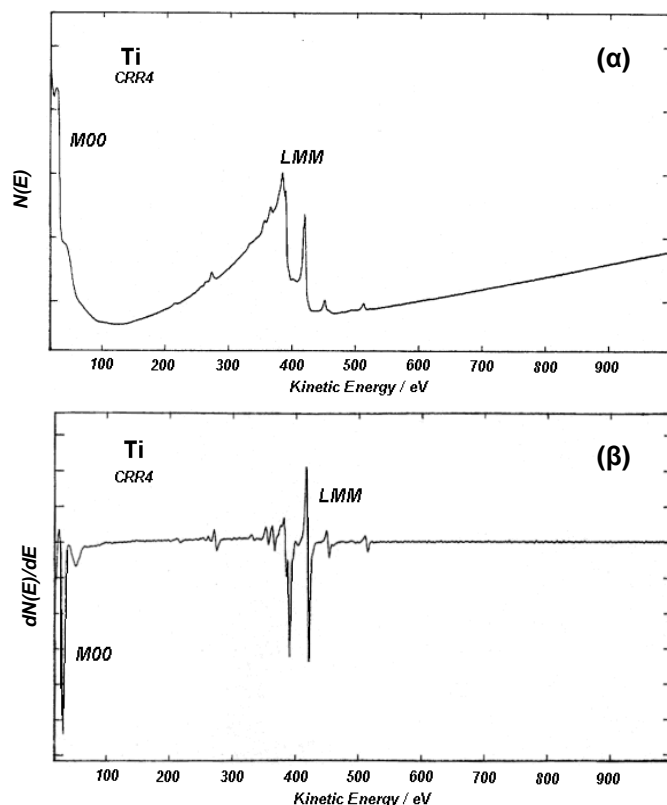
Η υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα επιτυγχάνεται λόγω του ότι το δείγμα διεγείρεται από μια δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία μπορεί να εστιαστεί σε πολύ μικρή περιοχή, με χρήση μαγνητικών φακών. Αυτό επιτεύχθηκε τη δεκαετία του '60, όταν η τεχνολογία υπερυψηλού κενού (Ultra High Vacuum – UHV) έγινε εμπορικά δυνατή.

Όταν ένα ηλεκτρόνιο διαφεύγει από μια εσωτερική στοιβάδα ενός ατόμου, η δημιουργούμενη οπή μπορεί να καλυφθεί είτε με ακτινοβολούσα (ακτίνες-X) ή με μη

ακτινοβολούσα (Auger) διαδικασία. Κατά την AES τα εσώτερα ατομικά επίπεδα ionίζονται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και σαν αποτέλεσμα έχουμε ηλεκτρόνια Auger, που ανιχνεύονται με φασματογράφο ηλεκτρονίων. Αυτά τα ηλεκτρόνια σχηματίζουν μικρές κορυφές στην συνάρτηση κατανομής της ολικής ενέργειας (Σχ. 3.1α). Τα προσπίπτοντα πάνω στην επιφάνεια ηλεκτρόνια μπορούν να σκεδαστούν είτε ελαστικά ή ανελαστικά. Για τιμή ενέργειας ίση με την αρχική ενέργεια της δέσμης, ανιχνεύεται μια οξεία κορυφή, η οποία προκαλείται από τα ηλεκτρόνια που έχουν οπισθοσκεδαστεί ελαστικά από το δείγμα. Για ένα κρυσταλλικό δείγμα, τα ηλεκτρόνια αυτά μεταφέρουν την πληροφορία της κρυσταλλικής δομής, η οποία χρησιμοποιείται από τεχνικές όπως η περίθλαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (Low-Energy Electron Diffraction - LEED) και η περίθλαση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (High-energy Electron Diffraction - HEED). Σε λίγο πιο χαμηλές ενέργειες υπάρχουν μικρότερες κορυφές, λόγω των ηλεκτρονίων που έχουν υποστεί χαρακτηριστικές απώλειες ενέργειας. Η πληροφορία που εμπεριέχεται σ' αυτή την περιοχή, χρησιμοποιείται από την τεχνική φασματοσκοπίας απωλειών ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (Low-Energy Electron Loss Spectroscopy - EELS), που θα παρουσιαστεί στη συνέχεια. Στην άλλη άκρη του φάσματος (που βρίσκεται στην πλευρά των χαμηλών ενεργειών) υπάρχει μια μεγάλη κορυφή, που αντιστοιχεί στα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Μερικές εκατοντάδες eV πιο πάνω, υπάρχει μια ασθενώς προσδιοριζόμενη ενεργειακή αιχμή. Πάνω απ' αυτό το σημείο, η κατανομή κυριαρχείται από τα αρχικά οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ενώ κάτω απ' αυτό το σημείο τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για τη μορφή της κατανομής. Το σημείο αυτό εξαρτάται από την ενέργεια της αρχικής δέσμης και μετακινείται σε υψηλότερες ενέργειες, καθώς αυξάνεται η ενέργεια της αρχικής δέσμης. Οι κορυφές που οφείλονται στα ηλεκτρόνια Auger υπερθέτονται σ' αυτή την κατανομή κι εμφανίζονται πάντα στις ίδιες ενέργειες, ανεξαρτήτως της ενέργειας των ηλεκτρονίων της πρωτογενούς δέσμης. Οι κορυφές γίνονται πιο εμφανείς με διαφορισμό του φάσματος, ο οποίος αφαιρεί τη συνεισφορά υποβάθρου (Σχ. 3.1β).

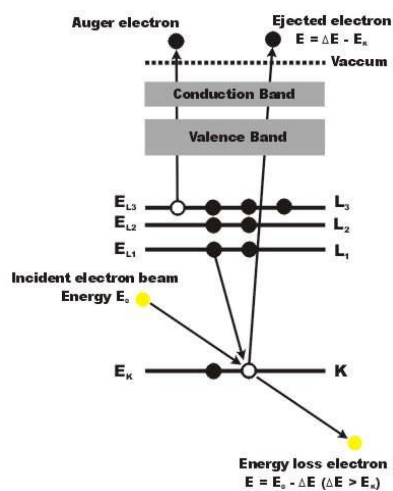
Το φαινόμενο Auger μπορεί να γίνει κατανοητό αν σκεφτούμε την διαδικασία ionισμού ενός απομονωμένου ατόμου, από βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια. Το προσπίπτον ηλεκτρόνιο με επαρκή αρχική ενέργεια E_p , ionίζει μια εσώτερη στοιβάδα, όπως η στοιβάδα K . Η οπή που δημιουργείται πληρώνεται άμεσα από κάποιο άλλο ηλεκτρόνιο της στοιβάδας L_1 . Η διαδικασία αυτή φαίνεται στο Σχ. 3.2. Η ενέργεια ($E_K - E_{L1}$) που εκλύεται από αυτή τη μετάβαση, μπορεί να μεταφερθεί σ' ένα άλλο ηλεκτρόνιο π.χ. στη στοιβάδα L_3 . Το ηλεκτρόνιο αυτό εκτοξεύεται από το άτομο σαν ηλεκτρόνιο Auger. Η ενέργεια του ηλεκτρονίου Auger δίνεται από τη σχέση:

$$E = E_K - E_{L1} - E_{L3} \quad (3.1)$$



Σχήμα 3.1: α) Τυπικό φάσμα Auger του Ti και β) η διαφορισμένη μορφή του ίδιου φάσματος.

Αυτή η διεγερση ονομάζεται σαν KL_1L_3 μετάβαση Auger. Είναι φανερό πως στο φαινόμενο Auger χρειάζονται τουλάχιστον δύο ενεργειακές καταστάσεις και τρία ηλεκτρόνια. Για το λόγο αυτό, τα άτομα του H και του He δε μπορούν να δώσουν ηλεκτρόνια Auger. Μπορούν να προκύψουν αρκετές μεταβάσεις (KL_1L_2 , LM_1M_2 κλπ.) με διάφορες πιθανότητες μετάβασης. Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων Auger είναι χαρακτηριστικές του προς μελέτη υλικού και εντελώς ανεξάρτητες από την ενέργεια της αρχικής δέσμης.



Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση φαινομένου Auger.

Απομονωμένα άτομα Li, τα οποία έχουν ένα ηλεκτρόνιο στην εξώτερη στοιβάδα, δε μπορούν να διεγείρουν ηλεκτρόνια Auger. Παρόλα αυτά, σ' ένα στερεό, τα ηλεκτρόνια σθένους μοιράζονται και μεταβάσεις Auger του τύπου KVV (K-Valance-Valance) λαμβάνουν χώρα, με τη συμμετοχή των ηλεκτρονίων σθένους του στερεού. Γενικά, η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων Auger, που προέρχονται από μια ABΓ μετάβαση, μπορεί να υπολογιστεί από τον εμπειρικό τύπο:

$$E_{AB\Gamma} = E_A(Z) - E_B(Z) - E_\Gamma(Z+\Delta) - \Phi_A \quad (3.2)$$

όπου Φ_A είναι το έργο εξόδου του μελετώμενου υλικού και Z ο ατομικός του αριθμός. Ο όρος Δ εμφανίζεται εξαιτίας της ενέργειας της τελευταίας διπλά ιονισμένης κατάστασης και είναι λίγο μεγαλύτερος από το άθροισμα των ενεργειών για τους ξεχωριστούς ιονισμούς των ίδιων επιπέδων. Μια άλλη έκφραση για τον υπολογισμό της ενέργειας της μετάβασης Auger είναι:

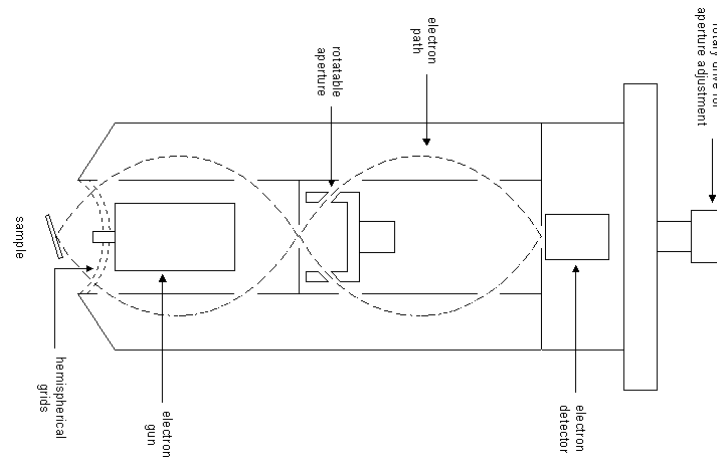
$$E_{AB\Gamma} = E_A(Z) - 1/2[E_B(Z) + E_B(Z + 1)] - 1/2[E_\Gamma(Z) + E_\Gamma(Z + 1)] - \Phi_A \quad (3.3)$$

Μια πιο λεπτομερής αντιμετώπιση των ενεργειών Auger απαιτεί τη γνώση της σύζευξης του τελικού σταδίου, που συμβαίνει μεταξύ δύο μη συμπληρωμένων κελυφών. Για ελαφριά στοιχεία, η σύζευξη είναι $L-S$, ενώ για βαριά $j-j$ και για τα στοιχεία στο ενδιάμεσο του Περιοδικού Πίνακα πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια ενδιάμεση σύζευξη. Στην περίπτωση μετάβασης Auger που συμμετέχουν ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους, η κορυφή AES είναι διαπλατυσμένη, καθώς αντί της ενέργειας της αντίστοιχης στοιβάδας (Σχ. 3.2 & 3.3) συμμετέχει η σύζευξη (convolution) της ηλεκτρονικής πυκνότητας καταστάσεων της ζώνης σθένους.

Οι πιο συνήθεις μεταβάσεις Auger στην AES περιλαμβάνουν ηλεκτρόνια σε γειτονικά τροχιακά, όπως οι οικογένειες KLL , LMM , MNN , NOO , MMM και OOO . Η πιο συχνές KLL μεταβάσεις συναντώνται στα στοιχεία με $Z = 3$ με 14, οι LMM μεταβάσεις για στοιχεία με $Z = 14$ με 40, οι MNN μεταβάσεις για στοιχεία με $Z = 40$ με 79 και οι NOO μεταβάσεις για βαρύτερα στοιχεία. Γενικά, η κορυφή Auger ταυτοποιείται από το μέγιστο της αρνητικής κορυφής στο διάγραμμα $dN(E)/E$ συναρτήσεως της E , όπου E η ενέργεια των ηλεκτρονίων.

Ο διαχωρισμός των ηλεκτρονίων διαφορετικών ενεργειών κι επομένως ο υπολογισμός του φάσματος γίνεται με τη βοήθεια του κυλινδρικού κατοπτρικού αναλυτή (Cylindrical Mirror Analyzer - CMA). Ο CMA αποτελείται από δύο ομόκεντρους και ομοαξονικούς μεταλλικούς κυλίνδρους (Σχ. 3.3). Σε κάθε κύλινδρο εφαρμόζονται διαφορετικές τάσεις, έτσι ώστε να δημιουργείται ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των κυλίνδρων. Τα ηλεκτρόνια εισέρχονται, από μια οπή, μεταξύ των κυλίνδρων. Αν έχουν υψηλή ταχύτητα, θα προσκρούσουν στον εξωτερικό κύλινδρο, ενώ αν έχουν χαμηλή ταχύτητα, θα προσκρούσουν στον εσωτερικό. Μόνο ηλεκτρόνια σε μια πολύ στενή ενεργειακή περιοχή (που αποκαλείται ενέργεια διέλευσης) μπορούν να διέλθουν μεταξύ των κυλίνδρων και να φτάσουν των ανιχνευτή. Η διακριτική ικανότητα μπορεί

να βελτιωθεί με τη χρήση στενών οπών μέσα στον αναλυτή. Οι εμπορικοί CMA βασίζονται γενικά στη χρήση σχεδιασμού «διπλού περάσματος», όπου τα ηλεκτρόνια διαγράφουν τροχιά σχήματος οκτώ (Σχ. 3.3). Αυτό το δεύτερο πέρασμα έχει σκοπό να ελαττώσει ή και να εξαλείψει εντελώς το σήμα υποβάθρου, λόγω δημιουργίας δευτερογενών ηλεκτρονίων μέσα στον αναλυτή.



Σχήμα 3.3: Σχηματικό διάγραμμα του CMA.

Ο CMA μπορεί να λειτουργήσει με δύο τρόπους: με επιβράδυνση των εισερχόμενων ηλεκτρονίων (δεν εφαρμόζεται στην AES) και χωρίς επιβράδυνση. Στον τρόπο λειτουργίας, όπου τα ηλεκτρόνια δεν επιβραδύνονται, αυτά περνούν τον αναλυτή με την αρχική τους ενέργεια και το εύρος ενεργειών σαρώνεται με αλλαγή του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ των κυλίνδρων (αλλαγή των τάσεων πάνω σ' αυτούς). Η διακριτική ικανότητα είναι περίπου 0,6% της ενέργειας των ηλεκτρονίων. Αυτός είναι ο τρόπος λειτουργίας του CMA κατά την AES, γιατί τα προέρχονται από μικρή περιοχή διέγερσης σε σχέση με την περιοχή απεικόνισης και θα σκεδαζόντουσαν από ανωμαλίες στο τελικό ηλεκτρικό πεδίο του πλέγματος, αν χρησιμοποιούσαμε τη λειτουργία επιβράδυνσής τους, με αποτέλεσμα μειωμένη μετάδοση. Για επιπλέον βελτίωση της διακριτικής ικανότητας, στον τρόπο λειτουργίας χωρίς επιβράδυνση, το μέγεθος των εσωτερικών οπών μπορεί να γίνει ακόμη μικρότερο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να ελαττώνεται το πλήθος ηλεκτρονίων που μετράμε, αλλά αυτό δεν είναι πρόβλημα στην AES.

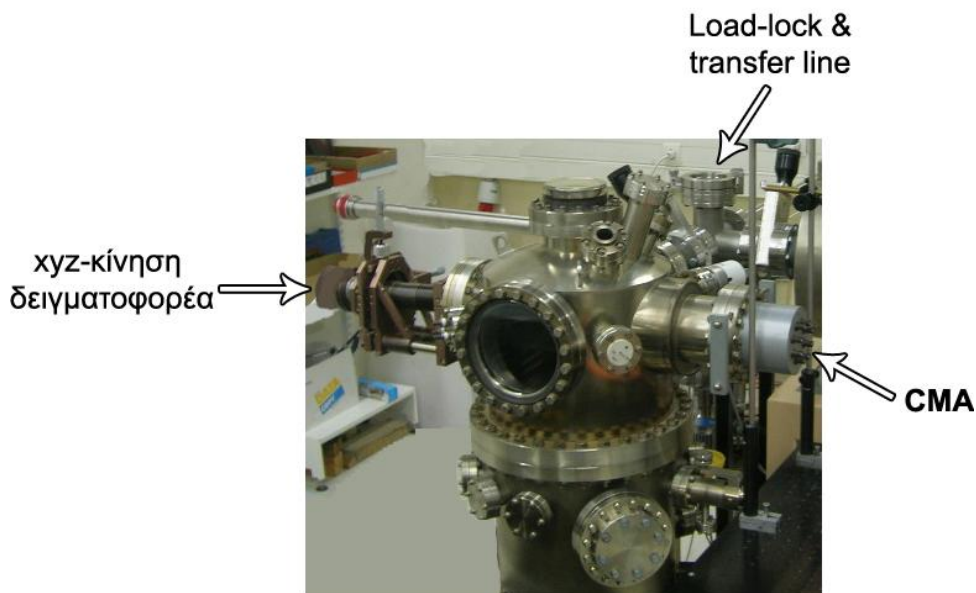
Ο σχεδιασμός του αναλυτή, σε αντίθεση με άλλους αναλυτές (όπως ο ομοκεντρικός ημισφαιρικός αναλυτής - Concentric Hemispherical Analyser, CHA), τον καθιστά ιδιαίτερα ευαίσθητο στην απόσταση μεταξύ αυτού και του δείγματος. Πρέπει να τοποθετηθεί στη σωστή εστιακή απόσταση, που τις περισσότερες φορές αυτό επιτυγχάνεται με εξωτερικό μηχανισμό αλλαγής της σχετικής θέσης δείγματος-αναλυτή. Αντιθέτως, ο CMA έχει το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης γωνίας υποδοχής, η οποία μπορεί να είναι μέχρι και 100 φορές μεγαλύτερη από του CHA. Όμως, αυτή η αύξηση επιτυγχάνεται σε βάρος της ικανότητας ανίχνευσης χαρακτηριστικών που εξαρτώνται από τη γωνία. Ο σχεδιασμός των ομόκεντρων κυλίνδρων σημαίνει επίσης

πως είναι δυνατή η τοποθέτηση e-gun μέσα στον εσωτερικό κύλινδρο (Σχ. 3.3), που χρησιμοποιείται σαν πηγή διέγερσης στην AES και την EELS.

Πειραματική Διάταξη

Για την λήψη μετρήσεων AES χρησιμοποιήθηκε η διάταξη του Σχ. 3.4. Αποτελείται από θάλαμο υπερ-υψηλού κενού με βασική πίεση $\sim 10^{-10}$ mbar, στον οποίο βρίσκεται προσαρτημένος ο CMA. Ο CMA παίζει το ρόλο του φασματογράφου των ηλεκτρονίων Auger, που εξάγονται από το προς μελέτη δείγμα. Στο κέντρο του CMA βρίσκεται και το e-gun (για τα την παραγωγή των προσπιπτόντων στο δείγμα ηλεκτρονίων). Αντιδιαμετρικά από τον CMA είναι προσαρτημένος ο δειγματοφορέας (ο οποίος έχει τη δυνατότητα κίνησης σε όλες τις διευθύνσεις, με μεγαλύτερο εύρος κίνησης από και προς τον CMA). Για την επίτευξη του υπερ-υψηλού κενού χρησιμοποιείται μηχανική αντλία (για το προκαταρκτικό κενό) και ιοντική αντλία για να πέσει στην πίεση λειτουργίας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο θάλαμος AES ενώνεται με γραμμή κενού με το θάλαμο εναπόθεσης PLD (φαίνεται στο Σχ. 3.4).

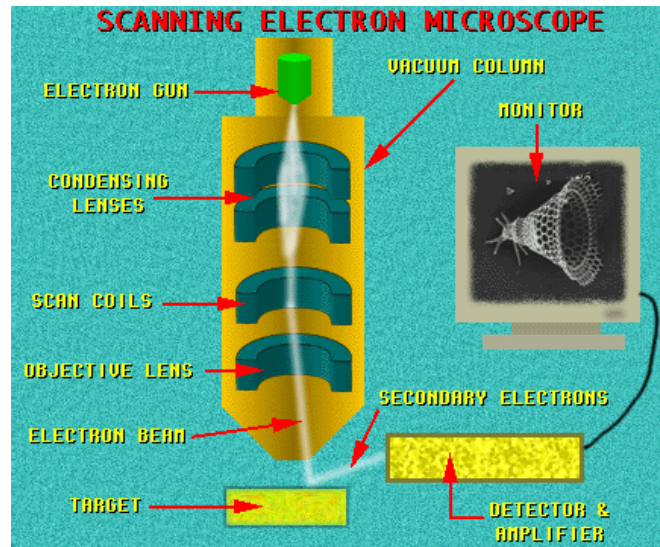
Από τον CMA, το σήμα μεταφέρεται σε Η/Υ όπου, με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού, καταγράφεται η μέτρηση του φάσματος AES. Η διάταξη μπορεί να πάρει μετρήσεις κανονικών $[N(E)/E]$ (βλ. Σχ. 3.1α) ή διαφορισμένων $[dN(E)/dE]$ φασμάτων (βλ. Σχ. 3.1β). Στην παρούσα μελέτη, όλα τα φάσματα που ελήφθησαν ήταν διαφορισμένα.



Σχήμα 3.4: Διάταξη AES. Στο σχήμα έχουν σημειωθεί τα σημαντικότερα μέρη καθώς και η γραμμή μεταφοράς σε κενό, για τη λήψη in-situ μετρήσεων.

3.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) και φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (Energy Dispersive X-Rays - EDX)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με άτομα στην επιφάνεια ενός στερεού, συνήθως σε περιβάλλον κενού (Σχ. 3.5). Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με δυναμικά από 5 έως και μερικές δεκάδες keV και η δέσμη τους σαρώνει την επιφάνεια του υπό εξέταση δοκιμίου μέσω συστημάτων ηλεκτροστατικής εκτροπής. Οι πληροφορίες για το δείγμα λαμβάνονται ανιχνεύοντας ηλεκτρόνια ή ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες που εκπέμπονται δευτερογενώς από την επιφάνειά του. Τα ηλεκτρονικά ή φωτονικά αυτά σήματα συλλέγονται και οδηγούνται σε οθόνη καθοδικού σωλήνα μετά από κατάλληλη ενίσχυση. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία λειτουργεί με διαφορετική μεθοδολογία, ανάλογα με τον τύπο του δευτερογενούς σήματος που χρησιμοποιεί στην απεικόνιση πληροφοριών.



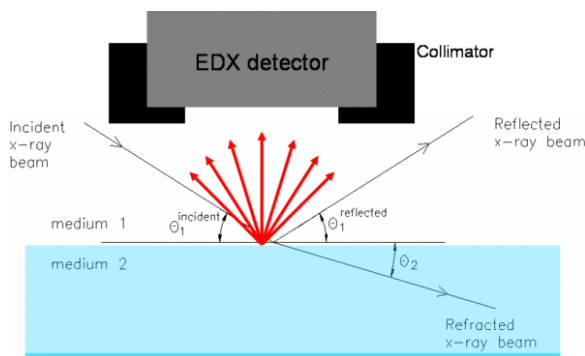
Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης SEM.

Η τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σε τύπο «εκπομπής» βασίζεται στις πληροφορίες που λαμβάνονται από δευτερογενή ηλεκτρόνια, η ενέργεια των οποίων δεν ξεπερνά τα 300 eV. Η ροή των δευτερογενών ηλεκτρονίων εξαρτάται από την φύση της «εκπέμπουσας» επιφάνειας του υλικού, αλλά είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στη γωνία πρόσπτωσης της πρωτογενούς δέσμης. Για τον λόγο αυτό, η εικόνα που αναπαράγεται στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα με την σάρωση της επιφάνειας του δείγματος δίνει με εξαιρετική ακρίβεια και λεπτομέρεια το ανάγλυφο της υπό μελέτη επιφάνειας. Άλλωστε η εκπομπή και απεικόνιση συγχρονίζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να υπάρχει ακριβής (ένα προς ένα) αντιστοιχία μεταξύ των πληροφοριών που συλλέγονται από ένα σημείο του δείγματος και την φωτεινότητα ενός αντίστοιχου τμήματος της οθόνης. Με την SEM σε τύπο εκπομπής μπορεί να μελετηθεί ένα επιφανειακό στρώμα βάθους περίπου 50 Å. Το βάθος πεδίου αυξάνεται όσο πιο στενή είναι η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Η SEM (σε τύπο εκπομπής) δεν είναι καταστροφική για το δείγμα και δεν απαιτεί ιδιαίτερη προετοιμασία του, όπως π.χ. η ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης

δέσμης (Transmission Electron Microscopy - TEM), όπου το δείγμα πρέπει να έχει πολύ μικρό πάχος.

Η τεχνική SEM χρησιμοποιείται για τοπογραφικές μελέτες επιφανειών στο σύνολο σχεδόν των στερεών (μέταλλα, ημιαγωγοί, μονωτές, πολυμερή, βιολογικά υλικά κ.α.) με την προϋπόθεση ότι αυτά είναι σταθερά στο περιβάλλον κενού της μέτρησης και η επιφάνεια τους δεν τροποποιείται φυσικοχημικά από τη δέσμη ηλεκτρονίων. Είναι ένα ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη της μορφολογίας λεπτών υμενίων, την αναγνώριση των επιφανειακών γεωμετρικών και φυσικοχημικών ατελειών τους και για την εξαγωγή με τον τρόπο αυτό συμπερασμάτων για την καταλληλότητα των συνθηκών παρασκευής ή των επιφανειακών κατεργασιών που ενδεχομένως εφαρμόζονται. Η επιφανειακή ανάλυση που επιτυγχάνεται σε αναλύσεις ρουτίνας SEM μπορεί να φθάσει τα 250 Å (25 nm).

3.1.2.1 Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (Energy Dispersive X-Rays - EDX)



Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης EDX.

Κατά τον βομβαρδισμό μιας στερεάς επιφάνειας με ηλεκτρόνια, η ανελαστική διασπορά των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων στις επιφανειακές ατομικές στιβάδες προκαλεί μεταπτώσεις ατομικών ηλεκτρονίων, οι οποίες παράγουν φαινόμενα φθορισμού ακτίνων-X χαρακτηριστικών της (επιφανειακής) στοιχειακής σύστασης του στερεού (βλ. Σχ.

3.6). Το μήκος κύματος της δευτερογενούς ακτινοβολίας φθορισμού που αντιστοιχεί σε μια ενεργειακά ισχυρή ηλεκτρονική μετάπτωση είναι χαρακτηριστικό ενός διακεκριμένου χημικού στοιχείου [σύμφωνα με τον νόμο του Moseley: $\lambda=1/(Z-\sigma)$, όπου Z ο ατομικός αριθμός του στοιχείου και σ σταθερά].

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι συνήθως εξοπλισμένο με διάταξη μικρο-ανάλυσης ακτίνων-X. Το φασματόμετρο επιλογής μηκών κύματος της εκπεμπόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας αποτελείται από έναν ανιχνευτή (τύπου διόδου ημιαγωγού) που λαμβάνει το αρχικό σήμα και κατόπιν επεξεργασίας το διαβιβάζει σ' έναν πολυκαναλικό αναλυτή, ο οποίος ταξινομεί τα διαφορετικού μήκους κύματα ανάλογα με την ένταση τους. Η αριθμητική επεξεργασία των πειραματικών αυτών δεδομένων αναφορικά με δεδομένα από πρότυπα δείγματα, που περιέχονται στη βάση

δεδομένων της διάταξης, επιτρέπει την ποσοτική ταυτοποίηση του δείγματος, δηλαδή τον καθορισμό των ποσοστιαίων αναλογιών των χημικών στοιχείων στο δείγμα. Πρόκειται για μια τεχνική προσδιορισμού της επιφανειακής σύστασης στερεών. Οι μετρήσεις είναι ιδιαίτερα αξιόπιστες όταν η επιφάνεια του δείγματος είναι παρεμφερούς μορφολογίας με το αντίστοιχο πρότυπο δείγμα και όσο το δυνατόν λεία. Πάντως, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η αβεβαιότητα στον προσδιορισμό της σύστασης ενός μίγματος ή μιας ένωσης δεν είναι μεγαλύτερη του 3% (σχετικό σφάλμα $\pm 3\%$).

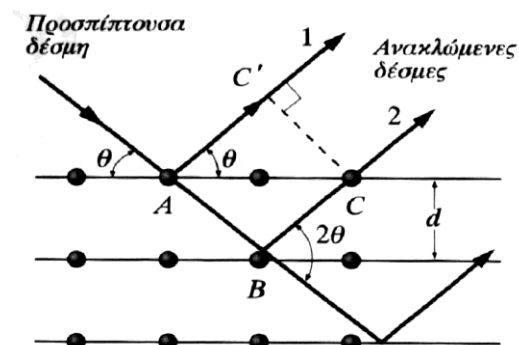
Πειραματική Διάταξη

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM5600V, εφοδιασμένο μ' ένα φασματοσκόπιο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X της OXFORD Instruments.

3.2 Μέθοδοι δομικού χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων

3.2.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-Ray Diffraction - XRD)

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X συνίστανται στην πρόσπτωση δέσμης ακτίνων-X επάνω σε κατάλληλα προετοιμασμένο δείγμα και μέτρηση των γωνιών στις οποίες ένα συγκεκριμένο, χαρακτηριστικό μήκος κύματος ακτίνων-X, λ , περιθλάται (Σχ. 3.7). Η γωνία περίθλασης θ , συνδέεται με την ισαπόσταση d των δικτυωτών επιπέδων που περιθλούν με το νόμο του Bragg [1-3]:



Σχήμα 3.7: Περίθλαση ακτίνων-X

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.4)$$

όπου n η τάξη ανάκλασης.

Κάθε υλικό, άμορφο ή κρυσταλλικό, είτε σε καθαρή χημική κατάσταση είτε σαν συστατικό σε μείγμα χημικών ενώσεων, παράγει με περίθλαση ακτίνων-X ένα διάγραμμα $I-2\theta$ (όπου I η ένταση της ανακλώμενης δέσμης και θ η γωνία Bragg στην οποία έχουμε μέγιστη ανάκλαση), που ονομάζεται διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X ή ακτινογράφημα (X-Rays Diffraction Pattern-XRDP). Το ακτινογράφημα αυτό χαρακτηρίζει μονοσήμαντα το υλικό επειδή η μορφή του καθορίζεται από ένα ικανό

αριθμό παραμέτρων. Οι γωνίες 2θ των ανακλάσεων καθορίζονται από το σχήμα και το μέγεθος της κυψελίδας, δηλ. το κρυσταλλικό σύστημα και τις σταθερές της κυψελίδας, ενώ οι εντάσεις τους από τη σκεδαστική ικανότητα των ατόμων και τη θέση τους στην κυψελίδα. Κατά συνέπεια δεν είναι δυνατόν δύο διαφορετικά υλικά να έχουν ταυτόσημα ακτινογραφήματα.

Είναι προφανές ότι η μοναδική αυτή αντιστοιχία υλικού-ακτινογραφήματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση αγνώστου υλικού συγκρίνοντας το ακτινογράφημά του με τα ακτινογραφήματα ενός αρχείου γνωστών κρυσταλλικών σωμάτων. Το αρχείο PDF (Powder Data File) είναι μια συλλογή ακτινογραφημάτων μονοφασικών κρυσταλλικών ουσιών σε μορφή πινάκων που περιλαμβάνουν τις ισαποστάσεις d των πλεγματικών επιπέδων της ουσίας που δίνουν ανακλάσεις και τις σχετικές εντάσεις των ανακλάσεων αυτών, οι οποίες εκφράζονται σαν ποσοστά % της ισχυρότερης ανάκλασης. Σε περίπτωση που είναι γνωστή η κυψελίδα της κρυσταλλικής ουσίας δίνονται και οι δείκτες Miller των ανακλάσεων. Επιπλέον δίνονται και διάφορα άλλα κρυσταλλογραφικά, φυσικά και χημικά δεδομένα της ουσίας..

Η ποιοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-Χ πλεονεκτεί ως προς τις κλασικές χημικές μεθόδους ανάλυσης επειδή είναι ταχεία και μη καταστροφική μέθοδος και επιπλέον μπορεί να δώσει πληροφορίες όχι μόνο για τη σύσταση αλλά και για την κρυσταλλική κατάσταση του υλικού. Μειονέκτημα της μεθόδου μπορεί να θεωρηθεί το γεγονός ότι εφαρμόζεται μόνο σε κρυσταλλικά (και όχι σε άμορφα σώματα). Ουσιαστικά τρεις τύποι πληροφορίας μπορούν να εξαχθούν από ένα ακτινογράφημα:

- α. Η γωνιακή θέση των γραμμών περίθλασης (εξαρτώμενη από τη γεωμετρία και το περιεχόμενο της μοναδιαίας κυψελίδας)
- β. Οι εντάσεις των γραμμών περίθλασης (που εξαρτώνται κυρίως από το είδος των ατόμων, τη διευθέτησή τους και τον προσανατολισμό των σωματιδίων)
- γ. Το σχήμα των γραμμών περίθλασης (που εξαρτάται από την απόκλιση του οργάνου, το μέγεθος των σωματιδίων και τις τοπικές παραμορφώσεις λόγω τάσεων).

Υπολογισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών

Όπως είδαμε παραπάνω, αν τα επίπεδα ενός κρυσταλλικού υλικού δεν ικανοποιούν ακριβώς τις συνθήκες Bragg, η συμβολή είναι καταστροφική, με αποτέλεσμα μηδενισμό του σήματος. Στην περίπτωση μικρών κρυστάλλων, όπως σωματίδια νανοκλίμακας ή μικροί κόκκοι, αντί να έχουμε καταστροφική συμβολή στις γωνίες που δεν ικανοποιούν τις συνθήκες Bragg, έχουμε απλά εξασθένησή του όσο απομακρυνόμαστε από αυτές τις γωνίες. Αυτό οδηγεί σε διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης, με τρόπο που δεν ακολουθεί το νόμο του Bragg. Η διαπλάτυνση αυτή αντιμετωπίζεται με τη φόρμουλα του Scherrer. Αυτή συσχετίζει το μέγεθος D των

κρυσταλλιτών με την διαπλάτυνση B της κορυφής, τη γωνία θ της περίθλασης και το μήκος κύματος λ των ακτίνων- X ως εξής:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.5)$$

Συνήθως, το εύρος των κορυφών περίθλασης μετράται σε όρους γωνιακής διαπλάτυνσης στο μισό του ύψους της κορυφής (FWHM), αλλά το μέγεθος αυτό πρέπει να διορθωθεί λόγω των συνεισφορών από την οργανολογία. Για πρακτικούς λόγους, η εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών από την κορυφή περίθλασης ακτίνων- X είναι ευκολότερη όταν χρησιμοποιούμε μεγάλες γωνίες περίθλασης, που αντιστοιχούν σε υψηλά (h,k,l) επίπεδα και όταν χρησιμοποιούνται μεγάλα μήκη κύματος.

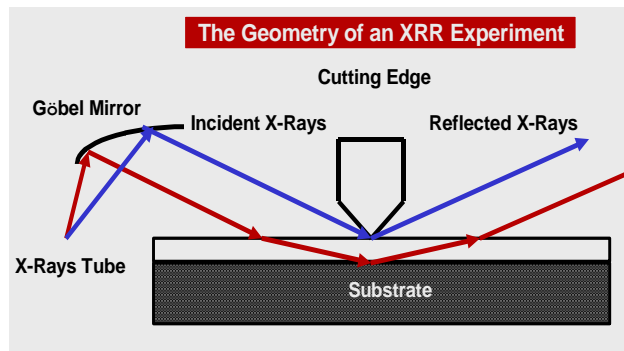
Βέβαια, κατά τον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών, χρησιμοποιώντας τη φόρμουλα του Scherrer, πρέπει να είμαστε ιδιαίτερος προσεκτικοί γιατί υπόκειται σε κάποιους περιορισμούς. Αυτοί επηρεάζουν αρκετά το σωστό υπολογισμό. Έτσι λοιπόν, η φόρμουλα μπορεί να εφαρμοστεί σε υλικά που δεν υπόκεινται σε εσωτερικές τάσεις, γιατί αυτές αλλάζουν κατά πολύ τα αποτελέσματα. Προκαλούν επιπλέον διαπλάτυνση, με αποτέλεσμα υποεκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Επίσης δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε κρυσταλλίτες, το μέγεθος των οποίων υπερβαίνει τα 100nm.

Γενικά, η φόρμουλα του Scherrer εμφανίζει μεγάλα σφάλματα, της τάξης του 30% και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ως εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών κι όχι ως μέθοδος ακριβούς υπολογισμού του.

Πειραματική Διάταξη

Στην παρούσα εργασία ελήφθησαν ακτινογραφήματα XRD σε γεωμετρία Bragg-Brentano (θ - 2θ σκόνης) με μια διάταξη BRUKER D8 και μια RIGAKU. Επίσης ελήφθησαν ακτινογραφήματα XRD σε γεωμετρία ασύμμετρης περίθλασης επιφανειακής πρόσπτωσης (Grazing Incidence XRD – GIXRD), που είναι πιο κατάλληλη για την μελέτη λεπτών υμενίων, με μια διάταξη SIEMENS/BRUKER D5000, εφοδιασμένη με οπτικά παράλληλης δέσμης (parallel beam optics).

3.2.2 Ανακλαστικότητα ακτίνων-X (X-Ray Reflectivity - XRR)



Σχήμα 3.8: Η γεωμετρία ενός πειράματος XRR.

Η Ανακλαστικότητα Ακτίνων-X είναι μία μη καταστροφική τεχνική για την μελέτη της δομής λεπτών υμενίων που βασίζεται στην ολική εξωτερική ανάκλαση των ακτίνων-X. Η γεωμετρία ενός πειράματος XRR παρουσιάζεται στο Σχ. 3.8. Τα κυριότερα πλεονεκτήματά της έναντι άλλων τεχνικών μελέτης της δομής των

υλικών είναι η πολύ μεγάλη ακρίβεια της, καθώς και το γεγονός ότι σε γωνίες σάρωσης κοντά στην κρίσιμη γωνία ολικής ανάκλασης η διεισδυτικότητα των ακτίνων-X είναι μικρή, επομένως είναι δυνατή η μελέτη της επιφάνειας του υλικού, ενώ σε μεγαλύτερες γωνίες σάρωσης η διεισδυτικότητα είναι μεγάλη, επομένως είναι δυνατή η μελέτη διεπιφανειών και ενδοστρωμάτων στο εσωτερικό του υλικού. Η ανάλυση μιας καμπύλης XRR δίνει ποσοτικά και με μεγάλη ακρίβεια την πυκνότητα (με σφάλμα μικρότερο του 5%), το πάχος και την επιφανειακή τραχύτητα των υμενίων με ακρίβεια μέχρι και 1\AA μέσω της εξάρτησης του δείκτη διάθλασης από τη γωνία πρόσπτωσης[4], όπως θα συζητηθεί αναλυτικότερα στη συνέχεια.

Υπολογισμός πυκνότητας

Παράλληλη δέσμη ακτίνων X που προσπίπτει εφαπτομενικά στην επιφάνεια λεπτού υμενίου υφίσταται ολική ανάκλαση για γωνίες πρόσπτωσης κοντά στις 90° ($90^\circ - \theta_c^\circ$). Η κρίσιμη γωνία θ_c εξαρτάται από την πυκνότητα του υμενίου, μέσω της σχέσης της με τον δείκτη διάθλασης. Ο δείκτης διάθλασης χαρακτηρίζει την αλληλεπίδραση του υλικού με την προσπίπτουσα σε αυτό ακτινοβολία και μεταβάλλεται με την συχνότητα της ακτινοβολίας. Το πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης, n , ($\tilde{n} = n + ik$) συνδέεται με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, ϵ_1 , (η απορρόφηση της ακτινοβολίας θεωρείται αμελητέα) με την σχέση :

$$\epsilon_1 = n^2 \quad (3.6)$$

Επειδή η ενέργεια των ακτίνων-X είναι πολύ μεγαλύτερη από τη συχνότητα πλάσματος, ω_p , οποιουδήποτε υλικού ($\omega \gg \omega_p$), η διηλεκτρική συνάρτηση στην περιοχή των ακτίνων X για όλα τα υλικά δίνεται από τη σχέση

$$\tilde{\epsilon} = 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m\omega^2} + i \frac{4\pi Ne^2}{m\omega^3} \sum_{j=0}^k f_j \gamma_j \quad (3.7)$$

όπου ω είναι η ενέργεια των φωτονίων, N η πυκνότητα των ηλεκτρονίων του υλικού, ω_j και γ_j η ενεργειακή θέση και η διαπλάτυση της $j^{\text{ης}}$ από τις k ηλεκτρονικές μεταβάσεις (με $\omega_0=0$ για τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, όταν υπάρχουν), και f_j το κλάσμα των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην $j^{\text{η}}$ μετάβαση κι ακολουθούν τον αθροιστικό κανόνα $\sum_{j=0}^k f_j = 1$ και e και m είναι το φορτίο και η μάζα του ηλεκτρονίου, αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τη σχέση μεταξύ του δείκτη διάθλασης n και του συντελεστή απορρόφησης k με τη διηλεκτρική συνάρτηση: $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ και $\epsilon_2 = 2nk$, τότε ο δείκτης διάθλασης στην φασματική περιοχή των ακτίνων-X είναι:

$$n = 1 - \frac{2\pi Ne^2}{m\omega^2} \quad (3.8)$$

Από τον ορισμό της κρίσιμης γωνίας και με δεδομένο ότι ο δείκτης διάθλασης του αέρα είναι ίσος με τη μονάδα προκύπτει :

$$\sin \theta_c = n \quad (3.9)$$

επειδή όπως έχει ήδη ειπωθεί η κρίσιμη γωνία ολικής ανάκλασης είναι πολύ κοντά στις 90° το ημίτονο της προσεγγίζεται από τους δύο πρώτους όρους της αντίστοιχης σειράς Taylor :

$$\sin \theta_c = 1 - \frac{\theta_c^2}{2} = n \quad (3.10)$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις και γνωρίζοντας πως $N = N_0 \left(\frac{Z\rho}{A} \right)$, η πυκνότητα ρ του υλικού προκύπτει:

$$\rho = \theta_c^2 \frac{2A\pi mc^2}{Ze\lambda^2} \quad (3.11)$$

όπου Z ο ατομικός αριθμός και A ο μαζικός αριθμός του υλικού.

Επομένως εάν είναι γνωστή η στοιχειομετρία μετρώντας με την τεχνική XRR την κρίσιμη γωνία ολικής ανάκλασης μπορεί να υπολογιστεί με μεγάλη ακρίβεια η πυκνότητα του υλικού.

Υπολογισμός πάχους

Ο υπολογισμός του πάχους του υμενίου γίνεται μέσω της τροποποίησης του νόμου του Bragg. Εάν n ο δείκτης διάθλασης του υμενίου και με δεδομένο ότι ο δείκτης διάθλασης του αέρα είναι μονάδα, από το νόμο του Snell έχουμε :

$$\sin\theta_0 = n \sin\theta_1 \quad (3.12)$$

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg ισχύει :

$$m\lambda = 2d \cos\theta_1 \quad (3.13)$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει :

$$2d \cdot \sin\theta_0 = \frac{m\lambda}{1 - \left(\frac{4nd^2}{m^2\lambda^2}\right)} \quad (3.14)$$

Ο διορθωτικός όρος $\frac{1}{1 - \left(\frac{4nd^2}{m^2\lambda^2}\right)}$ στο νόμο του Bragg είναι αυτός που

χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του πάχους d (Å). Οι κροσσοί συμβολής των δεσμών που προκύπτουν από την ανάκλαση στην επιφάνεια του υμενίου και την διεπιφάνεια υμενίου-υποστρώματος διαμορφώνουν την καμπύλη ανακλαστικότητας και τα μέγιστα που προκύπτουν υπακούουν στον τροποποιημένο νόμο του Bragg. Η παραπάνω σχέση επιτρέπει τον προσδιορισμό του πάχους του υμενίου, με την τεχνική XRR, με ακρίβεια 1Å.

Υπολογισμός επιφανειακής τραχύτητας

Η όλη παραπάνω ανάλυση αφορά υλικά με τέλειες επιφάνειες και διεπιφάνειες. Όταν όμως η ακτινοβολία προσπίπτει σε τραχεία επιφάνεια η ανιχνευόμενη κατοπτρική ανακλαστικότητα μειώνεται εξαιτίας των μικροανωμαλιών της επιφάνειας ή της μη επιπεδότητας αυτής. Λόγω των μικροανωμαλιών στην επιφάνεια, υπάρχουν διάφορα επίπεδα πρόσπτωσης που δεν ταυτίζονται με το μακροσκοπικό επίπεδο πρόσπτωσης και εμφανίζονται ανακλώμενες δέσμες σε διάφορες διευθύνσεις, διαφορετικής της ανιχνευόμενης κατοπτρικής ανάκλασης.

Η εξάρτηση της ανακλαστικότητας από την κατά μέσο όρο επιφανειακή τραχύτητα, σ , και τη γωνία πρόσπτωσης, θ , προσομοιώνεται από τον εκθετικό όρο Debye-Waller [83]:

$$R_{nonideal} = R_{ideal} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{4\pi\sigma \cos\theta}{\lambda} \right)^2} \quad (3.15)$$

όπου $R_{nonideal}$ η ανακλαστικότητα του πραγματικού υλικού και R_{ideal} η ανακλαστικότητα που θα είχε το υλικό αν είχε τέλεια επιφάνεια και λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας X.

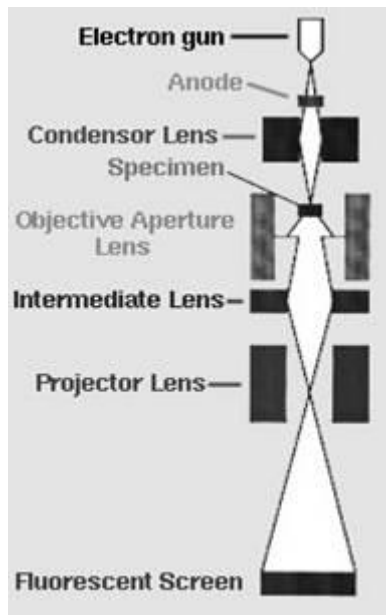
Πειραματική Διάταξη

Οι μετρήσεις XRR έγιναν σε δύο διατάξεις ακτίνων-X (SIEMENS/BRUKER D5000 και SEIFERT 3003) εφοδιασμένες με ειδικούς δειγματοφορείς ανακλαστικότητας και οπτικά παράλληλης δέσμης.

3.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscopy – TEM)

Κατά την ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (Σχ. 3.9), η εικόνα σχηματίζεται από ηλεκτρόνια που έχουν επιταχυνθεί, προσπέσει και διέλθει από το προς μελέτη δείγμα. Στην TEM, τα ηλεκτρόνια παράγονται από e-gun και στη συνέχεια επιταχύνονται από υψηλό δυναμικό (100 KeV – 1 MeV) και με τη βοήθεια των ειδικών ηλεκτρομαγνητικών φακών εστιάζονται πάνω στο δείγμα, το οποίο πρέπει να έχει λεπτυνθεί επαρκώς (<200 nm). Στη συνέχεια προσπίπτουν πάνω σ' αυτό και το διαπερνούν καθ' όλο το πάχος του. Κατά τη διαδικασία αυτή τα ηλεκτρόνια μπορούν να εκτραπούν ή όχι. Τα μεγάλα πλεονεκτήματα της TEM είναι πως προσφέρει πολύ υψηλή μεγέθυνση (50 με 10^6) και η ικανότητά της να δώσει παράλληλα κανονική εικόνα και εικόνα περίθλασης από ένα δείγμα.

Οι διαδικασίες σκέδασης, που υφίστανται τα ηλεκτρόνια κατά τη διέλευσή τους από το δείγμα, καθορίζουν την πληροφορία που θα αποκτηθεί. Κατά την ελαστική σκέδαση δεν έχουμε απώλεια ενέργειας με αποτέλεσμα υψηλή ένταση στις εικόνες περίθλασης. Κατά την ανελαστική σκέδαση των αρχικών ηλεκτρονίων της δέσμης με τα ηλεκτρόνια του υλικού στην ανομοιογενείς περιοχές, όπως όρια κόκκων, εξαρμώσεις, σωματίδια άλλης φάσης, ατέλειες, μεταβολές πυκνότητας κλπ., έχουμε σύνθετα φαινόμενα απορρόφησης και σκέδασης, που έχουν σαν αποτέλεσμα μια χωρική μεταβολή στην ένταση της δέσμης των διερχόμενων ηλεκτρονίων. Στη TEM είναι δυνατή η αλλαγή μεταξύ λήψης εικόνας ειδώλου με εικόνας περίθλασης με απλή αλλαγή της εστίασης του ενδιάμεσου φακού.



Σχήμα 3.9: Σχηματικά αναπαράσταση διάταξης TEM.

Ένας περιορισμός της συμβατικής TEM είναι η αδυναμία πραγματικής απεικόνισης σε ατομικό επίπεδο. Η πληροφορία από την σκέδαση των ηλεκτρονίων προέρχεται από έναν τρισδιάστατο χώρο, αλλά προβάλλεται δισδιάστατα στον ανιχνευτή. Για το λόγο αυτό, η πληροφορία για τη δομή, κατά τη διεύθυνση διάδοσης των ηλεκτρονίων προέρχεται από υπέρθεση στο επίπεδο της εικόνας. Παρόλα αυτά, το δυσκολότερο μέρος της τεχνικής TEM είναι η προετοιμασία του δείγματος.

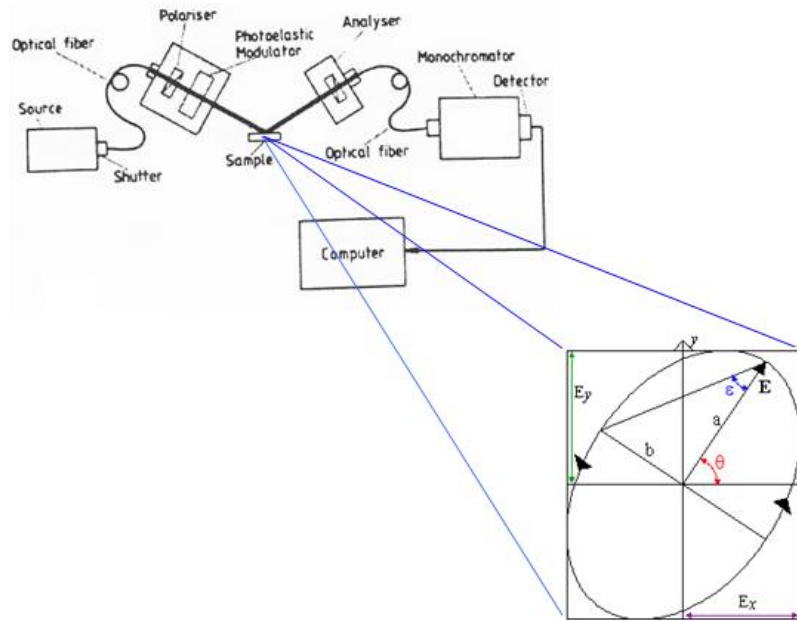
Στα πλαίσια αυτής της διατριβής, η TEM χρησιμοποιήθηκε καθαρά σαν εργαλείο δομικού χαρακτηρισμού των υμενίων και λήψης εικόνων υψηλής διακριτικής ικανότητας (High Resolution Transmission Electron Microscopy - HRTEM).

3.3 Μέθοδοι οπτικού χαρακτηρισμού υμενίων

3.3.1 Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία (Spectroscopic Ellipsometry - SE)

3.3.1.1 Γενικά

Η τεχνική της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας χρησιμοποιείται για τον in-situ ή ex-situ οπτικό χαρακτηρισμό και μελέτη των διαδικασιών ανάπτυξης λεπτών υμενίων, όπως τον τύπο ανάπτυξης, ρυθμό εναπόθεσης, σύνθεση και στοιχειομετρία υμενίου κ.α.. Η αρχή της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας βασίζεται στην αλλαγή της κατάστασης πόλωσης μιας πολωμένης δέσμης φωτός, όταν αυτή προσπίπτει στην επιφάνεια ενός υλικού υπό γωνία θ και ανακλάται (Σχ. 3.10).



Σχήμα 3.10: Αρχή φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας.

Η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, όπου ε_1 το πραγματικό και ε_2 το φανταστικό μέρος, είναι η ποσότητα που σχετίζεται άμεσα με τις ιδιότητες του υλικού και συνδέεται με τον δείκτη διάθλασης $n(\omega)$ με τη σχέση:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \equiv n^2(\omega) = (n + i\kappa)^2 \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \\ \varepsilon_2 = 2n\kappa \end{cases} \quad (3.16)$$

όπου n το πραγματικό και κ το φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης. Ο συντελεστής απορρόφησης $\alpha = 2\omega\kappa/c = 4\pi\kappa/\lambda$ προσδιορίζει το βάθος διείσδυσης ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος που διέρχεται από ένα απορροφητικό υλικό, όπου λ το μήκος κύματος στο κενό. Η αλληλεπίδραση του κύματος με το υλικό αποδίδεται με τους μιγαδικούς συντελεστές ανάκλασης Fresnel $\tilde{r}_p = |\tilde{r}_p|e^{i\delta_p}$ και $\tilde{r}_s = |\tilde{r}_s|e^{i\delta_s}$ στη διεπιφάνεια μεταξύ των δυο μέσων, π.χ. (0) και (1), ο λόγος των οποίων, στην περίπτωση που η φωτεινή δέσμη δεν διαπερνά το μέσο (1) λόγω του υψηλού συντελεστή απορρόφησης ή του σχεδόν άπειρου πάχους του (σύστημα δυο φάσεων, περιβάλλον - υπόστρωμα), ονομάζεται μιγαδικός λόγος ανάκλασης, χαρακτηρίζει οποιοδήποτε bulk υλικό και μετρείται άμεσα από την τεχνική της ελλειψομετρίας:

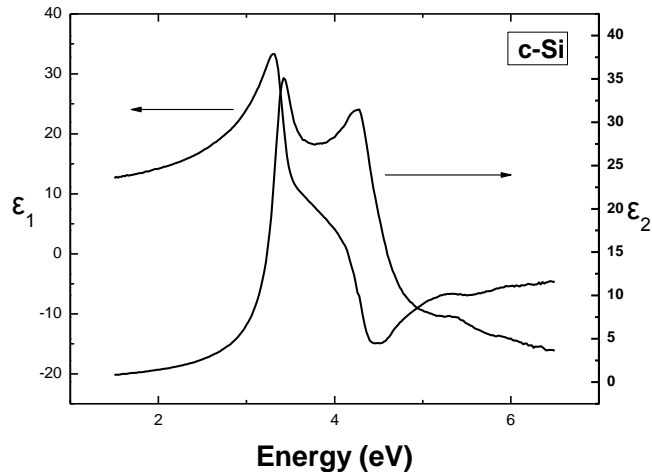
$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (3.17)$$

όπου Ψ και Δ οι ελλειψομετρικές γωνίες, οι οποίες για bulk υλικό είναι $0^\circ < \Psi < 45^\circ$ και $0^\circ < \Delta < 180^\circ$.

Στο Σχ. 3.12 δίνεται το πραγματικό ϵ_1 και το φανταστικό ϵ_2 μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon(\omega)$ του κρυσταλλικού πυριτίου (c-Si) στην ενεργειακή περιοχή 1.5 – 6.5 eV. Παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές (peaks) και γόνατα (shoulders), που

υποδηλώνουν την έντονη κρυσταλλική δομή του υλικού και οφείλονται στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μεταξύ της (γεμάτης) ζώνης σθένους και της (άδειας) ζώνης αγωγιμότητας. Το c-Si αρχίζει να απορροφά ισχυρά μετά τα 3 eV και συγκεκριμένα οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις παρατηρούνται στις θέσεις $\sim 3.37, 4.27, 4.47$ και 5.3 eV [5]. Τα χαρακτηριστικά αυτά της διηλεκτρικής συνάρτησης του κρυσταλλικού πυριτίου αλλοιώνονται με την ελάττωση της κρυσταλλικότητας του υλικού, ενώ εξαφανίζονται τελείως στο άμορφο πυρίτιο. Μάλιστα, στην τελευταία αυτή περίπτωση οι ηλεκτρονικές διαταινιακές μεταπτώσεις αντικαθίσταται με μια μέση ηλεκτρονική απορρόφηση που χαρακτηρίζεται για κάθε υλικό από μια ισχυρή απορρόφηση σε μια συγκεκριμένη ενέργεια, λόγω της παραβολικής μορφής των ζωνών των άμορφων υλικών.

Ο συντελεστής απορρόφησης α είναι πολύ μικρός (σχεδόν μηδενικός) όταν η ενέργεια των φωτονίων που προσπίπτουν είναι μικρότερη από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, ενώ αυξάνεται απότομα ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) όταν η ενέργεια γίνει μεγαλύτερη από την τιμή του χάσματος (αδιαφανές υλικό). Για να ανιχνευθεί το διερχόμενο φως, πρέπει το πάχος του υλικού να γίνει της τάξης του οπτικού βάθους διείσδυσης $d_p = 1/\alpha$, δηλαδή περίπου 1 μm ή λιγότερο αν ληφθεί υπόψη ότι οι τυπικές τιμές του α στους ημιαγωγούς, πάνω από την ακμή απορρόφησης, είναι μεταξύ 10^4 - 10^6 cm^{-1} [5]. Συνεπώς, η διηλεκτρική συνάρτηση, που μεταβάλλεται άμεσα από την ύπαρξη επιφανειακών προσμείξεων, παρέχει τα οπτικά χαρακτηριστικά όχι μόνο της επιφάνειας, αλλά και του bulk υλικού, για αυτό ονομάζεται “ψευδό-διηλεκτρική” συνάρτηση $\langle \epsilon(\omega) \rangle$.

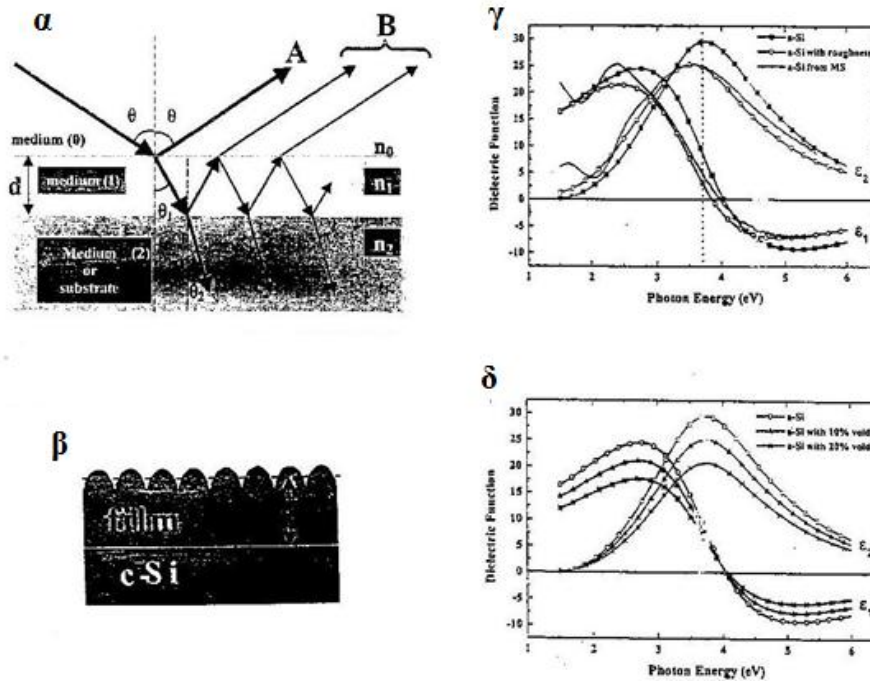


Σχήμα 3.11: Ψευδό - διηλεκτρική συνάρτηση του c-Si.

3.3.1.2 Έλλειψομετρία λεπτών υμενίων και επιφανειών

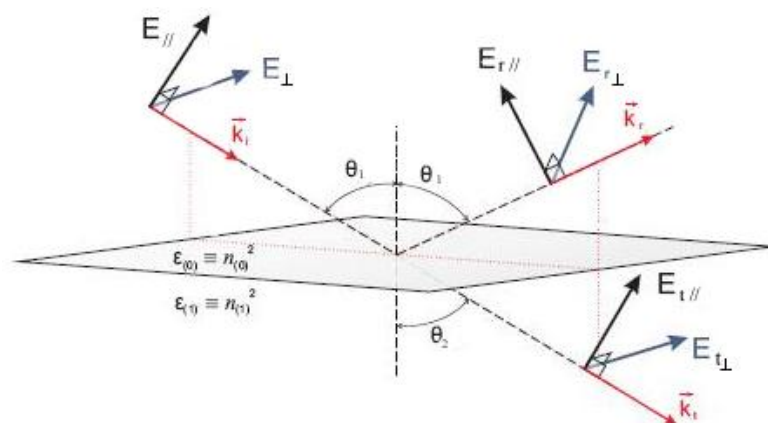
Σε ένα σύστημα δύο φάσεων (αέρας- υπόστρωμα), όπως αυτό που εξετάστηκε παραπάνω, ολόκληρη η διερχόμενη δέσμη φωτός απορροφάται χωρίς να υφίσταται ανάκλαση, καθώς το βάθος διείσδυσης είναι μικρότερο από το πάχος του υποστρώματος. Αντίθετα, στην περίπτωση συστήματος τριών φάσεων (αέρας- υμένιο- υπόστρωμα), το βάθος διείσδυσης τους φωτός είναι μεγαλύτερο από το πάχος του υμενίου, μέσο (1), με αποτέλεσμα ένα μέρος της δέσμης να ανακλάται από τη διεπιφάνεια υμενίου- υποστρώματος, να διέρχεται ξανά από το μέσο (1) και να επιστρέφει στον αέρα, μέσο (0) (Σχ. 3.13α). Για σύστημα τριών φάσεων ο μιγαδικός λόγος ανάκλασης είναι $\tilde{\rho} = \tilde{R}_p / \tilde{R}_s$, όπου \tilde{R}_p και \tilde{R}_s οι συντελεστές Fresnel συνολικής ανάκλασης, και η ψευδό- διηλεκτρική συνάρτηση $\langle \varepsilon(\omega) \rangle$ δίνει πληροφορίες τόσο για το υπόστρωμα και το υμένιο, όσο και για το πάχος του υμενίου d ($d \geq \lambda/4n_1$).

