



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Κατασκευή επιφανειών κλιμακωτής μορφολογίας
με χρήση παλμικού Λείζερ:
Μελέτη ιδιοτήτων δυναμικής διαβροχής**

Ιωάννης Μ. Παραδεισανός

Επιβλέπων: Δρ Εμμανουήλ Στρατάκης

ΗΡΑΚΛΕΙΟ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή.....	1
1.1 Γενική Επισκόπηση.....	1
1.2 Οργάνωση – Περιεχόμενα.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Θεωρία και δημιουργία μικρο-κωνικών δομών.....	3
2.1 Εισαγωγή.....	3
2.2 Μηχανισμός δημιουργίας κώνων.....	4
2.3 Επίδραση του αερίου στην δημιουργία των κώνων.....	5
2.4 Προγενέστερα πειράματα δημιουργίας μικρο-κώνων με τη χρήση παλμών λέιζερ.....	5
2.4.1 Χρήση nanosecond laser.....	5
2.4.2 Χρήση picoseconds laser.....	6
2.5 Δημιουργία μικρο-κωνικών δομών με τη χρήση femtosecond παλμών laser.....	7
2.5.1 Χαρακτηριστικά πειράματος.....	7
2.5.2 Πειραματική διάταξη.....	7
2.5.3 Εξελικτική πορεία δημιουργίας των κώνων.....	8
2.5.4 Επίδραση του αερίου και του laser στη δημιουργία κώνων.....	10
2.6 Μέθοδος δημιουργίας μεγάλων επιφανειών.....	11
2.7 Μικροκωνικές επιφάνειες σε διαφορετικές ισχύες και περιβάλλον θαλάμου.....	12
2.7.1 Σε περιβάλλον αέρα.....	12
2.7.2 Σε περιβάλλον κενού.....	13

2.7.3 Σε περιβάλλον αερίου SF ₆ 50 Torr.....	15
2.7.4 Σε περιβάλλον αερίου SF ₆ 500 Torr.....	17
2.8 Οπτικές ιδιότητες μικρο-δομημένου πυριτίου.....	19
2.8.1 Εισαγωγή.....	19
2.8.2 Οπτικές παράμετροι.....	20
2.8.3 Οπτικές μετρήσεις.....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Θεωρία υδρόφοβων επιφανειών.....	23
3.1 Εισαγωγή.....	23
3.2 Γωνία επαφής.....	23
3.2.1 Υστέρηση γωνίας επαφής.....	24
3.2.2 Χαρακτηριστικά μιας τραχείας επιφάνειας.....	25
3.3 Μοντέλα Wenzel και Cassie-Baxter.....	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου.....	29
4.1 Εισαγωγή.....	29
4.2 Προεργασία πειραμάτων.....	29
4.3 Χαρακτηριστικά διαβροχής μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου.....	31
4.3.1 Χαρακτηριστικά επιφανειών κατεργασμένων με laser παρουσία 500 Torr SF ₆	31
4.3.2 Δημιουργία επιφανειών με κλιμακωτή (gradient) μορφολογία: Μετρήσεις ιδιοτήτων δυναμικής διαβροχής.....	32
4.3.3 Μελέτη κίνησης νερού υψηλής καθαρότητας σε διπλή αντίστροφη κλιμακωτή επιφάνεια μέσω υπερυδρόφιλης επιφάνειας.....	42
4.4 Συμπεράσματα κεφαλαίου.....	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα.....	46

«Σημαντικό ρόλο σ' αυτόν μου τον προσανατολισμό, έπαιξε ο κύριος Στρατάκης Εμμανουήλ, τον οποίο οφείλω να ευχαριστήσω για τις κατευθύνσεις που μου έδωσε και για τη συνεργασία του για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για τη στήριξη τους»

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

1.1 Γενική Επισκόπηση

Το πυρίτιο αποτελεί λόγω των χαρακτηριστικών του και του χαμηλού κόστους του, υλικό ευρείας χρήσης στον τομέα της μικροηλεκτρονικής, και χρησιμοποιείται ευρέως εμπορικά, κυρίως σε τσιπ υπολογιστών και φωτοανιχνευτές. Το κοινό πυρίτιο όμως έχει συγκεκριμένους περιορισμούς, όσον αφορά τον τομέα της οπτοηλεκτρονικής. Για παράδειγμα είναι διάφανο κοντά στην υπέρυθρη ακτινοβολία, της οποίας το μήκος κύματος χρησιμοποιείται στις τηλεπικοινωνίες (1,33 μm και 1,55 μm), οπότε η ανίχνευση αυτών των συχνοτήτων είναι αδύνατη. Γι' αυτόν το λόγο αναπτύχθηκε μια τεχνική δημιουργίας μια μικροδομής πάνω στην επιφάνεια του πυριτίου, με την χρήση λέιζερ (nano/femto second παλμών). οι οποίες θα ξεπερνούν κάποιες προηγούμενες δυσκολίες. Οι μικροδομές αυτές έχουν καινούριες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες και παρέχουν καινούριες λειτουργίες.

Οι femtosecond παλμοί λέιζερ ανοίγουν καινούριες οδούς έρευνας και εφαρμογών, επιτρέποντας όχι μόνο την παρατήρηση υπερβραχέων φαινομένων όπως χημικές αντιδράσεις, άλλα παρέχουν επίσης υψηλή ενέργεια με εντάσεις που μπορούν να φτάσουν TerraWatt/cm² υπό κατάλληλες συνθήκες. Επίσης όταν femtosecond παλμοί αλληλεπιδράσουν με την ύλη η έντονη και υπερταχεία διέγερση μπορεί να δημιουργήσει τις απαραίτητες μικροδομές με τις επιθυμητές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες.

Η δημιουργία τέτοιων μικροδομών πάνω στο πυρίτιο έχει ως συνέπεια την εμφάνιση κάποιων άλλων πολύ σημαντικών ιδιοτήτων, αυτών των ιδιοτήτων διαβροχής. Όπως θα δούμε και στο αντίστοιχο κεφάλαιο είμαστε σε θέση να αλλάξουμε τη διαβροχή μια επιφάνειας κάνοντάς την από υδρόφιλη που ήταν αρχικά, υδρόφοβη και να εκμεταλλευτούμε κατάλληλα αυτό το φαινόμενο ώστε να παρατηρήσουμε ξεχωριστές μικροφλουιδικές ιδιότητες.

1.2 Οργάνωση – Περιεχόμενα

Στην παρούσα διπλωματική θα μελετήσουμε την επίδραση στην μορφολογία που προκαλεί ένα femtosecond laser, πάνω σε κρυσταλλικό πυρίτιο και την αλλαγή που επιφέρει στις ιδιότητες διαβροχής της. Έτσι στο 2ο κεφάλαιο θα μελετήσουμε τις διαφορετικές συνθήκες κάτω από τις οποίες έχουμε το σχηματισμό μικρο-κωνικών δομών κατά την ακτινοβολία με femtosecond laser, όπως και τη μεταβολή οπτικών ιδιοτήτων σε ακτινοβολημένες επιφάνειες του πυριτίου.

Κεφάλαιο 1 – Γενική Επισκόπηση

Στο 3ο κεφάλαιο θα μελετήσουμε την θεωρία πάνω στην διαβροχή επιφανειών, και συγκεκριμένα θα μελετήσουμε την υδροφοβικότητα, την υδροφιλικότητα και τη γωνία επαφής. Με βάση την επιφάνεια με μικρο-κόνους που φτιάξαμε και παρατηρήσαμε στο Κεφάλαιο 2 και την θεωρία που αναπτύξαμε, είμαστε σε θέση να παρατηρήσουμε όπως θα δούμε στο Κεφάλαιο 4, τη μεταβολή των ιδιοτήτων διαβροχής με σκοπό τη δημιουργία gradient ακτινοβολημένων υποστρωμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θεωρία και δημιουργία μικρο-κωνικών δομών

2.1 Εισαγωγή

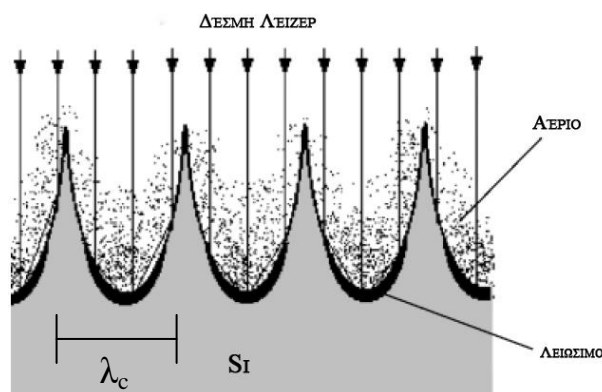
Η δημιουργία δομών σε στερεά αποτελεί αντικείμενο έρευνας και τεχνολογικού ενδιαφέροντος από την εποχή της εμφάνισης των λέιζερ. Η απορρόφηση φωτονίων από ένα στερεό, μπορεί να οδηγήσει σε μόνιμη διαμόρφωση της επιφάνειας, μέσω τήξης και επαναστερεοποίησης, ή αποκόλλησης υλικού. Τα παραπάνω έχουν επιτευχθεί χρησιμοποιώντας συνεχή και παλμικά λέιζερ.

Δομές σε στερεά μέσω παλμικών λέιζερ έχουν εξεταστεί σε διάφορα υλικά, όπως μέταλλα, ημιαγωγούς και διηλεκτρικά. Η ακτινοβολία σε πυρίτιο με παλμικό λέιζερ δημιουργεί περιοδικές δομές, όπως στην περίπτωση των LIPSS (laser induced periodic surface structures). Ένα άλλο φαινόμενο παρατηρήθηκε στο Al_2O_3 , και αργότερα στο πυρίτιο όπου δημιουργήθηκαν κωνικές δομές κατά την ακτινοβολία με λέιζερ. Οι πρώτοι κώνοι μελετήθηκαν το 1980 από τον Rothenber και Kelly, οι οποίοι δημιούργησαν αυτές τις δομές στο πυρίτιο, χρησιμοποιώντας nanosecond UV λέιζερ. Η δημιουργία τέτοιων δομών με την χρήση nano/picosecond παλμών λέιζερ έχει ωριμάσει αρκετά τα τελευταία 20 χρόνια, ενώ η χρήση femtosecond παλμών αποτελεί αρκετά καινούρια μέθοδο. Η διαδικασία με την οποία οι femtosecond παλμοί αλληλεπιδρούν με την στερεά επιφάνεια διαφέρει αρκετά από αυτήν με την χρήση picosecond ή μεγαλύτερων παλμών. Πιο συγκεκριμένα, μη θερμικές διαδικασίες και υπερβραχείς αλλαγές φάσης (στερεά / υγρή / αέρια) μπορούν να συμβούν στην κλίμακα του χρόνου και πολύ γρηγορότερα από θερμικές διαδικασίες. Έτσι η χρήση femtosecond παλμών λέιζερ οδηγεί σε καινούρια φαινόμενα και μηχανισμούς κατεργασίας μιας επίπεδης επιφάνειας. Με την χρήση ενός femtosecond λέιζερ παρατηρήσαμε την δημιουργία μικρο-κωνικών δομών πάνω σε αρχικά επίπεδο πυρίτιο μετά την ακτινοβολία εκατοντάδων παλμών σε ατμόσφαιρα με αέριο SF_6 . Οι δομές αυτές έχουν αιχμηρή μύτη και παρουσιάζουν κάποια ομοιογένεια στην κατανομή τους. Τα χαρακτηριστικά των κώνων εξαρτώνται από το λέιζερ και το αέριο που χρησιμοποιείται. Το ύψος τους, και η απόσταση ανάμεσα στις κορυφές μπορεί να φτάσει έως και κάποια δεκάδες μικρόμετρα. Παρόμοιες δομές που βρίσκονται όμως πάνω από την επιφάνεια του πυριτίου έχουν δημιουργηθεί και με nanosecond λέιζερ επίσης σε περιβάλλον SF_6 .

2.2 Μηχανισμός δημιουργίας κώνων

Ο μηχανισμός κάτω από τον οποίο δημιουργούνται οι κώνοι είναι αρκετά πολύπλοκος και δεν έχει καθοριστεί με σαφήνεια. Η επικρατέστερη και πιθανόν και πιο ορθή θεωρία βασίζεται σε φαινόμενα που έχουν να κάνουν με υδροδυναμική. Έστω ότι έχουμε μια δέσμη λέιζερ με μια κατανομή ενέργειας π.χ. Γκαουσιανή δέσμη. Την μέγιστη θερμοκρασία θα την έχουμε στις περιοχές της επιφάνειας όπου η δέσμη θα προσπέσει κάθετα. Η αλλαγή της επιφανειακής τάσης που επιφέρει η διαφορά της θερμοκρασίας οδηγεί στην δημιουργία μιας κυματοειδούς μορφής (capillary wave) πάνω στην αρχικά λεία επιφάνεια του πυριτίου (παρόμοια μορφή που έχουν τα κύματα νερού όταν πέσει κατακόρυφα μια πέτρα).

Συνεχίζοντας την ακτινοβολία, αναλύσεις δείχνουν ότι ο συντελεστής ανακλαστικότητας της δέσμης του λέιζερ από το πυρίτιο μπορεί να φτάσει ακόμα και την διπλάσια τιμή ανάλογα με την γωνία πρόσπτωσης της δέσμης. Η ποικιλία αυτή του συντελεστή ανακλαστικότητας οδηγεί σε διαφορετική ποσότητα αποδομημένου υλικού. Αν δηλαδή η ανακλαστικότητα είναι μειωμένη, έχουμε αυξημένη απορρόφηση οπότε και μεγαλύτερη ποσότητα υλικού που εγκαταλείπει την επιφάνεια. Συγκεκριμένα η δέσμη ανακλάται πολύ περισσότερο στις κορυφές πλάγιες επιφάνειες των κώνων παρά στις κοιλίες αυξάνοντας έτσι σταδιακά το βάθος και οδηγώντας το λειωμένο πυρίτιο να επαναστερεοποιείται στις κορυφές των κώνων οδηγώντας στις μικροκωνικές δομές.



Σχήμα (1) : Απεικόνιση της δημιουργίας των κωνικών δομών κατά την ακτινοβολία με λέιζερ.

