

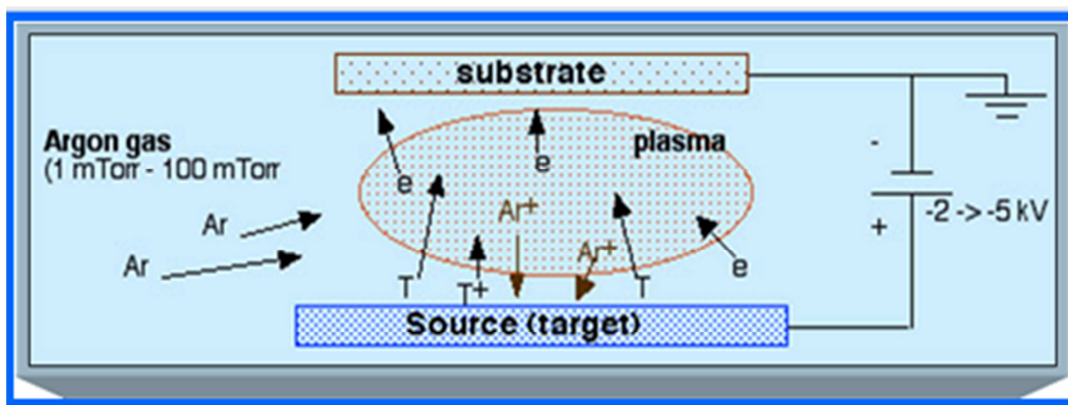
Τεχνικές για την εναπόθεση λεπτών υμενίων

Table of Contents

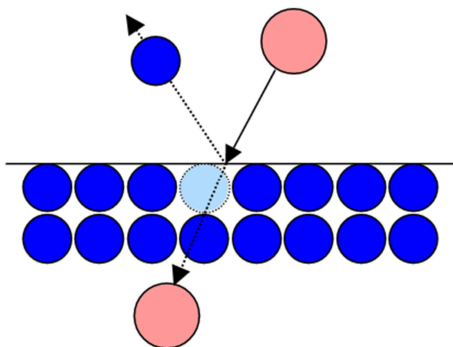
1	Η Τεχνική της Ιοντοβολής (sputtering)	3
2	Συστήματα ιοντοβολής	7
2.1	DC sputtering	7
2.2	RF sputtering	9
2.3	Magnetron sputtering	9
3	Παραγωγή Νανοσωματιδίων	12
4	Τεχνικές βασισμένες στην Εξάχνωση	17
4.1	Θερμική Εξάχνωση (Thermal Evaporation)	17
4.2	Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (Electron beam evaporation).....	20

1 Η Τεχνική της Ιοντοβολής (sputtering)

Όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (π.χ. επιταχυνόμενα ιόντα) τότε τα άτομα της επιφάνειας του στερεού οπισθοσκεδάζονται λόγω κρούσεων μεταξύ προσπιπτόντων ιόντων και επιφανειακών ατόμων (Σχήμα 1). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ιοντοβολή (sputtering). Όταν ένα λεπτό φύλλο βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια κάποια από τα σκεδαζόμενα άτομα εισέρχονται στο φύλλο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται “transmission - sputtering”. Στην περίπτωση που το ενεργητικό ιόν εισχωρήσει μέσα στο στερεό τότε έχουμε την εμφύτευσή του (implantation).



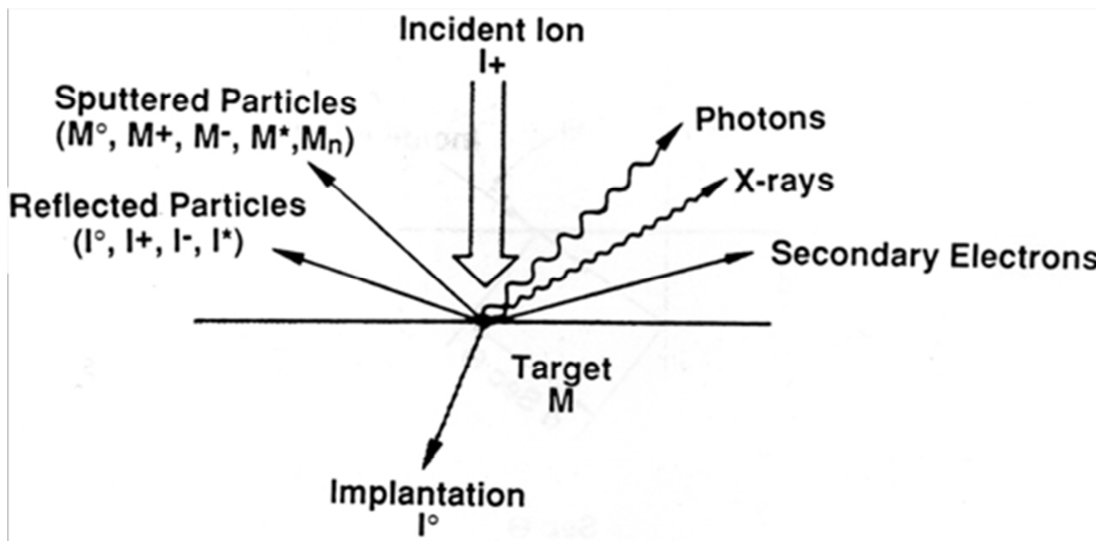
Σχήμα 1. Διαδικασία εναπόθεσης με sputtering



Σχήμα 2. Η αποκόλληση ενός ατόμου του στόχου από την σύγκρουση με ένα άτομο αργού του πλάσματος

Στον ενδιάμεσο χώρο, μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος, δημιουργείται πλάσμα αδρανούς υλικού (συνήθως αργού), το οποίο μέσω των κρούσεων του με το στόχο αποκολλά

μόρια του που επικάθονται πάνω στο υπόστρωμα (Σχήμα 1 και 2). Το σύστημα ευρίσκεται μέσα σε ένα θάλαμο κενού εντός του οποίου διοχετεύεται το αέριο. Με την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων (της τάξεως των kV) ξεσπά ηλεκτρική εκκένωση στο αέριο και δημιουργείται το πλάσμα. Με τον όρο πλάσμα εννοούμε αέριο που περιέχει ηλεκτρόνια καθώς και ιόντα θετικά και αρνητικά.



Σχήμα 3. Αλληλεπιδράσεις ιόντων – υλικών

Καθώς ο στόχος βομβαρδίζεται με ιόντα, λαμβάνουν χώρα μια σειρά από διαδικασίες (Σχήμα 3):

- Απελευθέρωση ουδέτερων ατόμων
- Ουδετεροποίηση και οπισθοσκέδαση των προσπιπτόντων ιόντων (backscattered particles)
- Εκπομπή ακτίνων – X (X – ray emission)
- Παραγωγή – γένεση φωτονίων (photon generation)
- Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electron emission)
- Διασκορπισμός των ατόμων του αερίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του στόχου (gas desorption)

Στο βομβαρδισμένο στόχο (υλικό) μπορούν να συμβούν τα ακόλουθα φαινόμενα:

- Αμορφοποίηση του στόχου

- Εμφύτευση του ιόντος
- Ενώσεις στοιχείων
- Δημιουργία διαδοχικών κρούσεων
- Τοπική θέρμανση
- Σημειακές ατέλειες