Ωστόσο, τα πραγματικά υμένια δεν είναι απόλυτα ομοιογενή, αλλά συχνά παρουσιάζουν στην επιφάνειά τους μικροσκοπικές ανωμαλίες (surface roughness), μεγέθους μικρότερου του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, που μεταβάλλουν τις ιδιότητες ανάκλασης στη διεπιφάνεια (Σχ. 3.13β). Η ύπαρξη των επιφανειακών ανωμαλιών μειώνει τη διηλεκτρική συνάρτηση, π.χ. του a-Si (Σχ. 3.13γ), και τη μετατοπίζει προς το υπέρυθρο, δηλαδή το μέγιστο της ε_2 από τα 3.8 eV παρατηρείται τώρα στα 3.5 eV. Αν το μέγεθος των ανωμαλιών είναι πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος λ , τότε η επιφάνεια μπορεί να οριστεί ως ένα σύνθετο υλικό αποτελούμενο από το υλικό του υμενίου και από μικροκενά (voids). Η διηλεκτρική συνάρτηση εξαρτάται από τη σχετική σύσταση (ποσοστά όγκου) και από το σχήμα των κατανομών των περιοχών του υλικού και των voids. Γενικά διαπιστώνεται ότι η $\langle \varepsilon \rangle$, μειώνεται ομοιόμορφα με την αύξηση του ποσοστού των μικροκενών στο υλικό, ενώ η θέση του μεγίστου της ε_2 παραμένει σταθερή (Σχ. 3.13δ).



Σχήμα 3.12: α) Σύστημα τριών φάσεων. β) Επιφανειακές ανωμαλίες. γ) Μεταβολή της διηλεκτρικής συνάρτησης με το roughness. δ) Μεταβολή της διηλεκτρικής συνάρτησης με τα voids.

3.3.2 Φασματοσκοπία οπτικής ανακλαστικότητας (Optical Reflectivity Spectroscopy - ORS)



Σχήμα 3.13: Διάθλαση και ανάκλαση πλάγιας πρόσπτωσης ηλεκτρομαγνητικού κύματος.

Όταν σε ένα υμένιο προσπίπτει ακτινοβολία (Σχ. 3.14), οι ανακλώμενες και οι διερχόμενες συνιστώσες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας περιγράφονται από τις εξισώσεις Fresnel:

$$r_{//} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \quad (3.18)$$

$$t_{//} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \quad (3.19)$$

και

$$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} = -\frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (3.20)$$

$$t_{\perp} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} = \frac{2 \sin \theta_2 \cos \theta_1}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (3.21)$$

Η ανακλαστικότητα ορίζεται ως το τετράγωνο του αθροίσματος των εξισώσεων Fresnel r_{\perp} και $r_{//}$. Στην περίπτωση κάθετης πρόσπτωσης δέσμης από τον αέρα έχουμε $\theta = 0$ και $n_1 = 1$. Επίσης αντικαθιστώντας το δείκτη διάθλασης του υλικού με τον αντίστοιχο μιγαδικό, για να περιγραφεί και η απορρόφηση του, δηλαδή $n_2 = n = n - ik$ προκύπτει:

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + k^2(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 + k^2(\omega)} \quad (3.22)$$

όπου k είναι ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού.

Μέσω της οπτικής ανακλαστικότητας είναι δυνατός ο προσδιορισμός του πάχους του υμενίου και των οπτικών ιδιοτήτων του υλικού μέσω της διαδικασίας της ελαχιστοποίησης της συνάρτησης-μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα. Η πειραματικά μετρούμενη ανακλαστικότητα είναι συνάρτηση του πάχους, του δείκτη διάθλαση και της απορρόφησης του υμενίου. Ειδικότερα, η ανακλαστικότητα που μετράται είναι συνάρτηση του πάχους γιατί ανάλογη αυτού είναι η αλλαγή στη φάση, λόγω του διαφορετικού οπτικού δρόμου.

Πιο συγκεκριμένα, η ανάκλαση από την επιφάνεια του υμενίου περιγράφεται από το συντελεστή Fresnel r_1 . Η διερχόμενη ακτίνα περιγράφεται από το συντελεστή διέλευσης Fresnel t_1 . Η ανακλώμενη ακτίνα από το υπόστρωμα είναι $t_1 r_2$ και η ακτίνα η οποία επιστρέφει στο πρώτο οπτικό μέσο και είναι αυτή που θα συμβάλει με την r_1 , είναι πλέον $t_1 t_1' r_2$. Αν το υμένιο είναι πάχους d , τότε η διαφορά φάσης που προκύπτει κατά τη διαδρομή του ηλεκτρομαγνητικού κύματος προς το υπόστρωμα και την ανάκλαση του από το υπόστρωμα είναι:

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d \cos \varphi \Rightarrow \delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d \quad (3.23)$$

το πλάτος του κύματος που προκύπτει από τη συμβολή των κυμάτων είναι:

$$R = r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1} = r_1 + \frac{t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (3.24)$$

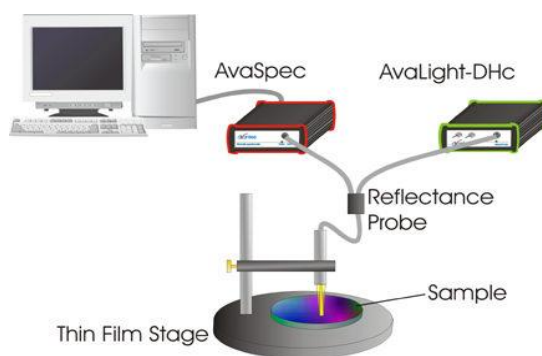
και αντικαθιστώντας τους συντελεστές Fresnel έχουμε τελικά:

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0 n_1^2 n_2^2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta_1}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0 n_1^2 n_2^2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta_1} \quad (3.25)$$

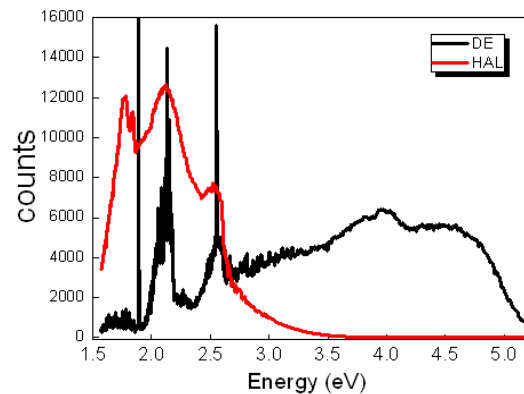
όπου n_0 , n_1 και n_2 είναι ο μιγαδικός δείκτης διάθλασης του αέρα, του υμενίου και του υποστρώματος αντίστοιχα.

Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχ. 3.16. Χρησιμοποιήθηκαν λυχνίες Δευτερίου και Αλογόνου, οι οποίες εκπέμπουν κύματα ενεργειακού εύρους 1.50 έως 5.25 eV.

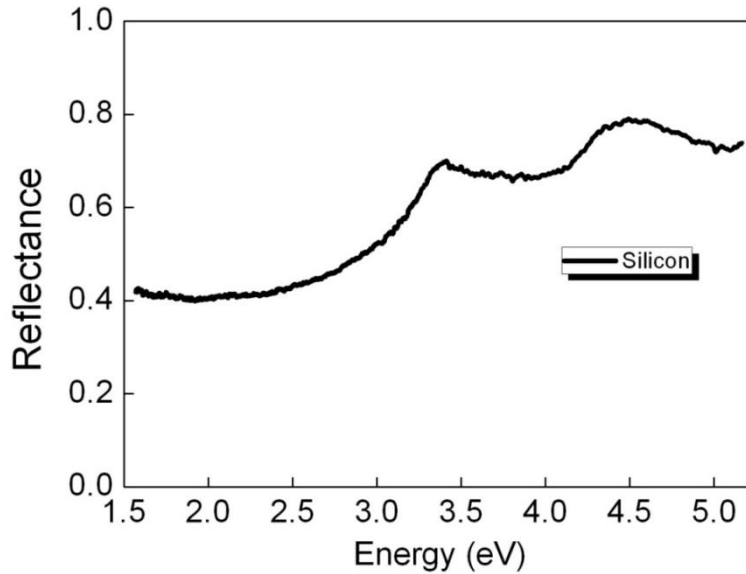


Σχήμα 3.14: Πειραματική διάταξη οπτικής ανακλαστικότητας.



Σχήμα 3.15: Φάσματα εκπομπής πηγών φωτός λάμπας Δευτερίου και Αλογόνου.

Τα φάσματα εκπομπής τους καταγράφηκαν με χρήση κατόπτρου Ag το οποίο έχει ανακλαστικότητα ~100%. Τα ανεπτυγμένα υμένια μετρήθηκαν με τις ίδιες συνθήκες μέτρησης του καθρέφτη Ag και στη συνέχεια Η απόλυτη ανακλαστικότητα του υποστρώματος κρυσταλλικού πυριτίου η τύπου είναι αυτή του Σχ. 3.18.



Σχήμα 3.16: Ανακλαστικότητα κρυσταλλικού πυριτίου n τύπου που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για τις αναπτύξεις των υμενίων.

3.3.3 Συνδυασμένο μοντέλο Drude-Lorentz

Σύμφωνα με το συνδυασμένο μοντέλο Drude-Lorentz η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση ενός υλικού δίνεται από τη σχέση [6]:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_{pu}}{\omega^2 - i g_D \omega} + \sum_{j=1}^n \frac{f_j \omega_{0j}}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i g_j \omega} \quad (3.26)$$

Η Εξ. (3.26), αποτελείται από τρεις όρους. Ο όρος $\frac{\omega_{pu}}{\omega^2 - i g_D \omega}$ (όρος Drude) περιγράφει την συνεισφορά των ελευθέρων ηλεκτρονίων στην οπτική απόκριση του υλικού. Η συνεισφορά αυτή είναι χαρακτηριστικό των υλικών με τέλεια μεταλλική συμπεριφορά. Μια χαρακτηριστική παράμετρος του όρου Drude είναι η μη-φαινόμενη ενέργεια πλάσματος (unscreened plasma energy), η οποία δίδεται από τη σχέση:

$$\omega_{pu} = \frac{4pNe^2}{m} \quad (3.27)$$

όπου N η πυκνότητα των ελευθέρων ηλεκτρονίων, e το φορτίο του ηλεκτρονίου και m η μάζα του. Η unscreened ενέργεια πλάσματος σχετίζεται άμεσα με την ηλεκτρονική πυκνότητα και είναι ένα μέτρο του μεταλλικού χαρακτήρα του υλικού. Στα ιδανικά μέταλλα η unscreened ενέργεια πλάσματος δίνεται από το σημείο όπου το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής τους συνάρτησης μηδενίζεται. Επειδή όμως στα πραγματικά

μέταλλα έχουμε διαταϊνιακές μεταπτώσεις, το σημείο αυτό βρίσκεται συνήθως σε χαμηλότερες ενέργειες και μας δίνει τη φαινόμενη (screened) ενέργεια πλάσματος ω_{ps} . Η παράμετρος g_D αναπαριστά τη σκέδαση των ελευθέρων ηλεκτρονίων λόγω των κρούσεων με τα ιόντα του πλέγματος, ενώ ω είναι η ενέργεια (ή συχνότητα) της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που αλληλεπιδρά με το υλικό.

Ο όρος $\sum_{j=1}^n \frac{f_j w_{0j}}{w_{0j}^2 - w^2 - i g_j w}$ (όροι Lorentz) περιγράφει τις διαταϊνιακές

μεταπτώσεις. Η σχέση αυτή προκύπτει θεωρώντας ότι το σύστημα ατόμου-ηλεκτρονίου, μπορεί να περιγραφεί ως ένας ταλαντωτής [6]. Με όρους κβαντομηχανικής το w_{0j} είναι η ενεργειακή θέση του ταλαντωτή και εκφράζει την ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η μετάπτωση, ενώ f_j είναι η ισχύς του ταλαντωτή και εκφράζει την πιθανότητα να πραγματοποιηθεί η μετάπτωση και εξαρτάται από τη μορφή των ενεργειακών ζωνών. Τέλος, η παράμετρος g_j αναπαριστά τις αποσβέσεις του ταλαντωτή, και περιγράφει μηχανισμούς απώλειας ενέργειας. Ο πραγματικός μηχανισμός απώλειας ενέργειας είναι, σ' ένα ελεύθερο άτομο, η απόσβεση της ακτινοβολίας (radiation damping), προκύπτει, όμως, από διάφορους μηχανισμούς σκέδασης στα στερεά [6].

Τέλος, ο όρος e_{Ψ} ονομάζεται διηλεκτρική συνάρτηση του απείρου και είναι η τιμή της διηλεκτρικής συνάρτησης σε μεγάλες ενέργειες. Εκφράζει συνεισφορά από μεταπτώσεις που δε λαμβάνονται υπ' όψιν στους όρους Lorentz και είναι $e_{\Psi} = 1$ στην ιδεατή περίπτωση.

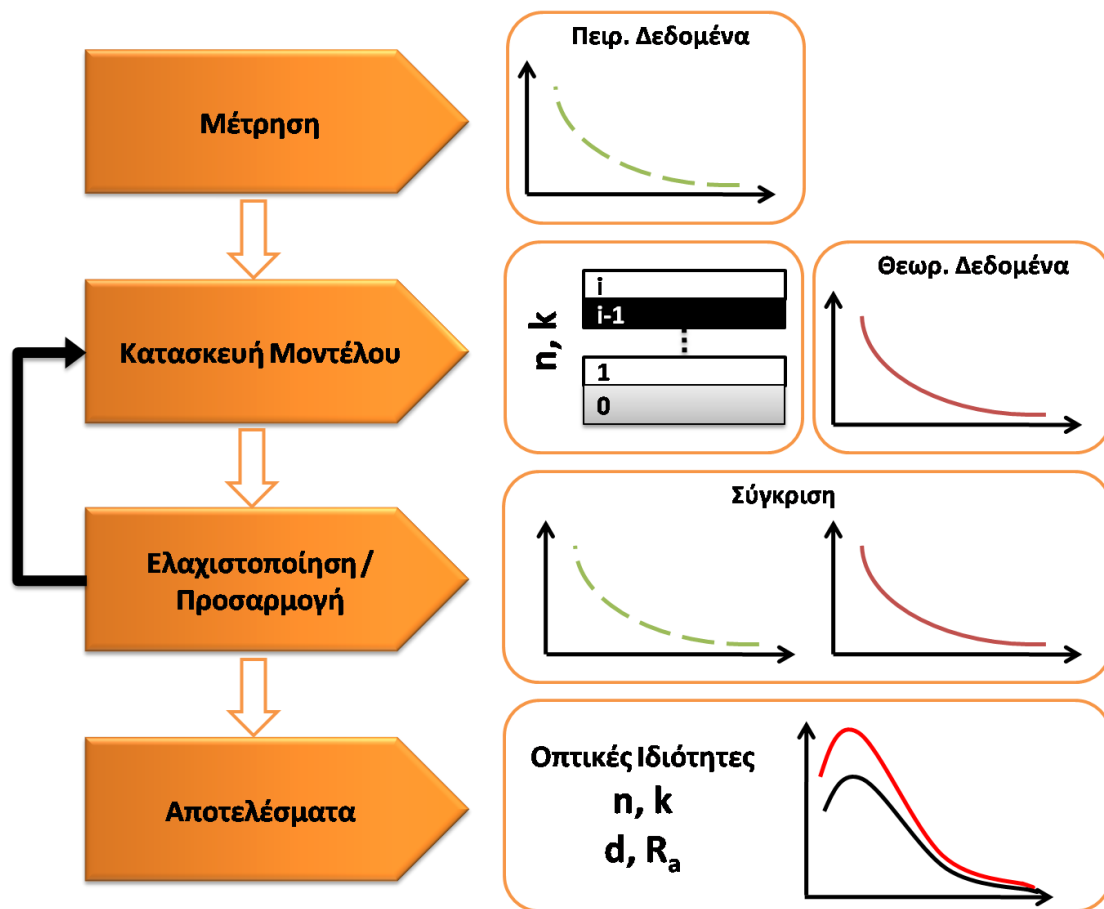
Στη πλήρη του μορφή το μοντέλο Drude-Lorentz περιγράφει την οπτική απόκριση πραγματικών μετάλλων που εκτός από τη συνεισφορά των ελευθέρων ηλεκτρονίων, έχουν και συνεισφορά από διαταϊνιακές μεταπτώσεις. Στην οριακή περίπτωση που ο όρος Lorentz δεν υπάρχει το μοντέλο περιγράφει τη συμπεριφορά τέλειου μετάλλου, ενώ στην περίπτωση που $w_{pi} = 0$ το μοντέλο είναι μια πρώτης τάξης προσέγγιση για την περιγραφή της συμπεριφοράς ημιαγωγικών υλικών.

3.3.3.1 Μεθοδολογία

Οι οπτικές ιδιότητες του προς μελέτη υμενίου βρίσκονται μέσα από μια διαδικασία ελαχιστοποίησης και προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα θεωρητικά (βλ. λογικό διάγραμμα διαδικασίας στο Σχ. 3.18).

Πιο αναλυτικά, λαμβάνεται μέτρηση, η οποία δίνει την συνολική απόκριση του συστήματος. Απ' αυτή πρέπει να εξαχθεί η διηλεκτρική συνάρτηση του υλικού που μας ενδιαφέρει. Για το λόγω αυτό κατασκευάζεται γεωμετρικό μοντέλο πχ. για ένα υμένιο πάνω στο υπόστρωμα κατασκευάζουμε μοντέλο τριών φάσεων (αέρα, υμένιο, υπόστρωμα). Οι διηλεκτρικές αποκρίσεις του αέρα και του υποστρώματος είναι

γνωστές, ενώ η διηλεκτρική απόκριση του υμενίου προσομοιώνεται μέσα από κάποιο μοντέλο (πχ. συνδυασμένο μοντέλο Drude-Lorentz). Με τον τρόπο αυτό έχουμε μια θεωρητική συνολική απόκριση του συστήματος. Στη συνέχεια γίνεται ελαχιστοποίηση και προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα θεωρητικά. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν ελέγχονται ως προς την ορθότητα και τη φυσική τους σημασία. Αν υπάρχει πρόβλημα, τότε επιστρέφουμε στο δεύτερο βήμα και διορθώνουμε το γεωμετρικό μας μοντέλο, καθώς και τις γνωστές διηλεκτρικές συναρτήσεις και κάνουμε πάλι προσαρμογή. Αν ο παράγοντας ελαχιστοποίησης είναι ικανοποιητικός και τα αποτελέσματα έχουν φυσική σημασία, τότε έχουμε καταλήξει στην εύρεση των οπτικών ιδιοτήτων του υλικού και καθίσταται δυνατή η κατασκευή της διηλεκτρικής συνάρτησής του.



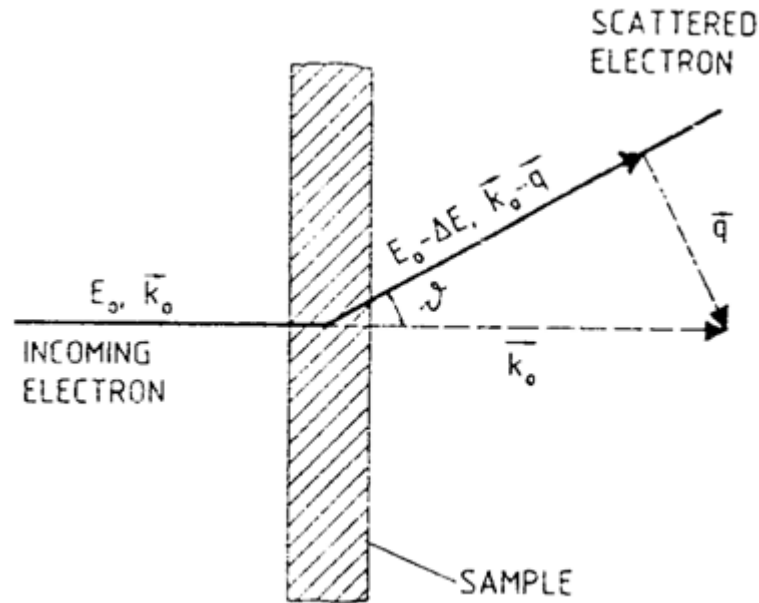
Σχήμα 3.17: Λογικό διάγραμμα διαδικασίας εύρεσης οπτικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων.

3.3.4 Φασματοσκοπία Ενεργειακών Απωλειών Ηλεκτρονίων (Electron Energy Loss Spectroscopy - EELS)

Η τεχνική της φασματοσκοπίας ενεργειακών απωλειών ηλεκτρονίων (Electron Energy Loss Spectroscopy - EELS) βασίζεται στην ανίχνευση των ασυμφώνως σκεδαζομένων ηλεκτρονίων από τις επιφάνειες των υλικών. Ιδιαίτερα ευαίσθητες διατάξεις EELS με υψηλή διακριτική ικανότητα χρησιμοποιούνται για να μετρήσουμε τις συχνότητες ταλαντώσεων (φωνόνια) των επιφανειακών ατόμων. Διατάξεις EELS εφοδιασμένες με πηγές που αποδίδουν ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας, χρησιμοποιούνται για την μελέτη των ενεργειακών απωλειών των ηλεκτρονίων καρδιάς. Οι απώλειες των ηλεκτρονίων καρδιάς μας δίνουν πληροφορίες για τον τύπο των δεσμών και για άλλα χαρακτηριστικά των εναποτιθέμενων ατόμων. Στη συνέχεια δίνεται μια λεπτομερής περιγραφή της θεωρίας που περιγράφει το φαινόμενο της ενεργειακής απώλειας των ηλεκτρονίων στην αλληλεπίδραση τους με την ύλη [5].

Οι μετρήσεις των ενεργειακών απωλειών που υφίστανται τα ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια με τυπική κινητική ενέργεια 50-300 keV όταν διαπερνούν ένα στερεό υλικό είναι ένας τρόπος για τον υπολογισμό των οπτικών σταθερών του υλικού. Σε αυτή την περίπτωση η ηλεκτρονική πυκνότητα είναι διαμήκως διαμορφωμένη. Η πιθανότητα ενεργειακών απωλειών υπολογίζεται από το φανταστικό μέρος του αντιστρόφου της μιγαδικής διαμήκους διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon_L (= \epsilon_1 + i\epsilon_2)$ που ονομάζεται “συνάρτηση απωλειών” και που εξαρτάται από το κυματοδιάνυσμα σκέδασης q (βλ. Σχ. 3.19) και την συχνότητα ω των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων. Η ϵ_L είναι εν γένει διαφορετική από την εγκάρσια μιγαδική συνάρτηση ϵ_T που μετράμε με τις οπτικές τεχνικές (π.χ. φασματοσκοπική ελλειψομετρία) που χρησιμοποιούν εγκάρσια ηλεκτρομαγνητικά κύματα, παρ’ όλα αυτά όταν το q τείνει στο 0 οι ποσότητες ϵ_L , ϵ_T ταυτίζονται και έτσι τα αποτελέσματα του EELS και των οπτικών τεχνικών συμπίπτουν.

Η συνάρτηση απωλειών παρουσιάζει μέγιστο στην περιοχή όπου το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon_1 \approx 0$ και το φανταστικό μέρος ϵ_2 είναι πολύ “μικρό”. Μία τέτοιου είδους διέγερση ονομάζεται πλασμόνιο.



Σχήμα 3.18: Η γεωμετρία ενός πειράματος EELS. Ένα ηλεκτρόνιο με ενέργεια 50-300 keV διαπερνά το δείγμα και σκεδάζεται σε μια γωνία θ και συγχρόνως χάνει ένα ποσό ενέργειας ΔE . Οι γωνίες σκέδασης είναι πολύ μικρές, της τάξης των μερικών mrad.

Η γεωμετρία ενός πειράματος EELS φαίνεται στο Σχ. 3.19. Μια σχεδόν παράλληλη και μονοχρωματική δέσμη ηλεκτρονίων με κινητική ενέργεια E_0 περίπου 50-300 keV με γωνιακό άνοιγμα της τάξης του $\Delta\theta \approx 0.3 - 0.5$ mrad διαπερνά ένα λεπτό δείγμα. Κατά το πέρασμα της διαμέσου του δείγματος μπορεί να σκεδαστεί μη-ελαστικά κατά μια γωνία θ και να χάσει ένα ποσό ενέργειας ΔE . Από τις αρχές διατήρησης ενέργειας και ορμής έχουμε ότι:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_o^2 - k_n^2) \quad (3.28)$$

$$\hbar q = \hbar(k_o - k_n) \quad (3.29)$$

όπου, k_o και k_i είναι τα κυματοδιανύσματα των προσπιπτώντων και των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων αντίστοιχα, \hbar είναι η σταθερά του Planck διαιρεμένη με 2π και m η μάζα του ηλεκτρονίου. Η μεταβολή της ορμής $\hbar q$ εξαιτίας της σκέδασης μπορεί να αναλυθεί σε δύο συνιστώσες μια παράλληλη στο k_o που ονομάζουμε q_{\parallel} και μια κάθετη στο k_o που ονομάζουμε q_{\perp} τότε θα έχουμε από τη γεωμετρία του Σχ. 3.19:

$$\hbar q_{\parallel} = \hbar k_o \frac{\Delta E}{2E_i} \quad (3.30)$$

Αυτή είναι η διαμήκης μεταβολή της ορμής που οφείλεται αποκλειστικά στην απώλεια ενέργειας. Και:

$$\hbar q_{\perp} = \hbar k_o \theta \quad (3.31)$$

που είναι ανεξάρτητη των ενεργειακών μεταβολών και εξαρτάται μόνο από την γωνία σκέδασης. Η ολική μεταβολή της ορμής θα δίνεται από τη σχέση:

$$\hbar q = \hbar k_o (\theta^2 + \theta_A^2)^{1/2} \quad (3.32)$$

όπου θ_E ονομάσαμε την ποσότητα $\Delta E/2E_o$. Για γωνίες πρόσπτωσης λίγο μεγαλύτερες από θ_E η μεταβολή της ορμής πρακτικά υπολογίζεται μόνο από την γωνία σκέδασης θ .

Η διαφορική ενεργός διατομή ανά άτομο της σκέδασης των ηλεκτρονίων από ένα άπειρο στερεό δίνεται μέσω της προσέγγισης Born από τη σχέση:

$$\frac{d^2 \sigma}{d\omega \cdot d\Omega} = \frac{4\hbar\gamma^2}{\alpha_i^2 q^4} S(q, \omega) = \frac{\hbar\gamma^2}{(\pi e \alpha_i)^2 N q^2} \text{Im}(-1 / \varepsilon(q, \omega)) \quad (3.33)$$

όπου $d\omega$ είναι το διαφορικό της συχνότητας και $d\Omega$ η στοιχειώδης στερεά γωνία, e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, α_o η ακτίνα Bohr, N_e η πυκνότητα ηλεκτρονίων, S ο παράγοντας δομής κατά την σκέδαση που σχετίζεται με την συνάρτηση απωλειών μέσω της δεύτερης ισότητας και γ ο σχετικιστικός παράγοντας της ενέργειας που δίνει το πόσο περισσότερη ενέργεια από την ενέργεια ηρεμίας έχει το ηλεκτρόνιο και δίνεται

από τη σχέση $\gamma = 1 + \frac{E_i}{m_o c^2}$ όπου $m_o c^2$ είναι η ενέργεια ηρεμίας του ηλεκτρονίου. Από

τις σχέσεις (5) και (6) καταλήγουμε:

$$\frac{d^2 \sigma}{d\omega \cdot d\Omega} = \frac{\hbar\gamma^2}{(\pi e \alpha_i)^2 k_i^2 \theta^2 + \theta_A^2} \text{Im}(-1 / \varepsilon(q, \omega)) \quad (3.34)$$

Έτσι μετρώντας την ενεργό διατομή σκέδασης των ηλεκτρονίων παίρνουμε πληροφορίες για την συνάρτηση απωλειών.

Εκτός όμως από τα πλασμόνια του στερεού έχουμε και πλασμόνια στην επιφάνεια που οφείλονται στο διαφορετικό περιβάλλον που έχουν τα ηλεκτρόνια της επιφάνειας άρα στους διαφορετικούς κανονικούς τρόπους ταλάντωσης που ακολουθούν. Η διαφορική ενεργός διατομή της γένεσης επιφανειακού πλασμονίου δίνεται από την σχέση:

$$\frac{d^2 \sigma}{d\omega \cdot d\Omega} = \frac{1}{q^3} \text{Im}(-1 / (\varepsilon + 1)) \quad (3.35)$$

όπου η ποσότητα $\text{Im}(-1 / (\varepsilon + 1))$ είναι η επιφανειακή συνάρτηση απωλειών.

Οι απώλειες που οφείλονται σε επιφανειακά πλασμόνια είναι πολύ εύκολο να ανιχνευθούν διότι η εξάρτησή τους από το q φθίνει με την τρίτη δύναμη του q αντίθετα με τα πλασμόνια του στερεού που φθίνουν με το τετράγωνο του q . Επίσης η συνεισφορά τους μειώνεται καθώς το πάχος του δείγματος αυξάνει. Ένας τρόπος για να ελαχιστοποιήσουμε την συνεισφορά των επιφανειακών πλασμονίων στη μέτρηση μας είναι τα διεξάγουμε τις μετρήσεις μας σε μια στοιχειώδη μεταβολή ορμής q , η οποία να είναι αρκετά μικρή ώστε να ισχύει το οπτικό όριο $q \approx 0$ αλλά συγχρόνως να είναι αρκετά μεγάλη ώστε να ανιχνεύεται το πλασμόνιο του στερεού.

Η αρχή της αιτιότητας συνδέει το πραγματικό με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης μέσω των σχέσεων Kramers-Kronig. Πολλές οπτικές φασματοσκοπικές τεχνικές κάνουν χρήση αυτών των σχέσεων. Στην περίπτωση της EELS με μικρές μεταβολές ορμής ($q \approx 0$) οι σχέσεις Kramers-Kronig γίνονται:

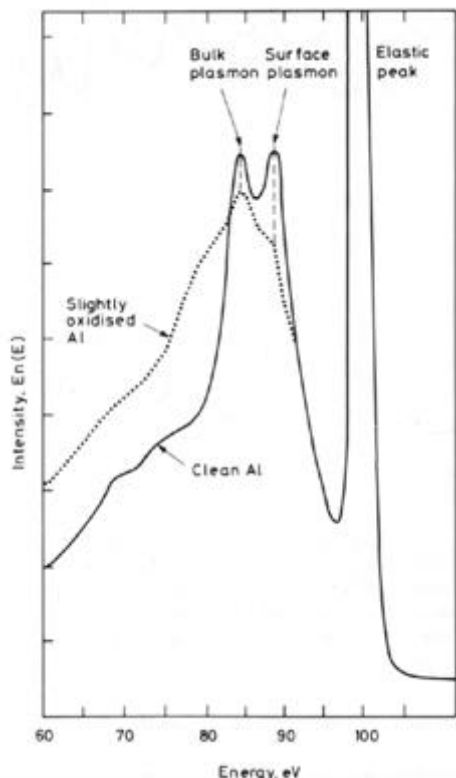
$$\operatorname{Re}(-1/\varepsilon(\omega)) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \operatorname{Im}(-1/\varepsilon(\omega')) \frac{\omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (3.36)$$

$$\operatorname{Im}(-1/\varepsilon(\omega)) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} [\operatorname{Re}(-1/\varepsilon(\omega')) - 1] \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (3.37)$$

Επιπρόσθετα ισχύει ο f-αθροιστικός κανόνας:

$$\int_0^{\infty} \operatorname{Im}(-1/\varepsilon(\omega)) \omega d\omega = \pi / 2\omega_p^2 \quad (3.38)$$

με ω_p να παριστά τη συχνότητα πλάσματος.



Σχήμα 3.19: Φάσμα EELS μιας δέσμης ηλεκτρονίων ενέργειας 100 keV που σκεδάζεται από καθαρό (συνεχής γραμμή) και ελαφρώς οξειδωμένο (διακεκομμένη γραμμή) Al. Παρατηρούμε τα πλασμόνια του στερεού υλικού (bulk plasmon) και της επιφάνειας (surface plasmon) ενώ στα 100 keV βλέπουμε την εντονότερη κορυφή που οφείλεται στα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια της προσπίπτουσας δέσμης.

Η πιο ενδιαφέρουσα εφαρμογή της τεχνικής EELS είναι η ανίχνευση των πλασμονίων και ο προσδιορισμός της συχνότητας πλάσματος ω_p . Η συχνότητα πλάσματος σε ένα στερό υλικό αλλά και εκείνη μιας επιφάνειας έχει την αντίστοιχη έννοια με την συχνότητα πλάσματος στο μοντέλο του ελευθέρου ηλεκτρονίου των μετάλλων. Σε ένα μέταλλο το πλάσμα αποτελείται από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που κινούνται ελεύθερα ανάμεσα από τα ιόντα του πλέγματος. Τα ηλεκτρόνια του πλάσματος μπορούν να ταλαντωθούν συλλογικά, υπό την επίδραση ενός εξωτερικού διεγέρτη, με μια ιδιοσυχνότητα ω_p που δίνεται από τη σχέση:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n_e e^2}{m_e^*}}$$

όπου N_e η πυκνότητα των ηλεκτρονίων στο υλικό, e το φορτίο του ηλεκτρονίου και m_e^* η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου, και ονομάζεται *συχνότητα πλάσματος*. Στην περίπτωση της δισδιάστατης δομής της επιφάνειας στην επιφάνεια το πλάσμα θα ταλαντώνεται με μια ιδιοσυχνότητα ω_s :

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$$

Το πλάσμα έχει την ιδιότητα να απορροφά ενέργεια, που αντιστοιχεί στην συχνότητα πλάσματος μέσω της σχέσης $E = \hbar\omega$ (πλασμόνιο). Έτσι μπορούμε να προσδιορίσουμε την συχνότητα πλάσματος μέσω της ενέργειας όπου παρουσιάζεται το μέγιστο των ενεργειακών απωλειών της δέσμης των ηλεκτρονίων. Στο Σχ. 3.20 παρουσιάζεται το φάσμα EELS του καθαρού και του ελαφρώς οξειδωμένου Al. Παρατηρούμε τις δύο κορυφές που αντιστοιχούν στο πλασμόνιο του εσωτερικού του υλικού (ω_p) και στο πλασμόνιο της επιφάνειας (ω_s).

Αναφορές Κεφ. 3

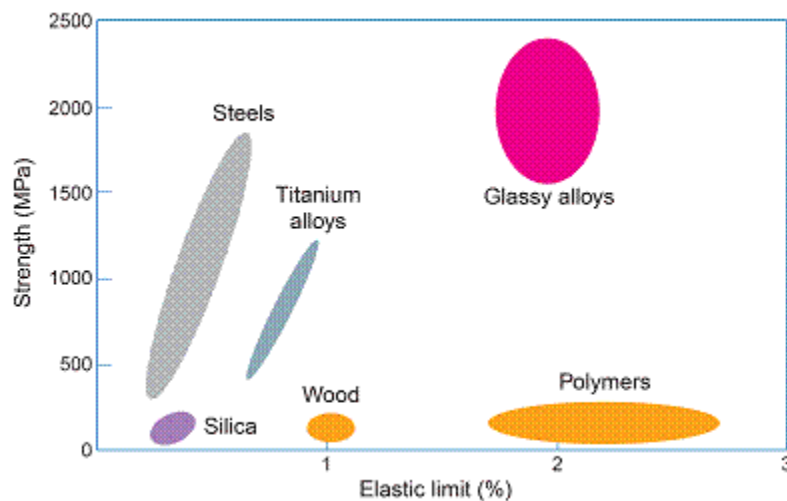
- [1] M. Ohring, *"The Materials Science of Thin Films"*, Academic Press (1992).
- [2] D.A. Glocker, S.I. Shat, *"Handbook of thin film process technology"*, Institute of Physics, Wilmington, Delaware (1995).
- [3] Π.Ι. Ρεντζεπέρι, *"Εισαγωγή στην Κρυσταλλοδομή και τη Φυσική των Ακτίνων Χ"*, Θεσσαλονίκη (1985).
- [4] Π. Πατσαλάς, Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη (2001).
- [5] Σ. Λογοθετίδης, *"Φυσική των Επιφανειών"*, Υπηρ. Δημ. Α.Π.Θ. (2001).
- [6] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, 1972.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

**Έλεγχος των μηχανισμών
πυρηνοποίησης & ανάπτυξης για τη
δημιουργία υμενίων διμεταλλικών
υάλων**

4 Έλεγχος των μηχανισμών πυρηνοποίησης & ανάπτυξης για τη δημιουργία υμενίων διμεταλλικών υάλων

Οι Μεταλλικές Υαλοι (ΜΥ) είναι μια νέα κατηγορία κραμάτων δύο ή περισσότερων στοιχείων, με κύριο χαρακτηριστικό την έλλειψη τάξης μακράς εμβέλειας. Είναι υλικά εξαιρετικής μηχανικής συμπεριφοράς, όπως ελαστικότητα (ελαστικό όριο 2%, συγκρινόμενο με 0.2% για τα κρυσταλλικά υλικά και είναι μεγαλύτερο ακόμη και από τα ομοιοπολικά υλικά [1-9], σκληρότητα (hardness Vickers 700Kg/mm² σε σύγκριση με 350Kg/mm² των καλών συμβατικών κραμάτων), βλ. Σχ. 4.1, αλλά και αντοχή στη φθορά και διάβρωση (ρυθμός διάβρωσης 60nA/cm² σε σύγκριση με 15nA/cm² στη περίπτωση π.χ. του ανοξειδώτου χάλυβα 316). Επίσης, ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα είναι η ανταγωνιστική βιοσυμβατότητα τους με τα συνήθη υλικά (π.χ. Ti και Polyethylene), η οποία συνδυαζόμενη με τις εξαιρετες μηχανικές τους ιδιότητες τα καθιστά υποψήφια για ιατρικές εφαρμογές.



Σχήμα 4.1: Σύγκριση των μηχανικών επιδόσεων των ΜΥ με άλλες κατηγορίες υλικών [www.its.caltech.edu/~matsci/wlj/wlj_research.html].

Η τάξη μικρής εμβέλειας στα μεταλλικά γυαλιά εμφανίζεται με τη μορφή υπο-nm διμεταλλικών συσσωματωμάτων [3,10-12]. Στις ΜΥ, η κρυσταλλοποίηση εμποδίζεται με τη χρήση υψηλής εντροπίας κραμάτων πολλών στοιχείων. Παρόλα αυτά, γυαλιά δυαδικών συστημάτων, όπως το Zr-Cu, έχουν αναφερθεί [3,6,12] και αποτελούν σήμερα αντικείμενο εντατικής μελέτης. Για τις εφαρμογές που προκύπτουν, όπως μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (microelectromechanical systems - MEMS) [13,14],

τα μεταλλικά γυαλιά πρέπει να είναι στη μορφή λεπτών υμενίων, που συνήθως αναπτύσσονται από αέρια φάση [15]. Η ανάπτυξη από αέρια φάση είναι μια διαδικασία μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Σ' αυτή, οι κινητικοί παράγοντες μπορεί να είναι σημαντικοί παράλληλα με τις θερμοδυναμικές διαδικασίες, που καθορίζουν την ικανότητα σχηματισμού γυαλιού στις ΜΥ. Για το λόγο αυτό, η ανάπτυξη μεταλλικών γυαλιών από την αέρια φάση αποτελεί πολύ σημαντικό θέμα, που δεν έχει ακόμη μελετηθεί λεπτομερώς, παρόλο που νανοδομημένα ή άμορφα υμένια Zr-Cu έχουν προσελκύσει τελευταία το ενδιαφέρον για προστατευτικές επικαλύψεις. [16-20].

Η δυνατότητα σχηματισμού υαλώδους μορφής (Glass Forming Ability - GFA) πολλές φορές υποβοηθείται από την παρουσία περισσοτέρων των τριών στοιχείων, ώστε ανάμιξή τους να επηρεάσει τη θερμοκρασία υάλωσης (T_g) του σύνθετου υλικού. Επομένως, η ανάπτυξη τέτοιων υλικών σε μορφή λεπτών υμενίων, απαιτεί επιπλέον μελέτη σε θέματα δυνατότητας σχηματισμού ΜΥ και σταθερότητας αυτό πάνω σε διάφορα υποστρώματα.

Το βασικό μειονέκτημα των ΜΥ (παρά τη μεγάλη πρόοδο τα τελευταία χρόνια) έγκειται στη πολύ περιορισμένη ολκιμότητά (ductility) τους, αλλά αρκετές φορές και στην ίδια την κατασκευή τους. Η ολκιμότητα των ΜΥ μπορεί να ελεγχθεί με την εισαγωγή νανοκρυσταλλιτών μετάλλων, καθώς η μηχανισμοί πλαστικής παραμόρφωσης είναι διαφορετική στους νανοκρυσταλλίτες απ' ότι στις ΜΥ. Είναι συνεπώς επιθυμητό να μπορούμε να εισάγουμε κατ' επιλογή νανοκρυσταλλίτες σε μια μήτρα ΜΥ. Αυτός είναι και ο βασικός στόχος του παρόντος κεφαλαίου. Έτσι διερευνήθηκε και βελτιστοποιήθηκε η κατασκευή ΜΥ δύο συστατικών στοιχείων (Al-Cu και Zr-Cu) με διαδικασίες συμπύκνωσής τους από την αέρια φάση, σε μορφή λεπτών υμενίων. Παρακάτω αναφέρονται τα αποτελέσματα από προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (molecular dynamics - MD) και την ανάπτυξη λεπτών υμενίων με διάφορες τεχνικές Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (Physical Vapor Deposition - PVD), με σκοπό να αποκαλυφθούν οι μικροσκοπικοί μηχανισμοί που ευθύνονται για το σχηματισμό υαλωδών (άμορφων) διμεταλλικών λεπτών υμενίων και η εισαγωγή νανοκρυσταλλιτών εντός τους. Αποδεικνύουμε πως υμένια μεταλλικών γυαλιών μπορούν να αναπτυχθούν μόνο με ταυτόχρονη εναπόθεση των δύο συστατικών π.χ. Zr-Cu. Με τον τρόπο αυτό μεγιστοποιείται η στοχαστική μίξη και αυξάνεται η πιθανότητα σχηματισμού σταθερών εικοσαεδρικών συσσωματωμάτων, ανεξάρτητα από το ρυθμό ανάπτυξης και σε θερμοκρασία δωματίου (RT), δηλαδή κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Αντιθέτως, υπο-μονοστρωματική εναλλασσόμενη εναπόθεση Zr και Cu οδηγεί σε σταθερές, κρυσταλλικές διμεταλλικές φάσεις, καθιστώντας σαφές ότι ο σχηματισμός συσσωματωμάτων Zr-Cu δρα σαν φραγμός πυρηνοποίησης και είναι ουσιώδης για το σχηματισμό υαλωδών υμενίων, αποκαλύπτοντας έτσι το δρόμο για την ανάπτυξη μεταλλικών νανοσύνθετων υλικών.

4.1 Πειραματικές και υπολογιστικές λεπτομέρειες

Τα υμένια αναπτύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με Εναπόθεση με Παλμικό Λείζερ (Pulsed Laser Deposition - PLD) και με ιοντοβολή διπλής καθόδου σε συνεστιασμένη γεωμετρία [Dual-Cathode Confocal Magnetron Sputtering - DCMS]]. Για τα πειράματα με PLD χρησιμοποιήθηκαν τρεις συνδυασμοί στόχων: 1) περιστρεφόμενοι (0.35 Hz) τομείς στόχων που αποτελούνται από πλακίδια καθαρών (99.95% ή παραπάνω) μετάλλων (Al ή Zr, Cu); σε αυτή τη διάταξη τα δύο είδη μετάλλων εναποτίθενται εναλλάξ κι όχι ταυτόχρονα, αλλάζοντας την κινητική της ανάπτυξης, 2) λωρίδες από MGs της επιθυμητής στοιχειομετρίας ($Zr_{70}Cu_{30}$) και 3) πολυκρυσταλλικοί, μιας φάσης, διμεταλλικοί στόχοι Al_2Cu και Zr_2Cu , που κατασκευάστηκαν με vacuum arc melting καθαρών (99.95% ή περισσότερο) μετάλλων (Al, Zr, Cu). Για την εξάχνωση χρησιμοποιήθηκε η 2^η αρμονική ($\lambda=532$ nm) ενός λείζερ Nd:YAG (ενέργεια παλμού 120 mJ, διάρκεια παλμού 6 ns, ρυθμός επανάληψης 10 Hz) σε έντονη εστίαση και σε πίεση λειτουργίας $\sim 10^{-3}$ Pa. Για τα πειράματα με DCMS χρησιμοποιήθηκαν δύο 2 ιντζών ισοδυναμικά, unbalanced DC magnetrons με καθαρές (99.995%) καθόδους Al ή Zr και Cu, με αποτέλεσμα την παραγωγή υμενίων με σύνθεση $Zr_{60}Cu_{40}$. Τα δύο magnetrons τοποθετήθηκαν σε γωνία πρόσπτωσης 45° σε σχέση με το υπόστρωμα. Τα υποστρώματα ήταν ηλεκτρικά floating, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι αλληλεπιδράσεις ιόντων-στερεού στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου υμενίου. Επίσης, αναπτύχθηκαν υμένια με DCMS και ίδιες συνθήκες (πίεση λειτουργίας=0.8 Pa και ισχύς στους στόχους) για λόγους σύγκρισης.

Οι συνθέσεις του υμενίου και του στόχου μετρήθηκαν με EDX σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της JEOL. Η μικροδομή των υμενίων και των στόχων εκτιμήθηκε με XRD σε γεωμετρία Bragg-Brentano, συμβατική TEM και υψηλής διακριτικής ικανότητας TEM (HRTEM) σε γεωμετρία in plan view και εγκάρσιας τομής, με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης JEOL.

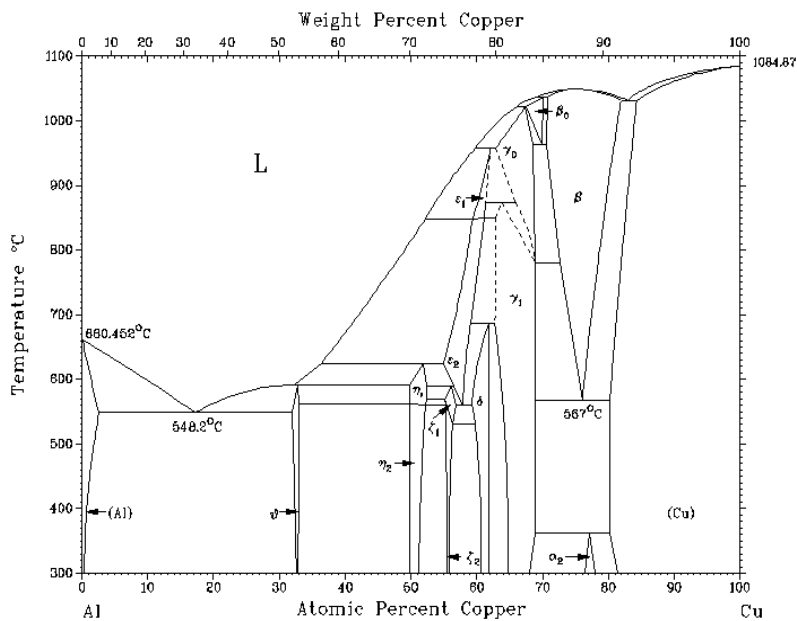
Οι προσομοιώσεις MD βασίζονται σ' ένα ημι-εμπειρικό δυναμικό στην αναλογία της Θεωρίας Ισχυρής Δέσμησης (Tight Binding Theory) στην προσέγγιση δεύτερης ροπής [21]. Η κυψελίδα προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένας κύβος πλευράς 10nm, με περιοδικές συνοριακές σε τρεις διαστάσεις. Επιβάλλοντας στην z διεύθυνση ένα μήκος 20 φορές μακρύτερο δημιουργήσαμε μια πλάκα με δύο ελεύθερες επιφάνειες. Χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα κρυστάλλου Cu(111), αποτελούμενο από 18432 άτομα, πάνω στο οποίο εναποτέθηκαν συνολικά 26600 άτομα (40% Cu) σε αλληλουχίες των 100 ατόμων κάθε 3000 βήματα. Οι εξισώσεις κίνησης ολοκληρώθηκαν με όρους του αλγορίθμου Verlet και με βήμα χρόνου 5 fs. Χρησιμοποιούμε τον δαίμονα του Nose (Nose's daemon) για έλεγχο της θερμοκρασίας. Εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικοί τρόποι εναπόθεσης: στον πρώτο (D1) τα άτομα Cu και Zr έφταναν ταυτόχρονα στο υπόστρωμα (co-deposition), ενώ στο δεύτερο (D2) τα δύο στοιχεία εναποτέθηκαν εναλλάξ, δηλαδή εναλλαγή μερικών μονοστρωμάτων (ML) Zr ακολουθούμενα από

μερικά Cu (ML). Η δομή των εναποτιθέμενων λεπτών υμενίων εκτιμήθηκε από τις Συναρτήσεις Ακτινικής Κατανομής (Radial Distribution Functions - RDF).

4.2 Αποτελέσματα

4.2.1 Σύστημα Al- Cu

Το διάγραμμα φάσης Al-Cu που παρουσιάζεται στο Σχ. 4.2 βασίζεται σε προηγούμενες μελέτες [22-35] και προσδιορίστηκε με χρήση θερμοδυναμικών προσομοιώσεων [36]. Η περιοχή των ενδιάμεσων συγκεντρώσεων του διαγράμματος δεν μπορεί να προσομοιωθεί, λόγω έλλειψης θερμοδυναμικών πληροφοριών για στερεές φάσης υψηλής θερμοκρασίας αλλά και πολυπλοκότητας των σύνθετων αντιδράσεων της στερεάς κατάστασης.



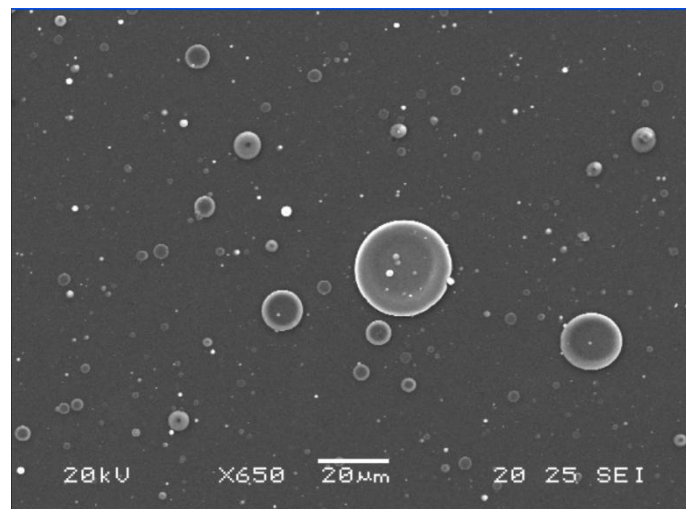
Σχήμα 4.2: Διάγραμμα φάσης Al-Cu (από J.L. Murray).

Το υπολογιζόμενο διάγραμμα είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, σε όλες τις περιοχές, μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Σύμφωνα μ' αυτό, οι φάσεις ισορροπίας του συστήματος Al-Cu είναι:

1. Τα ασθενή στερεά διαλύματα του (Cu) και του (Al), (ο Cu συχνά σημειώνεται ως α, συνεπώς η διατεταγμένη φάση χαμηλής θερμοκρασίας στη δομή fcc σημειώνεται ως α2) και
2. b, το μη διατεταγμένο bcc διάλυμα (b1, η διατεταγμένη bcc φάση, η οποία προκύπτει μετασταθώς και b0, μια φάση υψηλής θερμοκρασίας άγνωστης δομής),

3. φάσεις με δομές βασισμένες στον g ορείχαλκο, g0, g1, και d,
4. οι ισοατομικές φάσεις h1 και h2 και οι σχεδόν ισοατομικές φάσεις z1 και z2, με δομές που σχετίζονται με τις δομές h και
5. q ή Al₂Cu, και μετασταθείς μεταβατικές φάσεις q1 και q2 σχηματίζονται από υπερκορεσμένο (Al) πριν την επίτευξη της ισορροπίας [q + (Al)]. Η γραμμή μετάβασης στη στερεή φάση (solidus) είναι σχεδιασμένη με ομαλή καμπύλη που ενώνει την ευτηκτική αντίδραση με το σημείο τήξης του Cu. Το πλάτος του πεδίου των δύο φάσεων [L + (Cu)] είναι συνεπές με τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του Cu.

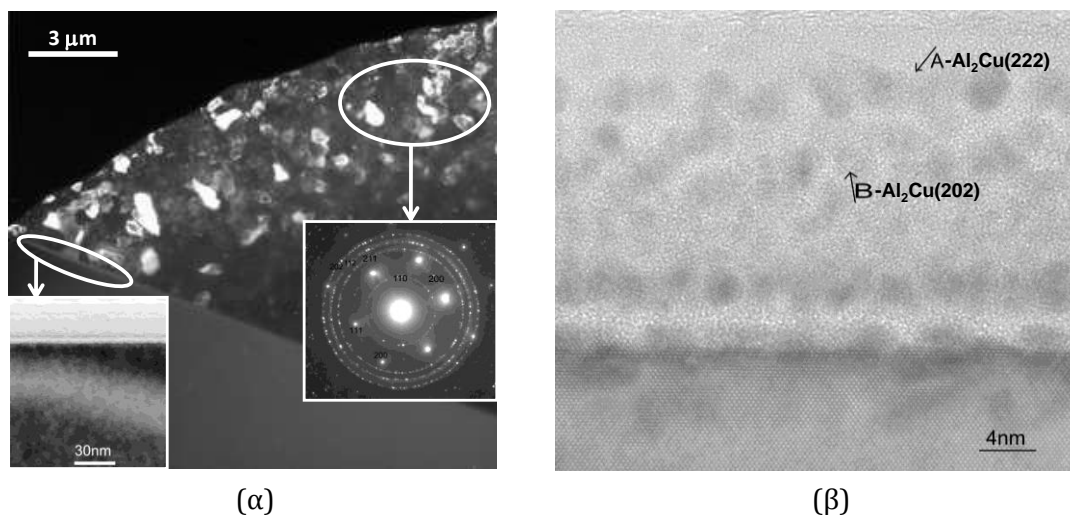
Υμένια με σύσταση Al₂Cu εναποτέθηκαν με την τεχνική PLD στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Λόγω των πολύ χαμηλών σημείων τήξης των δυο συστατικών μετάλλων η χρήση της PLD είχε ως ανεπιθύμητο αποτέλεσμα την εναπόθεση υγρών σταγόνων Al₂Cu μικρομετρικών διαστάσεων όπως προέκυψε από παρατηρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Σχ. 4.3). Στην περίπτωση του συστήματος Zr-Cu που θα παρουσιαστεί αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους το φαινόμενο αυτό ήταν εξαιρετικά περιορισμένο λόγω του δύστηκτου χαρακτήρα του Zr και δεν ήταν δυνατή η άμεση σύγκριση της συμπύκνωσης από την αέρια ή την υγρή φάση.



Σχήμα 4.3: Εικόνα SEM από δείγμα Al₂Cu με περιοχές συμπύκνωσης από την υγρή φάση (σταγόνες) και από την αέρια φάση (λεία επιφάνεια). Η ανάλυση EDX έδειξε ομοιόμορφη κατανομή Al και Cu σε όλη την επιφάνεια.

Παρά το ότι η παρουσία των στερεοποιημένων σταγόνων είναι ανεπιθύμητη, μας έδωσε τη δυνατότητα να διαπιστώσουμε σε πραγματικές και πανομοιότυπες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και χημικής σύστασης τη διαφορά μεταξύ της συμπύκνωσης από την αέρια και την υγρή φάση. Οι διαφορές αυτές αναδείχθηκαν με παρατηρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης σε κάθετη τομή (cross section) σε δύο περιοχές του ίδιου δείγματος (ίδιες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας υποστρώματος και χημικής σύστασης). Η πρώτη περιοχή αντιστοιχεί σε σημείο όπου εναποτέθηκε μια υγρή σταγόνα (Σχ. 4.4α). Η στερεοποιημένη σταγόνα είναι πολυκρυσταλλική και

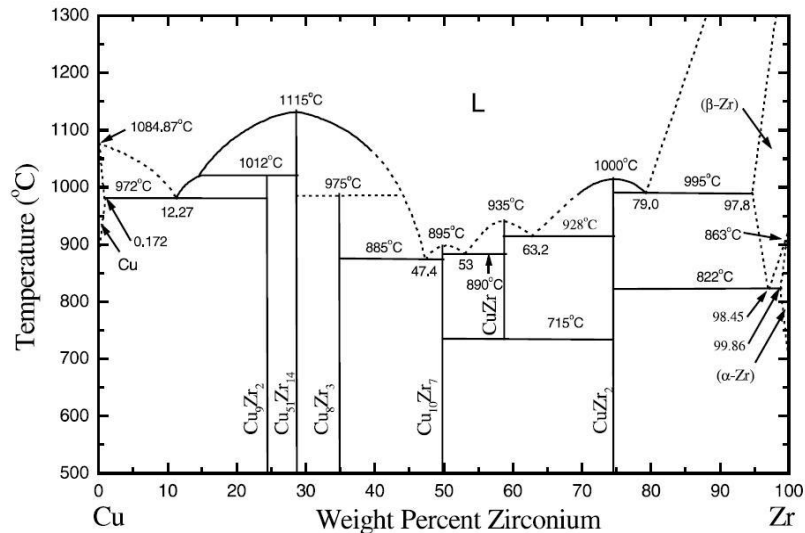
αποτελείται από κρυσταλλίτες μεγέθους της τάξεως του μm της φάσης Al_2Cu όπως προκύπτει από το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης ηλεκτρονίων (ένθετο Σχ. 4.4α). Η δεύτερη περιοχή αφορά σημείο του δείγματος μακριά από σταγόνες, δηλ. από σημείο που η εναπόθεση έγινε απ'ευθείας από την αέρια φάση. Σε αυτή την περίπτωση οι συμβατικές εικόνες TEM δεν έδωσαν πληροφορία για τη δομή και χρειάστηκε να χρησιμοποιηθεί TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας (Σχ. 4.4β) που ανέδειξε ότι σε αυτή την περίπτωση το Al_2Cu είναι νανοκρυσταλλικό με μέσο μέγεθος κόκκων $<5\text{ nm}$, δηλ. τουλάχιστον δύο τάξεις μεγέθους μικρότερο από ότι στην περίπτωση της συμπύκνωσης από την υγρή φάση. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στην τεράστια διαφορά του ρυθμού ψύξης (cooling rate) στις δύο περιπτώσεις καθώς στην περίπτωση της υγρής φάσης έχουμε μια μεταβολή θερμοκρασίας της τάξης των $900\text{ }^\circ\text{C}$ (κοντά στα σημεία τήξης των Al & Cu) σε χρόνο $<1\text{ s}$. Αντίθετα, στην περίπτωση της συμπύκνωσης από την αέρια φάση τα σωματίδια των ατμών έχουν κινητική ενέργεια μερικών eV που ισοδυναμεί με ενεργό θερμοκρασία $>>10.000\text{ }^\circ\text{C}$ την οποία αποδίδουν στο υπόστρωμα σε λίγα ms. Δηλαδή ο ρυθμός ψύξης από την αέρια φάση είναι τουλάχιστον τέσσερεις (4) τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος και δεν ευνοεί τις συνθήκες κρυστάλλωσης. Αυτό έχει παρατηρηθεί και σε άλλα υλικά όπως CdS [37], C [38] και Ni [39].



Σχήμα 4.4: Εικόνες TEM σε κάθετη τομή (cross section) από δυο περιοχές του ίδιου δείγματος που αντιστοιχούν σε συμπύκνωση από την (α) υγρή και (b) αέρια φάση.

4.2.2 Σύστημα Zr- Cu

Το σύστημα Zr-Cu έχει μελετηθεί ευρέως. Όπως και στην περίπτωση του Al-Cu, έτσι κι εδώ μας ενδιαφέρει η διερεύνηση των δημιουργούμενων φάσεων, με απώτερο σκοπό τη δημιουργία ΜΥ με μεταλλικά εγκλείσματα.



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα φάσης Zr-Cu (D. Arias and J.P. Abriata)

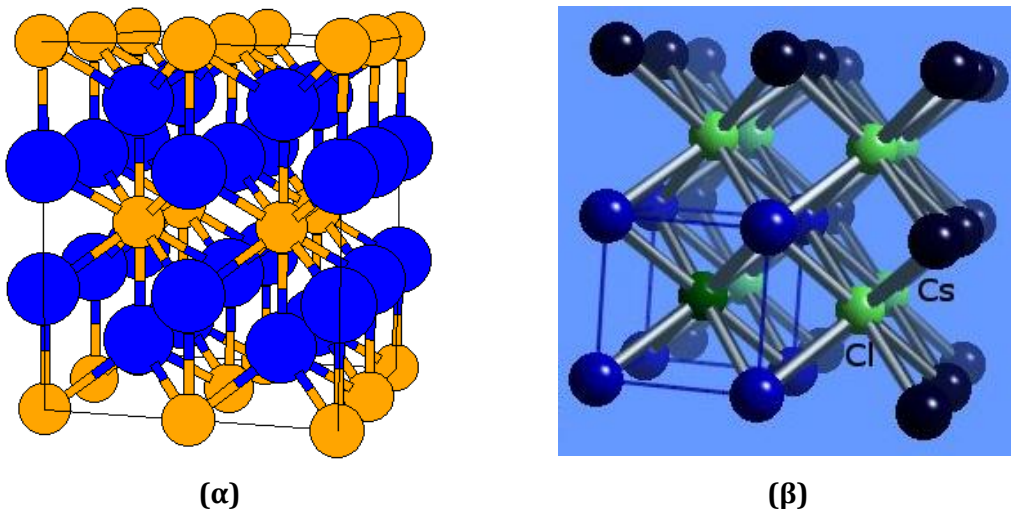
Κοιτάζοντας το διάγραμμα φάσης του συστήματος Zr-Cu (Σχ. 4.5), παρατηρούμε πως οι φάσεις ισορροπίας είναι [40-54]:

1. Η υγρή, L,
2. το τελικό fcc στερεό διάλυμα (Cu), με μέγιστη στερεή διαλυτότητα ~0.12 at.% Zr στους 972 °C,
3. η ενδιάμεση συστατική φάση Cu₉Zr₂, με πολύπλοκη κρυσταλλική δομή, που προέρχεται από τη δομή τύπου AuBe₅ και είναι σταθερή μέχρι την περιτηκτική θερμοκρασία των 1012 °C,
4. η εξαγωνική τύπου Ag₅₁Gd₁₄ ενδιάμεση σύσταση Cu₅₁Zr₁₄, σταθερή μέχρι το ανάλογο σημείο τήξης των 1115 °C,
5. η ορθορομβική σύσταση Cu₈Zr₃, ίδιας δομής με το Cu₈Hf₃, σταθερή μέχρι την περιτηκτική θερμοκρασία των 975 °C,
6. η ορθορομβική ενδιάμεση φάση Cu₁₀Zr₇, δομής Ni₁₀Zr₇, σταθερή μέχρι το ανάλογο σημείο τήξης των 895 °C,
7. η κυβική, τύπου CsCl, ενδιάμεση φάση του CuZr, σταθερή από τους 715 °C μέχρι το ανάλογο σημείο τήξης των 935 °C,
8. η τετραγωνική, τύπου MoSi₂, ενδιάμεση φάση του CuZr₂, σταθερή μέχρι το ανάλογο σημείο τήξης των 1000 °C,

9. το cph τελικό στερεό διάλυμα (aZr), σταθερό μέχρι τους 865 °C και με μέγιστη διαλυτότητα ~0.2 at.% Cu στους 822 °C και
10. το bcc τελικό στερεό διάλυμα (bZr), σταθερό μεταξύ 822 και 1855 °C και με μέγιστη διαλυτότητα ~5.7 at.% Cu στους 995 °C. Το εύρος της ομοιογένειας θεωρείται αρκετά καθορισμένο για όλες τις ενδιάμεσες φάσεις και οι πραγματικές τους σύνθεσης φαίνεται να ανταποκρίνεται πολύ καλά μ' αυτές που υποδεικνύονται από τους χημικούς τους τύπους.