Η σχέση που δίνει το μήκος κύματος από την μορφοποιημένη κυματική επιφάνεια είναι:

$$\lambda_c = \left[\frac{a \cdot d}{\rho} \right]^{1/4} \cdot (2 \cdot \pi \cdot \tau_c)^{1/2}$$

Κεφάλαιο 2 - Θεωρία και δημιουργία μικρο-κωνικών δομών

Όπου:

a: Συντελεστής επιφανειακή τάσης

d: πάχος υγρού στρώματος

ρ : πυκνότητα υγρού

λ_c : μήκος κύματος των Cw

τ_c : περίοδος των Cw

2.3 Επίδραση του αερίου στην δημιουργία των κώνων

Η χημική απόξεση (chemical etching) ενός υποστρώματος μπορεί να ξεκινήσει ή να ενισχυθεί με την βοήθεια ενός κατάλληλου αερίου. Τέτοιο, και ιδανικό για το πυρίτιο αποτελεί το SF₆ (εξαφθοριούχο θείο) το οποίο χρησιμοποιείται και στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Το SF₆ είναι σταθερό στους 300 K και δεν απορροφάται χημικά από την επιφάνεια σε θερμοκρασία 90 K ή σε πιέσεις $P > 1$ Torr για θερμοκρασία δωματίου.

Ο ακριβής μηχανισμός χάραξης του πυριτίου με την βοήθεια αερίου για την δημιουργία κώνων παραμένει ασαφής. Είναι πιθανό ότι η χημική χάραξη συνδέεται με την δημιουργία κώνων, μέσω της φωτοδιάσπασης του SF₆. Αναλύσεις δείχνουν ότι οι κώνοι περιέχουν θείο και φθόριο, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει διάσπαση του SF₆.

2.4 Προγενέστερα πειράματα δημιουργίας μικρο-κώνων με τη χρήση παλμών λέιζερ.

Στην ενότητα αυτή θα κάνουμε μια σύντομη περιγραφή προγενέστερων πειραμάτων δημιουργίας μικρο-κώνων με την χρήση nanosecond παλμών λέιζερ.

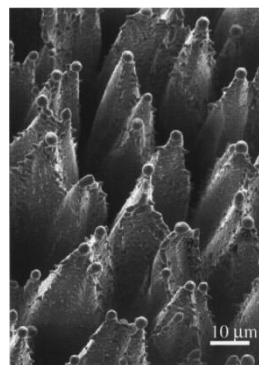
2.4.1 Χρήση nanosecond laser

Ένα από τα λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν είναι KrF στα 248nm και διάρκειας παλμού 25ns. και το αέριο που χρησιμοποιήθηκε είναι N₂, N₂ – 5% O₂, O₂, SF₆, Ar, και Ar – 4% H₂ σε πίεση 760 Torr (1 atm). Πρέπει να σημειωθεί ότι η μορφολογία των κώνων επηρεάζεται αρκετά από το αέριο που χρησιμοποιείται.

- Οι κορυφές των κώνων είναι 10 – 15 μm πάνω από την επιφάνεια του πυριτίου, και το συνολικό ύψος τους είναι γύρο στα 20 – 40 μm και έχουν διάμετρο 2 – 3 μm .

Κεφάλαιο 2 - Θεωρία και δημιουργία μικρο-κωνικών δομών

- Δεν έχουμε σχηματισμό κώνων σε Ar , N₂, Ar – 4% H₂. Αντιθέτως η χρήση του O₂ για εντάσεις 2,7 – 3,3 J/cm² φαίνεται να δημιουργεί κώνους. Λεπτοί κώνοι σχηματίζονται όταν το αέριο είναι μίγμα N₂ – 5% O₂. Κατά την ακτινοβολήση μέσα σε καθαρό οξυγόνο οι κώνοι καλύφθηκαν με ένα παχύ στρώμα SiO_x το οποίο αφαιρέθηκε με την χρήση 5% HF. Τα πειράματα δείχνουν ότι η χρήση οξυγόνου παίζει σημαντικό ρόλο στην δημιουργία των κώνων οι οποίοι επικαλύπτονται με το στρώμα SiO_x.



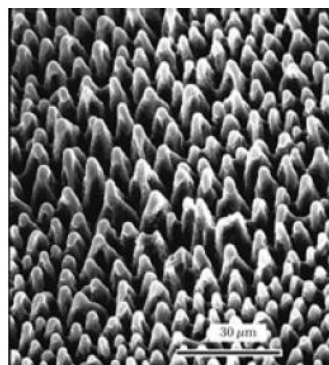
- Με την χρήση αερίου SF₆ στα 760 Torr έχουμε δημιουργία κώνων περιτριγυρισμένων από βαθιές τρύπες. Οι κώνοι αυτοί μπορεί να είναι μέχρι και 40 μm πάνω από την αρχική μη ακτινοβολημένη επίπεδη επιφάνεια του πυριτίου.

2.4.2 Χρήση picosecond laser

Πειράματα έχουν γίνει επίσης και με Picosecond laser (Nd:yttrium aluminium garnet (YAG)) μήκους κύματος 1.06 μm, διάρκειας παλμού 35 picosecond, επαναληψιμότητας 10Hz και πυκνότητας ενέργειας 8kJ/m².

- Παρατηρήθηκαν οξείες κωνικές δομές σε αέριο SF₆ που προεξέχουν από την επιφάνειά μας, ενώ σε περιβάλλον κενού (10⁻³ Torr), αέρα, και N₂ έχουμε τον σχηματισμό μιας τραχύτητας χωρίς κάποιες συγκεκριμένες δομές πάνω τους, ακόμα και σε μεγαλύτερες ενέργειες που φτάνουν τα 120 kJ/m²

- Το ύψος των κώνων είναι περίπου 15μm, η απόσταση μεταξύ τους κυμαίνεται από 8-10μm και διάμετρος τους είναι 2μm, ενώ μορφολογικά οι δομές είναι πιο αμβλείες από αυτές που παρατηρούνται με το nanosecond ή femtosecond λέιζερ.



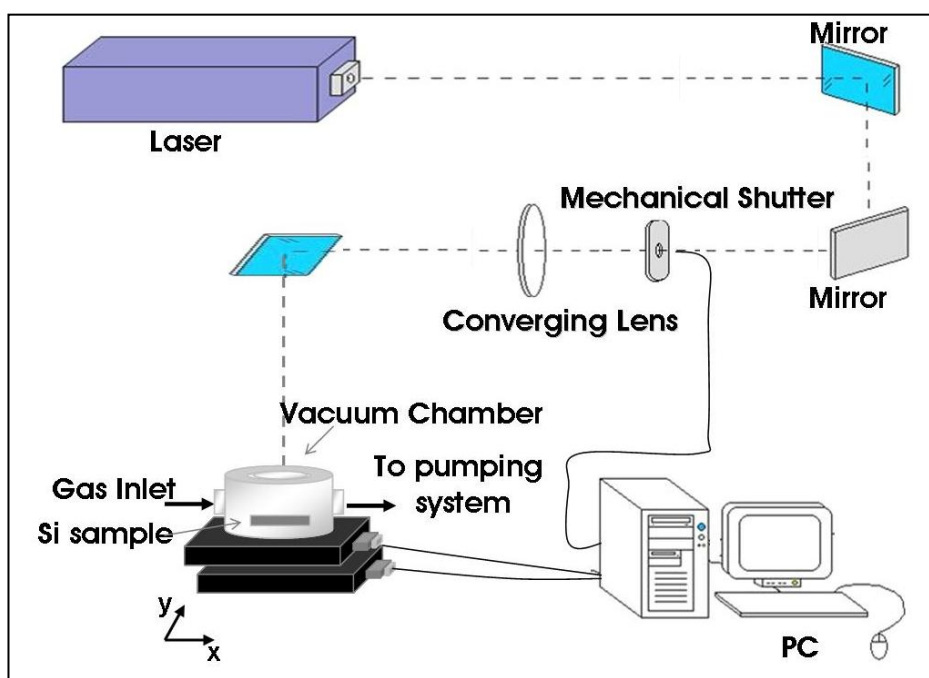
2.5 Δημιουργία μικρο-κωνικών δομών με την χρήση femtosecond παλμών λέιζερ

2.5.1 Χαρακτηριστικά πειράματος

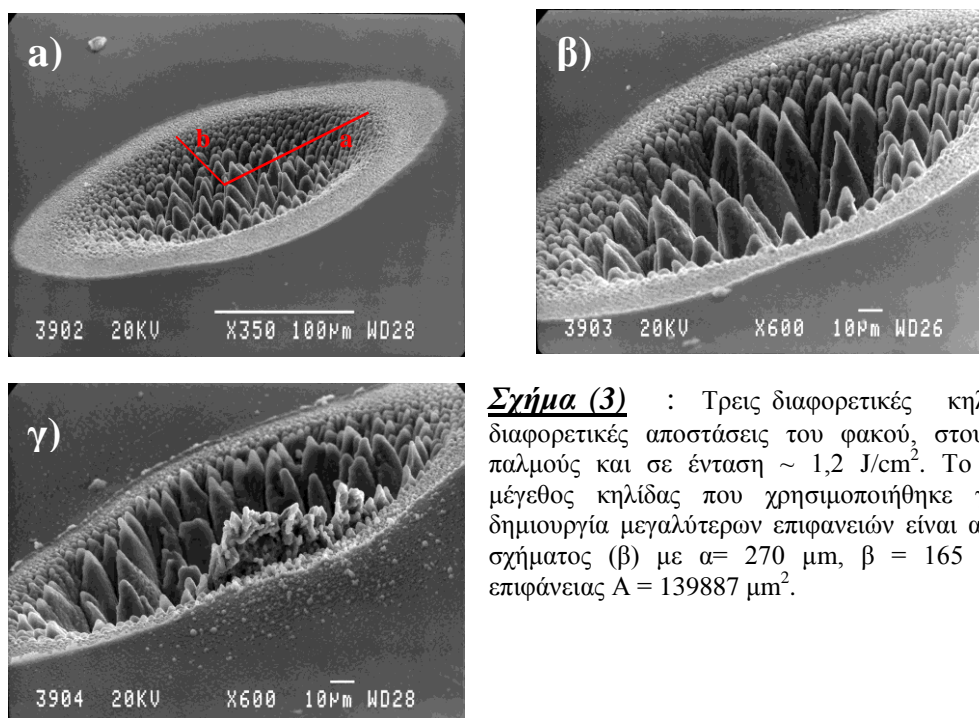
Για την δημιουργία των κωνικών δομών χρησιμοποιήθηκε λέιζερ τύπου Ti:Sapphire μήκους κύματος 800 nm και διάρκειας παλμού 200 fs και επαναληψιμότητας 1kHz. Τα δείγματα ακτινοβολούνται μέσα σε θάλαμο και όταν γίνεται χρήση αερίου SF₆ (το οποίο έχει κατάλληλες για το πυρίτιο ιδιότητες που περιγράφηκαν στην προηγούμενη ενότητα), αυτό είναι υπό πίεση (προ εισαγωγής αερίου) 10⁻² mbar. Τέλος, τα πλακίδια πυριτίου που χρησιμοποιούνται για την ακτινοβολήση είναι τύπου n, με προσμίξεις Phosphorous, αντίστασης 1-20 Ohm/cm, πάχους 300-750 +/-25μm και προσανατολισμό επιφάνειας (100).

2.5.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 2. Η δέσμη του λέιζερ οδηγείται μέσω μιας σειράς κατόπτρων και εστιάζεται μέσα στον θάλαμο με την χρήση ενός εστιακού φακού (f = +500mm) και πάνω στην επιφάνεια του επίπεδου πυριτίου. Η ιδανική απόσταση από τον φακό βρέθηκε ως εξής : Δημιουργούμε κηλίδες μετακινώντας κάθε φορά τον φακό 0,5 mm στους 1000 παλμούς και πυκνότητα ενέργειας ~ 1,2 J/cm². Μελετώντας την κάθε κηλίδα σε μικροσκόπιο παρατηρούμε ότι αυτές προσεγγίζουν το σχήμα έλλειψης.



Σχήμα (2) : Πειραματική διάταξη πειράματος



Σχήμα (3) : Τρεις διαφορετικές κηλίδες σε διαφορετικές αποστάσεις του φακού, στους 1000 παλμούς και σε ένταση $\sim 1,2 \text{ J/cm}^2$. Το ιδανικό μέγεθος κηλίδας που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία μεγαλύτερων επιφανειών είναι αυτό του σχήματος (β) με $a = 270 \mu\text{m}$, $b = 165 \mu\text{m}$ και επιφάνειας $A = 139887 \mu\text{m}^2$.