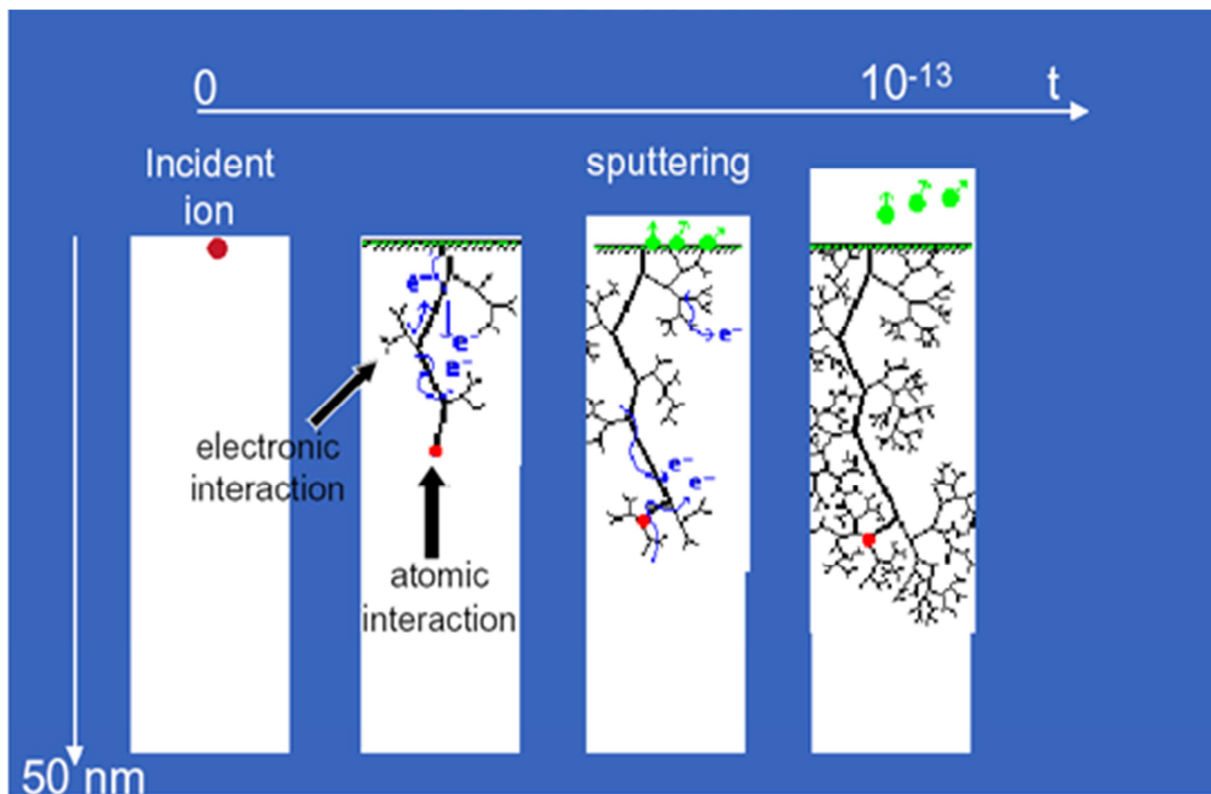
Στο Σχήμα 4 απεικονίζεται η διαδρομή και οι διάφορες δευτερεύουσες αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται καθώς το στόχο βομβαρδίζεται από ένα ιόν αργού.

Το sputtering χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον καθαρισμό επιφανειών και την αφαίρεση υλικού από ένα στερεό σώμα (etching), στην εναπόθεση λεπτών υμενίων, στην ανάλυση επιφανειών και επιφανειακών στρώσεων, και σε τεχνικές sputtering με πηγές ιόντων. Οι τεχνικές sputtering είναι από τις πιο γνωστές και διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης. Αυτό οφείλεται στην απλότητα των φυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα, στην ευκολία χρήσης, προσαρμογής και τροποποίησης αυτών των τεχνικών. Οι τεχνικές sputtering χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή ημιαγωγών, ημιαγωγικών και φωτοβολταϊκών διατάξεων καθώς και σε διάφορες άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Υλικά με υψηλό σημείο τήξης όπως κεραμικά, πυρίμαχα μέταλλα τα οποία είναι δύσκολο να εναποτεθούν με τεχνικές εξάχνωσης, μπορούν να εναποτεθούν με την τεχνική sputtering. Οι τεχνικές sputtering εκτείνονται από το απλό dc discharge sputtering που περιορίζεται στο sputtering των αγωγίμων στόχων, στο rf sputtering, όπου οποιοσδήποτε στόχος ανεξάρτητα από την αγωγιμότητά του μπορεί να εναποτεθεί, μέχρι και την εξεζητημένη τεχνική ion beam sputtering που είναι μια πολύ καλά ελεγχόμενη διαδικασία εναπόθεσης υλικών.

Ένα μειονέκτημα της τεχνικής sputtering είναι ότι απαιτείται συγκεκριμένη διαμόρφωση του συστήματος εναπόθεσης για ορισμένα υλικά στόχου, ενώ οι υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης που επιτυγχάνονται με χρήση magnetron sputtering σε ορισμένες περιπτώσεις αναιρούνται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση του πλάσματος δημιουργείται σε μια περιορισμένη περιοχή της συνολικής επιφάνειας του στόχου στην οποία εντοπίζεται η αλληλεπίδραση του μαγνητικού και του ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό ενός κρατήρα στο στόχο καθώς όλο και περισσότερο υλικό γίνεται sputtered από αυτή την συγκεκριμένη περιοχή. Γενικά, σε ένα συμβατικό σύστημα magnetron sputtering αναμένεται να εναποτεθεί μόνο το 25 – 30% του συνολικού υλικού του στόχου. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος χρησιμοποιείται

συνήθως η περιστροφή του στόχου ή η εφαρμογή κατάλληλου μαγνητικού πεδίου με γραμμές όσο το δυνατόν πιο παράλληλες προς την επιφάνεια του στόχου.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για την εναπόθεση μονωτικών υλικών απαιτείται η εφαρμογή μιας RF τάσης στο στόχο, περιορίζοντας την χρήση του dc sputtering στα αγώγιμα και μόνο υλικά. Αντιθέτως, η εναπόθεση με δέσμες ιόντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε αγώγιμα και σε μη – αγώγιμα υλικά όμως απαιτείται ουδετεροποίηση της δέσμης γιατί το φορτίο που δύναται να αναπτυχθεί στην επιφάνεια του στόχου είναι δυνατό να μειώσει ή ακόμη και να σταματήσει την διαδικασία της εναπόθεσης.



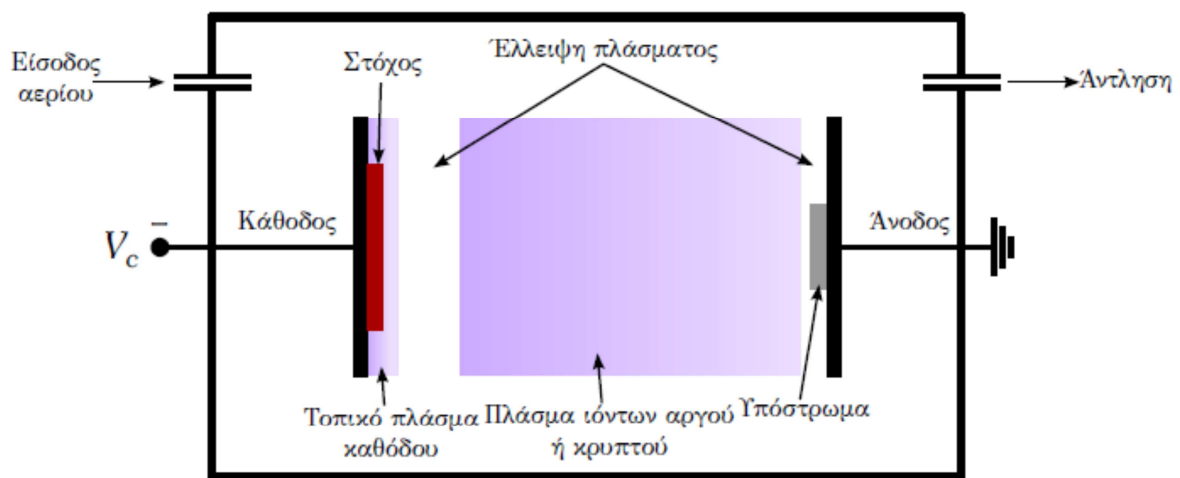
Σχήμα 4. Φυσικοί μηχανισμοί της διαδικασίας sputtering

