



# Τεχνικές ανάπτυξης λεπτών υμενίων

Λιαπάκης Μιχαήλ

**Επιβλέπων**

**Καθηγητής Κονσολάκης Μιχαήλ**

## Περίληψη

Στον τομέα της σύγχρονης επιστήμης και τεχνολογίας υλικών, οι τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων αποτελούν ουσιαστικά εργαλεία για την τροποποίηση των ιδιοτήτων των υλικών στη νανοκλίμακα. Αυτή η διπλωματική εργασία περιλαμβάνει μια σφαιρική και λεπτομερή ανασκόπηση των τεχνικών εναπόθεσης λεπτών υμενίων με έμφαση στην κατασκευή ενός καινοτόμου Θαλάμου Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (Physical Vapor Deposition) ως πειραματική εφαρμογή. Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει μια λεπτομερή διερεύνηση της ιστορικής εξέλιξης, των βασικών αρχών, των τρόπων ανάπτυξης και των ποικίλων μεθοδολογιών που υποστηρίζουν την εναπόθεση λεπτών υμενίων. Από τις πρώτες παρατηρήσεις του Faraday μέχρι την περίπλοκη επιταξία μοριακής δέσμης (MBE), αυτή η ανασκόπηση καλύπτει τεχνικές που έχουν διαμορφώσει τον τομέα. Αυτό θέτει το έδαφος για την επόμενη φάση, όπου σχεδιάζεται, κατασκευάζεται και συναρμολογείται προσεκτικά ένας προσαρμοσμένος θάλαμος εξάχνωσης. Ο θάλαμος λειτουργεί ως ευέλικτη πλατφόρμα για την ελεγχόμενη εναπόθεση λεπτών υμενίων. Η παρούσα διπλωματική εργασία συμβάλλει όχι μόνο στην κατανόηση της ανάπτυξης λεπτών υμενίων αλλά παρέχει και μια πρακτική υλοποίηση των εξερευνημένων αρχών. Συνδυάζοντας ιστορικές αντιλήψεις με πρακτική εφαρμογή, αυτή η διπλωματική εργασία προσφέρει μια ολιστική άποψη των τεχνικών εναπόθεσης λεπτών υμενίων και της εφαρμογής τους σε προηγμένες πειραματικές συσκευές, υπογραμμίζοντας τον καίριο ρόλο αυτών των τεχνικών στη διαμόρφωση της σύγχρονης επιστήμης και τεχνολογίας υλικών.

## **Abstract**

In the realm of modern materials science and technology, thin film deposition techniques stand as integral tools for tailoring material properties at the nanoscale. This thesis embarks on a comprehensive journey that melds a thorough review of thin film deposition techniques with the construction of a novel Physical Vapor Deposition (PVD) chamber. The initial phase of the study involves an extensive survey of the historical evolution, underlying principles, and diverse methodologies underpinning thin film deposition. From the early observations of Faraday to the intricate molecular beam epitaxy, this review encapsulates the rich tapestry of techniques that have shaped the field. This exploration sets the stage for the subsequent phase, wherein a custom PVD chamber is meticulously designed, fabricated, and integrated. The chamber, an intricate amalgamation of precision engineering and materials science, serves as a versatile platform for controlled thin film deposition. This work not only seeks to contribute to the foundational knowledge of thin film growth but also establishes a tangible embodiment of the principles explored. Through the tandem progression of historical insight and practical implementation, this thesis offers a holistic perspective on the dynamic world of thin film deposition techniques and their translation into advanced experimental apparatuses. The combined journey underscores the pivotal role of these techniques in shaping modern materials science and technology.

## Ευχαριστίες

Επιθυμώ να εκφράσω τη βαθύτατη εκτίμησή μου στα άτομα των οποίων η ανεκτίμητη συμβολή και η αμέριστη υποστήριξη έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην επιτυχή ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής μου εργασίας.

Πρωτίστως, είμαι βαθύτατα ευγνώμων στον αξιότιμο σύμβουλο και καθηγητή μου, Κονσολάκη Μιχαήλ του οποίου η επιστημονική καθοδήγηση, οι εξειδικευμένες γνώσεις και η αδιάκοπη αφοσίωση υπήρξαν καθοριστικές καθ' όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της εργασίας μου. Συνάμα θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στα αξιότιμα μέλη της επιτροπής, Ιψάκης Δημήτρης και Παπαευθυμίου Σπυρίδων.

Αυτή η προσπάθεια δεν θα ήταν εφικτή χωρίς την στήριξη και καθοδήγηση του καθηγητή Μουσταϊζή Σταύρου και του υποψήφιου διδάκτορα Ποιμενίδη Ιωάννη, οι οποίοι με την βοήθεια, την εμπειρία, και πόσο μάλλον την υπομονή τους συνέβαλαν σε μεγάλο βαθμό στην υλοποίηση του έργου μου.

Δεν θα μπορούσα να ξεχάσω την υποστήριξη που μου παρείχε απλόχερα το Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας και πιο συγκεκριμένα την οικονομική υποστήριξη από την Dr. Φαρσάρη Μαρία, την παροχή των υποδομών του εργαστηρίου (Φασματοσκοπία με λείζερ Femtosecond σε στερεά κατάσταση) του Dr. Λουκάκου Παναγιώτη και των γνώσεων του και την υποστήριξη της Dr. Κλίνη Αργυρώ που ήταν πάντα πρόθυμη να με συμβουλέψει. Φυσικά νιώθω βαθύτατη ευγνωμοσύνη για την κυρία Μανουσάκη Αλεξάνδρα που βοήθησε να πάρω τις απαραίτητες μετρήσεις για την ανάλυση των δειγμάτων μου. Είμαι υπόχρεος στους ακαδημαϊκούς συναδέλφους μου, των οποίων οι πνευματικές ανταλλαγές και το πνεύμα συνεργασίας εμπλούτισαν την ερευνητική μου εμπειρία.

Επιπλέον, θα ήθελα να αναγνωρίσω τη βαθιά επιρροή της οικογένειάς μου και των φίλων μου, των οποίων η ακλόνητη ενθάρρυνση και η πίστη στις ικανότητές μου αποτέλεσαν το μεγαλύτερο κίνητρό μου. Αυτή η διπλωματική εργασία αποτελεί το αποκορύφωμα της αφοσίωσης και της υποστήριξης αυτών των αξιόλογων ατόμων και είμαι βαθιά ευγνώμων για το ρόλο τους στην ακαδημαϊκή μου επίδοση.



## **Λίστα συντομογραφιών**

**CVD:** Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical vapor deposition)

**PVD:** Φυσική εναπόθεση ατμών (Physical vapor deposition)

**MBE:** Επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular beam epitaxy)

**RF:** Ραδιοσυχνότητα (Radio frequency)

**DC:** Συνεχές ρεύμα (Direct current)

**IBS:** Ιοντοβολή δέσμης ιόντων (Ion-beam sputtering-Ion planting)

**CAD:** Καθοδική εκκένωση τόξου (Cathodic arc deposition)

**PLD:** Παλμική εναπόθεση λέιζερ (Pulsed laser deposition)

**ALD:** Εναπόθεση ατομικού στρώματος (Atomic layer deposition)

**MOCVD:** Χημική εναπόθεση οργανικών μεταλλικών ενώσεων (Metal organic CVD)

**PECVD:** Χημική εναπόθεση ατμών με πλάσμα (Plasma-enhanced CVD)

**ALE:** Ατομική επιταξία στρώματος (Atomic layer epitaxy)

**LPCVD:** Χημική εναπόθεση ατμών χαμηλής πίεσης (Low pressure CVD)

**CSD:** Εναπόθεση χημικού διαλύματος (Chemical solution deposition)

**MOD:** Μεταλλο-οργανική αποσύνθεση (Metal-organic decomposition)

**SEM:** Τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning electron microscope)

**EDS:** Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

**AFM:** Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Atomic force microscopy)

# Περιεχόμενα

<b>Περίληψη .....</b>	<b>2</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>3</b>
<b>Ευχαριστίες .....</b>	<b>4</b>
<b>Λίστα συντομογραφιών .....</b>	<b>5</b>
<b>Περιεχόμενα .....</b>	<b>6</b>
<b>Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή .....</b>	<b>8</b>
1.1 Θεμελιώδεις αρχές .....	8
1.2 Ταξινόμηση των τεχνολογιών εναπόθεσης .....	9
1.3 Επισκόπηση των μεθόδων εναπόθεσης λεπτών υμενίων .....	9
1.3.1 Τεχνολογίες εξάχνωσης (Evaporative Methods) .....	11
1.3.2 Διεργασίες εκκένωσης αίγλης (Glow-Discharge Processes) .....	11
1.3.3 Χημικές διεργασίες σε αέρια φάση (Gas-Phase Chemical Processes) .....	11
1.3.4 Χημικές διεργασίες σε υγρή φάση (Liquid-Phase Chemical Processes) .....	12
1.4 Κριτήρια επιλογής τεχνολογίας εναπόθεσης .....	12
1.4.1 Εφαρμογές λεπτών υμενίων .....	12
1.4.2 Χαρακτηριστικά των υλικών .....	14
1.4.3 Τεχνολογίες επεξεργασίας .....	16
1.4.4 Εξοπλισμός κατασκευής λεπτών υμενίων .....	17
<b>Κεφάλαιο 2: Τρέχουσα τεχνολογική στάση στο τομέα των λεπτών υμενίων .....</b>	<b>19</b>
<b>Κεφάλαιο 3: Ανάπτυξη λεπτών υμενίων .....</b>	<b>30</b>
3.1 Διαδικασίες ανάπτυξης λεπτών υμενίων .....	30
3.2 Δυναμική και κινητική της εναπόθεσης λεπτών υμενίων .....	30
3.3 Μοντέλα ανάπτυξης λεπτών υμενίων .....	33
3.3.1 Volmer-Weber growth .....	35
3.3.2 Stranski-Krastanov growth .....	35
3.3.3 Frank-van der Merwe growth .....	35
<b>Κεφάλαιο 4: Συμβατικές τεχνολογίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων .....</b>	<b>36</b>
4.1 Τεχνικές χημικής εναπόθεσης .....	36
4.1.1 Μέθοδοι αέριας φάσης .....	38
4.1.2 Liquid phase methods .....	41
4.2 Τεχνικές φυσικής εναπόθεσης .....	46
4.2.1 Εξάτμιση .....	47
4.2.2 Ιοντοβολή-Sputtering .....	51
<b>Κεφάλαιο 5: Μεθοδολογία κατασκευής θαλάμου .....</b>	<b>60</b>
5.1: Ερευνητικός στόχος .....	60
5.2: Σχεδιασμός και κατασκευή .....	60
5.3: Δοκιμή και βαθμονόμηση θαλάμου .....	63

<b>Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα και συζήτηση .....</b>	<b>64</b>
<b>Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα και προτάσεις .....</b>	<b>68</b>
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>70</b>

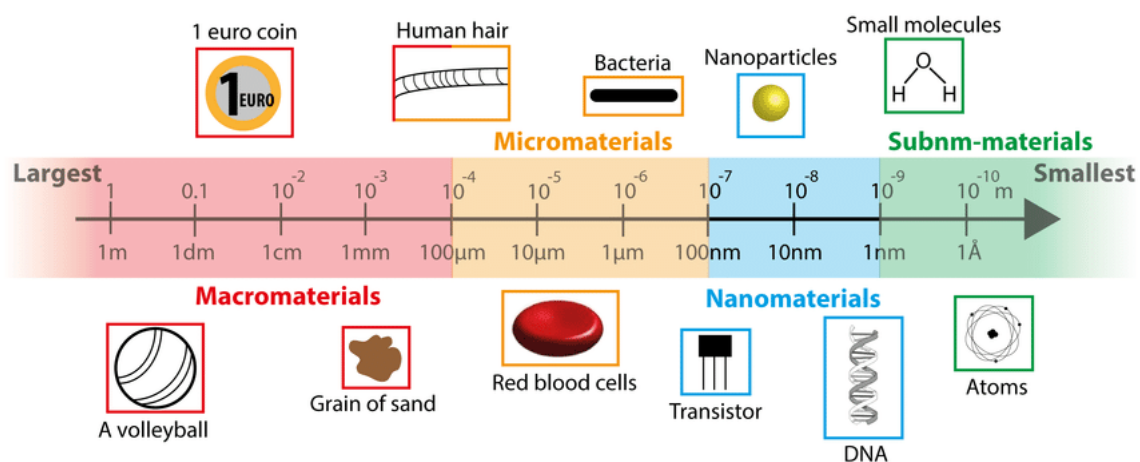
# Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Ο κόσμος της επιστήμης των υλικών έχει μεταμορφωθεί δραματικά με την καινοτομία των τεχνικών εναπόθεσης λεπτών υμενίων. Αυτές οι τεχνικές διαδραματίζουν κεντρικό ρόλο στη μηχανική των υλικών με συγκεκριμένες ιδιότητες, επιτρέποντας προόδους σε βιομηχανίες που κυμαίνονται από την ηλεκτρονική και την οπτοηλεκτρονική έως τη μετατροπή ενέργειας και τις βιοϊατρικές συσκευές. Οι λεπτές μεμβράνες, που χαρακτηρίζονται από το πάχος τους σε νανοκλίμακα ή μικροκλίμακα, προσφέρουν μια αξιοσημείωτη σειρά εξατομικευμένων λειτουργιών που είναι ανέφικτες στα συμπαγή υλικά (bulk materials). Αξίζει όμως η έρευνα τους σε ακαδημαϊκό και βιομηχανικό επίπεδο; Αυτή η διατριβή ξεκινά μια ολοκληρωμένη διερεύνηση των τεχνικών εναπόθεσης λεπτής μεμβράνης, εμβαθύνοντας στην ιστορική τους εξέλιξη, τις βασικές αρχές, τις ποικίλες μεθοδολογίες και τις πρωτοποριακές εφαρμογές τους.

Ο ερευνητικό στόχος για την συγκεκριμένη διπλωματική αναφέρεται στην κατανόηση των βασικών αρχών λειτουργίας των τεχνικών, εμβαθύνοντας στις τεχνικές φυσικής εναπόθεσης ατμών, με απώτερο σκοπό την κατασκευή ενός πρωτοποριακού θάλαμου φυσικής εναπόθεσης, αποσκοπώντας στην λειτουργικότητα, την αποτελεσματικότητα, και πόσο μάλλον την ασφάλεια λειτουργίας του. Αποκαλύπτοντας τις περιπλοκές αυτών των τεχνικών, αυτή η έρευνα συμβάλει στην θεμελιώδη κατανόηση των διαδικασιών ανάπτυξης λεπτής μεμβράνης, απαντά στα ερωτήματα που τέθηκαν και αποδίδει έναν τρόπο, πόσο μάλλον ένα κίνητρο ανάπτυξης νέων υλικών που δύναται να εφαρμοστούν σε τεχνολογίες αιχμής.

## 1.1 Θεμελιώδεις αρχές

Ένα στρώμα υλικού, του οποίου το πάχος κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως κάποια μικρόμετρα, ονομάζεται λεπτό υμένιο (thin film). Η σύνθεση ενός τέτοιου υλικού, πραγματοποιείται μέσω μιας ελεγχόμενης διαδικασίας, που ονομάζεται τεχνική εναπόθεσης λεπτού υμένιου (thin film deposition techniques). Ένα κοινότυπο παράδειγμα είναι ο καθρέπτης, όπου η ανακλαστική επιφάνεια του, διαμορφώνεται επικαλύπτοντας μια στρώση ενός λεπτού μετάλλου, ή κράματος πάνω σε μια γυάλινη επιφάνεια.



Εικόνα 1: Χαρακτηρισμός της κλίμακας μεγέθους των υλικών με βάση τη διάστασή τους [1].

Στις μέρες μας, η επικάλυψη λεπτών υμενίων καθίσταται αναπόφευκτη, λόγω των προηγμένων συστημάτων που έχουν αναπτυχθεί σε διάφορους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας. Τα περισσότερα προηγμένα συστήματα απαιτείται να έχουν πολλαπλές, και συχνά πολύπλοκες φυσικές/χημικές ιδιότητες, για να λειτουργούν ικανοποιητικά στον προβλεπόμενο σχεδιασμό. Είναι αρκετά δύσκολο να υπάρξει ένα υλικό το οποίο θα μπορεί να εκπληρώσει σε ικανοποιητικό βαθμό τις απαιτήσεις. Η ανάγκη εύρεσης/δημιουργίας νέων προηγμένων υλικών, που έχουν τη δυνατότητα να καλύψουν σε μεγάλο βαθμό τις ανάγκες της κοινωνίας, οδήγησε στην μελέτη και την ανάπτυξη της επιστήμης των λεπτών υμενίων.

Η τεχνολογία επίστρωσης, θεωρείται ότι έχει καταγεγραμμένη ιστορία άνω των 5000 ετών [2]. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι με την πάροδο των χρόνων, η πρόοδος των λεπτών υμενίων σε νέους τομείς εφαρμογής είναι ραγδαία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την εξέλιξη των υλικών και συνάμα τη δημιουργία ενός ευρέως φάσματος τεχνολογικών ανακαλύψεων. Σήμερα, η εναπόθεση λεπτών υμενίων εφαρμόζεται επιτυχώς σε τεχνολογίες που αφορούν τη βιομηχανία, όπως σκληρές επιστρώσεις (π.χ., κοπτικών εργαλείων) [3], [4], παραγωγή ενέργειας (ηλιακές κυψέλες), αποθήκευση ενέργειας (μπαταρίες), διόδους εκπομπής φωτός (LED), ηλεκτρονικές διατάξεις ημιαγωγών, και μαγνητικά μέσα εγγραφής.

## **1.2 Ταξινόμηση των τεχνολογιών εναπόθεσης**

Υπάρχουν αρκετές διαδικασίες εναπόθεσης με σκοπό το σχηματισμό καινοτόμων υλικών, με ευρεία χρήση στην καθημερινότητα και στην επιστήμη. Επειδή η επιστήμη ανάπτυξης καινοτόμων υλικών είναι τεράστια με πάρα πολλές τεχνικές και υλικά, η συγκεκριμένη διπλωματική θα εστιάσει μόνο σε διαδικασίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων, για τον σχηματισμό στρωμάτων που το πάχος τους κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως μερικά μικρόμετρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απλούστευση της ταξινόμησης των τεχνολογιών, αφού έχει μειωθεί αρκετά ο αριθμός των διαδικασιών που θα εξεταστούν. Κατά κύριο λόγο, οι διαδικασίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, είτε αμιγώς χημικές, είτε αμιγώς φυσικές. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ένας μεγάλος αριθμός διαδικασιών έχει τη δυνατότητα να συνδυάζει και τις δυο κατηγορίες, για αυτό το λόγο η επιστημονική κοινότητα τις κατηγοριοποιεί ως φυσικό-χημικές. Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας 1, στον οποίο ομαδοποιήθηκαν οι τεχνολογίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων, βασιζόμενοι στις χημικές διεργασίες αέριας φάσης, στις χημικές διεργασίες υγρής φάσης, όπως και στις διεργασίες εξάχνωσης και εκκένωσης αίγλης.

## **1.3 Επισκόπηση των μεθόδων εναπόθεσης λεπτών υμενίων**

Η εναπόθεση και ο σχηματισμός λεπτών υμενίων, πραγματοποιείται μέσω των μεθόδων και των τεχνολογιών, που κατηγοριοποιούνται στον πίνακα 1. Τέτοιες τεχνολογίες, χρησιμοποιούνται για την σύνθεση υλικών, όπως για παράδειγμα κεραμικών, μετάλλων, κραμάτων, πολυμερών, πάνω σε διάφορα υλικά υποστρώματος. Τα κυριότερα κριτήρια επιλογής μιας μεθόδου είναι η φύση του υλικού υποστρώματος, το κόστος εξοπλισμού και οι παράμετροι εναπόθεσης. Είναι κατανοητό ότι, καμία μέχρι στιγμής τεχνική δεν μπορεί να θεωρηθεί ιδανική, αφού δεν έχει τη δυνατότητα να καλύψει στο έπακρον τα συγκεκριμένα

κριτήρια. Στις επόμενες παραγράφους ( 1.3.1-1.3.4) ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των επιλεγμένων τεχνολογιών.

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση των τεχνολογιών εναπόθεσης [5]

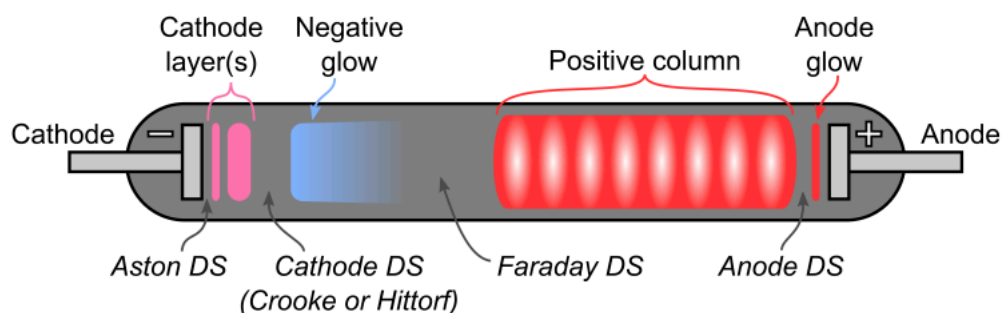
EVAPORATIVE METHODS	
• <i>Vacuum Evaporation</i>	
Conventional vacuum evaporation	Molecular-beam epitaxy (MBE)
Electron-beam evaporation	Reactive evaporation
GLOW-DISCHARGE PROCESSES	
• <i>Sputtering</i>	• <i>Plasma Processes</i>
Diode sputtering	Plasma-enhanced CVD
Reactive sputtering	Plasma oxidation
Bias sputtering (ion plating)	Plasma anodization
Magnetron sputtering	Plasma polymerization
Ion beam deposition	Plasma nitridation
Ion beam sputter deposition	Plasma reduction
Reactive ion plating	Microwave ECR plasma CVD
Cluster beam deposition (CBD)	Cathodic arc deposition
GAS-PHASE CHEMICAL PROCESSES	
• <i>Chemical Vapor Deposition (CVD)</i>	• <i>Thermal Forming Processes</i>
CVD epitaxy	Thermal oxidation
Atmospheric-pressure CVD (APCVD)	Thermal nitridation
Low-pressure CVD (LPCVD)	Thermal polymerization
Metalorganic CVD (MOCVD)	
Photo-enhanced CVD (PHCVD)	
Laser-induced CVD (PCVD)	
Electron-enhanced CVD	Ion implantation
LIQUID-PHASE CHEMICAL TECHNIQUES	
• <i>Electro Processes</i>	• <i>Mechanical Techniques</i>
Electroplating	Spray pyrolysis
Electroless plating	Spray-on techniques
Electrolytic anodization	Spin-on techniques
Chemical reduction plating	
Chemical displacement plating	
Electrophoretic deposition	Liquid phase epitaxy

### 1.3.1 Τεχνολογίες εξάχνωσης (Evaporative Methods)

Η θερμική εξάχνωση ή αλλιώς εξάχνωση υπό κενό θεωρείται μια από τις παλαιότερες τεχνικές, με καταγεγραμμένη ιστορία από τα μέσα του 18<sup>ου</sup> αιώνα [6]. Τρία βήματα ακολουθούνται διαδοχικά ως εξής. Αρχικά, παράγεται ατμός μέσω βρασμού ή εξάχνωσης ενός υλικού. Εν συνεχεία, ο ατμός που παράχθηκε μεταφέρεται από την πηγή στο υποστρώμα, με τελικό στάδιο την συμπύκνωσή του σε ένα στερεό φιλμ πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι η συγκεκριμένη τεχνική θεωρείται από τις πιο απλές σαν διαδικασία, παρόλα αυτά, ένας ειδικευμένος χρήστης θα πρέπει να κατέχει πολύ καλές γνώσεις της μηχανολογίας, της ηλεκτρολογίας, και να γνωρίζει καλά τη συμπεριφορά της φυσικής τους κενού. Επιπρόσθετες ενέργειες, όπως προκαθορισμένη κίνηση του υποστρώματος καθώς και του εξαχνώμενου υλικού, και απαιτήσεις υψηλού κενού, χρησιμοποιούνται για τη διασφάλιση μιας πιο ομοιόμορφης εναπόθεσης.

### 1.3.2 Διεργασίες εκκένωσης αίγλης (Glow-Discharge Processes)

Οι διεργασίες εκκένωσης αίγλης, συναντιούνται στον χώρο της επιστήμης γύρω στις αρχές του 1960, με πρωταρχικό ενδιαφέρον στην φασματοσκοπία και πιο συγκεκριμένα στην ανάλυση όγκου στερεών αγωγίμων υλικών, καθώς και την ανάλυση προφίλ βάθους επιφανειών, λεπτών υμενίων και επιστρώσεων [7]. Εκτός αυτού, οι διεργασίες εκκένωσης αίγλης (radio-frequency sputtering) παίζουν σπουδαίο ρόλο στην σύνθεση, αλλά και στην χάραξη λεπτών υμενίων [8].



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση του dc-glow discharge, αναδεικνύοντας τις διαφορετικές περιοχές που εμφανίζονται ανάμεσα στην περιοχή καθόδου και ανόδου [9].

### 1.3.3 Χημικές διεργασίες σε αέρια φάση (Gas-Phase Chemical Processes)

Οι διεργασίες εναπόθεσης που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων μπορούν να χωριστούν σε φυσικές ή χημικές. Με τον όρο χημικές, καλούνται οι διεργασίες που περιλαμβάνουν μια χημική αντίδραση κατά την πραγμάτωση τους, σε αέρια φάση. Σκοπός οποιασδήποτε χημικής διεργασίας είναι η εναπόθεση λεπτών υμενίων με τις

επιθυμητές ιδιότητες, μέσω ενός ελεγχόμενου και αναπαραγωγικού τρόπου. Τέτοιες ιδιότητες δύναται να είναι μηχανικές, οπτικές, και χημικές [10].

#### **1.3.4 Χημικές διεργασίες σε υγρή φάση (Liquid-Phase Chemical Processes)**

Μεταξύ των διαφόρων διαθέσιμων τεχνικών εναπόθεσης λεπτών υμενίων, οι διεργασίες χημικής εναπόθεσης υγρής φάσης έχουν συγκεντρώσει σημαντική προσοχή λόγω της ευελιξίας τους, της επεκτασιμότητάς τους, και της ικανότητάς τους να εναποθέτουν ένα ευρύ φάσμα υλικών. Η χημική εναπόθεση υγρής φάσης περιλαμβάνει τη σύνθεση και την εναπόθεση λεπτών υμενίων από πρόδρομα διαλύματα ή αιωρήματα, επιτρέποντας την ελεγχόμενη ανάπτυξη υμενίων σε μια επιφάνεια υποστρώματος. Η μέθοδος αυτή προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, όπως τη δυνατότητα επίτευξης σύμμορφων επιστρώσεων σε πολύπλοκες γεωμετρίες, τη δυνατότητα εναπόθεσης μεγάλης επιφάνειας, και την ενσωμάτωση πρόσθετων ουσιών για την τροποποίηση των ιδιοτήτων των υμενίων. Αξιοποιώντας χημικές αντιδράσεις σε διάλυμα, οι διαδικασίες χημικής εναπόθεσης υγρής φάσης ανοίγουν δρόμους για την κατασκευή λειτουργικών υλικών, συμπεριλαμβανομένων ημιαγωγών, διηλεκτρικών, αγώγιμων επικαλύψεων, και βιοσυμβατών υμενίων. Η κατανόηση των θεμελιωδών αρχών, μηχανισμών, και παραμέτρων διεργασιών χημικής εναπόθεσης υγρής φάσης είναι απαραίτητη για τη βελτιστοποίηση της ποιότητας των υμενίων, τον ακριβή έλεγχο των ιδιοτήτων των υμενίων, και την αξιοποίηση των δυνατοτήτων τους για ποικίλες εφαρμογές στην ηλεκτρονική, την ενέργεια, την κατάλυση, και τη βιοτεχνολογία.

### **1.4 Κριτήρια επιλογής τεχνολογίας εναπόθεσης**

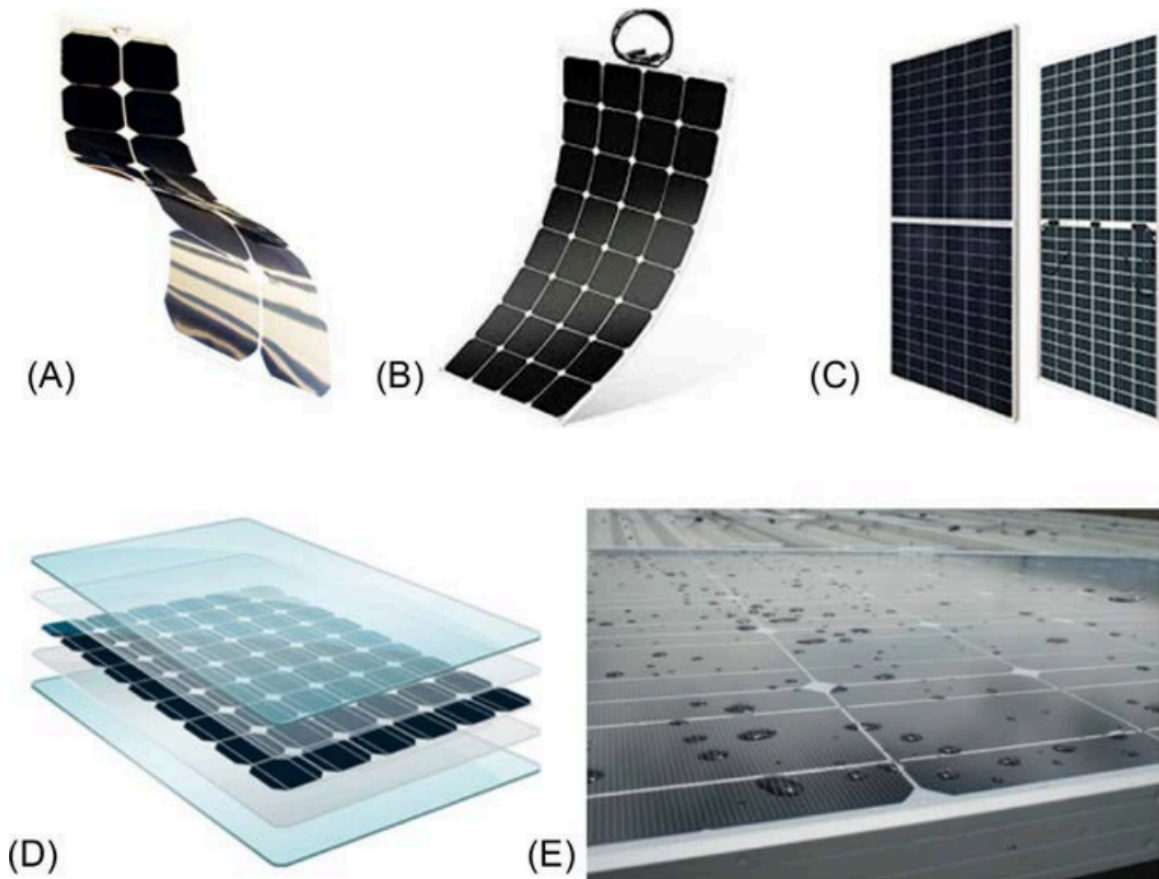
Για την επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας εναπόθεσης για μια συγκεκριμένη εφαρμογή, θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν συγκεκριμένα κριτήρια. Είναι κατανοητό ότι μια πληθώρα λεπτών υμενίων από διαφορετικά υλικά μπορούν να εναποτεθούν για διάφορες εφαρμογές, χωρίς να μπορούν να δοθούν γενικές οδηγίες για το ποια τεχνική θεωρείται καταλληλότερη για να πραγματοποιηθεί η εναπόθεση. Για αυτό το λόγο, θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι η επιλογή μιας τεχνολογίας εναπόθεσης μπορεί να βασιστεί σε μια ποικιλία εκτιμήσεων, που αναφέρονται στις επόμενες παραγράφους (1.4.1-1.4.4).

#### **1.4.1 Εφαρμογές λεπτών υμενίων**

**Οπτικές επιστρώσεις.** Μια οπτική επίστρωση είναι ένα ή περισσότερα λεπτά στρώματα υλικού που εναποτίθενται σε ένα οπτικό στοιχείο, όπως ένας φακός ή ένα κάτοπτρο, τα οποία μεταβάλλουν τον τρόπο με τον οποίο το οπτικό στοιχείο αντανακλά και μεταδίδει το φως. Η πιο σύνηθες εφαρμογή είναι η αντανακλαστική επίστρωση, η οποία μειώνει τις ανεπιθύμητες ανακλάσεις από τις επιφάνειες (π.χ., φωτογραφικοί φακοί, φακοί γυαλιών). Επιπροσθέτως, οι οπτικές επιστρώσεις εφαρμόζονται ως φίλτρα παρεμβολής σε ηλιακούς συλλέκτες, ηλιακούς ανακλαστήρες υπέρυθρων και σε οπτικά λέιζερ[11]. Ένας διαφορετικός τύπος εφαρμογής είναι η επίστρωση υψηλής ανάκλασης, η οποία χρησιμοποιείται για την κατασκευή κατόπτρων που προσφέρουν σχεδόν 100% αντανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης φωτός πάνω σε μια επιφάνεια [12]. Εκτός από τις κλασικές επιστρώσεις, υπάρχουν



και πιο σύνθετες, οι οποίες επιτρέπουν την παραγωγή διχρωικών οπτικών φίλτρων λεπτού υμένιου. Αυτό σημαίνει ότι σε μια επιφάνεια παρουσιάζεται υψηλή ανάκλαση σε ένα συγκεκριμένο εύρος κύματος, ενώ σε ένα διαφορετικό εύρος παρουσιάζεται αντανάκλαση [13].

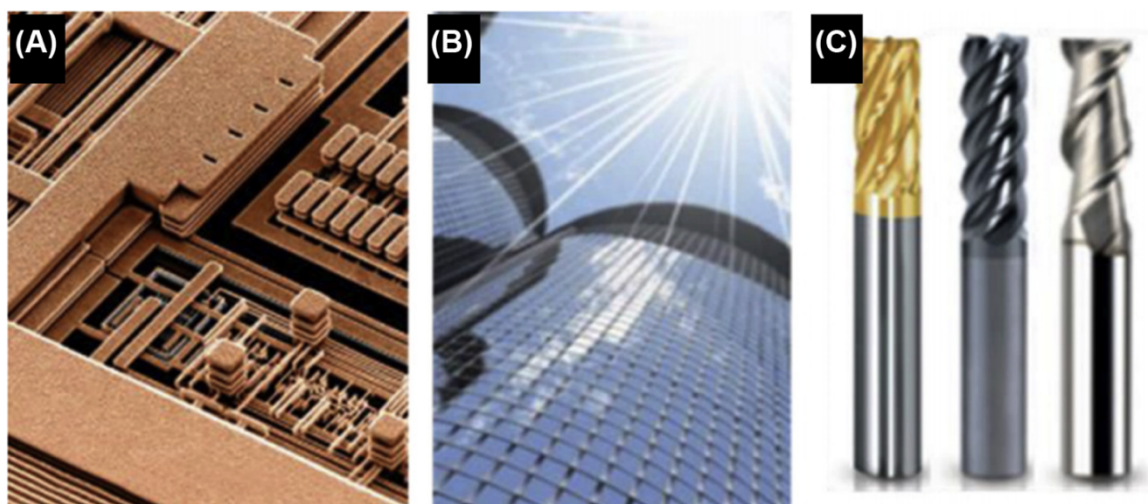


Εικόνα 3: Νέες φωτοβολταϊκές μονάδες: (Α) εύκαμπτη φωτοβολταϊκή μονάδα (Β) ημιεύκαμπτη φωτοβολταϊκή μονάδα, (Γ) διφασική φωτοβολταϊκή μονάδα, (Δ) φωτοβολταϊκή μονάδα διπλού γυαλιού, (Ε) φωτοβολταϊκή μονάδα με αντανάκλαστική επίστρωση [14].

**Συσκευές οπτικής αποθήκευσης δεδομένων.** Η εμπορική χρήση των λεπτών μεμβρανών ως οπτικές συσκευές αποθήκευσης δεδομένων σε δίσκους και μνήμες υπολογιστών, ολοένα και αυξάνεται. Για την συγκεκριμένη τεχνολογία απαιτούνται οι διαδικασίες εναπόθεσης πολυμερών, ως μέσων εγγραφής και αποθήκευσης πληροφοριών, αλλά και ως προστατευτικών επικαλύψεων. Ένα παράδειγμα μιας τέτοιας συσκευής είναι το millipede της IBM, το οποίο χρησιμοποιεί ένα πολυμερές λεπτό φιλμ ως μέσω αποθήκευσης δεδομένων [15].

**Ηλεκτρονικές οθόνες.** Οι ηλεκτρονικές οθόνες αποτελούν ένα μέσο διασύνδεσης και επικοινωνίας του ηλεκτρονικού εξοπλισμού με τον άνθρωπο. Μερικά απτά παραδείγματα είναι οι οθόνες υγρών κρυστάλλων, οι οθόνες πλάσματος και φθορισμού, οι ηλεκτροχρωμικές οθόνες όπως και οι δίοδοι εκπομπής φωτός (LED). Η δομή αυτών των επικαλύψεων απαιτεί διαφανή και αγώγιμα υμένια, διηλεκτρικά και μονωτικά στρώματα, όπως και φωσφορίζοντα ή φθορίζοντα υμένια [16], [17].

**Επικαλύψεις σκληρών επιφανειών.** Προστατευτικές επικαλύψεις πάχους μερικών μικρομέτρων αναπτύσσονται πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες (π.χ., εργαλεία κατεργασίας όπως φαίνεται στην εικόνα 4), μέσω συγκεκριμένων διαδικασιών, με σκοπό τη βελτίωση των επιδόσεων των εφαρμογών τους. Μια τεράστια ποικιλία υλικών επικάλυψης χρησιμοποιούνται με ιδιαίτερη έμφαση σε κατηγορίες υλικών όπως καρβίδια, βορίδια, νιτρίδια, ανθρακονιτρίδια. Είναι σημαντικό οι επιστρώσεις που εναποτίθενται να μπορούν να αντέχουν σε αντίξοες συνθήκες όπως, παρατεταμένη τριβή, οξείδωση, θερμική κόπωση, και συνάμα να βελτιώνουν την διάρκεια ζωής και τις επιδόσεις εφαρμογής των επιφανειών [18]–[21].



Εικόνα 4: (Α) Μεταλλοποίηση διασύνδεσης χαλκού σε τρανζίστορ. (Β) Επικαλυμμένο αρχιτεκτονικό γυαλί σε κτήρια. (Γ) Εργαλεία με επικάλυψη TiN, TiAlN και TiB<sub>2</sub> [22].

**Αντιστατικές επιστρώσεις.** Η συσσώρευση στατικού φορτίου σε μια επιφάνεια μπορεί να προκαλέσει ηλεκτροστατική εκφόρτωση, και αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία βλάβης στα ηλεκτρονικά συστήματα των προϊόντων. Είναι αρκετά σημαντικό να αναφερθεί το γεγονός ότι μια στατικά φορτισμένη επιφάνεια επίστρωσης εύκολα προσελκύει ακαθαρσίες πάνω της παραδείγματος χάριν, σκόνες, βιοοργανισμούς που μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα, και να αλλοιώσουν την αισθητική του προϊόντος. Τέλος, μια στατικά φορτισμένη επιφάνεια μπορεί να φέρει ανεπανόρθωτες βλάβες, όπως να προκαλέσει έκρηξη. Για αυτό το λόγο, είναι σημαντικό να μελετώνται και να αναπτύσσονται λεπτές μεμβράνες αγωγίμων ή ημιαγωγίμων υλικών, με σκοπό να παρέχουν προστασία από ηλεκτροστατικές εκκενώσεις [23].

