



Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Σχολή Επιστημών και Τεχνολογιών
Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών



Ανάπτυξη, Δομή και Οπτικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Υμενίων Διηλεκτρικής Μήτρας

Ζούμπος Γ. Χαρίσης

Μηχανικός Επιστήμης των Υλικών

Διδακτορική Διατριβή

Ιωάννινα
Μάιος 2012

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος (Ν. 5343/32, αρθ. 202, παρ. 2).

Ημερομηνία αίτησης του κ. Ζούμπου Χαρίση: 118/24.11.06

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 137/11.12.07

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Πατσαλάς Παναγιώτης Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης
Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη

Λοιδωρίκης Ελευθέριος Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Αναγνωστόπουλος Δημήτριος Δρ. ΕΕΔΙΠ Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 137/11.12.07

«Ανάπτυξη, Δομή και Οπτικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Υμενίων Διηλεκτρικής Μήτρας»

Ημερομηνία Ανασυγκρότησης Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής 163/06.03.09

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Πατσαλάς Παναγιώτης Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης
Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Μέλη

Λοιδωρίκης Ελευθέριος Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
Κομνηνού Φιλομήλα Καθηγήτρια Τμήματος Φυσικής Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου
Θεσσαλονίκης.

Διορισμός Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής : 218/14.12.11

Πατσαλάς Παναγιώτης	Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Λοιδωρίκης Ελευθέριος	Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Κομνηνού Φιλομήλα	Καθηγήτρια Τμήματος Φυσικής Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

Κοσμίδης Κωνσταντίνος

Καθηγητής Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ευαγγελάκης Γεώργιος

Καθηγητής Τμήματος Φυσικής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Παναγιωτόπουλος Ιωάννης

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών

Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Λέκκα Χριστίνα

Επίκουρος Καθηγήτρια Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης

Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 23-03-2012

**ΠΡΟΕΔΡΟΣ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

Απόστολος Αυγερόπουλος

Αναπληρωτής Καθηγητής

Η Γραμματέας της Σχολής



Τουτουνζόγλου Ξανθή

Περίληψη

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν ως προς την δομή και τις οπτικές ιδιότητες τους υμένια αποτελούμενα από δυο διαφορετικές διηλεκτρικές μήτρες: (1) άμορφο άνθρακα τύπου διαμαντιού (Diamond Like Carbon) και (2) νιτρίδιο του Αλουμινίου (AlN). Ο Ag επιλέχθηκε ως το υλικό των μεταλλικών εγκλεισμάτων για τους λόγους ότι: (α) δεν σχηματίζει ενώσεις καρβιδίου με τον άνθρακα (όπως, π.χ., τα μεταβατικά μέταλλα Ti, Zr), (β) έχει μεγαλύτερο χρόνο εφησυχασμού των ηλεκτρονίων (σε σχέση, π.χ., με το Mo) επιτρέποντας πιο εύκολα υπό προϋποθέσεις την εκδήλωση του συντονισμού εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR), (γ) Η οπτική απορρόφηση εξαιτίας των *d-sp* ηλεκτρονικών διαζωνικών μεταβάσεων του Ag είναι ασθενής και δεν βρίσκεται στην ενεργειακή γειτονία εμφάνισης του εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (σε αντίθεση με τους Au και Cu που εμφανίζουν σημαντική οπτική απορρόφηση στην ενεργειακή γειτονία εμφάνισης του αντίστοιχου LSPR τους).

Στην περίπτωση της μήτρας AlN αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν και διαστρωματωμένα υμένια από AlN/Ag (το πάχος του Ag ήταν τόσο λεπτό ώστε προσέγγιζε το όριο συνένωσης των σωματιδίων) καθώς και νανοσύνθετα υμένια AlN με Ag στα οποία το μέταλλο δεν σχηματίζει νανοσωματίδια ως διακριτή φάση διασποράς εντός της διηλεκτρικής μήτρας αλλά βρίσκεται ατομικά διεσπαρμένο εντός αυτής.

Για την ανάπτυξη των υμενίων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές τεχνικές εναπόθεσης: (1) η τεχνική εναπόθεσης με παλμικό laser (PLD, Pulsed Laser Deposition) και η (2) τεχνική εναπόθεσης με χρήση αντιδρώσας συνεστιασμένης ιοντοβολής υπό μαγνητικό πεδίο (R-MS, Reactive Magnetron Sputtering). Για τον πειραματικό χαρακτηρισμό των υμενίων χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (Auger Electron Spectroscopy-AES) για την ταυτοποίηση των στοιχείων και για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των υμενίων. Ο δομικός χαρακτηρισμός βασίστηκε στις μεθόδους περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction-XRD), ανακλαστικότητας ακτίνων-X (X-Ray Reflectivity-XRR) και ανακλαστικότητας νετρονίων (Neutron Reflectivity – NR), καθώς και στην τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscopy-TEM). Οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων προσδιορίστηκαν με χρήση οπτικής ανακλαστικότητας /διαπερατότητας (Optical Reflectance/Transmittance Spectroscopy – ORS/OTS), με φασματοσκοπική ελλειψομετρία (Spectroscopic Ellipsometry – SE) και με φασματοσκοπία ενεργειακών απωλειών ηλεκτρονίων (Electron Energy Loss Spectroscopy – EELS).

Ένα από τα ιδιαίτερα στοιχεία της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη σταθερών δομών νανοσύνθετων υμενίων που αποτελούνται από ανόργανη, σκληρή μήτρα που ενσωματώνει μαλακά εγκλείσματα Ag. Η μικροδομή αυτή διαφέρει από παρόμοια νανοσύνθετα αποτελούμενα από μαλακότερη μήτρα. Ειδικότερα, στην περίπτωση των νανοσύνθετων υμενίων άμορφης μήτρας AlN, a-AlN:Ag (η ανάπτυξη των οποίων δεν έχει αναφερθεί στην διεθνή βιβλιογραφία), η σκληρότητα είναι 14.9GPa, πολύ υψηλότερη από κάθε είδους κράματος χάλυβα, Fe-C, καθιστώντας αυτά τα υμένια κατάλληλα για λειτουργία υπό ακραίες συνθήκες.

Abstract

At the present PhD Thesis, nanocomposite thin films consisting of two different dielectric matrices-metal inclusions were grown and their structural and optical properties were studied. The matrices were: 1) Diamond Like Carbon (DLC) and 2) Aluminum Nitride (AlN). Silver (Ag) was selected as the metal dispersion phase for the following reasons: a) it doesn't form Carbide compounds with Carbon (i.e., as do the transition metals Titanium (Ti), Zirconium (Zr)), b) it appears to have a larger electron relaxation time (i.e., compared to Molybdenum (Mo)) making it easier, if all conditions are fulfilled, to have and observe a Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR), c) it shows weak optical absorption due to its *d-sp* interband transitions and the corresponding energy is far from the energy that LSPR is anticipated (in contrary with other noble metals like Gold (Au) and Copper (Cu) that strongly absorb in the neighborhood of energies that the respective LSPRs are anticipated).

In the case of AlN matrix, multilayered nanocomposite thin films consisting of AlN/Ag bilayers were grown and studied in terms of structural and optical properties (the Ag thickness was as thin as to approach the island coalescence threshold) and also nanocomposite films of AlN and Ag were grown and studied where Ag does not form distinct nanoinclusions but instead it is atomically dispersed throughout the AlN matrix.

Two different growth techniques were employed: 1) Pulsed Laser Deposition (PLD) and 2) Dual Confocal Reactive Magnetron Sputtering (DC-RMS). Several experimental characterization techniques were employed for the study of the different properties of the thin films. Auger Electron Spectroscopy (AES) was used in order to identify the film's composition and determine the different phases content. X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Reflectivity (XRR) and Neutron Reflectivity (NR) experiments were performed to investigate the film's structural features while High Resolution and conventional Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) were employed to reveal the film's microstructure. The optical properties were studied using Optical Reflectance/Transmittance (ORS/OTS), Spectroscopic Ellipsometry (SE) and Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS).

A special asset of the present PhD Thesis is the growth of stable nanocomposite films consisting of inorganic, hard matrix that incorporates soft Ag inclusions. This situation is different from similar inorganic nanocomposites consisting of softer matrices. Especially, in the case of amorphous AlN with Ag spherical nanoparticles embedded in the matrix (a-AlN:Ag -the growth of which has not been reported in the international literature) the hardness turns out to be 14.9GPa, much higher than any kind of steel (Fe-C), making these nanocomposite films suitable for functioning under extreme environmental conditions.

Πρόλογος

Τις τελευταίες δεκαετίες, τα λεπτά υμένια και οι επικαλύψεις για την προστασία της επιφάνειας των υλικών από τις περιβαλλοντικές απειλές, όπως η φθορά και η διάβρωση, έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα βρίσκοντας ευρεία εφαρμογή σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η αεροδιαστημική, η βιομηχανία οπτικών καθώς και σε πολλές άλλες τεχνολογικές εφαρμογές. Η παραδοσιακή τεχνολογία χρησιμοποιεί υλικά με εξαιρετικές εγγενείς μηχανικές ιδιότητες, όπως άνθρακα τύπου διαμαντιού (DLC), κυβικές δομές BN και νιτριδίων μεταβατικών μετάλλων (TMN), που οδηγούν σε επικαλύψεις που παρουσιάζουν ένα καλό συνδυασμό μηχανικών ιδιοτήτων όπως είναι η σκληρότητα, το υψηλό μέτρο ελαστικότητας, η αντοχή σε θραύση και η αντίσταση στη φθορά. Η χρήση νανοδομημένων διατάξεων τα τελευταία χρόνια υιοθετήθηκε για να ενισχύσει περαιτέρω την σκληρότητα και να βελτιώσει την ολκιμότητα (σήμερα το ανώτατο επίπεδο σκληρότητας υπερβαίνει τα 50 GPa, δηλαδή το 50% της σκληρότητας του διαμαντιού). Κάτι τέτοιο επιτεύχθηκε με χρήση νανοπολυστρωματικών υμενίων από εναλλασσόμενα στρώματα μονοφασικού και σύνθετου υλικού και νανοςύνθετων υμενίων αποτελούμενα από μεταλλικά/αγώγιμα εγκλείσματα σε κεραμική μήτρα.

Αν και οι σύγχρονες μελέτες και εξελίξεις εξακολουθούν να επικεντρώνονται σε μεγάλο βαθμό στις μηχανικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα αδρανείς επικαλύψεις με περιορισμένη λειτουργικότητα, τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας προσελκύουν επιστρώσεις υλικών με επιπρόσθετη λειτουργικότητα. Ενδιαφέρον, λοιπόν, παρουσιάζει μια επίστρωση υλικού που θα παρέχει τη δυνατότητα απομακρυσμένης παρακολούθησης και ελέγχου της μηχανικής συμπεριφοράς των διατάξεων υλικών για να προληφθεί ή να διαγνωστεί η αστοχία τους. Ή μια επίστρωση με ικανότητα αίσθησης στις μεταβολές στο άμεσο περιβάλλον της διάταξης. Η δυνατότητα αυτή παρέχεται πλέον με την ορθή σχεδίαση των οπτικών ιδιοτήτων των νανοδομημένων επικαλύψεων.

Τα νανοςύνθετα λεπτά (<500 nm) υμένια διηλεκτρικής μήτρας με εγκλείσματα μετάλλων μέσου μεγέθους λίγων nm αναδύονται ως πολλά υποσχόμενα υλικά για ηλεκτρονικές και φωτονικές εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας καθώς παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, για υμένια αυτού του τύπου έχουν αναφερθεί τιμές διηλεκτρικής σταθεράς κατά πολύ μεγαλύτερες από τα υμένια που αποτελούνται αποκλειστικά από τη φάση της μήτρας των νανοσυνθέτων. Επιπλέον, η διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού δίνει τη δυνατότητα εμφάνισης συντονισμού εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (Localized Surface Plasmon Resonance - LSPR). Με κατάλληλη διαμόρφωση του δείκτη διάθλασης της διηλεκτρικής μήτρας και της διασποράς των εγκλεισμάτων μπορούν να προσχεδιαστούν οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων ώστε να ικανοποιούν τις προδιαγραφές συγκεκριμένων ηλεκτρονικών και φωτονικών εφαρμογών.

Οι πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της νανοτεχνολογίας έχουν δώσει ώθηση στην ανάδυση πολλών νέων εφαρμογών, και τα μεταλλικά νανοσωματίδια μελετώνται πλέον διεξοδικά για χρήση σε χημικούς και βιολογικούς αισθητήρες, σε κυματοδηγούς φωτός, στην επιφανειακά ενισχυμένη φασματοσκοπία Raman, σε μικροσκοπικά subwavelength φωτονικά κυκλώματα, σε υψηλή απορρόφηση του ηλιακού φωτός για φωτοβολταϊκές (PV) και φωτοθερμικές εφαρμογές.

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν ως προς την δομή και τις οπτικές ιδιότητες τους λεπτά υμένια αποτελούμενα από μήτρα άμορφου άνθρακα με μεταλλικά εγκλείσματα Ag (a-C:Ag) και λεπτά υμένια μήτρας νιτρίδιου του αλουμινίου με μεταλλικά εγκλείσματα Ag (AlN:Ag).

Τα νανοςύνθετα a-C:Ag είναι κατάλληλα για χρήση σε βιοϊατρικές εφαρμογές (ορθοπεδική, οδοντιατρική) εξαιτίας της εξαιρετικής βιοσυμβατότητας που επιδεικνύουν. Από τα αποτελέσματα αυτής της διατριβής βρέθηκε ότι είναι επίσης κατάλληλα για χρήσεις που αφορούν στην συλλογή του ηλιακού φωτός και κατ' επέκταση σε φωτοθερμικές εφαρμογές (αξιοποιώντας την υψηλή θερμική αγωγιμότητα του C) καθώς εμφανίζουν πολύ υψηλό συντελεστή απορρόφησης στο ορατό τμήμα του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας του ηλίου (AM1.5) σε σχέση με δομές απλού C.

Τα νανοςύνθετα a-AlN:Ag αποδείχθηκαν κατάλληλα για προστατευτικές επικαλύψεις εξαιτίας της μεγάλης σκληρότητας που επιδεικνύουν (14,9GPa) όπως βρέθηκε από μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων που πραγματοποιήθηκαν αλλά δεν αποτελούν μέρος αυτής της διατριβής. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτής της διατριβής βρέθηκε ότι τα a-AlN:Ag εμφανίζουν συντονισμό εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (LSPR) των νανοσωματιδίων Ag στο ορατό καθιστώντας αυτά τα υμένια δυνητικά κατάλληλα για χρήση σε οπτικούς αισθητήρες και δείκτες, σε αντιανακλαστικές επιστρώσεις και όπως προέκυψε σε μεταγενέστερη μελέτη ως συνέχεια αυτής της διατριβής σε εφαρμογές οπτικής αποτύπωσης (optical patterning) βασιζόμενοι στην αξιοποίηση του LSPR και στο γεγονός της φωτοευαισθησίας σε φως κατάλληλης συχνότητας και έντασης που επιδεικνύει η μήτρα AlN εξαιτίας της παρουσίας των νανοσωματιδίων Ag.

Σε κάθε περίπτωση κίνητρο της ενασχόλησης με τα νανοςύνθετα τύπου μήτρας μεταλλικών νανοσωματιδίων Ag αποτέλεσε η διερεύνηση της επίδρασης των νανοσωματιδίων Ag στα δομικά και οπτικά χαρακτηριστικά του εκάστοτε κάθε φορά υλικού της διηλεκτρικής μήτρας και η επιδίωξη εκδήλωσης και παρατήρησης μιας καθαρής μορφής συντονισμού εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (LSPR) του Ag με απώτερο σκοπό να κατασταθεί εφικτός ο έλεγχος και ο κατά βούληση προσχεδιάσμός των χαρακτηριστικών του LSPR και κατ' επέκταση να είναι δυνατό να προσχεδιάζονται οι επιθυμητές κάθε φορά οπτικές ιδιότητες των νανοςύνθετων υμενίων.

Ευχαριστίες

Στο πλαίσιο αυτής της Διδακτορικής Διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω αρκετούς ανθρώπους, χωρίς την συμβολή των οποίων η εργασία αυτή δεν θα είχε τα προσδοκώμενα καλά αποτελέσματα.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα αυτής της διατριβής, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών (TMEY) του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΠΙ) κ. **Παναγιώτη Πατσαλά**. Τον ευχαριστώ για την αποδοχή της συνεργασίας μας, την ανάθεση των διαφόρων δραστηριοτήτων και ευθυνών εντός του εργαστηρίου, την καθοδήγηση αυτής της εργασίας σε μονοπάτια που εγώ δεν θα μπορούσα να είχα προβλέψει, καθώς και για την βούληση του να ολοκληρωθεί αυτή η διατριβή. Δεν θα μπορούσα να παραλείψω και να μην αναγνωρίσω την πολύτιμη προσφορά του στον τομέα του σχεδιασμού των πειραμάτων ανάπτυξης των λεπτών νανοσύνθετων υμενίων καθώς και της οργάνωσης πολλών από τα αναγκαία στάδια για την ολοκλήρωση της διατριβής.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τον κ. **Ελευθέριο Λοιδωρίκη**, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών (TMEY) του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΠΙ). Η αλληλεπίδραση μου μαζί του υπήρξε ιδιαίτερα ωφέλιμη στην κατανόηση των οπτικών ιδιοτήτων των απλών και νανοσύνθετων υμενίων και στην αντίληψη μου γενικώς για τις Θεωρίες Ενεργού Μέσου (EMTs). Πάντα, φιλόξενος και διδακτικός, αφιέρωνε χρόνο να συζητάει μαζί μου τα διάφορα ζητήματα που ανέκυπταν στην προσπάθεια σχεδιασμού και ανάλυσης των οπτικών ιδιοτήτων των διαφόρων νανοσύνθετων υμενίων παρέχοντας μου άνεση στην κάθε φορά προσφυγή μου σε αυτόν για ζητήματα ερευνητικού ενδιαφέροντος.

Ευχαριστώ, επίσης, την κ. **Φιλομήλα Κομνηνού**, Καθηγήτρια του Τμήματος Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ) για την ιδιαίτερη συμβολή της σε αυτή την ΔΔ. Η λήψη και παραχώρηση των μετρήσεων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης υπήρξε σπουδαίας σημασίας καθώς μας επέτρεψε να διαπιστώσουμε και να "κλειδώσουμε" πολλά από τα χαρακτηριστικά των μεταλλικών νανοσωματιδίων Ag και στον θεωρητικό σχεδιασμό και στην ανάλυση από τα πειραματικά δεδομένα των οπτικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υμενίων AlN:Ag. Σε διαφορετική περίπτωση θα έπρεπε να γίνουν αρκετές εικασίες και υποθέσεις, με όση αμφισβήτηση επιδέχεται μια τέτοια προσέγγιση για τα τελικά αποτελέσματα.

Ευχαριστώ, επίσης, τον κ. **Δήμο Κουτσογεώργη**, Senior Lecturer του Nottingham Trent University (NTU), για την επίσης καθοριστικής σημασίας συμβολή του στην απόδειξη και τεκμηρίωση της ύπαρξης και εκδήλωσης του εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (LSPR) των νανοσωματιδίων Ag (σε μήτρα a-AlN) μέσω των πειραμάτων ανόπτησης με laser που διεξήγαγε στο εργαστήριο του στο NTU. Στις κάποιες σύντομες συζητήσεις μας, διέκρινα και την διάθεση του και την ικανότητα μετάδοσης των γνώσεων του στα θέματα των κοινών μας ή μη ερευνητικών δραστηριοτήτων.

Ευχαριστώ, επίσης:

Τον κ. **Γιώργο Ευαγγελάκη**, Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής στο ΠΙ, για τις διαφωτιστικές συζητήσεις μας που κατά καιρούς είχαμε κατά την εκπόνηση αυτής της Διδακτορικής Διατριβής.

Την κ. **Χριστίνα Λέκκα**, Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών (TMEY) του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΠΙ) για τους υπολογισμούς ab-initio DFT της αλληλεπίδρασης του Ag με το AlN του κεφαλαίου 6.

Τον κ. **Κωνσταντίνο Κοσμίδη**, Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΠΙ), για την παραχώρηση της πηγής laser Nd:YAG μέσω της οποίας πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα εναπόθεσης λεπτών υμενίων με παλμικό laser, μία εκ των δύο βασικών τεχνικών εναπόθεσης αυτής της ΔΔ.

Τον κ. **Φίλιππο Πομόνη**, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΠΙ) για την χρησιμοποίηση του εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης του ΠΙ.

Τον κ. **Γεώργιο Δημητρακόπουλο**, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του ΑΠΘ και την κ. **Αντιόπη Λοτσάρη**, Υπ. Διδάκτορα του Τμήματος Φυσικής του ΑΠΘ, για την λήψη των μετρήσεων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης.

Τον κ. **Γαβριήλ Καρρά**, Διδάκτορα του Τμήματος Φυσικής του ΠΙ, για την χρήση της πηγής laser και την συνεργασία μας στην διεξαγωγή των πειραμάτων εναπόθεσης με παλμικό laser.

Τον κ. **Αναστάσιο Σιόζιο**, Υπ. Διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών (TMEY) του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΠΙ) για κάποιες από τις μετρήσεις XRD και την μέτρηση με την τεχνική SEM του κεφαλαίου 6.

Την Ευρωπαϊκή Εταιρεία Διαστήματος (**ESA**, European Space Agency) για την μερική χρηματοδότηση της στο πλαίσιο του προγράμματος 21071/07/NL/PA.

Ευχαριστώ, όλους τους συνεργάτες και φίλους στο εργαστήριο για την διαμόρφωση ενός καλού και υγιούς κλίματος εργασίας και συνεργασίας. Τον Διδάκτορα του Τμήματος TMEY, **Γρηγόριο Ματενόγλου** για την βοήθεια του, ειδικά στα αρχικά στάδια της διατριβής μου όταν και με βοήθησε με την εξοικείωση στην χρήση των διατάξεων εναπόθεσης PLD και MS καθώς και με την διάταξη χαρακτηρισμού με τις τεχνικές AES και EELS. Τον Υπ. Διδάκτορα του τμήματος Φυσικής του ΠΙ, κ. **Νικόλαο Παναγιωτόπουλο**, για την συνεργασία που είχαμε όποτε χρειάστηκε και για την αμοιβαία εμπιστοσύνη στον σωστό χειρισμό και την επίβλεψη των διατάξεων του εργαστηρίου. Τον Διδάκτορα του Τμήματος TMEY του ΠΙ, κ. **Λουκά Κουτσοκέρα**, για την βοήθεια του όποτε χρειάστηκε.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα, τον κ. **Δημήτρη Αναγνωστόπουλο**, Δρ ΕΕΔΙΠ του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών (TMEY) του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΠΙ). Αν και δεν εμπλέκεται άμεσα με αυτή την Διδακτορική Διατριβή, υπήρξε για εμένα ένας άνθρωπος που συνέβαλλε συχνά στην ψυχολογική αποφόρτιση μου και την διαμόρφωση ορθών απόψεων και αποφάσεων κάθε φορά που χρειάστηκε, όχι μόνο για ακαδημαϊκά θέματα αλλά και για θέματα καθημερινότητας και διαπροσωπικών σχέσεων, και στο κοινωνικό και στο εργασιακό περιβάλλον. Στην αμιγώς επιστημονική κατεύθυνση, είναι από τους λίγους, που πρόθυμα και αυθόρμητα, προσφέρθηκε πάντα να βοηθήσει σαν δάσκαλος προς μαθητή, το οποίο και έπραξε με υπευθυνότητα και ειλικρινή διάθεση. Του οφείλω πολλές από τις γνώσεις και τις δεξιότητες που απέκτησα, από τον καιρό ακόμα που ήμουν προπτυχιακός φοιτητής του τμήματος TMEY.

Θα ήθελα, κλείνοντας, να ευχαριστήσω ολόψυχα, τον πατέρα μου **Γεώργιο Ζούμπο** (1955-2010), την μητέρα μου **Μαρία Ζούμπου** και την αδερφή μου **Παρασκευή Ζούμπου**, για την αμέριστη αγάπη, συμπαράσταση και υποστήριξη που επέδειξαν όχι μόνο στο πλαίσιο

της διατριβής αυτής αλλά καθ' όλη την διάρκεια της ζωής μου. Η ευχαριστία από αυτό το βήμα είναι ένα ελάχιστο δείγμα αναγνώρισης των κόπων και των προσπαθειών όλων μας.

Τέλος, ευχαριστώ την γυναίκα μου, **Ξένια Χαρπαντίδου**, η οποία καθ' όλο τον καιρό της απαιτητικής ενασχολήσεως μου με την διατριβή αυτή στάθηκε με ιδιαίτερη χάρη, προσφέροντας μου, αμέριστη συμπαράσταση, κατανόηση και αγάπη. Η στήριξη της αποδείχθηκε, και είναι, πάντοτε πολύτιμη μέσα στην ζωή μου.

Ιωάννινα, Μάιος 2012

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

- 1) G.M. Matenoglou, **H. Zoubos**, A. Lotsari, Ch.E. Lekka, Ph. Komninou, G.P. Dimitrakopoulos, C. Kosmidis, G.A. Evangelakis, P. Patsalas, *Metal-containing amorphous carbon (a-C:Ag) and AlN (AlN:Ag) metallo-dielectric nanocomposites*, Thin Solid Films 518, 1508 (2009).

- 2) A. Lotsari, G.P. Dimitrakopoulos, Th. Kehagias, P. Kavouras, **H. Zoubos**, L.E. Koutsokeras, P. Patsalas, Ph. Komninou, *Structure, stability and mechanical performance of AlN:Ag nanocomposite films*, Surface & Coatings Technology 204 (2010) 1937-1941.

- 3) K. Sarakinos, A. Braun, C. Zilkens, S. Mraz, J.M. Schneider, **H. Zoubos**, and P. Patsalas, *Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films*, Surface & Coatings Technology 206 (2012) 2706–2710

- 4) A. Siozios, D. Koutsogeorgis, E. Lidorikis, G. Dimitrakopoulos, T. Kehagias, **H. Zoubos**, P. Komninou, W. Cranton, C. Kosmidis, P. Patsalas, *Optical Encoding by Plasmon-based Patterning: Hard and Inorganic Materials Become Photosensitive*, Nano Letters 2012, 12 (1), pp 259–263

- 5) **H. Zoubos**, A. Siozios, D.C. Koutsogeorgis, E. Lidorikis, W.M. Cranton, P. Patsalas, *Pulsed UV laser annealing for subsurface modification of nanoparticles towards enhanced Local Surface Plasmon Resonance in AlN:Ag thin films*, in preparation (2012)

- 6) **H. Zoubos**, G. Constantinidis, D. Pentaras, S. Kalogirou, P.C. Kelires, P. Patsalas, *Diamond Like Carbon/Metal Nanocomposite Films for Solar Harvesting Applications*, in preparation (2012)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος.....	xi
Ευχαριστίες	xiii
Κατάλογος Δημοσιεύσεων	xvii
Περιεχόμενα.....	xix
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή	1
1.1 Εισαγωγή	3
1.2 Σκοπός της Διδακτορικής Διατριβής	4
1.3 Τα εμπλεκόμενα υλικά a-C, AlN, Ag	5
1.4 Δομή της διδακτορικής διατριβής.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Θεωρία Μεταλλοδιηλεκτρικών Υλικών	9
2.1 Οπτικές σταθερές	11
2.1.1 Δείκτης διάθλασης και συντελεστής απόσβεσης.....	11
2.1.2 n και k και οι σχέσεις Kramers-Kronig.	12
2.2 Οπτικές ιδιότητες λεπτών υμενίων.....	14
2.2.1 Ένα ισοτροπικό υμένιο πάνω σε υπόστρωμα	14
2.2.2 Μέθοδος πινάκων για πολυστρωματικές δομές.....	17
2.3 Η Διηλεκτρική Συνάρτηση	19
2.3.1 Το μοντέλο Lorentz	20
2.3.2 Μεταλλικά υλικά. Το μοντέλο Drude.	23
2.4 Οπτικές Ιδιότητες σύνθετων υμενίων. Οι θεωρίες ενεργού μέσου	27
2.4.1 Μικροδομή και διηλεκτρική συνάρτηση. Η σχέση Clausius-Mossotti	28
2.4.2 Ετερογενή Υλικά. Διηλεκτρικές Συναρτήσεις Ενεργού Μέσου.	28
2.5 Μέταλλα και Πλασμόνια.....	30
2.5.1 Μεταλλική απόκριση στο φως - το πλασμόνιο όγκου	30
2.5.2 Πλασμόνια επιφανείας – το χωρικό αντίστοιχο των ακτίνων-X σε οπτικές συχνότητες.	31
2.5.3 Μεταλλικά νανοσωματίδια - εντοπισμένα επιφανειακά πλασμόνια (LSPR).....	35

2.6 Η Θεωρία του Mie – Η εξήγηση της απορρόφησης μεταλλικών σωματιδίων	37
2.6.1 Το μοντέλο του Kreibig	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων	43
3.1 Εισαγωγή	45
3.2 Πυρηνοποίηση	47
3.2.1 Ετερογενής πυρηνοποίηση.....	50
3.2.2 Ρυθμός πυρηνοποίησης	52
3.2.3 Εξάρτηση της πυρηνοποίησης από την θερμοκρασία υποστρώματος και τον ρυθμό εναπόθεσης.	53
3.3 Όρια φάσεων – νανοσύνθετα υλικά.....	54
3.3.1 Διαβροχή και Ανάπτυξη των μεταλλικών υμενίων ή των μεταλλικών νανοσωματιδίων επάνω στην κεραμική επιφάνεια	55
3.4 Τεχνικές Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (Physical Vapor Deposition, PVD).....	56
3.4.1 Η τεχνική εναπόθεσης με ιοντοβολή (Sputtering)	56
3.4.2 Εναπόθεση με παλμικό laser (Pulsed Laser Deposition, PLD).....	64
3.5 Πειραματικές Διατάξεις – Τεχνική διαδικασία	69
3.5.1 Αντιδρώσα συνεστιασμένη ιοντοβολή (Dual Confocal Reactive Magnetron Sputtering).....	69
3.5.2 PLD	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Τεχνικές Χαρακτηρισμού Λεπτών Υμενίων	73
4.1 Μέθοδοι χημικού χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων	75
4.1.1 Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (AES).....	75
4.1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	78
4.2 Μέθοδοι δομικού Χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων.....	79
4.2.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-Ray Diffraction – XRD)	79
4.2.2 Ανακλαστικότητα ακτίνων-X (X-Ray Reflectivity - XRR).....	82
4.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM)	85
4.3 Μέθοδοι οπτικού χαρακτηρισμού υμενίων	86
4.3.1 Φασματοσκοπική Ελλειφομετρία (Spectroscopic Ellipsometry – SE).....	86

4.3.2 Φασματοσκοπία οπτικής ανακλαστικότητας (Optical Reflectivity Spectroscopy - ORS)	90
4.3.3 Φασματοσκοπία Ενεργειακών Απωλειών Ηλεκτρονίων (Electron Energy Loss Spectroscopy – EELS).....	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Νανοσύνθετα Υμένια μήτρας a-C.....	99
5.1 Εισαγωγή	101
5.2 Ανασκόπηση των δομικών και οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων a-C	101
5.2.1 Οι υβριδισμοί του C – Οι δεσμοί σ και π.....	101
5.2.2 Μορφές άνθρακα: Το διαμάντι, ο γραφίτης και τα υμένια a-C.....	103
5.2.3 Ανασκόπηση οπτικών ιδιοτήτων των a-C.....	105
5.3 Νανοσύνθετα υμένια a-C:Ag. Ανάπτυξη και δομή	108
5.3.1 Ανάπτυξη και δομή a-C:Ag.....	108
5.3.2 Οι μετρήσεις XRR, XRD και TEM	113
5.4 Οπτικές ιδιότητες a-C:Ag.....	117
5.4.1 Τα φάσματα ORS των a-C. Η διηλεκτρική τους συνάρτηση.	117
5.4.2 Τα φάσματα ORS των νανοσύνθετων υμενίων. Η διηλεκτρική τους συνάρτηση.....	119
5.4.3 Η διηλεκτρική συνάρτηση σύμφωνα με την Θεωρία Ενεργού Μέσου (M-G). Θεωρητικές προβλέψεις – Πειραματικά αποτελέσματα.	120
5.4.4 Ο συντελεστής απορρόφησης των a-C και a-C:Ag.	123
5.5 Συμπεράσματα	124
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Νανοσύνθετα Υμένια Μήτρας AlN	125
6.1 Εισαγωγή	127
6.2 Ανάπτυξη, δομή και οπτικές ιδιότητες των καθαρών υμενίων AlN/Si	128
6.2.1 Επεξήγηση της άμορφης ή κρυσταλλικής δομής του AlN.....	129
6.2.2 Χημική Σύσταση AlN.	132
6.2.3 Οι μετρήσεις XRR για τα καθαρά AlN	132
6.2.4 Οπτικές ιδιότητες.....	134
6.2.5 Παραμετρικές μελέτες για τα καθαρά υμένια AlN.....	137
6.2.6 Η σπουδαιότητα του δείκτη διάθλασης ενός επιστρώματος.	141

6.3 Ανάπτυξη και δομή νανοσύνθετων υμενίων AlN με Ag με Αντιδρώσα Συνεστιασμένη Ιοντοβολή (DC-RMS).....	143
6.3.1 Πολυστρωματικά υμένια AlN/Ag σε Si. Η δομή τους.....	143
6.3.2 Υμένια AlN/Ag με συνεναπόθεση. Η δομή τους.	146
6.4 Ανάπτυξη και δομή νανοσύνθετων υμενίων AlN:Ag/Si με PLD.....	148
6.4.1 Μηχανισμός Ανάπτυξης νανοσύνθετων AlN:Ag – Διαβροχή και Συμπύκνωση ατμών από τους μεταλλικούς τομείς	149
6.4.2 Επίδραση των διαφόρων παραμέτρων της ανάπτυξης με PLD στο μέγεθος και την πυκνότητα των νανοσωματιδίων Ag.	152
6.4.3 Χημική Σύσταση των υμενίων AlN και AlN:Ag με PLD.....	156
6.4.4 Οι μετρήσεις XRR για τα PLD υμένια AlN:Ag/Si.....	156
6.4.5 Οπτικές Ιδιότητες νανοσύνθετων PLD υμενίων AlN:Ag/Si.....	158
6.4.6 Παραμετρικές μελέτες για τα νανοσυνθετα (PLD) υμένια AlN:Ag.....	161
6.5 Παρατήρηση και διερεύνηση του φαινομένου του εντοπισμένου επιφανειακού πλάσμονιου (localized SPR) των νανοσωματιδίων Ag στα νανοσύνθετα PLD υμένια AlN:Ag/Si(100).	163
6.5.1 Έλεγχος του LSPR με laser annealing	166
6.6 Συμπεράσματα	172
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Συμπεράσματα – Προοπτικές.....	177
7.1 Ανασκόπηση - Συμπεράσματα	179
7.1.1 Νανοσύνθετα υμένια μήτρας a-C:.....	179
7.1.2 Νανοσύνθετα υμένια μήτρας AlN:	182
7.2 Προοπτικές	189
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: Βιβλιογραφικές Αναφορές	191
Αναφορές Κεφαλαίου 1	193
Αναφορές Κεφαλαίου 2	195
Αναφορές Κεφαλαίου 3	198
Αναφορές Κεφαλαίου 4	200
Αναφορές Κεφαλαίου 5	201
Αναφορές Κεφαλαίου 6	204

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή

Πολύ πριν οι επιστήμονες ξεκινήσουν την μελέτη των μοναδικών οπτικών ιδιοτήτων των μεταλλικών νανοδομών αυτές υιοθετήθηκαν από καλλιτέχνες της εποχής για να προσδώσουν τα ζωντανά χρώματα στα γυάλινα τεχνουργήματα και στα παράθυρα των εκκλησιών. Ένα από τα πιο αντιπροσωπευτικά παραδείγματα είναι το κύπελλο του Λυκούργου το οποίο χρονολογείται στην περίοδο της Βυζαντινής Αυτοκρατορίας (4^{ος} αιώνας μ.Χ). Η ξεχωριστή εμφάνιση του οφείλεται στα επιφανειακά πλασμόνια των μεταλλικών νανοσωματιδίων Ag-Au που διαπιστώθηκε ότι περιέχονται εντός του γυαλιού. Κάποιες από τις πρώτες επιστημονικές έρευνες στις οποίες παρατηρήθηκαν επιφανειακά πλασμόνια χρονολογούνται στις αρχές του 20^{ου} αιώνα.



Εικόνα 1.1: Το κύπελλο του Λυκούργου όταν το φως ανακλάται (αριστερά) και όταν διέρχεται (δεξιά). Εκτίθεται στο Βρετανικό Μουσείο.

Την τελευταία δεκαετία, παρατηρείται μια έντονη δραστηριότητα στην βασική έρευνα και στην ανάπτυξη δομών και διατάξεων βασισμένων σε επιφανειακά πλασμόνια. Τα επιφανειακά πλασμόνια είναι σύμφωνες συλλογικές ταλαντώσεις φορτίου που λαμβάνουν χώρα στις διεπιφάνειες μεταξύ αγωγών και διηλεκτρικών. Διακρίνονται σε επιφανειακά πλασμόνια (συζευγμένες ταλαντώσεις ηλεκτρομαγνητικών πεδίων και φορτίων) που διαδίδονται κατά μήκος της επίπεδης διεπιφάνειας μετάλλου-διηλεκτρικού με τα πεδία να φθίνουν εκθετικά μακριά από την διεπιφάνεια και στα εντοπισμένα επιφανειακά πλασμόνια (Localized Surface Plasmons) σε μεταλλικά νανοσωματίδια λόγω της σύμφωνης συλλογικής ταλάντωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων υπό την επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου.

Στην περίπτωση ενός νανοςύνθετου υμενίου διηλεκτρικής μήτρας με μεταλλικά εγκλείσματα στην κλίμακα των nm, κατάλληλης συχνότητας φωτισμός θα προκαλέσει σύμφωνες ταλαντώσεις των ηλεκτρονίων του μετάλλου και την εκδήλωση συντονισμού Εντοπισμένου Επιφανειακού Πλασμονίου (LSPR, Localized Surface Plasmon Resonance) [1.1]. Το πεδίο γύρω από την επιφάνεια των μεταλλικών νανοσωματιδίων ενισχύεται σημαντικά επιδεικνύοντας ισχυρή εξάρτηση από το άμεσο περιβάλλον υποδοχής [1.2] καθώς και από μέγεθος, το σχήμα και την κατανομή των σωματιδίων [1.3]. Η υψηλή ενίσχυση του πεδίου ευνοεί τις φώτο-ηλεκτρικές/χημικές διεργασίες, ενώ η υψηλή ευαισθησία στο άμεσο περιβάλλον ευνοεί την χρήση τους ως αισθητήρων [1.4]. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια μελετώνται πλέον διεξοδικά για χρήση σε χημικούς και βιολογικούς αισθητήρες [1.5-1.7], στην επιφανειακώς ενισχυμένη φασματοσκοπία Raman [1.8, 1.9], σε μικροσκοπικά

subwavelength φωτονικά κυκλώματα [1.10], σε υψηλή απορρόφηση του ηλιακού φωτός για φωτοβολταϊκές (PV) και φωτοθερμικές εφαρμογές [1.11-1.14], σε κυματοδηγούς φωτός [1.15-1.17], σε οπτική αποτύπωση (optical patterning) [1.18-1.21].

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν νανοσύνθετα υμένια αποτελούμενα από δυο διαφορετικές διηλεκτρικές μήτρες: (1) άμορφο άνθρακα τύπου διαμαντιού (Diamond Like Carbon) και (2) νιτρίδιο του Αλουμινίου (AlN), με τον Ag να αποτελεί την φάση των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Ο σχηματισμός των μεταλλικών νανοσωματιδίων εντός των κεραμικών μητρών έγινε με χρήση της μεθόδου εναπόθεσης με παλμικό laser (Pulsed Laser Deposition – PLD) και δεν αποτελεί αποκλειστικό χαρακτηριστικό των συστημάτων a-C:Ag [1.22,1.53] και a-AlN:Ag [1.22,1.23] που αναπτύσσονται στην παρούσα διατριβή. Άλλα υμένια που έχουν αναπτυχθεί κατά αυτό τον τρόπο είναι, για παράδειγμα, τα $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cu}$ [1.24], και $\text{BaTiO}_3\text{:Au}$ [1.25] υποδηλώνοντας ότι αυτό ίσως αποτελεί μια γενική συμπεριφορά αυτών των συστημάτων.

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι τα νανοσύνθετα a-AlN:Ag (η ανάπτυξη των οποίων δεν έχει αναφερθεί στην διεθνή βιβλιογραφία) επιδεικνύουν πολύ υψηλή σκληρότητα (14.9GPa) καθιστώντας αυτά τα υμένια κατάλληλα εκτός από προστατευτικές επικαλύψεις και για χρήση υπό ακραίες συνθήκες όσον αφορά την ιδιαίτερη λειτουργία τους σε συγκεκριμένες εφαρμογές..

1.2 Σκοπός της Διδακτορικής Διατριβής.

Σκοπό της Διδακτορικής Διατριβής αποτέλεσε αφενός η ανάπτυξη νανοσύνθετων υμενίων διηλεκτρικής κεραμικής μήτρας με μεταλλικά εγκλείσματα, λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν αυτά τα συστήματα και ιδιαίτερα τα νανοσύνθετα AlN:Ag (υψηλή διαχυσιμότητα Ag και υψηλό σημείο τήξεως του κρυσταλλικού AlN) και αφετέρου, η μελέτη της δομής και των οπτικών τους ιδιοτήτων ώστε να καταστεί εφικτός ο ακριβής έλεγχος της οπτικής απόκρισης των εν λόγω υμενίων ώστε να εξυπηρετεί άρτια τις ανάγκες του σχεδιασμού μιας διάταξης υλικών για χρήση σε οπτικές εφαρμογές (αντι-ανακλαστικές επιστρώσεις, οπτικοί αισθητήρες, συλλογή ηλιακού φωτός για φωτοθερμικές/φωτοβολταϊκές εφαρμογές) μέσω της αξιοποίησης του εντοπισμένου επιφανειακού πλάσμονιου των μεταλλικών νανοσωματιδίων (LSPR).

Αναπτύχθηκαν με τεχνικές Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (PVDs):

- i) υμένια a-C σε υπόστρωμα Si (100) με PLD
- ii) νανοσύνθετα υμένια a-C:Ag σε υπόστρωμα Si (100) με PLD
- iii) υμένια a-AlN σε υπόστρωμα Si (100) με PLD
- iv) νανοσύνθετα υμένια a-AlN:Ag σε υποστρώματα Si(100) και $\text{Al}_2\text{O}_3(1000)$ με PLD

Στην περίπτωση των νανοσύνθετων υμενίων a-C:Ag και a-AlN:Ag διερευνήθηκε η επίδραση της εισαγωγής των νανοσωματιδίων στα δομικά και οπτικά χαρακτηριστικά της εκάστοτε μήτρας. Η ανόπτηση με παλμούς laser κατάλληλου μήκους κύματος, και πυκνότητας ισχύος των νανοσύνθετων ανέδειξε τον συντονισμό του επιφανειακού πλάσμονιου των

μετάλλων μέσω της τοπικής κρυστάλλωσης της μήτρας στην διεπιφάνεια διηλεκτρικού-μετάλλου.

Αναπτύχθηκαν, επίσης, με την τεχνική της αντιδρώσας συνεστιασμένης ιοντοβολής (Dual Confocal Reactive Magnetron Sputtering - DCRMS):

v) πολυστρωματικές διατάξεις υμενίων από διαδοχικά υμένια w-AlN και Ag [(AlN/Ag)_n/Si] που μελετήθηκαν επίσης ως προς την δομή και τις οπτικές ιδιότητες τους.

vi) νανოსύνθετα υμένια με ταυτόχρονη εναπόθεση Al και Ag σε περιβάλλον N₂ με αποτέλεσμα υμένια AlN που παρουσιάζουν την κρυσταλλική δομή του βουρτσίτη (w:wurtzite) και ο Ag είναι ατομικά διεσπαρμένος εντός της μήτρας w-AlN χωρίς να σχηματίζει φάση διασποράς μεταλλικών νανοσωματιδίων.

1.3 Τα εμπλεκόμενα υλικά a-C, AlN, Ag

- a-C

Ο άνθρακας τύπου διαμαντιού (DLC) είναι μια μετασταθής φάση άμορφου C (a-C) με σημαντικό ποσοστό sp³ δεσμών. Ανήκει στην κατηγορία των ημιαγωγών – έχει ενεργειακό χάσμα ~0.5-3.5eV - και παρουσιάζει υψηλή μηχανική σκληρότητα, χημική αδράνεια, υψηλή θερμική αγωγιμότητα, οπτική διαφάνεια [1.26-1.35]. Τα υμένια DLC έχουν ευρύ πεδίο εφαρμογών ως προστατευτικές επικαλύψεις για χρήση σε οπτικά παράθυρα, δίσκους μαγνητικής αποθήκευσης, εξαρτήματα αυτοκινήτων, βίο-ιατρικές επικαλύψεις και ως μικρο-ηλεκτρομηχανικές διατάξεις (MEMS).

Αποτελούν κατάλληλη μήτρα για την ενσωμάτωση των μεταλλικών νανοσωματιδίων καθώς παρουσιάζουν μηδενική αναμειξιμότητα με τον Ag.

- AlN

Το νιτρίδιο του αλουμινίου (AlN) αποτελεί ένα σημαντικό υλικό για χρήση σε προστατευτικές επικαλύψεις χάρη στις εξαιρετικές του ιδιότητες, όπως η υψηλή σκληρότητα, η υψηλή θερμική αγωγιμότητα και ο πυρίμαχος χαρακτήρας του [1.36]. Έχει επίσης μελετηθεί σαν φάση κραμάτωσης των υπέρσκληρων νανοςύνθετων επικαλύψεων βασισμένα στα IVb-VIb νιτρίδια μετάλλων μετάβασης [1.37-1.41].

Τα μειονεκτήματα όσον αφορά τις προαναφερθείσες χρήσεις του είναι η ψαθυρότητα του και η κακή προσκόλληση του σε πολλά υποστρώματα [1.42], περιορισμός που ξεπερνιέται με την ανάπτυξη του AlN σε ενδοστρώματα Al [1.42,1.43]. Η ενσωμάτωση νανοκρυστάλλων ευγενών μετάλλων εντός της μήτρας AlN επιστρατεύεται για να βελτιώσει την πλαστικότητα του καθώς εκτός από τους εγγενείς δομικούς και χημικούς παράγοντες (π.χ δύναμη δεσμού) που συντελούν στην ψαθυρότητα του, το υλικό επιβαρύνεται από μηχανισμούς παραμόρφωσης όπως η γέννηση και κίνηση εξαρμόσεων και/ή κίνηση των ορίων των κόκκων. Κατ' επέκταση ο διηλεκτρικός χαρακτήρας του AlN σε συνδυασμό με τα μεταλλικά νανοσωματίδια προσδίδουν επιπλέον λειτουργικότητα στις επικαλύψεις αυτού του είδους [1.44-1.45].

Δύσκολο εγχείρημα αποτελεί η ανάπτυξη τέτοιων υλικών εξαιτίας της υψηλής αναμειγυμότητας του Al στα ευγενή μέταλλα [1.46-1.47], γεγονός που καθιστά ιδιαίτερα λεπτό το ζήτημα του διαχωρισμού των φάσεων AlN-Ag και του σχηματισμού νανοσύνθετων υμενίων αυτού του τύπου. Παρόμοια κραμάτωση έχει παρατηρηθεί στα συστήματα Ag-Ga-N [1.48].

Η υψηλή διαχυσιμότητα του Ag σε συνδυασμό με το υψηλό σημείο τήξης του κρυσταλλικού AlN καθιστούν την ανάπτυξη των AlN:Ag ιδιαίτερα δύσκολη διαδικασία. Ο Ag είτε διαχέεται στην επιφάνεια κατά την διάρκεια θερμικής επεξεργασίας είτε διασπείρεται σε ατομικό επίπεδο εντός του AlN κατά την διάρκεια της ανάπτυξης.

Η δυσκολία αυτή στην ανάπτυξη των νανοσύνθετων υπερνικάται με το έλεγχο των κινητικών (kinetics) και ενεργητικών (energetic) χαρακτηριστικών κατά την εναπόθεση με παλμικό laser (PLD), επιτυγχάνοντας την ενσωμάτωση μεταλλικών νανοσφαιρών Ag στενής κατανομής μεγεθών (διάμετρος: 2-4nm) εντός της μήτρας AlN:Ag, μέσω μιας κρύας διαδικασίας απουσίας προσφοράς θερμότητας [1.49]. Αυτό είναι αντίθετο με προηγούμενες προσπάθειες στις οποίες επιχειρήθηκε με χρήση υψηλής θερμοκρασίας να ενσωματωθούν νανοσωματίδια Ag εντός μια σκληρής μήτρας [1.50]. Η ανάπτυξη απουσία θερμότητας είναι σπουδαίας σημασίας καθώς είναι συμβατή για χρήση σε οργανικά και εύκαμπτα υποστρώματα.

- Ag

Ο Ag παρουσιάζει το πιο ισχυρό και διακριτό LSPR όταν σχηματίζει νανοσωματίδια. Οι λόγοι της επιλογής του ως η μεταλλική φάση διασποράς συνίστανται στα :

- (α) δεν σχηματίζει ενώσεις καρβιδίου με τον άνθρακα (όπως, π.χ., τα μεταβατικά μέταλλα Ti, Zr),
- (β) έχει μεγαλύτερο χρόνο εφησυχασμού των ηλεκτρονίων (σε σχέση, π.χ., με το Mo) επιτρέποντας πιο εύκολα υπό προϋποθέσεις την χαρακτηριστική εκδήλωση του LSPR,
- (γ) Η οπτική απορρόφηση εξαιτίας των *d-sp* ηλεκτρονικών διαζωνικών μεταβάσεων του Ag [1.52] είναι ασθενής και δεν βρίσκεται στην ενεργειακή γειτονία εμφάνισης του εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (σε αντίθεση με τους Au και Cu που εμφανίζουν σημαντική οπτική απορρόφηση στην ενεργειακή γειτονία εμφάνισης του αντίστοιχου LSPR τους)

1.4 Δομή της διδακτορικής διατριβής

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται αναφορά στον σκοπό της διδακτορικής διατριβής. Μια σύντομη αναφορά των εμπλεκόμενων υλικών a-C, AlN, Ag που συνθέτουν τα νανοσύνθετα υμένια παρουσιάζει τα βασικά χαρακτηριστικά και τις ιδιαιτερότητες ανάπτυξης τους.

Στο κεφάλαιο 2 παρουσιάζεται αρκετά αναλυτικά το φάσμα της θεωρίας που διέπει την οπτική απόκριση των σύνθετων μεταλλοδιηλεκτρικών υλικών. Αρχίζοντας από τον μιγαδικό δείκτη διάθλασης και τις σχέσεις Kramers-Kronig, παρουσιάζεται η διηλεκτρική συνάρτηση των λεπτών υμενίων που υιοθετεί το μοντέλο Lorentz για την περιγραφή της οπτικής συμπεριφοράς τους ενώ γίνεται αναφορά στην μέθοδο των πινάκων για τον υπολογισμό της ανακλαστικότητας και διαπερατότητας μιας στρωματικής διάταξης υμενίων. Στην περίπτωση των νανοσύνθετων υμενίων παρουσιάζονται οι διαφορετικές θεωρίες ενεργού μέσου (Effective Medium Theories-EMTs) με αναφορά στην κατάλληλη σχέση περιγραφής της ενεργού

διηλεκτρικής συνάρτησης ανάλογα με τον ιδιαίτερο τύπο του νανοσύνθετου υμενίου (Lorentz-Lorenz, Bruggeman, Maxwell-Garnett). Τέλος, γίνεται μια εκτενής περιγραφή της θεωρίας των πλασμονίων όγκου, επιφανείας (που αποτελούν το χωρικό αντίστοιχο των ακτίνων-X στις οπτικές συχνότητες) στην διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού (Surface Plasmon Resonance, SPR) και του εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου των μεταλλικών νανοσωματιδίων (Localized SPR, LSPR). Ιδιαίτερα στην περίπτωση του επιφανειακού πλασμονίου των μεταλλικών νανοσωματιδίων γίνεται αναφορά στην θεωρία του Mie, η οποία μοντελοποιεί θεωρητικά την απορρόφηση λόγω του LSPR και στο μοντέλο του Kreibig, μέσω του οποίου εισάγεται η εξάρτηση της bulk μεταλλικής διηλεκτρικής συνάρτησης που υπεισέρχεται στις εξισώσεις του Mie από το μέγεθος των νανοσωματιδίων.

Στο κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται αρχικά τα βασικά χαρακτηριστικά της πυρηνοποίησης και των βασικών τρόπων ανάπτυξης κατά τον σχηματισμό των λεπτών υμενίων με αναφορά στην εξάρτηση της πυρηνοποίησης από την θερμοκρασία υποστρώματος και τον ρυθμό εναπόθεσης. Ειδικά, για τα νανοσύνθετα υμένια γίνεται λόγος για την επίδραση της διαβροχής μεταξύ των φάσεων μετάλλου-κεραμικού που διαδραματίζει βασικό ρόλο στην τελική δομή του νανοσύνθετου υμενίου. Στην συνέχεια, παρουσιάζονται με αρκετή λεπτομέρεια οι χρησιμοποιούμενες πειραματικές τεχνικές φυσικής εναπόθεσης ατμών που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη των υμενίων της παρούσας διδακτορικής διατριβής, όπως είναι η εναπόθεση με παλμικό laser (Pulsed Laser Deposition – PLD) και η εναπόθεση της αντιδρώσας ιοντοβολής υπό μαγνητικό πεδίο (Reactive Magnetron Sputtering – RMS). Τέλος γίνεται μια σύντομη αναφορά της ανόπτησης με χρήση παλμών laser βραχείας διάρκειας ως μια μέθοδος επεξεργασίας του υμενίου μετά την ανάπτυξη με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων του.

Στο κεφάλαιο 4 περιγράφονται οι τεχνικές χαρακτηρισμού των λεπτών υμενίων διακρινόμενες σε τεχνικές χημικού χαρακτηρισμού (Auger Electron Spectroscopy-AES), σε τεχνικές δομικού χαρακτηρισμού (X-Ray Diffraction-XRD, X-Ray Reflectivity-XRR, Neutron Reflectivity – NR, Transmission Electron Microscopy-TEM) και οπτικού χαρακτηρισμού (Optical Reflectance/Transmittance Spectroscopy – ORS/OTS, Spectroscopic Ellipsometry – SE, Electron Energy Loss Spectroscopy – EELS).

Τα κεφάλαια 5,6 αφορούν τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα νανοσύνθετα a-C:Ag. Μελετάται η επίδραση των μεταλλικών σωματιδίων στα δομικά και οπτικά χαρακτηριστικά της μήτρας a-C. Η ενσωμάτωση των σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού sp^2 τύπου δέσμευσης των ατόμων στο δίκτυο των C των υμενίων. Η αύξηση της απορροφητικότητας της μήτρας και η επίδραση του LSPR των μεταλλικών νανοσωματιδίων στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος καθιστούν τα υμένια a-C:Ag κατάλληλα για φωτοβολταϊκές εφαρμογές, όπως χαρακτηριστικά παρουσιάζεται στο κεφάλαιο.

Το κεφάλαιο 6 αναφέρεται στα αποτελέσματα των νανοσύνθετων υμενίων AlN:Ag. Στο πρώτο τμήμα του κεφαλαίου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την άμορφη και κρυσταλλική δομή (βουρτσίτη) του AlN που αναπτύσσεται με τις τεχνικές PLD και RMS, αντίστοιχα. Ακολουθεί η διερεύνηση της επίδρασης του Ag στα δομικά και οπτικά χαρακτηριστικά των διαφορετικών νανοσύνθετων υμενίων που προκύπτουν ανάλογα με την εκάστοτε τεχνική εναπόθεσης και τις εκάστοτε συνθήκες ανάπτυξης. Ειδικότερα, για τα νανοσύνθετα μήτρας-εγκλεισμάτων Ag πραγματοποιείται ενδελεχής ανάλυση των οπτικών τους ιδιοτήτων προκειμένου να υπάρξει τεκμηριωμένη απόδειξη της ύπαρξης και εκδήλωσης

του LSPR στα φάσματα ORS/OTS. Η ανόπτηση με laser παλμών βραχείας διάρκειας αναδεικνύει ένα διακριτό ισχυρότερο πλασμόνιο σαν αποτέλεσμα αύξησης των μεγεθών των σωματιδίων και της τοπικής κρυστάλλωσης της μήτρας του α -AlN.

Στο κεφάλαιο 7 συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εκπόνηση αυτής της διδακτορικής διατριβής καθώς και κάποια θέματα για μελλοντική μελέτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θεωρία Μεταλλοδιηλεκτρικών Υλικών

2.1 Οπτικές σταθερές

Μια από τις πιο σπουδαίες οπτικές σταθερές ενός υλικού είναι ο δείκτης διάθλασης, που γενικά εξαρτάται από το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, μέσω μιας σχέσης που καλείται διασπορά. Στα υλικά όπου ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα μπορεί να χάσει ενέργεια κατά τη διάρκεια διάδοσης του εντός του υλικού ο δείκτης διάθλασης γίνεται μιγαδικός. Το πραγματικό μέρος αναφέρεται συνήθως ως δείκτης διάθλασης, n , και το φανταστικό μέρος καλείται συντελεστής απόσβεσης, k . Παρακάτω, ο δείκτης διάθλασης και ο συντελεστής απόσβεσης παρουσιάζονται αναλυτικά μαζί με κάποιες συνήθεις σχέσεις διασποράς.

2.1.1 Δείκτης διάθλασης και συντελεστής απόσβεσης

Ο δείκτης διάθλασης ενός οπτικού ή διηλεκτρικού υλικού, n , ορίζεται ως ο λόγος της ταχύτητας του φωτός, c , στο κενό προς την ταχύτητα του φωτός, v , στο μέσο διάδοσης, $n = c/v$. Κάνοντας χρήση αυτής της σχέσης και των εξισώσεων Maxwell, προκύπτει η γνωστή σχέση για τον δείκτη διάθλασης ενός υλικού, $n = \sqrt{\epsilon\mu}$, όπου ϵ , η στατική διηλεκτρική σταθερά ή ηλεκτρική επιδεκτικότητα και μ , η σχετική μαγνητική διαπερατότητα.

Καθώς $\mu = 1$ για μη μαγνητικά υλικά, προκύπτει $n = \sqrt{\epsilon}$, μια σχέση ιδιαίτερα ωφέλιμη καθώς συνδέει τις διηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού με τις οπτικές ιδιότητες του σε κάθε συχνότητα. Καθώς η διηλεκτρική συνάρτηση ϵ (το μέγεθος αυτό εξετάζεται εκτενώς στην §2.3) εξαρτάται από το μήκος κύματος του φωτός, ο δείκτης διάθλασης εξαρτάται επίσης από το μήκος κύματος του φωτός μέσω της σχέσης διασποράς. Επιπρόσθετα της διασποράς, ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα διαδιδόμενο διαμέσου ενός μέσου που προκαλεί απώλειες ενέργειας υφίσταται εξασθένηση χάνοντας ενέργεια μέσω διαφόρων μηχανισμών όπως η γένεση φωνονίων (κύματα πλέγματος), φωτογένεση, απορρόφηση ελεύθερων φορέων, σκέδαση, κτλ. Σε αυτά τα υλικά, ο δείκτης διάθλασης είναι μιγαδική συνάρτηση της συχνότητας του ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Ο μιγαδικός δείκτης διάθλασης, που συμβολίζεται με $\tilde{n}$, με πραγματικό μέρος n και φανταστικό μέρος k που ονομάζεται συντελεστής απόσβεσης, συνδέεται με την μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση, $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, με την παρακάτω σχέση:

$$\tilde{n} = n + ik = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{\epsilon_1 + i\epsilon_2} \quad (2.1a)$$

όπου ϵ_1 , και ϵ_2 , το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ . Από την σχέση προκύπτει :

$$n^2 - k^2 = \epsilon_1 \text{ και } 2nk = \epsilon_2 \quad (2.1b)$$

Αναλυτικά, τα n, k προκύπτουν ως:

$$n = (1/2^{1/2})[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1]^{1/2} \quad (2.2\alpha)$$

$$n = (1/2^{1/2})[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1]^{1/2} \quad (2.2\beta)$$

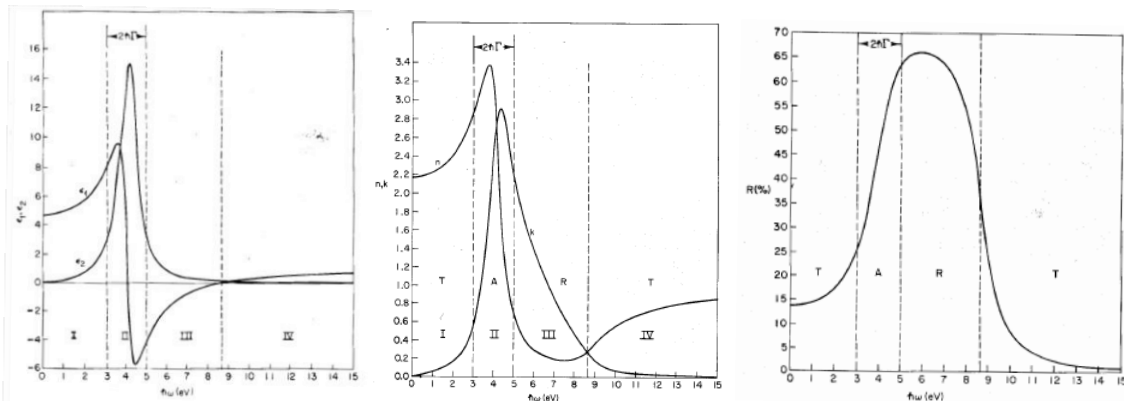
Οι οπτικές σταθερές n και k μπορούν να προσδιοριστούν μετρώντας την ανακλαστικότητα από την επιφάνεια ενός υλικού (για *bulk* υλικά, όχι υμένια) ως συνάρτηση της πόλωσης του προσπίπτοντος φωτός και της γωνίας πρόσπτωσης του επάνω στην επιφάνεια. Για κάθετη πρόσπτωση, ο συντελεστής ανάκλασης, r , είναι:

$$r = \frac{\tilde{n}-1}{\tilde{n}+1} = \frac{n-1+ik}{n+1+ik} \quad (2.3)$$

Η ανακλαστικότητα σε κάθετη πρόσπτωση R τότε ορίζεται ως:

$$R = |r|^2 = \left| \frac{n-1+ik}{n+1+ik} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.4)$$

Από την παραπάνω σχέση φαίνεται ότι όταν το k είναι μεγάλο για δεδομένο εύρος συχνοτήτων του φωτός, η απορρόφηση είναι ισχυρή και η ανακλαστικότητα είναι υψηλή, σχεδόν μονάδα. Το φως ανακλάται ισχυρά και το όποιο εισερχόμενο φως στο υλικό εξασθενεί ισχυρά. Τυπικοί υπολογισμοί για διάφορα δείγματα βρίσκονται στην αναφορά [2.1]



Σχήμα 2.1: α) Τυπικές καμπύλες του ϵ_1 και ϵ_2 της διηλεκτρικής συνάρτησης. Ισχυρή απορρόφηση συμβαίνει στην συχνότητα συντονισμού $\omega_0 \sim 4\text{eV}$ όπου Γ το FWHM της κορυφής απορρόφησης. β) Τα n και k όπως προκύπτουν από τα ϵ_1 και ϵ_2 . Οι περιοχές I, II, III, IV χαρακτηρίζονται ως περιοχές διάδοσης (T), απορρόφησης (A), ανάκλασης (R) και διάδοσης, αντίστοιχα. γ) Η καμπύλη ανακλαστικότητας όπως υπολογίζεται από τα n, k . (Σχήμα από [2.61])

2.1.2 n και k και οι σχέσεις *Kramers-Kronig*.

Αν ξέρουμε την εξάρτηση από την συχνότητα του πραγματικού μέρους, ϵ_1 , της διηλεκτρικής συνάρτησης ενός υλικού τότε χρησιμοποιώντας τις σχέσεις *Kramers-Kronig* για το πραγματικό και φανταστικό μέρος, μπορούμε να καθορίσουμε την εξάρτηση από τη

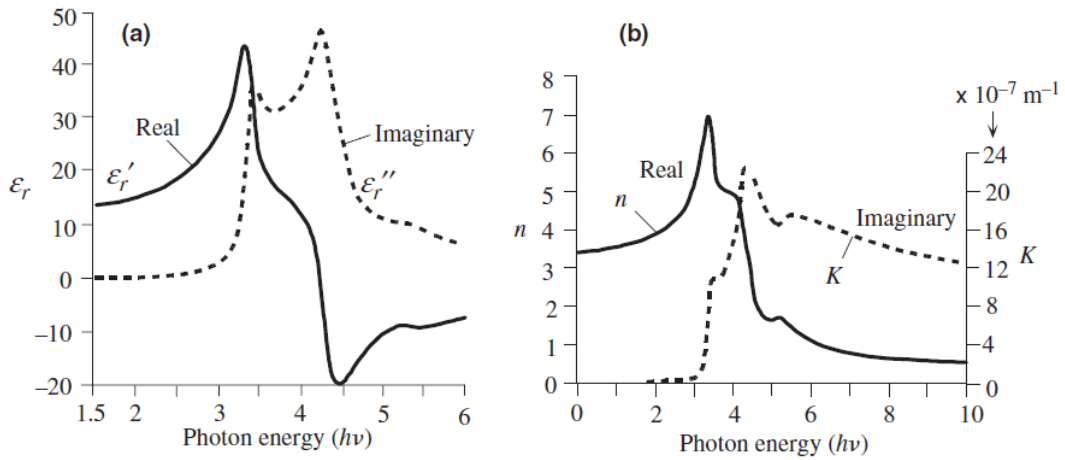
συχνότητα του φανταστικού μέρους ε_2 και αντίστροφα. Ο μετασχηματισμός απαιτεί να γνωρίζουμε την εξάρτηση από την συχνότητα είτε του πραγματικού, είτε του φανταστικού μέρους για όσο το δυνατόν μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων, ιδανικά από 0 έως άπειρο, και ότι το υλικό έχει γραμμική συμπεριφορά, για παράδειγμα, έχει σχετική επιδεκτικότητα ανεξάρτητη του εφαρμοζόμενου πεδίου. Οι σχέσεις *Kramers-Kronig* για διηλεκτρική συνάρτηση $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ δίνονται από [2.2-2.3]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.5a)$$

και

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.5b)$$

όπου ω' η μεταβλητή ολοκλήρωσης, P εκφράζει την κατά Cauchy κύρια τιμή του ολοκληρώματος. (Αν $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ τότε το (-) παραλείπεται από την εξίσωση ε_2).



Σχήμα 2.2: α) Μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση ενός κρυστάλλου Si συναρτήσει της ενέργειας φωτονίων ($\varepsilon_1 = \varepsilon_r'$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_r''$). β) Οπτικές ιδιότητες κρυστάλλου Si συναρτήσει της ενέργειας φωτονίων σε όρους μιγαδικού δείκτη διάθλασης. (Δεδομένα από [2.24])

Ομοίως, κάποιος μπορεί να συσχετίσει το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της πολωσιμότητας, $a_1(\omega)$ και $a_2(\omega)$, το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του αντιστρόφου της διηλεκτρικής συνάρτησης $\text{Re}[-\frac{1}{\varepsilon(\omega)}]$ και $\text{Im}[-\frac{1}{\varepsilon(\omega)}]$ (η συνάρτηση ενεργειακών απωλειών-Loss Function) καθώς και του μιγαδικού δείκτη διάθλασης, $n(\omega)$ και $k(\omega)$.

Για $\tilde{n} = n(\omega) + ik(\omega)$ ισχύει:

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{K(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (2.6\alpha)$$

και

$$k(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{k(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (\text{Αν } \tilde{n} = n(\omega) - ik(\omega) \text{ τότε το } (-) \text{ παραλείπεται στον δεύτερο όρο.}) \quad (2.6\beta)$$

Εδώ, να τονιστεί ότι οι οπτικές σταθερές n και k πρέπει να υπακούουν τους λεγόμενους *f*-*αθροιστικούς κανόνες* [2.4]. Για παράδειγμα, η ολοκλήρωση του $[n(\omega) - 1]$ για όλο το φάσμα των συχνοτήτων πρέπει να είναι μηδέν και το ολοκλήρωμα $\omega k(\omega)$ για όλο το φάσμα των συχνοτήτων πρέπει να είναι $(\pi/2)\omega_p^2$, όπου $\omega_p = \hbar(4\pi NZe^2/m_e)^{1/2}$ είναι η συχνότητα πλάσματος των ελεύθερων ηλεκτρονίων και N είναι η ατομική συγκέντρωση, Z είναι ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων ανά άτομο, e και m_e το φορτίο και η μάζα του ηλεκτρονίου αντίστοιχα. Οι *f*-*αθροιστικοί κανόνες* παρέχουν έναν έλεγχο συνέπειας των εξισώσεων αυτών και επιτρέπουν διάφορες σταθερές να αλληλοσχετισθούν.

2.2 Οπτικές ιδιότητες λεπτών υμενίων

Μια από τις κλασσικές περιγραφές των οπτικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων που υπάρχει στην βιβλιογραφία βρίσκεται στο βιβλίο του O.S Heavens [2.5]. Οι εξισώσεις του Maxwell χρησιμοποιούνται για να υπολογιστεί η ένταση του φωτός που ανακλάται ή διαδίδεται από λεπτό υμένιο ή από πολυστρωματικές δομές λεπτών υμενίων. Αναλυτικές περιγραφές του θέματος υπάρχουν, επίσης, στις αναφορές [2.6-2.8].

2.2.1 Ένα ισοτροπικό υμένιο πάνω σε υπόστρωμα

Μία κατάσταση που συναντάται συχνά είναι η περίπτωση ενός ισοτροπικού υμενίου πάνω σε ένα ισοτροπικό υπόστρωμα. Το υμένιο θεωρείται ότι έχει όρια παράλληλα με το επίπεδο και ένα πάχος d_1 . Το περιβάλλον (μέσο 0, συνήθως αέρας) χαρακτηρίζεται από ένα πραγματικό δείκτη διάθλασης n_0 , ενώ το υμένιο (μέσο 1) και το υπόστρωμα (μέσο 2) έχουμε μιγαδικούς δείκτες διάθλασης, n_1 και n_2 , αντίστοιχα. Θεωρούμε ένα επίπεδο κύμα που προσπίπτει με γωνία θ_0 από το μέσο 0 και καταλήγει σε ένα διαθλώμενο κύμα με γωνία θ_1 στο μέσο 1 και ένα διαδιδόμενο κύμα με γωνία θ_2 στο μέσο 2 (σχήμα 2.3).

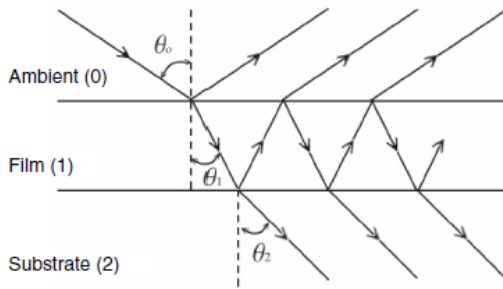
Θεωρώντας πολλαπλές ανακλάσεις στις διεπιφάνειες αέρα-υμενίου και υμενίου-υποστρώματος, τα πλάτη ανάκλασης και διάδοσης μπορούν να υπολογιστούν. Έστω β ότι είναι η αλλαγή φάσης που συμβαίνει όταν το φωτεινό κύμα διασχίζει το υμένιο μια φορά από το ένα όριο στο άλλο:

$$\beta = 2\pi\left(\frac{d_1}{\lambda}\right)n_1 \cos \theta_1 \quad (2.7\alpha)$$

ή

$$\beta = 2\pi\left(\frac{d_1}{\lambda}\right)(n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7\beta)$$

, λ είναι το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός και η εξίσωση [2.7β] προκύπτει από την εξίσωση [2.7α] εφαρμόζοντας τον νόμο του Snell, $n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1$.



Σχήμα 2.3: Σχηματικό διάγραμμα ανάκλασης, διάθλασης και διάδοσης ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος που προσπίπτει σε ένα ιστροπικό υμένιο που βρίσκεται πάνω σε ένα ιστροπικό υπόστρωμα.

Αθροίζοντας όλα τα μερικώς ανακλώμενα και διαδιδόμενα κύματα εντός του υμενίου οδηγούμαστε σε μία γεωμετρική απειροσειρά και το ολικό ανακλώμενο πλάτος R δίνεται από:

$$R = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}t_{12}e^{-i2\beta}}{1 - r_{10}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad (2.8\alpha)$$

ή

$$R = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad (2.8\beta)$$

αντικαθιστώντας το r_{01} με $-r_{01}$ και $(t_{01}t_{10})$ με $(1 - r_{10}^2)$.

Κατά παρόμοιο τρόπο το ολικό διαδιδόμενο πλάτος υπολογίζεται ως:

$$T = \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad (2.9)$$

όπου r_{01} και r_{12} είναι, αντίστοιχα, οι συντελεστές ανάκλασης στις διεπιφάνειες αέρας-υμένιο (0-1) και υμένιο-υπόστρωμα (1-2) και t_{01} και t_{12} είναι οι συντελεστές διάδοσης Fresnel που

ορίζονται αντιστοίχως. Οι εξισώσεις (2.8α,β)-(2.9) ισχύουν όταν το προσπίπτον κύμα είναι γραμμικώς πολωμένο είτε παράλληλα (p), είτε κάθετα (s) στο επίπεδο πρόσπτωσης και ένας δείκτης (p) ή (s) προστίθεται στους τύπους για τη διάκριση της πόλωσης του προσπίπτοντος φωτός. Έτσι, το πλάτος ανάκλασης που προκύπτει από ένα p- πολωμένο φως σημειώνεται με R_p και το πλάτος ανάκλασης από s-πολωμένο φως με R_s . Ομοίως, τα πλάτη διαπερατότητας θα είναι T_p και T_s , αντίστοιχα. Οι κατάλληλες εκφράσεις για τους συντελεστές Fresnel πρέπει να χρησιμοποιηθούν και είναι οι ακόλουθες [2.8]:

$$r_{01p} = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} \quad (2.10)$$

$$r_{12p} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (2.11)$$

$$r_{01s} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad (2.12)$$

$$r_{12s} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (2.13)$$

$$t_{01p} = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} \quad (2.14)$$

$$t_{12p} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (2.15)$$

$$t_{01s} = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad (2.16)$$

$$t_{12s} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (2.17)$$

Σημειώνεται ότι οι γωνίες και οι δείκτες διάθλασης των αντίστοιχων μέσων σχετίζονται σύμφωνα με τον νόμο του Snell:

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.18)$$

Οι παραπάνω εκφράσεις ισχύουν όταν το υπόστρωμα είναι ημι-άπειρο, δηλαδή ανακλάσεις στην κάτω επιφάνεια του υποστρώματος δεν λαμβάνονται υπόψη. Στην περίπτωση ενός υποστρώματος πεπερασμένου πάχους το σύστημα θεωρείται σαν αέρας/υμένιο1/υμένιο2/άπειρο μέσο-υπόστρωμα. Αθροίζοντας τα μερικώς ανακλώμενα και διαδιδόμενα κύματα εντός των δύο υμενίων λαμβάνονται οι τελικές εκφράσεις για τα ολικά πλάτη ανάκλασης και διαπερατότητας.

2.2.2 Μέθοδος πινάκων για πολυστρωματικές δομές

Προφανώς, το άθροισμα πολλαπλώς ανακλώμενων και διαδιδόμενων κυμάτων εντός πολλαπλών στρωμάτων είναι μια επώδυνη διαδικασία και εναλλακτικές μέθοδοι αναζητούνται για τον υπολογισμό των οπτικών ιδιοτήτων πολυστρωματικών δομών. Ευτυχώς, η γενικώς γνωστή μέθοδος των πινάκων προσφέρει μια πολύ κομψή λύση [2.9-2.10] και μια λεπτομερής περιγραφή αυτής της μεθόδου βρίσκεται στην αναφορά [2.8]. Η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι οι εξισώσεις διάδοσης του φωτός είναι γραμμικές και η συνέχεια των εφαπτόμενων πεδίων κατά μήκος μιας επιφάνειας μπορεί να εκφραστεί σαν γραμμικός μετασχηματισμός πίνακα 2×2 .

Ας θεωρήσουμε ένα πολυστρωματικό σύστημα αποτελούμενο από μία στοίβα $1, 2, 3, \dots, j, \dots, m$ ομογενών και ιστροπικών στρωμάτων που βρίσκονται μεταξύ δύο ημι-άπειρων μέσων, περιβάλλον (0) και υπόστρωμα (m+1). Μπορεί να δειχθεί [2.8] ότι οι ολικές ιδιότητες ανάκλασης και διάδοσης τέτοιων δομών εκφράζονται από ένα πίνακα μετάβασης που με τη σειρά του εκφράζεται ως το γινόμενο των πινάκων διεπιφάνειας και διάδοσης που περιγράφουν την επίδραση των εκάστοτε διεπιφανειών και στρωμάτων που απαρτίζουν το σύστημα. Ο πίνακας μετάβασης προκύπτει ως:

$$S = I_{01} L_1 I_{12} L_2 \dots I_{(j-1)j} L_j \dots L_m I_{m(m+1)} \quad (2.19)$$

όπου $I_{(j-1)j}$ συμβολίζει τον πίνακα διεπιφάνειας για την διεπιφάνεια μεταξύ του μέσου $(j-1)$ και του μέσου j και L_j είναι ο πίνακας διάδοσης για το υμένιο j . Ο πίνακας για μια επίπεδη διεπιφάνεια έχει τη μορφή:

$$I = \begin{bmatrix} 1/t & r/t \\ r/t & 1/t \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ t \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r \\ r & 1 \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

όπου r και t είναι αντίστοιχα οι συντελεστές των πλατών ανάκλασης και διάδοσης. Ο πίνακας διάδοσης για ένα υμένιο πάχους d δίνεται από:

$$L = \begin{bmatrix} e^{i\beta} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta} \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

όπου η διαφορά φάσης (λόγω του πάχους του στρώματος) β εκφράζεται σαν συνάρτηση του πάχους d του δείκτη διάθλασης n του μήκους κύματος λ και της συγκεκριμένης γωνίας θ ως:

$$\beta = \frac{2\pi dn}{\lambda} \cos \theta \quad (2.22)$$

Θεωρούμε για παράδειγμα την σαφή περίπτωση δύο υμενίων (1 και 2) μεταξύ ενός ημι-άπειρου περιβάλλοντος (0) και ενός υποστρώματος (3). Σύμφωνα με την εξίσωση (2.19) ο πίνακας μετάβασης για αυτή την περίπτωση δίνεται από:

$$S = I_{01} L_1 I_{12} L_2 I_{23} \quad (2.23)$$

Χρησιμοποιώντας τις εκφράσεις για τους πίνακες διεπιφάνειας και διάδοσης των εξισώσεων (2.20) και (2.21) ο πίνακας μετάβασης προκύπτει ως :

$$S = \begin{pmatrix} 1 \\ t_{01} t_{12} t_{23} \end{pmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & r_{01} \\ r_{01} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\beta_1} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{12} & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} e^{i\beta_2} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & r_{23} \\ r_{23} & 1 \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

ή

$$S = \begin{pmatrix} e^{i(\beta_1 + \beta_2)} \\ t_{01} t_{12} t_{23} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} [(1 + r_{01} r_{12} e^{-i2\beta_1}) & [(1 + r_{01} r_{12} e^{-i2\beta_1}) r_{23} \\ + (r_{12} + r_{01} e^{-2i\beta_1}) & + (r_{12} + r_{01} e^{-2i\beta_1}) \\ \times r_{23} e^{-i2\beta_2}] & \times e^{-i2\beta_2}] \\ [(r_{01} + r_{12} e^{-i2\beta_1}) & [(r_{01} + r_{12} e^{-i2\beta_1}) r_{23} \\ + (r_{01} r_{12} + e^{-2i\beta_1}) & + (r_{01} r_{12} + e^{-2i\beta_1}) \\ \times r_{23} e^{-i2\beta_2}] & \times e^{-i2\beta_2}] \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

Καθώς οι συντελεστές ανάκλασης και διάδοσης των πολυστρωματικών δομών δίνονται αντιστοίχως από $R = (S_{21} / S_{11})$ και $T = (1 / S_{11})$ [2.8] οι συντελεστές αυτές προκύπτουν από την εξίσωση (2.25). Τα R και T τότε προκύπτουν ως:

$$R = \frac{(r_{01} + r_{12} e^{-i2\beta_1}) + (r_{01} r_{12} + e^{-i2\beta_1}) r_{23} e^{-i2\beta_2}}{(1 + r_{01} r_{12} e^{-i2\beta_1}) + (r_{12} + r_{01} e^{-i2\beta_1}) r_{23} e^{-i2\beta_2}} \quad (2.26)$$

και

$$T = \frac{t_{01}t_{12}t_{23}e^{-i(\beta_1+\beta_2)}}{(1+r_{01}r_{12}e^{-i2\beta_1})+(r_{12}+r_{01}e^{-i2\beta_1})r_{23}e^{-i2\beta_2}} \quad (2.27)$$

Οι παραπάνω τύποι εφαρμόζονται και για πόλωση p και για πόλωση s όταν οι αντίστοιχες εκφράσεις για τα R, T, r, t , χρησιμοποιηθούν. Τα αποτελέσματα των εξισώσεων (2.26) και (2.27) μπορούν να γενικευτούν για ένα μεγάλο αριθμό στρωμάτων αν και οι προκύπτουσες εκφράσεις αποδεικνύονται ιδιαίτερα μακροσκελείς. Υπολογισμοί πινάκων μετάβασης για τέτοιες πολυστρωματικές δομές μπορούν εύκολα να πραγματοποιηθούν με την χρήση υπολογιστών.

2.2.2.1 Ανισοτροπικά Υμένια

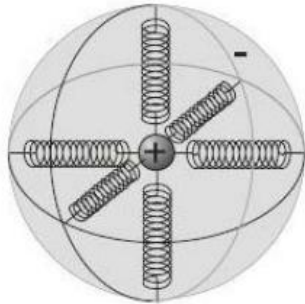
Κατάλληλη αντιμετώπιση όσον αφορά την εξαγωγή των οπτικών ιδιοτήτων τους χρειάζεται σε ανισοτροπικά υμένια. Τέτοια υμένια είναι τα στρώματα Langmuir-Blodgett, τα υμένια κολωνοειδούς ανάπτυξης, υπερπλέγματα ημιαγωγών και σύνθετα υμένια οξειδίων. Οι οπτικές συναρτήσεις τέτοιων υμενίων περιγράφονται από ένα διηλεκτρικό διάνυσμα 3 συνιστωσών αναφερόμενων στο κρυσταλλικό σύστημα συντεταγμένων. Μελέτες σε ανισοτροπικά υμένια βρίσκονται σε διάφορες αναφορές [2.8, 2.11-2.15]. Λεπτά υμένια κολωνοειδούς ανάπτυξης παρουσιάζουν μεγάλη ανισοτροπία στον δείκτη διάθλασης. Στο μοντέλο που έχει προταθεί για αυτά τα υμένια, υιοθετούνται 3 κύριοι δείκτες διάθλασης, με τον έναν να αναφέρεται στην διεύθυνση της ανάπτυξης των στηλών και τους άλλους δύο να αναφέρονται στο κάθετο (στην διεύθυνση ανάπτυξης) επίπεδο [2.16]. Με αυτό το μοντέλο και ένα μετασχηματισμό 4×4 κατά την μέθοδο των πινάκων, η ανακλαστικότητα και η διαπερατότητα μιας πολυστρωματικής δομής ανισοτροπικών υμενίων μπορούν να υπολογισθούν με χρήση υπολογιστών.

2.3 Η Διηλεκτρική Συνάρτηση

Η απόκριση των υλικών στην ακτινοβολία είναι το αποτέλεσμα της κίνησης των ηλεκτρονίων υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου της κύμανσης. Μια καλή ποιοτική εικόνα και αίσθηση αυτής της αλληλεπίδρασης προκύπτει από την κλασσική περιγραφή του θέματος. Για την σωστή ποσοτική περιγραφή του, βέβαια, είναι αναγκαία η πλήρης κβαντική περιγραφή των ηλεκτρονίων, των επιτρεπτών καταστάσεών τους στον κρύσταλλο, και η αλληλεπίδρασή τους με το φως. Θα εξετάσουμε πως συμπεριφέρεται ένα δέσμιο ηλεκτρόνιο και πως ένα ελεύθερο και θα καταλήξουμε στα μοντέλα Lorentz και Drude που περιγράφουν έναν μονωτή και ένα μέταλλο αντίστοιχα.

2.3.1 Το μοντέλο Lorentz

Τα δέσμια ηλεκτρόνια ενός ατόμου είναι οργανωμένα σε τροχιές γύρω από τον πυρήνα και θεωρούνται ότι είναι προσκολλημένα στο άκρο ενός ελατηρίου σταθεράς K με τον πυρήνα του ατόμου, όπως στο σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση ταλαντωτών μοντέλου Lorentz

Στην απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, το ηλεκτρονικό αυτό νέφος είναι σφαιρικά συμμετρικό: το κέντρο της ηλεκτρονιακής πυκνότητας συμπίπτει με τον πυρήνα. Όταν υπάρχει εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, τότε το ηλεκτρονικό νέφος μετατοπίζεται κατά την αντίθετη κατεύθυνση και το άτομο παρομοιάζεται με ένα ηλεκτρικό δίπολο.

Έστω ότι η μετατόπιση αυτή για ένα συγκεκριμένο τροχιακό είναι $\vec{r}$.