2 Συστήματα ιοντοβολής

Υπάρχει μία μεγάλη ποικιλία τρόπων και συστημάτων εναπόθεσης που βασίζονται στο sputtering. Σε αυτό το τμήμα θα σταθούμε στα τρία βασικά συστήματα. Το *DC sputtering*, το *RF sputtering* και το *magnetron sputtering*.

2.1 DC sputtering

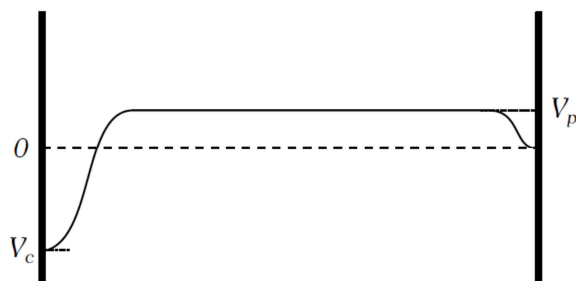
Το DC sputtering είναι η απλούστερη μορφή εκ των τριών συστημάτων. Στο Σχήμα 5 μπορούμε να δούμε μια σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος.



Σχήμα 5. Η αρχή λειτουργίας μιας διάταξης DC sputtering

Ένα αδρανές αέριο, όπως το αργό, τοποθετείται μέσα στο θάλαμο που βρίσκεται ο στόχος. Κατόπιν, μια υψηλή τάση εφαρμόζεται ανάμεσα στην κάθοδο και την άνοδο και δημιουργείται πλάσμα λόγω ιοντισμού των ιόντων του αερίου. Το πλάσμα περιέχει τόσο ουδέτερα άτομα αερίου όσο και ίσες ποσότητες κατιόντων αργού και ελεύθερων ηλεκτρονίων. Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου τοποθετείται ο στόχος του υλικού προς εναπόθεση, ενώ στην άνοδο τοποθετείται το υπόστρωμα στο οποίο θέλουμε να γίνει η εναπόθεση. Τα θετικά ιόντα του πλάσματος επιταχύνονται προς το αρνητικά πολωμένο ηλεκτρόδιο. Η τάση η οποία εφαρμόζεται στην άνοδο μπορεί να φέρει τα ιόντα να έχουν ταχύτητες ακόμα και αρκετές χιλιάδες eV καθώς προσπίπτουν στον στόχο. Καθώς, λοιπόν, προσπίπτουν στο στόχο εξάγουν άτομα του στόχου τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να κινηθούν μέσα στο πλάσμα και να συμπυκνωθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Είναι προφανές ότι λόγω της φύσης της διαδικασίας, επιβάλλεται

ότι το υλικό του στόχου πρέπει να είναι αγωγίμο. Για την περίπτωση μη αγωγίμων υλικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί το RF sputtering. Η φυσική του πλάσματος που αναπτύσσεται είναι αρκετά ενδιαφέρουσα και παράλληλα αρκετά εκτενής ώστε να αναφερθούμε εδώ, καθώς περιλαμβάνει μια πλειάδα αντιδράσεων οι οποίες συμβαίνουν όπως ιοντισμούς, διεγέρσεις ατόμων, πρόσληψη ηλεκτρονίων, μεταφορά φορτίου, ελαστικές και ανελαστικές σκεδάσεις κλπ. Αυτό που έχει, ενδεχομένως, περισσότερο ενδιαφέρον να δούμε είναι η ανομοιομορφία της κατανομής του πλάσματος που αναπτύσσεται στο θάλαμο. Όπως μπορούμε να δούμε και στο Σχήμα 6 η κατανομή του πλάσματος δεν είναι συνεχής όπως ενδεχομένως θα περίμενε κανείς αλλά εμφανίζει δύο σκοτεινές περιοχές, μία κοντά στην άνοδο και μία κοντά στην κάθοδο.



Σχήμα 6. Η κατανομή του δυναμικού μέσα στο θάλαμο

Η έλλειψη πλάσματος κοντά στην περιοχή του αρνητικού ηλεκτροδίου καλείται σκοτεινή περιοχή Crookes (Plummer et al.) και έχει έκταση από 100 μm ως 10 mm. Η άλλη σκοτεινή περιοχή που σχηματίζεται κοντά στην άνοδο καλείται σκοτεινή περιοχή Faraday και έχει σημαντικά μικρότερη έκταση ούτως ώστε να επηρεάσει την εναπόθεση. Κλείνοντας αυτή την παράγραφο, πρέπει να αναφέρουμε ότι δύο παράγοντες καθορίζουν την ομοιομορφία και το ρυθμό της εναπόθεσης. Ο πρώτος είναι η γωνιακή κατανομή των ιόντων αργού που προσπίπτουν στον στόχο. Αν το εύρος των γωνιών είναι μεγάλο, τότε η διαδικασία είναι ισοτροπική και άτομα του στόχου αποκολλώνται από ένα μεγάλο τμήμα αυτού. Σε άλλη περίπτωση η πρόσκρουση είναι πιο σημειακή, κάτι το οποίο μας φέρνει στον δεύτερο παράγοντα, δηλαδή τα σημεία από τα οποία γίνεται η αφαίρεση των ατόμων του στόχου. Αν μιλάμε για ένα μόνο σημείο (στην περίπτωση μικρής γωνιακής κατανομής) τότε τα εξαγόμενα άτομα θα κατευθύνονται ομοιόμορφα προς όλες τις γωνίες. Αυτό ενδεχομένως θα προκαλέσει ελλιπή κάλυψη του υποστρώματος μακριά από το κέντρο του δείγματος. Σε διαφορετική περίπτωση,

όπου η αφαίρεση των ατόμων γίνεται από πολλά σημεία του στόχου, η κάλυψη θα είναι πιο εκτενής, αλλά υπάρχει περίπτωση υπερκάλυψης πολλών σημείων του υποστρώματος.