#### 1.4.2 Χαρακτηριστικά των υλικών

Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των εναποτιθέμενων υμενίων, αποτελούν, τις περισσότερες φορές, τον καταληκτικό παράγοντα επιλογής μιας τεχνολογίας εναπόθεσης. Τα χαρακτηριστικά των λεπτών υμενίων μπορούν να διαφέρουν αρκετά σε σχέση με τις ιδιότητες των συμπαγών υλικών, και αυτό οφείλεται στην αναλογία της μεγάλης επιφάνειας των λεπτών υμενίων ως προς τον όγκο, σε σχέση με τα συμπαγή υλικά. Επιπροσθέτως, τα φυσικά-χημικά χαρακτηριστικά, η δομή, και η μορφολογία των λεπτών μεμβρανών μπορεί να διαφέρουν σε σύγκριση με των στερεών υλικών [24].

Η επιλογή ενός υποστρώματος, καθώς και οι ιδιότητες του, μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό τον σχηματισμό και την μορφολογία των λεπτών υμενίων και συνάμα τα χαρακτηριστικά τους. Βασικές αιτίες των συγκεκριμένων αποτελεσμάτων είναι οι χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του υποστρώματος, η επιφανειακή κινητικότητα, οι επιδράσεις πυρήνωσης, η τοπογραφία της επιφάνειας, τα όρια κόκκων, και οι επιφανειακές μολύνσεις [25].

Παρακάτω παρατίθεται μια κατηγοριοποίηση των βασικότερων φυσικών και χημικών παραμέτρων των λεπτών υμενίων.

#### **Οπτικές**

- Διασπορά
- Απορρόφηση
- Δείκτης διάθλασης
- Διχρωμία

#### **Χημικές**

- Αντοχή στη διάβρωση
- Ρυθμός χάραξης
- Θερμοδυναμική σταθερότητα
- Τοξικότητα
- Ακαθαρσίες
- Αντιδραστικότητα υποστρώματος με το περιβάλλον

#### **Ηλεκτρικές**

- Αγωγιμότητα
- Ειδική αντίσταση
- Πόλωση
- Διηλεκτρική σταθερά
- Διηλεκτρική απώλεια

#### **Μηχανικές**

- Ελαστικότητα
- Σκληρότητα
- Πυκνότητα
- Θραύση
- Ολκιμότητα
- Πρόσφυση

#### **Μαγνητικές**

- Διαπερατότητα
- Δύναμη καταναγκασμού
- Πυκνότητα ροής κορεσμού

#### **Θερμικές**

- Θερμική αγωγιμότητα

- Συντελεστής θερμικής διαστολής

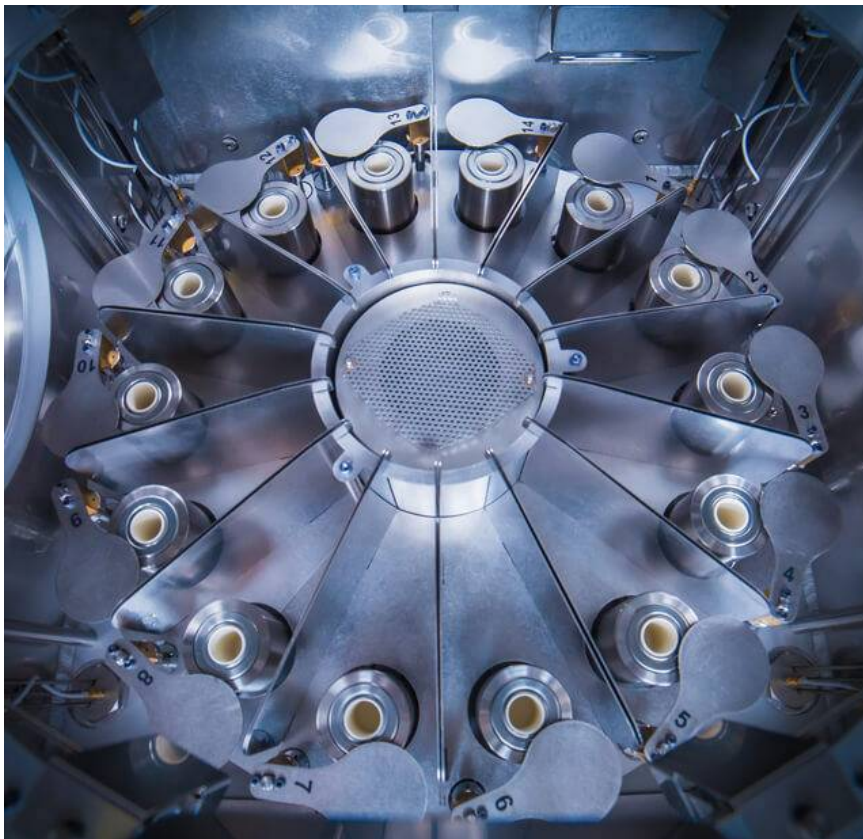
### **Μορφολογία**

- Τοπογραφία επιφάνειας
- Μικροδομή
- Κρυσταλλική μορφολογία

### **1.4.3 Τεχνολογίες επεξεργασίας**

Μια μεγάλη ποικιλία τεχνολογιών για εναπόθεση διατίθεται τόσο στον χώρο της έρευνας, όσο και στον χώρο της βιομηχανίας. Οι τεχνολογίες διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό ως προς τις φυσικές και χημικές αρχές λειτουργίας τους, και ως προς την εμπορική διαθεσιμότητα τους στην αγορά. Κάθε τεχνολογία επεξεργασίας αναπτύσσεται και χρησιμοποιείται σε συγκεκριμένες διαδικασίες, λόγω των μοναδικών πλεονεκτημάτων που κατέχει έναντι άλλων. Παρόλα αυτά, κάθε τεχνολογία εναπόθεσης έχει τους περιορισμούς και τα ελαττώματά της. Έτσι, σε κάθε περίπτωση είναι αναγκαίο να συνεκτιμηθούν τόσο τα πλεονεκτήματα, όσο και τα μειονεκτήματα των διαδικασιών, με σκοπό την βελτιστοποίηση των επιθυμητών χαρακτηριστικών μιας λεπτής μεμβράνης.

Το περιβάλλον που πραγματοποιείται η εναπόθεση επηρεάζει σημαντικά τον εξοπλισμό στον οποίο πραγματοποιείται η διαδικασία, άρα και την ίδια τη διαδικασία. Για αυτόν τον λόγο, οι διαδικασίες εναπόθεσης πραγματοποιούνται μέσα σε κλειστούς θαλάμους όπως αυτόν στην εικόνα 5, κάτω από ένα εύρος συγκεκριμένων πιέσεων. Για τον αποτελεσματικότερο έλεγχο των πιέσεων η διαρροή εξωτερικών αερίων ελαχιστοποιείται.



Εικόνα 5: Θάλαμος θερμικής εξάχνωσης [26].

Μεγάλη προσοχή δίνεται στη πηγή των υλικών που χρησιμοποιούνται για να διευκολύνουν και να βελτιστοποιήσουν την εναπόθεση, και στην εισαγωγή τους μέσα στον αντιδραστήρα. Τα υλικά αυτά μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την ομοιομορφία της εναπόθεσης πάνω στο υπόστρωμα, καθώς και να αποτελέσουν μια δύσκολη ανιχνεύσιμη πηγή μόλυνσης κατά την εισχώρηση τους στον θάλαμο αντίδρασης. Η μορφή τους μπορεί να είναι στερεή, υγρή, και αέρια και η προσανατολισμένη παράδοση τους στον θάλαμο πραγματοποιείται μέσω εξειδικευμένων τεχνικών.

Η καθαρότητα των λεπτών υμενίων δεν εξαρτάται μόνο από την εγγενή κατάσταση των αρχικών υλικών και τον αεροστεγώς κλειστό θάλαμο. Εξαρτάται επίσης και από την διαδικασία καθαρισμού του υποστρώματος, προς αποφυγήν τυχόν μολύνσεων του δείγματος, από την αρχή κιάλας της εναπόθεσης.

Άλλος ένας βασικός παράγοντας των τεχνολογιών εναπόθεσης είναι, η σταθερότητα και η επαναληψιμότητα της διαδικασίας. Πολλοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν τη διαδικασία εναπόθεσης για αυτόν τον λόγο είναι αναγκαίο η κατανόηση και ο έλεγχος των παραμέτρων. Για να γίνει αποδεκτή μια διαδικασία εναπόθεσης στη βιομηχανία με σκοπό την κατασκευή συσκευών, είναι αναγκαίο πρώτα να γίνει ένας προσεκτικός και εκτεταμένος χαρακτηρισμός της διαδικασίας και του εξοπλισμού που απαιτείτε. Τυχόν αστοχίες ή αστάθειες των διαδικασιών θα πρέπει να διερευνώνται σε βάθος και στο τέλος να διορθώνονται.

Η επιλογή μιας διαδικασίας εναπόθεσης, πρέπει να βασίζεται στην προσαρμογή των παραμέτρων εναπόθεσης, όπως το πάχος, την ομοιομορφία και την σύνθεση. Στη βιομηχανία μικρές αλλαγές στην ομοιομορφία, όπως στο πάχος ή στη σύνθεση μπορούν να επηρεάσουν δραστικά το αποτέλεσμα, ειδικότερα όταν αυτό έχει σχέση με την παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, όπως *microchips*, που απαιτούν συγκεκριμένη ακρίβεια της τάξεως του 2-5%. Τέτοιες απαιτήσεις, επιβάλουν περιορισμούς ως προς τον σχεδιασμό του θαλάμου εναπόθεσης, στον έλεγχο των παραμέτρων της διαδικασίας και στη παράδοση του αντιδρώντος υλικού.

Το πάχος των λεπτών υμενίων, συνδέεται αρκετά με την εναπόθεση και την ροή σχηματισμού δεδομένου ότι, οι οικονομικοί λόγοι καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την επιλογή μιας διαδικασίας εναπόθεσης. Όπως αναφέρθηκε στις προηγούμενες ενότητες, τα λεπτά υμένια καλύπτουν ένα εύρος πάχους της τάξεως του 1nm έως και μερικών μικρομέτρων, ή αλλιώς από μονοστρωματικά υμένια έως πάχη που πλησιάζουν τα χαρακτηριστικά των συμπαγή υλικών.

#### **1.4.4 Εξοπλισμός κατασκευής λεπτών υμενίων**

Ο εξοπλισμός για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις βασικές κατηγορίες [5]:

- Πρωτότυπος εξοπλισμός για την μελέτη ή ακόμα και την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών εναπόθεσης.
- Εξοπλισμός που χρησιμοποιείται κυρίως για έρευνα και ανάπτυξη νέων υλικών, ή βελτιστοποίηση των ήδη υπάρχον.



- Εξοπλισμός που χρησιμοποιείται από την βιομηχανία για την παραγωγή λεπτών υμενίων ή αλλιώς βιομηχανικός εξοπλισμός λεπτών υμενίων.

Ο εξοπλισμός που αναφέρεται στην έρευνα και την ανάπτυξη, διαφέρει αρκετά από τον βιομηχανικό εξοπλισμό. Αρχικά, η κυριότερη διαφορά τους είναι ότι ο βιομηχανικός εξοπλισμός αποτελείται από συσκευές μεγαλύτερης κλίμακας σε σχέση με τον εξοπλισμό ενός εργαστηρίου και αυτό οφείλεται κυρίως στην ανάγκη της βιομηχανίας να καλύψει την ζήτηση της αγοράς. Επιπροσθέτως, ο εξοπλισμός της έρευνας απαιτεί μια ευελιξία ως προς την επιλογή των παραμέτρων της εναπόθεσης, του εξοπλισμού παρακολούθησης της διαδικασίας αλλά και στην προσαρμογή μιας ποικιλίας υποστρωμάτων, με σκοπό την εναπόθεση λεπτών φιλμ πάνω σε αυτά.

Ο βιομηχανικός εξοπλισμός, τις περισσότερες φορές σχεδιάζεται για ένα αρκετά περιορισμένο εύρος εφαρμογών. Ο σημαντικότερος παράγοντας είναι η σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας, που μπορεί να χαρακτηριστεί ως ο λόγος του κόστους ανά συσκευή ως προς την προστιθέμενη αξία στη συσκευή. Για την επιλογή του καταλληλότερου εξοπλισμού εναπόθεσης, παράγοντες όπως το κόστος συντήρησης, το κόστος απόκτησης, και το κόστος απόσβεσης, αποτελούν σημαντικό κριτήριο για την επιλογή του εξοπλισμού που θεωρείται κατάλληλος για την παραγωγή. Συνάμα, η αξιοπιστία του εξοπλισμού που χαρακτηρίζεται από τον χρόνο λειτουργίας, τον μέσο χρόνο βλαβών και τον μέσο χρόνο μέχρι την επισκευή, αποτελεί και αυτό βασικό κριτήριο επιλογής εξοπλισμού για την βιομηχανία. Η απόδοση του συστήματος, δηλαδή ο αριθμός υποστρωμάτων που επεξεργάζονται μέσα σε ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα με δεδομένο το πάχος των υμενίων, αποτελεί και αυτό βασικό κριτήριο επιλογής. Το υψηλό κόστος κατασκευής ενός εξοπλισμού εναπόθεσης λεπτών υμενίων, επιβάλλει την ανάγκη ευκολίας συντήρησης. Τέλος, ανεπιθύμητες εναποθέσεις στα τοιχώματα του θαλάμου ή στον εξοπλισμό πρέπει να ελαχιστοποιούνται, με την βοήθεια προηγμένων συστημάτων αυτοκαθαρισμού.

Ο εξοπλισμός πρωτοτύπων για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών εναπόθεσης, μπορεί να περιλαμβάνει μια μεγάλη ποικιλία σχεδίων και κατασκευαστικών λεπτομερειών. Είναι κατανοητό ότι οι περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης βασίζονται σε στοιχειώδη πρότυπα και διαδικασίες που έχουν αναπτυχθεί, με σκοπό να υλοποιούνται με ακρίβεια. Αυτό σημαίνει ότι είναι δύσκολο να αναπτυχθεί μια καινούρια τεχνική η οποία δεν θα βασίζεται θεμελιώδη. Παρόλα αυτά, η ανάγκη ενίσχυσης των χαρακτηριστικών της επιφάνειας ως προς την τραχύτητα, την ομοιομορφία και τον χρόνο κατεργασίας, φέρει την ανάγκη εξέλιξης των είδη υπάρχων τεχνικών, μέσω πρωτότυπων μέσων ανάπτυξης [27].

## Κεφάλαιο 2: Τρέχουσα τεχνολογική στάθμη στο τομέα των λεπτών υμενίων

### 2.1 Ιστορική αναδρομή

Τα λεπτά υμένια είναι παρόντα στον ανθρώπινο πολιτισμό για πάνω από 5000 χρόνια, όπως αποδεικνύεται από την παραγωγή πρώιμων μορφών γυαλιού και κεραμικών. Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν λεπτά στρώματα χρυσού, όπως παρατηρείται στην εικόνα 6 για να δημιουργήσουν περίπλοκα σχέδια στα κεραμικά τους, ενώ οι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν τεχνικές εμφύσησης γυαλιού για να δημιουργήσουν αγγεία με λεπτά τοιχώματα. Στην Κίνα, η χρήση λεπτών υμενίων μετάλλου για διακοσμητικούς σκοπούς χρονολογείται από τη δυναστεία Χαν (206 π.Χ.-220 μ.Χ.), με την ανακάλυψη διακοσμήσεων με φύλλα χρυσού σε χάλκινα αντικείμενα. Η ανάπτυξη της σύγχρονης τεχνολογίας λεπτών υμενίων, ωστόσο, δεν συνέβη πριν από τον 19ο αιώνα.



Εικόνα 6: Φωτογραφία από αιγυπτιακό χρυσό ανάγλυφο, λεπτά στρώματα χρυσού καλύπτουν μια ξύλινη κατασκευή, που βρέθηκε στον τάφο του Φαραώ Τουταγχαμών [22].

Η ιστορία των λεπτών υμενίων χρονολογείται από τις αρχές του 19ου αιώνα, όταν ο Michael Faraday παρατήρησε για πρώτη φορά την εναπόθεση μεταλλικών υμενίων σε γυαλί χρησιμοποιώντας μια πρώιμη μορφή καθοδικού σωλήνα ακτίνων. Η τεχνική τελειοποιήθηκε

στα τέλη του 1800 από τον Carl Auer von Welsbach, ο οποίος ανέπτυξε μια διαδικασία εναπόθεσης μεταλλικών υμενίων σε γυαλί για τη δημιουργία καθρεπτών [28].

Στις δεκαετίες του 1920 και του 1930, η τεχνολογία λεπτών υμενίων άρχισε να αναπτύσσεται ραγδαία με την εφεύρεση τεχνικών εναπόθεσης σε κενό, όπως η θερμική εξάτμιση και το “sputtering” (ιοντοβολή). Αυτό οδήγησε στην παραγωγή των πρώτων εμπορικά βιώσιμων επικαλύψεων λεπτών υμενίων, όπως οι αντιανακλαστικές επικαλύψεις για γυαλιά οράσεως [29].

Στις δεκαετίες του 1940 και 1950, η χρήση λεπτών υμενίων στην ηλεκτρονική άρχισε να αποκτά δυναμική με την ανάπτυξη νέων τεχνικών εναπόθεσης σε κενό, όπως η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων, και η εναπόθεση καθοδικού τόξου. Οι τεχνικές αυτές επέτρεψαν την παραγωγή λεπτών υμενίων υψηλής ποιότητας για χρήση σε ημιαγωγούς και άλλες ηλεκτρονικές συσκευές.

Στις δεκαετίες του 1950 και 1960, η έλευση της μικροηλεκτρονικής οδήγησε σε περαιτέρω πρόοδο της τεχνολογίας λεπτών υμενίων. Οι ερευνητές ανέπτυξαν νέες τεχνικές όπως η χημική εναπόθεση ατμών (CVD) και η επιταξία μοριακής δέσμης (MBE) για την εναπόθεση λεπτών υμενίων με ελεγχόμενες ιδιότητες και υψηλή καθαρότητα.

Στη δεκαετία του 1960 και του 1970 αναπτύχθηκαν νέες τεχνικές εναπόθεσης λεπτών υμενίων, όπως η χημική εναπόθεση ατμών με πλάσμα (PECVD), και η εναπόθεση με δέσμη ιόντων. Αυτές οι τεχνικές επέτρεψαν την εναπόθεση λεπτών υμενίων με πολύπλοκες δομές και συνθέσεις, ανοίγοντας το δρόμο για την παραγωγή προηγμένων ηλεκτρονικών συσκευών, και άλλων εφαρμογών.

Στις δεκαετίες του 1980 και 1990, η εστίαση της τεχνολογίας λεπτών υμενίων μετατοπίζεται προς νέες εφαρμογές όπως τα φωτοβολταϊκά, την αποθήκευση ενέργειας, και την οπτοηλεκτρονική. Αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη νέων υλικών και τεχνικών εναπόθεσης, όπως η παλμική εναπόθεση με λέιζερ (PLD), και η χημική εναπόθεση από ατμό μετάλλων-οργανικών υλικών (MOCVD), που επέτρεψαν τη δημιουργία λεπτών υμενίων υψηλής απόδοσης για τις εν λόγω εφαρμογές.

Έκτοτε, η τεχνολογία λεπτών υμενίων συνεχίζει να εξελίσσεται και να βρίσκει νέες εφαρμογές. Σήμερα, τα λεπτά υμένια χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανιών, συμπεριλαμβανομένων των ημιαγωγών, των φωτοβολταϊκών, της αποθήκευσης ενέργειας, της οπτικής, και των βιοϊατρικών συσκευών. Οι ερευνητές αναπτύσσουν νέες τεχνικές εναπόθεσης και υλικά, όπως δισδιάστατα υλικά και περοβσκίτες, για χρήση σε ηλεκτρονικές και φωτονικές διατάξεις επόμενης γενιάς. Η ανάπτυξη νέων υλικών και τεχνικών εναπόθεσης επέτρεψε τη δημιουργία ολοένα και πιο πολύπλοκων δομών λεπτών υμενίων με μοναδικές ιδιότητες και λειτουργικότητες, ανοίγοντας το δρόμο για νέες τεχνολογίες και εφαρμογές [30].

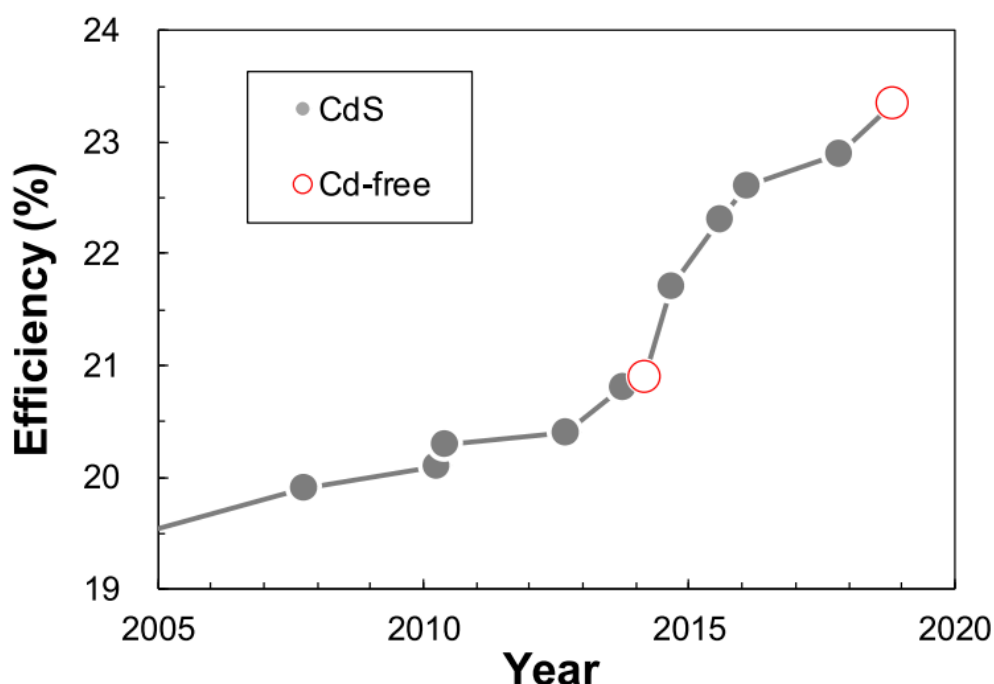


## 2.2 Παρούσα κατάσταση

Σήμερα, η τεχνολογία λεπτών υμενίων αποτελεί βασικό εργαλείο της σύγχρονης βιομηχανίας, με εφαρμογές που κυμαίνονται από τα ηλεκτρονικά και τις ηλιακές κυψέλες έως τις οπτικές επιστρώσεις και τα ιατρικά εμφυτεύματα. Προηγμένα υλικά όπως ημιαγωγοί, μέταλλα, και κεραμικά, μπορούν να εναποθεθούν ως λεπτά υμένια με πάχος που κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως κάποια μικρόμετρα, χρησιμοποιώντας μια ποικιλία τεχνικών όπως η φυσική εναπόθεση ατμών, η χημική εναπόθεση ατμών και η εναπόθεση ατομικών στρωμάτων. Οι εξελίξεις στη νανοτεχνολογία έχουν επιτρέψει την παραγωγή εξαιρετικά λεπτών υμενίων με ακριβή έλεγχο του πάχους και της σύνθεσης, επιτρέποντας τη δημιουργία νέων υλικών με μοναδικές και επιθυμητές ιδιότητες. Η τρέχουσα κατάσταση της τεχνολογίας λεπτών υμενίων περιλαμβάνει την ανάπτυξη εύκαμπτων και φορητών ηλεκτρονικών συσκευών, ηλιακών κυψελών υψηλής απόδοσης, και λειτουργικών επικαλύψεων για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Η έρευνα σε αυτόν τον τομέα συνεχίζει να προωθεί την καινοτομία και να διευρύνει τις δυνατότητες της τεχνολογίας λεπτών υμενίων στο μέλλον. Παρακάτω παρατίθεται στο κείμενο, η εξέλιξη της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων τα τελευταία χρόνια και η ανάπτυξη νέων πόσο μάλλον συναρπαστικών εφαρμογών της.

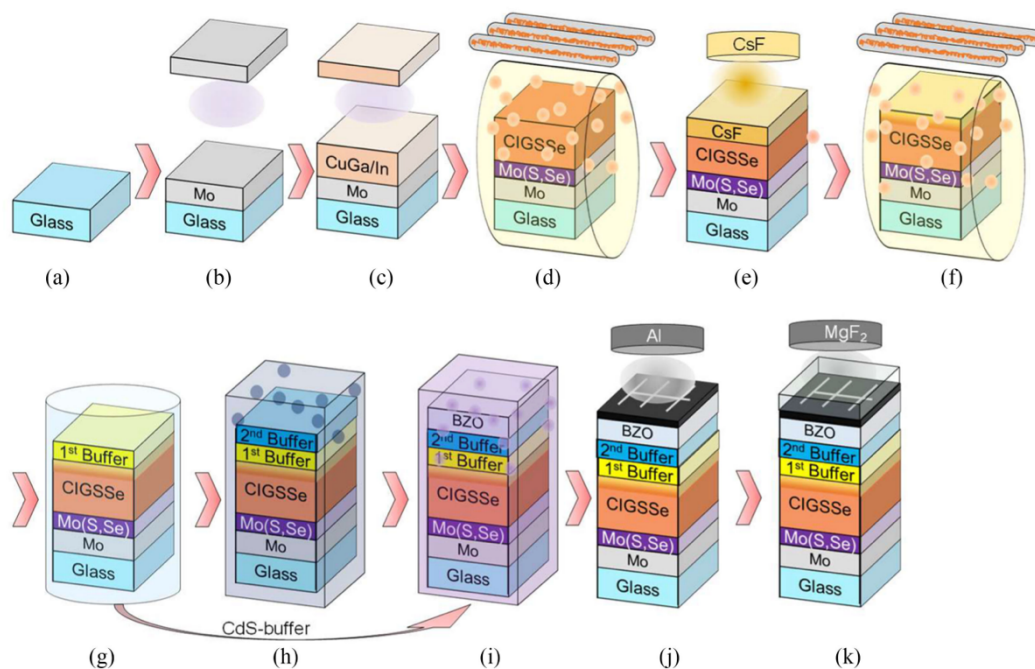
### 2.2.1. Ηλιακές κυψέλες λεπτών υμενίων με καταγεγραμμένη απόδοση 23.35%.

Οι ηλιακές κυψέλες λεπτών υμενίων από  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$  (CIGSSe), αποδεικνύονται πολύ υποσχόμενες τα τελευταία έτη στον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, λόγω των πλεονεκτημάτων τους. Πιο συγκεκριμένα, τα συγκεκριμένα φωτοβολταϊκά μοντέλα μπορούν να παραχθούν με την χρήση λιγότερων υλικών και απλούστερων διαδικασιών, σε σύγκριση με συμβατικά μοντέλα πυριτίου-Si. Το 2017 καταγράφηκε η απόδοση της τάξεως του 22.9% στα (CIGSSe) μοντέλα, με παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που ξεπερνάει τα 5 GW [31].



Εικόνα 7: Ιστορική εξέλιξη σε βάθος χρόνου των CIGSSe κυψελών με τις καλύτερες αποδόσεις [32]

Στην εικόνα 7 παρατηρείται η εξέλιξη της αποδοτικότητας των μοντέλων σε βάθος χρόνου, με την χρήση καδμίου και χωρίς τη χρήση καδμίου. Τη τελευταία πενταετία, παρατηρείται ραγδαία άνοδος της αποδοτικότητας των κυψελών, χρησιμοποιώντας κυρίως διπλά στρώματα CdS τα οποία θεωρούνται τοξικά. Αυτό το αποτέλεσμα καθιστά εμπορικά αδύνατο σε παραγωγή και πωλήσεις τα συγκεκριμένα μοντέλα σε συγκεκριμένες περιοχές. Έτσι, ομάδες επιστημόνων δημιουργούν CIGSSe κυψέλες χωρίς την χρήση στρωμάτων καδμίου χρησιμοποιώντας διαφορετικά υλικά όπως,  $\text{In}_2\text{S}_3$  [33] και  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  [34]. Παρόλα αυτά, κανένα από αυτά τα στρώματα δεν έχει δώσει μεγαλύτερη αποδοτικότητα συγκρίνοντάς τα με τα συμβατικά στρώματα CdS. Για αυτό τον λόγο, μια ομάδα επιστημόνων επικεντρώθηκε στην έρευνα μιας νέας τεχνικής και ανακοίνωσε ότι, η επίστρωση  $\text{Zn}(\text{O,S,OH})_x/\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}$  με διπλό υπόστρωμα αποδίδει μεγαλύτερη αποδοτικότητα στις ηλιακές κυψέλες, σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές που προαναφέρθηκαν [35].

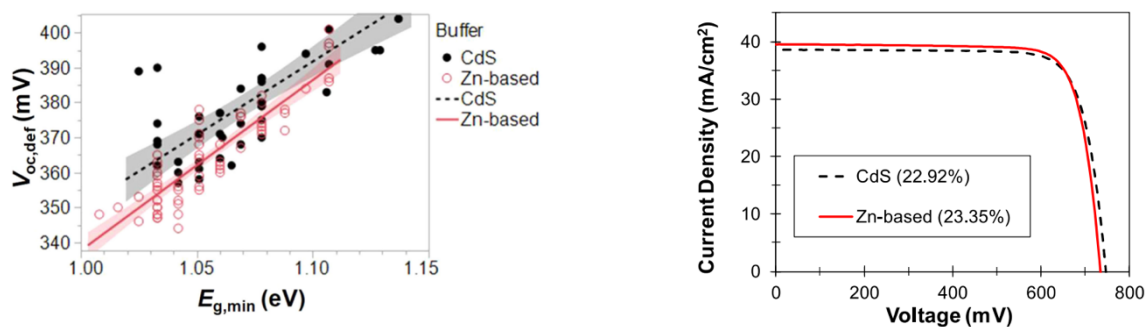


Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας κατασκευής CIGSSe κυψελών (a) Καθαρισμός γυαλιού. (b) Mo sputtering. (c) ψεκασμός πρόδρομων μετάλλων. (d) SAS. (e) Εναπόθεση CsF. f) Θείωση (ssulfurization). (g) Εναπόθεση  $\text{Zn}(\text{O,S,OH})_x$  ή CdS από CBD. (h) Εναπόθεση ZMO για υποστρώματα  $\text{Zn}(\text{O,S,OH})_x$  με ALD. (i) Εναπόθεση BZO από την MOCVD. (j) Εναπόθεση πλέγματος Al. και (k) αντιαντακλαστική επίστρωση [32].

Κατά την πειραματική διαδικασία, ακολούθησαν 11 διαδοχικά βήματα για την κατασκευή των CIGSSe κυψελών, τα οποία απεικονίζονται σχηματικά στην εικόνα 8. Κάθε βήμα αποτελεί μια ξεχωριστή διαδικασία, από τον καθαρισμό του υποστρώματος-γυαλιού με σκοπό να γίνει όσο το δυνατόν πιο σωστή και αποτελεσματική η εναπόθεση μέχρι και την εναπόθεση της τελευταίας γκοφρέτας Al και  $\text{MgF}_2$ . Κατά τη διαδικασία ανάπτυξης των κυψελών, χρησιμοποιούνται διαφορετικές τεχνικές εναπόθεσης. Πιο αναλυτικά, το καθαρισμένο υπόστρωμα διαμέτρου 30cm X 30cm τοποθετήθηκε σε ένα γραμμικό dc-magnetron sputtering σύστημα, όπου ηλεκτρόδια μολυβδαίνιου-Mo και CuGa/In πρόδρομοι μετάλλων, εναποτέθηκαν διαδοχικά μαζί με μια συγκεκριμένη ποσότητα πρόσθετων, όπως το Na. Εν συνεχεία, το γυαλί κόπηκε σε μικρότερα κομμάτια 7cm X 7cm και τοποθετήθηκε σε έναν φούρνο ταχείας θερμικής ανόπτησης-RTP. Τα απορροφητικά στρώματα υποβλήθηκαν σε

επεξεργασία Cs, όπου 5Nm CsF εξατμίστηκαν θερμικά στην κορυφή του απορροφητή και ακολούθησαν θερμική θείωση στους 350 °C. Έπειτα, μέσω της διαδικασίας CBD, στα κατεργασμένα υποστρώματα εναποτέθηκαν μερικά νανόμετρα από CdS ή Zn(O,S,OH)x αντίστοιχα, δημιουργώντας έτσι το πρώτο βοηθητικό στρώμα. Επιπροσθέτως, τα υποστρώματα τοποθετήθηκαν στο σύστημα ALD, όπου Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O πάχους 50Nm εναποτέθηκε ως το δεύτερο βοηθητικό υπόστρωμα. Παρατηρήθηκε ότι το δεύτερο βοηθητικό στρώμα επηρέαζε αρνητικά την απόδοση της συσκευής όταν το Zn(O,S,OH)x χρησιμοποιήθηκε ως πρώτο βοηθητικό στρώμα, ενώ είχε χειρότερη επίδραση όταν χρησιμοποιήθηκε το CdS. Για αυτόν τον λόγο, το δεύτερο βοηθητικό στρώμα ZMO παραλήφθηκε όταν το CdS χρησιμοποιήθηκε ως το πρώτο βοηθητικό στρώμα. Στη συνέχεια, μέσω της τεχνικής MOCVD εναποτέθηκε στην κορυφή του βοηθητικού υποστρώματος διαφανές αγώγιμο στρώμα οξειδίου ZnO:B πάχους 500 Nm. Τέλος, για την ολοκλήρωση της δομής των κυψελών, εξατμίστηκαν 20 μM Al και 120 nM MgF<sub>2</sub>, με σκοπό τον σχηματισμό της αντανакλαστικής επιφάνειας και του πλέγματος ηλεκτροδίου, με την βοήθεια της τεχνικής EBEAM [36].

Year	Buffer	Efficiency (%)	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$E_g$ (eV)	$V_{oc,def}$ (mV)	Test Center
2017	CdS	22.92	746	38.5	79.7	1.13	384	AIST
2019	Zn(O,S,OH) <sub>x</sub> /Zn <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O	23.35	734	39.6	80.4	1.08	350	AIST



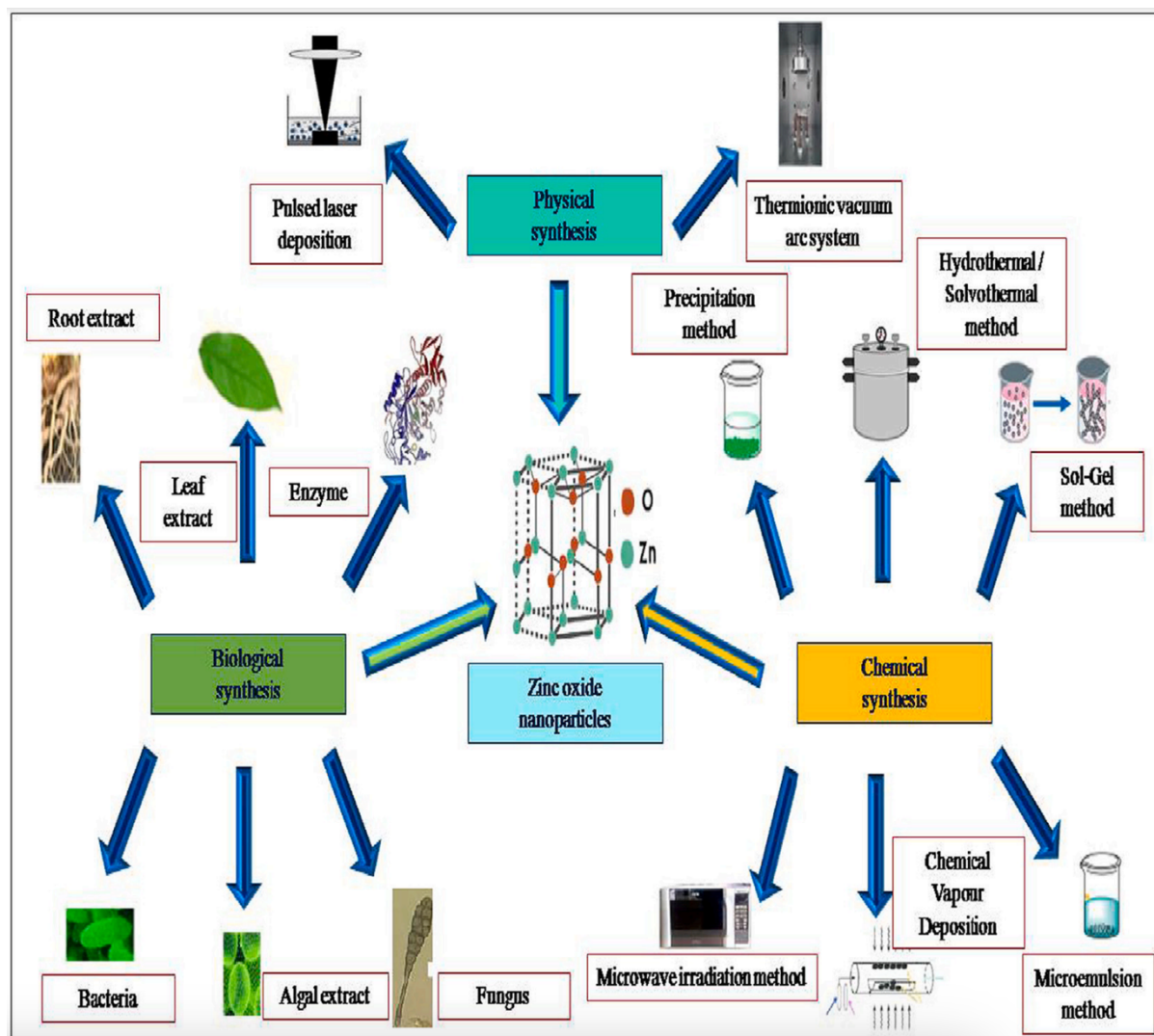
Εικόνα 9: Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ της χρήσης διπλού βοηθητικού στρώματος Zn(O,S,OH)x/Zn<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub> και συμβατικών στρωμάτων CdS [32].

Ολοκληρώνοντας διαπιστώθηκε ότι, με την χρήση του διπλού βοηθητικού υποστρώματος Zn(O,S,OH)x/Zn<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub> ως εναλλακτική των συμβατικών στρωμάτων CdS, προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα στην αποδοτικότητα του συστήματος, στην τάση του ανοικτού κυκλώματος, στη πυκνότητα του ρεύματος που παρουσιάζονται στην εικόνα 9. Πιο συγκεκριμένα, η βελτίωση της παραμέτρου  $V_{oc}$  πραγματοποιήθηκε λόγω του μειωμένου ρυθμού επανασύνδεσης, το οποίο επιβεβαιώθηκε από τις μετρήσεις PL και Suns- $V_{oc}$ . Συνάμα, οι παράμετροι  $J_{sc}$  και FF βελτιώθηκαν, λόγω της καλύτερης διαπερατότητας και κάλυψης αντίστοιχα. Έτσι, ένα νέο ρεκόρ απόδοσης της τάξεως του 23.35% για ένα τετραγωνικό εκατοστό ενός CIGSSe λεπτού υμένιου επιτυγχάνεται, λόγω της χρήσης του διπλού ρυθμιστικού στρώματος.