Σε αυτήν την κατάσταση θα υπάρχει μια δύναμη επαναφοράς, η οποία στην προσέγγιση του Hooke είναι ανάλογη της μετατόπισης :

$$\vec{F}_H = -K\vec{r} \quad (2.28\alpha)$$

ή καθώς σύμφωνα με την μηχανική φυσική ένα σώμα μάζας m με σταθερά ελατηρίου K ταλαντώνεται με συχνότητα $\omega_0 = \sqrt{K/m}$

$$\vec{F}_H = -m\omega_0^2\vec{r} \quad (2.28\beta)$$

Καθώς το ηλεκτρόνιο ταλαντώνεται ασκείται πάνω του μια δύναμη απόσβεσης λόγω τριβής η οποία στην πιο απλή προσέγγιση είναι ανάλογη της ταχύτητας του:

$$\vec{F}_F = -m\gamma\vec{v} = -m\gamma(d\vec{r}/dt), \quad (2.29)$$

όπου γ είναι μια σταθερά στην οποία θα αναφερθούμε παρακάτω εκτενώς, έχει μονάδες αντίστροφου χρόνου και καθορίζει τον ρυθμό με τον οποίο χάνεται ενέργεια από τον

ταλαντωτή. Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί κατανάλωσης ενέργειας σε ένα στερεό, με τον σημαντικότερο την σύζευξη με φωνόνια (ταλαντώσεις πλέγματος).

Στο ηλεκτρόνιο ασκείται κινητήρια δύναμη από το εξωτερικώς εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο:

$$\vec{F}_E = -e\vec{E} \quad (2.30)$$

Σύμφωνα με τον νόμο του Newton προκύπτει η εξίσωση κίνησης:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\vec{r}}{dt} + m\omega_0^2 \vec{r} = -e\vec{E}. \quad (2.31)$$

όπου $-e$ και m είναι το φορτίο και η μάζα του ηλεκτρονίου, αντίστοιχα. Η εξίσωση (2.31) είναι μια εξαναγκασμένη αρμονική ταλάντωση συχνότητας ω .

Θεωρούμε ότι το ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλεται αρμονικά με τον χρόνο :

$$\vec{E} = \vec{E} e^{-i\omega t} \quad (2.32)$$

και ομοίως και η μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους $\vec{r}$ θα είναι αρμονική συνάρτηση του χρόνου:

$$\vec{r} = \vec{r} e^{-i\omega t} \quad (2.33)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (2.31) βρίσκουμε:

$$-m\omega^2 \vec{r} - i\omega m\gamma \vec{r} + m\omega_0^2 \vec{r} = -e\vec{E}. \quad (2.34)$$

Λύνοντας ως προς $\vec{r}$ βρίσκουμε:

$$\vec{r} = \frac{-e\vec{E} / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (2.35)$$

Η διπολική ροπή που προκύπτει από την μεταβολή του ηλεκτρονιακού νέφους του συγκεκριμένου τροχιακού προκύπτει:

$$\vec{p} = -e\vec{r} \quad (2.36a)$$

ή

$$\vec{p} = \frac{e^2 \vec{E}}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (2.36\beta)$$

Για μικρές τιμές έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και μικρές μετατοπίσεις $\vec{r}$, τα μεγέθη ω_0, γ είναι ανεξάρτητα της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, βρισκόμαστε στην λεγόμενη γραμμική περιοχή και η σχέση εξάρτησης μεταξύ της διπολικής ροπής και του ηλεκτρικού πεδίου είναι επίσης γραμμική:

$$\vec{p} = a(\omega) \vec{E} \quad (2.37)$$

όπου

$$a(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.38)$$

είναι η ατομική πολωσιμότητα για ένα ηλεκτρόνιο, και είναι μιγαδική συνάρτηση της συχνότητας καθώς εμπεριέχει τον όρο της τριβής. Το τελευταίο σημαίνει ότι θα υπάρχει διαφορά φάσης μεταξύ της διπολικής ροπής και του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Στην περίπτωση ενός πραγματικού υλικού οι διπολικές ροπές πολλών τέτοιων ατόμων σε πυκνή διάταξη συνιστούν μια μέση μακροσκοπική πόλωση:

$$\vec{P} = Na\vec{E} = \chi_e \vec{E} \quad (2.39)$$

όπου N ο αριθμός των ατόμων ανά μονάδα όγκου, και χ_e η ηλεκτρική επιδεκτικότητα. Ορίζεται έτσι η διηλεκτρική συνάρτηση ως:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} = (1 + 4\pi \chi_e) \vec{E} \Rightarrow \quad (2.40)$$

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi \chi_e(\omega) \quad (2.41)$$

η οποία είναι επίσης μιγαδική συνάρτηση της συχνότητας. Το διάνυσμα $\vec{D}$ καλείται διηλεκτρική μετατόπιση. Η διηλεκτρική συνάρτηση για ένα ταλαντωτή θα είναι:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (2.42)$$

απ' όπου προκύπτει για το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.43\alpha)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (2.43\beta)$$

2.3.1.1 Διηλεκτρικά υλικά

Διηλεκτρικά υλικά χαρακτηρίζονται αυτά τα οποία η ελάχιστη συχνότητα συντονισμού είναι μεγαλύτερη από τις οπτικές συχνότητες. Είναι δηλαδή τα υλικά τα οποία για οπτικές συχνότητες έχουν μηδαμινή απορρόφηση και ο δείκτης διάθλασης επιδεικνύει ελάχιστη διασπορά.

Στην περίπτωση των πραγματικών διηλεκτρικών υλικών περισσότερες της μιας ηλεκτρονικές μεταβάσεις μεταξύ τροχιακών υφίστανται. Κάθε ηλεκτρονική μετάβαση συνεισφέρει από ένα ταλαντωτή Lorentz στην εξίσωση (2.42):

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (2.44)$$

όπου N_j η πυκνότητα ηλεκτρονίων με συχνότητα συντονισμού ω_{0j} και ισχύει ο αθροιστικός κανόνας

$$\sum_j N_j = N_T \quad (2.45)$$

όπου N_T είναι η συνολική πυκνότητα δέσμιων ηλεκτρονίων, $N_T = N \cdot Z$ (N η ατομική πυκνότητα και Z ο αριθμός ηλεκτρονίων σε κάθε άτομο).

2.3.2 Μεταλλικά υλικά. Το μοντέλο Drude.

Η κύρια συνεισφορά στην οπτική συμπεριφορά των μετάλλων προέρχεται από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Καθώς δεν υπάρχει δύναμη επαναφοράς, σύμφωνα με το μοντέλο Lorentz για $\omega_0=0$, προκύπτει η σχέση διασποράς για την διηλεκτρική συνάρτηση των μετάλλων:

$$\varepsilon = 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (2.46)$$

όπου N είναι η πυκνότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Η σταθερά τριβής γ προκύπτει από τους διάφορους μηχανισμούς σκέδασης των ηλεκτρονίων: ατέλειες κρυστάλλου, φωνόνια, κτλ. Συνήθως για ηλεκτρόνια αγωγιμότητας χρησιμοποιούμε τον μέσο χρόνο χαλάρωσης $\tau = 1/\gamma$, οπότε θα το ακολουθήσουμε και εδώ.

Ορίζεται η συχνότητα πλάσματος:

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi N e^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.47)$$

και έχουμε για την διηλεκτρική συνάρτηση

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} \quad (2.48)$$

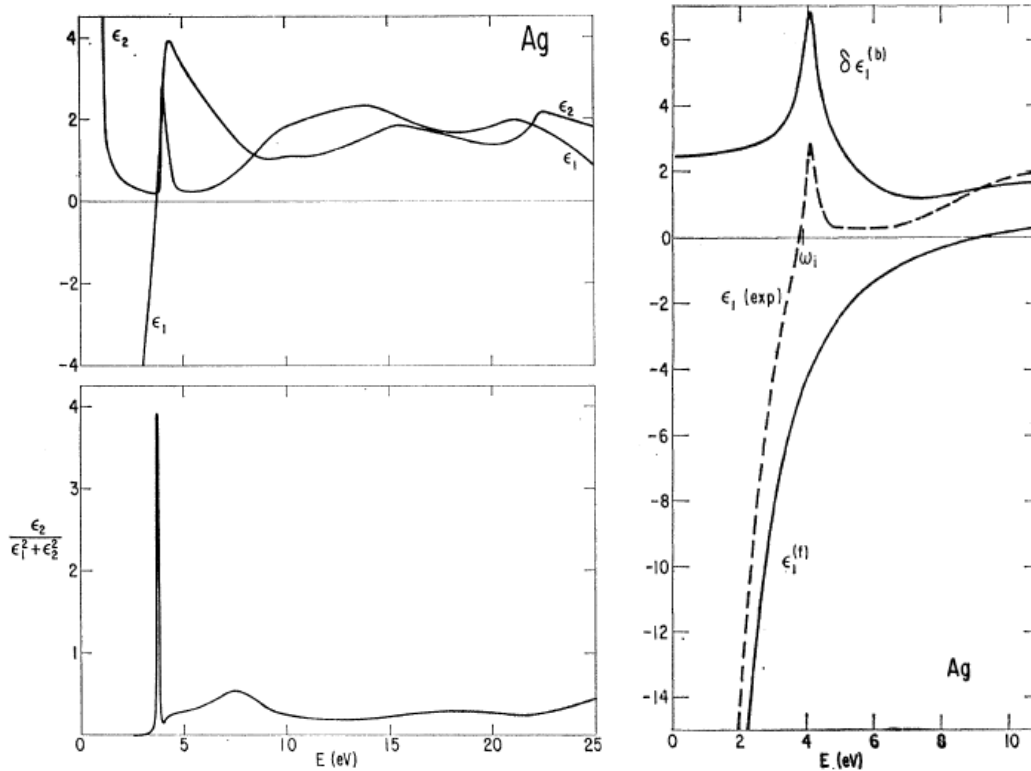
Η σχέση (2.48) αποτελεί το μοντέλο Drude για την διηλεκτρική συνάρτηση των μετάλλων. Καθώς μιλάμε για ελεύθερα ηλεκτρόνια (αγωγιμότητας) είναι προφανές ότι η διηλεκτρική σταθερά σχετίζεται με την ηλεκτρική αντίσταση του μετάλλου. Για συχνότητες μικρότερες της συχνότητας πλάσματος η διηλεκτρική σταθερά είναι αρνητική. Συνάμα, το πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης πλησιάζει το μηδέν, ενώ το φανταστικό γίνεται πολύ μεγάλο. Σε αυτή την περιοχή ένα προσπίπτον κύμα δεν μπορεί να διαδοθεί και υφίσταται πολύ ισχυρή ανάκλαση. Αυτό είναι κάτι από την κοινή μας εμπειρία ότι τα μέταλλα ανακλούν ισχυρά το φως. Ο λόγος είναι ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται πολύ γρήγορα σε ανταπόκριση του εισερχόμενου πεδίου προσπαθώντας να αντιδράσουν σε αυτό, έτσι ώστε το πεδίο μέσα στο μέταλλο να είναι μηδέν, με αποτέλεσμα την ισχυρή ανάκλασή του.

Για $\omega = \omega_p$ η διηλεκτρική συνάρτηση γίνεται σχεδόν μηδέν (εάν υποθέσουμε το τ αρκετά μεγάλο), και κύματα υφίστανται ισχυρή απορρόφηση. Ο λόγος είναι ότι σ' αυτήν την συχνότητα το κύμα επάγει σύμφωνες ταλαντώσεις πλάσματος, τα λεγόμενα πλασμόνια. Θα τα εξετάσουμε σε πιο μεγάλο βάθος στην §2.5. Για συχνότητες πάνω από την συχνότητα πλάσματος η διηλεκτρική σταθερά είναι θετική και το μέταλλο είναι σχετικά διάφανο στην ακτινοβολία.

Στην πραγματικότητα ένα πλήρες μοντέλο για την οπτική απόκριση των μετάλλων στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συνδυάζει το μοντέλο Drude για την περιγραφή των ενδοζωνικών μεταβάσεων των ελεύθερων ηλεκτρονίων εντός της ζώνης αγωγιμότητας και τους αναγκαίους ταλαντωτές Lorentz για την περιγραφή των διαζωνικών μεταβάσεων.

$$\varepsilon = \left(1 + \frac{4\pi N_e e^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \right) - \frac{(4\pi N_e e^2 / m) f_F}{\omega(\omega + i\gamma_F)} \quad (2.49)$$

όπου $\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m}$ και $\gamma = \frac{1}{\tau}$, τ ο μέσος χρόνος ζωής των ηλεκτρονίων.



Σχήμα 2.5: α) Το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για bulk Ag που προκύπτει από ανάλυση Kramers-Kronig πειραματικών δεδομένων ανακλαστικότητας (άνω τμήμα); συνάρτηση ενεργειακών απωλειών ενέργειας, $-\text{Im}(1/\epsilon)$ (κάτω τμήμα). β) Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης από το α) (διακεκομμένη) αναλύεται σε συνεισφορές από ελεύθερα και δέσμια ηλεκτρόνια σύμφωνα με την εξίσωση (2.50). Το ενεργειακό κατώφλι για διαζωνικές μεταβάσεις βρίσκεται στο ω_i . Από [2.25]

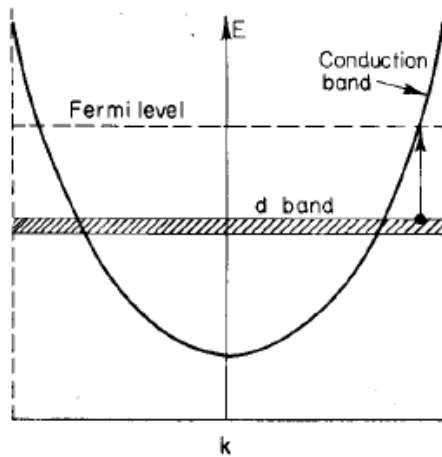
Ο άργυρος (Ag) έχει μια ενέργεια πλασμονίου ελεύθερων ηλεκτρονίων περίπου στα 9.2eV (μη φαινόμενη –unscreened– ενέργεια πλάσματος), αλλά η επίδραση των διαζωνικών μεταβάσεων προκαλούν ελάττωση της ενέργειας πλασμονίου στα 3,8eV (φαινόμενη –screened– ενέργεια πλάσματος. Αυτό απεικονίζεται στο σχήμα 2.5β. Το πάνω μέρος του σχήματος 2.5α απεικονίζει το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης που εξάγεται από πειραματικές μετρήσεις ανακλαστικότητας. Για ενέργειες μικρότερες των 3eV παρουσιάζει συμπεριφορά ελεύθερων ηλεκτρονίων, αλλά αποκλίνει από τη συμπεριφορά Drude, εξαιτίας των διεγέρσεων από τα 4d ηλεκτρόνια στη ζώνη των κενών 5s (σχήμα 2.6). Είναι βολικό να χωρίσουμε την διηλεκτρική συνάρτηση σε δύο συνεισφορές:

$$\epsilon = \epsilon^{(f)} + \delta\epsilon^{(b)}, \quad (2.50)$$

όπου $\epsilon^{(f)}$ αντιστοιχεί στον όρο των ελεύθερων ηλεκτρονίων (από τα s ηλεκτρόνια) και $\delta\epsilon^{(b)}$ ο όρος των διαζωνικών μεταβάσεων. Η παραπάνω εξίσωση (2.50) γράφεται με όρους επιδεκτικότητας ως $\epsilon = 1 + \chi^s + \chi^d$. Ο διαχωρισμός του πραγματικού μέρους ϵ_1 , σύμφωνα με την εξίσωση (2.50), απεικονίζεται στο σχήμα 2.5β. Το κατώφλι ενέργειας για διαζωνικές

μεταβάσεις δείχνεται επίσης στο σχήμα 2.5. Αν η διαζωνικές μεταβάσεις απουσίαζαν, η συχνότητα πλασμονίου όγκου θα δινότανε από εκεί που ισχύει η $\varepsilon_1^{(f)} = 0$.

Το σχήμα 2.5β δείχνει ότι αυτό είναι στα 9.2 eV, αλλά η συχνότητα $\varepsilon_1 = 0$ το υποβιβάζει σε πολύ χαμηλότερες ενέργειες και αυτό συμβαίνει εκεί όπου το ε_2 είναι μικρό έχοντας ως αποτέλεσμα μια πολύ οξεία ενεργειακή κορυφή απωλειών, όπως φαίνεται στο κάτω τμήμα του σχήματος 2.5α.



Σχήμα 2.6: Σχηματικό διάγραμμα δομής ενεργειακών ζωνών για ευγενή μέταλλα.

2.4 Οπτικές Ιδιότητες σύνθετων υμενίων. Οι θεωρίες ενεργού μέσου

Η διηλεκτρική απόκριση ενός μικροσκοπικά ετερογενούς αλλά μακροσκοπικά ομογενούς bulk υλικού το οποίο αποτελείται από μια τυχαία μίξη διαφορετικών φάσεων εξαρτάται από την σχετική σύσταση (ποσοστά όγκου) και από το σχήμα των κατανομών των επιμέρους περιοχών. Η περιγραφή της διηλεκτρικής συνάρτησης ενός τέτοιου υλικού που έχει διαφοροποιήσεις τόσο στην σύσταση όσο και στο σχήμα των εγκλεισμάτων, είναι το αντικείμενο της Θεωρίας Ενεργού Μέσου (Effective Medium Theory, EMT).

Στο τμήμα του κεφαλαίου αυτού θα αναφερθούμε στην σχέση που υπάρχει ανάμεσα στην μικροδομή ενός ετερογενούς-σύνθετου λεπτού υμενίου και της μακροσκοπικής διηλεκτρικής απόκρισης του ε . Η θεωρία ενεργού μέσου προκύπτει από τη λύση του προβλήματος Clausius-Mossotti με χρήση βασικών αρχών. Η λύση γενικεύεται ώστε να προκύψουν οι σχέσεις ενεργού μέσου Lorentz-Lorenz, Maxwell Garnett και Bruggeman.

Στην διαπραγμάτευση του θέματος θεωρούμε ότι το υλικό είναι μακροσκοπικά ομοιογενές, δηλαδή με ένα οπτικό μικροσκόπιο δεν μπορεί να γίνει διακριτή η εσωτερική μικροδομή του καθώς και ότι χρησιμοποιείται η ψευδοστατική προσέγγιση (quasi-static approximation*- infinite-wavelength), η οποία ισχύει αν οι κόκκοι δεν ξεπερνούν σε μέγεθος το 0.1λ , όπου λ το μήκος κύματος του φωτός [2.18-2.19].

Η λύση του προβλήματος της διηλεκτρικής απόκρισης ενός ετερογενούς υλικού εμπεριέχει δυο διακριτά βήματα. Πρώτον, το ηλεκτροστατικό πρόβλημα επιλύεται ακριβώς για μια δεδομένη μικροδομή ώστε να ληφθεί το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο $\mathbf{e}(\mathbf{r})$ και η διπολική ροπή $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ ανά μονάδα όγκου για κάθε σημείο στο χώρο. Δεύτερον, αυτές οι μικροσκοπικές λύσεις αθροίζονται ώστε να προκύψουν τα μακροσκοπικά αντίστοιχα, $\mathbf{E}$ και $\mathbf{P}$ [2.26]. Η μακροσκοπική διηλεκτρική συνάρτηση με την σειρά της υπολογίζεται από την σχέση:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad (\text{η γνωστή σχέση 2.40})$$

Η δυσκολία στην παραπάνω μέθοδο συνίσταται στο ότι η δεδομένη μικροδομή δεν μπορεί να είναι απολύτως γνωστή με ακρίβεια για ένα δεδομένο ετερογενές υλικό με τυχαίες φάσεις. Ακόμα και αν αυτό ήταν εφικτό η λύση θα περιείχε πολλές μικροσκοπικές παραμέτρους και ουσιαστικά θα ήταν άχρηστη. Για παράδειγμα, οι μέσες ιδιότητες ενός αερίου, όπως η πίεση και η θερμοκρασία είναι πολύ πλέον χρησιμότερες από την ακριβή περιγραφή της κίνησης ενός μορίου. Κατά αντιστοιχία η συνάρτηση διηλεκτρικής απόκρισης είναι πολύ πιο χρήσιμη από τη γνώση των μικροσκοπικών πεδίων. Το πρόβλημα ενεργού μέσου καταλήγει τελικώς στο να καθορίσουμε με κάποιο τρόπο τις κατάλληλες μακροσκοπικές παραμέτρους και στην συνέχεια να εξακριβώσουμε τα όρια ισχύος της ε όσον αφορά τις πιθανές συστάσεις και μικροδομές.

* quasi-static approximation: Όταν το μέγεθος του σωματιδίου είναι κατά πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός, το σωματίδιο «αισθάνεται» ένα πεδίο που είναι χωρικά σχεδόν σταθερό αλλά έχει μια χρονο εξαρτώμενη φάση. Η μετατόπιση του φορτίου στην σφαίρα είναι ομογενής με αποτέλεσμα μια διπολική κατανομή φορτίου στην επιφάνεια, ενώ για μεγαλύτερα σφαιρικά σωματίδια υψηλότερες πολύ-πολικές κατανομές διεγείρονται.

2.4.1 Μικροδομή και διηλεκτρική συνάρτηση. Η σχέση Clausius-Mossoti

Σύμφωνα με την τελευταία διατύπωση της §2.4 –και χωρίς να υπεισέλθουμε σε ιδιαίτερα μαθηματικό-φυσική ανάλυση- θεωρούμε μια απλή κυβική δομή σημείων με πλεγματική σταθερά a και πολωσιμότητα α (μοντέλο Clausius-Mossoti). Αυτό είναι το πρωτότυπο ενός ανομοιογενούς υλικού αποτελώντας ένα μείγμα σημείων που πολώνονται και κενού χώρου. Εφαρμοζόμενου ενός ομοιογενούς εξωτερικού πεδίου τα σημεία πολώνονται ως $\mathbf{p}=\alpha\mathbf{E}_{loc}$, όπου $\mathbf{E}_{loc}=\mathbf{e}(\mathbf{R}_n)$ είναι το τοπικό πεδίο στην πλεγματική θέση $\mathbf{R}_n$. Έπειτα από μια σύντομη μαθηματική ανάλυση η οποία βρίσκεται στην δημοσίευση του Aspnes [2.17] καταλήγουμε στην σχέση Clausius-Mossoti (ϵ , η ενεργής διηλεκτρική συνάρτηση και n , η πυκνότητα των σημείων):

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3} n\alpha \quad (2.51)$$

η οποία μπορεί να προκύψει και διαισθητικά με την χρήση μιας φανταστικής κοιλότητας [2.27].

Το μοντέλο είναι απλό, αλλά δείχνει τις σχέσεις ανάμεσα στη μικροδομή και στα μικροσκοπικά και μακροσκοπικά πεδία και τις πολώσεις. Επίσης, έχει σκοπό να δείξει ότι δεν υπάρχει τίποτα μυστηριώδες όσον αφορά την διηλεκτρική απόκριση ενός μη ομογενούς μέσου.

2.4.2 Ετερογενή Υλικά. Διηλεκτρικές Συναρτήσεις Ενεργού Μέσου.

Το απλούστερο ετερογενές μέσο είναι αυτό στο οποίο στα σημεία του προηγούμενου παραδείγματος τυχαίως ανατίθενται δυο διαφορετικές πολώσεις, α_a και α_b . Κατ' αναλογία έχουμε:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3} (n_a\alpha_a + n_b\alpha_b) \quad (2.52)$$

όπου ϵ , είναι η ενεργής διηλεκτρική συνάρτηση του συνθέτου. Ο τύπος είναι ιδιόμορφος, καθώς συνδέει μικροδομικές παραμέτρους οι οποίες δεν μετρώνται ευθέως αλλά αν οι διηλεκτρικές συναρτήσεις των φάσεων a και b στην καθαρή τους μορφή είναι διαθέσιμες χρησιμοποιούμε την εξίσωση (2.51) για να ξαναγράψουμε την εξίσωση (2.52) ως:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = f_a \frac{\epsilon_a-1}{\epsilon_a+2} + f_b \frac{\epsilon_b-1}{\epsilon_b+2} \quad (2.53)$$

όπου $f_{a,b} = n_{a,b} / (n_a + n_b)$ είναι τα κλάσματα όγκου των φάσεων a και b . Η σχέση αυτή αποτελεί την σχέση ενεργού μέσου **Lorentz-Lorenz** [2.20-2.21]

Ας υποθέσουμε τώρα ότι οι ξεχωριστές φάσεις α και β δεν αναμειγνύονται σε ατομικό επίπεδο αλλά συνιστούν περιοχές αρκετά μεγάλες ώστε να διατηρούν την δικιά τους ιδιαίτερη διηλεκτρική ταυτότητα. Σε αυτή τη περίπτωση η υπόθεση του κενού ($\varepsilon=1$) ως το φιλοξενούν μέσον-μήτρα στο οποίο τοποθετούνται τα σημεία δεν είναι καλή. Αν υποθέσουμε ότι η διηλεκτρική συνάρτηση της μήτρας είναι ε_h , τότε η εξίσωση (2.53) γίνεται:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_h}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_h} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_h} \quad (2.54)$$

Ειδικότερα, αν b είναι η φάση διασποράς τότε θεωρούμε $\varepsilon_h = \varepsilon_a$, και ισχύει

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_a}{\varepsilon + 2\varepsilon_a} = f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_a}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_a} \quad (2.55)$$

Η εξίσωση (2.55) και η εναλλακτική αυτής, αν $\varepsilon_h = \varepsilon_b$, είναι οι σχέσεις ενεργού μέσου **Maxwell-Garnett** [2.22].

Στις περιπτώσεις όπου f_a και f_b είναι συγκρίσιμα δεν είναι σαφές ποιο είναι το φιλοξενούν μέσον-μήτρα. Σε αυτήν την περίπτωση κάνοντας την αυτοσυνεπή επιλογή $\varepsilon_h = \varepsilon$, η εξίσωση (2.54) γίνεται :

$$0 = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{\varepsilon_a + 2\varepsilon} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon}{\varepsilon_b + 2\varepsilon} \quad (2.56)$$

και αποτελεί την έκφραση ενεργού μέσου Bruggeman για την διηλεκτρική συνάρτηση ε του σύνθετου υλικού [2.23].

Παρότι σχετίζονται, η εξίσωση (2.55) περιγράφει δομές όπου η μία φάση εγκλείει απολύτως την άλλη όπως στην περίπτωση διηλεκτρικής μήτρας με μεταλλικά εγκλείσματα, ενώ η εξίσωση (2.56) αναφέρεται στην περίπτωση όπου η μία φάση είναι δαιδαλωδώς αναμειγμένη με την άλλη.

Εκτός για $f \ll 1$, οι δυο θεωρίες ενεργού μέσου προβλέπουν διαφορετικές φασματικές αποκρίσεις, με την θεωρία Bruggeman να παρουσιάζει πλατύτερες κορυφές. Η θεωρία Maxwell Garnett περιγράφει καλύτερα αποτελέσματα για δομές μεταλλικών εγκλεισμάτων που βρίσκονται εντός μιας διηλεκτρικής μήτρας όταν υπάρχει σαφής διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ των δύο υλικών (εφόσον $f < 0.1$). Η θεωρία Bruggeman περιγράφει δομές με όχι σαφώς καθορισμένη διαχωριστική επιφάνεια, με αποτέλεσμα την διαπλάτυνση της κορυφής συντονισμού του επιφανειακού πλασμονίου - πιθανώς πάρα πολύ για μικρά f . Η θεωρία αυτή έχει το πλεονέκτημα της εφαρμογής της για αυθαίρετα f και πράγματι, προβλέπει με ακρίβεια το κατώφλι συνένωσης (percolation threshold) στην μεταλλική αγωγιμότητα (η τιμή του ενεργού μέσου για το κατώφλι είναι $f=1/3$). Επίσης δίνει καλύτερα αποτελέσματα για νανοσύνθετα σωματιδίων ή συσσωματωμάτων ασαφώς καθορισμένων σχημάτων.

Για υλικά υψηλού πορώδους η θεωρία Lorenz-Lorenz θεωρείται ως η κατάλληλη για την περιγραφή τους.

2.5 Μέταλλα και Πλασμόνια

Η ιδιαίτερη απόκριση των μετάλλων στο φως - ηλεκτροδυναμική στην φύση της - υπόσχεται αρκετές νέες τεχνολογικές εφαρμογές. Βασίζεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου του εισερχόμενου φωτός. Αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι η δημιουργία μιας δέσμιας κατάστασης μεταξύ φωτονίου- ελεύθερων ηλεκτρονίων (πλάσματος) το οποίο ονομάζεται πλασμόνιο.

2.5.1 Μεταλλική απόκριση στο φως - το πλασμόνιο όγκου

Η μεταλλική διηλεκτρική συνάρτηση δίδεται από την σχέση:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + i \frac{4\pi\sigma(\omega)}{\omega} \quad (2.57)$$

Η εξίσωση αυτή συνδέει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του μετάλλου με την οπτική απόκριση.

Από τον ορισμό της μεταλλικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας,

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (2.58)$$

προκύπτει η γνωστή μεταλλική συνάρτηση κατά το μοντέλο Drude

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}, \quad \text{όπου } \omega_p = \left(\frac{4\pi Ne^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ η συχνότητα πλάσματος.} \quad (2.59)$$

Για $\omega < \omega_p$ η διηλεκτρική σταθερά προκύπτει αρνητική, και η λύση είναι κύματα που αποσβάνουν εκθετικά στον χώρο. Για ένα εισερχόμενο κύμα σημαίνει μηδενική διάδοση και ισχυρή ανάκλαση, με ένα μικρό ποσοστό απορρόφησης: όσο μεγαλύτερος είναι ο μέσος ελεύθερος χρόνος τ , τόσο μικρότερη η απορρόφηση. Σε πολλά μέταλλα, η ανάκλαση από επίπεδη μεταλλική επιφάνεια είναι μεταξύ 90 και 95%.

Για $\omega > \omega_p$ η διηλεκτρική σταθερά είναι θετική, και η λύση είναι διαδιδόμενα κύματα: για αυτές τις συχνότητες το μέταλλο εμφανίζεται διαφανές. Πράγματι, τα αλκαλικά μέταλλα εμφανίζονται διαφανή στην υπεριώδη ακτινοβολία καθώς και όλα τα μέταλλα εμφανίζονται διάφανα στην περιοχή συχνοτήτων των ακτίνων-Χ.

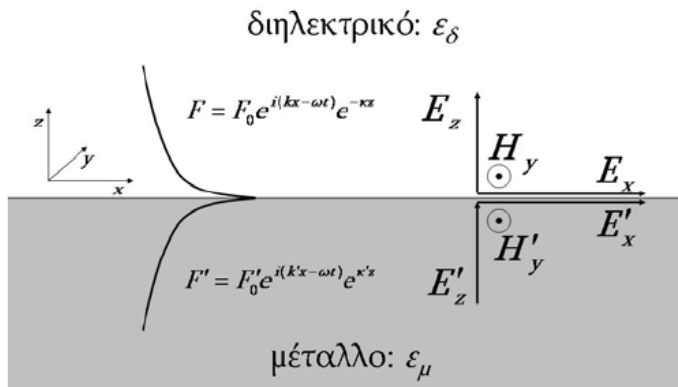
Στην ιδιαίτερη περίπτωση που $\omega = \omega_p$ αυτό που δημιουργείται είναι μια αρμονική ταλάντωση της πυκνότητας των ελεύθερων ηλεκτρονίων, γνωστή ως ταλάντωση πλάσματος. Το κβάντο αυτής της ταλάντωσης είναι το πλασμόνιο με

$$E = \hbar\omega_p \quad (2.60)$$

Όταν λοιπόν ακτινοβολία προσπίπτει με την συχνότητα πλάσματος, επάγει ιδιοταλαντώσεις πλάσματος με κβάντο αυτής της ταλάντωσης το πλασμόνιο με ενέργειας $E = \hbar\omega_p$. Πράγματι, σε πολλά πειράματα σκέδασης ηλεκτρονίων από λεπτά μεταλλικά υμένα έχουν παρατηρηθεί απώλειες ενέργειας σε ακέραια πολλαπλάσια του $\hbar\omega_p$, χαρακτηριστικό απορρόφησης της ενέργειας λόγω της δημιουργίας πλασμονίων όγκου.

2.5.2 Πλασμόνια επιφανείας – το χωρικό αντίστοιχο των ακτίνων-X σε οπτικές συχνότητες.

Μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα αλληλεπίδραση φωτός-ύλης λαμβάνει χώρα στην διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού. Πρόκειται για ένα δέσμιο κύμα, ουσιαστικά είναι μια δέσμια κατάσταση φωτονίου-πλασμονίου, και ονομάζεται πλασμόνιο επιφανείας. Τα πλασμόνια επιφανείας είναι εντοπισμένα στην διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού και διαδίδονται κατά μήκος της, με τα πεδία να φθίνουν εκθετικά μακριά από αυτήν. Για να το περιγράψουμε αρκεί να γράψουμε τις εξισώσεις Maxwell και να εφαρμόσουμε τις συνοριακές συνθήκες στην διεπιφάνεια, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.7



Σχήμα 2.7: Συνοριακές συνθήκες στην διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού. Τα πεδία φθίνουν εκθετικά μακριά από την διεπιφάνεια, όπως φαίνεται στα αριστερά του σχήματος. Σχήμα από [2.62]

Υπάρχουν δύο δυνατές πολώσεις, η εγκάρσια ηλεκτρική (TE – s πόλωση) και η εγκάρσια μαγνητική (TM – p πόλωση). Πλασμόνια επιφανείας προκύπτουν μόνο για την εγκάρσια μαγνητική πόλωση (TM). Σε αυτήν το μαγνητικό πεδίο είναι στην y διεύθυνση ενώ το ηλεκτρικό είναι και στην z αλλά και στην x, όπως φαίνεται στα δεξιά του σχήματος 2.7. Το κάθε ένα από τα τρία πεδία μπορεί να γραφεί ως ένα επίπεδο κύμα κατά την διεύθυνση x και ένα εκθετικά φθίνων κύμα κατά την διεύθυνση z:

$$\begin{aligned} E_x &= E_{x0} e^{i(kx - \omega t)} e^{-\kappa z}, z > 0 \\ E'_x &= E'_{x0} e^{i(k'x - \omega t)} e^{-\kappa' z}, z < 0 \end{aligned} \quad (2.61)$$

όπου τα κ, κ' είναι θετικοί πραγματικοί αριθμοί. Παρόμοια σχέση ισχύει και για τα E_z και H_y .

Χρησιμοποιούμε τις εξισώσεις Maxwell για να βρούμε την σχέση μεταξύ των τριών πεδίων και να εφαρμόσουμε τις συνοριακές συνθήκες. Οι συνοριακές συνθήκες επιβάλλουν ως συνθήκη ύπαρξης του πλασμονίου επιφανείας την σχέση:

$$\frac{\kappa}{\varepsilon_\delta} = -\frac{\kappa'}{\varepsilon_\mu} \quad (2.62)$$

όπου τα ε_δ και ε_μ είναι οι διηλεκτρικές συναρτήσεις του διηλεκτρικού και του μετάλλου αντίστοιχα. Καθώς τα κ, κ' ορίστηκαν ως θετικά και το ε_δ είναι εξ' ορισμού θετικό, η συνθήκη της εξίσωσης (2.62) επιβάλλει για την ύπαρξη πλασμονίου επιφανείας την διηλεκτρική σταθερά του μετάλλου να είναι αρνητική, το οποίο από την εξίσωση (2.59) ισχύει για $\omega < \omega_p$.

Πλασμόνια επιφανείας μπορούν δηλαδή να παρατηρηθούν μόνο σε διεπιφάνεια από δύο υλικά με διηλεκτρικές σταθερές διαφορετικού προσήμου.

Για να τελειώσουμε την λύση, πρέπει να βρεθεί η σχέση μεταξύ $\kappa, \kappa', k, \omega$. Για να γίνει αυτό χρειαζόμαστε δύο νέες εξισώσεις, τις οποίες παίρνουμε αντικαθιστώντας την εξίσωση (2.61) στην εξίσωση κύματος:

$$\nabla^2 \vec{E} + \omega^2 \varepsilon(\omega) / c^2 \vec{E} = 0. \quad (2.63)$$

Βρίσκουμε:

$$\begin{aligned} -k^2 + \kappa^2 + \omega^2 \varepsilon_\delta / c^2 &= 0 \\ -k^2 + \kappa'^2 + \omega^2 \varepsilon_\mu / c^2 &= 0 \end{aligned} \quad (2.64)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2.62), (2.64) βρίσκουμε την σχέση διασποράς του πλασμονίου επιφανείας:

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_\delta \varepsilon_\mu}{\varepsilon_\delta + \varepsilon_\mu}} \quad (2.65)$$

Μια δεύτερη βασική συνθήκη προκύπτει από την εξίσωση (2.65) η οποία είναι όχι μόνο η μεταλλική διηλεκτρική σταθερά να είναι αρνητική, αλλά και μικρότερη από το μείον της διηλεκτρικής σταθεράς του διηλεκτρικού, έτσι ώστε το κυματοδιάνυσμα της εξίσωσης (2.64) να είναι πραγματικό (δηλ. να υπάρχει διάδοση στην x διεύθυνση όπως υποθέσαμε εξ' αρχής):

$$\varepsilon_\mu(\omega) = -\varepsilon_\delta \quad (2.66)$$

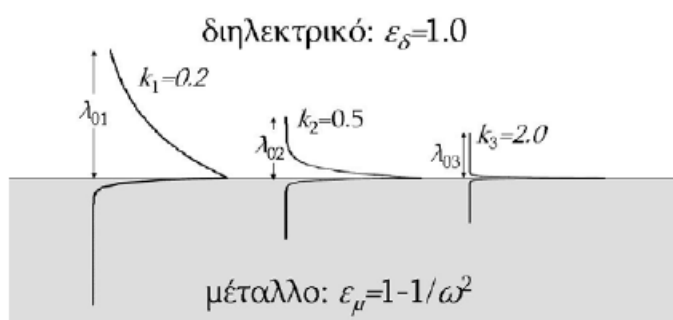
$$\text{Η συχνότητα του πλασμονίου επιφανείας δίδεται από την σχέση } \omega_{SPR} = \omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_\delta}. \quad (2.67)$$

Στην συχνότητα αυτή υπάρχουν οσοδήποτε μεγάλα k (κυματοδιανύσματα) που ικανοποιούν την σχέση διασποράς και αποτελούν λύση.

Εδώ εντοπίζεται και η χρησιμότητα των πλασμονίων επιφανείας όπως φαίνεται στο σχήμα 2.8. Όσο μεγαλώνει το κυματοδιάνυσμα η λύση γίνεται όλο και πιο εντοπισμένη στην επιφάνεια, σε διαστάσεις που είναι κατά πολύ μικρότερες του μήκους κύματος. Συγχρόνως η ταχύτητα ομάδας $v_G = \frac{d\omega}{dk}$ μικραίνει.

Στην οριακή περίπτωση του άπειρου κυματοδιανύσματος έχουμε περιορισμό πεδίων σε μηδενικό χώρο και μηδενική ταχύτητα. Καθώς η εμβέλεια των κυμάτων μικραίνει, η έντασή τους μεγαλώνει. Επίσης, όσο μεγαλώνει το κυματοδιάνυσμα, η χωρική περιοδικότητα $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ μικραίνει.

Στο σχήμα 2.8 στην τρίτη περίπτωση ($k=2.0$, $\omega/c=0.685$), εάν υποθέσουμε ότι αντιστοιχεί σε πράσινο φως με $\lambda = 500nm$, τότε το ενεργό μήκος κύματος λ του πλασμονίου πάνω στην επιφάνεια είναι $\lambda = \lambda_0 \frac{\omega}{ck} = 170nm$. Εάν χρησιμοποιούσαμε $k=10$ ($\omega/c=0.7062$) τότε $\lambda=35nm$, και με $k=100$ ($\omega/c=0.7069$), $\lambda=3.5nm$. Τα πλασμόνια επιφανείας έχουν χαρακτηριστεί σαν το χωρικό αντίστοιχο των ακτίνων X, αλλά σε οπτικές συχνότητες. (Για τον υπολογισμό των αριθμητικών τιμών χρησιμοποιήθηκε η σχέση διασποράς 2.65)

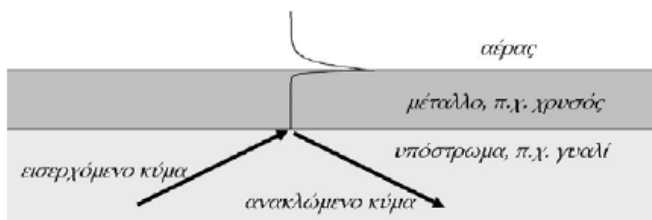


Σχήμα 2.8: Πλάτος πεδίων για τρεις τιμές του κυματοδιανύσματος. Όσο μεγαλύτερο το k τόσο πιο εντοπισμένη η λύση στην επιφάνεια (σε διαστάσεις κατά πολύ μικρότερες του μήκους κύματος), και άρα πιο ευαίσθητη σε αλλαγές στην διεπιφάνεια. (Η μεταλλική διηλεκτρική συνάρτηση θεωρείται χωρίς απώλειες σκέδασης, $\tau \rightarrow \infty$ και $\omega_p=1$). Σχήμα από [2.62]

2.5.2.1 Πλασμονικοί χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες

Για την διέγερση πλασμονίων επιφανείας ισχύουν οι συνήθεις κανόνες διατήρησης ενέργειας (δηλ. συχνότητας) και ορμής (δηλ. παράλληλη συνιστώσα του κυματοδιανύσματος). Συνεπακόλουθα, η διέγερση πλασμονίων επιφανείας δεν είναι δυνατή από ένα απλό επίπεδο κύμα εισερχόμενο από την πλευρά του διηλεκτρικού, καθότι για κάθε συχνότητα το πλασμόνιο έχει $k > \frac{\omega}{c}$ ενώ το επίπεδο κύμα έχει $k = \frac{\omega}{c}$. Ο συνήθης τρόπος διέγερσης είναι μέσω ενός πρίσματος ή απλά άλλου διηλεκτρικού μεγαλύτερου δείκτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9. όπου πάνω του τοποθετείται πολύ λεπτό μεταλλικό υμένιο. Το εισερχόμενο κύμα έρχεται από τον υλικό με τον μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης n , και άρα έχει $k=n\omega/c > \omega/c$. Για κάποια συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης αυτό θα μπορέσει να επάγει ένα πλασμόνιο επιφανείας στην την άλλη πλευρά του υμενίου, με την προϋπόθεση ότι το υμένιο είναι αρκετά

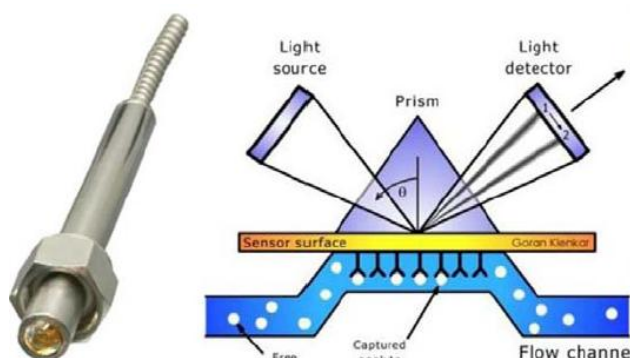
λεπτό (συνήθως $\sim 50\text{nm}$). Το αποτέλεσμα αυτού θα είναι μια απότομη πτώση στην ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας.



Σχήμα 2.9: Γεωμετρία για διέγερση πλασμονίου επιφάνειας. Εάν το πλασμόνιο διεγερθεί, παρατηρείται ισχυρή μείωση της έντασης του ανακλώμενου κύματος. Σχήμα από [2.62]

Οι συνθήκες για να γίνει αυτή η σύζευξη είναι πολύ περιοριστικές και άμεσα εξαρτώμενες από τον δείκτη διάθλασης του πάνω διηλεκτρικού στρώματος (αέρας στο σχήμα 2.9). Καθότι το πεδίο φθίνει πολύ γρήγορα με την απόσταση από την επιφάνεια (της τάξης των 50nm) μόνο το στρώμα πολύ κοντά στην επιφάνεια είναι σημαντικό, κάνοντας ένα τέτοιο σύστημα ιδιαίτερα ευαίσθητο στις αλλαγές του δείκτη διάθλασης πολύ κοντά στην διεπιφάνεια. Τέτοια συστήματα έχουν βρει εφαρμογή σε χημικούς και βιολογικούς αισθητήρες. Ένας τέτοιος φαίνεται στο σχήμα 2.10.

Η πάνω επιφάνεια (αισθητήρας) τροποποιείται ώστε να αντιδράει με κάποιο συγκεκριμένο χημικό ή βιολογικό μόριο. Κατόπιν συντονίζεται επακριβώς η συχνότητα και γωνία της προσπίπτουσας δέσμης από την κάτω επιφάνεια, ώστε να συζεύεται με πλασμόνιο επιφάνειας. Εάν μόρια της χημικής ή βιολογικής ουσίας προσκολληθούν στην πάνω επιφάνεια, θα αλλάξουν τον δείκτη διάθλασης τοπικά και θα καταστρέψουν την συνθήκη συντονισμού, και άρα η ένταση της ανακλώμενης δέσμης θα αυξηθεί. Συγκεκριμένα για τους βιολογικούς αισθητήρες η μεταλλική επιφάνεια επικαλύπτεται με βιολογικά μόρια (π.χ. πρωτεΐνες, DNA) τα οποία είναι αντισώματα της βιολογικής ουσίας που θέλουμε να ανιχνευτεί. Μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι η πολύ μεγάλη ευαισθησία και το πολύ μικρό μέγεθος, μαζί με την δυνατότητα ολοκλήρωσης πολλών διαφορετικών (απλά διαφοροποιώντας την επικάλυψη) αισθητήρων σε μια μικρή πλακέτα (όπως ακριβώς ολοκληρώνονται πολλά transistors σε ένα chip).



Σχήμα 2.10: Αριστερά: Χημικός αισθητήρας πλασμονίου επιφάνειας (πηγή: Savannah River National Laboratory, US, www.srnl.gov), Δεξιά: σχηματικό διάγραμμα βιολογικού αισθητήρα πλασμονίου επιφάνειας (πηγή: Linköpings Universitet, Sweden, <http://www.ifm.liu.se>).

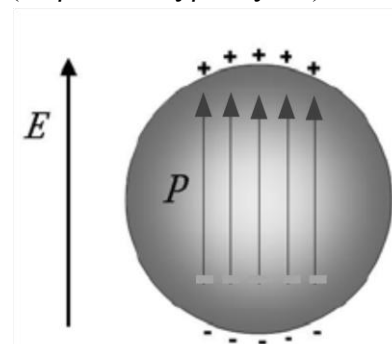
2.5.3 Μεταλλικά νανοσωματίδια - εντοπισμένα επιφανειακά πλασμόνια (LSPR).

Πλασμόνια επιφανείας μπορούν να διεγερθούν και σε μεταλλικά νανοσωματίδια, όπου το ηλεκτρικό πεδίο του εισερχόμενου φωτός διεγείρει ταλαντώσεις των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Στην πιο απλή περίπτωση έχουμε σφαιρικά σωματίδια. Αναλόγως με τη διάμετρο d μπορούμε να τα χωρίσουμε σε τρεις κατηγορίες:

(α) Πολύ μικρά νανοσωματίδια $d < 2\text{nm}$: φαινόμενα κβαντικού περιορισμού υπερισχύουν όλων των άλλων. Όπως και στις ημιαγώγιμες κβαντικές τελείες έχουμε την δημιουργία υποστοιβάδων, των οποίων η απόσταση μεγαλώνει όσο μικραίνει το νανοσωματίδιο. Κάποια στιγμή γίνεται αρκετά μεγάλη ώστε δημιουργείται χάσμα πάνω από την τελευταία στάθμη ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να χαθεί η μεταλλική ιδιότητα και το νανοσωματίδιο να γίνει μονωτής, η λεγόμενη μετάβαση αγωγού-μονωτή.

(β) Ενδιάμεσα μεγέθη $2\text{nm} < d < 25\text{nm}$: οι διαφοροποιήσεις λόγω κβαντικού περιορισμού είναι μικρές, και το νανοσωματίδιο ανταποκρίνεται στην ακτινοβολία με δημιουργία εντοπισμένων πλασμονίων επιφάνειας, κυρίως διπολικής μορφής λόγω του μικρού μεγέθους. Τα δημιουργούμενα πεδία στο εσωτερικό είναι ομοιόμορφα.

(γ) Μεγάλα νανοσωματίδια $d > 25\text{nm}$: εδώ εμφανίζονται και διεγέρσεις μεγαλύτερης τάξης (τετραπολικές ροπές κτλ). Το πεδίο μέσα στο σωματίδιο δεν είναι ομοιογενές.



Σχήμα 2.11: Το ηλεκτρικό πεδίο εισερχόμενου φωτός επάγει ομοιόμορφη πόλωση σε ένα μεταλλικό νανοσωματίδιο. Η συνθήκη για να ισχύει αυτό είναι το νανοσωματίδιο να είναι κατά πολύ μικρότερο του μήκους κύματος. Σχήμα από [2.62].

Η πιο ενδιαφέρουσα και περισσότερο μελετημένη είναι η δεύτερη κατηγορία. Στο σχήμα 2.11 δείχνεται απλοποιημένα η ταλάντωση φορτίου λόγω του εξωτερικού πεδίου E . Στην περίπτωση που το νανοσωματίδιο βρίσκεται μέσα σε διηλεκτρικό υλικό ϵ_δ , το μέγεθος της επαγόμενης διπολικής ροπής είναι:

$$P = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{\epsilon_\mu - \epsilon_\delta}{\epsilon_\mu + 2\epsilon_\delta} \right) E \quad (2.68)$$

Το εντοπισμένο πλασμόνιο επιφανείας εμφανίζεται όταν η διπολική ροπή μεγιστοποιείται, δηλαδή όταν μηδενίζεται ο παρονομαστής στην εξίσωση (2.68)

$$\epsilon_\mu(\omega) = -2\epsilon_\delta \quad (2.69)$$

Για την μεταλλική διηλεκτρική συνάρτηση της εξίσωσης (2.59) όπου $\tau \rightarrow \infty$, βρίσκουμε

$$\omega_{LSPR} = \omega_p / \sqrt{1 + 2\varepsilon_\delta} \quad (2.70)$$

Η συνθήκη της εξίσωσης 2.69 για την ύπαρξη εντοπισμένου πλασμονίου επιφανείας είναι ανεξάρτητη της διαμέτρου του νανοσωματιδίου. Αυτό είναι αποτέλεσμα της ομοιομορφίας του πεδίου μέσα στο σωματίδιο, και ισχύει μόνο για τα ενδιάμεσα $2\text{nm} < d < 25\text{nm}$ μεγέθη τα οποία είναι μεγάλα για να εμφανίζεται κβαντικός περιορισμός, αλλά συγχρόνως πολύ μικρότερα του μήκους κύματος. Η μόνη αλλαγή που παρατηρείται λόγω μεγέθους είναι μια μικρή μεταβολή της μεταλλικής διηλεκτρικής συνάρτησης ε_μ λόγω σκέδασης στην οριακή επιφάνεια του

νανοσωματιδίου. Όσο μικρότερο το σωματίδιο τόσο μεγαλώνει η πιθανότητα σκέδασης, και άρα τόσο μικρότερος ο μέσος ελεύθερος χρόνος, όπως αυτός εμφανίζεται στην εξίσωση 2.59.

Επίπεδα κύματα μπορούν να επάγουν πλασμόνια επιφανείας σε μεταλλικά νανοσωματίδια καθώς εδώ δεν υπάρχει περιοδικότητα και άρα δεν ισχύει ο νόμος διατήρησης της ορμής όπως στην περίπτωση της επίπεδης επιφάνειας. Το αποτέλεσμα της διέγερσης πλασμονίων επιφανείας σε μεταλλικά νανοσωματίδια είναι μια ισχυρή απορρόφηση σε μια ζώνη συχνοτήτων γύρω από την ω_{LSPR} , η οποία ονομάζεται η ζώνη του πλασμονίου επιφανείας.

Όσο αναφορά την φυσιογνωμία τους, δεν έχουν μεγάλες διαφορές από τα αντίστοιχα στην επίπεδη επιφάνεια: ισχυρή ενίσχυση των πεδίων γύρω από το σωματίδιο και ευαισθησία στο περιβάλλον, τα οποία τα κάνουν ιδιαίτερα ενδιαφέροντα σε τεχνολογικές εφαρμογές όπως αισθητήρες. Η ενίσχυση των πεδίων στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου οδηγεί επίσης σε υψηλό συντελεστή οπτικής εκπομπής από φθορίζοντα μόρια που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση, εάν η συχνότητα εκπομπής τους είναι κοντά στην συχνότητα του πλάσματος επιφανείας.

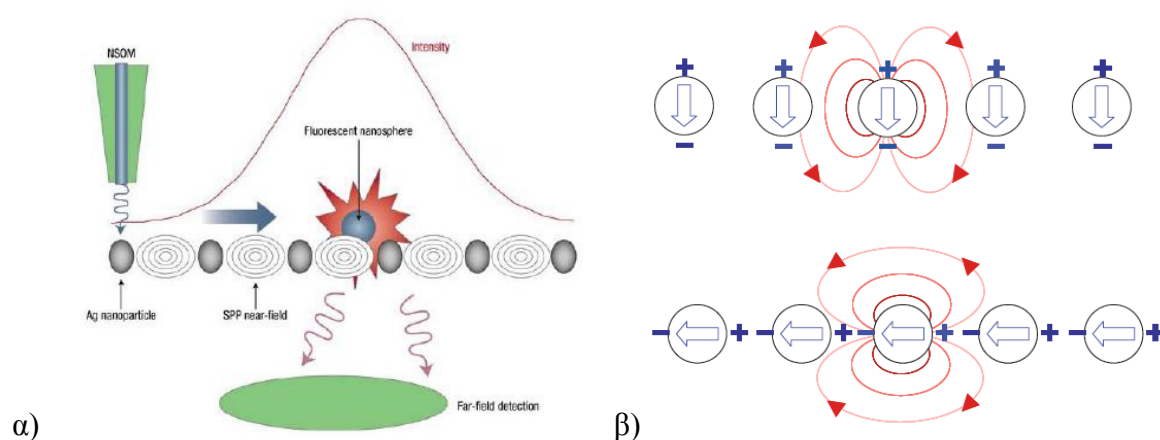
Μεγάλη ευαισθησία εμφανίζεται στο σχήμα που έχουν, καθώς όταν σπάει η σφαιρική συμμετρία εμφανίζονται νέες πλασμονικές συχνότητες ανάλογα με την πόλωση του εισερχόμενου πεδίου. Σε μεταλλικές νανοράβδους, για παράδειγμα, το πλασμόνιο επιφανείας σπάει σε δύο κομμάτια, ένα που αντιστοιχεί στην εγκάρσια ταλάντωση πλάσματος, και είναι παρόμοιο σε μορφή και συχνότητα με αυτό ενός σφαιρικού νανοσωματιδίου της ίδιας διατομής, και ένα που εμφανίζεται σε μικρότερες συχνότητες και αντιστοιχεί σε διαμήκη ταλάντωση και εξαρτάται ισχυρά από τον λόγο των διαστάσεων που είναι το μήκος δια το πλάτος της νανοράβδου.

2.5.3.1 Κυματοδηγοί μεταλλικών νανοσωματιδίων

Το επαγόμενο δίπολο στην κατάσταση συντονισμού σε ένα μεταλλικό νανοσωματίδιο μπορεί να επάγει ταλαντώσεις σε ένα γειτονικό νανοσωματίδιο, συντελώντας έτσι σε διάδοση ακτινοβολίας - κυματοδηγούς. Καθότι τα νανοσωματίδια είναι διαστάσεων πολύ μικρότερων του μήκους κύματος, οι κυματοδηγοί αυτοί θα έχουν την δυνατότητα να μεταφέρουν και να επεξεργάζονται φως σε διαστάσεις πολύ μικρότερες απ' ό,τι μπορούν να προσφέρουν σήμερα συμβατοί κυματοδηγοί ή και κυματοδηγοί φωτονικών κρυστάλλων. Ως εκ τούτου είναι πολλά

υποσχόμενοι για οπτική ολοκλήρωση πολύ υψηλής πυκνότητας. Το μόνο πρόβλημα προς την υλοποίηση αυτού είναι η υψηλή απορρόφηση που συνοδεύει την δημιουργία των πλασμονίων επιφανείας, με αποτέλεσμα η έρευνα να επικεντρώνεται στην ελαχιστοποίηση του μήκους των διατάξεων ώστε η ζητούμενη λειτουργία (π.χ. οπτικός διακόπτης, μνήμη, λογική πράξη) να γίνεται γρήγορα πριν απορροφηθεί πλήρως και χαθεί όλη η πληροφορία.

Στο σχήμα. 2.12 παρουσιάζεται η απεικόνιση ενός πρόσφατου πειράματος για την ανίχνευση και επιβεβαίωση της δυνατότητας χρήσης αλυσίδων μεταλλικών νανοσωματιδίων σαν κυματοδηγούς. Μια δέσμη φωτός από μια ακίδα (αριστερά) διεγείρει ένα πλασμόνιο επιφανείας στην πρώτη νανοσφαίρα χρυσού της αλυσίδας. Το πλασμόνιο διαδίδεται κατά μήκος της αλυσίδας, μέχρι το σημείο που συναντά ένα κατάλληλα τοποθετημένο φθορίζον μόριο, το οποίο διεγείρεται από το πλασμόνιο και στην συνέχεια επανεκπέμπει το φως, το οποίο ανιχνεύεται, επαληθεύοντας έτσι την πλασμονική διάδοση.



Σχήμα 2.12: Πειραματική διάταξη για την επαλήθευση της διάδοσης κυμάτων διαμέσου αλυσίδων μεταλλικών νανοσωματιδίων, με τον μηχανισμό των πλασμονίων επιφανείας (πηγή: [2.28]). β) Σχηματικό διάγραμμα σύζευξης των πεδίων κοντινών νανοσωματιδίων για τις 2 διαφορετικές πολώσεις του φωτός.

2.6 Η Θεωρία του Mie - Η εξήγηση της απορρόφησης μεταλλικών σωματιδίων

Ο Mie [2.29-2.30] ήταν ο πρώτος που κατάφερε να μοντελοποιήσει θεωρητικά την απορρόφηση πλασμονίου (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) περίπου έναν αιώνα πριν εφαρμόζοντας τις εξισώσεις του Maxwell για να περιγράψει την αλληλεπίδραση μεταξύ ενός μεταλλικού νανοσωματιδίου με γνωστή διηλεκτρική συνάρτηση και ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Η θεωρία του Mie μπορεί να εξηγήσει την εξάρτηση του επιφανειακού πλασμονίου από το μέγεθος του νανοσωματιδίου για μεταλλικά νανοσωματίδια μεγαλύτερα από $\sim 20\text{nm}$. Για μικρότερα σωματίδια, ισχυρή σκέδαση ηλεκτρονίων-επιφανείας [2.31,2.32] οδηγεί σε διαπλάτυνση της απορρόφησης πλασμονίου. Η ισχυρή επιφανειακή σκέδαση των ηλεκτρονίων οφείλεται στο γεγονός ότι η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων γίνεται μεγαλύτερη από τις διαστάσεις του σωματιδίου. Η εξασθένιση του πλασμονίου οφείλεται σε τάχιστη απώλεια της φάσης των σύμφωνων ταλαντώσεων των ηλεκτρονίων. Αυτό συμβαίνει σε χρόνος μικρότερος από $\sim 10\text{fs}$ [2.33-2.35].

Σύμφωνα με την θεωρία Mie θεωρούμε την απόκριση ενός μεταλλικού σωματιδίου σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Τα θετικά φορτία θεωρούνται ακίνητα, ενώ τα αρνητικά φορτία κινούνται ελεύθερα υπό την επίδραση του πεδίου με αποτέλεσμα την πόλωση του σωματιδίου. Αν η διάμετρος του σωματιδίου είναι κατά πολύ μικρότερη από το μήκος κύματος του φωτός το ηλεκτρικό πεδίο σε κάθε χρονική στιγμή, είναι ομοιόμορφο κατά μήκος του σωματιδίου και η quasi-static προσέγγιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Η θεώρηση αυτή είναι κατάλληλη από τη στιγμή που η ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων είναι μικρότερη από το κατώφλι ιονισμού. Θεωρούμε, επίσης, ότι το σωματίδιο είναι αρκετά μεγάλο ώστε οι μακροσκοπικές οπτικές ιδιότητες (θεωρία Mie) θα υπερισχύσουν έναντι των κβαντικών φαινομένων. Το ελάχιστο μέγεθος στο οποίο η θεωρία του Mie ισχύει έχει αποτελέσει αντικείμενο τεταμένων συζητήσεων.

Ο Mie έλυσε τις εξισώσεις Maxwell για ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα που αλληλεπιδρά με μια μικρή σφαίρα, υποθέτοντας την ίδια μακροσκοπική, εξαρτώμενη από την συχνότητα, διηλεκτρική συνάρτηση του υλικού όπως για το ίδιο το bulk μέταλλο.

Η λύση των εξισώσεων Maxwell για ένα σφαιρικό αντικείμενο με κατάλληλες συνοριακές συνθήκες οδηγεί σε μια σειρά πολύ-πολικών ταλαντώσεων για την ενεργό διατομή απόσβεσης (extinction cross section). Ο Mie κατέληξε στις ακόλουθες εκφράσεις για την ενεργό διατομή απόσβεσης (extinction) και σκέδασης (scattering cross sections, σ_{ext} και σ_{sca} αντίστοιχα) για ένα νανοσωματίδιο με ακτίνα r .

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{n|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}\{a_L + b_L\}$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1)(|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (2.71)$$

όπου

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)n'_L(x) - \psi'_L(mx)n_L(x)}$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)n'_L(x) - m\psi'_L(mx)n_L(x)} \quad (2.72)$$

n είναι ο μιγαδικός δείκτης διάθλασης του μεταλλικού σωματιδίου, n_m είναι ο πραγματικός δείκτης διάθλασης του περιβάλλοντος μέσου-μήτρα, $m=n/n_m$, k το κυματοδιάνυσμα, $x=|k|r$, ψ_L και n_L είναι οι κυλινδρικές συναρτήσεις Ricatti-Bessel, L είναι ο αθροιστικός δείκτης όλων των μερικών κυμάτων ($L=1$ για διπολική ταλάντωση, $L=2$ για τετραπολική ταλάντωση, κτλ), ο τόνος (') δηλώνει διαφορίση ως προς το όρισμα στην παρένθεση. Η ενεργός διατομή απορρόφησης υπολογίζεται ως $\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca}$.

Για νανοσωματίδια που είναι κατά πολύ μικρότερα από το μήκος κύματος του φωτός ($r < 10\text{nm}$) μόνο οι διπολικές ταλαντώσεις ($L=1$) συνεισφέρουν σημαντικά στην ενεργό διατομή απόσβεσης. Στη διπολική προσέγγιση αυτό το μέγεθος μπορεί να γραφεί ως [2.29-2.31,2.36]

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (2.73)$$

όπου V είναι ο όγκος του νανοσωματιδίου, ω είναι η γωνιακή συχνότητα, c η ταχύτητα του φωτός στο κενό, ε_m , η ανεξάρτητη από τη συχνότητα διηλεκτρική σταθερά του περιβάλλοντος μέσου και $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση του μετάλλου που εξαρτάται από την συχνότητα. Αν το ε_2 είναι μικρό ή ασθενώς εξαρτώμενο από την συχνότητα, η συχνότητα συντονισμού του πλασμονίου προκύπτει από την συνθήκη $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$ (συνθήκη Fröhlich).

Η ισχύς της θεωρίας του Mie οφείλεται στο γεγονός ότι απαιτεί μόνο την γνώση της μεταλλικής διηλεκτρικής συνάρτησης ώστε να υπολογίσει το φάσμα απορρόφησης του νανοσωματιδίου. Αυτό ισχύει για κάθε μέταλλο παρότι μια ισχυρή ζώνη απορρόφησης στο ορατό παρατηρείται μόνο για νανοσωματίδια των ευγενών μετάλλων (χαλκός, άργυρος, χρυσός)[2.37].

Παρότι το εύρος κορυφής του πλασμονίου διευρύνεται για νανοσωματίδια $>20\text{nm}$, διευρύνεται επίσης και για μικρότερα νανοσωματίδια (στη κλίμακα μεγεθών για τα οποία η διπολική προσέγγιση ισχύει). Όπως φαίνεται από την εξίσωση (2.73) ο συντελεστής εξασθένησης εντός της διπολικής προσέγγισης δεν εξαρτάται από τις διαστάσεις του νανοσωματιδίου που σημαίνει ότι η απορρόφηση επιφανειακού πλασμονίου είναι ανεξάρτητη του μεγέθους για σωματίδια μικρότερα από $\sim 20\text{nm}$. Ωστόσο αυτό το συμπέρασμα αντικρούει τις πειραματικές παρατηρήσεις. Φασματοσκοπικά δεδομένα δείχνουν ότι η ζώνη απορρόφησης του πλασμονίου εξασθενεί ισχυρά για σωματίδια $<5\text{nm}$ σε διάμετρο και τελικώς εξαφανίζεται ολοκληρωτικά για μεγέθη $<2\text{nm}$ [2.38-2.40]. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι το εύρος του πλασμονίου είναι αντιστρόφως ανάλογο του μεγέθους του σωματιδίου, για σωματίδια μικρότερα από $\sim 20\text{nm}$ [2.31,2.36]. Υπάρχει, λοιπόν, αντίρρηση ότι για μικρά νανοσωματίδια η υπόθεση των ίδιων ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων όπως για το bulk υλικό δεν ισχύει πλέον.

Ειδικότερα, η χρήση της bulk διηλεκτρικής συνάρτησης που υπεισέρχεται στις εξισώσεις του Mie σαν τη μόνη παράμετρο για το περιγραφόμενο σωματίδιο δεν είναι δικαιολογημένη από τη στιγμή που αφορά μικρά μεγέθη σωματιδίων. Επειδή, όμως, η θεωρία του Mie έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα επιτυχής στη περιγραφή φασμάτων οπτικής απορρόφησης μεταλλικών νανοσωματιδίων οι περισσότερες προσεγγίσεις στην περιγραφή απορρόφησης επιφανειακού πλασμονίου στην περιοχή των πολύ μικρών μεγεθών, επικεντρώνονται στην τροποποίησης της διηλεκτρικής συνάρτησης (ώστε να εισαχθεί εξάρτηση από το μέγεθος) παρά στο να αλλαχθεί το μοντέλο του Mie [2.31,2.36].

2.6.1 Το μοντέλο του Kreibig

Σε μια από τις πρώτες προσπάθειες ο Kreibig *et al.*[2.32,2.36] υποστήριξε ότι η επιφανειακή σκέδαση των ηλεκτρονίων ενισχύεται στα μικρά σωματίδια καθώς η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας περιορίζεται από τις φυσικές διαστάσεις των νανοσωματιδίων. Η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων του αργύρου και του χρυσού είναι της τάξης των $40\text{-}50\text{nm}$ [2.41]. Όσο πιο μικρό το σωματίδιο τόσο πιο

συχνές είναι οι συγκρούσεις ηλεκτρονίων – επιφάνειας. Κάθε ελαστική ή ανελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων στην επιφάνεια οδηγεί σε απώλεια της συμφωνίας φάσεως στην κίνηση των ηλεκτρονίων. Αυτό συμβαίνει σε ακόμα ταχύτερη χρονικά κλίμακα για μικρά σωματίδια εξαιτίας της ισχυρής επιφανειακής σκέδασης. Η ταχύτερη απώλεια της συμφωνίας φάσης συνεπάγεται την διεύρυνση του της κορυφής πλασμονίου [2.42].

Η εξάρτηση της διηλεκτρικής συνάρτησης από το μέγεθος σύμφωνα με το μοντέλο του Kreibig [2.31-2.32] συνεπάγεται την περιγραφή της διηλεκτρικής συνάρτησης του μεταλλικού νανοσωματιδίου σαν συνδυασμό ενός διαζωνικού όρου $\varepsilon^b(\omega)$ και ενός όρου ελεύθερων ηλεκτρονίων Drude $\varepsilon^f(\omega)$ που περιγράφει την ενδοζωνική συμπεριφορά των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας σύμφωνα με την εξίσωση (2.50).

Ο όρος $\varepsilon^{(f)}$ γράφεται στο πλαίσιο του μοντέλου των ελεύθερων ηλεκτρονίων [2.41] ως

$$\varepsilon^f(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (\text{η γνωστή εξίσωση 2.59})$$

όπου $\omega_p^2 - (ne^2 / \varepsilon_0 m_{\text{eff}})$ είναι η συχνότητα του πλασμονίου όγκου σε όρους πυκνότητας ελεύθερων ηλεκτρονίων n , e το φορτίο του ηλεκτρονίου, ε_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, και m_{eff} η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου. Στην παραπάνω εξίσωση γ είναι μια φαινομενολογική σταθερά απόσβεσης που ισούται με το εύρος της διαπλάτυνσης του πλασμονίου για την περίπτωση του αερίου ελεύθερων ηλεκτρονίων στο όριο του $\gamma < \omega$. (Ενδεικτικά αναφέρουμε εδώ ότι η σταθερά απόσβεσης, γ , για ένα bulk μέταλλο με ελεύθερα ηλεκτρόνια που εμφανίζεται στην εξίσωση (2.59) έχει τυπικές τιμές περίπου 0,02eV, ενώ το εύρος του συντονισμού του επιφανειακού πλασμονίου, είναι γενικώς της τάξης 0,3-0,6eV.) Η σταθερά απόσβεσης, γ , εκφράζει τους χαρακτηριστικούς χρόνους όλων των διαδικασιών σκεδάσεως των ηλεκτρονίων. Σε bulk υλικά αυτές οι διαδικασίες οφείλονται κυρίως στις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου- ηλεκτρονίου (τ_{e-e}), ηλεκτρονίου-φωτονίου (τ_{e-ph}) και ηλεκτρονίου-πλεγματικών ατελειών (τ_{e-d}). Σαν αποτέλεσμα η bulk μεταλλική σταθερά γ_0 εκφράζεται ως ακολούθως:

$$\gamma_0 = \sum_i \tau_i^{-1} = \tau_{e-e}^{-1} + \tau_{e-ph}^{-1} + \tau_{e-d}^{-1} \quad (2.74)$$

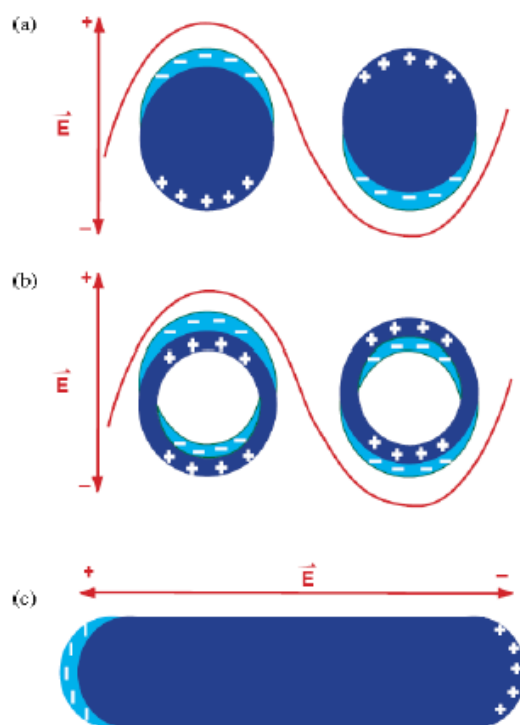
Για νανοσωματίδια μικρότερα από την μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας, η σκέδαση ηλεκτρονίων-επιφάνειας θα συνεισφέρει επίσης στον στην σταθερά απόσβεσης γ . Κατά συνέπεια ένας επιπλέον όρος που περιγράφει αυτή την διαδικασία προστίθεται στην εξίσωση (2.74) [2.31-2.32,2.36]

$$\gamma(r) = \gamma_0 + \frac{Av_f}{r} \quad (2.75)$$

όπου A είναι μια παράμετρος που εξαρτάται από τις ιδιαίτερες διαδικασίες της επιφανειακής σκέδασης και v_f είναι η ταχύτητα των ηλεκτρονίων στην ενέργεια Fermi ($\sim 1.4 \times 10^8$ cm/sec για

Au και Ag [2.38]). Καθώς η ακτίνα του σωματιδίου μικραίνει, η συνεισφορά της επιφανειακής σκέδασης των ηλεκτρονίων στην σταθερά γ αυξάνει. Όταν το $\gamma(r)$ επανατοποθετείται στην διηλεκτρική συνάρτηση, τότε η θεωρία του Mie στο πλαίσιο της διπολικής προσέγγισης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογίσει το φάσμα απορρόφησης. Σε αυτή την περίπτωση η πλασμασμονική ζώνη απορρόφησης εξαρτάται και από το μέγεθος των σωματιδίων σε συμφωνία με τις πειραματικές παρατηρήσεις. Αυτό το μοντέλο έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς [2.31,2.38] για να εξηγήσει την εξάρτηση ($1/r$) του εύρους του πλασμονίου για νανοσωματίδια μικρότερα από $\sim 20\text{nm}$. Η σταθερά A χρησιμοποιείται σαν παράμετρος ελαχιστοποίησης κατά την σύγκριση των θεωρητικών υπολογισμών με τα πειραματικά δεδομένα [2.36]. Η σταθερά A λαμβάνεται ~ 1 όταν πρόκειται για σφαιρικά σωματίδια [2.38, 2.48].

Υπάρχουν και άλλες θεωρίες, εκτός από το προαναφερόμενο μοντέλο, για την εξήγηση της εξάρτησης του εύρους γ του πλασμονίου από το μέγεθος του νανοσωματιδίου [2.43-2.47]. Μια αναλυτική αναθεώρηση όλων αυτών βρίσκεται στην αναφορά [2.36]. Οι περισσότερες θεωρίες συμφωνούν στην εξάρτηση $1/r$. Ασυμφωνίες υπάρχουν όσον αφορά την εξάρτηση της θέσης του μεγίστου της κορυφής πλασμονίου από το μέγεθος. Κάποιες θεωρίες προβλέπουν μια μετατόπιση προς το κόκκινο (red-shift) ενώ άλλες προβλέπουν μια μετατόπιση προς το μπλε (blue-shift) για την θέση του πλασμονίου καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται [2.36].

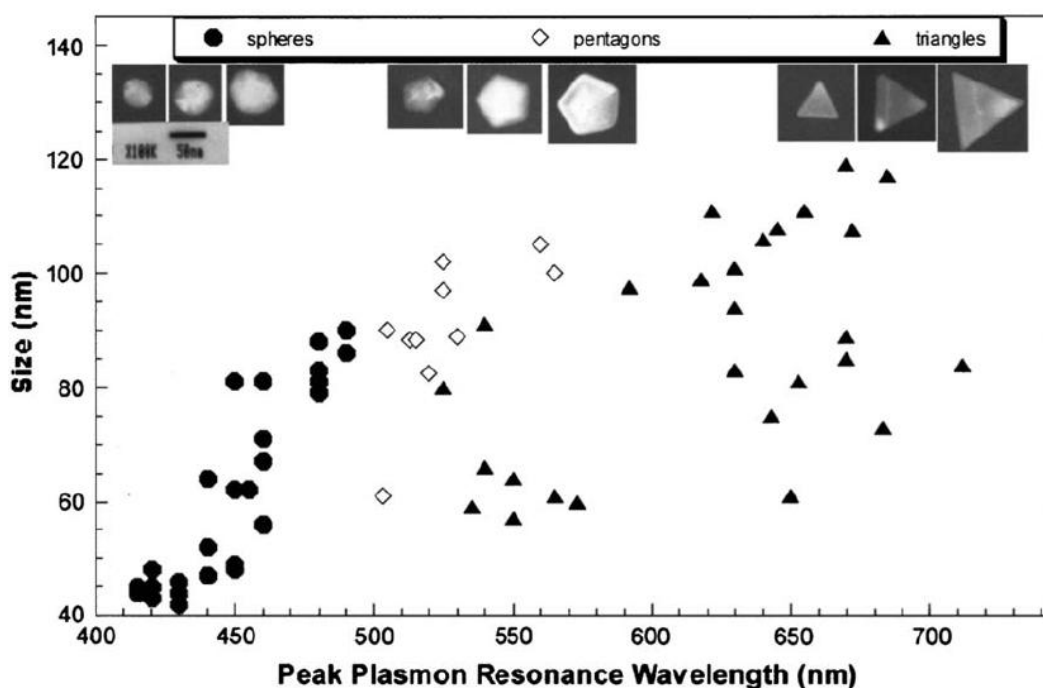


Σχήμα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση διπολικού SPR α) σε σφαιρικά νανοσωματίδια, β) σε δομές πυρήνα-κελυφους και γ) νανοράβδους σε πεδίο πολωμένου φωτός. Για την νανοράβδο, μόνο η διαμήκης ταλάντωση παρουσιάζεται. Η κάθετη ταλάντωση είναι ουσιαστικά ίδια όπως στο σφαιρικό σωματίδιο. Όσο λιγότεροι βαθμοί συμμετρίας, τόσο περισσότεροι μη εκφυλισμένοι τρόποι ταλάντωσης υπάρχουν. Και τα συμπαγή σφαιρικά σωματίδια και οι τρύπιες νανοσφαίρες έχουν μόνο έναν συντονισμό εξαιτίας της υψηλής συμμετρίας. Οι νανοράβδοι που έχουν 1 άξονα συμμετρίας έχουν 2 μη-εκφυλισμένους τρόπους ταλάντωσης (μόνο ο διαμήκης συντονισμός απεικονίζεται στο σχήμα). Πολύπλοκες δομές συσσωματωμένων νανοσωματιδίων συνήθως έχουν πολλαπλούς μη-εκφυλισμένους διπολικούς συντονισμούς με αποτέλεσμα μια πολύ πλατιά κορυφή πλασμονίου στο φάσμα απορρόφησης. Από [2.49].

Βέβαια, σπουδαίο ρόλο στην συχνότητα συντονισμού του επιφανειακού πλασμονίου μεταλλικών νανοσωματιδίων διαδραματίζει η διηλεκτρική συνάρτηση του περιβάλλοντος μέσου-μήτρας, ϵ_m , όπως φαίνεται από την εξίσωση (2.73). Αύξηση του ϵ_m , οδηγεί σε red-shift του μέγιστου απορρόφησης του εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (LSPR).

Από τα ανωτέρω διαφαίνεται καθαρά ότι η διάκριση μεταξύ των συνεισφορών στην μετατόπιση του πλασμονίου δεν είναι πάντα εύκολη διαδικασία εξαιτίας του μεγέθους των σωματιδίων και της διηλεκτρικής συνάρτησης της μήτρας.

Στα ανωτέρω δεν αναφερθήκαμε καθόλου σε σωματίδια μη σφαιρικά, όπως ελλειπτικά, ράβδοι, κελύφη, κτλ όπου το σχήμα παίζει πρωταρχικό ρόλο στην εκδήλωση του πλασμονίου. Αναφορικά, στο σχήμα 2.13 απεικονίζεται η διπολική ταλάντωση των e^- για διάφορα σχήματα σωματιδίων και στο σχήμα 2.14 παρουσιάζεται η ενεργειακή θέση του πλασμονίου για σωματίδια Ag διαφόρων σχημάτων και μεγεθών.



Σχήμα 2.14: Διάγραμμα του μήκους κύματος εμφάνισης του πλασμονίου συναρτήσει του μεγέθους για σωματίδια Ag σχήματος σφαίρας, πενταγώνου και τριγώνου. Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM παρουσιάζονται στο πάνω μέρος της εικόνας από όπου και προσδιορίστηκαν τα μεγέθη των σωματιδίων. Οι μετρήσεις αφορούν μεμονωμένα σωματίδια. Από [2.50].

Ανάμεσα στις αριθμητικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μη σφαιρικά σωματίδια είναι:

1. Discrete dipole approximation (DDA) [2.51-2.57]
2. Multiple multipole methods (MMP) [2.58]
3. Finite-difference time-domain (FDTD) methods [2.59]
4. T-matrix methods [2.60]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων

3.1 Εισαγωγή

Το ενδιαφέρον για τις διαδικασίες σχηματισμού λεπτών υμενίων χρονολογείται ήδη από το 1920 [3.1]. Όλοι οι μετασχηματισμοί φάσεων, συμπεριλαμβανομένου του σχηματισμού λεπτών υμενίων περιλαμβάνουν τις διαδικασίες της πυρηνοποίησης και της ανάπτυξης. Κατά τα αρχικά στάδια του σχηματισμού υμενίου ένας επαρκής αριθμός ατόμων ή μορίων από την αέρια φάση συμπυκνώνονται (condensation) πάνω στο υπόστρωμα καθώς εγκαθίστανται μόνιμα πάνω σε αυτό. Πολλά τέτοια αρχικά γεγονότα γένεσης του υμενίου συμβαίνουν σε αυτό που αποκαλείται στάδιο πυρηνοποίησης. Παρότι πολυάριθμες μελέτες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης υψηλής διακριτικής ικανότητας (HRTEM) έχουν επικεντρωθεί στα αρχικά στάδια ενός σχηματισμού υμενίου είναι αμφίβολο αν υπάρχει ένα διακριτό όριο μεταξύ του τέλους της πυρηνοποίησης και την έναρξη της ανάπτυξης του πυρήνα. Η αλληλουχία των γεγονότων πυρηνοποίησης και ανάπτυξης περιγράφεται με αναφορά στα γραφήματα του σχήματος 3.1.

Αμέσως μετά την έκθεση του υποστρώματος στους προσερχόμενους ατμούς μια ομοιόμορφη κατανομή μικρών αλλά ευκίνητων συμπλεγμάτων (clusters) ή νησίδων (islands) παρατηρείται. Σε αυτό το στάδιο οι αρχικοί πυρήνες ενσωματώνουν προσκρούοντα (impinging) άτομα και υποκρίσιμα συμπλέγματα ατόμων και αυξάνουν σε μέγεθος καθώς η πυκνότητα νησίδων γρήγορα κορεννύεται. Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει τη συγχώνευση (merging) των νησίδων από ένα φαινόμενο συνένωσης (coalescence) το οποίο εμφανίζει συμπεριφορά υγρών, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες υποστρώματος. Η συνένωση ελαττώνει την πυκνότητα των νησίδων προκαλώντας την τοπική απογύμνωση της επιφάνειας του υποστρώματος όπου περαιτέρω πυρηνοποίηση μπορεί να λάβει χώρα. Η συνένωση συνεχίζεται μέχρι την ανάπτυξη ενός ενοποιημένου δικτύου ανάμεσα στο οποίο υπάρχουν κανάλια κενού χώρου. Καθώς η εναπόθεση συνεχίζεται τα κανάλια γεμίζουν και συρρικνώνονται αφήνοντας πίσω τους απομονωμένα κενά. Τελικά, ακόμα και τα κενά συμπληρώνονται εντελώς και το υμένιο θεωρείται συνεχές.

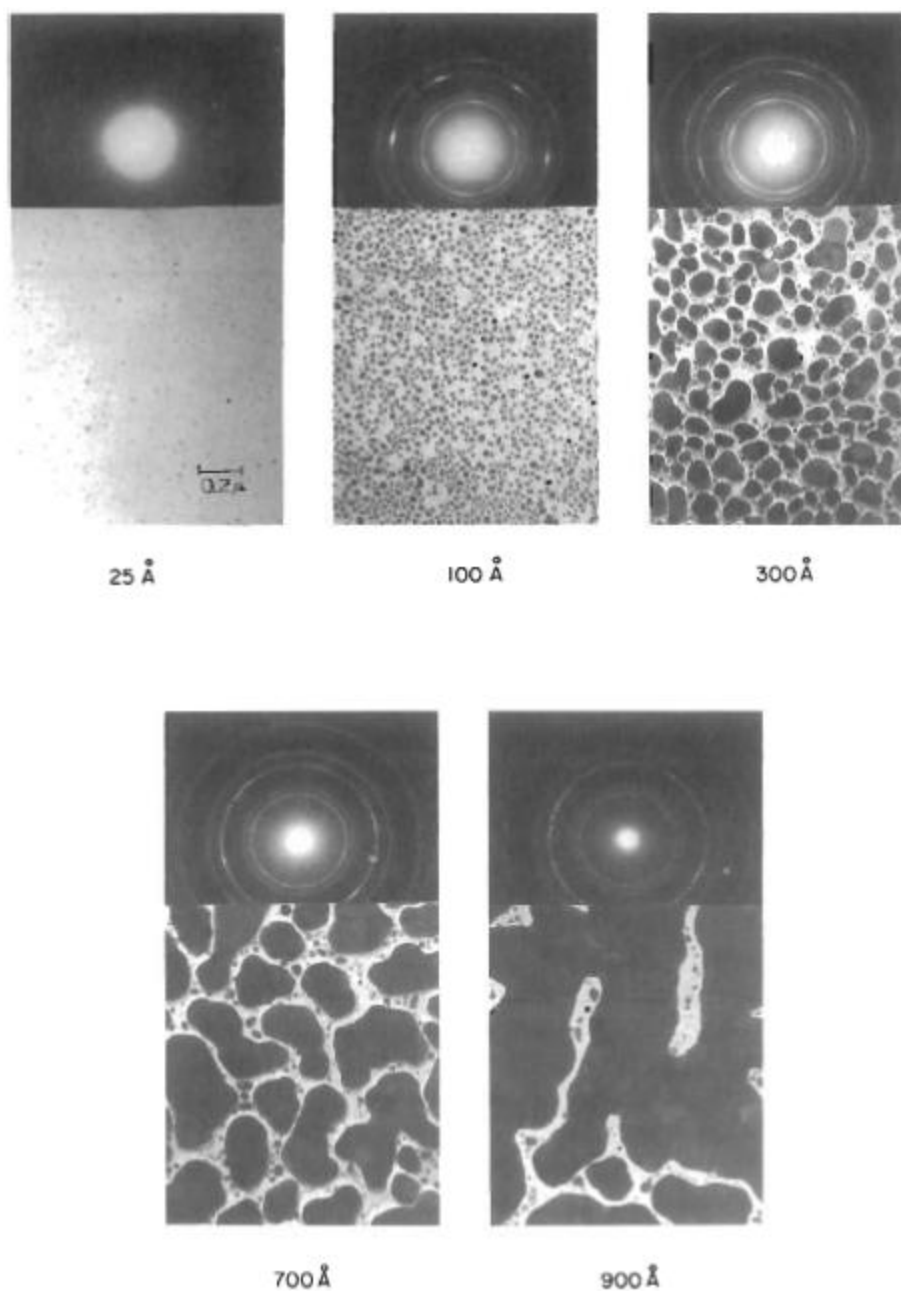
Αυτό το συλλογικό σύνολο συμβάντων συμβαίνει στα πολύ αρχικά στάδια της εναπόθεσης και τυπικά αφορά τις πρώτες λίγες εκατοντάδες Å του πάχους του υμενίου. Οι πολλές πειραματικές παρατηρήσεις όσον αφορά το σχηματισμό υμενίων έχουν καταλήξει σε τρεις βασικούς τρόπους ανάπτυξης που φαίνονται στο σχήμα 3.2.