2.2 RF sputtering

Βελτίωση της προηγούμενης τεχνικής, κυρίως ως προς τη δυνατότητα εναπόθεσης υλικών που δεν είναι αγωγίμα, αποτελεί το RF sputtering. Για την παραγωγή νανοσωματιδίων και λεπτών υμενίων από μονωτικά υλικά με τη χρήση του DC sputtering απαιτούνται απαγορευτικά μεγάλες τάσεις ($> 10^9$ V) και μάλιστα με πολύ μικρή προβλεπόμενη απόδοση. Η λογική πίσω από αυτή την τεχνική βρίσκεται στην εφαρμογή ενός μικρού εναλλασσόμενου σήματος στα ηλεκτρόδια. Σε συχνότητες κάτω των 50 kHz τα ιόντα είναι αρκετά ευκίνητα και τα φαινόμενα του DC sputtering υπερτερούν. Σε μεγαλύτερες συχνότητες τα ηλεκτρόνια θα αρχίσουν να ταλαντώνονται υπό την επίδραση του εναλλασσόμενου πεδίου στην περιοχή του πλάσματος και θα έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να ιονίσουν τα άτομα του πλάσματος κοντά στον στόχο επιταχύνοντας έτσι τη διαδικασία. Η συχνότητα η οποία χρησιμοποιείται για αυτές τις διεργασίες είναι τα 13.56 MHz. Οι τάσεις RF μπορούν να συζευχθούν χωρητικά ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, ενώ η συσσώρευση θετικού φορτίου αναιρείται από τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων στον στόχο. Εξαιτίας της συσσώρευσης ηλεκτρονίων τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο εγγυάται ότι τα δύο ηλεκτρόδια θα είναι μονίμως πολωμένα. Τέλος, θα αναφέρουμε ότι λόγω της διαφορετικής κινητικότητας των ιόντων από τα ηλεκτρόνια (τα τελευταία είναι πιο δραστήρια) ένα θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο θα τραβάει προς το μέρος του περισσότερο ρεύμα από τα ηλεκτρόνια από ότι ένα αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο θα τραβάει από τα ιόντα. Για αυτόν τον λόγο η εκκένωση του πλάσματος είναι ασύμμετρη. Λόγω αυτής της ασυμμετρίας τα δυναμικά στα δύο ηλεκτρόδια θα εξαρτώνται από τις επιφάνειές τους.

2.3 Magnetron sputtering

Η τελευταία μέθοδος που θα δούμε, είναι και αυτή που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο και αποτελεί παραλλαγή της μεθόδου του DC sputtering. Το magnetron έρχεται να δώσει λύση στην χαμηλή απόδοση του DC, καθώς στην περίπτωση εκείνη τα περισσότερα ηλεκτρόνια χάνουν την ενέργειά τους προτού ιονίσουν τα άτομα του αερίου. Στην περίπτωση του magnetron, ισχυροί μαγνήτες στην περιοχή του στόχου χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μαγνητικού πεδίου σε γωνία με το ηλεκτρικό που δημιουργείται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια λόγω της DC τάσης. Όταν

ένα μαγνητικό πεδίο, B , υπερτίθεται στο ηλεκτρικό πεδίο, E , η δύναμη Lorentz που δέχονται τα ηλεκτρόνια, φορτίου q , μάζας m και ταχύτητας v θα είναι

$$\mathbf{F} = \frac{m d\mathbf{v}}{dt} = -q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

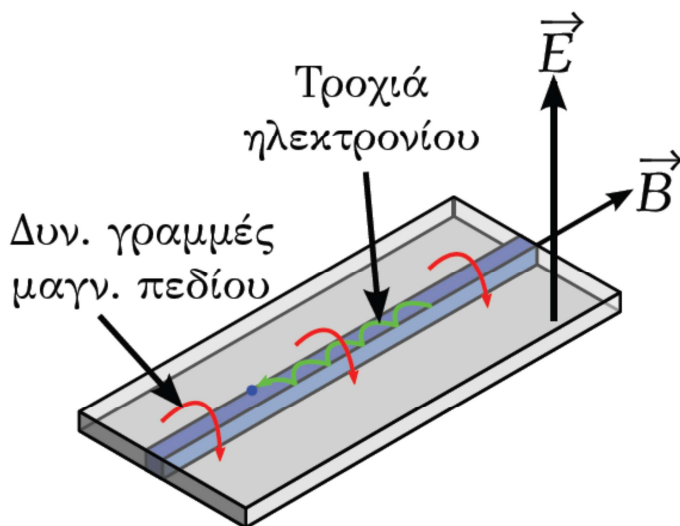
και έστω θ η γωνία που σχηματίζουν τα διανύσματα των δύο πεδίων μεταξύ τους. Αν η γωνία είναι 0 ($E \parallel B$) και τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται κάθετα στην επιφάνεια του στόχου και παράλληλα στα δύο πεδία τότε ο όρος $v \times B$ εξαφανίζεται καθώς τα ηλεκτρόνια επηρεάζονται μόνο από το ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο τα επιταχύνει προς την άνοδο. Εν συνεχεία ας θεωρήσουμε την ύπαρξη μόνο μαγνητικού πεδίο με διεύθυνση παράλληλη προς την κάθετο που συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια. Αν ένα ηλεκτρόνιο φύγει από την κάθοδο με ταχύτητα μέτρου v και γωνίας θ σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο τότε θα δεχθεί δύναμη $qvB \sin\theta$ στην διεύθυνση που είναι παράλληλη με το πεδίο και κατ' επέκταση θα τραπεί σε ελικοειδή τροχιά η ακτίνα της οποίας θα προσδιοριστεί από την ισορροπία της κεντρομόλου δύναμης, $m(v \sin\theta)^2/r$, με τη δύναμη Lorentz. Αν δεν υπήρχε το μαγνητικό πεδίο τότε ηλεκτρόνια εκτός του κεντρικού άξονα (δηλαδή με ταχύτητες τέτοιες ώστε $\theta \neq 0$) θα έφευγαν από τον χώρο της εκκένωσης και θα χάνονταν στα τοιχώματα του θαλάμου. Με αυτόν τον τρόπο τα ηλεκτρόνια παραμένουν καθηλωμένα κοντά στην κάθοδο. Στην περίπτωση που έχουμε και ηλεκτρικό πεδίο, αντίρροπο του μαγνητικού, η κίνηση παραμένει ελικοειδής αλλά λόγω της επιτάχυνσης λόγω του ηλεκτρικού πεδίου το βήμα της έλικας μεγαλώνει με τον χρόνο. Σε κάθε περίπτωση το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το ηλεκτρόνιο βρίσκεται κοντά στην κάθοδο παρατείνεται και συνεπώς, αυξάνεται η πιθανότητα να συγκρουστεί με κάποιο άτομο του αέριου. Σε πραγματικές εφαρμογές, βέβαια, οι διευθύνσεις των δύο πεδίων είναι κάθετες μεταξύ τους, δηλαδή το ηλεκτρικό πεδίο είναι κάθετο στον στόχο και το μαγνητικό παράλληλο σε αυτόν. Αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας έναν μαγνήτη σε μορφή δακτυλίου ή πλαισίου κάτω από τον στόχο, ούτως ώστε οι μαγνητικές δυναμικές γραμμές να ξεκινάνε κάθετα στο στόχο, στη συνέχεια να κάμπτονται παράλληλα σε αυτόν και, τέλος, να επιστρέφουν κάθετα σε αυτόν. Συνεπώς τα ηλεκτρόνια που φεύγουν από την κάθοδο επιταχύνονται προς την άνοδο κάνοντας μια ελικοειδή κίνηση αλλά όταν συναντούν το παράλληλο μαγνητικό πεδίο η τροχιά τους κάμπτεται αναγκάζοντάς τα να επιστρέψουν προς τον στόχο, κατά αντιστοιχία με την αρχή του e-gun. Αν x και y οι συνιστώσες τις θέσεις του ηλεκτρονίου και επίσης $\omega_c = qB/m$ η κυκλοτρονική συχνότητα, τότε μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το ηλεκτρόνιο θα πραγματοποιεί μια