Άμορφα κράματα Cu-Zr έχουν παρασκευαστεί μέσα στο εύρος της σύστασης από 10 μέχρι 80 at.% Zr, σε διάφορες μελέτες. Ενώ, συχνά τα κράματα που είναι εμπλουτισμένα σε Zr παρουσιάζουν υπεραγωγότητα.

Από τις παραπάνω φάσεις, δύο είναι αυτές που προσελκύουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω μεγαλύτερης σταθερότητας. Η τετραγωνική φάση, τύπου MoSi_2 , η οποία αποτελεί ενδιάμεση φάση του Zr_2Cu (Σχ. 4.6α) και η κυβική τύπου, CsCl , η οποία αποτελεί ενδιάμεση φάση του ZrCu (Σχ. 4.6β).

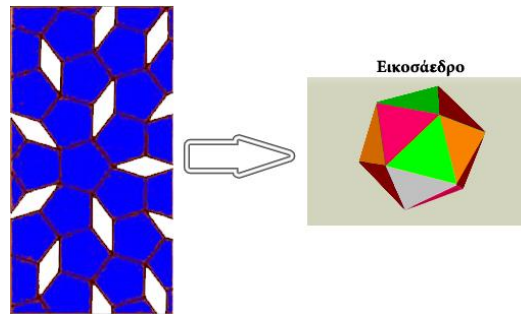


Σχήμα 4.6: α) Η δομή του MoSi_2 που ακολουθεί το Zr_2Cu . β) Η δομή του CsCl που ακολουθεί το ZrCu .

Όπως είναι γνωστό, σ' ένα κρυσταλλικό υλικό όλος ο χώρος μπορεί να αναπαραχθεί με επανάληψη μιας βασικής δομικής μονάδας, εμφανίζει δηλαδή συμμετρία μετατόπισης και τάξη μακράς εμβέλειας. Στις δύο διαστάσεις, τέτοιες δομικές μονάδες μπορούν να αποτελέσουν π.χ. τα τρίγωνα και τα τετράγωνα (συμμετρία άξονα τρίτης και τέταρτης τάξης, αντίστοιχα). Με μετακίνησή και περιστροφή τους (που ορίζεται από τη συμμετρία) μπορούμε να αναπαράγουμε όλη την επιφάνεια ενός κρυσταλλικού υλικού.

Αν τώρα έχουμε συμμετρία άξονα πέμπτης τάξης (δομική μονάδα το πεντάγωνο) τότε παρατηρούμε πως δεν είναι δυνατή η κάλυψη όλου του χώρου με τη μετακίνηση και την περιστροφή των πενταγώνων, αλλά εμφανίζονται κενά ανάμεσά τους (Σχ. 4.7). Στο Σχ. 4.7 φαίνεται και το εικοσάεδρο, το οποίο είναι η έκφραση της πενταπλής

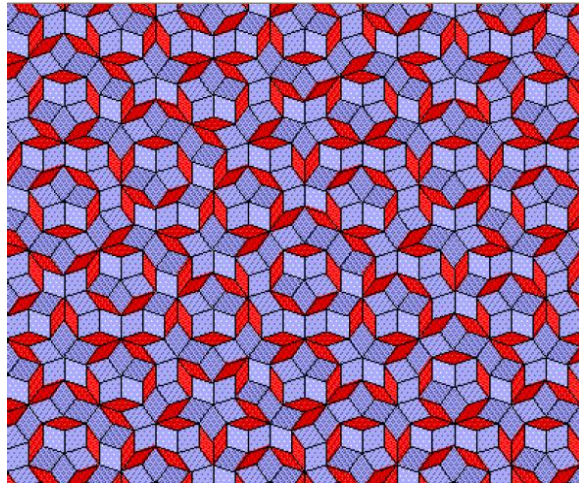
συμμετρίας στις τρεις διαστάσεις. Οι ΜΥ είναι μεν άμορφα υλικά, αλλά, όπως έχει αναφερθεί κι αποδειχθεί πειραματικά και υπολογιστικά, εμφανίζουν τάξη μικρής εμβέλειας [55-56]. Αν παρατηρήσουμε προσεκτικά, βλέπουμε το σχηματισμό εικοσαέδρων και, όπως αναφέρθηκε, δομικές μονάδες με πενταπλή συμμετρία δεν μπορούν να γεμίσουν επαρκώς το χώρο. Για να γεμίσει αυτός ο χώρος χρειάζονται κι άλλες δομικές μονάδες.



Σχήμα 4.7: Σχηματική αναπαράσταση της κάλυψης της επιφάνειας από συμμετρία άξονα 5^{ης} τάξης. Όπως γίνεται εμφανές κι από το σχήμα, η πενταπλή συμμετρία δεν καλύπτει τον χώρο και δεν μπορεί να αναπτύξει περιοδικότητα. Οπότε όταν δημιουργούνται ευσταθή εικοσαέδρα έχουμε φραγμό της κρυσταλλικής ανάπτυξης, λόγω της αναπτυσσόμενης πενταπλής συμμετρίας. Το εικοσαέδρο δεξιά είναι η τρισδιάστατη απεικόνιση της πενταπλής συμμετρίας.

Το 1974 ο Roger Penrose απέδειξε σε μια δημοσίευσή του [57] πως ένας χώρος μπορεί να έχει πενταπλή συμμετρία και παράλληλα να καλύπτεται όλος, αλλά απεριοδικά (Penrose tiling). Στο χώρο αυτό επικρατεί τάξη μικρής εμβέλειας κι όχι μακράς. Έτσι, ενώ έχουμε επανάληψη δομικών μονάδων, δε μπορεί να θεωρηθεί κρύσταλλος (βλ. Σχ. 4.8). Υπάρχουν διάφορες διαμορφώσεις τέτοιων απεριοδικών καλύψεων χώρου [58], οι οποίες έχουν κοινά χαρακτηριστικά: σε κάθε περίπτωση, οι δομικές μονάδες κατασκευάζονται από σχήματα που σχετίζονται με το πεντάγωνο, αλλά τα βασικά σχήματα πρέπει να είναι συμπληρωματικά και να ακολουθούν κανόνες συναρμογής, έτσι ώστε να καλύπτουν το χώρο απεριοδικά. Αυτοί οι κανόνες πρέπει να περιγράφονται με τη χρήση χαρακτηριστικών διανυσμάτων ή ακμών, για να αποκτήσουμε ένα σετ από πρότυπες δομικές μονάδες για την κάλυψη του χώρου.

Στην πιο γνωστή περίπτωση κάλυψης χώρου κατά τον Penrose (Penrose tiling 1 – P1) χρησιμοποιούνται τα πεντάγωνα και τρία άλλα σχέδια: ένα πεντάκτινο αστέρι (πεντάγραμμο), μια «βάρκα» (σχεδόν τα 3/5 του αστεριού) κι ένα «διαμάντι» (λεπτός ρόμβος [59] (Σχ. 4.8). Για να διασφαλίσουμε πως όλες οι δομικές μονάδες είναι μη περιοδικές, υπάρχουν κανόνες συναρμογής, οι οποίοι καθορίζουν πως πρέπει να διαταχθούν οι μονάδες αυτές. Στο Σχ. 4.8 φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση αυτής της διάταξης [58].

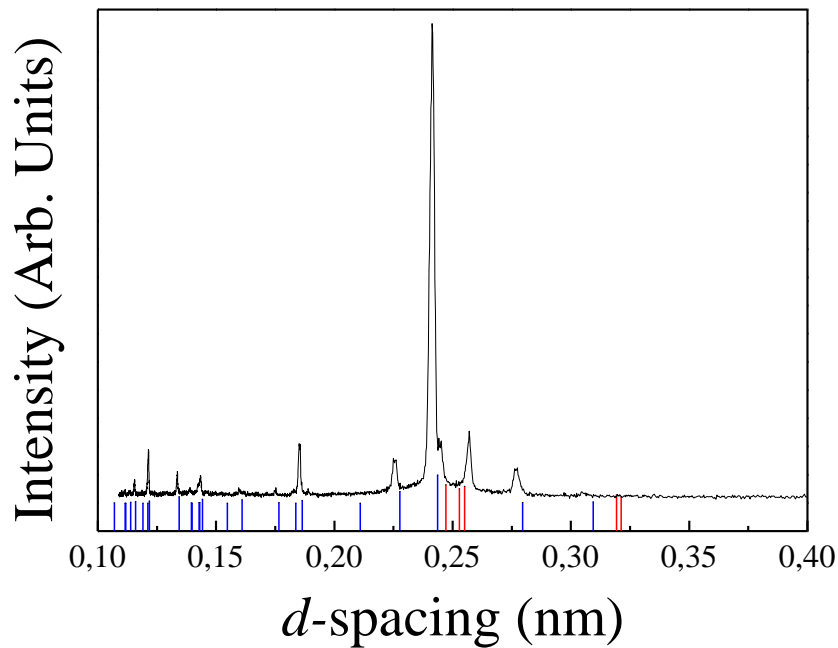


Σχήμα 4.8: Όταν υπάρχουν δύο δομικές μονάδες (π.χ. Zr-Cu) μπορεί μια απειροδική τους επανάληψη να καλύψει το χώρο (Penrose tiling).

Τη διάταξη του Σχ. 4.8 ακολουθεί και το σύστημα Zr-Cu, όταν εναποτίθεται με τη μορφή άμορφων υμενίων. Τα σχηματιζόμενα εικοσάεδρα εμποδίζουν τη δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης κι επομένως κρυσταλλικών περιοχών. Στις παρακάτω παραγράφους γίνεται μια διεξοδική μελέτη των μηχανισμών που επικρατούν κατά τη συμπύκνωση του Zr-Cu από υγρή και αέρια φάση, καθώς επίσης και μελέτη της δομής των υμενίων, που αναπτύσσονται από εναλλασσόμενη ή ταυτόχρονη εναπόθεση.

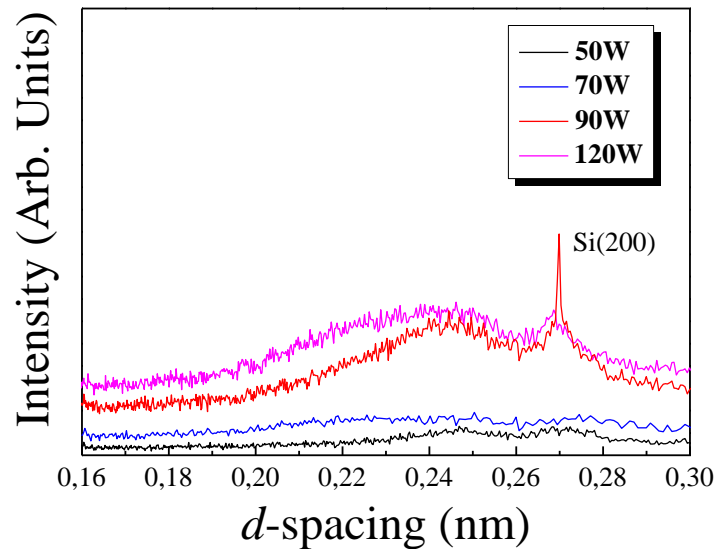
4.2.3 Ατομικοί μηχανισμοί κατά τη συμπύκνωση από την υγρή και την αέρια φάση

Για τη μελέτη των ατομικών μηχανισμών κατά την συμπύκνωση από τη αέρια και υγρή φάση, κατασκευάσαμε δείγματα με δύο μεθόδους. Για τη μελέτη συμπύκνωσης από την υγρή φάση, κατασκευάστηκαν pellet Zr-Cu με τη μέθοδο vacuum arc melting και χρήση καθαρών (99.95% ή περισσότερο) μετάλλων. Κατά τη μέθοδο αυτή, τα μέταλλα έρχονται σε σημείο τήξης κι έπειτα συμπυκνώνονται από την υγρή φάση. Στο Σχ. 4.9 παρουσιάζεται το ακτινογράφημα του pellet. Επίσης, έχουν προστεθεί και κατακόρυφες γραμμές, οι οποίες αντιστοιχούν στις ανακλάσεις που δίνουν τα κρυσταλλικά Zr_2Cu (μπλε) και $ZrCu$ (κόκκινες) [60]. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων XRD (Σχ. 4.9) παρατηρούμε πως το σύστημα κρυσταλλώνεται στη δομή του t- Zr_2Cu .



Σχήμα 4.9: Ακτινογραφήματα XRD από pellet $Zr_{70}Cu_{30}$ (συμπύκνωση από υγρή φάση, arc-melting), που χρησιμοποιήθηκε κι ως στόχος για το πειράματα με PLD. Στο σχήμα έχουν προστεθεί και οι κατακόρυφες γραμμές που αντιστοιχούν στις κορυφές των $t-Zr_2Cu$ (μπλέ) και $ZrCu$ (κόκκινες) [60].

Για τη συμπύκνωση από την αέρια φάση, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική DCMS, για διάφορες τιμές ισχύος στους στόχους. Από τα ακτινογραφήματα XRD (Σχ. 4.10, παρουσιάζεται επίσης η κορυφή $Si(200)$ [61]) παρατηρούμε πως όλα τα δείγματα παρουσιάζουν άμορφο χαρακτήρα με αρκετά διαπλατυσμένες κορυφές. Πιο συγκεκριμένα, για τα υμένια που κατασκευάστηκαν με χαμηλή ισχύ στους στόχους, η απόσταση του πρώτου γείτονα εντοπίζεται σε $d=0.255$ nm. Η τιμή d είναι χαρακτηριστική των ατόμων Zr-Cu σε ένα εικοσαεδρικό (ICO) συσσωμάτωμα [12]. Παρόμοια υαλώδης δομή παρατηρήθηκε και για υψηλότερες πυκνότητες ισχύος ιοντοβολής. Η μόνη διαφορά είναι η μετατόπιση της κορυφής XRD στα 0.245 nm, που οφείλεται αποκλειστικά στις τάσεις που αναπτύσσονται κατά την εναπόθεση υψηλά ενεργητικών σωματιδίων [26].



Σχήμα 4.10: Ακτινογραφήματα XRD από υμένια ZrCu που αναπτύχθηκαν με DCMS και χρήση μεταβαλλόμενης ισχύος στο στόχο. Στο σχήμα παρουσιάζεται επίσης η κορυφή Si(200) [61].

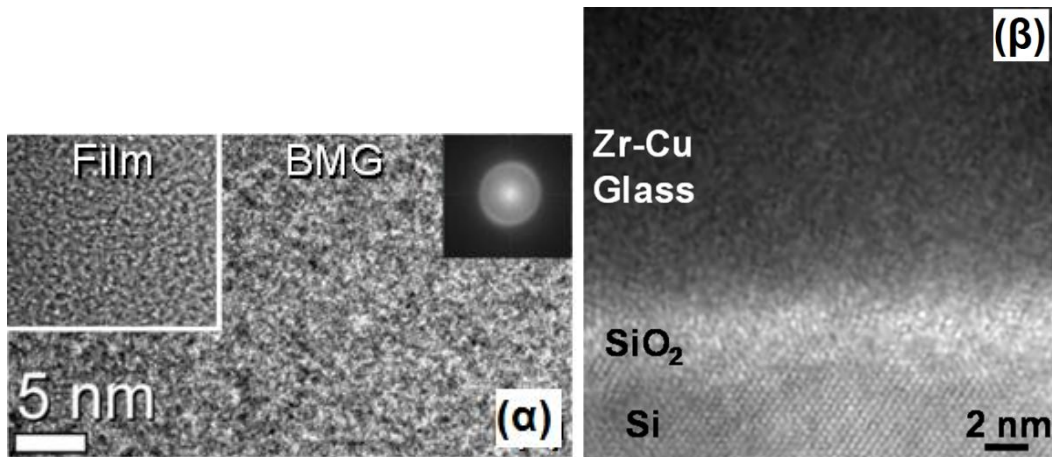
4.2.4 Ατομικοί μηχανισμοί κατά τη συμπύκνωση από την αέρια φάση

Για τη μελέτη των μηχανισμών κατά την συμπύκνωση από τη αέρια φάση, κατασκευάστηκαν δείγματα με τρεις διαφορετικούς τρόπους. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε η PLD για την κατασκευή υμενίων από σύνθετο στόχο, ο οποίος αποτελούταν από τομείς Zr και Cu, έτσι ώστε η συνολική αναλογία στο στόχο να είναι $Zr_{70}Cu_{30}$. Η χρήση τομέων έγινε για την επίτευξη διαδοχικής εναπόθεσης Zr και Cu. Για την επίτευξη ταυτόχρονης εναπόθεσης χρησιμοποιήσαμε ως στόχο pellet $Zr_{70}Cu_{30}$, το οποίο κατασκευάστηκε με vacuum arc-melting, καθώς επίσης και λωρίδες BMG $Zr_{70}Cu_{30}$. Τέλος, για να μελετήσουμε την επίδραση της τεχνικής ανάπτυξης στα σχηματιζόμενα υμένια, αναπτύχθηκαν υμένια με ιοντοβολή (DCMS), με ταυτόχρονη εναπόθεση από δύο συνθεσιασμένους στόχους, Zr και Cu. Οι συνθήκες εναπόθεσης για όλα τα υμένια συνοψίζονται στον Πίνακα 4-1.

Πίνακας 4-1: Συνθήκες εναπόθεσης των δειγμάτων ZrCu που αναπτύχθηκαν με διαφορετικές τεχνικές.

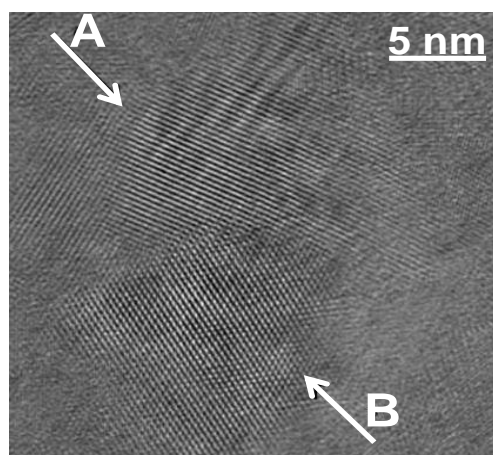
Δείγμα	Στόχος	Σύσταση Στόχου	Χρόνος εναπόθεσης (min)	Τάση Πόλωσης (V _b) (V)	Ισχύς Στόχων (W)	Ροή αερίου (sccm)	λ laser (nm)	Ενέργεια παλμού (mJ)
PLD1	BMG	Zr ₇₀ Cu ₃₀	60	floating			532	200
PLD2	Sectors							
PLD3	Pellet							
PLD4								
MS1	Sputtering Targets	Zr - Cu	30	-20	10	10		
MS2					30			
MS3					50			
MS4					70			
MS5					90			
MS6					120			
MS7					150			

Η PLD χρησιμοποιήθηκε σαν πρότυπη τεχνική ανάπτυξης υμενίων, εξαιτίας της γνωστής ιδιότητας στην παραγωγή υμενίων με την ίδια χημική σύσταση με έναν σύνθετο στόχο, όπως Zr-Cu. Για να ταυτοποιηθεί η πιθανή επίδραση της δομής του στόχου στη δομή των παραγόμενων υμενίων Zr-Cu χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι στόχων: ένας BMG, ένας πολυκρυσταλλικός διμεταλλικός και ένας στόχος από τομείς καθαρών στόχων Zr και Cu. Τα υμένια Zr-Cu που αναπτύχθηκαν από τη MG λωρίδα Zr_{0.7}Cu_{0.3} είναι καθαρά υαλώδη κι έχουν κοινά χαρακτηριστικά με τον MG στόχο, όπως αποκαλύπτεται από τις εικόνες plan-view συμβατικής TEM που παρουσιάζονται στο Σχ. 4.11α. Η δομή των λεπτών υμενίων είναι ίδια με το στόχο MG. Η καθαρή υαλώδης κατάσταση επιβεβαιώνεται και με εικόνες περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (selected area electron diffraction - SAED) (ένθεμα Σχ. 4.11α). Η τέλεια υαλώδης δομή παρατηρείται και στις εικόνες HRTEM εγκάρσιας τομής (Σχ. 4.11β), για την περίπτωση των υμενίων που αναπτύχθηκαν με PLD, από πολυκρυσταλλικό στόχο t-Zr₂Cu. Η δομική διαφορά μεταξύ του υαλώδους υμενίου και του κρυσταλλικού Si είναι εμφανής. Η σύγκριση των υμενίων που αναπτύχθηκαν από δύο διαφορετικούς στόχους, δείχνει πως η δομή των στόχων δεν επηρεάζει τη δομή των παραγόμενων υμενίων με την τεχνική PLD, όσο το Zr και ο Cu εξαχνώνονται ταυτόχρονα. Και στις δύο περιπτώσεις η σύσταση του στόχου διατηρείται και στα παραγόμενα υμένια (Zr_{0.7}Cu_{0.3} και t-Zr₂Cu, αντίστοιχα, οι οποίες είναι στο σύνηθες εύρος στοιχειομετρίας για υαλώδες Zr-Cu [12] και βρίσκεται μέσα στο εύρος των στοιχειομετριών που χρησιμοποιήθηκαν για της προσομοιώσεις MD σ' αυτή τη μελέτη).



Σχήμα 4.11: (α) Εικόνες Plan view HRTEM από υαλώδες υμένιο Zr-Cu (ένθεμα), που αναπτύχθηκε με PLD από στόχο BMG και του ίδιου του στόχου BMG. Ισχύει η ίδια κλίμακα και για τις δύο εικόνες. (β) Εικόνα HRTEM εγκάρσιας τομής από υαλώδες υμένιο Zr-Cu, που αναπτύχθηκε από στόχο t-Zr₂Cu.

Για την διερεύνηση της επίδρασης της κινητικότητας των εναποτιθέμενων ατόμων και της επιφανειακής διάχυσης, διεξήχθησαν πειράματα PLD με χρήση περιστρεφόμενου στόχου Zr-Cu. Λαμβάνοντας υπ' όψη πως ο ρυθμός εναπόθεσης είναι της τάξης των 6 nm/min, για τις χρησιμοποιούμενες συνθήκες, τα εναλλασσόμενα στρώματα Zr και Cu ήταν λεπτότερα από 0.5 μονόστρωμα (ML). Έτσι, ακολουθώντας αυτή τη διαδικασία ανάπτυξης, επιτύχαμε την ανάπτυξη μονολιθικών υμενίων (δεν παρατηρήθηκαν ξεχωριστά στρώματα καθώς το μίγμα των δυο μετάλλων έλαβε χώρα σε επίπεδο υπό-ML) καθώς και έλεγχο της εναλλάξ άφιξης των σωματίων Zr και Cu. Σ' αυτή την περίπτωση, τα αναπτυσσόμενα υμένια δεν είναι άμορφα. Απεναντίας, εμφάνισαν νανοκρυσταλλική δομή, όπως φαίνεται και στην HRTEM plan view εικόνα του Σχ. 4.12.



Σχήμα 4.123: Η νανοκρυσταλλική μορφή ενός υμενίου Zr-Cu, που αναπτύχθηκε από στόχο που αποτελείται από πλάκες Zr και Cu (εναλλασσόμενη εναπόθεση). Περιοχή A: κόκκος τετραγωνικού Zr₂Cu(101) grain. Περιοχή B: κόκκος εξαγωνικού l α-Zr(100).

Το υμένιο αποτελείται από νανοκόκκους του σταθερού τετραγωνικού Zr_2Cu (ευτηκτική σύσταση), Σχ. 4.12 κόκκος Α, και εξαγωνικού $t-Zr$, Σχ. 4.12 κόκκος Β. Στη μελετώμενη περιοχή δε βρέθηκε ίχνος από κόκκους Cu. Αυτό αποτελεί πειραματική απόδειξη πρόσφατων προβλέψεων, βασισμένων σε προσομοιώσεις [56]. Σύμφωνα με την Αναφ. 23, στην περίπτωση της εναπόθεσης Cu πάνω σε επιφάνεια γυαλιού $ZrCu$, το παραγόμενο στρώμα είναι μικτό, παρουσιάζοντας μερική στρωμάτωση και δόμηση, που προκύπτει σε βάρος των ατόμων Zr στο BMG. Όταν άτομα Zr εναποτίθενται στην επιφάνεια του ίδιου BMG, η μίξη είναι περιορισμένη στην περιοχή κοντά στη διεπιφάνεια, ενώ καθαρά στρώματα Zr κρυσταλλώνονται στην ενεργειακά προτιμητέα (111) φάση. Είναι εντυπωσιακό πως αυτό το φαινόμενο συμβαίνει αρκετά κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και μπορεί να παρατηρηθεί ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου, δείχνοντας ξεκάθαρα πως η επιφανειακή διάχυση των εναποτιθέμενων ατόμων είναι σημαντική ακόμη και σε RT. Τα αντίστοιχα πειραματικά ευρήματα (Σχ. 4.12) δείχνουν ξεκάθαρα πως η επιφανειακή διάχυση κατά την ανάπτυξη είναι επαρκής ώστε τα εναποτιθέμενα άτομα να καταλάβουν θέση του κρυσταλλικού πλέγματος. Επομένως, ο σχηματισμός γυαλιού στην ταυτόχρονη εναπόθεση $Zr+Cu$ δε μπορεί να εξηγηθεί απλά από την περιορισμένη διάχυση των εναποτιθέμενων ατόμων.

Πρέπει να σημειωθεί πως η αυτο-οργάνωση των εναποτιθέμενων ατόμων Zr και Cu, που παρατηρείται στο πείραμα, λαμβάνει χώρα για πάρα πολύ μεγάλο ρυθμό εναπόθεσης. Παρόλο που ο σχετικός ρυθμός εναπόθεσης στην PLD είναι πολύ χαμηλός (συγκρινόμενος με άλλες τεχνικές PVD, όπως το sputtering) και στην περίπτωσή μας είναι της τάξης των 6 nm/min, ο πραγματικός ρυθμός εναπόθεσης είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος, εξαιτίας του παλμικού χαρακτήρα της εναπόθεσης. Έτσι, η εναπόθεση λαμβάνει χώρα για χρονικό διάστημα, το οποίο είναι συγκρίσιμο με τη διάρκεια του παλμού (6 ns) και μετά ακολουθείται από νεκρό χρόνο, ο οποίος είναι 100 ms για ρυθμό επανάληψης 10 Hz. Συμπερασματικά, ο πραγματικός ρυθμός εναπόθεσης κατά τη διάρκεια του παλμού του λέιζερ είναι 10^{-2} nm/παλμό, το οποίο είναι ισοδύναμο με 0.3×10^7 nm/s και είναι υψηλότερος από οποιαδήποτε άλλη τεχνική PVD. Θεωρώντας μια μετάβαση από την αέρια στη στερεή φάση, η οποία λαμβάνει χώρα σε μερικά ns, ο ισοδύναμος ρυθμός ψύξης είναι τρομερά υψηλότερος από αυτών της ανάπτυξης BMG. Η αυτο-οργάνωση των Zr και Zr_2Cu είναι, για το λόγο αυτό, ειδικής σημασίας καθώς από θερμοδυναμικής άποψης θα ήταν προτιμητέα μια υαλώδης φάση. Αυτό γίνεται ακόμη πιο σημαντικό αν συγκρίνουμε τη δομή τους με αυτή των υαλώδων υμενίων που αναπτύχθηκαν με ταυτόχρονη εναπόθεση Zr και Cu (Σχ. 4.11) με τον ίδιο ρυθμό εναπόθεσης. Η σύγκριση αυτή φανερώνει πως ο φραγμός ανάπτυξης υπάρχει στην περίπτωση της ταυτόχρονης εναπόθεσης, που πρέπει να συσχετιστεί με τη στοχαστική ανάμιξη των εναποτιθέμενων υμενίων Zr και Cu (καθώς όλες οι άλλες παράμετροι είναι ίδιες και στις δύο περιπτώσεις).

Η εναπόθεση με ιοντοβολή είναι μια διαδικασία στην οποία ο ρυθμός εναπόθεσης, η πίεση λειτουργίας και η κινητική ενέργεια των εναποτιθέμενων ατόμων είναι τάξεις μεγέθους διαφορετικές από την PLD. Αυτό έχει σημαντικές συνέπειες στην κινητική

(ρυθμός ανάπτυξης), τη θερμοδυναμική (πίεση) και την ενεργητική (κινητική ενέργεια των εναποτιθέμενων ατόμων) της ανάπτυξης, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4-2. Επιπροσθέτως, η ταυτόχρονη ιοντοβολή από δύο ανεξάρτητους μεταλλικούς στόχους εξασφαλίζει ότι η ανάμιξη των σωματιδίων λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του υμενίου κι όχι στην αέρια φάση (όπως θα συνέβαινε στην PLD [62]).

Πίνακας 4-2: Σύγκριση των βασικών κινητικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων σχηματισμού υάλων Zr-Cu με PLD, ιοντοβολή και χύτευση.

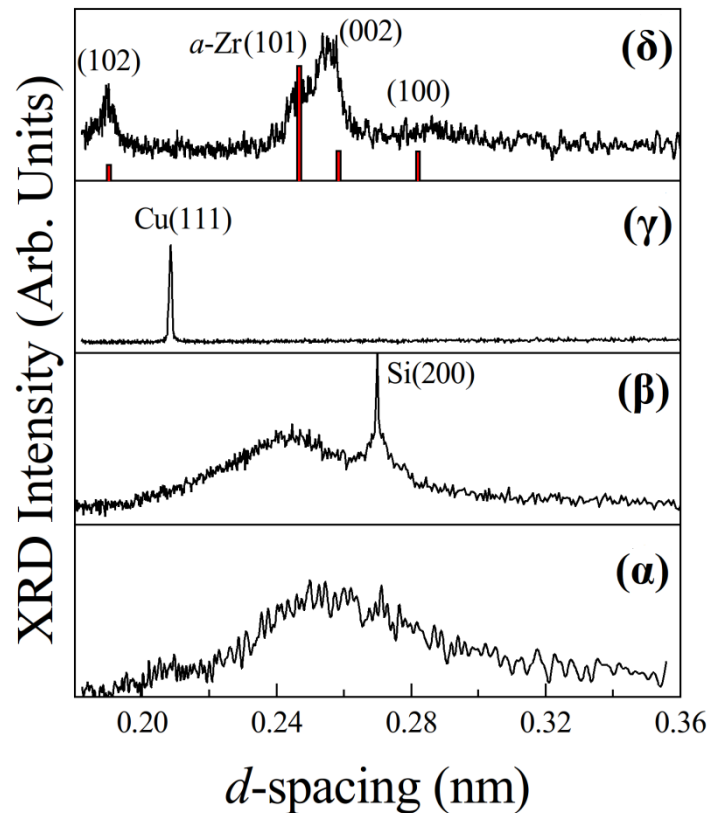
	PLD	Ιοντοβολή	Χύτευση
Κινητική ενέργεια των ειδών (eV)	~100	~5	~0.15
Πίεση (mbar)	1×10^{-5}	7.5×10^{-3}	1013
Πραγματικός ρυθμός εναπόθεσης (nm/s)	3×10^6	4	-
Λόγος απόστασης στόχου-υποστρώματος / μέση ελεύθερη διαδρομή*	5×10^{-3}	5	-

*ισοδύναμος με το μέσο αριθμό των συγκρούσεων ανά άτομο, που συμβαίνουν στην αέρια φάση μεταξύ ιοντοβολής/εξάχνωσης κι εναπόθεσης

Το υποτιθέμενο σενάριο ενός στοχαστικού, καθοδηγούμενου από τη μίξη, σχηματισμού γυαλιού, μπορεί να επιβεβαιωθεί από τη μελέτη της εναπόθεσης με ιοντοβολή του Zr-Cu. Μια παρόμοια συμπεριφορά στην PLD και στην ιοντοβολή θα συνεπαγόταν την εξάλειψη όλων των παραπάνω μηχανισμών (ρυθμός ανάπτυξης, πίεση και ενεργεία) στο σχηματισμό γυαλιού. Πράγματι, ταυτόχρονη εναπόθεση Cu και Zr από δύο ανεξάρτητες πηγές magnetron, με την ελάχιστη πυκνότητα ισχύος ιοντοβολής (0.5 W/cm^2) που σταθεροποιεί το πλάσμα, είχε ως αποτέλεσμα υμένια $\text{Zr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$ που παρουσιάζουν ακτινογραφήματα XRD, χαρακτηριστικά καθαρού γυαλιού (Σχ. 4.13α), με μια διαπλατυσμένη κορυφή λόγω το ότι η απόσταση του πρώτου γείτονα εντοπίζεται σε $d=0.255 \text{ nm}$. Η τιμή d είναι χαρακτηριστική των ατόμων Zr-Cu σε ένα εικοσαεδρικό (ICO) συσσωμάτωμα [12]. Παρόμοια υαλώδης δομή παρατηρήθηκε και για υψηλότερες πυκνότητες ισχύος ιοντοβολής, μέχρι και 4 W/cm^2 (π.χ. βλ. Σχ. 4.13β, παρουσιάζεται επίσης η κορυφή Si(200) [61]). Η μόνη διαφορά είναι η μετατόπιση της κορυφής XRD στα 0.245 nm , που οφείλεται αποκλειστικά στις τάσεις που αναπτύσσονται κατά την εναπόθεση υψηλά ενεργητικών σωματιδίων [63].

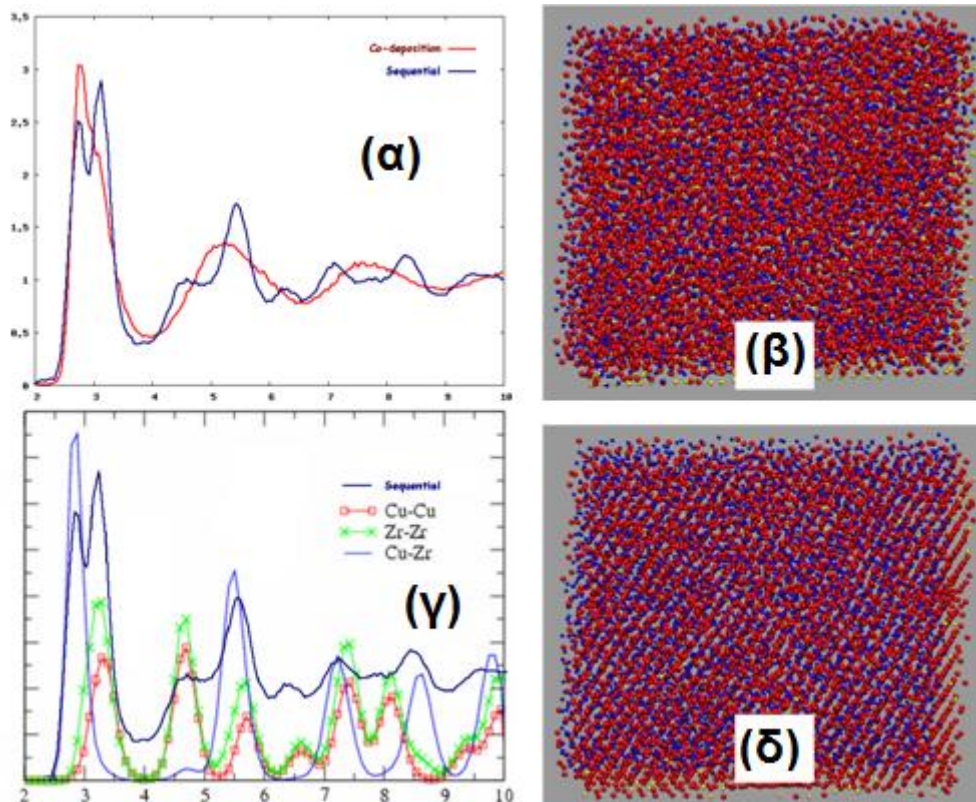
Ο στοχαστικός χαρακτήρας του σχηματισμού γυαλιού υποστηρίζεται από τη δομή των καθαρών υμενίων Cu και Zr που κατασκευάστηκαν με ιοντοβολή, με ίδια πυκνότητα ισχύος (4 W/cm^2) και πίεση λειτουργίας όπως και στην περίπτωση του $\text{Zr}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}$. Τα υμένια Cu και Zr είναι καθαρά πολυκρυσταλλικά και προσανατολισμένα κατά τη διεύθυνση του Cu(111) και Zr(002) [56], οι οποίες είναι οι διευθύνσεις πυκνότερης επιστοίβασης των *fcc* και του εξαγωνικών κρυστάλλων, αντίστοιχα. Αυτή η παρατήρηση καθιστά ξεκάθαρο πως κανένας κινητικός, θερμοδυναμικός ή ενεργητικός

μηχανισμός δεν είναι υπεύθυνος για το σχηματισμό γυαλιού, καθώς οι αναπτύξεις των Zr, Cu και $Zr_{0.6}Cu_{0.4}$ έγιναν σε σχεδόν πανομοιότυπες συνθήκες.



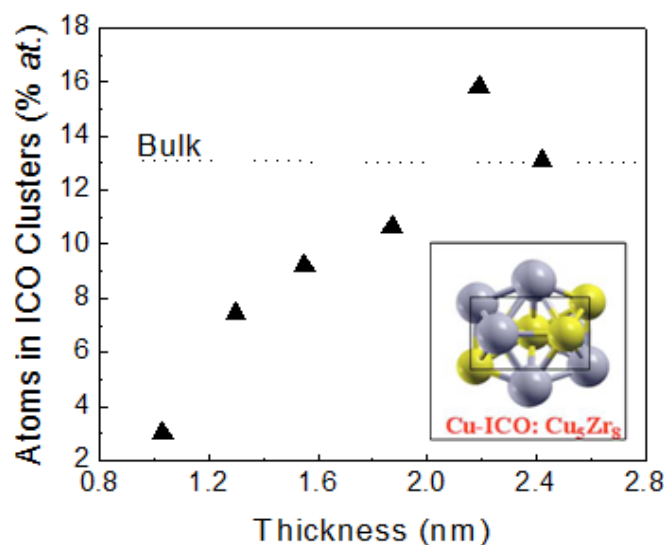
Σχήμα 4.43: Ακτινογραφήματα XRD από υμένια Zr-Cu που αναπτύχθηκαν με sputtering, με χρήση: (α) 0.5 W/cm^2 , (β) 4 W/cm^2 . Καθαρά υμένια Cu (γ) και Zr (δ), που αναπτύχθηκαν με τις ίδιες συνθήκες με το Zr-Cu και παρουσιάζονται για σύγκριση. Οι κατακόρυφες γραμμές αντιστοιχούν στις αναμενόμενες κορυφές του α -Zr [56], από την JCPDS.

Περνώντας στο υπολογιστικό μέρος, η δομική ανάλυση και οι διαμορφώσεις ισορροπίας των MD δείχνουν πως η διαδικασία D1 καταλήγει σε άμορφα υμένια, Σχ.(4.14α,β), ενώ στην περίπτωση της D2 εμφανίζονται κρυσταλλικά χαρακτηριστικά, Σχ.(4.14γ,δ). Από τις Συναρτήσεις Ακτινικής Κατανομής (Radial Distribution Functions - RDF) είναι εμφανές πως το στρώμα από την D2 παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής δομής του Zr_2Cu (B2), Σχ.(4.14γ), ενώ η απόλυτη απουσία κρυσταλλικότητας εμφανίζεται στο στρώμα από την D1, Σχ.(4.14α). Επιπροσθέτως, είναι εμφανές πως και στις δύο περιπτώσεις, η διαστρωμάτωση προκύπτει στα πρώτα στάδια της εναπόθεσης(μέχρι πάχος $\sim 1 \text{ nm}$), ένα φαινόμενο που είναι πιο έντονο στην περίπτωση της D2.



Σχήμα 4.14: Αποτελέσματα από προσομοιώσεις MD της ανάπτυξης Zr-Cu: (α) RDFs για τις περιπτώσεις (D1) και (D2), (β) Plan view – άμορφο υμένιο (γ) σύγκριση των RDFs για το κρυσταλλικό (B2) Zr₂Cu και της εναπόθεσης D1 (δ) Plan view – νανοκρυσταλλικό υμένιο.

Για να διευκρινιστεί η προέλευση των δύο διαφορετικών διαδικασιών, έγινε λεπτομερής ανάλυση και των δύο διαμορφώσεων ισορροπίας, με χρήση της μεθόδου Ανάλυσης Πλησιέστερων Γειτόνων (Common Neighbor Analysis - CNA) [64]. Βρέθηκε πως, στην περίπτωση της εναπόθεσης D1, το άμορφο υμένιο αποτελείται από μικροσκοπικά εικοσαεδρικά συσσωματώματα, που μπορεί να είναι παραμορφωμένα, κωνικά ή/και αλληλοδισδούμενα, ενώ για την περίπτωση της D2 βρέθηκε ξεκάθαρη παρουσία των δομών B2 και HCP. Στο Σχ. 4.15 παρουσιάζεται η εξέλιξη των βασικών δεικτών της CNA ως συνάρτηση του πάχους των υμενίων και για τα δυο υμένια, στο οποίο φαίνεται πως το άμορφο υμένιο εμφανίζει έναν αυξανόμενο αριθμό εικοσαεδρικών συσσωματωμάτων που φτάνει μια τιμή πλατό 13%, σε συμφωνία με την τιμή για την περίπτωση αντίστοιχων υλικών όγκου [61,62], ενώ το υμένιο της D2 εμφανίζει τη συνύπαρξη των δομών B2 και HCP, που that αντιστοιχούν στο νανοκρυσταλλικό Zr₂Cu και Zr, αντίστοιχα. Πρέπει να σημειωθεί πως ο αναφερθέν αριθμός των συσσωματωμάτων αντιστοιχεί σε τέλεια, μη παραμορφωμένα συσσωματώματα και γι' αυτό ο συνολικός αριθμός είναι αρκετά υψηλότερος.



Σχήμα 4.155: Εξέλιξη των εικοσαεδρικών συσσωματωμάτων σαν συνάρτηση του πάχους των λεπτών υμενίων.

Επιπλέον, προσομοιώσεις με διαφορετικές θερμοκρασίες πλάσματος (από RT μέχρι 12000K) και στοιχειομετρίες (30 και 40% περιεκτικότητα σε Cu) βγάζουν παρόμοια αποτελέσματα, υποδεικνύοντας πως η δημιουργία υαλωδών υμενίων δεν εξαρτάται από τις συνθήκες πλάσματος και οφείλεται κυρίως στη δημιουργία των εικοσαεδρικών συσσωματωμάτων, που παίζουν το ρόλο φραγμού πυρηνοποίησης και γι' αυτό εμποδίζουν τις διαδικασίες κρυστάλλωσης. Αυτές οι προβλέψεις επιβεβαιώθηκαν αργότερα πειραματικά.

4.3 Συμπεράσματα

Στη μελέτη αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αναφέρονται στη διερεύνηση των μηχανισμών που ευθύνονται για το σχηματισμό άμορφων και/ή νανοκρυσταλλικών διμεταλλικών (Zr-Cu) λεπτών υμενίων. Από τις προσομοιώσεις με MD συμπεραίνουμε πως η ταυτόχρονη εναπόθεση ατόμων Cu και Zr καταλήγει σε τελείως άμορφο στρώμα, που χαρακτηρίζεται από την παρουσία ICO συσσωματωμάτων, τα οποία εμποδίζουν την πυρηνοποίηση, ενώ όταν τα δύο στοιχεία εναποτίθενται εναλλάξ, το τελικό υμένιο εμφανίζει ξεκάθαρα χαρακτηριστικά των *a*-Zr και *t*-Zr₂Cu. Οι προβλέψεις από MD επιβεβαιώνονται πλήρως από τα υμένια που παρήχθησαν με τις τεχνικές εναπόθεσης PLD και MS. Τα παρόντα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν εναλλακτική οδός για την ανάπτυξη σύνθετων διμεταλλικών υμενίων με προσαρμοσμένες ιδιότητες.

Αναφορές Κεφ. 4

- [1] D.C. Hofmann, J.-Y. Suh, A. Wiest, G. Duan, M.-L. Lind, M.D. Demetriou, W.L. Johnson, *Nature* 451, 1085 (2008)
- [2] A. Inoue, B. Shen, H. Koshiba, H. Kato, A.R. Yavari, *Nature Mater.* 2, 661 (2003)
- [3] A.R. Yavari, *Nature* 439, 405 (2006).
- [4] W. L. Johnson, *Mater. Res. Soc. Bull.* 24, 42 (1999).
- [5] A. Inoue, *Acta Mater.* 48, 279 (2000).
- [6] Y.-H. Liu, G. Wang, R.-J. Wang, D.-Q. Zhao, M.-X. Pan, W.-H. Wang, *Science* 315, 1385 (2007).
- [7] J. Schroers, W.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* 93, 255506 (2004).
- [8] Y. Zhang, W.H. Wang, A.L. Greer, *Nat. Mater.* 5, 857 (2006).
- [9] H.W. Sheng, H.Z. Liu, Y.Q. Cheng, J. Wen, P.L. Lee, W.K. Luo, S.D. Shastri, E. Ma, *Nat. Mater.* 6, 192 (2007).
- [10] C.A. Schuh, A.C. Lund, *Nat. Mater.* 2, 449 (2003).
- [11] X.-K. Xi, L.-L. Li, B. Zhang, W. H. Wang, Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* 99, 095501
- [12] Ch.E. Lekka, A. Ibenskas, A.R. Yavari, G.A. Evangelakis, *Appl. Phys. Lett.* 91, 214103 (2007).
- [13] J. Schroers, Q. Pham, A. Desai, *J. Microelectro-mechanical Systems* 16, 240 (2007).
- [14] G.P. Zhang, Y. Liu, B. Zhang, *Scripta Mater.* 54, 897 (2006).
- [15] M. Ohring, *'The Materials Science of Thin Films'*, Academic Press, New York (1992).
- [16] J. Musil, P. Zeman, *Vacuum* 52, 269 (1999).
- [17] H.-B. Lu, Y. Li, F.-H. Wang, *J. Alloys Comp.* 465, 139 (2008).
- [18] O. Jimenez, M. Audronis, M.A. Baker, A. Matthews, A. Leyland, *J. Phys.* D41, 155301 (2008).
- [19] H.S. Chou, J.C. Huang, L.W. Chang, T.G. Nieh, *Appl. Phys. Lett.* 93, 191901 (2008).
- [20] C.J. Chen, J.C. Huang, H.S. Chou, Y.H. Lai, L.W. Chang, X.H. Du, J.P. Chu, T.G. Nieh, *J. Alloys Comp.*, *in press* (2009).
- [21] G. Duan, D. Xu, Q. Zhang, G. Zhang, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard, *Phys. Rev.* B71, 224208 (2005).
- [22] D. Stockdale, *J. Inst. Met.*, 28, 273-286 (1922).
- [23] D. Stockdale, *J. Inst. Met.*, 31, 275-295 (1924).
- [24] M. Tazaki, *Kinzoku-no Kenkyu*, 2, 490-495 (1925) in Japanese.

- [25] E.H. Dix and H.H. Richardson, *Trans. AIME*, 73, 560-580 (1926).
- [26] D. Stockdale, *J. Inst. Met.*, 52, 111-118 (1933).
- [27] C. Hisatsune, *Mem. Coll. Eng. Kyoto Univ.*, 8(2), 74-91 (1934).
- [28] H. Auer, *Z. Metallkd.*, 28, 164-175 (1936) in German.
- [29] A.G. Dowson, *J. Inst. Met.*, 61, 197-204 (1937).
- [30] D.L. Thomas and D.R.F. West, *Res. Correspondence*, 6(12), 61S-62S (1953).
- [31] V.N. Vigdorovich, A.N. Krestovnikov, and M.V. Maltsev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Tekh. Nauk*, 3, 110-113 (1958) in Russian.
- [32] Y. Funamizu and K. Watanabe, *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 12(3), 147-152 (1971) in Japanese.
- [33] G. Linden, *Prakt. Metall. (Stuttgart)*, 9(1), 3-14 (1972) in German-English.
- [34] B. Cantor and R.W. Cahn, *Acta Metall.*, 24, 845-852 (1976).
- [35] M. van Sande, J. van Landuyte, M. Avalos-Borja, G. Torres, and S. Amelinckx, *Mater. Sci. Eng.*, 46, 167-173 (1980).
- [36] J.L. Murray, *Int. Met. Rev.* 30, 26-98154 (1985)
- [37] A. Fernandez, E.P. Reddy, T.C. Rojas, J.C. Sanchez-Lopez, *Vacuum* 52 (1999) 83
- [38] F. Huisken, C. Jäger, H. Mutschke, T. Henning, *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 392
- [39] S. L. Gafner and Yu. Ya. Gafner, *J. Exper. Theor. Phys.* 107 (2008) 712
- [40] C.E. Lundin, D.J. McPherson, and M. Hansen, *Trans. AIME*, 197, 273-278 (1953).
- [41] M. Nevitt, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 224, 195-196 (1962).
- [42] I.A. Tregubov and O.S. Ivanov, *Phase Diagram of the Zr-Cu-Mo System at Temperatures from 900 °C to 600 °C, Diagrammy Sostoyaniya Metal Sistem Nauka, Moscow*, 67-71 (1971) in Russian.
- [43] A.J. Perry and W. Hugi, *J. Inst. Met.*, 100, 378-380 (1972).
- [44] L. Bsenko, *J. Less-Common Met.*, 40, 365-366 (1975).
- [45] G.M. Kuznetsov, V.N. Fedorov, A.L. Rodnyanskaya, and A.V. Nikonova, *Sov. Non-Ferrous Met. Res.*, 6, 267-268 (1978).
- [46] L. Bsenko, *Acta Univ. Uppsala., Abstr. Uppsala Diss. Fac. Sci.*, 513, 1-47 (1979).
- [47] E.M. Carvalho and I.R. Harris, *J. Mater. Sci.*, 15, 1224-1230 (1980).
- [48] Z. Altounian, Tu Guo-hua, and J.O. Strom-Olsen, *J. Appl. Phys.*, 53, 4755-4760 (1982).
- [49] I. Ansara, A. Pasturel, and K.H.J. Buschow, *Phys. Status Solidi (a)*, 69, 447-453 (1982).

- [50] F.J.A. Den Broeder, J.M. Vandenberg, and C.W. Draper, *Thin Solid Films*, 111, 43-51 (1984).
- [51] J.L. Glimois, P. Forey, and J.L. Feron, *J. Less-Common Met.*, 113, 213-224 (1985) in French.
- [52] N. Saunders, *Calphad*, 9, 297-309 (1985).
- [53] N. Saunders and A.P. Miodownik, *J. Mater. Res.*, 1, 38-46 (1986).
- [54] R. Bormann, F. Gartner, and F. Haider, *Mater. Sci. Eng.*, 97, 79-81 (1988).
- [55] Mitev, P., Papageorgiou, D.G., Lekka, Ch.E., Evangelakis, G.A., *Surf. Sci.* 566-568 (1-3) 2004.
- [56] Papageorgiou, D.G., Evangelakis, G.A., 602 (7) 2008.
- [57] Roger Penrose, "*Role of aesthetics in pure and applied research*", *Bulletin of the Institute of Mathematics and its Applications* 10(1974)
- [58] Branko Grünbaum, G. C. Shephard, *Tilings and Patterns*, New York: W. H. Freeman, (1987) ISBN 978-716711933.
- [59] Roger Penrose, "*Pentaplexity*", *Eureka* 39 (1978) 16-22.
- [60] JCPDS Powder Diffraction File No. 04-008-1477.
- [61] B.-H. Huang, *J. Phys. D34*, 3121 (2001).
- [62] E. Vasco, J.L. Sacedón, *Phys. Rev. Lett.* 98, 036104 (2007).
- [63] L.E. Koutsokeras, G. Abadias, Ch.E. Lekka, G.M. Matenoglou, D.F. Anagnostopoulos, G.A. Evangelakis, P. Patsalas, *Appl. Phys. Lett.* 93, 011904 (2008).
- [64] J.D. Honeycutt and H.C. Andersen, *J. Phys. Chem* **91**, 4950 (1987).
- [65] A.E. Lagogianni, G.A. Almyras, Ch.E. Lekka, G.A. Evangelakis, *J. Alloys Comps.*, *in press* (2009).
- [66] M. Wakeda, Y. Shibutani, S. Ogata and J. Park, *Intermetallics* **15**, 139 (2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Κρυσταλλική - Ηλεκτρονική Δομή και Τύπος Δέσμευσης Νιτριδίων Μεταβατικών Μετάλλων

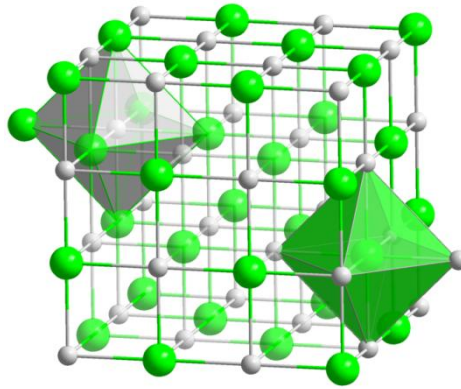
5 Κρυσταλλική - Ηλεκτρονική Δομή και Τύπος Δέσμησης Νιτριδίων Μεταβατικών Μετάλλων

Σαν μεταβατικά μέταλλα, ονομάζονται τα στοιχεία των ομάδων IVb - VIb του Περιοδικού Πίνακα Στοιχείων. Η κρυσταλλική και ηλεκτρονική δομή, που εμφανίζουν αυτά τα μέταλλα σε καθαρή μορφή, φαίνεται στο Σχ. 5.1. Η δομή που παρουσιάζουν είναι η εξαγωνική *hcp* ή η κυβική *bcc* (Σχ. 5.2).

	IVb	Vb	VIb
4	Ti $3d^24s^2$ <i>hcp</i> <i>At. Radius = 140pm</i>	V $3d^34s^2$ <i>bcc</i> <i>At. Radius = 135pm</i>	Cr $3d^54s^1$ <i>bcc</i> <i>At. Radius = 140pm</i>
5	Zr $4d^25s^2$ <i>hcp</i> <i>At. Radius = 155pm</i>	Nb $4d^45s^1$ <i>bcc</i> <i>At. Radius = 145pm</i>	Mo $4d^55s^1$ <i>bcc</i> <i>At. Radius = 145pm</i>
6	Hf $5d^26s^2$ <i>hcp</i> <i>At. Radius = 155pm</i>	Ta $5d^36s^2$ <i>bcc</i> <i>At. Radius = 145pm</i>	W $5d^46s^2$ <i>bcc</i> <i>At. Radius = 135pm</i>

Σχήμα 5.1: Τα μεταβατικά μέταλλα, όπως αυτά εμφανίζονται στον Περιοδικό Πίνακα Στοιχείων, η δομή που εμφανίζουν και οι ατομικές τους ακτίνες (το V και το Cr βρίσκονται σε πιο σκούρο φόντο, γιατί δεν έχουν μελετηθεί στην παρούσα εργασία).

Τα νιτρίδια αυτών των μετάλλων (Transition Metal Nitrides - TMN) παρουσιάζουν ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον, γιατί εμφανίζουν μοναδικό συνδυασμό σημαντικής ηλεκτρονικής αγωγιμότητας, πυρίμαχου χαρακτήρα, υψηλής σκληρότητας, χημικής αδράνειας. Η δομή που κρυσταλλώνονται είναι συνήθως η κυβική δομή του NaCl (βλ. Σχ. 5.2), με πλεγματική σταθερά πλησίον αυτής των νιτριδίων της ομάδας III του Περιοδικού Πίνακα.



Σχήμα 5.2: Η κρυσταλλική δομή του NaCl όπου τα άτομα βρίσκονται σε θέσεις οκταεδρικής συμμετρίας.

Αυτό τα καθιστά κατάλληλα για εφαρμογές σε ηλεκτρονικά, σαν φράγματα διάχυσης του Al και του Cu [1-3], μεταλλικές επαφές και καλούπια ανάπτυξης για ημιαγωγούς ευρέος χάσματος [4-6] και σαν μέρη σε μικρο-ηλεκτρο-μηχανικά συστήματα (MEMS) [7,8]. Τέτοιου είδους δυαδικά συστήματα, έχουν αναπτυχθεί επιτυχώς, αλλά ακόμη οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες δεν έχουν διερευνηθεί συγκριτικά σε σχέση με την πλεγματική σταθερά και τα ηλεκτρόνια σθένους. Εδώ παρουσιάζεται μια ενδελεχής μελέτη της κρυσταλλικής δομής και της ενέργειας πλάσματος E_p στην μεγαλύτερη έκταση διαδίκων TMN υμενίων, που έχει ποτέ αναφερθεί. Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν νιτρίδια των Ti, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta και W (TiN, ZrN, Nb, Mo, HfN, TaN και WN, αντίστοιχα).

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε την ανάπτυξη δυαδικών TMN με αντιδρώσα PLD και τις βασικές δομικές, μορφολογικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Στη συνέχεια, αυτά τα δυαδικά νιτρίδια θα χρησιμοποιηθούν στα Κεφ. 6 & 7 ως συστατικές φάσεις σε τριαδικά συστήματα και νανοσύνθετα υμένια.

Από όλους τους πιθανούς συνδυασμούς, διεξοδικότερα μελετήθηκε το νιτρίδιο του Τανταλίου (TaN). Το TaN είναι ένα στερεό που εμφανίζει έναν πολύ ενδιαφέροντα συνδυασμό φυσικών ιδιοτήτων, όπως ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή σκληρότητα κι ελαστικό μέτρο και πυρίμαχο χαρακτήρα [1-12]. Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων TaN έχει μελετηθεί κυρίως σαν φράγμα διάχυσης για μεταλλικές επαφές αλουμινίου (Al) και χαλκού (Cu) [1-5], σαν ωμική επαφή σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις φωσφιδίων και νιτρίδιων [6-9] κι επίσης για μηχανικές εφαρμογές [10-12]. Επιπροσθέτως, το TaN πρόσφατα χρησιμοποιείται σε μίγματα με άλλα νιτρίδια μεταβατικών μετάλλων, είτε στη μορφή τριαδικών στερεών διαλυμάτων [13-15] ή με τη μορφή πολυστρωματικών υμενίων [16-17] με σκοπό την κατασκευή νέων υλικών με βελτιωμένες ηλεκτρονικές και μηχανικές ιδιότητες. Το TaN είναι δομικά παρόμοιο με το πολύ γνωστό στοιχειομετρικό νιτρίδιο του Τιτανίου (TiN), παρόλο που το Ta(d^3s^2) έχει διαφορετική ηλεκτρονική δομή από το Ti(d^2s^2). Κι ενώ η ηλεκτρονική δομή και οι οπτικές ιδιότητες των d^2 μεταβατικών μετάλλων (Ti, Zr, Hf) έχει μελετηθεί ευρέως, τα d^3 μεταβατικά

μέταλλα (συμπεριλαμβανομένου και του TaN) προσέλκυσαν πολύ λιγότερο το ενδιαφέρον μέχρι τώρα.

Το σύστημα του Ta-N συμπεριλαμβάνει πολλές φάσεις και οι πιο γνωστές και μελετημένες είναι η *hcp* Ta₂N [18], η σταθερή εξαγωνική ϵ -TaN [18-20], και η μετασταθής κυβική δομή χλωριούχου νατρίου (NaCl) δ -TaN (ή B1-NaCl) [18-25], η οποία είναι ισοδύναμη της πολύ γνωστής δομής χλωριούχου νατρίου των TiN, CrN και ZrN. Επίσης μπορούν να προκύψουν πολλές άλλες φάσεις εμπλουτισμένες με άζωτο (N) [18-26]. Παρόλο που το δ -TaN δεν είναι η φάση ελάχιστης ενέργειας του συστήματος του Ta-N, έχει αναπτυχθεί επιτυχώς με ιοντοβολή [10-14, 22-24,27] και εναπόθεση ατομικών στρωμάτων (Atomic Layer Deposition – ALD) [1,21,28-31], είτε επιταξιακά σε MgO(100) ή σε πολυκρυσταλλική μορφή. Παραδόξως, η φάση του δ -TaN δεν έχει προσελκύσει τόσο την προσοχή όσο τα ισοδύναμα δ -TiN, δ -CrN και δ -ZrN, παρόλο το τεχνολογικό του ενδιαφέρον κι ενώ μέχρι σήμερα υπάρχει διαφωνία σχετικά με την απαλλαγμένη από τάσεις πλεγματική του σταθερά [20,25]. Επιπλέον, οι αναφορές στις οπτικές του ιδιότητες είναι εξαιρετικά σπάνιες [21-23] και αφορούν υμένια που εμπεριέχουν είτε τη φάση Ta₂N [21] ή οργανικά υπόλοιπα [22]. Έτσι γίνεται φανερό πως υπάρχει έλλειψη δεδομένων σχετικά με την πυκνότητα, την απαλλαγμένη από τάσεις πλεγματική σταθερά και ειδικά τις οπτικές ιδιότητες του στοιχειομετρικού δ -TaN, το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ένα σύστημα αναφοράς για την κατανόηση της ηλεκτρονικής δομής και των οπτικών ιδιοτήτων άλλων d^3 νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων.

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται λεπτομερής μελέτη της δομής, των δεσμών, των τάσεων και των οπτικών ιδιοτήτων υψηλώς ομοιογενών, πολυκρυσταλλικών υμενίων δ -TaN, τα οποία κατασκευάστηκαν με αντιδρώσα Εναπόθεση με Παλμικό Λέιζερ (reactive Pulsed Laser Deposition - PLD) πάνω σε υποστρώματα κρυσταλλικού Si(100). Τα πειραματικά δεδομένα υποστηρίζονται από λεπτομερείς υπολογισμούς πρώτων αρχών (*ab-initio*) σύμφωνα με τη Πυκνότητας του Συναρτησιακού (Density Functional Theory – DFT), οι οποίοι συμβάλλουν στον προσδιορισμό της πλεγματικής παραμέτρου απαλλαγμένης από τάσεις και στην κατανόηση των δεσμών στο δ -TaN. Επίσης αναφέρουμε, για πρώτη φορά, το φάσμα της πειραματικής διηλεκτρικής συνάρτησης των καθαρών, καλά χαρακτηρισμένων, πυκνών, κρυσταλλικών και στοιχειομετρικών υμενίων δ -TaN σε μεγάλο φασματικό εύρος (1.3-5.9 eV), καθώς επίσης και το υπολογισμένο φάσμα της διηλεκτρικής συνάρτησης μονοκρυστάλλου δ -TaN στην φασματική περιοχή 0.5-25 eV. Βασισμένοι στην υπολογισμένη δομή των ζωνών του δ -TaN, ταυτοποιούμε ότι οι παρατηρούμενες ζώνες οπτικής απορρόφησης οφείλονται στην ενδοταινιακή απορρόφηση των Ta5*d* ηλεκτρονίων και της N2*p* → Ta5*d* διαταινιακής μετάβασης. Επιπλέον δείχνουμε πως η ενδοταινιακή απορρόφηση παρουσιάζει λεπτή δομή, εξαιτίας το μη παραβολικού σχήματος της Ta5*d* ζώνης αγωγιμότητας, η οποία προέρχεται από το διαχωρισμό του κρυσταλλικού πεδίου. Τέλος, ερευνάται η επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλικών κόκκων στο φάσμα της διηλεκτρικής συνάρτησης του πολυκρυσταλλικού δ -TaN.