Η ανάπτυξη σε νησίδες (Volmer-Weber) συμβαίνει όταν οι μικρότεροι σταθεροί πυρήνες αναπτύσσονται στο υπόστρωμα και αυξάνουν στις τρεις διαστάσεις ώστε να σχηματιστούν νησίδες. Αυτό συμβαίνει όταν τα άτομα ή μόρια της εναπόθεσης προτιμούν και δεσμεύονται ισχυρότερα μεταξύ τους παρά με το υπόστρωμα. Πολλά συστήματα μετάλλων σε μονωτές, κρυστάλλων, αλκαλίων αλογόνων, γραφίτη, επιδεικνύουν αυτόν τον τρόπο ανάπτυξης.

Τα αντίθετα χαρακτηριστικά εμφανίζονται κατά την διάρκεια της ανάπτυξης σε στρώματα (Frank-van der Merwe). Εδώ η επέκταση των μικρότερων σταθερών πυρήνων συμβαίνει κατά κύριο λόγο σε δύο διαστάσεις με αποτέλεσμα το σχηματισμό επίπεδων φύλλων. Σε αυτόν τον τρόπο ανάπτυξης τα άτομα δεσμεύονται περισσότερο με το υπόστρωμα παρά μεταξύ τους. Έπειτα, το πρώτο ολοκληρωμένο στρώμα καλύπτεται από ένα πιο ασθενώς δεσμευμένο δεύτερο στρώμα.

Εφόσον η μείωση στην ενέργεια δεσμού είναι συνεχής προς την τιμή του bulk κρυστάλλου ο τρόπος ανάπτυξης σε στρώματα διατηρείται. Το πιο σπουδαίο παράδειγμα

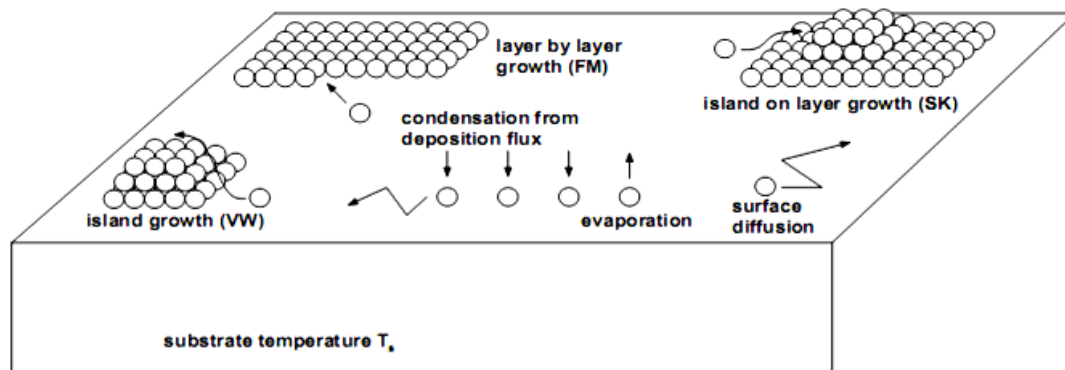
αυτού του τρόπου ανάπτυξης αφορά την ανάπτυξη μονοκρυσταλλικών επιταξιακών υμενίων ημιαγωγών.



Σχήμα 3.1: Πυρηνοποίηση, ανάπτυξη και συνένωση υμενίων Ag σε υποστρώματα (111) NaCl (evaporisation). Παρουσιάζονται επίσης, τα αντίστοιχα γραφήματα περίθλασης. Από [3.2]

Ο συνδυασμένος μηχανισμός ανάπτυξης στρωμάτων – νησίδων (Stranski-Krastanov) αποτελεί συνδυασμό των προαναφερομένων μηχανισμών. Σε αυτήν την περίπτωση αφού σχηματιστούν ένα ή περισσότερα μονοστρώματα, η ανάπτυξη σε στρώματα δεν ευνοείται και σχηματίζονται νησίδες. Η μετάβαση στην ανάπτυξη από δύο σε τρεις διαστάσεις δεν είναι πλήρως κατανοητή καθώς κάθε παράγοντας που διαταράσσει τη μονοτονική μείωση της ενέργειας δέσμευσης (χαρακτηριστική της ανάπτυξης σε στρώματα) μπορεί να είναι η αιτία. Για παράδειγμα, εξαιτίας της διαφοράς στην πλεγματική σταθερά μεταξύ υμενίου –

υποστρώματος, η ενέργεια λόγω τάσεων συσσωρεύεται στο αναπτυσσόμενο υμένιο. Όταν απελευθερωθεί αυτή η υψηλή ενέργεια στη διεπιφάνεια ενδιάμεσου στρώματος – εναποτιθέμενου υλικού μπορεί να ενεργοποιήσει τον σχηματισμό νησίδων. Αυτός ο τρόπος ανάπτυξης είναι σχετικά κοινός και έχει παρατηρηθεί σε συστήματα μέταλλου – μέταλλου και μετάλλων – ημιαγωγών.



Σχήμα 3.2: Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης των μηχανισμών ανάπτυξης λεπτών υμενίων. Η συμπύκνωση υπερσχύει της εξάτμισης και μέσω διαδικασιών διάχυσης προκύπτουν οι τρεις τρόποι ανάπτυξης των υμενίων (VW, FM, SK). Από [3.3].

3.2 Πυρηνοποίηση

Όταν οι κρίσιμες γραμμές που προσδιορίζουν τα πεδία σταθερών φάσεων στα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων τέμνονται, νέες φάσεις δημιουργούνται. Πιο συχνά, ελάττωση στην θερμοκρασία, ενεργοποιεί στερεοποίηση μια υγρής φάσης ή μετατροπή μιας στερεάς φάσης σε μια άλλη. Όταν συμβαίνει αυτό, μια νέα φάση, γενικώς διαφορετικής δομής και σύστασης προκύπτει από τις προηγούμενες γονικές φάσεις. Η διαδικασία αυτή, γνωστή ως πυρηνοποίηση, συμβαίνει στα αρχικά στάδια της αλλαγής φάσης. Στα λεπτά υμένια η πυρηνοποίηση είναι πολύ σημαντική καθώς η δομή των κόκκων που τελικά αναπτύσσεται σε μια δεδομένη διαδικασία εναπόθεσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το τι συμβαίνει κατά την διάρκεια της πυρηνοποίησης.

Τα απλά μοντέλα πυρηνοποίησης ασχολούνται πρωτίστως με θερμοδυναμικά θέματα της διαδικασίας σχηματισμού ενός σταθερού πυρήνα (nucleus).

Όταν η πυρηνοποίηση είναι εφικτή, είναι σύνηθες να προσπαθούμε να προσδιορίσουμε πόσοι τέτοιοι σταθεροί πυρήνες (nuclei) θα σχηματιστούν στο σύστημα ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα χρόνου-ρυθμός πυρηνοποίησης. Για παράδειγμα, θεωρούμε την *ομογενή* πυρηνοποίηση μιας στερεής φάσης σφαιρικού σχήματος ακτίνας r , από προηγούμενη κατάσταση υπέρτηξης ατμών. Η αμιγής ομογενή πυρηνοποίηση είναι σπάνια αλλά εύκολη προς μοντελοποίηση αφού συμβαίνει χωρίς την αναγκαιότητα των σύνθετων θέσεων ετερογενούς πυρηνοποίησης που υπάρχουν σε μια διευκολύνουσα επιφάνεια ενός υποστρώματος.

Σε μια τέτοια διαδικασία μετατροπής ατμών σε στερεό συμβαίνει ελάττωση της χημικής ελεύθερης ενέργειας του (Σ) που δίνεται από:

$$\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \Delta G_V \quad (3.1)$$

όπου ΔG_V εκφράζει την μετατροπή της χημικής ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα όγκου. Για την αντίδραση συμπύκνωσης, ατμοί(vapour)->στερεό(solid), προκύπτει ότι:

$$\Delta G_V = \frac{kT}{\Omega} \ln \frac{P_{solid}}{P_{vapour}} = -\frac{kT}{\Omega} \ln \frac{P_{vapour}}{P_{solid}}, \quad (3.2)$$

Όπου P_{solid} είναι η πίεση των ατμών πάνω από το στερεό, P_{vapour} είναι η πίεση των ατμών σε υπέρτηξη και Ω είναι ο ατομικός όγκος.

$$\text{Η εξίσωση γράφεται } \Delta G_V = -\frac{kT}{\Omega} \ln(1+S), \quad (3.3)$$

$$\text{όπου } S = \frac{P_{vapour} - P_{solid}}{P_{solid}} \text{ και ορίζεται ως ο βαθμός υπέρτηξης.} \quad (3.4)$$

Χωρίς υπέρτηξη, $\Delta G_V = 0$ και η πυρηνοποίηση είναι αδύνατη.

Στο παράδειγμα μας, $P_{vapour} > P_{solid}$ και $\Delta G_V < 0$ που είναι συνεπές με την ανάγκη μείωσης ενέργειας. Ταυτόχρονα, νέες επιφάνειες και διεπιφάνειες σχηματίζονται. Αυτό προκαλεί αύξηση της ελεύθερης ενέργειας της επιφάνειας του συστήματος κατά $4\pi r^2 \gamma$, όπου γ είναι η ενέργεια επιφανείας ανά μονάδα επιφάνειας. Η μεταβολή της συνολικής ενέργειας κατά το σχηματισμό του πυρήνα δίνεται από

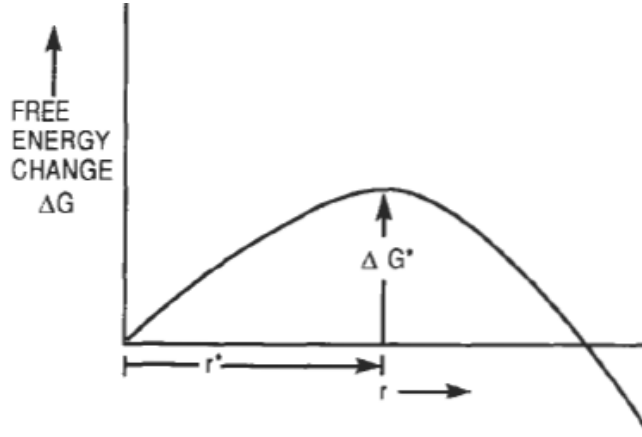
$$\Delta G = \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma, \quad (3.5)$$

και η ελαχιστοποίηση του ΔG ως προς r δίνει την ελάχιστη ακτίνα για σταθερούς πυρήνες $r = r^*$.

$$\text{Έτσι, } \frac{d\Delta G}{dr} \text{ και } r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}. \quad (3.6)$$

$$\text{Με αντικατάσταση } \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2}. \quad (3.7)$$

Οι ποσότητες r^* και ΔG^* απεικονίζονται στο σχήμα 3.3 και είναι προφανές ότι το ΔG^* αποτελεί ένα ενεργειακό φραγμό στην διαδικασία πυρηνοποίησης.



Σχήμα 3.3: Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) ως συνάρτηση του μεγέθους του cluster ($r < r^*$) και του πυρήνα ($r > r^*$). Η ακτίνα r^* είναι η κρίσιμη ακτίνα για το σχηματισμό σταθερού πυρήνα και το ΔG^* είναι ο κρίσιμος ενεργειακός φραγμός της ελεύθερης ενέργειας για πυρηνοποίηση. Από [3.4].

Αν ένα στερεό σφαιρικό cluster σχηματιστεί στιγμιαία λόγω κάποιων θερμοδυναμικών διακυμάνσεων, με ακτίνα μικρότερη από r^* , το cluster είναι ασταθές και θα συρρικνωθεί χάνοντας άτομα. Clusters με ακτίνα μεγαλύτερη από r^* , έχουν υπερπηδήσει τον ενεργειακό φραγμό ΔG^* και είναι σταθερά. Τείνουν να αυξάνουν σε μέγεθος καθώς χαμηλώνουν την ενέργεια του συστήματος (Σ).

Ο ρυθμός πυρηνοποίησης $\dot{N}$ είναι ανάλογος του γινόμενου 3 όρων

$$\dot{N} = N^* A^* \omega, \text{ (nuclei/cm}^2 \text{ sec)} \quad (3.8)$$

$\dot{N}$ είναι η συγκέντρωση ισορροπίας (ανά cm^2) σταθερών πυρήνων και ω είναι ο ρυθμός με τον οποίο τα άτομα προσκρούουν (ανά $\text{cm}^2 \text{ sec}$) στους πυρήνες της κρίσιμης επιφάνειας A^* .

$$\dot{N}^* = n_s e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}, \quad (3.9)$$

όπου n_s είναι η πυκνότητα όλων των θέσεων πυρηνοποίησης. Η ροή πρόσκρουσης των ατόμων είναι ίση με το γινόμενο των ατόμων των ατμών επί την ταχύτητα με την οποία προσκρούουν στους πυρήνες.

$$\text{Η ροή αυτή δίδεται από } a(P_{\text{vapour}} - P_{\text{solid}}) \dot{N}_A / \sqrt{2\pi MRT}, \quad (3.10)$$

όπου M είναι το ατομικό βάρος και a είναι ο παράγοντας προσκόλλησης (sticking coefficient). Η επιφάνεια των πυρήνων είναι $4\pi r^2$ καθώς άτομα των ατμών προσκρούουν σε όλη την σφαιρική επιφάνεια.

$$\text{Συνδυάζοντας προκύπτει } N^* = n_s e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} 4\pi r^2 \frac{a(P_{\text{vapour}} - P_{\text{solid}}) N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (3.11)$$

Την μεγαλύτερη επίδραση έχει ο εκθετικός παράγοντας. Περιέχει το ΔG^* , που με την σειρά του είναι συνάρτηση του S . Όταν η υπέρτηξη είναι αρκετά μεγάλη, η ομογενής

πυρηνοποίηση στην αέρια φάση είναι δυνατή. Αυτό το φαινόμενο προκαλεί ένα μεγάλο πρόβλημα στις διαδικασίες χημικής εναπόθεσης ατμών καθώς τα στερεά σωματίδια που πυρηνοποιούνται επικάθονται και ενσωματώνονται στο αναπτυσσόμενο υμένιο καταστρέφοντας την συνεκτικότητα τους (integrity).

Η ετερογενής πυρηνοποίηση των υμενίων είναι ένα πολυπλοκότερο ζήτημα από την άποψη των προστιθέμενων αλληλεπιδράσεων μεταξύ του εναποτιθέμενου υλικού και του υποστρώματος. Οι θέσεις πυρηνοποίησης είναι τσακίσματα (kinks), προεξοχές (ledges), εξαρθρώσεις (dislocations) κτλ, που σταθεροποιούν πυρήνες διαφορετικών μεγεθών. Η ίδια θεωρία πυρηνοποίησης χρησιμοποιείται για να μοντελοποιήσει την ετερογενή πυρηνοποίηση. Αρκεί να αναφέρουμε ότι όταν ο N^* είναι υψηλός κατά την διαδικασία εναπόθεσης, πολλοί κρυσταλλίτες θα πυρηνοποιηθούν με αποτέλεσμα ένα λεπτόκοκκο υμένιο ή ακόμα και άμορφο. Αντίθετα, αν η πυρηνοποίηση καταστέλλεται, ευνοούνται οι συνθήκες για ανάπτυξη μονοκρυστάλλου.

3.2.1 Ετερογενής πυρηνοποίηση

Κατά τον ίδιο τρόπο θεωρούμε την ετερογενή πυρηνοποίηση ενός στερεού υμενίου σε μια μακροσκοπικώς επίπεδη επιφάνεια. Άτομα ή μόρια των ατμών που σχηματίζουν το υμένιο θεωρούνται ότι προσκρούουν (impinge) στο υπόστρωμα σχηματίζοντας συσσωματώματα (aggregates) που ή τείνουν να μεγαλώσουν ή αποσυντίθενται σε μικρότερες ενότητες μέσω διαδικασιών διαχωρισμού.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας που αντιστοιχεί στον σχηματισμό ενός συσσωματώματος μέσου μεγέθους r είναι

$$\Delta G = \alpha_3 r^3 \Delta G_v + \alpha_1 r^2 \gamma_{uf} + \alpha_2 r^2 \gamma_{fs} - \alpha_2 r^2 \gamma_{su} \quad (3.12)$$

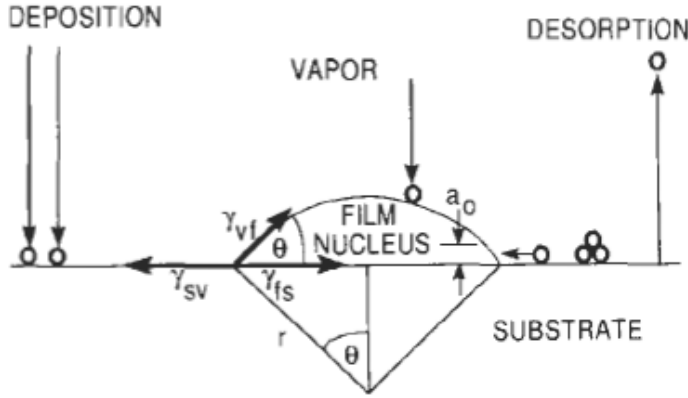
Η μεταβολή στην χημική ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα όγκου, ΔG_v , προωθεί την αντίδραση συμπύκνωσης. Σύμφωνα με την εξίσωση 3.3, οποιοδήποτε επίπεδο υπέρτηξης της ατμών, προκαλεί αρνητικό ΔG_v , γεγονός χωρίς το οποίο δεν μπορεί να υπάρξει πυρηνοποίηση.

Υπάρχουν διάφορα διανύσματα διεπιφανειακών τάσεων, γ , οι δείκτες f, s, and u συμβολίζουν το υμένιο (film), το υπόστρωμα (substrate), και τους ατμούς, αντίστοιχα. Για τον πυρήνα (cap nucleus) του σχήματος 3.4, η χαραγμένη επιφάνεια ($a_1 r^2$), η προβάλλουσα σφαιρική περιοχή στο υπόστρωμα ($a_2 r^2$) και ο όγκος εμπλέκονται, και οι αντίστοιχες γεωμετρικές σταθερές είναι

$$a_1 = 2\pi(1 - \cos \theta), \quad a_2 = \pi \sin^2 \theta, \quad a_3 = \pi(2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta) / 3. \quad (3.13)$$

Στην μηχανική ισορροπία ισχύει για τα διεπιφανειακά διανύσματα ή δυνάμεις προκύπτει η εξίσωση του Young:

$$\gamma_{su} = \gamma_{fs} + \gamma_{uf} \cos \theta. \quad (3.14)$$



Σχήμα 3.4: Σχηματικό διάγραμμα των βασικών ατομικών διαδικασιών στην επιφάνεια του υποστρώματος κατά την εναπόθεση ατμών. Από [3.4].

Γι' αυτό, η γωνία επαφής θ εξαρτάται μόνο από τις επιφανειακές ιδιότητες των εμπλεκόμενων υλικών. Οι τρεις τρόποι ανάπτυξης διακρίνονται από την εξίσωση Young.

$$\text{Για ανάπτυξη νησίδων } \theta > 0 \text{ και : } \gamma_{su} < \gamma_{fs} + \gamma_{uf} \quad (3.15)$$

Για ανάπτυξη σε στρώματα το εναπόθεμα «διαβρέχει» το υπόστρωμα και $\theta = 0$:

$$\gamma_{su} = \gamma_{fs} + \gamma_{uf} \quad (3.16)$$

Μια ειδική περίπτωση αυτής της συνθήκης είναι η ιδανική ομο- ή αυτοεπιταξία. Καθώς η διεπιφάνεια μεταξύ υποστρώματος και υμενίου εξαφανίζεται, $\gamma_{fs} = 0$.

$$\text{Τελικά, για S.K ανάπτυξη } \gamma_{su} > \gamma_{fs} + \gamma_{uf} \quad (3.17)$$

Σε αυτή την περίπτωση η ενέργεια τάσης ανά μονάδα επιφάνειας της υπερανάπτυξης του υμενίου είναι μεγάλη σε σχέση με την γ_{uf} , επιτρέποντας στους πυρήνες να σχηματιστούν πάνω από τα στρώματα. Αντίθετα αν γ_{fs} είναι μικρή σε σχέση με την γ_{uf} , τότε έχουμε ανάπτυξη σε στρώματα.

Επιστρέφοντας στην εξίσωση (3.12), σημειώνουμε ότι κάθε φορά που σχηματίζεται μια νέα επιφάνεια υπάρχει αύξηση στην επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια, γι' αυτό και το θετικό πρόσημο για τους 2 πρώτους επιφανειακούς όρους. Ομοίως, η απώλεια της κυκλικής διεπιφάνειας υποστρώματος-ατμών κάτω από το σχήμα cap σημαίνει μείωση στην ενέργεια του (Σ) και μια αρνητική συμβολή στο ΔG . Το κρίσιμο μέγεθος πυρήνα r^* (η τιμή του r όταν $d\Delta G / dr = 0$) δίνεται από διαφορίση:

$$r^* = \frac{-2(a_1\gamma_{uf} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{su})}{3a_3\Delta G_v} \quad (3.18)$$

Αντικαθιστώντας τις γεωμετρικές σταθερές, αποδεικνύεται ότι το ΔG^* είναι γινόμενο δύο παραγόντων:

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{uf}^3}{3\Delta G_V^2} \right) \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad (3.19)$$

Ο πρώτος όρος είναι η τιμή ΔG^* για ομογενή πυρηνοποίηση. Τροποποιείται από ένα δεύτερο παράγοντα διαβροχής που παίρνει την τιμή 0 για $\theta=0$ και 1 για $\theta=180^\circ$. Όταν το υμένιο διαβρέχει το υπόστρωμα, δεν υπάρχει φραγμός στην πυρηνοποίηση. Στο άλλο άκρο της μη διαβροχής, το ΔG^* γίνεται μέγιστο και ισούται με αυτό για ομογενή ανάπτυξη.

Ο προηγούμενος φορμαλισμός παρέχει ένα γενικευμένο πλαίσιο για την πρόσθεση και άλλων ενεργειακών συνεισφορών. Αν για παράδειγμα, οι πυρήνες του υμενίου είναι ελαστικώς παραμορφωμένοι σε κάθε σημείο εξαιτίας του bonding mismatch μεταξύ υμενίου και υποστρώματος, τότε ο όρος $a_3 r^3 \Delta G_s$ όπου ΔG_s η επιφανειακή ενέργεια ανά μονάδα όγκου, είναι κατάλληλος. Στον υπολογισμό του ΔG^* , ο παρονομαστής τότε μετατρέπεται σε $27a_3^2(\Delta G_V + \Delta G_s)^2$.

Επειδή το $\Delta G_V < 0$ και $\Delta G_s < 0$, ο συνολικός ενεργειακός φραγμός για πυρηνοποίηση αυξάνει σε μια τέτοια περίπτωση. Αν, όμως, η εναπόθεση λαμβάνει χώρα σε ένα αρχικώς strained υπόστρωμα – π.χ. ένα με επίπεδα σχισίματος (cleavage) ή εξαρθρώσεις βίδας – τότε η ανακούφιση των τάσεων κατά την διάρκεια της πυρηνοποίησης εκδηλώνεται με ελάττωση του ΔG^* . Φορτία στο υπόστρωμα και ακαθαρσίες επηρεάζουν επίσης το ΔG^* επηρεάζοντας όρους που σχετίζονται με ηλεκτροστατικές, χημικές κ.α. ενέργειες είτε με την επιφάνεια, είτε με τον όγκο.

3.2.2 Ρυθμός πυρηνοποίησης

Ο ρυθμός πυρηνοποίησης περιγράφει πόσοι πυρήνες κρίσιμου μεγέθους σχηματίζονται σε ένα υπόστρωμα ανά μονάδα χρόνου. Οι πυρήνες μπορούν να σχηματιστούν από άμεση πρόσκρουση των ατόμων της αέριας φάσης αλλά αυτό έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί στα αρχικά στάδια της ανάπτυξης του υμενίου καθώς οι πυρήνες βρίσκονται μακριά ο ένας από τον άλλο. Ο ρυθμός κατά τον οποίο οι κρίσιμοι πυρήνες αναπτύσσονται εξαρτάται από τον ρυθμό που προσροφημένα (adsorbed) μονομερή (adatoms) προσκολλώνται στο υπόστρωμα.

Ο ρυθμός πυρηνοποίησης δίνεται από την σχέση:

$$\dot{N} = 2\pi r^* a_o \sin\theta \frac{PN_A}{\sqrt{2\pi MRT}} n_s \exp \frac{E_{des} - E_s - \Delta G^*}{kT} \quad (3.20)$$

όπου E_{des} είναι η απαιτούμενη ενέργεια ώστε ένα adatom να εκροφηθεί από τον πυρήνα πάλι πίσω στην φάση των ατμών. Ο ρυθμός πυρηνοποίησης είναι πολύ ισχυρή συνάρτηση των "ενεργητικών" (nucleation energetics) της πυρηνοποίησης που εμπεριέχονται σε πολύ μεγάλο βαθμό στον όρο ΔG^* . Μια αναλυτική περιγραφή όλων αυτών βρίσκεται στην αναφορά [3.4].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, υψηλός ρυθμός πυρηνοποίησης ευνοεί ένα λεπτόκοκκο ή ακόμα και άμορφο υλικό ενώ χαμηλή τιμή του N προωθεί την ανάπτυξη ενός χονδρόκοκκου υλικού.

3.2.3 Εξάρτηση της πυρηνοποίησης από την θερμοκρασία υποστρώματος και τον ρυθμό εναπόθεσης.

Η θερμοκρασία υποστρώματος και ο ρυθμός εναπόθεσης $\dot{R}$ (άτομα/cm²sec) είναι από τις πιο σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν τις διαδικασίες εναπόθεσης. Υπολογίζουμε την επίδραση τους στο ΔG^* και στο r^* . Ορίζουμε, κατ' αναλογία

$$\Delta G_V = -\frac{kT}{\Omega} \ln \frac{\dot{R}}{\dot{R}_e} \quad (3.21)$$

όπου $\dot{R}_e$ είναι ρυθμός εξάτμισης σε κατάσταση ισορροπίας από τους πυρήνες του υμενίου στην θερμοκρασία υποστρώματος T , και Ω είναι ο ατομικός όγκος. Υποθέτοντας ένα ανενεργό υπόστρωμα, π.χ $\gamma_{uf} = \gamma_{fs}$,

$$\text{η διαφορίση της εξίσωσης} \quad r^* = \frac{-2(a_1\gamma_{uf} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{su})}{3a_3\Delta G_V} \quad (3.22)$$

$$\text{δίνει [3.5]} \quad \left(\frac{dr^*}{dT} \right)_{\dot{R}} = \frac{2}{3} \left| \frac{\gamma_{uf}(\partial\Delta G_V / \partial T) - (a_1 + a_2)\Delta G_V(\partial\gamma_{uf} / \partial T)}{a_3\Delta G_V^2} \right| \quad (3.23)$$

Υποθέτοντας τυπικές τιμές [3.4], προκύπτει: $\gamma_{uf} = 1000 \text{ ergs/cm}^2$ και $\partial\gamma_{uf} / \partial T = -0.5 \text{ erg/cm}^2\text{-K}$.

Μια εκτίμηση για $\partial\Delta G_V / \partial T$ είναι η μεταβολή της εντροπίας για την εξάτμιση, που είναι περίπου $8 \times 10^7 \text{ ergs/cm}^3\text{-K}$ για πολλά μέταλλα. Αν $|\Delta G_V| < 1.6 \times 10^{11} \text{ ergs/cm}^3$, τότε με άμεση αντικατάσταση έχουμε

$$(\partial r^* / \partial T)_{\dot{R}} > 0 \quad (3.24)$$

Ομοίως, κατά τις ίδιες υποθέσεις και ορίσματα,

$$(\partial \Delta G^* / \partial T)_{\dot{R}} > 0 \quad (3.25)$$

Είναι επίσης απλό να δείξουμε

$$(\partial r^* / \partial \dot{R})_T < 0 \quad (3.26)$$

Κατά την παραγοντοποίηση χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (3.21) και (3.22) προκύπτει

$$\frac{\partial r^*}{\partial \dot{R}} = \left(\frac{\partial r^*}{\partial \Delta G_V} \right) \left(\frac{\partial \Delta G_V}{\partial \dot{R}} \right) = \left(-\frac{r^*}{\Delta G_V} \right) \left(-\frac{kT}{\Omega \dot{R}} \right)$$

Αφού ΔG_v είναι αρνητικό, όλη η ποσότητα είναι αρνητική.

Ομοίως, εύκολα δείχνεται ότι

$$(\partial \Delta G^* / \partial \dot{R})_T < 0 \quad (3.27)$$

Οι προηγούμενες 4 ανισότητες παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες προεκτάσεις και συνοψίζουν ένα πλήθος από κοινά φαινόμενα που συμβαίνουν κατά την διάρκεια μιας εναπόθεσης. Από την εξίσωση (3.24) προκύπτει ότι υψηλότερη θερμοκρασία υποστρώματος οδηγεί σε μια αύξηση του κρίσιμου μεγέθους ενός πυρήνα. Επίσης, μια δομή ασυνεχών νησίδων προβλέπεται να είναι πιο σταθερή σε υψηλότερη μέση κάλυψη επιφανείας απ' ό,τι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος. Η εξίσωση (3.25) υποδηλώνει ότι φραγμός πυρηνοποίησης ενδέχεται να υπάρχει για υψηλές θερμοκρασίες υποστρώματος, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες μειώνεται σε τάξη μεγέθους. Επίσης, εξαιτίας της εκθετικής εξάρτησης του $\dot{N}$ από το ΔG^* ο αριθμός των υπερκρίσιμων πυρήνων ελαττώνεται ραγδαία με την θερμοκρασία. Από την εξίσωση (3.26), είναι φανερό ότι αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης οδηγεί σε μικρότερες νησίδες. Επειδή το ΔG^* επίσης μειώνεται, πυρήνες σχηματίζονται σε υψηλότερους ρυθμούς, υποδηλώνοντας ότι ένα συνεχές υμένιο μπορεί να αναπτυχθεί για χαμηλότερα μέσα πάχη υμενίων.

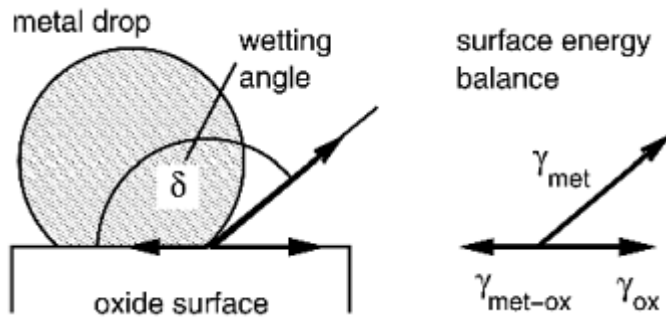
Αν τώρα, συνδέσουμε ένα μεγάλο r^* και ΔG^* με την παραγωγή μεγάλων κρυσταλλιτών η ακόμα και μονοκρυστάλλου αυτό ισοδυναμεί σε υψηλές θερμοκρασίες υποστρώματος και χαμηλούς ρυθμούς εναπόθεσης. Εναλλακτικά, χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος, και υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης οδηγούν σε πολυκρυσταλλικά υμένια. Αυτές οι παρατηρήσεις περιγράφουν πολύ περιεκτικά την πρακτική εμπειρία στις εναποθέσεις υμενίων. Στα συστήματα ημιαγωγών μια περιοχή που σχηματίζονται άμορφα υμένια παρατηρείται όταν $\dot{R}$ είναι μεγάλος και T είναι χαμηλή.

Παρά την καλή ποιοτική περιγραφή της τριχοειδούς θεωρίας πυρηνοποίησης, δεν είναι το ίδιο καλή όσον αφορά την ποσοτική περιγραφή. Είναι πιο ρεαλιστικό σε αυτή την περίπτωση να ερμηνεύσουμε τα φαινόμενα συμπύκνωση των ατμών (και την δημιουργία πυρήνων) με όρους ετερογενούς πυρηνοποίησης βασισμένα σε ατομιστικά μοντέλα. Στο πεδίο αυτό δεν θα υπεισέλθουμε.

3.3 Όρια φάσεων - νανοσύνθετα υλικά

Στα όρια φάσεων, όπου 2 διαφορετικά υλικά έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, συμβαίνουν πλήθος φαινομένων ειδικά αν πρόκειται για ετεροφασικά όρια και όχι ομοφασικά. Στην περίπτωση των διεπιφανειών κεραμικών- μετάλλων όπως στην περίπτωση της παρούσης διπλωματικής εργασίας πρέπει να ληφθεί υπόψη η ηλεκτρονική δομή των εμπλεκόμενων υλικών που μπορεί να διαφέρουν ισχυρά (first principles electronic theory). Οι ημιαγωγοί III-V και II-VI προσφέρουν άφθονες δυνατότητες για ιδιαίτερα σχεδιασμένες οπτικές ιδιότητες χρησιμοποιώντας πολυστρωματικές διατάξεις και προσαρμόζοντας τις ηλεκτρονικές και ελαστικές ιδιότητες με διακυμάνσεις της σύνθεσης.

3.3.1 Διαβροχή και Ανάπτυξη των μεταλλικών υμενίων ή των μεταλλικών νανοσωματιδίων επάνω στην κεραμική επιφάνεια

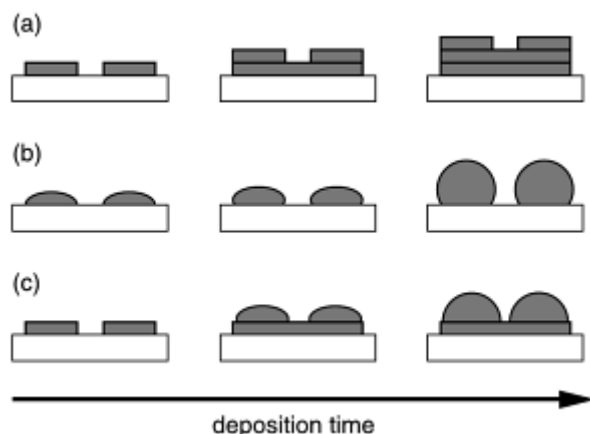


Σχήμα 3.5: Ορισμός της επιφανείας διαβροχής και της ισορροπίας των διανυσμάτων τάσης. [3.20]

Από φαινομενολογική άποψη, οι τρεις περιοχές χαρακτηρίζονται από τον τρόπο ανάπτυξης κατά την διάρκεια της εναπόθεσης του μετάλλου και από την λεγόμενη γωνία διαβροχής. Το σχήμα 3.5 απεικονίζει τον ορισμό της γωνίας διαβροχής θ και η σχέση της με επιφανειακά διανύσματα τάσης $\gamma_{\text{ox}} + \gamma_{\text{μετ}}$ του οξειδίου και του μετάλλου και της διεπιφανειακής ενέργειας $\gamma_{\text{μετ-ox}}$. Υποθέτοντας ισορροπία των επιφανειακών διανυσμάτων στο τριπλό σημείο όπου οι δύο επιφάνειες και η διεπιφάνεια συναντώνται, σχέση Young:

$$\gamma_{\text{ox}} - \gamma_{\text{μετ-ox}} = \gamma_{\text{μετ}} \cos \theta \quad (3.28)$$

Αν η διεπιφάνεια είναι πιο σταθερή από το άθροισμα των 2, ελεύθερων επιφανειών πλήρης διαβροχή του κεραμικού από ένα (λεπτό) υμένιο επιτυγχάνεται και μια χαμηλή γωνία διαβροχής $\theta=0$. Στην περίπτωση αυτή το μέταλλο εναποτίθεται κατά Frank-van-der-Merwe layer by layer. Αντίθετα, αν οι ελεύθερες επιφάνειες είναι πιο σταθερές από την διεπιφάνεια το μέταλλο θα σχηματίζει droplets ώστε να ελαχιστοποιήσει το μέγεθος της ανεπιθύμητης διεπιφάνειας με την κεραμική επιφάνεια. Η γωνία διαβροχής προσεγγίζει τις 180° και νησίδες κατά Volmer-Weber σχηματίζονται. Για ενδιάμεσες γωνίες στο σημείο μετάβασης διαβροχής-μη διαβροχής με $\theta=90^\circ$, ο τρόπος ανάπτυξης εξαρτάται ευαίσθητα από τις συνθήκες εναπόθεσης. Αυτό το φαινόμενο δεν θα πρέπει να συγχέεται με τον συνδυασμένο τρόπο ανάπτυξης νησίδων πάνω σε ένα στρώμα που διαβρέχει (Stranski-Krastanov) το υπόστρωμα και το οποίο προκαλείται από την ανακούφιση των υπάρχουσών τάσεων ενός κατά τα άλλα καλά διαβρεχθέντος συστήματος. Για μια ενδελεχή περιγραφή της πυρηνοποίησης και της ανάπτυξης των λεπτών υμενίων ο αναγνώστης παραπέμπεται στην αναφορά [3.6].



Σχήμα 3.6: Τρόποι ανάπτυξης μετάλλων πάνω σε κεραμικά. a) ανάπτυξη σε στρώματα (FM mode), b) ανάπτυξη σε νησίδες (VW mode), c) ανάπτυξη νησίδων πάνω σε ένα λεπτό στρώμα εναποτεθέντος υλικού που διαβρέχει το υπόστρωμα (misfit-induced SK mode). Από [3.20].

3.4 Τεχνικές Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (Physical Vapor Deposition, PVD)

Οι τεχνικές Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (*Physical Vapor Deposition, PVD*) βασίζονται στη δημιουργία ατμών από μια στερεή πηγή, ως συνέπεια φυσικών διεργασιών όπως η τήξη, η εξάτμιση, ή οι συγκρούσεις. Η μεταβίβαση των υπερκορεσμένων ατμών και η συμπύκνωση τους στην επιφάνεια έχουν ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων. Ο τρόπος με τον οποίο δημιουργούνται οι ατμοί και η μεταφορά τους μέσω της αέριας φάσης, σχετίζεται με την ροή ανάπτυξης η οποία ευθύνεται για την τελική μικροδομή του υμενίου. Στο κεφάλαιο αυτό, περιγράφονται οι δύο τεχνικές PVD (*PLD* και *Magnetron Sputtering*) που χρησιμοποιούνται στο πλαίσιο αυτής της διδακτορικής διατριβής.

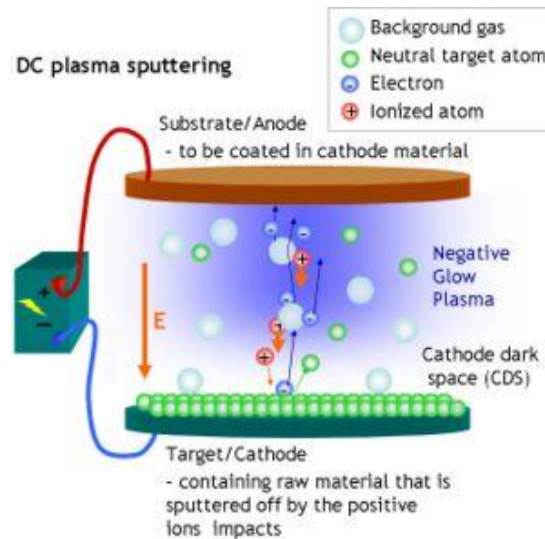
3.4.1 Η τεχνική εναπόθεσης με ιοντοβολή (Sputtering)

3.4.1.1 Εισαγωγή

Ιοντοβολή είναι η διαδικασία κατά την οποία άτομα εκτινάσσονται από ένα στερεό, ως αποτέλεσμα του βομβαρδισμού του στερεού με ενεργητικά σωματίδια. Η μεταβίβαση των εκτινασόμενων ατόμων σε μία επιφάνεια και η ανάπτυξη του τελικού υμενίου συνιστούν την τεχνική εναπόθεσης με ιοντοβολή, στο εξής τεχνική sputtering.

Στο σχήμα 3.7 απεικονίζεται η διάταξη ενός θαλάμου εναπόθεσης με sputtering. Αρχικά το αέριο, συνήθως Ar, εισάγεται στο θάλαμο εναπόθεσης. Στη συνέχεια, ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος με αποτέλεσμα τον ιονισμό του αερίου Ar και τη δημιουργία του πλάσματος. Το πλάσμα αποτελείται από ουδέτερα άτομα, ηλεκτρόνια και ένα μικρό κλάσμα των ιονισμένων ατόμων Ar που επιταχύνονται προς το στόχο λόγω του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και των αλληλεπιδράσεων με τα κινητά ηλεκτρόνια. Οι συγκρούσεις των ιόντων Ar πάνω στο στόχο διευκολύνουν την μεταφορά της ορμής στα άτομα της επιφάνειας του υλικού στόχου. Αυτή η μεταφορά ορμής επάγει μια αλληλουχία συγκρούσεων στην περιοχή της επιφάνειας. Οι προκαλούμενες συγκρούσεις

κινούνται προς την επιφάνεια και αν έχουν περισσότερη ενέργεια από την ενέργεια δεσμού των ατόμων της επιφάνειας αυτά εκτινάσσονται από τη στερεά στην αέρια φάση με κάποια κινητική ενέργεια. Η κινητική ενέργεια των εξερχόμενων ατόμων κυμαίνεται από μερικά eV σε εκατοντάδες eV. Τα εκτινασσόμενα ουδέτερα άτομα δημιουργούν τον υπερκορεσμένου ατμού μέσα στον θάλαμο και συμπυκνώνονται πάνω στο υπόστρωμα με αποτέλεσμα ένα αναπτυσσόμενο υμένιο.



Σχήμα 3.7: Η διάταξη ενός θαλάμου εναπόθεσης με sputtering. Διακρίνονται, ο στόχος του στοιχείου προς sputtering, το υπόστρωμα (συνήθως Si) για την εναπόθεση του υμενίου, και το πλάσμα του στοιχείου που βομβαρδίζει το στόχο. Το sputtering αέριο είναι συνήθως ένα ευγενές αέριο (Ar, Xe, Kr) και συγκεκριμένα στην περίπτωση μας είναι Ar. Από [3.21]

Το πλάσμα αερίου είναι στην πραγματικότητα μια "δυναμική κατάσταση", όπου τα ουδέτερα άτομα του αερίου, ιόντα, ηλεκτρόνια και φωτόνια συνυπάρχουν σε μια κατάσταση ισορροπίας ταυτόχρονα. Μια πηγή ενέργειας (π.χ. RF, DC) είναι απαραίτητη για τη διατήρηση της κατάστασης πλάσματος καθώς το πλάσμα χάνει ενέργεια στο περιβάλλον του.

Σήμερα, υπάρχουν πολλές παραλλαγές αυτής της τεχνικής, όπως το DC-sputtering, RF-sputtering, magnetron sputtering, κλπ, βασιζόμενες στην ίδια αρχή. Οι διαφορές μεταξύ αυτών των τεχνικών συνίστανται στο είδος της τροφοδοσίας που εφαρμόζεται στο στόχο, όπως το συνεχές ρεύμα, το εναλλασσόμενο, και η χρήση των μαγνητών. Κατωτέρω περιγράφονται ποιοτικά όλα τα κύρια χαρακτηριστικά της sputtering τεχνικής που χρησιμοποιείται στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής.

3.4.1.2 Sputtering στον στόχο

- Παροχή ισχύος στον στόχο

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους του συμβατικού sputtering είναι η παροχή ρεύματος προς το στόχο. Για να δημιουργηθεί το πλάσμα πάνω από το στόχο πρέπει να εφαρμοστεί μια αρνητική τάση στο στόχο. Το ηλεκτρικό πεδίο που επιβάλλεται χωρίζει τους φορείς φορτίου, τα ιονισμένα άτομα του αερίου και τα ηλεκτρόνιά τους. Τα θετικά φορτισμένα άτομα αερίου

μετακινούνται προς τον (αρνητικά φορτισμένο) στόχο με αποτέλεσμα επιπλέον συγκρούσεις στην αέρια φάση (ιονίζοντας περισσότερα άτομα του αερίου και, κατά συνέπεια, σταθεροποιείται το πλάσμα) και στο στόχο, με αποτέλεσμα διάβρωση (erosion) της επιφάνειας, ενώ τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται προς την άνοδο. Η τροφοδοσία του στόχου μπορεί να είναι είτε ένα συνεχές ρεύμα (DC) ή με ραδιοσυχνότητες (RF). Συγκεκριμένα, η τροφοδοσία RF χρησιμοποιείται για μονωτικούς στόχους, προκειμένου να αποφευχθεί συσσώρευση φορτίου στην επιφάνεια. Αυτό συμβαίνει επειδή τα εισερχόμενα σωματίδια από το πλάσμα φέρουν φορτίο το οποίο δεν μπορεί να διοχετευθεί μέσα από το σώμα του στόχου-μονωτή. Η ισχύς που παρέχεται σε έναν στόχο έχει μια γραμμική συσχέτιση με το ρυθμό εναπόθεσης του υμενίου. Όσο περισσότερη ισχύς εφαρμόζεται στο στόχο, τόσο πιο πολλές συγκρούσεις συμβαίνουν στην επιφάνεια του στόχου από το πλάσμα. Το αποτέλεσμα είναι η αύξηση της διάβρωσης του στόχου και, κατά συνέπεια ο υψηλότερος ρυθμός εναπόθεσης. Επίσης, η αύξηση της παροχής ρεύματος στο στόχο γενικά αυξάνει την κινητική ενέργεια του συνόλου των σωματιδίων που εμπλέκονται στην εναπόθεση. Ο μέσος αριθμός των ατόμων που εκτινάσσονται από το στόχο ανά προσπίπτον ιόν καλείται συντελεστής απόδοσης sputtering (sputtering yield). Οι τιμές συνοψίζονται στον πίνακα 3.1 (από [3.7, 3.8])

Πίνακας 3.1: sputtering yield διαφόρων μετάλλων (άτομα/ión). Από [3.7, 3.8].

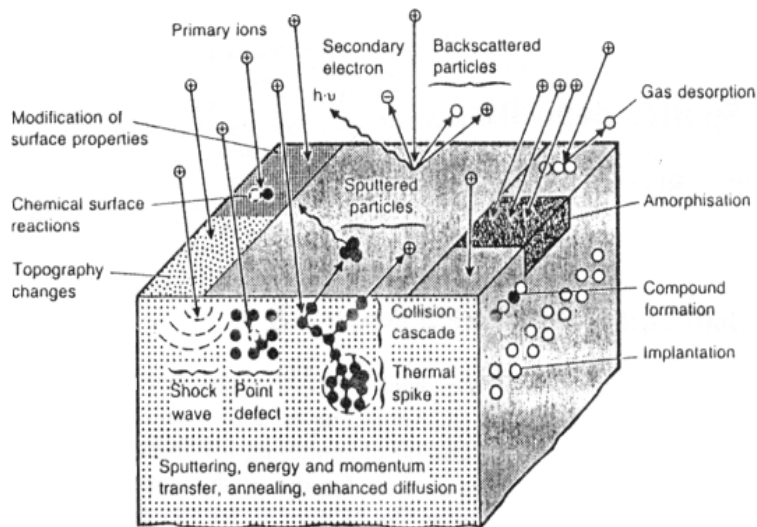
Sputtering Gas	Ar						Threshold
Energy (keV)	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Ar	Voltage (eV)
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	
Ag	0.20	1.77	3.12	3.27	3.32	3.8	15
Al	0.16	0.73	1.05	0.96	0.82	1.0	13
Au	0.07	1.08	2.40	3.06	3.01	3.6	20
Be	0.24	0.42	0.51	0.48	0.35		15
C	0.07	—	0.12	0.13	0.17		
Co	0.13	0.90	1.22	1.08	1.08		25
Cu	0.24	1.80	2.35	2.35	2.05	2.85	17
Fe	0.15	0.88	1.10	1.07	1.00	1.3	20
Ge	0.08	0.68	1.1	1.12	1.04		25
Mo	0.03	0.48	0.80	0.87	0.87	1.13	24
Ni	0.16	1.10	1.45	1.30	1.22	2.2	21
Pt	0.03	0.63	1.40	1.82	1.93		25
Si	0.13	0.48	0.50	0.50	0.42	0.6	
Ta	0.01	0.28	0.57	0.87	0.88		26
Ti	0.07	0.43	0.51	0.48	0.43		20
W	0.01	0.28	0.57	0.91	1.01		33

Συνήθως, το αέριο που χρησιμοποιείται είναι το Ar. Αυτό έχει επιλεγεί για την χημική αδράνεια και το μεγάλο μέγεθος του (αύξηση της αποδοτικότητας της μεταφοράς ορμής προς τον στόχο). Για ελαφρύτερα στοιχεία μπορεί να είναι He και για βαρύτερα Kr ή Xe.

- Άλλα φαινόμενα

Ο μηχανισμός ιοντοβολής (η εκτίναξη της ύλης από ένα στερεό) είναι μόνο ένα αποτέλεσμα, σε περίπτωση βομβαρδισμού ιόντων ενός στερεού. Άλλα φαινόμενα μπορούν επίσης να πραγματοποιηθούν κατά τη διάρκεια του βομβαρδισμού ιόντων. Τα φαινόμενα αυτά περιλαμβάνουν την εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων από τα άτομα του στόχου, την

δημιουργία των κενών θέσεων και ατελειών στη δομή του στόχου, το σχηματισμό ενώσεων πάνω στο στόχο, την εμφύτευση των εισερχόμενων σωματιδίων ή την οπισθοσκέδαση ορισμένων εξ αυτών. Τα σημαντικότερα από αυτά τα φαινόμενα φαίνονται στο σχήμα 3.8.



Σχήμα 3.8: Αλληλεπίδραση ιόντων με ένα στερεό.

- Οπισθοσκέδαση ιόντων

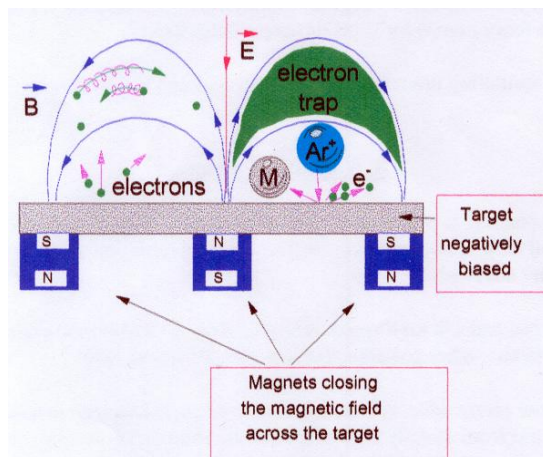
Μια άλλη διεργασία που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του sputtering του στόχου είναι η οπισθοσκέδαση (backscattering). Υπάρχει η πιθανότητα ότι ένα σωματίδιο που κινείται προς την κατεύθυνση του στόχου, θα σκεδαστεί ακριβώς στην αντίθετη κατεύθυνση από την αρχική. Η πιθανότητα να συμβεί αυτό είναι υψηλότερη για τα βαρύτερα στοιχεία. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια του sputtering ενός στόχου βαρέως στοιχείου οπισθοσκεδαζόμενα σωματίδια του αερίου μπορούν να φτάσουν στην επιφάνεια της εναπόθεσης συμβάλλοντας στην δομή της ανάπτυξης. Αν η συνεισφορά από την οπισθοσκέδαση είναι υψηλή τότε η τελική μικροδομή του υμενίου αλλάζει.

- Δευτερογενή ηλεκτρόνια

Το dc sputtering που αναφέρθηκε παραπάνω έχει αποδειχθεί ότι είναι μια χρήσιμη τεχνική για την εναπόθεση λεπτών υμενίων, ωστόσο, έχει δύο σημαντικά προβλήματα - ο ρυθμός εναπόθεσης είναι αργός και ο βομβαρδισμός από ηλεκτρόνια του υποστρώματος είναι εκτεταμένος και μπορεί να προκαλέσει υπερθέρμανση και δομική ζημιά.

Η ανάπτυξη της magnetron sputtering αντιμετωπίζει αυτά τα δύο αυτά θέματα ταυτόχρονα. Ο ιοντισμός των ατόμων Ar στο εσωτερικό του πλάσματος εξαρτάται από τον αριθμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων από τις προηγούμενες διαδικασίες ιονισμού καθώς και από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που εκτινάσσονται από το στόχο. Στην κλασσική τεχνική sputtering η πλειοψηφία αυτών των ηλεκτρονίων χάνεται λόγω των συγκρούσεων στο θάλαμο. Με τη χρήση μαγνητών πίσω από την κάθοδο παγιδεύονται τα ελεύθερα ηλεκτρόνια σε ένα μαγνητικό πεδίο ακριβώς πάνω από την επιφάνεια του στόχου και τα ηλεκτρόνια δεν είναι ελεύθερα να βομβαρδίζουν το υπόστρωμα στον ίδιο βαθμό όπως με dc sputtering (Σχήμα 3.6).

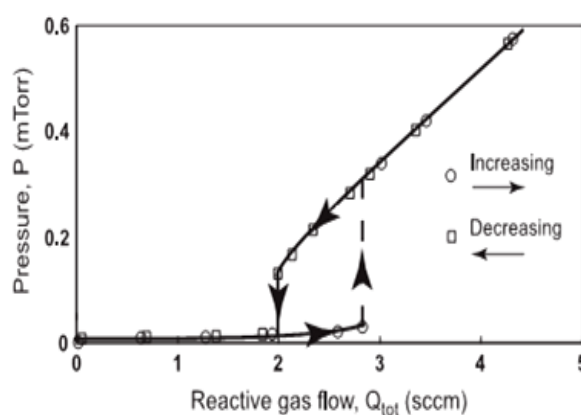
Την ίδια στιγμή το εκτεταμένο, κυκλικό μονοπάτι που ακολουθούν τα ίδια τα ηλεκτρόνια όταν παγιδεύονται στο μαγνητικό πεδίο, ενισχύει την πιθανότητα να ιονίσουν ουδέτερο μόριο του αερίου (Ar) κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Αυτή η αύξηση των διαθεσίμων ιόντων αυξάνει σημαντικά το ρυθμό με τον οποίο το υλικό του στόχου διαβρώνεται, προσφέροντας περισσότερα σωμάτια που εναποτίθενται πάνω στο υπόστρωμα.



Σχήμα 3.9: Η αρχή λειτουργίας της εναπόθεσης ιοντοβολής με χρήση μαγνητών.

- αντιδρών αέριο

Υπάρχει δυνατότητα να εισαχθεί ένα αντιδρών αέριο μέσα στον θάλαμο εναπόθεσης για να εναποτεθούν ενώσεις στο υπόστρωμα. Αυτό συμβαίνει για εναπόθεση νιτρίδιων και οξειδίων. Αυτή η ικανότητα της τεχνικής έχει επίσης μια παρενέργεια, τον σχηματισμό της ουσίας στην επιφάνεια του στόχου, η οποία ονομάζεται δηλητηρίαση. Αυτή η διαδικασία καθιστά την εναπόθεση πιο σύνθετη. Ένα από τα μοντέλα που περιγράφουν τη διαδικασία είναι το μοντέλο του Berg του [3.9,3.10].



Σχήμα 3.10: Μια τυπική πειραματική καμπύλη της πίεσης των αντιδρώντων αερίων σε συνάρτηση με τη ροή αερίου προς τον θάλαμο. Το σχήμα της καμπύλης δηλώνει ότι υπάρχει ένα φαινόμενο υστέρησης της διαδικασίας. Κατά τη διάρκεια της αύξησης αντιδρώντων αερίων, η πίεση παραμένει σε χαμηλό επίπεδο μέχρι μια γρήγορη έκρηξη σε κάποιο σημείο. Κατά τη διάρκεια της μείωσης της πίεσης παραμένει υψηλή ακόμη και για την ίδια ποσότητα ροής και ξαφνικά μειώνεται γρήγορα και πάλι. Το πλάτος διαχωρισμού

μεταξύ της μείωσης και αύξησης δηλώνει το πλάτος (αστάθεια της περιοχής) της περιφέρειας υστέρησης (από [3.10]).

Η εισαγωγή μικρών ποσοτήτων αντιδρώντων αερίων προκαλεί μια μικρή αύξηση της μερικής πίεσης στο θάλαμο. Αυτό συμβαίνει γιατί όλο το αέριο καταναλώνεται για το σχηματισμό της ένωσης με τα εξαγόμενα σωματίδια από το στόχο *στην αέρια φάση*. Όταν το αντιδρών αέριο φθάνει την πίεση ισορροπίας για τον σχηματισμό της ένωσης *στην αέρια φάση* το πρόσθετο αέριο χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει την ένωση στην επιφάνεια του στόχου και στα τοιχώματα του θαλάμου. Αυτό αρχίζει να συμβαίνει λίγο πριν την περιοχή αστάθειας. Πρόσθετο αέριο χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει την ένωση στην επιφάνεια του στόχου. Η πίεση του αντιδρώντος αερίου εξακολουθεί να είναι χαμηλή λόγω της κατανάλωσης για το στόχο. Όταν ένα σημαντικό τμήμα της έκτασης της επιφάνειας του στόχου καλύπτεται πλήρως με την ένωση η πίεση αυξάνεται ραγδαία. Αυτό συμβαίνει διότι η απόδοση sputtering της ένωσης είναι (συνήθως) χαμηλότερη από το καθαρό στοιχείο. Έτσι, η διάβρωση του στόχου είναι μικρότερη και τα διαθέσιμα άτομα στην αέρια φάση είναι λιγότερα. Η επιπλέον ποσότητα του αντιδρώντος αερίου στο θάλαμο αυξάνει με ταχείς ρυθμούς την πίεση. Η μερική πίεση μετά από αυτό το σημείο αυξάνει σχεδόν γραμμικά σε συνάρτηση με την ταχύτητα άντλησης του θαλάμου, όπως αν συνέβαινε σε περίπτωση απουσίας του πλάσματος.

Η αντίστροφη σειρά περιγράφεται ομοίως. Η μείωση της παροχής του αντιδρώντος αερίου χαρακτηρίζεται από μείωση της μερικής πίεσης με τις ίδιες τιμές όπως και πριν. Όταν η τιμή της ροής του αερίου φτάνει το προηγούμενο σημείο της ταχείας αύξησης της πίεσης η ποσότητα του αερίου δεν είναι αρκετή για να δημιουργήσει εντελώς την ένωση στην επιφάνεια-στόχο. Έτσι, ένα μικρό μέρος της περιοχής στόχου επιστρέφει στην στοιχειακή μορφή (το συνεχές sputtering διασπά την ένωση) αυξάνοντας το ποσοστό της διάβρωσης και, κατά συνέπεια, την κατανάλωση του αντιδρώντος αερίου. Όταν ένα σημαντικό μέρος της περιοχής του στόχου σε στοιχειακή μορφή είναι εκτεθειμένο στο πλάσμα, η υψηλότερη παροχή εξαγόμενων ατόμων του στόχου καταναλώνει το αντιδρών αέριο, μειώνοντας γρήγορα τη μερική πίεση.

Σχεδόν όλες οι παράμετροι που εμπλέκονται στο αντιδραστικό sputtering έχουν μικρή ή μεγάλη επίδραση στην καμπύλη υστέρησης. Η πλήρης περιγραφή της συμβολής της κάθε παραμέτρου περιγράφεται στην εργασία του S. Berg και T. Nyberg [3.10].

3.4.1.3 Διεργασίες στην αέρια φάση

Η αέρια φάση είναι το μέσο για τη μεταφορά της ύλης πάνω στην επιφάνεια εναπόθεσης. Εδώ τα εκτινασσόμενα σωματίδια από το στερεό στόχο υπόκεινται σε συγκρούσεις μόνο με τα άτομα του αερίου ιοντοβολής. Η παρουσία άλλων εξαγόμενων σωματιδίων, καθώς και άλλων ατόμων του αερίου (αντιδρών αέριο) είναι αμελητέα καθώς η συγκέντρωσή τους είναι πολύ χαμηλή. Αυτές οι συγκρούσεις μειώνουν την κινητική ενέργεια των sputtered σωματιδίων. Αν τα σωματίδια υπόκεινται σε σκληρές συγκρούσεις τότε "θερμαίνονται" (thermalised) σύμφωνα με την μέση κινητική ενέργεια των γύρω ατόμων του αερίου. Κατά συνέπεια, αλλάζοντας την πίεση του αερίου μπορούμε να αυξήσουμε ή να μειώσουμε τις συγκρούσεις στην αέρια φάση των σωματιδίων πριν φτάσει στην επιφάνεια εναπόθεσης. Η μέση ελεύθερη διαδρομή

[3.11,3.12] $[\lambda]$ είναι μια παράμετρος που δείχνει τη μέση απόσταση που διανύεται από σωματίδια μεταξύ διαδοχικών συγκρούσεων. Η εξίσωση η οποία δίνει τη μέση ελεύθερη διαδρομή ενός ατόμου με μάζα M_s , που διαδίδεται μέσω του φυσικού αερίου με μάζα M_g είναι:

$$\lambda = E^a / \left(\pi \frac{P_g}{kT} (r_s + r_g)^2 \left(1 + \frac{M_s}{M_g} \right)^{1/2} \right) \quad (3.29)$$

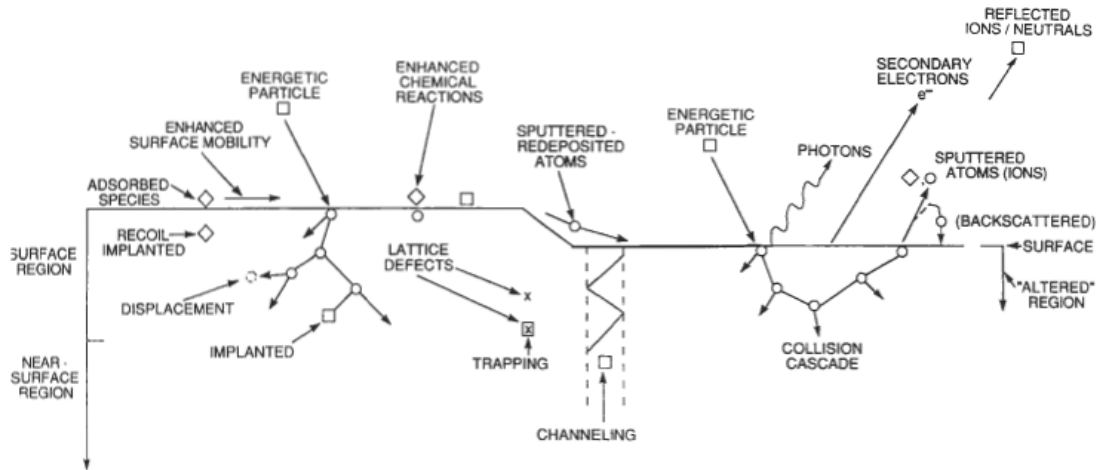
όπου E^a η κινητική ενέργεια των σωματιδίων, a ($a=0.29$) είναι μια σταθερά, P_g η πίεση των ατόμων του αερίου και r_s και r_g η ατομική ακτίνα του sputtered ατόμου και του ατόμου του αερίου, αντιστοίχως.

Η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι μια ενεργειακά εξαρτημένη μεταβλητή [3.11] και είναι συνάρτηση των μαζών του sputtering αερίου και των στερεών, της σχετικής ατομικής ακτίνα τους, της κινητικής ενέργειας των sputtered σωματιδίων και της πίεσης. Επίσης υπάρχει και μια άλλη παράμετρος (προτάθηκε από WDWestwood [3.12]), που είναι μια εκτίμηση της απώλειας ενέργειας ανά σύγκρουση και του μέσου αριθμού συγκρούσεων που απαιτούνται ώστε τα sputtered σωματίδια να καταστούν "thermalised», που σημαίνει να αποκτήσουν την ίδια κινητική ενέργεια του περιβάλλοντος αερίου.

Κατά τη διάρκεια sputtering του στόχου, τα εισερχόμενα ιόντα από το πλάσμα επιταχύνονται από την τάση εκκένωσης πλάσματος. Η κατανομή της κινητικής ενέργειας έχει κορυφή στο 75% περίπου της εν λόγω τάσης. Λαμβάνοντας υπόψη κάποιες τυπικές τιμές της τάσης εκκένωσης που είναι 200-500 V, το μεγαλύτερο μέρος των επιταχυνόμενων ιόντων αερίου έχουν κινητική ενέργεια περίπου το 75% της τάσης που εφαρμόζεται. Τα sputtered άτομα έχουν μια κινητική ενέργεια που σχετίζεται με την ενέργεια του εισερχόμενου ατόμου του αερίου. Αυτές οι ενέργειες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της μέσης ελεύθερης διαδρομής συναρτήσει την ενέργειας σε μία δεδομένη πίεση.

3.4.1.4 Διεργασίες στην επιφάνεια εναπόθεσης

Η τελική επιδίωξη της τεχνικής εναπόθεσης είναι η ανάπτυξη υμενίου επιθυμητής μικροδομής στο υπόστρωμα. Αυτό γίνεται με τον έλεγχο όλων των παραμέτρων που περιγράφονται προηγουμένως. Οι παράμετροι αυτές έχουν συνέπειες για τη ροή ανάπτυξης, η οποία κυριαρχεί την τελική παραγόμενη μικροδομή του υμενίου. Σε αυτό το τελευταίο κεφάλαιο περιγράφονται οι διεργασίες στην επιφάνεια εναπόθεσης για να εξασφαλιστεί ότι όλοι οι μηχανισμοί λαμβάνονται υπόψη. Τα κύρια φαινόμενα απεικονίζονται στο σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11: Σχηματικό διάγραμμα απεικόνισης των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε μια επιφάνεια ή/και σε ένα αναπτυσσόμενο υμένιο σαν αποτέλεσμα του βομβαρδισμού τους με ενεργητικά σωματίδια. (Από [3.13]).

Το πρώτο είναι η θερμοκρασία του υποστρώματος η οποία είναι μια βασική παράμετρος για την τελική μικροδομή του υμενίου. Η υψηλή θερμοκρασία του υποστρώματος παρέχει στα adatoms την απαιτούμενη ενέργεια για τη γρήγορη διάχυση τους ώστε να βρουν τις θέσεις ελάχιστης ενέργειας. Όπως αναφέρθηκε πριν, η συμπεριφορά εξαρτάται από το υλικό. Για τα νιτρίδια, τα οποία είναι πυρίμαχα υλικά, με πολύ ισχυρούς δεσμούς, σχεδόν όλη η ενέργεια που παρέχεται σε adatoms προέρχεται από την κινητική ενέργεια των εισερχόμενων σωματιδίων όχι και από τη θέρμανση του υποστρώματος η οποία είναι πολύ χαμηλή σε σύγκριση με το σημείο τήξης τους. Για ποσοτικούς λόγους, η αναλογία μεταξύ της θερμοκρασίας του υποστρώματος και της θερμοκρασίας τήξεως του υλικού είναι περίπου 0,1 ($T_m \sim 3000^\circ\text{C}$, $T_s = 300^\circ\text{C}$).

Η κινητική ενέργεια των εισερχόμενων σωματιδίων μπορεί να είναι της τάξης των μερικών eV, αλλά μερικές φορές μπορεί να φτάσει μέχρι και εκατοντάδες eV. Τα σωματίδια με τέτοια ενέργεια μπορεί να εμφυτευθούν άμεσα μέσα στο υπόστρωμα σε βάθος ανάλογο με την κινητική τους ενέργεια. Υπάρχει ένα κατώφλι επιφανειακής ενέργειας [3.14], όπου τα άτομα με κινητική ενέργεια κάτω από αυτήν δεν επιτυγχάνουν να εμφυτευτούν. Αυτό το όριο είναι περίπου 50eV. Τα άτομα με υψηλότερη κινητική ενέργεια μπορεί να εμφυτευθούν κάτω από την επιφάνεια εναπόθεσης σχηματίζοντας ενώσεις ή να δημιουργήσουν ατέλειες.

Εκτός από τα sputtered άτομα, άτομα από το sputtering αέριο μπορεί να φθάσει στην επιφάνεια εναπόθεσης. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της backscattering διαδικασία που λαμβάνει χώρα στο στόχο. Αυτά τα backscattered σωματίδια έχουν συχνά υψηλή ενέργεια και μπορούν να εγκλωβιστούν στο υμένιο μέσω μιας διαδικασίας subplantation. Ένας μεγάλος αριθμός από backscattered σωματίδια μπορεί να αυξήσει σημαντικά την ροή ενέργειας (energy flux) αλλάζοντας την μικροδομή του υμενίου. Σε γενικές γραμμές η μεγάλη κινητική ενέργεια των εισερχόμενων σωματιδίων στην επιφάνεια εναπόθεσης προκαλεί ατέλειες που αυξάνουν τις τάσεις στο υμένιο. Μια άλλη επίπτωση της υψηλής ροής ενέργειας στην επιφάνεια εναπόθεσης είναι η εκ νέου ιοντοβολή του ήδη αναπτυγμένου υμενίου, η οποία επηρεάζει εκτός από την μικροδομή ακόμη και το σχηματισμό του υμενίου.

Ένας άλλος τρόπος για τον έλεγχο της ροής της ενέργειας προς την επιφάνεια εναπόθεσης είναι να εφαρμοστεί μια αρνητική τάση στην επιφάνεια. Αυτό το επιπλέον ηλεκτρικό πεδίο έλκει τα φορτισμένα sputtered είδη και ελέγχει την κινητική τους ενέργεια. Επιπλέον, αυτό το ηλεκτρικό πεδίο σπρώχνει μακριά οποιαδήποτε ηλεκτρόνια από το πλάσμα αποφεύγοντας την συγκέντρωση αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια εναπόθεσης.

3.4.2 Εναπόθεση με παλμικό laser (Pulsed Laser Deposition, PLD)

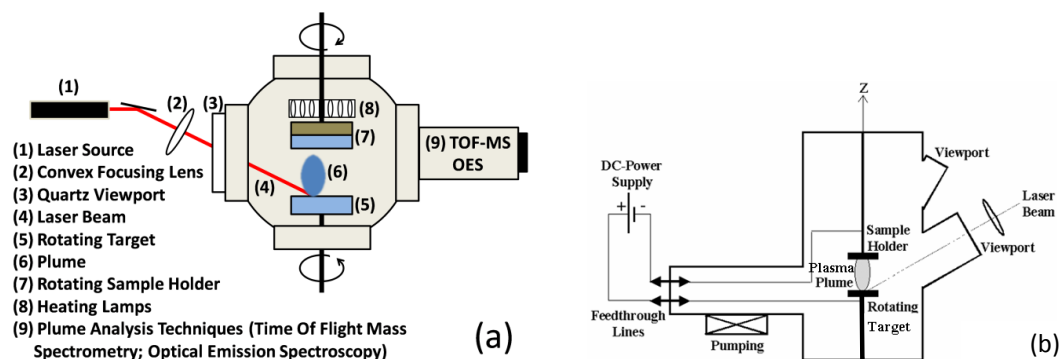
3.4.2.1 Εισαγωγή

Η τεχνική PLD είναι μια από τις πιο ευέλικτες διαθέσιμες τεχνικές ανάπτυξης σε εργαστηριακή κλίμακα με μεγάλη δυνατότητα ελέγχου του τελικού προϊόντος, αν και παράγει δείγματα μικρής επιφανείας. Κατά συνέπεια αποτελεί μια προκαταρκτική τεχνική υλοποίησης δειγμάτων και η προαγωγή σε πιο κατάλληλες τεχνικές για βιομηχανικής κλίμακας παραγωγή είναι απαραίτητη. Βασίζεται στο φαινόμενο της φωτοαποδόμησης (laser ablation) κατά το οποίο μια εστιασμένη δέσμη παλμικού φωτός υψηλής πυκνότητας ενέργειας (αρκετά J/cm^2) φωτίζει το υλικό στόχο.

Μια εστιασμένη δέσμη laser υψηλής ενέργειας ακτινοβολεί ένα στερεό στόχο μέσα σε ένα θάλαμο κενού. Ο στερεός στόχος εξαχνώνεται (vaporized) και οι ατμοί εναποτίθενται επάνω σε ένα υπόστρωμα δημιουργώντας ένα λεπτό υμένιο. Η βασική διάταξη της τεχνικής είναι αρκετά απλή αλλά τα φυσικά φαινόμενα κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης laser και του στόχου είναι αρκετά περίπλοκα.

Η βασική διαμόρφωση της τεχνικής PLD, απεικονίζεται στο σχήμα 3.12. Τα κύρια χαρακτηριστικά είναι η δέσμη laser, ο φακός εστίασης, ο θάλαμος κενού, η υποδοχή του στόχου και του υποστρώματος. Οι ιδιότητες της δέσμης laser είναι πρωταρχικής σημασίας για το μηχανισμό εναπόθεσης. Οι ιδιότητες αυτές είναι:

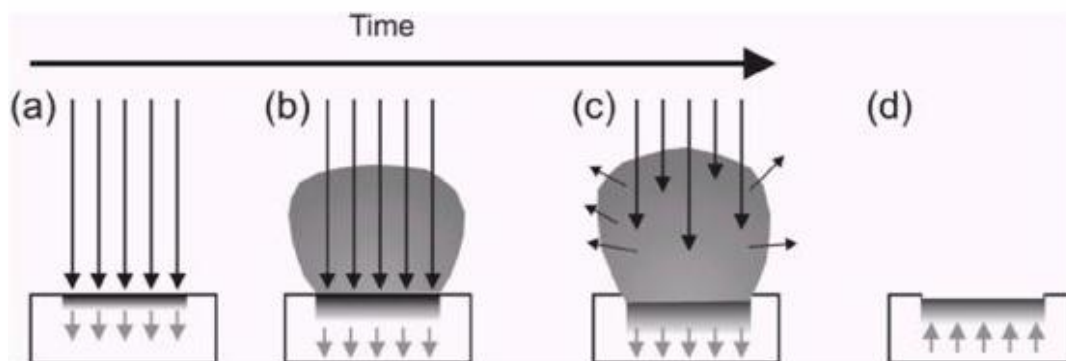
- α) η πυκνότητα ενέργειας, (η ενέργεια φωτονίων ανά μονάδα επιφανείας ανά παλμό)
- β) το μήκος κύματος των φωτονίων και,
- γ) η διάρκεια του παλμού.



Σχήμα 3.12: (a) Η βασική διάταξη ενός συστήματος PLD. Στην ένθετη λίστα αναγράφονται τα κύρια μέρη της διάταξης. (b) Πραγματική διάταξη θαλάμου PLD όπου μια εξωτερική τροφοδοσία συνεχούς ισχύος (DC) προσαρμόζεται για τον έλεγχο της εναπόθεσης και προσφέρει επιπλέον δυνατότητες στην τεχνική[3.15].

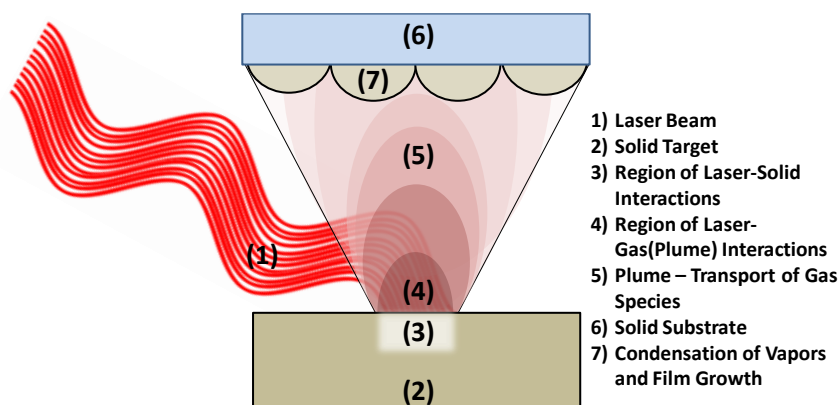
3.4.2.2 Διεργασίες στην επιφάνεια του υλικού στόχου

Η παλμική δέσμη laser ακτινοβολεί το στόχο διεισδύοντας λίγα nm στο εσωτερικό του στερεού, ανάλογα με το δείκτη διάθλασης του υλικού και την ενέργεια των προσπιπτόντων φωτονίων. Η υψηλή πυκνότητα ενέργειας της δέσμης laser είναι απαραίτητη (το ηλεκτρικό πεδίο να είναι αρκετά ισχυρό για να προκαλέσει ιονισμό) ώστε να λάβει χώρα πολυφωτονικός ιονισμός στα άτομα της επιφάνειας με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ατόμων μέσω έκρηξης Coulomb και σχηματισμό πλάσματος. Η διαδικασία αυτή διαρκεί λίγα picoseconds. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από τα ιονισμένα άτομα της επιφάνειας μετά την διαδικασία ιονισμού τους, ταλαντώνονται υπό την επίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου (η διάρκεια παλμού είναι μεγαλύτερη από 10 ps), αλληλεπιδρώντας με τα άτομα της επιφάνειας του στόχου, προκαλώντας αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-φωτονίων με αποτέλεσμα την θέρμανση του στόχου και την τελική εξάτμιση (varorization) του υλικού. Το μείγμα ατμών και ιόντων του υλικού στόχου ονομάζεται plume. Η κινητική ενέργεια των εξαχθέντων ειδών μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με το μήκος κύματος laser και τις πυκνότητες ροής στην περιοχή από λίγα eVs μέχρι εκατοντάδες eVs [3.1]. Ως εκ τούτου, η διαδικασία αποδόμησης (ablation), κατά τη χρήση ns παλμών (Σχήμα 3.13), είναι ένας συνδυασμός θερμικής/ιοντικής διαδικασίας (δηλαδή με βάση φωτόνια λόγω ακτινοβολήσης με ηλεκτρόνια και ιόντα παραγόμενα από τα φωτόνια), ενώ αμιγώς ιοντική διαδικασία συμβαίνει όταν χρησιμοποιούνται fs παλμοί laser (επειδή η διάρκεια παλμού είναι πολύ πιο σύντομη από τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-φωτονίου, ο παλμός έχει ολοκληρωθεί πριν εκτιναχθούν τα ηλεκτρόνια, οπότε δεν ταλαντώνονται προσφέροντας ενέργεια για τη θέρμανση του στόχου). Μετά τη δημιουργία του νέφους της ύλης αυτό επεκτείνεται παράλληλα με το κάθετο διάνυσμα στην επιφάνεια του στόχου προς το υπόστρωμα, λόγω απώθησης Coulomb (για ιόντα) και αδιαβατικής εκτόνωσης των υπό πίεση ατμών.



Σχήμα 3.13: Οι βασικές διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της φωτοαποδόμησης του υλικού στόχου με ns παλμούς: (α) απορρόφηση της δέσμης λέιζερ από άτομα κοντά στην επιφάνεια του στόχου, (β) τήξη-εξάχνωση του στόχου, (γ) αλληλεπιδράσεις laser-ατμών (προκαλώντας δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων-φωτονίων)· αυτό το στάδιο απουσιάζει όταν χρησιμοποιούνται fs παλμοί laser, (δ) νεκρός χρόνος (0,1 - 100 ms, ανάλογα με το ρυθμό επανάληψης laser), όταν και συμβαίνει επαναστερεοποίηση του υλικού. Από [3.17]

Οι εκτοξεύσεις ανάμικτων ειδών επεκτείνονται στο κενό σε μορφή νέφους. Το νέφος αποτελείται από πολλά ενεργητικά σωματίδια, όπως άτομα, ηλεκτρόνια, μόρια, ιόντα, συμπλέγματα ατόμων (clusters), ακόμη και σταγονίδια. Η εξάτμιση του στόχου και η επέκταση του plume σκιαγραφείται στο σχήμα 3.14.



Σχήμα 3.14: Σχηματικό διάγραμμα φωτοαποδόμησης (laser ablation process) κατά την αλληλεπίδραση του laser με τον στερεό στόχο και τα στάδια που ακολουθούν μέχρι τον τελικό σχηματισμό του υμενίου [3.15].

3.4.2.3 Διεργασίες στην αέρια φάση

Η χωρική κατανομή του νέφους εξαρτάται από την πίεση του αερίου στο θάλαμο εναπόθεσης. Αν η πίεση είναι χαμηλή τότε το plume είναι στενό. Αύξηση της πίεσης, προκαλεί συγκρούσεις των ειδών του plume και το τελευταίο αποκτά μια συμπεριφορά διάχυσης. Η ενέργεια των ειδών εξαρτάται από την πίεση ακριβώς όπως περιγράφεται στην ίδια ενότητα για το sputtering. Η πίεση μπορεί να ρυθμιστεί με την εισαγωγή ενός αδρανούς αερίου στο εσωτερικό του θαλάμου. Επίσης, το αντίστοιχο με τον reactive magnetron sputtering η εισαγωγή ενός αντιδρώντος αερίου μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ενώσεων στην επιφάνεια εναπόθεσης. Στην περίπτωση μας η ablation πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον N_2 , προκειμένου να σχηματίσουν νιτρίδια.

Σε γενικές γραμμές η μεταφορά μάζας μέσω της αέριας φάσης υπόκειται σε ορισμένους κανόνες και είναι ανεξάρτητη από τη δημιουργία του ατμού από το στόχο. Έτσι, η διαφορά στην PLD από το sputtering είναι ότι το plume αποτελείται όχι μόνο από άτομα, αλλά και από clusters.

3.4.2.4 Διεργασίες στην επιφάνεια εναπόθεσης

Τα φαινόμενα στην επιφάνεια εναπόθεσης είναι επίσης παρόμοια, όπως στο sputtering. Η μόνη διαφορά είναι ότι τα εισερχόμενα είδη δεν είναι μόνο άτομα. Έτσι, η μεταφορά ορμής προς την επιφάνεια είναι πολύ υψηλότερη. Επίσης ένα άλλο χαρακτηριστικό της τεχνικής PLD είναι ότι η πυκνότητα πυρηνοποίησης στην επιφάνεια εναπόθεσης είναι πολύ υψηλότερη από το sputtering.

3.4.2.5 Ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της PLD- πλεονεκτήματα/μειονεκτήματα.

Πριν να αναφερθούμε στα πλεονεκτήματα/μειονεκτήματα σημειώνουμε τα εξής:

- ➔ Το δυναμικό ιονισμού ενός στοιχείου είναι η απαιτούμενη ποσότητα ενέργειας για να εκδιωχθεί ένα ηλεκτρόνιο από την εξωτερική του στιβάδα ενός ατόμου. Να σημειωθεί λοιπόν, εδώ, ότι η σωστή επιλογή του μήκος κύματος των φωτονίων του laser είναι κρίσιμη, καθώς η αποτελεσματικότητα της δέσμης εξαρτάται από την όσο μεγαλύτερη πιθανότητα πολυφωτονικού ιονισμού για τα άτομα του υλικού στόχου. (παραδείγματα C)
- ➔ Ο ρυθμός εναπόθεσης της τεχνικής PLD σε μακροσκοπικό επίπεδο είναι πολύ χαμηλός σε σύγκριση με άλλες τεχνικές εναπόθεσης όπως η sputtering τεχνική που ακολουθεί. Αυτό συμβαίνει επειδή ο πραγματικός χρόνος της εναπόθεσης συμβαίνει κατά τη διάρκεια των παλμών και όχι μεταξύ των παλμών όπου μεσολαβεί ο λεγόμενος νεκρός χρόνος. Γενικά, τα συστήματα παλμικών laser έχουν ρυθμό επανάληψης λίγα Hz, η δε διάρκεια παλμού είναι της τάξης των nsec. Κατά συνέπεια, υπάρχει πολύς χρόνος (~msec), όταν δεν συμβαίνει τίποτα για το σύστημα και έτσι η εναπόθεση είναι πολύ χαμηλή. Από την άλλη πλευρά, ο πραγματικός ρυθμός εναπόθεσης κατά τη διάρκεια του παλμού είναι πολύ υψηλός, πολύ υψηλότερος από τις άλλες τεχνικές.

Η PLD συνδυάζει πολλά πλεονεκτήματα και των θερμικών τεχνικών (MBE, εξάτμιση), όπως τον καθαρό χαρακτήρα και των ιοντικών τεχνικών (sputtering), όπως η ευελιξία στον έλεγχο της κινητικής ενέργειας των εναποτιθέμενων ειδών. Τα κύρια πλεονεκτήματα της PLD είναι τα εξής:

- Ευελιξία στη δημιουργία ειδών υψηλής/χαμηλής ενέργειας
- Χαμηλή πίεση εναπόθεσης
- αλληλεπιδράσεις ιόντων στερεού (εμφύτευση, cascades)
- Καθαρός χαρακτήρας (μικρό ποσοστό προσμείξεων)
- Ανάπτυξη των μετασταθών φάσεων

Ωστόσο, η PLD έχει και ορισμένα μειονεκτήματα όπως:

- ανομοιογένεια πάχους (μικρά δείγματα),
- Σχετικά υψηλή επιφανειακή τραχύτητα (σταγονίδια/clusters),
- Χαμηλή ταχύτητα εναπόθεσης (λίγα nm/min).

Ως εκ τούτου, η PLD χρησιμοποιείται για την προκαταρκτική υλοποίηση της ανάπτυξης των υποψηφίων νέων υλικών, και τον προσδιορισμό των ενεργειακών και των

θερμοδυναμικών συνθηκών για την ανάπτυξή τους. Αυτή η γνώση χρησιμοποιείται για την άνοδο στην κλίμακα για βιομηχανική παραγωγή χρησιμοποιώντας σχετικές τεχνικές ανάπτυξης, όπως η sputtering ή χημική εναπόθεση ατμού (CVD, Chemical Vapour Deposition).

3.4.2.6 Ανόπτηση με laser (Laser Annealing)

Η εναπόθεση ενός υλικού, εν προκειμένω ενός υμενίου, συνοδεύεται από τεχνικές κατεργασίες που ακολουθούν την ανάπτυξη του με σκοπό να βελτιώσουν τις ιδιότητες του (μηχανικές, ηλεκτρικές, οπτικές).