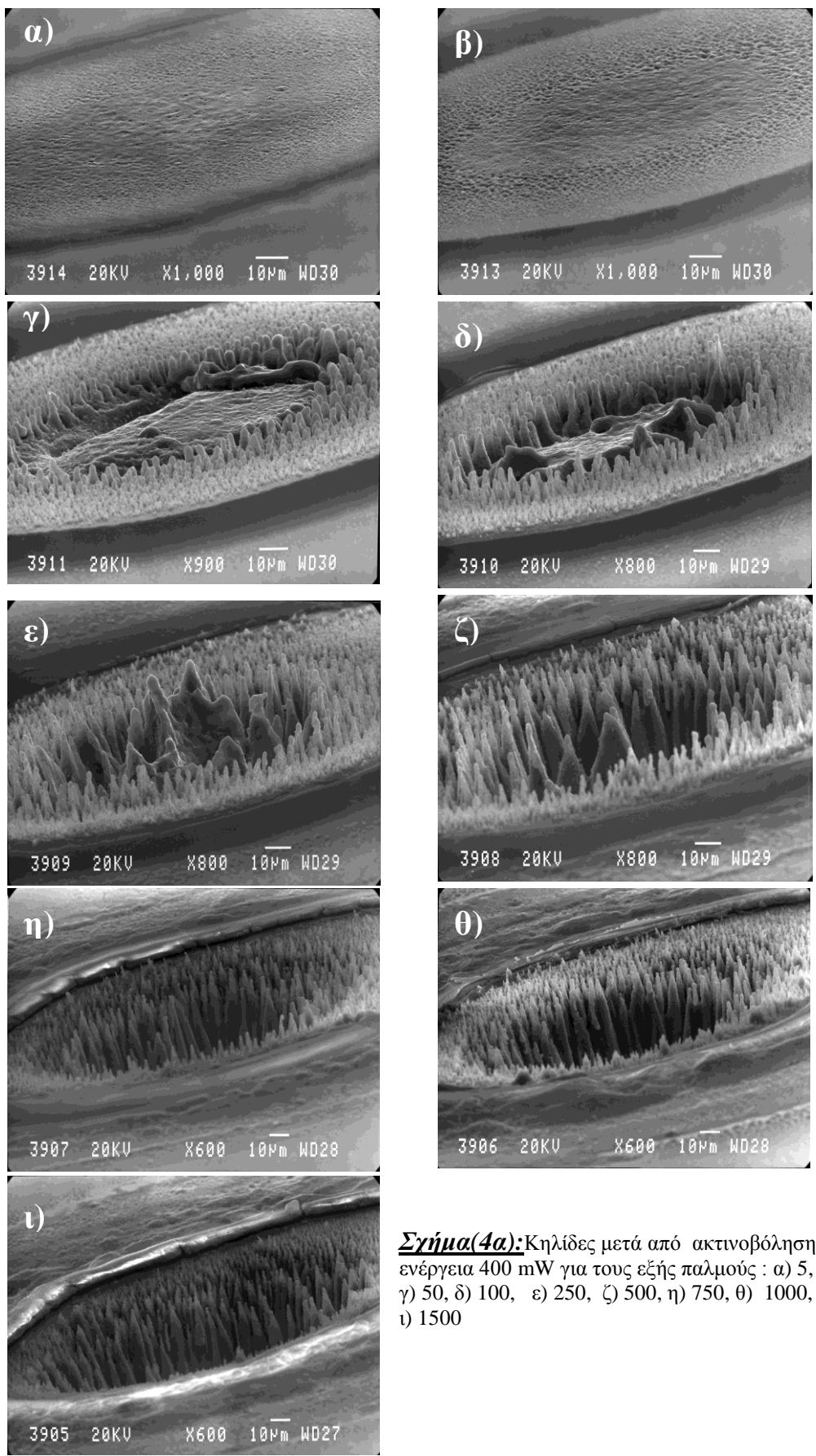
Π.χ. για την εικόνα (β) του Σχήματος 3 έχουμε ότι οι διαστάσεις της έλλειψης είναι $a = 270 \mu\text{m}$, $b = 165 \mu\text{m}$ και επιφάνειας $A = 139887 \mu\text{m}^2$.

Ο αριθμός των παλμών που προσπίπτουν πάνω στην επιφάνεια του πυριτίου καθορίζεται από ένα κλείστρο πριν από το θάλαμο και μετά τον συγκλίνοντα φακό. Το κλείστρο ελέγχεται μέσω ενός υπολογιστή δίνοντας έτσι την δυνατότητα να ρυθμίζουμε την χρονική διάρκεια κατά την οποία παραμένει ανοιχτό (αντιστοιχεί σε αριθμό παλμών) καθώς και το χρόνο που παραμένει κλειστό (ελάχιστη διάρκεια 3ms). Ο θάλαμος είναι τοποθετημένος πάνω σε ένα μηχανικό επίπεδο που μπορεί να κινείται στον xy άξονα με ακρίβεια μm . Η ένταση του λέιζερ μπορεί να προσαρμοστεί – μειωθεί με την χρήση κατάλληλων φίλτρων απορρόφησης. Τέλος να σημειωθεί ότι το προφίλ της δέσμης ακολουθεί σχεδόν Γκαουσιανή κατανομή.

2.5.3 Εξελικτική πορεία δημιουργίας των κώνων

Κωνικές δομές σχηματίζονται ουσιαστικά μετά από δεκάδες παλμούς. Κρατώντας την πυκνότητα ενέργειας σταθερή στα $1,2 \text{ J/cm}^2$ και τον θάλαμο γεμάτο με αέριο SF_6 στα 500 Torr ακτινοβολούμε το πυρίτιο, αλλάζοντας μόνο τον αριθμό των παλμών για κάθε ακτινοβολήση. Στην εικόνα (4) φαίνεται η σταδιακή δημιουργία κώνων με αύξηση των παλμών υπό σταθερή πυκνότητα ενέργειας. Παρατηρούμε (κατά σειρά εικόνων), το ακατέργαστο πυρίτιο, πριν γίνει η ακτινοβολήση του με λέιζερ, μετά τους 5 πρώτους παλμούς έχουμε την δημιουργία μιας τραχείας επιφάνειας, η οποία αυξάνει την τραχύτητά της μετά από 10 παλμούς, έπειτα στους 50 παλμούς και στη συνέχεια έχουμε την πρώτη ένδειξη δημιουργίας δομών που προσεγγίζουν το σχήμα κώνου – κολόνας (εικόνα δ).

Κεφάλαιο 2 - Θεωρία και δημιουργία μικρο-κωνικών δομών



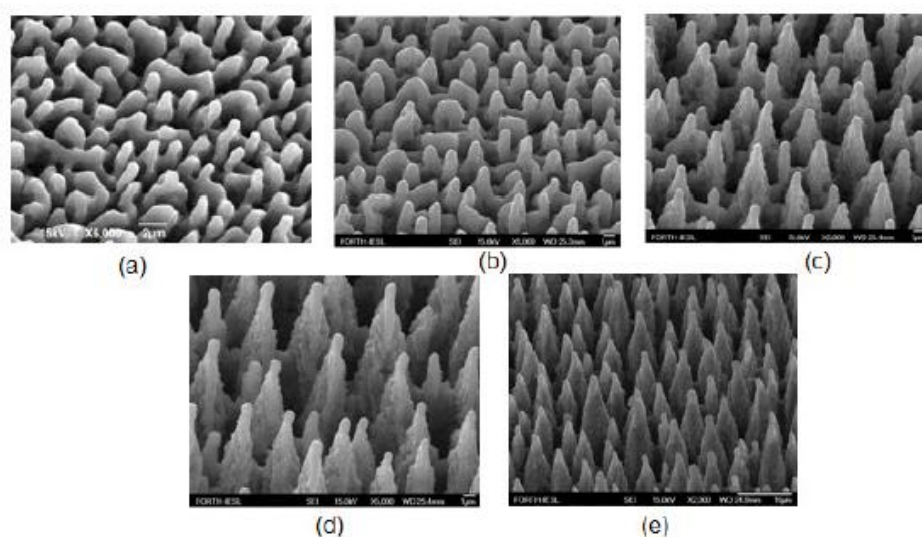
Σχήμα(4α):Κηλίδες μετά από ακτινοβοληση με ενέργεια 400 mW για τους εξής παλμούς : α) 5, β) 10, γ) 50, δ) 100, ε) 250, ζ) 500, η) 750, θ) 1000, ι) 1500

Κεφάλαιο 2 - Θεωρία και δημιουργία μικρο-κωνικών δομών

Στις υπόλοιπες κηλίδες 100, 250, 500, 750, 1000 και 1500 παλμών έχουμε πλέον την σχηματισμό κωνικών δομών ($\epsilon - 1$). Στους 1000 και 1500 παλμούς (θ), ι) μπορούμε να δούμε την δημιουργία ενός «κρατήρα» στο κέντρο της κηλίδας με κώνους γύρω από το κέντρο με σταδιακή εξασθένιση του ύψους τους καθώς απομακρυνόμαστε από αυτό.

2.5.4 Επίδραση του αερίου και του λέιζερ στην δημιουργία κώνων

- Όπως αναφέραμε η χρήση αερίου είναι καίριας σημασίας στην δημιουργία των κώνων. Σε περιβάλλον κενού, δεν έχουμε τον σχηματισμό κώνων παρά μόνον μιας ελαφρώς τραχιάς επιφάνειας.
- Η μορφολογία των κώνων εξαρτάται ιδιαίτερα από την ένταση του λέιζερ και του παλμούς που θα χρησιμοποιήσουμε. Με ακτινοβολήση πυριτίου σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας, παρατηρούμε από τις εικόνες SEM* (Scanning electron microscopy) σχήμα (4β) ότι το ύψος των κώνων μεγαλώνει όσο αυξάνεται η ένταση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η δέσμη του λέιζερ δεν είναι ομογενής άλλα Γκαουσιανή οπότε και το ύψος διαμορφώνεται ανάλογα με την ένταση. Το ύψος δηλαδή των κώνων είναι μεγαλύτερο στο κέντρο του «κρατήρα» και μικραίνει όσο απομακρυνόμαστε από το αυτόν.



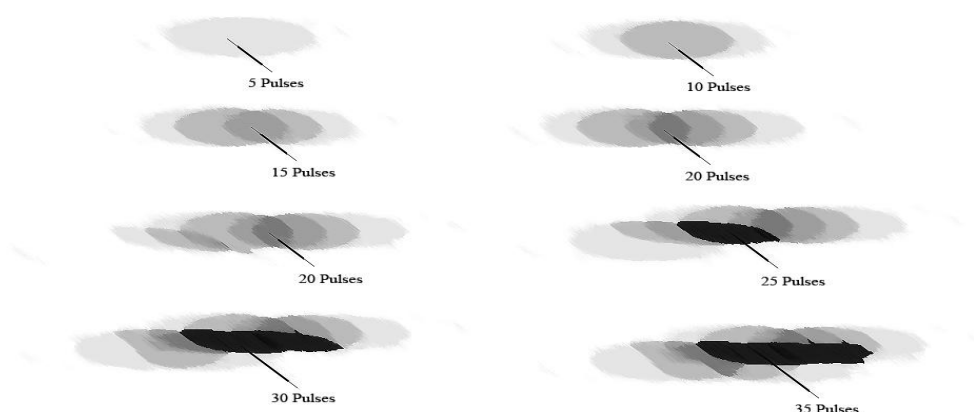
Σχήμα (4β) : Πλάγια λήψη εικόνας SEM σε πυκνότητες ενέργειας:

- (a) $0,17 \text{ J/cm}^2$
- (b) $0,34 \text{ J/cm}^2$
- (c) $0,68 \text{ J/cm}^2$
- (d) $1,15 \text{ J/cm}^2$
- (e) $2,29 \text{ J/cm}^2$

SEM : Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκμεταλλεύεται την κυματική φύση των ταχέως κινούμενων ηλεκτρονίων. Το ορατό φάσμα όντας σε μήκος κύματος από 4000 – 7000 Angstroms, ηλεκτρόνια επιταχυνόμενα σε 10,000 KeV έχουν μήκος κύματος στα 0.12 Angstroms. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δημιουργεί μια δέσμη ηλεκτρονίων η οποία διαδίδεται μέσα στο κενό. Η δέσμη αυτή εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια και την σαρώνει. Τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται ανιχνεύονται από ένα σπινθηροβόλο υλικό που παράγει λάμψεις φωτός. Οι λάμψεις αυτές ανιχνεύονται και ενισχύονται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή. Συσχετίζοντας την σαρωμένη επιφάνεια με το σήμα, μπορεί να σχηματιστεί μια φωτογραφία που είναι πάρα πολύ όμοια με αυτήν που θα βλέπαμε από ένα οπτικό μικροσκόπιο. Επίσης ο φωτισμός και οι σκιάσεις δείχνουν μια αρκετά φυσική επιφανειακή τοπογραφία.

2.6 Μέθοδος δημιουργίας μεγάλων επιφανειών

Με κατάλληλα επιλεγμένες συνθήκες, μπορούμε να δημιουργήσουμε πάνω στο πυρίτιο δομές που θα είναι γεμάτες με τις μικρο-κωνικές δομές. Έστω ότι θέλουμε η μορφολογία των κώνων μας στην ακτινοβολημένη επιφάνεια να μοιάζει με αυτήν των 500 παλμών. Για την κατασκευή της ακολουθούμε την εξής διαδικασία (Σχήμα 5). Έστω ότι ακτινοβολούμε μια φορά το δείγμα μας με 5 παλμούς δημιουργώντας έτσι μια κηλίδα. Μετακινώντας το δείγμα μας ακτινοβολούμε ξανά με 5 παλμούς έτσι ώστε να υπάρχει μια αλληλοεπικάλυψη με την προηγούμενη κηλίδα. Αυτό σημαίνει ότι έχουμε μια περιοχή η οποία έχει ακτινοβοληθεί με 10 παλμούς. Συνεχίζοντας να αλληλεπικαλύπτουμε τις κηλίδες μετακινώντας κάθε φορά ελάχιστα το δείγμα μας στους άξονες $x - y$, μπορούμε να φτιάξουμε μια περιοχή της οποίας οι κώνοι συνολικά θα έχουν την μορφολογία των κώνων στους 500 παλμούς.