5.1 Πειραματικές και Υπολογιστικές Λεπτομέρειες

Τα υμένια νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων (MeN, όπου Me = Ti, Ta, Zr, Nb, Mo, Hf, W), πάχους >300 nm, αναπτύχθηκαν πάνω σε εμπορικά υποστρώματα n-τύπου κρυσταλλικού Si[100], ειδικής αντίστασης 1-10Ωcm, με την τεχνική PLD σε περιβάλλον N₂. Τα υποστρώματα, πριν την εναπόθεση, υπέστησαν καθαρισμό σε λουτρό υπερήχων και με τη χρήση τετραχλωροαιθυλενίου, ακετόνης και μεθανόλης, ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και στέγνωσαν με τη χρήση ροής N₂ για την απομάκρυνση κάθε πιθανής οργανικής ακαθαρσίας. Τα πειράματα PLD έλαβαν μέρος σε θάλαμο υψηλού κενού (βασική πίεση $P_b \sim 5 \times 10^{-6}$ Pa) σε θερμοκρασία δωματίου (RT), με τη χρήση περιστρεφόμενου στόχου καθαρού (99.95%) μετάλλου (Ti, Ta, Zr, Nb, Mo, Hf, W). Για την εξάχνωση, σε περιβάλλον N₂ (καθαρότητας 99.999%, ροής 50sccm, μερικής πίεσης 3×10^{-1} Pa), χρησιμοποιήθηκε laser Nd:YAG (2^η αρμονική, $\lambda=532$ nm, διάρκειας παλμού 3 ns, ενέργειας παλμού 200 mJ, ρυθμού επανάληψης 10 Hz). Κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης εφαρμόστηκε στο υπόστρωμα DC τάση πόλωσης ($V_b=-50$ V). Μόνο για την περίπτωση του TaN, αντιπροσωπευτικά δείγματα υπέστησαν ανόπτηση υπό κενό στους 850 °C για τρεις ώρες, έτσι ώστε να μεταβληθεί η κατάσταση των τάσεων και να εκτιμηθεί η απαλλαγμένη από τάσεις πλεγματική σταθερά.

Η σύσταση των υμενίων μελετήθηκε με επί τόπου (*in-situ*) φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (Auger Electron Spectroscopy - AES) σε θάλαμο υπερυψηλού κενού (Ultra High Vacuum - UHV) ($P_b < 5 \times 10^{-8}$ Pa), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τον θάλαμο του PLD μέσω γραμμής μεταφοράς υπό κενό. Τα φάσματα AES ελήφθησαν με τη χρήση ομόκεντρου πολυβόλου ηλεκτρονίων (3 KeV αρχική ενέργεια δέσμης) μέσα σε ένα κυλινδρικό κατοπτρικό αναλυτή (Cylindrical Mirror Analyzer - CMA) της PHYSICAL ELECTRONICS. Η κρυσταλλική δομή μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction - XRD) σε διάταξη Bragg-Brentano (θ - 2θ), με τη χρήση της γραμμής WL_α και εστίαση δέσμης σε περιθλασίμετρο σκόνης της RIGAKU. Οι πυκνότητες και οι τάσεις των υμενίων καθορίστηκαν με ανακλαστικότητα ακτίνων-X (X-Ray Reflectivity - XRR) και τη μέθοδο $\sin^2\psi$ [33], αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας ένα περιθλασίμετρο τεσσάρων κύκλων της SEIFERT. Οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων μελετήθηκαν με φασματοσκοπία οπτικής ανακλαστικότητας (Optical Reflectance Spectroscopy - ORS) και φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας (Spectroscopic Ellipsometry - SE). (ελλειψόμετρο περιστρεφόμενου αναλυτή της SOPRA) στη φασματική περιοχή 1.3-5.9 eV.

Η συνολική θεμελιώδης ενέργεια, η πλεγματική σταθερά και η πυκνότητα καταστάσεων των ηλεκτρονίων (Electron Density of States - EDOS) των MeN [δ -TaN] υπολογίστηκαν με τη χρήση της μεθόδου γραμμικά αυξανόμενου επίπεδου κύματος (linear augmented plane wave - LAPW) μέσα στη θεωρία συναρτησιακού της πυκνότητας (Density Functional Theory - DFT) και με τη χρήση του λογισμικού **Wien2k** [34]. Η μέθοδος LAPW επεκτείνει την Kohn-Sham σε τροχιακά παρόμοια με ατομικά μέσα σε ατομικές (Muffin Tin - MT) σφαίρες και επίπεδα κύματα σε ενδιάμεση περιοχή. Συγκεκριμένα για το TaN, οι ακτίνες των MT ελήφθησαν 2.0 και 1.8 a.u. για τα άτομα

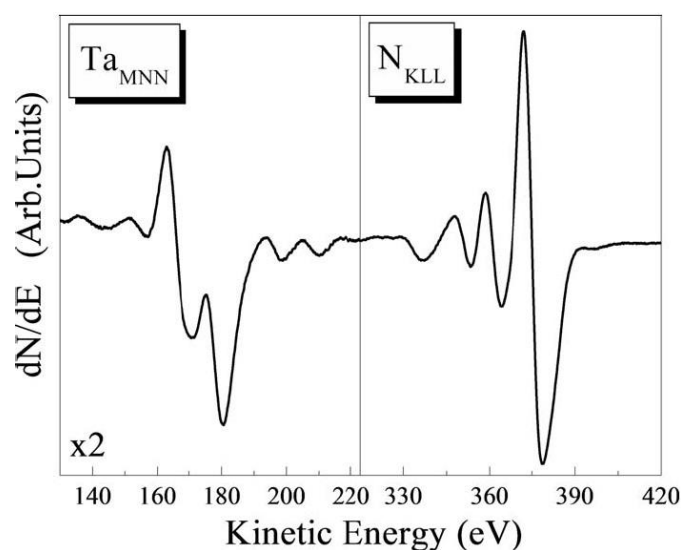
του Ta και N, αντίστοιχα. Έγιναν δύο υπολογισμοί, με το συναρτησιακό εναλλαγής-συσχέτισης με το χειριζόμαστε είτε χρησιμοποιώντας την προσέγγιση γενικευμένης κλίσης (Generalized Gradient Approximation – GGA) στη μορφή που δόθηκε από τους Perdew, Burke και Ernzerhof (PBE96) [35] ή την προσέγγιση πυκνότητας τοπικής ιδιοστροφορμής (Local Spin Density Approximation - LSDA) [36].

Επίσης, υπολογίστηκε η συζευγμένη πυκνότητα καταστάσεων (Joined Density of States – JDOS) από την EDOS. Η JDOS χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της φασματικής εξάρτησης του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης (ϵ_2). Στη συνέχεια, με ολοκλήρωση Kramers-Kronig, καθορίστηκε και η φασματική εξάρτηση του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης (ϵ_1).

5.1.1 Χημική σύσταση και πυκνότητα των νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων

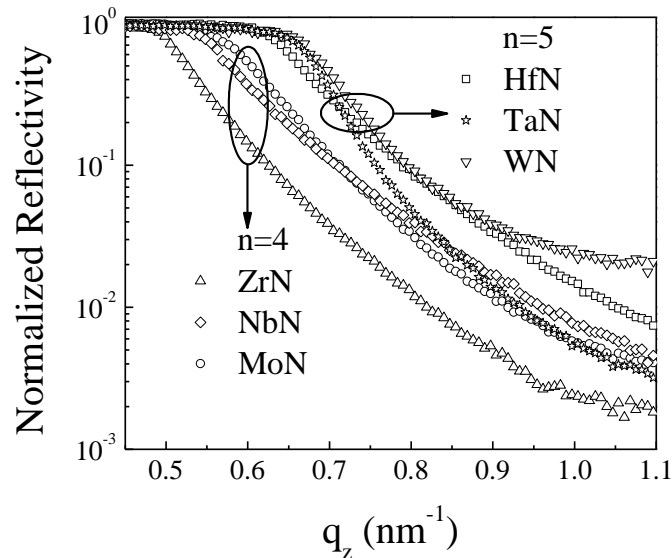
Όλα τα υμένια αναπτύχθηκαν με Εναπόθεση Παλμικού Λέιζερ (Pulsed Laser Deposition - PLD) [13] και παρουσιάζουν λόγο $[N]/[TM]$ πολύ κοντά στη μονάδα ($\leq \pm 2\%$). Η μελέτη της στοιχειομετρίας έγινε με τη χρήση επί τόπου (*in-situ*) φασματοσκοπίας ηλεκτρονίων Auger (Auger Electron Spectroscopy – AES). Τα *in-situ* διαφορισμένα φάσματα AES (π.χ. Σχ. 5.3 για το TaN) αποκαλύπτουν ότι τα υμένια αποτελούνται αποκλειστικά από μεταβατικό μέταλλο και N. Ο λόγος $[N]/[TM]$ προσδιορίστηκε από τη σχετική ισχύ των κορυφών AES. Π.χ. για το TaN από τις κορυφές Ta_{MNN} (170-180 eV) και N_{KLL} (360-390 eV) (βλ. Σχ. 5.3), λαμβάνοντας υπ' όψιν και την σχετική τους ευαισθησία [32]. Από αυτή την ανάλυση προσδιορίστηκε ο λόγος $[N]/[Ta] = 0.98 \pm 0.02$.

Δείγματα με αυτό το λόγο, $[N]/[TM] \sim 1$, χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων. Η επαναληψιμότητα του λόγου $[N]/[Ta]$ για διάφορα υμένια δ-TaN, που αναπτύχθηκαν με τις ίδιες συνθήκες, ήταν καλύτερη από 1%.



Σχήμα 5.3: Διαφορισμένο φάσμα Auger του TaN.

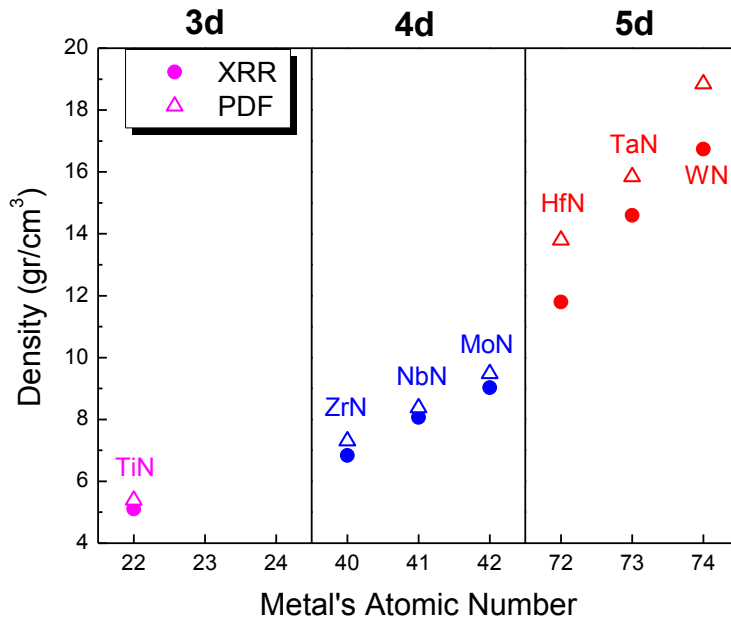
Η σάρωση XRR από αντιπροσωπευτικά υμένα TMN παρουσιάζεται στο Σχ. 5.3. Λόγω του σχετικά μεγάλου πάχους των δειγμάτων (>300 nm), δεν εμφανίζονται κροσσοί συμβολής.



Σχήμα 5.4: Μετρήσεις XRR για όλα τα ανεπτυγμένα με PLD υμένα των δυαδικών νιτριδίων των μεταβατικών μετάλλων.

Τα δεδομένα από την XRR προσομοιώθηκαν με τη χρήση του φορμαλισμού του Parratt [33]. Απ' αυτά υπολογίστηκε η τιμή της πυκνότητας των υμενίων για όλα τα δυαδικά νιτρίδια (Σχ. 5.4). Σε όλες τις περιπτώσεις, βρέθηκε να είναι χαμηλότερη από την αναμενόμενη, που εμφανίζουν τα υλικά όγκου. Η διαφορά αυτή οφείλεται σε δύο λόγους. Από τη μια, η πυκνότητα περιορίζεται από τη δημιουργία μικροκενών μέσα στο υμένιο, κάτι σύνηθες για εναποθέσεις σε θερμοκρασία δωματίου. Από την άλλη, στις συνθήκες εναπόθεσης, οι οποίες είναι υποβαθμισμένες ενεργειακά. Τα άτομα του στόχου του μεταβατικού μετάλλου χρειάζονται περισσότερα φωτόνια για να ιονιστούν (πολύ-φωτονικό δυναμικό ιονισμού) κι έτσι η πιθανότητα του ιονισμού είναι μικρότερη, με άμεσο αποτέλεσμα τη δημιουργία υμενίων με μικροκενά.

Ειδικότερα, από τις μετρήσεις XRR για το TaN, η επιφανειακή τραχύτητα βρέθηκε στα 1.9 nm και η μέση πυκνότητα στα 14.6 ± 0.9 g/cm³, υποδεικνύοντας την ύπαρξη μικροκενών με κλάσμα όγκου $f_V=7\%$. Η τιμή αυτή για το f_V είναι μάλλον μικρή για δείγματα νιτριδίων που αναπτύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (Room Temperature - RT) [34].



Σχήμα 5.5: Οι πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές πυκνότητας (XRR) στα ανεπτυγμένα με PLD υμένια σε σύγκριση με τις τιμές της πυκνότητας των υλικών όγκου (PDF) συναρτήσει του ατομικού αριθμού των μετάλλων.

Στο Σχ. 5.5 εμφανίζονται οι πυκνότητες των παραχθέντων υμενίων σε συνάρτηση του ατομικού αριθμού του μετάλλου. Οι τιμές ομαδοποιούνται ανάλογα με την περίοδο των μετάλλων. Οι πυκνότητες των αντίστοιχων υλικών όγκου παρουσιάζονται για σύγκριση. Παρατηρούμε ότι οι πυκνότητες των υμενίων των νιτριδίων των μετάλλων της τέταρτης περιόδου εμφανίζουν μεγαλύτερη απόκλιση από τις αντίστοιχες τιμές των υλικών όγκου. Αυτό αποδίδεται στη μεγαλύτερη μάζα τους, που έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη κινητικότητα των προσροφημένων ατόμων του μετάλλου στην επιφάνεια, με επακόλουθο τη δημιουργία μικροκενών [34,35].

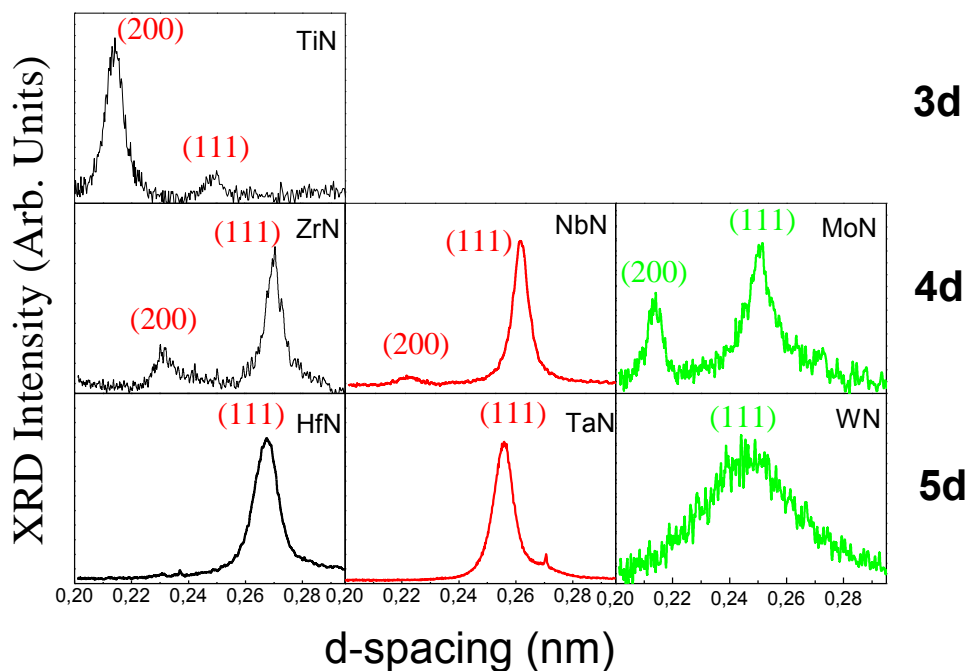
5.1.2 Κρυσταλλική δομή των νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων

Τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction - XRD), που ελήφθησαν σε γεωμετρία θ - 2θ , εμφανίζουν αποκλειστικά τις χαρακτηριστικές κορυφές (111) και (200) της δομής NaCl (Σχ. 5.2) και δεν εμφανίζουν λεπτή υφή. Τα νιτρίδια των μεταβατικών μετάλλων της περιόδου 4 (ZrN, NbN, MoN) εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές (111) και (200) της δομής το NaCl (Σχ. 5.6) [26]. Από τη άλλη, τα ακτινογραφήματα XRD των νιτριδίων των μεταβατικών μετάλλων της σειράς VI (Σχ. 5.6) εμφανίζουν μόνο την κορυφή (111). Αυτό γίνεται κατανοητό, αν αναλογιστούμε το μηχανισμό προσανατολισμού για τα TMNs, ο οποίος βασίζεται στην κινητικότητα των εναποτιθέμενων σωματιδίων [27-30]. Έτσι, τα μέταλλα της περιόδου 5 είναι βαρύτερα απ' αυτά της περιόδου 4 και η κινητικότητά τους στην ενεργή αναπτυσσόμενη επιφάνεια περιορίζεται σχετικά, καταλήγοντας σε προσανατολισμό (111). Αυτό

παρουσιάζεται πιο ξεκάθαρα στο Σχ. 5.6, όπου φαίνεται ο προσανατολισμός των νιτριδίων των μεταβατικών μετάλλων της ομάδας-IV (d^2s^2 διαμόρφωση ηλεκτρονίων) και μια βαθμιαία αλλαγή από προσανατολισμό (100) σε (111) με αυξανόμενο τον ατομικό αριθμό του μετάλλου και είναι σε συμφωνία με τις τιμές πυκνότητας, όπως περιγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο..

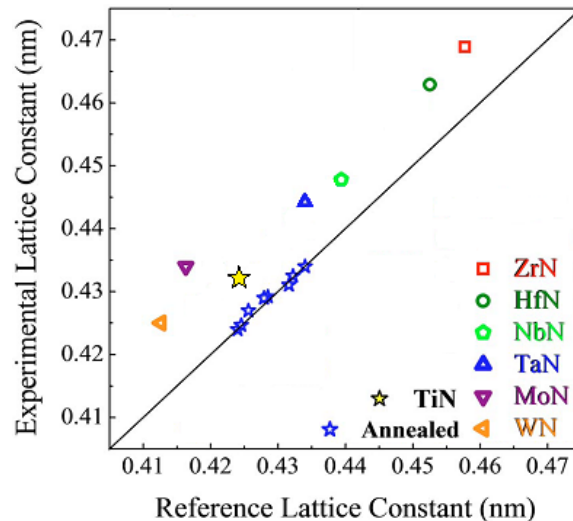
Οι πλεγματικές σταθερές (α) υπολογίστηκαν από την ισαπόσταση των επιπέδων (111), με χρήση της σχέσης:

$$d_{hkl} = \frac{\alpha_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \Rightarrow \alpha_{hkl} = \frac{\lambda \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \cdot \sin \theta_{hkl}} \quad (5.1)$$



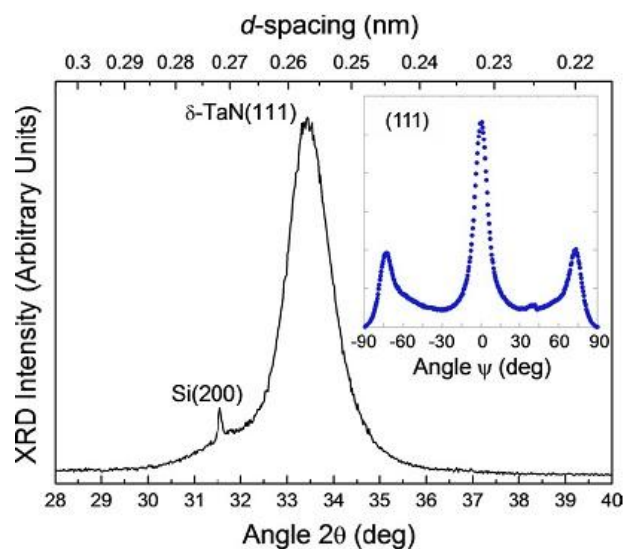
Σχήμα 5.6: Ακτινογραφήματα XRD για όλα τα αναπτυγμένα με PLD υμένια δυαδικών νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων.

Στο Σχ. 5.7 βλέπουμε πως όλες οι τιμές τις α_{111} είναι υψηλότερες των αναμενόμενων. Αυτό οφείλεται στις τάσεις που αναπτύσσονται στα υμένια εξαιτίας της πλεγματικής ασυνάφειας με το υπόστρωμα. Σ' αυτό συναινεί και το γεγονός πως οι τιμές της α_{111} για υμένια TaN, που υπέστησαν ανόπτηση, συμπίπτουν με τις τιμές αναφοράς του υλικού όγκου. Τα MoN και WN απέχουν περισσότερο από τις τιμές αναφοράς, πιθανότατα εξαιτίας των υπερβολικών τάσεων λόγω της μεγαλύτερης πλεγματικής ασυνάφειας με το υπόστρωμα Si(100).



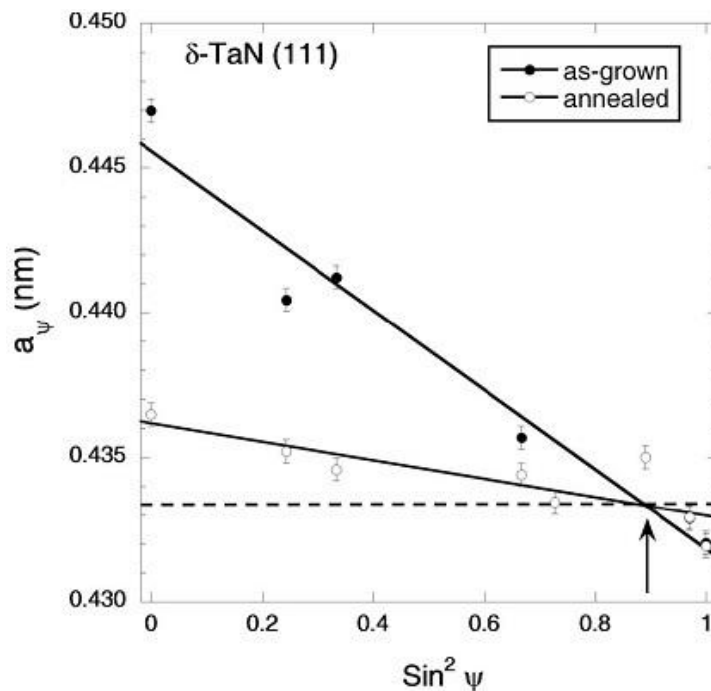
Σχήμα 5.7: Υπολογισμένες τιμές της σταθεράς α_{111} των κυψελίδων των υμενίων των μεταβατικών μετάλλων συναρτήσει των τιμών αναφοράς της α_{111} . Στο σχήμα εμφανίζεται επίσης η πάρα πολύ καλή συμφωνία των υπολογισμένων τιμών με τις τιμές αναφοράς για τα υμένια του TaN που έχουν υποστεί ανόπτηση.

Ειδικά για το TaN, τα υμένια είναι υψηλά προσανατολισμένα (textured) στην (111) διεύθυνση. Το ακτινογράφημα XRD (Σχ. 5.8) εμφανίζει αποκλειστικά την κορυφή (111) της δομής του NaCl, υποδεικνύοντας πως τα υμένια του TaN είναι ισχυρά προσανατολισμένα κατά τη διεύθυνση [111]. Επιπλέον, η δομή NaCl και ο υψηλός προσανατολισμός των κρυσταλλιτών επιβεβαιώθηκαν από την τομή του πολικού διαγράμματος (σάρωση ψ για $\varphi=0^\circ$) της (111) XRD ανάκλασης (Σχήμα 5.8, ένθεμα) που εμφανίζει τις δευτερεύουσες κορυφές στην γωνία των 75° που είναι χαρακτηριστική της δομής του NaCl (κυβική συμμετρία).



Σχήμα 5.8: Ακτινογράφημα XRD υμενίου δ -TaN. Ένθεμα: Τομή του πολικού διαγράμματος (σάρωση ψ για $\varphi=0^\circ$) της (111) XRD ανάκλασης.

Η προσδιοριζόμενη πλεγματική σταθερά από την κορυφή (111) είναι $a_{111} = 0.443$ nm, η οποία είναι μεγαλύτερη από την τιμή των 0.434 nm που ανταποκρίνεται σε σκόνη ϵ -TaN [20]. Αυτό φανερώνει πως υμένια βρίσκονται υπό καθεστώς διαξονικών θλιπτικών τάσεων. Επίσης, εμφανίζεται η συνήθως απαγορευμένη κορυφή Si(200) λόγω του προσανατολισμού του υποστρώματος [36]. Όσον αφορά τα λεπτά υμένια δ -TaN, έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία διασκορπισμένες τιμές, που κυμαίνονται μεταξύ 0.433 με 0.442 nm [10,11,13,20,21,25]. Τιμές που υπολογίστηκαν με μεθόδους πρώτων αρχών (*ab-initio*) κυμαίνονται επίσης μεταξύ 0.433 και 0.442 nm [37-39]. Είναι φανερό πως η πλεγματική σταθερά του δ -TaN δε μπορεί να προσδιοριστεί επακριβώς από τις συμβατικές μετρήσεις XRD, λόγω της παρουσίας ενδογενών και παραμενόντων τάσεων. Αυτό εξηγεί και το λόγο που στα δεδομένα από τη βιβλιογραφία η τιμή της πλεγματικής σταθεράς δεν είναι ακριβώς προσδιορισμένη. Επομένως, είναι απαραίτητο να γίνει ένας πιο προσεκτικός προσδιορισμός της πλεγματικής σταθεράς a_0 .

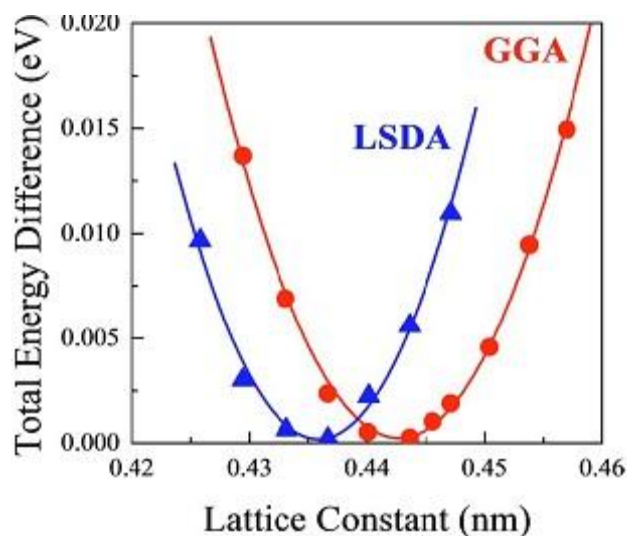


Σχήμα 5.9: Γραφική παράσταση της σταθεράς κυψελίδας a_ψ συναρτήσει του $\sin^2 \psi$ για το ανεπτυγμένο υμένιο TaN, πριν και μετά την ανόπτηση.

Ένα υμένιο δ -TaN υπέστη ανόπτηση στους 850 °C για τρεις ώρες, έτσι ώστε να αλλάξει η τιμή των τάσεων, μέσω θερμικού εφησυχασμού. Οι παραμένουσες τάσεις στο λεπτό υμένιο του δ -TaN, πριν και μετά την ανόπτηση, μελετήθηκαν και προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο $\sin^2 \psi$ [40,41]. Εφόσον τα υμένια που αναπτύχθηκαν με PLD είναι υψηλά προσανατολισμένα στον άξονα [111] (βλ. ένθεμα Σχ. 5.8), χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ιδανικής διεύθυνσης γνωστή κι ως μέθοδος ομάδας κρυσταλλιτών για τον υπολογισμό των ελαστικών τάσεων μέσα στους κόκκους σε συγκεκριμένες διευθύνσεις (hkl) [40], όπου ψ είναι η γωνία κλίσης μεταξύ της

κανονικής επιφάνειας του δείγματος και της κανονικής στα (hkl) περιθλώντα επίπεδα και φ είναι η αξιμουθιακή γωνία μεταξύ δύο συνεπίπεδων αρχικών αξόνων κατά μήκος των οποίων ορίζονται οι διαξονικές τάσεις σ_{11} και σ_{22} . Για την (hkl) ανάκλαση σε δεδομένη τιμή ψ , η γωνία φ ορίστηκε σύμφωνα με το [111] στερεοσκοπικό διάγραμμα, έτσι ώστε να μετρηθεί το ίδιο σύνολο κόκκων. Χρησιμοποιώντας τη θεωρία γραμμικής ελαστικότητας (νόμος του Hooke) και θεωρώντας μια διαξονική κατάσταση τάσης ($\sigma_{11}=\sigma_{22}=\sigma_{biax}$), μπορεί να συσχετιστεί η μεταβολή της πλεγματικής σταθεράς a_{111} με τη γωνία ψ [40,41]. Έτσι μπορεί να γίνει ένα εύκολος γραφικός προσδιορισμός της a_0 με τη διεξαγωγή μιας ανάλυσης τάσης-παραμόρφωσης στο ίδιο δείγμα με τουλάχιστο δύο διαφορετικές καταστάσεις τάσης, που στη συγκεκριμένη περίπτωση ανταποκρίνονται η μία στο αναπτυγμένο δείγμα και η δεύτερη στο δείγμα μετά την ανόπτηση. Οι γραφικές παραστάσεις του $\sin^2\psi$ για το δείγμα TaN, όπως αυτό αναπτύχθηκε και μετά την ανόπτηση, φαίνονται στο Σχ. 5.9. Είναι φανερό από τις αρνητικές κλίσεις του $\sin^2\psi$ ότι τα υμένια βρίσκονται υπό την παρουσία συμπίεσης. Επιπλέον, η σημαντική μείωση της κλίσης μετά την ανόπτηση αποδεικνύει τον εφησυχασμό των τάσεων. Οι δύο γραμμές τέμνονται για τιμή του $\sin^2\psi \sim 0.9$, η τεταγμένη του σημείου αυτού είναι 0.433 nm. Όπως αρχικά αναφέρθηκε από τους Cornella *et al.* [42] η τομή της γραμμικής του αντίστοιχου a_{111} με το $\sin^2\psi$ υποδεικνύει ευθέως την απαλλαγμένη από τάσεις πλεγματική σταθερά (χωρίς καμία γνώση των ελαστικών δεδομένων του υμενίου). Η εξαγόμενη τιμή του $a_0 \sim 0.433$ nm είναι σε καλή συμφωνία με την τιμή των 0.435 nm που αναφέρθηκε από τους Shin *et al.* [12] σε υμένια πολυκρυσταλλικού δ -TaN χρησιμοποιώντας παρόμοια ανάλυση τάσης-παραμόρφωσης και την τιμή των 0.433 nm που αναφέρθηκε από τους Wang *et al.* [16] σε επιταξιακά στρώματα δ -TaN (βλ. επίσης Πίνακα I). Παρόλα αυτά, πρέπει να σημειωθεί ότι η θέση της τομής δεν είναι σύμφωνη με την αναμενόμενη τιμή του $\sin^2\psi_0$ που υπολογίζεται χρησιμοποιώντας το μοντέλο διαξονικής τάσης [42]. Αυτή η απόκλιση μπορεί να δικαιολογηθεί θεωρώντας μια τριαξονική κατάσταση τάσεων, συμπεριλαμβανομένης και της υδροστατικής τάσης ανάπτυξης σ_{hyd} λόγω της εισαγωγής ατελειών κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης με ενεργητικά σωματίδια. Η συμπεριφορά αυτή έχει παρατηρηθεί σε λεπτά υμένια TiN, που αναπτύχθηκαν με τεχνικές μαγνητικής ιοντοβολής και ιοντοβολής ιοντικής δέσμης, χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα μοντέλα τάσεων [40, 43].

Η πλεγματική σταθερά του δ -TaN υπολογίστηκε επίσης με *ab-initio* υπολογισμούς χρησιμοποιώντας την GGA (κύκλοι) και την LSDA (τρίγωνα), όπως φαίνεται και στο Σχ. 5.10. Πρέπει να σημειωθεί πως οι τιμές ελάχιστης ενέργεια έχουν μετατοπιστεί για λόγους σύγκρισης (κατά 31361.84 eV και 31342.72 eV για τη GGA και τη LSDA, αντίστοιχα). Είναι φανερό πως η GGA υπερεκτιμά την πλεγματική σταθερά ισορροπίας (0.4419 nm), ενώ η τιμή της LSDA (0.4336 nm) είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τον πειραματικό προσδιορισμό (0.433 nm, Πίνακας I). Από αυτές τις καμπύλες εκτιμούμε επίσης και το bulk modulus 337.5 GPa και 403 GPa από τη GGA και τη LSDA μέθοδο, αντίστοιχα.



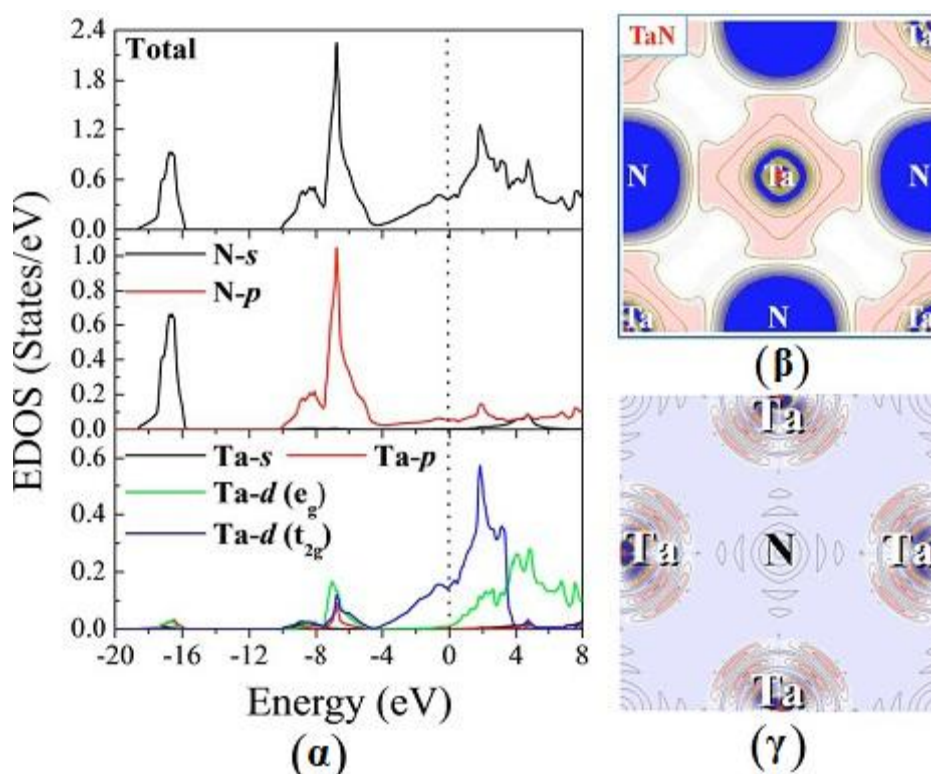
Σχήμα 5.10: Υπολογισμός της πλεγματικής σταθεράς με τη χρήση δύο διαφορετικών φορμαλισμών, των GGA και LSDA.

Πίνακας 5-1: Συγκριτικά στοιχεία για το TaN από την παρούσα μελέτη και από τη βιβλιογραφία.

	Παρούσα Μελέτη	Βιβλιογραφία
Πλεγματική σταθερά (nm)	0.433±0.001 (πειρ.) 0.4336 (LSDA) 0.4419 (GGA)	0.4344 ^[10] , 0.4351 ^[11] , 0.444 ^[13] , 0.4335 ^[20] , 0.43126 ^[21] , 4.385 ^[25] 0.437 ^[19] , 0.433 ^[39] , 0.439 ^[40] , 0.425 ^[41] 0.442 ^[19]
Πυκνότητα (g/cm ³)	14.6±0,9	15.7 ^[20] , 12.5–14.6 ^[12]
[N]/[Ta]	0.98±0.02	0.96 ^[4] , 0.94–1.37 ^[10,22] , 2 ^[21]
Υπόστρωμα	n-Si(100)	MgO(100) ^[10,11] , p-Si(100) ^[21] , Si(111) ^[4,23] , SiO ₂ ^[22,24]
Μορφή	Προτιμητέα προσανατολισμένα	Επιταξιακό ^[10,11] , πολυκρυσταλλικό ^[4,13,21-23]
Προτιμητέος προσανατολισμός	(111)	(100) ^[10]
Ενέργεια πλάσματος	9.15(πειρ.) 9.45(διορθ.)9.7 (DFT)	8.41-8.81 ^[22] , 6.8 ^[23]
Αντίσταση σε RT (μΩ cm)	360 (πειρ.)	170 ^[4] , 225 ^[10,23] , 185 ^[11]

5.1.3 Χημικός δεσμός των νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων

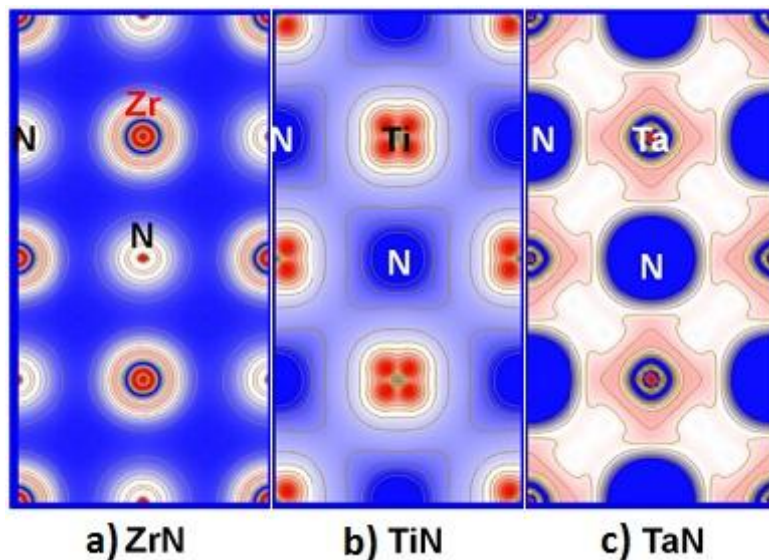
Στο Σχ. 5.11α παρουσιάζονται η υπολογισμένη, η ολική και η ατομική στην I -προβολή υπολογισμένη ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων (EDOS) για το Ta και το N. Μπορούμε να ξεχωρίσουμε τρεις ενεργειακές περιοχές: α) από -20eV μέχρι -14eV, β) από -12eV μέχρι -4eV και γ) από -4eV μέχρι 4eV. Η πρώτη περιοχή οφείλεται κυρίως στις συνεισφορές των s -ηλεκτρονίων του N, ενώ η παρουσία των p -ηλεκτρονίων του Ta είναι μικρότερης σημασίας. Η δεύτερη περιοχή χαρακτηρίζεται από τον ισχυρό υβριδισμό των d -ηλεκτρονίων του Ta με τα p -ηλεκτρόνια του N. Η τρίτη περιοχή αποκαλύπτει την προέλευση του μεταλλικού χαρακτήρα του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, η πλειοψηφία των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας προέρχονται κυρίως από τις d - t_{2g} καταστάσεις του Ta [44] που τέμνουν το επίπεδο Fermi (εντοπισμένο σε μηδενική ενέργεια και επιδεικνύεται με την κατακόρυφη στικτή γραμμή). Η E_{Fm} υπολογίζεται επίσης από την συνολική EDOS στο επίπεδο Fermi και είναι $E_{Fm}=9.7$ eV, που βρίσκεται σε καλή συμφωνία με την διορθωμένη πειραματικά υπολογιζόμενη τιμή (βλ. Πίνακας I).



Σχήμα 5.11: α)Υπολογισμένη EDOS β)Απεικόνιση του υπολογισμένου συνολικού φορτίου σθένους για το επίπεδο (001) του TaN γ)Απεικόνιση της κυματοσυνάρτησης για το επίπεδο (001) του TaN.

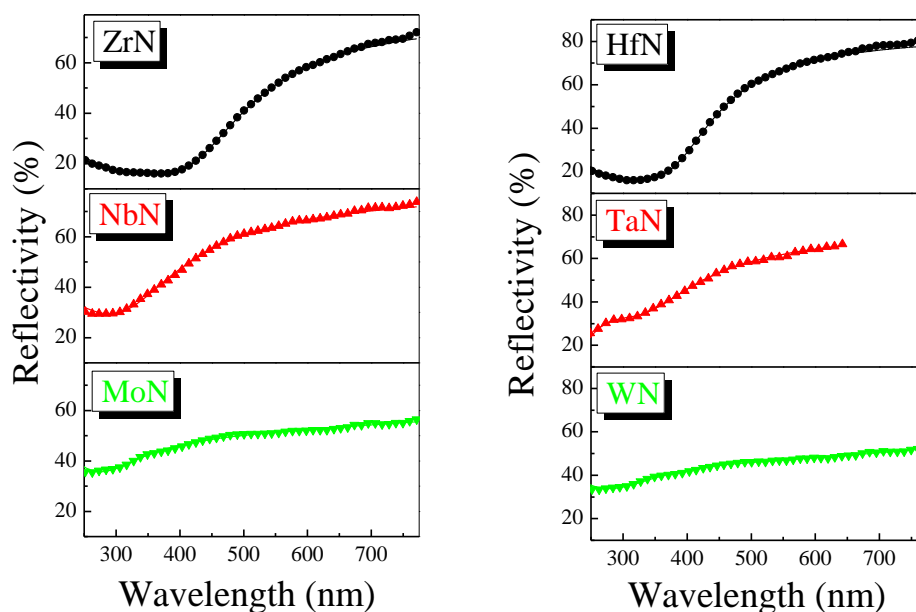
Οι κατειλημμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις κοντά στο επίπεδο Fermi, καθώς και οι μη κατειλημμένες καταστάσεις (πάνω από το επίπεδο Fermi) προσδίδουν τις οπτικές ιδιότητες του δ -TaN κι επομένως την συζευγμένη πυκνότητα καταστάσεων (JDOS). Οι μη κατειλημμένες καταστάσεις οφείλονται κυρίως στα Ta5d ηλεκτρόνια. Η ζώνη t_{2g}

τέμνει το επίπεδο Fermi, γι' αυτό και αποτελεί την πηγή της ενδοταινιακής απορρόφησης, ενώ η ζώνη e_g εντοπίζεται κυρίως πάνω από το επίπεδο Fermi. Στο Σχ. 5.11β παρουσιάζεται το συνολικό φορτίο σθένους για το επίπεδο (001), από το οποίο μπορεί να εξαχθεί ότι η εξιδανικευμένη εικόνα κατά την οποία κάποιος θεωρεί καθαρά ιοντικό δεσμό μεταξύ των κατιόντων Ta^{5+} και των ανιόντων N^{3-} χωρίς υβριδισμό, δεν προβλέπεται από τους υπολογισμούς. Πράγματι, όπως γίνεται φανερό από το Σχ. 5.11β, υπάρχει ξεκάθαρη διασπορά φορτίου κατά μήκος της [100] και [010], υποδεικνύοντας πως το μεταλλικό TaN εμφανίζει επίσης ομοιοπολικού τύπου δεσμό. Αυτό οφείλεται στις ισχυρά υβριδισμένες ενεργειακές καταστάσεις στη δεύτερη περιοχή γύρω από τα -5.5eV (στο σημείο $\Gamma-k$) των $Ta5d$ και $N2p$ ηλεκτρονίων, όπως φαίνεται και στα Σχ. 5.11α,γ, που είναι σε συμφωνία με προηγούμενους υπολογισμούς [37]. Ο μερικά ιοντικός χαρακτήρας του δεσμού του δ -TaN αυξάνει το διαχωρισμό του πεδίου στον κρύσταλλο της ζώνης $Ta5d$ και των ζωνών t_{2g} και e_g [449]. Συνέπεια των παραπάνω αποτελεί μια μη παραβολική ζώνη αγωγιμότητας (βλ. συνολική EDOS σε σύγκριση με την σχεδόν παραβολική ζώνη t_{2g} γύρω από το επίπεδο Fermi στο Σχ. 5.11α).



Σχήμα 5.12: Ολική πυκνότητα φορτίου σθένους στο επίπεδο (001) για τα δυαδικά νιτρίδια.

5.1.4 Οπτικές ιδιότητες των νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων



Σχήμα 5.13: Τα φάσματα ORS που ελήφθησαν για τα υμένια των δυαδικών νιτριδίων.

Οι οπτικές ιδιότητες μελετήθηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίας οπτικής ανακλαστικότητας (Optical Reflectance Spectroscopy - ORS) (Σχ. 5.13) φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας (Spectroscopic Ellipsometry - SE) [13,16], οι οποίες ανέδειξαν την τυπική συμπεριφορά των αγωγών. Για το λόγο αυτό, τα οπτικά δεδομένα αναλύθηκαν σε συνεισφορές από ενδοταινιακές και διαταινιακές μεταβάσεις, που περιγράφονται από έναν όρο Drude και δύο ταλαντωτές Lorentz, αντίστοιχα [16].

Εφόσον τα μελετώμενα υμένια είναι παχύτερα από 200 nm, η ORS παρέχει ευθέως τις οπτικές ιδιότητες του υλικού όγκου, χωρίς καμία συνεισφορά από το υπόστρωμα Si, δηλαδή η οπτική απόκριση είναι αυτή ενός ημιπερατού υλικού, επειδή το βάθος διείσδυσης είναι πολύ μικρότερο από το πάχος του υμενίου. Η πειραματική φασματική εξάρτηση ελαχιστοποιήθηκε με ένα όρο Drude και δύο ταλαντωτές Lorentz, που αντιστοιχούν στη ενδοταινιακή απορρόφηση και στις διαταινιακές μεταβάσεις, αντίστοιχα [34, 45]:

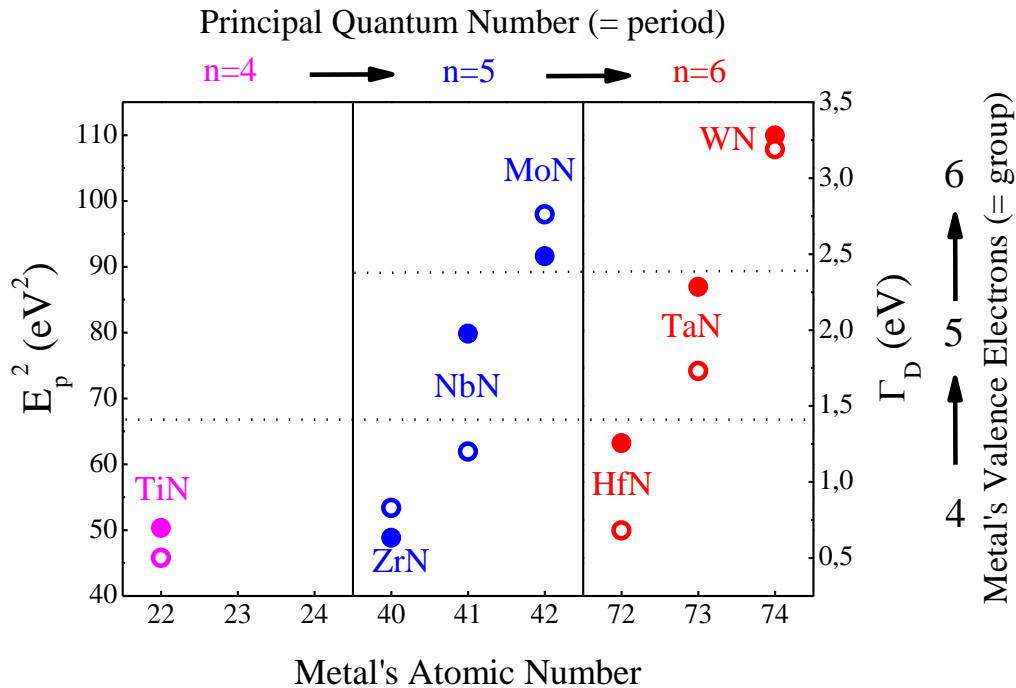
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_{pu}^2}{\omega^2 - i\Gamma_D \omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j \cdot \omega_{oj}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega}, \quad (5.2)$$

όπου ε_{∞} είναι μια σταθερά υποβάθρου μεγαλύτερη της μονάδας και οφείλεται στη συνεισφορά των μεταβάσεων υψηλότερης ενέργειας, που δε λαμβάνονται υπ' όψιν από τους δύο όρους Lorentz. Καθένας από τους ταλαντωτές Lorentz είναι εντοπισμένος στην ενεργειακή θέση $\hbar\omega_{oj}$, με ισχύ f_j και παράγοντα απόσβεσης (διαπλάτωση) γ_j . Αυτό

το πρότυπο καθορίζει επακριβώς την ενέργεια πλάσματος E_p , η οποία σχετίζεται ευθέως με την πυκνότητα N των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας:

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^*}} \quad (5.3)$$

όπου e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, ϵ_0 είναι η επιδεκτικότητα του κενού και m^* είναι η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου (σε μονάδες SI). Στη συνέχεια εφαρμόστηκε η ακόλουθη διόρθωση: $(E_p^{cor}/E_p)^2 = \rho_{ref}/\rho_{exp}$, όπου ρ_{ref} και ρ_{exp} είναι η αναφοράς και η πειραματική πυκνότητα μάζας, αντίστοιχα, οι οποίες έχουν υπολογιστεί από μετρήσεις ανακλαστικότητας ακτίνων-X (X-Ray Reflectivity - XRR), για κάθε περίπτωση, έτσι ώστε να υπολογιστούν οι τιμές της E_p για τα πλήρως πυκνά υμένια, οι οποίες και παρουσιάζονται στο Σχ. 5.14.



Σχήμα 5.14: Η E_p^2 και η Γ_D συναρτήσει του ατομικού αριθμού των μεταβατικών μετάλλων.

Στο Σχ. 5.14 παρουσιάζονται οι μεταβολές της E_p^2 (η οποία είναι αντίστοιχη της πυκνότητας των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας - Εξ. 5.3) συναρτήσει του ατομικού αριθμού του μετάλλου. Απ' όσα γνωρίζουμε, αυτή είναι η πρώτη αναφορά σε τιμές της E_p συγκρινόμενων TMN, τα οποία είναι όλα στοιχειομετρικά και παρόμοιας κρυσταλλικής ποιότητας. Οι τιμές της E_p^2 ομαδοποιήθηκαν σε σχέση με τους κβαντικούς αριθμούς των μετάλλων (κύριος κβαντικός αριθμός και αριθμός ηλεκτρονίων σθένους). Νιτρίδια των μετάλλων της ίδιας ομάδας (π.χ. TiN, ZrN και HfN, των οποίων τα μέταλλα διαμοιράζονται την ίδια d^2s^2 διαμόρφωση των ηλεκτρονίων

αγωγιμότητας) εμφανίζουν παρόμοιες τιμές της E_p^2 , ενώ η E_p^2 αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων σθένους. Αυτό είναι λογικό αν αναλογιστούμε ότι μέρος του φορτίου σθένους των μετάλλων είναι υβριδισμένο προς σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού με το N και η περίσσεια ηλεκτρονίων των μετάλλων (η οποία αυξάνει με αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων σθένους του μετάλλου) αποτελούν το αέριο Fermi.

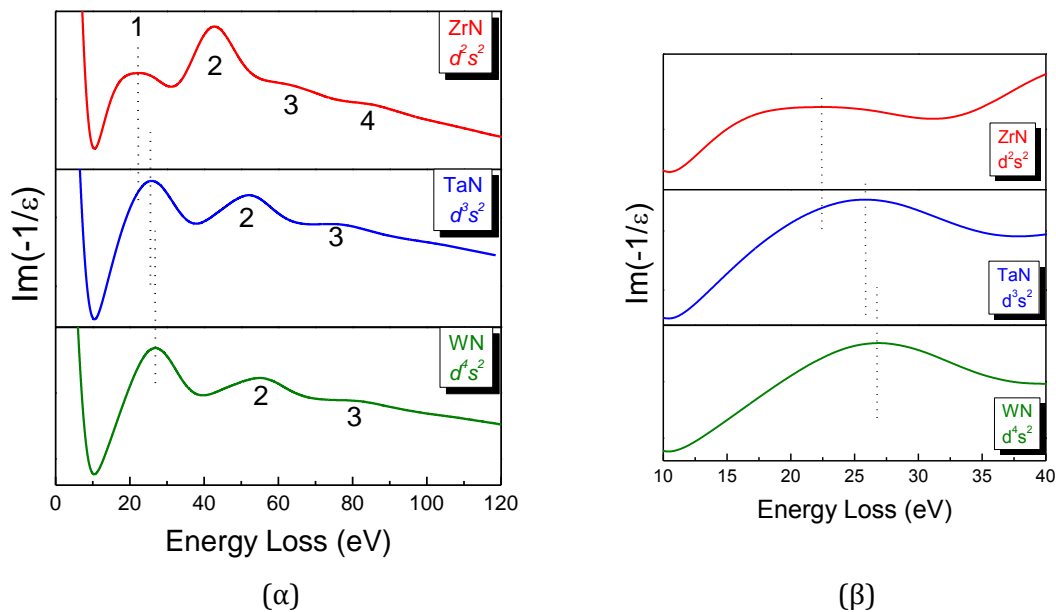
Οι οπτικές μετρήσεις που παρουσιάσαμε υπολογίζουν την ενέργεια πλασμονίου για τα νιτρίδια των μεταβατικών μετάλλων ως αποτέλεσμα μιας διαδικασίας προσαρμογής (fitting) των πειραματικών μετρήσεων οι τιμές των οποίων (7-10.5 eV) είναι πέρα του πειραματικού φασματικού εύρους. Συνεπώς ενέχουν ένα σημαντικό βαθμό αβεβαιότητας. Αντίθετα οι μετρήσεις φασματοσκοπίας EELS έχουν πολύ μεγάλο φασματικό εύρος (5-150 eV) που επιτρέπει την άμεση πειραματική καταγραφή των απωλειών λόγω διέγερσης πλασμονίου. Οι οπτικές μετρήσεις και οι μετρήσεις EELS έχουν στενή συσχέτιση και για αυτό η φασματοσκοπία EELS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης [46], όμως οι δυο μέθοδοι δεν ταυτίζονται γιατί στις οπτικές μετρήσεις το σωματίο διέγερσης είναι το φωτόνιο (δηλ. εγκάρσιο ηλεκτρομαγνητικό κύμα) που δεν έχει ορμή με αποτέλεσμα η διαφορά ορμής των διηγεμένων ηλεκτρονίων του υλικού (πριν και μετά τη διέγερση) να είναι $\Delta p=0$. Αντίθετα στην EELS τα σωματίδια διέγερσης είναι τα ηλεκτρόνια της πρωτογενούς δέσμης τα οποία φέρουν ορμή και συνεπώς η μεταβολή της ορμής των διηγεμένων ηλεκτρονίων Δp μπορεί να είναι και διαφορετική του μηδενός με αποτέλεσμα η τεχνική EELS να μπορεί να ανιχνεύσει και διαμήκη κύματα πυκνότητας ηλεκτρονίων στο υλικό.

Η μετρούμενη ποσότητα στη φασματοσκοπία EELS είναι η συνάρτηση απωλειών (Loss Function - LF) :

$$LF = \text{Im}\left(-\frac{1}{\tilde{\epsilon}}\right) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (5.4)$$

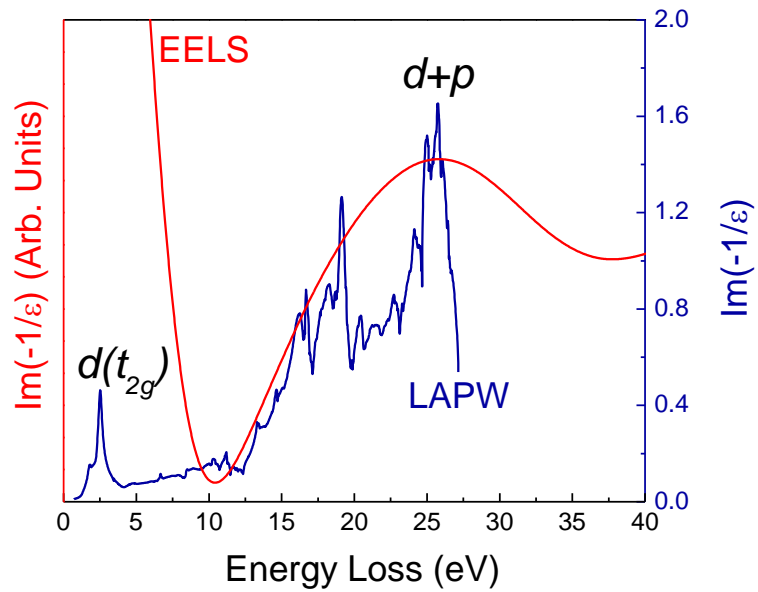
Στο Σχ. 5.15 παρουσιάζονται τα πειραματικά φάσματα EELS για τρία αντιπροσωπευτικά δυαδικά νιτρίδια (ZrN, TaN, WN) αποτελούμενα από μέταλλα με διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους (4,5,6 αντίστοιχα). Τα φάσματα EELS χαρακτηρίζονται από μια πολύ ισχυρή κορυφή στα 0 eV που η συνεισφορά της εκτείνεται μέχρι περίπου τα 10 eV και οφείλεται στα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια της πρωτογενούς (primary) δέσμης και μετά τα 10 eV εμφανίζεται η συνεισφορά της συνάρτησης απωλειών. Η συνάρτηση απωλειών εμφανίζει μέγιστα σε χαρακτηριστικές ενέργειες συντονισμένης δόνησης ελευθέρων ηλεκτρονίων. Για την περίπτωση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας το μέγιστο αναμένεται σε τιμές βάσει της Εξ. 5.3. Σε μεγαλύτερες ενέργειες παρουσιάζονται οι συνεισφορές συλλογικών δονήσεων ηλεκτρονίων σθένους και αγωγιμότητας. Παρατηρώντας τα δεδομένα του Σχήματος 5.15 διαπιστώνουμε ότι το μέγιστο της συνάρτησης απωλειών εμφανίζεται μεταξύ των 20 και 30 eV (κορυφή 1 στο Σχ. 5.15) και μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες ενέργειες με

αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων σθένους του μετάλλου (Σχ. 5.15β). Επιπλέον παρατηρούμε μια σειρά κορυφών (2,3,4) οι οποίες εμφανίζονται σε τιμές ενέργειας απωλειών ακριβώς σε ακέραια πολλαπλάσια της κορυφής 1. Αυτό οφείλεται στην κβαντική φύση του πλασμονίου και είναι το αποτέλεσμα των απωλειών ενέργειας από την πρωτογενή δεσμή λόγω διέγερσης ενός, δύο κ.ο.κ. σωματιδίων πλασμονίου.



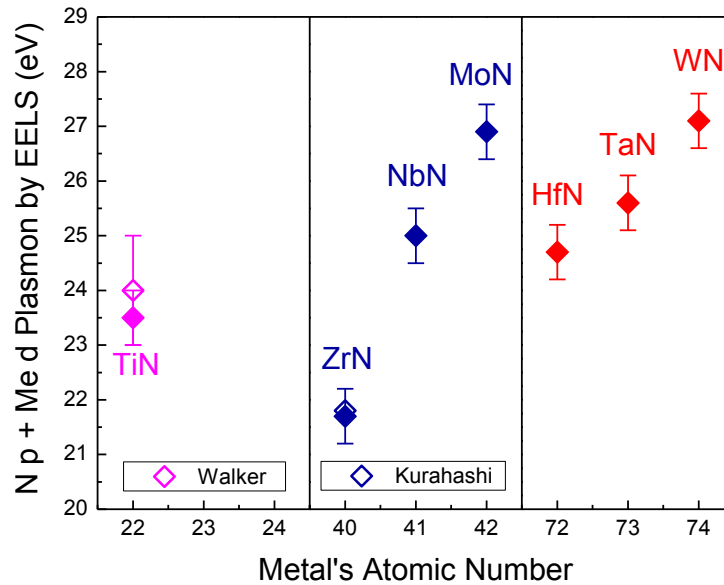
Σχήμα 5.15: (α) Χαρακτηριστικά γραφήματα EELS για διαφορετικές ηλεκτρονικές δομές των μετάλλων (β) Λεπτομέρειες των φασμάτων γύρω από την κορυφή 1.

Προκειμένου να προσδιορίσουμε την προέλευση της κορυφής της συνάρτησης απωλειών γύρω στα 25 eV συγκρίναμε τα πειραματικά φάσματα με την υπολογισμένη με LAPW συνάρτηση απωλειών για την περίπτωση του TaN, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 5.15. Στην υπολογισμένη συνάρτησης απωλειών γνωρίζουμε επακριβώς τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν σε κάθε κορυφή. Η πρώτη κορυφή εμφανίζεται σε χαμηλές ενέργειες (<10 eV), είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των οπτικών αναλύσεων (σε συμφωνία με την Εξ. 5.3) και οφείλεται στα d ηλεκτρόνια αγωγιμότητας του Ta. Αυτή η κορυφή στο πειραματικό φάσμα χάνεται μέσα στο τεράστιο σήμα της ελαστικής κορυφής. Σε μεγαλύτερες ενέργειες εμφανίζεται η συλλογική δόνηση (πλασμόνιο) των $d+p$ ηλεκτρονίων (d του T και p του N) η οποία εμφανίζει λεπτή υφή. Το πειραματικό φάσμα βρίσκεται σε συμφωνία με τον υπολογισμό, αν και δεν καταγράφεται η λεπτή υφή. Η μη καταγραφή της λεπτής υφής οφείλεται κυρίως στη διακριτική ικανότητα του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε και δευτερευόντως στο γεγονός ότι ο υπολογισμός αφορά μονοκρυσταλλό ενώ το πείραμα έγινε σε πολυκρυσταλλικό υλικό.