## 2.2.2. Ανάπτυξη νανοσωματιδίων διοξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO NPs)

Με βάση πρόσφατες έρευνες, η σύνθεση και οι εφαρμογές των νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου (NPs ZnO) έχουν συγκεντρώσει σημαντική προσοχή λόγω των μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους και των πιθανών εφαρμογών τους σε διάφορους τομείς. Τα

NPs ZnO μπορούν να συντεθούν με διάφορες μεθόδους που διακρίνονται στην εικόνα 10, όπως η χημική καταβύθιση, η υδροθερμική μέθοδος, η μέθοδος sol-gel, η επίστρωση με περιστροφή, και η πυρόλυση με ψεκασμό. Κάθε μέθοδος σύνθεσης έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά της όσον αφορά το μέγεθος των σωματιδίων, τη μορφολογία, την καθαρότητα, και την κρυσταλλικότητα. Επιπλέον, τα ZnONPs έχουν βιοϊατρικές εφαρμογές στον τομέα της χορήγησης φαρμάκων, της μηχανικής ιστών και έχουν χρησιμοποιηθεί ως αντιβακτηριακοί, αντικαρκινικοί, αντιοξειδωτικοί, καθώς και υπογλυκαιμικοί παράγοντες. Επομένως, η κατανόηση της σύνθεσης και των ιδιοτήτων των NPs ZnO μπορεί να ανοίξει νέους δρόμους για εφαρμογές σε διάφορους τομείς [37].



Εικόνα 10: Σχηματική απεικόνιση σύνθεσης ZnONPs μέσω χημικής, φυσικής και βιολογικής μεθόδου [38].

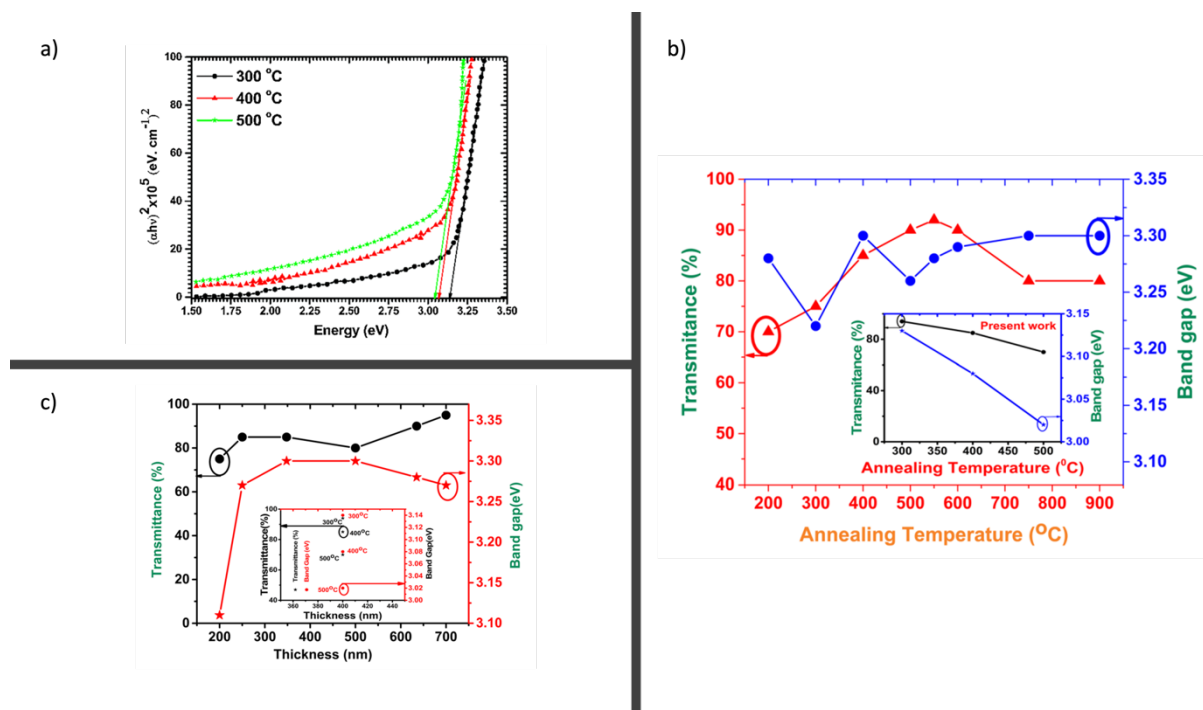
Στην επιστήμη υλικών, υπάρχουν δύο προσεγγίσεις για την σύνθεση νανოსωματιδίων. Η bottom-up προσέγγιση, στην οποία κατηγοριοποιούνται οι χημικές και οι βιολογικές μέθοδοι, καθώς και η top-down προσέγγιση στην οποία κατηγοριοποιείται η φυσική μέθοδος. Οι χημικές και οι φυσικές μέθοδοι, όπως η CVD, η sol-gel, η PLD και η PVD είναι αυτές που θα αναπτυχθούν και θα σχολιαστούν περαιτέρω για την σύνθεση NPs ZnO.

### 2.2.3. Η μέθοδος sol-gel

Η μέθοδος sol-gel χρησιμοποιείται συχνά για την σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου μετάλλου, με σκοπό να βελτιώσει την χημική ομοιογένεια των νανοσωματιδίων, καθώς και να προσφέρει την υπεροχή των χημικών αντιδράσεων σε μοριακό επίπεδο [39].

Το 2020 επιστήμονες συνέθεσαν μια ακανόνιστου σχήματος δομή ντοπαρισμένων με πρασεodyμιο (Pr) ZnO NPS από νιτρικό ψευδάργυρο, νιτρικό πρασεodyμιο και υδροξείδιο του καλίου (KOH) σε νερό. Η συγκεκριμένη πηκτή ουσία σχηματίστηκε υπό ανάδευση στους 40 °C, διατηρήθηκε για ωρίμανση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, ξηράθηκε στους 90 °C, και τελικά πυρώθηκε στους 500 °C για 5 ώρες. Η ενσωμάτωση Pr στα ZnO NPS, έφερε ως αποτέλεσμα να μειωθεί το μέγεθος των σωματιδίων από 34 nm σε 27 nm με τον σχηματισμό δεσμών Pr-O-Pr στην επιφάνεια όπου οδήγησαν στη μείωση της ανάπτυξης των σωματιδίων. Μετά την προσθήκη του Pr, το διάκενο ζώνης μειώθηκε από 3.25 eV σε 3.02 eV και αυτό αποδίδεται στη μεταφορά φορτίου μεταξύ των ηλεκτρονίων 4f και της ζώνης αγωγιμότητας/σθένους του ZnO. Τέλος η πρόσμιξη με Pr ενίσχυσε τον ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων ZnO, και συνέβαλε στη μείωση επανασυνδυασμού της ηλεκτρονιακής οπής [40].

Το 2018 επιστήμονες κατασκεύασαν ZnO NPS με τη χρήση οξικού ψευδαργύρου ως πρόδρομη ουσία, 2-μεθοξυαιθανόλης ως διαλύτη και μονοαιθανολαμίνη ως σταθεροποιητή, τα οποία εναποτέθηκαν πάνω σε ένα υπόστρωμα γυαλιού ως λεπτά υμένια με την βοήθεια του dip coating, ακολουθούμενη από ανόπτηση στους 300 και 500 °C για μια ώρα. Αποδείχτηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κρύστα με μέση τιμή 13-23nm καθώς και υψηλότερη κρυσταλλικότητα με ενισχυμένη επιφανειακή τραχύτητα. Τέλος, παρατηρήθηκε μια μείωση του διάκενου ζώνης από 3.13 eV σε 3.02 eV όταν αυξήθηκε η θερμοκρασία ανόπτησης [41]. Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα απεικονίζονται στην εικόνα 11.



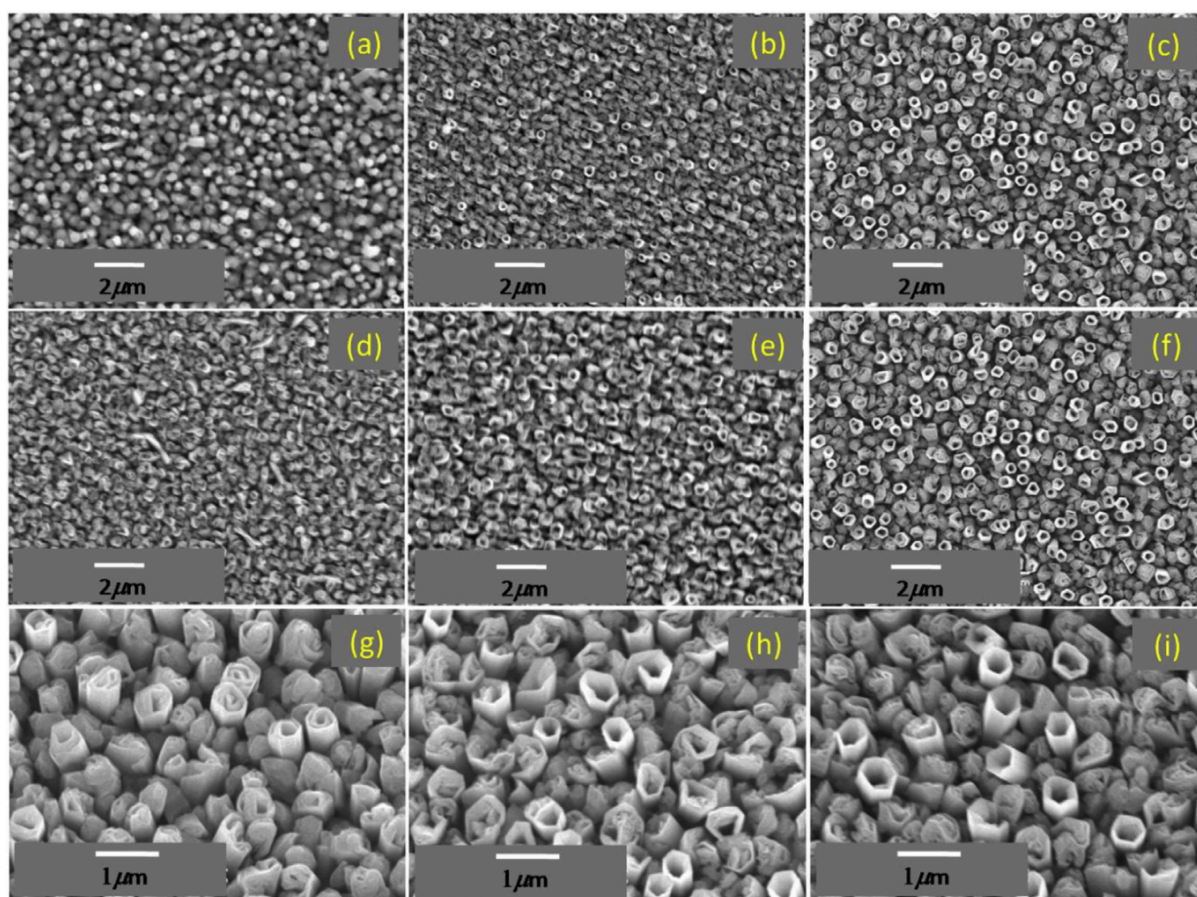
Εικόνα 11: α) Μείωση του διάκενου ζώνης με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης. β) Διακύμανση τιμών διαπερατότητας και διάκενου ζώνης (βιβλιογραφίας) σε σχέση με την τωρινή δουλειά. γ) Διακύμανση τιμών διάκενου ζώνης και διαπερατότητας σε σχέση με το πάχος της λεπτής μεμβράνης [41].



#### 2.2.4. Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)

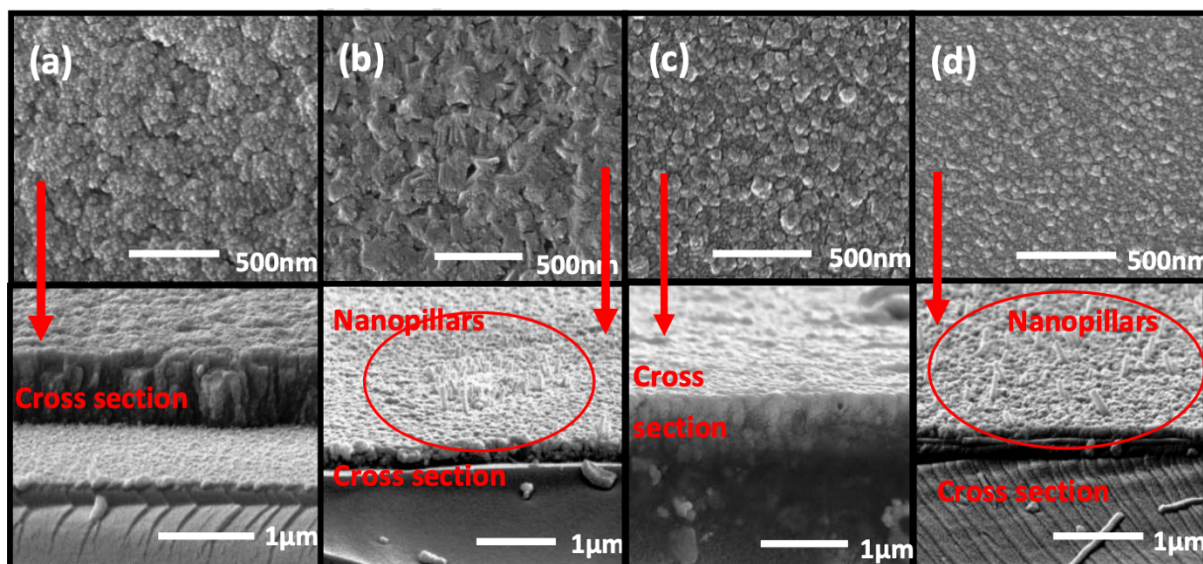
Η χημική εναπόθεση ατμών χρησιμοποιείται συχνά για την εναπόθεση νανοσωματιδίων με υψηλή καθαρότητα και περιορισμένες ατέλειες. Υπάρχουν διάφοροι τύποι CVD όπως η PECVD, LACVD, LPCVD, MOCVD, όμως αυτή που χρησιμοποιείται συχνότερα είναι η PECVD, λόγω της εφαρμοσιμότητας της σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Το 2018 επιστήμονες εναπόθεσαν σωληνοειδή ZnO NPS πάνω σε υπόστρωμα αλουμίνια χρησιμοποιώντας τη μέθοδο MOCVD σε θερμοκρασία ανάπτυξης που κυμαίνεται από 450 έως 500 °C μέσω της οξείδωσης του διμεθυλοψευδαργύρου. Απέδειξαν ότι, οι ZnO νανοράβδοι διαμέτρου 50-200nm σχηματίζονταν όταν η πίεση στον αντιδραστήρα ήταν στα 75 Torr και η θερμοκρασία ανάπτυξης ήταν στους 400 °C, με την αναλογία Zn προς O να είναι 10 προς 75. Όταν η θερμοκρασία ανάπτυξης μεταβαλλόταν στους 475 και 500 °C τότε, νανοσωλήνες εξαγωνικού σχήματος διαμέτρου 200-250 nm και 300-350 nm αντίστοιχα αναπτύσσονταν. Επιπλέον, το πλούσιο περιβάλλον σε οξυγόνο έφερε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση των κρυσταλλικών δομών των ZnO NPS [42].



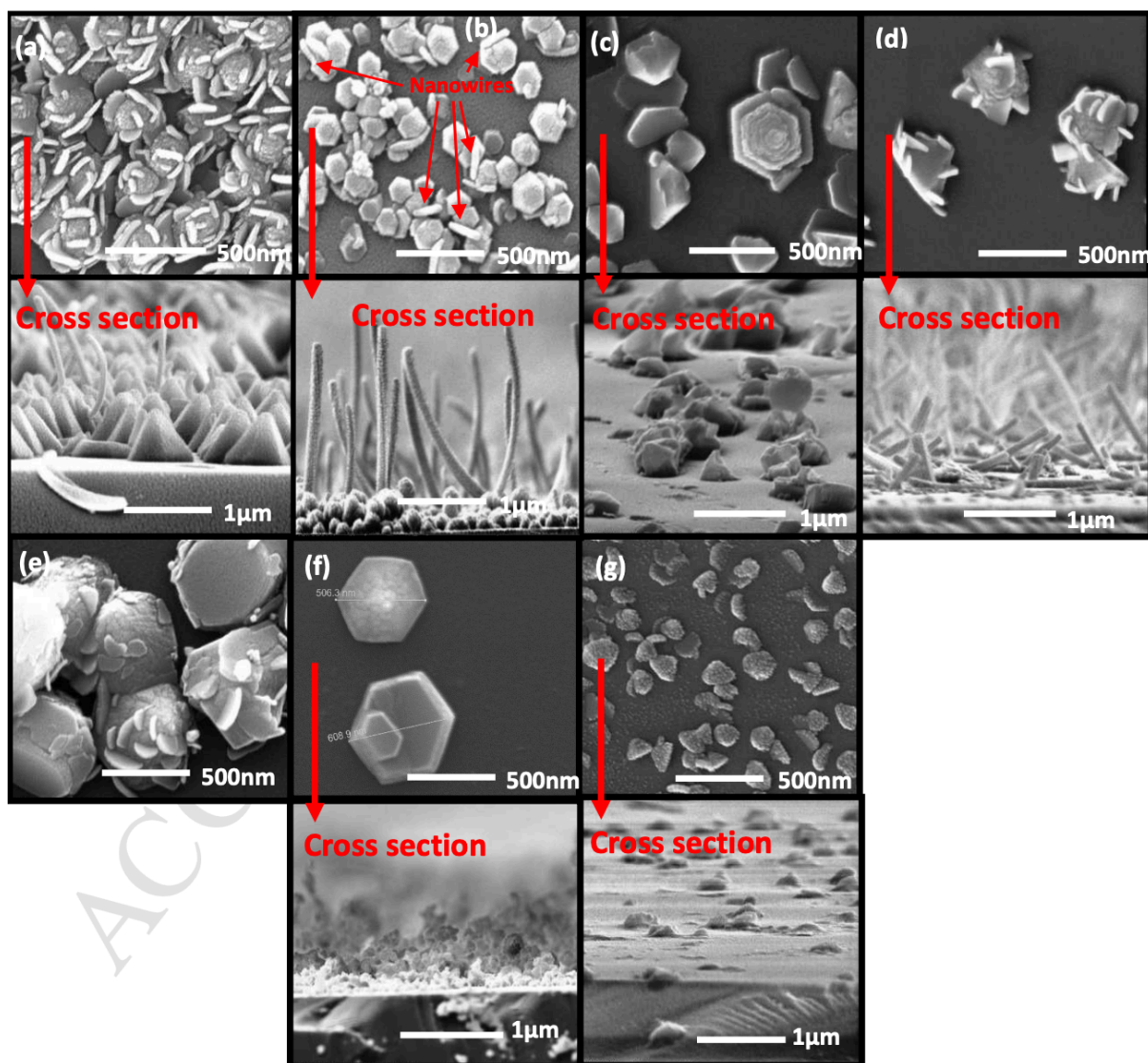
Εικόνα 12: Εικόνες SEM των ZnO ράβδων και σωλήνων (a-c) σε διαφορετικές θερμοκρασίες ανάπτυξης 450 °C, 475 °C και 500 °C, αντίστοιχα, κάτω από σταθερή πίεση στα 75 Torr. (d-f) Εικόνες SEM της ZnO σωλήνων σε θερμοκρασίας 500 °C σε διάφορες πιέσεις της τάξεως 25 Torr, 50 Torr, 75 Torr αντίστοιχα με αναλογία Zn-O 10/75. (g-i) Εικόνες SEM των ZnO σωλήνων σε διαφορετικές αναλογίες Zn-O της τάξεως 10/25, 10/50, 10/75 αντίστοιχα με σταθερή θερμοκρασία 500 °C και πίεση 75 Torr [42].

Η ελεγχόμενη ανάπτυξη των ZnO νανοδομών μελετάται εκτενώς, δίνοντας ιδιαίτερο ενδιαφέρον στις μονοδιάστατες δομές νανοϋλικών όπως τα νανοκαλώδια και οι νανοράβδοι, εξαιτίας της ιδιαίτερης επίδοσης τους στις φυσικές και χημικές ιδιότητες σε σχέση με το μέγεθος τους. Συνάμα, χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές λόγω της χαμηλής τοξικότητάς τους, της καλής θερμικής σταθερότητας, της υψηλής βιοσυμβατότητας, της υψηλής κινητικότητας ηλεκτρονίων, αλλά και της καλής αντίστασης τους στην οξείδωση [43], [44]. Υπάρχει ένα μεγάλο ενδιαφέρον στην ενίσχυση των ZnO νανοδομών με Nb, λόγω της διαφορετικότητάς τους στην ελεύθερη και στην ιοντική ακτίνα που οδηγεί σε αλλαγές στις ιδιότητες των νανοδομών. Πιο συγκεκριμένα, αυτή η διαφορά προκαλεί την διανομή των ατόμων Nb, πολλαπλασιάζοντας τον αριθμό ηλεκτρονίων και συνεπώς αλλάζοντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα σε διαφανή αγώγιμα υλικά. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και περεταίρω αλλαγές στις οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του οξειδίου του ψευδαργύρου για χρήση σε ηλιακές κυψέλες, λεπτές οθόνες και φωτοκαταλυτικές εφαρμογές [45], [46]. Το 2019, αναφέρθηκε για πρώτη φορά η σύνθεση μονοδιάστατης δομής ZnO νανοκαλωδίων και νανοπυλώνων που παρουσιάζονται στην εικόνα 13, ενισχυμένων με νιόβιο με την βοήθεια της τεχνικής AACVD, που έφερε βελτιωμένα αποτελέσματα τόσο στη δομή τους όσο και στις οπτικές ιδιότητες τους. Για τη συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης διένυδρος οξικός ψευδάργυρος και αιθοξείδιο του ψευδαργύρου σε μεθανόλη ή τουλουόλιο, τα οποία εναποτέθηκαν ως λεπτά υμένια πάνω σε ένα υπόστρωμα γυαλιού επικαλυμμένο με πυρίτιο στους 475 °C. Παρατηρήθηκε ότι, το κρυσταλλικό μέγεθος των ενισχυμένων ZnO ήταν μεγαλύτερο στην εναπόθεση που περιείχε τουλουόλιο από ό,τι στη μεθανόλη με αντίστοιχο αριθμό 5.4nm και 4.7nm. Με την αύξηση της ποσότητας πρόσμιξης του νιόβιου, παρατηρήθηκε αύξηση του διάκενου ζώνης του ZnO από 3.3 σε 3.5 eV καθώς και μείωση της κρυσταλλικής φύσης του [47].



Εικόνα 13: SEM εικόνες διατομής και κορυφής ZnO λεπτών υμενίων ενισχυμένων με Nb σε μεθανόλη με ποικίλες συγκεντρώσεις (a) NZO-0%M (b) NZO-0.2%M (c) NZO-0.65%M and (d) NZO-0.85% [47].



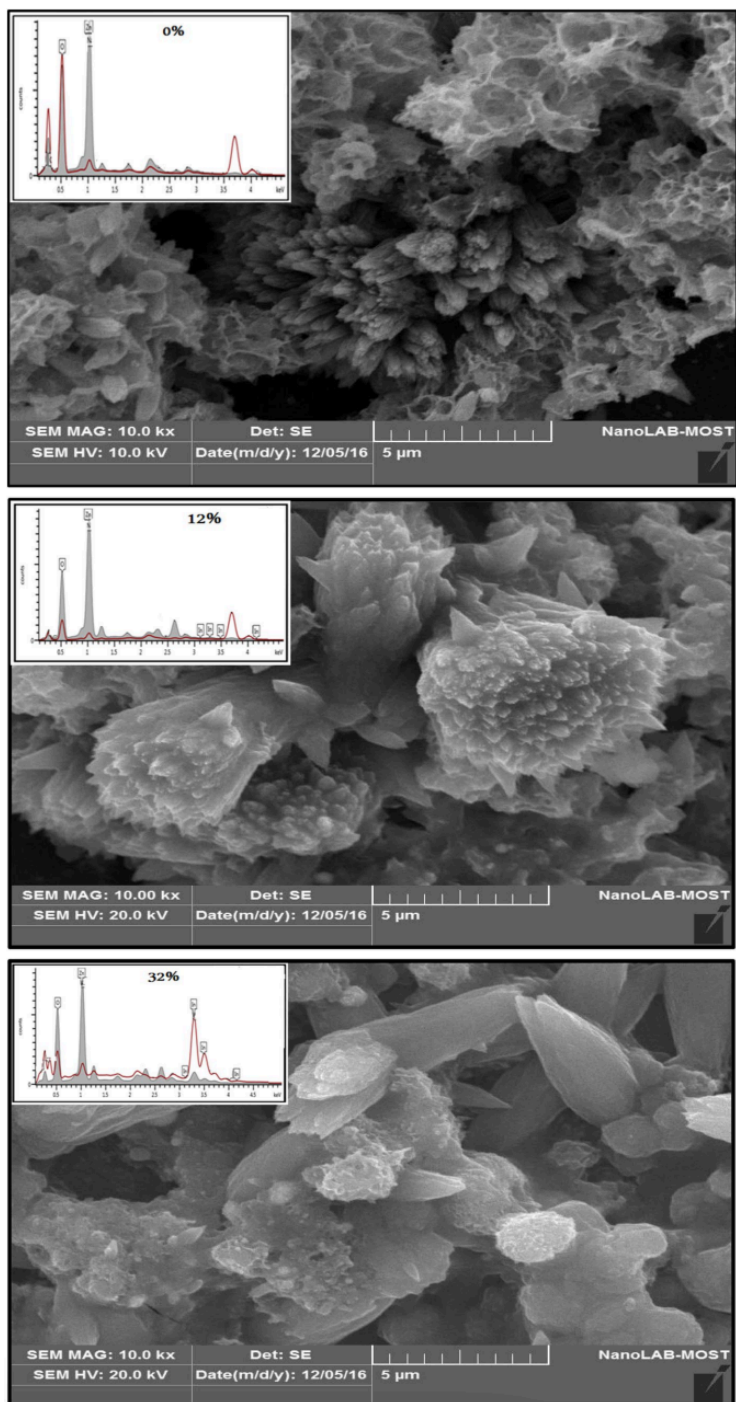


Εικόνα 14: SEM εικόνες διατομής και κορυφής ZnO λεπτών υμενίων ενισχυμένων με Nb σε τουλουόλιο με ποικίλες συγκεντρώσεις (a) NZO-0%T (b) NZO0.2%T (c) NZO-0.25%T (d) NZO-0.35%T (e) NZO-0.45%T (f) NZO-0.65%T (g) NZO-0.85%T [47].

## 2.2.5. Παλμική εναπόθεση με λέιζερ (Pulsed laser deposition).

Σε πρόσφατη εργασία μελετήθηκε η εναπόθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου ενισχυμένων με Ίνδιο (IZO) σε υπόστρωμα Si. Στο πρώτο στάδιο ανάπτυξης νανοσωματιδίων, παρασκευάστηκαν ZnO NPS με την αφαιρετική βοήθεια του λέιζερ πάνω σε μια πλάκα ψευδαργύρου, βουτηγμένη σε αποσταγμένο νερό χρησιμοποιώντας 80 mJ ενέργεια για 10 min σε ατμοσφαιρική πίεση. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν IZO NPS αντικαθιστώντας τις πλάκες ψευδαργύρου με πλάκες ινδίου (In) με την παρουσία ZnONPS μέσα σε νερό, αφαιρώντας με λέιζερ τις πλάκες ινδίου για 2-5 min. Εν κατακλείδι, τα IZO NPS εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα πυριτίου μέσω της μεθόδου drop casting. Παρατηρήθηκε ότι, οι δομές των νανοσωματιδίων ZnO άλλαξαν από δομές που έμοιαζαν με κουνουπίδι σε δομές που μοιάζουν με ράβδους, μετά την πρόσμιξή In σε ποσοστό της τάξεως του 32% [48].





Εικόνα 15: Εικόνα SEM και φάσματα EDS νανοδομών ZnO με διαφορετικές συγκεντρώσεις In doping (41)

## Κεφάλαιο 3: Ανάπτυξη λεπτών υμενίων

### 3.1 Διαδικασίες ανάπτυξης λεπτών υμενίων

Σε όλες τις υπάρχουσες ή δυνητικές χρήσεις των λεπτών υμενίων, η προώθηση ή η αναστολή των αντιδράσεων όπως για παράδειγμα η κρυσταλοποίηση, η ανάπτυξη κόκκων, η πυρηνοποίηση, παίζουν σημαντικό ρόλο στην τελική απόδοση του συστήματος. Επομένως, και στις δύο περιπτώσεις δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην κατανόηση των θερμοδυναμικών και κινητικών λεπτομερειών της αντίδρασης. Η ανάγκη για κατανόηση οδηγεί στην συνεχόμενη εξέλιξη της έρευνας πάνω σε αυτόν τον τομέα. Ωστόσο, η έρευνα δεν περιορίζεται μόνο στη μελέτη συστημάτων για τεχνολογικές εφαρμογές. Τα λεπτά υμένια παρέχουν μοντέλα συστημάτων για την ανάπτυξη θεμελιωδών μελετών που δεν είναι εύκολο να προσεγγιστούν από τα απλά στερεά υλικά. Αυτές οι μελέτες συμβάλουν στην κατανόηση της συμπεριφοράς του υλικού, και δημιουργούν νέες ευκαιρίες για επιστημονικές μελέτες. Έτσι, οι τομείς που επωφελούνται άμεσα από την έρευνα είναι η επιστήμη των υλικών, οι τεχνολογίες λεπτών υμενίων, και η μηχανική των υλικών.

Τα λεπτά υμένια παρουσιάζουν ενδιαφέρον από πολλές διαφορετικές απόψεις. Πιο συγκεκριμένα, στον τομέα της φυσικής κατέχουν σημαντικό ρόλο ερευνώντας τις διαφορές μεταξύ της τρισδιάστατης και της δυσδιάστατης κατάστασης της ύλης, όπως για παράδειγμα η μεταβολή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ή της χημικής αντιδραστικότητας των λεπτών υμενίων, την μείωση της αγωγιμότητας των λεπτών μεταλλικών υμενίων σε συνάρτηση με το πάχος τους. Συχνά, τα λεπτά υμένια χρησιμοποιούνται και σε άλλες πτυχές για την διευθέτηση πειραμάτων, όπως την απορρόφηση X-ray ακτίνων ή την πόλωση νετρονίων. Η παραγωγή τους γίνεται συνήθως μέσω των σταδίων της πυρηνοποίησης και της ανάπτυξης. Τέτοια στάδια περιέχουν την εξάτμιση, την απορρόφηση, τη χημική δέσμευση, και άλλες ατομικές διαδικασίες στην επιφάνεια που αναπτύσσονται.

### 3.2 Δυναμική και κινητική της εναπόθεσης λεπτών υμενίων

Τα στερεά λεπτά υμένια μπορούν να παραχθούν με διαφορετικούς τρόπους και σχεδόν με μια απεριόριστη ποικιλία χαρακτηριστικών. Παρόλο που υπάρχουν αρκετές τεχνικές σύνθεσης λεπτών υμενίων, στο συγκεκριμένο κεφάλαιο εστιάζεται κυρίως η παραγωγή λεπτών υμενίων μέσω της μεθόδου εξάτμισης υπό κενό. Η συγκεκριμένη διαδικασία περιλαμβάνει τη θέρμανση του υλικού μέχρι η θερμοκρασία να γίνει επαρκής, έτσι ώστε τα εξατμιζόμενα άτομα ή μόρια να χτυπήσουν το τοποθετημένο υπόστρωμα σε ένα επιθυμητό ρυθμό. Ο ρυθμός εξάτμισης ορίζεται από τον Hertz-Knudsen Langmuir ως 
$$\phi = \frac{\alpha v (P^* - P)}{(2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ), όπου  $P^*$  ορίζεται η πίεση ισορροπίας,  $P$  η υδροστατική πίεση, και τα  $m$ ,  $k$ ,  $T$ ,  $\alpha$  είναι αντίστοιχα η μάζα του εξατμιζόμενου μορίου, η σταθερά Boltzmann, η απόλυτη θερμοκρασία της επιφάνειας, και ο συντελεστής εξάτμισης που λαμβάνει υπόψη την φύση της επιφάνειας. Όταν η εξάτμιση πραγματοποιηθεί κάτω από ικανοποιητικές συνθήκες κενού, τότε το  $P \approx 0$  και ο ρυθμός εξάτμισης λαμβάνει την υψηλότερη τιμή  $\phi_{\max}$ . Ο ρυθμός εξάτμισης της μάζας του υλικού δίνεται από τη σχέση  $\Gamma = m\phi$  ( $\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), ενώ ο προσανατολισμός και η κατεύθυνση των εξατμισμένων μορίων εξαρτάται από την φύση της πηγής.

Τα εξατμισμένα μόρια συνήθως δεν αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους σε συνθήκες όπου η υπολειπόμενη πίεση του αερίου δεν ξεπερνά την τιμή των  $10^{-4}$  Torr. Σε αυτή την τιμή πίεσης και θερμοκρασίας στους  $25^{\circ}\text{C}$  η ελεύθερη διαδρομή  $\lambda$  από τις συγκρούσεις μεταξύ των μορίων είναι περίπου 50cm. Ενώ, όταν η πίεση φτάσει τα  $10^{-6}$  Torr τότε το  $\lambda$  αυξάνεται στα 50m. Τότε, τα μόρια ακολουθούν μια διαδρομή ευθείας γραμμής έως ότου χτυπήσουν μια επιφάνεια, όπως για παράδειγμα τα τοιχώματα του θαλάμου, ή το υπόστρωμα που γίνεται η εναπόθεση.

Τα μόρια που προσπίπτουν σε μια επιφάνεια μπορεί να προκαλέσουν τις εξής καταστάσεις, είτε να αποκολληθούν από την προσπίπτουσα επιφάνεια αμέσως μετά την κρούση, είτε αφού πρώτα υποστούν μια επιφανειακή διάχυση στη συνέχεια να αποκολληθούν. Ο μέσος χρόνος παραμονής ενός ατόμου στην επιφάνεια εξαρτάται από την ενέργεια απορρόφησης  $E_a$  και δίνεται από τον τύπο:

$$\tau_s = (1/\nu)\exp(E_a/kT) \quad (2)$$

όπου  $\nu$  είναι η επιφανειακή συχνότητα δόνησης του ατόμου. Σε χρόνο  $\tau_s$  η μέση τετραγωνική απόσταση που διανύει ένα άτομο το οποίο διαχέεται σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση δίνεται από την σχέση:

$$x^2 = 2D_s \tau_s \quad (3)$$

όπου  $D_s = D_0 \exp(-E_D/kT)$  και αποτελεί τον συντελεστή επιφανειακής διάχυσης και το  $E_D$  είναι η ενέργεια που παράγεται από την επιφανειακή διάχυση. Έτσι, συνδυάζοντας τους παραπάνω τύπους προκύπτει ότι η μέση τετραγωνική απόσταση δίνεται από την σχέση:

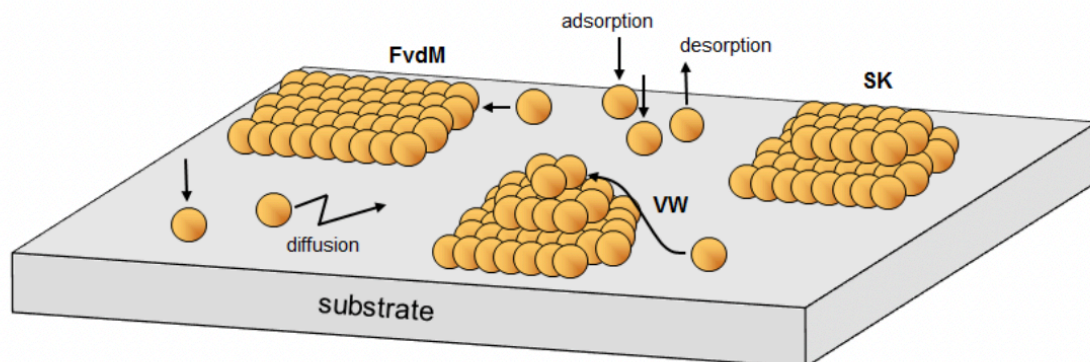
$$x^2 = (2D_0/\nu)\exp[(E_a - E_D)/kT] \quad (4)$$

αν  $D_0 = \alpha_0^2 \nu$ , όπου  $\alpha_0$  είναι η απόσταση που καλύπτει ένα άτομο σε ένα άλμα, τότε η μέση τετραγωνική απόσταση που διανύει ένα άτομο ισούται με  $\lambda_s = (x^2)^{(1/2)}$  (5). Επομένως από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι:

$$x^2 = \nu 2\alpha_0 \exp[(E_a - E_D)/kT] \quad (6)$$

Τα άτομα τα οποία στην αρχή διαχέονται και έπειτα ηρεμούν και προσκολλώνται πάνω σε ένα σημείο της επιφάνειας, μπορεί να συμβάλουν στην πυρηνοποίηση και στην ανάπτυξη ενός λεπτού υμένιου. Σε ιδανικές συνθήκες, δηλαδή όταν όλα τα προσπίπτοντα μόρια προσκολληθούν πάνω στην επιφάνεια κάτω από μια ιδανική πίεση της τάξεως των  $10^{-6}$  Torr, ο χρόνος σχηματισμού ενός μονομερούς στρώματος είναι ίσος με 2s. Αν ο ρυθμός πρόπτωσης των υπολειπόμενων μορίων αερίου είναι συγκρίσιμος με τον ρυθμό όπου τα μόρια του υμένιου χτυπούν την επιφάνεια, τότε δημιουργούνται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων που βρίσκονται στην επιφάνεια ή αυτών που διαχέονται. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορούν να φανούν χρήσιμες, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες των λεπτών υμενίων. Είναι σαφές ότι, η κατανόηση των ατομικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε μια επιφάνεια είναι αρκετά περίπλοκη διαδικασία, για αυτό το λόγο οι θεμελιώδεις μελέτες

σχετικά με την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη λεπτών υμενίων γίνονται υπό συνθήκες υψηλού κενού σε επιφάνειες που μπορούν να χαρακτηριστούν όσο το δυνατόν καλύτερα.



Εικόνα 16: Τρία βασικά μοντέλα ανάπτυξης λεπτών υμενίων [49].

Υπάρχουν τρία βασικά μοντέλα ανάπτυξης, οι νησίδες των Volmer-Weber, τα στρώματα των Frank και Van der Merwe και τέλος την ανάπτυξη που ονομάζουμε Stranski-Krastanov. Τα συγκεκριμένα μοντέλα απεικονίζονται στην εικόνα 16. Η ανάπτυξη νησίδων συμβαίνει όταν οι μικρότεροι σταθεροί πυρήνες αναπτύσσονται σε τρεις διαστάσεις. Γενικά, οι ρυθμοί ανάπτυξης σε διαφορετικές κατευθύνσεις δεν είναι ομοιόμορφοι, με αποτέλεσμα συνήθως να μην μπορούν να σχηματιστούν σωματίδια με σφαιρικό ή ημισφαιρικό σχήμα. Από την άλλη μεριά, η ανάπτυξη στρωμάτων πραγματοποιείται όταν η επέκταση του σταθερού πυρήνα συμβαίνει σε μεγάλο βαθμό ως προς τις δύο διαστάσεις, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται επίπεδα φύλλα ατόμων ή μορίων. Τέλος, η ανάπτυξη Stranski-Krastanov περιλαμβάνει δύο στάδια σχηματισμού της δομής, με αρχικό στάδιο την δημιουργία ενός ή περισσότερων δισδιάστατων στρωμάτων, ακολουθούμενων από μια τρισδιάστατη πυρήνωση και ανάπτυξη πάνω στο αρχικό στρώμα. Στο αρχικό στάδιο ανάπτυξης, ένας μονοσθενής ιοντικός κρύσταλλος αναπτύσσεται πάνω σε ένα ισόμορφο δισθενές υπόστρωμα σχηματίζοντας μια μονοστρωματική στοιβάδα. Στη συνέχεια, δυσδιάστατοι πυρήνες που έχουν ύψος δύο ιόντων σχηματίζονται και αναπτύσσονται πλευρικά χωρίς την βοήθεια κάποιας ενέργειας ενεργοποίησης [50]. Οι συγκεκριμένοι πυρήνες δεν είναι αυτοί που συνήθως θεωρούνται ως τρισδιάστατοι.

Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των νησίδων, η πυκνότητα των νησίδων σε συνάρτηση με τον ρυθμό εναπόθεσης  $R$ , την θερμοκρασία του υποστρώματος  $T$ , τον χρόνο σχηματισμού  $t$ , καθώς και τον τρόπο με τον οποίο οι νησίδες συνενώνονται και σχηματίζουν ένα λεπτό υμένιο επηρεάζουν σημαντικά την όλη διαδικασία. Στα αρχικά στάδια ανάπτυξης, το υμένιο επηρεάζεται από το υπόστρωμα μέσω του φυσικού ακατάλληλου πλέγματος  $f_0$ :

$$f_0 = \frac{a_s^0 - \alpha_0^0}{\alpha_0^0} \quad (7)$$

όπου  $a_s^0$  και  $\alpha_0^0$  είναι οι παράμετροι του πλέγματος για το υπόστρωμα και της επικάλυψης αντίστοιχα. Έτσι, ένα θετικό  $f_0$  υποδηλώνει ότι τα αρχικά υποστρώματα θα υποστούν εφελκυσμό. Η κρυσταλλική συμμετρία των επιπέδων διεπαφής μπορεί να τροποποιήσει το συγκεκριμένο φαινόμενο. Σε μια πρώτη προσέγγιση θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι,

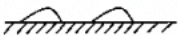
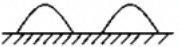
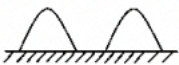
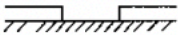
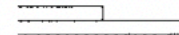
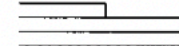
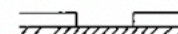


τα φαινόμενα κακής προσαρμογής “misfit” που οφείλονται στην κρυσταλλική συμμετρία θα επικάθονται το ένα πάνω στο άλλο. Στα ομοιογενή κρυσταλλικά υλικά, η καταπόνηση που προκαλείται από την κακή προσαρμογή ανακουφίζεται από την δημιουργία εξαρθρώσεων “dislocations” και λυγισμού του υμένιου. Από την άλλη μεριά, αν δεν είναι δυνατή η ανακούφιση “relief” από την παραμόρφωση, τότε οι τάσεις συσσωρεύονται καθώς το υμένιο αναπτύσσεται και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε θραύση του υμένιου όταν οι τάσεις είναι αρκετά μεγάλες [51].

Οι καταπονήσεις των λεπτών υμενίων μπορούν επίσης να παραχθούν από τυχόν ακαθαρσίες ή ατέλειες της επιφάνειας του υποστρώματος, από χημικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, από φαινόμενα διάχυσης μεταξύ του υποστρώματος και του υμένιου και από την ενσωμάτωση προσμίξεων ή ατελειών στο αναπτυσσόμενο υμένιο. Συνάμα, καταπονήσεις που προκαλούνται από το υπόστρωμα συνήθως οφείλονται στις διαφορές των συντελεστών θερμικής διαστολής. [52]–[56]. Η σχέση μεταξύ του υποστρώματος και του λεπτού υμένιου είναι αλληλένδετα επηρεαζόμενη, για αυτό τον λόγο παρατηρείται ότι, τυχόν ατέλειες του υποστρώματος μεταφέρονται κατά την διάρκεια της εναπόθεσης και στο λεπτό υμένιο.

Η κρυσταλλική δομή και οι σταθερές πλέγματος ενός υμένιου είναι σημαντικές, είτε η μορφή είναι μονοκρυσταλλική, πολυκρυσταλλική ή άμορφη. Ο ρυθμός αντίδρασης ενός υμένιου εξαρτάται από την χημική σύνθεση του, από την τοπογραφία της επιφάνειας του και από την μικροδομή της επιφάνειας. Για να κατανοηθεί και να χαρακτηριστεί η τοπογραφία μιας επιφάνειας λόγου χάριν πολυκρυσταλλικής, θα πρέπει να είναι γνωστά τα χαρακτηριστικά της, πιο συγκεκριμένα το μέγεθος των κόκκων, το εσωτερικό των κόκκων, τα όρια των κόκκων καθώς και ο προσανατολισμός τους, με τεχνικές δομικής και μορφολογικής ανάλυσης όπως XRD και XPS. Τέλος, όλες οι ιδιότητες του τελικού λεπτού υμένιου (οπτική ανανκλαστικότητα, αγωγιμότητα, πιεζοηλεκτρισμός) είναι σημαντικές και εξαρτώνται κατά κάποιο τρόπο από τις διαδικασίες ανάπτυξης, πυρήνωσης (nucleation) και συνένωσης που συμβαίνουν κατά τη διαδικασία ανάπτυξης ενός λεπτού υμένιου.

### **3.3 Μοντέλα ανάπτυξης λεπτών υμενίων**

Τα μοντέλα ανάπτυξης λεπτών υμενίων, αναφέρονται στους τρόπους με τους οποίους τα άτομα ή τα μόρια συσσωρεύονται σε μια επιφάνεια για να δημιουργήσουν μια λεπτή μεμβράνη. Υπάρχουν διαφορετικοί τρόποι ανάπτυξης ανάλογα με τις συνθήκες εναπόθεσης. Ένας από τους βασικότερους παράγοντες που καθορίζουν της ανάπτυξη των λεπτών υμενίων είναι η διαδικασία πυρήνωσης. Πιο συγκεκριμένα, ένας πυρήνας σε ένα υπόστρωμα θεωρείται ότι έχει τη μορφή καλύμματος και μια γωνία επαφής  $\theta$ , όπως παρατηρείται στις εικόνες 17 και 18. Οι επιφανειακές ενέργειες  $\sigma$  που δημιουργούνται κατά την διαδικασία πυρήνωσης, στην πραγματικότητα θεωρούνται επιφανειακές δυνάμεις, για αυτό τον λόγο αναπαριστούνται ως διανύσματα πάνω σε μια επιφάνεια.

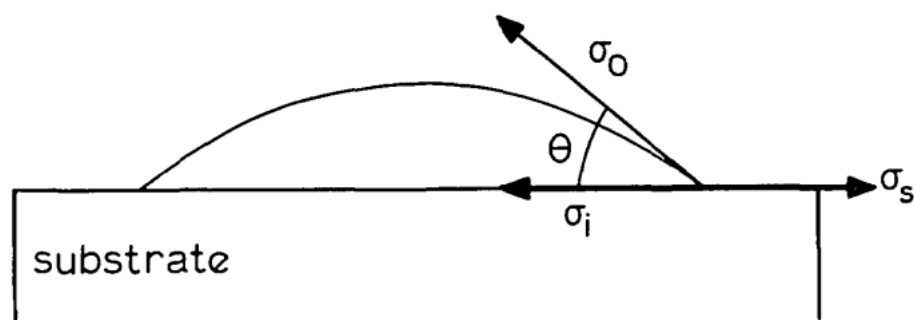
	$\Theta < 1ML$	$1 ML < \Theta < 2 ML$	$\Theta > 2ML$
<b>Volmer – Weber</b>			
<b>Frank - van der Merwe</b>			
<b>Stranski – Krastanov</b>			

Εικόνα 17: Αρχικές καταστάσεις ανάπτυξης φιλμ σε μονοστοιβάδες [57].

Οι συγκεκριμένες δυνάμεις χρησιμοποιούνται για την επίλυση της εξίσωσης του Young:

$$\sigma_s = \sigma_i + \sigma_o \cos \theta \quad (8)$$

όπου οι δείκτες  $s$ ,  $i$  και  $o$  αναφέρονται στο υπόστρωμα, στην επιφάνεια και στην υπερανάπτυξη, αντίστοιχα. Με βάση την τιμή της γωνίας  $\theta$ , προκύπτει και η αντίστοιχη μεταβολή της εξίσωσης που έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη τριών βασικών μοντέλων ανάπτυξης λεπτών υμενίων:



Εικόνα 18: Σχηματική απεικόνιση επιφανειακών δυνάμεων ανάμεσα στο φιλμ και στο υπόστρωμα [58]

- (i) Όταν η γωνία επαφής  $\theta > 0$ , τότε προκύπτει η ανάπτυξη νησίδων του Wolmer-Weber με την εξίσωση Young να έχει τη μορφή  $\sigma_s < \sigma_i + \sigma_o \cos \theta$
- (ii) Όταν η γωνία επαφής  $\theta = 0$ , τότε προκύπτει η ανάπτυξη στρώματος του Frank and Van de Merwe με την εξίσωση Young να έχει τη μορφή  $\sigma_s \geq \sigma_i + \sigma_o$  και με την ενέργεια καταπόνησης της υπερανάπτυξης να είναι μικρότερη σε σχέση με την δύναμη  $\sigma_o$ .
- (iii) Τέλος όταν η γωνία επαφής  $\theta = 0$ , τότε προκύπτει η ανάπτυξη Stranski-Kastanov με την εξίσωση Young να έχει την μορφή  $\sigma_s \geq \sigma_i + \sigma_o$  και με την ενέργεια καταπόνησης να είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με την δύναμη  $\sigma_o$  [59].

### 3.3.1 Volmer-Weber growth

Στο μοντέλο Volmer-Weber, αρχικά τα υμένια αναπτύσσονται μέσω της πυρηνοποίησης των διακριτών νησίδων διαφορετικών κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών. Κατά την διάρκεια επιπρόσθετων εναποθέσεων, οι υπάρχουσες νησίδες αυξάνονται και νέες νησίδες μπορούν να δημιουργηθούν έως ότου επιτευχθεί ένα συνεχές δίκτυο. Το υμένιο συνεχίζει να αναπτύσσεται μέχρι να καλυφθεί το υπόστρωμα, ακολουθούμενο από πρόσθετες εναποθέσεις του. Τόσο κατά την διάρκεια όσο και μετά την εναπόθεση, το υμένιο μπορεί να υποστεί διάφορες αλλαγές που αναφέρονται σε μεταβάσεις φάσεων, στην ανάπτυξη κόκκων, στην εισαγωγή ή την εκμηδένιση ατελειών. Όλες αυτές οι επιδράσεις μπορούν να δημιουργήσουν τάσεις, αναφερόμενες ως εγγενείς τάσεις που επιβάλλονται στο υμένιο [60].

### 3.3.2 Stranski–Krastanov growth

Ο τρόπος ανάπτυξης Stranskii-Krastanov είναι ένας τύπος τρόπου ανάπτυξης λεπτών υμενίων που εμφανίζεται όταν ένα στρώμα υλικού εναποτίθεται σε υπόστρωμα με διαφορετική δομή πλέγματος. Κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης, το εναποτιθέμενο υλικό σχηματίζει νησίδες ή συστάδες στην επιφάνεια του υποστρώματος λόγω αναντιστοιχίας στην απόσταση πλέγματος. Καθώς οι νησίδες συνεχίζουν να αναπτύσσονται, τελικά συνενώνονται και σχηματίζουν ένα συνεχές υμένιο. Το φιλμ που προκύπτει έχει τραχύ επιφάνεια και αποτελείται από στήλες που είναι ευθυγραμμισμένες κάθετα προς την επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτός ο τρόπος ανάπτυξης παρατηρείται συνήθως σε ετεροεπιταξιακά λεπτά υμένια και χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό τρισδιάστατων νησίδων κατά τα αρχικά στάδια της ανάπτυξης, ακολουθούμενη από τη συνένωση αυτών των νησίδων σε ένα συνεχές υμένιο. Ωστόσο, λόγω της αναντιστοιχίας πλέγματος, το υμένιο καταπονείται και μπορούν να σχηματιστούν ατέλειες όπως αποκολλήσεις και σφάλματα στοίβαξης. Αυτές οι ατέλειες μπορούν να υποβαθμίσουν την ποιότητα του υμενίου και να περιορίσουν τη χρήση του σε ορισμένες εφαρμογές.

### 3.3.3 Frank-van der Merwe growth

Ο τρόπος ανάπτυξης Frank-van der Merwe (FvdM), γνωστός επίσης ως ανάπτυξη σε στρώσεις, είναι μια διαδικασία στην οποία τα λεπτά φιλμ αναπτύσσονται στρώση με στρώση, με κάθε επίστρωση να αποτελείται από μια πλήρη μονοστρώματη στρώση. Αυτό το μοντέλο λαμβάνει υπόψη την ενεργειακή διεπαφή μεταξύ του λεπτού φιλμ και του υποστρώματος, καθώς και την απόκλιση παραμέτρων μεταξύ των δύο υλικών. Αυτός ο τρόπος ανάπτυξης συμβαίνει όταν η αλληλεπίδραση μεταξύ του υποστρώματος και του εναποτιθέμενου υλικού είναι αδύναμη. Καθώς κάθε στρώση δημιουργείται, η ενέργεια επιφάνειας του λεπτού φιλμ μειώνεται με τη δημιουργία μιας νέας στρώσης. Πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο FvdM υποθέτει ότι κατά τα αρχικά στάδια ανάπτυξης του λεπτού φιλμ, τα adatoms (άτομα ή μόρια που επικάθονται στην επιφάνεια του υποστρώματος) απορροφώνται στο υπόστρωμα σε μία μόνο στρώση. Στη συνέχεια, επιπλέον adatoms ενσωματώνονται στην λεπτή στρώση φιλμ, στρώμα πάνω σε στρώμα, με έναν τρόπο που διατηρεί την αντιστοιχία (ή ευθυγράμμιση) μεταξύ των ατόμων στο υπόστρωμα και αυτών στο λεπτό φιλμ.

## Κεφάλαιο 4: Συμβατικές τεχνολογίες εναπόθεσης λεπτών υμενίων

Οι φυσικές και οι χημικές εναποθέσεις είναι οι δύο τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία ενός πολύ λεπτού στρώματος υλικού σε ένα υπόστρωμα. Χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό στην παραγωγή ημιαγωγών όπου τα πολύ λεπτά στρώματα υλικών τύπου p και n θα δημιουργούσαν τις απαραίτητες επαφές. Η φυσική εναπόθεση αναφέρεται σε ένα ευρύ φάσμα τεχνολογιών κατά τις οποίες ένα υλικό απελευθερώνεται από την πηγή και εναποτίθεται σε ένα υπόστρωμα χρησιμοποιώντας μηχανικές, ηλεκτρομηχανικές ή θερμοδυναμικές διεργασίες. Οι δύο πιο γενικές τεχνικές της φυσικής εναπόθεσης ατμών (PVD) είναι η εξάτμιση και το σπατουλάρισμα ή αλλιώς βομβαρδισμός (Sputtering). Η χημική εναπόθεση δηλώνεται ως την τεχνική στην οποία μια πρόδρομη ουσία πτητικού ρευστού προκαλεί μια χημική αντίδραση σε μια επιφάνεια αφήνοντας μια εναποτιθέμενη επίστρωση.

Οι τεχνικές εναπόθεσης υμενίων με χημικές μεθόδους, μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία σχετίζεται με τον χημικό σχηματισμό της μεμβράνης από το μέσο και τυπικές μέθοδοι που περιλαμβάνονται είναι η chemical reduction plating, electroplating και η εναπόθεση φάσης ατμών. Μια δεύτερη κατηγορία αφορά τον σχηματισμό του αντίστοιχου υμένιου από τα πρόδρομα στοιχεία, όπως για παράδειγμα εμφύτευση με δέσμη ιόντων με σπατουλάρισμα, θερμική ανάπτυξη, CVD, MOCVD και εξάτμιση υπό κενό που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αξιόπιστων στερεών υλικών στη βιομηχανία ημιαγωγών σήμερα.

Η σχέση μεταξύ της δομής και των ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων αποτελεί τη βάση των τεχνολογιών των λεπτών υμενίων. Για παράδειγμα, στην φυσική εναπόθεση ατμών ένα καθαρό αρχικό υλικό αεριοποιείται μέσω διάφορων τεχνικών όπως της εξάτμισης, της εφαρμογής του ηλεκτρισμού υψηλής ισχύος, της αφαιρετικής με λέιζερ και άλλων. Το αεριοποιημένο υλικό στη συνέχεια συμπυκνώνεται στο υλικό του υποστρώματος για να σχηματίσει το επιθυμητό στρώμα. Ωστόσο, με την χημική εναπόθεση ατμών οι χημικές αντιδράσεις μπορεί να οφείλονται σε θερμικές επιδράσεις, όπως στην εναπόθεση ατμών και επίσης στην θερμική ανάπτυξη. Ωστόσο, σε όλες αυτές τις περιπτώσεις μια συγκεκριμένη χημική αντίδραση είναι προϋπόθεση για να επιτευχθεί η μορφή του τελικού υμένιου [61].

### 4.1 Τεχνικές χημικής εναπόθεσης

Ο όρος χημική εναπόθεση λεπτών υμενίων, αναφέρεται στην ανάπτυξης τους μέσω χημικών αντιδράσεων. Αναλυτικότερα, η διαδικασία σύνθεσης ενός υλικού συμβαίνει όταν τα στοιχεία του στόχου που βρίσκονται στη φάση ατμού αντιδρούν μέσω μιας χημικής διεργασίας κοντά ή ακόμα και πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη του λεπτού υμένιου.

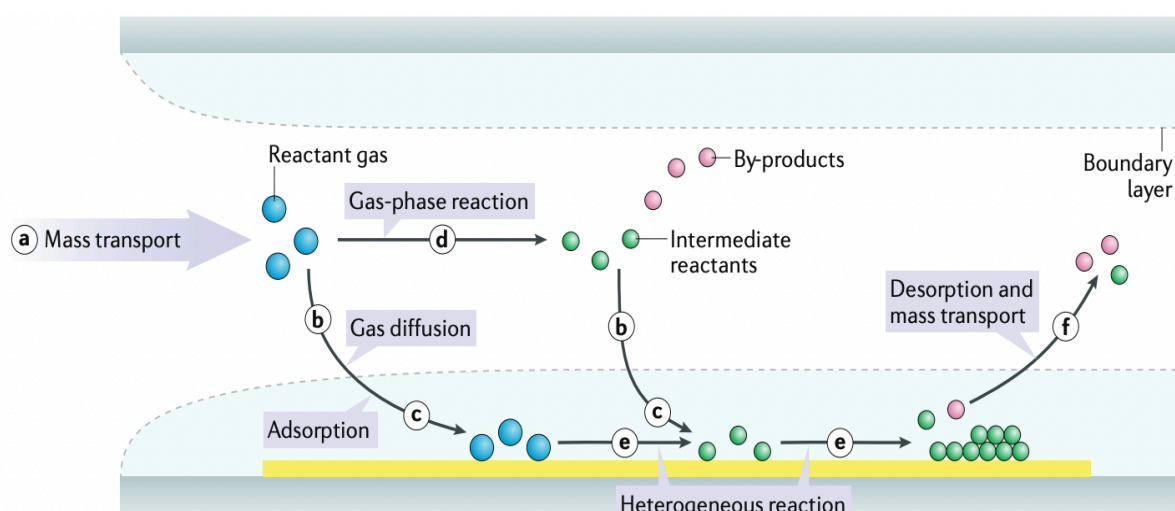
Η βασική διαφορά ανάμεσα στον όρο χημική και φυσική εναπόθεση, είναι ότι στην πρώτη περίπτωση πραγματοποιείτε μια αρκετά περίπλοκη θερμοδυναμική διαδικασία, η οποία περιλαμβάνεται από χημικές αντιδράσεις κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, όπως την θερμοκρασία, την πίεση, την μεταφερόμενη ενέργεια και τον ρυθμό αντίδρασης. Από την



άλλη μεριά, στην φυσική εναπόθεση η ανάπτυξη του υμένιου προκαλείται από την συμπύκνωση ατόμων ή μορίων στην επιφάνεια του υποστρώματος μέσω μιας φυσικής διαδικασίας, λόγω χάριν βομβαρδισμού ιόντων ή εξάτμισης.

Η ποιότητα των υμενίων που παράγονται μέσω χημικών μεθόδων, εξαρτάται από τις χημικές αντιδράσεις μεταξύ του αντιδρώντος και του υποστρώματος αλλά και από τις παραμέτρους της διαδικασίας, οι οποίες μπορούν να τροποποιηθούν με σκοπό να βρεθεί ο κατάλληλος συνδυασμός για την ανάπτυξη του υμένιου. Παράμετροι που επηρεάζουν τη σύνθεση του υμένιου είναι η θερμοκρασία, ο ρυθμός ροής, η πίεση, ακόμα και η γεωμετρία του θαλάμου [62], [63].

Χαρακτηριστικό των χημικών μεθόδων ανάπτυξης λεπτών υμενίων είναι η παραγωγή απλών και σύνθετων ενώσεων με ευκολία σε χαμηλές θερμοκρασίες παράγοντας μια επικάλυψη ομοιόμορφου πάχους. Επιπροσθέτως, ο υψηλός ρυθμός ανάπτυξης μπορεί να προσφέρει καλή αναπαραγωγικότητα της επικάλυψης με πολύ κοντινές ή ακόμη και ίδιες ιδιότητες (φυσικές, οπτικές, μηχανικές). Αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων μεθόδων, είναι η ικανότητα τους να εναποθέτουν υλικά με χαμηλό πορώδες, που είναι δύσκολο να εξατμιστούν, σε υποστρώματα πολύπλοκων σχημάτων. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι δεν είναι επιθυμητοί όλοι οι τύποι χημικών αντιδράσεων σε όλα τα είδη διεργασιών. Οι πιθανότερες χημικές αντιδράσεις που συναντιούνται κατά την διάρκεια μιας χημικής εναπόθεσης είναι η οξείδωση, η δυσαναλογία, η πυρόλυση, και ο σχηματισμός ενώσεων και εξαρτώνται από το αντιδρών αέριο (πρόδρομο), και τα παράγωγα (byproducts) [64].



Εικόνα 19: Σχηματική απεικόνιση διαδοχικών αντιδράσεων μιας τυπικής διαδικασίας CVD [65].

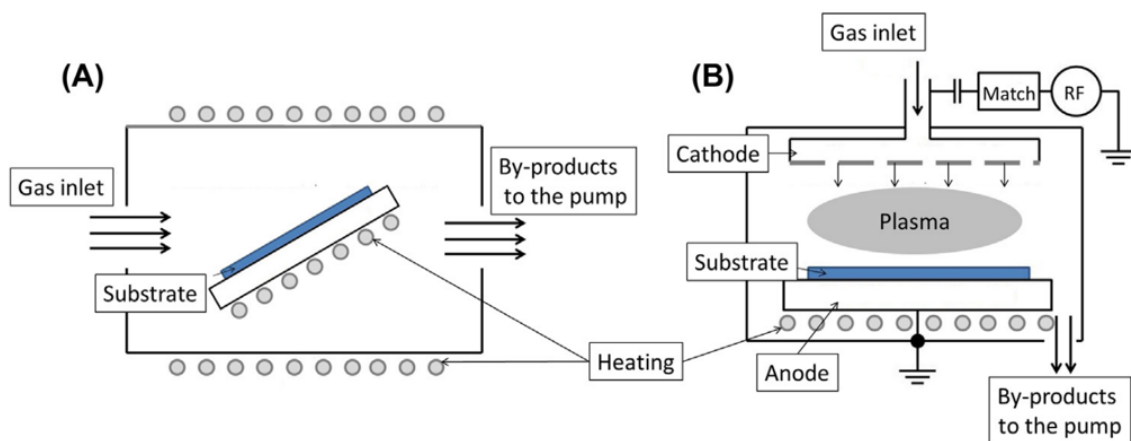
Με σκοπό τον έλεγχο της εναπόθεσης για την αποτελεσματικότερη ανάπτυξη του υμένιου, απαιτείται η θερμοδυναμική πρόβλεψη της διαδικασίας, δηλαδή αν η ενέργεια του συστήματος είναι επαρκής για την πραγμάτωση της διαδικασίας. Συνάμα, η ενέργεια Gibbs (συνολική διαθέσιμη ενέργεια) πρέπει να μειωθεί ώστε να επιτραπεί η μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας της αντίδρασης. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την αντίδραση ενός ή περισσότερων πτητικών πρόδρομων ουσιών που μεταφέρονται μέσω της φάσης ατμών για την παραγωγή ενός μη πτητικού στερεού που εναποτίθεται ατομικά σε ένα κατάλληλα τοποθετημένο υπόστρωμα εντός του περιορισμένου χώρου ενός θαλάμου αντίδρασης [66], [67].

Κάθε τεχνική χημικής εναπόθεσης ακολουθείται από παρόμοια θεμελιώδη διαδοχικά βήματα που απεικονίζονται στην εικόνα 19. Το πρώτο στάδιο αρχίζει με την μετακίνηση του αντιδρώντος που βρίσκεται σε αέρια φάση μέσω συναγωγής ή διάχυσης στον θάλαμο αντίδρασης. Εν συνεχεία, παράγονται παράγωγα μέσω αντιδράσεων χημικής και αέριας φάσης, τα οποία μεταφέρονται στο υποστρώμα. Αφού τα αντιδρώντα φτάσουν στην επιφάνεια του υποστρώματος, πραγματοποιείται χημική και φυσική προσρόφηση που οδηγεί σε ετερογενείς αντιδράσεις σχηματίζοντας έτσι το τελικό υμένιο. Στο προτελευταίο στάδιο, τα παράγωγα που δημιουργήθηκαν μέσω των αντιδράσεων και προσροφήθηκαν από την επιφάνεια του υποστρώματος, απελευθερώνονται και διαχέονται μέσω του οριακού στρώματος στο κύριο ρεύμα αερίου. Τέλος, απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα μέσω συναγωγής και διάχυσης [68]. Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν μεθόδους εναπόθεσης σε υγρή και αέρια φάση. Οι μέθοδοι υγρής φάσης είναι spray pyrolysis, sol gel, spin coating και dip coating, ενώ η χημική εναπόθεση ατμών ή αλλιώς γνωστή ως CVD και Atomic layer epitaxy (ALE) ανήκουν στις τεχνικές της αέριας φάσης.

#### 4.1.1 Μέθοδοι αέριας φάσης

##### Χημική εναπόθεση ατμών-Chemical vapor deposition(CVD)

Η χημική εναπόθεση ατμών είναι μια χημική διαδικασία που περιλαμβάνει την αντίδραση των πτητικών πρόδρομων ουσιών στην αέρια φάση με σκοπό να σχηματίσει μια στερεή ένωση που εναποτίθεται σε επιφάνειες [69]. Κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης ομογενείς αντιδράσεις συμβαίνουν στην αέρια φάση και ετερογενείς χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν κοντά ή πάνω στην θερμαινόμενη επιφάνεια του υποστρώματος οδηγώντας στον σχηματισμό λεπτών υμενίων. Δεδομένου ότι οι περισσότερες αντιδράσεις στην CVD είναι θερμοδυναμικά ενδόθερμες, απαιτούν μια ενέργεια ενεργοποίησης που τροφοδοτείται στο σύστημα και αντιδρά σε αυτό. Με βάση τις βασικές πηγές ενέργειας του συστήματος, οι CVD τεχνικές ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες που αναλύονται παρακάτω [70].



Εικόνα 20 : (A) Σχηματική απεικόνιση οριζόντιας διάταξης CVD θαλάμου. (B) Σχηματική απεικόνιση παράλληλης διάταξης PECVD θαλάμου [22].

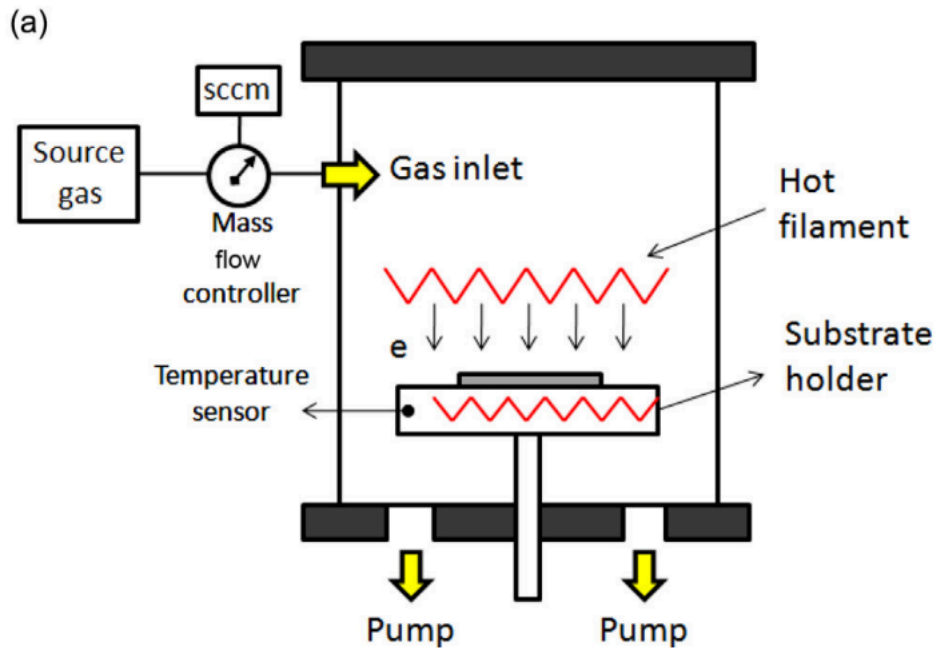
##### Χημική εναπόθεση ατμών με εκκένωση λάμπης-Plasma enhanced CVD (PECVD)

Η PECVD ή αλλιώς γνωστή ως χημική εναπόθεση ατμών με εκκένωση λάμψης, χρησιμοποιεί μια ενέργεια ηλεκτρονίων (plasma) έναντι μιας θερμικής ενέργειας με σκοπό να ενεργοποιήσει την έναρξη αντιδράσεων για να παραχθούν χημικά ενεργά ιόντα που θα συμμετάσχουν σε ετερογενείς αντιδράσεις, οι οποίες με την σειρά τους επιτρέπουν στην εναπόθεση να πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία και σε εύλογους ρυθμούς [71], [72]. Η PECVD μπορεί να συμβεί σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, ακόμη και σε θερμοκρασίες που βρίσκονται πολύ κοντά σε αυτές του περιβάλλοντος. Αυτό επιτρέπει την εναπόθεση οργανικών πολυμερών, αλουμινίων, μετάλλων ή και κραμάτων που είναι ευαίσθητα στις υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι, υλικά με τυπικές ή νέες ιδιότητες, οργανικά ή ανόργανα υλικά καθώς και πολυμερή, έχουν παρασκευαστεί από την συγκεκριμένη τεχνική [73].

Παρόλο που η PECVD θεωρείται μια από τις πιο ισχυρές τεχνικές χημικής εναπόθεσης, λόγω της μεταφοράς υψηλής ενέργειας στο σύστημα, η μεγάλη εισροή ενέργειας τείνει να καταλύει την αντίδραση πολύ γρήγορα, γεγονός που επιφέρει επιπλοκές στο τελικό αποτέλεσμα [74]. Πιο συγκεκριμένα, τέτοιες επιπλοκές μπορεί να αναφέρονται στην καταστροφή εύθραυστων υποστρωμάτων λόγω του βομβαρδισμού των ιόντων, ιδίως όταν η ενέργεια των ιόντων ξεπεράσει τα 20 eV [75]. Επιπροσθέτως, η συνθήκη χαμηλής θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση ατελών αερίων και παραγώγων (by-products), η οποία καθιστά δύσκολη την επίτευξη μιας καθαρής εναπόθεσης. Τέλος, η PECVD απαιτεί την χρήση κενού με σκοπό την δημιουργία πλάσματος, πράγμα που καθιστά το σύστημα της αρκετά περίπλοκο και ακριβό, για αυτόν τον λόγο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εμπορικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας [76].

### **Χημική εναπόθεση με θερμική ενεργοποίηση-Thermally activated CVD (TACVD)**

Η χημική εναπόθεση ατμών με θερμική ενεργοποίηση (TACVD) που απεικονίζεται στην εικόνα 21 είναι μια συμβατική διαδικασία CVD που βασίζεται στη θερμική ενέργεια για την έναρξη χημικών αντιδράσεων χρησιμοποιώντας ανόργανες χημικές πρόδρομες ουσίες. Η διεργασία TACVD μπορεί να διεξαχθεί είτε σε αντιδραστήρα θερμού τοιχώματος είτε σε αντιδραστήρα ψυχρού τοιχώματος, όπου η θερμική ενέργεια παρέχεται με διάφορες μεθόδους, όπως η άμεση θέρμανση με αντίσταση, η θέρμανση με επαγωγή RF, η θέρμανση με θερμική ακτινοβολία ή η θέρμανση με φωτοακτινοβολία. Με τις μεθόδους αυτές μπορούν να επιτευχθούν θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 800 έως 2000 °C. Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της TACVD είναι η ικανότητά της να λειτουργεί σε κανονική πίεση με υψηλό ρυθμό ανάπτυξης, καθιστώντας την κατάλληλη για διαδικασίες συνεχούς ανάπτυξης μεγάλου όγκου σε βιομηχανικές εφαρμογές [77], [78]. Ωστόσο, η χρήση θερμικών πηγών στην TACVD μπορεί να έχει μειονεκτήματα. Για παράδειγμα, η εισερχόμενη θερμότητα μπορεί να προκαλέσει βλάβη σε υποστρώματα ευαίσθητα στη θερμοκρασία και να περιορίσει το εύρος των πρόδρομων ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Επιπλέον, η αναποτελεσματικότητα της θέρμανσης με αέριο στη διεργασία πρόδρομων ουσιών μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική σπατάλη ενέργειας [78]. Ως αποτέλεσμα, έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές μέθοδοι εισαγωγής ενέργειας που επιτρέπουν την εναπόθεση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αντιμετωπίζοντας αυτούς τους περιορισμούς.

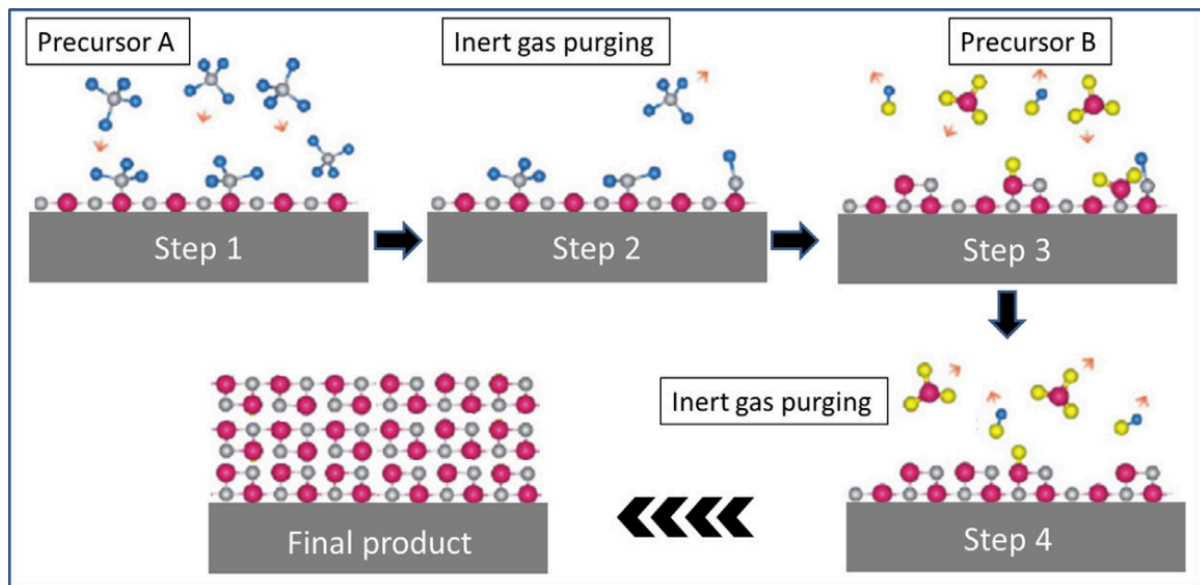


Εικόνα 21: Σχηματικό διάγραμμα HFCVD [79].

Οι θερμικά ενεργοποιημένες διεργασίες χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω με βάση το εύρος πίεσης στο οποίο πραγματοποιείται η εναπόθεση. Οι κατηγορίες αυτές περιλαμβάνουν CVD υπό ατμοσφαιρική πίεση (APCVD), CVD υπό χαμηλή πίεση (LPCVD) και CVD υπό υπερυψηλό κενό (UHVCVD), που αντιστοιχούν σε εναπόθεση υπό ατμοσφαιρική πίεση, χαμηλή πίεση (0,01-1,33 kPa) και συνθήκες υπερυψηλού κενού (λιγότερο από 104 kPa), αντίστοιχα. Παρά τις διαφορετικές πιέσεις, οι θεμελιώδεις χημικές αντιδράσεις παραμένουν οι ίδιες. Η βασική διάκριση μεταξύ APCVD και LPCVD/UHVCVD έγκειται στο βήμα περιορισμού του ρυθμού κατά τη διαδικασία εναπόθεσης. Στην LPCVD, ο ρυθμός μεταφοράς μάζας των αερίων αντιδρώντων είναι υψηλότερος από τον ρυθμό της επιφανειακής αντίδρασης, ενώ στην APCVD, ο ρυθμός μεταφοράς μάζας μέσω του οριακού στρώματος είναι βραδύτερος από τον ρυθμό της επιφανειακής αντίδρασης, καθιστώντας την περιορισμένη μεταφορά μάζας/διάχυσης. Η θερμικά ενεργοποιημένη CVD βρίσκει εκτεταμένες εφαρμογές, που κυμαίνονται από διεργασίες εναπόθεσης χαμηλής θερμοκρασίας για εφαρμογές λεπτών υμενίων έως και διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας για εφαρμογές επικάλυψης [77].

### Εναπόθεση ατομικών στρωμάτων-Atomic Layer Deposition (ALD)

Η εναπόθεση ατομικών στρωμάτων (ALD) είναι μια εξειδικευμένη εκδοχή της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία λεπτών υμενίων που αποτελούνται από διάφορα υλικά. Η ALD λειτουργεί μέσω διαδοχικών, αυτοπεριοριζόμενων αντιδράσεων, προσφέροντας διάφορα πλεονεκτήματα, όπως εξαιρετική συμμόρφωση σε δομές με υψηλό λόγο πλευρών, ακριβή έλεγχο του πάχους σε ατομικό επίπεδο και δυνατότητα ρύθμισης της σύνθεσης του εναποτιθέμενου υμενίου. Με την αυξανόμενη ζήτηση για μικρότερες και πιο πολύπλοκες δομές στις διατάξεις, η κυκλική και αυτοκορεσμένη φύση της ALD την καθιστά πιο πλεονεκτική σε σύγκριση με τη συμβατική CVD και άλλες τεχνικές φυσικής εναπόθεσης ατμών (PVD) [80].



Εικόνα 22: Η πρόδρομη ένωση A είναι παλμικός και αντιδρά με την επιφάνεια. (Βήμα 2) Η περίσσεια της προδρόμου ενώσεως και των παραπροϊόντων αντίδρασης καθαρίζονται εισάγοντας αδρανές αέριο. (Βήμα 3) Η πρόδρομη B αντιδρά με την επιφάνεια. (Βήμα 4) Η περίσσεια της πρόδρομης και των υποπροϊόντων αντίδρασης καθαρίζονται όπως και στο δεύτερο βήμα. Τα βήματα 1-4 επαναλαμβάνονται μέχρι το επιθυμητό πάχος υλικού επιτυγχάνεται (τελικό προϊόν) [22].