Η τεχνική ανόπτησης με laser καθώς και η συμβατική ανόπτηση αποσκοπούν στο να βελτιώσουν τα δομικά χαρακτηριστικά του υλικού (και κατ' επέκταση τις ιδιότητες του) μέσα από διαδικασίες απορρόφησης κατάλληλης ενέργειας από το υλικό που προσφέρεται είτε μέσω φωτονίων, είτε μέσω θερμότητας που ελέγχεται με την κατάλληλη επιλογή της θερμοκρασίας και του περιβάλλοντος που διεξάγεται η ανόπτηση (κενό, ατμόσφαιρα, κτλ).

Μέσω διαδικασιών ανόπτησης το υλικό μπορεί να αυξήσει το βαθμό κρυσταλλικότητας του, να δημιουργηθούν μικρότεροι κόκκοι, άμορφα υλικά να κρυσταλλοποιηθούν μερικώς ή ολικώς, να απωλέσει μέρος ή και ολοκληρωτικά τις δομικές του ατέλειες, να αποβάλλει προσμίξεις αερίων που εγκλωβίστηκαν στο σώμα του υλικού κατά την ανάπτυξη του.

Η ανόπτηση με laser γίνεται με χρήση παλμών υπερβραχείας διάρκειας κατάλληλου μήκους κύματος και πυκνότητα ισχύος σε κατάλληλα επιλεγμένο περιβάλλον, πόλωση φωτός, πίεση.

Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της LA είναι ότι η διάρκεια του παλμού είναι τέτοια ώστε αποφεύγεται η επίδραση της εκτεταμένης διάχυσης που προκαλεί το thermal Annealing όταν αυτό δεν είναι επιθυμητό.

Στην περίπτωση της παραγωγής οθονών LCD το laser annealing χρησιμοποιήθηκε ευρέως για να τροποποιήσει μια επίστρωση Si ενός γυάλινου υποστρώματος σε πολυκρυσταλλικό Si [3.18].

Η μέθοδος που χρησιμοποιείτο παλαιότερα περιείχε την τοποθέτηση ενός πολύ ακριβούς και υψηλά ανθεκτικού στην θερμοκρασία γυάλινου υποστρώματος σε φούρνο υψηλής θερμοκρασίας (1000 °C) το οποίο έλιωνε. Ιδιαίτερα δύσκολη διαδικασία. Με την χρήση laser όχι μόνο επιτυγχάνεται κρυσταλλοποίηση σε χαμηλότερη θερμοκρασία (περίπου 400 °C) σε σύντομο χρονικό διάστημα, αλλά και μέτριας ποιότητας γυαλιά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα. Αυτό υπήρξε κλειδί για την σημαντική μείωση του κόστους παραγωγής και την μαζική παραγωγή οθονών υγρών κρυστάλλων υψηλής απόδοσης.

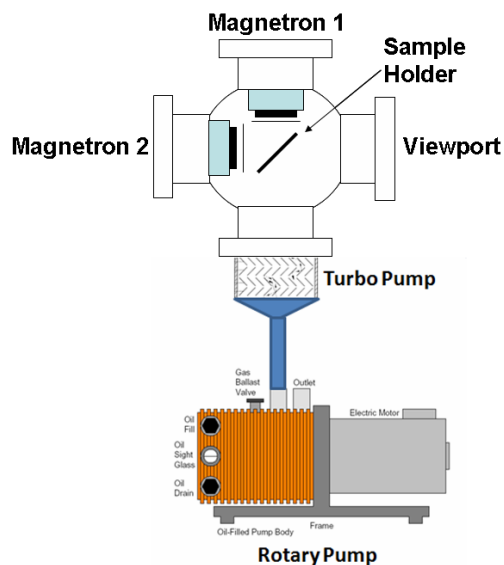
3.5 Πειραματικές Διατάξεις – Τεχνική διαδικασία

3.5.1 Αντιδρώσα συνεστιασμένη ιοντοβολή (Dual Confocal Reactive Magnetron Sputtering).

Η ανάπτυξη των υμενίων με ιοντοβολή που μελετώνται στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν σε ένα ομοεστιακό magnetron sputtering σύστημα διπλής καθόδου υψηλού κενού (βασική πίεση $P_b < 5 \times 10^{-6}$ mbar), το οποίο παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα 3.15



(α)



(β)

Σχήμα 3.15: Η διάταξη ενός ομοεστιακού συστήματος magnetron sputtering διπλής καθόδου του εργαστηρίου.

Ένα συνεστιακό σύστημα sputtering (confocal sputtering system) ακολουθεί μια διάταξη όπου πολλαπλές πηγές magnetron sputtering τοποθετούνται σε ένα συγκεκριμένο κυκλικό μοτίβο και στοχεύουν σε ένα κοινό σημείο εστίασης. Όταν ένα υπόστρωμα τοποθετείται στην περιοχή του εν λόγω σημείου εστίασης και περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του, είναι δυνατή η εναπόθεση εξαιρετικά ομοιόμορφου απλού υμενίου, πολυστρωματικών υμενίων και υμενίων κραμάτων από συνεναπόθεση υλικών. Είναι μια εξαιρετικά δημοφιλής τεχνική για τους ακόλουθους λόγους:

- Ομοιομορφία εναπόθεσης.
- Δυνατότητα εύκολου ελέγχου της ανάπτυξης διαδοχικών στρωμάτων πάχους από λιγότερο από ένα ατομικό μονόστρωμα σε χιλιάδες nm χρησιμοποιώντας κλείστρα που καλύπτουν την περιοχή του sputter στόχου.
- Ελαχιστοποιεί τη χρονική καθυστέρηση μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων αφού το υπόστρωμα δεν χρειάζεται να μετακινείται για κάθε νέο στρώμα. Σε μια ομοεστιακή

εναπόθεση πολυστρωματικών υλικών, κάθε κλείστρου ανοίγει περίπου ένα δευτερόλεπτο μετά το κλείσιμο του προηγούμενου κλείστρου διατηρώντας έτσι την εναποτιθέμενη επιφάνεια του υποστρώματος «στο πλάσμα». Αυτό διατηρεί την επιφάνεια διεπαφής απαλλαγμένη από τη μόλυνση με υπολείμματα εναπομεινάντων αερίων, αποτρέποντας την πυρηνοποίηση του επόμενου στρώματος υλικού.

- Ελευθερία ανάπτυξης κραμάτων οποιουδήποτε αριθμού υλικών σε οποιαδήποτε αναλογία με ακριβή έλεγχο.

Το σύστημα του σχήματος 3.15 είναι εξοπλισμένο με δύο υδρόψυκτα dc unbalanced magnetron 2" και υποδοχή δείγματος 2". Τα δύο magnetron είναι σε γωνία 90° μεταξύ τους και γωνία 45° με το υπόστρωμα. Τα δύο magnetron τροφοδοτούνται από δύο 0,5 kW dc τροφοδοτικά συνεχούς ρεύματος, τα οποία ρυθμίζονται ως προς την αποδιδόμενη Ισχύ ή Τάση στον στόχο. Τα δύο magnetron guns είναι επίσης εξοπλισμένα με κλείστρα ώστε να λειτουργούν και για ταυτόχρονη εναπόθεση και για διαδοχική εναπόθεση πολυστρωματικών υλικών.

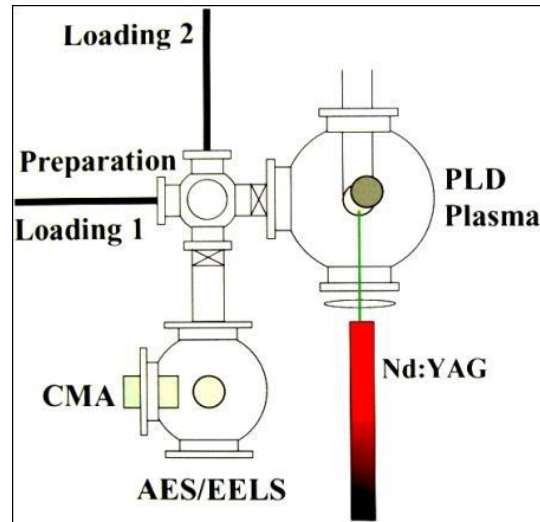
Το σύστημα είναι εξοπλισμένο με ηλεκτρονικούς Ρυθμιστές μαζικής ροής (MFC, Mass Flow Controllers) για την εισαγωγή των ροών των αδρανών (π.χ. Ar) ή αντιδρώντων (π.χ. N₂) αερίων. Το εύρος ροής είναι 1-10.000 sccm για όλους τους ελεγκτές. Το μείγμα αερίων προετοιμάζεται πριν από την εισαγωγή στο θάλαμο. Το δείγμα είναι ηλεκτρικά συνδεδεμένο με ένα τρίτο τροφοδοτικό παροχής DC, ώστε να πολωθεί αρνητικά, έτσι ώστε να προκαλεί ακτινοβολία ιόντων κατά την ανάπτυξη.

3.5.2 PLD

Το σύστημα PLD, αποτελεί μέρος ενός συστήματος τριών θαλάμου κενού (θάλαμο προετοιμασίας, θάλαμο PLD, θάλαμος επιφανειακής ανάλυσης) που συνδέονται μέσω γραμμών μεταφοράς πολύ υψηλού κενού, όπως παρουσιάζονται στο σχήμα. 3.16. Ο θάλαμος ανάπτυξης PLD χρησιμοποιεί μια αντλία turbo και αποτελεί ένα σύστημα υψηλού κενού (βασική πίεση $P_b < 5 \times 10^{-6}$ Pa), το οποίο παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα. 3.17. Ο θάλαμος είναι εξοπλισμένος με ένα περιστρεφόμενο στόχο 2" (συχνότητα περιστροφής στόχου 0,035 - 0,35 Hz) και μια περιστρεφόμενη βάση 2" του δείγματος (συχνότητα περιστροφής 0,035 - 0,35 Hz). Και ο στόχος και το δείγμα είναι ηλεκτρικά μονωμένα από το γειωμένο θάλαμο. Τα μονωμένα στόχος και δείγμα συνδέονται ηλεκτρικά με τροφοδοτικό συνεχούς ισχύος, όπως παρουσιάζονται στο σχήμα. 3.18, αποτελώντας ένα απομονωμένο κύκλωμα. Έτσι, το δείγμα είναι σε αρνητικό δυναμικό σχετικά με το στόχο. Αυτό το ηλεκτρικό κύκλωμα αποτρέπει την ακτινοβολία ηλεκτρονίων του δείγματος και προσανατολίζει και να επιταχύνει τα διάφορα είδη ιόντων προς την επιφάνεια του δείγματος. Ο στόχος και το δείγμα μπορούν να κινηθούν γραμμικά κατά μήκος της z διεύθυνσης. Η απόσταση στόχου-υποστρώματος καθορίστηκε σε 35 ± 1 mm για όλα τα πειράματα που παρουσιάζονται στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

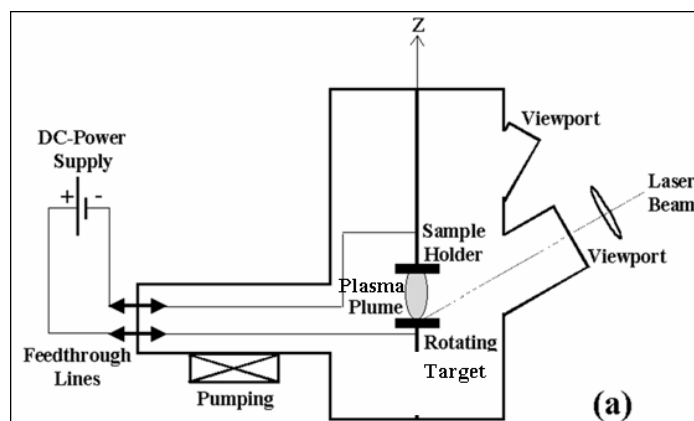


(α)



(β)

Σχήμα 3.16: α) Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των υμενίων (το προστατευτικό κάλυμμα της διάταξης έχει αφαιρεθεί για λόγους επίδειξης), β) σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που είναι εξοπλισμένη με in-situ σύστημα επιφανειακής ανάλυσης. Γραμμή υπερυψηλού κενού συνδέει τον θάλαμο κενού της εναπόθεσης (PLD) και του θαλάμου χαρακτηρισμού (AES).

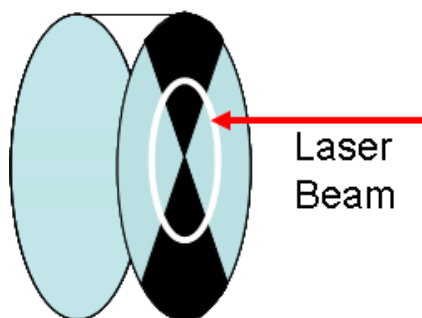


(α)

Σχήμα 3.17: Σχηματικό διάγραμμα του θαλάμου κενού PLD που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είναι ειδικά σχεδιασμένο για τον έλεγχο της κινητικής ενέργειας των φορτισμένων σωματιδίων [3.16] και για την δημιουργία πλάσματος σε διαδικασίες με αντιδρώντα αέρια για την ανάπτυξη των νιτριδίων [3.19].

Το laser που χρησιμοποιείται είναι ένα Nd: YAG πηγή (Lambda-Physik), με διάρκεια παλμού 3 ns και ρυθμό επανάληψης 10 Hz. Το laser είναι εξοπλισμένο με κρυστάλλους για δημιουργία υψηλών αρμονικών συχνοτήτων, συνεπώς, εκπέμπουν φωτόνια μηκών κύματος

1064 nm (θεμελιώδη γραμμή), 532 nm (δεύτερης αρμονικής), ή 355 nm (τρίτη αρμονική). Η δέσμη laser εστιάζεται έξω από το θάλαμο κενού μέσω ενός φακού (50cm εστιακή απόσταση) και διέρχεται μέσω παραθύρου (fused silica). Οι πυκνότητες ενέργειας λέιζερ μπορεί να φθάνουν τα 130 και 90 J/cm² για την δεύτερη και τρίτη αρμονική αντίστοιχα (με σκληρή εστίαση).



Σχήμα 3.18: Η γεωμετρία του στόχου με μεταλλικούς τομείς για την ανάπτυξη των νανοσύνθετων υμενίων AlN:Ag και C:Ag.

Ο στόχος μπορεί να είναι είτε ένα ομοιογενές στερεό (πρότυπο Kurt J. Lesker Co 2"x1/4"κυλινδρικοί στόχοι sputtering) ή στόχος με τομείς που έχει τη δομή του σχήματος 3.18. Οι ομοιογενείς στόχοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη καθαρών νιτρίδιων (π.χ. AlN, C), ενώ οι στόχοι με τομείς χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη των νανοσύνθετων (π.χ. AlN:Ag, C:Ag).

Το σύστημα είναι επίσης εξοπλισμένο με ηλεκτρονικούς Ρυθμιστές μαζικής ροής (MFC) για την εισαγωγή των ροών των αδρανών (π.χ. Ar) ή αντιδρώντων (π.χ. N₂) αερίων. Το εύρος ροής είναι 1-10,000 sccm και για τους δύο ελεγκτές. Η πίεση μπορεί να ρυθμιστεί ανεξάρτητα από τη ροή του αερίου με βάνα μπροστά από το σύστημα άντλησης.

Το πάχος του αναπτυσσόμενου υμενίου κατά τη διάρκεια της PLD μπορεί να προσδιοριστεί in-situ και σε πραγματικό χρόνο, χρησιμοποιώντας ένα κρύσταλλο χαλαζία (thickness monitor).

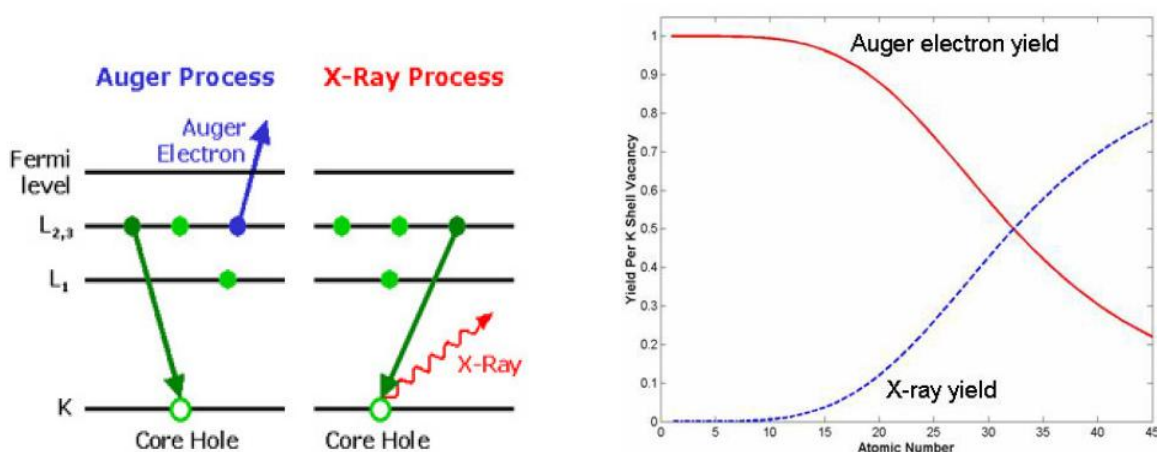
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Τεχνικές Χαρακτηρισμού Λεπτών Υμενίων

4.1 Μέθοδοι χημικού χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων

4.1.1 Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (AES)

Η φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger (Auger Electron Spectroscopy) είναι μία επιφανειακή μέθοδος χαρακτηρισμού που αποτελεί στις μέρες μας μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες αναλυτικές τεχνικές για το προσδιορισμό της χημικής σύστασης στερεών επιφανειών. Όταν ένα άτομο ιονιστεί, με εκπομπή ηλεκτρονίου εσωτερικού τροχιακού, το άτομο επανέρχεται σε κατάσταση ηρεμίας συμπληρώνοντας την δημιουργηθείσα οπή με ηλεκτρόνια που προέρχονται από υψηλότερα τροχιακά. Κατά την αποδιέγερση, του προερχόμενου από ανώτερο τροχιακό, ηλεκτρονίου, η περίσσεια της ενέργειας εκπέμπεται με μορφή φωτονίου ακτίνων X. Υπάρχει όμως η πιθανότητα το φωτόνιο ακτίνων X να αλληλεπιδράσει με άλλο ηλεκτρόνιο του ίδιου ατόμου και αντί να έχουμε εκπομπή ακτίνων X να έχουμε την εκπομπή του τρίτου αυτού ηλεκτρονίου, το οποίο ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger. Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζονται οι δύο μηχανισμοί ατομικής αποδιέγερσης και η πιθανότητα να συμβεί το κάθε φαινόμενο στα διάφορα στοιχεία.

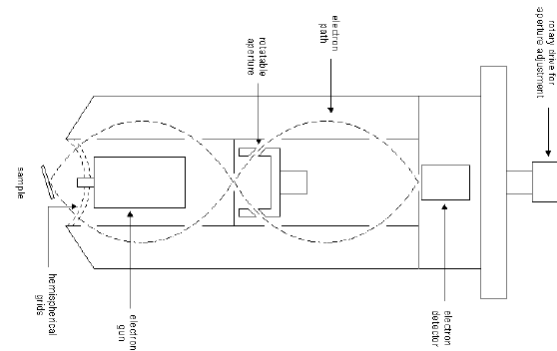
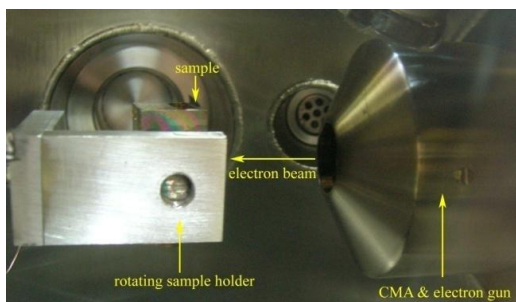


Σχήμα 4.1: Η εκπομπή ενός ηλεκτρονίου Auger ή ενός φωτονίου Ακτίνων-X κατά την αποδιέγερση ενός ατόμου και η πιθανότητα αποδιέγερσης για τον κάθε μηχανισμό σύμφωνα με τον ατομικό αριθμό του κάθε στοιχείου.

Η AES είναι μία πολύ περισσότερο ευαίσθητη επιφανειακά τεχνική σε σχέση με τις τεχνικές φασματοσκοπίας ακτινοβολίας ακτίνων X (X-ray Emission Spectroscopy, XES) και τη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (Photoelectron Spectroscopy, PES) [4.1]. Το μέγιστο πάχος από το οποίο είναι δυνατόν να ανιχνευτούν ηλεκτρόνια Auger είναι περίπου 2nm, γιατί προερχόμενα από βαθύτερα άτομα ηλεκτρόνια Auger απορροφούνται μέσω κρούσεων από το ίδιο το εξεταζόμενο υλικό. Είναι δυνατός ο υπολογισμός συστάσεων επιφανειών αποτελούμενων από περισσότερα του ενός στοιχείου καθώς επίσης και ο υπολογισμός του ποσοστού δεσμών διαφορετικού υβριδισμού sp^2/sp^3 όταν αναφερόμαστε στον C [4.9,4.10]. Επίσης είναι δυνατή η ανάλυση κατά περιοχές διαμέτρου έως και 30nm γεγονός που καθιστά την AES σημαντική τεχνική ανίχνευσης προσμίξεων και ποιοτικού ελέγχου σε ηλεκτρονικές και φαρμακευτικές βιομηχανίες.

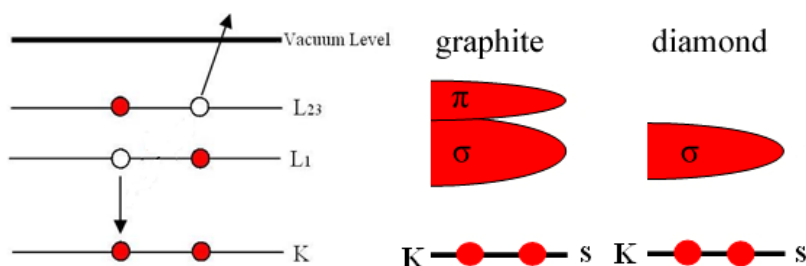
Η φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger απαιτεί συνθήκες UHV έτσι ώστε οι ανιχνευόμενες κινητικές ενέργειες των ηλεκτρονίων να μη μειώνονται λόγω κρούσεων. Στον θάλαμο UHV επιτεύχθηκε κενό της τάξεως των 10^{-10} mbar με χρήση περιστροφικής αντλίας, turbo, ιοντικής, εξάχνωσης τιτανίου και κρυοπαγίδας αζώτου.

Από νήμα διαπερνά ρεύμα 1mA ώστε να παραχθούν ελεύθερα ηλεκτρόνια λόγω θερμιονικής εκπομπής. Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται με εφαρμοζόμενη εξωτερική τάση των 100-5000V, αποκτώντας κινητική ενέργεια 100-5000eV. Μετά την πρόπτωση τους στο δείγμα, σε γωνίες 0° - 60° , γίνεται η ανίχνευση των ελαστικά και μη σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από κυλινδρικό αναλυτή (cylinder Mirror Analyzer, CMA). Στη συνέχεια ένας πολλαπλασιαστής σήματος ενισχύει την πρωταρχική ανιχνευόμενη δέσμη και τέλος γίνεται η ηλεκτρονική καταγραφή του φάσματος σε ηλεκτρονικό υπολογιστή (σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.2: Η πειραματική διάταξη μέτρησης AES και το σχηματικό διάγραμμα του CMA αναλυτή.

Κάθε στοιχείο έχει χαρακτηριστικές κινητικές ενέργειες εκπομπής ηλεκτρονίων Auger. Η AES είναι βασισμένη στη μέτρηση των κινητικών ενεργειών αυτών. Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζεται το άτομο του άνθρακα από το οποίο εκπέμπεται ηλεκτρόνιο Auger. Στην περίπτωση στερεού άνθρακα τα ενεργειακά τροχιακά (L_1 και L_2) των ατόμων άνθρακα δημιουργούν ενεργειακές ζώνες και επειδή αυτές είναι οι εξώτερες ονομάζονται ζώνες σθένους (Valence).



Σχήμα 4.3: Τα ενεργειακά επίπεδα στο άτομο του C και οι ενεργειακές ζώνες που σχηματίζονται στις δομές στερεού C (γραφίτης και διαμάντι).

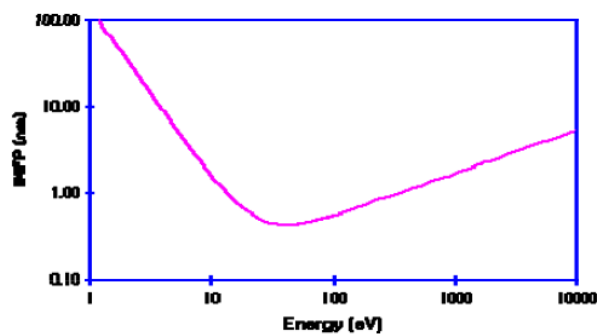
Η κινητική ενέργεια ενός εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου Auger είναι ίση με:

$$KE = (E_K - E_{L_1}) - E_{L_{23}} = E_K - (E_{L_1} + E_{L_{23}}) \quad (4.1)$$

Αυτή η διέγερση ονομάζεται σαν KL_1L_3 μετάβαση Auger για το άτομο του C. 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 για τα διάφορα στοιχεία. Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων Auger είναι χαρακτηριστικές του προς μελέτη υλικού και εντελώς ανεξάρτητες από την ενέργεια της αρχικής δέσμης.

Το **βάθος διείσδυσης** R (penetration depth) ενός ηλεκτρονίου με ενέργεια E_0 (keV) σε στερεό πυκνότητας ρ δίνεται από τη σχέση: $\rho R = 8.6 E_0^{1.5} (\mu\text{g cm}^{-2})$ [4.11]

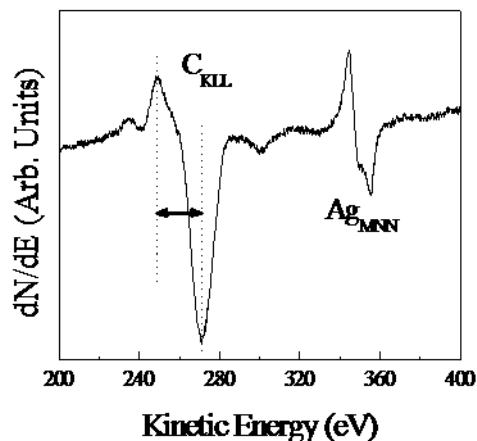
Το **βάθος διαφυγής** (escape depth) των ηλεκτρονίων Auger είναι μικρό, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4. Επομένως η AES είναι εγγενώς κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό επιφανειών.



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα του βάθους διαφυγής e^- Auger χαρακτηριστικής ενέργειας.[4.11]

Ένα βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής AES είναι ότι έχει την μεγαλύτερη χωρική διακριτική ικανότητα λόγω ότι η διεγείρουσα δέσμη αποτελείται από e^- και εστιάζεται σε πολύ μικρή περιοχή μέσω μαγνητικών φακών.

Ένα τυπικό διαφορισμένο φάσμα AES άμορφου άνθρακα, δηλαδή κορυφή η οποία δημιουργείται από ηλεκτρόνια Auger, κινητικής ενέργειας που καθορίζεται από τις δύο ζώνες σθένους του στερεού, (K Valence Valence - KVV), παρατίθεται στο σχήμα 4.5. Η κορυφή, C_{KLL} , σχηματίζεται από τα ηλεκτρόνια Auger, το εύρος της οποίας καθορίζεται από το ποσοστό π και σ καταστάσεων του υμενίου DLC.



Σχήμα 4.5: Χαρακτηριστικό φάσμα Auger ενός υμενίου a-C:Ag.

Η απόσταση ΔE σχηματίζεται από τις μεταβάσεις Auger KVV γεγονός το οποίο σχετίζεται με το ποσοστό sp^3/sp^2 . Με μέτρηση του ποσοστού sp^3/sp^2 καθαρού γραφίτη (100% sp^2) και διαμαντιού (97% sp^3), εφόσον η σχέση sp^3 και ΔE είναι γραμμική, προκύπτει η σχέση σύμφωνα με την οποία είναι δυνατός ο υπολογισμός του ποσοστού sp^3/sp^2 κάθε δείγματος [4.2].

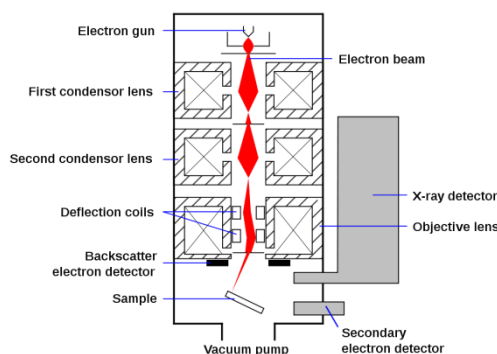
$$sp^2 (\%at.) = \frac{\Delta E - \Delta E_{sp^2}}{\Delta E_{sp^3} - \Delta E_{sp^2}} \quad (4.2)$$

Το ποσοστό sp^1 υβριδισμών είναι ασήμαντο και μπορεί να μην συμπεριληφθεί στους υπολογισμούς. Στην περίπτωση υμενίων a-C:H η κορυφή σχηματίζεται από δεσμούς C-C και C-H, αλλά δεν είναι εφικτός ο διαχωρισμός του ποσοστού που συμβάλει το κάθε είδος δεσμού. Για τέτοιους υπολογισμούς πρέπει να γίνουν μετρήσεις με άλλες τεχνικές όπως NMR, [4.3].

4.1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy) βασίζεται στην σάρωση της επιφάνειας με μια δέσμη ηλεκτρονίων. Η δέσμη ηλεκτρονίων αλληλεπιδρά με τα άτομα της επιφάνειας που με την σειρά τους εκπέμπουν δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια φέρουν πληροφορία σχετικά με την τοπογραφία της επιφάνειας. Στο σχήμα 4.6 απεικονίζεται μια τυπική διάταξη SEM. Εκτός από την δυνατότητα γραφικής απεικόνισης βασιζόμενης στην εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων υπάρχει και εναλλακτικός τρόπος να μελετηθεί η τοπογραφία μιας επιφάνειας. Αυτό συμβαίνει μέσω των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από την κύρια δέσμη ηλεκτρονίων. Με χρήση ενός ανιχνευτή για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι εφικτό να ληφθεί μια εικόνα υψηλής αντίθεσης βασισμένη στα διαφορετικά στοιχεία της επιφάνειας από την στιγμή που όσο πιο μεγάλος είναι ο ατομικός αριθμός Z ενός στοιχείου τόσο περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγει. Μέσω αυτού του χαρακτηριστικού αποκαλύπτονται οι διαφορετικές ουσίες και φάσεις που βρίσκονται στην επιφάνεια του δείγματος.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό της τεχνικής είναι η δυνατότητα προσδιορισμού της σύνθεσης του δείγματος. Η υψηλή ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων μπορεί να προκαλέσει διέγερση ενός ατόμου σε εσώτερα τροχιακά και η αποδιέγερση του να συνοδευτεί από φωτόνια ακτίνων-X χαρακτηριστικής ενέργειας που επιτρέπουν την ταυτοποίηση του στοιχείου ή της ένωσης από τα οποία προήλθαν.

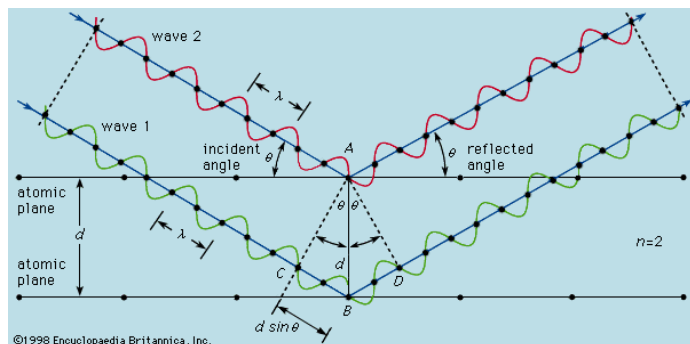


Σχήμα 4.6: Απλοποιημένο διάγραμμα της βασικής διάταξης ενός μικροσκοπίου ηλεκτρονικής σάρωσης [4.12].

4.2 Μέθοδοι δομικού Χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων

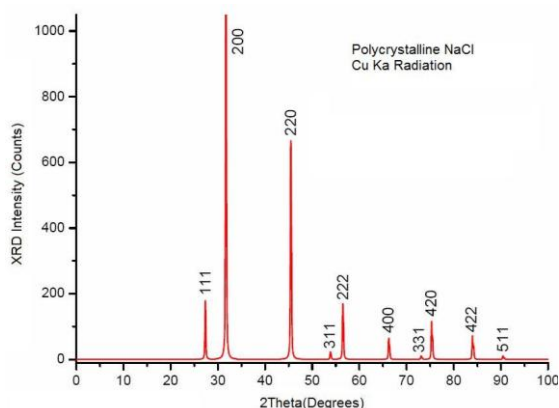
4.2.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-Ray Diffraction - XRD)

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 (σχήμα 4.7). Η γωνία περίθλασης θ , συνδέεται με την ισαπόσταση d των δικτυωτών επιπέδων που περιθλούν με το νόμο του Bragg [4.4-4.6]: $n\lambda = 2d \sin \theta$



Σχήμα 4.7: Ελαστική σκέδαση δύο προσπίπτουσών δεσμών ακτίνων-X από τα άτομα ενός κρυστάλλου. Η εποικοδομητική συμβολή συμβαίνει όταν η οπτική διαφορά δρόμου CBD ισούται με ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ .

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 θ (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 2 θ των ανακλάσεων καθορίζονται από το σχήμα και το μέγεθος της κυψελίδας, δηλαδή 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 δυο διαφορετικά υλικά να έχουν ταυτόσημα ακτινογραφήματα. Στο σχήμα 4.8 παρουσιάζεται ένα τυπικό ακτινογράφημα περίθλασης Ακτίνων-X.



Σχήμα 4.8: Ακτινογράφημα περίθλασης Ακτίνων-X πολυκρυσταλλικού NaCl χρησιμοποιώντας την ενέργεια $K\alpha$ του Cu.

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.

Σε κάθε κρυσταλλική δομή αντιστοιχούν πολλές διαφορετικές αποστάσεις ατομικών επιπέδων οι οποίες προσδιορίζονται με την τεχνική XRD και αποκαλύπτουν την δομή του υλικού. Προσδιορίζοντας τις αποστάσεις d των hkl επιπέδων, η πλεγματική σταθερά μπορεί να υπολογιστεί. Για παράδειγμα σε ένα κυβικό σύστημα κρυστάλλωσης η πλεγματική σταθερά a υπολογίζεται από τις αποστάσεις d των hkl επιπέδων d χρησιμοποιώντας την σχέση:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.3)$$

όπου hkl είναι οι δείκτες miller του αντίστοιχου περιθλώντος επιπέδου.

Η ποιοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-X 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. Αυτή οδηγεί σε διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης, με τρόπο που δεν ακολουθεί το νόμο του Bragg. Η

διαπλάτυνση αυτή αντιμετωπίζεται με τον τύπο του Scherrer. Ο τύπος αυτός 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:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.4)$$

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 ήταν 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 τον τύπο του Scherrer, πρέπει να είμαστε ιδιαίτερος προσεκτικοί γιατί υπόκειται σε κάποιους περιορισμούς. Αυτοί επηρεάζουν αρκετά το σωστό υπολογισμό. Έτσι λοιπόν, ο τύπος 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.

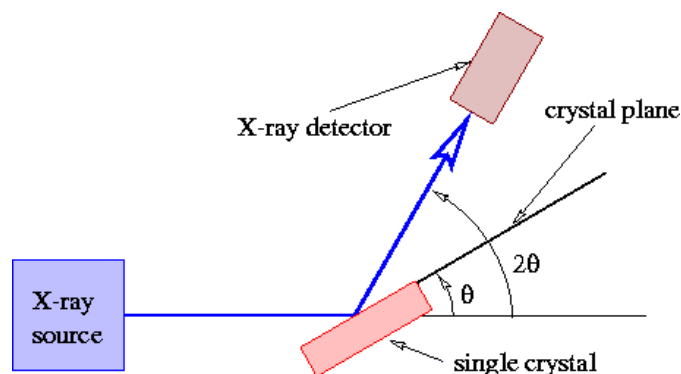
Γενικά, ο τύπος του Scherrer εμφανίζει μεγάλα σφάλματα, της τάξης του 30% και για το λόγο αυτή χρησιμοποιείται ως εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών κι όχι ως μέθοδος ακριβούς υπολογισμού του.

Πειραματική Διάταξη

Στην παρούσα διατριβή 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).

4.2.1.1 Η γεωμετρία Bragg-Brentano

Η πιο κοινή γεωμετρία περίθλασης είναι η Bragg-Brentano η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 4.9. Σε αυτή την γεωμετρία η σάρωση του δείγματος πραγματοποιείται μεταβάλλοντας την προσπίπτουσα γωνία θ και την γωνία ανίχνευσης 2θ ταυτόχρονα και συζευγμένα. Με αυτή την γεωμετρία προσδιορίζονται οι αποστάσεις d των hkl επιπέδων που είναι παράλληλα στην επιφάνεια του δείγματος.



Σχήμα 4.9: Η γεωμετρία Bragg-Brentano κατά την οποία η γωνία της προσπίπτουσας δέσμης θ και η γωνία 2θ της περιθλώμενης δέσμης μεταβάλλονται συζευγμένα.

Η γεωμετρία Bragg-Brentano χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί η δομή του υλικού. Στην περίπτωση των λεπτών υμενίων οι συνθήκες εναπόθεσης και η επιφάνεια του υποστρώματος προωθεί συνήθως μια προτιμώμενη κρυσταλλική διεύθυνση έναντι μιας άλλης.

4.2.1.2 Grazing incidence (γεωμετρία ασύμμετρης περίθλασης επιφανειακής πρόσπτωσης)

Στην γεωμετρία grazing incidence, η προσπίπτουσα γωνία διατηρείται σταθερή (συνήθως, 1° - 2° για να εξασφαλίζεται αρκετός όγκος περίθλασης) ενώ η γωνία του ανιχνευτή μεταβάλλεται πραγματοποιώντας την σάρωση. Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη για δείγματα με μικρό όγκο για περίθλαση όπως συμβαίνει στα λεπτά υμένια. Η μικρή προσπίπτουσα γωνία διασφαλίζει τον μέγιστο όγκο προς περίθλαση και η σάρωση που πραγματοποιεί ο ανιχνευτής προσδιορίζει τα ατομικά επίπεδα εντός του ακτινοβολούμενου όγκου υλικού. Τα επίπεδα αυτά δεν είναι παράλληλα με την επιφάνεια του δείγματος όπως στην γεωμετρία Bragg-Brentano. Η τεχνική με αυτή την γεωμετρία δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε επιταξιακά υμένια.

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



Σχήμα 4.10: Η γεωμετρία ενός πειράματος ανακλαστικότητας Ακτίνων-X.

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 σχήμα 4.10. 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 $1\text{\AA}$ μέσω της εξάρτησης του δείκτη διάθλασης από τη γωνία πρόσπτωσης [4.7], 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° ($90^\circ - \theta_c$). 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 :

$$\varepsilon_1 = n^2 \quad (4.5)$$

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

$$\tilde{\varepsilon} = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2} + i \frac{4\pi N e^2}{m\omega^3} \sum_{j=0}^k f_j \gamma_j \quad (4.6)$$

όπου ω είναι η ενέργεια των φωτονίων, N η πυκνότητα των ηλεκτρονίων του υλικού, ω_j και γ_j η ενεργειακή θέση και η διαπλάτυνση 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 αθροιστική 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: $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ και $\varepsilon_2 = 2nk$, τότε ο δείκτης διάθλασης στην φασματική περιοχή των ακτίνων-X είναι:

$$n = 1 - \frac{2\pi N e^2}{m\omega^2} \quad (4.7)$$

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

$$\sin \theta_c = n \quad (4.8)$$

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

$$\sin \theta_c = 1 - \frac{\theta_c^2}{2} = n \quad (4.9)$$

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

$$\rho = \theta_c^2 \frac{2A\pi m c^2}{Ze\lambda^2} \quad (4.10)$$

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 :

$$\sin \theta_0 = n \sin \theta_1 \quad (4.11)$$

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg ισχύει :

$$m\lambda = 2d \cos \theta_1 \quad (4.12)$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει :

$$2d \cdot \sin \theta_0 = \frac{m\lambda}{1 - (4nd^2/m^2\lambda^2)} \quad (4.13)$$

Ο διορθωτικός όρος $\frac{1}{1 - (4nd^2/m^2\lambda^2)}$ 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 1 Å.

Υπολογισμός επιφανειακής τραχύτητας

Η όλη παραπάνω ανάλυση αφορά υλικά με τέλειες επιφάνειες και διεπιφάνειες. Ήταν 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 εκθετική όρο Debye-Waller [4.13-4.14]:

$$R_{nonideal} = R_{ideal} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{4\pi\sigma \cos\theta}{\lambda} \right)^2} \quad (4.14)$$

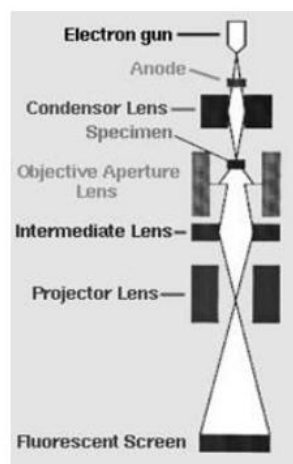
όπου $R_{nonideal}$ η ανακλαστικότητα του πραγματικού υλικοί και R_{ideal} η ανακλαστικότητα που θα είχε το υλικό αν είχε τέλεια επιφάνεια και λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας X.

Πειραματική Διάταξη

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

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

Κατά την ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (σχήμα 4.11), 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' αυτή 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.



Σχήμα 4.11: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης TEM.

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, εξαρμόσεις, 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. Στην TEM είναι δυνατή η αλλαγή μεταξύ λήψης εικόνας ειδώλου με εικόνες περίθλασης με απλή αλλαγή της εστίασης του ενδιαμέσου φακού.

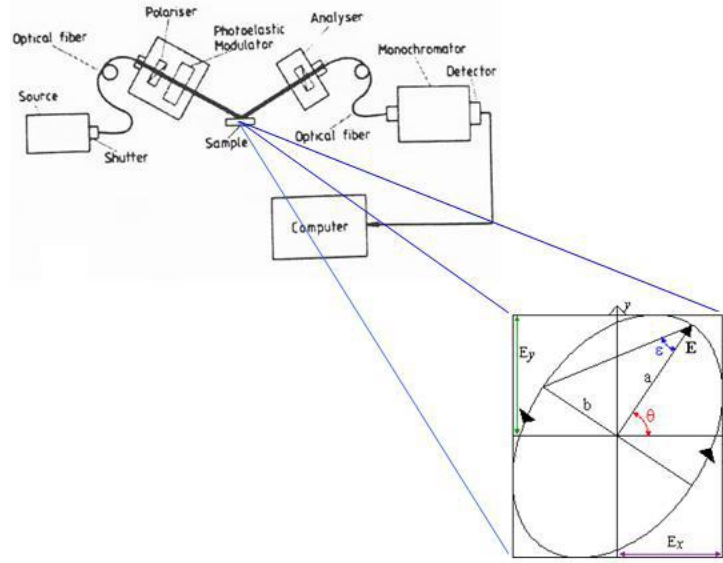
Ένας περιορισμός της συμβατικής TEM είναι η αδυναμία πραγματικής απεικόνισης σε ατομικό επίπεδο. Η πληροφορία από την σκέδαση των ηλεκτρονίων προέρχεται από έναν τρισδιάστατο χώρο, αλλά προβάλλεται δισδιάστατα στον ανιχνευτή. Για το λόγο αυτό, η πληροφορία για τη δομή, κατά τη διεύθυνση διάδοσης των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

Στο πλαίσιο 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).

4.3 Μέθοδοι οπτικού χαρακτηρισμού υμενίων

4.3.1 Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία (Spectroscopic Ellipsometry – SE)

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 σε γωνία θ και ανακλάται (σχήμα 4.12).



Σχήμα 4.12: Αρχή Φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας [4.8]

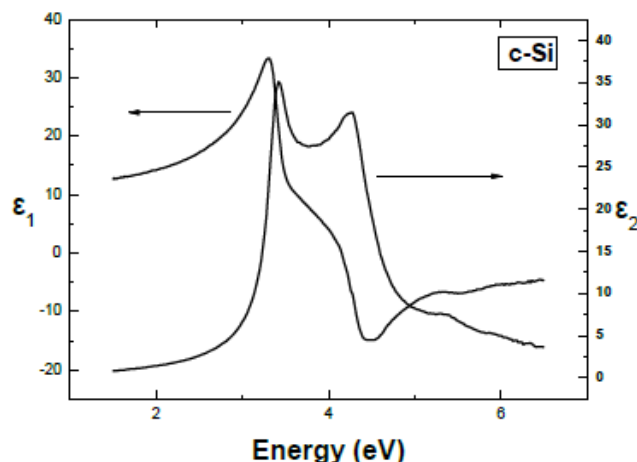
Η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, όπου ε_1 το πραγματικό και ε_2 το φανταστικό μέρος, είναι η ποσότητα που σχετίζεται άμεσα με τις ιδιότητες του υλικού και συνδέεται με τον δείκτη διάθλασης $n(\omega)$ με τη σχέση:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = n^2(\omega) = (n + i\kappa)^2 \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \\ \varepsilon^2 = 2n\kappa \end{cases} \quad (4.15)$$

όπου n το πραγματικό και κ το φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης. Ο συντελεστής απορρόφησης $a = 2\omega\kappa/c = 4\pi\kappa/\lambda$ 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:

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (4.16)$$

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



Σχήμα 4.13 Η ψεύδο-διηλεκτρική συνάρτηση του Si. [4.8]

Στο σχήμα 4.13 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 ~ 3.37 , 4.27, 4.47 και 5.3 eV [4.8]. 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 διαζωνικές μεταπτώσεις αντικαθίστανται 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 ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) ήταν 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 $10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ [4.8].

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 “ψευδοδιηλεκτρική” συνάρτηση $\langle \epsilon(\omega) \rangle$.

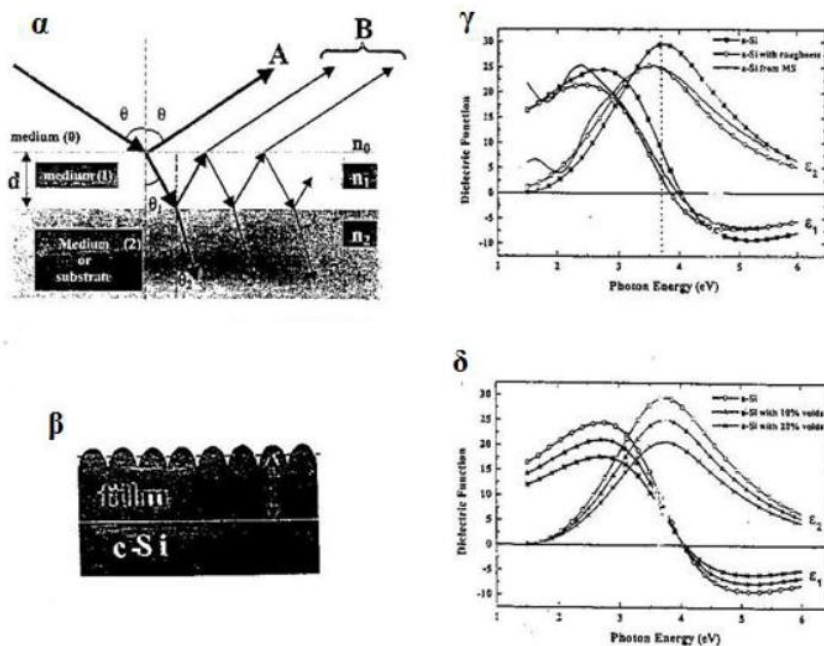
4.3.1.1 Ελλειψομετρία λεπτών υμενίων και επιφανειών

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) (σχήμα 4.14α). 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 $\langle \epsilon(\omega) \rangle$ δίνει πληροφορίες τόσο για το υπόστρωμα και το υμένιο, όσο και για το πάχος του υμενίου $d (d \geq \lambda / 4n_1)$

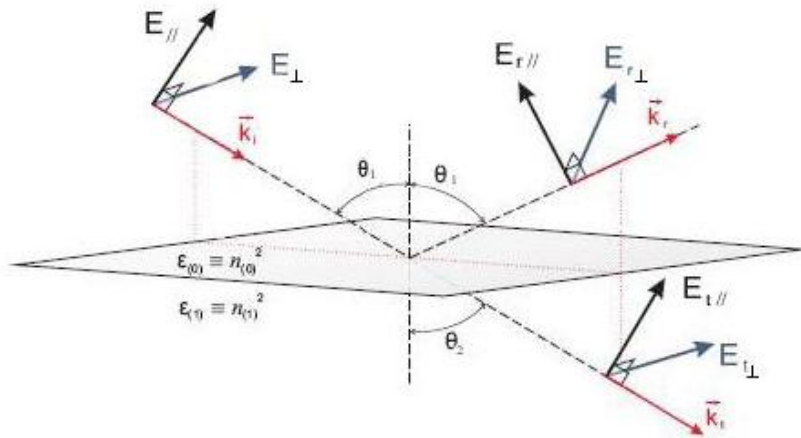
Ωστόσο, τα πραγματικά υμένια δεν είναι απόλυτα ομοιογενή, αλλά συχνά παρουσιάζουν στην επιφάνειά τους μικροσκοπικές ανωμαλίες (surface roughness), μεγέθους μικρότερου του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, που μεταβάλλουν τις ιδιότητες ανάκλασης στη διεπιφάνεια (σχήμα 4.14β). Η ύπαρξη των επιφανειακών ανωμαλιών μειώνει τη διηλεκτρική συνάρτηση, π.χ. του a-Si (σχήμα 4.14γ), 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 μικροκενών (voids). Γενικά διαπιστώνεται ότι η $\langle \epsilon \rangle$, μειώνεται ομοιόμορφα με την αύξηση του ποσοστού των μικροκενών στο υλικό, ενώ η θέση του μεγίστου της ϵ_2 παραμένει σταθερή (Σχ. 4.14δ).

Η τεχνική της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας πλεονεκτεί έναντι άλλων οπτικών τεχνικών όπως η οπτική ανακλαστικότητα καθώς μετράει άμεσα το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ενός υλικού (σε αντίθεση με την οπτική ανακλαστικότητα κατά την οποία η διηλεκτρική συνάρτηση προσδιορίζεται εμμέσως από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων).



Σχήμα 4.14 α) Σύστημα 3 φάσεων, β) Τραχύτητα στην επιφάνεια, γ) Μεταβολή της διηλεκτρικής συνάρτησης λόγω της τραχύτητας της επιφάνειας, δ) Μεταβολή της διηλεκτρικής συνάρτησης με την συγκεντρωση των μικροκενών (voids).

4.3.2 Φασματοσκοπία οπτικής ανακλαστικότητας (Optical Reflectivity Spectroscopy - ORS)



Σχήμα 4.15: Διάθλαση και ανάκλαση πλάγιας πρόσπτωσης ηλεκτρομαγνητικού κύματος.

Όταν σε ένα υμένιο προσπίπτει ακτινοβολία (σχήμα 4.15), οι ανακλώμενες και οι διερχόμενες συνιστώσες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας περιγράφονται από τις εξισώσεις Fresnel:

$$r_{//} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \quad (4.17)$$

$$t_{//} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \quad (4.18)$$

και

$$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} = \frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (4.19)$$

$$t_{\perp} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} = \frac{2 \sin \theta_2 \cos \theta_1}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (4.20)$$

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:

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + k^2(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 + k^2(\omega)} \quad (4.21)$$

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 διάθλασης και της απορρόφησής 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:

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d \cos \varphi \Rightarrow \delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d \quad (4.22)$$

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

$$R = r_1 + t_1 t'_1 r_2 e^{-2i\delta_1} = r_1 + \frac{t_1 t'_1 r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (4.23)$$

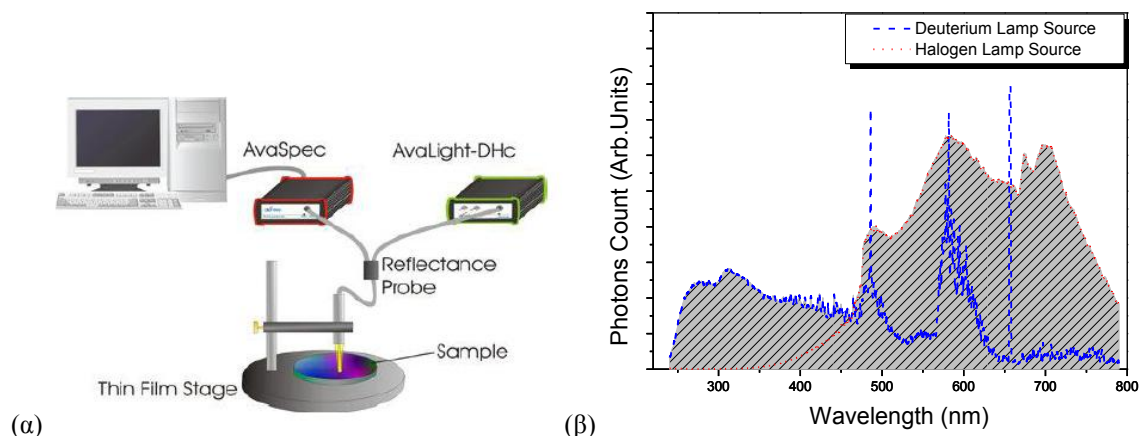
και αντικαθιστώντας τους συντελεστές Fresnel έχουμε τελικά:

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) - 4n_0 n_1^2 n_2^2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta_1}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4n_0 n_1^2 n_2^2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2) \cos 2\delta_1} \quad (4.24)$$

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

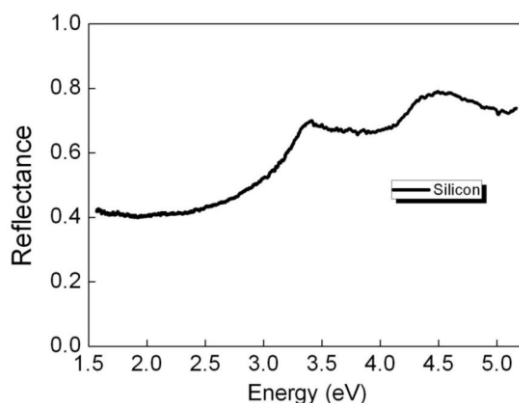
Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο σχήμα 4.16. χρησιμοποιήθηκαν λυχνίες Δευτερίου και Αλογόνου, οι οποίες εκπέμπουν κύματα ενεργειακού εύρους 1.50 έως 5.25 eV.



Σχήμα 4.16: α) Πειραματική διάταξη οπτικής ανακλαστικότητας, β) Τα φάσματα της λυχνίας αλογόνου (κόκκινη γραμμή) και της λυχνίας Δευτερίου (κόκκινη γραμμή) που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις ανακλαστικότητας. Η γκρι γραμμοσκιασμένη περιοχή αποτελεί το συνολικό φάσμα εκπομπής και των δύο λυχνιών που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις.

Τα φάσματα εκπομπής των λυχνιών καταγράφηκαν με χρήση κατόπτρου Ag το οποίο έχει ανακλαστικότητα $\sim 100\%$. Τα ανεπτυγμένα υμένια μετρήθηκαν με τις ίδιες συνθήκες μέτρησης του καθρέφτη Ag και στη συνέχεια η απόλυτη ανακλαστικότητα του υποστρώματος κρυσταλλικού πυριτίου n τύπου είναι αυτή του σχήματος 4.17.



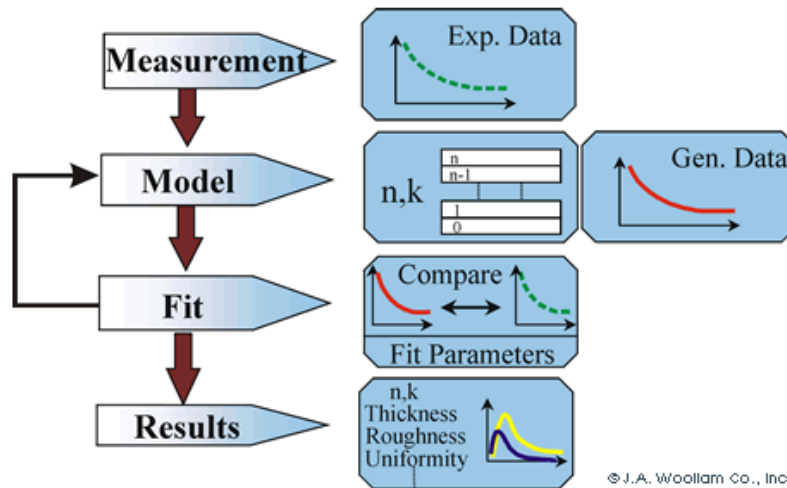
Σχήμα 4.17: Ανακλαστικότητα κρυσταλλικού πυριτίου n τύπου που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για τις αναπτύξεις των υμενίων.

Μεθοδολογία

Οι οπτικές ιδιότητες του προς μελέτη υμενίου βρίσκονται μέσα από μια διαδικασία ελαχιστοποίησης και προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα θεωρητικά όπως παρουσιάζεται από το λογικό διάγραμμα του σχήματος 4.18).

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 τον λόγο αυτό κατασκευάζεται γεωμετρικό μοντέλο πχ. για ένα υμένιο πάνω στο υπόστρωμα κατασκευάζουμε μοντέλο τριών φάσεων (αέρας, 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 χρειάζεται 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.



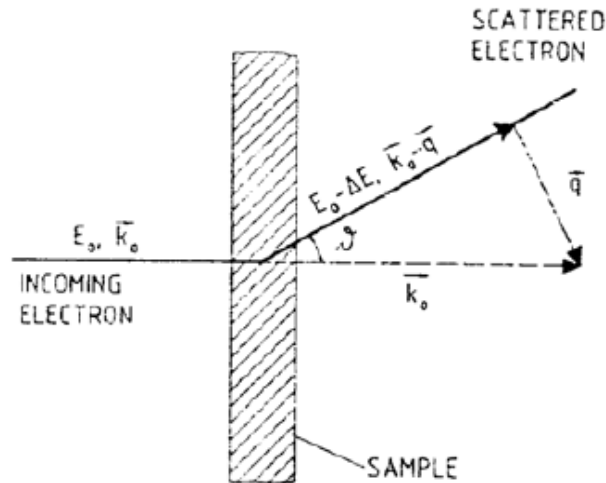
Σχήμα 4.18: Λογικό διάγραμμα διαδικασίας εύρεσης οπτικών ιδιοτήτων.

4.3.3 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 [4.8]. 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 $\varepsilon_L (= \varepsilon_1 + i\varepsilon_2)$ που ονομάζεται “συνάρτηση απωλειών” και που εξαρτάται από το κυματοδιάνυσμα σκέδασης q (σχήμα 4.19) 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 είναι $\varepsilon_1 \approx 0$ και το φανταστικό μέρος ε_2 είναι πολύ "μικρό". Μία τέτοιου είδους διέγερση ονομάζεται πλασμόνιο.



Σχήμα 4.19: 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 σχήμα 4.19. 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:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k_n^2) \quad (4.25)$$

$$\hbar q = \hbar(k_0 - k_n) \quad (4.26)$$

όπου, k_0 και k_f είναι τα κυματοδιανύσματα των προσπιπτόντων 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_0 που ονομάζουμε $q_{||}$ και μια κάθετη στο k_0 που ονομάζουμε $q_{\perp}$ τότε θα έχουμε από τη γεωμετρία του σχήματος 4.19:

$$\hbar q_{\perp} = \hbar k_0 \frac{\Delta E}{2E_f} \quad (4.27)$$

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

$$\hbar q_{\perp} = \hbar k_0 \theta \quad (4.28)$$

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

$$\hbar q = \hbar k_0 (\theta^2 + \theta_A^2)^{1/2} \quad (4.29)$$

όπου θ_E ονομάσαμε την ποσότητα $\Delta E/2E_0$. 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:

$$\frac{d^2 \sigma}{d\omega \cdot d\Omega} = \frac{4\hbar \gamma^2}{\alpha_r^2 q^4} S(q, \omega) = \frac{\hbar \gamma^2}{(\pi e \alpha_r)^2 N} \frac{1}{q^2} \text{Im}(-1/\varepsilon(q, \omega)) \quad (4.30)$$

όπου $d\omega$ είναι το διαφορικό της συχνότητας και $d\Omega$ η στοιχειώδης στερεά γωνία, e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, a_0 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 $\gamma = 1 + \frac{E_r}{m_0 c^2}$ όπου $m_0 c^2$ είναι η ενέργεια ηρεμίας του ηλεκτρονίου. Από τις ανωτέρω σχέσεις καταλήγουμε:

$$\frac{d^2 \sigma}{d\omega \cdot d\Omega} = \frac{\hbar \gamma^2}{(\pi e \alpha_r)^2 k_i^2} \frac{1}{\theta^2 + \theta_A^2} \text{Im}(-1/\varepsilon(q, \omega)) \quad (4.31)$$

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:

$$\frac{d^2 \sigma}{d\omega \cdot d\Omega} = \frac{1}{q^3} \text{Im}(-1/(\varepsilon + 1)) \quad (4.32)$$

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 οπτικο 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:

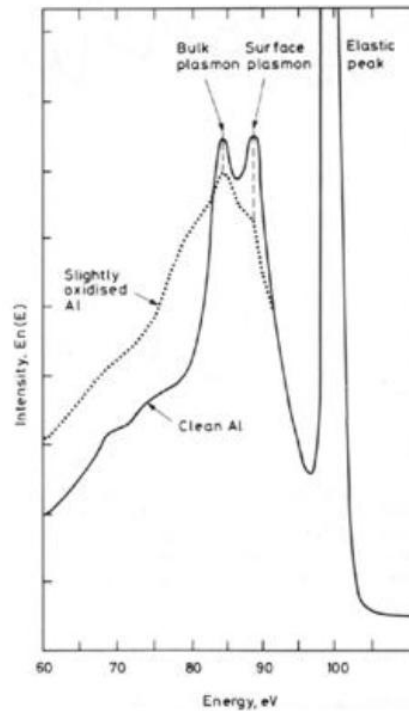
$$\operatorname{Re}(-1/\varepsilon(\omega)) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \operatorname{Im}(-1/\varepsilon(\omega')) \frac{\omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (4.33)$$

$$\operatorname{Im}(-1/\varepsilon(\omega)) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty [\operatorname{Re}(-1/\varepsilon(\omega'))] \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (4.34)$$

Επιπρόσθετα ισχύει ο f-αθροιστικός κανόνας

$$\int_0^\infty \operatorname{Im}(-1/\varepsilon(\omega)) \omega d\omega = \pi / 2\omega_p^2 \quad (4.35)$$

με ω_p να παριστά τη συχνότητα πλάσματος.



Σχήμα 4.20: Φάσμα EELS μιας δέσμης ηλεκτρονίων ενέργειας 100 keV που σκεδαζέται από καθαρό (συνεχής γραμμή) και ελαφρώς οξειδωμένο (διακομμένη 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 στερεό υλικό αλλά και εκείνη μιας επιφάνειας έχει την αντίστοιχη έννοια με την συχνότητα πλάσματος στο μοντέλο του ελεύθερου 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:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n_e e^2}{m_e^*}} \quad (4.36)$$

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 :

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (4.37)$$

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 σχήμα 4.20 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)

Η πειραματική διάταξη EELS είναι ίδια με την διάταξη AES και απεικονίζεται στο σχήμα 4.2

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Νανοςύνθετα Υμένια Μήτρας α-C

5.1 Εισαγωγή

Ο άνθρακας τύπου διαμαντιού (DLC) είναι μια μετασταθής φάση άμορφου C (a-C) με σημαντικό ποσοστό sp^3 δεσμών. Ανήκει στην κατηγορία των ημιαγωγών – έχει ενεργειακό χάσμα $\sim 4.5\text{eV}$ - και παρουσιάζει υψηλή μηχανική σκληρότητα, χημική αδράνεια, οπτική διαφάνεια [5.1-5.10]. Τα υμένια DLC έχουν ευρύ πεδίο εφαρμογών ως προστατευτικές επικαλύψεις για χρήση σε οπτικά παράθυρα, δίσκους μαγνητικής αποθήκευσης, εξαρτήματα αυτοκινήτων, βίο-ιατρικές επικαλύψεις και ως μικρο-ηλεκτρομηχανικές διατάξεις (MEMS).

Ο άνθρακας σχηματίζει μια ποικιλία κρυσταλλικών και μη διατεταγμένων δομών καθώς τα άτομα μπορούν να υπάρξουν σε τρεις υβριδισμούς, sp^3 , sp^2 , sp^1 (σχήματα 1,2,3)[5.3].

Η ανάπτυξη των νανοςύνθετων υμενίων a-C με νανοσωματίδια Ag (a-C:Ag) της παρούσης διδακτορικής διατριβής αποσκοπεί στην διερεύνηση της επίδρασης των μεταλλικών νανοσωματιδίων στα δομικά χαρακτηριστικά της μήτρας (πυκνότητα, υβριδισμός % sp^2/sp^3) κατά την εισαγωγή τους εντός της μήτρας C καθώς και στην μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων αυτών για χρήση σε φωτονικές και φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

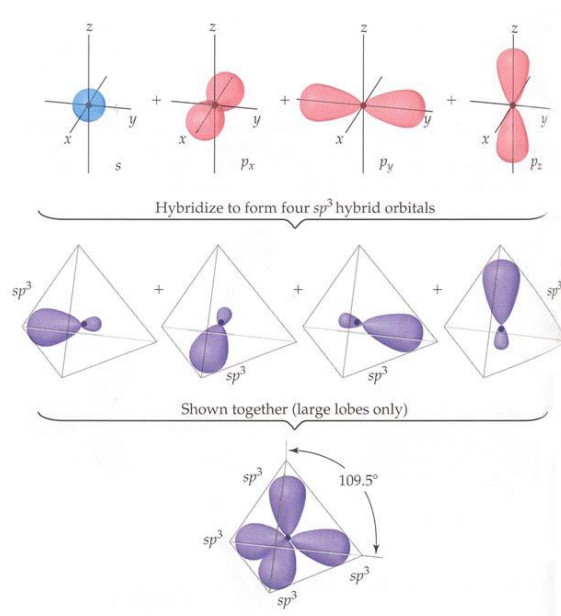
Πριν όμως, αρχίσει η παρουσίαση των αποτελεσμάτων κρίνεται σκόπιμο να γίνει μια ανασκόπηση στον διαφορετικό τύπο σύνδεσης των ατόμων σε ένα υλικό C (υβριδισμός sp^3 , sp^2 , sp^1) καθώς και τις διάφορες ιδιότητες (δομικές, οπτικές) που αυτός εμφανίζει ανάλογα με την ιδιαίτερη κατάσταση στην οποία βρίσκεται.

5.2 Ανασκόπηση των δομικών και οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων a-C

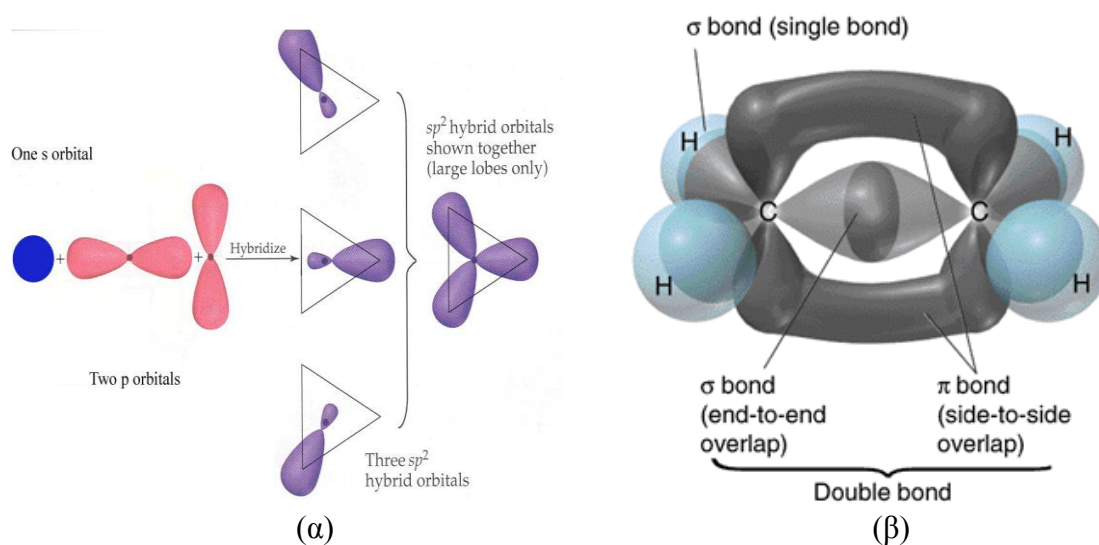
5.2.1 Οι υβριδισμοί του C – Οι δεσμοί σ και π

Κατά τον sp^3 υβριδισμό, όπως στο διαμάντι, καθένα από τα 4 ηλεκτρόνια σθένους του ατόμου C, καταλαμβάνει την θέση του σε ένα τετραεδρικός προσανατολιζόμενο sp^3 τροχιακό, το οποίο δημιουργεί ισχυρό σ ομοιοπολικό δεσμό με ένα διπλανό άτομο (Σχήμα 5.1).

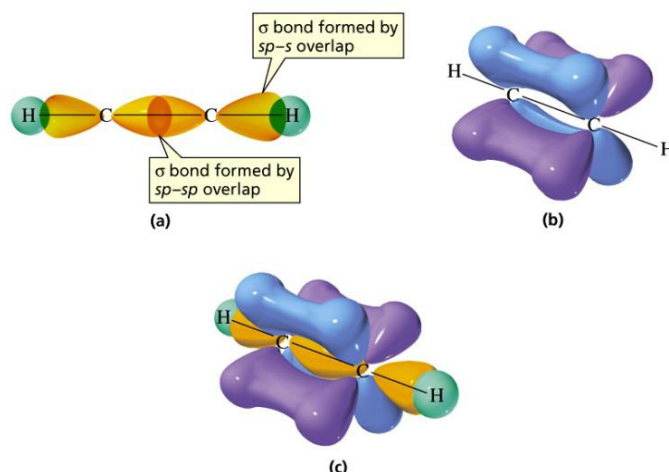
Κατά τον sp^2 υβριδισμό, 3 από τα 4 ηλεκτρόνια σθένους του ατόμου C καταλαμβάνουν τριγωνικά κατευθυνόμενα sp^2 τροχιακά, τα οποία σχηματίζουν σ δεσμούς στο επίπεδο. Το 4 ηλεκτρόνιο του sp^2 υβριδισμού βρίσκεται σε ένα p τροχιακό το οποίο είναι κάθετο στο επίπεδο του σ δεσμού. Αυτό το p τροχιακό σχηματίζει έναν ασθενέστερο π δεσμό με ένα π τροχιακό ενός ή περισσότερων γειτονικών ατόμων (Σχήμα 5.2). Στην διάταξη του sp^1 υβριδισμού, 2 από τα 4 ηλεκτρόνια σθένους καταλαμβάνουν σ τροχιακό που το καθένα σχηματίζει έναν σ δεσμό κατά την διεύθυνση του x- άξονα και τα άλλα 2 ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν p τροχιακά στην y και z διεύθυνση (Σχήμα 5.3).



Σχήμα 5.1: Ο sp^3 υβριδισμός των ατομικών τροχιακών του άνθρακα. Στο σχήμα απεικονίζεται η ηλεκτρονιακή κατανομή πυκνότητας πιθανότητας των sp^3 τροχιακών της ζώνης σθένους. [5.59]



Σχήμα 5.2: Ο sp^2 υβριδισμός των ατομικών τροχιακών του άνθρακα α) η ηλεκτρονιακή κατανομή πυκνότητας πιθανότητας των sp^2 τροχιακών της ζώνης σθένους β) Δύο άτομα άνθρακα με sp^2 υβριδισμό καθώς σχηματίζουν το μόριο του αιθανίου. [5.59]



Σχήμα 5.3: Ο sp^1 υβριδισμός. Οι δεσμοί του μορίου της ασετυλίνης a) ο σ δεσμός C-C και οι δύο σ δεσμοί C-H b) οι δύο π δεσμοί C-C c) η τελική μορφή του μορίου. [5.59]

5.2.2 Μορφές άνθρακα: Το διαμάντι, ο γραφίτης και τα υμένια a-C

Ανάλογα με το είδος του υβριδισμού σχηματίζονται διαφορετικές δομές στερεών, κρυσταλλικές και μη, με διαφορετικές γεωμετρίες και διαφορετικό ποσοστό sp^3 και sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα άρα και με διαφορετικό ποσοστό σ και π δεσμών. Οι δύο συνηθέστερες κρυσταλλικές δομές του άνθρακα είναι το διαμάντι και ο γραφίτης, που είναι η συνηθέστερη στη φύση. Στο διαμάντι ο άνθρακας έχει 100% sp^3 υβριδισμό, οπότε όλοι οι δεσμοί είναι σ ενώ στο γραφίτη ο άνθρακας έχει 100% sp^2 και οι δεσμοί είναι σ και π . Οι εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες του διαμαντιού απορρέουν από τους ισχυρούς, κατευθυντικούς σ δεσμούς [5.11]. Έχει ενεργειακό χάσμα 5.5 eV, το υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας από κάθε στερεό, την μεγαλύτερη πυκνότητα ατόμων, την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου, τον μικρότερο συντελεστή θερμικής διαστολής, τις μεγαλύτερες οριακές ταχύτητες ηλεκτρονίων και οπών από κάθε ημιαγωγό [5.11]. Ο γραφίτης έχει σ δεσμούς κατά μήκος των ατομικών στρωμάτων και ασθενείς van der Waals δεσμούς μεταξύ των στρωμάτων. Ένα μονοστρώμα γραφίτη είναι ημιαγωγός μηδενικού χάσματος, και στις τρεις διαστάσεις είναι ανισοτροπικό μέταλλο [5.12-5.13]. Οι τόσο διαφορετικές ιδιότητες των κρυσταλλικών δομών αυτών, αν και δημιουργούνται από το ίδιο ατομικό στοιχείο, οφείλονται στο διαφορετικό είδος υβριδισμού και κατ' επέκταση εξαρτώνται από την διάταξη των δεσμών.

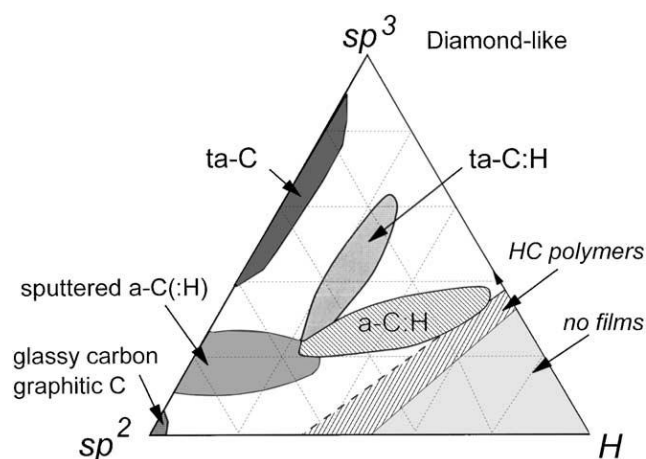
Όταν ένα άμορφο υμένιο άνθρακα έχει υψηλό ποσοστό sp^3 υβριδισμένων ατόμων τότε αυτό πλησιάζει τις ιδιότητες του διαμαντιού και καλείται άνθρακας τύπου διαμαντιού, (DLC, diamond-like carbon), και έχει χαμηλό κόστος παρασκευής. Ένα υμένιο DLC δεν είναι απαραίτητο να αποτελείται μόνο από άνθρακα, αλλά μπορεί να περιέχει και ενώσεις του άνθρακα με υδρογόνο, a-C:H.

Αναλόγως του ποσοστού sp^3/sp^2 τα υλικά αυτά έχουν ποικίλες ιδιότητες ανάμεσα σε αυτές του διαμαντιού και του γραφίτη (Πίνακας 5.1) [5.14-5.20].

Πίνακας 5.1: Σύγκριση των κύριων ιδιοτήτων άμορφου άνθρακα με το διαμάντι, γραφίτη, C60 (φουλερένια) και το πολυαιθυλένιο. [5.23]

	sp^3 (%)	H (%)	Density (g cm^{-3})	Gap (eV)	Hardness (GPa)
Diamond	100	0	3.515	55	100
Graphite	0	0	2.267	0	
C ₆₀	0	0		1.6	
Glassy C	0	0	1.3–1.55	0.01	3
Evaporated C	0	0	1.9	0.4–0.7	3
Sputtered C	5	0	2.2	0.5	
ta-C	80–88	0	3.1	2.5	80
a-C:H hard	40	30–40	1.6–2.2	1.1–1.7	10–20
a-C:H soft	60	40–50	1.2–1.6	1.7–4	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2.0–2.5	50
Polyethylene	100	67	0.92	6	0.01

Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζεται ένα τριαδικό διάγραμμα φάσης όλων των άμορφων υμενίων άνθρακα που μπορούν να αναπτυχθούν [5.19]. Στον πίνακα 4.2 κατατάσσονται οι διάφοροι τύποι a-C στις διάφορες κατηγορίες όπως αυτές προσδιορίζονται βάση του ποσοστού sp^3 , sp^2 και H στο υμένιο σύμφωνα με το τριαδικό διάγραμμα του σχήματος 5.4.



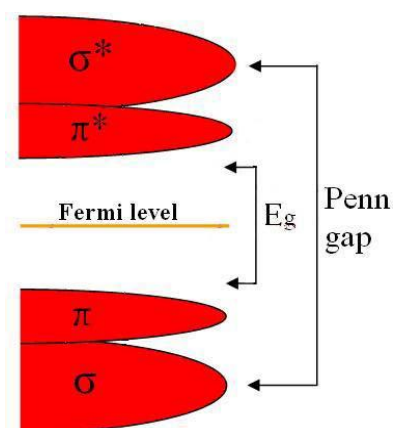
Σχήμα 5.4: Τριγωνικό διάγραμμα φάσης υμενίων άνθρακα. (J. Robertson, [5.23])

Πίνακας 5.2: Κατάταξη των a-C σύμφωνα με το περιεχόμενο σε sp^3 , sp^2 και H.

Συμβολισμός	ta-C	a-C	Graphite-like Carbon	ta-C:H	PDLC	DLCH
Ονομασία	Τετραεδρικός άμορφος ανθρακας	Άμορφος C	Γραφιτικός άμορφος C	Υψηλά τετραεδρικός άμορφος Υδρογονωμένος ανθρακας	Πολυμερικός άμορφος C	Τετραεδρικός άμορφος Υδρογονωμένος ανθρακας
sp^3	>70%	<50%	<25%	>70%	>50%	20-40%
sp^2	<30%	>50%	>50%			
H	0	0	<25%	15-20%	40-50%	20-40%

5.2.3 Ανασκόπηση οπτικών ιδιοτήτων των a-C.

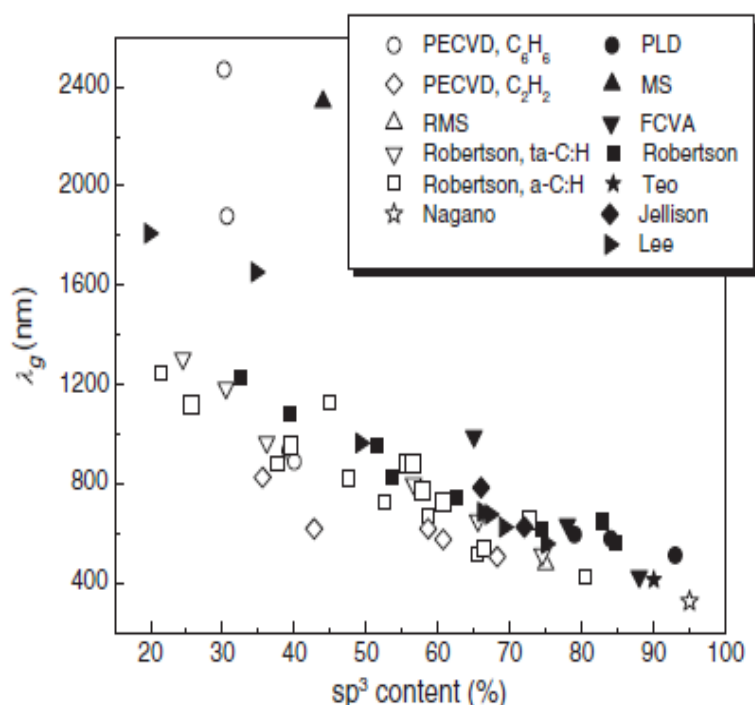
Οι οπτικές ιδιότητες των a-C και a-C:H οφείλονται στις $\pi-\pi^*$ και $\sigma-\sigma^*$ διαζωνικές μεταβάσεις (Σχήμα 5.5), οι οποίες εμφανίζονται ως διακριτά χαρακτηριστικά σ' ένα φάσμα διηλεκτρικής συνάρτησης [5.21, 5.22]. Οι π και π^* καταστάσεις προέρχονται αποκλειστικά από τα sp^2 άτομα C και περιγράφουν αποκλειστικά τις μεταβάσεις των π -δεσμευμένων e^- (p_z τροχιακά) σε π^* αντιδεσμικές καταστάσεις ενώ οι $\sigma-\sigma^*$ καταστάσεις προέρχονται από τα σ -δεσμευμένα e^- που συμμετέχουν στους ομοιοπολικούς δεσμούς και των sp^3 και των sp^2 υβριδισμένων ατόμων C.



Σχήμα 5.5: Οι ενεργειακές καταστάσεις $\pi-\pi^*$ και $\sigma-\sigma^*$. Οι καταστάσεις $\pi-\pi^*$ ευθύνονται για την οπτική απορρόφηση των υμενίων DLC. Η ενέργεια από το μέγιστο των σ επιτρεπόμενων κατειλημμένων καταστάσεων της ζώνης σθένους στο μέγιστο των σ^* επιτρεπόμενων μη κατειλημμένων καταστάσεων της ζώνης αγωγιμότητας καλείται Penn gap και διαφοροποιείται από το ενεργειακό χάσμα ενός υλικού όπως ξεκάθαρα απεικονίζεται στο σχήμα. (Αντίστοιχα ορίζεται και το Penn gap για τις $\pi-\pi^*$ καταστάσεις).

Στο σχήμα 5.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το μήκος κύματος που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα ($\lambda_g = \frac{hc}{E_g}$) για υμένια a-C και a-C:H από τις αναφορές [5.23-5.28], που έχουν αναπτυχθεί με διάφορες τεχνικές.

Παρατηρείται μια γενική τάση μείωσης του λ_g (αύξησης του E_g) αυξανόμενου του περιεχόμενου σε sp^3 και για τα υμένια a-C και για τα υμένια a-C:H γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία και με παλαιότερες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες [5.23]. Η τιμή του E_g σχετίζεται με τον ενεργειακό διαχωρισμό των ζωνών των π και π^* καταστάσεων που βρίσκονται μεταξύ των ενεργειακών ζωνών των σ και σ^* καταστάσεων (σχήμα 5.5). Αναμένεται λοιπόν, ότι όσο λιγότερες οι π καταστάσεις (λιγότερο sp^2), τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο ενεργειακός διαχωρισμός των π - π^* καταστάσεων με αποτέλεσμα υψηλότερο E_g (μικρότερο λ_g) όπως παρατηρείται σε όλες τις μελέτες [5.21, 5.23-5.28].



Σχήμα 5.6: Το μήκος κύματος του φωτός (λ_g) που αντιστοιχεί στο θεμελιώδες χάσμα (E_g) για διάφορα υμένια a-C και a-C:H ανεπτυγμένα με διάφορες τεχνικές εναπόθεσης. [5.28]

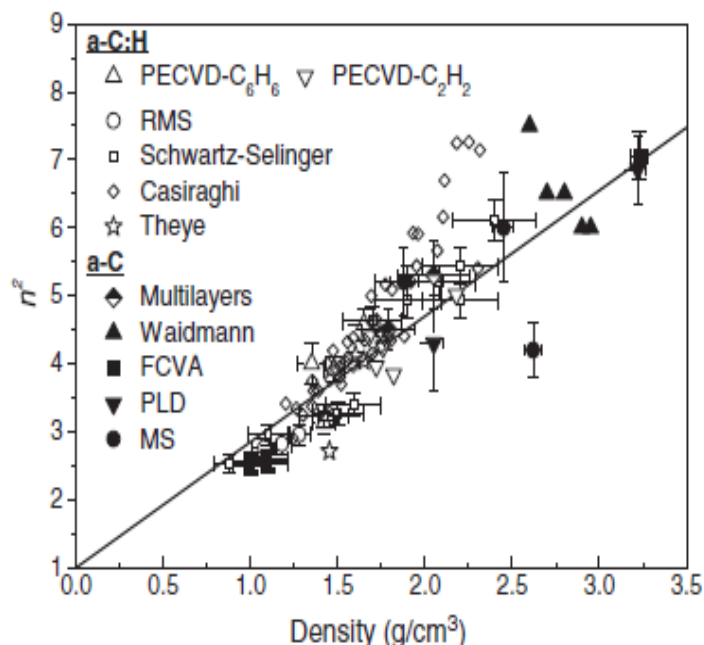
Συμπερασματικά, και σύμφωνα με τα δεδομένα του σχήματος 5.6, τα υμένια που είναι διάφανα στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (400-700nm) είναι κυρίως a-C:H με ποσοστό sp^3 άνω του 40%, ενώ για εφαρμογές στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος (UV, 315-400nm) τα υμένια υψηλά ta-C (~90% sp^3) είναι καταλληλότερα.

Σύμφωνα με την κλασσική θεωρία για την διασπορά του φωτός [5.21, 5.29-5.30], το τετράγωνο του στατικού δείκτη διάθλασης, n^2 , ενός οπτικά διαφανούς υλικού σχετίζεται με την πυκνότητά του, ρ .