Σχήμα (5): Δημιουργία επιφάνειας με συνεχής επικαλύψεις των παλμών του λέιζερ

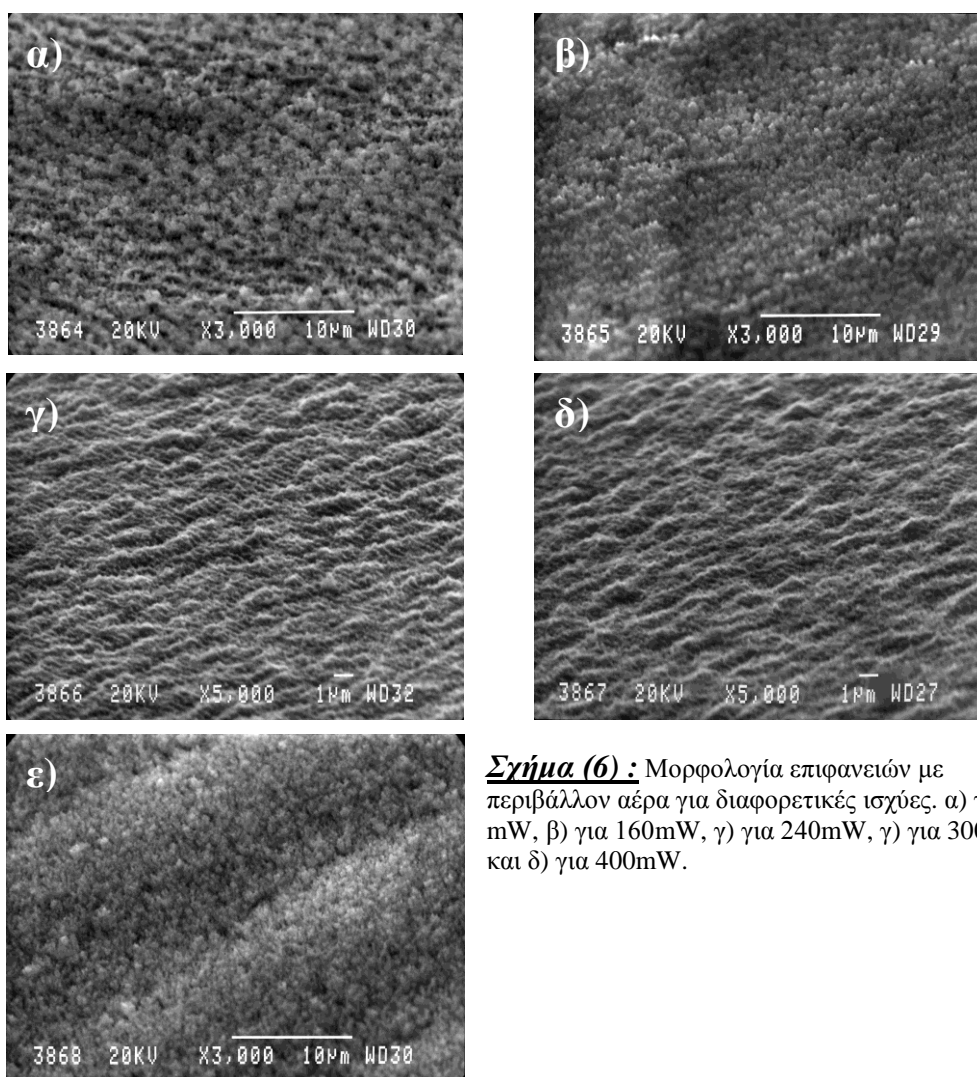
Επειδή η μορφολογία των κώνων είναι αρκετά καλή στους 500 παλμούς, μπορούμε να μεταβάλουμε μόνο την ένταση του λέιζερ και να μελετήσουμε με βάση την αλλαγή αυτή την διαφορετική μορφολογία της συνολικής επιφάνειας που προκύπτει κάθε φορά.

2.7 Μίκρο-κωνικές επιφάνειες σε διαφορετικές ισχύες και περιβάλλον θαλάμου.

Στην ενότητα αυτή θα παρουσιάσουμε επιφάνειες που δημιουργήθηκαν σε θάλαμο σε περιβάλλον αέρα, κενού, 50 Torr SF₆ και 500 Torr SF₆, σε πυκνότητα ενέργειας από 0.33 J/cm², μέχρι 2.25 J/cm² ή ισχύες 60mW μέχρι 400mW. Όλες οι επιφάνειες φτιάχτηκαν με την μέθοδο που περιγράψαμε στην παραπάνω ενότητα.

➤ 2.7.1 Σε περιβάλλον αέρα

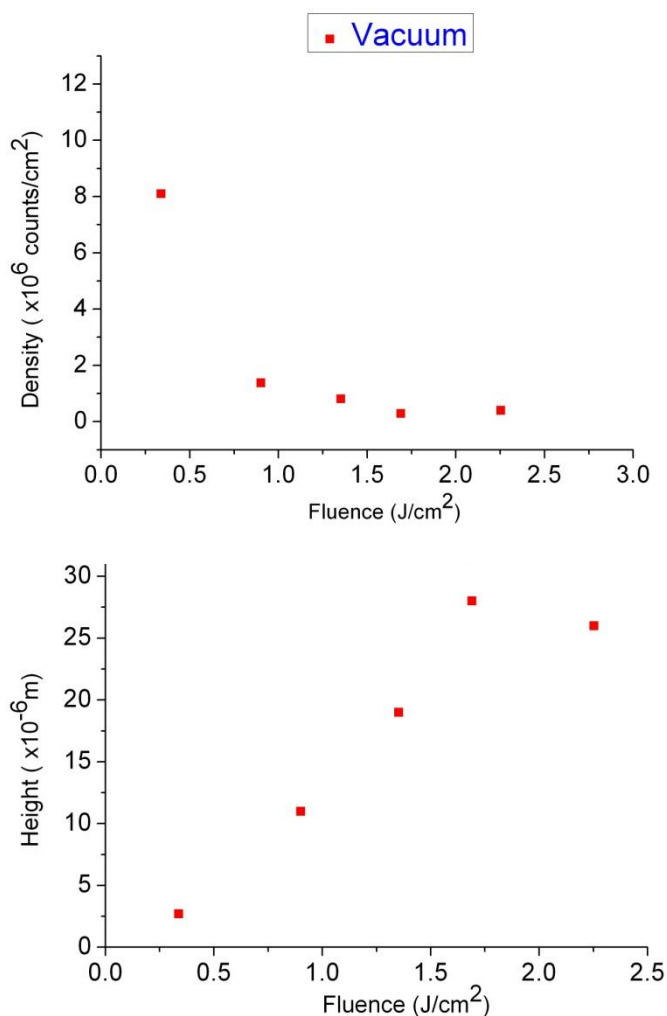
Από ότι παρατηρούμε στον αέρα δεν έχουμε για καμία πυκνότητα ενέργειας δημιουργία κώνων. Σε μεγέθυνση x3000 που αποτελεί την μέγιστη σε όλη την σειρά δειγμάτων παρατηρούμε απλά τον σχηματισμό μιας τραχύτητας στο αρχικά επίπεδο πυρίτιο.



Σχήμα (6) : Μορφολογία επιφανειών με περιβάλλον αέρα για διαφορετικές ισχύες. α) για 60 mW, β) για 160mW, γ) για 240mW, δ) για 300mW και ε) για 400mW.

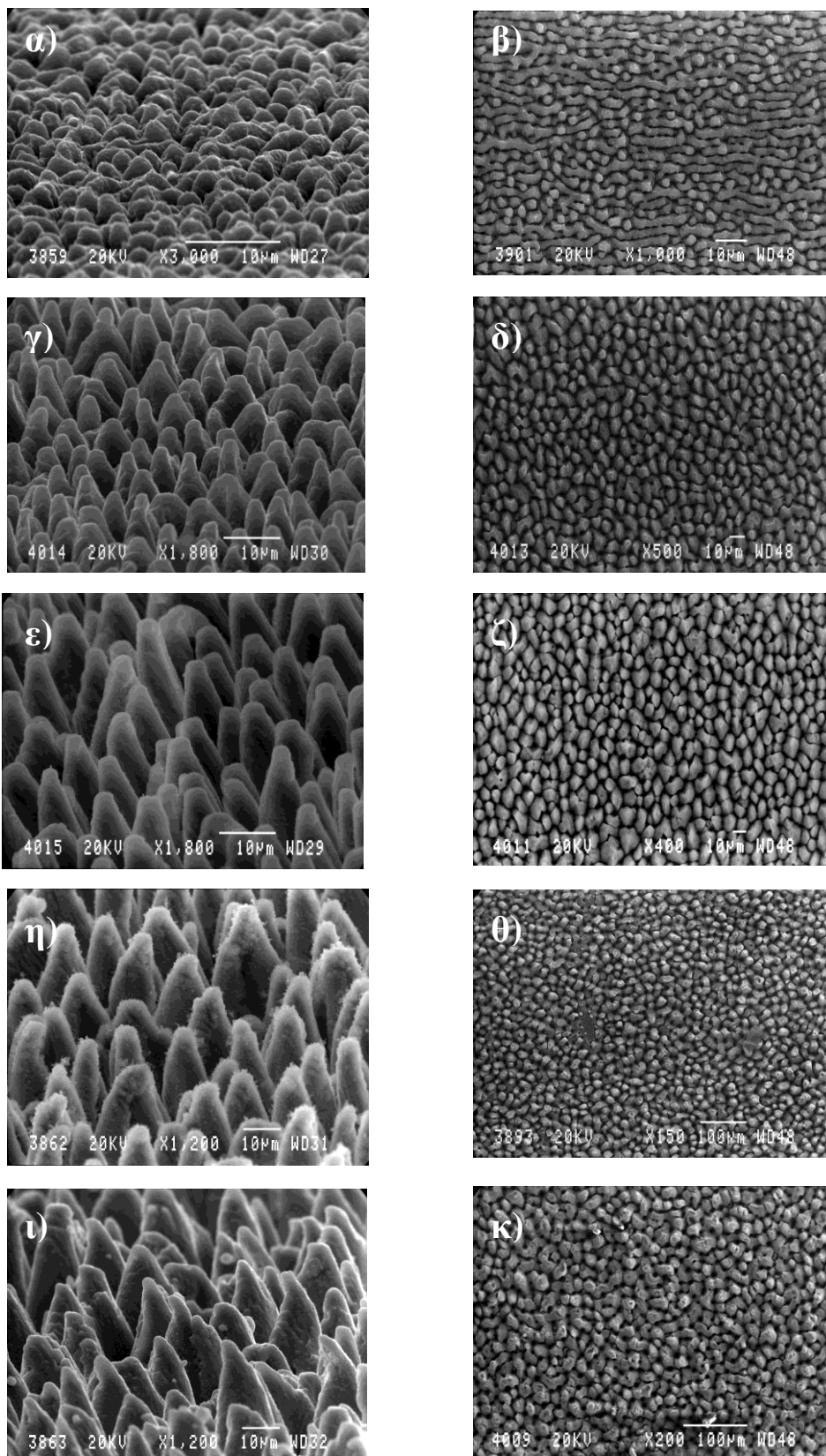
➤ 2.7.2 Σε περιβάλλον κενού

Εδώ έχουμε την δημιουργία των πρώτων κωνικών δομών (Σχήμα 8). Ακόμα και για εντάσεις 0.33 J/cm^2 έχουμε μια πρώτη ένδειξη της ανάπτυξης δομών οι οποίες μορφοποιούνται σε κωνικές για τις υπόλοιπες τέσσερις ενέργειες. Παρόλα αυτά δεν πετυχαίνουμε μεγάλη οξύτητα των κώνων όπως με τα δείγματα σε περιβάλλον αερίου SF_6 . Επίσης από φωτογραφίες (SEM) τραβηγμένες πάνω από τους κώνους και σε μεγεθύνσεις από $\times 200$ - $\times 1000$ μπορούμε να μετρήσουμε την πυκνότητα των σχηματιζόμενων κώνων. Όπως παρατηρούμε και από την γραφική η πυκνότητα των κώνων σταδιακά μειώνεται (όχι γραμμικά) καθώς αυξάνεται η ενέργεια. Η πυκνότητα των κώνων επομένως μειώνεται και μορφολογικά έχουμε πιο ψηλούς και οξείς κώνους. Το ύψος των κώνων ξεκινάει από $2.7 \mu\text{m}$ και φτάνει στα $26 \mu\text{m}$, ενώ η απόσταση από κώνο σε κώνο ξεκινάει από $3.8 \mu\text{m}$ και φτάνει μέχρι $17.8 \mu\text{m}$. (Σχήμα 7)



Σχήμα (7): Γραφική παράσταση της πυκνότητας των κώνων συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας (πάνω) και ύψος κώνων συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας (κάτω). Έχουμε σταδιακή μείωση στην πυκνότητα και αύξηση του ύψους και της οξύτητας των κώνων. Το ύψος των κώνων ξεκινάει από $2.7 \mu\text{m}$ και φτάνει στα $26 \mu\text{m}$, ενώ η απόσταση από κώνο σε κώνο ξεκινάει από $3.8 \mu\text{m}$ και φτάνει μέχρι $17.8 \mu\text{m}$.

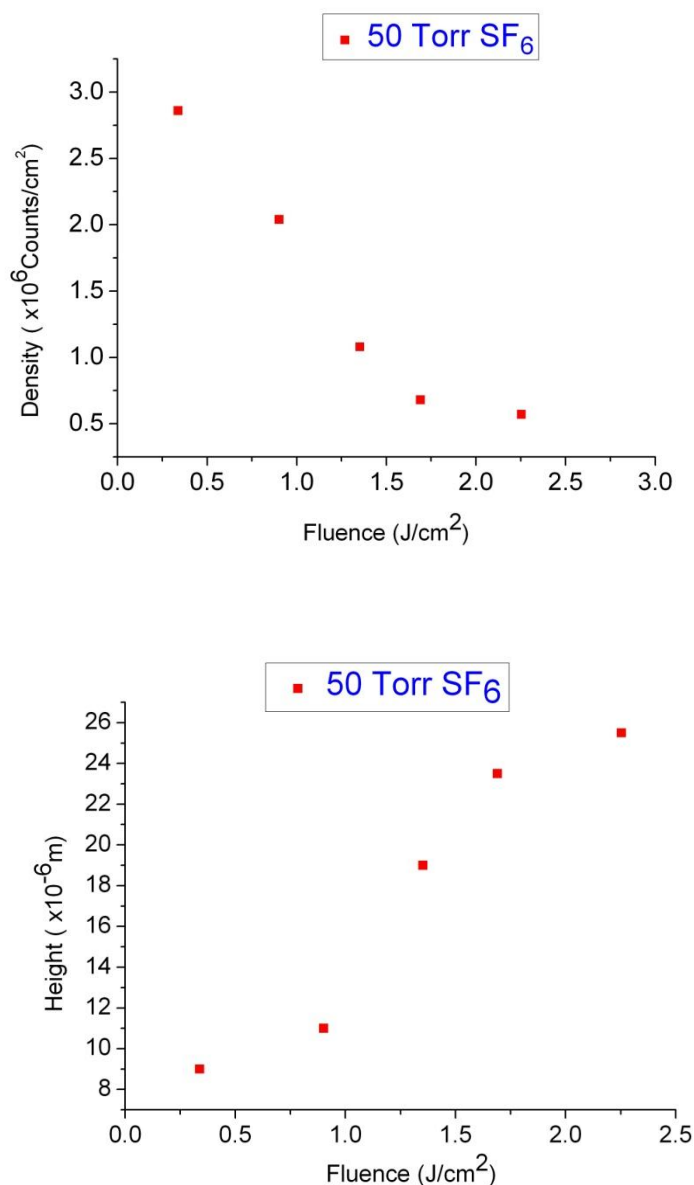
Κεφάλαιο 2 - Θεωρία και δημιουργία μικρο-κωνικών δομών



Σχήμα (8) : Μορφολογία επιφανειών υπό κλίση και από πάνω σε περιβάλλον κενού για διαφορετικές ισχύες. α,β) για 60 mW, γ,δ) για 160mW, ε,ζ) για 240mW, η,θ) για 300mW και ι,κ) για 400mW.