Οι διεργασίες ALD διεξάγονται συνήθως σε θαλάμους υπερυψηλού κενού (UHV), όπου τα πρόδρομα μόρια εισάγονται διαδοχικά και αντιδρούν με την επιφάνεια έως ότου επιτευχθεί κορεσμός. Ο καθαρισμός με αδρανή αέρια χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των παλμών των πρόδρομων ουσιών, αποτρέποντας τις αντιδράσεις αέριας φάσης, και εξασφαλίζοντας ότι οι χημικές αντιδράσεις περιορίζονται στην επιφάνεια. Ένας τυπικός κύκλος ALD περιλαμβάνει τέσσερα στάδια που απεικονίζονται στην εικόνα 22: παλμός πρόδρομης ουσίας A, καθαρισμός με αδρανές αέριο, παλμός πρόδρομης ουσίας B, και καθαρισμός με αδρανές αέριο. Σε περιπτώσεις όπου οι πρόδρομες ουσίες έχουν χαμηλή αντιδραστικότητα, μπορεί να προστεθεί ένα βήμα αναμονής για να επιτραπεί η πλήρης αντίδραση με τις επιφανειακές ενεργές ομάδες με παγίδευση της πρόδρομης ουσίας στον αντιδραστήρα. Αυτός ο κυκλικός, επιφανειακά ελεγχόμενος μηχανισμός ανάπτυξης επιτρέπει στην ALD να παρέχει ακριβή έλεγχο του πάχους, ομοιομορφία και αναπαραγωγικότητα. Επιτρέπει επίσης την εναπόθεση σύμμορφων υμενίων σε πολύπλοκες νανοδομές με υψηλές αναλογίες διαστάσεων [81].

Η ALD έχει καθιερωθεί ως ζωτικής σημασίας τεχνική στις αναδυόμενες τεχνολογίες ημιαγωγών και μετατροπής ενέργειας και είναι πιθανό να αποτελέσει μελλοντική μέθοδο για την παραγωγή πολύ λεπτών υμενίων που απαιτούνται στη μικροηλεκτρονική. Ωστόσο, η ALD έχει περιορισμούς, όπως ο σχετικά χαμηλός ρυθμός εναπόθεσης και η περιορισμένη επιλογή αποτελεσματικών οδών αντίδρασης. Η επιλογή των αντιδρώντων περιορίζεται περαιτέρω από τη διαθεσιμότητα χημικών ουσιών που μπορούν να διευκολύνουν την επιθυμητή πορεία αντίδρασης. Αυτοί οι παράγοντες περιορίζουν την ευρύτερη εφαρμογή της ALD σε διάφορους τομείς, παρά τα σημαντικά πλεονεκτήματά της [82]–[85].

#### 4.1.2 Liquid phase methods

## Μέθοδος Sol-gel

Η διαδικασία sol-gel είναι μια εξαιρετικά ευέλικτη υγροχημική τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως στους τομείς της επιστήμης των υλικών και της κεραμικής μηχανικής. Περιλαμβάνει τη μετατροπή ενός πρόδρομου διαλύματος σε ανόργανο στερεό μέσω μιας σειράς αντιδράσεων πολυμερισμού που προκαλούνται από το νερό. Η διαδικασία αρχίζει με υδρόλυση, όπου η πρόδρομη ουσία υφίσταται αντίδραση με το νερό, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός διαλύματος. Ένα διάλυμα sol μπορεί να περιγραφεί ως διασπορά κολλοειδών σωματιδίων σε υγρό μέσο. Στη συνέχεια, το διάλυμα sol υφίσταται μια διαδικασία συμπύκνωσης, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό μιας γέλης, η οποία είναι ένα τρισδιάστατο δίκτυο διασυνδεδεμένων σωματιδίων. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους σύνθεσης, η διαδικασία sol-gel προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα, καθιστώντας την ιδιαίτερα υποσχόμενη για τη σύνθεση και την παρασκευή τόσο ανόργανων όσο και οργανικών-ανόργανων υβριδικών νανοϋλικών. Ένα αξιοσημείωτο πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα διεξαγωγής της διαδικασίας σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, συνήθως κάτω από 100°C. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι ιδιαίτερα επωφελές για την ενσωμάτωση ευαίσθητων στη θερμοκρασία συστατικών και επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο της ομοιογένειας της σύνθεσης σε μοριακό επίπεδο του υλικού που προκύπτει. Επιπλέον, η μέθοδος sol-gel επιτρέπει τον εύκολο χειρισμό του μεγέθους και του σχήματος των σωματιδίων, καθιστώντας την επιθυμητή επιλογή για την προσαρμογή των ιδιοτήτων του υλικού [86].

Η μέθοδος sol-gel έχει βρει εκτεταμένες εφαρμογές στη σύνθεση υλικών διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ). Τυπικά, η σύνθεση του  $\text{TiO}_2$  μέσω sol-gel προχωρά μέσω μιας αντίδρασης αλκοξειδίων τιτανίου (IV) καταλυόμενης από οξύ [87]. Η προσέγγιση αυτή αποδίδει λεπτές, σφαιρικές σκόρες με ομοιόμορφο μέγεθος σωματιδίων. Επιπλέον, η διαδικασία sol-gel προσφέρει την ευελιξία να διαμορφωθεί το προκύπτον υλικό σε διάφορες επιθυμητές μορφές, όπως ίνες, φιλμ και μονοδιασπαρμένες σκόρες. Για να επιτευχθεί ακριβής έλεγχος της τελικής μορφολογίας, χρησιμοποιούνται μια σειρά από βήματα και συγκεκριμένες συνθήκες στη διαδικασία sol-gel, όπως προτείνεται από τους Mehrotra και Singh [88].

Οι πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία sol-gel είναι συνήθως οξειδία μετάλλων και χλωριούχα μέταλλα. Συνήθως χρησιμοποιούνται αλκοξείδια μετάλλων, που αποτελούνται από έναν δεσμό μετάλλου-οξυγόνου-αλκυλίου ( $\text{M}-\text{O}-\text{R}$ ). Ο δεσμός  $\text{M}-\text{O}$  στα αλκοξείδια είναι πολωμένος, καθιστώντας τον ευαίσθητο σε πυρηνόφιλη επίθεση. Με την παρουσία νερού, λαμβάνει χώρα η υδρόλυση, κατά την οποία οι ομάδες αλκοξυ ( $\text{OR}$ ) αντικαθίστανται από ομάδες υδροξυλίου ( $\text{OH}$ ) που προέρχονται από μόρια νερού. Αυτή η αντίδραση υδρόλυσης οδηγεί στο σχηματισμό ομάδων υδροξειδίου του μετάλλου, οι οποίες στη συνέχεια συνδέονται μεταξύ τους, δημιουργώντας ένα ενυδατωμένο δίκτυο οξειδίου του μετάλλου. Αυτή η διαδικασία συμπύκνωσης σχηματίζει τελικά μικρούς πυρήνες, διευκολύνοντας τη μετατροπή του διαλύματος σε πηκτή ουσία (gel) [89].

Η χημεία της διαδικασίας sol-gel περιλαμβάνει αντιδράσεις υδρόλυσης και πολυσυμπύκνωσης που επιτρέπουν το σχηματισμό τόσο πολυμερών όσο και σωματιδιακών διαλυμάτων τιτανίου. Η αντίδραση υδρόλυσης μπορεί να αντιπροσωπευθεί από την αντικατάσταση των αλκοξυομάδων με υδροξυλομάδες, ενώ η πολυσυμπύκνωση μετατρέπει τα μονομερή σε oligομερή και, τελικά, σε πολυμερή. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όταν ο αριθμός των ομάδων αλκοξειδίου είναι μεγαλύτερος από δύο, μπορεί να εμφανιστούν

πολύπλοκες τυχαίες διακλαδώσεις, που οδηγούν στο σχηματισμό κλασματικών δομών. Τα μεταλλικά αλκοξείδια που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ουσίες στη διαδικασία sol-gel παρουσιάζουν υψηλή αντιδραστικότητα. Για να ληφθούν διαλύματα και πηκτές με επιθυμητές ιδιότητες, είναι απαραίτητο να ελεγχθεί αυτή η αντιδραστικότητα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση τροποποιητών ή την προσθήκη χηλικών συνδέσμων, όπως β-δικετόνες, καρβοξυλικά οξέα ή άλλα σύνθετα ligands. Αυτοί οι τροποποιητές αντιδρούν με τα αλκοξείδια, με αποτέλεσμα το σχηματισμό νέων μοριακών πρόδρομων ουσιών που προσφέρουν καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας υδρόλυσης-συμπύκνωσης. Μειώνοντας την αντιδραστικότητα και τη λειτουργικότητα, αυτοί οι τροποποιημένοι πρόδρομοι αποτρέπουν την υπερβολική συμπύκνωση και διευκολύνουν το σχηματισμό μικρότερων ειδών. Η ακετυλακετόνη για παράδειγμα, έχει διερευνηθεί ως τροποποιητής για τη βελτίωση της επεξεργασίας με sol-gel των μεταλλικών αλκοξειδίων. Η προσθήκη τροποποιητών μειώνει τον αριθμό των διαθέσιμων δεσμών M-OR για υδρόλυση, μειώνοντας κατά συνέπεια την υδρολυτική ευαισθησία. Όταν οι β-δικετόνες χρησιμοποιούνται ως τροποποιητές, μειώνουν την πυρηνικότητα, οδηγώντας στο σχηματισμό μικρών σωματιδίων. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στις ιδιότητες κάλυψης της επιφάνειας των β-δικετονών, οι οποίες δρουν ως αντιδραστήρια που καλύπτουν τα αναπτυσσόμενα σωματίδια και αναστέλλουν τον περαιτέρω πολυμερισμό. Από την άλλη πλευρά, τα καρβοξυλικά ligands, όπως το οξικό οξύ, δρουν συχνά ως γεφυροποιητικά χηλικά ligands στη διαδικασία sol-gel [88].

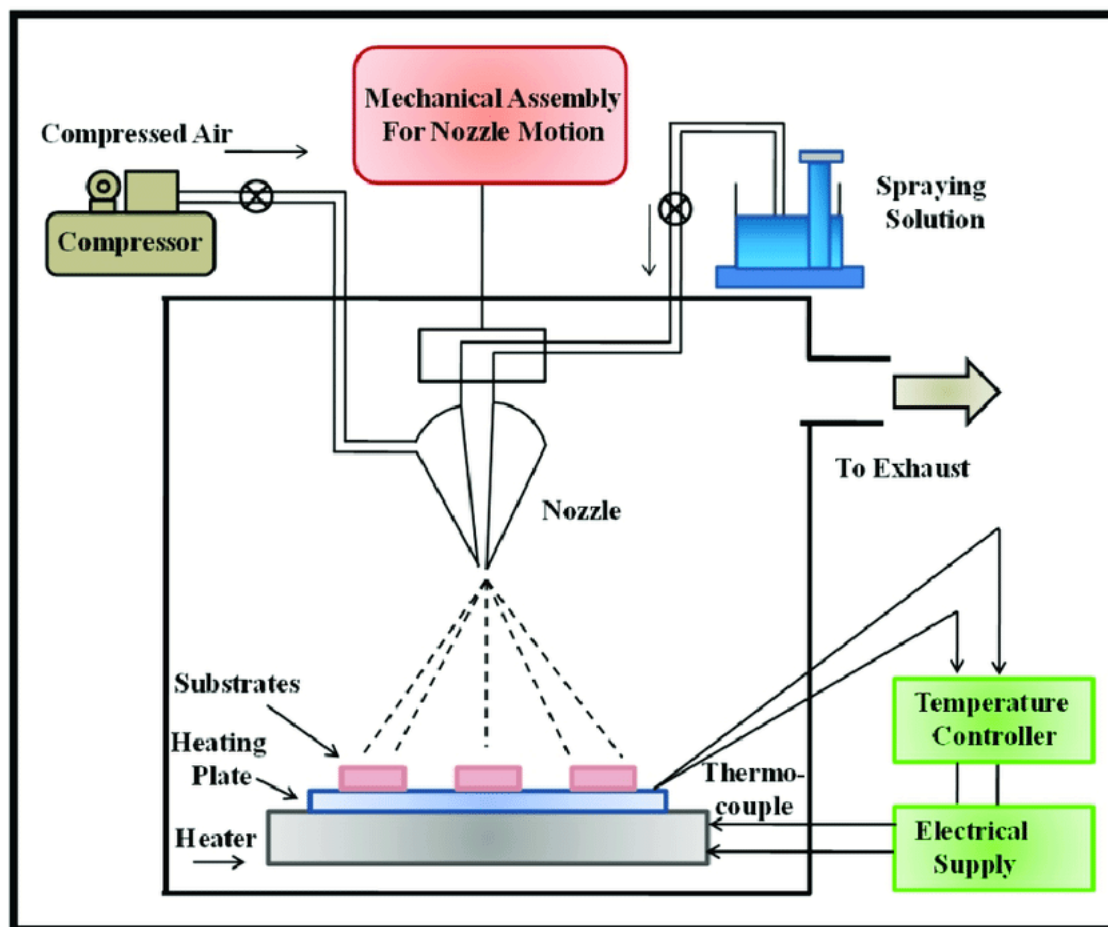
Συμπερασματικά, η διαδικασία sol-gel είναι μια ευέλικτη και πολλά υποσχόμενη τεχνική για τη σύνθεση και την παρασκευή προηγμένων υλικών. Προσφέρει πλεονεκτήματα όπως χαμηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας, έλεγχο του μεγέθους και του σχήματος των σωματιδίων και δυνατότητα διαμόρφωσης των υλικών σε επιθυμητές μορφές. Η διαδικασία περιλαμβάνει αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης, που οδηγούν στο σχηματισμό ανόργανων στερεών από πρόδρομα διαλύματα. Η μέθοδος sol-gel έχει εφαρμοστεί ευρέως για τη σύνθεση υλικών  $\text{TiO}_2$ , ενώ τροποποιητές και χηλικές συνδέσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της αντιδραστικότητας και την απόκτηση των επιθυμητών ιδιοτήτων. Μέσω της διαδικασίας sol-gel, οι ερευνητές μπορούν να επιτύχουν προσαρμοσμένες δομές και ιδιότητες υλικών για διάφορες εφαρμογές στην επιστήμη των υλικών και την κεραμική μηχανική [90].

### **Πυρόλυση με ψεκασμό-Spray Pyrolysis**

Η τεχνική εναπόθεσης γνωστή ως “flame synthesis” (FS) έχει συμβάλει στην παραγωγή ενός ευρέος φάσματος προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων λεπτών διασκορπισμένων πορωδών ή πυκνών σκονών και υμενίων. Οι FS μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες ομάδες: σύνθεση με πυρόλυση ψεκασμού (SPS) για την παραγωγή σκόνης και εναπόθεση με πυρόλυση ψεκασμού (SPD) για το σχηματισμό λεπτών υμενίων. Σε αυτή τη μέθοδο, τα πρόδρομα υλικά περνούν μέσα από μια φλόγα, είτε με τη βοήθεια συμπληρωματικών καυστήρων κοντά στο ακροφύσιο ψεκασμού είτε με την εισαγωγή οξειδωτικών ουσιών, όπως αέρας ή καθαρό οξυγόνο. Οι οργανικοί διαλύτες μπορούν επίσης να χρησιμεύσουν ως καύσιμα φλόγας. Η επιλογή του ακροφυσίου ή του νεφελοποιητή επηρεάζει το μέγεθος των σταγονιδίων ψεκασμού, το οποίο εξαρτάται από παράγοντες όπως η διάμετρος του άκρου εξόδου του ακροφυσίου, η επιφανειακή τάση και το ιξώδες του πρόδρομου διαλύματος και οι διαφορές πίεσης. Για να επιτευχθούν εξαιρετικά λεπτές διασκορπισμένες σκόνες, συνιστάται ταχεία αύξηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του θαλάμου, η οποία οδηγεί



σε περαιτέρω διάσπαση των ήδη σχηματισμένων στερεών σωματιδίων λόγω μηχανικών τάσεων ή μεταβάσεων φάσης [91]



Εικόνα 23: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής Spray Pyrolysis [92].

Η ποιότητα της εναποτιθέμενης μεμβράνης εξαρτάται από την πρόσφυση της στο υπόστρωμα, και ως εκ τούτου το SPD μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με απευθείας θερμό ψεκασμό, είτε με ψυχρό ψεκασμό σε προθερμασμένο υπόστρωμα. Μπορούν να ελεγχθούν διάφοροι παράμετροι της διαδικασίας πυρόλυσης, όπως το μέγεθος των σταγονιδίων ψεκασμού, η χημική σύνθεση, οι κρυσταλλικές φάσεις και η πυκνότητα των προϊόντων που προκύπτουν. Ωστόσο, η παραγωγή υλικών πολλαπλών συστατικών απαιτεί προσεκτική επιλογή και προετοιμασία των πρόδρομων ουσιών. Η τροφοδοσία της πρόδρομης ουσίας στον αντιδραστήρα πρέπει να έχει χαμηλούς ρυθμούς παλμών, καθώς οι ψεκασμοί είναι ευαίσθητοι στις ταλαντώσεις στην παροχή υγρού καυσίμου, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν τις συνθήκες ανάπτυξης νανοσωματιδίων. Η χειραγώγηση των ρυθμών ροής του πρόδρομου και του αερίου διασποράς μπορεί να επηρεάσει το μέγεθος των σωματιδίων [93].

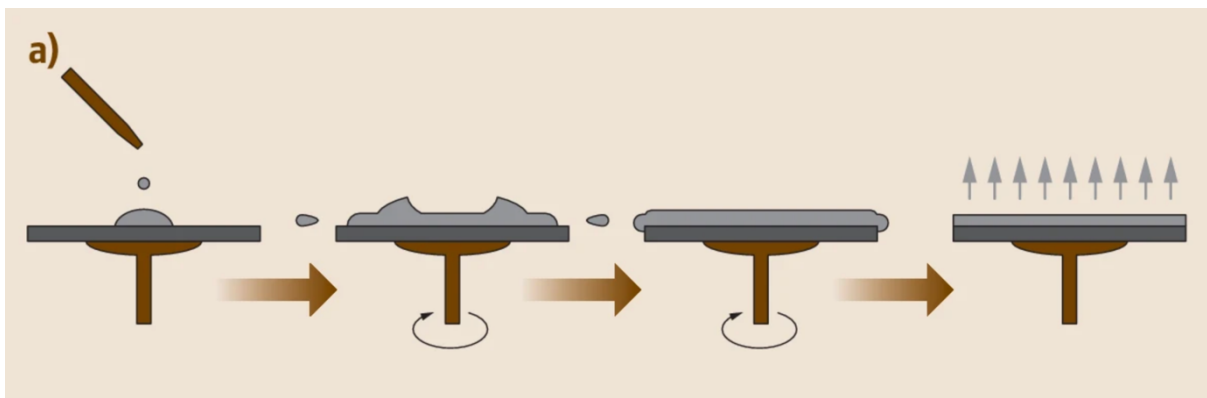
Η τεχνική της πυρόλυσης με ψεκασμό προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα. Επιτρέπει την παραγωγή ομοιόμορφων και πυκνών υμενίων με επιθυμητή κρυσταλλικότητα μέσω επαναλαμβανόμενων κύκλων ψεκασμού και ανόπτησης. Επιπλέον, μπορούν να κατασκευαστούν ολόκληρες πολυστρωματικές διατάξεις με τη διαδοχική εναπόθεση διαφορετικών λειτουργικών στρωμάτων στον ίδιο θάλαμο. Οι διαδικασίες πυρόλυσης με ψεκασμό επιτυγχάνουν την παραγωγή νανοσωματιδίων και λεπτών υμενίων σε ένα μόνο



βήμα, εξαλείφοντας την ανάγκη για εκτεταμένες διαδικασίες καθαρισμού ή ξήρανσης, που μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά τον συνολικό θερμικό προϋπολογισμό και το κόστος παραγωγής. Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί σε αυτή τη μέθοδο, συμπεριλαμβανομένης της πρόκλησης του ελέγχου της θερμοκρασίας και της δυσκολίας απόκτησης αλλοτροπικών μορφών των επιθυμητών προϊόντων σε χαμηλή θερμοκρασία. Η παραγωγή μεγάλης κλίμακας μπορεί να απαιτεί συστήματα ψύξης και ακριβή ρύθμιση της θερμοκρασίας [94].

### Επίστρωση με περιστροφή-Spin Coating

Η επίστρωση με περιστροφή που απεικονίζεται στην εικόνα 24 είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την εφαρμογή ομοιόμορφων λεπτών υμενίων σε επίπεδα υποστρώματα. Η διαδικασία περιλαμβάνει την τοποθέτηση μιας μικρής ποσότητας ρευστής ρητίνης στο κέντρο ενός υποστρώματος και στη συνέχεια την περιστροφή του υποστρώματος σε υψηλή ταχύτητα, συνήθως γύρω στις 3000 στροφές ανά λεπτό. Όταν ένα διάλυμα που περιέχει ένα υλικό και έναν διαλύτη υποβάλλεται σε περιστροφή υψηλής ταχύτητας, η κεντρομόλος δύναμη και η επιφανειακή τάση του υγρού συνεργάζονται για να δημιουργήσουν ένα ομαλό και ομοιόμορφο φιλμ. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, η διαδικασία επίστρωσης με περιστροφή οδηγεί σε ένα λεπτό φιλμ με πάχος που κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως μερικά μικρόμετρα. Η επίστρωση με περιστροφή βρίσκει εφαρμογή σε διάφορες βιομηχανίες και τεχνολογικούς τομείς. Το κύριο πλεονέκτημά της έναντι άλλων μεθόδων είναι η ικανότητά της να παράγει γρήγορα και αβίαστα εξαιρετικά ομοιόμορφα φιλμ. Η διαδικασία περιλαμβάνει συνήθως την ομοιόμορφη επικάλυψη της επιφάνειας ενός υποστρώματος με την εφαρμογή ενός διαλύματος του επιθυμητού υλικού διαλυμένου σε διαλύτη, ενώ το υπόστρωμα περιστρέφεται. Ουσιαστικά, ένα υγρό διάλυμα εναποτίθεται στο περιστρεφόμενο υπόστρωμα, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός λεπτού στερεού φιλμ, όπως ένα πολυμερές. Η υψηλής ταχύτητας περιστροφή του υποστρώματος, που συχνά υπερβαίνει τις 600 στροφές ανά λεπτό, δημιουργεί μια κεντρομόλο δύναμη που σε συνδυασμό με την επιφανειακή τάση του διαλύματος, απλώνει ομοιόμορφα την υγρή επικάλυψη. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, ο διαλύτης εξατμίζεται σταδιακά, αφήνοντας πίσω του ένα ομοιόμορφο στρώμα του επιθυμητού υλικού στο υπόστρωμα [95].



Εικόνα 24: Αναπαράσταση βημάτων της τεχνικής Spin coating [96].

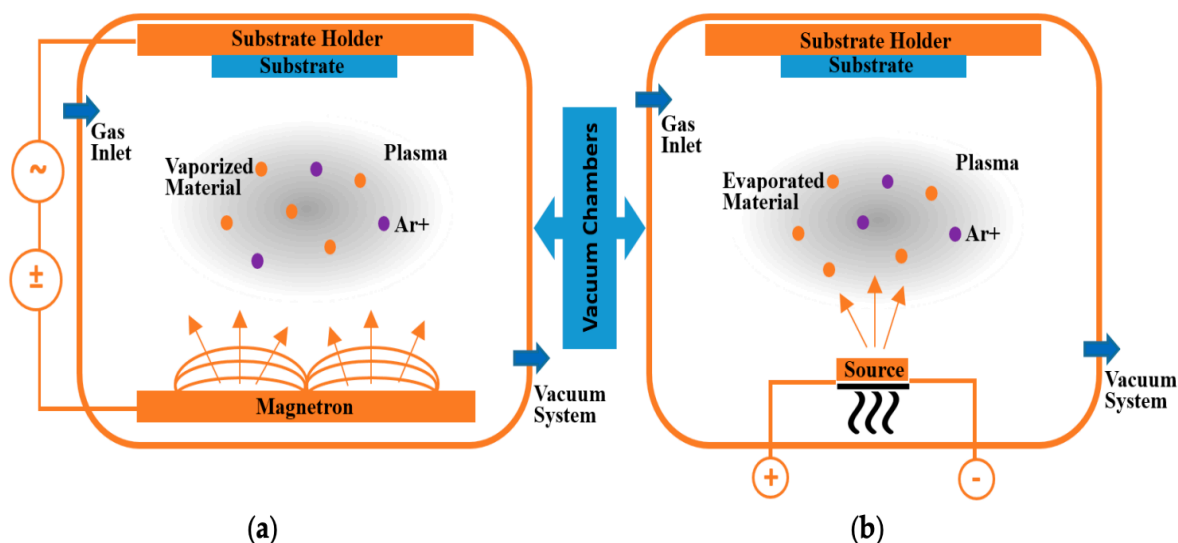
Γενικά η διαδικασία επίστρωσης με περιστροφή μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα κύρια στάδια, εναπόθεση, περιστροφή, περιστροφή και εξάτμιση που παρουσιάζονται στην εικόνα

24. Αρχικά, το διάλυμα εναποτίθεται στο υπόστρωμα, συνήθως με τη χρήση πιπέτας. Το υπόστρωμα μπορεί να περιστρέφεται ήδη (δυναμική επίστρωση με περιστροφή) ή να περιστρέφεται μετά την εναπόθεση (στατική επίστρωση με περιστροφή). Η φυγόκεντρη κίνηση του περιστρεφόμενου υποστρώματος απλώνει το διάλυμα στην επιφάνειά του. Μόλις το υπόστρωμα φτάσει στην επιθυμητή ταχύτητα περιστροφής, το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος αποβάλλεται από το υπόστρωμα. Κατά τη διάρκεια του βήματος περιστροφής, οι ταχύτητες περιστροφής του ρευστού και του υποστρώματος μπορεί αρχικά να διαφέρουν, αλλά τελικά συγχρονίζονται, καθώς οι δυνάμεις αντίστασης εξισορροπούν τις επιταχύνσεις περιστροφής. Σε αυτό το στάδιο, το ρευστό γίνεται επίπεδο και αρχίζει να αραιώνει λόγω ιξωδών δυνάμεων. Καθώς το πλεονάζον ρευστό εκτοξεύεται, το φιλμ μπορεί να παρουσιάζει χρωματικές αλλαγές που προκαλούνται από φαινόμενα παρεμβολής. Όταν επέλθει η σταθεροποίηση του χρώματος, υποδηλώνει ότι το φιλμ είναι ως επί το πλείστον στεγνό. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι μπορεί να παρατηρηθούν φαινόμενα άκρων, επειδή το υγρό τείνει να σχηματίζει σταγονίδια στις άκρες πριν εκσφενδονιστεί. Στο στάδιο της εκτόξευσης, η εκροή του ρευστού παύει και η αραιώση του φιλμ οφείλεται κυρίως στην εξάτμιση του διαλύτη. Ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη εξαρτάται από παράγοντες όπως η πτητικότητα του διαλύτη, η πίεση ατμών, και οι συνθήκες περιβάλλοντος. Οι ανομοιομορφίες στον ρυθμό εξάτμισης, ιδίως στα άκρα του υποστρώματος, μπορούν να οδηγήσουν σε αντίστοιχες ανομοιομορφίες στο προκύπτον φιλμ. Ο κατάλληλος έλεγχος των συνθηκών εξάτμισης είναι απαραίτητος για την επίτευξη ομοιόμορφου και υψηλής ποιότητας λεπτού υμενίου [97]–[99].

## 4.2 Τεχνικές φυσικής εναπόθεσης

Η τεχνική φυσικής εναπόθεσης ατμού ή εν συντομία PVD, είναι μια διαδικασία εναπόθεσης λεπτών υμενίων στην οποία η επικάλυψη αναπτύσσεται πάνω στο υπόστρωμα άτομο προς άτομο. Η PVD περιλαμβάνει την διασκόρπιση (atomization) ή την εξάτμιση (vaporization) του υλικού από την πηγή, που συνήθως αποκαλείται στόχος. Τα λεπτά υμένια αποτελούνται συνήθως από στρώματα με πάχος τόσο λεπτό όσο μερικά ατομικά στρώματα ή έως και αρκετά μικρόμετρα. Η διαδικασία αυτή προκαλεί αλλαγή στις ιδιότητες της επιφάνειας τους αλλά και της μεταβατικής ζώνης μεταξύ υποστρώματος και εναποτιθέμενου υλικού. Ωστόσο, οι ιδιότητες των υμενίων μπορούν να επηρεαστούν και από τις ιδιότητες του υποστρώματος. Το περιβάλλον που λαμβάνει χώρα η εναπόθεση ποικίλει ανάλογα με την τεχνική και μπορεί να είναι υψηλού κενού, πλάσματος ή ακόμα και αερίου. Επιπροσθέτως, το περιβάλλον κενού μέσα στον αεροστεγώς κλειστό θάλαμο επιτρέπει την αποφυγή τυχόν μολύνσεων λόγω εξωτερικών αερίων ή άλλων παραγόντων [100].

Οι πιο συνηθισμένες τεχνικές επιφανειακής επικάλυψης σε αέρια κατάσταση όσον αφορά τη διαδικασία PVD είναι η εξάτμιση (evaporation) και ο βομβαρδισμός-ιοντοβολή (sputtering), που απεικονίζονται στην εικόνα 25. Αυτές οι τεχνικές επιτρέπουν την εξαγωγή σωματιδίων από τον στόχο σε πολύ χαμηλή πίεση που θα διεξαχθούν και θα εναποτεθούν στο υπόστρωμα [101].



Εικόνα 25: Φυσική εναπόθεση ατμών με α) Ιοντοβολή b) Εξάτμιση [102]

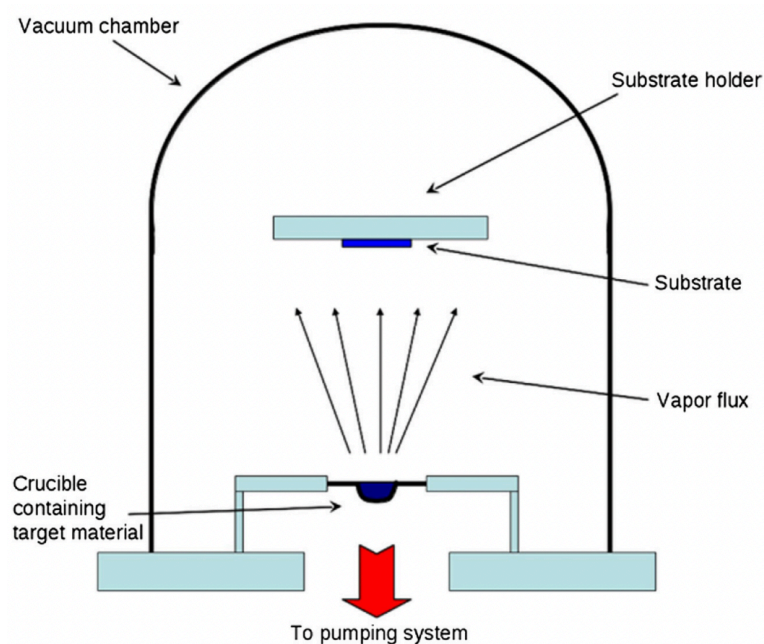
Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται στην τεχνική της εξάτμισης απαιτεί υψηλές τιμές κενού. Αυτά τα χαρακτηριστικά και οι παράμετροι έχουν λιγότερη προσρόφηση αερίων στην εναπόθεση επικαλύψεων και χαμηλότερη ατομική ενέργεια. Εκ τούτου, η μεταφορά των σωματιδίων με μεγαλύτερους κόκκους οδηγεί σε μικρότερη προσκόλληση σωματιδίων στο υπόστρωμα, συγκριτικά με την τεχνική του βομβαρδισμού. Κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης ορισμένα ρυπογόνα σωματίδια απελευθερώνονται από το λιωμένο υλικό και μετακινούνται πάνω στο υπόστρωμα, μειώνοντας έτσι την καθαρότητα των επικαλύψεων. Για αυτό τον λόγο, η διαδικασία εξάχνωσης συνήθως χρησιμοποιείται για παχύτερα υμένα και επικαλύψεις με χαμηλότερες επιφανειακές απαιτήσεις όσον αφορά την μορφολογία τους. Κατά συνέπεια, η διαδικασία βομβαρδισμού εμφανίζεται ως εναλλακτική λύση για εφαρμογές που απαιτούν ποιότητα στην μορφολογία των επιφανειών, όπου η στοιχειομετρία το μέγεθος των κόκκων, η τραχύτητα και άλλες απαιτήσεις είναι πιο σημαντικές από τον ρυθμό εναπόθεσης. Είναι αξιοσημείωτο να αναφερθεί ότι, η διαδικασία εναπόθεσης εμφανίζει θερμοκρασιακούς περιορισμούς σε ορισμένες εφαρμογές, λόγω των τάσεων που δημιουργούνται κατά την ψύξη με την μείωση της θερμοκρασίας ή της θερμοκρασίας τήξης του υποστρώματος [103], [104].

#### 4.2.1 Εξάτμιση

Οι μέθοδοι εξάτμισης θεωρούνται ως οι συνήθεις μέθοδοι εναπόθεσης υλικών με τη μορφή λεπτών υμενίων. Ο γενικός μηχανισμός αυτών των μεθόδων επιτυγχάνεται με την αλλαγή της φάσης του υλικού από τη στερεή φάση στη φάση των ατμών, και τη μετατροπή και πάλι σε στερεή φάση στο συγκεκριμένο υπόστρωμα. Λαμβάνει χώρα υπό κενό ή υπό ελεγχόμενες ατμοσφαιρικές συνθήκες. Υπάρχουν δύο τύποι θερμικής εξάτμισης: η εναπόθεση με παλμικό λέιζερ, και η εναπόθεση με δέσμη ηλεκτρονίων. Και οι δύο διεργασίες χρησιμοποιούν ενέργεια για την εξάτμιση ενός μεταλλικού υλικού (όπως τιτάνιο, ζirkόνιο, χρώμιο, αλουμίνιο ή χαλκό) σε κενό. Το κενό επιτρέπει στη συνέχεια στα αντικείμενα ατμών να ταξιδέψουν στα σχετικά ψυχρότερα μέρη παραγωγής, όπου θα συμπυκνωθούν και πάλι και θα κρυσταλλωθούν σε μια λεπτή, σκληρή, μεταλλική κατάσταση [105], [106]

## Θερμική εξάχνωση-Thermal evaporation

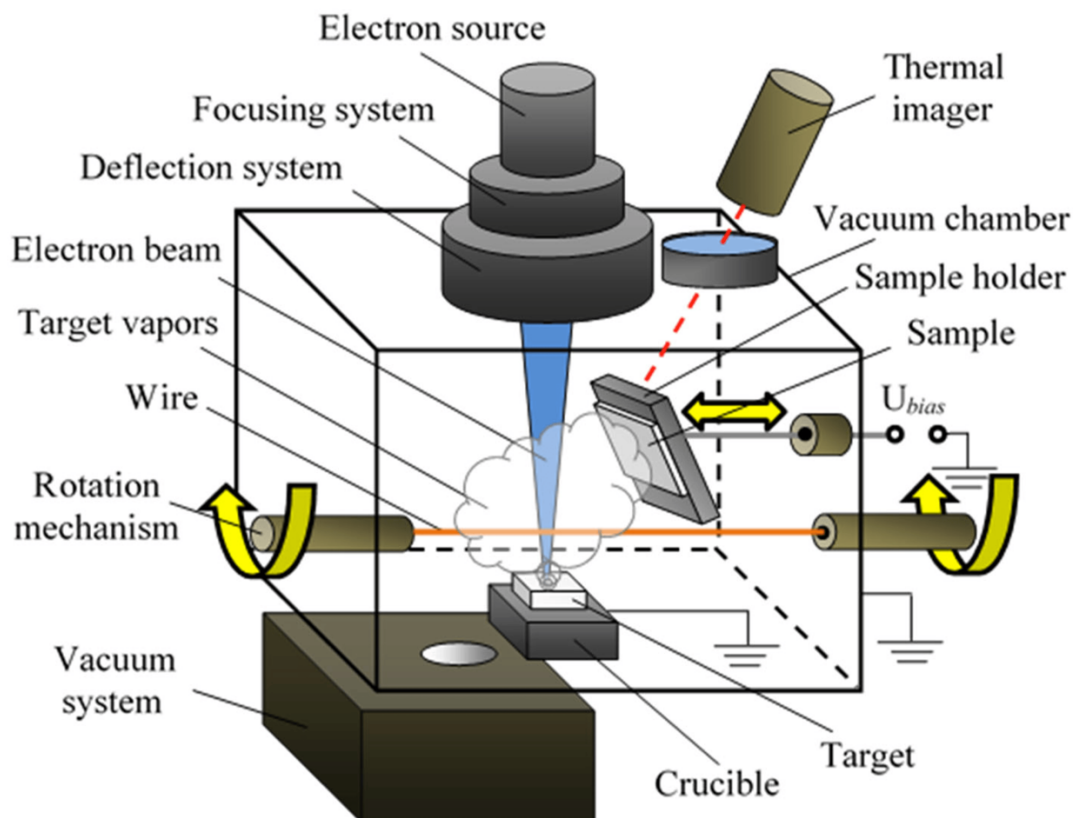
Η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται από τις πιο γνωστές και απλές μέθοδοι φυσικής εναπόθεσης, λόγω της μεγάλης ποικιλίας των υλικών που εναποτίθενται σε διάφορα υποστρώματα. Πιο συγκεκριμένα, το εναποτιθέμενο υλικό δημιουργείται στο κενό σε μορφή ατμού μέσω της θέρμανσης του στερεού υλικού με την βοήθεια ενός θερμαντήρα αντίστασης, όπως φαίνεται στην εικόνα 26. Τα άτομα του ατμού, τα οποία δημιουργούνται είτε από στερεά είτε από υγρή κατάσταση είναι σχεδόν πάντα ουδέτερα σε φορτίο και μεταφέρονται μέσω του κενού ώστε να εναποτεθούν στο επιθυμητό υπόστρωμα. Η συγκεκριμένη τεχνική πραγματοποιείται σε πίεση κάτω από  $5^{-10}$  torr, με αποτέλεσμα η ελεύθερη διαδρομή μεταξύ των συγκρούσεων των ατόμων να είναι αρκετά μεγάλη έτσι ώστε τα συσσωρευμένα άτομα ατμού να καταλήγουν στο υπόστρωμα άθικτα. Παρόλα αυτά, η επίδραση του χαμηλού κενού μπορεί να επιφέρει αρνητικά αποτελέσματα στο τελικό στάδιο, λόγω της σύγκρουσης των μορίων του αέρα στο υπόστρωμα, η οποία δημιουργεί μολύνσεις στο υμένιο. Το επιθυμητό κενό επιτυγχάνεται από τον συνδυασμό μιας αντλίας υψηλού κενού και μιας rotary αντλίας. Το υλικό που εξατμίζεται, παρέχεται από μια πηγή η οποία θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία, για την παραγωγή της επιθυμητής πίεσης του ατμού. Η θερμοκρασία κυμαίνεται από 1000 °C έως 2000 °C ανάλογα το σχήμα του υλικού (ράβδος, σύρμα). Ένας βασικός παράγοντας της εναπόθεσης ενός υμένιου είναι η ομοιομορφία του, η οποία στη συγκεκριμένη περίπτωση επιτυγχάνεται με την χρήση της περιστροφής του υποστρώματος, έτσι ώστε κάθε σημείο του να λαμβάνει ισόποσα τον ατμό του υλικού κατά την διάρκεια της εναπόθεσης. Συνάμα οι ρυθμοί εξάτμισης και από τις δύο πηγές θα πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά, προκειμένου να ληφθεί ένα στοιχειομετρικό σύνθετο υμένιο [107]. Εν κατακλείδι, η ευχέρεια στην χρήση της, το πόσο οικονομική είναι, με λιγότερες αστοχίες στην επιφάνεια του υποστρώματος, καθώς και η καθαρότητα σε συνδυασμό με την επίτευξη του επιθυμητού πάχους, αποτελούν βασικά πλεονεκτήματα της τεχνικής. Από την άλλη μεριά, υπάρχουν και μειονεκτήματα που χαρακτηρίζουν την τεχνική και αναφέρονται στον περιορισμό των υλικών που έχουν χαμηλό σημείο τήξης (διηλεκτρικά υλικά), καθώς και στην μη ικανοποιητική τιμή της πυκνότητας και πρόσφυσης του υμένιου.