Στο σχήμα 5.7 απεικονίζεται η εξάρτηση του n^2 από την πυκνότητα ρ για μια πληθώρα υμενίων a-C, ta-C και a-C:H (για ενέργειες πολύ μικρότερες του E_g). Παρουσιάζεται μια καθολική γραμμική εξάρτηση του n^2 (για $E \sim 0$) από την πυκνότητα, ρ , για όλα τα διάφανα

υμένια a-C και a-C:H που αναπτύσσονται με διάφορες τεχνικές, όπως PLD, MS, PECVD και άλλες που βρίσκονται στις αναφορές [5.21, 5.31-5.34].

Ο δείκτης διάθλασης ενός υλικού είναι μια σπουδαία παράμετρος για τον σχεδιασμό ποικίλων φωτονικών διατάξεων βασισμένων σε φαινόμενα συμβολής όπως μια αντι-ανακλαστική επίστρωση (AR coating). Σύμφωνα με τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.7, το n^2 κυμαίνεται σε ένα ευρύ πεδίο, 2.5-7.5 ($n=1.58-2.74$), καθιστώντας τους a-C μια πολύ ευέλικτη κατηγορία υλικών για χρήση σε αντι-ανακλαστικές επιστρώσεις.



Σχήμα 5.7: Η σχέση του στατικού δείκτη διάθλασης με την πυκνότητα για διάφορα υμένια a-C και a-C:H ανεπτυγμένα με διάφορες τεχνικές εναπόθεσης. [5.28]

Στην συνέχεια παραθέτουμε τα δομικά και οπτικά αποτελέσματα που προέκυψαν στο πλαίσιο αυτής της διατριβής για τα νανοςύνθετα υμένια a-C:Ag. Η εισαγωγή των νανოსωματιδίων του μετάλλου από την σκοπιά της οπτικής συμπεριφοράς που μας ενδιαφέρει, αποσκοπεί στο να προσδώσει επιπλέον λειτουργικότητα στα υμένια καθαρού a-C, είτε μέσω της μεταβολής της διηλεκτρικής συνάρτησης (δηλαδή του n που χρησιμοποιείται στον σχεδιασμό μιας εφαρμογής), είτε μέσω της αξιοποίησης του εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου των νανοςωματιδίων Ag (LSPR).

Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε Ag ως μέταλλο είναι τριπλός:

- α) δεν αντιδρά με τον C ώστε να δημιουργήσει καρβίδιο (όπως, για παράδειγμα, το Mo).
- β) Ο χρόνος εφησυχασμού των e^- είναι μεγάλος (relaxation time) ώστε αν οι υπόλοιπες συνθήκες που απαιτούνται, ευνοούν, να κατασταθεί δυνατή η εκδήλωση και παρατήρηση του LSPR και να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές αισθητήρων και ανιχνευτών (§2.5.3.1).
- γ) Η οπτική απορρόφηση εξαιτίας των $d-sr$ ηλεκτρονικών διαζωνικών μεταβάσεων του Ag είναι ασθενής και δεν βρίσκεται στην ενεργειακή γειτονία εμφάνισης του εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (σε αντίθεση με τους Au και Cu που εμφανίζουν σημαντική οπτική απορρόφηση στην ενεργειακή γειτονία εμφάνισης του αντίστοιχου LSPR τους).

5.3 Νανοςύνθετα υμένια a-C:Ag. Ανάπτυξη και δομή

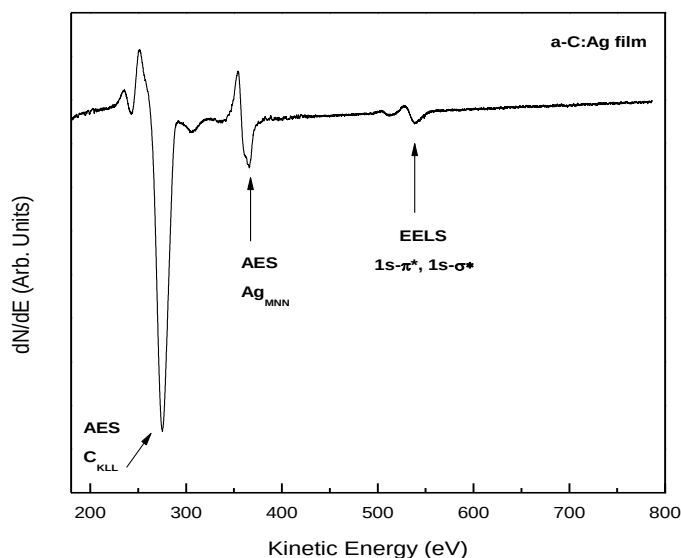
Υμένια a-C με εγκλείσματα Ag (a-C:Ag) αναπτύχθηκαν με PLD χρησιμοποιώντας διάφορες συστάσεις στόχων C-Ag και εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία στο υπόστρωμα Si (τάση πόλωσης, V_b). Οι συνθήκες ανάπτυξης καθώς και τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά αντιπροσωπευτικών δειγμάτων συνοψίζονται στον πίνακα 5.3. Η πίεση λειτουργίας στον θάλαμο εναπόθεσης είναι, $P_w=10^{-2}$ Pa.

Πίνακας 5.3: Συνθήκες ανάπτυξης (PLD) αντιπροσωπευτικών υμενίων a-C:Ag

Κωδικός Δείγματος	Σύσταση στόχου	λ_{pulse} (nm)	E_{pulse} (mJ)	V_{bias} (Volt)	%sp ³	%at [Ag]	Πυκνότητα ρ (gr/cm ³)	Μέγεθος Κόκκου Ag (nm)	Πλεγματική Σταθερά Ag (nm)
1	Pure C	532	200	-250	53.5	-	2.57	-	-
2	25%Ag-75%C	532	200	-250	32.2	3.5	2.58	4.7	0.404
3	12.5%Ag-87.5%C			-250	21.4	3.8	2.61	3.9	0.403
4	12.5%Ag-87.5%C			-125	16.0	4.0	2.59	4.1	0.405
5	12.5%Ag-87.5%C			0	5.18	7.3	2.71	6.2	0.405
6	Pure C	355	35	0	80	-	-	-	-
7	6.25%Ag-92.75%C	355	35	0	27,7	3.3	-	-	-
8	12.5%Ag-87.5%C			-50	48	2.3	2.73	-	-
9	25%Ag-75%C			-50	30	3.8	3.05	-	-
10	25%Ag-75%C			0	11.8	6.3	-	-	-

5.3.1 Ανάπτυξη και δομή a-C:Ag

Όλα τα υμένια που αναπτύχθηκαν μελετήθηκαν με τεχνικές φασματοσκοπίας AES και EELS. Στο σχήμα 5.8 παρουσιάζεται ένα τυπικό διαφορισμένο φάσμα Auger για ένα υμένιο a-C:Ag. Στο φάσμα παρατηρείται η C_{KLL} Auger κορυφή του C στην κινητική ενέργεια 272eV, που είναι χαρακτηριστική των a-C [5.35-5.36], και η διπλή κορυφή Ag_{MNN} στα 351 και 356eV [5.37]. Επιπρόσθετα, η κορυφή σε κινητική ενέργεια 530 eV στο φάσμα (ενέργεια απωλειών στα 290eV [5.38]) αποδίδεται στις ενεργειακές μεταβάσεις από τις εσωτερικές ενεργειακές καταστάσεις του C, τις 1s-π* και 1s-σ* (διπλή). Στα φάσματα δεν παρατηρείται ίχνος μόλυνσης από ατμοσφαιρικό οξυγόνο (O_{KLL} στα 503 eV) καθώς η βασική πίεση του θαλάμου κατά την εναπόθεση PLD είναι της τάξης του 10⁻⁶ Pa και οι στόχοι C και Ag πριν την εναπόθεση, ενώ βρίσκονται στην βασική πίεση, έχουν υποστεί ablation, πριν την εισαγωγή του υποστρώματος στον θάλαμο εναπόθεσης ώστε να αφαιρεθούν υπολείμματα O ή ενώσεις οξειδίων που πιθανώς να έχουν σχηματιστεί επάνω στους στόχους, ιδίως στο μέταλλο.



Σχήμα 5.8: Τυπικό φάσμα αντιπροσωπευτικού υμενίου a-C:Ag. Φαίνονται καθαρά όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές Auger, C_{KLL} and Ag_{MNN} , καθώς και οι κορυφές που αποδίδονται στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις από τις εσωτέρες καταστάσεις ($1s-\pi^*/1s-\sigma^*$ doublet). Δεν εντοπίζονται ίχνη O (503eV).

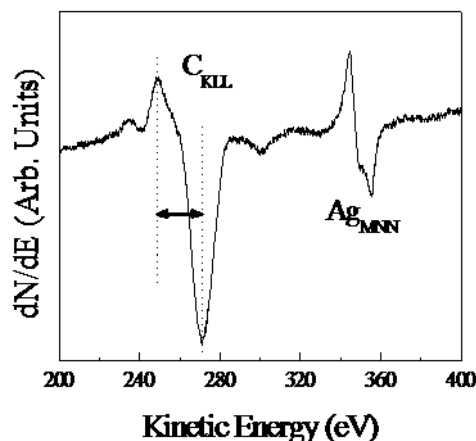
Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών C, Ag στο φάσμα AES χρησιμοποιούνται για να καθοριστεί η σύσταση του υμενίου. Οι σχετικές συγκεντρώσεις του C και Ag καθορίζονται από την σύγκριση των υψών των κορυφών των σχετικών μεταβάσεων Auger λαμβάνοντας υπόψη τους σχετικούς συντελεστές ευαισθησίας [5.37]. Οι συγκεντρώσεις του [Ag] συνοψίζονται στον πίνακα 5.3.

Η [Ag] στα υμένια είναι χαμηλότερη από την ονομαστική στον στόχο PLD. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στις συνθήκες προσκόλλησης στο υπόστρωμα και διαβροχής των διαφόρων ειδών C, Ag που προκύπτουν μετά την διαδικασία του ablation κατά την ανάπτυξη του υμενίου. Ο μηχανισμός ανάπτυξης νανοςύνθετων τύπου διηλεκτρικής μήτρας με εγκλείσματα μετάλλου με την τεχνική PLD περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 6 (§6.4.1) για νανοςύνθετα AlN:Ag, όπου διεξήχθησαν διάφορες παραμετρικές μελέτες για την επίδραση της γεωμετρίας και της ταχύτητας περιστροφής του στόχου στην τελική κατανομή και το μέγεθος των νανοσωματιδίων εντός της διηλεκτρικής μήτρας.

Στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι η AES είναι μια επιφανειακή τεχνική που δίνει πληροφορίες για πάχος υλικού 1-2nm. Η επιφανειακή ευαισθησία της τεχνικής AES υποεκτιμά το %[Ag] στον όγκο του υμενίου (η ιδιαιτερότητα αυτή θα συζητηθεί με περισσότερη λεπτομέρεια σε σύγκριση με τα αποτελέσματα XRD) όπως και το % sp^3 υβριδισμού της μήτρας C, όπως θα δούμε στην ανάλυση που ακολουθεί.

Αξίζει να σημειωθεί ότι αυξάνοντας την $\{V_b\}$, για τον ίδιο στόχο PLD, μειώνεται η [Ag]. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της εντονότερης ακτινοβολίας του υμενίου με ιόντα που προωθεί λεπτότερους κόκκους σε κρυσταλλικές φάσεις γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με την την XRD ανάλυση που θα ακολουθήσει.

Στο σχήμα 5.9 παρουσιάζεται ο τρόπος προσδιορισμού του εύρους ΔE της C_{KLL} κορυφής του C από όπου υπολογίζεται ο βαθμός sp^2/sp^3 ενός υμενίου a-C και a-C:Ag.

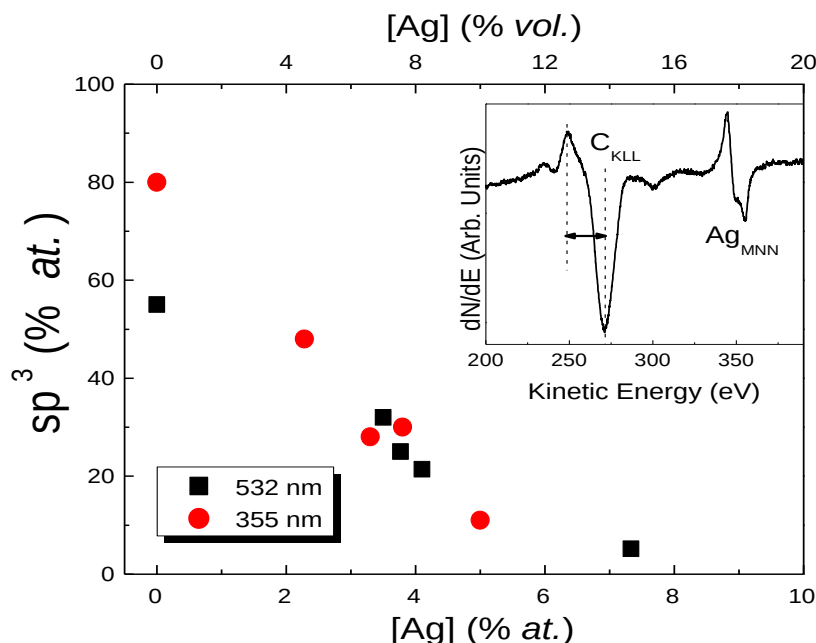


Σχήμα 5.9: Προσδιορισμός εύρους της C_{KLL} κορυφής από όπου είναι δυνατός ο υπολογισμός του βαθμού sp^2/sp^3 υβριδισμού ενός υμενίου a-C:Ag.

Το εύρος της C_{KLL} κορυφής επηρεάζεται από τον βαθμό υβριδισμού sp^2/sp^3 του C [5.35-5.36]. Ο λόγος, λοιπόν, sp^2/sp^3 στον a-C καθορίζεται από το εύρος C_{KLL} (ΔE_{CKLL}) με χρήση των τιμών $\Delta E_{CKLL} = 23\text{V}$ για τον καθαρό γραφίτη ($100\%sp^2$) και $\Delta E_{CKLL} = 14\text{eV}$ για το διαμάντι ($100\%sp^3$).

Η επιφάνεια sp^2 δεν δημιουργείται μετά την ανάπτυξη του υμενίου αλλά κατά την διάρκεια της ανάπτυξης του sp^3 υλικού. Καθώς το υλικό αναπτύσσεται, το κάτω μέρος του sp^2 επιπέδου μετατρέπεται σε sp^3 με μια διαδικασία εναπόθεσης με εμφύτευση ιόντων C κάτω από την επιφάνεια με αποτέλεσμα η επιφάνεια να παραμένει sp^2 [5.43-5.49]. Είναι, λοιπόν, προφανές ότι το ποσοστό $\%sp^3$ στον όγκο του υμενίου υποεκτιμάται σε κάποιο βαθμό, γεγονός βέβαια που δεν επηρεάζει τα συμπεράσματα της μελέτης της παρούσης διατριβής καθώς δεν μας ενδιαφέρει αυστηρά η απόλυτη τιμή του sp^3 υβριδισμού της μήτρας C, όσο μας ενδιαφέρει κυρίως η επίδραση των νανοσωματιδίων στην δομή της μήτρας C (απώλεια sp^3) και κατ' επέκταση ο βαθμός απώλειας της διαφάνειας της, όπως θα δούμε στην μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων a-C:Ag. Άλλωστε, το ποσοστό υποεκτίμησης είναι ίδιο για όλα τα υμένια a-C:Ag και η συγκριτική μελέτη για τον βαθμό sp^3 της μήτρας καθώς αυξάνει το $\%Ag$ (σχήμα 5.10) που περιέχεται εντός αυτής είναι ενδεικτική της τάσης γραφίτοποίησης που ο C επιδεικνύει στα νανοςύνθετα υμένια, όπως θα δειχθεί με σαφήνεια και από τις μετρήσεις ανακλαστικότητας των δειγμάτων a-C:Ag/Si, καθώς η μήτρα από σχετικά διάφανη στο οπτικό τμήμα του φάσματος γίνεται ιδιαίτερα απορροφητική.

Στο σχήμα 5.10 παρουσιάζεται η μελέτη συσχέτισης του $\%Ag$ με τις ποσότητες ΔE_{CKLL} και το $\% sp^2/sp^3$ στα υμένια a-C:Ag του πίνακα 5.3.



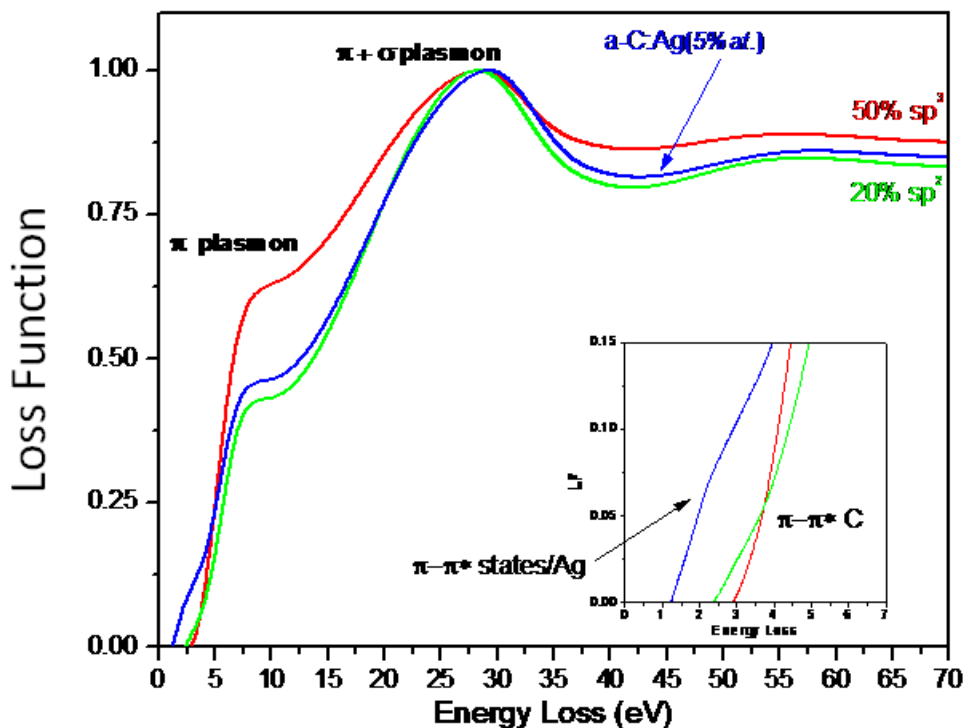
Σχήμα 5.10: Η συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης % $[Ag]$ και του περιεχομένου σε % sp^3 συγκέντρωση των a-C:Ag. Το ένθετο σχήμα απεικονίζει ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα AES.

Από το σχήμα 5.10 γίνεται σαφές ότι αυξανόμενου του % $[Ag]$ στο υμένιο ελαττώνεται το % sp^3 . Το όλκιμο υλικό του μεταλλικού Ag φέρεται να ανακουφίζει τις εσωτερικές συμπιεστικές τάσεις που είναι χαρακτηριστικές της sp^3 δέσμευσης των ατόμων [5.39-5.41] αλλάζοντας τις προτιμητέες συνθήκες για sp^3 δεσμούς. Γραφίτοποίηση της μήτρας a-C έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση υμενίων που έχουν αναπτυχθεί με ιοντοβολή, όταν σε αυτά εισάγονται μεταλλικά νανοςωματίδια [5.54-5.56].

Ωστόσο, ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός της μεγάλης αλλαγής που υφίσταται η μήτρα C με πολύ υψηλό ποσοστό sp^3 δεσμευμένων ατόμων, όπως συμβαίνει στα υμένια που αναπτύσσονται με χρήση της $3^{η}$ αρμονικής του laser Nd:YAG ($\lambda=355nm$) χωρίς εισαγωγή μεταλλικών νανοςωματιδίων. Το γεγονός της δραματικής αλλαγής στον τύπο δέσμευσης των ατόμων C, ακόμα και στην περίπτωση που η αρχική μήτρα a-C είναι υψηλά τετραεδρική (ta-C) υποδηλώνει ευθέως ότι αυτό δεν μπορεί να οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην ανακούφιση των εσωτερικών συμπιεστικών τάσεων στο δίκτυο των C της μήτρας όπως αναφέρθηκε. Υπολογισμοί ab-initio DFT (δεν παρατίθενται εδώ, ο αναγνώστης μπορεί να δει αντίστοιχους υπολογισμούς στην §6.5 για τα νανοςύνθετα AlN:Ag) έδειξαν ότι δεν μπορούν να δημιουργηθούν σταθεροί δεσμοί μεταξύ των νανοςωματιδίων του Ag και του C.

Λαμβάνοντας όλα αυτά υπόψη, θεωρούμε ότι ο μηχανισμός που οδηγεί στην απώλεια του υψηλού βαθμού sp^3 είναι ο σχηματισμός εγγενών sp^2 εσωτερικών επιφανειών a-C, κατά την εισαγωγή των μεταλλικών νανοςωματιδίων [5.57]. Αν όντως αυτός είναι ο ισχύων μηχανισμός που προωθεί τον sp^2 υβριδισμό με την εισαγωγή του μετάλλου, τότε το φαινόμενο αυτό θα έχει μικρότερη επίδραση στην περίπτωση των υδρογονωμένων a-C (a-C:H) καθώς τα άτομα H τερματίζουν τους ελεύθερους δεσμούς (dangling bonds) της επιφάνειας σταθεροποιώντας τον sp^3 τύπο δέσμευσης. Πράγματι, σχετικά πρόσφατα αναφέρθηκε ότι το περιεχόμενο σε sp^3 σταθεροποιείται και παραμένει υψηλό για νανοςύνθετα a-C:H με μεταλλικά εγκλείσματα Ag [5.58].

Εδώ, να επισημανθεί ότι, οι υπολογισμοί για τις συγκεντρώσεις sp^2/sp^3 και [Ag] αναφέρονται σε περιεκτικότητα κατά άτομο (% at.). Στις θεωρίες ενεργού μέσου (EMTs) για την ανάλυση των οπτικών ιδιοτήτων των a-C:Ag η περιεκτικότητα της φάσης διασποράς (των νανοσωματιδίων Ag) αναφέρεται σε περιεκτικότητα κατά όγκο (% κ.ο.). Η αναγωγή των αποτελεσμάτων για το ποσοστό Ag εντός της μήτρας είναι αναγκαία και πραγματοποιείται αν λάβουμε υπόψη των όγκο κάθε ατόμου του κάθε στοιχείου (άνω οριζόντιος άξονας του σχήματος 5.10).



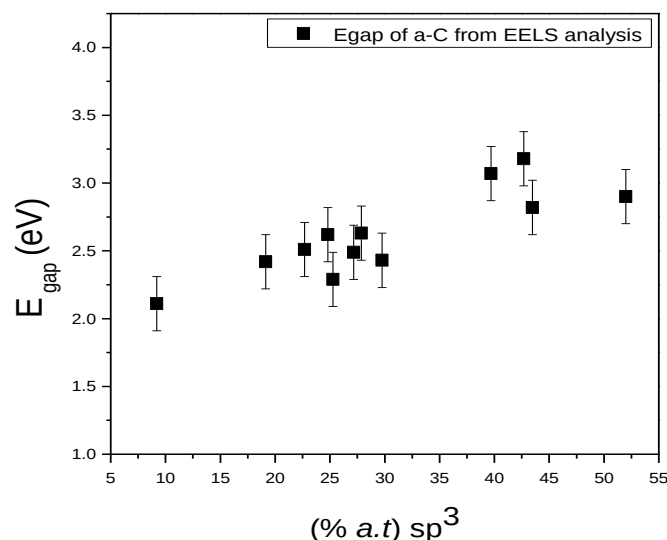
Σχήμα 5.11: Αντιπροσωπευτικά φάσματα EELS της συνάρτησης ενεργειακών απωλειών ηλεκτρονίων στην περιοχή χαμηλών απωλειών για 2 δείγματα a-C, υψηλού (sp^3 rich) και χαμηλού (sp^2 rich) βαθμού % sp^3 καθώς και αντιπροσωπευτικό φάσμα EELS για δείγμα νανοςύνθετου υμενίου τύπου a-C:Ag (Ag~5%at). Στο ένθετο σχήμα απεικονίζεται η υποβάθμιση του ενεργειακού χάσματος με την εισαγωγή των νανοσωματιδίων σε υψηλά sp^3 μήτρα a-C λόγω της ισχυρής γραφίτιοποίησης της.

Ενδεικτικά της τάσης που παρουσιάζουν τα υμένια υψηλού sp^3 a-C να προσεγγίζουν την δομή των γραφίτιοποιημένων a-C όταν σε αυτά εισαχθούν μεταλλικά νανοσωματίδια Ag είναι τα φάσματα EELS που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.11. Στο σχήμα απεικονίζεται η συνάρτηση ενεργειακών απωλειών ηλεκτρονίων για ένα αντιπροσωπευτικό υμένιο υψηλού sp^3 a-C (~50%, κόκκινη καμπύλη) το οποίο εμφανίζει $E_{gap} \sim 3\text{eV}$ και έχει τα χαρακτηριστικά πλάσμονια $\pi-\pi^*$ (λόγω των sp^2 καταστάσεων) και $\sigma-\sigma^*$ (λόγω των sp^2 και sp^3 καταστάσεων) στα ~8.5%eV και ~28.5%eV αντίστοιχα, που συμφωνούν με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας για τα υμένια a-C [5.36, 5.42]. Οι ταλαντωτές που αντιστοιχούν στις ενεργειακές μεταβάσεις $\pi-\pi^*$, $\sigma-\sigma^*$ λόγω sp^2 υβριδισμού, και $\sigma-\sigma^*$ λόγω sp^3 υβριδισμού είναι στα 4-5eV, 8-9eV και 14-16eV, αντίστοιχα.

Το υμένιο a-C που έχει ποσοστό $sp^3 \sim 20\%$, (πράσινη γραμμή) εμφανίζει μικρότερο $E_{gap} \sim 2.36\text{eV}$ γεγονός αναμενόμενο εξαιτίας των αυξημένων $\pi-\pi^*$ καταστάσεων λόγω του υψηλού sp^2 υβριδισμού.

Στην περίπτωση που σε υψηλά τετραεδρικό a-C εισάγονται νανοσωματίδια Ag (~5%at.) παρατηρείται ότι το υμένιο a-C:Ag (μπλε γραμμή) προσεγγίζει την συμπεριφορά του γραφίτιοποιημένου a-C του σχήματος. Σε συμφωνία με την μελέτη του σχήματος 5.10, για την αντίστοιχη συγκέντρωση [Ag], η μήτρα C εμφανίζει βαθμό sp^3 ~11% υβριδισμού επιβεβαιώνοντας τα συμπεράσματα για απώλεια του υψηλού βαθμού sp^3 ενός υμενίου C με την ενσωμάτωση των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Το ενεργειακό χάσμα μειώνεται ακόμα περισσότερο, E_{gap} ~1,55eV, γεγονός που οφείλεται στον υψηλότερο βαθμό γραφίτιοποίησης της μήτρας.

Στο σχήμα 5.12 παρουσιάζεται η εξάρτηση του E_{gap} από το sp^3 για τα διάφορα υμένια καθαρού a-C. Όπως αναμένεται το E_{gap} μειώνεται όσο μειώνεται το sp^3 . Τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι μεγαλύτερα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα της αναφοράς [5.50] για a-C που παρασκευάστηκαν με PLD ablation. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο εύρος της αρχικής ενέργειας διέγερσης της πηγής που υπερεκτιμά το χάσμα κατά την αφαίρεση της ελαστικής κορυφής από το λαμβανόμενο διαφορισμένο φάσμα EELS.



Σχήμα 5.12: Το ενεργειακό χάσμα (από EELS) των υμενίων των a-C συναρτήσει του βαθμού sp^3 (από AES).

5.3.2 Οι μετρήσεις XRR, XRD και TEM

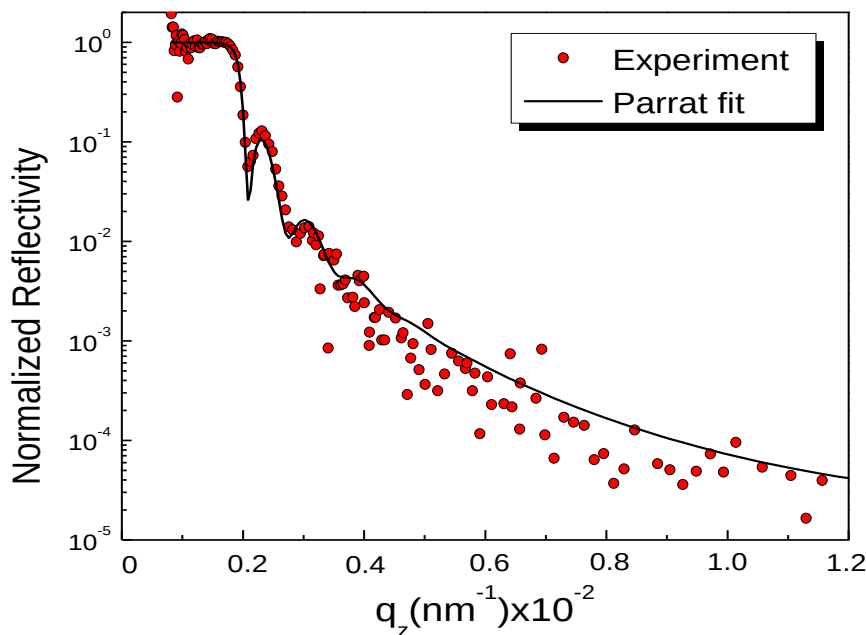
Η πυκνότητα για το δείγμα 1 καθαρού C του πίνακα 5.3, σύμφωνα με την σχέση που συνδέει την πυκνότητα των υμενίων (μη υδρογονομένων) a-C με τον βαθμό sp^3 υβριδισμού τους, από Ferrari et al.[5.38], προκύπτει 2.61 gr/cm^3 . Η σχέση είναι $\rho(\text{gr/cm}^3) = 1.92 + 1.37 * sp^3$.

Στο πλαίσιο της αξιολόγησης των αποτελεσμάτων AES πραγματοποιήθηκε μέτρηση XRR για το δείγμα 1, από την ανάλυση της οποίας η πυκνότητα του υμενίου C προέκυψε $2.60 \pm 0.05 \text{ gr/cm}^3$, επαληθεύοντας την τιμή της πυκνότητας που προέκυψε από τον προσδιορισμένο βαθμό sp^3 μέσω την μέτρηση AES και κατ' επέκταση επαληθεύοντας τα αποτελέσματα Auger του σχήματος 5.10.

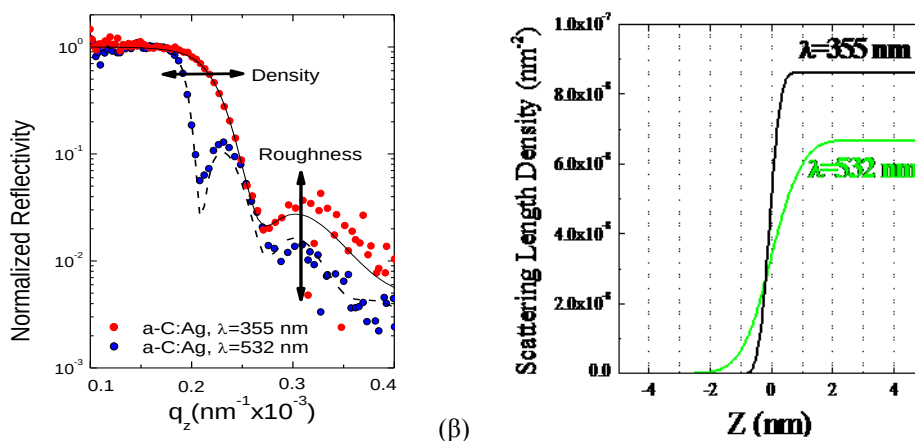
Η ηλεκτρονική πυκνότητα των υμενίων a-C είναι κοντά στην ηλεκτρονική πυκνότητα του Si που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα. Για το λόγο αυτό, καθώς η ηλεκτρονική πυκνότητα των υμενίων a-C:Ag μεταβάλλεται μπορεί να συμπέσει με αυτή του Si και άρα η προκύπτουσα ανακλαστικότητα Ακτίνων X θα αναφέρεται στο υπόστρωμα Si και όχι στο υμένιο. Για να αποφευχθεί αυτό το γεγονός και για να υπάρχει λοιπόν σίγουρα ικανοποιητική

διαφορά πυκνότητας μεταξύ υμενίου-υποστρώματος προτιμήθηκε η τεχνική της ανακλαστικότητας νετρονίων (NR) για τον προσδιορισμό της πυκνότητας μάζας των νανοςύνθετων υμενίων a-C:Ag.

Στο σχήμα 5.13 παρουσιάζεται μια τυπική μέτρηση ανακλαστικότητας νετρονίων (NR), ενώ στο σχήμα 5.14 παρουσιάζονται τα διαφορετικά ακτινογραφήματα για δύο υμένια a-C:Ag που αναπτύσσονται με διαφορετικές συνθήκες.



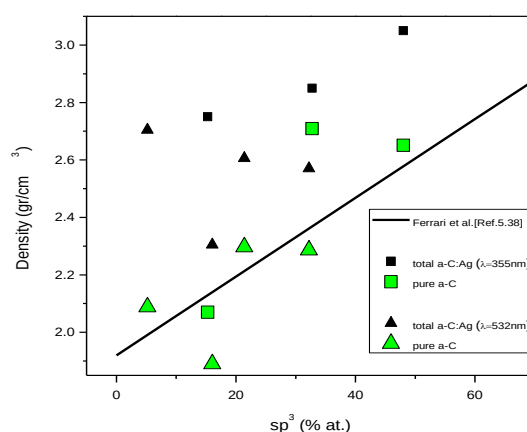
Σχήμα 5.13: Η καμπύλη NR ενός υμενίου a-C:Ag. Από τον προσδιορισμό της κρίσιμης γωνίας προκύπτει η πυκνότητα του.



Σχήμα 5.14: Πειραματικές NR (σημεία) και θεωρητικές καμπύλες (συνεχείς γραμμές) αντιπροσωπευτικών PLD υμενίων. α) υμένιο a-C:Ag ανεπτυγμένο με laser Nd:YAG $\lambda=355\text{nm}$ ($\rho=3.05\text{ gr/cm}^3$), β) υμένιο a-C:Ag ανεπτυγμένο με laser Nd:YAG $\lambda=532\text{nm}$ ($\rho=2.59\text{ gr/cm}^3$), β) το προφίλ των επιφανειών τους.

Στο σχήμα 5.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την πυκνότητα του κάθε νανοςύνθετου υμενίου που προέκυψε από μετρήσεις NR σε σχέση με το %sp³ που προσδιορίστηκε από μετρήσεις AES καθώς και η αντίστοιχη τιμή της πυκνότητας της καθαρής

μήτρας C που υπολογίζεται από την αναλογία φάσεων C/Ag όπως προκύπτει από την σύγκριση των σχετικών κορυφών της μέτρησης AES του σχήματος 5.8. Ο συλλογισμός αυτός ευσταθεί καθώς στο υλικό δεν δημιουργείται κάποια άλλη φάση (όπως π.χ. με το Mo που αντιδρά με τον C δημιουργώντας την φάση του καρβιδίου) και το υμένιο αποτελείται αποκλειστικά από sp^2/sp^3 υβριδισμένο C και μεταλλικά νανოსωματίδια *fcc* κρυσταλλικού Ag όπως θα δειχθεί παρακάτω από μετρήσεις XRD και TEM.



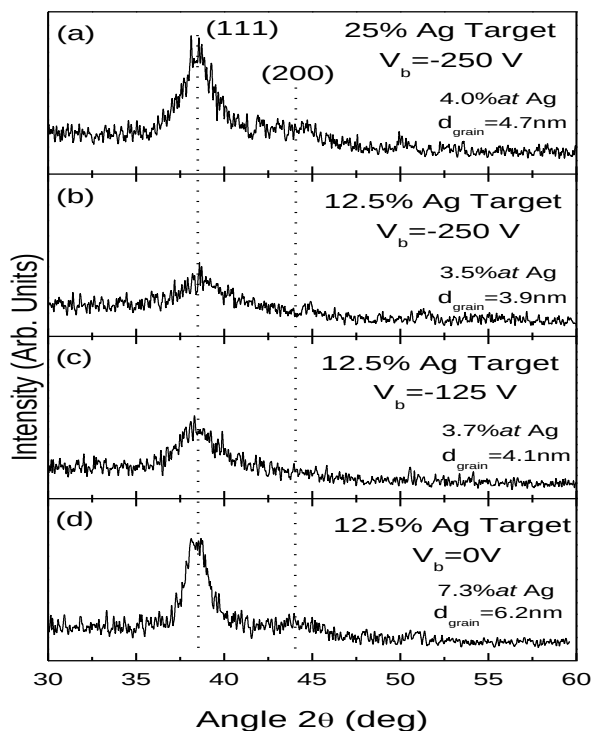
Σχήμα 5.15: Τα αποτελέσματα (από NR) για την πυκνότητα των σύνθετων υμενίων a-C:Ag σε σχέση με το ποσοστό sp^3 υβριδισμού (από AES), καθώς και η αντίστοιχη πυκνότητα για την μήτρα καθαρού C όπως προκύπτει με την εφαρμογή ενός απλού αθροιστικού κανόνα έπειτα από την γνώση της σχετικής αναλογίας φάσεων C/Ag (από AES).

Η τεχνική XRD επιστρατεύθηκε για την μελέτη της δομής των υμενίων a-C:Ag. Στην γεωμετρία Bragg-Brentano δεν προέκυψαν ξεκάθαρες κορυφές περίθλασης. Για να αυξηθεί ο λόγος σήματος προς θόρυβο της μέτρησης, ώστε να προσδιορίσουμε την κρυσταλλική δομή των σωματιδίων Ag, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις GIXRD για 2 γωνίες πρόσπτωσης $\alpha=0.3^\circ$ και $\alpha=0.6^\circ$ ώστε να αποφευχθεί η κρίσιμη γωνία ($\alpha=0.4^\circ-0.5^\circ$) ανάκλασης της δέσμης ακτίνων X για τα μελετώμενα υμένια. Για γωνία μέτρησης $\alpha=0.3^\circ$ η δέσμη περιορίστηκε στην επιφάνεια του υμενίου ενώ στην γωνία $\alpha=0.6^\circ$ η δέσμη διαπερνούσε το υμένιο. Τα φάσματα περίθλασης GIXRD για τις δύο διαφορετικές γωνίες μέτρησης δεν έδειξαν κάποια ιδιαίτερη διαφορά για το μελετούμενο κάθε φορά υμένιο, αποδεικνύοντας ότι υπάρχει ομογενής κατανομή των εγκλεισμάτων του Ag στην επιφάνεια και τον όγκο των υμενίων a-C:Ag.

Στο σχήμα 5.16 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μετρήσεων XRD για γωνία μέτρησης $\alpha=0.3^\circ$ για τα δείγματα 2-5 του πίνακα 5.3. Παρατηρείται μια θορυβώδης κορυφή στις 38° . Η απόσταση των ατομικών επιπέδων αντιστοιχεί στην απόσταση των [111] επιπέδων *fcc* Ag[21]. Ο υψηλός θόρυβος οφείλεται στην χαμηλή συγκέντρωση των κόκκων του Ag σύμφωνα με τα αποτελέσματα AES όπου $[Ag]<7.3at\%$.

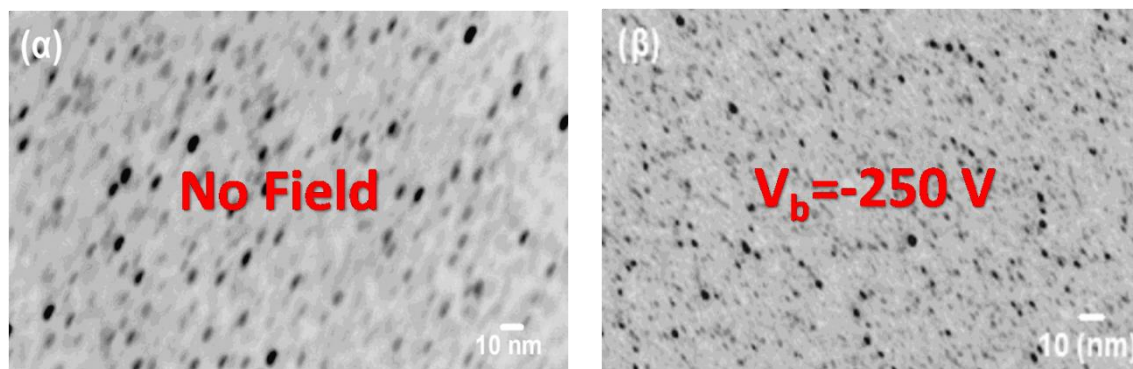
Η μικρή συγκέντρωση των κόκκων του Ag και το μεγάλο εύρος των κορυφών περίθλασης (FWHM) είναι μια σοβαρή ένδειξη ότι τα υμένια a-C:Ag έχουν την μορφή ενός σύνθετου υλικού που αποτελείται από μήτρα a-C με εγκλεισμένους κόκκους Ag.

Πράγματι, στο σχήμα 5.17 απεικονίζεται ένα υμένιο a-C:Ag όπως πρόέκυψε από μέτρηση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM).



Σχήμα 5.16: Διαγράμματα XRD των δειγμάτων 2-5 του πίνακα 5.3. Η χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης στις 38° αντιστοιχεί στον [111] fcc Ag.

Η εφαρμογή του πεδίου στο υπόστρωμα προκαλεί την εντονότερη ακτινοβολήση της επιφάνειας του αναπτυσσόμενου υμενίου με ενεργητικά ιόντα με αποτέλεσμα να ευνοείται η διάσπαση των ασθενώς δεσμευμένων Ag (ο C δημιουργεί ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς και δεν επηρεάζεται) προωθώντας τελικά μια δομή με λεπτότερους κρυσταλλικούς κόκκους Ag όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στις φωτογραφίες TEM του σχήματος 5.17.



Σχήμα 5.17: Χαρακτηριστές εικόνες TEM δειγμάτων a-C:Ag α) χωρίς εφαρμοζόμενο πεδίο στο υπόστρωμα Si, β) με εφαρμοζόμενο πεδίο στο υπόστρωμα Si. Η εφαρμογή του πεδίου στο υπόστρωμα προωθεί τελικά μια δομή με λεπτότερους κρυσταλλικούς κόκκους Ag.

Η πλεγματική σταθερά του fcc Ag καθορίστηκε από την γωνιακή θέση της GIXRD κορυφής και παρουσιάζεται στον πίνακα 5.3. Όλα τα υμένια εμφανίζουν μικρότερη ($<1.5\%$) πλεγματική σταθερά από τον καθαρό Ag [5.51]. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι τα σωματίδια βρίσκονται υπό εφελκυστική τάση γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με την εγγενή

κατάσταση της μήτρας του a-C που υφίσταται συμπιεστικές τάσεις. Οι κόκκοι Ag σε κατάσταση εφελκυσμού αντισταθμίζουν τις συμπιεστικές τάσεις της μήτρας a-C και σταθεροποιούν την όλη δομή.

Για την ποσοτική ανάλυση το μέσο μέγεθος κόκκου G_{Ag} καθορίστηκε από την (111) κορυφή με χρήση του τύπου του Scherrer [5.52]:

$$G_{Ag} = \frac{k\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta}$$

όπου λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ακτίνων X, $k=0.9$ μια αδιάστατη, γεωμετρική σταθερά και θ γωνία περίθλασης Bragg για τα (111) επίπεδα.

Τα αποτελέσματα αναφέρονται στον πίνακα 5.3. Στην περίπτωση των δειγμάτων που έχουν αναπτυχθεί με την ίδια γεωμετρία στόχου παρατηρείται μείωση του πληθυσμού των σωματιδίων Ag (ελάττωση του εμβαδού κάτω από την κορυφή περίθλασης στο σχήμα 5.16) με παράλληλη μείωση του μεγέθους σωματιδίων (αύξηση του FWHM της κορυφής) αυξανόμενης (σε απόλυτη τιμή) της εφαρμοζόμενης τάσης στο υπόστρωμα $\{V_b\}$. Για ίδιες συνθήκες εναπόθεσης και διαφορετική γεωμετρία στόχου προκύπτει ότι μεγαλύτερο ποσοστό Ag στον στόχο οδηγεί, όπως αναμένεται, σε μεγαλύτερη συγκέντρωση [Ag] και μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κόκκου.

5.4 Οπτικές ιδιότητες a-C:Ag

Από τις πειραματικές μετρήσεις ανακλαστικότητας (ORS) και μέσω διαδικασίας ελαχιστοποίησης μπορεί να εξαχθούν χρήσιμες πληροφορίες για το υμένιο όπως η διηλεκτρική του συνάρτηση - κατ' επέκταση ο δείκτης διάθλασης - και το πάχος του. Η διαδικασία περιλαμβάνει την κατασκευή γεωμετρικού μοντέλου και συγκεκριμένα για την περίπτωση ενός υμενίου στο υπόστρωμα κατασκευάζεται μοντέλο τριών υλικών, δηλαδή αέρας/αγνωστο υμένιο/υπόστρωμα. Οι διηλεκτρικές συναρτήσεις του αέρα και του υποστρώματος Si είναι γνωστές ενώ η άγνωστη διηλεκτρική συνάρτηση του υμενίου προσομοιώνεται μέσω κάποιου μοντέλου. Στην περίπτωση μας το μοντέλο αυτό είναι το μοντέλο Lorentz όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n \frac{f_j \cdot \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i \cdot \gamma_j \cdot \omega}$$

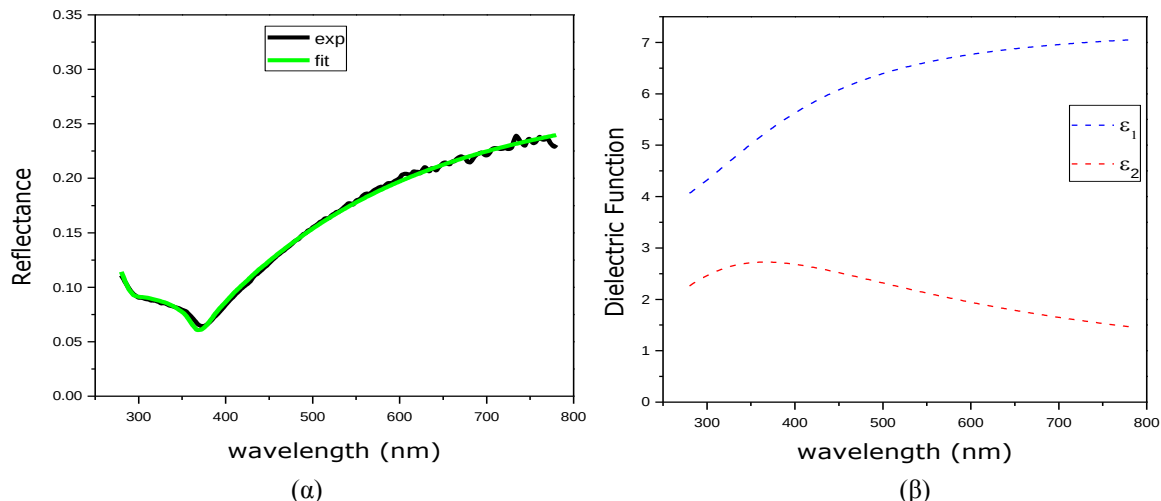
Το ε_{∞} είναι μια σταθερά που υπολογίζει την συνεισφορά των ταλαντωτών Lorentz που βρίσκονται σε μεγαλύτερες ενέργειες από το εξεταζόμενο φάσμα ενεργειών και δεν περιγράφονται αναλυτικά στο μοντέλο. Το $j=1, \dots, n$ αναφέρεται στον αριθμό των ταλαντωτών που περιγράφουν το υμένιο. Για το εξεταζόμενο εύρος ενεργειών (1.5-6.0eV) χρησιμοποιούμε ένα ταλαντωτή (στα ~4.5 eV που αντιστοιχεί στην π - π^* μετάβαση) για το υλικό του a-C.

Μεταβάλλοντας λοιπόν τα $\varepsilon_{\infty}, \omega_1, f_1, \gamma_1$ η θεωρητική καμπύλη περιγράφει την πειραματική και προκύπτει η διηλεκτρική συνάρτηση του υμενίου και το πάχος του.

5.4.1 Τα φάσματα ORS των a-C. Η διηλεκτρική τους συνάρτηση.

Στο σχήμα 5.18α παρουσιάζεται η πειραματική καμπύλη ανακλαστικότητας ενός υμενίου a-C καθώς και η θεωρητική καμπύλη που προκύπτει έπειτα από διαδικασία

ελαχιστοποίησης. Η διαδικασία ελαχιστοποίησης βασίζεται στο μοντέλο αέρας/υμένιο a-C/Si και η διηλεκτρική συνάρτηση για το άγνωστο υμένιο a-C στο μετρούμενο εύρος ενεργειών περιγράφεται με χρήση του μοντέλου Lorentz ενός ταλαντωτή. Τα αποτελέσματα για την διηλεκτρική συνάρτηση παρουσιάζονται στον πίνακα 5.4 και οι καμπύλες για το πραγματικό και φανταστικό μέρος της φαίνονται στο σχήμα 5.18β.



Σχήμα 5.18: α) Η πειραματική (μαύρη γραμμή) και η θεωρητική (πράσινη γραμμή) καμπύλη ανακλαστικότητας ενός αντιπροσωπευτικού υμενίου a-C/Si(100) πάχους 40nm. β) Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης του υμενίου a-C όπως προκύπτει από την διαδικασία της ανάλυσης.

Πίνακας 5.4: Βέλτιστες παράμετροι μοντέλου Lorentz για το υμένιο a-C του σχήματος 5.18.

Βέλτιστες παράμετροι μοντέλου Lorentz:				
	ϵ_{∞}	γ_1	ω_1	f_1
	4.35	4.89eV	4.10eV	7.06
Ενδεικτικοί δείκτες διάθλασης σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος:		532nm:	633nm	$\epsilon_1(0)=n^2$
		2.59	2.64	7.32

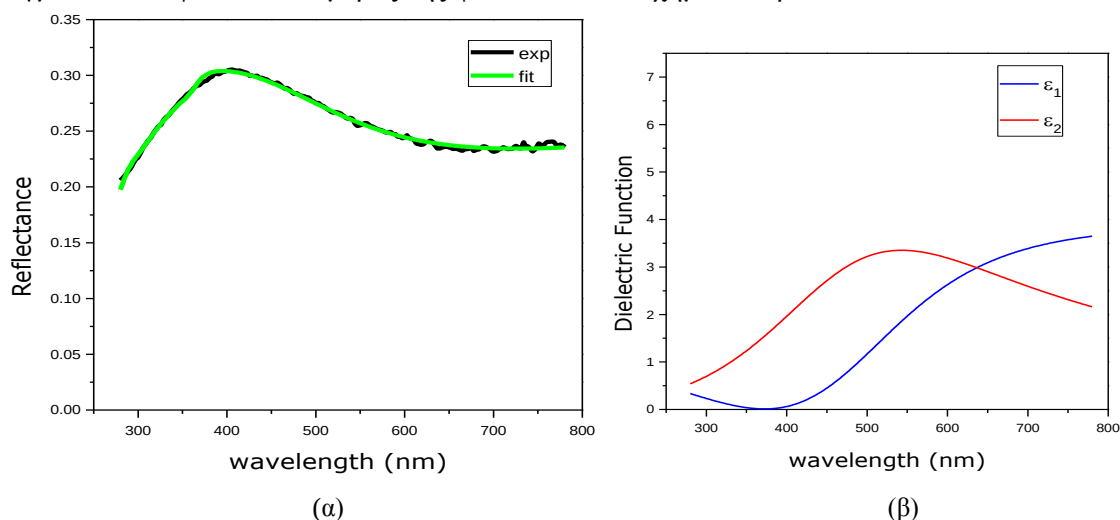
Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του πίνακα 5.4 η προκύπτουσα τιμή του n^2 είναι συνεπής προς την τιμή της πυκνότητας των υμενίων a-C, $\rho \sim 2.7 \text{ gr/cm}^3$. Ο ταλαντωτής που εκφράζει τις $\pi-\pi^*$ μεταβάσεις τοποθετείται στα 4.1eV (300nm) ενώ το σημαντικό εύρος του ταλαντωτή υποδηλώνει την εκτεταμένη απορρόφηση που εμφανίζει το υμένιο γύρω από αυτή την ενέργεια όπως παρουσιάζεται από το φανταστικό μέρος ϵ_2 της διηλεκτρικής συνάρτησης του υμενίου a-C στο σχήμα 5.18β.

Πρόκειται, λοιπόν, για ένα σχετικά διάφανο υμένιο στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που εμφανίζει όμως όχι αμελητέα απορρόφηση στο τμήμα αυτό. Το γεγονός αυτό είναι ανεπιθύμητο όσον αφορά την επιδίωξη παρατήρησης εντοπισμένου επιφανειακού πλάσμονιού (LSPR) νανოსωματιδίων Ag καθώς η ισχυρή

απορρόφηση θα "σκοτώσει" την καθαρή μορφή της Lorentzian καμπύλης με την οποία εκδηλώνεται το πλασμόνιο. Ωστόσο, η αυξημένη απορρόφηση στο ορατό τμήμα του φωτός είναι επιθυμητή όταν χρησιμοποιηθεί σε ηλιακά κύτταρα και φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

5.4.2 Τα φάσματα ORS των νανοςύνθετων υμενίων. Η διηλεκτρική τους συνάρτηση

Στο σχήμα 5.19α παρουσιάζεται η πειραματική καμπύλη ανακλαστικότητας ενός νανοςύνθετου υμενίου a-C:Ag καθώς και η θεωρητική καμπύλη που προκύπτει έπειτα από διαδικασία ελαχιστοποίησης. Η διαδικασία ελαχιστοποίησης βασίζεται πάλι στο μοντέλο αέρας/υμένιο a-C:Ag/Si και η διηλεκτρική συνάρτηση για το άγνωστο υμένιο a-C:Ag στο μετρούμενο εύρος ενεργειών περιγράφεται μέσω της σχέσης Maxwell-Garnett της θεωρίας ενεργού μέσου (EMT) για τα νανοςύνθετα τύπου μήτρα-εγκλείσματα. Τα αποτελέσματα για την διηλεκτρική συνάρτηση παρουσιάζονται στον πίνακα 5.5 και οι καμπύλες για το πραγματικό και φανταστικό μέρος της φαίνονται στο σχήμα 5.19β.



Σχήμα 5.19: α) Η πειραματική (μαύρη γραμμή) και η θεωρητική (πράσινη γραμμή) καμπύλη ανακλαστικότητας ενός αντιπροσωπευτικού νανοςύνθετου υμενίου a-C:Ag/Si(100). β) Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης **μόνο** της μήτρας a-C. Η διηλεκτρική συνάρτηση του νανοςύνθετου υμενίου περιγράφεται μέσω της θεωρίας Maxwell-Garnett για ποσοστό νανοσωματιδίων 10% και μέγεθος νανοσωματιδίων 3nm.

Πίνακας 5.5: Βέλτιστες παράμετροι μοντέλου Lorentz για την μήτρα a-C του σχήματος 5.19.

Βέλτιστες παράμετροι μοντέλου Lorentz:				
	ϵ_∞	γ_1	ω_1	f_1
	1.16	1.99eV	2.48eV	3.98
Ενδεικτικοί δείκτες διάθλασης σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος:		532nm:	633nm	$\epsilon_1(0)=n^2$
		1.65	1.89	3.74

Όπως έχει ήδη πλέον κατασταθεί σαφές, η ενσωμάτωση μεταλλικών εγκλεισμάτων εντός της μήτρας C έχει σαν αποτέλεσμα η μήτρα να αποκτά μεγαλύτερο βαθμό sp^2 υβριδισμού και να γίνεται πιο απορροφητική όσον αφορά τις οπτικές τις ιδιότητες.

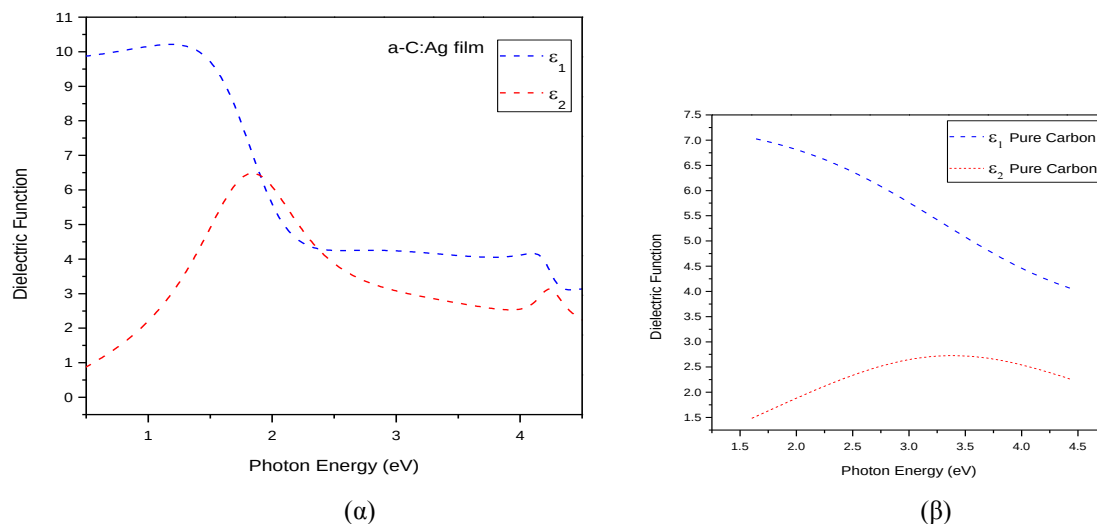
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των σχημάτων 5.18β και 5.19β για την διηλεκτρική συνάρτηση της μήτρας C πριν και μετά την εισαγωγή των νανοσωματιδίων εντός αυτής, παρατηρείται σημαντική μετατόπιση στην ενέργεια απορρόφησης του ταλαντωτή και διπλάσια και πλέον αύξηση της απορρόφησης. Μάλιστα η μήτρα παρουσιάζεται να απορροφά τώρα στα 2.5eV (αντί 4.1eV). Λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο εύρος του ταλαντωτή (γ) και το γεγονός ότι η ενέργεια πλασμονίου είναι στα 2eV το υλικό μας θεωρητικά θα μπορούσε να περιγραφεί με χρήση του μοντέλου Lorentz ενός ταλαντωτή γύρω στα 2.5eV αν υποθέσουμε μεγαλύτερη απορρόφηση για το υλικό μας (μεγαλύτερο ϵ_2) ώστε να συμπεριλαμβάνεται η απορρόφηση λόγω του πλασμονίου των μεταλλικών νανοσωματιδίων.

5.4.3 Η διηλεκτρική συνάρτηση σύμφωνα με την Θεωρία Ενεργού Μέσου (M-G). Θεωρητικές προβλέψεις – Πειραματικά αποτελέσματα.

Στο σχήμα 5.20α παρουσιάζονται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης του νανοςύνθετου υμενίου a-C:Ag στη περίπτωση που η μήτρα διατηρούσε αναλλοίωτα τα χαρακτηριστικά της σύμφωνα με το σχήμα 5.20β (Πίνακας 5.4). Η διηλεκτρική συνάρτηση του νανοςύνθετου υμενίου περιγράφεται μέσω της θεωρίας ενεργού

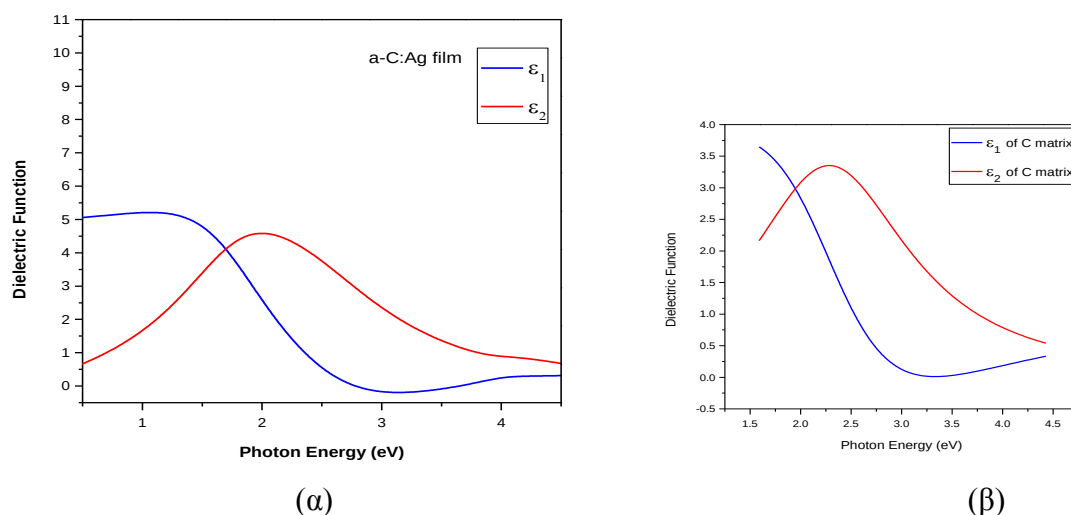
μέσου σύμφωνα με την σχέση Maxwell-Garnett:
$$\frac{\epsilon - \epsilon_{Carbon}}{\epsilon + 2\epsilon_{Carbon}} = f_{Ag} \frac{\epsilon_{Ag} - \epsilon_{Carbon}}{\epsilon_{Ag} + 2\epsilon_{Carbon}}$$
 για ποσοστό

πλήρωσης του Ag εντός της μήτρας $f_{Ag} = 0.1$ (10%) και μέγεθος νανοσωματιδίων 3nm (από TEM, σχήμα 5.17).



Σχήμα 5.20: α) Η θεωρητικά υπολογισμένη διηλεκτρική συνάρτηση του νανοςύνθετου υμενίου a-C:Ag στη περίπτωση που η μήτρα διατηρούσε αναλλοίωτα τα χαρακτηριστικά της όπως αυτά που αναφέρονται στον πίνακα 5.4. Η διηλεκτρική συνάρτηση του νανοςύνθετου υμενίου περιγράφεται μέσω της θεωρίας ενεργού μέσου σύμφωνα με την σχέση Maxwell-Garnett για $f=10\%$ Ag και διάμετρο νανοσωματιδίων $d=3\text{nm}$. β) Η διηλεκτρική συνάρτηση του καθαρού C πριν την εισαγωγή των νανοσωματιδίων.

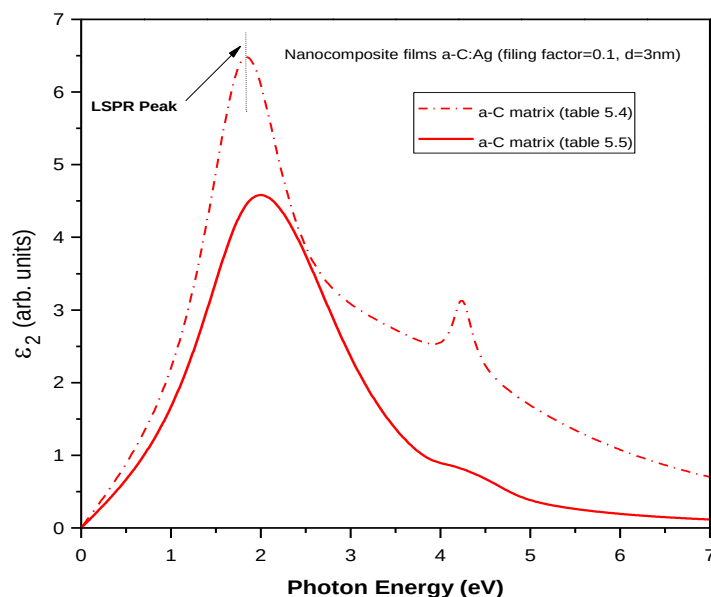
Στο σχήμα 5.21α παρουσιάζεται η πραγματική διηλεκτρική συνάρτηση του νανοςύνθετου υμενίου a-C:Ag για τα χαρακτηριστικά της μήτρας a-C του σχήματος 5.21β (πίνακας 5.5) και για τα ίδια χαρακτηριστικά των νανοςωματιδίων Ag. Η αυξημένη απορρόφηση στα 2.5eV οφείλεται κυρίως στην δομική αλλαγή στην μήτρα (αύξηση sp^2) και στη συμβολή στην διηλεκτρική συνάρτηση εξαιτίας των μεταλλικών νανοςωματιδίων Ag.



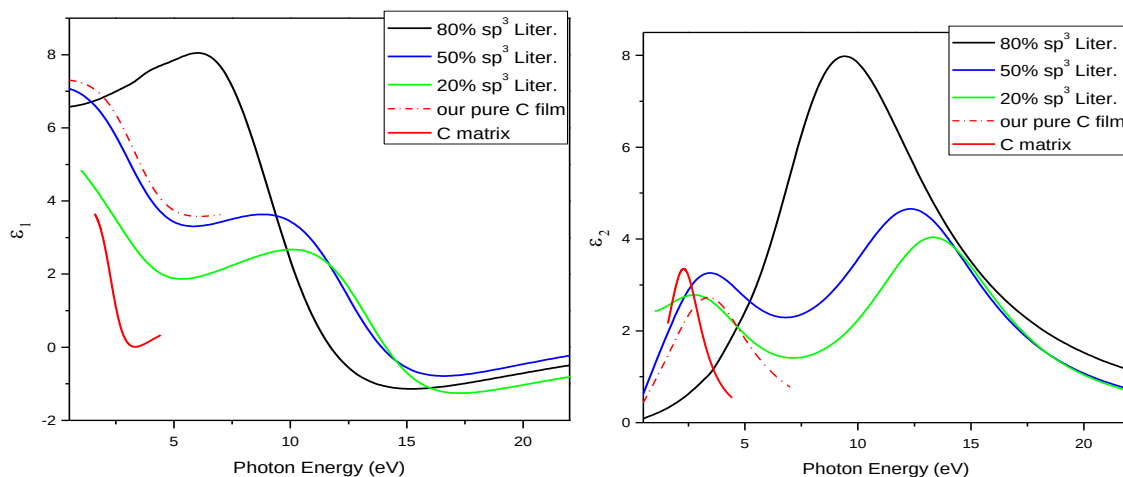
Σχήμα 5.21: α) Η θεωρητικά υπολογισμένη διηλεκτρική συνάρτηση του νανοςύνθετου υμενίου a-C:Ag για τα χαρακτηριστικά της μήτρας του πίνακα 5.5. Η διηλεκτρική συνάρτηση του νανοςύνθετου υμενίου περιγράφεται μέσω της θεωρίας ενεργού μέσου σύμφωνα με την σχέση Maxwell-Garnett για $f=10\%$ Ag και διάμετρο νανοςωματιδίων $d=3\text{nm}$. β) Η διηλεκτρική συνάρτηση του καθαρού C πριν την εισαγωγή των νανοςωματιδίων.

Στο σχήμα 5.22 παρουσιάζονται συγκριτικά τα φανταστικά μέρη των διηλεκτρικών συναρτήσεων των υμενίων a-C:Ag των σχημάτων 5.20-5.21. Όπως φαίνεται καθαρά στην περίπτωση που η μήτρα a-C διατηρούσε τα χαρακτηριστικά της και η απορρόφηση της μήτρας συνέβαινε στα 4.1eV (μακριά σχετικά από τα 2eV εμφάνισης του LSPR αν και η απορρόφηση είναι αυξημένη λόγω του μεγάλου εύρους-γ) θα επέτρεπε την έντονη και εντοπισμένη εκδήλωση των χαρακτηριστικών του LSPR ($E=2\text{eV}$, $\gamma=0.67\text{eV}$). Στην περίπτωση του πραγματικού νανοςυνθέτου η κορυφή στα 2eV περίπου δεν προέρχεται από το πλασμόνιο των νανοςωματιδίων Ag αλλά οφείλεται στο υλικό C της μήτρας η οποία υφίσταται μια δραματική αλλαγή και μεταβολή της διηλεκτρικής της συνάρτησης όπως φαίνεται από την σύγκριση των σχημάτων 5.20β-5.21β, απορροφώντας πολύ ισχυρά στο ορατό τμήμα του H/M φάσματος.

Στο σχήμα 5.23 παρουσιάζονται οι διηλεκτρικές συναρτήσεις πρότυπων μητρών a-C [5.53] διαφορετικού βαθμού sp^3 καθώς και οι διηλεκτρικές συναρτήσεις των υμενίων καθαρού C και της μήτρας C του νανοςύνθετου υμενίου a-C:Ag. Η σύγκριση με τις πρότυπες μήτρες επιβεβαιώνει ότι ο καθαρός C επιδεικνύει σημαντικό ποσοστό sp^3 υβριδισμού (>50%), επαληθεύοντας ανεξάρτητα τα αποτελέσματα της ανάλυσης Auger (σχήμα 5.10) ενώ το ποσοστό σε sp^3 της μήτρας C του νανοςύνθετου υμενίου είναι σημαντικά υποβαθμισμένο και η μήτρα C γίνεται ιδιαίτερα απορροφητική στο ορατό.



Σχήμα 5.22: Σύγκριση του φανταστικού μέρους, ϵ_2 , των διηλεκτρικών συναρτήσεων των νανοςύνθετων υμενίων a-C:Ag σύμφωνα με την EMT-MG για τα χαρακτηριστικά της εκάστοτε μήτρας a-C. Στην περίπτωση της υποθετικής αναλλοίωτης μήτρας το LSPR των νανοςωματιδίων Ag εκδηλώνεται με την χαρακτηριστική κορυφή στα 2eV περίπου. Στην περίπτωση του πραγματικού νανοςυνθέτου υμενίου η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης γύρω στα 2eV προέρχεται από την μεταβολή της διηλεκτρικής συνάρτησης της μήτρας C. Το υμένιο εμφανίζει ισχυρή απορρόφηση σε όλο το ορατό τμήμα του φάσματος.



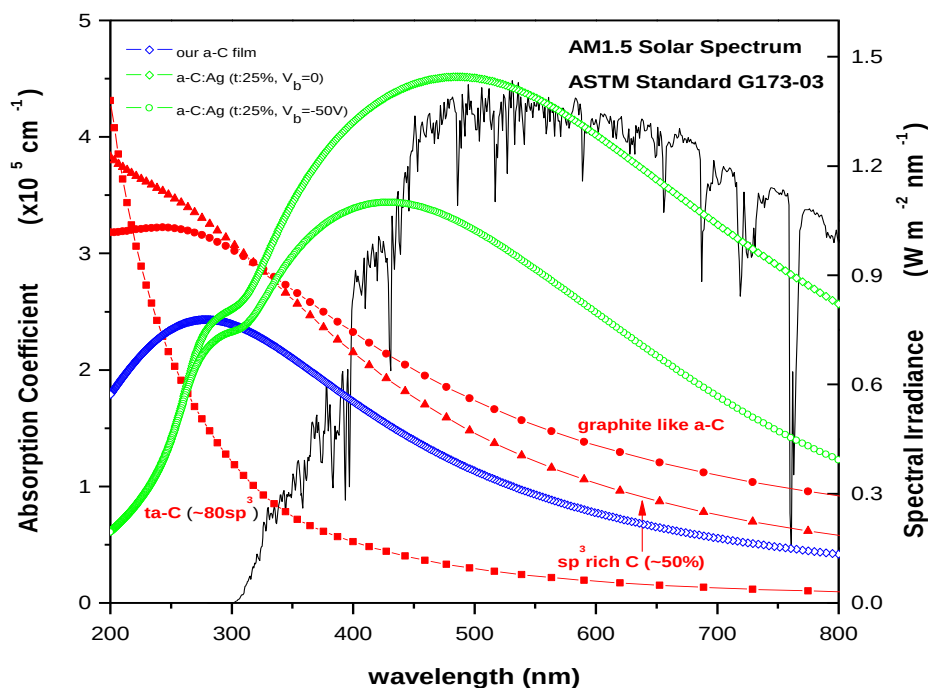
Σχήμα 5.23: Οι διηλεκτρικές συναρτήσεις για τις πρότυπες μήτρες a-C [από 5.53]. Η σύγκριση με τα υμένια που αναπτύσσονται στο εργαστήριο φανερώνει ότι αρχικά ο καθαρός C επιδεικνύει υψηλό ποσοστό sp^3 (>50%) ενώ η μήτρα C του νανοςύνθετου υμενίου εμφανίζει πολύ διαφορετική συμπεριφορά μετά την εισαγωγή των νανοςωματιδίων επιδεικνύοντας πολύ ισχυρή απορρόφηση στο ορατό τμήμα του φάσματος.

Η ανάλυση των πειραματικών φασμάτων νανοςύνθετων υμενίων a-C:Ag είναι μια σύνθετη και περίπλοκη διαδικασία εξαιτίας των μεταβολών που υφίσταται η μήτρα a-C από την ενσωμάτωση των μεταλλικών νανοςωματιδίων. Πειραματικά παρατηρήθηκε ότι τα νανοςύνθετα υμένια a-C:Ag επιδεικνύουν αυξημένη απορρόφηση στο ορατό τμήμα του

φάσματος εξαιτίας της μεταβολής των χαρακτηριστικών της μήτρας C και της επίδρασης των νανοσωματιδίων.

5.4.4 Ο συντελεστής απορρόφησης των a-C και a-C:Ag.

Η αυξημένη απορρόφηση που εμφανίζουν τα υμένια a-C:Ag είναι επιθυμητή στην περίπτωση των εφαρμογών συλλογής ηλιακού φωτός που αξιοποιούν το ορατό τμήμα του φάσματος του ηλίου. Στο σχήμα 5.24 απεικονίζονται οι συντελεστές απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος του φωτός για τις διάφορες πρότυπες μήτρες του σχήματος 5.23 καθώς και οι συντελεστές απορρόφησης του καθαρού υμενίου a-C και των νανοςύνθετων υμενίων a-C:Ag που αναπτύσσονται στο εργαστήριο όπως υπολογίστηκαν από πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 5.24: Οι συντελεστές απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος του φωτός για τις διάφορες πρότυπες μήτρες του σχήματος 5.23 καθώς και οι συντελεστές απορρόφησης του καθαρού υμενίου a-C και των νανοςύνθετων υμενίων a-C:Ag που αναπτύσσονται στο εργαστήριο. Στο σχήμα απεικονίζεται επίσης η κατανομή της πυκνότητας ισχύος της ακτινοβολίας του ηλίου για AM1.5 (ASTM G173-03). Οι συντελεστές απορρόφησης υπολογίστηκαν από πειραματικά δεδομένα.

Παρατηρείται ιδιαίτερα αυξημένη απορρόφηση στο ορατό τμήμα του φάσματος του ηλίου AM1.5 (ASTM G173-03) όπου η πυκνότητα διαθέσιμων φωτονίων 400-700nm είναι μεγάλη και μπορεί να αξιοποιηθεί.

Παρατηρείται, επίσης, ότι τα νανοςύνθετα υμένια a-C:Ag εμφανίζουν αυξημένη απορρόφηση και στο υπέρυθρο τμήμα του φάσματος, όπου επίσης υπάρχει μεγάλη διαθεσιμότητα φωτονίων, σε σχέση με τα καθαρά υμένια a-C.

Η αυξημένη απορρόφηση των νανοςύνθετων υμενίων a-C:Ag στο ορατό και υπέρυθρο τμήμα του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας του ηλίου σε σχέση με τα καθαρά υμένια a-C τύπου γραφίτη (20%sp³), a-C με υψηλό ποσοστό sp³ (50%sp³) και ta-C (80%sp³) φέρεται να είναι αποτέλεσμα της μεταβολής της διηλεκτρικής συνάρτησης της μήτρας a-C

εξαιτίας της ενσωμάτωσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων και της επίδρασης των μεταλλικών νανοσωματιδίων Ag στην δομή των ενεργειακών ζωνών του νανοςύνθετου υμενίου, κατάσταση που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης για την αποκάλυψη της ιδιαίτερης αλληλεπίδρασης μεταξύ του C σε μορφή υμενίου και του Ag.

5.5 Συμπεράσματα

Η εισαγωγή των μεταλλικών νανοσωματιδίων εντός μιας μήτρας a-C με υψηλό ποσοστό sp^3 έχει σαν αποτέλεσμα την σημαντική υποβάθμιση του ποσοστού sp^3 της μήτρας a-C μέσω ενός πιθανού μηχανισμού δημιουργίας εγγενών sp^2 εσωτερικών επιφανειών κατά την ανάπτυξη των νανοςύνθετων υμενίων a-C:Ag [5.57] και της ανακούφισης των εσωτερικών συμπιεστικών τάσεων που είναι αναγκαίες για τον sp^3 υβριδισμό [5.39-5.41].

Η πυκνότητα των νανοςύνθετων υμενίων a-C:Ag είναι υψηλότερη των αντίστοιχων υμενίων a-C. Η πυκνότητα που αντιστοιχεί στην καθαρή μήτρα a-C των νανοςύνθετων υμενίων περιγράφεται από την σχέση του Ferrari [5.38], που ισχύει για τους άμορφους μη υδρογονωμένους C, όπως προκύπτει με την εφαρμογή ενός απλού αθροιστικού κανόνα έπειτα από γνώση της σχετικής αναλογίας φάσεων C/Ag και του ποσοστού sp^3 της μήτρας C.

Οι αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) προσδιορίζουν το μέγεθος των κρυσταλλικών (fcc) κόκκων του Ag στα 3-7nm.

Όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες των νανοςύνθετων υμενίων a-C:Ag η αυξημένη απορρόφηση της μήτρας εντός του ορατού τμήματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος δεν δίνει την δυνατότητα εκδήλωσης και παρατήρησης μιας καθαρής μορφής του συντονισμού εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου νανοσωματιδίων Ag (LSPR) στα πειραματικά φάσματα οπτικής ανακλαστικότητας.

Παρατηρήθηκε ιδιαίτερα αυξημένη απορρόφηση των υμενίων a-C:Ag στο ορατό και υπέρυθρο τμήμα του φάσματος του ηλίου AM1.5 (ASTM G173-03) όπου η πυκνότητα διαθέσιμων φωτονίων είναι μεγάλη και μπορεί να αξιοποιηθεί, καθιστώντας αυτά τα νανοςύνθετα υμένια κατάλληλα για συλλογή ηλιακού φωτός και φωτοθερμικές εφαρμογές.

Η αυξημένη απορρόφηση των νανοςύνθετων υμενίων a-C:Ag στο ορατό και υπέρυθρο τμήμα του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας του ηλίου σε σχέση με τα καθαρά υμένια a-C φέρεται να είναι αποτέλεσμα της σημαντικής μεταβολής της διηλεκτρικής συνάρτησης της μήτρας a-C εξαιτίας της ενσωμάτωσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων καθώς και της επίδρασης των μεταλλικών νανοσωματιδίων Ag στην δομή των ενεργειακών ζωνών του νανοςύνθετου υμενίου, κατάσταση που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης για την αποκάλυψη της ιδιαίτερης αλληλεπίδρασης μεταξύ του C σε μορφή υμενίου και του Ag.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Νανοσύνθετα Υμένια Μήτρας AlN

6.1 Εισαγωγή

Το νιτρίδιο του αλουμινίου (AlN) είναι ένα σπουδαίο υλικό με ευρεία χρήση σε εφαρμογές στη βιομηχανία μικροηλεκτρονικής και οπτοηλεκτρονικής, ως διηλεκτρική και προστατευτική (passivating) επικάλυψη σε ολοκληρωμένα κυκλώματα, σε διατάξεις εκπομπής φωτός UV, και σε εφαρμογές διατάξεων SAW (Surface acoustic wave) [6.1-6.7].

Λεπτά υμένια AlN έχουν αναπτυχθεί με διάφορες τεχνικές, μεταξύ των οποίων είναι η μεταλλοργανική χημική εναπόθεση ατμών (MOCVD) [6.8], η επιταξία μοριακής δέσμης υποβοηθούμενη από πλάσμα (plasma assisted MBE) [6.9], η αντιδρώσα ιοντοβολή υπό μαγνητικό πεδίο (RMS, Reactive Magnetron Sputtering) [6.10] και η εναπόθεση με παλμικό laser (PLD) [6.11]. Ειδικά, η PLD είναι κατάλληλη για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων AlN για οπτικές εφαρμογές καθώς είναι να ικανή να παράγει υψηλής ποιότητας, στοιχειομετρικά λεπτά υμένια σε χαμηλές θερμοκρασίες [6.12]. Η τεχνική της ιοντοβολής πλεονεκτεί έναντι των συμβατικών τεχνικών που χρησιμοποιούν υψηλές θερμοκρασίες για την εναπόθεση λόγω της απλότητας της, των χαμηλότερων θερμοκρασιών, του χαμηλού κόστους και της ικανότητας παραγωγής λεπτών υμενίων με επιθυμητές ιδιότητες [6.13-6.15] σε βιομηχανική κλίμακα.

Τα μειονεκτήματα του AlN συνίστανται στην ψαθυρότητα του και στην κακή προσκόλληση του σε πολλά υποστρώματα [6.16] περιορισμός που ξεπερνιέται με την ανάπτυξη του AlN σε ενδοστρώματα Al [6.16,6.17].

Η ενσωμάτωση νανοκρυστάλλων ευγενών μετάλλων εντός της μήτρας AlN επιστρατεύεται για να βελτιώσει την πλαστικότητα του.

Τα μεταλλοδιηλεκτρικά νανοςύνθετα υμένια αποτελούμενα από διηλεκτρική μήτρα και μεταλλικά εγκλείσματα, όπως τα υμένια a-C:Ag του κεφαλαίου 5 και τα διάφανα νιτρίδια [6.18-6.20] μελετώνται ευρέως σε μια προσπάθεια να προκύψουν νέα υλικά με προσχεδιασμένες μηχανικές [6.21,6.22], οπτικές ιδιότητες [6.18-6.20,6.23], να βελτιωθεί η σταθερότητα τους [6.24] και να προκύψουν πολυ-λειτουργικές επικαλύψεις (βιοσυμβατότητα [6.25-6.26], και ηλεκτροχημική συμπεριφορά[6.25]). Ο διηλεκτρικός χαρακτήρας του AlN σε συνδυασμό με τα μεταλλικά νανοςωματίδια προσδίδουν επιπλέον λειτουργικότητα στα νανοςύνθετα υμένια αυτού του είδους [6.27-6.28].

Ειδικότερα, όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες, στην περίπτωση ενός νανοςύνθετου υμενίου διηλεκτρικής μήτρας με μεταλλικά εγκλείσματα στην κλίμακα των nm, κατάλληλης συχνότητας φωτισμός θα προκαλέσει σύμφωνες ταλαντώσεις ηλεκτρονίων που με την σειρά τους θα προκαλέσουν την εκδήλωση συντονισμού εντοπισμένου Επιφανειακού Πλασμονίου (LSPR, Localized Surface Plasmon Resonance) [6.29].

Το φως εστιάζεται ισχυρά στην επιφάνεια των μεταλλικών νανοςωματιδίων και οδηγεί σε μια τεράστια ενίσχυση των ασθενών πεδίων επιδεικνύοντας ισχυρή εξάρτηση από το άμεσο περιβάλλον υποδοχής [6.30] καθώς και από μέγεθος, το σχήμα και την κατανομή των σωματιδίων [6.31]. Η υψηλή ενίσχυση του πεδίου ευνοεί τις φωτο-ηλεκτρικές/χημικές διεργασίες, ενώ η υψηλή ευαισθησία στο άμεσο περιβάλλον ευνοεί την χρήση τους ως αισθητήρων [6.32]. Οι πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της νανοτεχνολογίας έδωσαν ώθηση στην ανάδυση νέων εφαρμογών, και τα μεταλλικά νανοςωματίδια μελετώνται πλέον διεξοδικά για χρήση σε χημικούς και βιολογικούς αισθητήρες [6.33-6.35], στην επιφανειακώς ενισχυμένη φασματοσκοπία Raman [6.36, 6.37], σε μικροσκοπικά subwavelength φωτονικά κυκλώματα [6.38], σε υψηλή απορρόφηση του ηλιακού φωτός για φωτοβολταϊκές (PV)

εφαρμογές [6.39-6.42], σε κυματοδηγούς φωτός [6.43-6.45], σε οπτική αποτύπωση (optical patterning) [6.46-6.49].

6.2 Ανάπτυξη, δομή και οπτικές ιδιότητες των καθαρών υμενίων AlN/Si

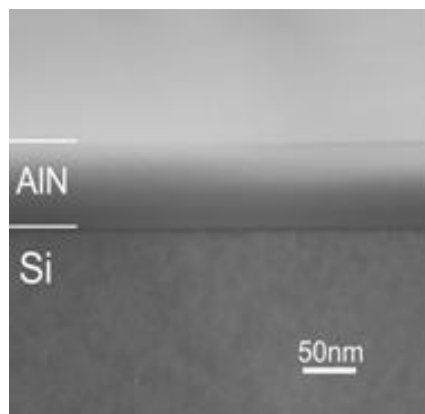
Αναπτύχθηκαν υμένια AlN πάνω σε υπόστρωμα Si (100) με τις μεθόδους εναπόθεσης PLD και Reactive MS. Οι συνθήκες εναπόθεσης αντιπροσωπευτικών δειγμάτων αναφέρονται στον πίνακα 6.1 (η βασική πίεση του θαλάμου ήταν $P_b < 10^{-6}$ mbar) :

Πίνακας 6.1: Συνθήκες ανάπτυξης αντιπροσωπευτικών υμενίων AlN με μεθόδους PLD και RMS

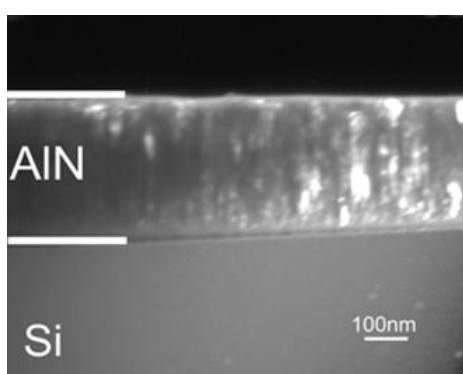
	Κωδικός δείγματος	Μήκος κύματος Laser (nm)	Ενέργεια παλμού (mJ)	Υλικό στόχου	V_{bias} (Volts)	Πίεση λειτουργίας P_w (10^{-3} mbar)	Χρόνος εναπόθεσης (min)	Συχνότητα Περιστροφής Στόχου (Hz)
PLD	193	355	35	100% Al σε περιβάλλον N_2	No bias	30	30	0.35
	Κωδικός δείγματος	Υλικό στόχου	Πίεση λειτουργίας P_w (10^{-2} mbar)	Φ_{Ar}/Φ_{N_2} (sccm)	Ισχύς DC (W)	Ρεύμα DC (mA)	Τάση DC (Volts)	Χρόνος εναπόθεσης (min)
RMS	MS032	Al	1.1	12. /8.	100	328	301	30

Εξετάζοντας την δομή τους παρατηρείται ότι στην πρώτη περίπτωση τα υμένια PLD είναι άμορφα και παρουσιάζουν κάποια τραχύτητα στην επιφάνεια εξαιτίας της παρουσίας σταγονιδίων και συσσωματωμάτων από την εναπόθεση ενώ στην δεύτερη τα υμένια RMS εμφανίζουν την κρυσταλλική δομή του βουρτσίτη και η επιφάνεια τους είναι λεία.