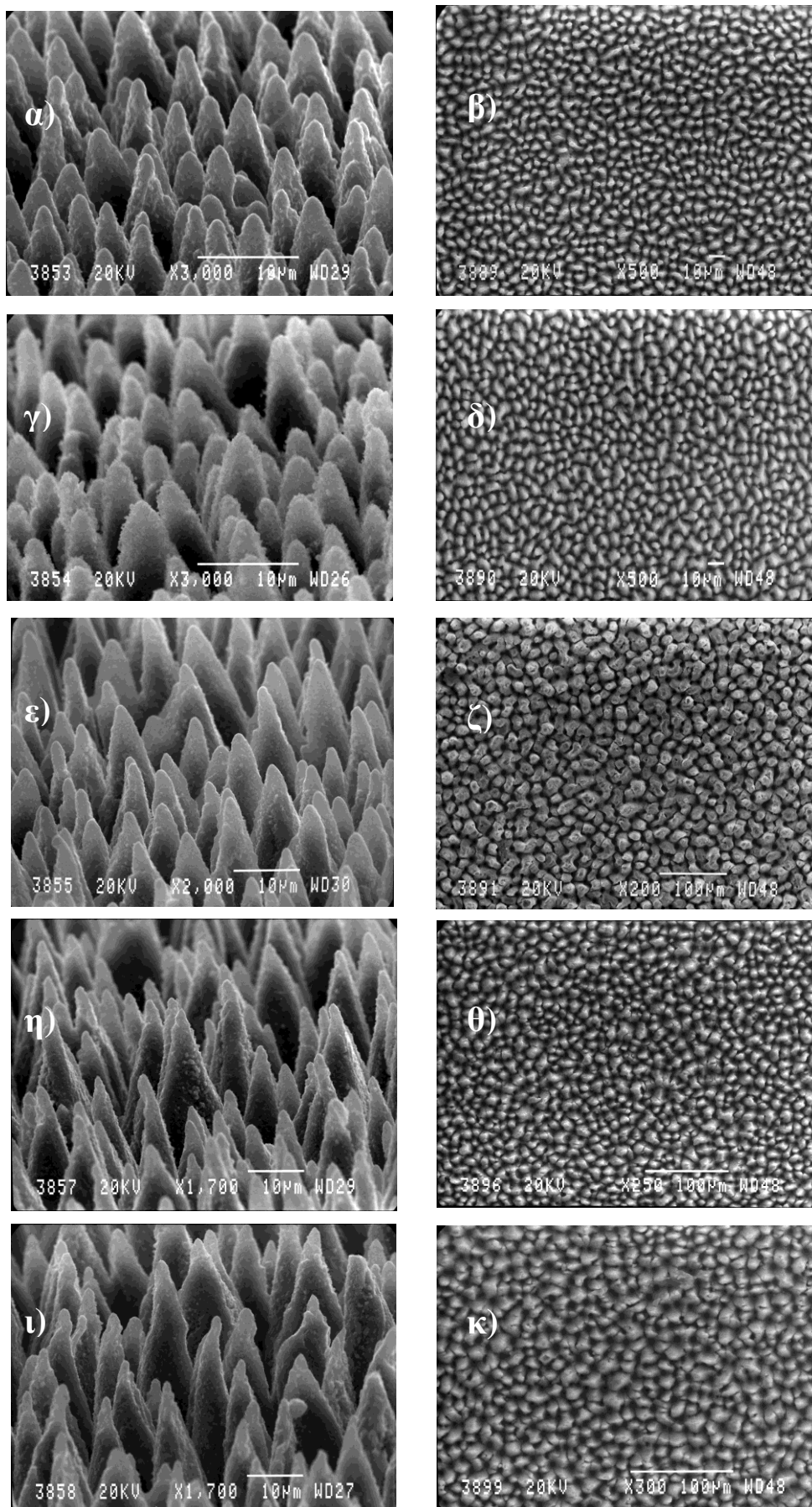
➤ 2.7.3 Σε περιβάλλον αερίου SF₆ 50 Torr

Για πυκνότητες ενέργειας μεγαλύτερες των 0,7 J/cm² έχουμε πλέον τον σχηματισμό κωνικών δομών (Σχήμα 10) με οξείες μύτες και το ύψος των κώνων κυμαίνεται από 9 μm με 25.5 μm, ενώ η απόσταση από κώνο σε κώνων ξεκινάει από 6.8μm και φτάνει μέχρι 14.5 μm. (Σχήμα 9).Εδώ αρχίζει να φαίνεται και ο ρόλος του αερίου στην δημιουργία των κώνων.



Σχήμα (9) : Γραφική παράσταση της πυκνότητας των κώνων συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας (πάνω) και ύψος κώνων συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας (κάτω) για περιβάλλον θαλάμου με αέριο 50 Torr SF₆. Έχουμε σταδιακή μείωση της πυκνότητας και αύξηση του ύψους και της οξύτητας των κώνων. Το ύψος των κώνων ξεκινάει από 9 μm και φτάνει στα 25.5μm, ενώ η απόσταση από κώνο σε κώνο ξεκινάει από 6.8μm και φτάνει μέχρι 14.5 μm.

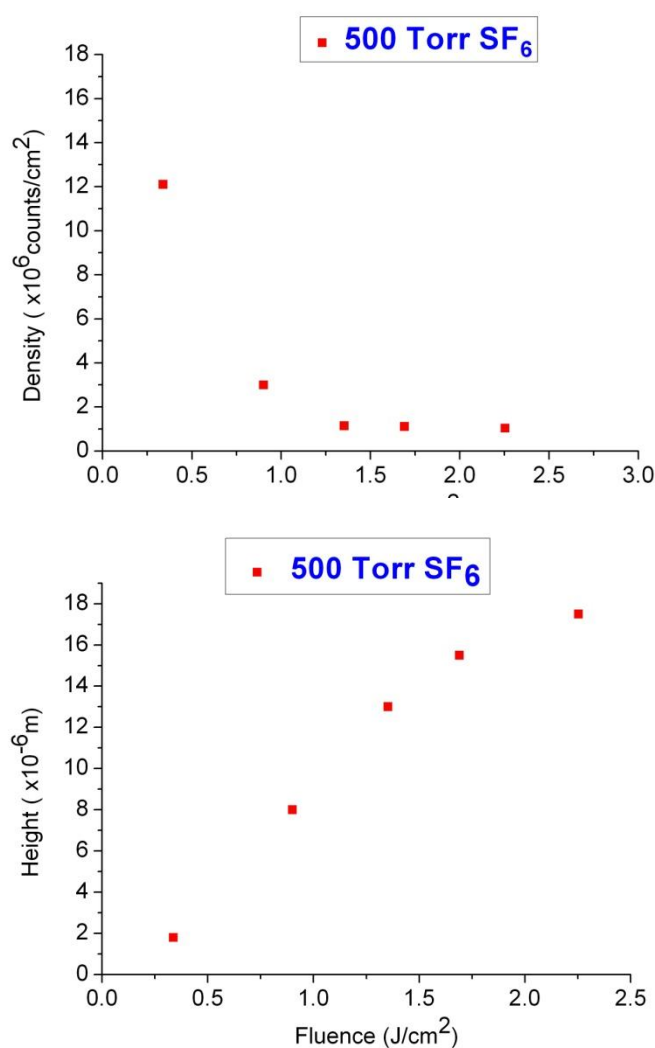
Κεφάλαιο 2 - Θεωρία και δημιουργία μικρο-κωνικών δομών



Σχήμα (10) : Μορφολογία επιφανειών σε περιβάλλον αερίου SF₆ 50 Torr για διαφορετικές ισχύες. α,β) για 60 mW, γ,δ) για 160mW, ε,ζ) για 240mW, η,θ) για 300mW και ι,κ) για 400mW.

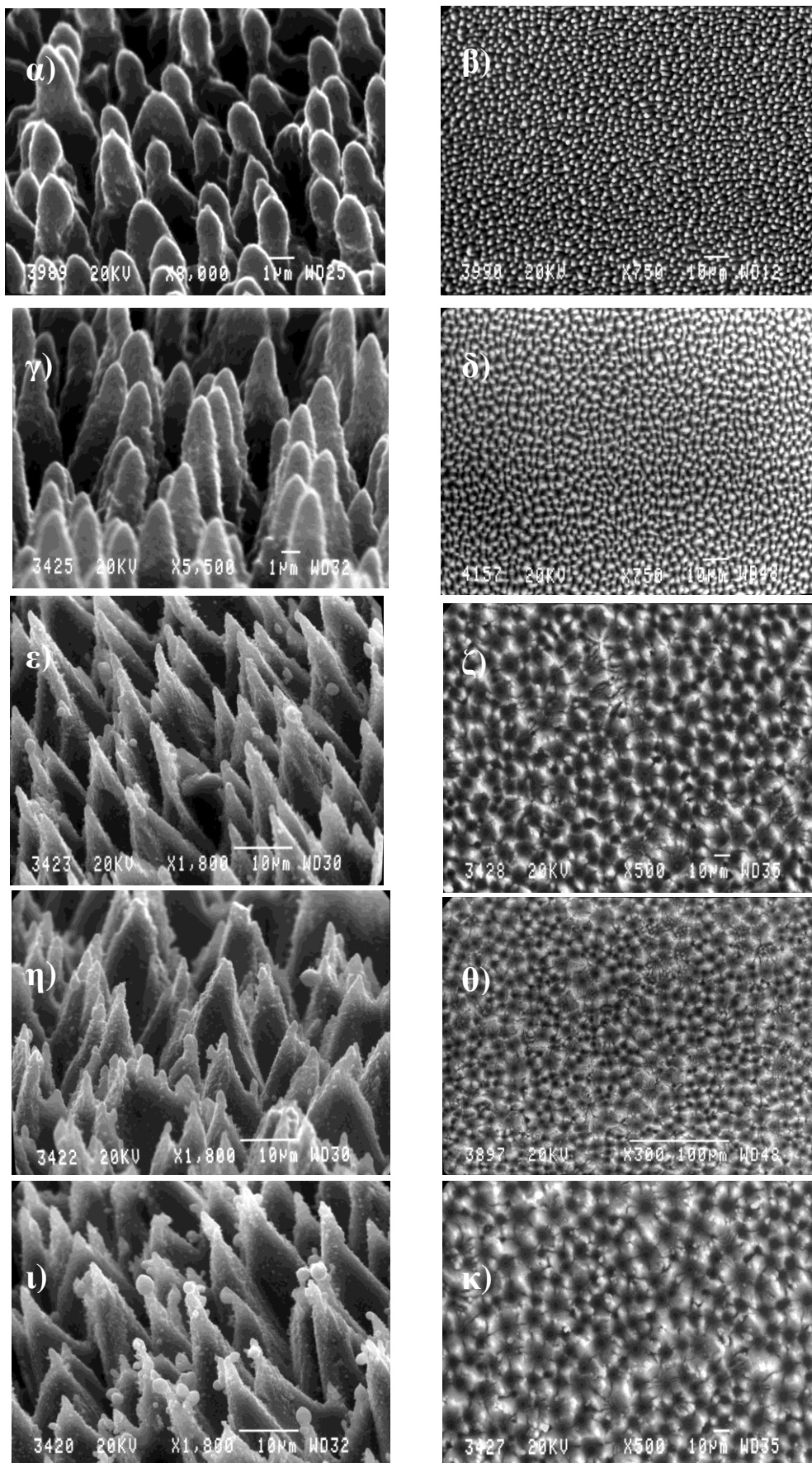
➤ 2.7.4 Σε περιβάλλον αερίου SF₆ 500 Torr

Και εδώ για πυκνότητες ενέργειας μεγαλύτερες από 1,6 J/cm² έχουμε τον σχηματισμό οξειών κώνων (Σχήμα 12). Μάλιστα παρατηρούμε ότι οι κορυφές των κώνων έχουν περιφερειακά (καθώς αυξάνουμε την ενέργεια), δευτερογενείς κορυφές, προϊόν πιθανόν της ρευστοποίησης και επαναστεροποίησης του πυριτίου από την αποδόμηση που προκαλεί το παλμικό λέιζερ. Το ύψος των κώνων ξεκινάει από 1.8 μm και φτάνει στα 17.5μm, ενώ η απόσταση από κώνο σε κώνο ξεκινάει από 2.32 μm και φτάνει μέχρι 11.0 μm. (Σχήμα 11)



Σχήμα (11) : Γραφική παράσταση της πυκνότητας των κώνων συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας (πάνω) και ύψος κώνων συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας (κάτω) για περιβάλλον θαλάμου με αέριο 500 Torr SF₆. Έχουμε σταδιακή μείωση της πυκνότητας και αύξηση του ύψους και της οξύτητας των κώνων. Το ύψος των κώνων ξεκινάει από 1.8 μm και φτάνει στα 17.5μm, ενώ η απόσταση από κώνο σε κώνο ξεκινάει από 2.32 μm και φτάνει μέχρι 11.0 μm.

Κεφάλαιο 2 - Θεωρία και δημιουργία μικρο-κωνικών δομών



Σχήμα (12) : Μορφολογία επιφανειών σε περιβάλλον αερίου SF₆ 500 Torr για διαφορετικές ισχύες α,β) για 60 mW, γ,δ) για 160mW, ε,ζ) για 240mW, η,θ) για 300mW και ι,κ) για 400mW.