κυκλοειδή κίνηση κοντά στην περιοχή που βρίσκεται ο μαγνήτης (βλ. και Σχήμα 7). Οι εξισώσεις αυτής της κυκλοειδούς κίνησης μπορούν να αποδειχθούν ότι είναι

$$x = \frac{Et}{B} \left(1 - \frac{\sin \omega_c t}{\omega_c t} \right)$$

$$y = \frac{qE}{m\omega_c^2} (1 - \cos \omega_c t)$$

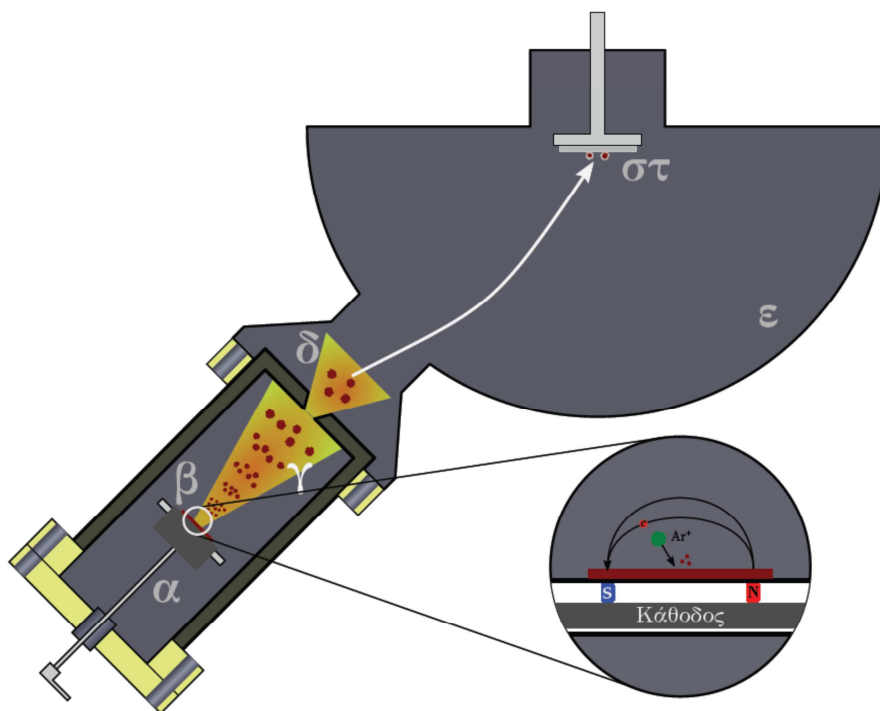
Η μεγάλη επιτυχία του magnetron ανάγεται στο γεγονός ότι ένα πολύ μεγάλο ποσοστό των ηλεκτρονίων αξιοποιείται για τον ιονισμό των ατόμων του αερίου. Έτσι σε έναν συνήθη κύκλο εναπόθεσης, αρχικά, ηλεκτρόνια της καθόδου παγιδεύονται στο μαγνητικό πεδίο. Κατόπιν συγκρούονται με ένα άτομο του αερίου του πλάσματος το οποίο ιοντίζουν. Αυτό με τη σειρά του λόγω της κρούσης κινείται προς τον στόχο στην κάθοδο στον οποίον προσκρούει και αφαιρεί μερικά άτομα από την επιφάνεια. Στη συνέχεια το ιόν του αερίου συγκρούεται ξανά με τα προηγούμενα ηλεκτρόνια που έχουν μαζευτεί στην περιοχή του πεδίου και παραλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο ώστε να γίνει ηλεκτρικά ουδέτερο. Μετά συγκρούεται και πάλι με τα άφθονα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στην κάθοδο κοκ. Με αυτόν τον τρόπο, το magnetron μπορεί να δώσει λεπτά υμένα από ελαφριά μέταλλα με ρυθμούς ταχύτερους και από 1 $\mu\text{m}/\text{min}$, δηλαδή τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τους συνήθεις ρυθμούς του DC ή του RF sputtering.



Σχήμα 7. Η παγίδευση των ηλεκτρονίων σε ένα επίπεδο magnetron

3 Παραγωγή Νανοσωματιδίων

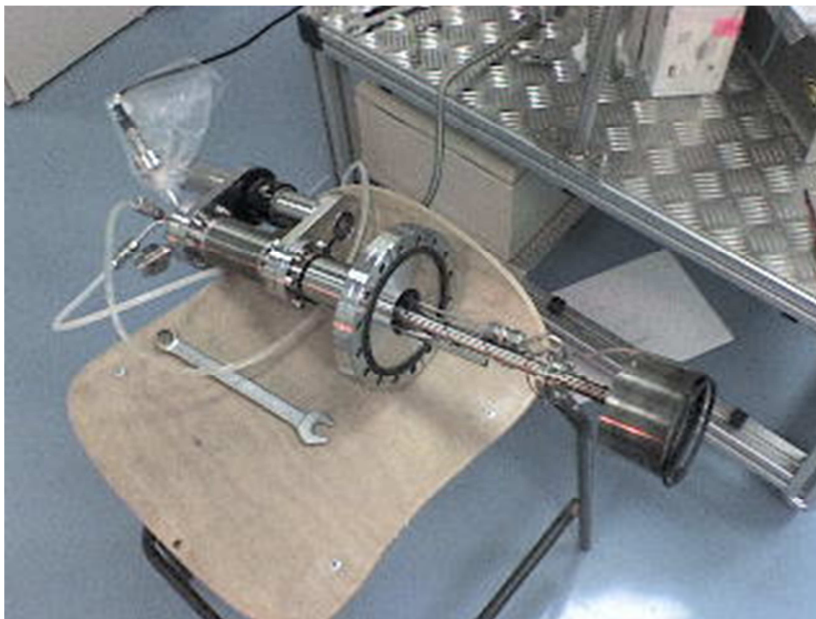
Η μέθοδος σύνθεσης νανοσωματιδίων στο εργαστήριο για την παραγωγή των δειγμάτων μπορεί να περιγραφεί ως μια τεχνική “διακοπτόμενης συμπύκνωσης αερίου”. Τα νανοσωματίδια παράγονται από dc magnetron sputtering ακολουθούμενη από συμπύκνωση αέριας φάσης (Σχήμα 8 και 9). Τελικά τα νανοσωματίδια που παράγονται τείνουν να κατέχουν ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο. Το πλεονάζον ηλεκτρόνιο επιτρέπει τον ηλεκτροστατικό χειρισμό των νανοσωματιδίων. Τα νανοσωματίδια μπορούν να επιταχυνθούν προς το υπόστρωμα παράγοντας μια μεγάλη ποικιλία μορφολογιών, όπως μεμονωμένες νησίδες του υλικού εναπόθεσης μέχρι πολύ λεπτά στρώματα επικάλυψης (υμένια).



Σχήμα 8. Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος magnetron sputtering του εργαστηρίου. Τα μέρη του συστήματος είναι τα εξής: α) Βραχίονας ρύθμισης θέσης του στόχου, β) στόχος με τη διάταξη magnetron, γ) ζώνη συμπύκνωσης νανοσωματιδίων, δ) διάφραγμα εξόδου, ε) θάλαμος εναπόθεσης, στ) υπόστρωμα.