Εικόνα 26: Σχηματική απεικόνιση θαλάμου θερμικής εξάχνωσης [108]

### Εξάτμιση μέσω δέσμης ηλεκτρονίων-E-beam Evaporation (Electron Beam)

Σε αυτή την διαδικασία, μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλά φορτισμένη εξατμίζει το υλικό. Πιο συγκεκριμένα, η συγκεκριμένη δέσμη παράγεται από ένα πιστόλι ηλεκτρονίων, το οποίο αποτελείται από ένα θερμαινόμενο νήμα για την εκπομπή ηλεκτρονίων. Το νήμα είναι θωρακισμένο με σκοπό να αποφευχθεί τυχόν βομβαρδισμός από τα σωματίδια του ατμού και των αέριων ιόντων. Η δέσμη ηλεκτρονίων, εστιάζεται και επιταχύνεται προς τον στόχο με τάση που κυμαίνεται από 5 έως 10 KV. Στη συνέχεια η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων χάνεται και μετατρέπεται σε θερμότητα. Η θερμοκρασία στον στόχο μπορεί να ανέλθει έως και 3000 °C με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται υψηλοί ρυθμοί εξάτμισης για υλικά με υψηλό σημείο τήξης. Σχεδόν όλα τα υλικά λιώνουν και μπορούν να εναποθεθούν σε υποστρώματα πλαστικού, κράματος, μετάλλου ή ακόμα και ημιαγωγών. Τέλος, ο ρυθμός εναπόθεσης είναι περίπου 100 nm/s και μπορεί να φτάσει το 1μm/s για μέταλλα, ο οποίο ξεπερνάει κατά δύο με τρεις φορές τον ρυθμό εναπόθεσης που επιτυγχάνεται με την μέθοδο ψεκασμού.



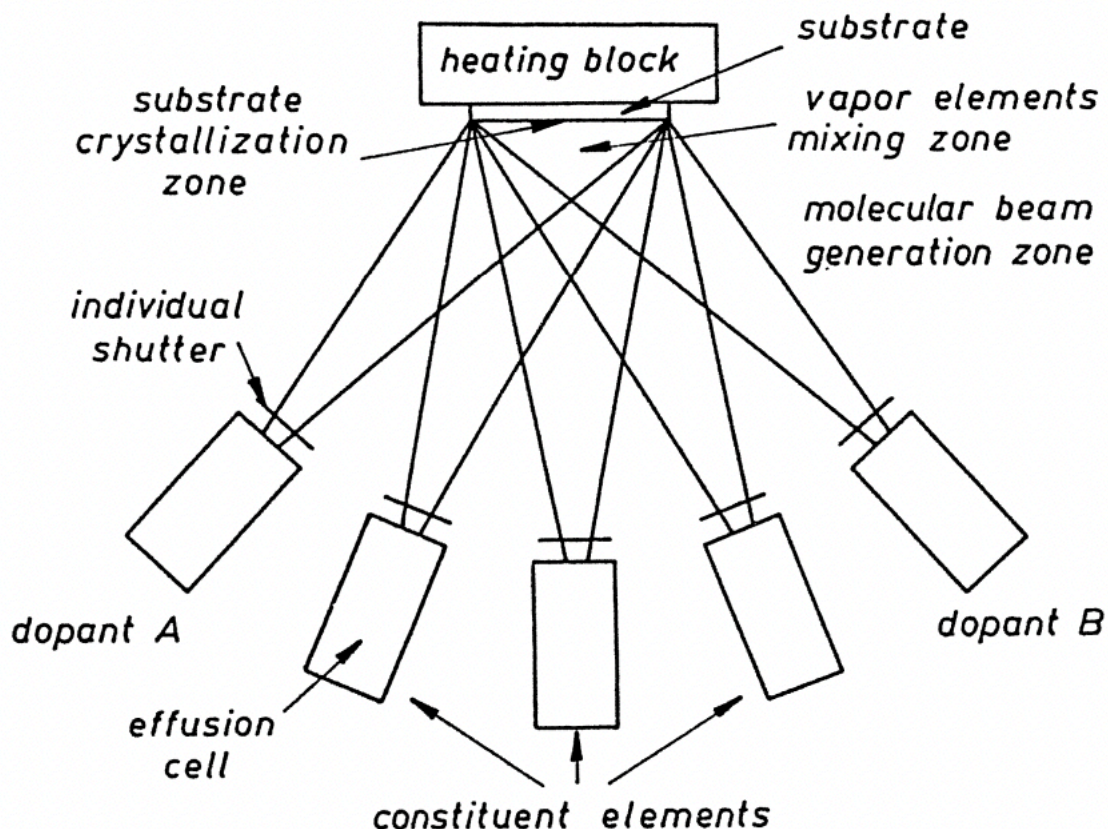
Εικόνα 27: Σχηματική απεικόνιση θαλάμου E-beam Evaporation [109].

### Μοριακή επιταξία δέσμης-Molecular Beam Epitaxy (MBE)

Η εναπόθεση μεμονωμένων κρυστάλλων μέσω της συμπύκνωσης μιας ή περισσότερων ακτινών ατόμων ή μορίων από πηγές Knudsen υπό συνθήκες υψηλής τάσης ονομάζεται μοριακή επιταξία δέσμης (molecular beam epitaxy, MBE). Ο όρος της πηγής αναφέρεται στα εξατμιζόμενα άτομα τα οποία δεν αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους, είτε με τα αέρια που βρίσκονται στον θάλαμο κενού μέχρι να φτάσουν στον επιθυμητό στόχο τους, στο υπόστρωμα. Η επιταξία (epitaxy) αναφέρεται στον τρόπο με τον οποίο αναπτύσσονται οι



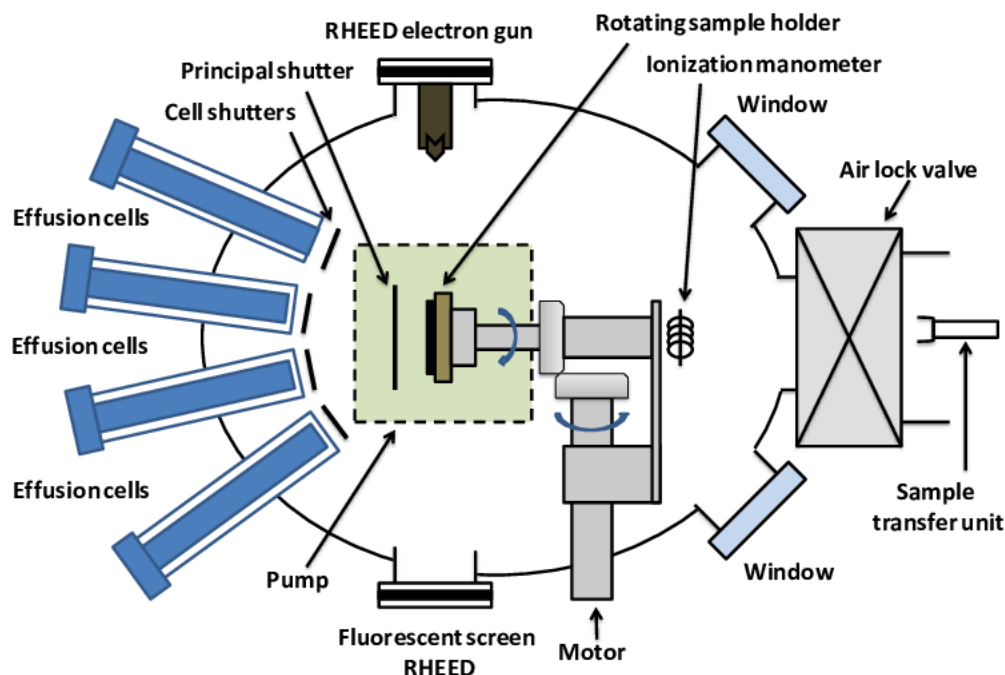
κρύσταλλοι κατά την διάρκεια της εναπόθεσης του υλικού και συμβαίνει εξαιτίας των επιδράσεων των μοριακών ή ατομικών πηγών πάνω στην επιφάνεια ενός θερμαινόμενου κρυσταλλικού υποστρώματος. Η πηγή διάχυσης Knudsen στον μεταλλικό θάλαμο, που απεικονίζεται στην εικόνα 27 περιέχει το μηχάνημα εξάτμισης με ένα μικρό στόμιο. Η ροή των μορίων από την πηγή πραγματοποιείται μέσω διάχυσης. Η μέση ελεύθερη διαδρομή της μοριακής πηγής είναι μεγάλη συγκριτικά με την απόσταση της πηγής του υποστρώματος. Η ροή της δέσμης επηρεάζεται άμεσα από την διάμετρο του στομίου, την θερμοκρασία της πηγής, το μοριακό βάρος και τις μερικές πιέσεις του ατμού μέσα στον θάλαμο. Η συγκεκριμένη μέθοδος πραγματοποιείται μέσα σε έναν θάλαμο υψηλού κενού της τάξεως του  $10^{-8}$  Pa. Το υψηλό κενό είναι αναγκαίο τόσο για την επίτευξη της ικανοποιητικότερης καθαρότητας του υμένιου όσο και για την αποφυγή προσμίξεων στην επιφάνεια του λόγω του αυξημένου ποσοστού εναπόθεσης ( 3000nm/h). Για την ακριβής παρακολούθηση της ανάπτυξης των κρυσταλλικών στρωμάτων, κατά την διάρκεια της εναπόθεσης χρησιμοποιείται η περίθλαση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ανάκλασης (RHEED). Μπροστά από κάθε κλίβανο υπάρχει ένα κλείστρο το οποίο ρυθμίζεται μέσω ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή, με σκοπό τον καλύτερο δυνατό έλεγχο στα πάχη των στρωμάτων που αναπτύσσονται κάθε φορά. Με αυτόν τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα να κατασκευαστούν στρώματα από διαφορετικά υλικά, αυξάνοντας έτσι την πολυπλοκότητα της δομής του τελικού υμένιου [110].



Εικόνα 28 Σχηματική απεικόνιση των κύριων μερών της τεχνικής MBE [111]



Υπάρχουν συστήματα στα οποία πρέπει το υποστρώμα τους να ψύχεται, για αυτόν τον λόγο χρησιμοποιείται ένα σύστημα με cryopumps και cryopanels, τα οποία τροφοδοτούνται με υγρό άζωτο ή ψυχρό αέριο άζωτο σε θερμοκρασία κοντά στους 200 °C, διατηρώντας έτσι την επιθυμητή θερμοκρασία. Υπάρχουν τρεις τύποι MBE, Solid Source MBE (SS-MBE), Plasma Assisted MBE (PA-MBE) and Reactive MBE (R-MBE). Γενικά η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται πολύ ευέλικτη καθώς επιτρέπει την ανάπτυξη κραμάτων ημιαγωγών μέσω της συνδυασμένης εξάτμισης των στοιχείων από τις πηγές. Επιπροσθέτως, από τις κυψέλες υπάρχει δυνατότητα πρόσμιξης των στοιχείων, ενισχύοντάς τα (doping). Τέλος η μέθοδος MBE έχει όπως και κάθε άλλη μέθοδο εναπόθεσης τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της. Η MBE έχει εξαιρετική ομοιομορφία πάχους, ελάχιστη ξένη μόλυνση ως αποτέλεσμα των UHF συνθηκών, αποδίδοντας κρυστάλλους υψηλής καθαρότητας, επιτόπιο χαρακτηρισμό σε πραγματικό χρόνο κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης και υψηλής ποιότητας ανάπτυξης multiwafer για παραγωγή μεγάλου όγκου. Η MBE είναι λιγότερο επικίνδυνη, καθώς δεν χρησιμοποιεί επικίνδυνες χημικές ουσίες. Τα μειονεκτήματα της επιταξίας μοριακής δέσμης είναι ότι απαιτείται περιστροφή του υποστρώματος για ομοιομορφία στο πάχος και συμμόρφωση. Η MBE διαθέτει μεμονωμένα κελιά εκχύλισης για κάθε στοιχείο όπως παρουσιάζονται στη εικόνα 29. Μεγάλες κυψέλες έκχυσης και αποτελεσματική απαγωγή θερμότητας καθιστούν πιο δύσκολη την αύξηση της κλίμακας πολλαπλών πλακών [112].

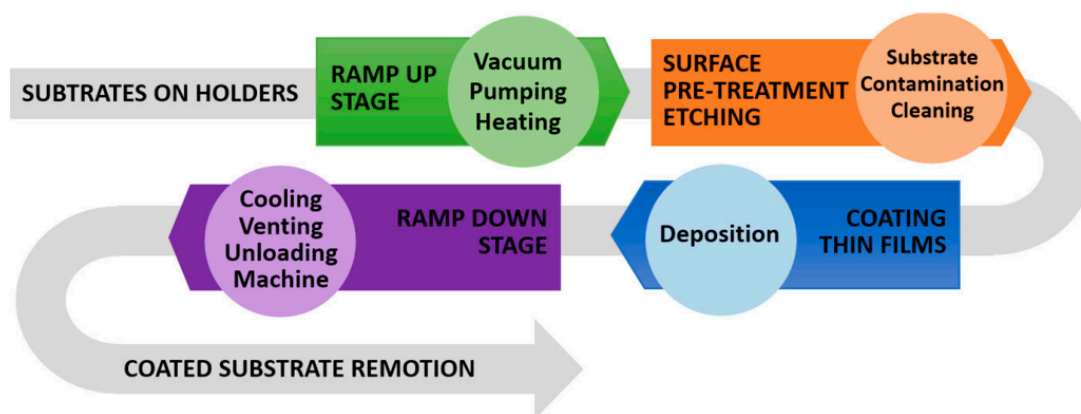


Εικόνα 29: Σχηματική απεικόνιση MBE [113].

#### 4.2.2 Ιοντοβολή-Sputtering

Η εναπόθεση με καθοδική διασκόρπιση είναι μια από τις πολυσυζητημένες τεχνικές φυσικής εναπόθεσης λεπτών υμενίων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, για την εναπόθεση

χρησιμοποιείται μαγνητικά ενισχυμένη εκκένωση λάμπης ή μαγνητική εκκένωση για την παραγωγή ιόντων που βομβαρδίζουν το υλικό της καθόδου. Πιο συγκεκριμένα, λεπτά στρώματα από διάφορα υλικά εφαρμόζονται χρησιμοποιώντας την διαδικασία βομβαρδισμού. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση αποτελούν τον στόχο. Ένας μαγνήτης τοποθετείται κοντά στον στόχο, στη συνέχεια ένα αδρανές αέριο εισάγεται μέσα στον θάλαμο κενού, το οποίο επιταχύνεται μέσω της βοήθειας μιας υψηλής τάσης, η οποία έχει τοποθετηθεί ανάμεσα στο υπόστρωμα και τον στόχο προς την κατεύθυνση του μαγνήτη, προκαλώντας την απελευθέρωση σωματιδίων ατομικού μεγέθους από τον στόχο. Αυτά τα σωματίδια, παράγονται ως αποτέλεσμα της κινητικής ενέργειας που μεταφέρεται από τα ιόντα αερίου που έχουν φθάσει στον στόχο και μετακινούνται προς το υπόστρωμα με σκοπό την δημιουργία ενός λεπτού υμένιου. Η συγκεκριμένη τεχνολογία, διαθέτει μια τεχνική που ονομάζεται καθοδικός καθαρισμός και αναφέρεται στον τρόπο με τον οποίο οι μολύνσεις που έχουν προσκολληθεί στο υπόστρωμα μπορούν να εξαφανιστούν από την επιφάνεια, λόγω της αντίστροφης πολικότητας τάσης του υλικού/στόχου με το υπόστρωμα [114].



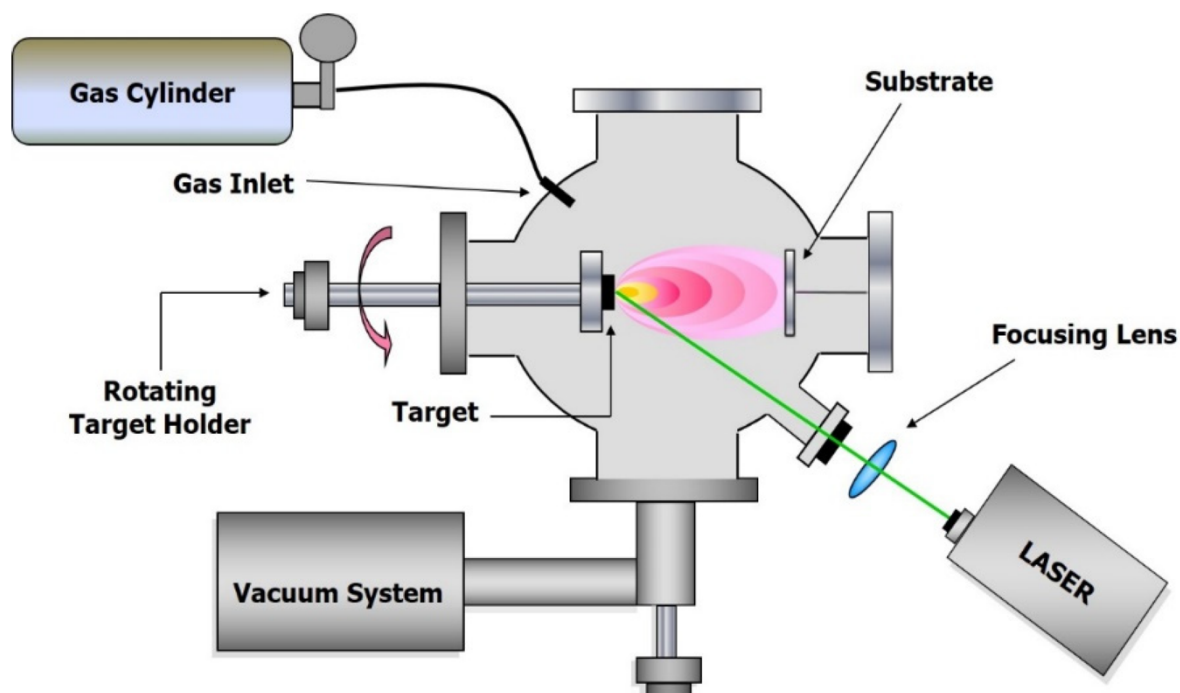
Εικόνα 30: Η ροή μιας κλασσικής διαδικασίας PVD sputtering [102].

Για να επιτευχθεί καλύτερα η εναπόθεση λεπτών υμενίων είναι σημαντικό να αναλυθούν και να κατανοηθούν τα βασικά βήματα της διαδικασίας, τα οποία παρατίθενται στην εικόνα 30. Επιπροσθέτως, η καθαριότητα των υποστρωμάτων θεωρείται σημαντική με σκοπό να επιτευχθεί μια καλύτερη προσκόλληση μεταξύ της επικάλυψης και του υποστρώματος [115]. Συνάμα, η καθαριότητα του υποστρώματος σε ένα λουτρό υπερήχων προτείνεται πριν την τοποθέτηση του υποστρώματος μέσα στον θάλαμο. Ένα πλεονέκτημα της διαδικασίας, είναι ότι ο θάλαμος της μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για καθαρισμό του υποστρώματος και για εναπόθεση [116]. Τα βήματα της διαδικασίας βομβαρδισμού είναι τέσσερα, ξεκινώντας με την προετοιμασία του θαλάμου, η οποία αναφέρεται στην σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας που προκαλείται από μια σωληνοειδή θέρμανση και ένα σύστημα ελέγχου. Ταυτόχρονα, το σύστημα αντλιών με σκοπό να μειωθεί η πίεση στο εσωτερικό του θαλάμου. Για την συγκεκριμένη τεχνική, χρησιμοποιούνται δύο αντλίες κενού, η πρώτη δημιουργεί ένα κενό της τάξεως του  $10^{-5}$  bar, ενώ η δεύτερη δημιουργεί υψηλό κενό της τάξεως του  $10^{-7}$  bar. Στη συνέχεια, το δεύτερο στάδιο αναφέρεται στην χάραξη, η οποία χαρακτηρίζεται από τον καθοδικό καθαρισμό. Σε αυτό το βήμα, το υπόστρωμα βομβαρδίζεται με ιόντα από την

χάραξη πλάσματος, με σκοπό να καθαριστούν τυχόν ρύποι από την επιφάνεια του υποστρώματος. Είναι μια σημαντική διαδικασία, αφού οι ιδιότητες του υποστρώματος επηρεάζουν άμεσα την σκληρότητα, την ποιότητα της επιφάνειας, και την πρόσφυση [117], [118]. Στο τρίτο στάδιο λαμβάνει μέρος η εναπόθεση. Το υλικό ( τιτάνιο, χρώμιο, νιτρίδια ή οξείδια) το οποίο υπόκειται σε εναπόθεση, προβάλλεται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Τέλος, το τέταρτο στάδιο αναφέρεται στην επιστροφή του θαλάμου εναπόθεσης σε κανονικές συνθήκες που αναφέρονται τόσο στην θερμοκρασία όσο και στην πίεση του. Για να επιτευχθεί αυτό, χρησιμοποιείται ένα σύστημα ψύξης νερού, το οποίο θα ψύχει ξεχωριστά τις αντλίες κενού και τον στόχο. Είναι πολύ σημαντικό το σύστημα να μην επηρεάζει καθόλου τις επιστρώσεις, διότι υπάρχει μεγάλη πιθανότητα ανεπανόρθωτης βλάβης. Παρόλο που το σύστημα ψύξης είναι αναγκαίο, αποτελεί μειονέκτημα, διότι μειώνει τον ρυθμό παραγωγής και αυξάνει το ενεργειακό κόστος. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρέως και αναλύονται παρακάτω είναι Pulse Laser Deposition, Magnetron Sputtering, DC Sputtering, RF Sputtering και Ion Beam Sputtering.

### **Παλμική εναπόθεση με λέιζερ-Pulsed Laser Deposition (PLD)**

Η παλμική εναπόθεση με λέιζερ είναι μια τεχνική φυσικής εναπόθεσης ατμών. Στην PLD, μια παλμική δέσμη λέιζερ υψηλής ισχύος εστιάζεται μέσα σε θάλαμο κενού για να χτυπήσει έναν στόχο του υλικού που πρόκειται να εναποτεθεί, όπως φαίνεται στην εικόνα 31. Η συγκεκριμένη δέσμη χρησιμοποιείται για την αφαίρεση υλικού με σκοπό στην συνέχεια να εναποτεθεί το λεπτό υμένιο μέσα στον θάλαμο. Πιο συγκεκριμένα, η παλμική δέσμη λέιζερ είναι ένας τύπος διαδικασίας εξάχνωσης του υλικού που χρησιμοποιεί λέιζερ παλμούς για την εξάτμιση του υλικού- στόχου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την δημιουργία ενός σύννεφου πλάσματος το οποίο κατευθύνεται προς το υπόστρωμα προσκολλάται πάνω του και σχηματίζεται το λεπτό υμένιο [119]. Ενώ η βασική διαδικασία είναι απλή σε σχέση με άλλες τεχνικές εναπόθεσης, τα φυσικά φαινόμενα της αλληλεπίδρασης του στόχου λέιζερ και της ανάπτυξης του φιλμ είναι αρκετά πολύπλοκα. Ειδικότερα, όταν ο παλμός λέιζερ απορροφάται από τον στόχο μετατρέπεται πρώτα σε ηλεκτρική διέγερση και εν συνέχεια σε θερμική, χημική και μηχανική με αποτέλεσμα την εξάτμιση, την αφαίρεση και τελικά την δημιουργία του πλάσματος. Η συγκεκριμένη μορφή του πλάσματος αποτελείται από πολλά ενεργειακά είδη, όπως ιόντα, ηλεκτρόνια, άτομα, λιωμένα σφαιρίδια, σωματίδια, τα οποία συσσωρεύονται σε ένα σύννεφο το οποίο εναποτίθεται σε ένα θερμό υπόστρωμα [120], [121].

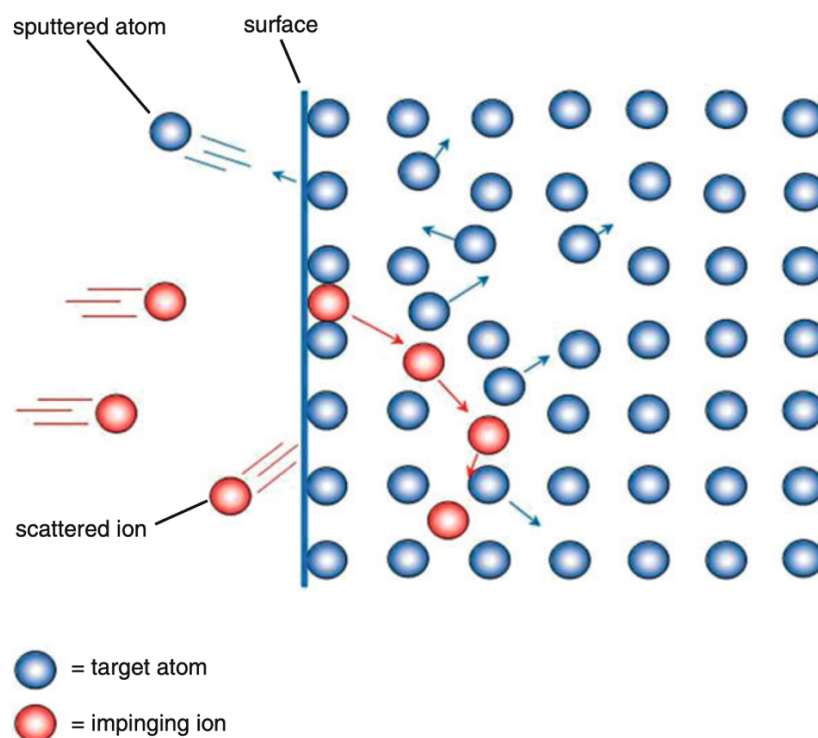


Εικόνα 31: Σχηματική απεικόνιση PLD [122]

Στην παλμική εναπόθεση με λέιζερ, το στερεό ακτινοβολείται από παλμούς λέιζερ υψηλής ισχύος σε πίεση που φτάνει έως και  $10^{-6}$  Torr. Λόγω της απορρόφησης της ισχύος του λέιζερ, τα επιφανειακά στρώματα του στερεού εξατμίζονται και συλλέγονται στο υπόστρωμα για να σχηματιστεί ένα λεπτό υμένιο. Η ποιότητα του λεπτού υμενίου από το PLD εξαρτάται από το διάφορες παραμέτρους, όπως το μήκος κύματος του λέιζερ, η ενέργεια, η πίεση του περιβάλλοντος αερίου, η παλμική διάρκεια και η απόσταση του στόχου από το υπόστρωμα [123]. Η διαδικασία αποκόλλησης κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης μπορεί να ελεγχθεί και να παρακολουθηθεί με τη χρήση φθορισμού επαγόμενου από λέιζερ, τη μοριακή ισοτοπική φασματοσκοπία απόσπασης με λέιζερ, και τη φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής [124]–[126].

### Ιοντοβολή μέσω μαγνητών-Magnetron Sputtering

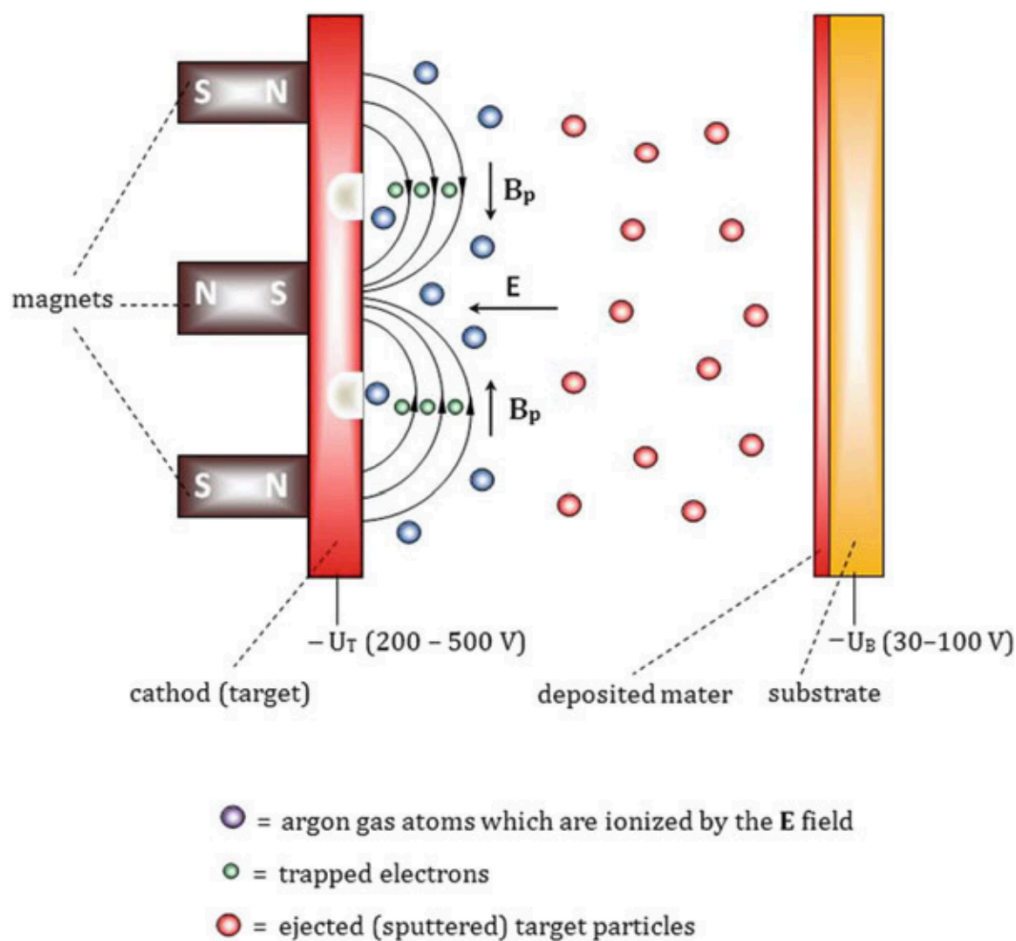
Γενικά η περιγραφή μιας “απλής” τεχνικής sputtering, αναφέρεται σε έναν στόχο ή μια κάθοδο που βομβαρδίζεται με ιόντα παράγοντας μια λάμψη που ονομάζεται πλάσμα το οποίο βρίσκεται μπροστά από τον στόχο. Ο βομβαρδισμός των ιόντων προκαλεί την μετακίνηση των ατόμων του στόχου, τα οποία στην συνέχεια προσπίπτουν πάνω στο υπόστρωμα σχηματίζοντας ένα λεπτό υμένιο. Συνάμα, κατά την διάρκεια του βομβαρδισμού των ιόντων, δευτερεύοντα ηλεκτρόνια αποβάλλονται από την επιφάνεια του στόχου και συμβάλουν στην διατήρηση του πλάσματος μέσα στον θάλαμο [127]. Η βασική τεχνική πλάσματος είναι γνωστή εδώ και αρκετά χρόνια και χρησιμοποιείται ευρέως, ωστόσο ο χαμηλός ρυθμός εναπόθεσης, οι επιδράσεις από τις υψηλές θερμοκρασίες στο υπόστρωμα και οι χαμηλές αποδόσεις ιονισμού, περιορίζουν την ανάπτυξη και την αποτελεσματικότητα των λεπτών υμενίων. Αυτό έφερε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μιας ενισχυμένης τεχνικής που αποκαλείτε magnetron sputtering, με σκοπό την αποφυγή των προαναφερθέντων περιορισμών.



Εικόνα 32: Το ανώτερο προσπίπτον ιόν εμφυτεύεται στην επιφάνεια του συμπαγούς υλικού , δημιουργώντας μια ακολουθία συγκρούσεων που οδηγεί στην εκτίναξη ενός ατόμου του υποστρώματος (sputtering). Το κατώτερο προσπίπτον ανακλάται στα άτομα του υποστρώματος. Η μετατόπιση των ατόμων απεικονίζει την ζημιά της ακτινοβολίας των ιόντων στο συμπαγές υλικό [128].

Η βασική αρχή της συγκεκριμένης τεχνικής, είναι η ενίσχυση του ιονισμού των ατόμων που προσπίπτουν στην επιφάνεια του στόχου, με σκοπό να αυξηθεί ο αριθμός των υλικών που διασκορπίζονται λόγω της σύγκρουσης των ιόντων, συγκριτικά με την συμβατική τεχνική sputtering. Αυτό επιτυγχάνεται με την δημιουργία ενός μαγνητικού πεδίου στην επιφάνεια του στόχου με την χρήση μαγνητών σε σχήμα πέταλου, οι οποίοι τοποθετούνται πίσω από την κάθοδο (στόχος). Το φυσικό φαινόμενο που δημιουργείται μπροστά από τον στόχο αναφέρεται και ως πλάσμα, δηλαδή το σημείο όπου τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια

διαχωρίζονται.



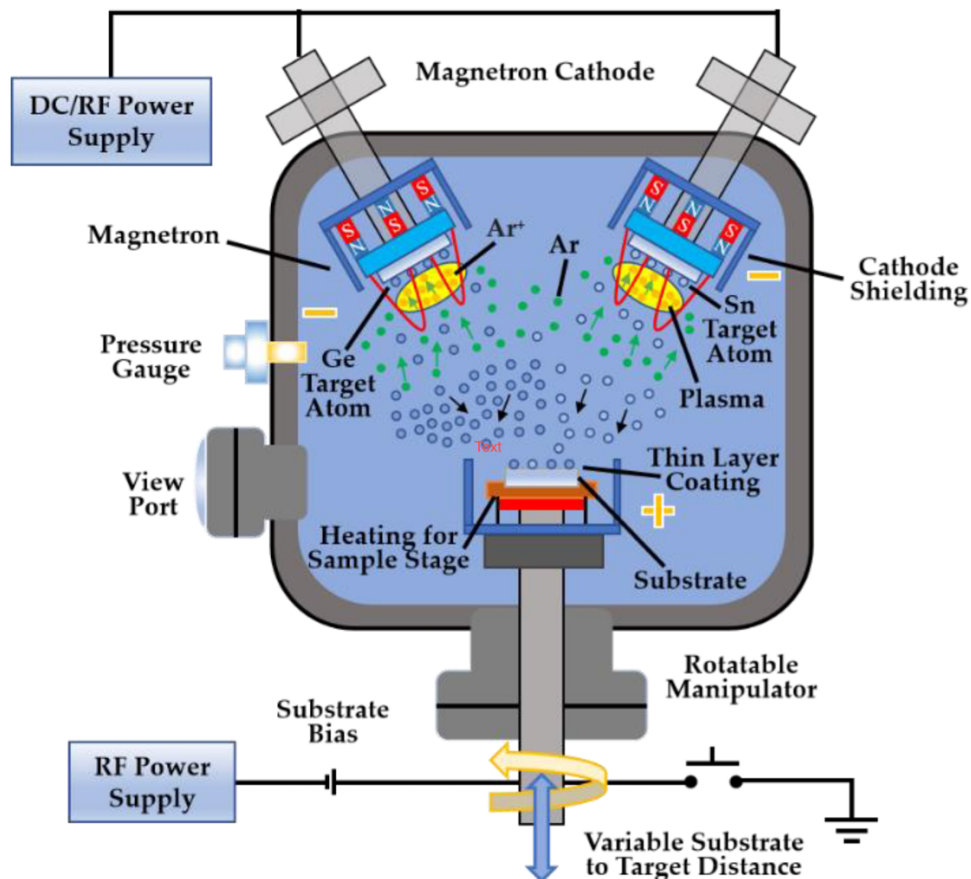
Εικόνα 33: Απεικόνιση των αρχών της τεχνικής Magnetron Sputtering δείχνοντας την διάταξη των μαγνητών πίσω από τον στόχο διατηρώντας αρνητικό δυναμικό  $U_T$ . Έτσι προκύπτει η το ηλεκτρικό πεδίο  $E$  και το μαγνητικό πεδίο  $B_p$  όπου οι γραμμές του είναι κάθετες στο ηλεκτρικό πεδίο  $E$ . οι δύο κενές περιοχές που εμφανίζονται στον στόχο υποδηλώνουν την διαδρομή των ιόντων. Στην δεξιά πλευρά απεικονίζεται το υπόστρωμα, με την κόκκινη περιοχή να υποδηλώνει την επίστροφη του υλικού-στόχου πάνω σε αυτό, το οποίο διατηρείται σε χαμηλότερο αρνητικό δυναμικό πόλωσης  $-U_B$  από τον στόχο [128].

Το μαγνητικό πεδίο αποτελείται από δύο βόρειους πόλους που βρίσκονται στα άκρα και από έναν νότιο πόλο που βρίσκεται στο κέντρο. Συνάμα δημιουργείται και ένα ηλεκτρικό πεδίο  $E$ , εφαρμόζοντας ένα αρνητικό πρόσημο στην δυναμική ενέργεια του στόχου  $-U_T$ , με το διάνυσμα του να είναι κάθετο στην επιφάνεια του στόχου. Αντιθέτως, οι γραμμές του μαγνητικού πεδίου  $B_p$  είναι παράλληλες στον στόχο. Ο χώρος στον οποίο λαμβάνει χώρα η τεχνική magnetron sputtering είναι ένας κλειστός θάλαμος που λειτουργεί κάτω από συνθήκες κενού της τάξεως του  $10^{-3} \text{ Pa}$ . Για να ξεκινήσει η διαδικασία πρέπει να υλοποιηθούν τέσσερα βασικά βήματα. Αρχικά, μια υψηλή τάση DC 1000-2000 V εφαρμόζεται στον στόχο, με σκοπό να ξεκινήσει η εκκένωση των μαγνητών. Στη συνέχεια αυτή η τάση μειώνεται σε 400-800 V και ένα αέριο (συνήθως Αργό) εισάγεται στον θάλαμο με την βοήθεια ενός ρυθμιστή. Εξαιτίας των υψηλών τάσεων μέσα στον θάλαμο, μια διαδικασία ιονισμού του αερίου λαμβάνει χώρα, δημιουργώντας ένα πλάσμα στο οποίο διαχωρίζονται τα ιόντα από τα ηλεκτρόνια. Τέλος, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται λόγω του ιονισμού επηρεάζονται από την δύναμη  $F$  που δημιουργείται λόγω του ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου αντίστοιχα και ορίζεται ως:



$$\mathbf{F} = -q \cdot (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}_p) \quad (9)$$

όπου  $q$  και  $v$  είναι το φορτίο και η ταχύτητα ενός ηλεκτρονίου αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια εγκλωβίζονται σε μια περιοχή όπου έχει δημιουργηθεί ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, το οποίο ονομάζεται “σκοτεινή περιοχή” και βρίσκεται πάνω από την επιφάνεια του στόχου. Τα εγκλωβισμένα ηλεκτρόνια είναι ικανά να ενισχύσουν την διαδικασία του ιονισμού, ιονίζοντας ένα μεγάλο ποσοστό του αερίου που εισχωρείτε στον θάλαμο. Αφού ξεκινήσει ο ιονισμός, τα θετικά πλέον ιόντα του αερίου επιταχύνονται προς τον αρνητικά φορτισμένο στόχο, με σκοπό να βομβαρδίσουν το υλικό-στόχο, ώστε να μεταφερθεί και να εναποτεθεί πάνω στο υπόστρωμα. Περίπου 5-10% των βομβαρδισμένων σωματιδίων, εκτοξεύονται ιονισμένα από την επιφάνεια του στόχου, έτσι τα θετικά πλέον σωματίδια επιταχύνονται ενάντια στο αρνητικά φορτισμένο υπόστρωμα, υπερβαίνοντας την ενέργεια των ουδέτερων σωματιδίων που έχουν παραχθεί [128].