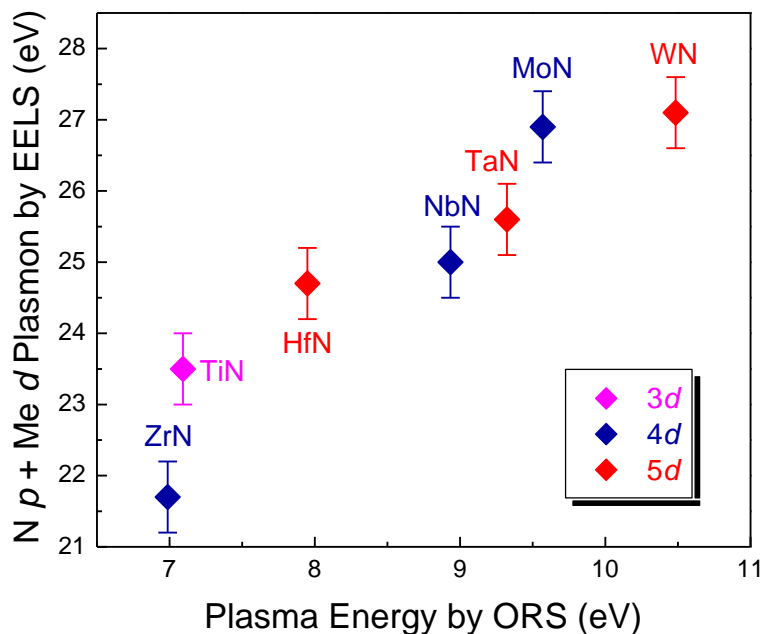


Σχήμα 5.16: Σύγκριση πειραματικής μέτρησης EELS για το TaN, με θεωρητική που υπολογίστηκε με χρήση της LAPW.

Στο Σχ. 5.17 παρουσιάζονται οι μεταβολές των φασματικών θέσεων του $d+p$ πλασμονίου των TMN συναρτήσει του ατομικού αριθμού του μετάλλου. Αυτή είναι η πρώτη αναφορά σε τιμές του πλασμονίου συγκρινόμενων TMN, τα οποία είναι όλα στοιχειομετρικά και παρόμοιας κρυσταλλικής ποιότητας. Ειδικά για τα HfN, NbN, TaN, MoN, WN οι τιμές των $d+p$ πλασμονίων καταγράφονται για πρώτη φορά. Οι τιμές του $d+p$ πλασμονίου ομαδοποιήθηκαν σε σχέση με τους κβαντικούς αριθμούς των μετάλλων (κύριος κβαντικός αριθμός και αριθμός ηλεκτρονίων σθένους).



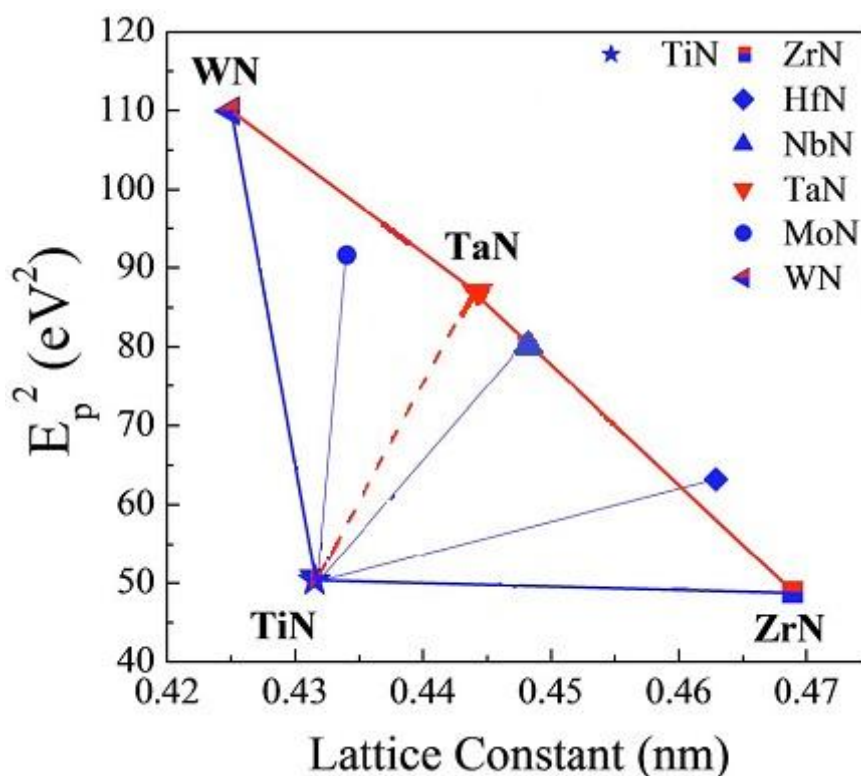
Σχήμα 5.17: Η ενέργεια του $d+p$ πλασμονίου συναρτήσει του ατομικού αριθμού των μεταβατικών μετάλλων. Δεδομένα από τη βιβλιογραφία [47, 48] παρουσιάζονται για σύγκριση.



Σχήμα 5.18: Η συσχέτιση των φασματικών θέσεων του $d+p$ πλασμονίου με την ενέργεια πλάσματος (λόγω μόνο των d ηλεκτρονίων).

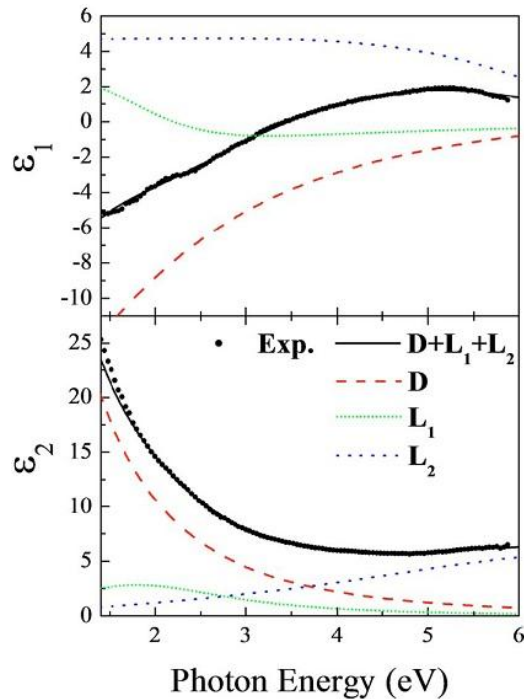
Στο Σχ. 5.18 παρουσιάζεται η συσχέτιση των φασματικών θέσεων του $d+p$ πλασμονίου από EELS με την ενέργεια πλάσματος (λόγω μόνο των d ηλεκτρονίων) που προέκυψε από την ανάλυση των οπτικών δεδομένων. Η συσχέτιση επιβεβαιώνει ποιοτικά τα αποτελέσματα των οπτικών αναλύσεων.

Η πιο γενικευμένη εικόνα της E_p^2 συναρτήσει της πλεγματικής σταθεράς, για όλα τα διαδικά νιτρίδια, είναι πιο περίπλοκη. Για το λόγο αυτό, το γράφημα ο χώρος φάσεων της E_p^2 με την πλεγματική σταθερά των νιτριδίων, έχει σχεδόν τριγωνικό σχήμα, με τα TiN, ZrN και WN να βρίσκονται στις κορυφές (Σχ. 5.19). Αυτό έχει πολύ μεγάλες συνέπειες για τις εφαρμογές στην ηλεκτρονική. Ο φασικός χώρος μπορεί να καλυφθεί πλήρως με ανάπτυξη υμενίων τριαδικών νιτριδίων, όπως θα δείξουμε αναλυτικότερα στο επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 5.19: Οι τιμές της E_p^2 για τα διάφορα νιτρίδια συναρτήσει της πλεγματικής τους σταθεράς.

Ειδικά για την περίπτωση του TaN, τα φάσματα της διηλεκτρικής συνάρτησης προσανατολισμένων και πυκνών δ -TaN ελήφθησαν και με χρήση ελλειψομέτρου περιστρεφόμενου αναλυτή και παρουσιάζονται στο Σχ. 5.20 (κλειστοί κύκλοι). Οι μετρήσεις SE χρησιμοποιήθηκαν, λόγω μεγαλύτερης ακρίβειας. Η οπτική απόκριση του δ -TaN είναι αυτή του τυπικού αγωγού, εμφανίζοντας ισχυρή συμπεριφορά Drude, μοιάζοντας με αυτή του TiN [34].



Σχήμα 5.20: Πραγματικό (ϵ_1) και φανταστικό (ϵ_2) μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης υμενίου TaN. Στο σχήμα εμφανίζονται επίσης και οι ανεξάρτητες συμπεριφορές του όρου Drude (D) και των δύο ταλαντωτών Lorentz (L_1 και L_2).

Στο Σχ. 5.20 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ελαχιστοποίησης με το παραπάνω μοντέλο (Εξ. 5.2) για αντιπροσωπευτικό δείγμα δ-TaN, μαζί με τις συνεισφορές ξεχωριστά (α) του όρου Drude (διακεκομμένες γραμμές), που περιγράφει την οπτική απόκριση των Ta 5d ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και (β) των δύο ταλαντωτών Lorentz που εντοπίζονται στα 1.9 eV (πυκνές τελείες) και στα 7.3 eV (τελείες). Πρέπει να σημειωθεί πως οι ελαχιστοποιήσεις των ισοδύναμων ποσοτήτων μπορούν να εξαχθούν με τις θέσεις των ταλαντωτών να διαφέρουν από τις αναφερόμενες κατά ± 0.3 and ± 0.5 eV, αντίστοιχα.

Η ενέργεια πλάσματος E_{pu} Drude βρέθηκε στα 9.15 eV, η οποία είναι μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες αναφερόμενες τιμές για το TaN (βλ. Πίνακα 5-1) [22,23] δείχνοντας υψηλότερη πυκνότητα ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός πως η τεχνική PLD έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία υμενίων με μικρότερη πυκνότητα ατελειών σε σχέση με τις τεχνικές ιοντοβολής [15]. Παρόλα αυτά, το μελετούμενο δείγμα δεν είναι πλήρως πυκνό. Σύμφωνα με τη μέτρηση XRR, ενσωματώνει 7% κ.ό. μικροκενά. Έτσι, πρέπει να γίνει και πάλι η ακόλουθη διόρθωση:

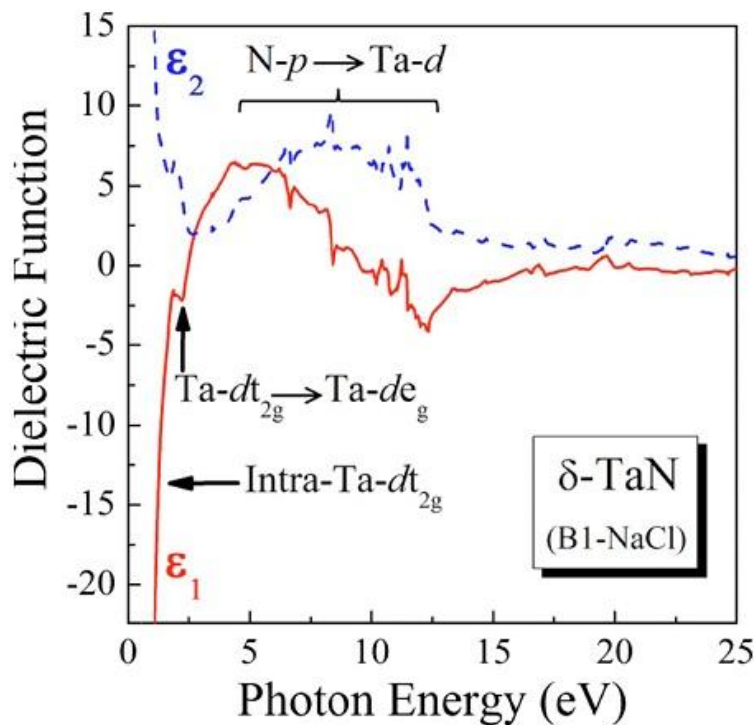
$$\left(\frac{E_{pu}^{cor}}{E_{pu}} \right)^2 = \frac{\rho_{ref}}{\rho_{exp}}, \text{ όπου } \rho_{ref} \text{ και } \rho_{exp} \text{ είναι οι πυκνότητες του μονοκρυστάλλου } \delta\text{-TaN} \text{ και}$$

του υμενίου δ-TaN, αντίστοιχα, ώστε να καταλήξουμε στην ενέργεια πλάσματος $E_{pu}^{cor} = 9.45$ eV του πλήρους πυκνού δ-TaN, η οποία φαίνεται στον Πίνακα 5-1. Η τιμή

αυτή της E_{pu}^{cor} είναι υψηλότερη απ' αυτή που αντιστοιχεί στο πλήρως πυκνό TiN (7.8 eV) [47] εξαιτίας του επιπλέον d -ηλεκτρονίου αγωγιμότητας του Ta(d^3s^2) σε σύγκριση με το Ti(d^2s^2).

Η επιβεβαίωση των ζωνών απορρόφησης στο δ -TaN, όπως αυτή προσδιορίζεται από την SE και ORS με τη χρήση της Εξ. (5.2), βασίζεται σε λεπτομερείς υπολογισμούς της δομής των ηλεκτρονικών ζωνών όπως αναφέραμε παραπάνω. Πιο συγκεκριμένα, η πλειοψηφία των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας προέρχονται κυρίως από τις $d-t_{2g}$ καταστάσεις του Ta [44] τέμνουν το επίπεδο Fermi (εντοπισμένο σε μηδενική ενέργεια και επιδεικνύεται με την κατακόρυφη στική γραμμή). Η E_{pu} υπολογίζεται επίσης από την συνολική EDOS στο επίπεδο Fermi και είναι $E_{pu}=9.7$ eV, που βρίσκεται σε καλή συμφωνία με την διορθωμένη πειραματικά υπολογιζόμενη τιμή (βλ. Πίνακας Ι). Συνοψίζοντας, ο όρος Drude της Εξ. (5.2) περιγράφει την ενδοτανιακή απορρόφηση Ta5d- t_{2g} , ενώ ο 1^{ος} ταλαντωτής Lorentz (στα 1.9 eV) περιγράφει την απόκλιση της ενδοτανιακής (ενδο- d) απορρόφησης από τον ιδανική περιγραφή Drude, λόγω της μετάβασης από τις t_{2g} κατηλλημένες καταστάσεις στις e_g μη κατηλλημένες καταστάσεις εξαιτίας του διαχωρισμού του πεδίου του κρυστάλλου.

Αυτές οι εκτιμήσεις και η επισήμανση των ζωνών απορρόφησης παρουσιάζονται στο Σχ. 5.21, όπου φαίνεται το υπολογισμένο φάσμα της διηλεκτρικής συνάρτησης του δ -TaN (B1-NaCl). Το φάσμα της ϵ_2 έχει υπολογιστεί από την JDOS την καθορισμένη από την DFT, ενώ η ϵ_1 υπολογίστηκε από την ϵ_2 με τη χρήση ολοκλήρωσης Kramers-Kronig [458].



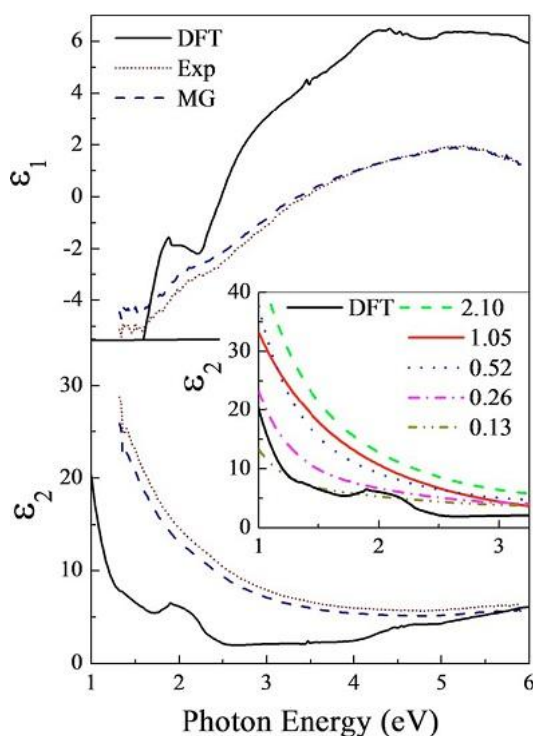
Σχήμα 5.21: Θεωρητικά υπολογισμένο με DFT φάσμα της διηλεκτρικής συνάρτησης του δ -TaN.

Τα υπολογιστικά αποτελέσματα είναι σε ποιοτική συμφωνία με το πείραμα στο εύρος 0-6 eV (Σχ. 5.22), αναπαράγοντας τα βασικά χαρακτηριστικά των πειραματικών φασμάτων. Επιπροσθέτως, τα υπολογισμένα φάσματα των ϵ_1 , ϵ_2 έχουν υπολογιστεί για πλήρως πυκνό, μονοκρυσταλλικό δ -TaN στους 0 K, γι' αυτό οι κορυφές απορρόφησης είναι οξύτερες και καλύτερα καθορισμένες από αυτές των πειραματικών. Ο οξύς όρος του Drude έχει μικρότερη αλληλοεπικάλυψη με τη μετάβαση $t_{2g} \rightarrow e_g$ αποκαλύπτοντας καθαρά την ύπαρξη της τελευταίας γύρω στα 2 eV (μια φασματική θέση που είναι σε συμφωνία με την πρόβλεψη της θεωρίας κρυσταλλικού πεδίου για τα d^3 μεταβατικά μέταλλα [44]).

Σύμφωνα με την ανάλυση των μετρήσεων XRR τα μελετώμενα υμένια δ -TaN είναι λιγότερο πυκνά από το δ -TaN όγκου. Επομένως, πρέπει να γίνει μια διόρθωση της μετρούμενης διηλεκτρικής συνάρτησης, ώστε να βρεθεί η διηλεκτρική συνάρτηση του πλήρους πυκνού (ισοδύναμου με το υλικό όγκου) δ -TaN και να συγκριθεί με τα υπολογιστικά αποτελέσματα. Μια απευθείας διόρθωση μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας τις θεωρίες Ενεργού Μέσου (Effective Medium Theories - EMT), οι οποίες εξάγονται ως ειδικές περιπτώσεις από τη γενική σχέση Clausius-Mossotti [50]. Θεωρώντας ότι τα μικροκενά στα μελετώμενα υμένια έχουν τη μορφή ορίων κόκκων μέσα με μια καθαρή μήτρα TaN, η θεωρία ενεργού μέσου Maxwell-Garnett (MG) είναι η καταλληλότερη [49]:

$$\frac{\epsilon_{\text{exp}} - \epsilon_{\text{TaN}}}{\epsilon_{\text{exp}} + 2\epsilon_{\text{TaN}}} = f_V \frac{\epsilon_V - \epsilon_{\text{TaN}}}{\epsilon_V + 2\epsilon_{\text{TaN}}}, \quad (5.5)$$

όπου ϵ_{exp} είναι η μετρούμενη ενεργώς διηλεκτρική συνάρτηση, f_V (=7%) είναι το κλάσμα όγκου των μικροκενών (καθορισμένο από την πυκνότητα που βρέθηκε με τη βοήθεια των μετρήσεων XRR), ϵ_{TaN} είναι η διορθωμένη διηλεκτρική συνάρτηση του πλήρως πυκνού δ -TaN και $\epsilon_V=1$ είναι η διηλεκτρική συνάρτηση των μικροκενών. Πρέπει να σημειωθεί πως αυτή η διόρθωση είναι μια ανάστροφη διαδικασία συγκρινόμενη με τη συνήθη ανάλυση με θεωρίες ενεργού μέσου, όπου υπολογίζονται άγνωστα κλάσματα όγκου γνωστών συστατικών. Το αποτέλεσμα αυτής της διόρθωσης φαίνεται στο Σχ. 5.22 (διακεκομμένες γραμμές) σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές (στικτές γραμμές) και το φάσμα της διηλεκτρικής συνάρτησης, όπως υπολογίστηκε από την DFT (μαύρες συνεχείς γραμμές) στην πειραματική φασματική περιοχή.



Σχήμα 5.22:

Η βασική διαφορά μεταξύ του υπολογισμένου από πρώτες αρχές και του πειραματικού φάσματος της διηλεκτρικής συνάρτησης είναι ο παράγοντας απόσβεσης Γ_D Drude, δηλαδή το υπολογισμένο φάσμα εμφανίζει οξύτερη ενδοταινιακή απορρόφηση. Αυτό είναι λογικό, αν αναλογιστούμε ότι τα πειραματικά αποτελέσματα αφορούν πολυκρυσταλλικά υμένα που εμφανίζουν προτιμητέα διεύθυνση κι έχουν μετρηθεί σε RT, ενώ οι υπολογισμοί έγιναν για τέλειο μονοκρυστάλλο σε 0 K. Ο παράγοντας Γ_D^{poly} (ο οποίος είναι το αντίθετο του χρόνου εφησυχασμού των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας) για τα πολυκρυσταλλικά υμένα είναι πολύ μεγαλύτερος από τον Γ_D^{bulk} για τους μονοκρυστάλλους και καθορίζεται από την ταχύτητα Fermi v_F και το μέσο μέγεθος G των κόκκων [34, 50]:

$$\Gamma_D^{poly} = \Gamma_D^{bulk} + \frac{v_F}{G}, \quad \Gamma_D^{poly} \gg \Gamma_D^{bulk}. \quad (5.6)$$

Βασιζόμενοι στις Εξ. (5.2) και (5.5) υπολογίζουμε μια σειρά από φάσματα διηλεκτρικών συναρτήσεων στη φασματική περιοχή της ισχυρή ενδοταινιακής απορρόφησης. Τα πειραματικά φάσματα του Σχ. 5.13 ελαχιστοποιούνται καλύτερα με $\Gamma_D^{poly} = 2.1eV$. Έπειτα, διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους της Εξ. (5.2), υπολογίζουμε τις διηλεκτρικές συναρτήσεις των υποθετικών δειγμάτων δ -TaN για διάφορα Γ_D^{poly} , τα οποία ανταποκρίνονται σε διάφορα μεγέθη κόκκων σύμφωνα με την Εξ. (5.6). Πράγματι, το ένθετο στο Σχ. 5.22 παρουσιάζει τις μεταβολές της ϵ_2 για

μεταβαλλόμενο Γ_D^{poly} από 2.1 eV (η πειραματική περίπτωση) μέχρι 0.13 eV. Ακολουθώντας αυτήν την ανάλυση το Γ_D^{bulk} βρίσκεται να είναι 0.19 eV (η γραμμή που αντιστοιχεί σ' αυτή την τιμή δεν εμφανίζεται στο Σχ. 5.22, γιατί κάτι τέτοια θα είχε σαν αποτέλεσμα τεράστια έκταση της γραμμής της DFT). Σύμφωνα μ' αυτή τη μελέτη, τα υπολογισμένα με DFT φάσματα της διηλεκτρικής συνάρτησης τεκμηριώνονται πλήρως και αποδίδουν επακριβώς την οπτική συμπεριφορά του μονοκρυσταλλικού δ-TaN. Επιπλέον, τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν πως η σκέδαση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας στα όρια των κόκκων είναι ο κύριος μηχανισμός απόσβεσης του όρου του Drude κι εξηγούν την υψηλή τιμή της αντίστασης (360 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, βλ. Πίνακα 5-1) που παρατηρείται. Υπολογισμοί DFT των φασμάτων της διηλεκτρικής συνάρτησης έγιναν επίσης και για το TiN, για λόγους σύγκρισης. Ο προσδιοριζόμενος παράγοντας Γ_D^{bulk} για το TaN είναι αρκετά μεγαλύτερος σε σχέση με του TiN, εξηγώντας έτσι την υψηλότερη αντίσταση του TaN (185 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [11]) συγκριτικά με του TiN (42 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [34]), μέσα στο πλαίσιο του μοντέλου των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

5.2 Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, επιτύχαμε την κατασκευή στοιχειομετρικών λεπτών υμενίων δυαδικών νιτρίδιων μεταβατικών μετάλλων (TMN) με αντιδρώσα PLD, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν ως συνιστώσες φάσεις σε τριαδικά νιτρίδια και νανοσύνθετα υμένια στα Κεφ. 6 & 7, αντίστοιχα. Η επιφανειακή στοιχειομετρία των υμενίων μελετήθηκε με AES και ο λόγος [N]/[TM] βρέθηκε να είναι ~ 1 ($\pm 2\%$). Η δομή των υμενίων μελετήθηκε με XRD και βρέθηκε πως όλα εμφανίζουν την χαρακτηριστική κυβική δομή του NaCl. Η σταθερά κυψελίδας για όλα τα δείγματα βρέθηκε μεγαλύτερη της αναμενόμενης. Αυτό δικαιολογείται από την παρουσία επεκτατικών τάσεων στο υμένιο, οι οποίες παραμορφώνουν τη δομή. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε από δείγματα TaN, που υπέστησαν ανόπτηση και εμφάνισαν σταθερά κυψελίδας σε πολύ καλή συμφωνία με την αναμενόμενη. Από μετρήσεις XRR υπολογίστηκε η πυκνότητα και η επιφανειακή τραχύτητα των υμενίων. Γενικά η πυκνότητα ήταν χαμηλότερη απ' την αντίστοιχη για τα υλικά όγκου. Κάτι που δικαιολογείται από τις συνθήκες εναπόθεσης (εναπόθεση σε RT), οι οποίες ευνοούν τη δημιουργία μικροκενών στα υμένια, τα οποία ελαττώνουν την τιμή της πυκνότητας.

Οι οπτικές ιδιότητες μελετήθηκαν με ORS και EELS. Απ' αυτές βρέθηκε πως νιτρίδια των μετάλλων της ίδιας ομάδας (π.χ. TiN, ZrN και HfN, των οποίων τα μέταλλα έχουν την ίδια d^2s^2 διαμόρφωση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας) εμφανίζουν παρόμοιες τιμές της E_p^2 , ενώ η E_p^2 αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων σθένους, σε νιτρίδια μετάλλων της ίδια περιόδου.

Από την ειδικότερη μελέτη των υμενίων δ-TaN που αναπτύχθηκαν με αντιδρώσα PLD, βρέθηκε πως τα υμένια ήταν στοιχειομετρικά ($[N]/[Ta]=0.98 \pm 0.02$ με πολύ καλή επαναληψιμότητα) και παρουσίαζαν τάσεις και στις τρεις διευθύνσεις. Η πλεγματική

σταθερά, που προσδιορίστηκε με συμβατική XRD, ήταν εκτεταμένη λόγω των τάσεων. Η απαλλαγμένη από τάσεις πλεγματική σταθερά προσδιορίστηκε με τη μέθοδο του $\sin^2\psi$ και βρέθηκε 0.433 ± 0.001 nm, που βρίσκεται σε συμφωνία με τους υπολογισμούς πρώτων αρχών (*ab-initio*) εντός της προσέγγισης της πυκνότητας της τοπικής περιστροφής.

Οι οπτικές ιδιότητες μελετήθηκαν πειραματικά με SE και θεωρητικά, χρησιμοποιώντας υπολογισμούς της δομής των ζωνών. Το δ -TaN είναι καλός αγωγός με οπτικές ιδιότητες που μοιάζουν μ' αυτές του TiN. Η ενέργεια πλάσματος προσδιορίστηκε στα 9.45 eV, η οποία είναι μεγαλύτερη απ' αυτή του TiN, λόγω του επιπλέον *d*-ηλεκτρονίου αγωγιμότητας του Ta(d^3s^2) σε σχέση με το Ti(d^2s^2). Η ηλεκτρονική αγωγιμότητα στο δ -TaN οφείλεται κυρίως στη Ta5d_{z₂} ζώνη. Οι δύο ταλαντωτές Lorentz, που βρίσκονται γύρω στα 1.9 eV και 7.3 eV στα φάσματα SE ταυτοποιήθηκαν σαν την $t_{2g} \rightarrow e_g$ μετάβαση, λόγω του διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου της Ta5d ζώνης και της N-p \rightarrow Ta-d διαταινιακής μετάβασης, αντίστοιχα. Τα πειραματικά φάσματα SE διορθώθηκαν με τη βοήθεια της MG-EMT, έτσι ώστε να βρεθεί η διηλεκτρική συνάρτηση του πλήρως πυκνού δ -TaN. Τα διορθωμένα φάσματα SE είναι σε καλή συμφωνία με τα υπολογισμένα φάσματα. Η κυρίαρχη διαφορά, μεταξύ των πειραματικών και το υπολογισμένων φασμάτων, ήταν τα φαινόμενα λόγω μεγέθους των κόκκων, τα οποία μελετήθηκαν λαμβάνοντας υπ' όψη την αλλαγή στον όρο διαπλάτυσης Drude, των πειραματικών φασμάτων. Ακολουθώντας αυτή την ανάλυση, ταυτοποιήθηκε πως τα σκεδαζόμενα, στα όρια των κόκκων, ηλεκτρόνια είναι ο κύριος μηχανισμός απόσβεσης του όρου του Drude.

Αναφορές Κεφ. 5

- [1] E. Kaloyeros and E. Eisenbraun, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 363 (2000).
- [2] Y.-S. Wang, W.-H. Lee, Y.-L. Wang, C.-C. Hung, and S.-C. Chang, *J. Phys. Chem. Solids* 69, 601 (2008).
- [3] D. Adams, G. F. Malgas, N. D. Theodore, R. Gregory, H. C. Kim, E. Misra, T. L. Alford, and J. W. Mayer, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, 2345 (2004).
- [4] D. Adams, G. F. Malgas, N. D. Theodore, R. Gregory, H. C. Kim, E. Misra, T. L. Alford, and J. W. Mayer, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, 2345 (2004).
- [5] S. M. Aouadi, P. K. Shreeman, and M. Williams, *J. Appl. Phys.* 96, 3949 (2004).
- [6] S. M. Kang, S. G. Yoon, S. J. Suh, and D. H. Yoon, *Thin Solid Films* 516, 3568 (2008).
- [7] M. L. Lovejoy, G. A. Patrizi, D. J. Rieger, and J. C. Barbour, *Thin Solid Films* 290–291, 513 (1996).
- [8] N. D. Cuong, D.-J. Kim, B.-D. Kang, and S.-G. Yoon, *Mater. Sci. Eng., B* 135, 162 (2006).
- [9] C. S. Kang, H.-J. Cho, Y. H. Kim, R. Choi, C. Y. Kang, A. Shahriar, C. H. Choi, and J. C. Lee, *Proc.-Electrochem. Soc.* 22, 215 (2003).
- [10] C.-S. Shin, D. Gall, Y.-W. Kim, P. Desjardins, I. Petrov, J. E. Greene, M. Oden, and L. Hultman, *J. Appl. Phys.* 90, 2879 (2001).
- [11] C.-S. Shin, Y.-W. Kim, N. Hellgren, D. Gall, I. Petrov, and J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20, 2007 (2002).
- [12] C.-S. Shin, D. Gall, Y.-W. Kim, N. Hellgren, I. Petrov, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* 92, 5084 (2002).
- [13] S. M. Aouadi, *J. Appl. Phys.* 99, 053507 (2006).
- [14] S. M. Aouadi, A. Bohnhoff, T. Amriou, M. Williams, J. N. Hilfiker, N. Singh, and J. A. Woollam, *J. Phys.: Condens. Matter* 18, S1691 (2006).
- [15] L. E. Koutsokeras, G. Abadias, Ch. E. Lekka, G. M. Matenoglou, D. F. Anagnostopoulos, G. A. Evangelakis, and P. Patsalas, *Appl. Phys. Lett.* 93, 011904 (2008).
- [16] H. Wang, A. Tiwari, A. Kvit, X. Zhang, and J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2323 (2002).
- [17] M. Nordin, M. Larsson, T. Joelsson, J. Birch, and L. Hultman, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18, 2884 (2000).
- [18] C. Stampfl and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 71, 024111 (2005).

- [19] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 63, 155106 (2001).
- [20] JCPDS Powder Diffraction File No. 49-1283 (δ -TaN); JCPDS Powder Diffraction File No. 39-1485 (δ -TaN).
- [21] Y. Y. Wu, A. Kohn, and M. Eizenberg, *J. Appl. Phys.* 95, 6167 (2004).
- [22] J. Mistrik, K. Takahashi, R. Antos, M. Aoyama, T. Yamaguchi, Y. Anma, Y. Fukuda, and G. V. Riessen, *Thin Solid Films* 455–456, 473 (2004).
- [23] S. M. Aouadi and M. Debessai, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22, 1975 (2004).
- [24] S. M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20, 2328 (2002).
- [25] *Structure Reports*, edited by W. B. Pearson Oosthoek, Scheltema, and Holkema, Utrecht, 1969, Vol. 35A, p. 121.
- [26] L. Yu, C. Stampfl, D. Marshall, T. Eshrich, V. Narayanan, J. M. Rowell, N. Newman, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 65, 245110 (2002).
- [27] S. Noda, K. Tepsanongsuk, Y. Tsuji, Y. Kajikawa, Y. Ogawa, and H. Komiyama, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22, 332 (2004).
- [28] O. van der Straten, Y. Zhu, K. Dunn, E. T. Eisenbraun, and A. E. Kaloyeros, *J. Mater. Res.* 19, 447 (2004).
- [29] D. Schmidt, S. Strehle, M. Albert, W. Hentsch, and J. W. Bartha, *Microelectron. Eng.* 85, 527 (2008).
- [30] N.-J. Bae, K.-I. Na, H.-I. Cho, K.-Y. Park, S.-E. Boo, J.-H. Bae, and J.-H. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 45, 9072 92006).
- [31] D.-K. Kim, B.-H. Kim, H.-G. Woo, D.-H. Kim, and H. K. Shin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6, 3392 (2006).
- [32] L. E. Davis, N. C. McDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, and R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Physical Electronic Industries Inc, Minnesota, 1978).
- [33] L. G. Parratt, *Phys. Rev.* 95 359 (1954); L. G. Parratt and C. F. Hempstead, *ibid.* 94, 1593 (1954).
- [34] P. Patsalas and S. Logothetidis, *J. Appl. Phys.* 90, 4725 (2001); 93, 989 (2003); 94, 5438 (2003).
- [35] Pécz, B., Frangis, N., Logothetidis, S., Alexandrou, I., Barna, P.B., Stoemenos, J., *Thin Solid Films* 268 (1-2) 1995.
- [36] B.-H. Huang, *J. Phys. D* 34, 3121 (2001).
- [37] M. Sahnoun, C. Daul, M. Driz, J. C. Parlebas, and C. Demangeat, *Comput. Mater. Sci.* 33, 175 (2005).

- [38] D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, B. M. Klein, and L. L. Boyer, *Phys. Rev. B* 31, 752 (1985).
- [39] K. Kobayashi, *Surf. Sci.* 493, 665 (2001).
- [40] G. Abadias, *Surf. Coat. Technol.* 202, 2223 (2008).
- [41] G. Abadias and Y. Y. Tse, *J. Appl. Phys.* 95, 2414 (2004).
- [42] G. Cornella, S.-H. Lee, W. D. Nix, and J. C. Bravman, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2949 (1997).
- [43] J. D. Kamminga, Th. H. de Keijser, R. Delhez, and E. J. Mittemeijer, *J. Appl. Phys.* 88, 6332 (2000).
- [44] R. L. Carter, *Molecular Symmetry and Group Theory* (Wiley, New York, 1998).
- [45] F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (Academic, New York, 1972).
- [46] Kassavetis, S., Patsalas, P., Logothetidis, S., Robertson, J., Kennou, S., *Diam. Relat. Mater.* 16 (10) 2007.
- [47] C.G.H. Walker, C.A. Anderson, A. McKinley, N.M.D. Brown, A.M. Joyce, *Surface Science* 383 (1997) 248.
- [48] M. Kurahashi, M. Yamamoto, M. Mabuchi, S. Naito, *J. Vac. Sci. Technol.* A15 (1997) 2548.
- [49] D. E. Aspnes, *Thin Solid Films* 89, 249 (1982).
- [50] U. Kreibig, *J. Phys. F: Met. Phys.* 4, 999 (1974).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Κρυσταλλική - Ηλεκτρονική Δομή και Τύπος Δέσμευσης Τριαδικών Νιτριδίων Μεταβατικών Μετάλλων

6 Κρυσταλλική - Ηλεκτρονική Δομή και Τύπος Δέσμωσης Τριαδικών Νιτριδίων Μεταβατικών Μετάλλων

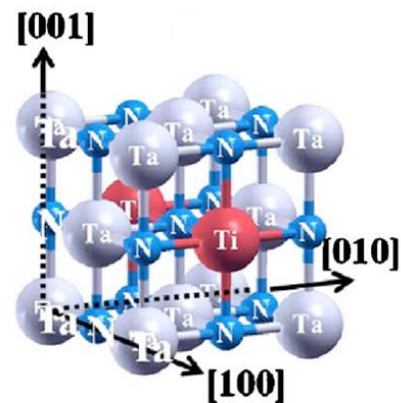
Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφ. 5, τα νιτρίδια των μεταβατικών μετάλλων των ομάδων IVb-VIb (TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, CrN, MoN, WN) παρουσιάζουν υψηλή σκληρότητα, χημική σταθερότητα, ηλεκτρονική αγωγιμότητα και πυρίμαχο χαρακτήρα. Για το λόγω αυτό, τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται σε μεγάλο εύρος βιομηχανικών εφαρμογών. Παρόλα αυτά, σε μερικές περιπτώσεις, η ανάπτυξή τους πάνω σε υποστρώματα με μεγάλη πλεγματική ασυνάφεια (όπως Si, GaN, InGaN κλπ.) καταλήγει στο σχηματισμό εξαρμόσεων, που μπορεί να βλάψουν την απόδοση και τη συνοχή των διατάξεων [1]. Σε μια προσπάθεια βελτίωσης κάποιων από τις λειτουργικές ιδιότητες αυτών των νιτριδίων, έχει μελετηθεί η ανάπτυξη τριαδικών νιτριδίων της μορφής M_1M_2N (με M1, M2 να είναι μεταβατικά μέταλλα και $M1 \neq M2$) [2-8]. Ο σχηματισμός καθαρών τριαδικών συστατικών, αποτελούμενων από N και μεταβατικά μέταλλα της ίδιας ομάδας (π.χ. $Ti_xZr_{1-x}N$, με το Ti και το Zr να μοιράζονται όμοια d^2s^2 διαμόρφωση ηλεκτρονίων σθένους), είναι αρκετά κατανοητός. Απεναντίας, στην περίπτωση των τριαδικών συστατικών που αποτελούνται από μεταβατικά μέταλλα διαφορετικής διαμόρφωσης ηλεκτρονίων σθένους (π.χ. d^2s^2 και d^3s^2 , όπως στην περίπτωση του $Ti_xTa_{1-x}N$), οι λεπτομέρειες των δεσμών, της σταθερότητας και της ηλεκτρονικής δομής δεν είναι ακόμη καλά εξακριβωμένες. Τα υμένια αυτά μπορούν να παρουσιάζουν προσαρμοζόμενες πλεγματικές σταθερές κι έτσι είναι κατάλληλα για επιταξιακή ανάπτυξη πάνω σε διάφορα στρώματα ενεργών ημιαγωγών. Ωστόσο, οι ηλεκτρονικές δομές των $Ti_xTa_{1-x}N$ απαιτούν περαιτέρω μελέτη.

Στον παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε λεπτομερώς η δομή, ο δεσμός και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες (οπτικές ιδιότητες και φαινόμενα μεταφοράς) των υμενίων $Ti_xMe_{1-x}N$ και $Ta_xMe_{1-x}N$ (όπου Me = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W) δομής NaCl, τα οποία αναπτύχθηκαν με Εναπόθεση με Παλμικό Λείζερ (Pulsed Laser Deposition - PLD) και, ορισμένα, με ιοντοβολή. Δεδομένου ότι ο δεσμός και η διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους είναι στενά συνδεδεμένα και καθορίζουν τις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των τριαδικών συστατικών, τα πειραματικά αποτελέσματα στηρίχθηκαν κι από λεπτομερείς υπολογισμούς πρώτων αρχών (*ab-initio*), που βασίζονται στη μέθοδο γραμμικά αυξανόμενου επίπεδου κύματος (linear augmented plane wave method - LAPW) μέσα στη θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας (density functional theory - DFT). Έτσι, για πρώτη φορά αναφέρονται οι πειραματικές οπτικές σταθερές του

$Ti_xTa_{1-x}N$ για όλο το εύρος του x και στη φασματική (μήκος κύματος) περιοχή 1.46-4.96 eV (250-650 nm), καθώς επίσης και την υπολογισμένο φάσμα της διηλεκτρικής συνάρτησης του μονοκρυστάλλου $Ti_xTa_{1-x}N$ στη φασματική περιοχή 0.5-15 eV. Τα υπολογιστικά αποτελέσματα για τις οριακές καταστάσεις των καθαρών TiN και TaN βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με προηγούμενα πειράματα [9,10] και τεκμηριώνουν την υπολογιστική μέθοδο. Με βάση τις υπολογισμένες ηλεκτρονικές δομές των $Ti_xTa_{1-x}N$, ταυτοποιούμε πως οι ζώνες μεγάλης οπτικής οφείλονται στην ενδοτανιακή απορρόφηση των $d(t_{2g})$ ηλεκτρονίων των μετάλλων (Ti, Ta), τις $t_{2g} \rightarrow e_g$ μεταβάσεις και τις $N-p \rightarrow$ μεταλλο- $d(t_{2g})$ διατανιακές μεταβάσεις. Επιπλέον, ποσοτικοποιούμε και αναφέρουμε τις φασματικές θέσεις των διατανιακών μεταβάσεων, τις πυκνότητες των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και τις αντιστάσεις των $of Ti_xTa_{1-x}N$ συναρτήσεις του x , τα οποία είναι άμεσης τεχνολογικής σημασίας.

	IVb	Vb	VIb
4	Ti 3d ² 4s ² hcp At. Radius = 140pm	V 3d ³ 4s ² bcc At. Radius = 135pm	Cr 3d ⁵ 4s ¹ bcc At. Radius = 140pm
5	Zr 4d ² 5s ² hcp At. Radius = 155pm	Nb 4d ⁴ 5s ¹ bcc At. Radius = 145pm	Mo 4d ⁵ 5s ¹ bcc At. Radius = 145pm
6	Hf 5d ² 6s ² hcp At. Radius = 155pm	Ta 5d ³ 6s ² bcc At. Radius = 145pm	W 5d ⁴ 6s ² bcc At. Radius = 135pm

Σχήμα 6.1: Τα μεταβατικά μέταλλα, όπως αυτά εμφανίζονται στον Περιοδικό Πίνακα Στοιχείων, η δομή που εμφανίζουν και οι ατομικές τους ακτίνες (το V και το Cr βρίσκονται σε πιο σκούρο φόντο, γιατί δεν έχουν μελετηθεί στην παρούσα εργασία).



Σχήμα 6.2: Η κρυσταλλική δομή των τριαδικών νιτριδίων, όπου τα άτομα βρίσκονται σε θέσεις οκταεδρικής συμμετρίας.

6.1.1 Αναμιξιμότητα μετάλλων

Η ανάμιξη δύο μετάλλων μπορεί να οδηγήσει σε κράμα τους ή σε παρουσία του ενός μέσα σε μήτρα του άλλου. Αυτό εξαρτάται από το αν το ένα μέταλλο είναι διαλυτό μέσα στο άλλο ή όχι. Οι **κανόνες Hume-Rothery**, που ονομάστηκαν έτσι από τον William Hume-Rothery, είναι ένα σύνολο βασικών κανόνων που περιγράφουν τις συνθήκες κάτω από τις οποίες ένα στοιχείο μπορεί να διαλυθεί μέσα σ' ένα μέταλλο, σχηματίζοντας στερεό διάλυμα. Υπάρχουν δύο ομάδες κανόνων, η πρώτη αναφέρεται στα στερεά διαλύματα αντικατάστασης και η δεύτερη αναφέρεται στα στερεά

διαλύματα παρεμβολής. Οι κανόνες των στερεών διαλυμάτων αντικατάστασης, που μας ενδιαφέρουν, είναι οι εξής:

1. Η ακτίνα των ατόμων του διαλύτη και της διαλυθέντος στοιχείου δε μπορεί να διαφέρει πάνω από 15%.
2. Οι κρυσταλλικές δομές του διαλύτη και του διαλυθέντος στοιχείου πρέπει να ταιριάζουν.
3. Η μέγιστη διαλυτότητα προκύπτει όταν ο διαλύτης και το διαλυθέν στοιχείο έχουν το ίδιο σθένος. Μέταλλα με χαμηλότερο σθένος τείνουν να διαλυθούν μέσα σε μέταλλα με υψηλότερο σθένος.
4. Ο διαλύτης και το διαλυθέν στοιχείο πρέπει να έχουν ίδια ηλεκτραρνητικότητα. Αν η διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα είναι αρκετά μεγάλη, τα μέταλλα τείνουν να σχηματίσουν διμεταλλικές ενώσεις αντί για στερεά διαλύματα.

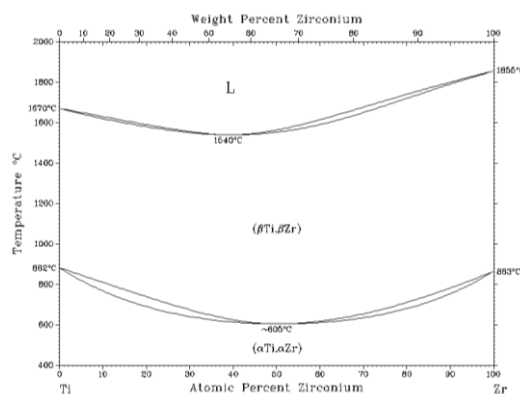
Παρακάτω παρουσιάζονται εν συντομία τα διαγράμματα φάσης των πιθανών συνδυασμών μετάλλων που έχουμε αντιμετωπίσει σ' αυτή τη μελέτη, έτσι ώστε να γίνει πιο εύκολη η κατανόηση των επιμέρους αποτελεσμάτων.

6.1.1.1 Διαγράμματα φάσης μεταβατικών μετάλλων της ίδιας ομάδας

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα φάσης μεταξύ μεταβατικών μετάλλων της ίδιας ομάδας. Σαν παραδείγματα χρησιμοποιήσαμε τα συστήματα Ti-Zr και Ti-Hf. Μια πρώτη γενική παρατήρηση, που μπορεί να γίνει, είναι πως τα δύο μέταλλα είναι πλήρως διαλυτά σε όλο το εύρος των στοιχειομετριών. Κάτι που συμφωνεί και με τους κανόνες Hume-Rothery.

Σύστημα Ti-Zr

Σύμφωνα με την Αναφ. [11] αποκαλύφθηκαν ανακολουθίες στα όρια των φάσεων. Η ομόλογη μετάβαση b σε a είχε τοποθετηθεί στους 545 °C [12, 13]. Τα (bTi,bZr) και (aTi,aZr) αναφέρονται ως b και a στην παρούσα αξιολόγηση. Παρόλα αυτά, προκαταρκτικές διασταλτικές μελέτες [14] έδειξαν πως για κράμα 50 at.%, η μετάβαση b σε a προκύπτει κοντά στους 600



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα φάσης Ti-Zr.

°C. Θερμοδυναμικά δεδομένα τείνουν να στηρίξουν το διάγραμμα της Αναφ. [11].

Σύμφωνα με τις Αναφ. [15-17], έγιναν διάφοροι προσδιορισμοί αρχικών σημείων τήξης. Τα δεδομένα της solidus από την Αναφ. [17] χρησιμοποιήθηκαν σαν στοιχεία για θερμοδυναμικούς υπολογισμούς και έγινε δεκτή η τιμή που έδωσε για τη θερμοκρασία της ομόλογης τήξης. Για τη θερμοκρασία ομόλογης μετατροπής a/b χρησιμοποιήθηκε η διασταλτική και μικροθερμιδομετρική από τις Αναφ. [14] και [11].

Η φάση b μπορεί με μαρτενιτικό μετασχηματισμό να μετατραπεί στην cph φάση (a) κατά μήκος ολόκληρου του εύρους της σύστασης [18]. Οι θερμοκρασίες μαρτενιτικού μετασχηματισμού προσδιορίστηκαν στις Αναφ. [11,14,18-20]. Οι αρχικές θερμοκρασίες του μετασχηματισμού b σε a κατά την ψύξη ή θέρμανση, στην ομόλογη σύσταση βρέθηκαν να είναι στους 475 και 645 °C, αντίστοιχα. Η ελάχιστη θερμοκρασία μαρτενιτικού μετασχηματισμού βρέθηκε στους 485 °C [19,20].

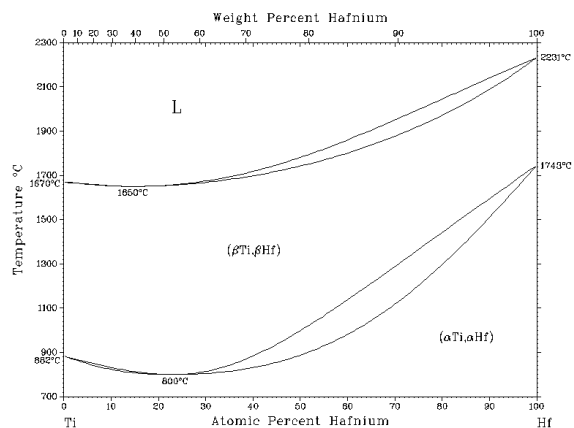
Σύστημα Hf-Ti

Το Ti και το Hf είναι τελείως διαλυτά και στις δύο περιπτώσεις, (aTi,aHf) και (bTi,bHf). Το εκτιμώμενο διάγραμμα φάσης κατασκευάστηκε με βελτιστοποίηση ελαχίστων τετραγώνων σε επιλεγμένα πειραματικά δεδομένα. Υπολογισμοί πάνω σ' αυτό το διάγραμμα βελτίωσαν την ακρίβεια του πλάτους των περιοχών των δύο φάσεων.

Τα δεδομένα των liquidus και solidus από τους [17,22,23] συμφωνούν μεταξύ τους, μέσα στα όρια των πειραματικών σφαλμάτων. Παρατηρείται ομοιογενής τήξη σε μεγάλο εύρος συστάσεων (0 με 40 at.% Hf) και μια στενή περιοχή δύο φάσεων, για υψηλότερες συγκεντρώσεις Hf [17]. Άλλα δεδομένα δείχνουν μεγαλύτερη περιοχή δύο φάσεων [21].

Επίσης αναφέρονται διαφορετικές θερμοκρασίες για την έναρξη και τη λήξη του μετασχηματισμού (aTi, aHf)/(bTi,bHf) [21], οι οποίες εξαρτώνται από την πειραματική διαδικασία.

Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει πειραματική μελέτη του σχηματισμού μετασταθούς φάσης στα κράματα Ti-Hf. Η συμπεριφορά των κραμάτων Ti-Hf είναι πιθανόν όμοια μ' αυτή των κραμάτων Ti-Zr.



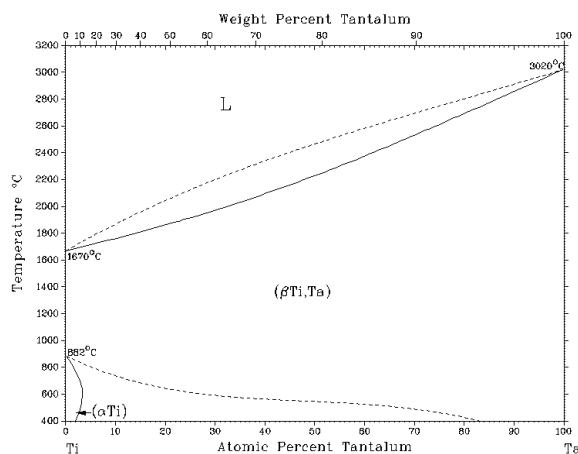
Σχήμα 6.4: Διάγραμμα φάσης Hf-Ti.

6.1.1.2 Διάγραμμα φάσης μεταβατικών μετάλλων διαφορετικών ομάδων

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα φάσης μεταξύ του συστήματος Ti-Ta σαν παράδειγμα μεταβατικών μετάλλων που ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες. Εδώ μπορούμε να παρατηρήσουμε, πάλι σε συμφωνία με τους κανόνες Hume-Rothery πως τα δύο μέταλλα είναι πλήρως αδιάλυτα σε όλο το εύρος των στοιχειομετριών.

Σύστημα Ti-Ta

Τα διαγράμματα φάσης Ti-Ta είναι απλού ισομορφικού τύπου, αλλά λείπουν δεδομένα στην liquidus και τα δεδομένα στα όρια της στερεής φάσης είναι αντιφατικά και ασυνεπή με τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του καθαρού Ti. Για το λόγο αυτό, οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί παίζουν μεγάλο ρόλο στην κατασκευή του προσδιοριζόμενου διαγράμματος [25-33].



Σχήμα 6.5: Διάγραμμα φάσης Ti-Ta.

Γενικά, υπάρχει συμφωνία πως η μέγιστη διαλυτότητα του Ta στο (αTi) είναι περίπου 3 ± 0.2 at.% στους 600 °C. Η απουσία άλλων σύνθετων ουσιών υποδεικνύει πως περίσσεια ενέργειας Gibbs είναι θετική και η μετάβαση σε (βTi) βρίσκεται οπουδήποτε πάνω από το μετασταθές χάσμα διαλυτότητας του (βTi).

6.2 Πειραματικές και υπολογιστικές λεπτομέρειες

Υμένια τριαδικών νιτριδίων $Ti_xMe_{1-x}N$ και $Ta_xMe_{1-x}N$, πάχους 200-300 nm, αναπτύχθηκαν πάνω σε υπόστρωμα Si{001} με αντιδρώσα Εναπόθεση με Παλμικό Λέιζερ (Pulsed Laser Deposition - PLD) χρησιμοποιώντας τη 2^η αρμονική ενός λέιζερ Nd:YAG σε περιβάλλον N_2 [10,34]. Η σύσταση x των δειγμάτων μεταβαλλόταν με τη χρήση μικτών στόχων Ti-Me και Ta-Me (καθαρότητας 99.95% ή υψηλότερης) με μεταβαλλόμενα κλάσματα. Υμένια $Ti_xTa_{1-x}N$ αναπτύχθηκαν επίσης με Ιοντοβολή Διπλής Δέσμης Ιόντων (Dual Ion Beam Sputtering - DIBS) χρησιμοποιώντας το υψηλού κενού (βασική πίεση 10^{-8} mbar), ελεγχόμενου από υπολογιστή σύστημα NORDIKO 3000 και έναν σύνθετο στόχο, με την τοποθέτηση δύο πλακιδίων Ta πάνω σε κυκλική πλάκα Ti [3,36]. Οι τυπικές τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για την εναπόθεση υμενίων των νιτριδίων ήταν $U_p=1200$ V, $I_p=80$ mA και ροή Ar 10 sccm για την αρχική δέσμη και

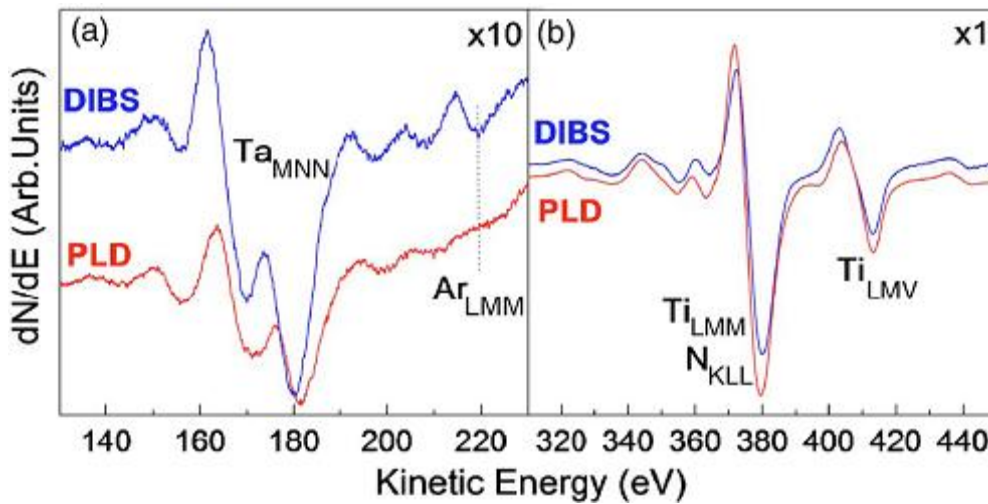
$U_a=50$ V, $I_a=40$ mA και 2/2 sccm για τη ροή Ar/N₂ της επικουρικής δέσμης, καταλήγοντας σε συνολική πίεση 0.04 Pa κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης και ρυθμό εναπόθεσης ~0.045nm/s.

Η σύσταση των υμενίων προσδιορίστηκε με επί τόπου (*in-situ*) Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (Auger Electron Spectroscopy - AES) και με Σκέδαση Ενέργειας Ακτίνων-X (Energy Dispersive X-rays - EDX). Η κρυσταλλική δομή μελετήθηκε με Περίθλαση Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction - XRD) σε γεωμετρία Bragg-Brentano με τη χρήση μονοχρωματικής δέσμης της γραμμής CuK_α

Οι υπολογισμοί βασίστηκαν στη μέθοδο γραμμικά αυξανόμενου επίπεδου κύματος (linear augmented plane wave method - LAPW) μέσα στη Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας (density functional theory - DFT) και παρουσιάστηκαν μέσω του λογισμικού Wien2k [37]. Οι δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των Ti_xTa_{1-x}N και Ti_xZr_{1-x}N υπολογίστηκαν για διάφορες τιμές του x. Η μέθοδος LAPW αναλύει το Kohn-Sham σε τροχιακά σαν τα ατομικά μέσα στις ατομικές (Muffin Tin - MT) σφαίρες και τα επίπεδα κύματα στην ενδιάμεση περιοχή. Οι ακτίνες των MT ελήφθησαν 2.0 και 1.8 a.u για τα άτομα Ti/Ta/Zr και N, αντίστοιχα, ενώ χειριστήκαμε το συναρτησιακό εναλλαγής-συσχέτισης με τη χρήση της Προσέγγισης Γενικευμένης Κλίσης (Generalized Gradient Approximation - GGA), στη μορφή που δίνεται από τους Perdew, Burke και Ernzerhof (PBE96) [38].

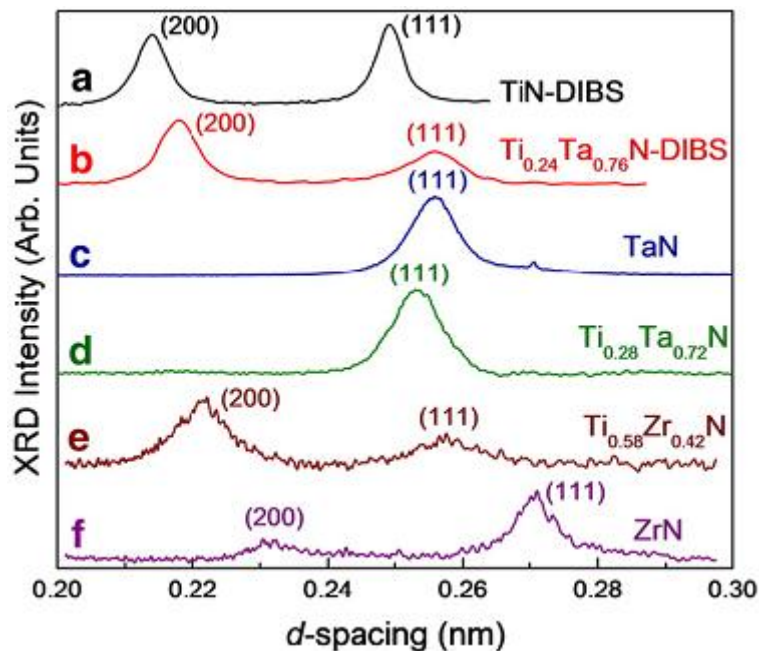
6.3 Κρυσταλλική Δομή και Χημική Σύσταση Τριαδικών Νιτριδίων

Οι συνθήκες εναπόθεσης, που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των τριαδικών νιτριδίων με PLD και DIBS, ήταν αυτές που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη στοιχειομετρικών δυαδικών νιτριδίων. Τα φάσματα AES αποκαλύπτουν πως όλα τα υμένια αποτελούνται αποκλειστικά από μεταβατικά μέταλλα και N. Βασισμένοι στη στοιχειομετρία των ακραίων περιπτώσεων των νιτριδίων των εκάστοτε δυαδικών νιτριδίων, συμπεραίνουμε πως ο συνολικός λόγος [N]/[Metal] βρίσκεται πολύ κοντά στη μονάδα, για όλες τις περιπτώσεις. Έπειτα οι AES και EDX χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του x ($x/1-x = [Ti]/[Me]$ ή $[Ta]/[Me]$). Τα ποσοστά των μετάλλων μελετήθηκαν με επιτόπου φασματοσκοπία AES (βλ. Σχ. 6.6).



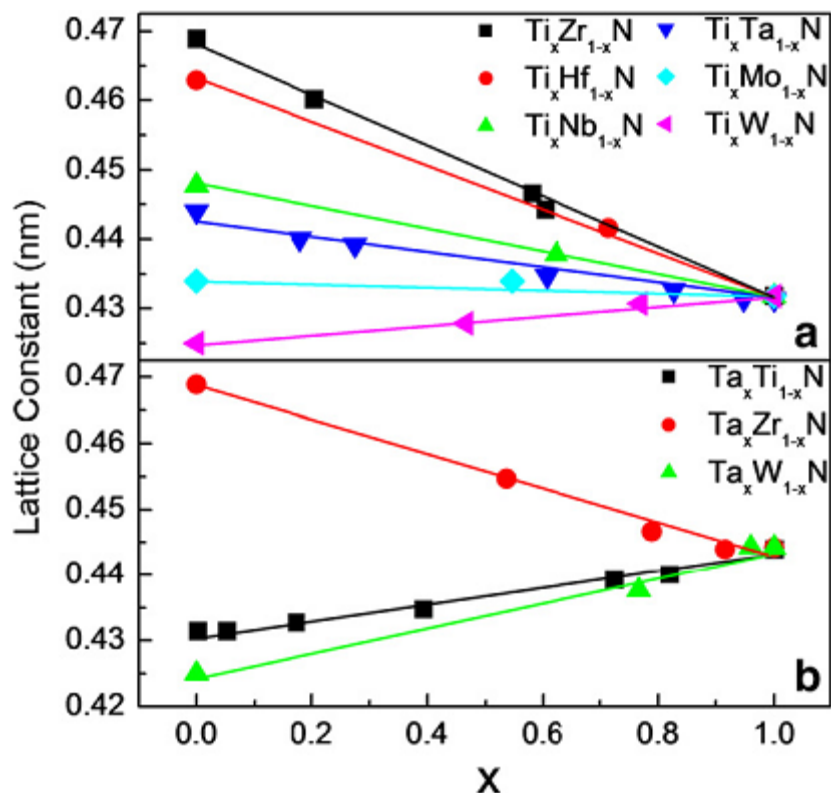
Σχήμα 6.6: Διαφορισμένα φάσματα AES για δείγματα TiTaN που κατασκευάστηκαν με DIBS και PLD, όπου έχουν απομονωθεί οι περιοχές που εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του Ta (αριστερά) και Ti και N (δεξιά).

Δεδομένα XRD από αντιπροσωπευτικά δείγματα, γύρω από τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις (111) και (200), παρουσιάζονται στο Σχ. 6.7. Τα ακτινογραφήματα XRD ανέδειξαν αποκλειστικά τις χαρακτηριστικές κορυφές (111) και (200) της δομής του NaCl για όλες τις περιπτώσεις, χωρίς την εμφάνιση λεπτής υφής, αποδεικνύοντας την ύπαρξη τέλειων στερεών διαλυμάτων, για όλο το εύρος του x ($0 < x < 1$). Αυτό δείχνει επίσης και την γενική ιδιότητα των TiN και TaN να είναι εντελώς αναμίξιμα με κάθε MeN με δομή NaCl, ανεξάρτητα από το διάγραμμα φάσης των συστατικών μετάλλων.