Σχήμα 9. Το σύστημα για την παραγωγή νανοσωματιδίων του εργαστηρίου



Σχήμα 10. Η κεφαλή του συστήματος. Ο στόχος βρίσκεται κάτω-δεξιά στην άκρη του άξονα, αντιθέτως ο μηχανισμός για την μετακίνηση της κεφαλής είναι πάνω-αριστερά

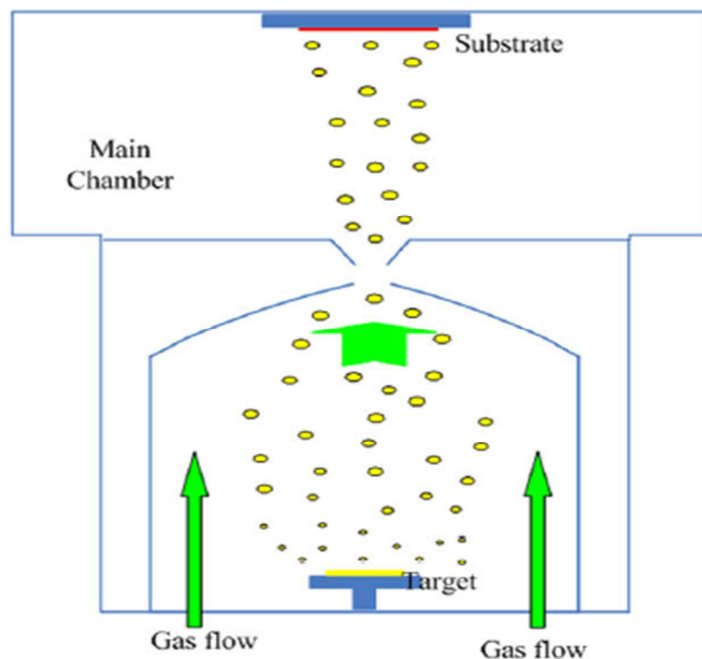
Το σχήμα των νανοσωματιδίων επηρεάζεται από αρκετές διαφορετικές παραμέτρους. Η κεφαλή του magnetron sputtering μπορεί να μετακινηθεί μέσα στην ζώνη συμπύκνωσης (Σχήμα 10). Μειώνοντας την απόσταση από την κεφαλή μέχρι το πρώτο άνοιγμα εκτόνωσης, μειώνεται

η απόσταση και ο χρόνος όπου συμβαίνει η συμπύκνωση και επομένως ελαττώνεται το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων. Η πηγή επιτρέπει την εισαγωγή αερίου (ήλιο ή αργό) που θα λειτουργήσει ως φορέας των παραγόμενων νανοσωματιδίων. Αυξάνοντας τον ρυθμό ροής του αερίου παρατηρείται μείωση του μέσου μεγέθους των παραγόμενων νανοσωματιδίων, εξαιτίας μείωσης του χρόνου παραμονής τους στην ζώνη συσσωμάτωσης. Η πίεση στη ζώνη άντλησης των νανοσωματιδίων είναι περίπου 1×10^{-3} mbar ενώ η πίεση στο θάλαμο εναπόθεσης είναι περίπου 5×10^{-5} mbar. Λόγω αυτή της βαθμίδας στην πίεση, τα νανοσωματίδια παρασύρονται στον θάλαμο εναπόθεσης και επικάθονται στο δείγμα.

Όπως αναφέραμε παραπάνω, η ανάπτυξη στερεών από ατμούς (συμπύκνωση) στηρίζεται στον μετασχηματισμό φάσης από μια μη – κρυσταλλική σε μια κρυσταλλική κατάσταση. Η συμπύκνωση αρχίζει με την δημιουργία πυρήνων. Αφού παραχθούν οι ατμοί, κατά την διάρκεια της διαστολής ψύχονται, ξεπερνούν το όριο συνύπαρξης υγρού / στερεού και γίνονται υπέρκοροι. Η πυκνότητα των πυρήνων που δημιουργούνται εξαρτώνται από τον βαθμό υπερκορεσμού. Αξίζει να αναφέρουμε ότι υπάρχουν δύο βασικές διαφορές ανάμεσα στους πυρήνες και τα νανοσωματίδια. Πρώτον τα νανοσωματίδια που παράγονται απ' ευθείας από υπέρκορους ατμούς είναι συνήθως μεγαλύτερα (1 – 100 nm) από τους πυρήνες και δεύτερον τα νανοσωματίδια παράγονται, συνήθως σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες από τους πυρήνες. Ο λόγος χρήσης του αδρανούς αερίου είναι ότι οι συχνές συγκρούσεις με τα άτομα του αδρανούς αερίου μειώνουν το βαθμό διάχυσης των ατόμων μακριά από την περιοχή της πηγής. Αν ο ρυθμός διάχυσης δεν περιοριστεί ικανοποιητικά, δεν επιτυγχάνεται υπερκορεσμός. Εκτός από τη δημιουργία υπέρκορων ατμών, σημαντικό φαινόμενο είναι η συσσωμάτωση σωματιδίων. Αν η πυκνότητα των σωματιδίων είναι σχετικά μικρή και ο χρόνος, πριν συλληχθούν τα σωματίδια, είναι σχετικά μικρός, τότε το ποσοστό συσσωμάτωσης τους είναι μικρό. Με την πάροδο του χρόνου, αφού σχηματιστούν τα σωματίδια, συγκρούονται και είτε ενώνονται το ένα με το άλλο για να σχηματίσουν ένα μεγαλύτερο σωματίδιο, είτε θρομβώνονται. Το ποια από τις δύο διαδικασίες θα προκύψει εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την διαθέσιμη ενέργεια³².

Ας εξετάσουμε με μεγαλύτερη ακρίβεια τον τρόπο παραγωγής των νανοσωματιδίων στην διάταξή μας (Σχήμα 11). Η κατάσταση dc πλάσματος προκαλείται με το αδρανές αέριο να είναι περιορισμένο κοντά στον στόχο χάρη στο μαγνητικό πεδίο του dc magnetron sputtering. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία υπέρκορων ατμών του στόχου που περιέχουν άτομά του.

Τυπικά, παρασύρονται στην ζώνη συσσωμάτωσης από το αδρανές αέριο όπου υφίστανται την διαδικασία της συμπύκνωσης και της πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα την δημιουργία μιας κατανομής νανοσωματιδίων με ποικιλία μεγέθους. Άτομα του στόχου με πολύ υψηλές κινητικές ενέργειες ψύχονται από το αέριο (ισοδύναμα οδηγούνται σε καταστάσεις χαμηλότερης κινητικής ενέργειας) προκαλώντας την πυρηνοποίηση των σωματιδίων (σμήνη σωματιδίων) του στόχου. Η πυρηνοποίηση αυτών των μικρών σωματιδίων (κόκκων) ακολουθείται από την ανάπτυξη κόκκων σε μεγαλύτερα σωματίδια (σμήνη).