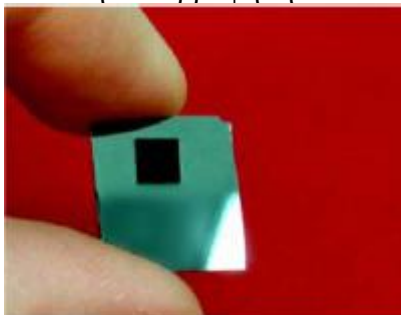
2.8 Οπτικές ιδιότητες μικρο- δομημένου πυριτίου

➤ 2.8.1 Εισαγωγή

Το πυρίτιο είναι ο πιο κοινός ημιαγωγός που χρησιμοποιείται στο πεδίο της οπτοηλεκτρονικής και μπορεί εύκολα να ενσωματωθεί σε ηλεκτρονικές συσκευές, να ανιχνεύσει ορατό φως και να λειτουργήσει σαν φωτοβολταϊκό στοιχείο. Παρόλα αυτά, εμφανίζει ορισμένα μειονεκτήματα και η χρήση του είναι περιορισμένη σε συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα δε χρησιμοποιείται σαν δίοδος εκπομπής φωτός λόγω του έμμεσου ενεργειακού χάσματος του. Επίσης δε μπορεί να ανιχνεύσει σημαντικά μήκη κύματος για τις τηλεπικοινωνίες και δε μπορεί να εκμεταλλευτεί ολόκληρο το φάσμα φωτός του ηλίου, αφού η απορρόφηση φωτός του πυριτίου μειώνεται για μήκη κύματος πάνω από 1,1μm λόγω του ενεργειακού χάσματος του (1,07eV). Συνεπώς το κοινό κρυσταλλικό πυρίτιο δε μπορεί να μετατρέψει επαρκώς την ενέργεια του φωτός του ηλίου σε ηλεκτρικό ρεύμα και είναι ακατάλληλο για εφαρμογές σε τηλεπικοινωνίες και χρήσεις σε επιστημονικά όργανα τα οποία βασίζονται κυρίως στην απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Για να γίνει απορρόφηση της ενέργειας ενός φωτονίου, θα πρέπει η ενέργεια του φωτονίου να είναι μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας του πυριτίου. Φωτόνια με ενέργειες χαμηλότερες από το band gap δεν απορροφώνται, ενώ σε ενέργειες φωτονίων μεγαλύτερες από 1,07eV, έχουμε απότομη αύξηση απορρόφησης.

Έμμεση απορρόφηση φωτονίων: η διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας σε κοντινές ενέργειες με αυτή του band gap του Si, απαιτεί ταυτόχρονη μεταβολή της ορμής του ηλεκτρονίου μέσω απορρόφησης ή εκπομπής ενός φωνονίου.

Μεγάλες προσπάθειες έχουν γίνει ώστε να ξεπεραστούν αυτοί οι περιορισμοί, όπως η χρήση διαφορετικών ημιαγωγών (Ge, InGaAs, κτλ) οι οποίοι μπορούν να ανιχνεύσουν φως στο κοντινό υπέρυθρο του φάσματος. Το πυρίτιο όμως αποτελεί λύση με μικρότερο κόστος στη μικροηλεκτρονική. Μία νέα μέθοδος βελτίωσης των οπτικών ιδιοτήτων του πυριτίου, αποτελεί η μικροδόμησή του με ακτινοβολήση από femtosecond laser. Είναι προφανές ακόμα και με γυμνό μάτι, ότι μετά την ακτινοβολήση του, έχουμε εξαιρετικές αλλαγές στις οπτικές ιδιότητες του, αφού αποκτά ένα μαύρο χρώμα, σε σχέση με το αρχικό γκρι που είχε το κρυσταλλικό πυρίτιο. Η μικροδόμηση του πυριτίου μέσω femtosecond laser σε περιβάλλον SF₆, μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την απορρόφηση στο κοντινό υπέρυθρο.



Σχήμα (13) : Κάτοψη δείγματος πυριτίου το οποίο έχει ακτινοβοληθεί με femtosecond laser σε περιβάλλον SF₆ (μαύρη περιοχή). Η διαφορά στο χρώμα με την επίπεδη, μη ακτινοβολημένη επιφάνεια, είναι εμφανής.

➤ 2.8.2 Οπτικές παράμετροι

Όταν το φως προσκρούει στο υπόστρωμα Si, λαμβάνουν χώρα 3 διαδικασίες: Reflectance(ανάκλαση) (R), Transmittance(διαπερατότητα) (T), Absorptance(απορρόφηση) (A). Ισχύει η σχέση:

$$R(\lambda) + T(\lambda) + A(\lambda) = 1$$

Στον ηλεκτρομαγνητισμό, η σχετική συμβολή κάθε διαδικασίας καθορίζεται από το δείκτη διάθλασης του υλικού:

$$\tilde{n} = n + ik$$

όπου k , ο συντελεστής απόσβεσης και n , το πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης, το οποίο αντιστοιχεί σε:

$$n = \frac{c}{v}$$

με c την ταχύτητα φωτός στο κενό.

Η διαπερατότητα, T , μειώνεται εκθετικά σε σχέση με τη διανυόμενη απόσταση στο υλικό.

$$T = \frac{I_t}{I_i}$$

όπου I_i είναι η ένταση πρόσπτωσης και I_t η ένταση ακτινοβολίας που διαπερνά το υλικό.

Επίσης, ισχύουν οι σχέσεις:

$$I_t(z) = I_i e^{-az}$$
$$a = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

όπου z η απόσταση που διανύθηκε στο υπόστρωμα και a^{-1} είναι η απόσταση κατά την οποία η προσπίπτουσα ροή έχει μειωθεί στο $1/e$ και ονομάζεται βάθος διείσδυσης.

Για κανονική πρόσπτωση φωτός από τον αέρα στο υλικό, η ανάκλαση του υλικού, η οποία ορίζεται εδώ ως ο λόγος της ανάκλασης προς την ένταση πρόσπτωσης, εκφράζεται ως:

$$R \equiv \frac{I_y}{I_i} = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2}$$

➤ 2.8.3 Οπτικές μετρήσεις

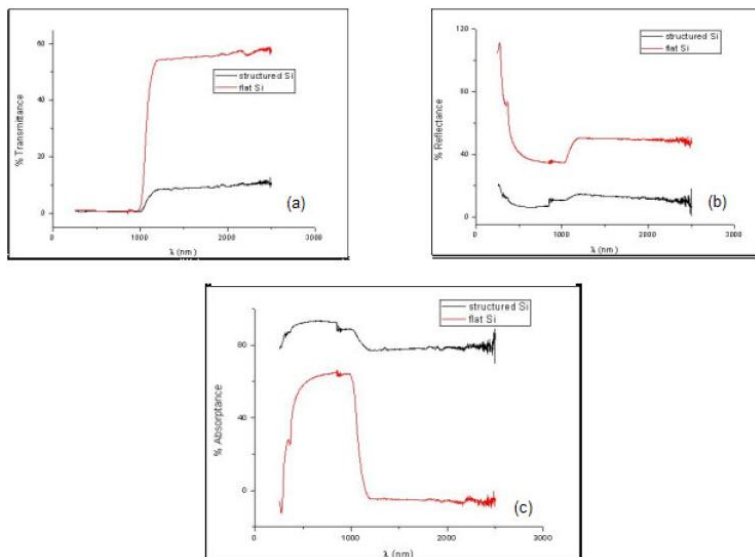
Οι μετρήσεις ανάκλασης και διαπερατότητας, πραγματοποιήθηκαν από το κοντινό υπεριώδες ($0,25\mu\text{m}$) στο κοντινό υπέρυθρο ($2,5\mu\text{m}$) χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο. Η απορρόφηση των δειγμάτων μπορεί να καθοριστεί από τη σχέση:

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$$

Παρατηρώντας τα διαγράμματα του σχήματος 14 μπορούμε να πούμε ότι η πτώση στην απορρόφηση του κρυσταλλικού πυριτίου (στα 1100nm περίπου) οφείλεται στο ενεργειακό χάσμα ($1,07\text{eV}$) αφού η ακτινοβολία σε μεγαλύτερα μήκη κύματος δεν αρκεί για να διεγείρει ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας συνεπώς η απορρόφηση είναι αμελητέα. Παρουσιάζει υψηλό δείκτη διάθλασης (υψηλή ανακλασιμότητα).

Κεφάλαιο 2 - Θεωρία και δημιουργία μικρο-κωνικών δομών

Από την άλλη το μικροδομημένο πυρίτιο παρουσιάζει θεαματική απορρόφηση (πλησιάζει τη μονάδα σε $250\text{nm} < \lambda < 2500\text{nm}$), αφού η ανάκλαση και η διαπερατότητα μειώνονται δραστικά. Επίσης οπτικά παρατηρούμε μαύρη όψη στο υπόστρωμα αφού έχουμε πλήρη απορρόφηση στο ορατό φάσμα.

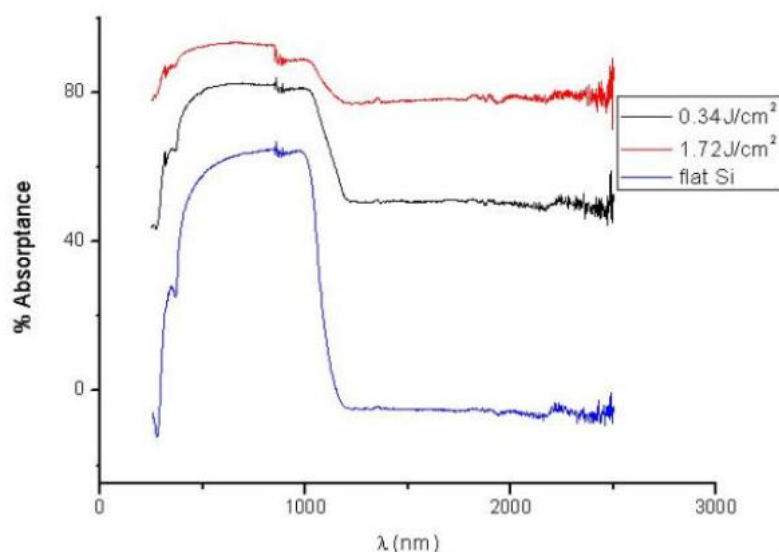


Σχήμα (14) : (a) Διαπερατότητα, (b) Ανακλαστικότητα , (c) υπολογισμένη μέσω εξίσωσης, απορρόφηση μικροδομημένου πυριτίου μέσω ακτινοβολίας με femtosecond laser σε περιβάλλον SF₆ (πίεση 500 Torr). Σε κάθε διάγραμμα βλέπουμε τη σύγκριση με το λείο-μη δομημένο πυρίτιο και παρατηρούμε τις θεαματικές αλλαγές.

Αξίζει να αναφέρουμε ότι είναι εφικτή η αλλαγή απορρόφησης σε τυπικό κρυσταλλικό υπόστρωμα πυριτίου , όταν υπάρχουν «ξένα» άτομα στο κρυσταλλικό πλέγμα με αποτέλεσμα να γίνονται δότες ή αποδέκτες , δεσμεύοντας έτσι ηλεκτρόνια μεταβάλλοντας το δυναμικό στο πλέγμα και εισάγοντας ενεργειακές καταστάσεις ενδιάμεσα του ενεργειακού χάσματος. Επίσης ,δομικές αλλαγές στο πλέγμα, τροποποιούν την περιοδικότητά του , εισάγοντας έτσι ενεργειακά επίπεδα στο ενεργειακό χάσμα με αποτέλεσμα να επιτρέπεται η απορρόφηση φωτονίων με χαμηλότερες ενέργειες από το ενεργειακό χάσμα.

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξάρτηση της απορρόφησης φωτός σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας. Σημειώνουμε ότι η αύξηση στην απορρόφηση γενικότερα οφείλεται στη μείωση της ανακλαστικότητας κυρίως μετά τη χάραξη λόγω του εγκλωβισμού της ακτινοβολίας στο υπόστρωμα. Παρατηρούμε στο διάγραμμα του σχήματος 15, ότι σε υψηλότερες κωνικές δομές (αύξηση πυκνότητας ενέργειας κατά την ακτινοβολία) έχουμε και μεγαλύτερη απορρόφηση φωτός λόγω εγκλωβισμού φωτονίων. Επίσης αναφέρουμε ότι χημικοί παράγοντες όπως αντικατάσταση ατόμων στο πλέγμα από ξένα άτομα , μεταβάλλουν το ενεργειακό χάσμα και εν συνεχεία την απορρόφηση όπως το θείο και ο φώσφορος , τα οποία γίνονται δότες στο πλέγμα.

Κεφάλαιο 2 - Θεωρία και δημιουργία μικρο-κωνικών δομών



Σχήμα (15) : Απορρόφηση μικρο-δομημένου υποστρώματος πυριτίου συναρτήσει του μήκους κύματος του φωτός, σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας. Παρατηρούμε την αύξηση απορρόφησης με αύξηση της πυκνότητας ενέργειας κατά την ακτινοβολήση με αποτέλεσμα της δημιουργίας υψηλότερων κωνικών δομών και τον εγκλωβισμό του φωτός.

Συμπερασματικά, παρατηρούμε μία απορρόφηση της τάξεως του 95% στο ορατό φως. Η ενίσχυση της απορρόφησης φωτός σε μικροδομημένες δομές υποστρωμάτων πυριτίου, οφείλονται στη μείωση της ανακλασιμότητας του υποστρώματος. Οι δομές λοιπόν που δημιουργούνται, είναι μεγαλύτερης κλίμακας, από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, συνεπώς πολλαπλές ανακλάσεις λαμβάνουν χώρα μεταξύ των δομών και αυτό έχει ως συνέπεια τον εγκλωβισμό του φωτός.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

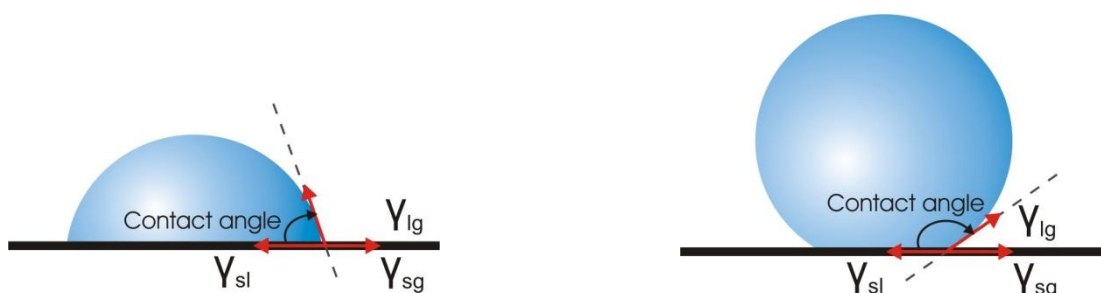
Θεωρία Υδρόφοβων επιφανειών

3.1 Εισαγωγή

Το ποσοστό διαβροχής στερεών επιφανειών αποτελεί ένα αντικείμενο με αυξημένο ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες. Ανάλογα με την μορφολογία και την χημική δομή μιας επιφάνειας καθορίζεται αν μια σταγόνα θα κυλήσει ή θα εκταθεί όταν εναποτεθεί πάνω της. Αν η επιφάνεια δεν είναι λεία αλλά έχει μια τραχύτητα, και τηρεί ορισμένες προϋποθέσεις, (όσον αφορά την τραχύτητα) αυτή θα οδηγήσει στην ενίσχυση της απόθησης. Αν η επιφάνειά μας ήταν αρχικά λεία και στην συνέχεια σχηματίσουμε πάνω της δομές πετυχαίνουμε την αλλαγή της διαβροχής της, με αποτέλεσμα να οδηγήσει στην υδροφοβικότητα ή στην υδροφιλικότητα της επιφάνειας.