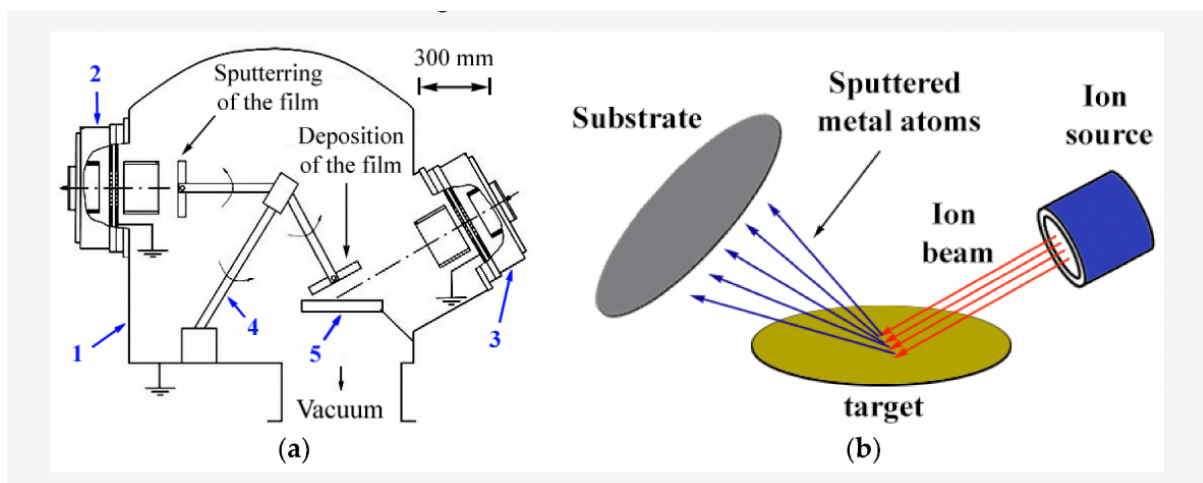


Εικόνα 34: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής Magnetron Sputtering [129].

Η προαναφερθείσα τεχνική ποικίλει σε εφαρμογές τόσο σε βιομηχανικό, ενεργειακό όσο και σε βιοϊατρικό επίπεδο. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται για διακοσμητικές εφαρμογές (θήκες ρολογιών, μουσικά όργανα, κοσμήματα), εφαρμογές για εργαλεία που αφορούν την βιομηχανία [130], οπτικές και φωτοβολταϊκές εφαρμογές [131], [132] και τέλος ιατρικές (βιοσυμβατά πρόσθετα) [133].

## Μέθοδος επιμετάλλωσης ιόντων-Ion plating method

Η τεχνική επιμετάλλωσης ιόντων (Ion plating), που παρουσιάζεται στην εικόνα 35 είναι μια φυσική τεχνική εναπόθεσης που χρησιμοποιεί την εξάτμιση με δέσμη ηλεκτρονίων. Αναλυτικότερα, το υλικό που χρησιμοποιείται για την επικάλυψη του υποστρώματος είναι ιονισμένο, εξατμίζεται με την βοήθεια ενός ηλεκτρικού τόξου και στην συνέχεια κατευθύνεται με μεγάλη ταχύτητα προς τον στόχο. Η διαδικασία εκτελείται μέσα σε κλειστό θάλαμο κενού και περικλείεται συνήθως από ένα αδρανές αέριο. Είναι σημαντικό τα υλικά που χρησιμοποιούνται για επιμετάλλωση, να υποβάλλονται σε επεξεργασίες καθαρισμού με σκοπό να εξαλείφονται ξένα υλικά. Η διαδικασία “Ion plating” μπορεί να είναι πανομοιότυπη με την διαδικασία “Sputtering”, όμως στην πρώτη περίπτωση ο στόχος βομβαρδίζεται με ιόντα άλλων υλικών (Αργό), με σκοπό να αποβάλει ξένα σωματίδια αντί να δημιουργήσει δεσμούς με αυτά. Έτσι, η συγκεκριμένη διαδικασία ξεκινάει από την στιγμή που ο στόχος προετοιμάζεται και επεξεργάζεται για επίστρωση. Με την βοήθεια ενός ηλεκτρικού τόξου που χρησιμοποιεί την ροή υψηλού ρεύματος και χαμηλής τάσης, το υλικό υφίσταται εξάτμιση. Εκτός από την εξάτμιση του υλικού, με την βοήθεια του ηλεκτρικού τόξου πραγματοποιείται και ο ιονισμός των ατόμων που απωθούνται μεταξύ τους λόγω των παρόμοιων ηλεκτρικών φορτίων. Στο τελικό στάδιο ο παραγόμενος ατμός που δημιουργήθηκε από τον στόχο, επιταχύνεται λόγω αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου με σκοπό την εναπόθεση ιονισμένης επίστρωσης στο υπόστρωμα. Ολοκληρώνοντας, η τεχνική επιμετάλλωσης ιόντων έχει την δυνατότητα να τροποποιηθεί με διάφορους τρόπους, από την εισαγωγή άλλων τύπων αερίου μέχρι τον συνδυασμών διαφορετικών υλικών με σκοπό την ποικιλομορφία των επικαλύψεων. Χαρακτηριστικό των επικαλύψεων είναι η ομοιομορφία τους, και το εξαιρετικά λεπτό πάχος τους. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν την συγκεκριμένη τεχνική ιδανική για επικαλύψεις υλικών με ανομοιόμορφο σχήμα. Τα υλικά που παράγονται, παρουσιάζουν αντοχή στην διάβρωση, υψηλή ανθεκτικότητα και σκληρότητα [134], [135].



Εικόνα 35: (a) Σχηματική απεικόνιση του εξοπλισμού του θαλάμου (b) και της διαδικασίας ion plating [136].

### **Ιοντοβολή μέσω ραδιοσυχνοτήτων-RF Sputtering**

Η τεχνική “RF Sputtering”, είναι μια εξειδικευμένη τεχνική που χρησιμοποιείται για την εναπόθεση λεπτών υμενίων και λειτουργεί με εναλλαγή του ηλεκτρικού δυναμικού σε ραδιοσυχνότητες για να αποτρέψει τη συσσώρευση φορτίου σε ορισμένα υλικά-στόχους. Στην “RF Sputtering”, η κάθοδος (το υλικό-στόχος) και η άνοδος συνδέονται σε σειρά με έναν πυκνωτή φραγής, ο οποίος αποτελεί μέρος ενός δικτύου προσαρμογής σύνθετης αντίστασης. Το δίκτυο αυτό διευκολύνει τη μεταφορά ισχύος από την πηγή RF στην εκκένωση πλάσματος. Με τον βομβαρδισμό της καθόδου με υψηλή τάση σε θάλαμο κενού, παράγονται ιόντα υψηλής ενέργειας τα οποία προκαλούν την εκτόξευση ατόμων, και σχηματίζουν ένα λεπτό φιλμ στο υπόστρωμα. Η “RF Sputtering”, λειτουργεί σε σταθερή συχνότητα 13,56 MHz. Η χρήση του πυκνωτή φραγής επιτρέπει την ανάπτυξη DC self-bias, ενισχύοντας τη βελτιστοποίηση της μεταφοράς ισχύος μεταξύ του υλικού-στόχου και του παραγόμενου πλάσματος. Η “RF Sputtering”, προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα, όπως η δυνατότητα εναπόθεσης λεπτών υμενίων σε μονωτικά υλικά, η διατήρηση πλάσματος σε χαμηλές πιέσεις (0,13 έως 2 Pa), η ομοιόμορφη κατανομή του πλάσματος RF σε όλο το θάλαμο, η ελαχιστοποίηση της διάβρωσης της επιφάνειας του στόχου και η μείωση του φαινομένου του τόξου με τον καθαρισμό του υλικού του στόχου μετά από κάθε κύκλο. Αυτά τα πλεονεκτήματα καθιστούν την “RF Sputtering” μια πολύτιμη τεχνική για διάφορες εφαρμογές εναπόθεσης λεπτών υμενίων [137].

### **Ιοντοβολή μέσω συνεχούς ρεύματος-DC Sputtering**

Η τεχνική εναπόθεσης “Sputtering”, χρησιμοποιεί διαφορετικές πηγές ενέργειας και πιέσεις λειτουργίας ανάλογα με τη διαμόρφωση. Η “DC Sputtering”, περιλαμβάνει ένα ζεύγος επίπεδων ηλεκτροδίων, δηλαδή την ψυχρή κάθοδο και την άνοδο. Το υλικό-στόχος που πρόκειται να εναποτεθεί τοποθετείται στην κάθοδο, ενώ το υπόστρωμα τοποθετείται στην άνοδο. Το αέριο αργό χρησιμοποιείται συνήθως ως αέριο εργασίας εντός του θαλάμου εναπόθεσης λόγω της μεγαλύτερης μάζας του σε σύγκριση με το νέων (Ne) και το ήλιο (He). Η μεγαλύτερη μάζα του αργού επιτρέπει πιο ενεργητικές συγκρούσεις με το υλικό-στόχο και είναι επίσης οικονομικά αποδοτικό σε σύγκριση με το ξένον (Xe) και το κρυπτόν (Kr). Μεταξύ της καθόδου (υλικό-στόχος) και της ανόδου (υπόστρωμα) εφαρμόζεται συνεχής τάση για τη διατήρηση της εκκένωσης πυράκτωσης. Τα προκύπτοντα αέρια ιόντα από την εκκένωση πυράκτωσης επιταχύνονται προς το υλικό-στόχο, προκαλώντας τη δημιουργία ιοντοβολής (sputtering) και με αποτέλεσμα την εναπόθεση λεπτού υμένιου στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στο σύστημα, ο στόχος αποτελείται συνήθως από ένα αγωγίμο υλικό, συχνά ένα μέταλλο, καθώς η εκκένωση πυράκτωσης διατηρείται μεταξύ των μεταλλικών ηλεκτροδίων. Αυτό επιτρέπει αποτελεσματικές διαδικασίες τόσο στο “Sputtering” όσο και στην εναπόθεση του υλικού [138]–[140].

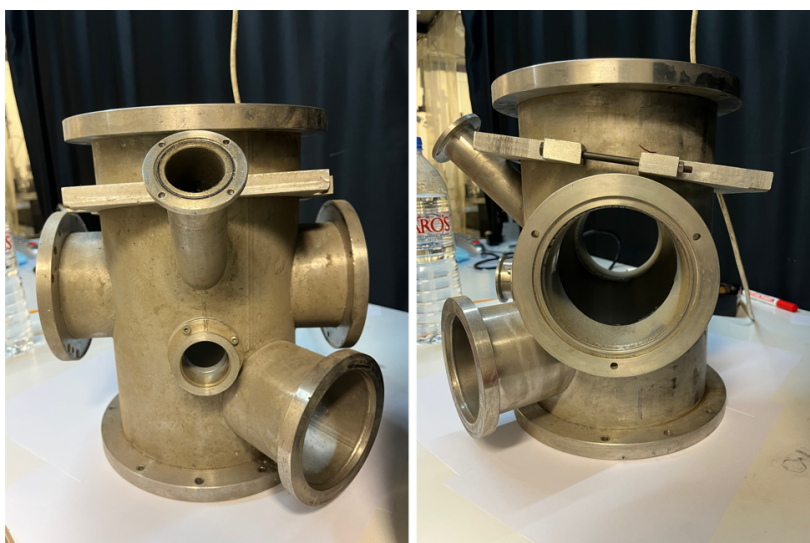
## Κεφάλαιο 5: Μεθοδολογία κατασκευής θαλάμου

### 5.1: Ερευνητικός στόχος

Στη παρούσα διπλωματική ως εφαρμογή ανάπτυξης λεπτών υμενίων, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική εναπόθεσης θερμικής εξάτμισης. Με την ενσωμάτωση βασικών εξαρτημάτων, όπως το σώμα του θαλάμου, το σύστημα κενού, την πηγή εξάτμισης, τη υποδοχή υποστρώματος και τα όργανα παρακολούθησης, κατασκευάστηκε ένα σύστημα με στόχο να δημιουργηθεί μια πλατφόρμα ικανή να παράγει υψηλής ποιότητας λεπτά υμένια με ελεγχόμενες ιδιότητες. Οι σχεδιαστικές εκτιμήσεις περιλαμβάνουν παράγοντες όπως η συμβατότητα των υλικών, οι συνθήκες κενού, ο έλεγχος της θερμοκρασίας και τα μέτρα ασφαλείας. Μέσω αυτού του έργου, θα αποκτηθεί μια ολοκληρωμένη κατανόηση της διαδικασίας θερμικής εξάτμισης και των επιπτώσεών της στην ανάπτυξη λεπτών υμενίων, συμβάλλοντας στην πρόοδο των τεχνικών εναπόθεσης λεπτών υμενίων. Η επιτυχής υλοποίηση του προσαρμοσμένου θαλάμου θερμικής εξάτμισης θα επιτρέψει την περαιτέρω διερεύνηση και βελτιστοποίηση διαφόρων συστημάτων, υλικών και παραμέτρων εναπόθεσης, ανοίγοντας δρόμους για ποικίλες εφαρμογές σε τομείς όπως η ηλεκτρονική, η οπτική και η μετατροπή ενέργειας.

### 5.2: Σχεδιασμός και κατασκευή

Ο προσαρμοσμένος θάλαμος για θερμική εξάτμιση σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε ακολουθώντας μια συστηματική προσέγγιση βήμα προς βήμα. Το αρχικό στάδιο περιλάμβανε τον προσδιορισμό των ειδικών απαιτήσεων του θαλάμου, συμπεριλαμβανομένου του μεγέθους του υποστρώματος, των παραμέτρων εναπόθεσης και της συμβατότητας με διάφορα υλικά. Στη συνέχεια συντάχθηκε ο σχεδιασμός του θαλάμου, λαμβάνοντας υπόψη παράγοντες όπως η ευκολία πρόσβασης, η ομοιομορφία της θερμοκρασίας και της πίεσης και η ενσωμάτωση διαφόρων εξαρτημάτων. Ως κύριο υλικό επιλέχθηκε ο υψηλής ποιότητας ανοξείδωτος χάλυβας για τις εξαιρετικές θερμικές ιδιότητες και τις ιδιότητες κενού.



Εικόνα 36: Τα πρώτα στάδια κατασκευής του θαλάμου

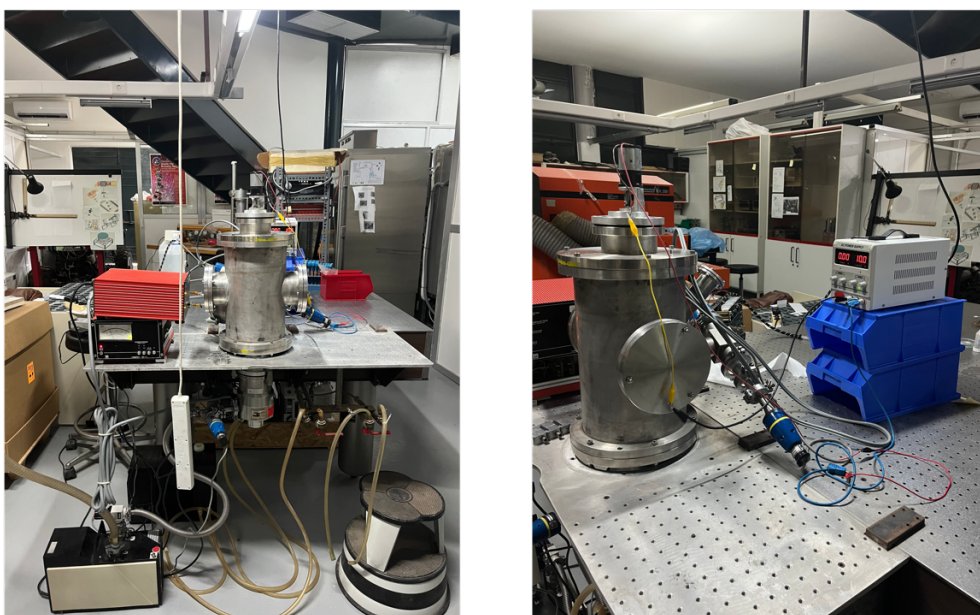


Η διαδικασία κατασκευής ξεκίνησε με την κατασκευή του σώματος του θαλάμου της εικόνας 36 με τη χρήση τεχνικών κατεργασίας ακριβείας. Δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στη διασφάλιση της σωστής στεγανοποίησης και στη διατήρηση της δομικής ακεραιότητας. Κατασκευάστηκαν προσαρμοσμένες φλάντζες για την υποδοχή θυρίδων κενού, θυρίδων προβολής και διάφορων διόδων τροφοδοσίας για ηλεκτρικές συνδέσεις. Μια ειδική υποδοχή που παρουσιάζεται στην εικόνα 37 ενσωματώθηκε για την ακριβή τοποθέτηση της πηγής εξάτμισης, επιτρέποντας την εύκολη εγκατάσταση και ευθυγράμμιση.



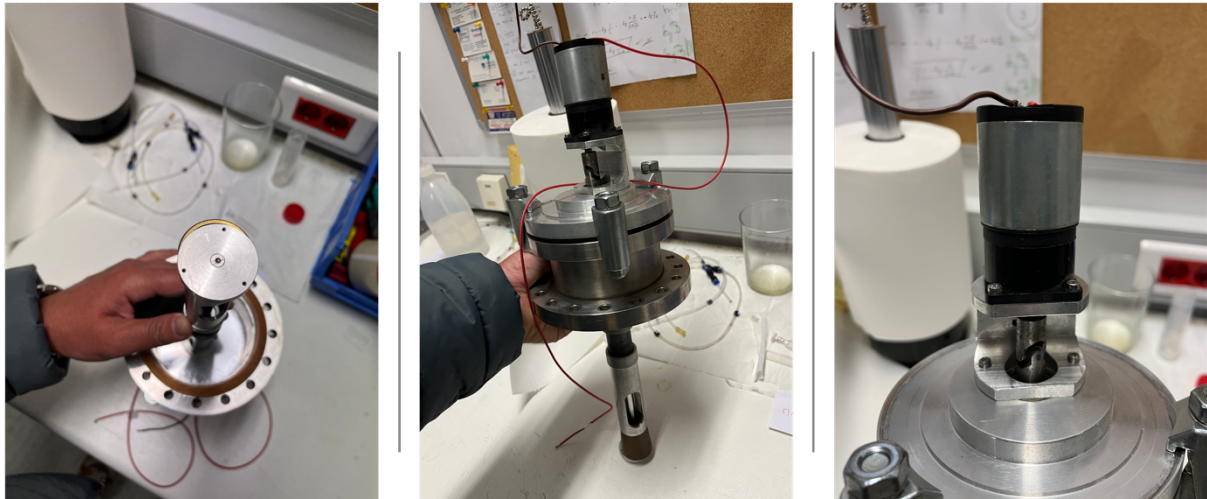
Εικόνα 37: Ειδική κατασκευή τοποθέτησης της πηγής εξάτμισης

Για να επιτευχθούν και να διατηρηθούν οι απαιτούμενες συνθήκες κενού, ένα ισχυρό σύστημα κενού ενσωματώθηκε στο σχεδιασμό του θαλάμου. Αυτό περιλάμβανε μια υψηλής χωρητικότητας στροβιλομοριακή αντλία για την εκκένωση, η οποία υποστηρίζεται από μια αντλία περιστροφικών περυγίων. Οι κατάλληλες βαλβίδες, τα μανόμετρα που παρατηρούνται στην εικόνα 38 τοποθετήθηκαν στρατηγικά ώστε να διευκολύνεται ο εύκολος έλεγχος και η παρακολούθηση του επιπέδου κενού.



Εικόνα 38: Συνδεσμολογία του συστήματος κενού, των βαλβιδών και των ειδικών μανόμετρων.

Η υποδοχή υποστρώματος στην εικόνα 39 σχεδιάστηκε σχολαστικά για να συγκρατεί με ασφάλεια τα υποστρώματα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εναπόθεσης. Υιοθετήθηκε ένας ευέλικτος σχεδιασμός, ο οποίος επέτρεπε την περιστροφή του υποστρώματος, αλλά και την μετατόπιση του στον άξονα z ώστε να διασφαλίζεται η ομοιόμορφη εναπόθεση υμένιου σε ολόκληρη την επιφάνεια.



Εικόνα 39: Κατασκευή υποδοχής του υποστρώματος με δυνατότητα περιστροφής και μετατόπισης στον άξονα z.

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κατασκευής δόθηκε ύψιστη σημασία στα θέματα ασφάλειας. Ο θάλαμος ήταν εξοπλισμένος με μηχανισμούς ασφάλισης και διακοπής λειτουργίας έκτακτης ανάγκης για να διασφαλιστεί η ασφάλεια του χειριστή. Εφαρμόστηκε κατάλληλη θωράκιση για την προστασία από την ακτινοβολία και τις εξωτερικές ηλεκτρικές παρεμβολές.



Εικόνα 40: Δοκιμή του θαλάμου για την ασφαλή λειτουργία και την βέλτιστη αποδοτικότητα του.

Καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας κατασκευής, εφαρμόστηκαν τακτικές δοκιμές, βαθμονόμηση και μέτρα ποιοτικού ελέγχου για να διασφαλιστεί η βέλτιστη απόδοση και αξιοπιστία του προσαρμοσμένου θαλάμου θερμικής εξάτμισης. Η στενή συνεργασία με ειδικούς στον τομέα και η τήρηση των βιομηχανικών προτύπων και των κανονισμών



ασφαλείας έπαιξαν ζωτικό ρόλο στην επιτυχή υλοποίηση του θαλάμου, ο οποίος αποτελεί πλέον μια στιβαρή και ευέλικτη πλατφόρμα για την εναπόθεση λεπτών υμενίων.

### **5.3: Δοκιμή και βαθμονόμηση θαλάμου**

Στην παρούσα μελέτη, μετά την κατασκευή του προσαρμοσμένου θαλάμου για τη φυσική εναπόθεση ατμών (PVD), διεξήχθη μια σειρά πειραμάτων για την αξιολόγηση της λειτουργικότητας και της απόδοσης του θαλάμου. Στόχος ήταν η εναπόθεση λεπτών υμενίων χαλκού σε υποστρώματα από αφρό νικελίου. Ο αφρός νικελίου επιλέχθηκε ως υλικό υποστρώματος λόγω των πορωδών χαρακτηριστικών του και της μεγάλης επιφάνειας, τα οποία το καθιστούν κατάλληλο για ποικίλες εφαρμογές.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ο θάλαμος προετοιμάστηκε σχολαστικά για κάθε εναπόθεση. Τα υποστρώματα καθαρίστηκαν πρώτα με HCL (35%) σε ανάδευση με υπερήχους για να καθαριστεί η επιφάνεια από τα επιφανειακά οξείδια του μετάλλου καθώς και από τις οργανικές ενώσεις. Κατόπιν πλύθηκαν επιμελώς με απιονισμένο νερό και έπειτα τοποθετήθηκαν ξανά σε υπερήχους με διάλυμα καθαρής αιθανόλης. Στη συνέχεια, τα υποστρώματα από αφρό νικελίου τοποθετήθηκαν προσεκτικά στον ειδικά σχεδιασμένο φορέα υποστρώματος, ο οποίος παρείχε ακριβείς δυνατότητες περιστροφής για τη διασφάλιση της ομοιόμορφης κάλυψης του φιλμ.

Για την εναπόθεση χαλκού χρησιμοποιήθηκε πηγή χαλκού υψηλής καθαρότητας (99%) και η διαδικασία εναπόθεσης πραγματοποιήθηκε σε ελεγχόμενο περιβάλλον κενού. Ο χρόνος εναπόθεσης βελτιστοποιήθηκε ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος του υμένιου χαλκού. Κάθε εναπόθεση διεξήχθη υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, με προσεκτικά ρυθμισμένη πίεση. Μετά τα πειράματα εναπόθεσης, οι λεπτές μεμβράνες που εναποτέθηκαν χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας διάφορες αναλυτικές τεχνικές. Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση της μορφολογίας και της μικροδομής των φιλμ, αποκαλύπτοντας ομοιόμορφες και προσκολλημένες επικαλύψεις. Χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία ακτίνων Χ διασποράς ενέργειας (EDS) για την ανάλυση της στοιχειακής σύνθεσης και την επιβεβαίωση της παρουσίας των εναποτιθέμενων υλικών.

Συνολικά, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν την επιτυχή λειτουργικότητα του προσαρμοσμένου θαλάμου PVD, αποδίδοντας καλά ελεγχόμενες και ομοιόμορφες εναποθέσεις λεπτών μεμβρανών χαλκού, σε υποστρώματα αφρού νικελίου. Τα ευρήματα παρέχουν πολύτιμες γνώσεις σχετικά με την καταλληλότητα του θαλάμου για ποικίλες εναποθέσεις υλικών και ανοίγουν το δρόμο για μελλοντική εξερεύνηση νέων εφαρμογών σε τομείς όπως η κατάλυση, οι ηλεκτροχημικές συσκευές και τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας.

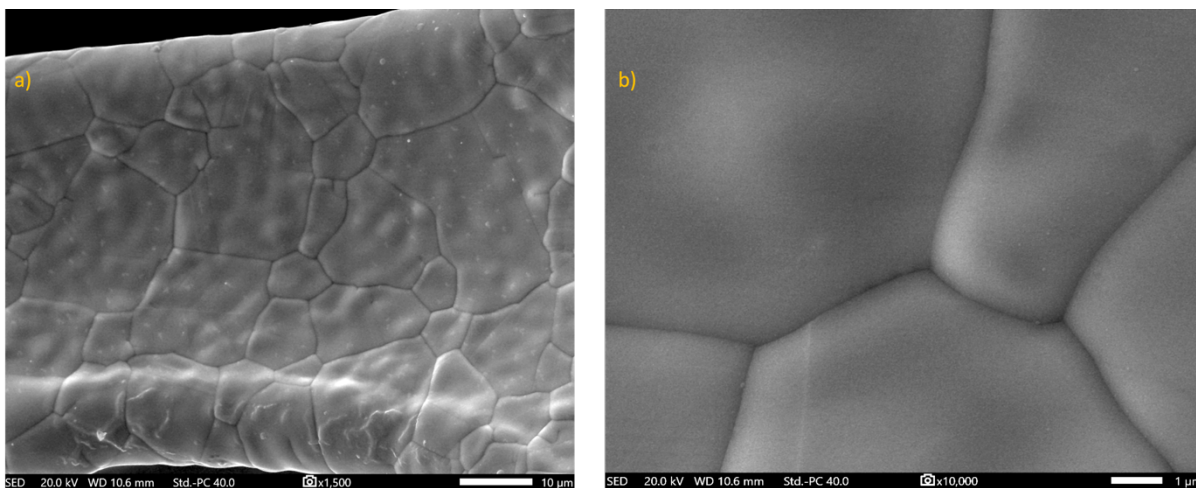
## Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα και συζήτηση

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των εναποθέσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά την διάρκεια δοκιμής και βαθμονόμησης του θαλάμου. Πιο συγκεκριμένα η μελέτη αναφέρεται στον χαρακτηρισμό των λεπτών μεμβρανών που εναποτέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν χρησιμοποιώντας τις τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS). Πέραν από τον χαρακτηρισμό των λεπτών υμενίων, πραγματοποιήθηκε μια μέτρηση του πάχους της επίστρωσης με την βοήθεια του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM). Η ποσοτική μελέτη που υλοποιήθηκε είχε σκοπό να αξιολογήσει την λειτουργικότητα, την αποτελεσματικότητα, αλλά και πόσο μάλλον την ασφάλεια χρήσης της κατασκευής.



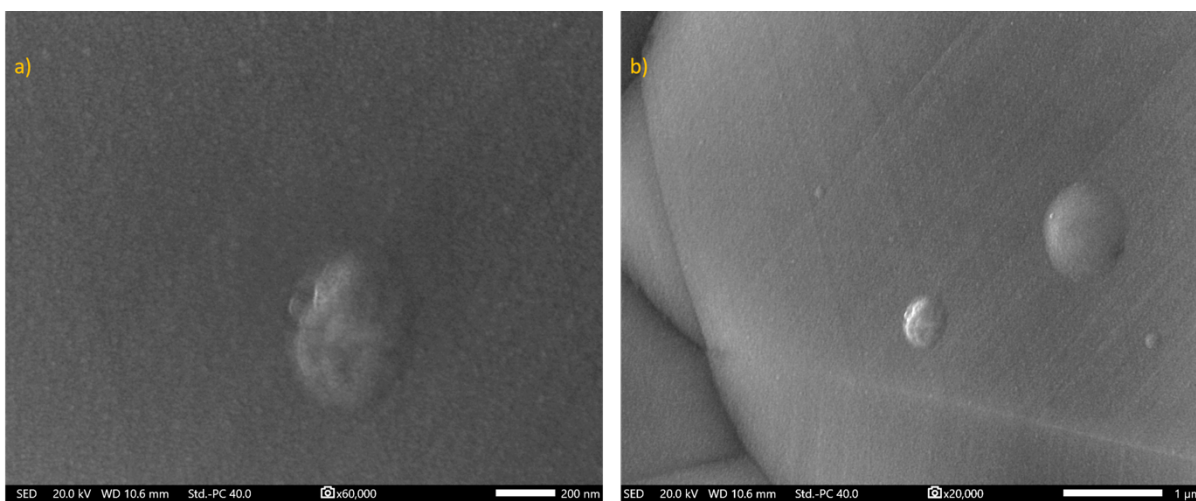
Εικόνα 41: Εικόνες SEM από την επίστρωση Cu σε υπόστρωμα Ni μεγένθυσης (a) x200 (b) x500

Η τεχνική SEM χρησιμοποιήθηκε για την διερεύνηση της μορφολογίας και της μικροδομής των λεπτών υμενίων. Αναλυτικότερα τραβήχτηκαν οι εικόνες της εναπόθεσης Cu σε υπόστρωμα αφρού Ni με μια αλληλουχία μεγέθυνσης που ξεκίνησε από μια μακρινή φωτογραφία της τάξεως x200, και στην συνέχεια ακολούθησαν οι υπόλοιπες x500, x1500, x10000, x20000 και x60000 αντιστοίχως. Συνάμα πραγματοποιήθηκε η τεχνική EDS με σκοπό την ανάλυση της στοιχειακής σύνθεσης και την επιβεβαίωση της παρουσίας του εναποτιθέμενου υλικού.

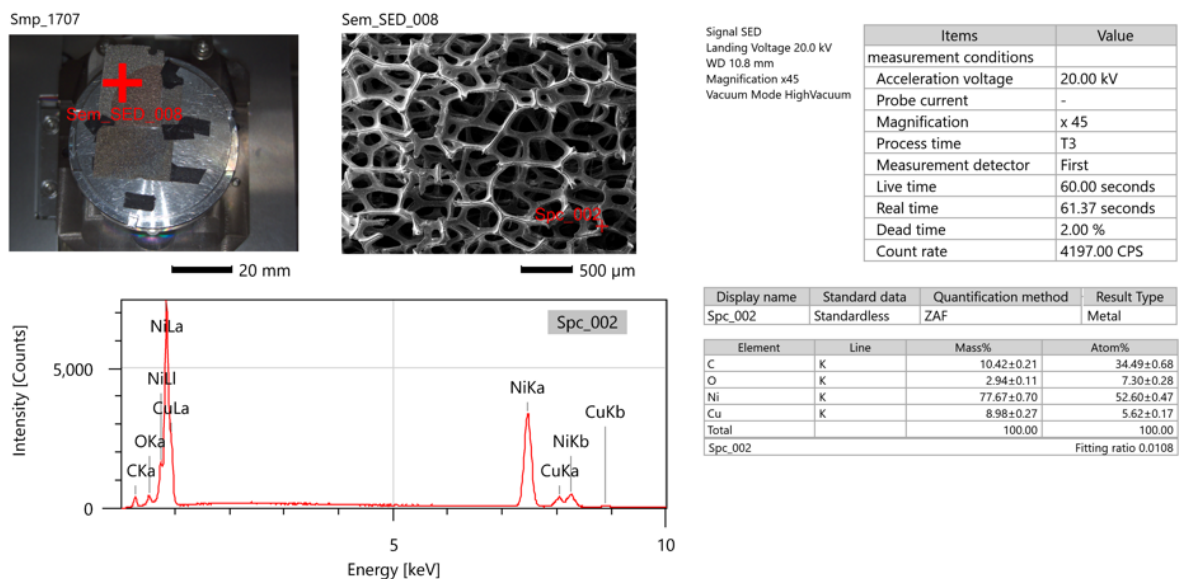


Εικόνα 42: Εικόνες SEM από την επίστρωση Cu σε υπόστρωμα Ni μεγένθυσης (a) x1500 (b) x10000

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στις εικόνες 41-45. Η ποσοτική μελέτη της εναπόθεσης του Cu έδειξε ότι ήταν επιτυχής αφού διακρίνονται τα στοιχεία εναπόθεσης μέσω της ανάλυσης EDS στην εικόνα 44, αλλά και πόσο μάλλον με γυμνό μάτι λόγω της διαφορετικότητας των χρωμάτων Cu-Ni που παρουσιάζονται στην εικόνα 46. Από την άλλη μεριά ενώ η εναπόθεση στάθηκε επιτυχής, οι λήψεις από το SEM στις εικόνες 41-43 δεν αναδεικνύουν κάποια αλλαγή στην μορφολογία και στην μικροδομή του υποστρώματος.

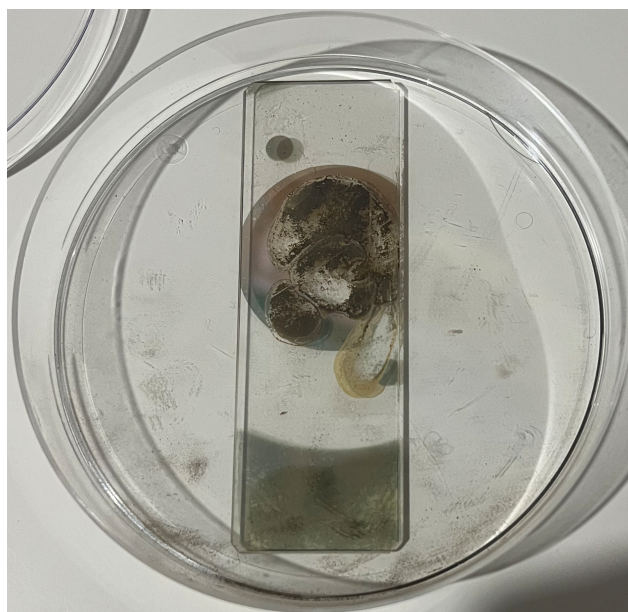


Εικόνα 43: Εικόνες SEM από την επίστρωση Cu σε υπόστρωμα Ni μεγένθυσης (a) x20000 (b) x60000



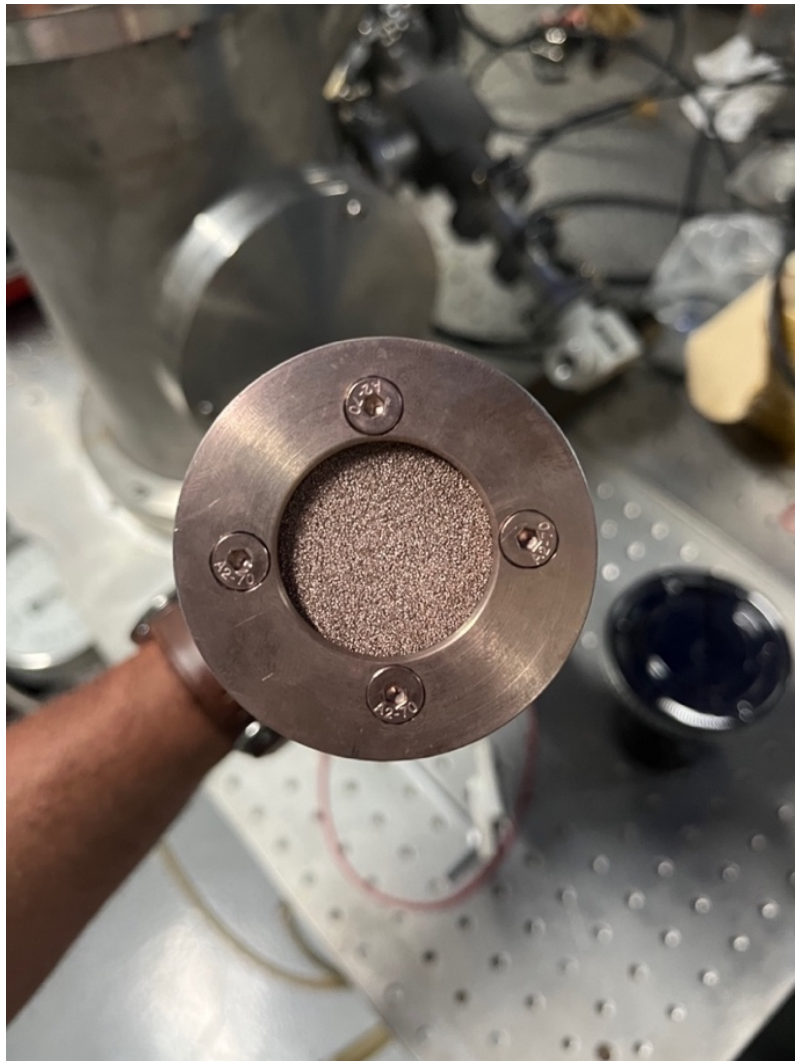
Εικόνα 44: Ποσοτική ανάλυση EDS της επίστρωσης Cu σε υπόστρωμα Ni

Τέλος πραγματοποιήθηκαν δύο ακόμα επιστρώσεις χαλκού. Η πρώτη επίστρωση εναποτέθηκε πάνω σε γυαλί με σκοπό να μετρηθεί το πάχος με την βοήθεια του AFM. Αναλυτικότερα η μέτρηση έδειξε ότι το πάχος της επίστρωσης ξεκινάει από την τιμή των 14 nm και φτάνει στην τιμή των 15μm το οποίο είναι απόλυτα λογικό, αφού στην άκρη του δείγματος η επίστρωση αναμενόταν να είναι πιο αχνή σε σχέση με την επίστρωση στο κέντρο του. Η δεύτερη εναπόθεση πραγματοποιήθηκε σε πολυμερές τεφλόν μήκους 150mm. Η εναπόθεση στάθηκε επιτυχής με το εύρος της να καλύπτει όλο το υπόστρωμα. Παρατηρήθηκε ότι και στις δύο περιπτώσεις στο κέντρο του υποστρώματος η εναπόθεση φαίνεται πιο ομοιόμορφη και παχιά σε σύγκριση με την άκρη του.



Εικόνα 45 Εναπόθεση χαλκού πάνω σε γυαλί





Εικόνα 46: Εναπόθεση χαλκού σε υπόστρωμα νικέλιου.