Σχήμα 11. Διάγραμμα της διαδικασίας εναπόθεσης

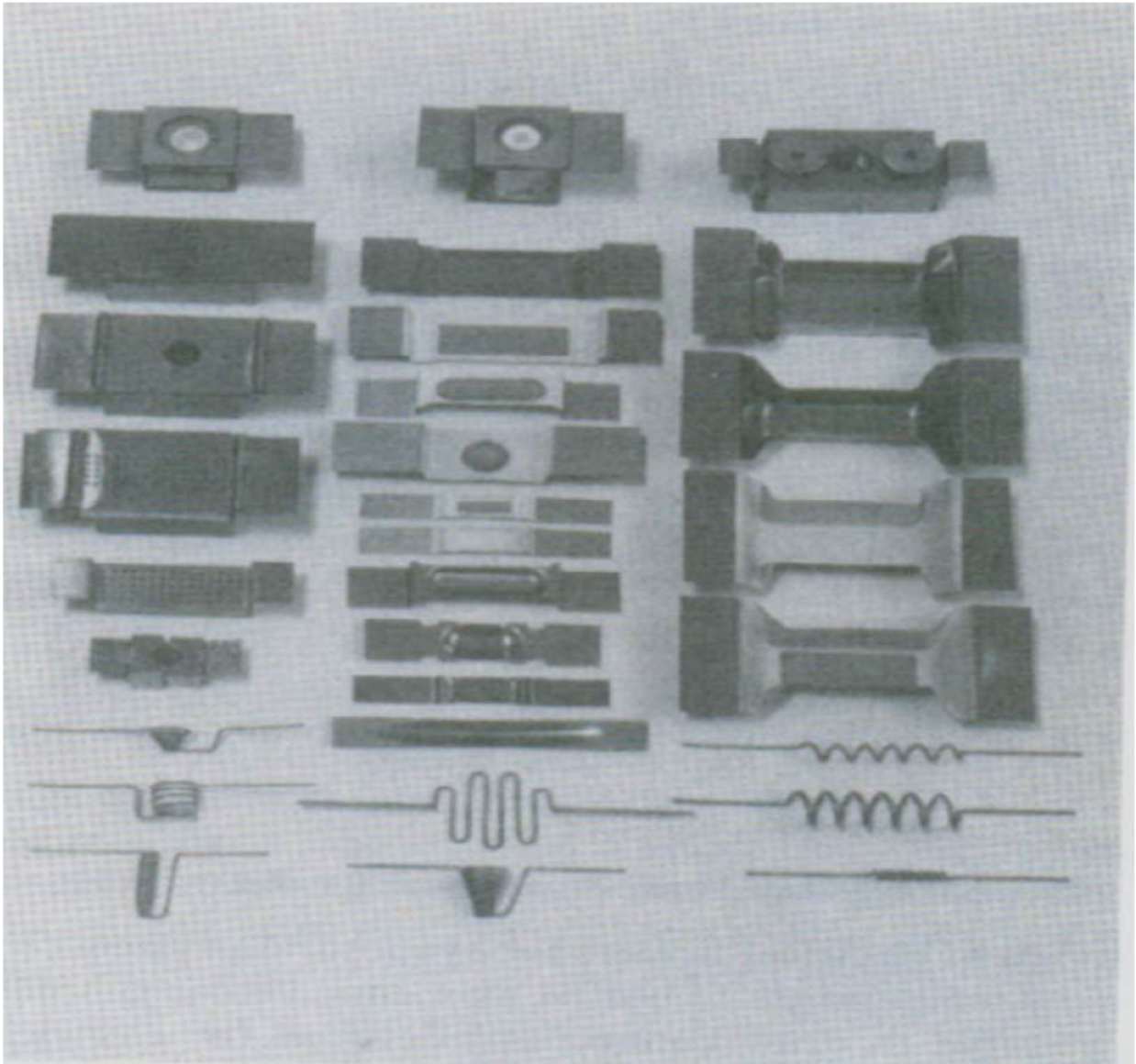
Η ανάπτυξη των σμηγών εξαρτάται έντονα από τις διατομικές συγκρούσεις (εδώ γίνεται φανερή η παρουσία του αδρανούς αερίου). Μόλις τα σμήνη μεγαλώσουν και υπερβούν μια κρίσιμη ακτίνα, μεγαλύτερα σμήνη μεγαλώνουν από κόκκους που ήδη έχουν αναπτυχθεί πάνω σε σμήνη με μεγαλύτερο ρυθμό απ' ότι νέοι κόκκοι σχηματίζονται. Αφού το αδρανές αέριο είναι πρωτίστως υπεύθυνο για την διεργασία δημιουργίας σμηγών (συμπύκνωση), η πίεση του χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της κατανομής του μεγέθους των σμηγών. Η ανάπτυξη και η πυρηνοποίηση των σμηγών διακόπτεται καθώς τα σμήνη εισέρχονται μέσω μιας μικρής οπής στη ζώνη φιλτραρίσματος, όπου επικρατεί σημαντικά χαμηλότερη πίεση (Σχήμα 11). Από εδώ “παίρνουμε” τα νανοσωματίδια που θα εναποθέσουμε στο δείγμα μας. Οι συνθήκες εναπόθεσης

που επηρεάζουν την επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων και την κατανομή του μεγέθους τους, είναι η θερμοκρασία του υποστρώματος, ο χρόνος εναπόθεσης, η ισχύς της εναπόθεσης και ο ρυθμός ροής του αδρανούς αερίου.

4 Τεχνικές βασισμένες στην Εξάχνωση

4.1 Θερμική Εξάχνωση (Thermal Evaporation)

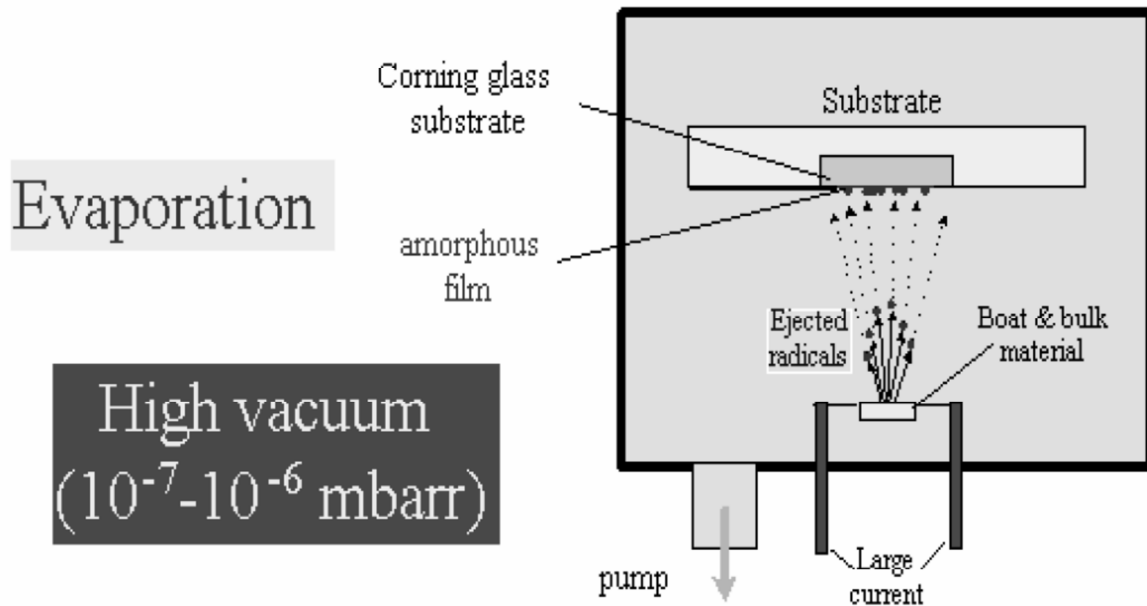
Στη θερμική εξάτμιση χρησιμοποιείται ένα πυρίμαχο σκεύος μέσα στο οποίο τοποθετείται το υλικό που θα εξατμιστεί (ο λεγόμενος στόχος). Το σκεύος είναι κατασκευασμένο συνήθως από κατάλληλο κεραμικό υλικό, όπως η αλουμίνα (Al_2O_3), η ζιρκονία (ZrO_2), το νιτρίδιο του βορίου (BN) κ.τ.λ είτε από κάποιο δύστηκτο μέταλλο όπως το βολφράμιο (W), ταντάλιο (Ta) ή μολυβδένιο (Mo) (Σχήμα 12). Κριτήριο επιλογής είναι να μην αντιδρά χημικά ο στόχος με το πυρίμαχο σκεύος αλλά ούτε και να σχηματίζει μαζί του κάποιο ευτηκτικό κράμα. Εάν το σκεύος είναι κεραμικό, τότε τυλίγεται γύρω του κατάλληλη αντίσταση που θα το θερμάνει (φαινόμενο Joule). Εάν είναι μέταλλο, τότε εφαρμόζεται τάση απευθείας στα άκρα του (Σχήμα 12). Η τάση αυτή δίδεται από ισχυρό μετασχηματιστή (ισχύς μερικών kW) και βρίσκεται συνήθως στην περιοχή 5 – 100 Volts. Το ρεύμα που διέρχεται από την αντίσταση ή το μεταλλικό σκεύος είναι από μερικές δεκάδες έως μερικές εκατοντάδες Ampere. Κρατώντας τη θερμοκρασία του στόχου σταθερή, επιτυγχάνεται σταθερός ρυθμός εξάτμισης και τα υμένα που παρασκευάζονται παρουσιάζουν ομοιόμορφη κατανομή πάχους και υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Στόχοι με μεγάλη θερμική αγωγιμότητα (π.χ άργυρος, Χρυσός) που δεν εξατμίζονται εύκολα με την μέθοδο εξάτμισης με δέσμη ηλεκτρονίων, εξατμίζονται εύκολα με αυτή τη μέθοδο.