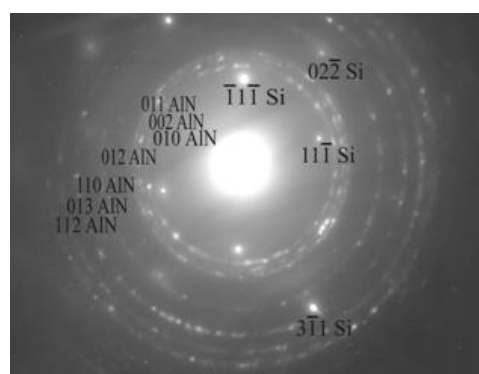
Στο σχήμα 6.1 παρουσιάζονται φωτογραφίες TEM των αντιπροσωπευτικών δειγμάτων AlN/Si(100) του πίνακα 6.1.



α)



(β)



(γ)

Σχήμα 6.1: α) Φωτογραφία TEM σε τομή ενός PLD άμορφου υμενίου AlN/Si πάχους ~60nm, β) Φωτογραφία TEM Σκοτεινού Πεδίου του RMS δείγματος MS032 που επιτρέπει τον προσδιορισμό του πάχους ~344nm. Είναι εμφανής η ανάπτυξη σε κολώνες. Οι φωτεινές κουκκίδες αποτελούνται από AlN αποκαλύπτοντας την νανοκρυσταλλική του δομή, γ) Φωτογραφία SAED (Small Angle Electron Diffraction) του δείγματος MS032. Από το μοτίβο των κυκλικών δακτυλίων προσδιορίστηκε το AlN στην κρυσταλλική δομή του βουρτσίου. [6.69]

6.2.1 Επεξήγηση της άμορφης ή κρυσταλλικής δομής του AlN.

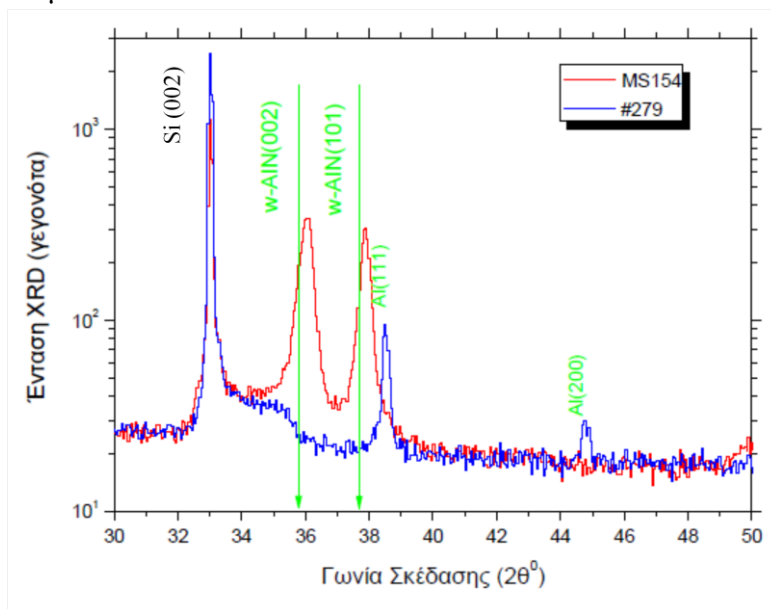
Η ανάπτυξη με PLD γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου και ο *πραγματικός* ρυθμός εναπόθεσης είναι πολύ υψηλός (σε αντίθεση με τον φαινομενικό μακροσκοπικό ρυθμό εναπόθεσης που εμφανίζεται εξαιρετικά μικρός). Στην §3.2.3 περιγράφεται αναλυτικά η επίδραση της θερμοκρασίας υποστρώματος και του ρυθμού εναπόθεσης στην τελικώς λαμβανόμενη μικροδομή των υμενίων. Σύμφωνα, λοιπόν, με τις εξισώσεις 3.24-3.27, που συνοψίζουν σε μεγάλο βαθμό την πρακτική μας εμπειρία στις εναποθέσεις, οι χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος και ο υψηλός ρυθμός εναπόθεσης ευνοούν την ανάπτυξη ενός λεπτόκοκκου κρυσταλλικού υλικού ή ακόμα και άμορφου. Στην περίπτωση μας, για το laser Nd:YAG που χρησιμοποιήθηκε, με διάρκεια παλμού 6nsec, ρυθμό επανάληψης 10Hz και φαινομενικό ρυθμό εναπόθεσης ~2nm/min (από μετρήσεις ORS), ο *πραγματικός* ρυθμός εναπόθεσης, για συνεχή εναπόθεση, με απλές μαθηματικές πράξεις προκύπτει 2nm/60nsec ή

πιο κατανοητά, 2mm/min. Για την εναπόθεση του εξεταζόμενου δείγματος διάρκειας 30min θα προέκυπτε υλικό εναπόθεσης πάχους 6cm.

Αντιλαμβάνεται κανείς ότι πρόκειται για ένα τεράστιο πραγματικό ρυθμό εναπόθεσης ο οποίος σε συνδυασμό με την χαμηλή θερμοκρασία του υποστρώματος, που δεν δίνει την δυνατότητα διάχυσης στους προσερχόμενους ατμούς ώστε να καταλάβουν θέσεις ελάχιστης ενέργειας, προωθούν την ανάπτυξη του υμενίου σε άμορφη φάση με τάξη μικρής εμβέλειας.

Στην περίπτωση του υμενίου που αναπτύχθηκε με RMS η ανάπτυξη γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου και ο ρυθμός εναπόθεσης είναι σχετικά υψηλός (~15nm/sec). Η κινητική ενέργεια των προσερχόμενων ατμών λόγω του φαινομένου της ιοντοβολής είναι μεγάλη και παρά το γεγονός ότι δεν προσφέρεται στους ατμούς ενέργεια μέσω θερμότητας από το υπόστρωμα, τα άτομα έχουν την απαιτούμενη ενέργεια να διαχυθούν επάνω στο υπόστρωμα καταλαμβάνοντας θέσεις ελαχίστης ενέργειας προάγοντας έτσι, τελικά, την κρυσταλλική δομή του βουρτσίτη για το τελικώς παραγόμενο υμένιο.

Χαρακτηριστικά διαγράμματα XRD (Σχήμα 6.2) αποδεικνύουν την άμορφη ή κρυσταλλική δομή του AlN. Το σχήμα 6.3 έχει ληφθεί με την τεχνική SEM και απεικονίζει τις επιφάνειες των δύο υμενίων.



Σχήμα 6.2: Σύγκριση διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X νιτριδίων του αλουμινίου τα οποία αναπτύχθηκαν με δυο διαφορετικές τεχνικές. Για το δείγμα MS154 που αναπτύχθηκε με την τεχνική της αντιδρώσας ιοντοβολής (συνθήκες ακριβώς ίδιες με το MS032) παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στην δομή του βουρτσίτη. Αντίθετα το δείγμα #279 (συνθήκες ίδιες με το PLD193, 3x ο χρόνος εναπόθεσης) που αναπτύχθηκε με την χρήση παλμικού laser είναι άμορφο ενώ παράλληλα εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στο μεταλλικό αλουμίνιο.

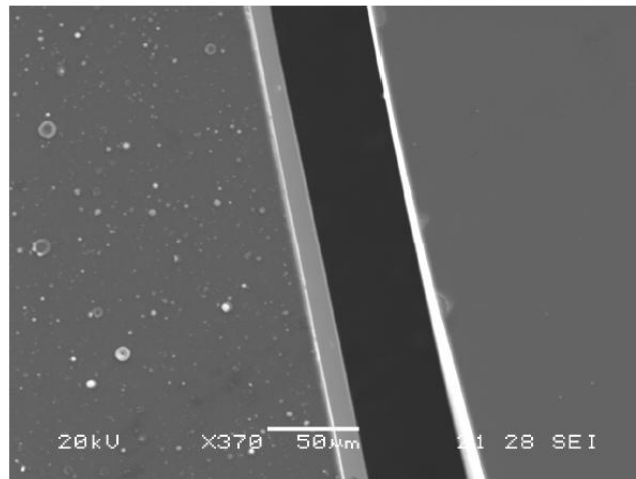
Τα φάσματα XRD ελήφθησαν χρησιμοποιώντας την $K\alpha$ -Cu σε γεωμετρία Bragg-Brentano, και οι κορυφές αναφοράς για το εξαγωνικό AlN στην δομή του βουρτσίτη ελήφθησαν από βάση δεδομένων ακτινογραφημάτων περίθλασης ακτίνων-X.[6.71]

Η μετατόπιση των κορυφών XRD οφείλεται στην ύπαρξη συμπιεστικών τάσεων που αναπτύσσονται κατά την εναπόθεση με ιοντοβολή σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συμπιεστικές τάσεις έχουν σαν αποτέλεσμα μια παραμορφωμένη κυψελίδα και κατ' επέκταση διαφορετικές αποστάσεις ατομικών επιπέδων d_{hkl} σε σχέση με το φάσμα αναφοράς. Η σχέση που συνδέει

τις αποστάσεις d_{hkl} με τα χαρακτηριστικά της μοναδιαίας κυψελίδας για το εξαγωνικό hcp σύστημα κρυστάλλωσης της δομής του βουρτσίτη δίνεται από: $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$, όπου a και c ($c/a=1.60$) οι πλεγματικές σταθερές για το εξαγωνικό (hcp) σύστημα κρυστάλλωσης. Η συμβολή του φωτός και οι γωνίες εμφάνισης της κορυφής προκύπτουν εκεί που ικανοποιείται η συνθήκη ενισχυτικής συμβολής Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$.

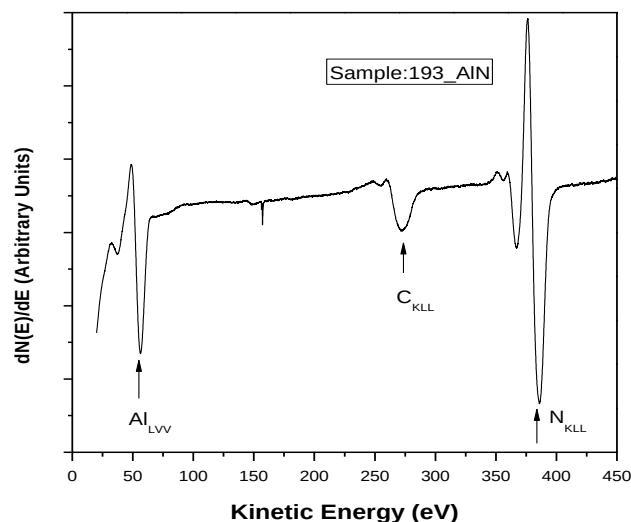
Οι κορυφές που οφείλονται σε μεταλλικό αλουμίνιο στο δείγμα PLD είναι αποτέλεσμα της παρουσίας συσσωματωμάτων και σταγονιδίων στην επιφάνεια του υμενίου και δεν αποτελεί μέρος της δομής του υμενίου. Κατά την αποκόλληση του υλικού στόχου στην διάρκεια της εναπόθεσης συσσωματώματα και σταγονίδια επικάθονται στην επιφάνεια του υποστρώματος με αποτέλεσμα αυξημένη τραχύτητα της επιφάνειας του υμενίου. Η κορυφή του Si (200) στις 33° εμφανίζεται λόγω του προσανατολισμού του υποστρώματος Si [6.70].

Οι εικόνες SEM του σχήματος 6.3 δείχνουν την παρουσία μικροσταγονιδίων Al στο δείγμα PLD σε αντίθεση με το υμένιο που παρασκευάστηκε με ιοντοβολή το οποίο εμφανίζεται λείο και ομογενές.



Σχήμα 6.3: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Σύγκριση υμενίων νιτριδίου του αλουμινίου τα οποία έχουν αναπτυχθεί με τις τεχνικές εναπόθεσης με τη χρήση παλμικού laser (αριστερά) και αντιδρώσας ιοντοβολής (δεξιά). Στην περίπτωση του PLD υμενίου εξαιτίας της αποκόλλησης του υλικού του στόχου (αλουμίνιο) στο θάλαμο κατά την διάρκεια της εναπόθεσης συσσωματώματα και σταγονίδια επικάθονται στην επιφάνεια του υμενίου με αποτέλεσμα αυξημένη τραχύτητα της επιφάνειας.

6.2.2 Χημική Σύσταση AlN.



Σχήμα 6.4: Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα AES ενός τυπικού υμενίου AlN ανεπτυγμένο με PLD.

Από τα διαγράμματα AES υπολογίστηκε η στοιχειομετρία $[Al]/[N]$ για όλα τα υμένια AlN της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Ο υπολογισμός έγινε συγκρίνοντας τα ύψη των σχετικών κορυφών αφού σε κάθε κορυφή προηγήθηκε στάθμιση της βάσης του φάσματος αναφοράς της διάταξης Auger για την ενεργειακή θέση και την ένταση της συγκεκριμένης ενεργειακής μετάβασης του συγκεκριμένου στοιχείου. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην αναγωγή των αποτελεσμάτων σε ίδιο πάχος μετρήσιμου υλικού. Όπως αναφέρθηκε στην §4.1.1 το βάθος διαφυγής εξαρτάται από την ενέργεια των εξερχόμενων ηλεκτρονίων. Έτσι e^- ενέργειας $\sim 68\text{eV}$ που αντιστοιχεί στην μετάβαση Auger LVV έχουν βάθος διαφυγής $\sim 1\text{nm}$ ενώ e^- ενέργειας $\sim 379\text{eV}$ που αντιστοιχούν στην μετάβαση KLL του αζώτου έχουν βάθος διαφυγής $\sim 2\text{nm}$.

Όσον αφορά τα δείγματα AlN της τεχνικής MS αναφέρουμε πως επιδεικνύουν εντονότερη επιφανειακή μόλυνση λόγω της έκθεσης τους στην ατμόσφαιρα (ex-situ μέτρηση). Σαν αποτέλεσμα έχουν υψηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου και C στην επιφάνεια συγκριτικά με τα δείγματα εναπόθεσης PLD στα οποία η μέτρηση γίνεται in-situ και μεταφέρονται στον θάλαμο μέτρησης AES μέσω γραμμής υψηλού κενού (§4.1.1).

Η στοιχειομετρία προέκυψε ~ 1 για δείγματα στα οποία δεν υπήρχε εφαρμοζόμενη τάση στο υπόστρωμα ενώ υπερστοιχειομετρικά υμένια προέκυψαν για εφαρμοζόμενη τάση στο υπόστρωμα για τα δείγματα PLD, όπως φαίνεται στα σχήματα 6.9, 6.10. Τα υμένια RMS είναι στοιχειομετρικά.

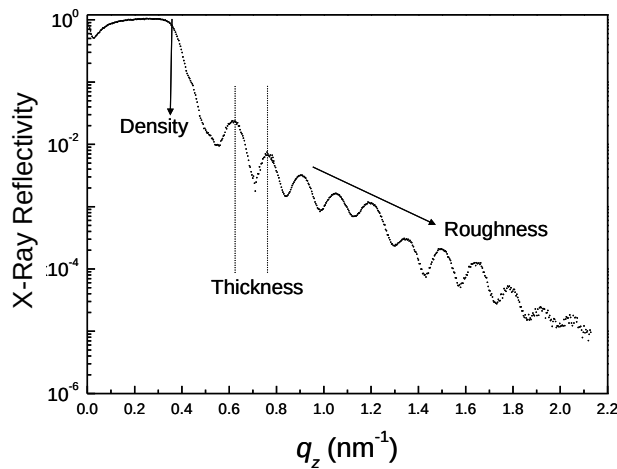
6.2.3 Οι μετρήσεις XRR για τα καθαρά AlN

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ανακλαστικότητας ακτίνων-X (XRR) ώστε να επαληθευτούν ανεξάρτητα τα αποτελέσματα των μετρήσεων οπτικής ανακλαστικότητας (ORS), που παρουσιάζονται παρακάτω, όσον αφορά το πάχος και τον δείκτη διάθλασης. Οι μετρήσεις ακτίνων-X μέσω των χαρακτηριστικών της καμπύλης δίνουν το πάχος, την πυκνότητα και την τραχύτητα των υμενίων. Οι μετρήσεις XRR επιβεβαίωσαν τα αποτελέσματα ORS για το πάχος και την πυκνότητα των υμενίων που αποδείχτηκαν συνεπείς

προς τις τιμές των αντίστοιχων δεικτών διάθλασης. Ο ρυθμός εναπόθεσης από τα προσδιοριζόμενα (από XRR) πάχη προέκυψε $\sim 1.9\text{-}2.5\text{nm/min}$ για τα PLD δείγματα ανάλογα με τις συνθήκες εναπόθεσης. Η πυκνότητα συνδέεται με τον δείκτη διάθλασης ενός οπτικά διάφανου υλικού μέσω της σχέσης $n^2 = 1 + \alpha\rho$, όπου α μια σταθερά του υλικού.

Στο σχήμα 6.5 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της καμπύλης ανακλαστικότητας ακτίνων-X που σχετίζονται με την πυκνότητα (κρίσιμη γωνία), πάχος (απόσταση κροσσών) και τραχύτητα (κλίση καμπύλης ανακλαστικότητας) του υμενίου, ενώ στον πίνακα 6.2 παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης.

Η διαδικασία προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα πραγματοποιήθηκε με το Parratt Software.



Σχήμα 6.5: Αντιπροσωπευτικό φάσμα ανακλαστικότητας Ακτίνων-X υμενίου AlN. Παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της καμπύλης ανακλαστικότητας που σχετίζονται με την πυκνότητα (κρίσιμη γωνία), πάχος (απόσταση κροσσών) και τραχύτητα (κλίση ανακλαστικότητας) του υμενίου.

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα της ανάλυσης των μετρήσεων XRR για υμένια AlN ανεπτυγμένα με PLD.

Κωδικός Δείγματος	Υλικό	Πυκνότητα (g/cm^3)	Πάχος (nm)	Τραχύτητα (nm)
193	AlN/Si	2.65	57	0.9
194	AlN/Si	2.6	111	1.1
204	AlN/Si	2.65	37.5	1.0
205	AlN/Si	2.6	37-39	0

6.2.4 Οπτικές ιδιότητες

Από τις πειραματικές μετρήσεις ανακλαστικότητας (ORS) και μέσω διαδικασίας ελαχιστοποίησης μπορεί να εξαχθούν χρήσιμες πληροφορίες για το υμένιο όπως η διηλεκτρική του συνάρτηση - κατ' επέκταση ο δείκτης διάθλασης - και το πάχος του. Η διαδικασία περιλαμβάνει την κατασκευή γεωμετρικού μοντέλου και συγκεκριμένα για την περίπτωση ενός υμενίου στο υπόστρωμα κατασκευάζεται μοντέλο τριών υλικών, δηλαδή αέρας/υμένιο/υπόστρωμα. Οι διηλεκτρικές συναρτήσεις του αέρα και του υποστρώματος Si είναι γνωστές ενώ η άγνωστη διηλεκτρική συνάρτηση του υμενίου προσομοιώνεται μέσω κάποιου μοντέλου. Στην περίπτωση μας το μοντέλο αυτό είναι το μοντέλο Lorentz όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n \frac{f_j \cdot \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i \cdot \gamma_j \cdot \omega}.$$

Το ε_{∞} είναι μια σταθερά που υπολογίζει την συνεισφορά των ταλαντωτών Lorentz που βρίσκονται σε μεγαλύτερες ενέργειες από το εξεταζόμενο φάσμα ενεργειών και δεν περιγράφονται αναλυτικά στο μοντέλο. Το $j=1, \dots, n$ αναφέρεται στον αριθμό των ταλαντωτών που περιγράφουν το υμένιο. Για το εξεταζόμενο εύρος ενεργειών χρησιμοποιούμε ένα ταλαντωτή για το υλικό του AlN ο οποίος μάλιστα όπως προκύπτει από την ανάλυση βρίσκεται εκτός του οπτικού φάσματος, έχουμε δηλαδή ένα υμένιο απολύτως διαφανές στο ορατό.

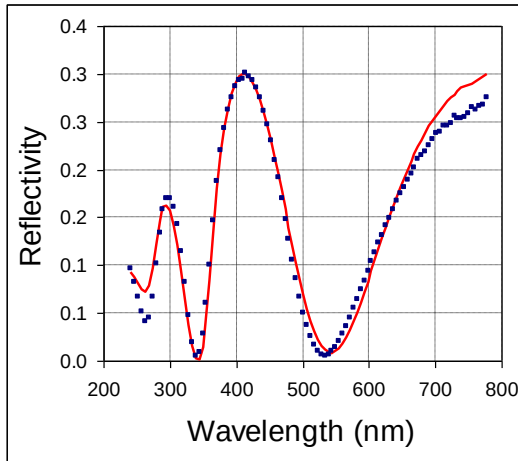
Μεταβάλλοντας λοιπόν τα $\varepsilon_{\infty}, \omega_1, f_1, \gamma_1$ η θεωρητική καμπύλη περιγράφει την πειραματική και προκύπτει η διηλεκτρική συνάρτηση του υμενίου και το πάχος του.

Στο σχήμα 6.6α παρουσιάζεται φάσμα οπτικής ανακλαστικότητας (ORS) αντιπροσωπευτικού παχέος υμενίου AlN ανεπτυγμένου σε Si(100) με PLD. Η κόκκινη γραμμή είναι το αποτέλεσμα της διαδικασίας ελαχιστοποίησης βασισμένη στο σύστημα αέρας/άγνωστο υμένιο/υπόστρωμα υιοθετώντας το μοντέλο Lorentz για την περιγραφή της άγνωστης διηλεκτρικής συνάρτησης του υμενίου. Από την ημιτονοειδή μορφή της καμπύλης ανακλαστικότητας αποδεικνύεται ότι πρόκειται περί ενός διάφανου υμενίου στο εξεταζόμενο φάσμα ενεργειών καθώς συμβαίνει ενισχυτική και καταστρεπτική συμβολή του φωτός σύμφωνα με την συνθήκη

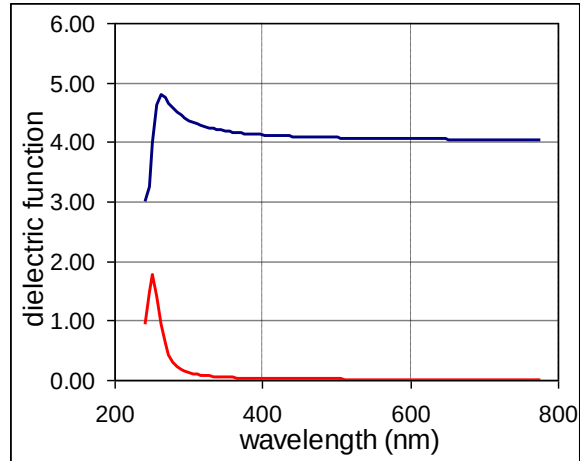
$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

όπου n ο δείκτης διάθλασης για το συγκεκριμένο μήκος κύματος, λ το μήκος κύματος του φωτός, d το πάχος του υμενίου και θ η γωνία πρόσπτωσης του φωτός.

Στο σχήμα 6.6β παρουσιάζεται το πραγματικό (ε_1 =μπλέ γραμμή) και το φανταστικό (κόκκινη γραμμή) μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης. Το υμένιο παρουσιάζει σταθερό δείκτη διάθλασης ($n^2=\varepsilon_1$) στο ορατό και μηδενική απορρόφηση σε αυτό το τμήμα ενεργειών χαρακτηριστικό ιδιαίτερα ευνοϊκό για την εισαγωγή μεταλλικών νανωσωματιδίων Ag που εμφανίζουν συντονισμό εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (LSPR) στο ορατό, όπως θα δούμε αργότερα. Η οπτική απορρόφηση είναι σημαντική για μήκη κύματος μεγαλύτερα από 300nm (4.1eV).



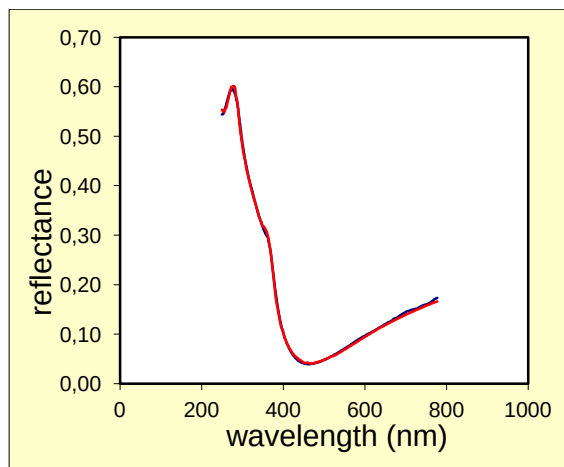
(α)



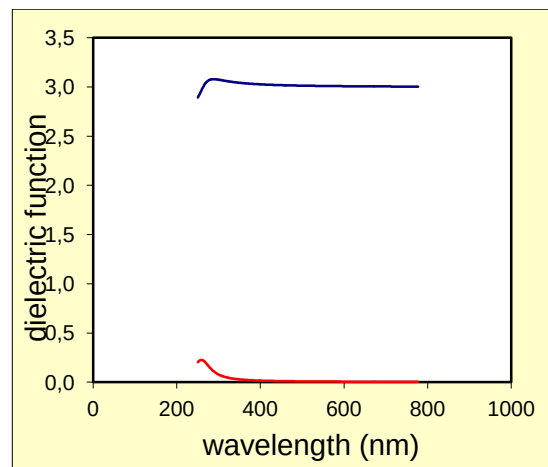
(β)

Σχήμα 6.6: α) Αντιπροσωπευτικό φάσμα οπτικής ανακλαστικότητας ORS από ένα παχύ σχετικά υμένιο AlN ανεπτυγμένο σε Si(100); Τα μπλε τετράγωνα είναι τα πειραματικά δεδομένα και η κόκκινη γραμμή είναι το αποτέλεσμα διαδικασίας ελαχιστοποίησης χρησιμοποιώντας το μοντέλο του ταλαντωτή Lorentz για την περιγραφή των οπτικών χαρακτηριστικών του υμενίου σε ένα σύστημα 3 στρωμάτων, αέρας/αγνωστο υμένιο/Si(100). β) Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης όπως προκύπτει από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων του α).

Στο σχήματα 6.7 και 6.8 παρουσιάζονται οι πειραματικές καμπύλες ανακλαστικότητας για τα δύο αντιπροσωπευτικά δείγματα AlN με PLD και RMS του πίνακα 6.1.



(α)



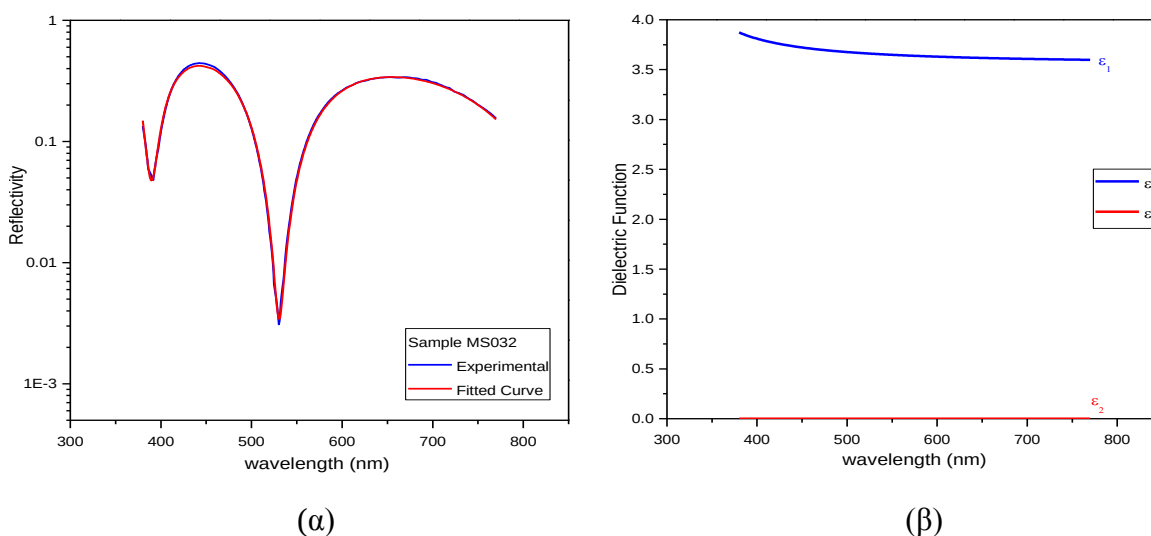
(β)

Σχήμα 6.7: α) Η πειραματική (μπλε γραμμή) και η θεωρητική καμπύλη ανακλαστικότητας (κόκκινη γραμμή) του δείγματος 193_AIN για πάχος υμενίου 63nm σύμφωνα με το γεωμετρικό μοντέλο αέρας/AlN/Si. β) Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης του υμενίου AlN όπως προκύπτει από την διαδικασία της ανάλυσης. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας ελαχιστοποίησης αναφέρονται στον πίνακα 6.3.

Πίνακας 6.3: Βέλτιστες παράμετροι μοντέλου Lorentz για το υμένιο AlN του σχήματος 6.7.

Βέλτιστες παράμετροι μοντέλου Lorentz:	ϵ_{∞}	γ_1	ω_1	f_1
	2.95	0.95eV	4.82eV	1.02
Ενδεικτικοί δείκτες διάθλασης σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος:		532nm:	633nm	$\epsilon_1(0)=n^2$
		1.74	1.73	2.99

Το υμένιο του σχήματος 6.7 είναι αρκετά λεπτό $\sim 60\text{nm}$ ενώ το υμένιο του σχήματος 6.8 είναι $\sim 344\text{nm}$ γι' αυτό και το δεύτερο εμφανίζει περισσότερους κροσσούς συμβολής. Η κλίμακα του άξονα της έντασης της ανακλαστικότητας του σχήματος 6.8 είναι λογαριθμική για να επισημανθεί η δυνατότητα χρήσης ενός τέτοιου υμενίου ως αντιανακλαστική επίστρωση στο συγκεκριμένο μήκος κύματος ($\lambda = 532\text{nm}$). Το πάχος του υμενίου προσδιορίστηκε στα 346 επαληθεύοντας τα αποτελέσματα των οπτικών μετρήσεων για το πάχος καθώς από TEM (σχήμα 6.1β) προσδιορίστηκε στα 344nm.



Σχήμα 6.8: Η πειραματική και θεωρητική καμπύλη (έπειτα από διαδικασία ελαχιστοποίησης) του δείγματος MS032 για πάχος υμενίου 346nm (από ORS ανάλυση). Το υμένιο είναι κατάλληλο για χρήση ως αντιανακλαστική επίστρωση στα 532nm που εμφανίζει πολύ χαμηλή ανακλαστικότητα, β) Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης του υμενίου AlN όπως προκύπτει από την διαδικασία της ανάλυσης. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας ελαχιστοποίησης αναφέρονται στον πίνακα 6.4

Πίνακας 6.4: Βέλτιστες παράμετροι μοντέλου Lorentz για το υμένιο AlN του σχήματος 6.8.

Βέλτιστες παράμετροι μοντέλου Lorentz:				
	ϵ_{∞}	γ_1	ω_1	f_1
	3.32	0.46eV	4.33eV	2.12
Ενδεικτικοί δείκτες διάθλασης σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος:		532nm:	633nm	$\epsilon_1(0)=n^2$
		1.91	1.90	3.56

6.2.5 Παραμετρικές μελέτες για τα καθαρά υμένια AlN.

6.2.5.1 Παραμετρικές Μελέτες για τα καθαρά AlN ανεπτυγμένα με PLD

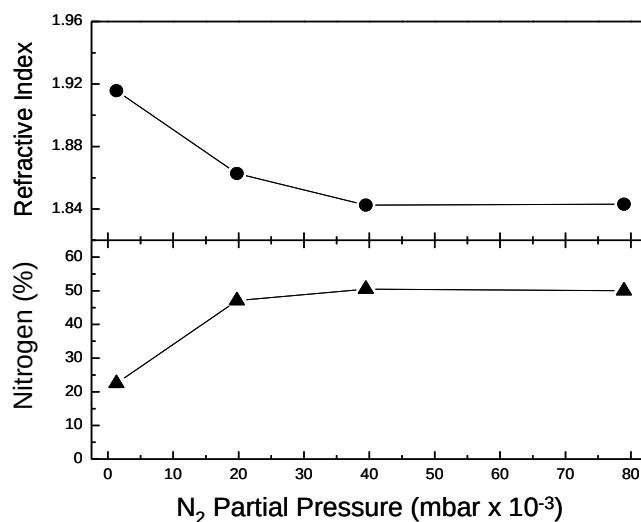
Η εξάρτηση του δείκτη διάθλασης και του ρυθμού εναπόθεσης, όπως προέκυψαν από ORS, καθώς επίσης και της στοιχειομετρίας των υμενίων AlN, όπως προέκυψε από AES, από τις βασικές παραμέτρους των μεθόδων εναπόθεσης μελετήθηκαν μετά την επαλήθευση των αποτελεσμάτων.

Για την ανάπτυξη με PLD μελετήθηκαν δυο βασικές παράμετροι της τεχνικής εναπόθεσης, η μερική πίεση (P_{N_2}) του N_2 , και η αρνητική τάση που εφαρμόζεται στο υπόστρωμα κατά την διάρκεια της εναπόθεσης. Η P_{N_2} καθορίζει την διαθεσιμότητα του N για τον σχηματισμό δεσμών Al-N.

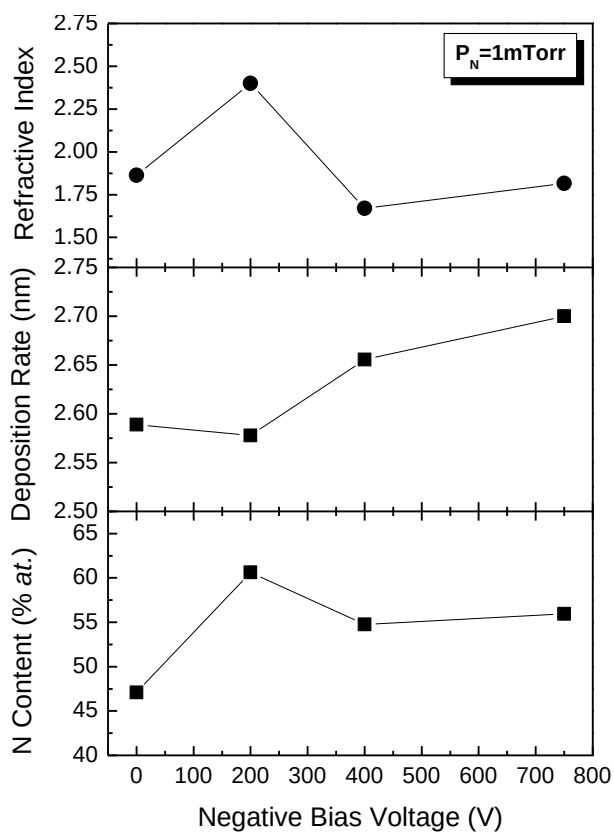
Στο σχήμα 6.9 παρουσιάζεται η μεταβολή του δείκτη διάθλασης και του ποσοστού σε N στα υμένια AlN. Στοιχειομετρικό AlN σχηματίζεται για P_{N_2} μεγαλύτερη από 40×10^{-3} mbar. Για υψηλότερες P_{N_2} δεν ενσωματώνεται επιπλέον N στο AlN. Ο δείκτης διάθλασης σταθεροποιείται γύρω στο 1.84-1.85.

Στην περίπτωση της εφαρμογής αρνητικής τάσης στο υπόστρωμα Si κατά την εναπόθεση (σχήμα 6.10) έχουμε την βελτίωση της ενεργητικότητας του N με αποτέλεσμα υπερστοιχειομετρικά υμένια (ποσοστό $N > 50\%$ κατά άτομο) και μεταβλητούς δείκτες διάθλασης με αποτέλεσμα δυνατότητα πλήθους εφαρμογών.

Η μέγιστη πυκνότητα και ο μέγιστος δείκτης διάθλασης παρατηρούνται για $V_b = -200$ V, μοιάζοντας με την ανάπτυξη των άμορφων C με PLD [6.50].



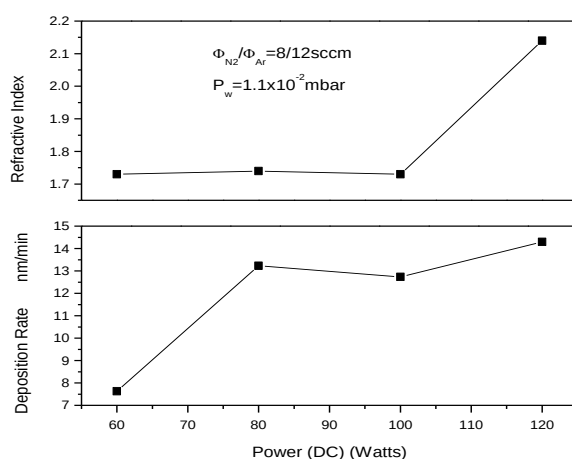
Σχήμα 6.9. Η μεταβολή του δείκτη διάθλασης (προσδιορισμένου από μετρήσεις ORS) και του περιεχόμενου σε %N (από AES) για υμένια AlN για διαφορετικές πιέσεις N_2 στον θάλαμο εναπόθεσης PLD. Στο υπόστρωμα δεν εφαρμόζεται τάση.



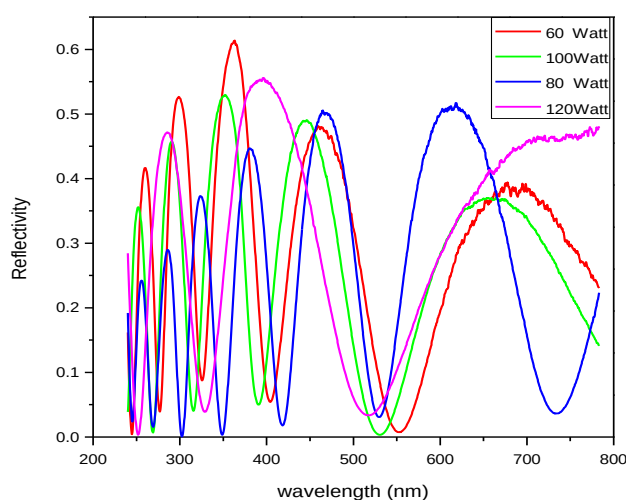
Σχήμα 6.10: Η μεταβολή του δείκτη διάθλασης και του ρυθμού εναπόθεσης (προσδιορισμένα από μετρήσεις ORS) και του περιεχόμενου σε %N (από AES) για υμένια AlN μεταβάλλοντας την τάση στο υπόστρωμα και διατηρώντας σταθερή την πίεση N_2 στο θάλαμο εναπόθεσης, 1mTorr.

6.2.5.2 Παραμετρικές Μελέτες για τα καθαρά AlN ανεπτυγμένα με RMS

Για την ανάπτυξη των υμενίων με την μέθοδο της αντιδρώσας ιοντοβολής μελετήθηκε η επίδραση της κύριας παραμέτρου εναπόθεσης όπως είναι η ισχύς που εφαρμόζεται στον στόχο. Το σχήμα 6.12 παρουσιάζει φάσματα ανακλαστικότητας ORS για διάφορα δείγματα AlN/Si που αντιστοιχούν σε δείγματα με διαφορετική εφαρμοζόμενη ισχύ στον στόχο κατά την εναπόθεση. Το σχήμα 6.11 δείχνει την μεταβολή του δείκτη διάθλασης και του ρυθμού εναπόθεσης στα υμένια AlN που αναπτύχθηκαν με ιοντοβολή. Ο δείκτης διάθλασης κυμαίνεται από 1.85 έως 2.2. Μέγιστη πυκνότητα και ρυθμός εναπόθεσης παρατηρήθηκαν για ισχύ στόχου 120 W. Τα παραγόμενα υμένια AlN είναι απολύτως διαφανή στο ορατό, και επιδεικνύουν δείκτη διάθλαση σε μια κλίμακα κατάλληλη για αντιανακλαστικές εφαρμογές στο ορατό όπως φαίνεται π.χ στο σχήμα 6.7, όπου ένα υμένιο AlN ανεπτυγμένο με αντιδρώσα ιοντοβολή λειτουργεί ως αντιανακλαστική επίστρωση επιδεικνύοντας πολύ χαμηλή ανακλαστικότητα της τάξης του 10^{-3} στα 532 nm (πράσινο).



Σχήμα 6.11: Η μεταβολή του δείκτη διάθλασης και του ρυθμού εναπόθεσης για δείγματα AlN ανεπτυγμένα με RMS για μεταβαλλόμενη ισχύ στον στόχο Al. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε περιβάλλον N_2 και Ar με σταθερό τον λόγο ροών τους $\Phi_{N_2}/\Phi_{Ar}=8/12\text{sccm}$.



Σχήμα 6.12: Πειραματικά φάσματα ανακλαστικότητας για δείγματα AlN/Si που αναπτύχθηκαν με αντιδρώσα ιοντοβολή για διαφορετική εφαρμοζόμενη ισχύ στον στόχο. Οι συνθήκες εναπόθεσης των δειγμάτων του σχήματος 6.12 είναι ίδιες με αυτές του δείγματος MS032 που αναφέρονται στον πίνακα 6.1

Στον πίνακα 6.5 συνοψίζονται τα κύρια χαρακτηριστικά των υμενίων AlN όπως προέκυψαν από τις αναλύσεις των διαφόρων μετρήσεων που περιγράφονται αναλυτικά ανωτέρω.

Πίνακας 6.5: Σύγκριση των δομικών και οπτικών χαρακτηριστικών μονοκρυστάλλου AlN και των αναπτυχθέντων καθαρών υμενίων AlN με PLD και RMS.

	AlN Μονοκρύσταλλος	AlN (PLD)	AlN (RMS)
Κρυσταλλική δομή	Εξαγωνική(wurtzite)	άμορφη	Wurtzite polytype
Στοιχειομετρία ([N]/[Al])	1	1*	1
Πυκνότητα (g/cm³)	3.26	2.65-2.8	-
Δείκτης διάθλασης στο υπέρυθρο.	2.2	1.85-2.02	1.75-2.2
Διηλεκτρική σταθερά (=n²)	4.84	3.45-4.05	2.99-4.62
Θεμελιώδες ενεργειακό χάσμα (eV)	6.2	>4.5	>4.3

* χωρίς εφαρμοζόμενη τάση κατά την εναπόθεση στο υπόστρωμα Si.

6.2.6 Η σπουδαιότητα του δείκτη διάθλασης ενός επιστρώματος.

Ο δείκτης διάθλασης ως εκφραστής της κατάστασης του υποστρώματος.

Η μεταβολή που μπορεί να προκληθεί στον δείκτη διάθλασης του υποστρώματος εξαιτίας οποιαδήποτε αιτίας (αλλοίωση από ακτινοβολία, φθορά, κτλ) μας δίνει την δυνατότητα χρήσης των υμενίων του AlN -εκτός από προστατευτικές επικαλύψεις λόγω των πολύ καλών μηχανικών τους ιδιοτήτων [6.51]- ως αντιανακλαστικές επιστρώσεις με ευαισθησία στις αλλαγές του δείκτη διάθλασης του υποστρώματος.

Στην αντιανακλαστική επίστρωση για το σύστημα αέρας/υμένιο/υπόστρωμα ισχύει στο εξεταζόμενο μήκος κύματος λ_0 για το οποίο επιδιώκουμε η ανακλαστικότητα να είναι μηδέν:

Για τον απαιτούμενο δείκτη διάθλασης του υμενίου:

$$n_{film} = \sqrt{n_{air} n_{substrate}}$$

Για το απαιτούμενο πάχος υμενίου

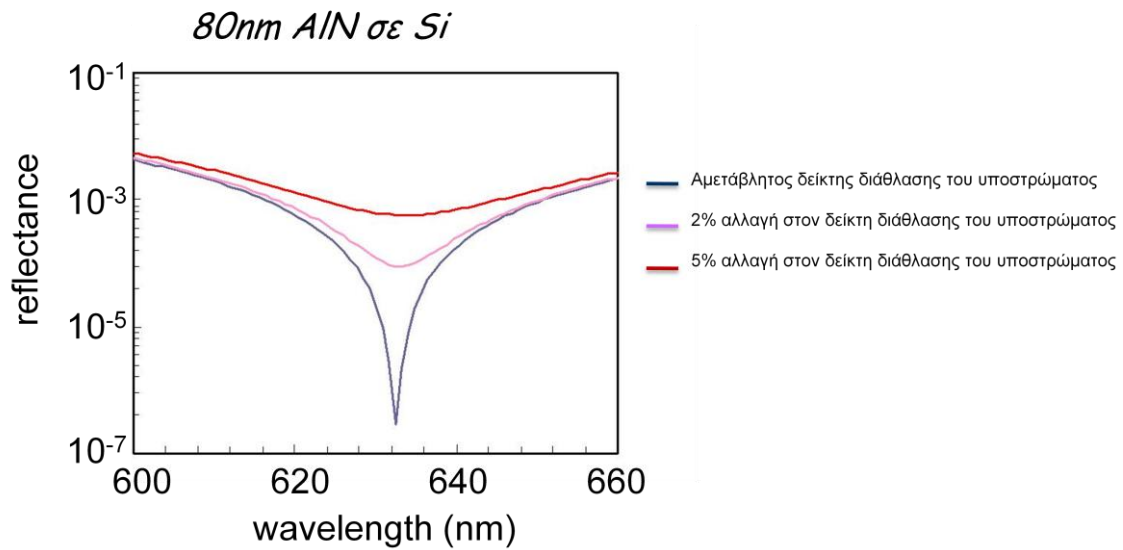
$$d_{film} = \frac{\lambda_0}{4n}$$

Στην περίπτωση του υποστρώματος Si για το μήκος κύματος 633nm ισχύει, $n_{Si,633nm} = 3.83$.

Κάνοντας χρήση των παραπάνω τύπων για $n_{air} = 1$, ένα υμένιο AlN με $n_{film} = 1.95$ και πάχος 80nm εμφανίζει μηδενική ανακλαστικότητα στα 633nm.

Όταν ο δείκτης διάθλασης του υποστρώματος μεταβληθεί και θεωρώντας τις οπτικές ιδιότητες του υμενίου αμετάβλητες παύει να ισχύει η συνθήκη $n_{film} = \sqrt{n_{air} n_{substrate}}$ και το σύστημα αρχίζει να ανακλά ισχυρά.

Ενδεικτικά παρουσιάζουμε την θεωρητική μελέτη του σχήματος 6.13 όπου ένα υμένιο AlN 80nm εναποτίθεται πάνω στο Si ώστε να εμφανίζει πρακτικά μηδενική ανακλαστικότητα στα 633nm (κόκκινο). Όσο η συνθήκη ισχύει φωτίζοντας το δείγμα με κόκκινο φώς δεν παρατηρείται ανάκλαση. Αν ο δείκτης διάθλασης του υποστρώματος αλλάξει έστω και λίγο το δείγμα αρχίζει να ανακλά σημαντικά.



Σχήμα 6.13: Η ανακλαστικότητα AlN/Si για μεταβολή του δείκτη διάθλασης του υποστρώματος και συνθήκη μηδενικής ανάκλασης στα 633nm.

Η ανακλαστικότητα σε κάθε μήκος κύματος δίδεται από:

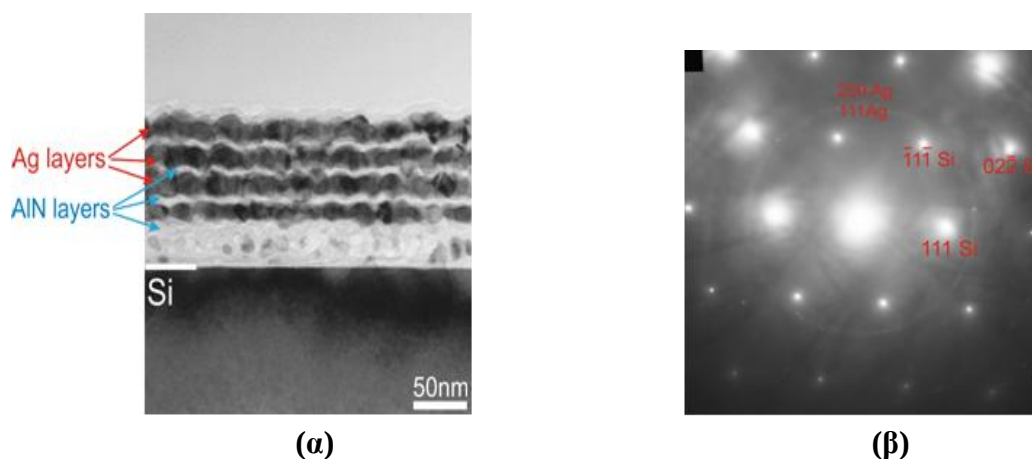
$$R = 1 - \frac{4n_{air}n_{film}^2n_{Si}}{(n_{film}^2 + n_{air}n_{Si})^2}, \text{ εφόσον δεν υπάρχει απορρόφηση.}$$

Ο δείκτης διάθλασης του περιβάλλοντος μέσου (εν προκειμένω του AlN) είναι επίσης πολύ σημαντικός γιατί από αυτόν εξαρτάται η θέση του πλασμονίου των νανοσωματιδίων Ag στην περίπτωση των νανοσύνθετων διηλεκτρικής μήτρας-μεταλλικών νανοσωματιδίων στα οποία θα αναφερθούμε εκτενώς παρακάτω. Όπως έχει ήδη αναφερθεί (§2.5.3) η συνθήκη εμφάνισης του εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου δίδεται από $\varepsilon_{metal} = -2\varepsilon_{dielectric}$.

6.3 Ανάπτυξη και δομή νανοςύνθετων υμενίων AlN με Ag με Αντιδρώσα Συνεστιασμένη Ιοντοβολή (DC-RMS).

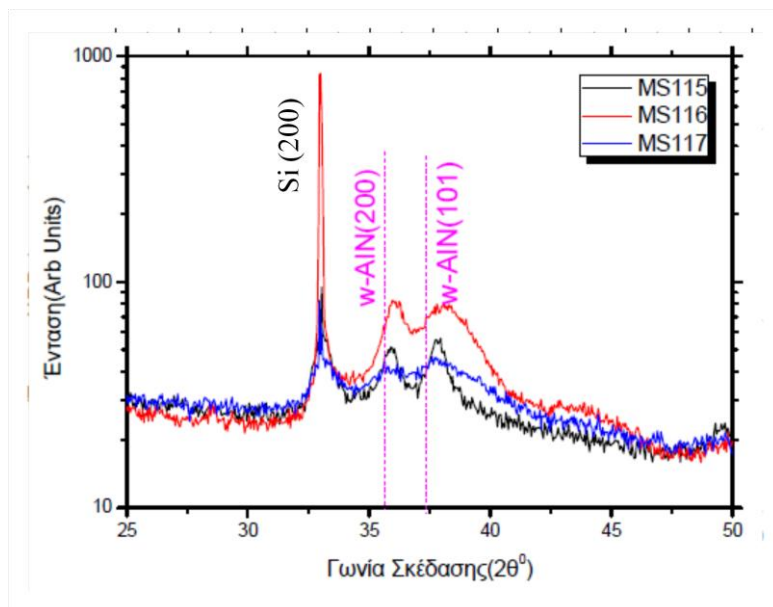
6.3.1 Πολυστρωματικά υμένια AlN/Ag σε Si. Η δομή τους

Αναπτύχθηκαν πολυστρωματικά υμένια $(\text{AlN}/\text{Ag})_n/\text{Si}$. Στην εικόνα 6.14 φαίνεται ένα τέτοιο πολυστρωματικό υμένιο (παρουσιάζει εμφανή τραχύτητα).



Σχήμα 6.14: Φωτογραφία TEM σε τομή του δείγματος MS045. Στην εικόνα σημειώνονται τα υμένια AlN και Ag. β) εικόνα SAED απ' όπου ο Ag αναγνωρίστηκε από το μοτίβο των κυκλικών δακτυλίων. Οι φωτεινές κουκκίδες αντιστοιχούν σε ανακλάσεις του υποστρώματος Si.[6.69]

Από το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X (σχήμα 6.15) μπορούμε να παρατηρήσουμε τις χαρακτηριστικές κορυφές της δομής του βουρτσίτη στην οποία κρυσταλλώνεται το νιτρίδιο του αλουμινίου. Επιπλέον, η παρουσία των στρωμάτων αργύρου προκαλεί διαπλάτυνση των κορυφών η οποία αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων αργύρου. Αυτό αποτελεί ένδειξη της αναμενόμενης διακοπής της ανάπτυξης κρυσταλλιτών νιτρίδιου του αλουμινίου λόγω της παρεμβολής των στρωμάτων αργύρου, που έχει ως αποτέλεσμα μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών νιτρίδιου του αλουμινίου.



Σχήμα 6.15: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για τα νανοςύνθετα πολυστρωματικά υμένια AlN/Ag. Η κορυφή του Si (200) στις 33° εμφανίζεται λόγω του προσανατολισμού του υποστρώματος Si [6.70].

Πίνακας 6.6: Οι συνθήκες ανάπτυξης των υμενίων του σχήματος 6.15

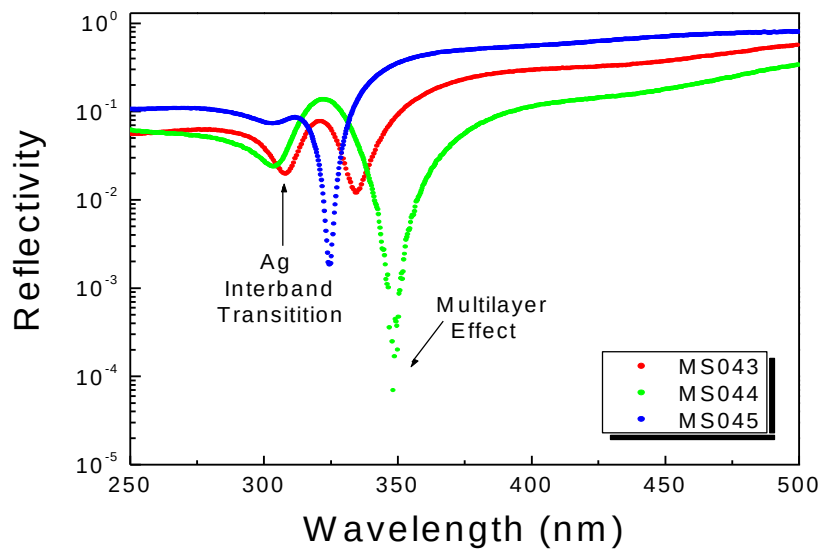
Κωδικός δείγματος	Υλικό στόχου	Πίεση λειτουργίας P_w (10^{-2} mbar)	Φ_{Ar}/Φ_{N_2} (sccm)	Ισχύς DC (W)	Χρόνος εναπόθεσης	Περίοδος Bilayer
MS115 (bilayer)	Gun1:Al	1.1	12/8	100	2min	Bilayer AlN/Ag. Περίοδος bilayers 10. Τερματισμός με το 21° στρώμα AlN
	Gun2:Ag			10	10sec	
MS116 (bilayer)	Gun1:Al	1.1	12/8	100	1min	Bilayer AlN/Ag. Περίοδος bilayers 20. Τερματισμός με το 41° στρώμα AlN
	Gun2:Ag			10	20sec	
MS117 (bilayer)	Gun1:Al	1.1	12/8	100	1min	Bilayer AlN/Ag. Περίοδος bilayers 20. Τερματισμός με το 41° στρώμα AlN
	Gun2:Ag			10	10sec	

6.3.1.1 Οπτικές Ιδιότητες

Η διέγερση επιφανειακού πλάσμονιου στις διεπιφάνειες AlN/Ag δεν είναι δυνατή με απλή πρόσπτωση επίπεδου κύματος από την μεριά του αέρα ($n=1$) όπως συμβαίνει με την διάταξη φασματοσκοπίας οπτικής ανακλαστικότητας που ήταν διαθέσιμη. Αναγκαία συνθήκη για την διέγερση και παρατήρηση του επιφανειακού πλάσμονιου στην διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού είναι να διεγερθεί από την μεριά του διηλεκτρικού όπου $n>1$ (και $k=n\omega/c > \omega/c$) όπως αναλυτικά αναφέρεται στην §2.5.2.1. Επομένως η μελέτη των πολυστρωματικών υμενίων (AlN/Ag)_n/Si επικεντρώθηκε στην μελέτη της επίδρασης της περιόδου του διστρωματικού "υμενίου" AlN/Ag στην παρατηρούμενη ανακλαστικότητα.

Στο σχήμα 6.16 παρατηρείται ότι για το πιο λεπτό πάχος περιόδου AlN/Ag προκύπτει και η πιο χαμηλή τιμή ανακλαστικότητας. Το μήκος κύματος ελάχιστης ανακλαστικότητας προκύπτει από τον τύπο $d_{AlN+Ag} = \frac{\lambda}{4n}$ όπου n ο μέσος δείκτης διάθλασης της περιόδου.

Τα πολυστρωματικά υμένια αποτελούνται από οπτικώς διάφανα και οπτικά απορροφητικά στρώματα. Επιτυγχάνονται ιδιαίτερα οξείες (φασματική ευαισθησία) κορυφές χαμηλής ανακλαστικότητας για λειτουργίες αισθητήρων και ανιχνευτών.



Σχήμα 6.16: Φάσμα ORS πολυστρωματικών υμενίων (AlN/Ag)_n/Si ανεπτυγμένων με ιοντοβολή τα οποία επιδεικνύουν οξείες (υψηλή φασματική ευαισθησία) κορυφές πολύ χαμηλής ανακλαστικότητας.

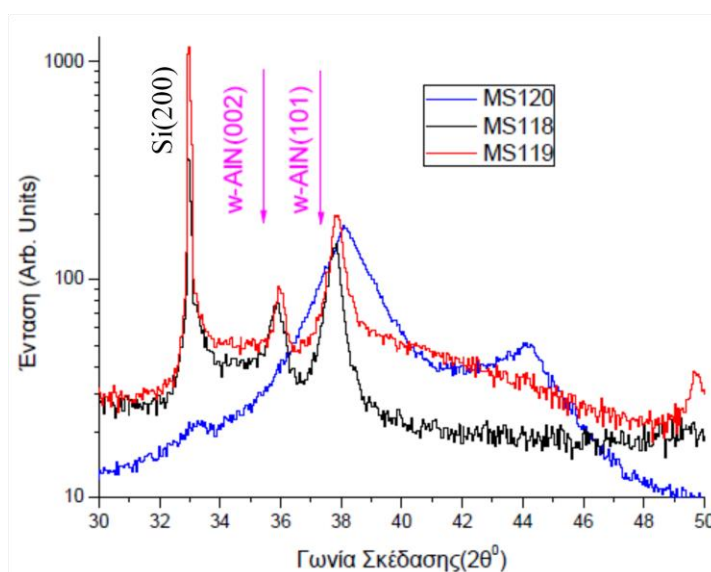
Πίνακας 6.7: Οι συνθήκες ανάπτυξης των υμενίων του σχήματος 6.16

Κωδικός δείγματος	Υλικό στόχου	Πίεση λειτουργίας P_w (10^{-2} mbar)	Φ_{Ar}/Φ_{N_2} (sccm)	Ισχύς DC (W)	Ρεύμα DC (mA)	Τάση DC (Volts)	Χρόνος εναπόθεσης	
MS043 (bilayer)	Gun1:Al	2.0	24/12	100	363	273	1min	Bilayer AlN/Ag. Περίοδος bilayers 4. Τερματισμός με το 9 ^ο στρώμα AlN
	Gun2:Ag			55	10	550	15sec	
MS044 (bilayer)	Gun1:Al	2.0	24/12	100	386	257	1min	Bilayer AlN/Ag. Περίοδος bilayers 5. Τερματισμός με το 11 ^ο στρώμα AlN
	Gun2:Ag			55	10	550	8sec	
MS045 (bilayer)	Gun1:Al	2.0	24/12	100	371	267	30sec	Bilayer AlN/Ag. Περίοδος bilayers 4. Τερματισμός με το 9 ^ο στρώμα AlN
	Gun2:Ag			55	10	550	15sec	

6.3.2 Υμένια AlN/Ag με συνεναπόθεση. Η δομή τους.

Στην περίπτωση ανάπτυξης νανοςύνθετων υμενίων με συνεναπόθεση Al και Ag σε περιβάλλον N_2 , με την τεχνική της συνεστιασμένης αντιδρώσας ιοντοβολής, ο Ag βρίσκεται ατομικά διεσπαρμένος στην μήτρα AlN και δεν παρατηρείται σχηματισμός νανοσωματιδίων. Παράγονται πολύ απορροφητικά υμένια όσον αφορά τις οπτικές τους ιδιότητες.

Από το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X (Σχήμα 6.17) δειγμάτων συνεναπόθεσης προκύπτει μεταβολή στη δομή με την μεταβολή του ποσοστού του αργύρου στα υμένια μας. Πιο συγκεκριμένα και στα τρία δείγματα έχουμε την δομή του βουρτσίτη ενώ η αύξηση του ποσοστού του αργύρου προκαλεί διαπλάτυνση της κορυφής του νιτριδίου του αλουμινίου λόγω της παραμόρφωσης της κυψελίδας του AlN εξαιτίας του Ag. Στο δείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό αργύρου έχουμε και την εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής του αργύρου στις 44^ο μοίρες.



Σχήμα 6.17: Φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για τα νανοςύνθετα υμένια AlN:Ag/Si με συνεναπόθεση. Η κορυφή του Si (200) στις 33° εμφανίζεται λόγω του προσανατολισμού του υποστρώματος Si [6.70].

Πίνακας 6.8: Οι συνθήκες ανάπτυξης των υμενίων του σχήματος 6.17

Κωδικός δείγματος	Υλικό στόχου	Πίεση λειτουργίας P_w (10^{-2} mbar)	Φ_{Ar}/Φ_{N_2} (sccm)	Ισχύς DC (Watt)	Χρόνος εναπόθεσης (min)
MS118	Gun1:Al	1.1	12/8	100	24
	Gun2:Ag			3	
MS119	Gun1:Al	1.1	12/8	100	24
	Gun2:Ag			15	
MS120	Gun1:Al	1.1	12/8	100	24
	Gun2:Ag			25	

6.4 Ανάπτυξη και δομή νανοςύνθετων υμενίων AlN:Ag/Si με PLD

Το AlN αποτελεί μια κατάλληλη περιβάλλουσα μήτρα για νανοςύνθετα μεταλλικών νανოსωματιδίων εξαιτίας της οπτικής της διαφάνειας, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω. Ο Ag επιδεικνύει το πιο έντονο και καλά διαμορφωμένο τοπικό επιφανειακό πλάσμιον (LSPR όταν σχηματίζει νανοςωματίδια. Με την μέθοδο της αντιδρώσας συνεστιασμένης ιοντοβολής (DC-RMS) δεν καταφέραμε να πραγματοποιήσουμε την εισαγωγή μεταλλικών νανοςωματιδίων Ag εντός του AlN.

Η υψηλή διαχυσιμότητα του Ag σε συνδυασμό με το υψηλό σημείο τήξης του AlN καθιστούν την ανάπτυξη ενός τέτοιου νανοςύνθετου σχεδόν αδύνατη. Ο Ag είτε διαχέεται στην επιφάνεια κατά την διάρκεια θερμικής επεξεργασίας, είτε βρίσκεται ατομικά διεσπαρμένος στο AlN κατά την διάρκεια της ανάπτυξης [6.52], όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

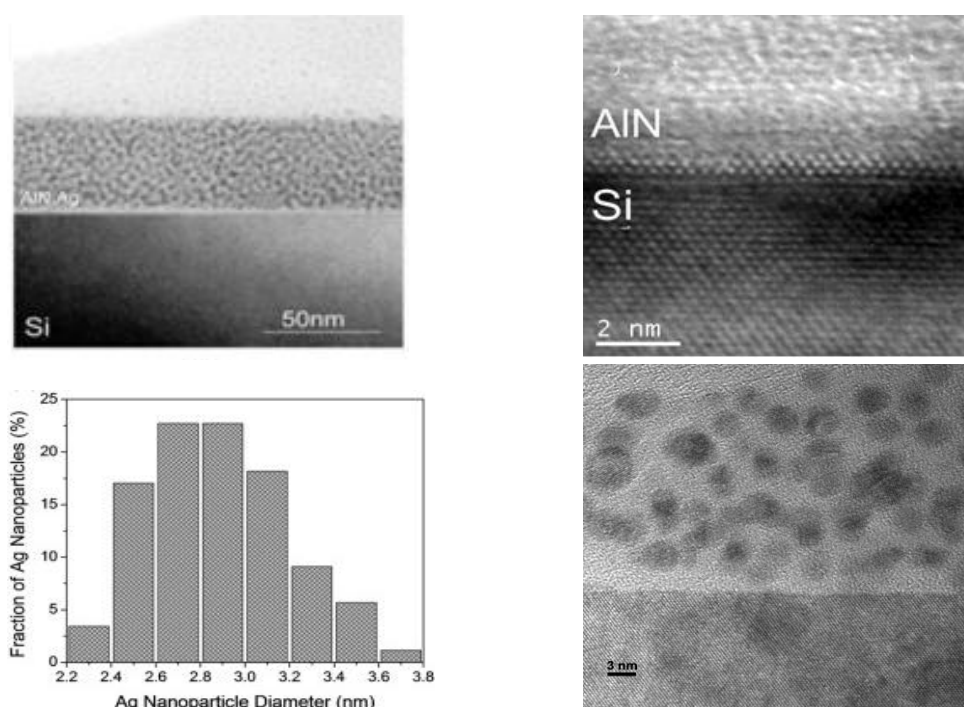
Με την χρήση της μεθόδου PLD κατεστάθη εφικτή η ανάπτυξη υμενίων οπτικά διαφανούς διηλεκτρικής μήτρας AlN με μεταλλικά εγκλείσματα νανοςωματιδίων Ag σύμφωνα με τις συνθήκες ανάπτυξης του πίνακα 6.1.

Η γεωμετρία με τομείς μετάλλου Ag [6.53] πάνω στους περιστρεφόμενους μεταλλικούς στόχους Al ευνοεί την ανάπτυξη νανοςύνθετων υμενίων τύπου μήτρας-εγκλεισμάτων καθώς:

- i) υπάρχει περιορισμένη διάχυση πάνω στο υπόστρωμα αφού η εναπόθεση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου (RT growth).
- ii) οι αναμιξιμότητες μεταξύ των δύο στοιχείων Al, Ag είναι μικρή [6.54,6.55].

Ελέγχοντας τα κινητικά (kinetics) και ενεργητικά (energetics) χαρακτηριστικά κατά την εναπόθεση με PLD επιτύχαμε να ενσωματώσουμε καλώς σχηματισμένα μεταλλικά νανοςωματίδια εντός της μήτρας AlN μέσω μιας "παγωμένης" διαδικασίας [6.53] (απουσία προσφοράς θερμότητας). Αυτό είναι αντίθετο με αντίστοιχες προηγούμενες απόπειρες ενσωμάτωσης νανοςωματιδίων Ag εντός μιας σκληρής μήτρας [6.56] με χρήση υψηλών θερμοκρασιών. Η ανάπτυξη απουσία προσφοράς θερμότητας είναι κατάλληλη και για ευπαθή οργανικά και εύκαμπτα υποστρώματα.

Στο σχήμα 6.18 παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό υμένιο νανοςύνθετο υμένιο AlN:Ag/Si. Το υμένιο παρουσιάζει ομοιογενή κατανομή των διεσπαρμένων νανοςωματιδίων, μέση διάμετρο σωματιδίου 2-4nm, και πολύ καλή προσκόλληση στο υπόστρωμα. Το νανοςύνθετο υμένιο επιδεικνύει σκληρότητα 14.9GPa, πολύ υψηλότερη από κάθε είδους χάλυβα (Fe-C).



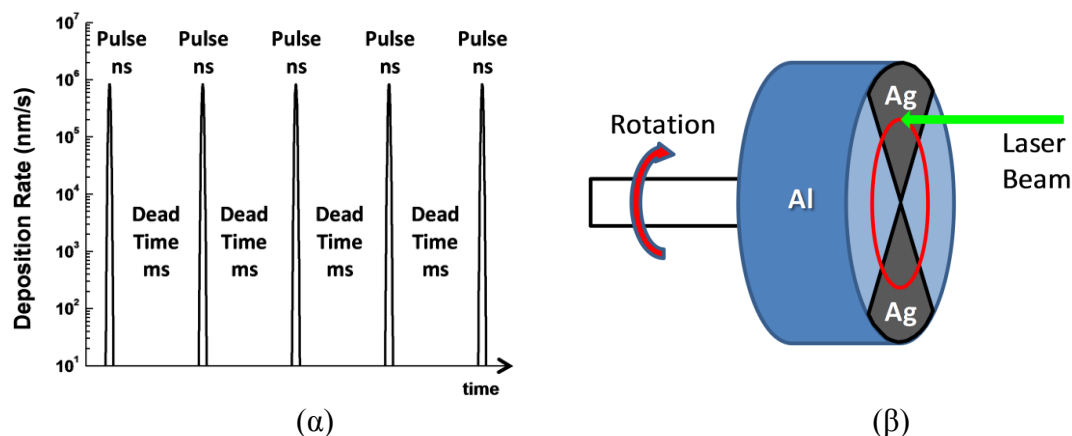
Σχήμα 6.18: Φωτογραφίες TEM σε τομή του δείγματος 266 που δείχνει το AlN:Ag. Το υμένιο παρουσιάζει πολύ καλή προσκόλληση στο υπόστρωμα Si. Τα νανοσωματίδια Ag έχουν μέσο μέγεθος 2-4nm. [6.51]

Το γεγονός της ανάπτυξης σφαιρικών νανοσωματιδίων οφείλεται κατά κύριο λόγο στην κακή διαβροχή των ατμών του Ag με το AlN. Αυτός ο ιδιαίτερος τρόπος ανάπτυξης περιγράφεται σχηματικά στις ακόλουθες παραγράφους.

6.4.1 Μηχανισμός Ανάπτυξης νανοσύνθετων AlN:Ag – Διαβροχή και Συμπύκνωση ατμών από τους μεταλλικούς τομείς

Η εναπόθεση γίνεται με παλμικό laser διάρκειας 6ns και συχνότητας 10 Hz. Μεταξύ των παλμών μεσολαβεί νεκρός χρόνος 100msec - η εναπόθεση διαρκεί μόνο 6 ns. Η διάρκεια του νεκρού χρόνου είναι πολύ μεγαλύτερη από οποιαδήποτε μικροσκοπική διαδικασία. Κατά την διάρκεια του νεκρού χρόνου επομένως, δεν πραγματοποιείται εναπόθεση και η διαδικασία έχει τερματιστεί μέχρι την άφιξη των επόμενων ατμών από τον επόμενο παλμό laser που ακτινοβολεί τον στόχο.

Στο ακόλουθο διάγραμμα του σχήματος 6.19 παρουσιάζεται η ακολουθία παλμών και νεκρού χρόνου με αποτέλεσμα ο πραγματικός ρυθμός εναπόθεσης του PLD να είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον ρυθμό εναπόθεσης του MS. Όμως ο ρυθμός άφιξης των ατμών κατά την διάρκεια του παλμού είναι τεράστιος όπως περιγράφεται στην §6.2.1.



Σχήμα 6.19: α) Σχηματικό διάγραμμα στο οποίο φαίνεται η ακολουθία παλμών και νεκρού χρόνου κατά την διάρκεια εναπόθεσης νανοςύνθετων με PLD, β) Η γεωμετρία του στόχου με τομείς μετάλλου Ag πάνω στον μεταλλικό στόχο Al που υιοθετείται για την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων Ag εντός της διηλεκτρικής μήτρας Al.

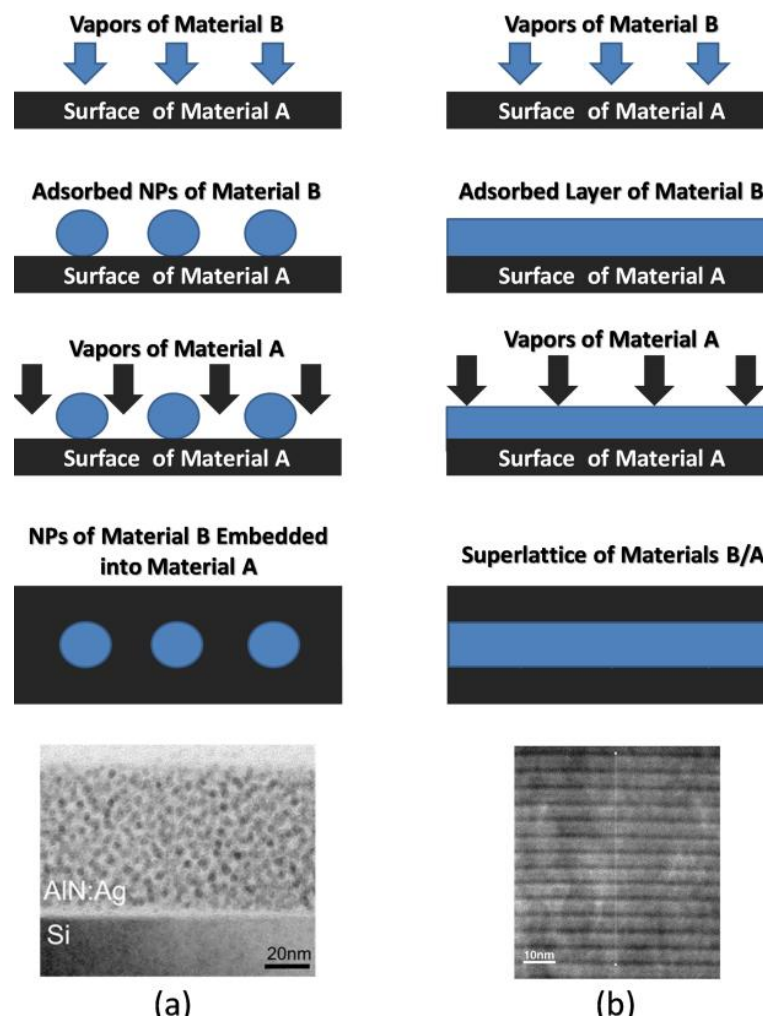
Εξαιτίας του νεκρού χρόνου ο πραγματικός (μετρούμενος) ρυθμός εναπόθεσης είναι κατά $10^{-1}/10^{-6}=10^5$ φορές βραδύτερος από τον πραγματικό ρυθμό άφιξης των ατμών κατά την διάρκεια του παλμού - οι κινητικές διεργασίες είναι πολύ σημαντικές και ισχυρές για το PLD. Ο νεκρός χρόνος είναι τεράστιος για την νανοκλίμακα. Μετά από κάθε παλμό το αφιχθέν υλικό στερεοποιείται (παγώνει) πριν την επόμενη άφιξη εξαιτίας του επόμενου παλμού.

Είναι αυτός ο ειδικός τρόπος διαδοχικών παλμών, που ακτινοβολεί τότε το ένα υλικό και τότε το άλλο, που καθιστά δυνατή την ενσωμάτωση των μεταλλικών εγκλεισμάτων εντός της μήτρας. Οι τομείς του μετάλλου Ag καταλαμβάνουν ένα μικρό ποσοστό του εμβαδού του περιστρεφόμενου στόχου Al, το πολύ 25%, και ο κάθε τομέας αποτελεί το 6,25% του συνολικού εμβαδού του κυκλικού στόχου Al (μέχρι 4 τομείς χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε εναπόθεση). Οι τομείς μετάλλου είναι απομακρυσμένοι μεταξύ τους ώστε να αποφεύγεται η ακτινοβολία του Ag με πάρα πολλούς διαδοχικούς παλμούς και να αποτρέπεται η συννένωση των σωματιδίων ώστε να παραχθεί τελικά ένα συνεχές υμένιο Ag. Ο έλεγχος του αριθμού των διαδοχικών παλμών που ακτινοβολεί ένα τομέα μετάλλου γίνεται με την επιλογή της ταχύτητας του περιστρεφόμενου στόχου – όσο μικρότερη η ταχύτητα περιστροφής τόσο περισσότεροι διαδοχικοί παλμοί ακτινοβολούν κάθε τομέα.

Παρακάτω περιγράφεται η επίδραση της διαβροχής στον σχηματισμό του υμενίου καθώς και η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στο μέγεθος, στην πυκνότητα και στην κατανομή των σωματιδίων.

6.4.1.1 Επίδραση της διαβροχής του Ag με το AlN

Στο σχήμα 6.20 απεικονίζεται η ανάπτυξη υλικών δύο φάσεων κατά την διαδοχική ακτινοβολή με laser των δυο συνιστωσών φάσεων για τις περιπτώσεις που υπάρχει κακή και καλή διαβροχή μεταξύ τους. Αν υπάρχει κακή διαβροχή (§3.3.1) όπως στο σχήμα 6.20α οι ατμοί του υλικού B (εν προκειμένω του Ag) συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του υλικού A (εν προκειμένω του AlN) σχηματίζοντας νανοσωματίδια το σχήμα των οποίων εξαρτάται από την γωνία της διαβροχής. Στους επόμενους παλμούς laser ατμοί του υλικού B φθάνουν στην επιφάνεια και θάβουν τα νανοσωματίδια. Καθώς ο στόχος περιστρέφεται και τα συστατικά που τον αποτελούν ακτινοβολούνται διαδοχικά, νανοςύνθετα του τύπου μήτρα με εγκλείσματα όπως τα AlN:Ag του σχήματος 6.20α σχηματίζονται, καθώς τα υλικά επιδιώκουν την ελαχιστοποίηση της μεταξύ τους επαφής. Η κακή διαβροχή των δύο υλικών απορρέει από το γεγονός ότι τα ευγενή μέταλλα, όπως ο Ag, είναι δομικώς και ηλεκτρονικώς ασύμβατα με το AlN. [6.52]



Σχήμα 6.20: Σχηματική περιγραφή της ανάπτυξης των νανοςύνθετων υμενίων. Η επίδραση της διαβροχής α) στα νανοςύνθετα υμένια τύπου μήτρα-εγκλείσματα (εικόνα TEM από [6.51]), β) στα διαστρωματωμένα υμένια (εικόνα TEM από [6.59]). Σχήμα από [6.57]

Αν υπάρχει καλή διαβροχή μεταξύ των δύο συνιστωσών φάσεων του υλικού όπως στην περίπτωση των TiN/TaN και μικρή ταχύτητα περιστροφής του στόχου τότε οι συμπυκνούμενοι ατμοί της μιας φάσης που φθάνουν στην επιφάνεια δεν σχηματίζουν νανοσωματίδια αλλά καλύπτουν όλη την επιφάνεια αναπτύσσοντας έτσι, προϊόντος του χρόνου της εναπόθεσης PLD, πολυστρωματικά υμένια (π.χ. TiN/TaN) όπως φαίνεται στο σχήμα 6.20β. (Για μεγάλη ταχύτητα περιστροφής στόχου δημιουργούνται τριαδικά κράματα π.χ. TiTaN). Η καλή διαβροχή των TiN και TaN απορρέει από το γεγονός ότι έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή (rocksalt, NaCl), έχουν μικρή διαφορά πλεγματικής σταθεράς (2.7%) και επιδεικνύουν εξαιρετική αναμειξιμότητα εξαιτίας της ηλεκτρονικής τους συμβατότητας [6.60].

Στην μέθοδο ανάπτυξης υμενίων με ιοντοβολή λόγω της μεγάλης ροής Ag προς το υπόστρωμα (ακόμα και για ελάχιστους χρόνους εναπόθεσης, ~1sec και μικρή εφαρμοζόμενη ισχύ στον στόχο) αλλά και της υψηλής διαχυσιμότητας των ιόντων και σωματιδίων (λόγω της υψηλής ενέργειας που φέρουν) οδηγούν τελικά σε διαστρωματώσεις των φάσεων AlN/Ag. Τα νανοσωματίδια που πιθανότατα σχηματίζονται λόγω της κακής διαβροχής του Ag στο AlN αυξάνουν τόσο πολύ σε μέγεθος φθάνοντας το όριο συνένωσης σχηματίζοντας τελικά ένα συνεχές στρώμα Ag. Η συμβατική θερμική ανόπτηση δεν οδήγησε στο σχηματισμό σωματιδίων.

6.4.2 Επίδραση των διαφόρων παραμέτρων της ανάπτυξης με PLD στην μέγεθος και την πυκνότητα των νανοσωματιδίων Ag.

Τα χαρακτηριστικά (το μέγεθος και η πυκνότητα) των νανοσωματιδίων εξαρτώνται από την γεωμετρία του στόχου και την ταχύτητα περιστροφής του.

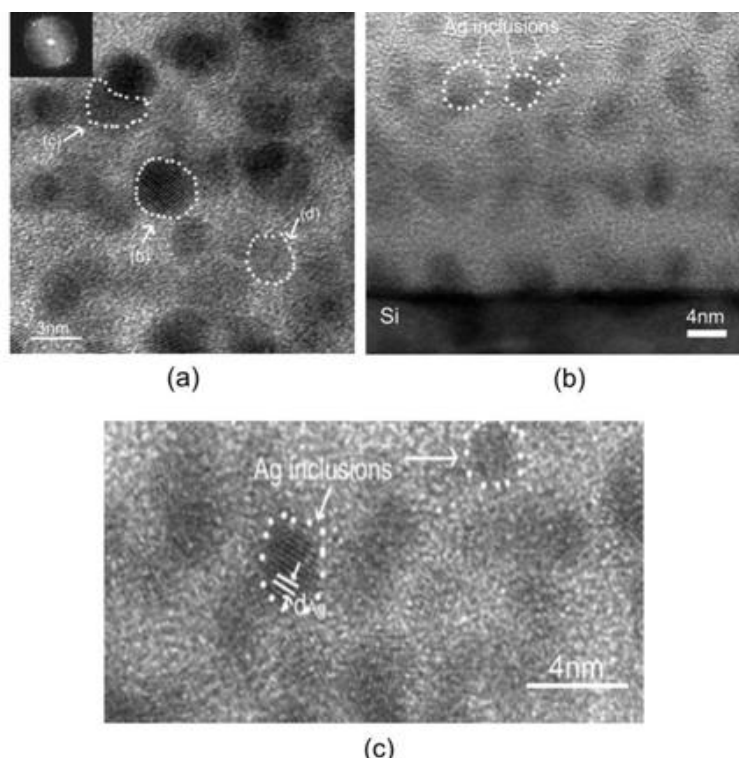
6.4.2.1 Επίδραση της ταχύτητας περιστροφής του στόχου

A. Για την ίδια γεωμετρία στόχου, το μέγεθος των κρυσταλλιτών αποδείχτηκε ανεξάρτητο της ταχύτητα περιστροφής του στόχου (Πίνακας 6.9, Σχήμα 6.21)

Πίνακας 6.9: Μεγέθη εγκλεισμάτων Ag για τα δείγματα #196, #198, #207 που αναπτύσσονται με την ίδια γεωμετρία στόχου (87,5%Al-12,5%Ag) αλλά με διαφορετική ταχύτητα περιστροφής του στόχου (συνθήκες όπως PLD193).

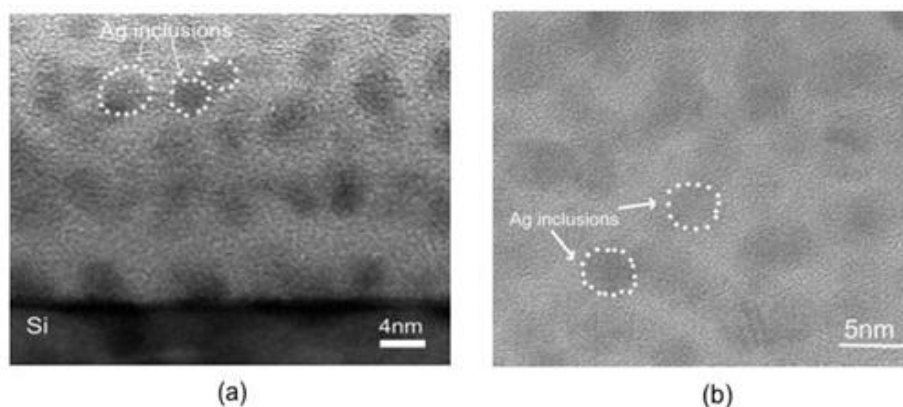
Δείγμα PLD	Μέγεθος σωματιδίου (nm)	Τυπική απόκλιση (nm)	Ταχύτητα περιστροφής στόχου
#196	3	0.3	max
#198	3	0.5	max/2
#207	3.2	0.2	max/4

Στο σχήμα 6.21 απεικονίζονται φωτογραφίες TEM των δειγμάτων του πίνακα 6.9 που αναπτύσσονται με την ίδια γεωμετρία στόχου αλλά με διαφορετική ταχύτητα περιστροφής του στόχου. Διακρίνονται τα νανοσωματίδια Ag μέσου μεγέθους 3-4nm.