Σχήμα 6.7: Ακτινογραφήματα XRD από υμένα (a) $Ti_{0.24}Ta_{0.76}N$ που αναπτύχθηκε με DIBS, (b) $Ti_{0.28}Ta_{0.72}N$, (c) TaN, (d) $Ti_{0.58}Zr_{0.42}N$ και (e) ZrN που αναπτύχθηκαν με PLD.

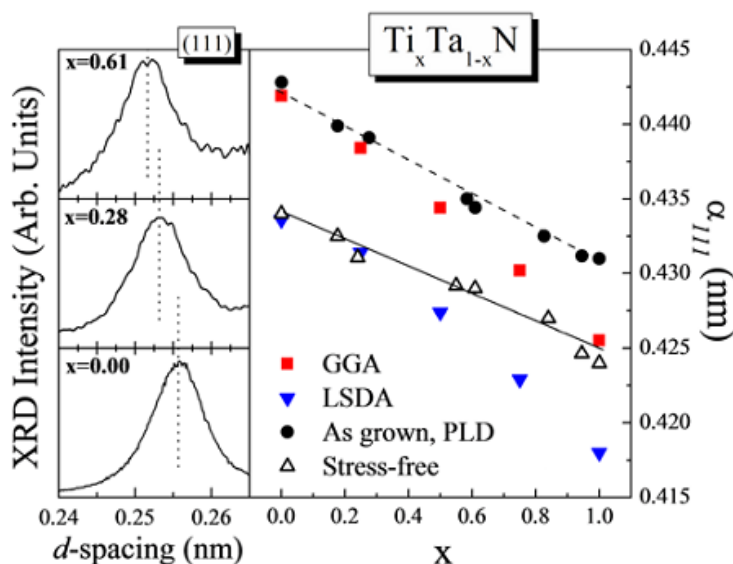
Πράγματι είναι πολύ ενδιαφέρον να συγκρίνουμε τις περιπτώσεις των $Ti_xTa_{1-x}N$ και $Ti_xZr_{1-x}N$ (Σχ. 6.7). Στην περίπτωση του $Ti_xZr_{1-x}N$, το Ti και το Zr μοιράζονται όμοια διαμόρφωση ηλεκτρονίων σθένους (d^2s^2) και είναι τελείως αναμίξιμα στην μεταλλική κατάσταση Ti-Zr, σχηματίζοντας ένα ισόμορφο διάγραμμα φάσης. Για το λόγο αυτό, ο σχηματισμός τριαδικού $Ti_xZr_{1-x}N$ είναι αναμενόμενος και λογικός. Αντιθέτως, στην περίπτωση του $Ti_xTa_{1-x}N$ τα δύο συστατικά μέταλλα έχουν διαφορετική διαμόρφωση ηλεκτρονίων σθένους (d^2s^2 και d^3s^2 , αντίστοιχα) κι έτσι είναι περιορισμένη η διαλυτότητα του Ta στο μεταλλικό Ti [39]. Παρόλα αυτά, ο δεσμός των d ηλεκτρονίων σθένους του μετάλλου με τα p ηλεκτρόνια του αζώτου [10] κάνει δυνατό το σχηματισμό, με δομή NaCl, κάθε τριαδικού νιτριδίου της ομάδας IVb-VIb των μετάλλων, άσχετα με τη διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους. Δηλαδή, ουσιαστικά στους κανόνες Hume-Rothery θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν όχι η ηλεκτρονική διαμόρφωση και χαρακτηριστικά των συστατικών μετάλλων (π.χ. Ti, Ta), αλλά των συστατικών νιτριδίων (π.χ. TiN, TaN).



Σχήμα 6.8: Η πειραματικά υπολογισμένη σταθερά κυψελίδας a_{111} συναρτήσει της στοιχειομετρίας x για διάφορα δείγματα τριαδικών νιτριδίων. (α) Τριαδικά νιτρίδια που αναπτύχθηκαν με DIBS (β) Τριαδικά νιτρίδια που αναπτύχθηκαν με PLD.

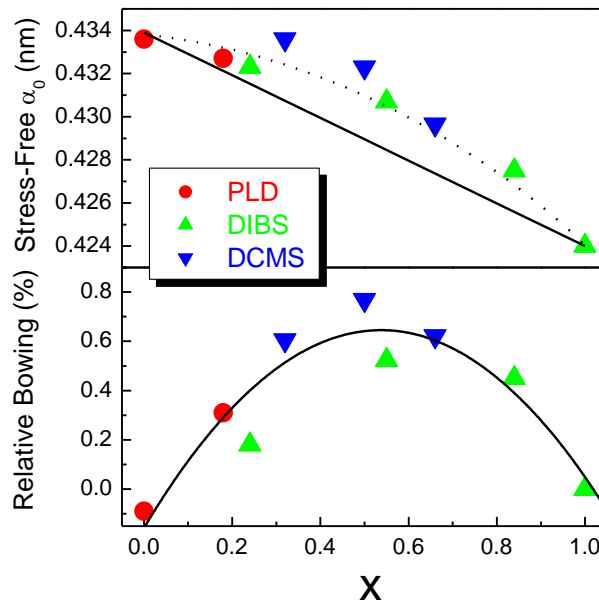
Τα μεγέθη των κυψελίδων (a_{111}) υπολογίστηκαν από την ισαπόσταση των επιπέδων (111) και παρουσιάζονται στο Σχ. 6.8. Η a_{111} συναρτήσει της σύστασης x για μεγάλη ποικιλία των $Ti_xMe_{1-x}N$ και $Ta_xMe_{1-x}N$ ($Me=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W$) ακολουθεί

διακριτές ευθείες γραμμές προσεγγίζοντας (αλλά όχι συμπίπτοντας) με το νόμο του Vegard (για το νόμο του Vegard βλ. Παράρτημα). Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν τη γενική ισχύ του σχηματισμού μιας τριαδικής φάσης, ανεξάρτητα από την ομάδα (δηλ. τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους) των δύο συστατικών μετάλλων για κάθε περίπτωση. Σε όλες τις περιπτώσεις, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 6.8, η a_{111} είναι εκτεταμένη σε σύγκριση με τις αναμενόμενες τιμές από το νόμο του Vegard. Αυτό οφείλεται αποκλειστικά στις συμπιεστικές τάσεις, οι οποίες εφησυχάζουν μετά από ανόπτηση υπό κενό, όπως θα δείξουμε και παρακάτω.



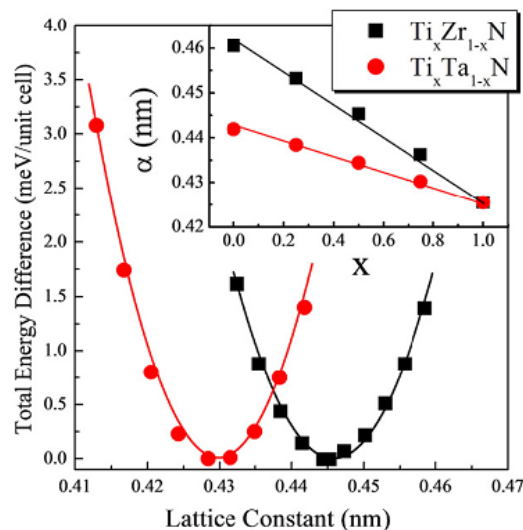
Σχήμα 6.9: Μετατόπιση της (111) κορυφής συναρτήσει της στοιχειομετρίας x (αριστερά) και μεταβολή της πλεγματικής σταθεράς a_{111} συναρτήσει της στοιχειομετρίας, όπως αυτή υπολογίστηκε πειραματικά ή από προσομοιώσεις DFT (GGA και LSDA).

Ιδιαίτερες λεπτομέρειες παρουσιάζονται για το σύστημα Ti_xTa_{1-x}N (βλ. Σχ. 6.9). Οι πλεγματικές σταθερές a_{111} συναρτήσει του x για τα υμένια Ti_xTa_{1-x}N, που αναπτύχθηκαν με PLD, ακολουθούν ευθεία γραμμή (Σχ. 6.9, κλειστοί κύκλοι), η οποία δεν ταυτίζεται με το νόμο του Vegard (που καθορίζεται από τις αντίστοιχες τιμές για υλικά όγκου των TiN και TaN [40]). Σε όλες τις μελετώμενες περιπτώσεις, η a_{111} είναι εκτεταμένη συγκριτικά με την αναμενόμενη τιμή από το νόμο του Vegard. Αυτό οφείλεται αποκλειστικά στις συμπιεστικές τάσεις, οι οποίες εξαρτώνται από τη διαδικασία ανάπτυξης [10,41,42]. Αυτό αποδεικνύεται αν λάβουμε υπ' όψη ότι οι τιμές των a_{111} για τα υμένια που είναι απαλλαγμένα από τάσεις (Σχ. 6.9, ανοικτά τρίγωνα, τα δείγματα αυτά παράχθηκαν με μετέπειτα ανόπτηση υπό κενό, στους 850 °C για 2 ώρες, των αρχικών δειγμάτων) [2] ακολουθούν το νόμο του Vegard (Σχ. 6.9, συνεχής γραμμή) χωρίς εξαιρέσεις. Βέβαια, όπως φαίνεται και στο Σχ. 6. 10, σε όλα τα δείγματα που είναι απαλλαγμένα από τάσεις, υπάρχει μια μικρή απόκλιση από το νόμο του Vegard. Επίσης, από το Σχ. 6.10 μπορούμε να καταλάβουμε πως τα δείγματα που αναπτύχθηκαν με PLD έχουν παρόμοιο βαθμό αναμειξιμότητας με αυτά που παρήχθησαν με τεχνικές ιοντοβολής, παρόλη την διαδοχική και παλμική εναπόθεση.



Σχήμα 6.10: Εξάρτηση της σταθεράς κυψελίδας α_0 και του βαθμού αναμειξιμότητας από τη στοιχειομετρία x των υμενίων $Ti_xTa_{1-x}N$, που αναπτύχθηκαν με διάφορες τεχνικές.

Επομένως, τα $Ti_xTa_{1-x}N$ είναι τέλεια στερεά διαλύματα των TiN και TaN , ανεξάρτητα από τη διαλυτότητα μεταξύ των μεταλλικών Ti και Ta , των οποίων οι πλεγματικές σταθερές μπορούν να προσαρμοστούν ανάλογα κι έτσι να επιτύχουμε καλή πλεγματική συνάφεια των αγωγίμων στρωμάτων $Ti_xTa_{1-x}N$ σε διαφορετικά υποστρώματα, για μεταλλικές επαφές ή φράγματα διάχυσης.



Σχήμα 6.11: Γράφημα διαφοράς της υπολογιζόμενης συνολικής ενέργειας για τα $Ti_xTa_{1-x}N$ και $Ti_xZr_{1-x}N$, με $x=0,5$. Ένθεμα: Εξάρτηση της συγκέντρωσης από την πλεγματική σταθερά των $Ti_xTa_{1-x}N$ και $Ti_xZr_{1-x}N$.

Το μέγεθος της κυψελίδας των τριαδικών νιτριδίων $Ti_xTa_{1-x}N$ και $Ti_xZr_{1-x}N$ μελετήθηκε επίσης με τη χρήση υπολογισμών LAPW-DFT. Στο Σχ. 6.11 παρουσιάζονται τα γραφήματα διαφοράς της υπολογισμένης συνολικής ενέργειας για τα τριαδικά νιτρίδια, με $x=0,5$, σε συνάρτηση του μεγέθους της κυψελίδας. Το μέγεθος της κυψελίδας σε συνθήκες ισορροπίας υπολογίζεται από ελαχιστοποίηση της ενέργειας. Η πλεγματική σταθερά του $Ti_{0,5}Zr_{0,5}N$ είναι μεγαλύτερη απ' αυτή του $Ti_{0,5}Ta_{0,5}N$, ενώ έχει βρεθεί το αντίθετο για τις τιμές του bulk modulus (256 GPa and 307 GPa, αντίστοιχα), το οποίο υπολογίζεται από τη σχέση:

$$B = -V \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_T \quad (6.1)$$

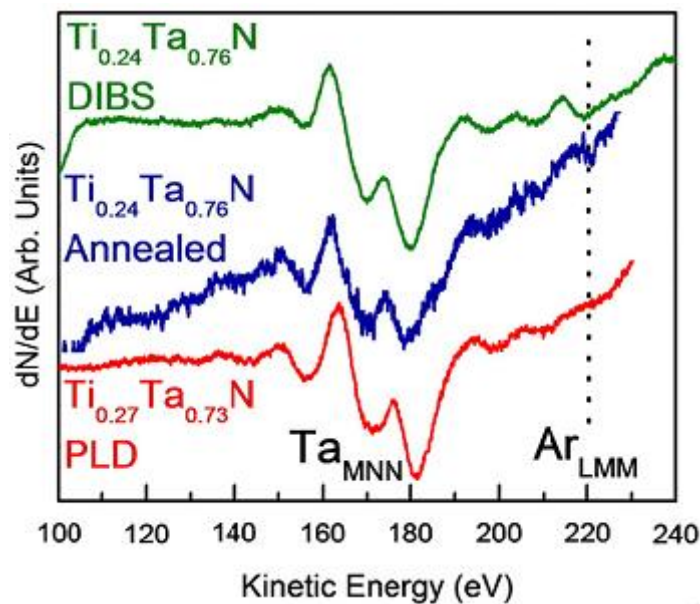
όπου B είναι το bulk modulus, E η ενέργεια της κυψελίδας και V ο όγκος της. Το ένθεμα στο ίδιο σχήμα δείχνει την εξάρτηση της συγκέντρωσης από την πλεγματική σταθερά των $Ti_xTa_{1-x}N$ και $Ti_xZr_{1-x}N$. Είναι εμφανές ότι και στις δύο περιπτώσεις ο νόμος του Vegard ικανοποιείται με τα κράματα του $Ti_xTa_{1-x}N$ να παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές από αυτά του $Ti_xZr_{1-x}N$.

6.3.1 Η επίδραση των συνθηκών εναπόθεσης στη δομή των υμενίων

Τα δείγματα που αναπτύχθηκαν με DIBS (Σχ. 6.7a) εμφανίζουν προτιμητέο προσανατολισμό κατά μήκος της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης $\{100\}$ [ανάκλαση (200)], εξαιτίας του πολύ ενεργητικού χαρακτήρα της εναπόθεσης με DIBS [3]. Ο προτιμητέος προσανατολισμός των δειγμάτων που αναπτύχθηκαν με PLD είναι πολύ ευαίσθητος σε σχέση με τη σύσταση των υμενίων. Έτσι, δείγματα που είναι εμπλουτισμένα σε Ti εμφανίζουν προτιμητέο προσανατολισμό κατά μήκος της $\{100\}$ διεύθυνσης (π.χ. Σχ. 6.7d), ενώ δείγματα εμπλουτισμένα σε Ta (π.χ. Σχ. 6.7b,c) είναι προσανατολισμένα κατά μήκος της $\{111\}$ διεύθυνσης. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί ικανοποιητικά, αν σκεφτούμε το δυναμικό ιονισμού του Ti και Ta, τα οποία είναι 6.83 και 7.88 eV, αντίστοιχα. Άρα, η διαδικασία ιονισμού από πολλά φωτόνια κατά την εξάχνωση του στερεού στόχου, προκύπτει από απορρόφηση τριών φωτονίων για το Ti και τεσσάρων φωτονίων για το Ta, κάνοντας τον ιονισμό του Ti πιθανότερο από του Ta κι επομένως τα σωματίδια του Ti είναι πιο ενεργητικά από του Ta καταλήγοντας σε προσανατολισμό $\{100\}$ σε συμφωνία με το προτεινόμενο μηχανισμό προσανατολισμού για τέτοια νιτρίδια [3,43-45].

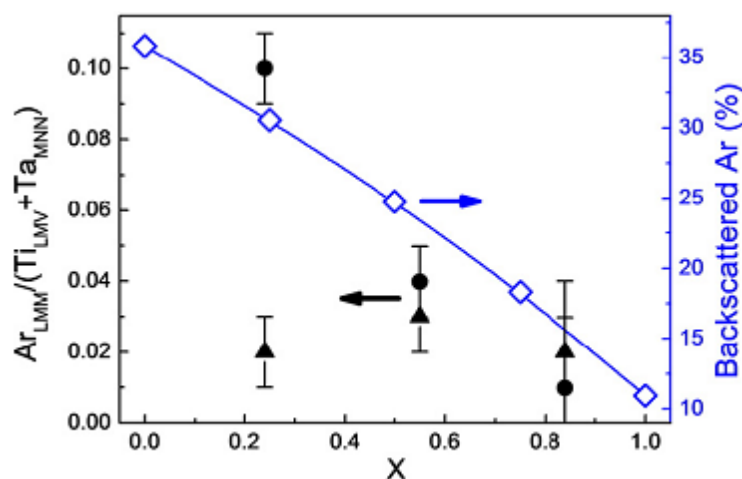
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, όλα τα υμένια υπόκεινται σε θλιπτικές τάσεις. Το ποσό της τάσης εξαρτάται από τη διαδικασία (βλ. σύγκριση δεδομένων XRD από το Σχ. 6.7 για το $Ti_xTa_{1-x}N$ που αναπτύχθηκε με PLD και DIBS). Έτσι, οι τιμές της α_{111} για τα υμένια $Ti_xTa_{1-x}N$, που αναπτύχθηκαν με DIBS, είναι πιο εκτεταμένες σε σύγκριση με τα υμένια $Ti_xTa_{1-x}N$ που αναπτύχθηκαν με PLD, λόγω υπερβολικής τάσης που οφείλεται

στη συνεισφορά των ενεργητικών οπισθοσκεδαζόμενων ουδετέρων Ar. Με τη μέθοδο DIBS δεν είναι δυνατή η ανάπτυξη καθαρών υμενίων δ-TaN, πιθανότατα λόγω αυτών των υπερβολικών τάσεων. Τα φάσματα AES, εκτός από Ti, Ta και N, αποκαλύπτουν την ύπαρξη Ar στα υμένια που αναπτύχθηκαν με την DIBS. Φάσματα AES από ένα δείγμα που αναπτύχθηκε με PLD και ένα με DIBS, πριν και μετά την ανόπτηση και εμφανίζουν τις κορυφές Ta ($170-180$ eV), Ti και N ($360-420$ eV) φαίνονται στο Σχ. 6.12. Στο δείγμα που αναπτύχθηκε με DIBS εμφανίζεται επίσης και η κορυφή του Ar_{LMM} (220 eV), που είναι αποτέλεσμα του εγκλωβισμού των οπισθοσκεδαζόμενων ατόμων Ar, που ανακλώνται από την επιφάνεια του στόχου. Στη συνέχεια κινούνται προς την επιφάνεια του υμενίου και εμφυτεύονται, εξαιτίας της υψηλής κινητικής τους ενέργειας ($0.4-0.5$ keV).



Σχήμα 6.12: Διαφορισμένα φάσματα AES γύρω από τις κορυφές του Ta_{MNN} και του Ar_{LMM} από υμένια $Ti_xTa_{1-x}N$ που αναπτύχθηκαν με DIBS (πριν και μετά την ανόπτηση) και με PLD.

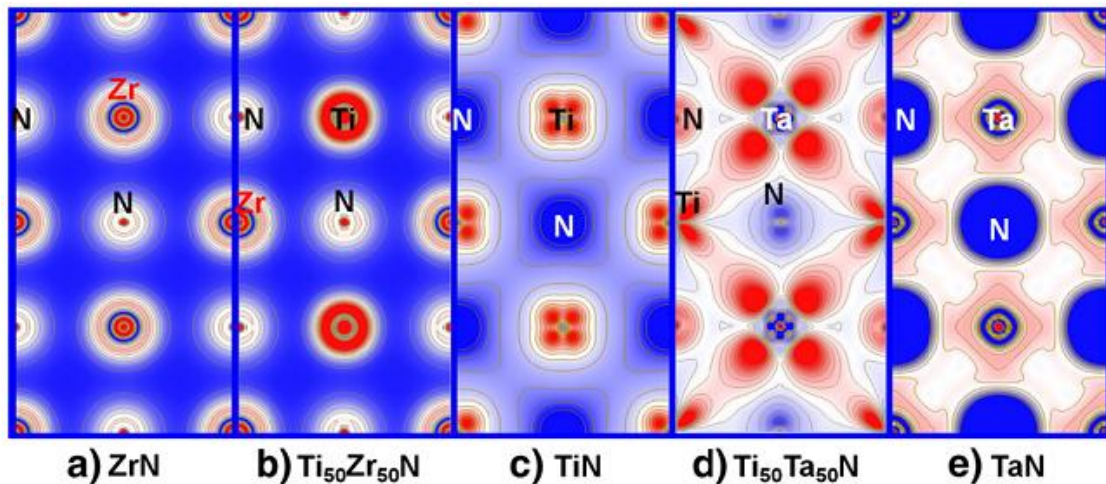
Βρέθηκε στενός συσχετισμός μεταξύ του κλάσματος των οπισθοσκεδαζόμενων ατόμων Ar, υπολογισμένων με τη χρήση του SRIM [46] (δειγματοληψία από 10^7 ιόντα ανά x, που προσπίπτουν υπό γωνία 45° σε σύνθετο στόχο Ti_xTa_{1-x}) και της μεταβολής του περιεχομένου Ar στο υμένιο (Σχ. 6.13). Μετά από ανόπτηση υπό κενό στους $850^\circ C$ για 3 ώρες οι τάσεις στα υμένια ανακουφίζονται σχεδόν τελείως [5,14] και η κορυφή του Ar_{LMM} ελαττώνεται μέχρι τη διακριτική ικανότητα της AES (Σχ. 6.13), υποδεικνύοντας ισχυρή εκρόφιση του Ar. Η εκρόφιση του ar μετά την ανόπτηση και τον εφησυχασμό των τάσεων (Σχ. 6.10) αποδεικνύει ότι πράγματι οι θλιπτικές τάσεις οφείλονται στο οπισθοσκεδαζόμενο Ar.



Σχήμα 6.13: Μεταβολές της περιεκτικότητας σε Ar στα υμένα που αναπτύχθηκαν με DIBS, πριν (γεμάτοι κύκλοι) και μετά (γεμάτα τρίγωνα) την ανόπτηση συναρτήσεις του x , μετρημένες με AES και το ποσοστό των οπισθοσκεζόμενων ατόμων Ar (ρόμβοι), όπως υπολογίστηκε από το SRIM.

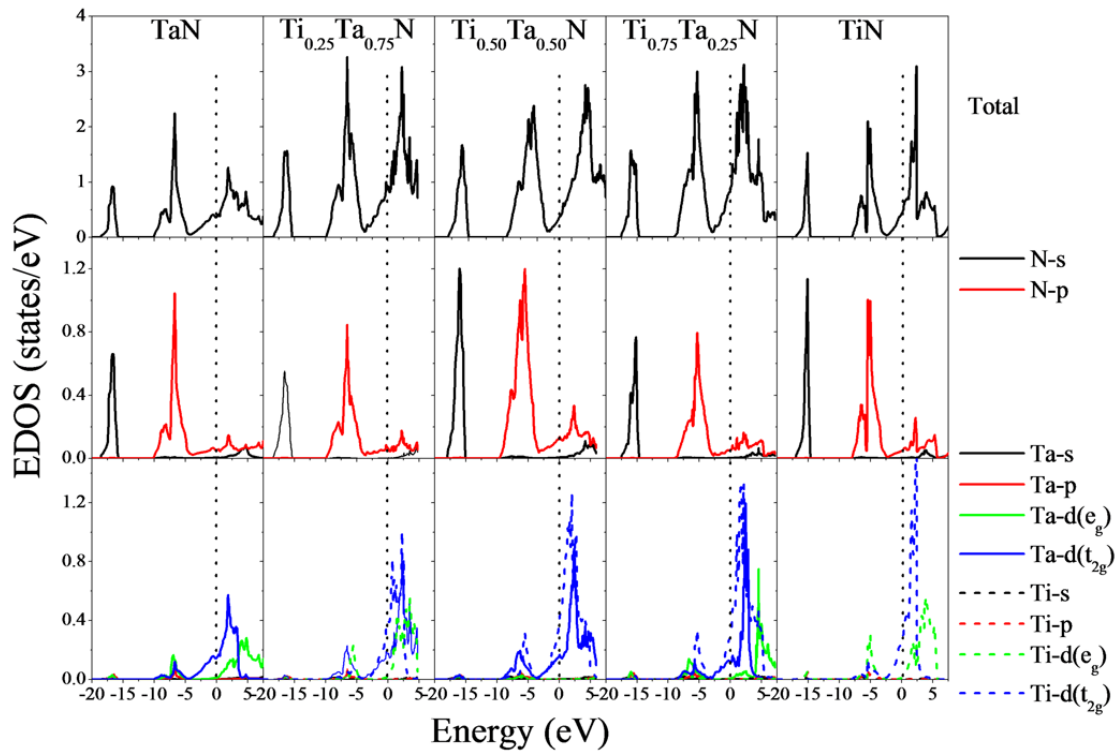
6.4 Χημικός δεσμός σε υμένα τριαδικών νιτριδίων

Στο Σχ. 6.14 παρουσιάζεται η συνολική πυκνότητα του φορτίου των ηλεκτρονίων σθένους για χαρακτηριστικά νιτρίδια με $x=0$ και $x=0.5$. Τα ισχυρά μεταλλικά χαρακτηριστικά των ZrN , $Ti_{50}Zr_{50}N$ και TiN φαίνονται εμφανώς στα Σχ. 6.14a,b,c, ενώ ο κατευθυντικός δεσμός Ta-Ti στο $Ti_{50}Ta_{50}N$ αποκαλύπτει δεσμό που μοιάζει με ομοιοπολικό στα συστήματα που είναι εμπλουτισμένα με Ta, Σχ. 6.14d. Προηγούμενοι υπολογισμοί πρώτων αρχών (*ab-initio*) έχουν δείξει τη συνύπαρξη μεταλλικού και ιοντικού δεσμού για το TaN, ενώ έχει βρεθεί δεσμό όμοιος του ομοιοπολικού, από την ισχυρή αλληλοεπικάλυψη των ηλεκτρονικών ενεργειακών καταστάσεων γύρω από τα -7 eV του Ta5d και N2p [10]. Η ύπαρξη των προαναφερόμενων λοβών μεταξύ των t_{2g} τροχιακών του Ta και Ti στο $Ti_{0.5}Ta_{0.5}N$ (Σχ. 6.14d) και η απουσία αυτού του χαρακτηριστικού στο $Ti_{0.5}Ta_{0.5}N$ οφείλεται στο επιπλέον d -ηλεκτρόνιο σθένους στο Ta ($5d^36s^2$), σε σχέση με το ($3d^26s^2$) και το $Zr(4d^25s^2)$. Πράγματι, η διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους αυτών των μετάλλων φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στο είδος και την ισχύ του δεσμού με το άζωτο, καταλήγοντας σε σταθερά νιτρίδια $Ti_xTa_{1-x}N$. Γι' αυτό, η πυκνότητα φορτίου στο $Ti_{0.5}Zr_{0.5}N$ εμφανίζει παρόμοια μεταλλικά χαρακτηριστικά με τα TiN και ZrN , ενώ η πυκνότητα φορτίου που αντιστοιχεί στο $Ti_{0.5}Ta_{0.5}N$ χαρακτηρίζεται από σημαντικό κατευθυντικό δεσμό μεταξύ των ατόμων του Ti και του Ta, υποδεικνύοντας δεσμό παρόμοιο του ομοιοπολικού και σκληρότερο υλικό. Πράγματι, τα τριαδικά νιτρίδια $Ti_xTa_{1-x}N$ είναι υπέρσκληρα (σκληρότητα >40 GPa) και σκληρότερα από τα συστατικά TiN και TaN [47].

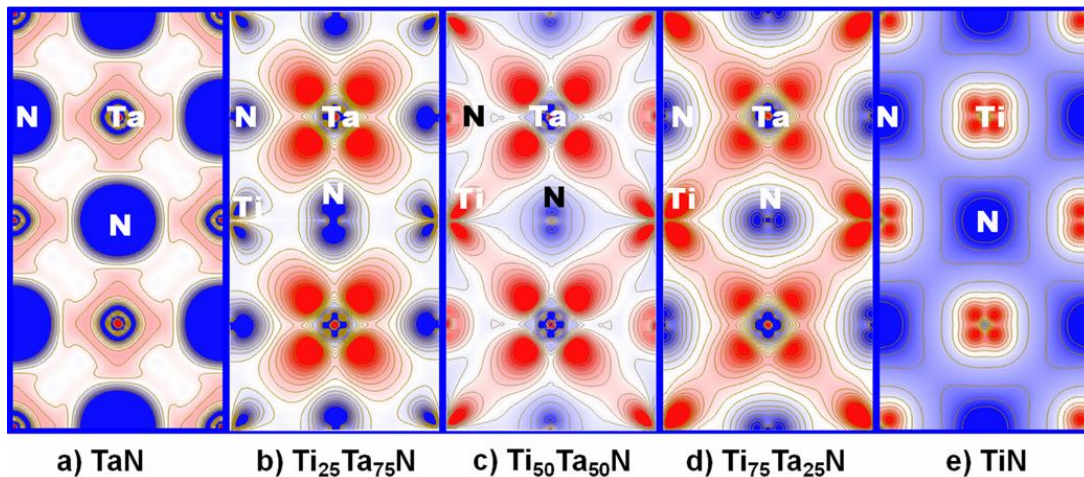


Σχήμα 6.14: Ολική πυκνότητα φορτίου σθένους στο επίπεδο (001): (a) ZrN, (b) $Ti_{50}Zr_{50}N$, (c) TiN, (d) $Ti_{50}Ta_{50}N$ και (e) TaN. Το κόκκινο (μπλε) υποδεικνύει την απώλεια (πρόσληψη) ηλεκτρονίου.

Πιο αναλυτική μελέτη έγινε για την περίπτωση του $Ti_xTa_{1-x}N$. Η πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων καθώς επίσης και ο χημικός δεσμός μεταξύ των ατόμων του μετάλλου και του N μπορεί να οδηγήσει σε ευρεία διαλυτότητα μεταξύ των TaN και TiN. Μελετώντας το Σχ. 6.15, μπορούμε να διακρίνουμε τρεις ενεργειακές περιοχές: α) από -20 eV μέχρι -14 eV, β) από -12 eV μέχρι -4 eV και γ) από -4 eV μέχρι 4 eV. Σε όλες τις στοιχειομετρίες, η πρώτη περιοχή οφείλεται κυρίως στη συνεισφορά των *s*-ηλεκτρονίων του N, ενώ τα *p*- and *d*-ηλεκτρόνια των μετάλλων συμμετέχουν, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Η δεύτερη περιοχή χαρακτηρίζεται από τον ισχυρό υβριδισμό των *d*-ηλεκτρονίων των μετάλλων με τα *p*-ηλεκτρόνια του N, που είναι και η αιτία ύπαρξης δεσμού παρόμοιο με ομοιοπολικό σ' αυτά τα υλικά. Πιο συγκεκριμένα, εμπλουτισμός σε Ti καταλήγει σε αύξηση των e_g καταστάσεων (που εντοπίζονται γύρω από τα -5.0 eV) σε βάρος των t_{2g} συνεισφορών (που εντοπίζονται γύρω από τα -6.5 eV). Στην τρίτη περιοχή και μέχρι το επίπεδο Fermi, οι ενεργειακές καταστάσεις συμπληρώνονται ως επί το πλείστο από τις t_{2g} καταστάσεις και μια μικρή συνεισφορά των *p*-ηλεκτρονίων του N. Πάνω από το επίπεδο Fermi, αναδύεται και συνυπάρχει η ζώνη e_g με τη ζώνη t_{2g} [48]. Σ' αυτό υπάρχει μόνο μια εξαίρεση, που αντιστοιχεί στην περίπτωση της ίσης συνύπαρξης των μεταλλικών ποσοτήτων, όπου οι καταστάσεις e_g εξαφανίζονται. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι στις συνθέσεις που είναι εμπλουτισμένες σε Ta οι καταστάσεις e_g οφείλονται κυρίως στο Ti, ενώ στις περιπτώσεις που είναι εμπλουτισμένες σε Ti προέρχονται από το Ta. Εδώ πρέπει να σημειωθεί πως οι *s* και *p* καταστάσεις των μετάλλων είναι δύσκολο να διακριθούν στο Σχ. 6.15, αλλά αυτό δεν είναι σημαντικό γιατί οι δεσμοί και οι οπτικές ιδιότητες εξαρτώνται από τις *d* καταστάσεις των μετάλλων και τις *p* καταστάσεις του αζώτου.



Σχήμα 6.15: Πυκνότητα ηλεκτρονικών καταστάσεων για τα $Ti_xTa_{1-x}N$. Η μηδενική ενέργεια αναφέρεται στο επίπεδο Fermi και υποδεικνύεται με κατακόρυφες, στικτές, μαύρες γραμμές.



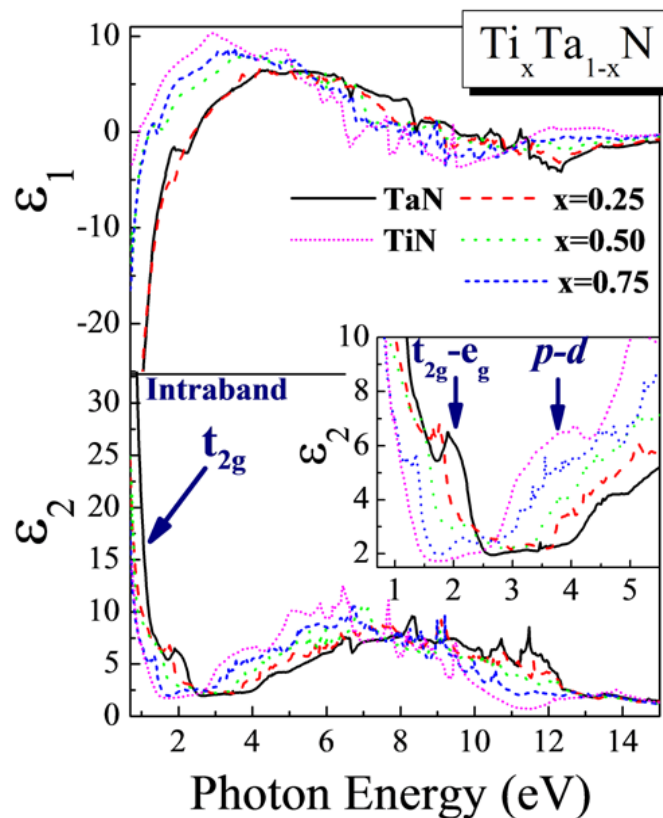
Σχήμα 6.16: Ολική πυκνότητα φορτίου σθένους στο επίπεδο (001): (a) TaN, (b) $Ti_{0.25}Ta_{0.75}N$, (c) $Ti_{0.50}Ta_{0.50}N$, (d) $Ti_{0.75}Ta_{0.25}N$ και (e) TiN. Το κόκκινο (μπλε) υποδεικνύει την απώλεια (πρόσληψη) ηλεκτρονίου.

Στο Σχ. 6.16 παρουσιάζεται η πυκνότητα του συνολικού φορτίου σθένους στο επίπεδο (001). Στην περίπτωση του TiN, Σχ. 6. 16ε, ο ισχυρός s-χαρακτήρας του N, σε συνδυασμό με τον ξεκάθαρο εντοπισμό των d ηλεκτρονίων του Ti, εμφανίζει το μεταλλικό χαρακτήρα του συστήματος. Στο Ta εμφανίζεται επιπλέον ένα δεσμό παρόμοιος με ομοιοπολικό μεταξύ των μετάλλων, που εκδηλώνεται από του έντονους

λοβούς στη γειτονιά τους, Σχ.6. 16d και 6. 16c, για τις περιπτώσεις των $Ti_{75}Ta_{25}N$ και $Ti_{50}Ta_{50}N$. Αυτό φαίνεται επίσης κι από την EDOS, Σχ. 6.15, λαμβάνοντας υπ' όψη την αλληλοεπικάλυψη των $Ti t_{2g}$ και $Ta t_{2g}$ ηλεκτρονικών καταστάσεων γύρω από τα -5.5 eV με τις ηλεκτρονικές καταστάσεις του N. Επιπλέον, κατευθυντικός δεσμός εισάγεται και μεταξύ των $Ta e_g$ ηλεκτρονίων (που εμφανίζονται στην πυκνότητα φορτίου σαν μικρός σταυρός στο κέντρο των ατόμων Ta) και των p -ηλεκτρονίων του N, που γίνονται επίσης εμφανή στην EDOS από τον υβριδισμό των ενεργειακών καταστάσεων γύρω από τα -6.5 eV. Στη σύσταση $Ti_{50}Ta_{50}N$, τα p ηλεκτρόνια του N σχηματίζουν επίσης κατευθυντικό δεσμό με τα e_g ηλεκτρόνια των μετάλλων, όπως και με τις καταστάσεις t_{2g} του Ta. Απεναντίας, στην περίπτωση του $Ti_{25}Ta_{75}N$, τα t_{2g} ηλεκτρόνια των μετάλλων δεν εμφανίζουν κανένα δεσμό που να μοιάζει με ομοιοπολικό. Τα t_{2g} ηλεκτρόνια του Ti υβριδίζονται με τα p ηλεκτρόνια του N στα επίπεδα (001) και (110) [2], ενώ τα e_g ηλεκτρόνια του Ta εμφανίζουν κατευθυντική προτίμηση προς τα p ηλεκτρόνια του N, υποδεικνύοντας δεσμό παρόμοιο με ομοιοπολικό, ο οποίος επίσης γίνεται εμφανής κι από τις υβριδισμένες καταστάσεις γύρω από τα -6.5 eV του Σχ. 6.15. Αυτό το φαινόμενο γίνεται πιο εμφανές στην περίπτωση του καθαρού TaN, καθιστώντας αυτό το σύστημα σ' ένα είδος πρότυπου υλικού που χαρακτηρίζεται από τη συνύπαρξη δεσμού που μοιάζει με ομοιοπολικό, μεταλλικού και ιοντικού. Συμπερασματικά, οι δεσμοί στο $Ti_xTa_{1-x}N$ χαρακτηρίζονται από την προτίμηση του N να δεσμεύεται και να αποκτά φορτίο κυρίως από τα άτομα του Ta, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται ισχυρά ομοιοπολικά και ιοντικά χαρακτηριστικά, για τα εμπλουτισμένα σε Ta συστήματα, ενώ ταυτόχρονα διατηρείται ο μεταλλικός χαρακτήρας.

6.5 Οπτικές Ιδιότητες

Το σύστημα $Ti_xTa_{1-x}N$ μελετήθηκε ως χαρακτηριστικό παράδειγμα ως προς τις οπτικές ιδιότητες των τριαδικών νιτριδίων. Οι ηλεκτρονική δομή των υμενίων μπορεί να μελετηθεί μέσω των οπτικών τους ιδιοτήτων. Ο οπτικός χαρακτηρισμός είναι γρήγορος, αξιόπιστος, μη καταστρεπτικός και υψηλής στατιστικής ποιότητας. Ο καθορισμός της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης κάνει δυνατή τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής του υλικού, αφού η $\epsilon_2(\omega)$ σχετίζεται απευθείας με τη JDOS [49]. Τα φάσματα της ϵ_2 των TiN, TaN και διαφόρων $Ti_xTa_{1-x}N$ έχουν υπολογιστεί από την JDOS καθοριζόμενης από την LAPW, ενώ τα φάσματα της ϵ_1 υπολογίστηκαν από την ϵ_2 με χρήση της ολοκλήρωσης Kramers-Kronig [50]. Τα υπολογισμένα φάσματα της διηλεκτρικής συνάρτησης παρουσιάζονται στο Σχ. 6.17. Οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων $Ti_xTa_{1-x}N$ είναι αυτές των τυπικών αγωγών, και εμφανίζουν ισχυρή συμπεριφορά Drude παρόμοια με των TiN [9,51] και TaN [10]. Ο προσδιορισμός των ζωνών απορρόφησης των $Ti_xTa_{1-x}N$ βασίζεται σε λεπτομερείς υπολογισμούς της ηλεκτρονικής δομής, που παρουσιάζονται στο Σχ.6.15.



Σχήμα 6.17: Τα φάσματα της διηλεκτρικής συνάρτησης των TiN, TaN και διαφόρων $Ti_xTa_{1-x}N$ όπως προσδιορίζονται από την LAPW. Το ένθετο δείχνει λεπτομέρειες της ϵ_2 γύρω από τις κύριες απορροφήσεις, οι οποίες έχουν παρατηρηθεί στα πειραματικά φάσματα.

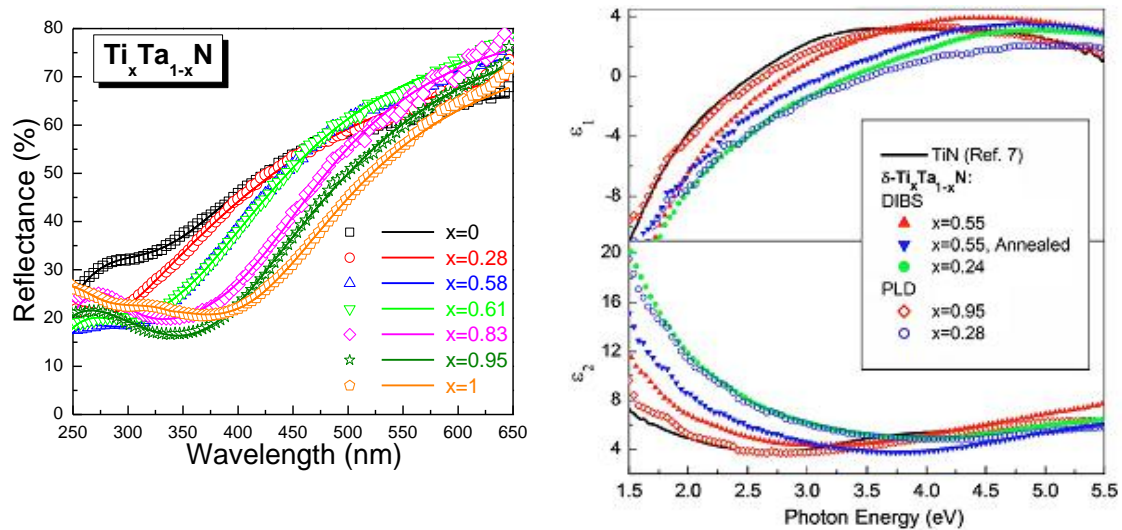
Η ζώνη απορρόφησης που εμφανίζεται στα 1.9 eV για το TaN (βλ. ένθετο στο Σχ. 6.17) αποδόθηκε προηγουμένως [10] στην απόκλιση από την ενδοταινιακή (ενδό- d) απορρόφηση από την ιδανική περιγραφή Drude [50] εξαιτίας των μεταβάσεων από τις t_{2g} κατηλλημένες καταστάσεις στις e_g μη κατηλλημένες καταστάσεις, λόγω διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου [10,48]. Αυτή η φασματική θέση βρίσκεται σε συμφωνία με την πρόβλεψη από την θεωρία κρυσταλλικού πεδίου των d^3 μεταβατικών μετάλλων και επιβεβαιώνει τον μερικά ιοντικό χαρακτήρα του δεσμού στο TaN [48]. Τα παρόντα αποτελέσματα για τα τριαδικά $Ti_xTa_{1-x}N$ υποστηρίζουν αυτή την υπόθεση: έτσι, αυτή η ζώνη απορρόφησης απουσιάζει (βλ. ένθετο στο Σχ. 6.17) στην περίπτωση του $Ti_{0.50}Ta_{0.50}N$, όπου οι e_g μη κατηλλημένες καταστάσεις λείπουν (Σχ. 6.15). Στις περιπτώσεις των $Ti_xTa_{1-x}N$ με $x=0.25$ και 0.75 , αυτή η ζώνη απορρόφησης εμφανίζεται στα 1.7 και 1.3 eV, αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται στο φασματικό διαχωρισμό του μεταξύ του επιπέδου Fermi και τις μέγιστης πυκνότητας των e_g μη κατηλλημένων καταστάσεων, που μειώνεται με την αύξηση του περιεχομένου σε Ti (αυξανόμενο x). Τελικά, παρόλο που στην περίπτωση του TiN οι e_g μη κατηλλημένες καταστάσεις υπάρχουν (Σχ. 6.15), αυτή η ζώνη απορρόφησης δεν ανιχνεύεται (Σχ. 6.17), γιατί

βρίσκεται σε πολύ χαμηλές ενέργειες φωτονίων και γι' αυτό αλληλεπικαλύπτεται πλήρως με την κύρια απορρόφηση Drude κάτω από το 1.2 eV.

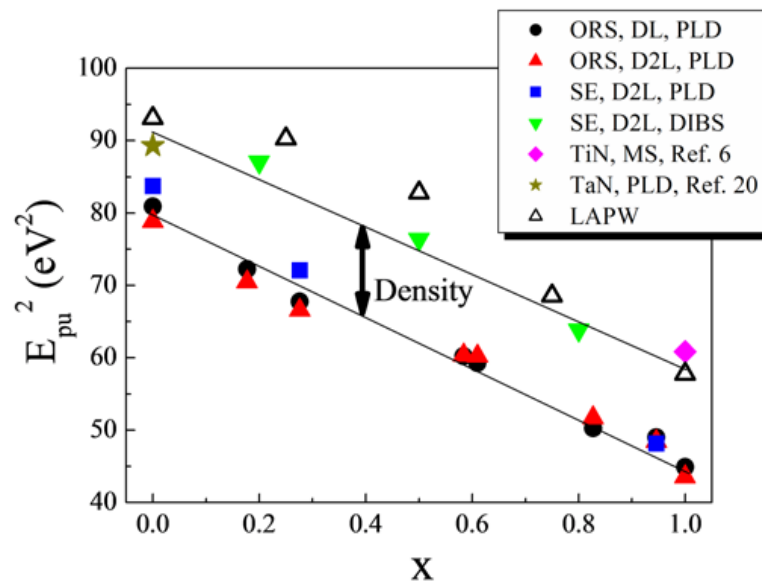
Η διαταινιακή μετάπτωση εκτείνεται περίπου από τα 3 eV μέχρι τα 13 eV όπως παρουσιάζεται στα φάσματα της ϵ_2 στο Σχ. 6.17. Η παρατηρούμενη, ευρεία διαταινιακή απορρόφηση προέρχεται από τις καταστάσεις που βρίσκονται στο διάστημα 5.05-6.75 eV, κάτω από το επίπεδο Fermi και προέρχονται κυρίως από τα p ηλεκτρόνια του N. Μια μετάβαση $N-p \rightarrow$ Μέταλλο- $d(t_{2g})$ είναι σε συμφωνία με τους κανόνες επιλογής για φωτονική διέγερση ($\Delta l=0, \pm 1$) και το φασματικό διαχωρισμό μεταξύ των p καταστάσεων του N και του επιπέδου Fermi (6.75 eV για το TaN και 5.05 eV για το TiN), που τέμνει την t_{2g} ζώνη αγωγιμότητας των μετάλλων. Η ακριβής φασματική θέση των μεταβάσεων $N-p \rightarrow$ Μέταλλο- $d(t_{2g})$ εξαρτάται από το x για τα $Ti_xTa_{1-x}N$, λόγω της φασματικής μετατόπισης των p καταστάσεων του N, αναφορικά με το επίπεδο Fermi (Σχ. 6.15). Έτσι, η ϵ_2 εμφανίζει τοπικά μέγιστα, που παρουσιάζουν βαθμιαία μετατόπιση από τα 3.8 eV για το TiN μέχρι περίπου τα 4.6 eV για το TaN (ένθεμα στο Σχ. 6.17), η οποία είναι σύμφωνη με το πείραμα. Το ολικό μέγιστο της ϵ_2 , το οποίο ορίζεται ως ο φασματικός διαχωρισμός μεταξύ των μεγίστων της EDOS των p καταστάσεων του N και των d καταστάσεων του μετάλλου, εμφανίζει επίσης μια βαθμιαία μετατόπιση από 6.5 eV για το TiN μέχρι περίπου τα 8.2 eV για το TaN, σε καλή συμφωνία με τα πειράματα (6.3 ± 0.5 eV για το TiN [9] και 7.3 ± 0.5 eV για το TaN [10]).

Οι οπτικές ιδιότητες των $Ti_xTa_{1-x}N$ έχουν μελετηθεί πειραματικά με τη χρήση ORS και SE. Τα πειραματικά φάσματα υπέστησαν προσαρμογή με τη χρήση ενός όρου Drude και είτε έναν (DL) ή δύο (D2L) ταλαντωτές Lorentz, για περιγραφή της τοπικής ζώνης απορρόφησης στα 3.8-4.6 eV και της ολικής ζώνης στα 6.5-8.2 eV, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα. Η χρήση ενός μόνο ταλαντωτή Lorentz μπορεί να δικαιολογηθεί από την φασματική θέση της ολικής ζώνης, η οποία αρκετά μακρύτερα από το ανώτερο όριο των φασμάτων ORS. Σ' αυτή την περίπτωση, η συνεισφορά του δεύτερου ταλαντωτή αθροίζεται στη συνεισφορά στην ϵ_∞ . Τα πειραματικά (σύμβολα) και τα ελαχιστοποιημένα φάσματα οπτικής ανακλαστικότητας για τα διάφορα υμένα $Ti_xTa_{1-x}N$ με χρήση του μοντέλου D2L (γραμμές), φαίνονται στο Σχ. 6.18. Επιπλέον, πειραματικά (σύμβολα) και ελαχιστοποιημένα (γραμμές) φάσματα SE από αντιπροσωπευτικά υμένα $Ti_xTa_{1-x}N$ ($x=0.55$), όπως αναπτύχθηκαν, παρουσιάζονται για την ίδια φασματική περιοχή, για λόγους σύγκρισης.

Προσαρμογή και με τα δυο μοντέλα δίνουν ίδια αποτελέσματα, όπως φαίνεται και από το Σχ. 6.19. Επίσης, υπάρχει καλή συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων από ORS (κύκλοι και τρίγωνα) και SE (τετράγωνα). Η πειραματική E_{pu}^2 αυξάνεται με το ποσοστό του Ta, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από την LAPW.



Σχήμα 6.18: (Αριστερά) Πειραματικά (σύμβολα) και προσαρμοσμένα (fitted) (γραμμές) με την Εξ. (3.26) φάσματα οπτικής ανακλαστικότητας, για τα διάφορα υμένια $Ti_xTa_{1-x}N$ και (Δεξιά) πειραματικά (σύμβολα) και προσαρμοσμένα (fitted) (γραμμές) φάσματα SE για τα υμένια $Ti_xTa_{1-x}N$ ($x=0.55$), όπως αυτά αναπτύχθηκαν.



Σχήμα 6.19: Η μεταβολή της ενέργειας πλάσματος στο $Ti_xTa_{1-x}N$, LAPW (κενά τρίγωνα) και καθορισμένη από δεδομένα ORS και SE, για δείγματα που αναπτύχθηκαν με διαφορετικές τεχνικές και με προσαρμογή με χρήση της Εξ. (3.26), συνδυάζοντας ένα όρο Drude κι ένα (DL) ή δύο (D2L) ταλαντωτές Lorentz. (Οι ευθείες γραμμές είναι οδηγοί για το μάτι).

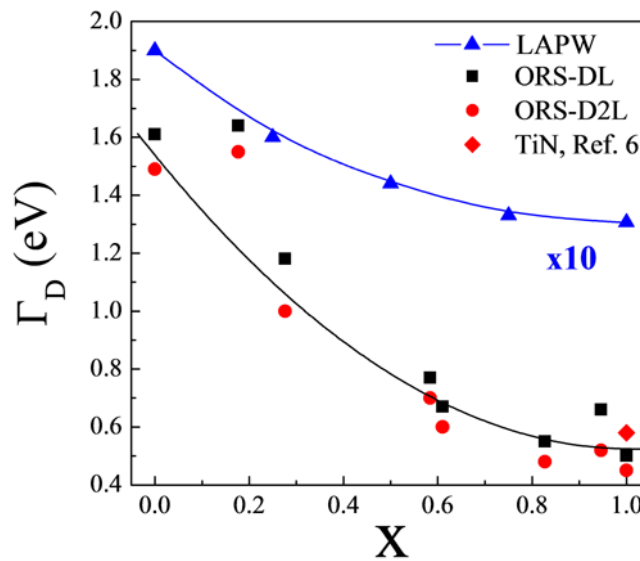
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της LAPW, η ενδοταινιακή απορρόφηση (μεταλλικός χαρακτήρας) όλων των $Ti_xTa_{1-x}N$ προέρχεται από της καταστάσεις $d-t_{2g}$ των μετάλλων (Ti, Ta) [10,20] η οποίες τέμνουν το επίπεδο Fermi (που εντοπίζεται σε μηδενική ενέργεια και υποδεικνύεται από τις κατακόρυφες στικτές γραμμές στο

Σχ. 6.15), σε συμφωνία με παρόμοια ευρήματα για την περίπτωση των δυαδικών νιτριδίων [36]. Οι τιμές της υπολογισμένης E_{pu}^2 , οι οποίες είναι ανάλογες της πυκνότητας των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας, έχουν υπολογιστεί από την συνολική EDOS και παρουσιάζονται στο Σχ. 6.19 (ανοικτά τρίγωνα). Πρέπει να σημειωθεί πως για της περιπτώσεις του $x=0.25, 0.50, 0.75$ οι τιμές αυτές μπορεί να διαφέρουν αρκετά σε διαφορετικούς κρυσταλλικούς προσανατολισμούς κι αυτές που παρουσιάζονται στο Σχ. 6.19 είναι οι μέσες τιμές από όλους τους προσανατολισμούς για κάθε περίπτωση. Οι τιμές της E_{pu}^2 μειώνονται με το, σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Αυτό είναι μάλλον λογικό, αν ληφθεί υπ' όψη η διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους του Ti (d^2s^2) και του Ta (d^3s^2). Πράγματι, μέρος του φορτίου σθένους υβριδίζεται προς σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού και η περίσσεια ηλεκτρονίων από τα μέταλλα (που είναι υψηλότερο στην περίπτωση του TaN, λόγω του ενός επιπλέον ηλεκτρονίου σθένους του Ta σε σχέση με το Ti) αποτελεί το αέριο Fermi. Παρόλα αυτά, οι πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές της E_{pu}^2 είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες τιμές συγκριτικά με τα αποτελέσματα της LAPW. Αυτό οφείλεται στην πυκνότητα μάζας που εξετάζεται στα υμένα που αναπτύχθηκαν με PLD, η οποία είναι μικρότερη από αυτή των υλικών όγκου, όπως βγαίνει και από την ανάλυση της ανακλαστικότητας ακτίνων-X [9,10]. Εφόσον η E_{pu}^2 είναι ευθέως ανάλογη της πυκνότητας των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας, θα επηρεάζεται επίσης κι από την πυκνότητα μάζας του μελετώμενου υλικού [9]. Πράγματι, στο Σχ. 6.19 παρουσιάζεται η E_{pu}^2 ενός καθαρού, πλήρως πυκνού υμενίου TiN που αναπτύχθηκε με ιοντοβολή υποβοηθούμενη από μαγνητικό πεδίο (magnetron sputtering - MS) [9], η διορθωμένη τιμή για το πλήρως πυκνό TaN [10] και οι τιμές για τα πλήρως πυκνά υμένα $Ti_xTa_{1-x}N$ που αναπτύχθηκαν με ιοντοβολή διπλής δέσμης ιόντων (dual ion beam sputtering - DIBS), οι οποίες είναι σε πολύ καλύτερη συμφωνία με τα αποτελέσματα της LAPW.

Το Γ_D είναι επίσης μια πολύ σημαντική ποσότητα, η οποία επηρεάζεται από τη σκέδαση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και για το λόγο αυτό εξηγεί τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου, ηλεκτρονίου-φωτονίου και ηλεκτρονίου-ατέλειας (σημειακές ατέλειες, όρια κόκκων κλπ.) [9,10,50,52]. Οι τιμές του Γ_D έχουν προσδιοριστεί από την προσαρμογή των φασμάτων της διηλεκτρικής συνάρτησης, πειραματικών και από την LAPW, με την Εξ. (3.26) και παρουσιάζονται στο Σχ. 6.20. Οι τιμές του Γ_D από την LAPW είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μικρότερες από τις πειραματικές. Αυτό είναι πολύ λογικό, αν αναλογιστούμε πως τα πειραματικά αποτελέσματα αναφέρονται σε πολυκρυσταλλικά υμένα που μετρήθηκαν σε RT, ενώ οι υπολογισμοί με την LAPW έγιναν για τέλειο μονοκρυστάλλο στους 0 K. Ο παράγοντας Γ_D^{poly} για πολυκρυσταλλικά υλικά είναι πολύ μεγαλύτερος από τον Γ_D^{bulk} για τους μονοκρυστάλλους, λόγω της σκέδασης των ηλεκτρονίων από τις δομικές ατέλειες και προσδιορίζεται από την ταχύτητα Fermi v_F και το μέσο μέγεθος των κόκκων, από την εξίσωση [9,52]:

$$\Gamma_D^{poly} = \Gamma_D^{bulk} + \frac{V_F}{G}, \Gamma_D^{poly} \gg \Gamma_D^{bulk} \quad (6.2)$$

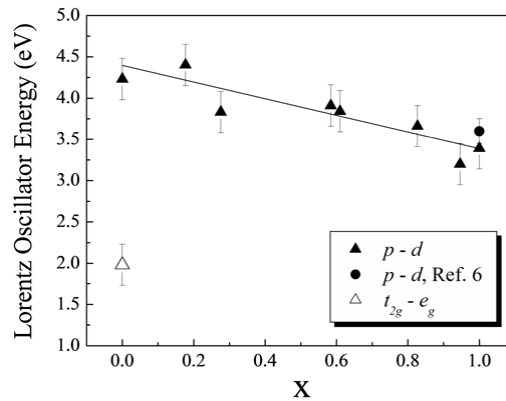
όπου Γ_D^{bulk} είναι η τιμή από την LAPW και αποτελεί ενδογενή ιδιότητα του υλικού που εξηγεί κυρίως τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Η προσδιοριζόμενη Γ_D^{bulk} για το TaN είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή του TiN, εξηγώντας τη μεγαλύτερη αντίσταση του TaN (185 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [53,54]) συγκριτικά με του TiN (42 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [9]) στο πλαίσιο του μοντέλου των ελεύθερων ηλεκτρονίων, ενώ τα $\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$ εμφανίζουν σταθερή, μονότονη αλλά όχι γραμμική σχέση με το x . Η μη γραμμικότητα είναι εύκολα να κατανοηθεί, αν λάβουμε υπ' όψη την πολυπλοκότητα της παραμέτρου Γ_D .



Σχήμα 6.20: Η μεταβολή της διαπλάτυνσης Drude στα υμένια $\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$, όπως αυτή καθορίζεται από την LAPW (τρίγωνα, μεγεθυμένα $\times 10$) και πό δεδομένα ORS για τα δείγματα που αναπτύχθηκαν με PLD, χρησιμοποιώντας έναν όρο Drude και ένα (τετράγωνο) ή δύο (κύκλοι) ταλαντωτές Lorentz για τις προσαρμογές.

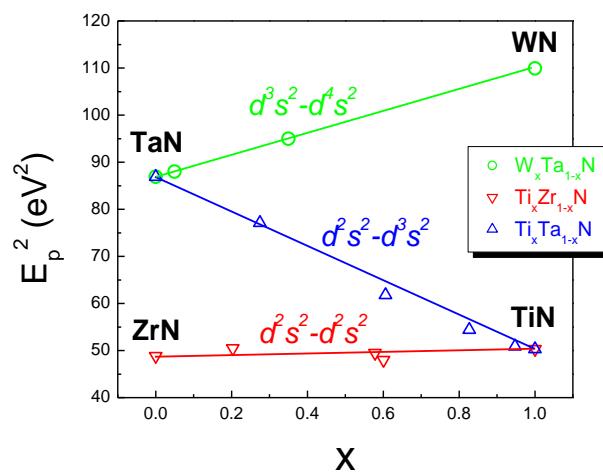
Οι τιμές του Γ_D^{poly} από τα πειραματικά δεδομένα (Σχ. 6.20) επιδεικνύουν επίσης παρόμοια μεταβολή, αν και οι απόλυτες τιμές είναι αρκετά μεγαλύτερες, λόγω των δομικών ατελειών και του νανοκρυσταλλικού χαρακτήρα των μελετώμενων υμενίων (το μέσο μέγεθος των κόκκων προσδιορίστηκε από ανάλυση Williamson-Hall and Scherrer των δεδομένων XRD και βρέθηκε να είναι της τάξης των 15-20 nm). Μεγάλη εξαίρεση φαίνεται να αποτελεί το δείγμα $\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{N}$ με $x=0.18$, το οποίο εμφανώς αποκλίνει από την τάση των υπολοίπων δειγμάτων. Παρόλα αυτά, αυτή η απόκλιση αποδίδεται στη διαδικασία προσαρμογής που χρησιμοποιήθηκε. Πιο συγκεκριμένα, όταν χρησιμοποιείται η Εξ. (3.26) με δύο ταλαντωτές Lorentz στα 3.8-4.6 και στα 6-8 eV για να περιγράψει τη μετάβαση $N-p \rightarrow \text{Μέταλλο-}d(t_{2g})$, δε λαμβάνουμε υπ' όψη τη μετάβαση $t_{2g} \rightarrow e_g$, η οποία είναι σημαντική στην πειραματική φασματική περιοχή μόνο για τα υμένια που είναι εμπλουτισμένα με Ta. Έτσι, ο όρος Drude χρησιμοποιείται για

τις προσαρμογές οφείλεται επιπλέον στη συνεισφορά αυτής της μετάβασης, καταλήγοντας σε ευρύτερο Γ_D για το εμπλουτισμένο σε Ta δείγμα. Τα δείγματα που είναι πλησιέστερα στο ισοαταμικό Ti-Ta δεν παρουσιάζουν αυτή τη μετάβαση, λόγω της απουσίας των e_g μη κατηλλημένων καταστάσεων, ενώ τα δείγματα που είναι εμπλουτισμένα σε Ti προβλέπεται να εμφανίζουν αυτή τη μετάβαση, αλλά σε χαμηλότερη ενέργεια φωτονίων, κάτω από τα 1.2 eV, δηλαδή, πέρα από το πειραματικό εύρος. Τελικά, στο καθαρό TaN ο ένας ταλαντωτής Lorentz συγκλίνει στα 2 eV, Σχ. 6.26, το οποίο είναι σε συνέπεια με προηγούμενα πειράματα [10] και τα αποτελέσματα από την LAPW, που παρουσιάζονται, αποδίδουν αυτή την κορυφή στη μετάβαση $t_{2g} \rightarrow e_g$. Αυτό δε συμβαίνει για το δείγμα με $x=0.18$, πιθανότατα γιατί η μετάβαση $t_{2g} \rightarrow e_g$ δεν είναι καλά καθορισμένη. Οι φασματικές θέσεις των ταλαντωτών Lorentz καθορίζονται από τις προσαρμογές των πειραματικών φασμάτων και συνοψίζονται στο Σχ. 6.21. Ο κύριος ταλαντωτής περιγράφει το τοπικό ελάχιστο της μετάβασης $N-p \rightarrow$ Μέταλλο- $d(t_{2g})$, που υποδεικνύεται από το βέλος στο ένθεμα του Σχ. 6.17. Η φασματική θέση αυτού του ταλαντωτή παρουσιάζει μετατόπιση με αυξανόμενο το ποσοστό του Ta, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς με LAPW (Σχ. 6.16). Επιπροσθέτως, τα αποτελέσματα για καθαρό TiN, που αναπτύχθηκε με PLD βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα που αντιστοιχούν στο TiN, που αναπτύχθηκε με ιοντοβολή [9]. Τέλος η τιμή των 4.3 eV για το καθαρό TaN δεν αντικρούει την τιμή των 7.3 eV [10] (που αναφερθήκαμε και στο Κεφ. 5), αφού αυτό είναι το αποτέλεσμα της προσαρμογής στη φασματική περιοχή 1.46-4.96 eV, όπου λαμβάνεται υπ' όψη μόνο το τοπικό μέγιστο της μετάβασης $N-p \rightarrow$ Μέταλλο- $d(t_{2g})$ (Σχ. 6.17), ενώ στο Κεφ. 5 τα ελλειψομετρικά δεδομένα είναι μέχρι 6.0 eV και λαμβάνουν υπ' όψη την ουρά των χαμηλών ενεργειών του ολικού μέγιστου της μετάβασης $N-p \rightarrow$ Μέταλλο- $d(t_{2g})$, που εντοπίζεται στα 7.3 ± 0.5 eV [10]. Πρέπει να σημειωθεί εδώ πως οι φασματικές θέσεις των διατανιακών μεταπτώσεων (ταλαντωτές Lorentz) μπορεί να επηρεαστούν από τις τάσεις [55-58] και το μέγεθος των κόκκων [59]. Παρόλα αυτά, συγκρίνοντας τα δείγματα όπως αυτά αναπτύχθηκαν και μετά την ανότηση, παρατηρούμε πως η επίδραση των τάσεων στις διατανιακές μεταπτώσεις των υμενίων μας, είναι της τάξης των 100 meV, που είναι αρκετά μικρότερη από το σφάλμα στο Σχ. 6.21, ενώ το μέγεθος των κόκκων είναι αρκετά μεγάλο (15-20 nm) για να εξαλείψει κβαντικά φαινόμενα λόγω μεγέθους (φαινόμενα κβαντικού εγκλεισμού - quantum confinement effects) και να αποκαταστήσει τις φασματικές θέσεις του υλικού όγκου [59].