Σχήμα 12. Εξαρτήματα που χρησιμεύουν ως αντιστάσεις-χωνευτήρια στη θερμική εξάχνωση [5].

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 13) φαίνεται πώς ακριβώς γίνεται απόθεση του λεπτού υμενίου σε τυπικά συστήματα υψηλού κενού. Ένα μεγάλο ρεύμα διαρρέει ένα πυρίμαχο χωνευτήριο από δύστηκτο υλικό στο οποίο έχει τοποθετηθεί το υλικό που θέλουμε να εναποθέσουμε (π.χ Se). Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στο χωνευτήριο, το

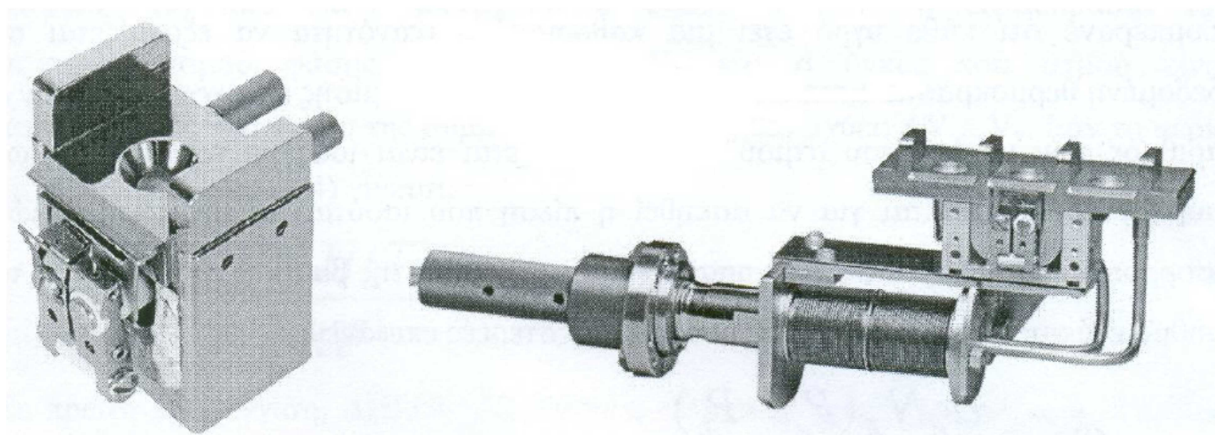
υλικό υγροποιείται και κατόπιν εξατμίζεται. Ο ατμός συμπυκνώνεται στο υπόστρωμα σχηματίζοντας το λεπτό υμένιο.



Σχήμα 13. Σχηματική παράσταση της δημιουργίας του λεπτού υμενίου

4.2 Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (Electron beam evaporation)

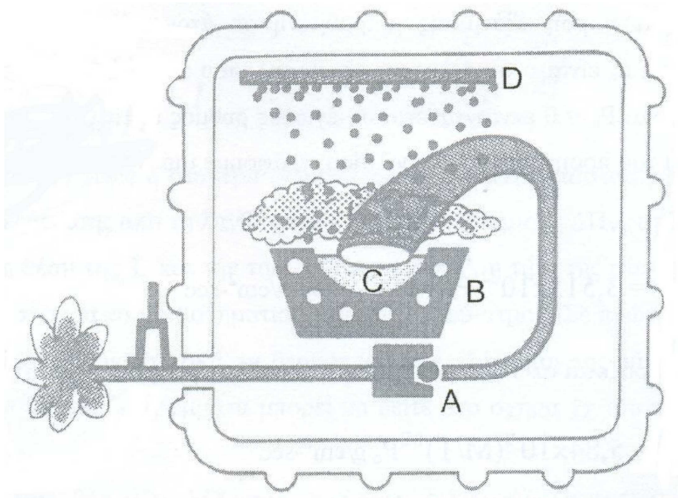
Η εξάτμιση με δέσμη ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται οδηγώντας μια δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται από διάπυρο νήμα βολφραμίου, στο στόχο. Ο στόχος βρίσκεται τοποθετημένος στην επιφάνεια μιας υδρόψυκτης θήκης από επινικελωμένο χαλκό (Σχήμα 14). Σε περίπτωση που ο στόχος έχει πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, τοποθετείται μέσα σε πυρίμαχο σκεύος ώστε να μονώνεται θερμικά από την υδρόψυκτη θήκη. Η δέσμη ηλεκτρονίων διαγράφει καμπύλη τροχιά, λόγω της ύπαρξης μαγνητικού πεδίου (Σχήμα 15), και προσπίπτει στην επιφάνεια του στόχου.



Σχήμα 14. Απλό και τριπλό πυροβόλο ηλεκτρονίων

Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική μετά την πρόσκρουση στην επιφάνεια του στόχου. Έτσι δημιουργεί τοπικά σε μια επιφάνεια διαμέτρου 1-2 mm μια μικρή λίμνη αναβράζοντος υλικού που εξατμίζεται. Οι ατμοί συμπυκνώνονται στο υπόστρωμα (σχ.15) και σχηματίζεται το λεπτό υμένιο. Η εντοπισμένη θέρμανση του υλικού σε συνδυασμό με την απαγωγή θερμότητας λόγω της συνεχούς υδρόψυξης ελαττώνουν σημαντικά τις ανεπιθύμητες εκροές αερίων από τα περιβάλλοντα εξαρτήματα. Τα περισσότερα μέταλλα μπορούν να εξατμιστούν με τον τρόπο αυτό, ενώ σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η επιτυχής εξάτμιση ακόμα και πολύ δύστηκτων μετάλλων, όπως το βολφράμιο.

Στα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ο σχετικά μικρός κώνος εκπομπής και η έντονη εξάρτηση του ρυθμού εξάτμισης από το ρεύμα της δέσμης ηλεκτρονίων. Η κατανάλωση ισχύος είναι συγκρίσιμη με αυτή της προηγούμενης τεχνικής (μερικά KW). Τυπικές τιμές τάσης είναι 2 – 5 kVolts, και ρεύματος δέσμης ηλεκτρονίων 50 – 500 mA.



Σχήμα 15. Σχηματικό διάγραμμα εξάτμισης με δέσμη ηλεκτρονίων. Διακρίνονται A) Το πυροβόλο ηλεκτρονίων, B) η υδρόψυκτη θήκη, C) ο στόχος, D) το υπόστρωμα όπου συμπυκνώνονται οι ατμοί και σχηματίζεται το λεπτό υμένιο