Σχήμα 6.21: Φωτογραφίες TEM σε τομή υψηλής ανάλυσης των δειγμάτων (a) #196 (το ένθετο είναι μετασχηματισμός Fourier με τους δακτύλιους να αντιστοιχούν σε εγκλείσματα Ag (111)), (b) #207, (c) #198. Οι σημειωμένες περιοχές αντιστοιχούν σε εγκλείσματα Ag. Δεν υπάρχει εμφανής διαφορά στο μέγεθος των εγκλεισμάτων που να σχετίζεται με την διαφορετική ταχύτητα περιστροφής του στόχου. [6.69]

B. Για την ίδια συγκέντρωση του Ag στον στόχο η πυκνότητα εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής (πίνακας 6.10, σχήμα 6.22). Η πυκνότητα των νανοκρυσταλλινών μετρήθηκε στα δείγματα #196 και #207.

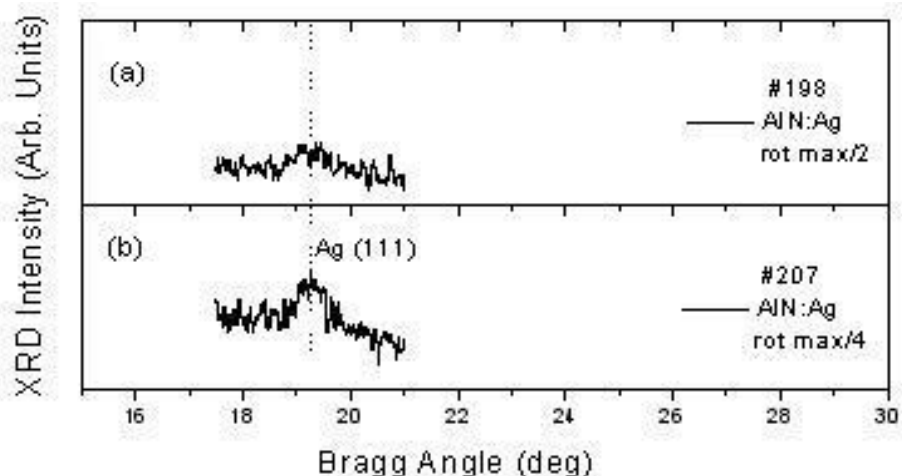


Σχήμα 6.22: Δείγματα (a) #207 and (b) #196 στα οποία μετρήθηκε η πυκνότητα των εγκλεισμάτων. [6.69]

Πίνακας 6.10: Πυκνότητα εγκλεισμάτων Ag στα δείγματα #266 and #196 με 25% Ag και διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής του στόχου.

Δείγμα	Ταχύτητα περιστροφής στόχου	Πυκνότητα εγκλεισμάτων (cm^{-3})
#196	max	10×10^{23}
#207	max/4	50×10^{23}

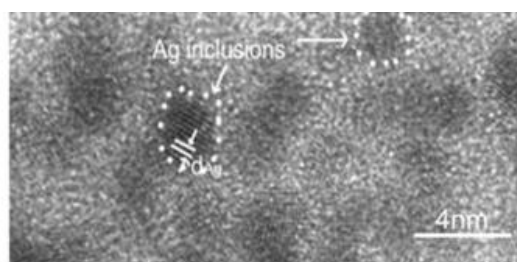
Διατηρώντας την ίδια συγκέντρωση Ag, η πυκνότητα των νανοκρυστάλλων αυξάνεται 4-5 φορές με μείωση της ταχύτητας περιστροφής από max σε max/4. Αυτό επιβεβαιώθηκε περαιτέρω από τα φάσματα των μετρήσεων XRD όπως φαίνεται στην εικόνα 6.23. Η κατανομή των νανοσωματιδίων στην άμορφη μήτρα είναι περίπου ομογενής. Η αύξηση της πυκνότητας οφείλεται στο γεγονός ότι περισσότεροι διαδοχικοί παλμοί χτυπούν τον τομέα του μετάλλου.



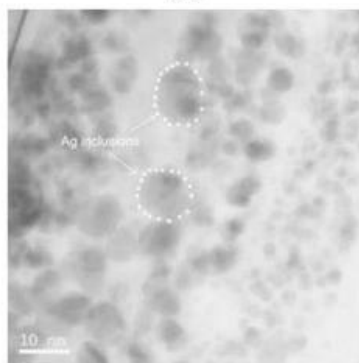
Σχήμα 6.23: Διαγράμματα XRD από 2 δείγματα AlN:Ag (a, b) υμενίων που αναπτύσσονται με PLD με διαφορετικές ταχύτητες περιστροφής στόχου.

6.4.2.2 Επίδραση της γεωμετρίας του στόχου

Αυξάνοντας το ποσοστό Ag στο στόχο (αλλάζοντας δηλαδή την γεωμετρία του στόχου) και διατηρώντας σταθερή την ταχύτητα περιστροφής, παρατηρείται αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών (Πίνακας 6.11, Σχήμα 6.24). Στην περίπτωση που οι τομείς μετάλλου Ag είναι μεγάλοι, η κατανομή δεν είναι ομογενής και συνένωση μπορεί να συμβεί.



(a)



(b)

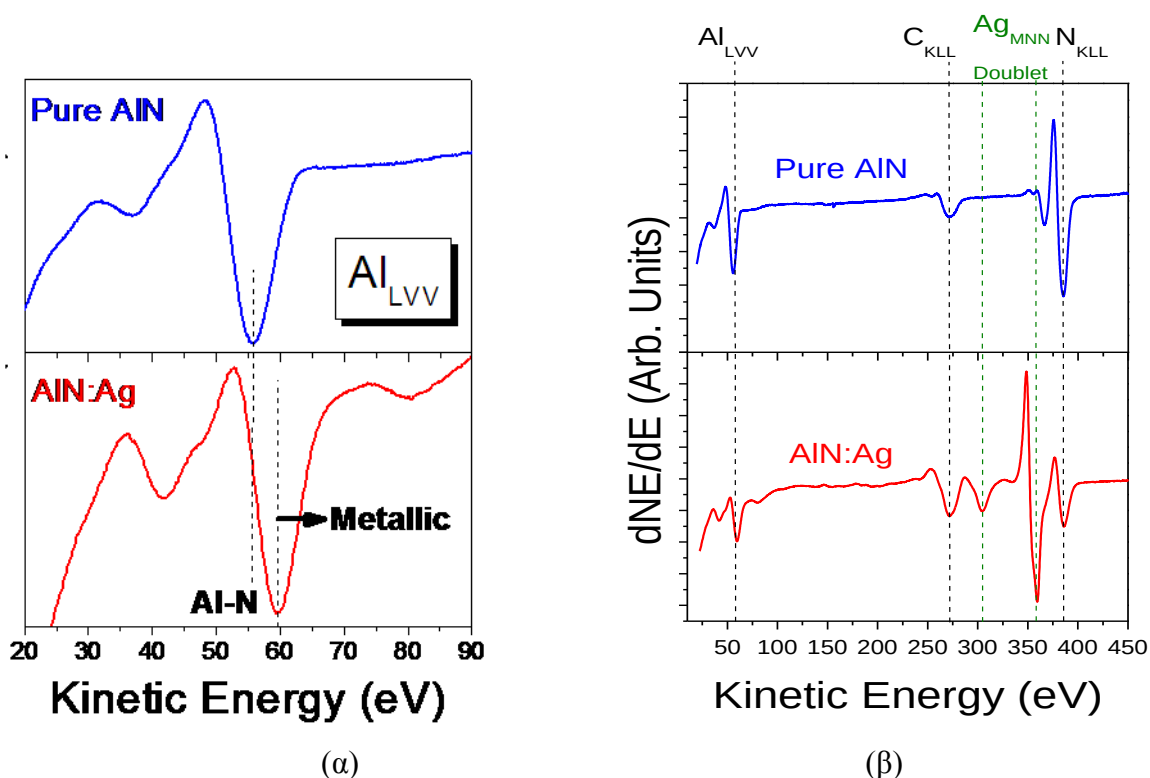
Σχήμα 6.24: Φωτογραφία TEM υψηλής ανάλυσης σε τομή των δειγμάτων (a) #207 and (b) #214 όπου φαίνεται η διαφορά του μεγέθους των νανοκρυστάλλων. [6.69]

Πίνακας 6.11: Μεγέθη εγκλεισμάτων των δειγμάτων Ag #207 and #214, που αναπτύσσονται με διαφορετική γεωμετρία στόχου (διαφορετικό %Ag).

Δείγμα	Μέγεθος σωματιδίου (nm)	Τυπική απόκλιση (nm)	%Ag
#207	3.2	0.2	12.5
#214	10	0.5	25

6.4.3 Χημική Σύσταση των υμενίων AlN και AlN:Ag με PLD.

Στο σχήμα 6.25 παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα AES για τα νανοςύνθετα AlN:Ag και η σύγκριση του με ένα καθαρό AlN της μεθόδου PLD. Παρατηρείται μια μετατόπιση στην ενεργειακή θέση της κορυφής του Al ως αποτέλεσμα του χημικού δεσμού Al-Ag [6.62], γεγονός που μας υποψιάζει για ενδεχόμενες αλλαγές που πιθανώς υφίσταται η μήτρα AlN με την εισαγωγή των νανοσωματιδίων Ag. Από τα σχετικά ύψη των κορυφών των διαφόρων στοιχείων και λαμβάνοντας υπόψη τους συντελεστές ευαισθησίας [6.61], προκύπτει μια καλή εκτίμηση της στοιχειομετρίας του υμενίου καθώς και της αναλογίας των φάσεων. Τα αποτελέσματα προέκυψαν ύστερα από διόρθωση τους λαμβάνοντας υπόψη το βάθος διαφυγής των ενεργειών του κάθε στοιχείου ώστε να αναφέρονται στο ίδιο πάχος υμενίου.

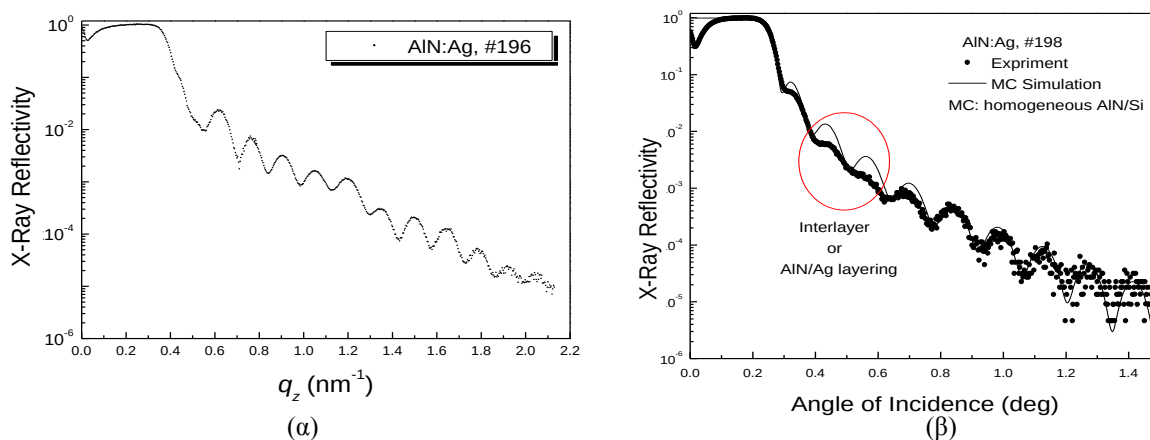


Σχήμα 6.25: α) Συγκριτικά φάσματα Auger ενός καθαρού υμενίου AlN και ενός νανοςύνθετου AlN:Ag ανεπτυγμένα με PLD όπου φαίνεται η χαρακτηριστική διπλή κορυφή του Ag. Η μετατόπιση της κορυφής του Al ως αποτέλεσμα των δεσμών Al-Ag επιδεικνύοντας μεταλλικό χαρακτήρα [6.62].

6.4.4 Οι μετρήσεις XRR για τα PLD υμένια AlN:Ag/Si

Από μετρήσεις XRR προέκυψαν ανεξάρτητα η πυκνότητα και το πάχος των υμενίων AlN:Ag καθώς και η τραχύτητα της επιφάνειας. Τυπικό διάγραμμα XRR φαίνεται στο σχήμα 6.26α. Κατά αντιστοιχία με τον τρόπο ανάλυσης της §5.3.2 για τα νανοςύνθετα a-C:Ag υπολογίζεται η πυκνότητα των υμενίων. Αντιπροσωπευτικό πειραματικό και θεωρητικό διαγράμμα φαίνονται στο σχήμα 6.26β. Το θεωρητικό διάγραμμα αποτελεί προσομείωση με την μέθοδο Monte-Carlo. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 6.12 όπου

παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα για τα καθαρά AlN για μια εύκολη και γρήγορη σύγκριση.



Σχήμα 6.26: α) Αντιπροσωπευτικό διάγραμμα ανακλαστικότητας ακτίνων-X για ένα νανοσύνθετο υμένιο AlN:Ag/Si με PLD, β) το πειραματικό διάγραμμα XRR νανοσύνθετου AlN:Ag/Si και θεωρητικό ενός απλού υμενίου AlN/Si ανεπτυγμένο με ίδιες συνθήκες με προσομοίωση Monte-Carlo ενός νανοσύνθετου υμενίου AlN:Ag/Si με PLD.

Πίνακας 6.12: Αποτελέσματα της ανάλυσης των μετρήσεων XRR για νανοσύνθετα υμένια AlN:Ag ανεπτυγμένα με PLD.

Δείγμα	Υλικό	Πυκνότητα (g/cm^3)	Πάχος (nm)	Τραχύτητα (nm)
193	AlN/Si	2.65	57	0.9
194	AlN/Si	2.6	111	1.1
196	AlN:Ag/Si	3.3	33-35	0.5
198	AlN:Ag/Si	3.05	30	0.7
200	AlN:Ag/Si	2.7	34-35	0.7
201	AlN:Ag/Si	2.7	36	0.7
202	AlN:Ag/Si	2.7-3.1	29-30	0.5-0.7
203	AlN:Ag/Si	2.7	30	0.5
204	AlN/Si	2.65	37.5	1.0
205	AlN/Si	2.6	37-39	0
207	AlN:Ag/Si	3.55	23-24	0

6.4.5 Οπτικές Ιδιότητες νανοςύνθετων PLD υμενίων AlN:Ag/Si

Στο σχήμα 6.27 παρουσιάζεται η διασπορά που επιδεικνύει ο δείκτης διάθλασης του νανοςύνθετου με την εισαγωγή των μεταλλικών νανοσωματιδίων Ag στην διάφανη στο ορατό μήτρα AlN. Η απορρόφηση στα 2.8eV σε πρώτη ανάγνωση μπορεί να αποδοθεί είτε στο αναμενόμενο εντοπισμένο επιφανειακό πλασμόνιο των μεταλλικών σωματιδίων (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR), είτε σε κάποιον άλλο τρόπο απορρόφησης της ενέργειας από το νανοςύνθετο υμένιο όπως εάν συνέβαινε μια δραματική αλλαγή στο υλικό της μήτρας (αντίστοιχη με τους a-C, §5.4.2) και απορροφούσε ισχυρά στο ορατό.

Στο φάσμα ανακλαστικότητας η ενεργειακή θέση που εμφανίζεται η κορυφή απορρόφησης δεν αποτελεί κροσσό συμβολής καθότι το πάχος του υμενίου είναι κατάλληλα επιλεγμένο ώστε στην ενεργειακή θέση που αναμένεται το πλασμόνιο να υπάρχει ελάχιστο βάση της σχέσης $\varepsilon_{met} = -2\varepsilon_{diel}$.

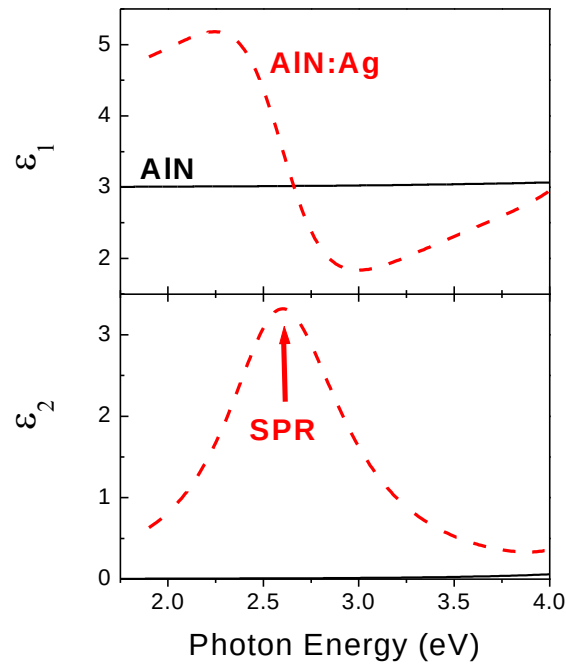
Η εξακρίβωση και η τεκμηρίωση του μηχανισμού απορρόφησης υπήρξε αντικείμενο εκτενούς έρευνας της παρούσας διπλωματικής εργασίας πριν καταλήξουμε στο αναμφισβήτητο συμπέρασμα ότι πρόκειται περί του συντονισμού του πλασμονίου των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Η μελέτη αυτή παρουσιάζεται αναλυτικά στο τμήμα 6.5 του παρόντος κεφαλαίου.

Ενδεικτικά παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα της διαδικασίας ελαχιστοποίησης στα πειραματικά δεδομένα οπτικής ανακλαστικότητας για δείγμα AlN:Ag/Si βάση της θεωρίας ενεργού μέσου Maxwell-Garnett για συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των μεταλλικών σωματιδίων ή περιγράφοντας το νανοςύνθετο υλικό με 2 ταλαντωτές Lorentz (ο ένας προκύπτει στο ορατό από την ανάλυση) όπως εάν συνέβαινε κάτι παράδοξο και η μήτρα απορροφούσε στο ορατό.

Τα αποτελέσματα προκύπτουν ικανοποιητικά και στις δυο περιπτώσεις και εκεί ακριβώς συνίσταται η δυσκολία διάκρισης της φυσικής προέλευσης του μηχανισμού απορρόφησης αν δηλαδή προέρχεται από τα νανοσωματίδια (που στην περίπτωση μας, διαπιστωμένα υπάρχουν εντός του υμενίου) ή όχι. Στην δικιά μας περίπτωση βέβαια, οι εικόνες TEM αποτελούν τέλος πάσης αντιλογίας για την ύπαρξη των σωματιδίων συγκεκριμένης κατανομής και χαρακτηριστικών (μέγεθος, ποσοστό επί τις % εντός της μήτρας) με αποτέλεσμα την διευκόλυνση μας όσον αφορά πολλές παραμέτρους για την ανάλυση των οπτικών ιδιοτήτων των νανοςύνθετων υμενίων. Σε διαφορετική περίπτωση θα έπρεπε να γίνουν διάφορες υποθέσεις και εκτιμήσεις για το αν υπάρχουν σωματίδια, τι μεγέθους, κατανομής και ποσοστού εντός της μήτρας, με όση αμφισβήτηση επιδέχεται κάτι τέτοιο για τα τελικά αποτελέσματα.

Για τα μεταλλικά νανοσωματίδια Ag χρησιμοποιήθηκε η διηλεκτρική συνάρτηση του bulk Ag για την περιγραφή τους λαμβάνοντας υπόψη την αυξημένη επιφανειακή σκέδαση των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια των σωματιδίων λόγω του μικρού μεγέθους τους. Η αυξημένη επιφανειακή σκέδαση ενσωματώνεται στην διηλεκτρική συνάρτηση αντικαθιστώντας το γ

(§2.6.2) με την σχέση $\gamma = \gamma_0 + A \frac{V_F}{r}$.



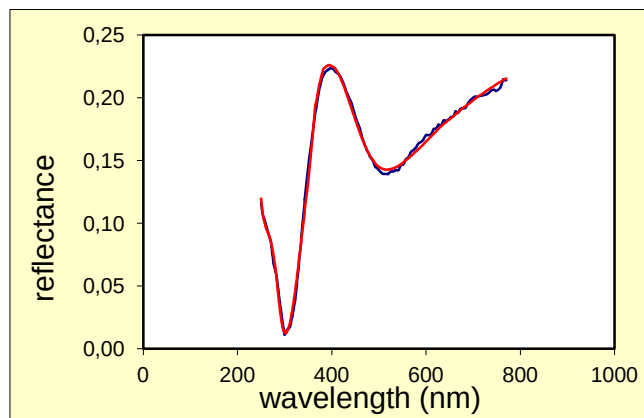
Σχήμα 6.27: Η διασπορά στο πραγματικό και το φανταστικό μέρος στην διηλεκτρική συνάρτηση του νανοςύνθετου υμενίου όταν εντός της οπτικά διάφανης μήτρας AlN ενσωματωθούν μεταλλικά νανοσωματίδια Ag για το υμένιο του δείγματος 266 του σχήματος 6.18.

Πίνακας 6.13: Συνθήκες εναπόθεσης των νανοςύνθετων δειγμάτων AlN:Ag (266,286) με PLD.

	Κωδικός δείγματος	Μήκος κύματος Laser (nm)	Ενέργεια παλμού (mJ)	Υλικό στόχου	V_{bias} (Volts)	Πίεση λειτουργίας P_w (10^{-3} mbar)	Χρόνος εναπόθεσης (min)	Συχνότητα Περιστροφής Στόχου (Hz)
PLD	266	355	35	87,5% Al – 12.5% Ag	-	30	30	0.35/10
	286	355	35	75% Al – 25% Ag	-	30	30	0.35/10

Αποτελέσματα ανάλυσης των φασμάτων ανακλαστικότητας

Ανάλυση του δείγματος 286 (AlN:Ag/Si) με χρήση 2 ταλαντωτών Lorentz για την περιγραφή της διηλεκτρικής συνάρτησης του νανοςύνθετου υμενίου στο σύστημα αέρας/ άγνωστο υμένιο/Si. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 6.28.



Σχήμα 6.28: Το πειραματικό και το αποτέλεσμα της διαδικασίας ελαχιστοποίησης κάνοντας χρήση 2 ταλαντωτών Lorentz για το σύστημα αέρας/ άγνωστο υμένιο/Si. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

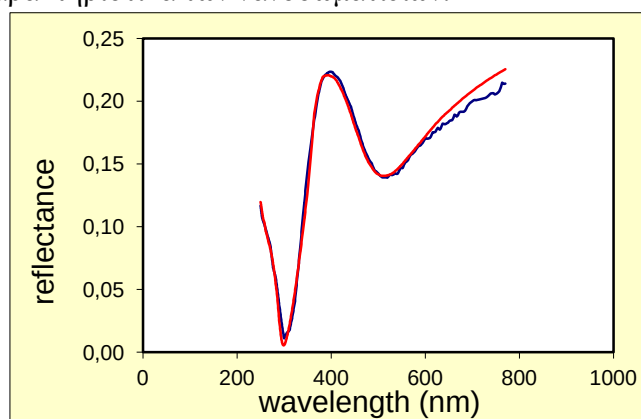
Πίνακας 6.14: Βέλτιστες παράμετροι μοντέλου Lorentz για το υμένιο AlN:Ag του σχήματος 6.28 (TEM στο σχήμα 6.18).

ε_{∞}	γ_1	ω_1	f_1	γ_2	ω_2	f_2
2.82	0.87eV	2.87eV	2.97	0.42eV	4.51eV	2.22

Στο σχήμα 6.29 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης του δείγματος 286 (AlN:Ag/Si) με χρήση 1 ταλαντωτή Lorentz για την περιγραφή της διηλεκτρικής συνάρτησης της μήτρας AlN και της bulk διηλεκτρικής συνάρτησης για τα νανοσωματίδια Ag λαμβάνοντας υπόψη την αυξημένη επιφανειακή σκέδαση των ηλεκτρονίων λόγω του μεγέθους τους στο σύστημα αέρας/ άγνωστο υμένιο/Si. Η ενεργός διηλεκτρική συνάρτηση για το νανοσύνθετο υμένιο σύμφωνα με την θεωρία ενεργού μέσου Maxwell Garnett δίνεται από την

$$\text{σχέση } \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\text{AlN}}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{\text{AlN}}} = f_{\text{Ag}} \frac{\varepsilon_{\text{Ag}} - \varepsilon_{\text{AlN}}}{\varepsilon_{\text{Ag}} + 2\varepsilon_{\text{AlN}}}. \text{ Χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες τιμές } A=0.9, r=1.5\text{nm},$$

$f_{\text{Ag}}=10.5\%$ για τα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων.



Σχήμα 6.29: Το πειραματικό φάσμα και το αποτέλεσμα της διαδικασίας ελαχιστοποίησης κάνοντας χρήση 1 ταλαντωτή Lorentz για την μήτρα AlN του συστήματος αέρα/ άγνωστο υμένιο/Si και περιγράφοντας τα σωματίδια με την bulk διηλεκτρική συνάρτηση του Ag λαμβάνοντας υπόψη την αυξημένη επιφανειακή σκέδαση των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του σωματιδίου λόγω του μικρού μεγέθους τους. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 6.15 που ακολουθεί και αφορούν το υλικό της μήτρας.

Πίνακας 6.15: Βέλτιστες παράμετροι μοντέλου Lorentz για το υμένιο AlN:Ag του σχήματος 6.29 (TEM στο σχήμα 6.18).

ε_{∞}	γ_1	ω_1	f_1
1.97	1.38	4.31	2.42

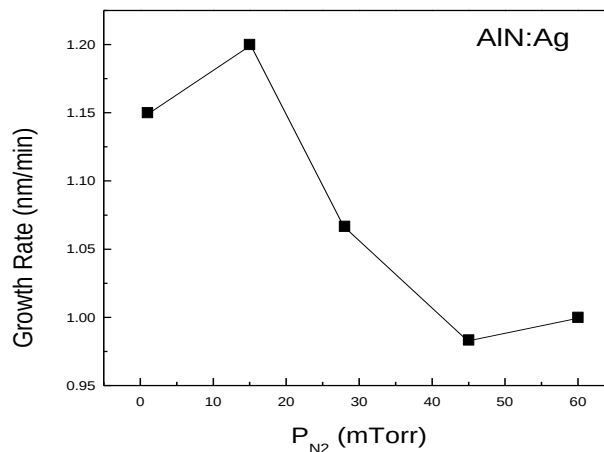
Στην περίπτωση της ανάλυσης με 2 ταλαντωτές Lorentz για το νανοςύνθετο υμένιο έχουμε την διατήρηση της θέσης του ταλαντωτή που αντιστοιχεί στην καθαρή μήτρα και ένα δεύτερο ταλαντωτή εκεί που αναμένεται το πλασμόνιο. Η θέση που αναμένεται το πλασμόνιο προκύπτει από την συνθήκη $\varepsilon_{Ag} = -2\varepsilon_{AlN}$ και φαίνεται στο σχήμα 6.32 για τα χαρακτηριστικά της μήτρας του AlN όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της ανάλυσης του δείγματος 193 που βρίσκεται στο σχήμα 6.7 (πίνακας 6.3). Σύμφωνα και με τους 2 τρόπους ανάλυσης παρουσιάζεται μια μικρή μετατόπιση στην ενεργειακή θέση απορρόφησης της μήτρας γεγονός που μας οδηγεί να διερευνήσουμε και τις αλλαγές που ενδεχομένως να υφίσταται η μήτρα λόγω της ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων.

Όπως θα γίνει σαφές παρακάτω, σύμφωνα με τις μετρήσεις Auger (σχήμα 6.25) και υπολογισμούς DFT (σχήμα 6.35) παρατηρείται μια αλλαγή στην μήτρα εξαιτίας των πιθανών δεσμών Al-Ag ή Ag-N ή άλλων πιθανών φαινομένων. Γι' αυτό το λόγο, για τα χαρακτηριστικά της μήτρας πρέπει να χρησιμοποιούνται ενεργές ποσότητες που εκφράζουν τις αλλαγές που υφίσταται η μήτρα εξαιτίας της ενσωμάτωσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων και όχι αυτές που αφορούν το καθαρό υλικό AlN που αναπτύσσεται με την εκάστοτε τεχνική. Αυτό περιγράφεται αναλυτικά στο τελευταίο μέρος του παρόντος κεφαλαίου.

6.4.6 Παραμετρικές μελέτες για τα νανοςυνθετα (PLD) υμένια AlN:Ag

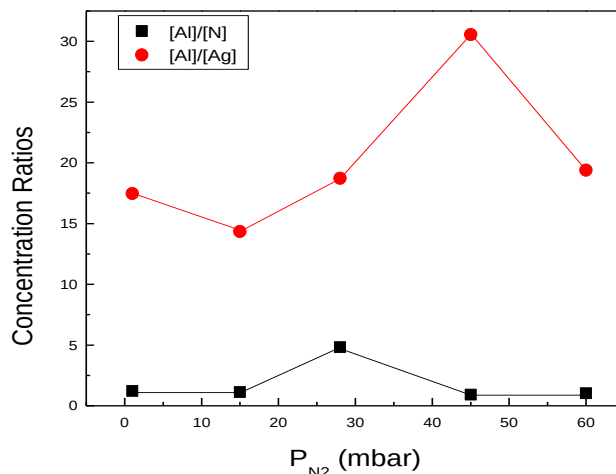
A. Ρυθμός ανάπτυξης όπως προκύπτει από την ανάλυση των αποτελεσμάτων XRR

Στο σχήμα 6.30 παρουσιάζεται ο ρυθμός εναπόθεσης όπως αυτός προκύπτει από τα αποτελέσματα XRR. Για πίεση >20mbar μειώνεται ο ρυθμός εναπόθεσης λόγω των αυξημένων κρούσεων με το N.



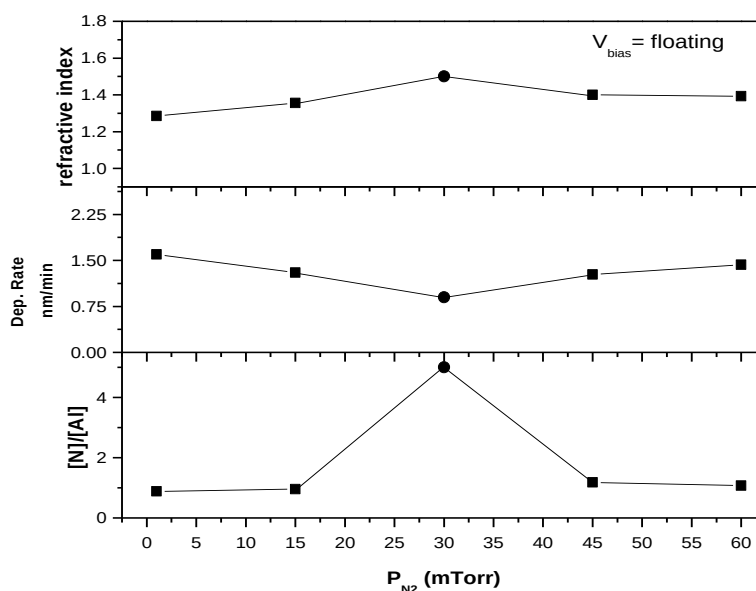
Σχήμα 6.30: Ο ρυθμός εναπόθεσης όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα XRR. Για πίεση >20mbar παρατηρείται μείωση του ρυθμού εναπόθεσης λόγω των αυξημένων κρούσεων με το N.

Στο σχήμα 6.31 παρουσιάζεται η στοιχειομετρία Al/N όπως προκύπτει από μετρήσεις Auger για τα νανοςύνθετα AlN:Ag με PLD καθώς και η αναλογία φάσεων (το ποσοστό Ag) μήτρας AlN-νανοσωματιδίων Ag.



Σχήμα 6.31: Στοιχειομετρία AlN και αναλογίες φάσεων για τα υμένια AlN:Ag/Si. Τα υμένια είναι στοιχειομετρικά για τις περισσότερες πιέσεις και το ποσοστό του Ag κυμαίνεται από 10-30% εντός της μήτρας AlN. Τα δείγματα AlN:Ag αναπτύχθηκαν με PLD χωρίς εφαρμοζόμενη τάση στο υπόστρωμα.

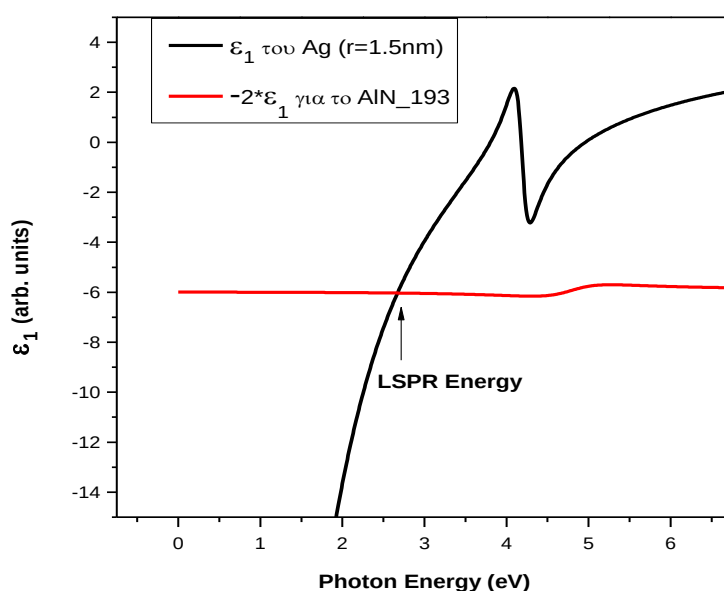
Στο σχήμα 6.32 παρουσιάζονται επιπλέον ο δείκτης διάθλασης και ο ρυθμός εναπόθεσης των συγκεκριμένων υμενίων.



Σχήμα 6.32: Η μεταβολή του δείκτη διάθλασης, του ρυθμού εναπόθεσης και του περιεχόμενου σε N_2 για δείγματα AlN:Ag (σύνθεση στόχου 87,5%Al- 12,5%Ag) που αναπτύχθηκαν με PLD χωρίς εφαρμοζόμενη τάση στο υπόστρωμα, με την μερική πίεση του N_2 να αποτελεί την μεταβαλλόμενη παράμετρο. (• αναφέρονται στην ίδια ταχύτητα περιστροφής του στόχου, $1/2\max$).

6.5 Παρατήρηση και διερεύνηση του φαινομένου του εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (localized SPR) των νανოსωματιδίων Ag στα νανοςύνθετα PLD υμένια AlN:Ag/Si(100).

Η θέση εμφάνισης του πλασμονίου (LSPR) εξαρτάται από τα οπτικά χαρακτηριστικά τα μήτρας σύμφωνα με την συνθήκη $\epsilon_{metal} = -2\epsilon_{diel}$. Ο προσδιορισμός της ενέργειας πλασμονίου δεν προκύπτει από κάποια αναλυτική λύση αλλά γραφικά. Στο σχήμα 6.33 παρουσιάζεται η αναμενόμενη θέση του πλασμονίου στην περίπτωση που η μήτρα δεν επηρεάζεται και διατηρεί αναλλοίωτα τα χαρακτηριστικά της σαν αυτά που περιγράφονται στον πίνακα 2 για το δείγμα AlN_193 του σχήματος 6.6. Αναμένουμε λοιπόν μια ζώνη απορρόφησης κοντά στα 2.7eV εξαιτίας του πλασμονίου.

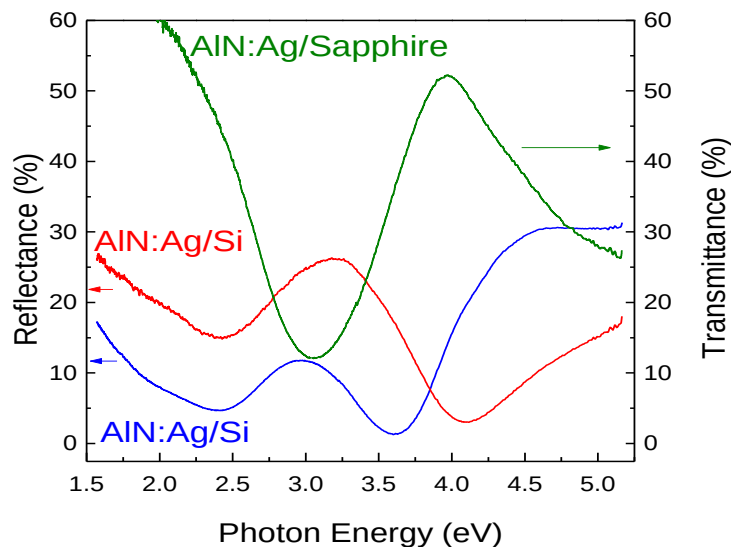


Σχήμα 6.33: Προσδιορισμός της ενεργειακής θέσης του πλασμονίου σωματιδίων όπως προκύπτει από την συνθήκη $\epsilon_m = -2*\epsilon_{diel}$.

Στον προσδιορισμό της θέσεως του LSPR του σχήματος 6.33 χρησιμοποιήθηκε η bulk συνάρτηση του Ag με την απαραίτητη διόρθωση που περιλαμβάνει την αυξημένη επιφανειακή σκέδαση λόγω του μεγέθους των σωματιδίων (3nm).

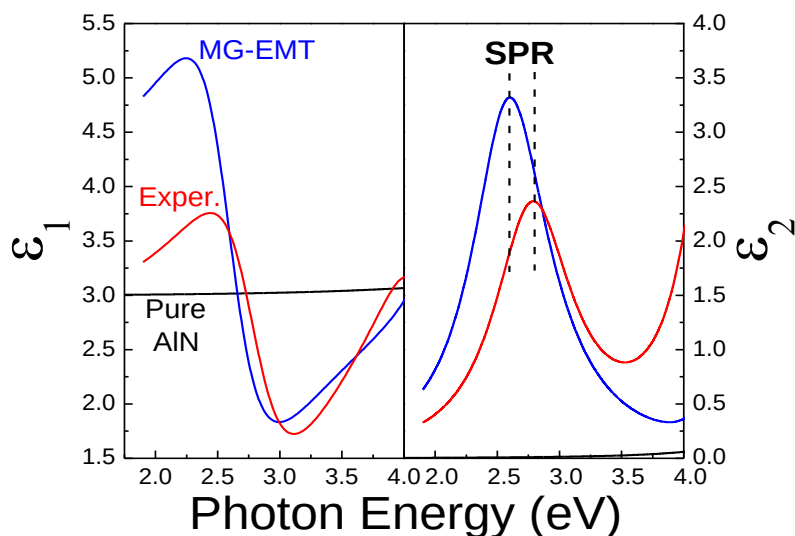
Σύμφωνα με την θεωρία MG-EMT για το σύστημα αέρας/νανοςύνθετο-υμένιο/Si προβλέπεται η ύπαρξη και εκδήλωση πλασμονίου Ag – για συγκεκριμένο ποσοστό % μετάλλου στην μήτρα AlN (~10%) και μέγεθος σωματιδίων (3.0nm) - στην ενεργειακή περιοχή 2.8-3.0eV, εκεί που τα πειραματικά μας φάσματα ανακλαστικότητας σε κάθετη μέτρηση εμφανίζουν απορρόφηση.

Πράγματι, παρατηρώντας τα πειραματικά φάσματα ανακλαστικότητας και διαπερατότητας (AlN:Ag/Sapphire) του σχήματος 6.33 βλέπουμε μια κορυφή απορρόφησης στα ~2.8-3.0eV.



Σχήμα 6.33: Πειραματικά φάσματα όπου εμφανίζεται η περιοχή απορρόφησης που οφείλεται στον συντονισμό εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου των νανოსωματιδίων Ag. Δεν πρόκειται περί κροσσού συμβολής διότι το πάχος των υμενίων είναι κατάλληλα επιλεγμένο ώστε στην συγκεκριμένη ενεργειακή περιοχή να εμφανίζεται ελάχιστο ανακλαστικότητα (δείγματα ανακλαστικότητας) ή μέγιστο διαπερατότητας (δείγμα διαπερατότητας). Από ένα τέτοιο φάσμα και χωρίς ανάλυση δεν μπορεί να προσδιοριστεί ακριβώς η ενεργειακή θέση του πλασμονίου καθώς "κουβαλιέται" αριστερά-δεξιά και πάνω-κάτω εξαιτίας των κροσσών συμβολής που προέρχονται από τις πολλαπλές ανακλάσεις του φωτός στην διεπιφάνεια AlN-Si.

Στο σχήμα 6.34 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης των πειραματικών φασμάτων σύμφωνα με την MG-EMT καθώς και η θεωρητική πρόβλεψη της MG-EMT για τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των υμενίων μας.



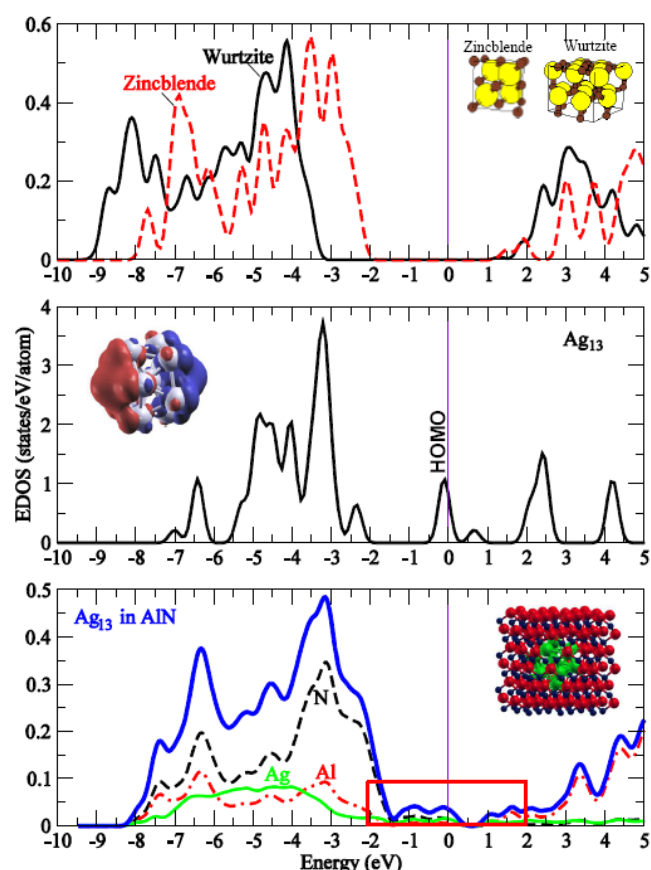
Σχήμα 6.34: Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για το καθαρό AlN και για το νανοςύνθετο AlN:Ag/Si (κόκκινη γραμμή, $ff=10\%$, $d=3\text{nm}$) όπως προκύπτει από την ανάλυση του πειραματικού φάσματος ανακλαστικότητας σύμφωνα με την θεωρία MG για την διηλεκτρική συνάρτηση του νανοσυνθέτου. Στο σχήμα παρατίθεται και η θεωρητική πρόβλεψη της θεωρίας MG (μπλε γραμμή) για τα ίδια χαρακτηριστικά σωματιδίων και για τα χαρακτηριστικά της καθαρής μήτρας του δείγματος 193 (σχήμα 6.6).

Από την μετατόπιση στην ενεργειακή θέση της κορυφής του πλασμονίου που φαίνεται στην ϵ_2 του σχήματος 6.34 μπορεί κάποιος να υπολογίσει την μεταβολή του δείκτη διάθλασης της μήτρας AlN που αποτελεί και την κυριότερη παράμετρο για το που θα εμφανιστεί τελικά το πλασμόνιο ($\epsilon_\mu = -2\epsilon_{\text{δηλ}}$).

Η μετατόπιση προς το μπλε (blue shift) εξηγήθηκε με υπολογισμούς ab-initio DFT [6.58].

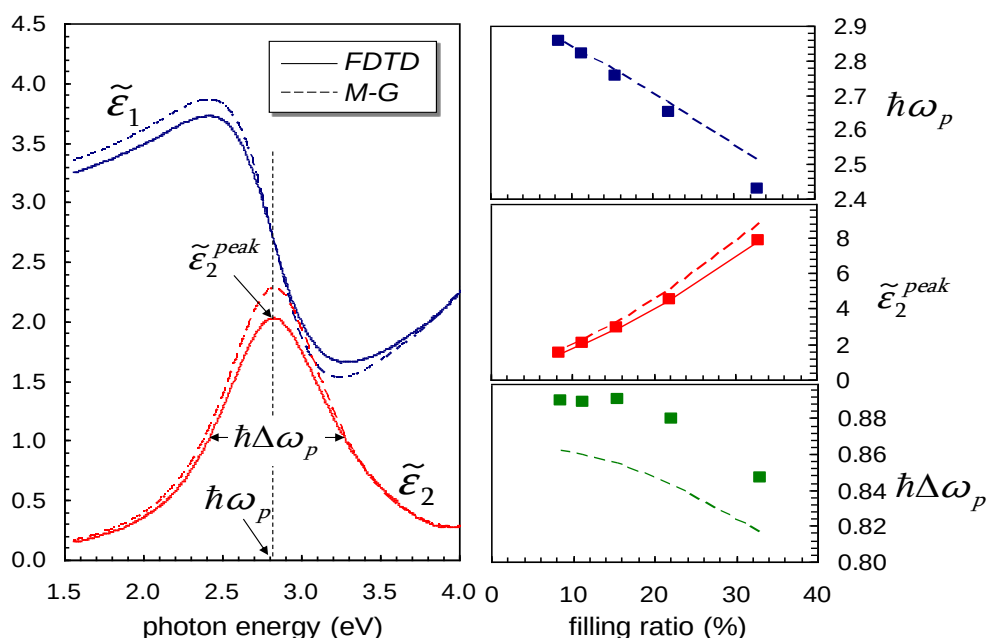
Συμπερασματικά και χωρίς να υπεισέλθουμε σε λεπτομέρειες οι υπολογισμοί DFT έδειξαν ότι η εισαγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων Ag εντός της διηλεκτρικής μήτρας αλλάζει την ηλεκτρονική της δομή και Ag-Al δεσμοί είναι πιθανό να δημιουργούνται στην διεπιφάνεια, για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, αλλάζοντας τοπικά τις οπτικές ιδιότητες του συνθέτου. Αυτό το γεγονός παρουσιάζεται καθαρά στην ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων της μήτρας (EDOS) του νανοςύνθετου AlN:Ag όπως φαίνεται στο σχήμα 6.35.

Κατ' επέκταση, κατά την εφαρμογή της θεωρίας ενεργού μέσου M-G δεν είναι σωστό να χρησιμοποιηθούν οι απαραίτητες φυσικές ποσότητες που αναφέρονται στα καθαρά υλικά (μήτρα AlN και μέταλλο Ag), αλλά ενεργές ποσότητες που περιγράφουν τις αλλαγές που υφίσταται η διηλεκτρική μήτρα.



Σχήμα 6.35: Ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων α) καθαρό AlN, β) Ag₁₃ και γ) Ag₁₃ εντός κρυστάλλου ZnS. Η ενέργεια Fermi έχει τοποθετηθεί στο μηδέν για εύκολη σύγκριση

Προκειμένου να ελεγχθεί η αξιοπιστία της MG-EMT για την περιγραφή των παρόντων εξεταζόμενων νανοςύνθετων υμενίων πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί Finite Difference Time Domain. Αναλυτικοί υπολογισμοί FDTD των οπτικών φασμάτων επιβεβαίωσαν την αξιοπιστία της MG να περιγράφει ικανοποιητικά τα νανοςύνθετα του τύπου μήτρα-εγκλείσματα για χαμηλά ποσοστά των εγκλεισμάτων και μικρά μεγέθη αυτών. Στο σχήμα 6.36 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των FDTD υπολογισμών και η σύγκριση τους με τα αποτελέσματα MG. Και οι δυο θεωρίες ταυτίζονται όσον αφορά τον προσδιορισμό της ενεργειακής θέσης του ταλαντωτή για την μήτρα και για ποσοστό νανοσωματιδίων 10-15% και διάμετρο 3nm και εμφανίζουν μια μικρή απόκλιση της τάξης του 2% για το εύρος του ταλαντωτή (σχήμα 6.36 δεξιά). Στην συγκεκριμένη περίπτωση που αφορά τα δικά μας δείγματα για ποσοστό νανοσωματιδίων 10% και διάμετρο 3nm υπάρχει μια μικρή αδυναμία της MG να περιγράψει την απόλυτη τιμή της κορυφής του ϵ_2 της τάξης του 5-10% (σχήμα 6.36 αριστερά).



Σχήμα 6.36: Υπολογισμοί FDTD και MG για νανοςύνθετα τύπου μήτρας-μεταλλικών νανοσωματιδίων. Για μικρές διαμέτρους σωματιδίων και για ποσοστά πλήρωσης ~10-15% τα αποτελέσματα σχεδόν ταυτίζονται. Για τα χαρακτηριστικά της μήτρας χρησιμοποιήσαμε τις πειραματικές τιμές όπως αυτές προέκυψαν από την ανάλυση του σχήματος 6.34.

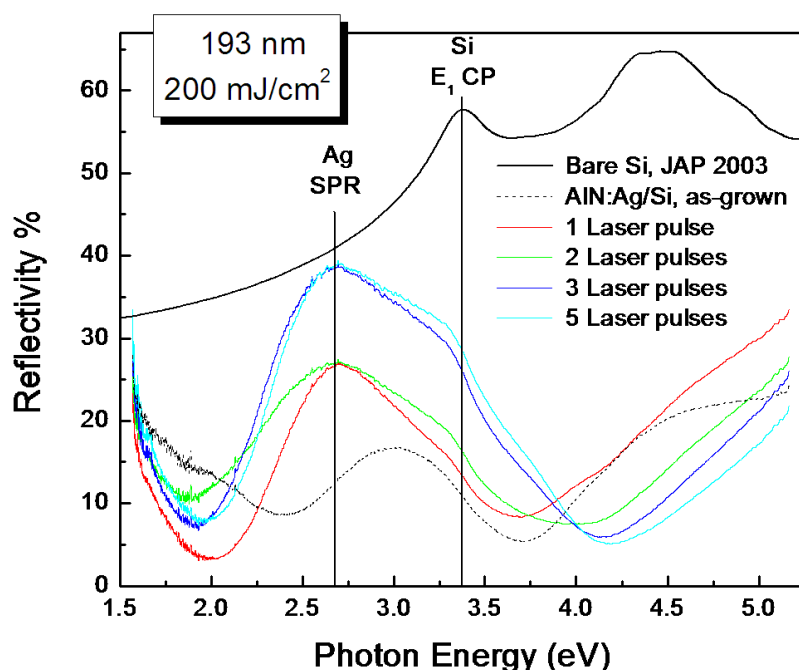
6.5.1 Έλεγχος του LSPR με laser annealing.

Προκειμένου να επαληθεύσουμε ανεξάρτητα την ύπαρξη του πλασμονίου Ag διεξήχθησαν πειράματα με UV laser annealing ώστε να διαπιστώσουμε την επίδραση της ακτινοβολήσης με laser στο πλασμόνιο και να μπορούμε να ελέγξουμε άρα και να προσχεδιάσουμε τα χαρακτηριστικά του. Η ανόπτηση με laser χρησιμοποιείται ήδη πολύ καιρό στην βιομηχανία των ημιαγωγών για τον έλεγχο της τοπικής μικροδομής λεπτών επικαλύψεων [6.63]. Έχει επίσης αναφερθεί, η χρήση lasers για την τροποποίηση των μεταλλικών νανοσωματιδίων [6.64-6.67]. Το σπουδαίο πλεονέκτημα της χρήσεως παλμών laser είναι ότι

έχουν υπερβραχεία διάρκεια και έτσι αποτρέπεται το φαινόμενο της εκτεταμένης διάχυσης όπως στην περίπτωση της συμβατικής θερμικής ανόπτησης που καταλήγει στην διάχυση του Ag στην επιφάνεια του υμενίου στα νανοςύνθετα AlN:Ag.

Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε laser KrF ενέργειας 6.4 eV (193nm). Η ενέργεια αυτή είναι ικανή να αλληλεπιδράσει και με τα νανοσωματίδια Ag (LSPR~2.8eV, διαζωνικές μεταβάσεις bulk Ag~4eV) και να απορροφηθεί από την μήτρα AlN (ω_0 ~4.5eV). Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της ακτινοβολήσης με laser.

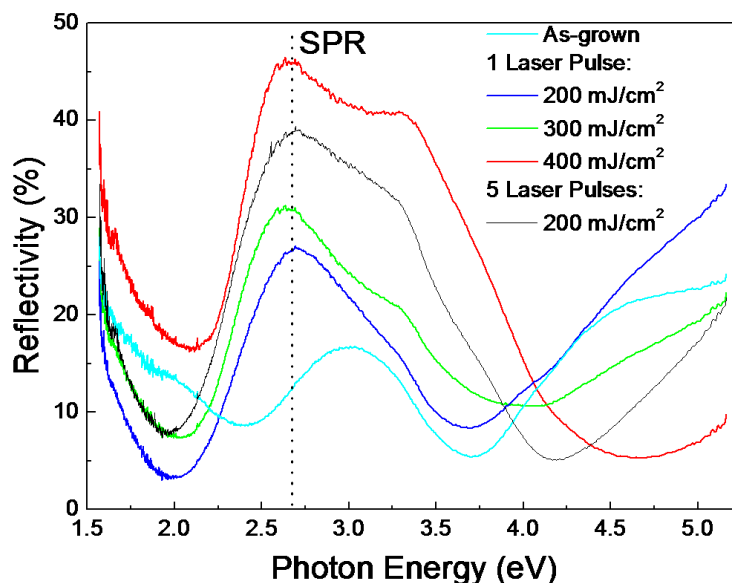
Στο σχήμα 6.37 πραγματοποιείται ακτινοβολήση του δείγματος με παλμούς σταθερής πυκνότητας ισχύος 200mJ/cm². Ήδη με την απορρόφηση ενός και μόνο παλμού από το υμένιο παρατηρείται αύξηση της έντασης του πλασμονίου και εκδήλωση του σε ενεργειακή θέση πιο κοντά στην θεωρητικά προβλεπόμενη. Τα νανοσωματίδια Ag αλληλεπιδρούν ισχυρά με την προσφερόμενη ενέργεια και επιδεικνύουν μικρότερη επιφανειακή σκέδαση γεγονός που αποτελεί ένδειξη αύξησης του μεγέθους τους. Η φασματική μετατόπιση του LSPR οφείλεται στο υλικό της μήτρας το οποίο επίσης αλληλεπιδρά με τον παλμό και πιθανόν να αυξάνει σε βαθμό κρυσταλλικότητας. Αν αυτό ισχύει (αποδεικνύεται παρακάτω ότι ισχύει) η μήτρα γίνεται πιο πυκνή, αυξάνει ο δείκτης διάθλασης της και προκαλείται μετατόπιση του πλασμονίου προς το κόκκινο (redshift). Αυξάνοντας τους παλμούς ακτινοβολήσης laser το υλικό διατηρεί την αρτιότητα του όσον αφορά την συνεκτικότητα του και την προσκόλληση στο υπόστρωμα επιδεικνύοντας υψηλότερη ένταση του συντονισμού επιφανειακού πλασμονίου.



Σχήμα 6.37: Ακτινοβολήση του δείγματος AlN:Ag/Si με παλμούς σταθερής πυκνότητας ισχύος 200mJ/cm²

Στο σχήμα 6.38 πραγματοποιείται μελέτη του δείγματος με ακτινοβολήση laser 193nm κάνοντας χρήση μόνο ενός παλμού και μεταβάλλοντας την συνολική πυκνότητα ισχύος που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος. Το δείγμα και πάλι εμφανίζει φασματική μετατόπιση και εντονότερη κορυφή του συντονισμού επιφανειακού πλασμονίου αυξανόμενης της προσφερόμενης ενέργειας από το laser διατηρώντας την αρτιότητα του και την

συνεκτικότητα του με το υπόστρωμα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ένας μόνο παλμός 400mJ/cm^2 έχει μεγαλύτερη επίδραση στο υμένιο απ'ότι 5 παλμοί ισχύος 200mJ/cm^2 , γεγονός που δηλώνει ότι έχει σημασία όχι μόνο το ποσό της ενέργειας που προσφέρεται αλλά και ο τρόπος που αυτή η ενέργεια προσφέρεται (2παλμοί των 200mJ/cm^2 έχουν διαφορετική επίδραση στο υμένιο απ'ότι 1 παλμός 400mJ/cm^2).



Σχήμα 6.38: Μελέτη του δείγματος AlN:Ag/Si με ακτινοβολία laser 193nm κάνοντας χρήση μόνο ενός παλμού και μεταβάλλοντας την συνολική πυκνότητα ενέργειας που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος.

Μελετώντας τα αποτελέσματα του laser annealing όπως αυτά προκύπτουν από τα φάσματα ανακλαστικότητας καταλήγουμε στις ακόλουθες παρατηρήσεις:

1) Η κορυφή στα $\sim 2.7\text{ eV}$ παραμένει αμετακίνητη, ενώ οι κροσσοί συμβολής λόγω πολλαπλών ανακλάσεων κάτω από τα 2 eV και πάνω από τα 3.7 eV μετακινούνται. Το γεγονός αυτό ενισχύει την πεποίθησή μας ότι πρόκειται περί εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου των νανωσωματιδίων (LSPR) καθώς:

α) Εάν επρόκειτο για κροσσό συμβολής δε θα παρέμενε αμετακίνητος

β) Εάν επρόκειτο για κάποια διαζωνική μετάβαση δεν θα παρατηρούσαμε πολλαπλές ανακλάσεις για τιμές ενέργειας άνω των 2.7 eV και σε καμία περίπτωση δεν θα παρατηρούσαμε την κορυφή E_1 του Si καθώς θα υπήρχε απορρόφηση του φωτός από το υμένιο αυτό καθαυτό. Σε μια τέτοια περίπτωση διαζωνικής μετάβασης η οπτική απορρόφηση θα πρέπει να αυξάνει σταθερά μετά την ενέργεια χάσματος και μέχρι το Penn Gap του υλικού, το οποίο ειδικά για το AlN είναι μεγαλύτερο από 15 eV . Αντίθετα το LSPR είναι μια εντοπισμένη ζώνη απορρόφησης και το υλικό παραμένει διάφανο για ενέργειες φωτονίου μεγαλύτερες του SPR

2) Το LA αλλάζει τις οπτικές ιδιότητες της μήτρας, γεγονός αναμενόμενο αφού το χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος είναι 193 nm (6.4 eV) και το E_g της μήτρας είναι περίπου 4.5

eVs (~276 nm). Γι' αυτό το λόγο η μήτρα γίνεται πολύ πιο διαφανής μετά το LA και είναι δυνατή η παρατήρηση του E_1 critical point (CP, or equivalent interband transition) του Si.

Οι πιθανοί λόγοι που η μήτρα γίνεται πιο διαφανής είναι:

- i) Βελτίωση της δομικής τάξης (αύξηση κρυσταλλικότητας), γεγονός που είναι και το πιο πιθανό.
- ii) Θραύση των δεσμών AlN-Ag στην διεπιφάνεια, γεγονός επίσης πιθανό.
- iii) Μεταβολή του περιεχομένου σε N και βελτίωση της στοιχειομετρίας του AlN. (αυτό θα συνέβαινε εάν το N είναι σε περίσσεια και εκλύεται μετά το LA).

Για να μπορέσουμε να ερμηνεύσουμε τις πιθανές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβολή του δείγματος με laser πραγματοποιήσαμε τις παρακάτω παραμετρικές θεωρητικές μελέτες κάνοντας χρήση της MG-EMT.

Ξεκινώντας από το fit της ανακλαστικότητας του δείγματος πριν την ακτινοβολή σχεδιάζουμε την αναμενόμενη ανακλαστικότητα όταν μεταβάλλουμε τις παρακάτω σχετικές ποσότητες:

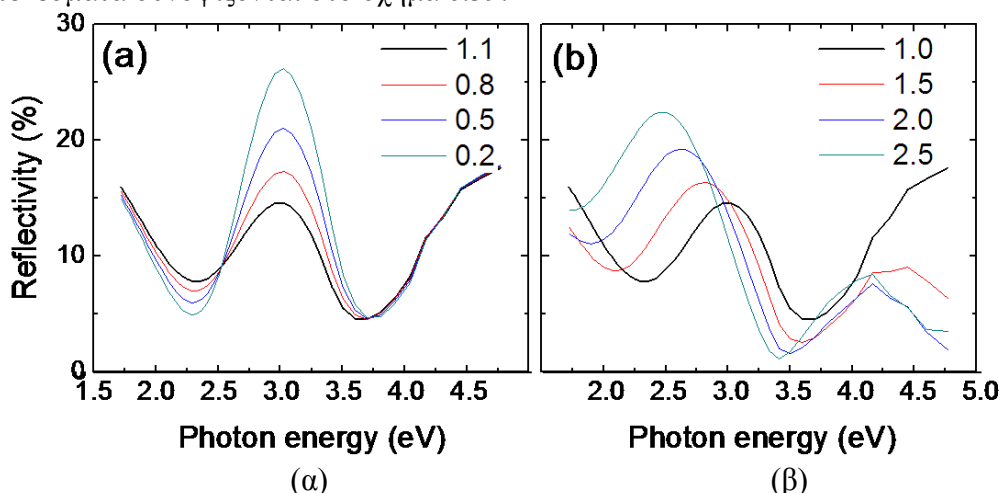
α) την παράμετρο A της σχέσης $\gamma = \gamma_0 + A \frac{V_f}{r}$ (σχέση (2.75), §2.6.1) του παράγοντα

διόρθωσης της επιφανειακής σκέδασης για τα μεταλλικά νανοσωματίδια. Το A είναι μια ποσότητα χωρίς μονάδες, μικρότερο A σημαίνει μικρότερη επιφανειακή σκέδαση και άρα πιο ενισχυμένο πλασμόνιο – αυξημένη ένταση πλασμονίου.

β) την παράμετρο ε_∞ , της σχέσης $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{f_j \cdot \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i \cdot \gamma_j \cdot \omega}$ (§6.2.4) για το μοντέλο

του AlN (αύξηση ε_∞ σημαίνει πιο πυκνό μέσο).

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο σχήμα 6.39.



Σχήμα 6.39: Ξεκινώντας με το fit για το “as-grown” δείγμα (μαύρη γραμμή), σχεδιάζουμε την αναμενόμενη ανακλαστικότητα όταν μεταβάλλουμε 2 διαφορετικές σχετιζόμενες ποσότητες : α) την παράμετρο A της διόρθωσης της επιφανειακής σκέδασης για τα μεταλλικά νανοσωματίδια (χωρίς μονάδες: μεγαλύτερο A σημαίνει εντονότερη σκέδαση και άρα μείωση της έντασης του SPR). β) ε_∞ για το μοντέλο του AlN (χωρίς μονάδες: μεγαλύτερο ε_∞ σημαίνει πιο πυκνό μέσο).

Τα αποτελέσματα του σχήματος 6.39 σε συνδυασμό αποτελούν τον καταλληλότερο τρόπο ερμηνείας των δεδομένων των φασμάτων ανακλαστικότητας των δειγμάτων AlN:Ag/Si μετά την ακτινοβολήση με παλμούς laser 193nm. Υποδηλώνουν ότι πρόκειται περί ενός ισχυρότερου LSPR σε πυκνότερη μήτρα AlN.

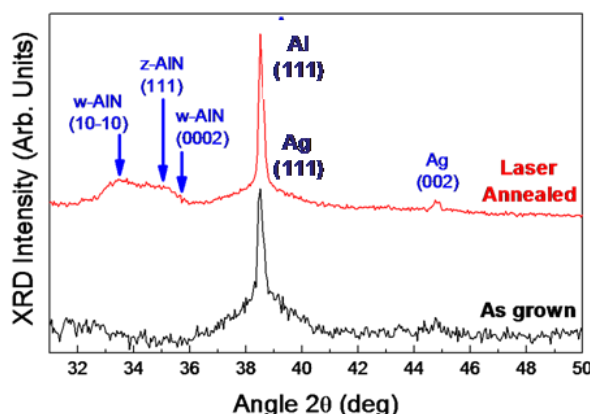
Στο πλαίσιο της παραπάνω μελέτης μελετήθηκαν επίσης:

- Η ποσότητα γ για τον ρυθμό εξασθένισης του ταλαντωτή της μήτρας για το AlN. Μικρότερο γ σημαίνει λιγότερη απορρόφηση στην μήτρα AlN και άρα ισχυρότερο SPR.
- Η συχνότητα ταλαντωτή Lorentz ω_0 για το μοντέλο AlN. Υψηλότερο ω_0 σημαίνει μικρότερο δείκτη διάθλασης και λιγότερη απορρόφηση στην μήτρα.

Η μεταβολή των παραμέτρων αυτών δεν επηρέασε ιδιαίτερα τα σχετιζόμενα φάσματα ανακλαστικότητας υποδεικνύοντας ότι οι μηχανισμοί αυτοί δεν συντελούν στην φασματική μετατόπιση και την αύξηση της έντασης του LSPR των σωματιδίων του Ag.

Για τον έλεγχο του υποθετικού σεναρίου ενός ισχυρότερου LSPR σε πυκνότερη μήτρα AlN πραγματοποιήθηκε μέτρηση περιθλασης Ακτίνων-X σε ένα υμένιο AlN:Ag/Si που είχε ακτινοβοληθεί με laser. Το σενάριο αυτό αποδεικνύεται ρεαλιστικό κοιτώντας τα αποτελέσματα XRD στο σχήμα 6.40.

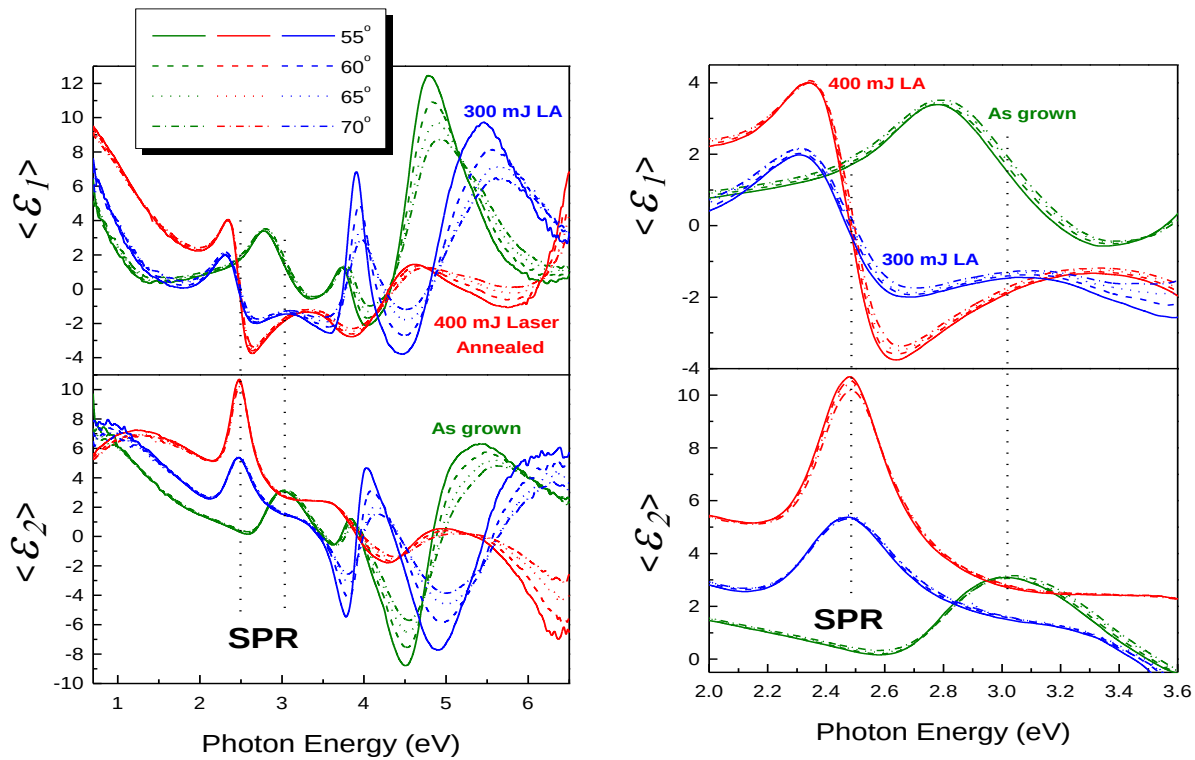
Η μήτρα αυξάνει σε κρυσταλλικότητα σε κλίμακα μικρής εμβέλειας (αύξηση πυκνότητας) και αρχίζουν να σχηματίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν σε κρυσταλλική δομή βουρτσίτη. Τα νανოსωματίδια Ag επιδεικνύουν μια χαρακτηριστική βελτίωση στην κρυσταλλικότητα τους όπως φαίνεται από την οξεία κορυφή του ακτινογραφήματος, γεγονός που όσον αφορά το LSPR, αυτό αναμένεται να παρουσιαστεί εντονότερο λόγω μικρότερης επιφανειακής σκέδασης. Η οξεία κορυφή στις $38,5^\circ$ οφείλεται και στο μεταλλικό Al λόγω της παρουσίας συσσωματωμάτων και σταγονιδίων κατά την PLD εναπόθεση (σχήματα 6.2, 6.3) και στα κρυσταλλικά νανოსωματίδια Ag που συντελούν στην εμφάνιση μιας στενότερης και υψηλότερης κορυφής περιθλασης.



Σχήμα 6.40: Γράφημα μέτρησης XRD σε υμένιο AlN:Ag/Si πριν και μετά την ακτινοβολήση του με παλμούς laser ενέργειας 6.4eV.

Πραγματοποιήθηκαν, τέλος, μετρήσεις ελλειψομετρίας για τον προσδιορισμό των οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων AlN:Ag/Si πριν και μετά την ακτινοβολήση με laser. Είναι χαρακτηριστικό ότι στην περιοχή της ζώνης απορρόφησης του συντονισμού του επιφανειακού

πλάσμονιου η διηλεκτρική συνάρτηση παραμένει αμετάβλητη σε σχέση με την γωνία μέτρησης τόσο όσον αφορά την ενεργειακή θέση του πλάσμονιου όσο και όσον αφορά την απόλυτη τιμή απορρόφησης του ϵ_2 . Πριν και μετά την ζώνη απορρόφησης οι κροσσοί συμβολής μετακινούνται ως προς την θέση και μεταβάλλονται οι τιμές της διηλεκτρικής συνάρτησης. Οι μετρήσεις ελλειψομετρίας αποτελούν μια επιπλέον και τελευταία αυτοδύναμη απόδειξη ότι η ζώνη απορρόφησης οφείλεται σε συντονισμό εντοπισμένου επιφανειακού πλάσμονιου νανოსωματιδίων Ag.



Σχήμα 6.41: Μετρήσεις ελλειψομετρίας για τον προσδιορισμό των οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων AlN:Ag πριν και μετά την ακτινοβολήση με laser.

Σε πρόσφατη δημοσίευση [6.68] αποδείχτηκε ότι μετά την ακτινοβολήση με παλμούς laser ($\lambda=193\text{nm}$) των διαφόρων νανοςύνθετων υμενίων AlN:Ag/Si το μέγεθος των νανοςωματιδίων αυξάνει (5-25nm) και η μήτρα AlN κρυσταλλοποιείται τοπικά γύρω από τα σωματίδια δημιουργώντας ένα κέλυφος που έχει την κρυσταλλική δομή του βουρτσίτη (w-AlN). Η δομική αλλαγή που υφίσταται η μήτρα παρατηρείται μόνο στα νανοςύνθετα και όχι στα απλά υμένια AlN ανεπτυγμένα με τις ίδιες συνθήκες PLD. Η παρουσία των μεταλλικών νανοςωματιδίων αποδεικνύεται βασικής σημασίας για την φωτοευαισθησία που επιδεικνύει το ανόργανο νανοςύνθετο υμένιο κατά την αλληλεπίδραση του με παλμούς laser ($\lambda=193\text{nm}$) λόγω της φυσικοχημικής επίδρασης που ασκείται στην μήτρα, πέραν της εκδήλωσης του συντονισμού εντοπισμένου επιφανειακού πλάσμονιου συγκεκριμένης συχνότητας. Αυτή η ιδιαίτερη συμπεριφορά καθιστά τα νανοςύνθετα υμένια AlN:Ag κατάλληλα για εφαρμογές οπτικής εγγραφής μειώνοντας το χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος στα 193nm και αυξάνοντας την χωρητικότητα σε σχέση με τα σημερινούς εμπορικούς δίσκους RW-DVD

(track and pixel size 0.74 μm ; 650 nm laser εγγραφής/ανάγνωσης) και τους δίσκους BlueRay (track and pixel size 0.32 μm ; 405 nm laser εγγραφής/ανάγνωσης).

Ο συνδυασμός της φωτοευαισθησίας και των "σκληρών" χαρακτηριστικών αυτών των νανοςύνθετων, όπως η υψηλή σκληρότητα, η χημική αδράνεια και η αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία, ιδιότητες που οφείλονται στην ανόργανη κεραμική μήτρα AlN, τα καθιστούν ιδανικά για χρήση σε σκληρές συνθήκες και σε εφαρμογές όπως η κρυπτογράφηση δεδομένων και η αποθήκευση σε οπτικά μέσα που χρειάζεται να λειτουργήσουν σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες.

6.6 Συμπεράσματα

Νανοςύνθετα υμένια μήτρας AlN:

Τα καθαρά υμένια AlN που αναπτύχθηκαν με PLD εμφανίζουν πυκνότητα $\rho=2,65\pm0,05\text{gr/cm}^3$, είναι άμορφα (a-AlN) και παρουσιάζουν κάποια τραχύτητα στην επιφάνεια εξαιτίας της παρουσίας σταγονιδίων και συσσωματωμάτων από την εναπόθεση ενώ τα υμένια AlN που αναπτύχθηκαν με RMS εμφανίζουν την κρυσταλλική δομή του βουρτσίτη (w-AlN) και η επιφάνεια τους είναι λεία.

Η στοιχειομετρία [N]/[Al] των PLD υμενίων AlN προέκυψε ~ 1 για δείγματα στα οποία δεν υπήρχε εφαρμοζόμενη τάση στο υπόστρωμα Si (μεταβαλλόμενη P_{N_2}) κατά την διάρκεια της ανάπτυξης ενώ υπερστοιχειομετρικά υμένια προέκυψαν για μεταβαλλόμενη εφαρμοζόμενη τάση (P_{N_2} σταθερή) στο υπόστρωμα.

Συγκεκριμένα, στοιχειομετρικό AlN σχηματίζεται για P_{N_2} μεγαλύτερη από 40×10^{-3} mbar. Για υψηλότερες P_{N_2} δεν ενσωματώνεται επιπλέον N στο AlN. Ο δείκτης διάθλασης σταθεροποιείται γύρω στο 1.84 ± 0.01 . Στην περίπτωση της εφαρμογής αρνητικής τάσης στο υπόστρωμα Si κατά την εναπόθεση έχουμε την βελτίωση της ενεργητικότητας του N με αποτέλεσμα υπερστοιχειομετρικά υμένια (ποσοστό N>50% κατά άτομο) και μεταβλητούς δείκτες διάθλασης (1.75-2.50) με αποτέλεσμα δυνατότητα πλήθους εφαρμογών.

Τα υμένια PLD παρουσιάζουν σταθερό δείκτη διάθλασης ($n^2=\epsilon_1$) στο ορατό και μηδενική απορρόφηση σε αυτό το τμήμα ενεργειών χαρακτηριστικό ιδιαίτερα ευνοϊκό για την εισαγωγή μεταλλικών νανοςωματιδίων Ag που εμφανίζουν συντονισμό εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (LSPR) στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η οπτική απορρόφηση είναι σημαντική για μήκη κύματος μεγαλύτερα από 300nm (4.1eV).

Τα RMS υμένια AlN είναι στοιχειομετρικά. Ο δείκτης διάθλασης κυμαίνεται από 1.85 έως 2.2. Μέγιστη πυκνότητα και ρυθμός εναπόθεσης παρατηρήθηκαν για ισχύ στόχου 120 W. Τα παραγόμενα υμένια w-AlN είναι απολύτως διαφανή στο ορατό, και επιδεικνύουν δείκτη διάθλαση σε μια κλίμακα κατάλληλη για αντιανακλαστικές εφαρμογές στο ορατό όπου ένα τυπικό υμένιο w-AlN ανεπτυγμένο με αντιδρώσα ιοντοβολή λειτουργεί ως αντιανακλαστική επίστρωση επιδεικνύοντας πολύ χαμηλή ανακλαστικότητα της τάξης του 10^{-3} στα 532 nm (πράσινο).

Νανοςύνθετα υμένια AlN με Ag με την τεχνική RMS.**α) Πολυστρωματικά υμένια (AlN/Ag)_n/Si.**

Παρατηρήθηκε ότι για το πιο λεπτό πάχος περιόδου AlN/Ag προκύπτει και η πιο χαμηλή τιμή ανακλαστικότητας. Το μήκος κύματος ελάχιστης ανακλαστικότητας προκύπτει από τον τύπο $d_{AlN+Ag} = \frac{\lambda}{4n}$ όπου n ο μέσος δείκτης διάθλασης της περιόδου.

Τα πολυστρωματικά υμένια αποτελούνται από οπτικώς διάφανα και οπτικώς απορροφητικά στρώματα. Επιτυγχάνονται ιδιαίτερα οξείες (φασματική ευαισθησία) κορυφές χαμηλής ανακλαστικότητας για λειτουργίες αισθητήρων και ανιχνευτών.

β) Υμένια AlN με Ag με συνενάπθεση

Ο Ag βρίσκεται ατομικά διεσπαρμένος στην μήτρα AlN και δεν παρατηρείται σχηματισμός νανοσωματιδίων. Παράγονται πολύ απορροφητικά υμένια όσον αφορά τις οπτικές τους ιδιότητες.

Νανοςύνθετα υμένια AlN:Ag με PLD

Με την χρήση της μεθόδου PLD κατέστη εφικτή η ανάπτυξη υμενίων οπτικά διαφανούς διηλεκτρικής μήτρας AlN με μεταλλικά εγκλείσματα νανοσωματιδίων Ag.

Ελέγχοντας τα κινητικά (kinetics) και ενεργητικά (energetics) χαρακτηριστικά κατά την εναπόθεση με PLD ενσωματώνονται καλώς σχηματισμένα μεταλλικά νανοσωματίδια εντός της μήτρας AlN μέσω μιας "παγωμένης" διαδικασίας (απουσία προσφοράς θερμότητας). Αυτό είναι αντίθετο με αντίστοιχες προηγούμενες απόπειρες της διεθνούς βιβλιογραφίας ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων Ag εντός μιας σκληρής μήτρας με χρήση υψηλών θερμοκρασιών. Η ανάπτυξη απουσία προσφοράς θερμότητας είναι κατάλληλη και για ευπαθή οργανικά και εύκαμπτα υποστρώματα. Το γεγονός της ανάπτυξης σφαιρικών νανοσωματιδίων οφείλεται κατά κύριο λόγο στην κακή διαβροχή των ατμών του Ag με το AlN η οποία απορρέει από το γεγονός ότι τα ευγενή μέταλλα, όπως ο Ag, είναι δομικώς και ηλεκτρονικώς ασύμβατα με το AlN.

Οι μετρήσεις TEM έδειξαν ότι τα χαρακτηριστικά (το μέγεθος και η πυκνότητα) των νανοσωματιδίων εξαρτώνται από την γεωμετρία του στόχου και την ταχύτητα περιστροφής του.

Τα υμένια είναι στοιχειομετρικά για τις περισσότερες πιέσεις που μελετήθηκαν και το ποσοστό του Ag κυμαίνεται από 10-30% εντός της μήτρας AlN. Τα δείγματα AlN:Ag αναπτύχθηκαν χωρίς να εφαρμόζεται τάση στο υπόστρωμα.

Από τις μετρήσεις XRR η πυκνότητα των υμενίων AlN:Ag βρέθηκε να κυμαίνεται στα 2.7-3.55 gr/cm³. Ο δείκτης διάθλασης, από ORS, προέκυψε 1.3-1.6.

Η ύπαρξη και η εκδήλωση του LSPR των νανοσωματιδίων Ag.

Σύμφωνα με την θεωρία MG-EMT για το σύστημα αέρας/νανοσύνθετο-υμένιο/Si προβλέπεται η ύπαρξη και εκδήλωση πλασμονίου Ag – για συγκεκριμένο ποσοστό % μετάλλου στην μήτρα AlN (~10%) και μέγεθος σωματιδίων (3.0nm) - στην ενεργειακή περιοχή 2.8-3.0eV, εκεί που τα πειραματικά μας φάσματα ανακλαστικότητας σε κάθετη μέτρηση επέδειξαν χαρακτηριστική απορρόφηση.

Υπολογισμοί ab-initio DFT έδειξαν ότι η εισαγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων Ag εντός της διηλεκτρικής μήτρας αλλάζει την ηλεκτρονική της δομή και Ag-Al δεσμοί είναι πιθανό να δημιουργούνται στην διεπιφάνεια, για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, αλλάζοντας τοπικά τις οπτικές ιδιότητες του συνθέτου, γεγονός που παρουσιάζεται καθαρά στην ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων της μήτρας (EDOS) του νανοσύνθετου AlN:Ag.

Κατ' επέκταση, κατά την εφαρμογή της θεωρίας ενεργού μέσου MG δεν χρησιμοποιήθηκαν οι απαραίτητες φυσικές ποσότητες που αναφέρονται στα καθαρά υλικά (μήτρα AlN και μέταλλο Ag), αλλά ενεργές ποσότητες που περιγράφουν τις αλλαγές που υφίσταται η διηλεκτρική μήτρα εξαιτίας της ενσωμάτωσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων.

Η αξιοπιστία της MG-EMT για την περιγραφή των εξεταζόμενων νανοσύνθετων υμενίων της παρούσας διατριβής αξιολογήθηκε μέσω υπολογισμών Finite Difference Time Domain. Αναλυτικοί υπολογισμοί FDTD των οπτικών φασμάτων επιβεβαίωσαν την αξιοπιστία της MG να περιγράφει ικανοποιητικά τα νανοσύνθετα του τύπου μήτρα-εγκλείσματα για χαμηλά ποσοστά των εγκλεισμάτων Ag και μικρά μεγέθη αυτών.

Ανόπτηση των AlN:Ag υμενίων με χρήση παλμών laser

Η ύπαρξη του πλασμονίου των νανοσωματιδίων Ag επαληθεύτηκε μέσω πειραμάτων UV laser annealing ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση της ακτινοβολίας με laser στο πλασμόνιο και να μπορούν να ελεγχθούν άρα και να προσχεδιάσθούν τα χαρακτηριστικά του.

Σπουδαίο πλεονέκτημα της χρήσεως παλμών laser αποδείχθηκε η υπερβραχεία διάρκεια τους καθώς έτσι αποτράπηκε το φαινόμενο της εκτεταμένης διάχυσης όπως στην περίπτωση της συμβατικής θερμικής ανόπτησης που καταλήγει στην διάχυση του Ag στην επιφάνεια του υμενίου στα νανοσύνθετα AlN:Ag.

Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε laser KrF ενέργειας 6.4 eV (193nm). Η ενέργεια αυτή είναι ικανή να αλληλεπιδράσει και με τα νανοσωματίδια Ag (LSPR Ag~2.8eV, διαζωνικές μεταβάσεις bulk Ag~4eV) και να απορροφηθεί από την μήτρα AlN (ω_0 ~4.5eV). Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της ακτινοβολίας με laser.

Τα νανοσωματίδια Ag αλληλεπιδρούν ισχυρά με την προσφερόμενη ενέργεια και επιδεικνύουν μικρότερη επιφανειακή σκέδαση γεγονός που αποτελεί ένδειξη αύξησης του μεγέθους τους. Η φασματική μετατόπιση του LSPR οφείλεται στο υλικό της μήτρας το οποίο επίσης αλληλεπιδρά με τον παλμό και όπως αποδείχθηκε αυξάνει σε βαθμό κρυσταλλικότητας. Η μήτρα γίνεται πιο πυκνή, αυξάνει ο δείκτης διάθλασης της και προκαλείται μετατόπιση του πλασμονίου προς το κόκκινο (redshift). Αυξάνοντας τους παλμούς ακτινοβολίας laser το υλικό διατήρησε την αρτιότητα του όσον αφορά την συνεκτικότητα του και την προσκόλληση στο υπόστρωμα επιδεικνύοντας κάθε φορά υψηλότερη ένταση του συντονισμού επιφανειακού πλασμονίου.

Παραμετρικές θεωρητικές μελέτες κάνοντας χρήση της MG-EMT για την ερμηνεία των φασμάτων ανακλαστικότητας των υμενίων AlN:Ag μετά την ακτινοβολήση με παλμούς laser απέδειξαν ότι τα πειραματικά φάσματα περιγράφονται ικανοποιητικά.

Τα θεωρητικά αυτά αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τις πειραματικές μετρήσεις XRD των υμενίων μετά την ακτινοβολήση με παλμούς laser. Η μήτρα αυξάνει σε κρυσταλλικότητα (πριν την ακτινοβολήση ήταν άμορφη) σε κλίμακα μικρής εμβέλειας (αύξηση πυκνότητας) και αρχίζουν να σχηματίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν σε κρυσταλλική δομή βουρτσίτη. Τα νανοσωματίδια Ag επιδεικνύουν μια χαρακτηριστική βελτίωση στην κρυσταλλικότητα τους όπως φαίνεται από την οξεία κορυφή του ακτινογραφήματος XRD, γεγονός που όσον αφορά το LSPR, αυτό αναμένεται να παρουσιαστεί εντονότερο λόγω μικρότερης επιφανειακής σκέδασης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Συμπεράσματα – Προοπτικές

7.1 Ανασκόπηση - Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή αναπτύχθηκαν νανοσύνθετα υμένια αποτελούμενα από διηλεκτρική μήτρα και μεταλλικά νανοσωματίδια Ag τα οποία μελετήθηκαν ως προς την δομή και τις οπτικές ιδιότητες τους. Συγκεκριμένα αναπτύχθηκαν:

- 1) υμένια καθαρού άμορφου C (a-C) και
- 2) νανοσύνθετα υμένια άμορφης διηλεκτρικής μήτρας a-C με μεταλλικά νανοσωματίδια Ag (a-C:Ag) με την τεχνική εναπόθεσης με παλμικό laser (PLD)
- 3) υμένια κρυσταλλικού νιτρίδιου του αλουμινίου (w-AlN) και
- 4) νανοσύνθετα υμένια αποτελούμενα από διαδοχικές νανο-επιστρώσεις (w-AlN/Ag)_n με χρήση της τεχνικής εναπόθεσης αντιδρώσας ιοντοβολής υπό μαγνητικό πεδίο (RMS) καθώς και,
- 5) υμένια AlN με ατομική διασπορά Ag που αναπτύσσονται με ταυτόχρονη εναπόθεση Al και Ag σε περιβάλλον N₂ με χρήση της τεχνικής εναπόθεσης συνεστιασμένης αντιδρώσας ιοντοβολής (DC-RMS)
- 6) υμένια καθαρού άμορφου a-AlN και
- 7) νανοσύνθετα υμένια a-AlN με μεταλλικά νανοσωματίδια Ag (a-AlN:Ag) με την τεχνική εναπόθεσης με παλμικό laser (PLD). Ειδικά στην περίπτωση των υμενίων a-AlN:Ag μελετήθηκε η επίδραση της ανόπτησης με laser, μετά την εναπόθεση, στη δομή και τις οπτικές τους ιδιότητες.