Σχήμα 6.21: Οι φασματικές θέσεις των πειραματικών ταλαντωτών Lorentz, οι οποίοι οφείλονται στις κύριες ηλεκτρονικές μεταβάσεις που εμφανίζονται στην πειραματικό φασματικό εύρος.

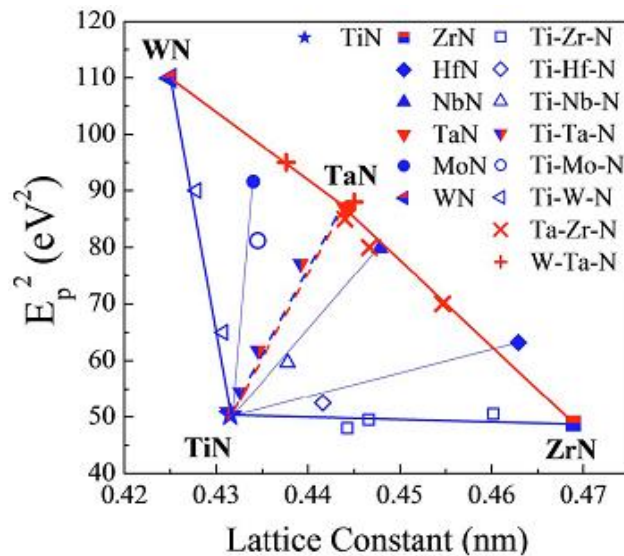
Στη γενική περίπτωση, οι τιμές της E_p^2 για κάθε ένα σύστημα τριαδικού νιτριδίου ακολουθούν σχεδόν γραμμική σχέση με την σύσταση x (Σχ. 6.22) και την πλεγματική σταθερά (Σχ. 6.23) των υμενίων, εξαιτίας του διαφορετικού αριθμού ηλεκτρονίων σθένους των διαφόρων μετάλλων. Για παράδειγμα, βλέπουμε στο Σχ. 6.22 ότι τα υμένια $Ti_xZr_{1-x}N$ εμφανίζουν την ίδια E_p εξαιτίας της όμοιας ηλεκτρονικής δομής (d^2s^2) των Ti και Zr. Όταν στο TiN προστίθεται Ta, που έχει ένα ηλεκτρόνιο παραπάνω (d^3s^2), η E_p αυξάνει μέχρι την τιμή του TaN. Τέλος, όταν στο TaN προστίθεται W, που έχει ένα ακόμη ηλεκτρόνιο σθένους (d^4s^2), η E_p αυξάνει ακόμη περισσότερο.



Σχήμα 6.22: Μεταβολή της E_p^2 (πυκνότητα ηλεκτρονίων αγωγιμότητας) με την στοιχειομετρία των τριαδικών νιτριδίων.

Η πιο γενικευμένη εικόνα της E_p^2 συναρτήσεως της πλεγματικής σταθεράς, για όλα τα διαδικά και τριαδικά νιτρίδια, είναι πιο περίπλοκη. Για το λόγο αυτό, το γράφημα ο χώρος φάσεων της E_p^2 με την πλεγματική σταθερά των νιτριδίων, έχει σχεδόν τριγωνικό σχήμα, με τα TiN, ZrN και WN να βρίσκονται στις κορυφές. Στο Σχ. 6.22 φαίνεται επίσης και το TaN για σύγκριση. Η μορφή αυτού του χώρου φάσεων

αποκαλύπτει πως το $Ti_xZr_{1-x}N$ είναι το πιο ευέλικτο σύστημα για ανάπτυξη μικρής ασυνάφειας σε διαφορετικούς ημιαγωγούς, καθώς παρουσιάζει σχεδόν σταθερή E_p^2 (δηλ. πυκνότητα ηλεκτρονίων αγωγιμότητας) και μεταβλητή πλεγματική σταθερά, στην τεράστια περιοχή 0.432-0.469 nm. Από την άλλη, αν απαιτείται μικρή πλεγματική σταθερά (μικρότερη από 0.430 nm), το σύστημα $Ti_xW_{1-x}N$ δίνει τη δυνατότητα για τη ανάπτυξη αγωγίων στρωμάτων, παρόμοιας πλεγματικής σταθεράς, αλλά με την E_p^2 να μεταβάλλεται σημαντικά. Αποτέλεσμα είναι η ανάπτυξη αγωγίων στρωμάτων με μεταβαλλόμενη αντίσταση, αλλά ίδια πλεγματική σταθερά. Όλος ο χώρος των φάσεων μπορεί να καλυφθεί με ανάμιξη των διαφόρων νιτριδίων.



Σχήμα 6.23: Χώρος φάσεων της E_p^2 (πυκνότητα ηλεκτρονίων αγωγιμότητας) με την πλεγματική σταθερά των τριαδικών νιτριδίων.

6.6 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

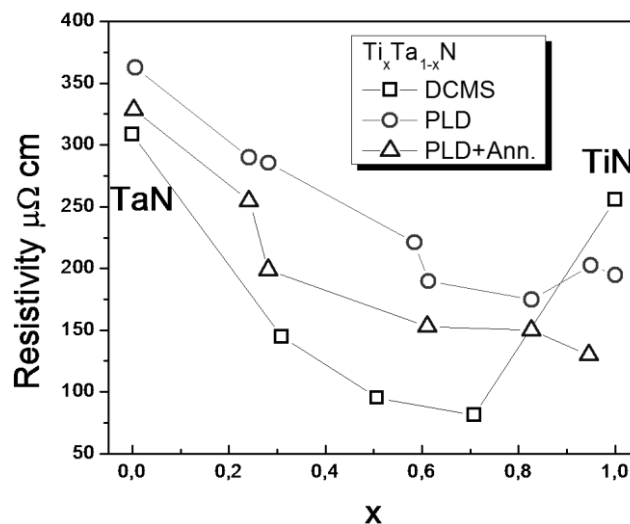
Για πρακτικές εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική, ο πιο σημαντικός παράγοντας είναι οι τιμές της αντίστασης των $Ti_xTa_{1-x}N$. Οι παράμετροι E_{pu} και Γ_D μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη των φαινομένων μεταφοράς των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας των στρωμάτων $Ti_xTa_{1-x}N$, καθώς επίσης και στον υπολογισμό της ηλεκτρικής αντίστασης (ρ) σύμφωνα με το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων [60], ακολουθώντας τη σχέση, σε μονάδες SI [9]:

$$\rho = \left(\frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{\hbar^2 \cdot \Gamma_D}{E_{pu}^2} \quad (6.3)$$

Στο Σχ. 6.24 παρουσιάζεται η μεταβολή της αντίστασης στα $Ti_xTa_{1-x}N$, η οποία καθορίζεται από τα δεδομένα των οπτικών μετρήσεων μέσω της Εξ. (6.3) για διάφορα

δείγματα (εκτός του δείγματος με $x=0.18$, λόγω του μη ικανοποιητικού προσδιορισμού της τιμής του Γ_D) οι οποίες έχουν επιβεβαιωθεί κι από ηλεκτρικές μετρήσεις τεσσάρων σημείων [61]. Παρατηρούμε πως τα δείγματα που αναπτύχθηκαν με PLD ακολουθούν μια μονότονη αύξηση της αντίστασης με αυξανόμενο το ποσοστό του Ta, το οποίο είναι συνεπές και με τις τιμές για τα υψηλά κρυσταλλικά υλικά όγκου των TiN [9] και TaN [54]. Αυτή η μονότονη συμπεριφορά που παρατηρήθηκε στα δείγματα που αναπτύχθηκαν με την τεχνική PLD υποδηλώνει σαφώς ότι δεν υπάρχει σημαντική μεταβολή στη μικροδομή των υμενίων (που επίσης επηρεάζει την ειδική αντίσταση). Αντιθέτως σε υμένια που αναπτύχθηκαν με την τεχνική sputtering η ειδική αντίσταση βρέθηκε ότι δεν ακολουθούσε μονότονη σχέση με τη χημική σύσταση εξαιτίας της ματάβασης από κολωνοειδή σε κοκκοειδή ανάπτυξη [62].

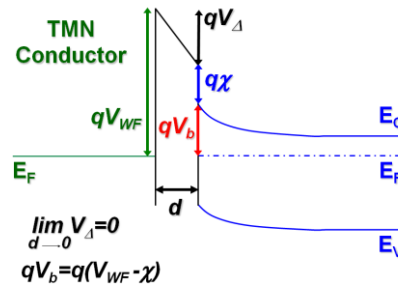
Οι τιμές της αντίστασης, για τα δείγματα που αναπτύχθηκαν με τις διάφορες μεθόδους, παρουσιάζονται επίσης, για σύγκριση. Οι συγκεκριμένες τιμές που εμφανίζονται στο Σχ. 6.24, εξαρτώνται από τη διαδικασία ανάπτυξης, αφού επηρεάζονται σημαντικά από δομικές ατέλειες. Αρκετά χαμηλότερες τιμές μπορούν να επιτευχθούν αν εξαλείψουμε τις δομικές ατέλειες. Πράγματι, μετά από ανόπτηση υπό κενό αντιπροσωπευτικών δειγμάτων, επιτεύχθηκαν χαμηλότερες τιμές αντίστασης (Σχ. 6.24, ανοικτά τεράγωνα), λόγω της μερικής απομάκρυνσης με ανόπτηση των δομικών ατελειών και αύξηση του μέσου μεγέθους των κόκκων κατά 10-15%. Περαιτέρω μείωση μπορεί να επιτευχθεί με ανάπτυξη $Ti_xTa_{1-x}N$ σε υψηλότερη θερμοκρασία κι επίτευξη μεγαλύτερου μέσου μεγέθους κόκκων. Σε κάθε περίπτωση, η αντίσταση των $Ti_xTa_{1-x}N$ θα πάρει ενδιάμεσες τιμές μεταξύ αυτών για το TiN και το TaN, της ίδιας κρυσταλλικής ποιότητας.



Σχήμα 6.24: Η μεταβολή της αντίστασης του $Ti_xTa_{1-x}N$, καθορισμένη από δεδομένα οπτικών μετρήσεων μέσω της Εξ. (6.3) για διάφορα δείγματα.

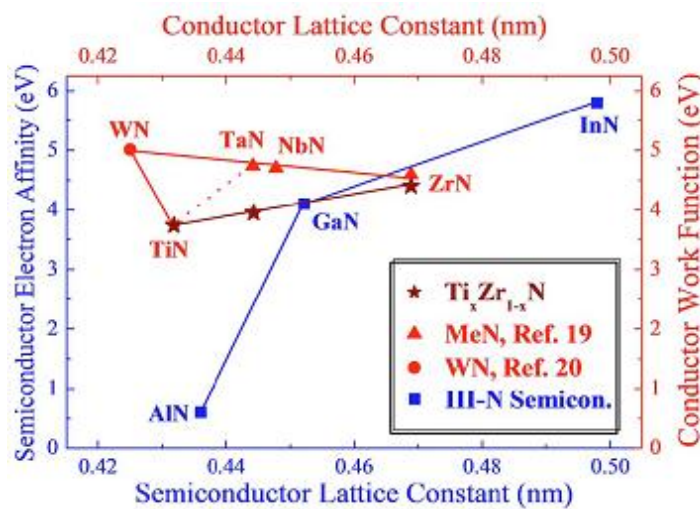
Ένας άλλος, πολύ σημαντικός παράγοντας για την ομική συμπεριφορά μια επαφής είναι το έργο εξόδου WF του αγωγού. Στην περίπτωση των n -τύπου

ημιαγωγών, το WF των μετάλλων πρέπει να είναι ίσο με την ηλεκτρονική συνάφεια του ημιαγωγού (βλ. .Σχ. 6.25) [63].



Σχήμα 6.25: Ετεροεπαφή αγωγού - ημιαγωγού που αναπαριστά το φράγμα Schottky.

Οι τιμές του WF επιλεγμένων δειγμάτων $Ti_xZr_{1-x}N$ (όλα εκ των οποίων εμφανίζουν παρόμοια E_p) έχουν προσδιοριστεί με *ex-situ* μετρήσεις διεγέρτη Kelvin (Kelvin probe), οι οποίες βαθμονομήθηκαν σύμφωνα με υμένιο αναφοράς στοιχειομετρικού TiN, και παρουσιάζονται στο Σχ. 6.26 μαζί με τις τιμές διαφόρων δυαδικών νιτριδίων στις αναφορές [10,64], καθώς και με την ηλεκτρονική συνάφεια και τις πλεγματικές σταθερές των III-νιτριδίων ημιαγωγών. Πρέπει να σημειωθεί πως για λόγους απλότητας, οι πλεγματικές σταθερές των III-νιτριδίων ημιαγωγών, που φαίνονται στο Σχ. 6.26, είναι για τα πολύτυπα του σφαλερίτη. Στην περίπτωση των πολυτύπων βουρσίτη, η εικόνα είναι παρόμοια για ετεροεπιταξία της (111) του αγωγίμου νιτριδίου, με δομή NaCl, κατά την (0001) του III-νιτριδίου ημιαγωγού [51]. Είναι φανερό πως το $Ti_xZr_{1-x}N$ δομικά και ηλεκτρικά κατάλληλο για καλούπι ανάπτυξης ή ωμική επαφή στο n -τύπου $In_yGa_{1-y}N$. Ακολουθώντας παρόμοιες μελέτες [60] και λαμβάνοντας υπ' όψη τις τιμές του θεμελιώδους χάσματος των III-νιτριδίου ημιαγωγών, το $W_xTa_{1-x}N$ μπορεί επίσης να αποτελέσει ένα υποσχόμενο υλικό για επαφή σε p -τύπου $Al_yGa_{1-y}N$.



Σχήμα 6.26: Συγκριτικός χώρος φάσεων, όπου εμφανίζεται η ηλεκτρική συνάφεια των ευρύτερα χρησιμοποιούμενων σύνθετων ημιαγωγών και το έργο εξόδου των τριαδικών νιτριδίων σε σχέση με την πλεγματική σταθερά τους.

Συμπερασματικά, τα τριαδικά TMN είναι σταθερά στη δομή του NaCl, ανεξάρτητα από τη διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους και τη διαλυτότητα των δύο συστατικών μετάλλων και την κρυσταλλική δομή των συστατικών δυαδικών νιτριδίων. Εμφανίζουν μεγάλο εύρος πλεγματικών σταθερών, ενέργεια πλάσματος (δηλ. πυκνότητα ηλεκτρονίων αγωγιμότητας) και WF καθιστώντας τα κατάλληλα για διάφορες ηλεκτρονικές εφαρμογές. Αναλογιζόμενοι τη διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους και τις πλεγματικές σταθερές των συστατικών δυαδικών νιτριδίων, είναι δυνατό να αναπτύξουμε αγωγούς νιτριδίων παρόμοιας πλεγματικής σταθεράς και μεταβλητής πυκνότητας ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και το αντίθετο. Η συσχέτιση της πλεγματικής σταθεράς και του WF , ειδικότερα για το $Ti_xZr_{1-x}N$, είναι τέτοια ώστε να το καθιστά κατάλληλο υλικό για ανάπτυξη μεταλλικών επαφών σε $In_yGa_{1-y}N$.

6.7 Συμπεράσματα

Έχει αποδειχθεί (πειραματικά και θεωρητικά) ότι τα τριαδικά νιτρίδια των μεταβατικών μετάλλων των τύπων: $Ti_xMe_{1-x}N$ και $Ta_xMe_{1-x}N$ ($Me = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W$) σχηματίζουν στερεά διαλύματα σε όλο το εύρος του x ($0 < x < 1$) που είναι σταθερά σε δομή NaCl, ανεξάρτητα από τη διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους των συστατικών μετάλλων. Εμφανίζεται επίσης η γενική ισχύς του νόμου του Vegard, αν και τάσεις που αναπτύσσονται κατά την εναπόθεση μπορούν να επηρεάσουν την πλεγματική σταθερά. Παρόλη την όμοια κρυσταλλική δομή όλων αυτών των τριαδικών μιγμάτων, η διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους επηρεάζει το δεσμό με το άζωτο. Η πυκνότητα φορτίου του $Ti_{50}Zr_{50}N$ παρουσιάζει παρόμοια μεταλλικά χαρακτηριστικά με τα TiN και ZrN, ενώ η πυκνότητα φορτίου που αντιστοιχεί στο $Ti_{0.5}Ta_{0.5}N$ χαρακτηρίζεται από σημαντικό κατευθυντικό δεσμό μεταξύ των ατόμων του Ti και του Ta, υποδεικνύοντας δεσμό παρόμοιο του ομοιοπολικού και σκληρότερο υλικό.

Σταθερά, αγωγή, στοιχειομετρικά, τριαδικά νιτρίδια μεταβατικών μετάλλων, με δομή NaCl και μεταβλητή πλεγματική σταθερά με εύρος 0.42-0.47 nm, μπορούν να αναπτυχθούν με βάση τα συστήματα $Ti_xMe_{1-x}N$ και $Ta_xMe_{1-x}N$ ($0 < x < 1$). Η πλεγματική σταθερά, που είναι απαλλαγμένη από τάσεις, ακολουθεί το νόμο του Vegard. Ειδικά για το $Ti_xTa_{1-x}N$ οι υπολογισμοί με LAPW-DFT ταυτοποίησαν έναν μικτό ιοντικό-ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ των ατόμων του μετάλλου και του N, ο οποίος σταθεροποιεί τη δομή NaCl. Οι υπολογισμοί πρώτων αρχών (*ab-initio*) αποκάλυψαν πως η παρουσία του N σταθεροποιεί τη δομή NaCl μεταξύ δύο μη διαλυτών μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, ο δεσμός στα $Ti_xTa_{1-x}N$ χαρακτηρίζεται από την προτίμηση του N να δεσμεύεται και να αποκτά φορτίο κυρίως από τα άτομα του Ta, καταλήγοντας σε πιο ισχυρά ομοιοπολικά και ιοντικά χαρακτηριστικά, για τα συστήματα που είναι πλούσια σε Ta, ενώ παράλληλα διατηρείται ο μεταλλικός χαρακτήρας.

Όλα τα υμένια $Ti_xMe_{1-x}N$ και $Ta_xMe_{1-x}N$ είναι καλοί αγωγοί με μεταβαλλόμενη πυκνότητα ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Η ενέργεια πλάσματος των υμενίων

κυμαίνεται μεταξύ 7.8 και 9.45 eV. Η ηλεκτρονική αγωγιμότητα στα υμένια οφείλεται κυρίως στις καταστάσεις $d(t_{2g})$ του μετάλλου (Ti ή Ta/Me). Επιπλέον ζώνες οπτικής απορρόφησης εμφανίζονται λόγω των διατινιακών μεταβάσεων $N-p \rightarrow Me-d$ και της μετάβασης $t_{2g} \rightarrow e_g$ λόγω του διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου των d ζωνών του μετάλλου.

Ειδικά για τα δείγματα που είναι πλούσια σε Ta. Η φασματική θέση των διατινιακών μεταβάσεων εμφανίζει μια μετατόπιση με αυξανόμενο το ποσοστό του Ta-content, λόγω της μεταβαλλόμενης φασματικής θέσης των p καταστάσεων του N σε σχέση με το επίπεδο Fermi για διάφορα x . Οι τιμές της αντίστασης $Ti_xTa_{1-x}N$ είναι άμεσα συγκρίσιμες μ' αυτές των πολυκρυσταλλικών υμενίων TiN και TaN και κυμαίνονται μεταξύ 200 και 360 $\mu\Omega \cdot cm$, καθιστώντας έτσι αυτά τα υλικά πολλά υποψήφια για την αντικατάσταση των TiN και TaN σε ηλεκτρονικές εφαρμογές, όπου απαιτείται καλύτερη πλεγματική συνάφεια. Τέλος, επιτεύχθηκε σημαντική μείωση της αντίστασης, μέχρι τα 145 $\mu\Omega \cdot cm$, με απαλοιφή των ατελειών με ανόπτηση. Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα της LAPW αναμένουμε πως περαιτέρω μείωση της αντίστασης μπορεί να επιτευχθεί σε $Ti_xTa_{1-x}N$ καλύτερης κρυσταλλικής ποιότητας.

Τέλος, τα τριαδικά TMN εμφανίζουν μεγάλο εύρος πλεγματικών σταθερών, ενέργεια πλάσματος (δηλ. πυκνότητα ηλεκτρονίων αγωγιμότητας) και WF καθιστώντας τα κατάλληλα για διάφορες ηλεκτρονικές εφαρμογές. Αναλογιζόμενοι τη διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους και τις πλεγματικές σταθερές των συστατικών δυαδικών νιτριδίων, είναι δυνατό να αναπτύξουμε αγωγούς νιτριδίων παρόμοιας πλεγματικής σταθεράς και μεταβλητής πυκνότητας ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και το αντίθετο.

Αναφορές Κεφ. 6

- [1] P. Ruterana, G. Nouet, Th. Kehagias, Ph. Komninou, Th. Karakostas, M.A. di Fort-Poisson, F. Huet, H. Morkoc, *Phys. Status Solidi A*176, 767 (1999).
- [2] L.E. Koutsokeras, G. Abadias, Ch.E. Lekka, G.M. Matenoglou, D.F. Anagnostopoulos, G.A. Evangelakis, P. Patsalas, *Appl. Phys. Lett.* 93, art. no. 011904 (2008).
- [3] G. Abadias, *Surf. Coat. Technol.* 202, 2223 (2008).
- [4] A. Hoerling, J. Sjöln, H. Willmann, T. Larsson, M. Odén, L. Hultman, *Thin Solid Films* 516, 6421 (2008).
- [5] N.N. Iosad, N.M. van der Pers, S. Grachev, V.V. Roddatis, B.D. Jackson, S.N. Polyakov, P.N. Dmitriev, T.M. Klapwijk, *J. Appl. Phys.* 92, 4999 (2002).
- [6] H. Hasegawa, A. Kimura, T. Suzuki, *J. Vac. Sci. Technol.* A18, 1038 (2000).
- [7] S.M. Aouadi, J.A. Chladek, F. Namavar, N. Finnegan, S.L. Rohde, *J. Vac. Sci. Technol.* B20, 1967 (2002).
- [8] C. Wiemer, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.* 86-87, 372 (1996).
- [9] P. Patsalas, S. Logothetidis, *J. Appl. Phys.* 90, 4725 (2001); 93, 989 (2003); 94, 5438 (2003).
- [10] G.M. Matenoglou, L.E. Koutsokeras, Ch.E. Lekka, G. Abadias, S. Camelio, G.A. Evangelakis, C. Kosmidis, P. Patsalas, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 124907.
- [11] J.P. Auffredic, E. Etchessahar, and J. Debuigne, *J. Less-Common Met.*, 84, 49-64 (1982).
- [12] P.A Farrar and S. Adler, *Trans. AIME*, 236, 1061-1064 (1966).
- [13] D. Chatterji, M.T. Hepworth, and S.J. Hruska, *Metall. Trans.*, 2, 1271-1272 (1971).
- [14] J. Etchessahar and J. Debuigne, *Mém. Sci. Rev. Métall.*, 74(3), 195-205 (1977).
- [15] J.D. Fast, *Rec. Trav. Chim.*, 58, 973-983 (1939).
- [16] E.T. Hayes, A.H. Roberson, and O.G. Paasche, *U.S. Bur. Mines Rep. Invest. No. 4826* (1951).
- [17] E. Rudy, *Tech. Rep. AFML-TR-65-2, Part V*, Wright Patterson Air Force Base (1969).
- [18] Y.C. Huang, S. Suzuki, H. Kaneko, and T. Sato, *Sci. Technol. Appl. Titanium, Proc. Int. Conf.*, R.I. Jaffee, Ed., 691-693 (1970).
- [19] P. Duwez, *J. Inst. Met.*, 80, 525-527 (1952).
- [20] V.N. Gridnev, V.I. Trefilov, and V.N. Minakov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 134(6), 1334-1336 (1960) in Russian; *TR: Sov. Phys. Dokl.*, 5(6), 1094-1096 (1960).
- [21] T. Hayes and D.K. Deardorff, *U.S. At. Energy Comm. USBM-V-345* (1957).

- [22] A.G. Imgram, D.N. Williams, and H.R. Ogden, *J. Less-Common Met.*, 4, 217-225 (1962).
- [23] Y.A. Chang, USAF Tech. Rep. AFML-TR-65-2, Part II, Vol. V (1966).
- [24] E. Rudy, USAF Tech. Rep. AFML-TR-65-2, Part VIII (1972).
- [25] D.J. Summers-Smith, *J. Inst. Met.*, 81, 73 (1952).
- [26] P. Duwez, *Trans. ASM*, 45, 934-940 (1952).
- [27] D.J. Maykuth, H.R. Ogden, and R.I. Jaffee, *Trans. AIME*, 197, 231-237 (1953).
- [28] Yu.A. Bagariatskii, G.I. Nosova, and T.V. Tagunova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 122, 593-596 (1958) in Russian; TR: *Sov. Phys. Dokl.*, 3, 1014-1018 (1958).
- [29] C.E. Brukl et al., unpublished work (1965); cited in [69Rud].
- [30] P.B. Budberg and K.K. Shakova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mat.*, 3(4), 656-660 (1967) in Russian; TR: *Russ. J. Inorg. Mater.*, 3(4), 577-580 (1967).
- [31] P.N. Nikitin and V.S. Mikheyev, *Phys. Met. Metallogr.*, 28(6), 190-192 (1969).
- [32] K.A. Bywater and J.W. Christian, *Philos. Mag.*, 25, 1249-1273 (1972).
- [33] K.A. Bywater and J.W. Christian, *Philos. Mag.*, 25, 1275-1289 (1972)
- [34] G.M. Matenoglou, G.A. Evangelakis, C. Kosmidis, P. Patsalas, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 15 229 (2007) 38. 230
- [35] G.M. Matenoglou, L.E. Koutsokeras, Ch.E. Lekka, G. Abadias, S. Camelio, G.A. Evangelakis, C. Kosmidis, P. Patsalas, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 124907.
- [36] G. Abadias, Ph. Guerin, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 111908. 216
- [37] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kuasnicka, J. Luitz, 'WIEN2k, Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for calculating crystal properties', Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [38] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [39] P.B. Budberg, K.K. Shakova, *Russ. J. Inorg. Mater.* 3 (1967) 577.
- [40] JCPDS Card Nos. 38-1420 and 49-1283.
- [41] L. Tsetseris, N. Kalfagiannis, S. Logothetidis, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B* 76, 224107 2007 .
- [42] R. L. Carter, *Molecular Symmetry and Group Theory* Wiley, New York, 1998 .
- [43] J.E. Greene, J.E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, D.B. Bergstrom, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2928.
- [44] P. Patsalas, C. Gravalidis, S. Logothetidis, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6234.
- [45] S. Mahieu, D. Depla, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 053002.

- [46] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, 'The Stopping and Range of Ions in Solids' (Pergamon, New York, 1985); <http://www.srim.org>.
- [47] L. Koutsokeras, G Abadias, P. Patsalas, unpublished data.
- [48] R. L. Carter, *Molecular Symmetry and Group Theory*, Wiley, New York, 1998.
- [49] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* Freeman, San Francisco, 1980.
- [50] F. Wooten, *Optical Properties of Solids* Academic, New York, 1972.
- [51] S. Gautier, Ph. Komninou, P. Patsalas, Th. Kehagias, S. Logothetidis, C. A. Dimitriadis, and G. Nouet, *Semicond. Sci. Technol.* 18, 594 2003 .
- [52] U. Kreibitz, *J. Phys. France F4*, 999 1974 .
- [53] C.-S. Shin, D. Gall, Y.-W. Kim, N. Hellgren, I. Petrov, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* 92, 5084 2002 .
- [54] S. M. Aouadi and M. Debessai, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22, 1975 2004 .
- [55] J. E. Rowe, F. H. Pollak, and M. Cardona, *Phys. Rev. Lett.* 22, 933 1969 .
- [56] J. E. Wells and P. Handler, *Phys. Rev. B* 3, 1315 1971 .
- [57] P. Tyagi and A. G. Vedeshwar, *Phys. Rev. B* 66, 075422 2002 .
- [58] J.-M. Wagner and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 66, 115202 2002 .
- [59] H. V. Nguyen, I. An, and R. W. Collins, *Phys. Rev. Lett.* 68, 994 1992 .
- [60] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* Saunders, Philadelphia, 1976.
- [61] Koutsokeras, L.E., Hastas, N., Kassavetis, S., Valassiades, O., Charitidis, C., Logothetidis, S., Patsalas, P., *Surf. Coat. Technol.* 204 (12-13) 2010.
- [62] Abadias, G., Koutsokeras, L.E., Dub, S.N., Tolmachova, G.N., Debelle, A., Sauvage, T., Villechaise, P., *J. Vac. Sci. Technol. A* 28 (4) 2010.
- [63] S. M. Aouadi, J. A. Chladek, F. Namavar, N. Finnegan, and S. L. Rohde, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20, 1967 2002 .
- [64] C. Wiemer, R. Sanjinés, and F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.* 86-87, 372 1996 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Λεπτά Υμένια Νανοσύνθετων Κεραμικού - Μετάλλου

7 Λεπτά Υμένια Νανοσύνθετων Κεραμικού - Μετάλλου

Τα τελευταία χρόνια, τα νανοσύνθετα υλικά έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν και των δυνατοτήτων που έχουν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο εύρος βιομηχανικών εφαρμογών [1]. Οι μοναδικές αυτές ιδιότητες συνδέονται με το μικρό μέγεθος των κόκκων, της τάξης μερικών νανομέτρων. Λόγω του μικρού μεγέθους των κρυσταλλιτών, αξιόλογος αριθμός ατόμων είναι τοποθετημένος στα όρια των κόκκων, δηλαδή στα σημεία ανωμαλιών. Αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλής καταλυτικής δραστηριότητας και μεγάλης αντοχής στη διάβρωση. Το μικρό μέγεθος των κόκκων μπορεί να επιφέρει επίσης μεγάλες βελτιώσεις στις μαγνητικές και μηχανικές ιδιότητες [2-4].

Όταν τα νανοκρυσταλλικά υλικά αποτελούνται από μια μόνο φάση, τότε αντιμετωπίζουμε το πρόβλημα της αύξησης των κόκκων, με αύξηση της θερμοκρασίας και κατά συνέπεια υποβάθμιση όλων των ιδιοτήτων που οφείλονται στο μικρό μέγεθός τους. Προς αποφυγή αυτού του φαινομένου καθώς και για την δημιουργία επιπρόσθετων, επιθυμητών ιδιοτήτων, είναι δυνατή η δημιουργία νανοσύνθετων υλικών δύο φάσεων [5-13]. Οι δύο φάσεις, των νανοσύνθετων επικαλύψεων, μπορούν να είναι είτε μια νανοκρυσταλλική και μια άμορφη φάση ή δύο νανοκρυσταλλικές φάσεις.

Πιο συγκεκριμένα, σε επίπεδο μηχανικών ιδιοτήτων, για να την κατασκευή υπερσκληρων νανοσύνθετων υμενίων με υψηλή αντοχή, ακολουθούνται δύο τρόποι. Στον πρώτο, συνδυάζονται δύο ή περισσότερες νανοκρυσταλλικές φάσεις, οι οποίες σχηματίζουν σύνθετα όρια, που φιλοξενούν τις συνεκτικές τάσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της σκληρότητας του υμενίου, όπως συμβαίνει στα συστήματα μετάλλου/νιτριδίου και καρβιδίου/βοριδίου [14, 15]. Ο δεύτερος τρόπος προϋποθέτει το διαχωρισμό των νανοκρυσταλλικών φάσεων στα όρια των κόκκων, ένας μηχανισμός που αναστέλλει την αύξηση του μεγέθους των κόκκων [9, 16]. Και οι δύο τρόποι μπορούν αν αυξήσουν σημαντικά την σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας, αλλά ίσως να μην είναι ικανοί να βελτιώσουν την αντοχή [12].

Αυτό το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί με το σχηματισμό σκληρών νανοκρυσταλλικών φάσεων μέσα σε μεταλλική μήτρα, όπως πχ. τα συστήματα TiN-Ni, TiN-Cu, ZrN-Ni ή CrN-Cu [5, 17-19]. Ο συνδυασμός μιας μαλακής, ανθεκτικής (πχ. ευγενές μέταλλο ή γραφίτης) και μια σκληρής φάσης (πχ. νιτρίδιο ή άνθρακας με δομή διαμαντιού) μπορεί να οδηγήσει στην επιτυχή σύνθεση υπερσκληρων υμενίων, είτε νανοσύνθετων [20] ή πολυστρωματικών [21, 22] Λόγω του μεγάλου αριθμού

συνδυασμού υλικών, η μελέτη βελτίωσης της σκληρότητας σ' ένα σύστημα σκληρού-μαλακού υλικού αποτελεί πολύ σημαντικό θέμα.

Τα σύνθετα τριαδικά νιτρίδια είναι υποσχόμενα υλικά σ' αυτόν τον τομέα, όσον αφορά τις μηχανικές τους ιδιότητες, αντοχή και σκληρότητα [23]. Ειδικότερα, τριαδικά νιτρίδια της μορφής TM-NM-N, όπου TM και NM είναι το μεταβατικό μέταλλο και το ευγενές μέταλλο, αντίστοιχα, εμφανίζουν μια τάση σχηματισμού δύο διαχωρισμένων φάσεων, μιας μαλακής μεταλλικής και μιας σκληρής νιτρίδιου. Σε κάποιες περιπτώσεις το ευγενές μέταλλο εγκαθίσταται στην περιοχή των ορίων των κόκκων [24, 25], τέτοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί σε υμένα TMN-Ni [26] και TMN-Si [17]. Αυτό είναι αποτέλεσμα της πολύ μικρής αναμιξιμότητας μεταξύ του NM και του N και της θερμοκρασίας σχηματισμού της NM-N φάσης. Επιπλέον, οι ιδιότητες ενός τέτοιου υλικού μπορούν να προσαρμοστούν, σύμφωνα με τις υπάρχουσες φάσεις μετάλλου και νιτρίδιου [27]. Η φάση του νιτρίδιου προσφέρει σκληρότητα, ενώ η μεταλλική φάση βελτιώνει την αντοχή της σύνθετης δομής.

Στα πλαίσια αυτή της διατριβής, μελετήθηκε διεξοδικά το σύστημα Ti-Cu-N. Αυτό το τριαδικό σύστημα έχει μελετηθεί ως προς το σχηματισμό νανοσύνθετων υμενίων με μικρή περιεκτικότητα σε Cu, για χρήση σε υπέρσκληρα υμένα [18, 20]. Παρόλα αυτά, δεν έχει δοθεί μεγάλη σημασία στο ρόλο του Cu σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, οι οποίες μπορεί να καταλήξουν στο σχηματισμό διμεταλλικών ενώσεων Ti-Cu, παρόλο που το διμεταλλικό Ti-Cu είναι σκληρό υλικό με πιθανή χρήση σε βιοϊατρικές εφαρμογές και την οδοντιαντρική. [28]. Σύμφωνα με την πρόσφατη βιβλιογραφία, δεν υπάρχουν μελέτες που να συμπεριλαμβάνουν TiN και Cu σε συγκρίσιμες.

7.1 Πειραματικές Λεπτομέρειες

Λεπτά υμένα του συστήματος Ti-Cu-N αναπτύχθηκαν, σε διάφορες στοιχειομετρίες, με δύο διαφορετικές τεχνικές, PLD και MS.

Τα πειράματα PLD διεξήχθησαν σε θάλαμο υψηλού κενού (βασική πίεση $P_b < 5 \cdot 10^{-5}$ Pa). Ο θάλαμος είναι εξοπλισμένος με περιστρεφόμενο στόχο 50mm (0.25 Hz δεξιόστροφα) και περιστρεφόμενο δειγματοφορέα 50mm (0.25 Hz αριστερόστροφα). Η απόσταση στόχου υποστρώματος ορίστηκε στα 35 ± 2 mm. Ο περιστρεφόμενος στόχος αποτελούνταν από πλάκες καθαρού Ti και Cu (99,95%), καλύπτοντας την ανάλογη, με τη στοιχειομετρία που θέλαμε να προσδώσουμε, επιφάνεια του στόχου. Τα υμένα Ti-Cu-N αναπτύχθηκαν πάνω σε υπόστρωμα κρυσταλλικού Si{100} με υψηλής ροής Nd:YAG laser (2nd harmonic, $\lambda=532$ nm) (Lambda-Physik, διάρκεια παλμού 3 ns, ρυθμός επανάληψης 10 Hz) σε περιβάλλον αντιδρώντος αερίου N_2 (99,999%). Η ροή του αζώτου ελεγχόταν με ηλεκτρονικό σύστημα Mass Flow Control (MFC) και διατηρήθηκε σταθερή, $\Phi_{N_2}=50$ sccm, σε όλα τα πειράματα. Η πίεση λειτουργίας το θαλάμου μεταβαλλόταν με τη βοήθεια της gate valve, που βρισκόταν μπροστά από το αντλητικό σύστημα. Η δέσμη του laser εστιάστηκε με τη χρήση φακού (εστιακής

απόστασης 50cm), έξω από το θάλαμο κενού και διερχόταν από παράθυρο χαλαζία (fused silica). Σε όλα τα δείγματα ο χρόνος εναπόθεσης ήταν 20 λεπτά. Η όλη διαδικασία έγινε μέσα σε ομογενές ηλεκτρικό πεδίο, με το υπόστρωμα να βρίσκεται σε αρνητικό DC δυναμικό (bias voltage, $V_b = -50$ V) σε σχέση με το στόχο. Η μερική πίεση των ατμών Ti-Cu ήταν $\sim 10^{-3}$ Pa, ενώ η βασική πίεση ήταν $P_b < 5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Η μερική πίεση του N_2 (P_{N_2}) μεταβλήθηκε μεταξύ 10^{-2} Pa και 40 Pa. Υπό αυτές της συνθήκες δεν ήταν δυνατή η εμφάνιση αυτοσυντηρούμενου πλάσματος (ακόμη και για την υψηλότερη τιμή της P_{N_2}), λόγω της χαμηλής τιμής της V_b . Παρόλα αυτά, παρατηρήθηκε δημιουργία πλάσματος από το laser, σε μεγάλο εύρος πιέσεων, κατά τη διάρκεια του παλμού του laser.

Τα πειράματα MS διεξήχθησαν σε θάλαμο υψηλού κενού, με αντιδρώσα συνεστιασμένη ιοντοβολή (reactive confocal magnetron sputtering). Ο στόχος αποτελείται από τρεις καθόδους RF, δύο Ti και μία Cu. Η RF ισχύς της καθόδου του Cu μεταβαλλόταν, ενώ εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο εφαρμοζόταν στο υπόστρωμα. Η αρνητική τάση πόλωσης V_b του υποστρώματος κρατήθηκε σταθερή στα -50V, για όλα τα δείγματα. Η πίεση του αντιδρώντος αερίου N_2 και η ισχύς των καθόδων Ti κρατήθηκαν σταθερές, στις τιμές που έχουν βελτιστοποιηθεί για ανάπτυξη TiN. Τα δείγματα που κατασκευάστηκαν, φαίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 7-1. Στον πίνακα φαίνονται το υλικό που αναπτύχθηκε, τεχνική, το είδος του στόχου που χρησιμοποιήθηκε καθώς και κάποια σχόλια, που εμφανίζουν ειδικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τα συγκεκριμένα δείγματα

Πίνακας 7-1: Δείγματα που κατασκευάστηκαν.

Δείγμα	Υλικό	Τεχνική	Στόχος	Σχόλιο
PLD1 PLD2 PLD3	Ti-Cu-N	PLD	Ti+Cu sectors	Μεταβαλλόμενη πίεση N_2
PLD4 PLD5 PLD6 PLD7	Ti-Cu-N	PLD	Ti-Cu pellet	Μεταβαλλόμενη σύσταση στόχου
PLD8 PLD9 PLD10 PLD11	Ti-Cu	PLD	Ti-Cu pellet	Μεταβαλλόμενη σύσταση στόχου
PLD12	Cu	PLD	Cu	Σε περιβάλλον N_2
PLD13	TiN	PLD	Ti	Δείγματα αναφοράς TiN
MS1	TiN	MS	Ti	
MS2 MS3 MS4 MS5	Ti-Cu-N	Dual MS	Ti+Cu	Συν-εναπόθεση με μεταβαλλόμενη ισχύ στην κάθοδο Cu
MS6 MS7 MS8	Ti-Cu	Dual MS	Ti+Cu	Συν-εναπόθεση με μεταβαλλόμενη ισχύ στην κάθοδο Cu

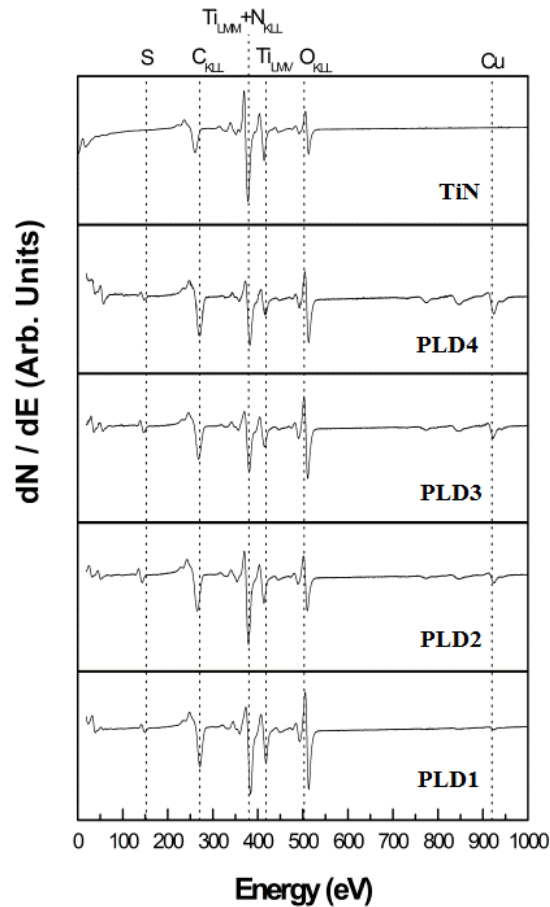
Τα ανεπτυγμένα υμένα Ti-Cu-N μελετήθηκαν με AES, XRD, και SE. Τα φάσματα AES λήφθηκαν σε θάλαμο υπερυψηλού κενού ($P_b < 5 \cdot 10^{-7}$ Pa), μετά από θέρμανση στους

150°C για 36 ώρες, για εκρόφιση των προσροφημένων μορίων, με τη χρήση ομόκεντρου e-gun (3KeV excitation energy) και CMA της Physical Electronics. Τα πειράματα XRD έγιναν σε ασύμμετρη γεωμετρία Bragg-Brentano (θ -2 θ) και μικρής γωνίας (grazing incidence), με τη χρήση της μονοχρωματικής γραμμής CuK_α και γραμμικής εστίασης. Για τα πειράματα XRD μικρής γωνίας (grazing incidence XRD – GIXRD) χρησιμοποιήθηκε γωνία $\alpha=1^\circ$, έτσι ώστε να είναι ελαφρώς μεγαλύτερη της κρίσιμης γωνίας των δειγμάτων. Επίσης, πάρθηκαν μετρήσεις XRR έτσι ώστε να εκτιμηθεί η πυκνότητα και η επιφανειακή τραχύτητα των υμενίων. Οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων μελετήθηκαν με ORS και SE. Οι μετρήσεις SE πάρθηκαν με ελλειψόμετρο περιστρεφόμενου αναλυτή της SOPRA, στο φασματικό εύρος 1.0 – 6.0eV και για γωνία 70° για τα προσπίπτοντα φωτόνια.

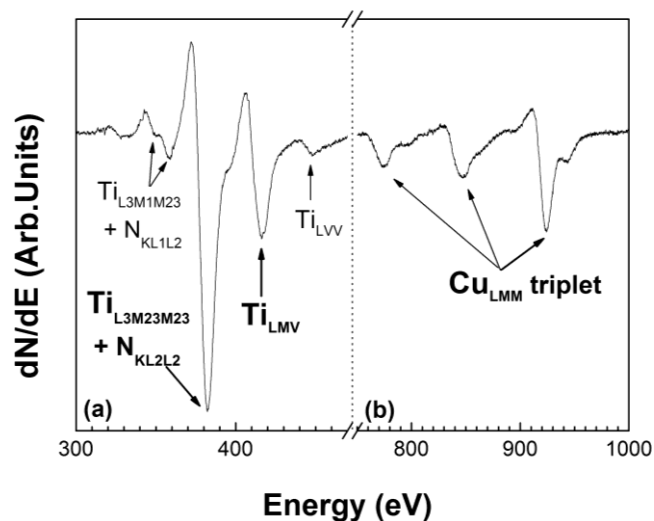
7.2 Αποτελέσματα

7.2.1 Χημική Σύσταση

Η χημική σύσταση της επιφάνειας των εναποτιθέμενων υμενίων, εκτιμήθηκε από φάσματα AES. Επιλεγμένα φάσματα AES εμφανίζονται στο Σχ. 7.1. Επίσης στο σχήμα έχει παρατεθεί και φάσμα AES από στοιχειομετρικό, χρυσαφί TiN, που αναπτύχθηκε με sputtering και χρησιμοποιείται ως δείγμα αναφοράς. Το δείγμα του TiN έχει πριν μελετηθεί με XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) και SE. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές AES του Ti (Ti_{LMV} at 418eV and Ti_{LVW} at 450eV), τις αλληλεπικαλυμμένες κορυφές του Ti με το N ($\text{Ti}_{\text{L3M1M23}}/\text{N}_{\text{KL1L2}}$ at 360eV and $\text{Ti}_{\text{L3M23M23}}/\text{N}_{\text{KL2L2}}$ at 380eV) [29]. Προς χάριν απλότητας, στο Σχ. 7.2, οι κορυφές του $\text{Ti}_{\text{L2M23M23}}$ και του N_{KL2L2} σημειώνονται ως Ti_{LMM} and N_{KLL} , αντίστοιχα. Εμφανίζεται επίσης η τριπλέτα της μετάβασης Cu_{LMM} μεταξύ 780 και 920eV [30] όπου η κορυφή στα 920eV είναι η ισχυρότερη, καθώς επίσης και η κορυφή χαμηλής κινητικής ενέργειας (Cu_{MVV} περίπου στα 60 eV [31]). Όλα τα δείγματα εμφανίζουν επίσης και τις κορυφές του C, O και S, λόγω της έκθεσης των υμενίων στη ατμόσφαιρα. Τέλος, παρατηρούνται σε όλα τα δείγματα οι κορυφές του O_{KLL} (503 eV) και C_{KLL} (271 eV), οι οποίες προέρχονται από επιφανειακές ακαθαρσίες λόγω έκθεσης των δειγμάτων στην ατμόσφαιρα. Αυτό έχει επιβεβαιωθεί κι από μετρήσεις EDX, οι οποίες έδειξαν ελάχιστα ποσοστά O και C στον όγκο των υμενίων.



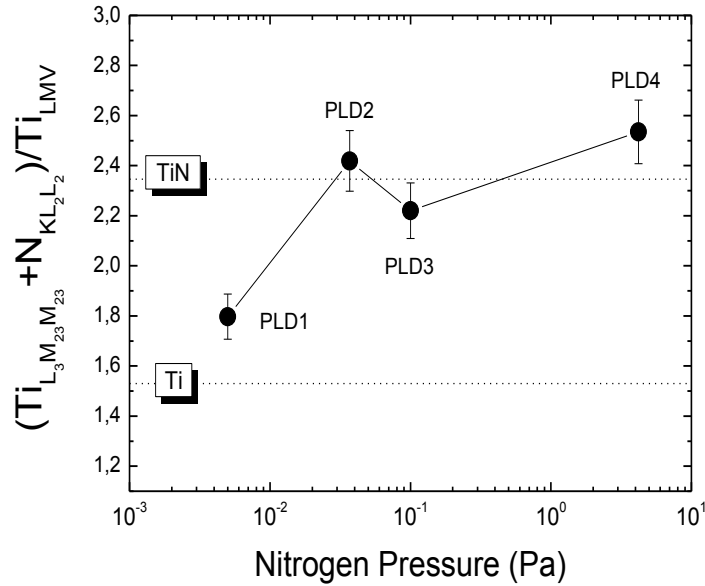
Σχήμα 7.1: Φάσματα AES από υμένα TiCuN. Στο πάνω μέρος έχει παρατεθεί και φάσμα από στοιχειομετρικό TiN αναφοράς.



Σχήμα 7.2: Λεπτομέρειες φάσματος AES από δείγμα TiCuN (PLD4). Στο σχήμα έχουμε εστιάσει στις περιοχές όπου εμφανίζονται οι κορυφές (a) των N, Ti και (b) η τριπλέτα του Cu. (Τα έντονα γράμματα και βέλη δείχνουν τις κορυφές που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση).

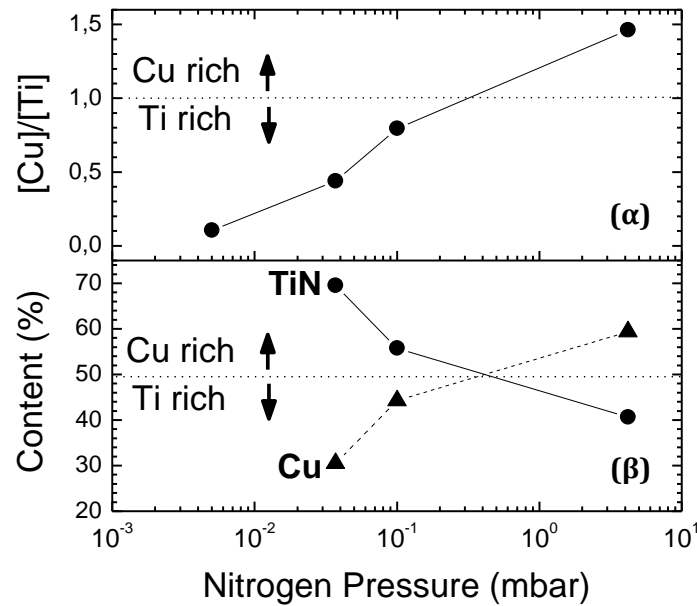
Μετρώντας τα σχετικά ύψη των κορυφών AES μπορούμε να υπολογίσουμε το ποσοστό του Ti, Cu και N στα υμένα. Το Σχ. 7.2 δείχνει λεπτομερέστερα το φάσμα AES του δείγματος PLD4 γύρω από τη φασματική περιοχή των κυριότερων κορυφών του Ti, Cu και N. Τα έντονα γράμματα με τα έντονα βέλη χρησιμοποιήθηκαν για να δείξουν τις τρεις κορυφές ($Ti_{L3M23M23}/N_{KL2L2}$, Ti_{LMV} και Cu_{LMM}) που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση. Ο λόγος $[Cu]/[Ti]$ προσδιορίστηκε ποσοτικά από τις κορυφές $Ti_{LMV}(418eV)$ και $Cu_{LMM}(920eV)$, λαμβάνοντας υπ' όψιν του παράγοντες ευαισθησίας του καθενός [32]. Η ποσοτικοποίηση του λόγου $[N]/[Ti]$ δεν είναι δυνατή, λόγω της αλληλοεπικάλυψης των κορυφών $Ti_{L3M23M23}$ και N_{KL2L2} . Παρόλα αυτά, είναι δυνατή μια ποιοτική ανάλυση, βασισμένη στη σύγκριση των σχετικών υψών των κορυφών ($Ti_{L3M23M23}+N_{KL2L2}$) και Ti_{LMV} με τις τιμές δύο δειγμάτων αναφοράς (καθαρού Ti και στοιχειομετρικού TiN).

Το Σχ. 7.3 φαίνεται η μεταβολή του λόγου των αλληλεπικαλυπτόμενων κορυφών Ti_{LMM} και N_{KLL} προς τις κορυφές Ti_{LMV} του Ti σε σχέση με την πίεση του αζώτου κατά τη διάρκεια της PLD. Οι οριζόντιες γραμμές δείχνουν τις τιμές του λόγου αυτού για δύο δείγματα αναφοράς, ενός καθαρού Ti κι ενός στοιχειομετρικού TiN. Για τη χαμηλότερη πίεση αζώτου, ο λόγος βρίσκεται κοντά σ' αυτόν του καθαρού Ti, παρόλο που το ακτινογράφημα XRD (βλ. Σχ. 7.6) δείχνει μόνο κρυσταλλική φάση TiN. Λαμβάνοντας υπ' όψιν πως δεν παρατηρείται κανένα ίχνος κρυσταλλικής φάσης TiCu ή Ti, μπορούμε να αποδώσουμε αυτήν την τιμή του λόγου στο σχηματισμό υποστοιχειομετρικού TiN_x ($x<1$). Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία και με το χρώμα του δείγματος (ασημο-χρυσασφί). Με αύξηση της περιεκτικότητας του N_2 μέσα στο θάλαμο, οδηγούμαστε σε αύξηση της $[N]$ στη φάση του νιτριδίου, όπου και λαμβάνουμε χρυσασφί, στην όψη, δείγματα. Οι τιμές του λόγου στο Σχ. 7.3 δείχνουν το σχηματισμό στοιχειομετρικού TiN, σε συμφωνία με τα ακτινογραφήματα XRD (βλ. Σχ. 7.7). Σ' αυτήν την περιοχή όλο το Ti στα δείγματα καταναλώνεται στο σχηματισμό TiN και γι' αυτό δεν παρατηρείται ο σχηματισμός διμεταλλικής φάσης. Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα από AES και XRD συμπεραίνουμε πως τα χρυσασφί δείγματα αποτελούνται από φάσεις καθαρού νανοκρυσταλλικού TiN και άμορφου Cu. Επιπλέον αύξηση της P_{N_2} έχει ως αποτέλεσμα ο λόγος να ξεπερνάει την τιμή του TiN, πράγμα που σημαίνει πως όλο το Ti καταναλώνεται στο σχηματισμό TiN με επιπρόσθετη περίσσεια σε N. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι δεν υπάρχει ένδειξη της φάσης Cu_3N στα ακτινογραφήματα XRD (βλ. Σχ. 7.7) και πως το χρώμα των υμενίων είναι παρόμοιο του υπερ-στοιχειομετρικού TiN_x ($x>1$), το υμένιο πιθανότατα αποτελείται από TiN_x ($x>1$) και Cu.



Σχήμα 7.3: Υπολογισμός του λόγου των κορυφών $(Ti_{L3M23M23} + N_{KL2L2}) / (Ti_{LMV})$ διάφορα δείγματα σε σχέση με την P_{N_2} .

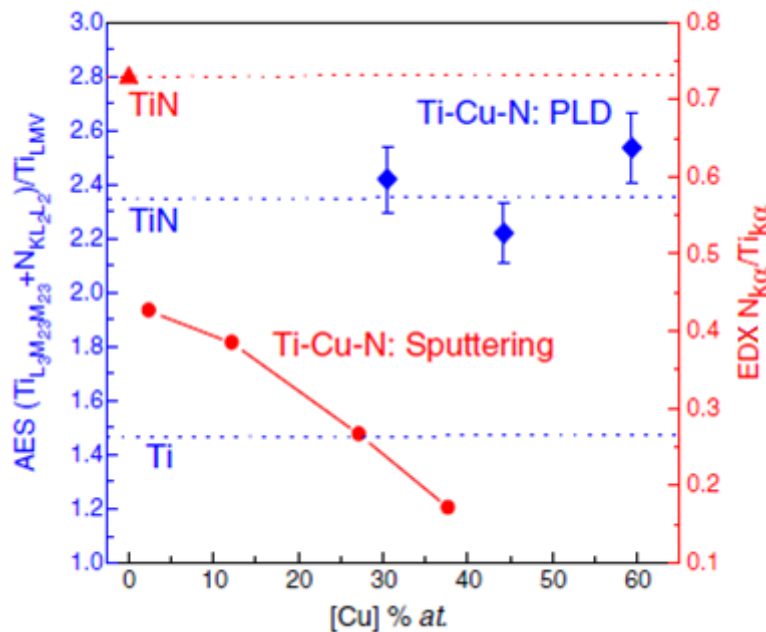
Το τελευταίο χημικό/δομικό χαρακτηριστικό που μελετήθηκε είναι οι σχετικές συγκεντρώσεις [Ti] και [Cu]. Θεωρώντας πως το Ti αναλώνεται πλήρως στο σχηματισμό TiN (με εξαίρεση το δείγμα PLD1) ο λόγος [Cu]/[Ti] μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο των σχετικών ποσοστών των φάσεων TiN και Cu μέσα στα υμένα. Στο Σχ. 7.4α φαίνεται η ποσοτικοποίηση του λόγου [Cu]/[Ti], που καθορίζεται από τις κορυφές Ti_{LMV} και Cu_{LMM} λαμβάνοντας υπ' όψιν τους παράγοντες ευαισθησίας [32], σε σχέση με την P_{N_2} . Απ' αυτόν το λόγο μπορούν να προσδιοριστούν οι φάσεις του TiN και του Cu στα υμένα (Σχ. 7.4β). Η αύξηση της P_{N_2} έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού του Cu στα υμένα. Η αύξηση της [Cu] με την P_{N_2} επηρεάζει και τα ακτινογραφήματα XRD (βλ. Σχ. 7.7). Έτσι η αύξηση του ανθεκτικού Cu απορροφά τις τάσεις της φάση του TiN, που προκαλούν τη μετατόπιση των κορυφών XRD και τις επαναφέρει σ' αυτές του απαλλαγμένου από τάσεις TiN. Επιπροσθέτως, η αύξηση του άμορφου Cu μειώνει τον όγκο των κόκκων του TiN που δίνουν περίθλαση, με αποτέλεσμα ασθενέστερο σήμα περίθλασης.



Σχήμα 7.4: α) Μεταβολή του λόγου $[Cu]/[Ti]$ με αύξηση της P_{N_2} β) υπολογισμός του ποσοστού των φάσεων TiN και Cu, από το λόγο $[Cu]/[Ti]$, σε σχέση με μεταβολή της P_{N_2} .

Παρόμοια ανάλυση έγινε και τη μεταβολή του λόγου των αλληλεπικαλυπτόμενων κορυφών Ti_{LMM} και N_{KLL} προς τις κορυφές Ti_{LMV} του Ti σε σχέση $[Cu]$ στα υμένια (βλ. Σχ. 7.5). Κι εδώ οι οριζόντιες γραμμές αντιστοιχούν στις τιμές του λόγου για δύο δείγματα αναφοράς, ενός καθαρού Ti κι ενός στοιχειομετρικού TiN (Σχ. 7.5, μπλε οριζόντιες γραμμές). Ανεξάρτητα από το ποσοστό του Cu μέσα στα υμένια, ο λόγος αυτός είναι πολύ κοντά στην τιμή για το στοιχειομετρικό TiN, υποδεικνύοντας πως στην περίπτωση της εναλλασσόμενης ανάπτυξης με PLD υπάρχει σαφής διαχωρισμός του TiN και του Cu. Επιπροσθέτως, οι δεσμοί Ti-N επικρατούν σε σχέση με τους δεσμούς Ti-Cu. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με πρόσφατες αναλύσεις XAFS (X-ray Absorption Fine Spectral Analysis) [33,34]. Ο διαχωρισμός των φάσεων μεταξύ Cu και TiN, κατά την ανάπτυξη των δειγμάτων με PLD, οφείλεται στην εναλλασσόμενη εναπόθεση του Cu και του Ti, καθώς δεν εξαχνώνονται ταυτόχρονα. Έτσι, η εναλλασσόμενη εξαχνωση και εναπόθεση των ατόμων Cu και Ti οδηγούν στο σχηματισμό διαφορετικών κέντρων πυρηνοποίησης για το Cu και το TiN. Εξαιτίας της ανάπτυξης σε θερμοκρασία δωματίου, η διάχυση είναι πολύ περιορισμένη και υπάρχει ελάχιστη διείσδυση του Cu μέσα στο TiN κι αντίστροφα. Απεναντίας, στην περίπτωση της ταυτόχρονης εναπόθεσης Ti και Cu, σε περιβάλλον N_2 , η ανάλυση EDX των κορυφών $NK\alpha$ και $TiK\alpha$ (Σχ. 7.5, κόκκινα σημεία) έδειξε πως ακόμη και μικρή ποσότητα Cu έχει ως αποτέλεσμα μεγάλη μείωση του λόγου των κορυφών $NK\alpha/TiK\alpha$. Αυτό δείχνει ξεκάθαρα την αντικατάσταση του αζώτου από Cu και το σχηματισμό δεσμών Ti-Cu. Αυτό οφείλεται στην ταυτόχρονη άφιξη των ατόμων Ti και Cu στην επιφάνεια κι όχι σε διαφορετικές ενεργειακές συνθήκες της ιοντοβολής σε σχέση με την PLD (όπου επικρατεί ο σχηματισμός Cu). Αυτό εξακριβώνεται και με ανάπτυξη δειγμάτων με PLD, αυτή τη φορά με ταυτόχρονη εναπόθεση από σύνθετο στόχο. Πράγματι, σ' αυτή την

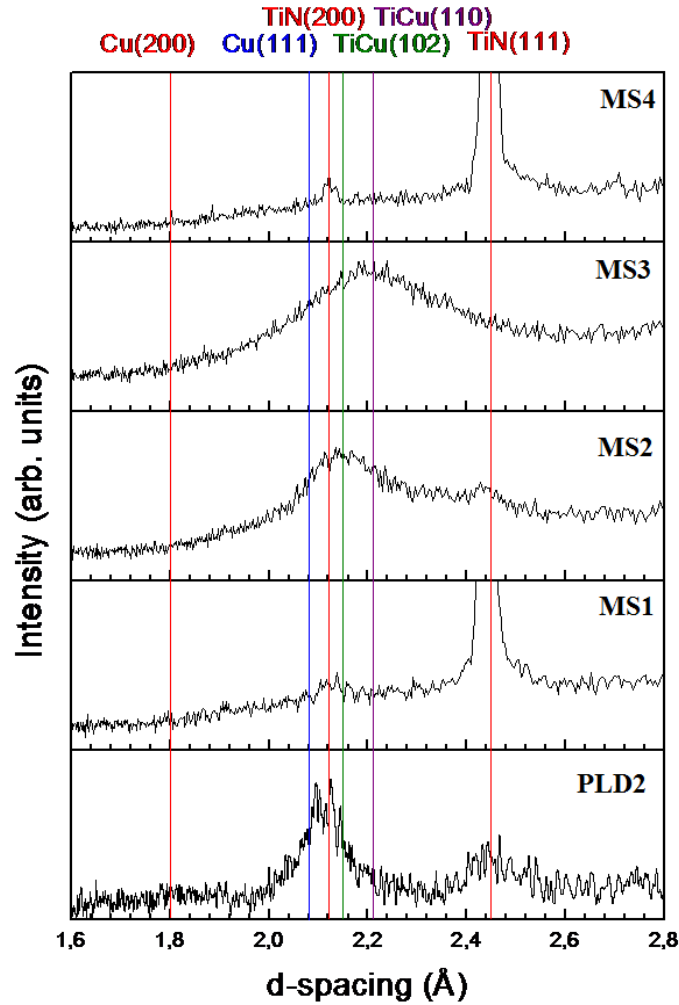
περίπτωση παρατηρούνται πολύ περισσότεροι δεσμοί Ti-Cu, παρόμοια με την περίπτωση των δειγμάτων που κατασκευάστηκαν με ιοντοβολή. Μετρήσεις XAFS δεν ανίχνευσαν Cu_3N , σε καμία περίπτωση.