Είναι σαφές λοιπόν ότι η εναπόθεση ενός λεπτού υμένιου επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως η πίεση του θαλάμου, ο χρόνος εναπόθεσης, η θερμοκρασία ακόμη και το ύψος του υποστρώματος πάνω από την πηγή εξάχνωσης. Για αυτόν τον λόγο θα πρέπει να διερευνηθούν όλοι οι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά την εναπόθεση και να βελτιστοποιηθούν έτσι ώστε ο θάλαμος να θεωρηθεί αποδοτικός και ικανός να καλύψει τις ανάγκες τόσο σε ερευνητικό, όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Πάραυτα ο θάλαμος μπορεί να θεωρηθεί αποτελεσματικός και ασφαλής ανεξαρτήτως αν χρήζει περαιτέρω βελτίωσης.

## Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα και προτάσεις

Από τον 20<sup>ο</sup> αιώνα και μετά παρατηρείται μια συνεχής εξέλιξη στις τεχνικές ανάπτυξης λεπτών υμενίων λόγω της αυξημένης ζήτησης για προηγμένα συστήματα που απαιτούν να έχουν πολλαπλές, και συχνά πολύπλοκες φυσικές/χημικές ιδιότητες για να λειτουργούν ικανοποιητικά στις ανάγκες της βιομηχανίας. Με σκοπό την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων και την βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών τους απαιτείται κατανόηση της λειτουργίας των τεχνικών εναπόθεσης. Στην συγκεκριμένη διπλωματική γίνεται μια ανασκόπηση βιβλιογραφίας που έχει σκοπό να αναδείξει την εξέλιξη των τεχνικών ανά τα χρόνια. Συνάμα πραγματοποιείται μια ανάλυση στον τρόπο με τον οποίο αναπτύσσονται τα λεπτά υμένα σε μικρομοριακό επίπεδο, με σκοπό την κατανόηση των τριών βασικών μοντέλων ανάπτυξης λεπτών υμενίων. Έπειτα παρουσιάζεται μια σύντομη περιγραφή των τεχνικών εναπόθεσης, όπου χωρίζονται στις δύο βασικές κατηγορίες της φυσικής και της χημικής εναπόθεσης ατμών, με σκοπό την κατανόηση λειτουργίας της κάθε τεχνικής, άλλα και το εύρος χρήσης τους. Τέλος έχοντας κατανοήσει τον τρόπο λειτουργίας των τεχνικών εναπόθεσης και κατέχοντας τις απαραίτητες γνώσεις, κατασκευάζεται ένας θάλαμος ο οποίος ακολουθεί το βιομηχανικό πρότυπο της θερμικής εξάχνωσης υπό κενό στοχεύοντας στην δημιουργία μιας ιδιοκατασκευής ικανής να σταθεί ισάξια των προσδοκιών τόσο σε ερευνητικό, όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο.

Είναι κατανοητό ότι η επιστήμη των υλικών και πιο συγκεκριμένα η ανάπτυξη λεπτών υμενίων αποτελεί μια πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα. Το κλειδί για την κατανόηση των θεμελιωδών είναι να τεθούν σωστά ερωτήματα που θα απαντούν στις προκλήσεις της σημερινής εποχής. Με ποιον τρόπο μπορεί να αναπτυχθεί καλύτερα ένα λεπτό υμένιο; Ποια τεχνική θεωρείται η πιο ασφαλής; Είναι μια διαδικασία επίπονη τόσο σε οικονομικό όσο και σε περιβαλλοντικό επίπεδο; Ποια τεχνική θεωρείται η πιο ιδανική; Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων; Μελετώντας την συγκεκριμένη διπλωματική μπορεί κανείς να απαντήσει αυτά τα ερωτήματα και ίσως να καταφέρει να δημιουργήσει και αλλά που θα βοηθήσουν στην εξέλιξη της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων.

Συμπερασματικά, οι τεχνικές μετάπτωσης λεπτών υμενίων αποτελούν μια περίπλοκη διαδικασία λόγω των πολυδιάστατων παραγόντων που επηρεάζουν την ποιότητα, τις ιδιότητες και την λειτουργικότητα τους. Οι βασικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη τους είναι οι ιδιότητες του υλικού-στόχου (σύνθεση, καθαρότητα, κρυσταλλική δομή, θερμικές ιδιότητες), οι ιδιότητες του υποστρώματος (θερμοκρασία, καθαρότητα, επιφανειακή μορφολογία) που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην προσρόφηση, πυρηνοποίηση και ανάπτυξη των υμενίων. Επιπλέον οι παράμετροι των τεχνικών (θερμοκρασία, πίεση θαλάμου, ρυθμός εναπόθεσης, εισαγωγή αερίων και η σύσταση τους, απόσταση



υποστρώματος-πηγής) πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά ώστε να προσαρμόζονται οι ιδιότητες των μεμβρανών, η σωστή προετοιμασία του υποστρώματος (σωστός καθαρισμός, επεξεργασία επιφανειών), αλλά και ο χαρακτηρισμός των υμενίων (μικροσκοπία και περίθλαση, φασματοσκοπία) με σκοπό την ανάλυση των ιδιοτήτων τους.

Επιπροσθέτως, ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ανάπτυξη των μεμβρανών είναι η επιλογή της τεχνικής για εναπόθεση. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι καμία τεχνική δεν μπορεί να θεωρηθεί η ιδανικότερη, όλα εξαρτώνται από το εύρος των εφαρμογών που μπορεί να καλύψει η κάθε μια. Έτσι οι φυσικές τεχνικές εναπόθεσης χρησιμοποιούνται κυρίως για εφαρμογές όπως η μικροηλεκτρονική (π.χ. κατασκευή ημιαγωγών, βιοεσθητήρων με την βοήθεια της τεχνικής ALD), οπτικές επικαλύψεις και επικαλύψεις εργαλείων με την βοήθεια των τεχνικών sputtering, αποθήκευση δεδομένων, ανάπτυξη υλικών για την αεροδιαστημική και την αεροπορία με την βοήθεια της τεχνικής E-beam evaporation. Από την άλλη μεριά οι τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως την ανάπτυξη βιοϊατρικών συσκευών, προστατευτικών επιστρώσεων (spray coating, dip coating), καυσίμων κελιού, λεπτών ηλιακών κυψελών και επιστρώσεων διαμαντιού.

Η αλληλεπίδραση αυτών των παραγόντων δημιουργεί ένα περίπλοκο τοπίο στην εναπόθεση λεπτής μεμβράνης, απαιτώντας σχολαστικό έλεγχο και βελτιστοποίηση για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων και λειτουργιών του υμένιου. Ερευνητές και μηχανικοί βελτιώνουν και καινοτομούν συνεχώς σε αυτούς τους τομείς, επεκτείνοντας τις δυνατότητες για εφαρμογές σε διάφορες πτυχές της βιομηχανίας, από την μικροηλεκτρονική και την οπτική έως τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και τις βιοϊατρικές συσκευές.

Με την κατανόηση της λειτουργίας των τεχνικών εναπόθεσης αλλά και των παραγόντων που επηρεάζουν την ανάπτυξη ενός λεπτού υμένιου, κατορθώθηκε να κατασκευαστεί ένας θάλαμος ικανός να λειτουργήσει στις σημερινές απαιτήσεις. Ακολουθώντας τα πρότυπα μελέτης, κατασκευής και λειτουργίας της θερμικής εξάχνωσης ο θάλαμος θεωρείται πλήρως αποτελεσματικός και ασφαλής για χρήση. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν συμπεραίνεται ότι ο θάλαμος χρήζει περαιτέρω βελτίωσης των παραγόντων που επηρεάζουν την εναπόθεση, όπως την απόσταση του στόχου-υποστρώματος, τον χρόνο εναπόθεσης και την θερμοκρασία υποστρώματος-στόχου. Το μόνο σίγουρο είναι ότι μέσα από την κατασκευή συνδυάστηκε επιτυχώς η κατανόηση των θεμελιωδών αρχών και η πρακτική υλοποίησή τους, αποκτώντας μια σφαιρική εικόνα του τρόπου ανάπτυξης λεπτών υμενίων, αλλά και προσφέροντας στην επιστημονική κοινότητα μια πλατφόρμα ικανή να καταφέρει ελεγχόμενες εναποθέσεις λεπτών υμενίων.

## Βιβλιογραφία

- [1] W. Brullot, “Development, synthesis and characterization of multifunctional nanomaterials,” 2014.
- [2] J. E. Greene, “Tracing the 5000-year recorded history of inorganic thin films from ~3000 BC to the early 1900s AD,” *Appl Phys Rev*, vol. 1, no. 4, p. 041302, Dec. 2014, doi: 10.1063/1.4902760.
- [3] T. Shimizu *et al.*, “HIPIMS deposition of TiAlN films on inner wall of micro-dies and its applicability in micro-sheet metal forming,” *Surf Coat Technol*, vol. 250, pp. 44–51, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.02.008.
- [4] L. A. Donohue *et al.*, “Large-scale fabrication of hard superlattice thin films by combined steered arc evaporation and unbalanced magnetron sputtering,” *Surf Coat Technol*, vol. 93, no. 1, pp. 69–87, Aug. 1997, doi: 10.1016/S0257-8972(97)00028-5.
- [5] K. Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition*. CRC Press, 2002. doi: 10.1201/9781482269680.
- [6] R. Bunshah, “Vacuum Evaporation - History, Recent Developments and Applications,” *International Journal of Materials Research*, vol. 75, no. 11, pp. 840–846, Nov. 1984, doi: 10.1515/ijmr-1984-751104.
- [7] T. Nelis and J. Pallosi, “Glow Discharge as a Tool for Surface and Interface Analysis,” *Appl Spectrosc Rev*, vol. 41, no. 3, pp. 227–258, Jul. 2006, doi: 10.1080/05704920600620345.
- [8] W. D. Westwood, “Glow discharge sputtering,” *Prog Surf Sci*, vol. 7, no. 2, pp. 71–111, Jan. 1976, doi: 10.1016/0079-6816(76)90002-2.
- [9] J. T. Gudmundsson and A. Hecimovic, “Foundations of DC plasma sources,” *Plasma Sources Sci Technol*, vol. 26, no. 12, p. 123001, Nov. 2017, doi: 10.1088/1361-6595/aa940d.
- [10] J. E. Crowell, “Chemical methods of thin film deposition: Chemical vapor deposition, atomic layer deposition, and related technologies,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, no. 5, pp. S88–S95, Sep. 2003, doi: 10.1116/1.1600451.
- [11] G. Hensch and J. Deubener, “Compatibility of antireflective coatings on glass for solar applications with photocatalytic properties,” *Solar Energy*, vol. 86, no. 3, pp. 831–836, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.solener.2011.12.010.
- [12] T. Sandner *et al.*, “Highly reflective thin film coatings for high power applications of micro scanning mirrors in the NIR-VIS-UV spectral region,” C. Amra, N. Kaiser, and H. A. Macleod, Eds., Sep. 2005, p. 596314. doi: 10.1117/12.625246.

- [13] M. Duris, D. Deubel, L. Bodiou, C. Vaudry, J.-C. Keromnes, and J. Charrier, "Fabrication of Ge-ZnS multilayered optical filters for mid-infrared applications," *Thin Solid Films*, vol. 719, p. 138488, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.tsf.2020.138488.
- [14] N. M. Kumar *et al.*, "Solar PV module technologies," in *Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Elsevier, 2020, pp. 51–78. doi: 10.1016/B978-0-12-819610-6.00003-X.
- [15] P. Vettiger *et al.*, "The 'Millipede'—More than thousand tips for future AFM storage," *IBM J Res Dev*, vol. 44, no. 3, pp. 323–340, May 2000, doi: 10.1147/rd.443.0323.
- [16] P. R. Somani and S. Radhakrishnan, "Electrochromic materials and devices: present and future," *Mater Chem Phys*, vol. 77, no. 1, pp. 117–133, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0254-0584(01)00575-2.
- [17] D. Braun, "Semiconducting polymer LEDs," *Materials Today*, vol. 5, no. 6, pp. 32–39, Jun. 2002, doi: 10.1016/S1369-7021(02)00637-5.
- [18] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, and H. Clemens, "Microstructural design of hard coatings," *Prog Mater Sci*, vol. 51, no. 8, pp. 1032–1114, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.02.002.
- [19] M. Kathrein, C. Michotte, M. Penoy, P. Polcik, and C. Mitterer, "Multifunctional multi-component PVD coatings for cutting tools," *Surf Coat Technol*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1867–1871, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.105.
- [20] I. Krajinović *et al.*, "Finite element study of the influence of hard coatings on hard metal tool loading during milling," *Surf Coat Technol*, vol. 304, pp. 134–141, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.041.
- [21] N. Schalk, M. Tkadletz, and C. Mitterer, "Hard coatings for cutting applications: Physical vs. chemical vapor deposition and future challenges for the coatings community," *Surf Coat Technol*, vol. 429, p. 127949, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127949.
- [22] M. Benelmekki and A. Erbe, "Nanostructured thin films—background, preparation and relation to the technological revolution of the 21st century," 2019, pp. 1–34. doi: 10.1016/B978-0-08-102572-7.00001-5.
- [23] C.-C. Chang, F.-H. Hwang, C.-Y. Hsieh, C.-C. Chen, and L.-P. Cheng, "Preparation and characterization of polymer/zirconia nanocomposite antistatic coatings on plastic substrates," *J Coat Technol Res*, vol. 10, no. 1, pp. 73–78, Jan. 2013, doi: 10.1007/s11998-012-9427-5.
- [24] M. Ohring, "Why are thin films different from the bulk?," H. E. Bennett, L. L. Chase, A. H. Guenther, B. E. Newnam, and M. J. Soileau, Eds., Jul. 1994, p. 624. doi: 10.1117/12.180875.
- [25] J. M. Phillips, "Substrate Selection for Thin-Film Growth," *MRS Bull*, vol. 20, no. 4, pp. 35–39, Apr. 1995, doi: 10.1557/S0883769400044651.
- [26] "https://angstromengineering.com/."
- [27] A. Colpani, A. Fiorentino, and E. Ceretti, "Characterization of chemical surface finishing with cold acetone vapours on ABS parts fabricated by FDM," *Production Engineering*, vol. 13, no. 3–4, pp. 437–447, Jun. 2019, doi: 10.1007/s11740-019-00894-3.
- [28] J. E. Greene, "Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 35, no. 5, p. 05C204, Sep. 2017, doi: 10.1116/1.4998940.
- [29] J. A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, no. 4, pp. 666–670, Jul. 1974, doi: 10.1116/1.1312732.

- [30] M. Benelmekki and A. Erbe, “Nanostructured thin films—background, preparation and relation to the technological revolution of the 21st century,” 2019, pp. 1–34. doi: 10.1016/B978-0-08-102572-7.00001-5.
- [31] T. Kato, J.-L. Wu, Y. Hirai, H. Sugimoto, and V. Bermudez, “Record Efficiency for Thin-Film Polycrystalline Solar Cells Up to 22.9% Achieved by Cs-Treated Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub>,” *IEEE J Photovolt*, vol. 9, no. 1, pp. 325–330, Jan. 2019, doi: 10.1109/JPHOTOV.2018.2882206.
- [32] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, and H. Sugimoto, “Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%,” *IEEE J Photovolt*, vol. 9, no. 6, pp. 1863–1867, Nov. 2019, doi: 10.1109/JPHOTOV.2019.2937218.
- [33] S. Spiering, A. Eicke, D. Hariskos, M. Powalla, N. Naghavi, and D. Lincot, “Large-area Cd-free CIGS solar modules with In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> buffer layer deposited by ALCVD,” *Thin Solid Films*, vol. 451–452, pp. 562–566, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2003.10.090.
- [34] J. Chantana, T. Kato, H. Sugimoto, and T. Minemoto, “20% Efficient Zn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O:Al/Zn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O/Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> Solar Cell Prepared by All-Dry Process through a Combination of Heat-Light-Soaking and Light-Soaking Processes,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 13, pp. 11361–11368, Apr. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b01247.
- [35] K. F. Tai, R. Kamada, T. Yagioka, T. Kato, and H. Sugimoto, “From 20.9 to 22.3% Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cell: Reduced recombination rate at the heterojunction and the depletion region due to K-treatment,” *Jpn J Appl Phys*, vol. 56, no. 8S2, p. 08MC03, Aug. 2017, doi: 10.7567/JJAP.56.08MC03.
- [36] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, and H. Sugimoto, “Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%,” *IEEE J Photovolt*, vol. 9, no. 6, pp. 1863–1867, Nov. 2019, doi: 10.1109/JPHOTOV.2019.2937218.
- [37] Th. A. Singh, A. Sharma, N. Tejwan, N. Ghosh, J. Das, and P. C. Sil, “A state of the art review on the synthesis, antibacterial, antioxidant, antidiabetic and tissue regeneration activities of zinc oxide nanoparticles,” *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 295, p. 102495, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.cis.2021.102495.
- [38] Th. A. Singh, A. Sharma, N. Tejwan, N. Ghosh, J. Das, and P. C. Sil, “A state of the art review on the synthesis, antibacterial, antioxidant, antidiabetic and tissue regeneration activities of zinc oxide nanoparticles,” *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 295, p. 102495, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.cis.2021.102495.
- [39] Y. Lu, W. Dong, J. Ding, W. Wang, and A. Wang, “Hydroxyapatite Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Functional Applications,” in *Nanomaterials from Clay Minerals*, Elsevier, 2019, pp. 485–536. doi: 10.1016/B978-0-12-814533-3.00010-7.
- [40] I. Ahmad, M. S. Akhtar, E. Ahmed, and M. Ahmad, “Facile synthesis of Pr-doped ZnO photocatalyst using sol–gel method and its visible light photocatalytic activity,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 2, pp. 1084–1093, Jan. 2020, doi: 10.1007/s10854-019-02620-2.
- [41] Mohd. Arif, A. Sanger, P. M. Vilarinho, and A. Singh, “Effect of Annealing Temperature on Structural and Optical Properties of Sol–Gel-Derived ZnO Thin Films,” *J Electron Mater*, vol. 47, no. 7, pp. 3678–3684, Jul. 2018, doi: 10.1007/s11664-018-6217-6.
- [42] S. Iwan, J. L. Zhao, S. T. Tan, and X. W. Sun, “Enhancement of UV photoluminescence in ZnO tubes grown by metal organic chemical vapour deposition (MOCVD),” *Vacuum*, vol. 155, pp. 408–411, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.06.035.

- [43] S. J. Pearton and F. Ren, “Wide Bandgap Semiconductor One-Dimensional Nanostructures for Applications in Nanoelectronics and Nanosensors,” *Nanomaterials and Nanotechnology*, vol. 3, p. 1, Jun. 2013, doi: 10.5772/56188.
- [44] Z. L. Wang, “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 25, pp. R829–R858, Jun. 2004, doi: 10.1088/0953-8984/16/25/R01.
- [45] H. Yoon, B. N. Joshi, S.-H. Na, J.-Y. Choi, and S. S. Yoon, “Photodegradation of methylene blue of niobium-doped zinc oxide thin films produced by electrostatic spray deposition,” *Ceram Int*, vol. 40, no. 5, pp. 7567–7571, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.11.041.
- [46] M. Wu, S. Yu, L. He, G. Zhang, D. Ling, and W. Zhang, “Influence of oxygen pressure on the structural, electrical and optical properties of Nb-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition,” *Appl Surf Sci*, vol. 292, pp. 219–224, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.11.119.
- [47] S. Shaukat, M. Khaleeq-ur-Rahman, I. M. Dildar, H. Jamil, and R. Binions, “One dimensional (1-D) signatures of nanopillars and nanowires in niobium doped zinc oxide (NZO) thin films prepared by aerosol assisted chemical vapour deposition (AACVD),” *Ceram Int*, vol. 45, no. 13, pp. 16361–16368, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.05.164.
- [48] K. S. Khashan, A. Hadi, M. Mahdi, and M. K. Hamid, “Nanosecond pulse laser preparation of InZnO (IZO) nanoparticles NPs for high-performance photodetector,” *Applied Physics A*, vol. 125, no. 1, p. 51, Jan. 2019, doi: 10.1007/s00339-018-2356-0.
- [49] D. Mishra *et al.*, “Growth modes of nanoparticle superlattice thin films,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 20, p. 205602, May 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/20/205602.
- [50] E. Bauer and H. Poppa, “Recent advances in epitaxy,” *Thin Solid Films*, vol. 12, no. 1, pp. 167–185, Sep. 1972, doi: 10.1016/0040-6090(72)90412-9.
- [51] J. W. Matthews, “Fracture and the formation of misfit dislocations between PbS and PbSe,” *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, vol. 23, no. 186, pp. 1405–1416, Jun. 1971, doi: 10.1080/14786437108217010.
- [52] M. Murakami, “Thermal strain in thin lead films III: Dependences of the strain on film thickness and on grain size,” *Thin Solid Films*, vol. 59, no. 1, pp. 105–116, Apr. 1979, doi: 10.1016/0040-6090(79)90369-9.
- [53] M. Murakami and T. S. Kuan, “Thermal strain in lead thin films V: Strain relaxation above room temperature,” *Thin Solid Films*, vol. 66, no. 3, pp. 381–394, Mar. 1980, doi: 10.1016/0040-6090(80)90391-0.
- [54] M. Murakami and P. Chaudhari, “Thermal strain in lead thin films I: Dependence of the strain on crystal orientation,” *Thin Solid Films*, vol. 46, no. 1, pp. 109–115, Oct. 1977, doi: 10.1016/0040-6090(77)90346-7.
- [55] F. Witt and R. W. Vook, “Thermally Induced Strains in Diamond Cubic, Tetragonal, Orthorhombic, and Hexagonal Films,” *J Appl Phys*, vol. 40, no. 2, pp. 709–719, Feb. 1969, doi: 10.1063/1.1657457.
- [56] R. W. Vook and F. Witt, “Thermally Induced Strains in Evaporated Films,” *J Appl Phys*, vol. 36, no. 7, pp. 2169–2171, Jul. 1965, doi: 10.1063/1.1714442.
- [57] N. Kaiser, “Review of the fundamentals of thin-film growth,” *Appl Opt*, vol. 41, no. 16, p. 3053, Jun. 2002, doi: 10.1364/AO.41.003053.
- [58] R. W. Vook, “Structure and growth of thin films,” *International Metals Reviews*, vol. 27, no. 1, pp. 209–245, Jan. 1982, doi: 10.1179/imr.1982.27.1.209.

- [59] K. Reichelt, "Nucleation and growth of thin films," *Vacuum*, vol. 38, no. 12, pp. 1083–1099, Jan. 1988, doi: 10.1016/0042-207X(88)90004-8.
- [60] J. A. Floro, E. Chason, R. C. Cammarata, and D. J. Srolovitz, "Physical Origins of Intrinsic Stresses in Volmer–Weber Thin Films," *MRS Bull*, vol. 27, no. 1, pp. 19–25, Jan. 2002, doi: 10.1557/mrs2002.15.
- [61] H. von Känel, "Book Review: Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques. Edited by K. K. Schuegraf," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 28, no. 6, pp. 822–822, Jun. 1989, doi: 10.1002/anie.198908221.
- [62] S. Kommu, G. M. Wilson, and B. Khomami, "A Theoretical/Experimental Study of Silicon Epitaxy in Horizontal Single-Wafer Chemical Vapor Deposition Reactors," *J Electrochem Soc*, vol. 147, no. 4, p. 1538, 2000, doi: 10.1149/1.1393391.
- [63] H. Pedersen and S. D. Elliott, "Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry," *Theor Chem Acc*, vol. 133, no. 5, p. 1476, May 2014, doi: 10.1007/s00214-014-1476-7.
- [64] *Handbook of Thin Film Deposition*. Elsevier, 2012. doi: 10.1016/C2009-0-64359-2.
- [65] L. Sun *et al.*, "Chemical vapour deposition," *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 1, no. 1, p. 5, Jan. 2021, doi: 10.1038/s43586-020-00005-y.
- [66] S.-M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, and P.-K. Shin, "Structure and properties of transparent conductive doped ZnO films by pulsed laser deposition," *Appl Surf Sci*, vol. 253, no. 3, pp. 1522–1527, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.02.046.
- [67] Donald M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier, 2010. doi: 10.1016/C2009-0-18800-1.
- [68] L. Sun *et al.*, "Chemical vapour deposition," *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 1, no. 1, p. 5, Jan. 2021, doi: 10.1038/s43586-020-00005-y.
- [69] C. A. Dorval Dion and J. R. Tavares, "Photo-initiated chemical vapor deposition as a scalable particle functionalization technology (a practical review)," *Powder Technol*, vol. 239, pp. 484–491, May 2013, doi: 10.1016/j.powtec.2013.02.024.
- [70] A. Tyagi, R. S. Walia, and Q. Murtaza, "Tribological behavior of temperature dependent environment friendly thermal CVD diamond coating," *Diam Relat Mater*, vol. 96, pp. 148–159, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.diamond.2019.05.003.
- [71] N. Subjalearndee, D. Hegemann, M. Amberg, B. Hanselmann, P. Rupper, and V. Intasanta, "Structural development of nanosilver on metal oxide nanofibrous membrane by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)," *Appl Surf Sci*, vol. 452, pp. 306–313, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.215.
- [72] B. Alharthi *et al.*, "Low temperature epitaxy of high-quality Ge buffer using plasma enhancement via UHV-CVD system for photonic device applications," *Appl Surf Sci*, vol. 481, pp. 246–254, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.062.
- [73] R. Kato and M. Hasegawa, "Fast synthesis of thin graphite film with high-performance thermal and electrical properties grown by plasma CVD using polycrystalline nickel foil at low temperature," *Carbon N Y*, vol. 141, pp. 768–773, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2018.09.074.
- [74] A. P. Bolshakov *et al.*, "Enhanced deposition rate of polycrystalline CVD diamond at high microwave power densities," *Diam Relat Mater*, vol. 97, p. 107466, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.diamond.2019.107466.
- [75] J. Pelletier, A. Lacoste, Y. Arnal, T. Lagarde, C. Lincot, and D. Hertz, "New trends in DECR plasma technology: applications to novel duplex treatments and process combinations with extreme plasma specifications," *Surf Coat Technol*, vol. 139, no. 2–3, pp. 222–232, May 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01020-9.



- [76] C. A. Dorval Dion and J. R. Tavares, "Photo-initiated chemical vapor deposition as a scalable particle functionalization technology (a practical review)," *Powder Technol*, vol. 239, pp. 484–491, May 2013, doi: 10.1016/j.powtec.2013.02.024.
- [77] K. Choy, "Chemical vapour deposition of coatings," *Prog Mater Sci*, vol. 48, no. 2, pp. 57–170, 2003, doi: 10.1016/S0079-6425(01)00009-3.
- [78] S. Ruppi, "Enhanced performance of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by control of crystal orientation," *Surf Coat Technol*, vol. 202, no. 17, pp. 4257–4269, May 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.03.021.
- [79] R. S. Pessoa, M. A. Fraga, L. V. Santos, N. K. A. M. Galvão, H. S. Maciel, and M. Massi, "Plasma-assisted techniques for growing hard nanostructured coatings," in *Anti-Abrasive Nanocoatings*, Elsevier, 2015, pp. 455–479. doi: 10.1016/B978-0-85709-211-3.00018-2.
- [80] M. Leskelä and M. Ritala, "Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures," *Thin Solid Films*, vol. 409, no. 1, pp. 138–146, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00117-7.
- [81] R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, "A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications," *Materials Today*, vol. 17, no. 5, pp. 236–246, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.04.026.
- [82] J. R. Bakke, K. L. Pickrahn, T. P. Brennan, and S. F. Bent, "Nanoengineering and interfacial engineering of photovoltaics by atomic layer deposition," *Nanoscale*, vol. 3, no. 9, p. 3482, 2011, doi: 10.1039/c1nr10349k.
- [83] T. J. Knisley, L. C. Kalutarage, and C. H. Winter, "Precursors and chemistry for the atomic layer deposition of metallic first row transition metal films," *Coord Chem Rev*, vol. 257, no. 23–24, pp. 3222–3231, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.ccr.2013.03.019.
- [84] V. Miiikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, and R. L. Puurunen, "Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends," *J Appl Phys*, vol. 113, no. 2, p. 021301, Jan. 2013, doi: 10.1063/1.4757907.
- [85] J. A. van Delft, D. Garcia-Alonso, and W. M. M. Kessels, "Atomic layer deposition for photovoltaics: applications and prospects for solar cell manufacturing," *Semicond Sci Technol*, vol. 27, no. 7, p. 074002, Jul. 2012, doi: 10.1088/0268-1242/27/7/074002.
- [86] G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, and P. C. Searson, "The Growth Kinetics of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio," *J Phys Chem B*, vol. 107, no. 8, pp. 1734–1738, Feb. 2003, doi: 10.1021/jp021237f.
- [87] G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, and P. C. Searson, "The Growth Kinetics of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles from Titanium(IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio," *J Phys Chem B*, vol. 107, no. 8, pp. 1734–1738, Feb. 2003, doi: 10.1021/jp021237f.
- [88] Ram C. Mehrotra and Anirudh P. Singh, "Recent Trends in Metal Alkoxide Chemistry," *ChemInform*, vol. 28, pp. 239–454, 2007.
- [89] S. Mersagh Dezfili and M. Sabzi, "Deposition of self-healing thin films by the sol–gel method: a review of layer-deposition mechanisms and activation of self-healing mechanisms," *Applied Physics A*, vol. 125, no. 8, p. 557, Aug. 2019, doi: 10.1007/s00339-019-2854-8.
- [90] T. K. Tseng, Y. S. Lin, Y. J. Chen, and H. Chu, "A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal," *Int J Mol Sci*, vol. 11, no. 6, pp. 2336–2361, May 2010, doi: 10.3390/ijms11062336.
- [91] S. and T. S. Kozhukharov, "Spray pyrolysis equipment for various applications," *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 48, pp. 111–118, Jan. 2013.
- [92] M. Waghmare, P. Sonone, P. Patil, V. Kadam, H. Pathan, and A. Ubale, "Spray Pyrolytic Deposition of Zirconium Oxide Thin Films: Influence of Concentration on Structural and Optical Properties," *Engineered Science*, 2018, doi: 10.30919/es8d622.

- [93] K. Wegner, B. Schimmöller, B. Thiebaut, C. Fernandez, and T. N. Rao, "Pilot Plants for Industrial Nanoparticle Production by Flame Spray Pyrolysis," *KONA Powder and Particle Journal*, vol. 29, no. 0, pp. 251–265, 2011, doi: 10.14356/kona.2011025.
- [94] R. Taziwa and E. Meyer, "Fabrication of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Design and Optimization," in *Pyrolysis*, InTech, 2017. doi: 10.5772/67866.
- [95] D. B. Mitzi, L. L. Kosbar, C. E. Murray, M. Copel, and A. Afzali, "High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating," *Nature*, vol. 428, no. 6980, pp. 299–303, Mar. 2004, doi: 10.1038/nature02389.
- [96] V. Nazabal and P. Némec, "Amorphous Thin Film Deposition," 2019, pp. 1293–1332. doi: 10.1007/978-3-319-93728-1\_37.
- [97] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck, "Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk," *J Appl Phys*, vol. 29, no. 5, pp. 858–862, May 1958, doi: 10.1063/1.1723300.
- [98] D. Meyerhofer, "Characteristics of resist films produced by spinning," *J Appl Phys*, vol. 49, no. 7, pp. 3993–3997, Jul. 1978, doi: 10.1063/1.325357.
- [99] Y. Mouhamad, P. Mokarian-Tabari, N. Clarke, R. A. L. Jones, and M. Geoghegan, "Dynamics of polymer film formation during spin coating," *J Appl Phys*, vol. 116, no. 12, p. 123513, Sep. 2014, doi: 10.1063/1.4896674.
- [100] *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier, 2010. doi: 10.1016/C2009-0-18800-1.
- [101] A. M. A. ; H. E. H. E. ; T. M. T. M. Mubarak, "Review of Physical Vapour Deposition (PVD) Techniques for Hard Coating. Jurnal Mekanikal," 2005.
- [102] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, and G. Pinto, "Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands," *Coatings*, vol. 8, no. 11, p. 402, Nov. 2018, doi: 10.3390/coatings8110402.
- [103] A. M. Kenneth Holmberg, *Coatings Tribology Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. 2009.
- [104] Peter M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. 2000.
- [105] D. M. Mattox, "The Foundations of Vacuum Coating Technology," 2003.
- [106] S. A. V. A. G. and V. N. S. H. Soonmin, "A review of nanostructured thin films for gas sensing and corrosion protection," *Mediterranean Journal of Chemistry*, 2019.
- [107] Roitan F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications, second edition*. 1994.
- [108] A. Bashir, T. I. Awan, A. Tehseen, M. B. Tahir, and M. Ijaz, "Interfaces and surfaces," in *Chemistry of Nanomaterials*, Elsevier, 2020, pp. 51–87. doi: 10.1016/B978-0-12-818908-5.00003-2.
- [109] Y. G. Yushkov, E. M. Oks, A. V. Tyunkov, and D. B. Zolotukhin, "Dielectric Coating Deposition Regimes during Electron-Beam Evaporation of Ceramics in the Fore-Vacuum Pressure Range," *Coatings*, vol. 12, no. 2, p. 130, Jan. 2022, doi: 10.3390/coatings12020130.
- [110] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, vol. 7. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996. doi: 10.1007/978-3-642-80060-3.
- [111] M. A. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, vol. 7. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996. doi: 10.1007/978-3-642-80060-3.
- [112] C. R. Aeger, "Film Deposition, Introduction to Microelectronic Fabrication (2nd Ed.).",
- [113] "https://www.researchgate.net/publication/272162364\_Spin\_phenomena\_in\_semiconductor\_quantum\_dots."

- [114] D. M. Mattox, *The Foundations of Vacuum Coating Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. doi: 10.1007/978-3-662-10329-6.
- [115] B. Rother, G. Ebersbach, and H. M. Gabriel, "Substrate-rotation systems and productivity of industrial PVD processes," *Surf Coat Technol*, vol. 116–119, pp. 694–698, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00120-6.
- [116] J. B. S. Gero Decher, *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials, 2nd Edition*. 2012.
- [117] P. A. Steinmann and H. E. Hintermann, "Adhesion of TiC and Ti(C,N) coatings on steel," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 3, no. 6, pp. 2394–2400, Nov. 1985, doi: 10.1116/1.572845.
- [118] H. C. Barshilia, A. Ananth, J. Khan, and G. Srinivas, "Ar + H<sub>2</sub> plasma etching for improved adhesion of PVD coatings on steel substrates," *Vacuum*, vol. 86, no. 8, pp. 1165–1173, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.vacuum.2011.10.028.
- [119] D. H. Lowndes, D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, D. P. Norton, and C. M. Rouleau, "Synthesis of Novel Thin-Film Materials by Pulsed Laser Deposition," *Science (1979)*, vol. 273, no. 5277, pp. 898–903, Aug. 1996, doi: 10.1126/science.273.5277.898.
- [120] S. M. Metev and V. P. Veiko, *Laser-Assisted Microtechnology*, vol. 19. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. doi: 10.1007/978-3-642-97327-7.
- [121] G. K. H. D.B. Chrisey, *Pulsed Laser Deposition of Thin Film*, John Wiley & Sons, Inc. 1994.
- [122] A. De Bonis and R. Teghil, "Ultra-Short Pulsed Laser Deposition of Oxides, Borides and Carbides of Transition Elements," *Coatings*, vol. 10, no. 5, p. 501, May 2020, doi: 10.3390/coatings10050501.
- [123] M. N. R. Ashfold, F. Claeysens, G. M. Fuge, and S. J. Henley, "Pulsed laser ablation and deposition of thin films," *Chem Soc Rev*, vol. 33, no. 1, p. 23, 2004, doi: 10.1039/b207644f.
- [124] A. Jilani, M. S. Abdel-wahab, and A. H. Hammad, "Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating," in *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, InTech, 2017. doi: 10.5772/65702.
- [125] R. E. Russo, X. Mao, J. J. Gonzalez, V. Zorba, and J. Yoo, "Laser Ablation in Analytical Chemistry," *Anal Chem*, vol. 85, no. 13, pp. 6162–6177, Jul. 2013, doi: 10.1021/ac4005327.
- [126] T. J. Geyer and W. A. Weimer, "Parametric Effects on Plasma Emission Produced during Excimer Laser Ablation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>," *Appl Spectrosc*, vol. 44, no. 10, pp. 1659–1664, Dec. 1990, doi: 10.1366/0003702904417454.
- [127] S. M. Rossnagel, D. Mikalsen, H. Kinoshita, and J. J. Cuomo, "Collimated magnetron sputter deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 9, no. 2, pp. 261–265, Mar. 1991, doi: 10.1116/1.577531.
- [128] M. Braun, "Magnetron Sputtering Technique," in *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*, London: Springer London, 2015, pp. 2929–2957. doi: 10.1007/978-1-4471-4670-4\_28.
- [129] H. Huang *et al.*, "Effect of Growth Temperature on Crystallization of Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> Films by Magnetron Sputtering," *Crystals (Basel)*, vol. 12, no. 12, p. 1810, Dec. 2022, doi: 10.3390/cryst12121810.
- [130] W. D. Münz, D. Hoffmann, and K. Hartig, "A high rate sputtering process for the formation of hard friction-reducing TiN coatings on tools," *Thin Solid Films*, vol. 96, no. 1, pp. 79–86, Oct. 1982, doi: 10.1016/0040-6090(82)90215-2.
- [131] L.-J. Meng and M. P. dos Santos, "Characterization of titanium nitride films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures," *Surf Coat*

- Technol*, vol. 90, no. 1–2, pp. 64–70, Mar. 1997, doi: 10.1016/S0257-8972(96)03094-0.
- [132] F. Meillaud *et al.*, “Realization of high efficiency micromorph tandem silicon solar cells on glass and plastic substrates: Issues and potential,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 1, pp. 127–130, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2010.02.012.
  - [133] J. Narayan, W. D. Fan, R. J. Narayan, P. Tiwari, and H. H. Stadelmaier, “Diamond, diamond-like and titanium nitride biocompatible coatings for human body parts,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 25, no. 1, pp. 5–10, Jun. 1994, doi: 10.1016/0921-5107(94)90193-7.
  - [134] André Anders, *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*. 2000.
  - [135] Ronald R. Willey, *Practical Equipment, Materials, and Processes for Optical Thin Films*. 2007.
  - [136] S. A. Sharko *et al.*, “A New Approach to the Formation of Nanosized Gold and Beryllium Films by Ion-Beam Sputtering Deposition,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 3, p. 470, Jan. 2022, doi: 10.3390/nano12030470.
  - [137] C. J. Torng, J. M. Sivertsen, J. H. Judy, and C. Chang, “Structure and bonding studies of the C:N thin films produced by rf sputtering method,” *J Mater Res*, vol. 5, no. 11, pp. 2490–2496, Nov. 1990, doi: 10.1557/JMR.1990.2490.
  - [138] A. Gómez, A. Galeano, W. Saldarriaga, O. Arnache, and O. Morán, “Deposition of YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> thin films on (001)-SrTiO<sub>3</sub> substrates by dc sputtering,” *Vacuum*, vol. 119, pp. 7–14, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.vacuum.2015.04.020.
  - [139] V. Teixeira, H. N. Cui, L. J. Meng, E. Fortunato, and R. Martins, “Amorphous ITO thin films prepared by DC sputtering for electrochromic applications,” *Thin Solid Films*, vol. 420–421, pp. 70–75, Dec. 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00656-9.
  - [140] K. Utsumi, H. Iigusa, R. Tokumaru, P. K. Song, and Y. Shigesato, “Study on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SnO<sub>2</sub> transparent and conductive films prepared by d.c. sputtering using high density ceramic targets,” *Thin Solid Films*, vol. 445, no. 2, pp. 229–234, Dec. 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)01167-2.