3.2 Γωνία Επαφής

Όταν μια μικρή ποσότητα υγρού τοποθετηθεί πάνω σε μια επίπεδη υδρόφοβη επιφάνεια, το σχήμα που θα έχει πάνω σ' αυτήν καθορίζεται από τον όγκο του υγρού, και την επιφανειακή τάση μεταξύ του υγρού και του στερεού. Σαν γωνία επαφής (contact angle) καθορίζεται η εφαπτομένη γωνία μεταξύ της σταγόνας του υγρού και της επιφάνεια στο σημείο επαφής τους. Με την στατική ή φαινόμενη γωνία επαφής, η ενέργεια του συστήματος παίρνει την ελάχιστή της τιμή. Αν ο όγκος της σταγόνας είναι της τάξης των 1-5 μl , τότε οι βαρυντικές δυνάμεις που δρουν πάνω στη σταγόνα είναι αμελητέες και το σχήμα της είναι σχεδόν σφαιρικό.



Σχήμα(1): Απεικόνιση της γωνία επαφής για δυο διαφορετικές περιπτώσεις.

Κεφάλαιο 3 - Γενική επισκόπηση υδρόφιλων και υδρόφοβων επιφανειών

Η στατική γωνία επαφής εξαρτάται από την μορφολογία της επιφάνειας. Αν η επιφάνεια είναι ιδανική, δηλαδή λεία, επίπεδη και ομογενής, τότε η σταθερή γωνία επαφής είναι ίση με την γωνία του Young, και μπορεί να καθοριστεί από τις διεπιφανειακές τάσεις μεταξύ υγρού, στερεού και αερίου.

Η σχέση του Young δίνεται από τον τύπο :

$$\begin{aligned} \gamma|_{lv} \cos \theta_Y &= \gamma|_{sv} - \gamma|_{sl} \Leftrightarrow \\ \cos \theta_Y &= \frac{\gamma|_{sv} - \gamma|_{sl}}{\gamma|_{lv}} \end{aligned} \quad (1)$$

Όπου $\gamma|_{lv}$, $\gamma|_{sv}$ και $\gamma|_{sl}$ οι επιφανειακές τάσεις υγρού-αερίου, στερεού-αερίου και στερεού-υγρού αντίστοιχα. Η γωνία επαφής μας παρέχει την πληροφορία των ιδιοτήτων διαβροχής της επιφάνειας, έτσι ώστε για επιφάνειες με γωνία επαφής μικρότερη των 90° να ονομάζονται υδρόφιλες, ενώ για γωνία επαφής μεγαλύτερη από 90° να ονομάζονται υδρόφοβες. Η επιφανειακή τάση αποτελεί εκδήλωση των δυνάμεων σε μια επιφάνεια, και ορίζεται ως η ενέργεια που απαιτείται για να αυξήσουμε την επιφάνεια κατά μια μονάδα, προς την συνολική επιφάνεια

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (2)$$

Οι μονάδες εκφράζονται σε N/m ή σε αντιστοιχία, με την ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας J/m². Σύμφωνα με τη εξίσωση του Young, όσο μικρότερη είναι η επιφανειακή τάση ή η ελεύθερη ενέργεια του, τόσο μεγαλύτερη είναι η γωνία επαφής. Έχει παρατηρηθεί ότι η χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια όλων των επιφανειών βρίσκεται σε επιφάνειες που έχουν χημική δομή της εξαγωνικής μορφή της CF₃ ομάδας, και η γωνία επαφής του νερού φτάνει τις 119° , που μπορεί να θεωρηθεί η μεγαλύτερη γωνία Young σε επίπεδες επιφάνειες όλων των υλικών που γνωρίζουμε μέχρι σήμερα.

3.2.1 Υστέρηση Γωνίας Επαφής

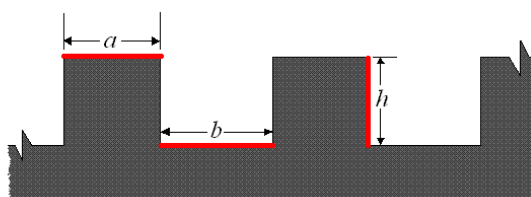
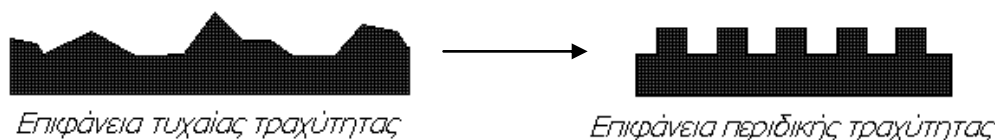
Σε πραγματικές επιφάνειες η στατική γωνία επαφής δεν είναι ακριβώς αυτή που ορίζει η γωνία του Young, αλλά ποικίλει σε ένα εύρος γύρω από αυτήν. Ας υποθέσουμε γι' αυτό το λόγο ότι έχουμε μια σταγόνα σε ένα κεκλιμένο επίπεδο. Τότε η γωνία παίρνει την μέγιστη τιμή της για την πρωτεύουσα γωνία (Advancing angle) και την ελάχιστη τιμή της για την δευτερεύουσα γωνία (receding angle). Η διαφορά της πρωτεύουσας – δευτερεύουσας γωνίας ονομάζεται «υστέρηση».

Επιφάνειες με τραχύτητα μπορούν να οδηγήσουν μια σταγόνα να έχει μεγάλη γωνία επαφής όταν αυτή βρίσκεται πάνω της. Τέτοιες επιφάνειες που παρουσιάζουν

μεγάλη γωνία επαφής με σταγόνες νερού είναι επιθυμητές διότι έχουν χαμηλό δείκτη υστέρησης και μικρή αλληλεπίδραση μεταξύ της σταγόνας νερού και της επιφάνειας. Με άλλα λόγια χρειάζεται λιγότερη ενέργεια για να κινητοποιηθεί η σταγόνα, μιας και σταγόνες με μεγάλες γωνίες επαφής βρίσκονται σε μεγαλύτερη ενεργειακή κατάσταση, από ότι θα είχαν αν η γωνία επαφής ήταν μικρότερη.

3.2.2 Χαρακτηριστικά μιας τραχείας επιφάνειας

Μια τραχιά επιφάνεια αποτελεί μια επιφάνεια με τυχαία κατανομή αυλακώσεων. Αυτή μπορεί να μοντελοποιηθεί με μια κατανομή από ορθογώνιες κολόνες όπως στο παρακάτω σχήμα. Μια τέτοια επιφάνεια χαρακτηρίζεται από τρεις



Σχήμα (2) : (α,β) Επιφάνεια με τυχαία και περιοδική τραχύτητα και (γ) συντελεστές a,b,h της περιοδικά τραχείας επιφάνειας

μεταβλητές : Το μήκος της στήλης a, της απόσταση b που έχουνε δυο στήλες μεταξύ τους και h το ύψος της στήλης. Οι τρεις αυτές μεταβλητές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χαρακτηρίσουν την τραχύτητα της επιφάνειας μέσω δυο παραμέτρων : Το ποσοστό επαφής στερεού – υγρού ϕ (ποσοστό της επιφάνειας του πάνω μέρους των στύλων προς την συνολική επιφάνεια) και την τραχύτητα p (ποσοστό της επιφάνειας των στύλων προς την συνολική επιφάνεια).

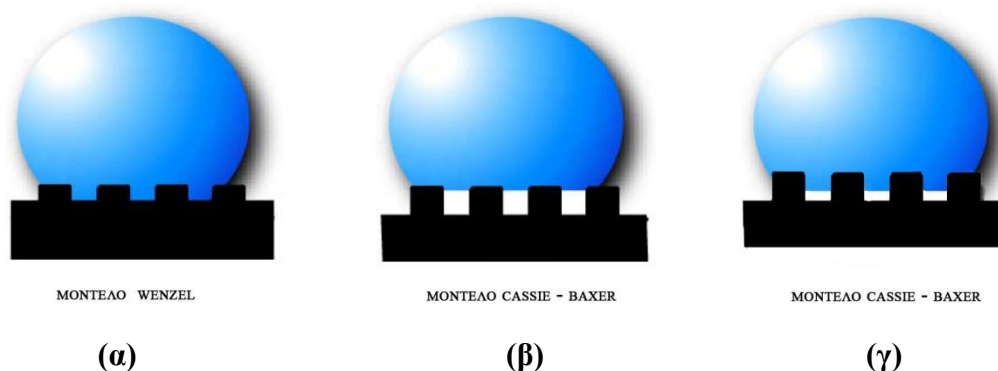
Οι εξισώσεις για το ϕ και p δίνονται παρακάτω.

$$\phi = \frac{b^2}{(a+b)^2} = \frac{1}{\left(\frac{a}{b} + 1\right)} \quad (3)$$

$$p = \frac{4bh + (a+b)^2}{(a+b)^2} = 1 + 4\phi \frac{h}{b} \quad (4)$$

3.3 Μοντέλα Wenzel και Cassie - Baxter

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε μια σταγόνα κάποιου υγρού πάνω σε μια τραχιά επιφάνεια. Ανάλογα με την επιφάνεια και την σταγόνα, αυτή θα σχηματίσει μια συγκεκριμένη γεωμετρία πάνω της. Το φαινόμενο της διαβροχής μιας επιφάνειας έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες και έχει μελετηθεί με δυο αλληλοσυμπληρούμενα μοντέλα - θεωρίες. Σύμφωνα με το μοντέλο του Wenzel υποθέτουμε ότι ο χώρος μεταξύ των κενών της τραχιάς επιφάνειας είναι γεμάτος με υγρό (Σχήμα 3).



Σχήμα (3) : (α) Πλήρως διαβρεγμένη επιφάνεια, (β) μοντέλο Cassie - Baxter χωρίς τον συντελεστή r_f και (γ) μοντέλο Cassie - Baxter με τον συντελεστή r_f

Το μοντέλο αυτό προβλέπει την ενίσχυση της υδροφοβικότητας από την τραχύτητα της επιφάνειας ακολουθώντας την σχέση :

$$(5) \quad \cos \theta_w = r \cos \theta_Y$$

όπου θ_w είναι η γωνία επαφής της σταγόνας με την τραχιά επιφάνεια και θ_Y είναι η ιδανική γωνία επαφής που καθορίζεται από την σχέση του Young για υγρό πάνω σε λεία επιφάνεια της ίδιας χημικής δομής. Οι τιμές των συντελεστών r και f που θα δούμε αμέσως μετά αποτελούν ένα μέτρο της τραχύτητας της επιφάνειας.

Η προσέγγιση που έγινε από τους Cassie και Baxter υποθέτει ότι υπάρχει παγιδευμένος αέρας ανάμεσα στις κοιλότητες της τραχείας επιφάνειας ο οποίος οδηγεί την σταγόνα να «κάθεται» πάνω στην επιφάνεια. Η σχέση που συνδέει την φαινόμενη γωνία επαφής (θ_{cb}) με την θεωρητική τιμή (θ_Y) είναι (Σχήμα 3β) :

$$(6) \quad \cos \theta_{CB} = f \cos \theta_Y + f - 1$$

Κεφάλαιο 3 - Γενική επισκόπηση υδρόφιλων και υδρόφοβων επιφανειών

Για την περίπτωση του Σχήματος 3γ βρισκόμαστε πάλι στην γενικευμένη περίπτωση Cassie και Baxter, όπου τώρα υπεισέρχεται και ο παράγοντας τραχύτητας της επιφάνειας οπότε η σχέση μας δίνεται από την εξίσωση :

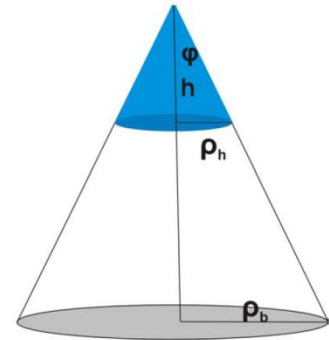
$$\cos \theta_{CB} = r_f f \cos \theta_Y + f - 1 \quad (7)$$

Στην περίπτωση που οι δομές μας μπορούν να προσεγγιστούν από κωνικό σχήμα τότε οι συντελεστές r και f είναι οι εξής :

$$r = \frac{\text{Επιφάνεια του κώνου που έχει διαβραχεί (μπλε κώνος)}}{\text{Επιφάνεια της βάσης του κώνου που έχει διαβραχεί}}$$

$$r_f = \sqrt{1 + \frac{1}{(\tan \phi)^2}} \quad (8)$$

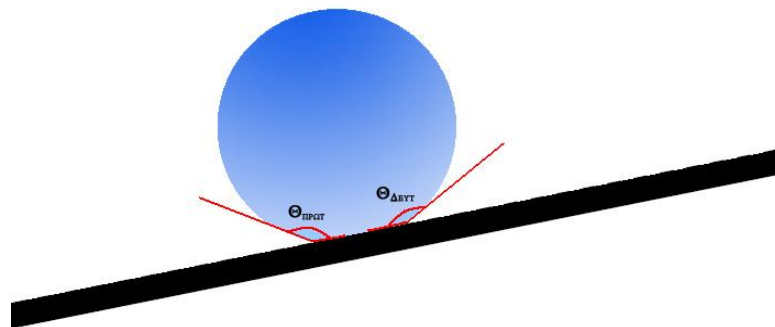
$$f = \frac{\text{Επιφάνεια της βάσης του κώνου που έχει διαβραχεί}}{\text{Επιφάνεια της συνολικής βάσης του κώνου}}$$



Σχήμα (4) : Παράδειγμα κώνου, με τον μπλε κώνο να αποτελεί αυτόν που έρχεται σε επαφή με το υγρό

$$f = \frac{\cos \theta_{CB}}{\left[\cos \theta_Y \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{(\tan \phi)^2}} + 1 \right] - 1} \quad (9)$$

Τα δύο μοντέλα, αυτό του Wenzel και αυτό των Cassie και Baxter αναπτύχθηκαν με την υπόθεση ότι οι σταγόνες είναι στατικές και σε ισορροπία.