Η μελέτη των δομικών ιδιοτήτων των υμενίων έγινε με τις τεχνικές XRD, XRR και TEM ενώ για την μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές ORS/OTS, SE και EELS. Για την χημική σύνθεση των υμενίων επιστρατεύθηκε η τεχνική AES από τις μετρήσεις της οποίας προσδιορίστηκε ο βαθμός sp^2/sp^3 υβριδισμού του C, η αναλογία των φάσεων C/Ag στα νανοσύνθετα a-C:Ag, η στοιχειομετρία των υμενίων AlN καθώς και η αναλογία φάσεων a-AlN:Ag ενώ η τεχνική SEM χρησιμοποιήθηκε για να αποκαλύψει τις διαφορετικές επιφάνειες των υμενίων w-AlN και a-AlN που αναπτύχθηκαν με τις τεχνικές εναπόθεσης RMS και PLD, αντίστοιχα.

7.1.1 Νανοσύνθετα υμένια μήτρας a-C:

Η πυκνότητα των υμενίων a-C προσδιορίστηκε από μετρήσεις XRR, $\rho=2,60\pm0.05\text{gr/cm}^3$. Ο βαθμός sp^3 υβριδισμού προσδιορίστηκε από μετρήσεις AES κοντά στο 50% για υμένια που αναπτύχθηκαν με μήκος κύματος laser, $\lambda=532\text{nm}$, ενώ αξιοσημείωτα υψηλός βαθμός sp^3 ~80% προσδιορίστηκε για υμένια που αναπτύχθηκαν με $\lambda=355\text{nm}$. Η πυκνότητα των υμενίων ικανοποιεί την σχέση πυκνότητας- $[sp^3]$ που ισχύει για τους μη υδρογονωμένους a-C,

επαληθεύοντας τα αποτελέσματα AES για τον προσδιοριζόμενο βαθμό sp^3 . Το ενεργειακό χάσμα των υμενίων a-C προσδιορίστηκε από μετρήσεις EELS, $E_g=2.5-4.5$ eV, ανάλογα με το βαθμό sp^3 υβριδισμού που επιδεικνύουν. Όλα τα υμένια καθαρού άμορφου C αναπτύχθηκαν χωρίς εφαρμογή τάσης στο υπόστρωμα.

Όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες τους τα υμένια a-C υψηλού βαθμού $sp^3 \sim 50\%$ επιδεικνύουν ικανοποιητική οπτική διαφάνεια στο ορατό, καθιστώντας τα υποψήφια μήτρα για την εισαγωγή των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Ο ταλαντωτής Lorentz που εκφράζει τις $\pi-\pi^*$ μεταβάσεις όπως προκύπτει από την ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων ORS βρίσκεται στα 4.1 eV και η διηλεκτρική σταθερά προσδιορίζεται στα $n^2=3.74$, τιμή που είναι συνεπής προς την τιμή της πυκνότητας μάζας των υμενίων a-C, $\rho=2,6-2,7$ gr/cm³.

Η προσθήκη μεταλλικών νανοσωματιδίων στην μήτρα a-C έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια του υψηλού βαθμού sp^3 και κατ' επέκταση την μείωση του ενεργειακού τους χάσματος. Συγκεκριμένα το ποσοστό sp^3 μειώνεται κοντά στο 5.2% για ποσοστό μεταλλικών νανοσωματιδίων [Ag]=7.3% ενώ μετρήσεις EELS έδειξαν ότι το ενεργειακό χάσμα μειώνεται σημαντικά λόγω γραφίτιποίησης της μήτρας και φθάνει μέχρι και 1.55 eV (800 nm). Το όλκιμο υλικό του μεταλλικού Ag φέρεται να ανακουφίζει τις εσωτερικές συμπιεστικές τάσεις που είναι χαρακτηριστικές της sp^3 δέσμησης των ατόμων αλλάζοντας τις προτιμητέες συνθήκες για sp^3 δεσμούς. Η γραφίτιποίηση (αύξηση του βαθμού sp^2) της μήτρας a-C είναι χαρακτηριστική των υμενίων a-C και έχει παρατηρηθεί ακόμα και στην περίπτωση υμενίων που έχουν αναπτυχθεί με ιοντοβολή, όταν σε αυτά εισάγονται μεταλλικά νανοσωματίδια.

Ωστόσο, το γεγονός της δραματικής αλλαγής στον τύπο δέσμησης των ατόμων C, ακόμα και στην περίπτωση που η αρχική μήτρα a-C είναι υψηλά τετραεδρική (ta-C), όπως στην περίπτωση των υμενίων που αναπτύσσονται με χρήση της 3^{ης} αρμονικής του laser Nd:YAG ($\lambda=355$ nm), υποδηλώνει ευθέως ότι αυτό δεν μπορεί να οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην ανακούφιση των εσωτερικών συμπιεστικών τάσεων στο δίκτυο των C της μήτρας. Υπολογισμοί ab-initio DFT έδειξαν ότι δεν μπορούν να δημιουργηθούν σταθεροί δεσμοί μεταξύ των νανοσωματιδίων του Ag και του C.

Λαμβάνοντας όλα αυτά υπόψη, θεωρούμε ότι ο μηχανισμός που οδηγεί στην απώλεια του υψηλού βαθμού sp^3 περιλαμβάνει τον σχηματισμό εγγενών sp^2 εσωτερικών επιφανειών a-C, κατά την εισαγωγή των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Η υπόθεση αυτή αποδεικνύεται βάσιμη καθώς, αν όντως αυτός είναι ο ισχύων μηχανισμός που προωθεί τον sp^2 υβριδισμό με την εισαγωγή του μετάλλου, τότε το φαινόμενο αυτό θα έχει μικρότερη επίδραση στην περίπτωση των υδρογονωμένων a-C (a-C:H) καθώς τα άτομα H τερματίζουν τους ελεύθερους δεσμούς (dangling bonds) της επιφάνειας σταθεροποιώντας τον sp^3 τύπο δέσμησης. Πράγματι, σχετικά πρόσφατα αναφέρθηκε ότι το περιεχόμενο σε sp^3 σταθεροποιείται και παραμένει υψηλό για νανοςύνθετα a-C:H με μεταλλικά εγκλείσματα Ag.

Η πυκνότητα των υμενίων a-C:Ag προσδιορίστηκε από μετρήσεις NR, $\rho=3.05 \pm 0.05$ gr/cm³, για υμένια που αναπτύχθηκαν με $\lambda=355$ nm, ενώ χαμηλότερη πυκνότητα εμφανίζουν $\rho=2.7 \pm 0.1$ gr/cm³ τα υμένια που αναπτύχθηκαν με $\lambda=532$ nm που επιδεικνύουν πιο μεγάλο ποσοστό sp^2 υβριδισμό στον καθαρό a-C πριν την εισαγωγή των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Η πυκνότητα της μήτρας καθαρού a-C των νανοςύνθετων υμενίων, εφαρμόζοντας έναν απλό αθροιστικό κανόνα έπεται από γνώση της σχετικής αναλογίας φάσεων C/Ag (από AES) βρέθηκε να ικανοποιεί την σχέση πυκνότητας- $[sp^3]$ που ισχύει για τους μη υδρογονομένους a-C.

Η τεχνική XRD επιστρατεύθηκε για την μελέτη της δομής των υμενίων a-C:Ag. Στην γεωμετρία Bragg-Brentano δεν προέκυψαν ξεκάθαρες κορυφές περίθλασης. Για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των νανοσωματιδίων Ag, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις GIXRD για 2 γωνίες πρόσπτωσης $\alpha=0.3^\circ$ και $\alpha=0.6^\circ$ ώστε να αποφευχθεί η κρίσιμη γωνία ($\alpha=0.4^\circ-0.5^\circ$) ανάκλασης της δέσμης ακτινών X για τα μελετώμενα υμένια. Για γωνία μέτρησης $\alpha=0.3^\circ$ η δέσμη περιορίστηκε στην επιφάνεια του υμενίου ενώ στην γωνία $\alpha=0.6^\circ$ η δέσμη διαπερνούσε το υμένιο. Τα φάσματα περίθλασης GIXRD για τις δύο διαφορετικές γωνίες μέτρησης δεν έδειξαν κάποια ιδιαίτερη διαφορά για το μελετώμενο κάθε φορά υμένιο, αποδεικνύοντας ότι υπάρχει ομογενής κατανομή των εγκλεισμάτων του Ag στην επιφάνεια και τον όγκο των υμενίων a-C:Ag.

Η απόσταση των ατομικών επιπέδων αντιστοιχεί στην απόσταση των [111] επιπέδων fcc Ag. Ο υψηλός θόρυβος που παρουσιάζεται στις μετρήσεις οφείλεται στην χαμηλή συγκέντρωση των κόκκων του Ag, $[Ag]<7.3at\%$.

Η μικρή συγκέντρωση των κόκκων του Ag και το μεγάλο εύρος των κορυφών περίθλασης (FWHM) υποδηλώνουν ότι τα υμένια a-C:Ag έχουν την μορφή ενός σύνθετου υλικού που αποτελείται από μήτρα a-C με εγκλεισμένους κόκκους Ag όπως ξεκάθαρα αποδεικνύεται από μέτρηση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM).

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στο υπόστρωμα κατά την διάρκεια της ανάπτυξης των νανοςύνθετων υμενίων a-C:Ag προκαλεί την εντονότερη ακτινοβολή της επιφάνειας του αναπτυσσόμενου υμενίου με ενεργητικά ιόντα με αποτέλεσμα να ευνοείται η διάσπαση των ασθενώς δεσμευμένων Ag (ο C δημιουργεί ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς και δεν επηρεάζεται) προωθώντας τελικά μια δομή με λεπτότερους κρυσταλλικούς κόκκους Ag όπως χαρακτηριστικά φαίνεται από τις φωτογραφίες TEM.

Όλα τα υμένια εμφανίζουν μικρότερη ($<1.5\%$) πλεγματική σταθερά από τον καθαρό Ag, ένδειξη ότι τα σωματίδια βρίσκονται υπό εφελκυστική τάση, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με την εγγενή κατάσταση της μήτρας του a-C που υφίσταται συμπιεστικές τάσεις. Οι κόκκοι Ag σε κατάσταση εφελκυσμού αντισταθμίζουν τις συμπιεστικές τάσεις της μήτρας a-C και σταθεροποιούν την όλη δομή.

Για την ποσοτική ανάλυση το μέσο μέγεθος κόκκου G_{Ag} καθορίστηκε από την (111) κορυφή με χρήση του τύπου του Scherrer. Τα αποτελέσματα προέκυψαν 3.9-6.1nm ανάλογα με τις συνθήκες ανάπτυξης. Στην περίπτωση των δειγμάτων που έχουν αναπτυχθεί με την ίδια γεωμετρία στόχου παρατηρείται μείωση του πληθυσμού των σωματιδίων Ag (ελάττωση του εμβαδού κάτω από την κορυφή περίθλασης) με παράλληλη μείωση του μεγέθους σωματιδίων (αύξηση του FWHM της κορυφής) αυξανόμενης (σε απόλυτη τιμή) της εφαρμοζόμενης τάσης στο υπόστρωμα $\{V_b\}$. Για ίδιες συνθήκες εναπόθεσης και διαφορετική γεωμετρία στόχου προκύπτει ότι μεγαλύτερο ποσοστό Ag στον στόχο οδηγεί, όπως αναμένεται, σε μεγαλύτερη συγκέντρωση [Ag] και μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κόκκου.

Όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες των νανοςύνθετων υμενίων, η παρουσία των μεταλλικών νανοσωματιδίων προκαλεί την γραφιοποίηση της μήτρας (sp^2) με αποτέλεσμα η μήτρα να απορροφά πλέον στο ορατό και μάλιστα σε ενεργειακή θέση κοντά στην ενέργεια που αναμένεται η εκδήλωση του εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου των μεταλλικών νανοσωματιδίων (LSPR). Η αυξημένη απορρόφηση της μήτρας είναι γεγονός ανεπιθύμητο όσον αφορά την επιδίωξη παρατήρησης εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (LSPR) νανοσωματιδίων Ag καθώς η ισχυρή απορρόφηση θάβει την καθαρή μορφή της Lorentzian

καμπύλης με την οποία εκδηλώνεται το πλασμόνιο. Ωστόσο, η αυξημένη απορρόφηση στο ορατό τμήμα του φωτός είναι επιθυμητή όταν χρησιμοποιηθεί σε ηλιακά κύτταρα και φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

Όπως προέκυψε από την ανάλυση, τα υμένια a-C:Ag επιδεικνύουν ισχυρή απορρόφηση στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος του φωτός λόγω του πλασμονίου των νανοσωματιδίων Ag, καθιστώντας τα υμένια αυτά κατάλληλες επικαλύψεις για φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Αξιοσημείωτης αναφοράς χρήζει το γεγονός ότι η ανάπτυξη με τάση έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μικρότερων κόκκων και άρα ένα εντονότερο (αύξηση sp^3) και πλατύτερο πλασμόνιο (αύξηση FWHM) υποδηλώνοντας ότι το ποσοστό sp^3 ενός νανοςύνθετου υμενίου a-C:Ag εξαρτάται κύρια όχι μόνο από την συγκέντρωση του [Ag] αλλά και από το μέγεθος των νανοσωματιδίων και επακόλουθα από την κατανομή τους εντός της μήτρας a-C.

7.1.2 Νανοςύνθετα υμένια μήτρας AlN:

Τα καθαρά υμένια AlN που αναπτύχθηκαν με PLD εμφανίζουν πυκνότητα $\rho=2,65\pm0,05\text{gr/cm}^3$, είναι άμορφα (a-AlN) και παρουσιάζουν κάποια τραχύτητα στην επιφάνεια εξαιτίας της παρουσίας σταγονιδίων και συσσωματωμάτων από την εναπόθεση ενώ τα υμένια AlN που αναπτύχθηκαν με RMS εμφανίζουν την κρυσταλλική δομή του βουρτσίτη (w-AlN) και η επιφάνεια τους είναι λεία.

Η διαφορά στην προκύπτουσα δομή έχει να κάνει με τις συνθήκες εναπόθεσης των δυο τεχνικών. Ο τεράστιος *πραγματικός* ρυθμός εναπόθεσης της PLD τεχνικής σε συνδυασμό με την χαμηλή θερμοκρασία του υποστρώματος, που δεν δίνει την δυνατότητα διάχυσης στους προσερχόμενους ατμούς ώστε να καταλάβουν θέσεις ελάχιστης ενέργειας, προωθούν την ανάπτυξη του υμενίου σε άμορφη φάση με τάξη μικρής εμβέλειας.

Στην περίπτωση της RMS τεχνικής, η κινητική ενέργεια των προσερχόμενων ατμών λόγω του φαινομένου της ιοντοβολής είναι μεγάλη και παρά το γεγονός ότι δεν προσφέρεται στους ατμούς ενέργεια μέσω θερμότητας από το υπόστρωμα, τα άτομα έχουν την απαιτούμενη ενέργεια να διαχυθούν επάνω στο υπόστρωμα καταλαμβάνοντας θέσεις ελάχιστης ενέργειας προάγοντας έτσι, τελικά, την κρυσταλλική δομή του βουρτσίτη για το τελικώς παραγόμενο υμένιο.

Για την ανάπτυξη με PLD μελετήθηκε η επίδραση δυο βασικών παραμέτρων της τεχνικής εναπόθεσης, η μερική πίεση (P_{N_2}) του N_2 , και η αρνητική τάση που εφαρμόζεται στο υπόστρωμα κατά την διάρκεια της εναπόθεσης. Η P_{N_2} καθορίζει την διαθεσιμότητα του N για τον σχηματισμό δεσμών Al-N.

Η στοιχειομετρία [N]/[Al] των PLD υμενίων AlN προέκυψε ~ 1 για δείγματα στα οποία δεν υπήρχε εφαρμοζόμενη τάση στο υπόστρωμα Si (μεταβαλλόμενη P_{N_2}) κατά την διάρκεια της ανάπτυξης ενώ υπερστοιχειομετρικά υμένια προέκυψαν για μεταβαλλόμενη εφαρμοζόμενη τάση (P_{N_2} σταθερή) στο υπόστρωμα.

Συγκεκριμένα, στοιχειομετρικό AlN σχηματίζεται για P_{N_2} μεγαλύτερη από 40×10^{-3} mbar. Για υψηλότερες P_{N_2} δεν ενσωματώνεται επιπλέον N στο AlN. Ο δείκτης διάθλασης σταθεροποιείται γύρω στο 1.84 ± 0.01 . Στην περίπτωση της εφαρμογής αρνητικής τάσης στο υπόστρωμα Si κατά την εναπόθεση έχουμε την βελτίωση της ενεργητικότητας του N με

αποτέλεσμα υπερστοιχειομετρικά υμένια (ποσοστό $N > 50\%$ κατά άτομο) και μεταβλητούς δείκτες διάθλασης (1.75-2.50) με αποτέλεσμα δυνατότητα πλήθους εφαρμογών.

Τα υμένια PLD παρουσιάζουν σταθερό δείκτη διάθλασης ($n^2 = \epsilon_1$) στο ορατό και μηδενική απορρόφηση σε αυτό το τμήμα ενεργειών χαρακτηριστικό ιδιαίτερα ευνοϊκό για την εισαγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων Ag που εμφανίζουν συντονισμό εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου (LSPR) στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η οπτική απορρόφηση είναι σημαντική για μήκη κύματος μεγαλύτερα από 300nm (4.1eV).

Τα RMS υμένια AlN είναι στοιχειομετρικά. Ωστόσο, αναφέρουμε πως επιδεικνύουν εντονότερη επιφανειακή μόλυνση λόγω της έκθεσης τους στην ατμόσφαιρα (ex-situ μέτρηση). Σαν αποτέλεσμα έχουν υψηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου και C στην επιφάνεια συγκριτικά με τα δείγματα εναπόθεσης PLD στα οποία η μέτρηση γίνεται in-situ και μεταφέρονται στον θάλαμο μέτρησης AES μέσω γραμμής υψηλού κενού.

Για την ανάπτυξη των υμενίων με την μέθοδο της αντιδρώσας ιοντοβολής (RMS) μελετήθηκε η επίδραση της κύριας παραμέτρου εναπόθεσης όπως είναι η ισχύς που εφαρμόζεται στον στόχο.

Ο δείκτης διάθλασης κυμαίνεται από 1.85 έως 2.2. Μέγιστη πυκνότητα και ρυθμός εναπόθεσης παρατηρήθηκαν για ισχύ στόχου 120 W. Τα παραγόμενα υμένια w-AlN είναι απολύτως διαφανή στο ορατό, και επιδεικνύουν δείκτη διάθλαση σε μια κλίμακα κατάλληλη για αντανάκλαστικές εφαρμογές στο ορατό όπου ένα τυπικό υμένιο w-AlN ανεπτυγμένο με αντιδρώσα ιοντοβολή λειτουργεί ως αντανάκλαστική επίστρωση επιδεικνύοντας πολύ χαμηλή ανακλαστικότητα της τάξης του 10^{-3} στα 532 nm (πράσινο).

Πίνακας 7.1: Σύγκριση των δομικών και οπτικών χαρακτηριστικών μονοκρυστάλλου AlN και των αναπτυχθέντων καθαρών υμενίων AlN με PLD και RMS.

	AlN Μονοκρύσταλλος	AlN (PLD)	AlN (RMS)
Κρυσταλλική δομή	Εξαγωνική(wurtzite)	άμορφη	Wurtzite polytype
Στοιχειομετρία ([N]/[Al])	1	1*	1
Πυκνότητα (g/cm³)	3.26	2.65-2.8	-
Δείκτης διάθλασης στο υπέρυθρο.	2.2	1.85-2.02	1.75-2.2
Διηλεκτρική σταθερά (=n²)	4.84	3.45-4.05	2.99-4.62
Θεμελιώδες ενεργειακό χάσμα (eV)	6.2	>4.5	>4.3

* χωρίς εφαρμοζόμενη τάση κατά την εναπόθεση στο υπόστρωμα Si.

Νανοςύνθετα υμένια AlN με Ag με την τεχνική της RMS.**α) Πολυστρωματικά υμένια (AlN/Ag)_n/Si.**

Στα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές της δομής του βουρτσίτη στην οποία κρυσταλλώνεται το νιτρίδιο του αλουμινίου. Επιπλέον, η παρουσία των στρωμάτων αργύρου προκαλεί διαπλάτυνση των κορυφών η οποία αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων αργύρου. Αυτό αποτελεί ένδειξη της αναμενόμενης διακοπής της ανάπτυξης κρυσταλλιτών νιτρίδιου του αλουμινίου λόγω της παρεμβολής των στρωμάτων αργύρου, που έχει ως αποτέλεσμα μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών νιτρίδιου του αλουμινίου.

Η διέγερση επιφανειακού πλάσμονιου στις διεπιφάνειες AlN/Ag δεν είναι δυνατή με απλή πρόσπτωση επίπεδου κύματος από την μεριά του αέρα ($n=1$) όπως συμβαίνει με την διάταξη φασματοσκοπίας οπτικής ανακλαστικότητας που ήταν διαθέσιμη στο εργαστήριο. Αναγκαία συνθήκη για την διέγερση και παρατήρηση του επιφανειακού πλάσμονιου στην διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού είναι να διεγερθεί από την μεριά του διηλεκτρικού όπου $n>1$ (και $k=n\omega/c > \omega/c$). Επομένως η μελέτη των πολυστρωματικών υμενίων (AlN/Ag)_n/Si επικεντρώθηκε στην μελέτη της επίδρασης της περιόδου του διστρωματικού "υμενίου" AlN/Ag στην παρατηρούμενη ανακλαστικότητα.

Παρατηρήθηκε ότι για το πιο λεπτό πάχος περιόδου AlN/Ag προκύπτει και η πιο χαμηλή τιμή ανακλαστικότητας. Το μήκος κύματος ελάχιστης ανακλαστικότητας προκύπτει

από τον τύπο $d_{AlN+Ag} = \frac{\lambda}{4n}$ όπου n ο μέσος δείκτης διάθλασης της περιόδου.

Τα πολυστρωματικά υμένια αποτελούνται από οπτικώς διάφανα και οπτικώς απορροφητικά στρώματα. Επιτυγχάνονται ιδιαίτερα οξείες (φασματική ευαισθησία) κορυφές χαμηλής ανακλαστικότητας για λειτουργίες αισθητήρων και ανιχνευτών.

β) Υμένια AlN με Ag με συνεναπόθεση

Στην περίπτωση ανάπτυξης νανοςύνθετων υμενίων με συνεναπόθεση Al και Ag σε περιβάλλον N₂, με την τεχνική της συνεστιασμένης αντιδρώσας ιοντοβολής, ο Ag βρίσκεται ατομικά διεσπαρμένος στην μήτρα AlN και δεν παρατηρείται σχηματισμός νανωσωματιδίων. Παράγονται πολύ απορροφητικά υμένια όσον αφορά τις οπτικές τους ιδιότητες.

Από τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X δειγμάτων συνεναπόθεσης προκύπτει μεταβολή στη δομή με την μεταβολή του ποσοστού του αργύρου στα υμένια μας. Πιο συγκεκριμένα σε όλα τα δείγματά έχουμε την δομή του βουρτσίτη (w-AlN) ενώ η αύξηση του ποσοστού του αργύρου προκαλεί διαπλάτυνση της κορυφής του νιτρίδιου του αλουμινίου λόγω της παραμόρφωσης της κυψελίδας του AlN εξαιτίας του Ag. Στο δείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό αργύρου έχουμε και την εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής του αργύρου στις 44⁰ μοίρες.

Νανოსύνθετα υμένια AlN:Ag με PLD

Το AlN αποτελεί μια κατάλληλη περιβάλλουσα μήτρα για νανოსύνθετα μεταλλικών νανοσωματιδίων εξαιτίας της οπτικής της διαφάνειας. Ο Ag επιδεικνύει το πιο έντονο και καλά διαμορφωμένο τοπικό επιφανειακό πλασμόνιο (LSPR) όταν σχηματίζει νανοσωματίδια. Με την μέθοδο της αντιδρώσας συνεστιασμένης ιοντοβολής (Dual Confocal-RMS) δεν επιτεύχθηκε εισαγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων Ag εντός του AlN.

Η υψηλή διαχυσιμότητα του Ag σε συνδυασμό με το υψηλό σημείο τήξης του AlN καθιστούν την ανάπτυξη ενός τέτοιου νανοςύνθετου σχεδόν αδύνατη. Ο Ag είτε διαχέεται στην επιφάνεια κατά την διάρκεια θερμικής επεξεργασίας, είτε βρίσκεται ατομικά διεσπαρμένος στο AlN κατά την διάρκεια της ανάπτυξης, όπως προαναφέρθηκε.

Με την χρήση της μεθόδου PLD κατέστη εφικτή η ανάπτυξη υμενίων οπτικά διαφανούς διηλεκτρικής μήτρας AlN με μεταλλικά εγκλείσματα νανοσωματιδίων Ag.

Η γεωμετρία με τομείς μετάλλου Ag πάνω στους περιστρεφόμενους μεταλλικούς στόχους Al ευνοεί την ανάπτυξη νανοςύνθετων υμενίων τύπου μήτρας-εγκλεισμάτων καθώς:

- i) υπάρχει περιορισμένη διάχυση πάνω στο υπόστρωμα αφού η εναπόθεση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου (RT growth).
- ii) οι αναμιξειότητες μεταξύ των δύο στοιχείων Al, Ag είναι μικρή.

Ελέγχοντας τα κινητικά (kinetics) και ενεργητικά (energetics) χαρακτηριστικά κατά την εναπόθεση με PLD ενσωματώνονται καλώς σχηματισμένα μεταλλικά νανοσωματίδια εντός της μήτρας AlN μέσω μιας "παγωμένης" διαδικασίας (απουσία προσφοράς θερμότητας). Αυτό είναι αντίθετο με αντίστοιχες προηγούμενες απόπειρες της διεθνούς βιβλιογραφίας ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων Ag εντός μιας σκληρής μήτρας με χρήση υψηλών θερμοκρασιών. Η ανάπτυξη απουσία προσφοράς θερμότητας είναι κατάλληλη και για ευπαθή οργανικά και εύκαμπτα υποστρώματα. Το γεγονός της ανάπτυξης σφαιρικών νανοσωματιδίων οφείλεται κατά κύριο λόγο στην κακή διαβροχή των ατμών του Ag με το AlN. Αυτός ο ιδιαίτερος τρόπος ανάπτυξης συνοψίζεται στις ακόλουθες παραγράφους.

Μηχανισμός Ανάπτυξης νανοςύνθετων AlN:Ag.

Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε με παλμικό laser διάρκειας 6ns και συχνότητας 10 Hz. Μεταξύ των παλμών μεσολαβεί νεκρός χρόνος 100msec - η εναπόθεση διαρκεί μόνο 6 ns. Η διάρκεια του νεκρού χρόνου είναι πολύ μεγαλύτερη από οποιαδήποτε μικροσκοπική διαδικασία. Εξαιτίας του νεκρού χρόνου ο πραγματικός (μετρούμενος) ρυθμός εναπόθεσης είναι κατά 10^5 φορές βραδύτερος από τον πραγματικό ρυθμό άφιξης των ατμών κατά την διάρκεια του παλμού - οι κινητικές διεργασίες είναι πολύ σημαντικές και ισχυρές για την τεχνική PLD. Ο νεκρός χρόνος είναι τεράστιος για την νανοκλίμακα. Μετά από κάθε παλμό το αφιχθέν υλικό στερεοποιείται (παγώνει) πριν την επόμενη άφιξη εξαιτίας του επόμενου παλμού.

Αυτός ο ειδικός τρόπος διαδοχικών παλμών, που ακτινοβολεί τότε το ένα υλικό και τότε το άλλο, κατέστησε δυνατή την ενσωμάτωση των μεταλλικών εγκλεισμάτων εντός της μήτρας. Οι τομείς του μετάλλου Ag καταλαμβάνουν ένα μικρό ποσοστό του εμβαδού του περιστρεφόμενου στόχου Al, το πολύ 25%, και ο κάθε τομέας αποτελεί το 6,25% του συνολικού εμβαδού του κυκλικού στόχου Al (μέχρι 4 τομείς χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε

εναπόθεση). Οι τομείς μετάλλου είναι απομακρυσμένοι μεταξύ τους ώστε να αποφεύγεται η ακτινοβολή του Ag με πάρα πολλούς διαδοχικούς παλμούς και να αποτρέπεται η συνένωση των σωματιδίων ώστε να παραχθεί τελικά ένα συνεχές υμένιο Ag. Ο έλεγχος του αριθμού των διαδοχικών παλμών που ακτινοβολεί ένα τομέα μετάλλου γίνεται με την επιλογή της ταχύτητας του περιστρεφόμενου στόχου – όσο μικρότερη η ταχύτητα περιστροφής τόσο περισσότεροι διαδοχικοί παλμοί ακτινοβολούν κάθε τομέα.

Η επίδραση της διαβροχής του Ag με το AlN

Η ανάπτυξη υλικών δύο φάσεων κατά την διαδοχική ακτινοβολή με laser των δυο συνιστωσών φάσεων και η προκύπτουσα δομή τους εξαρτάται από την καλή ή κακή διαβροχή που παρουσιάζουν τα δύο αυτά υλικά. Στην περίπτωση των νανοσύνθετων υμενίων με PLD εξαιτίας της κακής διαβροχής οι ατμοί του Ag συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του AlN σχηματίζοντας νανοσωματίδια το σχήμα των οποίων εξαρτάται από την γωνία της διαβροχής. Στους επόμενους παλμούς laser ατμοί του AlN φθάνουν στην επιφάνεια και θάβουν τα νανοσωματίδια. Καθώς ο στόχος περιστρέφεται και τα συστατικά που τον αποτελούν ακτινοβολούνται διαδοχικά, νανοσύνθετα του τύπου μήτρα με εγκλείσματα σχηματίζονται, καθώς τα υλικά επιδιώκουν την ελαχιστοποίηση της μεταξύ τους επαφής. Η κακή διαβροχή των δύο υλικών απορρέει από το γεγονός ότι τα ευγενή μέταλλα, όπως ο Ag, είναι δομικώς και ηλεκτρονικώς ασύμβατα με το AlN.

Οι μετρήσεις TEM έδειξαν ότι τα χαρακτηριστικά (το μέγεθος και η πυκνότητα) των νανοσωματιδίων εξαρτώνται από την γεωμετρία του στόχου και την ταχύτητα περιστροφής του.

Η δομή και ο δείκτης διάθλασης των PLD υμενίων AlN:Ag.

Στα φάσματα AES των νανοσύνθετων υμενίων AlN:Ag παρατηρείται μετατόπιση στην ενεργειακή θέση της κορυφής του Al σε σχέση με τα αντίστοιχα καθαρά υμένια AlN της μεθόδου PLD, ως αποτέλεσμα του χημικού δεσμού Al-Ag, γεγονός που αποτέλεσε μια βασική ένδειξη για ενδεχόμενες μεταβολές που πιθανώς υφίσταται η μήτρα AlN με την εισαγωγή των νανοσωματιδίων Ag. Τα υμένια είναι στοιχειομετρικά για τις περισσότερες πιέσεις που μελετήθηκαν και το ποσοστό του Ag κυμαίνεται από 10-30% εντός της μήτρας AlN. Τα δείγματα AlN:Ag αναπτύχθηκαν χωρίς να εφαρμόζεται τάση στο υπόστρωμα.

Από τις μετρήσεις XRR η πυκνότητα των υμενίων AlN:Ag βρέθηκε να κυμαίνεται στα 2.7-3.55gr/cm³. Ο δείκτης διάθλασης, από ORS, προέκυψε 1.3-1.6.

Η ύπαρξη και η εκδήλωση του LSPR των νανοσωματιδίων Ag.

Σύμφωνα με την θεωρία MG-EMT για το σύστημα αέρας/νανοσύνθετο-υμένιο/Si προβλέπεται η ύπαρξη και εκδήλωση πλασμονίου Ag – για συγκεκριμένο ποσοστό % μετάλλου στην μήτρα AlN (~10%) και μέγεθος σωματιδίων (3.0nm) - στην ενεργειακή περιοχή 2.8-3.0eV, εκεί που τα πειραματικά μας φάσματα ανακλαστικότητας σε κάθετη μέτρηση επέδειξαν χαρακτηριστική απορρόφηση.

Υπολογισμοί *ab-initio* DFT έδειξαν ότι η εισαγωγή μεταλλικών νανოსωματιδίων Ag εντός της διηλεκτρικής μήτρας αλλάζει την ηλεκτρονική της δομή και Ag-Al δεσμοί είναι πιθανό να δημιουργούνται στην διεπιφάνεια, για όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, αλλάζοντας τοπικά τις οπτικές ιδιότητες του συνθέτου, γεγονός που παρουσιάζεται καθαρά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων της μήτρας (EDOS) του νανοσύνθετου AlN:Ag.

Κατ' επέκταση, κατά την εφαρμογή της θεωρίας ενεργού μέσου MG δεν χρησιμοποιήθηκαν οι απαραίτητες φυσικές ποσότητες που αναφέρονται στα καθαρά υλικά (μήτρα AlN και μέταλλο Ag), αλλά ενεργές ποσότητες που περιγράφουν τις αλλαγές που υφίσταται η διηλεκτρική μήτρα εξαιτίας της ενσωμάτωσης των μεταλλικών νανοςωματιδίων.

Η αξιοπιστία της MG-EMT για την περιγραφή των εξεταζόμενων νανοσύνθετων υμενίων της παρούσας διατριβής αξιολογήθηκε μέσω υπολογισμών Finite Difference Time Domain. Αναλυτικοί υπολογισμοί FDTD των οπτικών φασμάτων επιβεβαίωσαν την αξιοπιστία της MG να περιγράφει ικανοποιητικά τα νανοσύνθετα του τύπου μήτρα-εγκλείσματα για χαμηλά ποσοστά των εγκλεισμάτων Ag και μικρά μεγέθη αυτών. Οι δυο θεωρίες ταυτίζονται όσον αφορά τον προσδιορισμό της ενεργειακής θέσης του ταλαντωτή που περιγράφει την μήτρα AlN. Για ποσοστό νανοςωματιδίων 10-15% και διάμετρο 3nm παρουσιάζεται μια μικρή απόκλιση της τάξης του 2% στο εύρος του ταλαντωτή μεταξύ των δύο θεωριών (MG-EMT, FDTD). Στην ιδιαίτερη περίπτωση των δειγμάτων της παρούσης διδακτορικής διατριβής, για ποσοστό νανοςωματιδίων 10% και διάμετρο 3nm η θεωρία MG παρουσιάζει μια μικρή αδυναμία στην περιγραφή της απόλυτης τιμής της κορυφής του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, ϵ_2 , της τάξης του 5-10%.

Ανόπτηση των AlN:Ag υμενίων με χρήση παλμών laser

Η ύπαρξη του πλασμονίου των νανοςωματιδίων Ag επαληθεύτηκε μέσω πειραμάτων UV laser annealing ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση της ακτινοβολήσης με laser στο πλασμόνιο και να μπορούν να ελεγχθούν άρα και να προσχεδιασθούν τα χαρακτηριστικά του.

Σπουδαίο πλεονέκτημα της χρήσεως παλμών laser αποδείχθηκε η υπερβραχεία διάρκεια τους καθώς έτσι αποτράπηκε το φαινόμενο της εκτεταμένης διάχυσης όπως στην περίπτωση της συμβατικής θερμικής ανόπτησης που καταλήγει στην διάχυση του Ag στην επιφάνεια του υμενίου στα νανοσύνθετα AlN:Ag.

Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε laser KrF ενέργειας 6.4 eV (193nm). Η ενέργεια αυτή είναι ικανή να αλληλεπιδράσει και με τα νανοςωματίδια Ag (LSPR Ag~2.8eV, διαζωνικές μεταβάσεις bulk Ag~4eV) και να απορροφηθεί από την μήτρα AlN (ω_0 ~4.5eV). Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της ακτινοβολήσης με laser.

Η ακτινοβολήση του δείγματος πραγματοποιήθηκε με παλμούς σταθερής πυκνότητας ισχύος 200mJ/cm². Ήδη, με την απορρόφηση ενός και μόνο παλμού από το υμένιο παρατηρήθηκε στα φάσματα οπτικής ανακλαστικότητας αύξηση της έντασης του πλασμονίου και εκδήλωση του σε ενεργειακή θέση πιο κοντά στην θεωρητικά προβλεπόμενη. Τα νανοςωματίδια Ag αλληλεπιδρούν ισχυρά με την προσφερόμενη ενέργεια και επιδεικνύουν μικρότερη επιφανειακή σκέδαση γεγονός που αποτελεί ένδειξη αύξησης του μεγέθους τους. Η φασματική μετατόπιση του LSPR οφείλεται στο υλικό της μήτρας το οποίο επίσης αλληλεπιδρά με τον παλμό και όπως αποδείχθηκε αυξάνει σε βαθμό κρυσταλλικότητας. Η μήτρα γίνεται πιο πυκνή, αυξάνει ο δείκτης διάθλασης της και προκαλείται μετατόπιση του

πλασμονίου προς το κόκκινο (redshift). Αυξάνοντας τους παλμούς ακτινοβολίας laser το υλικό διατήρησε την αρτιότητα του όσον αφορά την συνεκτικότητα του και την προσκόλληση στο υπόστρωμα επιδεικνύοντας κάθε φορά υψηλότερη ένταση του συντονισμού επιφανειακού πλασμονίου.

Παραμετρικές θεωρητικές μελέτες κάνοντας χρήση της MG-EMT για την ερμηνεία των φασμάτων ανακλαστικότητας των υμενίων AlN:Ag μετά την ακτινοβολία με παλμούς laser απέδειξαν ότι τα πειραματικά φάσματα περιγράφονται ικανοποιητικά.

Τα θεωρητικά αυτά αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τις πειραματικές μετρήσεις XRD των υμενίων μετά την ακτινοβολία με παλμούς laser. Η μήτρα αυξάνει σε κρυσταλλικότητα (πριν την ακτινοβολία ήταν άμορφη) σε κλίμακα μικρής εμβέλειας (αύξηση πυκνότητας) και αρχίζουν να σχηματίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν σε κρυσταλλική δομή βουρτσίτη. Τα νανοσωματίδια Ag επιδεικνύουν μια χαρακτηριστική βελτίωση στην κρυσταλλικότητα τους όπως φαίνεται από την οξεία κορυφή του ακτινογραφήματος, γεγονός που όσον αφορά το LSPR, αυτό αναμένεται να παρουσιαστεί εντονότερο λόγω μικρότερης επιφανειακής σκέδασης.

Σε πρόσφατη δημοσίευση αποδείχτηκε ότι μετά την ακτινοβολία με παλμούς laser ($\lambda=193\text{nm}$) των διαφόρων νανοςύνθετων υμενίων AlN:Ag/Si το μέγεθος των νανοσωματιδίων αυξάνει (5-25nm) και η μήτρα AlN κρυσταλλοποιείται τοπικά γύρω από τα σωματίδια δημιουργώντας ένα κέλυφος που έχει την κρυσταλλική δομή του βουρτσίτη (w-AlN). Η δομική αλλαγή που υφίσταται η μήτρα παρατηρείται μόνο στα νανοςύνθετα και όχι στα απλά υμένια AlN ανεπτυγμένα με τις ίδιες συνθήκες PLD. Η παρουσία των μεταλλικών νανοσωματιδίων αποδεικνύεται βασικής σημασίας για την φωτοευαισθησία που επιδεικνύει το ανόργανο νανοςύνθετο υμένιο κατά την αλληλεπίδραση του με παλμούς laser ($\lambda=193\text{nm}$) λόγω της φυσικοχημικής επίδρασης που ασκείται στην μήτρα, πέραν της εκδήλωσης του συντονισμού εντοπισμένου επιφανειακού πλασμονίου συγκεκριμένης συχνότητας. Αυτή η ιδιαίτερη συμπεριφορά καθιστά τα νανοςύνθετα υμένια AlN:Ag κατάλληλα για εφαρμογές οπτικής εγγραφής μειώνοντας το χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος στα 193nm και αυξάνοντας την χωρητικότητα σε σχέση με τους σημερινούς εμπορικούς δίσκους RW-DVD (track and pixel size 0.74 μm ; 650 nm laser εγγραφής/ανάγνωσης) και τους δίσκους BlueRay (track and pixel size 0.32 μm ; 405 nm laser εγγραφής/ανάγνωσης). Ο συνδυασμός της φωτοευαισθησίας και των "σκληρών" χαρακτηριστικών αυτών των νανοςύνθετων, όπως η υψηλή σκληρότητα, η χημική αδράνεια και η αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία, ιδιότητες που οφείλονται στην ανόργανη κεραμική μήτρα AlN, τα καθιστούν ιδανικά για χρήση σε σκληρές συνθήκες και σε εφαρμογές όπως η κρυπτογράφηση δεδομένων και η αποθήκευση σε οπτικά μέσα που χρειάζεται να λειτουργήσουν σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες.

7.2 Προοπτικές

Στην περίπτωση των νανοσύνθετων υμενίων **a-C:Ag** μπορούν να γίνουν τα εξής:

1) Ανάπτυξη DLC και με την μέθοδο MS με χρήση πηγής ιόντων υψηλών ενεργειών HiPIMS (High Power Impulse MS) ώστε να επιτευχθεί υψηλός βαθμός sp^3 υβριδισμού και ανάπτυξη των νανοσύνθετων C:Ag μέσω ανάπτυξης διστρωματικού υμενίου C/Ag και κατάλληλης ανόπτησης του για το σχηματισμό νανοσωματιδίων. Τέτοια προσέγγιση εισαγωγής νανοσωματιδίων μέσω ανόπτησης έχει ήδη αναφερθεί στην διεθνή βιβλιογραφία. Αν η μήτρα διατηρήσει υψηλό βαθμό sp^3 υβριδισμού τότε η εκδήλωση και η παρατήρηση μιας καθαρής μορφής LSPR των νανοσωματιδίων Ag ανοίγει τον δρόμο για τον προσχεδιασμό των οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων αυτών για χρήση σε πολύ εξειδικευμένες εφαρμογές στην ιατρική λόγω της βιοσυμβατότητας που επιδεικνύουν τα νανοσύνθετα C:Ag.

2) Όπως προαναφέρθηκε η απώλεια του υψηλού βαθμού sp^3 της μήτρας a-C οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην δημιουργία τοπικών sp^2 επιφανειών κατά την εισαγωγή των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Το φαινόμενο αυτό είναι περιορισμένο στους a-C:H εξαιτίας του τερματισμού των ελεύθερων δεσμών από H. Είναι, λοιπόν, ενδιαφέρουσα η ανάπτυξη νανοσύνθετων a-C:H με μεταλλικά εγκλείσματα Ag μέσω της τεχνικής χημικής εναπόθεσης ατμών υποβοηθούμενης από πλάσμα (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD) η οποία είναι διαθέσιμη στο εργαστήριο.

3) Νανοσωματίδια μετάλλων μπορούν να δημιουργηθούν και να ενσωματωθούν σε λεπτά υμένια a-C:H με χρήση νέων προηγμένων πηγών cluster beam source που πρόκειται να εγκατασταθούν σε συνεργαζόμενο εργαστήριο στο Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου.

4) Ανάπτυξη νανοσύνθετων υμενίων a-C με PLD με χρήση εγκλεισμάτων Ag-Cu για αξιοποίηση μεγαλύτερου εύρους ενεργειών με υψηλή απορρόφηση στο ορατό για χρήση σε φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Επίσης, τα μεταβατικά μέταλλα Ti, Zr (τα οποία αντιδρούν με τον C σχηματίζοντας καρβίδιο) θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως η μεταλλική φάση διασποράς για λόγους σύγκρισης όσον αφορά την δομή των νανοσύνθετων αυτού του είδους και τις οπτικές τους ιδιότητες.

5) Ως μήτρα των νανοσύνθετων υμενίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί το νιτρίδιο του Βορίου (BN) που εμφανίζει όπως και ο C την ιδιομορφία δέσμευσης των ατόμων σε sp^2 και sp^3 υβριδισμό. Το BN είναι το δεύτερο πιο σκληρό υλικό στην φύση μετά το διαμάντι. Η ενσωμάτωση λοιπόν των μεταλλικών νανοσωματιδίων σε μια τόσο σκληρή μήτρα θα δώσει την δυνατότητα για πλήθος εφαρμογών σε εξαιρετικά δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως κάτι ανάλογο προέκυψε με τα νανοσύνθετα AlN:Ag με PLD της παρούσας διδακτορικής διατριβής που εμφανίζει μέτρο ελαστικότητας 14.9GPa, πολύ υψηλότερο από κάθε μορφής χάλυβα (Fe-C).

Στην περίπτωση των νανοσύνθετων υμενίων **AlN:Ag** μπορούν να γίνουν τα εξής:

1) Χρήση στόχου AlN αντί του χρησιμοποιηθέντος Al στην τεχνική PLD ώστε να απαιτείται χαμηλότερη πίεση N και να ενσωματωθούν έτσι μεγαλύτερα σωματίδια Ag λόγω της μεγαλύτερης ελεύθερης διαδρομής των ατμών στο θάλαμο. Αν ταυτόχρονα προσφέρουμε θερμοκρασία στο υπόστρωμα ώστε να επιτευχθεί η ανάπτυξη κρυσταλλικού AlN τότε φαίνεται πιθανό να προκύψει το ιδεατό νανοσύνθετο που επιδιώκουμε το οποίο αποτελείται από μια πλήρως κρυσταλλική μήτρα που εμφανίζει ιδιαίτερη οπτική διαφάνεια στο ορατό και καλοσχηματισμένα μεγάλα νανοσωματίδια Ag που θα επιδεικνύουν έντονο πλασμόνιο στενότητας ενεργειακής κατανομής (σε σχέση με τα νανοσωματίδια 3-5nm όπου η επιφανειακή σκέδαση των ηλεκτρονίων είναι μεγάλη κάνοντας το πλασμόνιο να είναι πολύ ευρύ και να αποσβένει γρήγορα). Η ανάπτυξη ενός τέτοιου νανοσύνθετου δίνει την δυνατότητα χρήσης αυτών των υμενίων ως κυματοδηγούς φωτός και ως υπερευαίσθητους οπτικούς αισθητήρες σε πολύ στενή κατανομή ενεργειών. Η επακόλουθη ανόπτηση με χρήση παλμών laser θα βελτιώσει ακόμα περισσότερο τα δομικά και οπτικά χαρακτηριστικά της μήτρας AlN καθώς και αυτά των μεταλλικών νανοσωματιδίων ώστε να υπάρχει ακόμα πιο αυξημένη ευαισθησία του αισθητήρα ή ανιχνευτή.

2) Χρήση σωματιδίων Al αντί Ag. Αυτή η επιλογή έχει ως επακόλουθο την μετατόπιση του πλασμονίου σε ακόμα μικρότερα μήκη κύματος (μεγαλύτερες ενέργειες) με αποτέλεσμα να αυξάνεται η χωρητικότητα εφόσον χρησιμοποιηθεί σε υλικό οπτικής εγγραφής.

3) Στα υπάρχοντα πολυστρωματικά υμένια AlN/Ag μπορεί να γίνει επεξεργασία ανόπτησης με χρήση παλμών laser κατάλληλης ενέργειας ώστε να σχηματισθούν νανοσωματίδια και να μελετηθούν οι οπτικές ιδιότητες τους.

4) Ανάπτυξη των πολυστρωματικών υμενίων AlN/Ag με MS σε διαφανές υπόστρωμα με δείκτη διάθλασης κατάλληλο ώστε να διεγείρεται από την πλευρά του υποστρώματος επιφανειακό πλασμόνιο στην διεπιφάνεια AlN/Ag για εφαρμογές σε αισθητήρες και κυματοδηγούς. Όπως έχει αναφερθεί τα επιφανειακά πλασμόνια είναι το χωρικό αντίστοιχο των ακτίνων-X αλλά σε οπτικές συχνότητες.

Σε όλα τα αναπτυγμένα υμένια της παρούσας διδακτορικής διατριβής ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων στην μη γραμμική περιοχή όπως ο μη γραμμικός δείκτης διάθλασης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Βιβλιογραφικές Αναφορές

Αναφορές Κεφαλαίου 1

- [1.1] G. Mie, Ann. Phys. **330**, 377 (1908); U. Kreibig, J. Phys. F: Met. Phys. **4**, 999 (1974); U. Kreibig and L. Genzel, Surf. Sci. 156, 678 (1985).
- [1.2] W. Cai. M.. Brongersma, Nature Nanotech. 4, 485 (2010)
- [1.3] R. Jin, Y.W. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng, Science 294, 30 (2001) .
- [1.4] H. Wang, et al, Acc. Chem. Res. 40, 53 (2007); S.A. Maier, H.A. Atwater, J. Appl. Phys. 98, 011101 (2005); S. Link and M. A. El-Sayed, Int. Rev. Phys. Chem. 19, 409 (2000).
- [1.5] C. Loo, et al, Nano Lett. 5, 709 (2005); C. Loo, et al, Opt. Lett. 30, 1012 (2005).
- [1.6] M. Riskin, R. Tel-Vered, I. Willner, Adv. Mater. 22, 1387 (2010).
- [1.7] E.M. Larsson, C. Langhammer, I. Zoric, B. Kasemo, Science 326, 1091 (2009).
- [1.8] S. Nie, S.R. Emory, Science 275, 1102 (1997); H.X. Xu, et al, Phys. Rev. Lett. 83, 4357 (1999).
- [1.9] F. Schedin, E. Lidorikis, A. Lombardo, V.G. Kravets, A.K. Geim, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, A.C. Ferrari, ACS Nano, (2010).
- [1.10] A. Pollman, H.A. Atwater, Materials Today, vol. January, pp. 56 (2005).
- [1.11] J.R. Cole, N.J. Halas, Applied Physics Letters 89, 153120 (2006)
- [1.12] H.A. Atwater, A. Polman, Nature Mater. 9, 205 (2010).
- [1.13] A. Aubry, D.Y. Lei, A.I. Fernandez-Dominguez, Y. Sonnefraud, S.A. Maier, J.B. Pendry, Nano Lett. 10, 2574 (2010)
- [1.14] S.P. Sundararajan, J.M. Steele, N.J. Halas, Appl. Phys. Lett. 88, 063115 (2006).
- [1.15] N.A. Mirin, N.J. Halas, Nano Lett. 9, 1255 (2009).
- [1.16] A. Karalis, E. Lidorikis, M. Ibanescu, J.D. Joannopoulos, M. Soljacic, Phys. Rev. Lett. 95, 063901 (2005).
- [1.17] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, Nature 424, 824 (2003).
- [1.18] E. Ozbay, Science 311, 189 (2006).
- [1.19] P. Zijlstra, J.W.M. Chon, M. Gu, Nature 459, 410 (2009).
- [1.20] D. Wan, H.-L. Chen, S.-C. Tseng, L.A. Wang, Y.-P. Chen, ACS Nano 4, 165 (2010).
- [1.21] J.R. Sanchez-Valencia, J. Toudert, A. Borras, A. Barranco, R. Lahoz, G.F. de la Fuente, F. Frutos, A.R. Gonzalez-Elipe, Adv. Mater. 23, 8484 (2011).
- [1.22] G.M. Matenoglou, H. Zoubos, A. Lotsari, Ch.E. Lekka, Ph. Komninou, G.P. Dimitrakopulos, C. Kosmidis, G.A. Evangelakis, P. Patsalas, Thin Solid Films 518 (2009) 1508–1511
- [1.23] A. Lotsari, G.P. Dimitrakopulos, Th. Kehagias, P. Kavouras, H. Zoubos, L.E. Koutsokeras, P. Patsalas, Ph. Komninou, Surf. & Coat. Techn., 204, (2010) 1937-1941
- [1.24] R. Serna, A. Suarez-Garcia, C.N. Afonso, D. Babonneau, Nanotechnology 17, 4588 (2006).
- [1.25] W. Wang, G. Yang, W. Wu, Z. Chen, J. Appl. Phys. 94, 6837 (2003).
- [1.26] J. Robertson, Prog. Solid State Chem. 21 (1991) 199.
- [1.27] J. Robertson, Surf. Coatings Technol. 50 (1992) 185.

- [1.28] J. Robertson, *Adv. Phys.* 35 (1986) 317.
- [1.29] P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner, *Mat. Sci. Forum* 52 (1990) 41.
- [1.30] H. Tsai, D.B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987) 3287.
- [1.31] D.R. McKenzie, *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996) 1611.
- [1.32] Y. Lifshitz, *Diamond Rel. Mater.* 5 (1996) 388.
- [1.33] Y. Lifshitz, *Diamond Rel. Mater.* 8 (1996) 1659.
- [1.34] A.A. Voevodin, M.S. Donley, *Surf. Coatings Technol.* 82 (1996) 199.
- [1.35] S.R.P. Silva, J.D. Carey, R.U.A. Khan, E.G. Gerstner, L.V. Anguita, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Thin Film*
- [1.36] S. Bakalova, A. Szekeres, A. Cziraki, C.P. Lungu, S. Grigorescu, G. Socol, E. Axente, I.N. Mihailescu, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8215.
- [1.37] B. Howe, J. Bareño, M. Sardela, J.G. Wen, J.E. Greene, L. Hultman, A.A. Voevodin, I. Petrov, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 809.
- [1.38] L. Chen, Y. Du, P.H. Mayrhofer, S.Q. Wang, J. Li, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5158.
- [1.39] D. Rafaja, C. Wüstefeld, M. Dopita, V. Klemm, D. Heger, G. Schreiber, M. Šíma, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 572.
- [1.40] S.H. Sheng, R.F. Zhang, S. Veprek, *Acta Mater.* 56 (2008) 968.
- [1.41] M. Odén, L. Rogström, A. Knutsson, M.R. Turner, P. Hedström, J. Almer, J. Ilavsky, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 053114.
- [1.42] J.C. Oliveira, A. Cavaleiro, M.T. Vieira, *Surf. Coat. Technol.* 151–152 (2002) 466.
- [1.43] Z.G. Wu, G.A. Zhang, M.X. Wang, X.Y. Fan, P.X. Yan, T. Xu, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2733.
- [1.44] J. Toudert, D. Babonneau, S. Camelio, T. Girardeau, F. Yubero, J.P. Espinós, A.R. Gonzalez-Elipe, *J. Phys. D* 038 (2007) 4614.
- [1.45] D. Babonneau, J. Toudert, S. Camelio, F. Pailloux, T. Cabioc'h, T. Girardeau, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 6251.
- [1.46] A.J. McAlister, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 8 (1987) 526.
- [1.47] H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.* 26 (2005) 391.
- [1.48] Y. Zhang, J.K. Liang, J.-B. Li, Q.L. Liu, Y.G. Xiao, Q. Zhang, B.J. Sun, G.H. Rao, J. Alloys. *Compd.* 429 (2007) 184.
- [1.49] Ch.E. Lekka, P. Patsalas, Ph. Komninou, G.A. Evangelakis, *J. Appl. Phys.* 109, 054310 (2011).
- [1.50] J. Toudert, D. Babonneau, L. Simonot, S. Camelio, T. Girardeau, *Nanotechnology* 19, 125709 (2008).
- [1.51] Stefan A. Maier_ and Harry A. Atwater, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 98, (2005) 011101
- [1.52] H. Ehrenreich and H. R. Philipp, *Physical Review*, Vol.128, Number 4, 1962
- [1.53] G.M. Matenoglou, G.A. Evangelakis, C. Kosmidis, S. Foulis, D. Papadimitriou, P. Patsalas, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8155.

Αναφορές Κεφαλαίου 2

- [2.1] S.O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*, 3rd Edition (McGraw-Hill, Boston, 2005), Ch.7 and Ch.9.
- [2.2] R. Kronig, J. Opt. Soc. Am., 12, 547 (1926).
- [2.3] H.A. Kramers, Estratto Dagli Atti del Congresso Internazionale de Fisici, 2, 545 (1927).
- [2.4] D.Y. Smith and E. Shiles, Phys. Rev. B, 17, 4689 (1978).
- [2.5] O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films* (Butterworths Scientific Publications, London, 1955; Dover, Toronto, 1991).
- [2.6] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, Oxford, 1970).
- [2.7] *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E.D. Palik (Academic Press, Orlando, 1985).
- [2.8] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North Holland Publishers, Amsterdam, 1977, and 1984).
- [2.9] F. Abeles, Ann. Phys., 5, 595 (1950).
- [2.10] P.C.S. Hayfield and G.W.T. White, in *Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films*, edited by E. Passaglia, R.R. Stromberg, and J. Kruger (National Bureau of Standards Miscellaneous Publication 256, U.S. Govt. Printing Office, Washington DC, 1964).
- [2.11] M. Schubert, B. Rheinlander, B. Johs, and J.A. Woollam, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 3094, 255 (1997).
- [2.12] M.I. Alonso and M. Garriga, Thin Solid Films, 455–456, 124 (2004).
- [2.13] U. Zhokhavets, R. Goldhahn, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, H.-K. Roth, S. Sensfuss, E. Klemm, and D.A.M. Egbe, Thin Solid Films, 444, 215 (2003).
- [2.14] M. Losurdo, Thin Solid Films, 455–456, 301 (2004).
- [2.15] N.J. Podraza, Chi Chen, Ilsin An, G.M. Ferreira, P.I. Rovira, R. Messier, and R.W. Collins, Thin Solid Films, 455–456, 571 (2004).
- [2.16] I.J. Hodgkinson, F. Horowitz, H.A. Macleod, M. Sikkens, and J.J. Wharton, J. Opt. Soc. Am. A, 2, 1693 (1985).
- [2.17] D.E Aspnes, Optical Properties Of Thin Films, Thin Solid Films, 89 (1982) 249-262
- [2.18] D. Stroud and F P Pan, Phvs Rev B, 17(1978} 1602
- [2.19] D E Aspnes, Phy,s Rev B, 25(1982) 1358
- [2.20] L. Lorenz, 4nn Phy~ Chem (Lelpztg), 11 (1880)70

- [2.21] H. A Lorentz, Theoria der Elektronen, Teubner, Leipzig, 2nd edn, 1916
- [2.22] J. C Maxwell Garnett, Philos Trans R Soc London, 203(1904)385. Philos Trans R Soc London. Set A, 205 (1906) 237
- [2.23] D. A G Bruggeman, Ann Phys (Leipzig), 24(1935) 636
- [2.24] D.E. Aspnes and A.A. Studna, Phys. Rev. B, 27, 985 (1983)
- [2.25] H. Ehrenreich and H. R. Philipp, Phys. Rev. B, 128, 1622 (1962)
- [2.26] J. Van Kranendonk and J. E. Sipe, Prog Opt, 15 (1977) 245
- [2.27] J. D Jackson, Classical Electrodynamics, Wiley, New York, 1962, Section 4.6
- [2.28] J.R. Krenn, Nature Materials 2, 210–211 (2003)
- [2.29] Mie, G. Ann. Phys. 1908, 25, 329
- [2.30] C.F. Bohren, D.R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, New York: Wiley-Interscience, 1983.
- [2.31] Kreibig, U.; Genzel, U. Surface Sci. 1985, 156, 678.
- [2.32] Kreibig, U.; von Fragstein, C. Z. Phys. 1969, 224, 307.
- [2.33] Soennichsen, C.; Franzl, T.; Wilk, G.; von Plessen, G.; Feldmann, J.; Wilson, O.; Mulvaney, P. Phys. Rev. Lett. 2002, 88, 77, 402.
- [2.34] Link, S.; El-Sayed, M.A. J. Phys. Chem. B 1999, 103, 4212.
- [2.35] Liao, Y.H.; Unterreiner, A.N.; Chang, Q.; Scherer, N.F. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 2135.
- [2.36] Kreibig, U.; Vollmer, M. Optical Properties of Metal Clusters; Berlin: Springer-Verlag, 1995
- [2.37] Creighton, J.A.; Eadon, D.G. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991, 87, 3881.
- [2.38] Alvarez, M.M.; Khoury, J.T.; Schaaff, T.G.; Shafigullin, M.N.; Vezmer, I.; Whetten, R.L. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 3706.
- [2.39] Schaaff, T.G.; Shafigullin, M.N.; Khoury, J.T.; Vezmer, I.; Whetten, R.L.; Cullen, W.G.; First, P.N.; Wing, C.; Ascensio, J.; Yacaman, M.J. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 7885.
- [2.40] Hostetler, M.J.; Wingate, J.E.; Zhong, C.J.; Harris, J.E.; Vachet, R.W.; Clark, M.R.; Londono, J.D.; Green, S.J.; Stokes, J.J.; Wignall, G.D.; Glish, G.L.; Porter, M.D.; Evans, N.D.; Murray, R.W. Langmuir 1998, 14, 17.
- [2.41] Ashcroft, N.W.; Mermin, N.D. Solid State Physics; Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [2.42] Heilweil, E.J.; Hochstrasser, R.M. J. Chem. Phys. 1985, 82, 4762.
- [2.43] Wood, D.M.; Ashcroft, N.W. Phys. Rev. B 1982, 25, 6255.

- [2.44] Kraus, W.A.; Schatz, G.C. J. Chem. Phys. 1983, 79, 6130.
- [2.45] Yannouleas, C.; Broglia, R.A. Ann. Phys. 1992, 217, 105.
- [2.46] Brack, M. Rev. Mod. Phys. 1993, 65, 677.
- [2.47] Bonacic-Koutecky, V.; Fantucci, P.; Koutecky, J. Chem. Rev. 1991, 91, 1035
- [2.48] J.H. Hodak, A. Henglein and G.V. Hartland, J. Phys. Chem. B 104, 9954 (2000).
- [2.49] J.Z. Zhang and C. Noguez, Plasmonics 3, 127 (2008).
- [2. 50] C. Sonnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen and J. Feldmann, New J. Phys. 4 (2002) 93.
- [2.51] T Jensen, L Kelly, A Lazarides, GC Schatz. J. Cluster Sci. 10: 295–317, 1999.
- [2.52] TR Jensen, GC Schatz, RP Van Duyne. J. Phys. Chem. B103: 2394–2401, 1999.
- [2.53] TR Jensen, ML Duval, KL Kelly, AA Lazarides, GC Schatz, RP Van Duyne. J. Phys. Chem. 103: 9846–53, 1999.
- [2.54] N Felidj, J Aubard, G Levi. J. Chem. Phys. 111: 1195–1200, 1999.
- [2.55] WH Yang, GC Schatz, RP Van Duyne. J. Chem. Phys. 103: 869–875, 1995.
- [2.56] EM Purcell, CR Pennypacker. Astrophys. J. 186: 705–714, 1973.
- [2.57] BT Draine, PJ Flatau. J. Opt. Soc. Am. A. 11: 1491–1499, 1994; BT Draine, JJ Goodman. Astrophys. J. 405: 685–697, 1993; Program DDSCAT, by BT Draine, P.J. Flatau. University of California, San Diego, Scripps Institute of Oceanography, La Jolla, CA.
- [2.58] L Novotny, DW Pohl, B Hecht. Opt. Lett. 20: 970–972, 1995; L Novotny, RX Bian, XS Xie. Phys. Rev. Lett. 79: 645–648, 1997.
- [2.59] RX Bian, RC Dunn, XS Xie, PT Leung. Phys. Rev. Lett. 75: 4772–4775, 1995; A Taflove. Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method, Boston. Artech House, 1995, 599 pp.
- [2.60] PW Barber, SC Hill. Light Scattering by Particles: Computational Methods, Singapore: World Scientific, 1990; PW Barber, RK Chang, H Massoudi. Phys. Rev. B. 27:7251–7261, 1983.
- [2.61] Frederick Wooten, Optical Properties of Solid, Academic Press, 1972
- [2.62] Ε. Λοιδωρίκης, Φωτονικά Υλικά, Ιωάννινα 2007

Αναφορές Κεφαλαίου 3

- [3.1] B. Lewis and J. C. Anderson, *Nucleation and Growth of Thin Films*, Academic Press, London (1978).
- [3.2] R. W. Vook, *Int. Metals Rev.* **27**, 209 (1982).
- [3.3] L. B. Freund and S. Suresh, *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution* (Cambridge University Press, 2004).
- [3.4] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, 1992.
- [3.5] C. A. Neugebauer, in *Handbook of Thin-Film Technology*, eds. L. I. Maissel and R. Glang, McGraw Hill, New York (1970).
- [3.6] J. A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, 1 ed. (Cambridge University Press, 2000).
- [3.7] J. L. Vossen and J. J. Cuomo, in *Thin Film Processes*, eds. J. L. Vossen and W. Kern, Academic Press, New York (1978).
- [3.8] B. N. Chapman, *Glow Discharge Processes*, Wiley, New York (1980).
- [3.9] S. Berg, T. Larsson, C. Nender, and H. O. Blom, *Journal of Applied Physics* **63**, 887-891 (1988).
- [3.10] S. Berg and T. Nyberg, *Thin Solid Films* **476**, 215-230 (2005).
- [3.11] S. Mahieu, G. Buyle, D. Depla, S. Heirwegh, P. Ghekiere, and R. De Gryse, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **243**, 313-319 (2006).
- [3.12] W. D. Westwood, *Journal of Vacuum Science and Technology* **15**, 1-9 (1978).
- [3.13] D. M. Mattox, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7(3)**, 1105 (1989).
- [3.14] P. Patsalas, C. Gravalidis, and S. Logothetidis, *Journal of Applied Physics* **96**, 6234-6235 (2004).
- [3.15] P. Patsalas, in *Handbook of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by S. Logothetidis (Springer, New York, 2010).
- [3.16] P. Patsalas, S. Kazianis, C. Kosmidis, D. Papadimitriou, G. Abadias, G.A. Evangelakis, *J. Appl. Phys.* **101**, art. no. 124903 (2007).
- [3.17] M.N.R. Ashfold, F. Claeysens, G.M. Fuge and S.J. Henley, *Chem. Soc. Rev.* **33**, 23 (2004).

- [3.18] (<http://www.shi.co.jp/english/products/precision/laser.htm>)
- [3.19] G.M. Matenoglou, G.A. Evangelakis, C. Kosmidis and P. Patsalas, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 15, 38 (2007).
- [3.20] S. Gemming, M. Schreiber, J.B Suck, *Materials for tomorrow: Theory, Experiment and Modelling*, Springer, 2007.
- [3.21] www.etafilm.com

Αναφορές Κεφαλαίου 4

- [4.1] RAMAKER, David E. Bonding Information from Auger Spectroscopy *Applications of Surface Science*. 1985, Vol. 21, 243-267.
- [4.2] P. Patsalas, M. Handrea, S. Logothetidis, M. Gioti, S. Kennou, W. Kautek. A complementary study of bonding and electronic structure of amorphous carbon films by electron spectroscopy and optical techniques. *Diamond and Related Materials*. 2001, Vol.10, 960-964.
- [4.3] S.R.P. Silva, V. Stolojan. Electron energy loss spectroscopy of carbonaceous materials. *Thin Solid Films*. 2005, Vol. 488, 283-290.
- [4.4] M. Ohring, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press (1992).
- [4.5] D.A. Glocker, S.I Shat, "Handbook of thin film process technology", Institute of Physics, Wilmington, Delaware (1995).
- [4.6] Π.Ι. Ρεντζεπέρη, "Εισαγωγή στην Κρυσταλλοδομή και την Φυσική των Ακτίνων Χ", Θεσσαλονίκη (1985).
- [4.7] Π. Πατσαλάς, Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη (2001).
- [4.8] Λογοθετίδης, "Φυσική των Επιφανειών" Υπηρ. Δημ. Α.Π.Θ. (2001).
- [4.9] P.Patsalas, M. Handrea, S. Logothetidis, M. Gioti, S. Kennou, *Diamond Relat. Matter.* 10 (2001) 960
- [4.10] J.C Laschovich, R. Giorgi, S. Scaglione, *Appl. Surf. Sci.* 47 (1991) 17
- [4.11] Ε. Παλούρα, Φυσική Επιφανειών και Εφαρμογές, Τμήμα Φυσικής Α.Π.Θ.
- [4.12] Unknown, Wikipedia Media Commons Free Media Repository.
- [4.13] P. Debye, Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung, *Ann. d. Phys.*, Vol 348, issue 1, p. 49-92, 1913
- [4.14] I. Waller Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von\ Röntgenstrahlen, *Zeitschrift für Physik A (Springer)* 17: 398–408, 1923
- [4.15] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, 1972.

Αναφορές Κεφαλαίου 5

- [5.1] J. Robertson, Prog. Solid State Chem. 21 (1991) 199.
- [5.2] J. Robertson, Surf. Coatings Technol. 50 (1992) 185.
- [5.3] J. Robertson, Adv. Phys. 35 (1986) 317.
- [5.4] P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner, Mater. Sci. Forum 52 (1990) 41.
- [5.5] H. Tsai, D.B. Bogoy, J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 3287.
- [5.6] D.R. McKenzie, Rep, Prog, Phys. 59 (1996) 1611.
- [5.7] Y. Lifshitz, Diamond Rel. Mater. 5 (1996) 388.
- [5.8] Y. Lifshitz, Diamond Rel. Mater. 8 (1996) 1659.
- [5.9] A.A. Voevodin, M.S. Donley, Surf. Coatings Technol. 82 (1996) 199.
- [5.10] S.R.P. Silva, J.D. Carey, R.U.A. Khan, E.G. Gerstner, L.V. Anguita, in: H.S. Nalwa (Ed.), Handbook of Thin Film
- [5.11] J.C. Angus, C.C. Hayman, Science 241 (1988) 913.
- [5.12] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press.
- [5.13] B.T. Kelly, Physics of Graphite, Applied Science Publishers, London, 1981.
- [5.14] D.C. Green, D.R. McKenzie, P.B. Lukins, Mater. Sci. Forum 52 (1990) 103.
- [5.15] P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, J. Koskinen, Phys. Rev. B 48
- [5.16] G.M. Pharr, D.L. Callahan, S.D. McAdams, T.Y. Tsui, S. Anders, A. Anders, J. W.Ager, I. G. Brown, C.S. Bhatia, S.R.P. Silva, J. Robertson, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 779.
- [5.17] F. Li, J. S. Lannin, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1905.
- [5.18] M. F. Ashby, D.R.H. Jones, Engineering Materials, Pergamon Press, Oxford, 1980, pp. 58, 78.
- [5.19] W. Jacob, W. Moller, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1771.
- [5.20] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V.S. Veerasamy, J. Robertson, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2797.
- [5.21] S. Kassavetis, P. Patsalas, S. Logothetidis, J. Robertson, S. Kennou, Diam. Relat. Mater. 16 (2007) 1813.
- [5.22] C. Mathioudakis, G. Kopidakis, P.C. Kelires, P. Patsalas, M. Gioti, S. Logothetidis, Thin Solid Films 482 (2005) 151.

- [5.23] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R37 (2002) 129.
- [5.24] K.B.K. Teo, A.C. Ferrari, G. Fanchini, S.E. Rodil, J. Yuan, J.T.H. Tsai, E. Laurenti, A. Tagliaferro, J. Robertson, W.I. Milne, Diam. Relat. Mater. 11 (2002) 1086.
- [5.25] G.E. Jellison, V.I. Merkulov, A.A. Puzetzy, D.B. Geohegan, G. Eresa, D.H. Lowndes, J.B. Caughman, Thin Solid Films 377–378 (2000) 68.
- [5.26] J. Lee, R.W. Collins, V.S. Veerasamy, J. Robertson, Diam. Relat. Mater. 7 (1998) 999.
- [5.27] A. Nagano, T. Yoshitake, T. Hara, K. Nagayama, Diam. Relat. Mater. 17 (2008) 1199.
- [5.28] P.Patsalas Thin Solid Films 519 (2011) 3990–3996
- [5.29] P. Patsalas, S. Logothetidis, P.C. Kelires, Diam. Relat. Mater. 14 (2005) 1241.
- [5.30] F. Wooten, Optical properties of solids, Academic Press, New York, 1972
- [5.31] T. Schwarz-Selinger, A. von Keudell, W. Jacob, J. Appl. Phys. 86 (1999) 3968.
- [5.32] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B72 (2005) 085401.
- [5.33] M.L. Theye, V. Paret, A. Sadki, Diam. Relat. Mater. 10 (2001) 182.
- [5.34] S. Waidmann, M. Knupfer, J. Fink, B. Kleinsorge, J. Robertson, J. Appl. Phys. 89 (2001) 3783.
- [5.35] P.Patsalas, M. Handrea, S. Logothetidis, M. Gioti, S. Kennou, Diamond Relat. Matter. 10 (2001) 960
- [5.36] J.C Laschovich, R. Giorgi, S. Scaglione, Appl. Surf. Sci. 47 (1991) 17
- [5.37] L.E. Davis, N.C. McDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, 1978.
- [5.38] A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, and J. Robertson, Phys. Rev. B 62 (2000) 11089
- [5.39] T.A. Friedmann, J.P Sullivan, J.A. Knapp, D.R. Tallant, D.M Follstaedt, D.L. Medlin, P.B. Mirkarimi Appl. Phys. Lett.71 (1997) 3820.
- [5.40] M.P Siegal, D.R. Tallant, P.N Provencio, D.L Overmyer, R.L. Simpson, L.J. Martinez-Miranda, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 3052
- [5.41] C. Mathioudakis, P.C Kelires, Y. Panayiotatos, P.Patsalas, C.Charitidis, S. Logothetidis, Phys. Rev. B 65 (2002) 205203
- [5.42] P. Merel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, J. Margot, Appl. Surf. Sci. 135 105 (1998)
- [5.43] D R McKenzie, Rep. Prog. Phys. 59, 1611-1664, (1996)
- [5.44] C.A.Davis, G.A.J.Amaratunga, and K.M.Knowles, Phys. Rev. Let, 80,15,(1998)
- [5.45] K. Jarmo Koivusaari, Tapio T. Rantala, J. Levoska and S. Leppavuori, Appl. Phys. Let. ,19, (2000)

- [5.46] M.P. Siegal, J. C. Barbour, P. N. Provencio, D. R. Tallant, and T.A. Friedmann, Appl. Phys. Lett, 73,6, (1998)
- [5.47] P.C. Kelires, Journal of Non-Crystalline Solids 227-230, 597-601, (1998)
- [5.48] C.A. Davis, G.A. J. Amaratunga, and K. M. Knowless, Surf and Coat Techn, 76-77, 316-321, (1995)
- [5.49] Peter Kovarik, E.B.D.Bourdon, and R.H. Prince, Phys. Rev. B, 48, 16, (1993)
- [5.50] G. E. Jellison, Jr., V. I. Merkulov, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, G. Eres, and D. H. Lowndes, ICMCTF 2000
- [5.51] JCPDS Powder Diffraction Files 65-2871, 04-0836.
- [5.52] L. Azaroff, The Powder Method, Wiley, New York, 1962.
- [5.53] M. Gioti, S. Logothetidis, Diam and Relat Mater 12 (2003) 957–962
- [5.54] M. Fyta, P.C. Kelires, J. Non-Cryst. Solids B266–269 (2000) 760.
- [5.55] J.-J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita, S. Hirono, J. Appl. Phys. 82 (1997) 2200.
- [5.56] T.J. Konno, R. Sinclair, Acta Metall. Mater. 42 (1994) 1231.
- [5.57] D. Babonneau, J. Toudert, S. Camelio, F. Pailloux, T. Cabioch, T. Girardeau, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6251.
- [5.58] H.-S. Zhang, J.L. Endrino, A. Anders, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 2551.
- [5.59] Ν. Παναγιωτόπουλος, Μεταπτυχιακή Εργασία: α-C από χημική εναπόθεση ατμών με πλάσμα, Ιωάννινα, 2008

Αναφορές Κεφαλαίου 6

- [6.1] S. Strite, H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol., B 10 (1992) 1237.
- [6.2] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, J. Appl. Phys. 76 (1994) 1363.
- [6.3] R.F. Davis, Proc. IEEE 79 (1991) 702.
- [6.4] M.T. Duffy, C.C. Wang, G.D. O'Clock Jr., S.H. MacFarlane III, P.J. Zanzucchi, J. Electron. Mater. 2 (1973) 359.
- [6.5] L.M. Sheppard, Am. Ceram. Soc. Bull. 71 (1990) 1801.
- [6.6] T.Y. Sheng, Z.Q. Yu, G.J. Collins, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 576.
- [6.7] Y.X. Wang, Y.A. Li, W. Feng, W.Q. Lia, C.H. Zhao, L.H. Liu, K.C. Feng, Y.N. Zhao, Appl. Surf. Sci. 243 (2005) 394.
- [6.8] P. Kung, A. Saxler, X. Zhang, D. Walker, T.C. Wang, I. Ferguson, M. Razeghi, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 2958.
- [6.9] K.S. Stevens, A. Ohtani, M. Kinniburgh, R. Beresford, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 321.
- [6.10] W.J. Meng, J. Heremans, Y.T. Chang, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2097.
- [6.11] R.D. Vispute, J. Narayan, H. Wu, K. Jagannadham, J. Appl. Phys. 77 (1995) 4724.
- [6.12] G.K. Hubler, in: D.B. Chrisey, G.K. Hubler (Eds.), Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Wiley–Interscience, New York, NY, 1994, p. 327.
- [6.13] M.M.D. Ramos, J.B. Almeida, M.I.C Ferreira, M.P.D Santos, Thin Solid Films 176 (1989) 219.
- [6.14] J. Huang, L.Wang, Q. Shen, C. Lin, O. Mikael, Thin Solid Films 340 (1999) 137
- [6.15] V. Dimitrova, D. Manova, T. Paraskova, Tz. Uzunov, N. Ivanov, D. Dechev, Vacuum 51 (1998) 161
- [6.16] J.C. Oliveira, A. Cavaleiro, M.T. Vieira, Surf. Coat. Technol. 151–152 (2002) 466.
- [6.17] Z.G. Wu, G.A. Zhang, M.X. Wang, X.Y. Fan, P.X. Yan, T. Xu, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 2733.
- [6.18] J. Toudert, D. Babonneau, S. Camelio, T. Girardeau, F. Yubero, J.P. Espinós, A.R. Gonzalez-Elipe, J. Physics D40 (2007) 4614.
- [6.19] J. Toudert, D. Babonneau, L. Simonot, S. Camelio, T. Girardeau, Nanotechnology 19 (2008) 125709.
- [6.20] J. Trice, C. Favazza, R. Sureshkumar, H. Garcia, R. Kalyanaraman, Proc. SPIE 7030 (2008) 70300M.
- [6.21] G. Gassner, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Kiefer, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1147.
- [6.22] S. Kukielka, W. Gulbinski, Y. Pauleau, S.N. Dub, J.J. Grob, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6258.
- [6.23] S. Hussain, A.K. Pal, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 3649.

- [6.24] Y. Pauleau, F. Thiéry, L. Latrasse, S.N. Dub, *Surf. Coat. Technol.* 188–189 (2004) 484.
- [6.25] N. Manegazzo, C. Jin, R.J. Narayan, B. Mizaikoff, *Langmuir* 23 (2007) 6812.
- [6.26] R.J. Narayan, *Appl. Surf. Sci.* 245 (2005) 420.
- [6.27] J. Toudert, D. Babonneau, S. Camelio, T. Girardeau, F. Yubero, J.P. Espinós, A.R. Gonzalez-Elipe, *J. Phys. D* 038 (2007) 4614.
- [6.28] D. Babonneau, J. Toudert, S. Camelio, F. Pailloux, T. Cabioc'h, T. Girardeau, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 6251.
- [6.29] G. Mie, *Ann. Phys.* **330**, 377 (1908); U. Kreibig, *J. Phys. F: Met. Phys.* **4**, 999 (1974); U. Kreibig and L. Genzel, *Surf. Sci.* 156, 678 (1985).
- [6.30] W. Cai. M.. Brongersma, *Nature Nanotech.* **4**, 485 (2010)
- [6.31] R. Jin, Y.W. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng, *Science* **294**, 30 (2001) .
- [6.32] H. Wang, *et al*, *Acc. Chem. Res.* **40**, 53 (2007); S.A. Maier, H.A. Atwater, *J. Appl. Phys.* **98**, 011101 (2005); S. Link and M. A. El-Sayed, *Int. Rev. Phys. Chem.* **19**, 409 (2000).
- [6.33] C. Loo, *et al*, *Nano Lett.* **5**, 709 (2005); C. Loo, *et al*, *Opt. Lett.* **30**, 1012 (2005).
- [6.34] M. Riskin, R. Tel-Vered, I. Willner, *Adv. Mater.* **22**, 1387 (2010).
- [6.35] E.M. Larsson, C. Langhammer, I. Zoric, B. Kasemo, *Science* **326**, 1091 (2009).
- [6.36] S. Nie, S.R. Emory, *Science* **275**, 1102 (1997); H.X. Xu, *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4357 (1999).
- [6.37] F. Schedin, E. Lidorikis, A. Lombardo, V.G. Kravets, A.K. Geim, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, A.C. Ferrari, *ACS Nano*, (2010).
- [6.38] A. Pollman, H.A. Atwater, *Materials Today*, vol. January, pp. 56 (2005).
- [6.39] J.R. Cole, N.J. Halas, *Applied Physics Letters* **89**, 153120 (2006)
- [6.40] H.A. Atwater, A. Polman, *Nature Mater.* **9**, 205 (2010).
- [6.41] A. Aubry, D.Y. Lei, A.I. Fernandez-Dominguez, Y. Sonnefraud, S.A. Maier, J.B. Pendry, *Nano Lett.* **10**, 2574 (2010)
- [6.42] S.P. Sundararajan, J.M. Steele, N.J. Halas, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 063115 (2006).
- [6.43] N.A. Mirin, N.J. Halas, *Nano Lett.* **9**, 1255 (2009).
- [6.44] A. Karalis, E. Lidorikis, M. Ibanescu, J.D. Joannopoulos, M. Soljacic, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 063901 (2005).
- [6.45] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, *Nature* **424**, 824 (2003).
- [6.46] E. Ozbay, *Science* **311**, 189 (2006).
- [6.47] P. Zijlstra, J.W.M. Chon, M. Gu, *Nature* **459**, 410 (2009).
- [6.48] D. Wan, H.-L. Chen, S.-C. Tseng, L.A. Wang, Y.-P. Chen, *ACS Nano* **4**, 165 (2010).
- [6.49] J.R. Sanchez-Valencia, J. Toudert, A. Borrás, A. Barranco, R. Lahoz, G.F. de la Fuente, F. Frutos, A.R. Gonzalez-Elipe, *Adv. Mater.* **23**, 8484 (2011).

- [6.50] P. Patsalas, S. Kazianis, C. Kosmidis, D. Papadimitriou, G. Abadias, G.A. Evangelakis, *J. Appl. Phys.* 101, art. no. 124903 (2007).
- [6.51] A. Lotsari, G.P. Dimitrakopulos, Th. Kehagias, P. Kavouras, H. Zoubos, L.E. Koutsokeras, P. Patsalas, Ph. Komninou, *Surf & Coat. Tech.* 204 (2010) 1937-1941
- [6.52] Ch.E. Lekka, P. Patsalas, Ph. Komninou, G.A. Evangelakis, *J. Appl. Phys.* **109**, 054310 (2011).
- [6.53] H. Wang, X. Zhang, A. Gupta, A. Tiwari, J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3072.
- [6.54] A.J. McAlister, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 8 (1987) 526.
- [6.55] H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.* 26 (2005) 391.
- [6.56] J. Toudert, D. Babonneau, L. Simonot, S. Camelio, T. Girardeau, *Nanotechnology* **19**, 125709 (2008).
- [6.57] P. Patsalas, in *Handbook of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by S. Logothetidis (Springer, New York, 2010).
- [6.58] G.M. Matenoglou, H. Zoubos, A. Lotsari, Ch.E. Lekka, Ph. Komninou, G.P. Dimitrakopulos, C. Kosmidis, G.A. Evangelakis, P. Patsalas, *Thin Solid Films* **518**, 1508 (2009).
- [6.59] H. Wang, X. Zhang, A. Gupta, A. Tiwari, J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3072 (2003).
- [6.60] 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).
- [6.61] L.E. Davis, N.C. McDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, 1978.
- [6.62] P.W. Wang, Shixian Sui, W. G. Durrer, J. H. Craig, *Surf. Interface Anal.* 2003
- [6.63] A.L. Robinson, *Science* **201**, 333 (1978).
- [6.64] P. Zijlstra, J.W.M. Chon, M. Gu, *Nature* **459**, 410 (2009).
- [6.65] D. Wan, H.-L. Chen, S.-C. Tseng, L.A. Wang, Y.-P. Chen, *ACS Nano* **4**, 165 (2010).
- [6.66] R. Jin, Y.W. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng, *Science* **294**, 30 (2001).
- [6.67] A. Stalmashonak, H. Graener, G. Seifert, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 193111 (2009).
- [6.68] A. Siozios, D. Koutsogeorgis, E. Lidorikis, G. Dimitrakopulos, T. Kehagias, H. Zoubos, P. Komninou, W. Cranton, C. Kosmidis, P. Patsalas, *Nano Letters*, (2011)
- [6.69] Ph. Komninou, G.P. Dimitrakopulos, A. Lotsari, *WP4: Structural and Functional Testing*, ESA STUDY CONTRACT No 21071/07/NL/PA
- [6.70] H. Huang, *J. Phys. D* **34**, 3121 (2001).
- [6.71] JCPDS Powder Diffraction Files 65-2871, 04-0836.