Σχήμα 7.5: Ο λόγος των χαρακτηριστικών κορυφών AES των N και Ti και φάσματα EDX για τα υμένια Ti-Cu-N, που αναπτύχθηκαν με PLD και sputtering, αντίστοιχα. Στην PLD ο λόγος N/Ti υποδεικνύει το σχηματισμό φάσης στοιχειομετρικού TiN, ενώ στο sputtering παρατηρείται ξεκάθαρη αντικατάσταση του N από Cu.

7.2.2 Δομικός χαρακτηρισμός

Όπως έχει αναφερθεί, τα δείγματα μελετήθηκαν δομικά με XRD. Χαρακτηριστικά ακτινογραφήματα XRD δειγμάτων, που αναπτύχθηκαν και με τις δύο τεχνικές (PLD και MS), φαίνονται στο Σχ. 7.6. Από το σχήμα είναι εμφανές πως όλα τα δείγματα παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές του TiN (111) και (200). Επιπλέον, τα PLD2, MS1 και MS2 εμφανίζουν μόνο τις κορυφές του TiN, ενώ όλα τα υπόλοιπα δείγματα εμφανίζουν πιο διαπλατυσμένες κορυφές, οι οποίες πιθανώς να ανταποκρίνονται στις αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές του TiN και του TiCu. Τέλος, κανένα από τα δείγματα δεν εμφανίζει κορυφή Cu, πράγμα που υποδεικνύει ότι ο Cu είναι άμορφος σε όλα τα υμένια. Η διαπίστωση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως όλα τα υμένια εμφανίζονται κρυσταλλίτες της φάσης του νιτριδίου (TiN) μέσα σε μια άμορφη μήτρα της φάσης του μετάλλου (Cu).



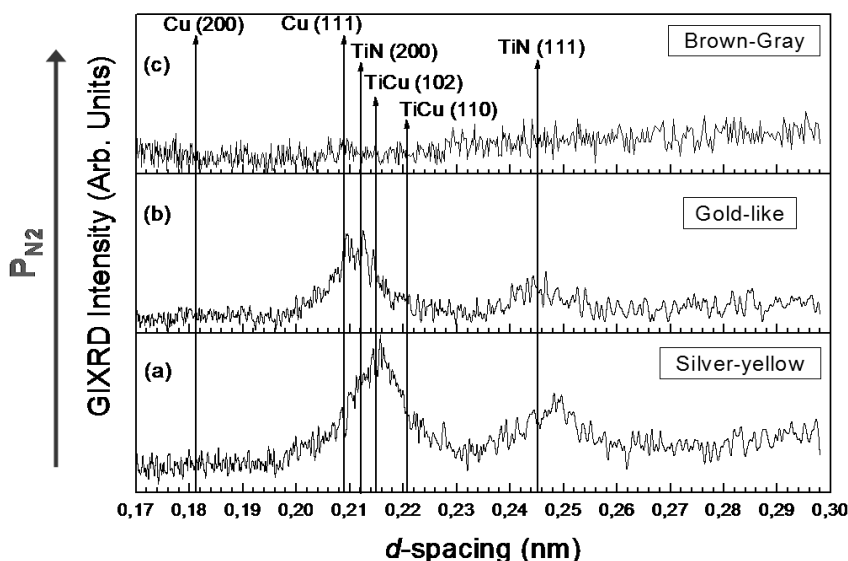
Σχήμα 7.6: Χαρακτηριστικά ακτινογραφήματα XRD από δείγματα που αναπτύχθηκαν και με τις δύο τεχνικές (PLD και MS).

Πιο συγκεκριμένα, στα δείγματα του συστήματος TiCuN, που αναπτύχθηκαν με PLD, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τιμές της P_{N_2} ώστε να βρεθούν οι συνθήκες σχηματισμού της σκληρής φάσης του TiN μέσα στα υμένια, καθώς επίσης και για να διερευνηθεί αν υπάρχει κάποιο εύρος πιέσεων του N_2 , που ευνοείται ο σχηματισμός διμεταλλικών ενώσεων TiCu. Όλα τα παραγόμενα υμένια TiCuN έχουν την εμφάνιση του TiN, με μεταβαλλόμενη στοιχειομετρία $x=[N]/[Ti]$, γι' αυτό και τα υμένια ήταν ασημο-χρυσάφι (όπως το υποστοιχειομετρικό TiN_x), χρυσάφι (σαν το TiN) και σκούρο χρυσάφι-καφέ (όπως το υπερ-στοιχειομετρικό TiN_x) [35]. Οι πιέσεις που χρησιμοποιήθηκαν καθώς επίσης τα δομικά χαρακτηριστικά και το χρώμα των αναπτυγμένων υμενίων φαίνονται στον Πίνακα 7-2. Αξίζει να σημειωθεί πως δεν παρατηρείται σημαντική συνεισφορά στο χρώμα από το κόκκινο του Cu. Αυτό οφείλεται στην άμορφη φύση της φάσης του Cu όπως θα δειχθεί παρακάτω.

Πίνακας 7-2: Οι πιέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη υμενίων TiCuN με PLD, τα δομικά χαρακτηριστικά και η εμφάνιση των υμενίων.

Δείγμα	P_{N_2} (Pa)	Πυκνότητα α (g/cm^3)	Τραχύτητα (nm)	Μέγεθος κόκκων (nm)	Μέγεθος πλέγματος (nm)	Χρώμα
PLD1	0.005	6.2	3	9.6	0.430	Ασημο-χρυσασφί
PLD2	0.037	7.2	0	11.2	0.422	Χρυσασφί
PLD3	0.10	-	-	-	-	Χρυσασφί Σκούρο
PLD4	4.2	4.6	0,7	N/A	N/A	χρυσασφί
TiN	Δείγμα από sputtering, στοιχειομετρικό TiN αναφοράς					Χρυσασφί

Αντιπροσωπευτικά υμένια (ένα ασημο-χρυσασφί, ένα χρυσασφί κι ένα σκούρο χρυσασφί-καφέ) μετρήθηκαν με XRD και GIXRD. Τα σχετικά ακτινογραφήματα GIXRD παρουσιάζονται στο Σχ. 7.7. Στο σχήμα αυτό εμφανίζονται επίσης και οι χαρακτηριστικές ενδοπλεγματικές αποστάσεις (d-spacings) των φάσεων TiN, Cu και TiCu, σύμφωνα με τα αρχεία περίθλασης σκόνης της JCPDS [36], τα οποία επιδεικνύονται σαν κάθετα βέλη.



Σχήμα 7.7: Ακτινογραφήματα GIXRD υμενίων TiCuN, που αναπτύχθηκαν με PLD: (a) PLD1, (b) PLD2 και (c) PLD4.

Από το Σχ. 7.7 φαίνεται πως υπάρχει μια σαφής υποβάθμιση της κρυσταλλική ποιότητας των υμενίων, καθώς κινούμαστε από χαμηλές (ασημο-χρυσασφί δείγμα) προς υψηλές (σκούρο χρυσασφί-καφέ δείγμα) P_{N_2} . Το σκούρο χρυσασφί-καφέ δείγμα δεν επιδεικνύει καθόλου κρυσταλλικότητα. Στην περίπτωση του ασημο-χρυσασφί δείγματος, παρατηρούνται δύο κορυφές XRD. Οι ισοποστώσεις d των επιπέδων είναι οι τυπικές του TiN υπό συμπιεστικές τάσεις [37]. Παρόλο που μια κορυφή είναι κοντά στη γραμμή

TiCu(102), η απουσία της ισχυρής γραμμής TiCu(110) δείχνει πως δεν υπάρχουν διμεταλλικές φάσεις TiCu σε κρυσταλλική μορφή. Επίσης, δεν εμφανίζονται και δείγματα κρυσταλλικότητας του Cu. Στην περίπτωση του χρυσαφί υμενίου, παρατηρούμε πως η μετατόπιση εξαφανίζεται και οι κορυφές περίθλασης συμπίπτουν μ' αυτές του TiN. Θα περιμέναμε πως αυτό το δείγμα θα εμφάνιζε μεγαλύτερες τάσεις, λόγω της υψηλότερης P_{N_2} κατά την εναπόθεση και της μεγαλύτερης πυκνότητας του δείγματος (βλ. Πίνακα 7-2). Επομένως, αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στη ύπαρξη μεγαλύτερης περιεκτικότητας μαλακού Cu στο δείγμα, όπως έχει δειχθεί και παραπάνω (βλ. § 7.3.1), η οποία ευνοεί την χαλάρωση των τάσεων. Η λεπτή υφή που παρατηρείται για $d=0.21$ nm, η οποία μπορεί να αποτελέσει ένδειξη κρυσταλλικού Cu, είναι συγκρίσιμη με το επίπεδο του θορύβου και για το λόγο αυτό δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση της φάσης του Cu. Τέλος, για την υψηλότερη P_{N_2} , το υμένιο έχει σκούρο χρυσαφί-καφέ χρώμα και είναι σε υαλώδη κατάσταση.

Ο σχηματισμός μόνο κρυσταλλικών κόκκων TiN εξηγεί γιατί το χρώμα των υμενίων καθορίζεται αποκλειστικά από τα χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού TiN_x. Το μέσο μέγεθος G των κόκκων TiN εκτιμήθηκε με χρήση της φόρμουλας του Scherrer (βλ. §3.2.1):

$$G = \frac{0,9\lambda}{FWHM_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (7.1)$$

όπου, λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-X και $FWHM_{hkl}$ και θ_{hkl} είναι η διαπλάτυνση και η γωνία Bragg είτε της (200) ή της (111) κορυφής περίθλασης. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η κορυφή (200) σαν πιο ισχυρή και για τον προσδιορισμό των $FWHM_{200}$ και θ_{200} οι πειραματικές κορυφές προσαρμόστηκαν από καμπύλες pseudo-Voigt. Εδώ πρέπει να σημειωθεί πως οι τιμές που προσδιορίζονται από τη φόρμουλα του Scherrer είναι απλά μια εκτίμηση και δίνουν μόνο την τάξη μεγέθους των κόκκων (nm ή μm). Γιατί τέτοιου είδους υπολογισμοί μπορεί να επηρεαστούν αρκετά από φαινόμενα τάσης και παραμόρφωσης. Οι τιμές του G , που φαίνονται στον Πίνακα 7-2, έχουν προσδιοριστεί από τα δεδομένα GIXRD, με χρήση της κορυφής (200). Απεναντίας, οι τιμές του G , που προσδιορίζονται από της σαρώσεις XRD σε γεωμετρία Bragg-Brentano, είναι περίπου 25% χαμηλότερες. Αυτό οφείλεται είτε στη διαφορετική γεωμετρία [οι περιθλώντες κόκκοι (200) είναι κεκλιμένοι κατά 20° μεταξύ των πειραμάτων XRD και GIXRD] ή λόγω του υψηλού επιπέδου του θορύβου στα πειράματα συμβατικής XRD. Συμπερασματικά, η ανάλυση με XRD δείχνει πως τα υμένια αποτελούνται από δύο φάσεις: νανοκρυσταλλικό TiN και άμορφο μεταλλικό Cu.

7.2.3 Οπτικός Χαρακτηρισμός

Για τον οπτικό χαρακτηρισμό των υμενίων χρησιμοποιήθηκε η Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία (Spectroscopic Ellipsometry – SE). Οι οπτικές παράμετροι βρέθηκαν με χρήση του μοντέλου Drude σε συνδυασμό με δύο ταλαντωτές Lorentz, για τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας και σθένους αντίστοιχα. Σύμφωνα με αυτό το συνδυασμένο μοντέλο, η διηλεκτρική συνάρτηση $\tilde{\epsilon}(\omega)$ του υλικού δίνεται από τη σχέση [38]:

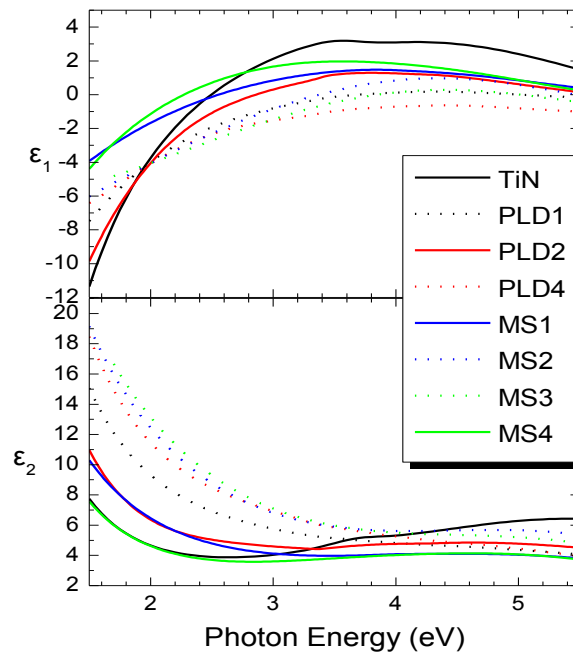
$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_{pu}^2}{\omega^2 + i\Gamma_D\omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j \cdot \omega_{oj}^2}{\omega_{oj}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (7.2)$$

όπου, $\hbar\omega$ είναι η ενέργεια των προσπίπτοντων φωτονίων, ϵ_{∞} είναι μια σταθερά υποβάθρου, μεγαλύτερη της μονάδος λόγω συνεισφορών υψηλότερων ενεργειών, που δε λαμβάνονται υπ' όψιν από τους όρους Lorentz, $\hbar\omega_{pu}$ είναι η μη-φαινόμενη ενέργεια πλάσματος (unscreened), f_j είναι η ισχύς του ταλαντωτή και γ_j είναι η διαπλάτυνση του $j^{\text{ου}}$ ταλαντωτή στην ενεργειακή θέση $\hbar\omega_{oj}$ και τέλος Γ_D είναι ο όρος Drude, λόγω σκέδασης των ηλεκτρονίων, άρα είναι το αντίθετο από το χρόνο χαλάρωσης των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας [39].

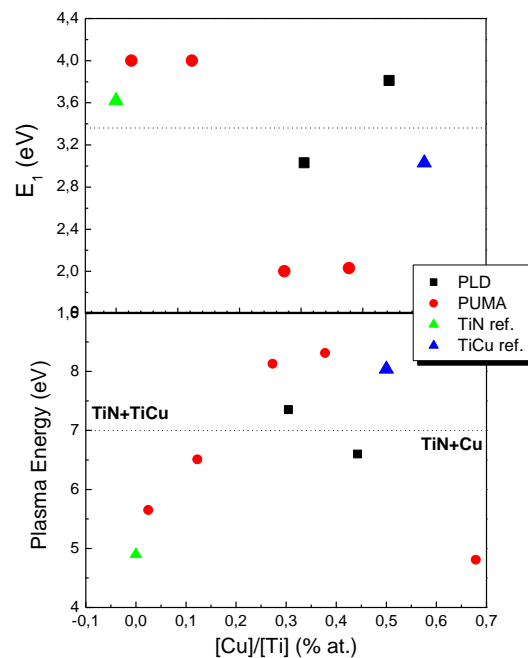
Στην περίπτωση των λεπτών υμενίων που αναπτύσσονται πάνω σε υπόστρωμα, η μετρούμενη ποσότητα από την SE είναι η ψευδο-διηλεκτρική συνάρτηση του δείγματος, η οποία λαμβάνει υπ' όψιν της τη συνεισφορά του υποστρώματος, το πάχος του υμενίου και τις οπτικές ιδιότητες του υμενίου [39]. Με εφαρμογή της Εξ. (7.2) στις πειραματικές, ψευδο-διηλεκτρικές συναρτήσεις από την SE, μπορούμε να πάρουμε την διηλεκτρική απόκριση του κάθε υμενίου, χωρίς τη συνεισφορά του υποστρώματος.

Το Σχ. 7.8 δείχνει το υπολογισμένο πραγματικό (ϵ_1) και φανταστικό (ϵ_2) μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης διαφόρων δειγμάτων. Επιπλέον, στο σχήμα παρουσιάζονται και οι διηλεκτρικές αποκρίσεις του στοιχειομετρικού TiN [39] κι ενός δείγματος TiCu, που αναπτύχθηκε με PLD (PLD8), το οποίο χρησιμοποιείται σαν δείγματα αναφοράς κι έχει πιστοποιηθεί να έχει [Ti]/[Cu]=1 με EDX και AES. Οι γραμμές μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο ομάδες, για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος. Το ιδιαίτερο οπτικό χαρακτηριστικό της πρώτης ομάδας (στικτές γραμμές) είναι ένας ταλαντωτής κάτω από το 1.5eV. Η δεύτερη ομάδα (γεμάτες γραμμές) έχει κοινά γνωρίσματα με την οπτική συμπεριφορά του TiN, με έναν ταλαντωτή περίπου στα 3.5eV. Το Σχ. 7.9 δείχνει την εξάρτηση της ενεργειακής θέσης E_1 του πρώτου ταλαντωτή και της ενέργειας πλάσματος ω_p , αντίστοιχα, συναρτήσει του λόγου [Cu]/[Ti] (% at.) στα υμένια, όπως έχει υπολογιστεί από την AES. Τα αποτελέσματα μπορούν αν χωριστούν σε δύο περιοχές. Τα δείγματα στην πρώτη περιοχή έχουν τιμές μεγαλύτερες από το TiN και γύρω από την περιοχή του TiCu, ενώ η δεύτερη περιοχή περιλαμβάνει δείγματα που παρουσιάζουν τιμές κοντά σ' αυτές του στοιχειομετρικού TiN. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα ακτινογραφήματα XRD, μπορούμε να κάνουμε μια πρώτη

εκτίμηση της δομής των υμενίων. Παρατηρούμε ένα όριο μεταξύ δύο πιθανών δομών: TiN+TiCu (1^η ομάδα) και TiN+Cu (2^η ομάδα).

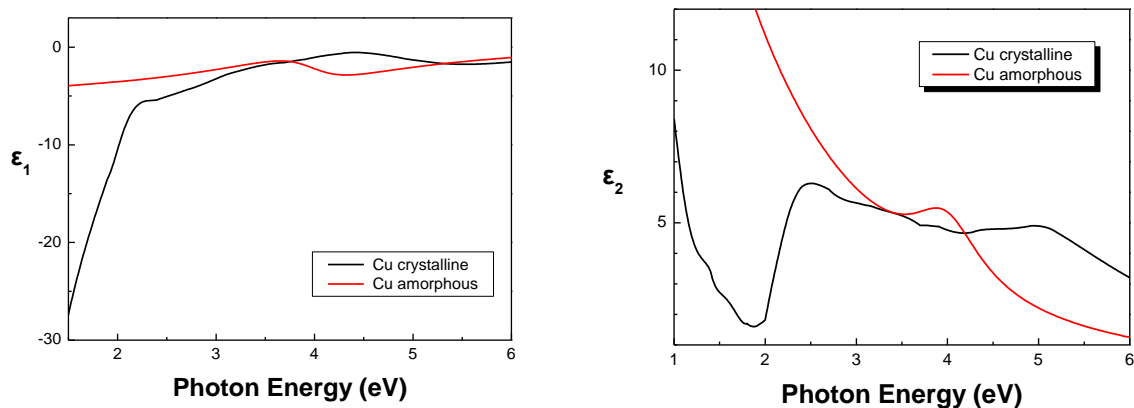


Σχήμα 7.8: Το πραγματικό και ϵ_1 και το φανταστικό ϵ_2 μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης των υμενίων TiCuN και δύο δειγμάτων αναφοράς, TiN και TiCu (PLD8).



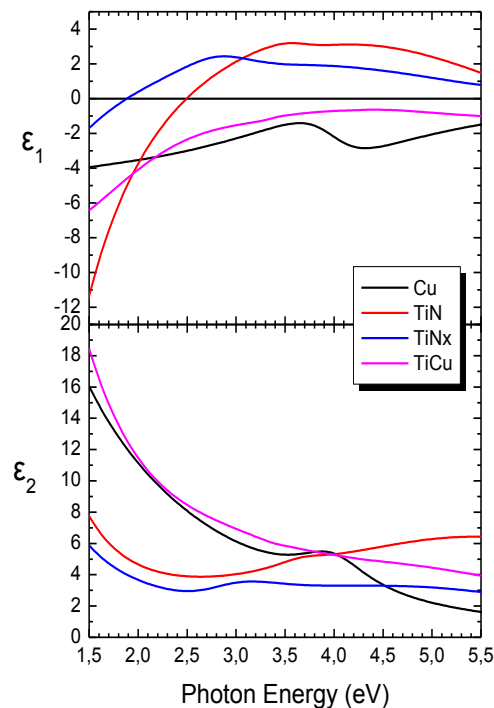
Σχήμα 7.9: Η εξάρτηση της ενεργειακής θέσης E_1 του πρώτου ταλαντωτή και της ενέργειας πλάσματος ω_p , αντίστοιχα, συναρτήσει του λόγου [Cu]/[Ti] (% at.) στα υμένια, όπως υπολογίστηκε με AES.

Η ποσοτική δομική ανάλυση, από τα δεδομένα της SE, διεξήχθη με τη χρήση της Θεωρίας Ενεργού Μέσου του Bruggemann (Bruggemann Effective Medium Theory - BEMT) [40] για διάφορους συνδυασμούς των TiN, TiN_x, Cu και TiCu. Οι συνθήκες, ώστε να είναι δυνατή μια τέτοια ανάλυση είναι, πρώτον, να υπάρχει τυχαία κατανομή των διαφορετικών φάσεων μέσα στο υμένιο. Επιπλέον, οι περιοχές κάθε φάσης πρέπει να είναι αρκετά μικρότερες σε μέγεθος από το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός, αλλά αρκετά μεγάλες για να διατηρήσουν τις οπτικές ιδιότητες του υλικού όγκου. Σαν αναφορά χρησιμοποιήθηκαν οι διηλεκτρικές συναρτήσεις του Cu, TiN, TiN_x (x>1) και TiCu. Η βιβλιογραφικές τιμές για τον κρυσταλλικό Cu [41] δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν γιατί τα υμένια εμπεριέχουν άμορφο/νανοκρυσταλλικό Cu. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε η διηλεκτρική συνάρτηση δείγματος Cu, που αναπτύχθηκε με PLD. Συγκρινόμενη με τη διηλεκτρική συνάρτηση του κρυσταλλικού Cu, φαίνεται να έχει μια πιο διαπλατυσμένη κορυφή σε σχέση με τις δυο καλά καθορισμένες κορυφές του κρυσταλλικού χαλκού (Σχ. 7.10). Αυτό είναι λογικό, αν αναλογιστούμε πως το δείγμα μας είναι άμορφο.



Σχήμα 7.10: Το πραγματικό ϵ_1 και το φανταστικό ϵ_2 μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης του κρυσταλλικού [41] και του άμορφου Cu.

Οι διηλεκτρικές συναρτήσεις των TiN και TiN_x είναι από τη βιβλιογραφία [42] καθώς και τα δύο έχουν κρυσταλλικό χαρακτήρα, μέσα στα υμένια. Η διηλεκτρική συνάρτηση αναφοράς του TiCu υπολογίστηκε από αρκετά παχύ δείγμα, που αναπτύχθηκε με PLD και το οποίο έχει πιστοποιηθεί, με EDX και AES, να εμφανίζει λόγο $[Ti]/[Cu] = 1$. Αυτές οι διηλεκτρικές συναρτήσεις εμφανίζονται στο Σχ. 7.11.



Σχήμα 7.11: Το πραγματικό ϵ_1 και το φανταστικό ϵ_2 μέρος των διηλεκτρικών συναρτήσεων των δειγμάτων αναφοράς, που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση BEMT.

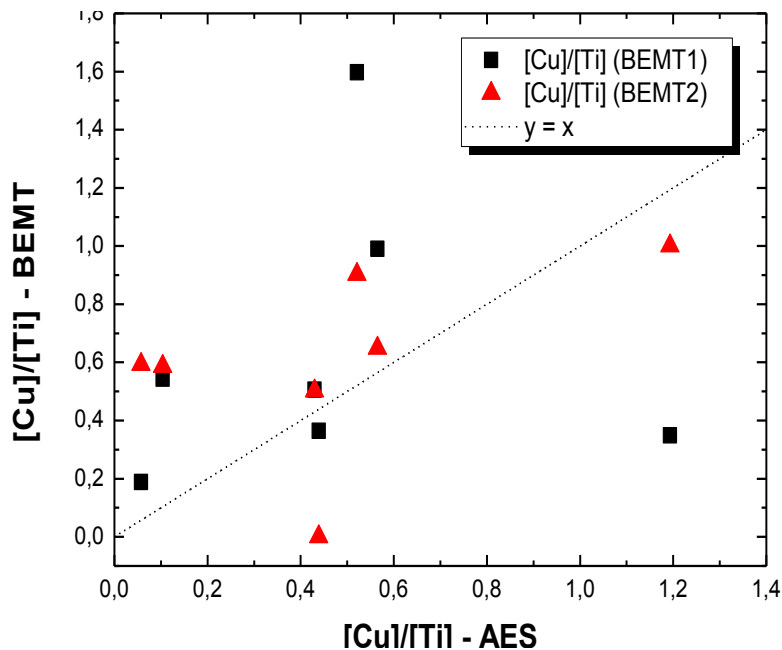
Ο Πίνακας 7-3 δείχνει τα αποτελέσματα από τις καλύτερες προσαρμογές, για δύο πιθανούς δομικούς συνδυασμούς. Η BEMT1 αντιπροσωπεύει την ανάλυση που έγινε χρησιμοποιώντας ως πιθανές τις φάσεις TiN, TiN_x και Cu, ενώ η BEMT2 αντιπροσωπεύει την ανάλυση για την πιθανή παρουσία των φάσεων TiN, TiN_x και TiCu. Μόνο για το δείγμα PLD1, στην BEMT1 η φάση TiN_x αντικαταστάθηκε από την TiCu, λόγω της πολύ χαμηλής ροής αζώτου κατά την ανάπτυξη. Ο Πίνακας 7-4 δείχνει το λόγο [Cu]/[Ti] στα υμένια, όπως αυτός υπολογίστηκε από την BEMT (% vol.) και την AES (% at.). Στο Σχ. 7.12 εμφανίζεται μια σύγκριση μεταξύ των τιμών του λόγου [Cu]/[Ti], όπως αυτές υπολογίστηκαν από την BEMT και την AES. Τα καλύτερα αποτελέσματα τα παίρνουμε όταν η BEMT που χρησιμοποιείται ακολουθεί τη δομή που αρχικά είχε προταθεί και βρίσκεται σε συμφωνία με το ακτινογράφημα XRD (Σχ. 7.5). Η χρήση λανθασμένου δομικού συνδυασμού, οδηγεί σε μεγάλη απόκλιση από τη γραμμή $y=x$. Η μικρή διαφορά, που παρατηρείται μεταξύ των δυο διαφορετικών τεχνικών χαρακτηρισμού, οφείλεται στην περιοχή που λαμβάνει υπ' όψιν της η κάθε μέθοδος. Στην AES έχουμε πληροφορία από την επιφάνεια των δειγμάτων, ενώ στην SE λαμβάνεται υπ' όψιν όλος ο όγκος των υμενίων. Επομένως, είναι αποδεκτή μια τέτοια απόκλιση μεταξύ των δύο τεχνικών.

Πίνακας 7-3: Αποτελέσματα από την ανάλυση με BEMT, για δύο διαφορετικούς συνδυασμούς δομής.

Δείγμα	BEMT1				BEMT2			
	TiN	TiN _x	Cu	x ²	TiN	TiN _x	TiCu	x ²
PLD1	43,869	(TiCu) 20,89	35,243	0,0617	41,43	0	58,57	0,673
PLD2	67,21	6,06	26,74	0,0326	87,92	13,09	0	0,637
PLD3	50,23	0	49,77	0,703	35,17	0	64,83	1,652
MS1	52,54	13,85	33,61	0,768	32,63	17,19	50,18	0,427
MS2	38,5	0	61,5	3,5604	9,8	0	90,2	1,629
MS3	74,13	0	25,87	3,47	0	0	100	9,6576
MS4	64,32	19,82	15,86	0,569	28,93	11,82	59,24	0,203

Πίνακας 7-4: Ο λόγος [Cu]/[Ti] στα υμένα TiCuN, όπως υπολογίστηκε από BEMT και AES.

Δείγμα	[Cu]/[Ti] BEMT1	[Cu]/[Ti] BEMT2	[Cu]/[Ti] AES
PLD1	0,54	0,59	0,11
PLD2	0,37	0	0,44
PLD3	0,99	0,65	0,57
MS1	0,51	0,50	0,43
MS2	1,60	0,90	0,52
MS3	0,35	1	1,19
MS4	0,18	0,59	0,06



Σχήμα 7.12: Σύγκριση του λόγου [Cu]/[Ti], όπως αυτός υπολογίστηκε με BEMT (%vol.) και AES (%at.).

7.3 Συμπεράσματα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένα από τα σημαντικότερα θέματα που απασχολούν την έρευνα σήμερα είναι η αναζήτηση ολοένα και πιο σκληρών υλικών. Τα νιτρίδια των μεταβατικών μετάλλων αποτελούν μια λύση προς αυτή την κατεύθυνση. Δυστυχώς όμως, εκτός από τις πολύ καλές ιδιότητες που παρουσιάζουν, εμφανίζουν προβλήματα αντοχής και ψαθυρότητας. Ως μια λύση του προβλήματος έχει προταθεί η δημιουργία σύνθετων υλικών. Κατηγορία αυτής αποτελεί ο συνδυασμός μιας σκληρής φάσης (πχ. νιτριδίου) με μια μαλακή (πχ. μεταλλική), η οποία μέσω πλαστικής παραμόρφωσης να μπορεί να απορροφά τις τάσεις που αναπτύσσει η σκληρή φάση. Πιο συγκεκριμένα, ένα από τα προτεινόμενα συστήματα είναι αυτό του TiCuN. Σ' αυτό μελετάται ο συνδυασμός της σκληρής φάσης του TiN με τη μαλακή μεταλλική φάση του Cu. Έχουν γίνει κάποιες μελέτες πάνω σ' αυτό το σύστημα, με ενσωμάτωση μικρού ποσοστού Cu.

Σ' αυτή τη μελέτη εξετάσαμε την περίπτωση του συστήματος TiCuN, όπου ο Cu βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Σκοπός ήταν η διερεύνηση της επίδρασης του Cu σε μεγάλες συγκεντρώσεις, καθώς επίσης και ο έλεγχος σχηματισμού διμεταλλικών ενώσεων TiCu. Επιπλέον, διερευνήθηκε η χρήση της τεχνικής PLD για την κατασκευή τέτοιων νανοσύνθετων υμενίων, με επιπλέον εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, καθώς στην πλειοψηφία των μελετών γίνεται χρήση της τεχνικής MS. Τέλος, έγινε προσπάθεια συσχέτισης των οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων με τα δομικά τους χαρακτηριστικά.

Τα υμένια TiCuN εναποτέθηκαν με δύο τεχνικές, PLD και MS, ενώ ο χαρακτηρισμός τους έγινε με τρεις διαφορετικές τεχνικές, AES, XRD και SE. Η AES και η XRD δίνουν πληροφορίες για τη χημική σύσταση και τη δομή των υμενίων, αντίστοιχα. Δυστυχώς, για τέτοια νονοδομημένα ή άμορφα υμένια, οι κλασσικές τεχνικές δομικού χαρακτηρισμού δίνουν ασθενή ακτινογραφήματα. Η SE χρησιμοποιήθηκε για το συσχέτισμό των οπτικών ιδιοτήτων με τη δομή των υμενίων. Δείγματα με ταυτοποιημένα συστατικά, από XRD/AES, χρησιμοποιήθηκαν σαν δείγματα αναφοράς για την οπτική ανάλυση των υπολοίπων δειγμάτων.

Από την ανάλυση με SE (σε σύγκριση με τα αποτελέσματα από XRD/AES) καταλήξαμε σε δύο διαφορετικές δομές στα υμένια. Η πρώτη δομή εμφανίζει έναν ταλαντωτή Lorentz κάτω από τα 3eV και ενέργεια πλάσματος πάνω από 7eV, ενώ η δεύτερη έχει τιμές κοντά σ' αυτές του στοιχειομετρικού TiN. Η πρώτη περίπτωση ανταποκρίνεται στο σχηματισμό διμεταλλικής ένωσης TiCu. Η BEMT χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτική δομική ανάλυση των υμενίων. Επιλέχθηκαν δύο διαφορετικές δομές: η BEMT1 (TiN, TiN_x και Cu) και η BEMT2 (TiN, TiN_x και TiCu). Η δομή που ανταποκρίνεται καλύτερα, βρέθηκε να είναι αυτή που συμφωνεί με τις XRD και AES.

Τέλος, κατέστη δυνατή η συσχέτιση των οπτικών ιδιοτήτων με τη δομή των υμενίων TiCuN.

Αναφορές Κεφ. 7

- [1] A.S. Edelstein, R.C. Cammarata (Eds.), *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1998.
- [2] C. Lu, Y. Mai, Y. Shen, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 937.
- [3] R.W. Cahn, *Nature* 380 (1996) 104.
- [4] P. Holubar, M. Jilek, M. Sima, *Surf. Coat. Technol.*, 145 (2000) 133.
- [5] M. Misina, J. Musil, S. Kadlec, *Surf. Coat. Technol.*, 110 (1998) 168.
- [6] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Compd.*, 291 (1999) 295.
- [7] A. Niederhofer, P. Nesladek, H.-D. Mannling, K. Moto, S. Veprek, M. Jilek, *Surf. Coat. Technol.*, 120–121 (1999) 173.
- [8] P. Zeman, R. Cerstvy, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil, *Mater. Sci. Eng. A* 289 (2000) 189.
- [9] J. Musil, *Surf. Coat. Technol.*, 125 (2000) 322.
- [10] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, 133–134 (2000) 131.
- [11] S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, et al., *Surf. Coat. Technol.*, 133–134 (2000) 152.
- [12] A.A. Voevodin, J.S. Zabinski, *Thin Solid Films*, 370 (2000) 223.
- [13] J. Musil, P. Karvankova, J. Kasl, *Surf. Coat. Technol.*, 139 (2001) 101.
- [14] C. Mitterer et al., *Surf. Coat. Technol.*, 120–121 (1999) 405.
- [15] A.A. Voevodin, J.P. O'Neill, J.S. Zabinski, *Surf. Coat. Technol.*, 116–119 (1999) 36.
- [16] P.B. Barna M. Adamik, *Surf. Coat. Technol.*, 125 (2000) 147.
- [17] A.R. Akbari, J. P. Riviere, C. Temple, E. Le Bourhis, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 6298.
- [18] K.P. Andreasen, T. Jensen, J.H. Petersen, J. Chevallier, J. Bottiger, N. Schell, *Surf. Coat. Technol.* 182 (2004) 268.
- [19] J. Musil, I. Leipner, M. Kolega, *Surf. Coat. Technol.* 115 (1999) 32.
- [20] J. Musil, P. Zeman, H. Hruby and P.H. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.* 120–121 (1999) 179.
- [21] Y.Y. Tse, D. Babonneau, A. Michel and G. Abadias, *Surf. Coat. Technol.* 180–181 (2004) 470.
- [22] C. Mathioudakis, P. C. Kelires, Y. Panagiotatos, P. Patsalas, C. Charitidis and S. Logothetidis, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 205203.
- [23] J.L. He, Y. Setsuhara, I. Shimizu and S. Miyake, *Surf. Coat. Technol.* 137 (2001) 38.

- [24] J. Musil and R. Daniel, *Surf. Coat. Technol.* 166 (2003) 243.
- [25] S. Veprek, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999) 2401.
- [26] M. Benkahoul, C.S. Sandu, N. Tabet, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi and F. Levy, *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 435.
- [27] Hyun S. Myung, Hyuk M. Lee, Leonid R. Shaginyan and Jeon G. Han, *Surf. Coat. Technol.* 163-164 (2003) 591.
- [28] Masafumi Kikuchi, Yukyo Takada, Seigo Kiyosue, Masanobu Yoda, Margaret Woldu, Zhuo Cai, Osamu Okuno and Toru Okabe, *Dental Materials* 19 (2003) 174.
- [29] R. Pantel, D. Levy, D. Nicolas, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6 (1988) 2953.
- [30] J. Colino, J. L. Sacedon, L. Del Olmo, and J. L. Vincent, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) 4021.
- [31] G. Chiarello, A. Amoddeo, R.G. Agostino, L.S. Caputi, E. Colavita, *Phys. Rev.* B48 (1993) 7779.
- [32] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, and R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronic Industries, Inc, Minnesota 1978).
- [33] F. Pinakidou, M. Katsikini, P. Patsalas, G. Abadias, E.C. Paloura, *J. Nano Res.* 6 (2009) 43.
- [34] F. Pinakidou, E.C. Paloura, G.M. Matenoglou, P. Patsalas, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 1933.
- [35] P. Patsalas and S. Logothetidis, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4725.
- [36] JCPDS, Powder Diffraction Files: 38-1420 (TiN), 04-0836 (Cu), 65-2807 (TiCu).
- [37] P. Patsalas, C. Charitidis and S. Logothetidis, *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 335.
- [38] F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (Academic, New York, 1972).
- [39] P. Pats and S. Logo, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 8.
- [40] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys. Leipzig* 24, 636 (1935). / D. E. Aspnes, *Thin Solid Films* 89, 249 (1982).
- [41] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, INC., 1985).
- [42] P. Patsalas and S. Logothetidis, *Surf. Coat. Technol.*, 180-181, (2004), 421-424.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Συμπεράσματα & θέματα μελλοντικής μελέτης

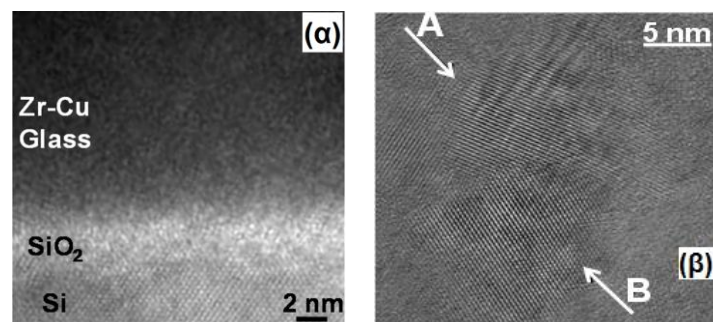
8 Συμπεράσματα & θέματα μελλοντικής μελέτης

Στην παρούσα Διδακτορικής Διατριβής (ΔΔ) μελετήθηκαν οι δομικές και ηλεκτρονικές – οπτικές ιδιότητες των τριαδικών νιτριδίων και κραμάτων σε μορφή λεπτών υμενίων. Η μελέτη επικεντρώθηκε σε τέσσερις τομείς:

- τα μεταλλικά γυαλιά και νανοδομημένα κράμματα,
- τα δυαδικά νιτρίδια μεταβατικών μετάλλων,
- τα τριαδικά νιτρίδια μεταβατικών μετάλλων και
- τα νανοςύνθετα υμένα κεραμικού μεταβατικού μετάλλου - ευγενούς μετάλλου.

Σε κάθε περίπτωση, στόχο αποτέλεσε η κατανόηση της επίδρασης τόσο των συνθηκών εναπόθεσης όσο και της στοιχειομετρίας των συστατικών στοιχείων στη μικροδομή των τελικών υμενίων, έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η διαμόρφωση των ιδιοτήτων των υμενίων ανάλογα με την περίπτωση.

Ειδικότερα, όσον αφορά τις διμεταλλικές υάλους, μελετήθηκαν οι μηχανισμοί που ευθύνονται για το σχηματισμό άμορφων και/ή νανοκρυσταλλικών διμεταλλικών υμενίων. Αναπτύχθηκαν υμένα με δύο τεχνικές εναπόθεσης: PLD και MS. Από την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων, αλλά κι από τις προσομοιώσεις με MD συμπεραίνουμε πως η ταυτόχρονη εναπόθεση ατόμων Cu και Zr καταλήγει σε τελείως άμορφο στρώμα, που χαρακτηρίζεται από την παρουσία ICO συσσωματωμάτων, τα οποία εμποδίζουν την πυρηνοποίηση, ενώ όταν τα δύο στοιχεία εναποτίθενται εναλλάξ, το τελικό υμένιο εμφανίζει ξεκάθαρα χαρακτηριστικά των α -Zr και t -Zr₂Cu (Σχ. 8.1). Τα παρόντα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν εναλλακτική οδός για την ανάπτυξη σύνθετων διμεταλλικών υμενίων με προσαρμοσμένες ιδιότητες.



Σχήμα 8.1: Εικόνες HRTEM από υμένα Zr-Cu τα οποία αναπτύχθηκαν α) με ταυτόχρονη εναπόθεση και β) με εναλλασσόμενη εναπόθεση.

Όσον αφορά την περίπτωση των δυαδικών νιτριδίων των μεταβατικών μετάλλων, επιτύχαμε την κατασκευή στοιχειομετρικών λεπτών υμενίων δυαδικών νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων (TMN) με αντιδρώσα PLD. Η επιφανειακή στοιχειομετρία των υμενίων μελετήθηκε με AES και ο λόγος $[N]/[TM]$ βρέθηκε να είναι ~ 1 ($\pm 2\%$). Η δομή των υμενίων μελετήθηκε με XRD και βρέθηκε πως όλα εμφανίζουν την χαρακτηριστική κυβική δομή του NaCl. Η σταθερά κυψελίδας για όλα τα δείγματα βρέθηκε μεγαλύτερη της αναμενόμενης. Αυτό δικαιολογείται από την παρουσία επεκτατικών τάσεων στο υμένιο, οι οποίες παραμορφώνουν τη δομή. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε από δείγματα TaN, που υπέστησαν ανόπτηση και εμφάνισαν σταθερά κυψελίδας σε πολύ καλή συμφωνία με την αναμενόμενη. Από μετρήσεις XRR υπολογίστηκε η πυκνότητα και η επιφανειακή τραχύτητα των υμενίων. Γενικά η πυκνότητα ήταν χαμηλότερη απ' την αντίστοιχη για τα υλικά όγκου. Κάτι που δικαιολογείται από τις συνθήκες εναπόθεσης (εναπόθεση σε RT), οι οποίες ευνοούν τη δημιουργία μικροκενών στα υμένια, τα οποία ελαττώνουν την τιμή της πυκνότητας.

Οι οπτικές ιδιότητες μελετήθηκαν με ORS και EELS. Απ' αυτές βρέθηκε πως νιτρίδια των μετάλλων της ίδιας ομάδας (π.χ. TiN, ZrN και HfN, των οποίων τα μέταλλα έχουν την ίδια d^2s^2 διαμόρφωση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας) εμφανίζουν παρόμοιες τιμές της E_p^2 , ενώ η E_p^2 αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων σθένους, σε νιτρίδια μετάλλων της ίδια περιόδου.

Από την ειδικότερη μελέτη των υμενίων δ -TaN που αναπτύχθηκαν με αντιδρώσα PLD, βρέθηκε πως τα υμένια ήταν στοιχειομετρικά ($[N]/[Ta]=0.98 \pm 0.02$ με πολύ καλή επαναληψιμότητα) και παρουσίαζαν τάσεις και στις τρεις διευθύνσεις. Η πλεγματική σταθερά, που προσδιορίστηκε με συμβατική XRD, ήταν εκτεταμένη λόγω των τάσεων. Η απαλλαγμένη από τάσεις πλεγματική σταθερά προσδιορίστηκε με τη μέθοδο του $\sin^2\psi$ και βρέθηκε 0.433 ± 0.001 nm, που βρίσκεται σε συμφωνία με τους υπολογισμούς πρώτων αρχών (*ab-initio*) εντός της προσέγγισης της πυκνότητας της τοπικής περιστροφής.

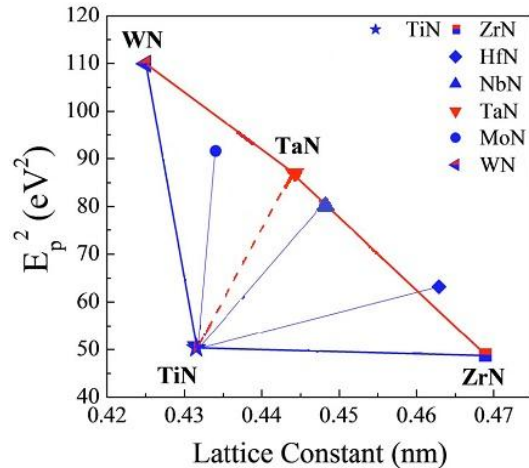
Οι οπτικές ιδιότητες μελετήθηκαν πειραματικά με SE και θεωρητικά, χρησιμοποιώντας υπολογισμούς της δομής των ζωνών. Το δ -TaN είναι καλός αγωγός με οπτικές ιδιότητες που μοιάζουν μ' αυτές του TiN. Η ενέργεια πλάσματος προσδιορίστηκε στα 9.45 eV, η οποία είναι μεγαλύτερη απ' αυτή του TiN, λόγω του επιπλέον d -ηλεκτρονίου αγωγιμότητας του Ta(d^3s^2) σε σχέση με το Ti(d^2s^2). Η ηλεκτρονική αγωγιμότητα στο δ -TaN οφείλεται κυρίως στη Ta5d_{t_{2g}} ζώνη. Οι δύο ταλαντωτές Lorentz, που βρίσκονται γύρω στα 1.9 eV και 7.3 eV στα φάσματα SE ταχτοποιήθηκαν σαν την $t_{2g} \rightarrow e_g$ μετάβαση, λόγω του διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου της Ta5d ζώνης και της N-p \rightarrow Ta-d διαταινιακής μετάβασης, αντίστοιχα. Τα πειραματικά φάσματα SE διορθώθηκαν με τη βοήθεια της MG-EMT, έτσι ώστε να βρεθεί η διηλεκτρική συνάρτηση του πλήρως πυκνού δ -TaN. Τα διορθωμένα φάσματα SE είναι σε καλή συμφωνία με τα υπολογισμένα φάσματα. Η κυρίαρχη διαφορά, μεταξύ

των πειραματικών και το υπολογισμένων φασμάτων, ήταν τα φαινόμενα λόγω μεγέθους των κόκκων, τα οποία μελετήθηκαν λαμβάνοντας υπ' όψη την αλλαγή στον όρο διαπλάτυσης Drude, των πειραματικών φασμάτων. Ακολουθώντας αυτή την ανάλυση, ταυτοποιήθηκε πως τα σκεδαζόμενα, στα όρια των κόκκων, ηλεκτρόνια είναι ο κύριος μηχανισμός απόσβεσης του όρου του Drude.

Η πιο γενικευμένη εικόνα της E_p^2 συναρτήσει της πλεγματικής σταθεράς, για όλα τα διαδικά νιτρίδια, είναι πιο περίπλοκη. Για το λόγο αυτό, το γράφημα ο χώρος φάσεων της E_p^2 με την πλεγματική σταθερά των νιτρίδιων, έχει σχεδόν τριγωνικό σχήμα, με τα TiN, ZrN και WN να βρίσκονται στις κορυφές (Σχ. 8.2). Αυτό έχει πολύ μεγάλες συνέπειες για τις εφαρμογές στην ηλεκτρονική.

Περνώντας στα λεπτά υμένα των τριαδικών νιτρίδιων των μεταβατικών μετάλλων, αποδείξαμε (πειραματικά και θεωρητικά) ότι τα τριαδικά νιτρίδια των τύπων: $Ti_xMe_{1-x}N$ και $Ta_xMe_{1-x}N$ (Me= Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W) σχηματίζουν στερεά διαλύματα σε όλο το εύρος του x ($0 < x < 1$) που είναι σταθερά σε δομή NaCl, ανεξάρτητα από τη διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους των συστατικών μετάλλων. Εμφανίζεται επίσης η γενική ισχύς του νόμου του Vegard, αν και τάσεις που αναπτύσσονται κατά την εναπόθεση μπορούν να επηρεάσουν την πλεγματική σταθερά. Παρόλη την όμοια κρυσταλλική δομή όλων αυτών των τριαδικών μιγμάτων, η διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους επηρεάζει το δεσμό με το άζωτο. Η πυκνότητα φορτίου του $Ti_{50}Zr_{50}N$ παρουσιάζει παρόμοια μεταλλικά χαρακτηριστικά με τα TiN και ZrN, ενώ η πυκνότητα φορτίου που αντιστοιχεί στο $Ti_{0.5}Ta_{0.5}N$ χαρακτηρίζεται από σημαντικό κατευθυντικό δεσμό μεταξύ των ατόμων του Ti και του Ta, υποδεικνύοντας δεσμό παρόμοιο του ομοιοπολικού και σκληρότερο υλικό.

Σταθερά, αγωγή, στοιχειομετρικά, τριαδικά νιτρίδια μεταβατικών μετάλλων, με δομή NaCl και μεταβλητή πλεγματική σταθερά με εύρος 0.42-0.47 nm, μπορούν να αναπτυχθούν με βάση τα συστήματα $Ti_xMe_{1-x}N$ και $Ta_xMe_{1-x}N$ ($0 < x < 1$). Η πλεγματική σταθερά, που είναι απαλλαγμένη από τάσεις, ακολουθεί το νόμο του Vegard. Ειδικά για το $Ti_xTa_{1-x}N$ οι υπολογισμοί με LAPW-DFT ταυτοποίησαν έναν μικτό ιοντικό-ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ των ατόμων του μετάλλου και του N, ο οποίος σταθεροποιεί τη δομή NaCl. Οι υπολογισμοί πρώτων αρχών (*ab-initio*) αποκάλυψαν πως η παρουσία του N σταθεροποιεί τη δομή NaCl μεταξύ δύο μη διαλυτών μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα, ο δεσμός στα $Ti_xTa_{1-x}N$ χαρακτηρίζεται από την προτίμηση του N να



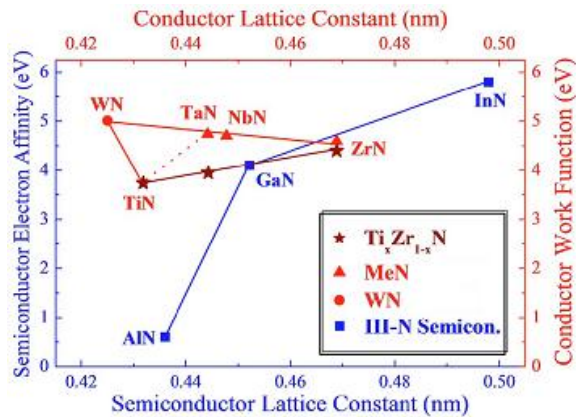
Σχήμα 8.2: Οι τιμές της E_p^2 για τα διάφορα νιτρίδια συναρτήσει της πλεγματικής τους σταθεράς.

δεσμεύεται και να αποκτά φορτίο κυρίως από τα άτομα του Ta, καταλήγοντας σε πιο ισχυρά ομοιοπολικά και ιοντικά χαρακτηριστικά, για τα συστήματα που είναι πλούσια σε Ta, ενώ παράλληλα διατηρείται ο μεταλλικός χαρακτήρας.

Όλα τα υμένια $Ti_xMe_{1-x}N$ και $Ta_xMe_{1-x}N$ είναι καλοί αγωγοί με μεταβαλλόμενη πυκνότητα ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Η ενέργεια πλάσματος των υμενίων κυμαίνεται μεταξύ 7.8 και 9.45 eV. Η ηλεκτρονική αγωγιμότητα στα υμένια οφείλεται κυρίως στις καταστάσεις $d(t_{2g})$ του μετάλλου (Ti ή Ta/Me). Επιπλέον ζώνες οπτικής απορρόφησης εμφανίζονται λόγω των διατινιακών μεταβάσεων $N-p \rightarrow Me-d$ και της μετάβασης $t_{2g} \rightarrow e_g$ λόγω του διαχωρισμού του κρυσταλλικού πεδίου των d ζωνών του μετάλλου.

Ειδικά για τα δείγματα που είναι πλούσια σε Ta. Η φασματική θέση των διατινιακών μεταβάσεων εμφανίζει μια μετατόπιση με αυξανόμενο το ποσοστό του Ta-content, λόγω της μεταβαλλόμενης φασματικής θέσης των p καταστάσεων του N σε σχέση με το επίπεδο Fermi για διάφορα x . Οι τιμές της αντίστασης $Ti_xTa_{1-x}N$ είναι άμεσα συγκρίσιμες μ' αυτές των πολυκρυσταλλικών υμενίων TiN και TaN και κυμαίνονται μεταξύ 200 και 360 $\mu\Omega\cdot cm$, καθιστώντας έτσι αυτά τα υλικά πολλά υποψήφια για την αντικατάσταση των TiN και TaN σε ηλεκτρονικές εφαρμογές, όπου απαιτείται καλύτερη πλεγματική συνάφεια. Τέλος, επιτεύχθηκε σημαντική μείωση της αντίστασης, μέχρι τα 145 $\mu\Omega\cdot cm$, με απαλοιφή των ατελειών με ανόπτηση. Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα της LAPW αναμένουμε πως περαιτέρω μείωση της αντίστασης μπορεί να επιτευχθεί σε $Ti_xTa_{1-x}N$ καλύτερης κρυσταλλικής ποιότητας.

Τέλος, τα τριαδικά TMN εμφανίζουν μεγάλο εύρος πλεγματικών σταθερών, ενέργεια πλάσματος (δηλ. πυκνότητα ηλεκτρονίων αγωγιμότητας) και WF καθιστώντας τα κατάλληλα για διάφορες ηλεκτρονικές εφαρμογές. Αναλογιζόμενοι τη διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σθένους και τις πλεγματικές σταθερές των συστατικών δυαδικών νιτριδίων, είναι δυνατό να αναπτύξουμε αγωγούς νιτριδίων παρόμοιας πλεγματικής σταθεράς και μεταβλητής πυκνότητας ηλεκτρονίων αγωγιμότητας και το αντίθετο (βλ. Σχ. 8.3). Η συσχέτιση της πλεγματικής σταθεράς και του WF , ειδικότερα για το $Ti_xZr_{1-x}N$, είναι τέτοια ώστε να το καθιστά κατάλληλο υλικό για ανάπτυξη μεταλλικών επαφών σε $In_yGa_{1-y}N$.

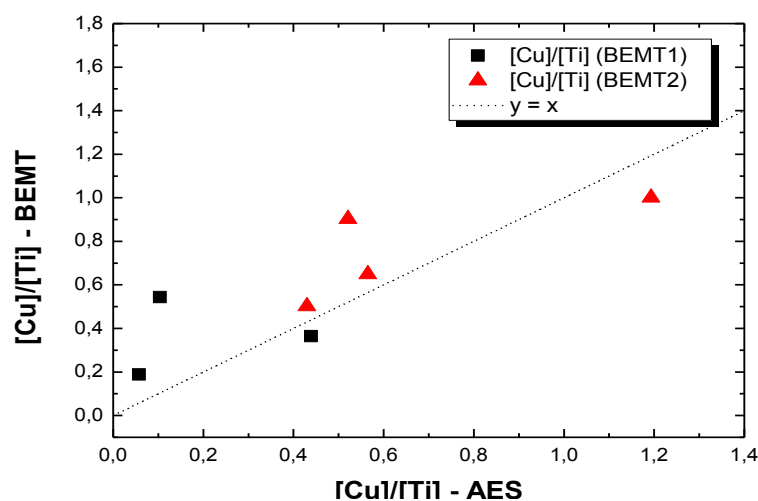


Σχήμα 8.3: Συγκριτικός χώρος φάσεων, όπου εμφανίζεται η ηλεκτρική συνάφεια των ευρύτερα χρησιμοποιούμενων σύνθετων ημιαγωγών και το έργο εξόδου των τριαδικών νιτριδίων σε σχέση με την πλεγματική σταθερά τους.

Τέλος, για τη μελέτη των νανοσύνθετων υμενίων κεραμικού-μετάλλου, εξετάσαμε την περίπτωση του συστήματος TiCuN, όπου ο Cu βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Σκοπός ήταν η διερεύνηση της επίδρασης του Cu σε μεγάλες συγκεντρώσεις, καθώς επίσης και ο έλεγχος σχηματισμού διμεταλλικών ενώσεων TiCu. Επιπλέον, διερευνήθηκε η χρήση της τεχνικής PLD για την κατασκευή τέτοιων νανοσύνθετων υμενίων, με επιπλέον εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, καθώς στην πλειοψηφία των μελετών γίνεται χρήση της τεχνικής MS. Τέλος, έγινε προσπάθεια συσχέτισης των οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων με τα δομικά τους χαρακτηριστικά.

Τα υμένια TiCuN εναποτέθηκαν με δύο τεχνικές, PLD και MS, ενώ ο χαρακτηρισμός τους έγινε με τρεις διαφορετικές τεχνικές, AES, XRD και SE. Η AES και η XRD δίνουν πληροφορίες για τη χημική σύσταση και τη δομή των υμενίων, αντίστοιχα. Δυστυχώς, για τέτοια νονοδομημένα ή άμορφα υμένια, οι κλασικές τεχνικές δομικού χαρακτηρισμού δίνουν ασθενή ακτινογραφήματα. Η SE χρησιμοποιήθηκε για το συσχέτισμό των οπτικών ιδιοτήτων με τη δομή των υμενίων. Δείγματα με ταυτοποιημένα συστατικά, από XRD/AES, χρησιμοποιήθηκαν σαν δείγματα αναφοράς για την οπτική ανάλυση των υπολοίπων δειγμάτων.

Από την ανάλυση με SE (σε σύγκριση με τα αποτελέσματα από XRD/AES) καταλήξαμε σε δύο διαφορετικές δομές στα υμένια. Η πρώτη δομή εμφανίζει έναν ταλαντωτή Lorentz κάτω από τα 3eV και ενέργεια πλάσματος πάνω από 7eV, ενώ η δεύτερη έχει τιμές κοντά σ' αυτές του στοιχειομετρικού TiN. Η πρώτη περίπτωση ανταποκρίνεται στο σχηματισμό διμεταλλικής ένωσης TiCu. Η BEMT χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτική δομική ανάλυση των υμενίων. Επιλέχθηκαν δύο διαφορετικές δομές: η BEMT1 (TiN, TiN_x και Cu) και η BEMT2 (TiN, TiN_x και TiCu). Η δομή που ανταποκρίνεται καλύτερα, βρέθηκε να είναι αυτή που συμφωνεί με τις XRD και AES (βλ. Σχ. 8.4). Επιπλέον, κατέστη δυνατή η συσχέτιση των οπτικών ιδιοτήτων με τη δομή των υμενίων TiCuN.



Σχήμα 8.4: Σύγκριση του λόγου [Cu]/[Ti], όπως αυτός υπολογίστηκε με BEMT (%vol.) και AES (%at.).

Βέβαια, στην παρούσα ΔΔ, δε θα ήταν δυνατόν να καλυφθούν όλοι οι τομείς των τριαδικών νιτριδίων και των νανοδομημένων κραμάτων. Έτσι, κρίνεται σκόπιμο να προτείνουμε κάποια θέματα που χρήζουν μελέτης, για την καλύτερη κατανόηση των συστημάτων υλικών που μελετήσαμε. Αρχικά, ένας τομέας που είναι θεμελιώδους σημασίας, για τις εφαρμογές αυτών των συστημάτων, είναι οι **μηχανικές ιδιότητες**. Σαν επόμενο, άμεσο βήμα, προτείνεται η μελέτη των ιδιοτήτων αυτών με Nanoindentation, έτσι ώστε να γίνει μέτρηση της σκληρότητάς τους. Σ' αυτή την κατηγορία ανήκουν και μια σειρά από **τριβολογικές μελέτες**, οι οποίες είναι απαραίτητες για τον έλεγχο της αντοχής των υμενίων.

Μια άλλη σειρά πειραμάτων που προτείνουμε να γίνουν, είναι η μελέτη της ευστάθειας και της αντοχής των υμενίων σε εχθρικά περιβάλλοντα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρατήρησή τους και η **διερεύνηση του διαχωρισμού φάσεων** ή ο πιθανός σχηματισμός νέων φάσεων, όταν τα υμένια αυτά εκτεθούν σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, πρέπει να μελετηθεί **η αντοχή τους στην οξείδωση και την διάβρωση**.

Τέλος, ειδικότερα για την περίπτωση των τριαδικών νιτριδίων, προτείνεται η διερεύνηση της χρήσης του $Ti_xZr_{1-x}N$ ως ωμική επαφή σε $In_yGa_{1-y}N$. Η δυνατότητα μεταβολής της πλεγματικής σταθεράς του πρώτου, μπορεί να το καταστήσει ιδανική επαφή για το δεύτερο, με απώτερο σκοπό τη δημιουργία κεραμικών LED (full ceramic LEDs). Δηλαδή, LED για εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή ισχύς και ρεύμα (high power/current) κι επομένως αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες.