Σχήμα (5) : Σταγόνα σε κεκλιμένο επίπεδο όπου απεικονίζονται οι πρωτεύουσα ($\theta_{\text{πρωτ}}$) και δευτερεύουσα ($\theta_{\text{δευτ}}$) γωνίες επαφής

Κεφάλαιο 3 - Γενική επισκόπηση υδρόφιλων και υδρόφοβων επιφανειών

Παρόλα αυτά έχει δειχθεί για σταγόνες σε κεκλιμένο επίπεδο οι εξισώσεις (5,6,7) μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στην πρωτεύουσα και στην δευτερεύουσα γωνία. Έχει δηχθεί ότι μια σταγόνα μπορεί να βρίσκεται σε μια από τις δύο καταστάσεις (Wenzel ή Cassie – Baxter) κάτι που εξαρτάται από την μορφή της πάνω στην επιφάνεια. Επειδή η πρωτεύουσα γωνία προβλέπεται από την θεωρία των Cassie και Baxter με καλή πειραματική ακρίβεια, η δευτερεύουσα γωνία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ποιοτικός δείκτης της κατάστασης της σταγόνας. Αν η $\theta_{\Delta\epsilon\upsilon\tau}$ είναι υψηλή (χαμηλή υστέρηση) τότε η σταγόνα βρίσκεται σε Cassie – Baxter κατάσταση που σημαίνει ότι είναι ικανή να κύλιση. Αντιθέτως αν $\theta_{\Delta\epsilon\upsilon\tau}$ είναι μικρή η σταγόνα βρίσκεται στην κατάσταση Wenzel και είναι πιο καλά «κολλημένη» στην επιφάνεια. Τέλος η «κολλητική» συμπεριφορά της σταγόνας του νερού πάνω στην τραχιά επιφάνεια μπορεί επίσης να μετρηθεί από την υστέρηση. Η γωνία κύλισης καθορίζεται από την κρίσιμη τιμή του κεκλιμένου επιπέδου πάνω από την οποία η σταγόνα αρχίζει να κυλάει. Για υψηλές γωνίες κύλισης είμαστε στην κατάσταση Wenzel ενώ για μικρές είμαστε στην κατάσταση Cassie – Baxter.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

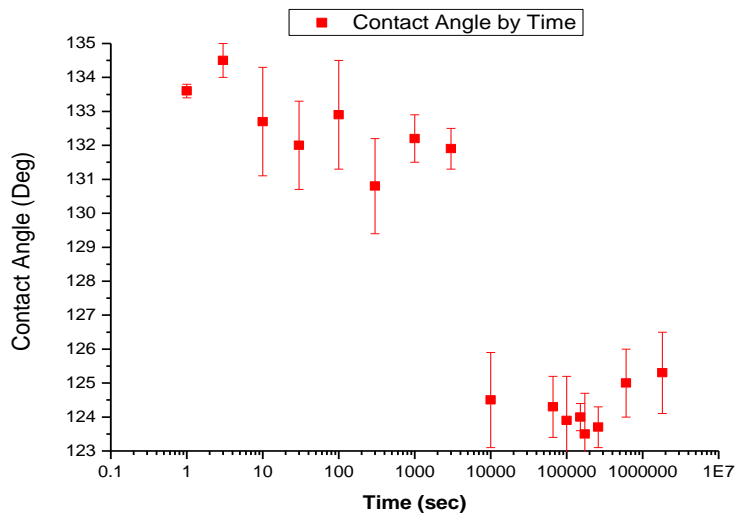
Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου

4.1 Εισαγωγή

Σ' αυτό το κεφάλαιο θα εξετάσουμε τις ιδιότητες διαβροχής των επιφανειών που παρουσιάστηκαν στο 2^ο κεφάλαιο. Θα εξετάσουμε επομένως, με βάση την αλλαγή της μορφολογίας (μικρο-κωνικές δομές) που επιφέραμε στο ακατέργαστο πυρίτιο, την αλλαγή στην υδροφοβικότητα / υδροφιλικότητα των επιφανειών αυτών. Η μελέτη αυτή θα πραγματοποιηθεί σε κατεργασμένες με λέιζερ επιφάνειες. Ο προσδιορισμός της υδροφοβικότητας / υδροφιλικότητας θα γίνει μέσω μετρήσεων της στατικής γωνίας επαφής που σχηματίζει μια σταγόνα υγρού μικρού όγκου με την εκάστοτε επιφάνεια. Το υγρό που χρησιμοποιήθηκε ήταν απεσταγμένο, απιονισμένο νερό υψηλής καθαρότητας ($R = 18.2 \text{ M}\Omega$). Να σημειωθεί επίσης ότι ο όγκος των σταγόνων των υγρών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 2μl.

4.2 Προεργασία πειραμάτων

Αφού φτιάξουμε τις επιφάνειες είμαστε σε θέση να μελετήσουμε την διαβροχή. Κάθε δείγμα μόλις βγει από τον θάλαμο περνάει από ένα διάλυμα HF 10 % για 105 λεπτά έτσι ώστε να απομακρυνθεί το οξείδιο του πυριτίου το οποίο έχει αναπτυχθεί στην επιφάνεια, κατά την ακτινοβολία σε συνθήκες χαμηλού κενού ($\sim 10^{-3} \text{ mbar}$).



Σχήμα (1) : Στατική γωνία επαφής καθώς αλλάζει με τον χρόνο

Κεφάλαιο 4 –Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου

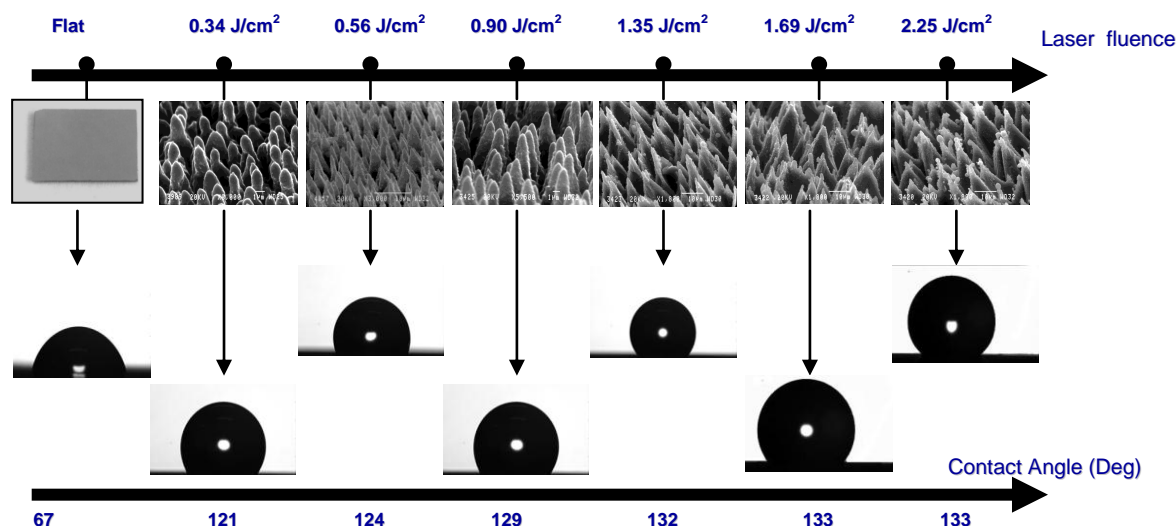
Αυτό που έχει παρατηρηθεί και μετρηθεί είναι ότι σχεδόν ακαριαία μετά τον καθαρισμό του ακατέργαστου πυριτίου με HF το οξείδιο του πυριτίου αρχίζει να αναπτύσσεται ενώ το πάχος του αυξάνεται με το χρόνο. Η ύπαρξη του στρώματος του οξειδίου του πυριτίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της υδροφιλικότητας της επιφάνειάς μας. Για αυτό το λόγο έγινε μια μελέτη με κύριο άξονα τον χρόνο έτσι ώστε να δούμε ποσοτικά πόσο επηρεάζεται η διαβροχή και συγκεκριμένα η γωνία επαφής της επιφάνειάς μας με βάση το στρώμα του οξειδίου έχει επικαθίσει πάνω στην επιφάνειά μας. Η διαδικασία που ακολουθήσαμε είναι η εξής. Εναποθέσαμε ανά τακτά χρονικά διαστήματα μια σταγόνα υγρού πάνω στην μικρο-κωνικά δομημένη επιφάνεια και παρατηρήσαμε πώς η στατική γωνία αλλάζει με βάση το χρόνο. Το διάγραμμα για χρονικό διάστημα για $t = 0$ μέχρι και 30 μέρες φαίνεται στο (Σχήμα 1). Παρατηρούμε ότι για την πρώτη ώρα έχουμε μια πολύ μικρή αλλαγή της γωνίας επαφής της τάξεως των 1-3 μοιρών, ενώ από εκεί και πέρα έχουμε άλλη μια μείωση της τάξης των 5-6 μοιρών. Συνολικά επομένως μπορούμε να έχουμε μια μείωση γύρω στις 9 μοίρες. Η γωνία επαφής επομένως παρουσιάζει μια πτώση την πρώτη ώρα και στην συνέχεια σταθεροποιείται. Πιθανώς επομένως να έχουμε και μια σταθεροποίηση του στρώματος των οξειδίων που αναπτύσσονται στην επιφάνεια, κάτι που οδηγεί και σε σταθεροποίηση της στατικής γωνίας επαφής. Αν ξεπλύνουμε τα δείγματα μας με υδροφθόριο τότε επανερχόμαστε στις αρχικές τιμές της γωνίας επαφής

4.3 Χαρακτηριστικά διαβροχής μικρο-κωνικών επιφανειών πυριτίου

4.3.1 Χαρακτηριστικά διαβροχής επιφανειών κατεργασμένου με λέιζερ παρουσία 500 Torr SF₆

Γνωρίζοντας τα παραπάνω μπορούμε να συνεχίζουμε την μελέτη μας πάνω στις ιδιότητες διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών (δείγματα σε 500 Torr SF₆). Εναποθέτουμε μια σταγόνα νερού (2μl) στις επιφάνειες με τους μικρο-κώνους, και μετράμε την στατική γωνία επαφής για να δούμε τις αλλαγές που επιφέραμε. Ενδεικτικά η διαδικασία φαίνεται στο Σχήμα 2 και αφορά τα δείγματα που έγιναν παρουσία 500 Torr SF₆. Στον πάνω άξονά έχουμε την μορφολογία των δειγμάτων καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας από 0.34 J/cm² – 2.25 J/cm², έχοντας αρχικά το ακατέργαστο πυρίτιο και στην συνέχεια τα κατεργασμένα δείγματα. Στον κάτω άξονα παρατηρούμε την αλλαγή της στατικής γωνίας επαφής του νερού συγκριτικά με την μορφολογία της επιφάνειας πάνω στη οποία βρίσκεται. Η αύξηση της στατικής γωνίας επαφής είναι αρκετά απότομη ακόμα και σε επιφάνειες όπου δεν έχουμε ξεκάθαρο σχηματισμό κώνων αλλά μια ελαφριάς μορφής τραχύτητα οι οποίες έχουν δημιουργηθεί με ακτινοβόληση λέιζερ σε πυκνότητα ενέργειας στα 0.17 J/cm² και παρουσιάζουν γωνία επαφής 105°. Ξεκινώντας από το ακατέργαστο πυρίτιο το οποίο έχει μια γωνία επαφής 67° παρατηρούμε ότι έχουμε μια σταδιακή αύξηση της γωνίας επαφής που φτάνει μέχρι και τις 134° όπου και παρατηρούμε κορεσμό στην τιμή της στατικής γωνίας επαφής. Χρησιμοποιώντας την γενικευμένη εξίσωση Caasie – Baxter (Κεφάλαιο 3.3 σχέση 7) μπορούμε να βγάλουμε πληροφορίες για την μερική διαβροχή της σταγόνας του υγρού πάνω στην κατεργασμένη επιφάνεια. Για αυτά τα δείγματα όπου παρατηρούμε κορεσμό της στατικής γωνίας επαφής, το υγρό έρχεται σε επαφή με μια σταθερή στερεά επιφάνεια οπότε και οι τιμές των συντελεστών f και r_f της γενικευμένης εξίσωσης Caasie – Baxter παραμένουν σταθερές. Κάνοντας την προσέγγιση ότι η οι δομές μας είναι κωνικές, και εφαρμόζοντας τις εξισώσεις της παραγράφου 3.3 μπορούμε να υπολογίσουμε το παράγοντα f του οποίου μία ενδεικτική τιμή είναι ~0.13, δηλαδή η επιφάνεια του κώνου που διαβρέχεται είναι το 13% της συνολικής βάσης του κώνου.

Κεφάλαιο 4 –Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου



Σχήμα (2): Στατική γωνίας επαφής μιας σταγόνας 2μl απεσταγμένου υψηλής καθαρότητας νερού σαν συνάρτηση της μορφολογίας της επιφάνειας στην οποία βρίσκεται.

4.3.2 Δημιουργία επιφανειών με κλιμακωτή (gradient) μορφολογία: Μετρήσεις ιδιοτήτων δυναμικής διαβροχής.

Έχοντας γνώση των ιδιοτήτων διαβροχής σε συνάρτηση με την πυκνότητα ενέργειας ακτινοβολήσης, συνεχίζουμε την έρευνα μας στη δημιουργία κλιμακωτών κωνικών δομών με στόχο την ελεγχόμενη καθοδήγηση υδατικού διαλύματος από την υδρόφοβη προς τη λιγότερο υδρόφοβη περιοχή του υποστρώματος. Πρώτος στόχος είναι να βρούμε τη μέθοδο κατά την οποία θα παρατηρήσουμε την ελάχιστη δυναμική για τη μετακίνηση της σταγόνας, απεσταγμένου, υψηλής καθαρότητας, νερού. Για αυτό το λόγο αρχικά δημιουργούμε 3 διαφορετικά υποστρώματα, των οποίων η κλιμάκωση στην πυκνότητα ενέργειας είναι η ίδια αλλά έχουμε διαφορά στον τρόπο με τον οποίο κάνουμε την αλλαγή στην κλιμάκωση.

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής:

Κάθε υπόστρωμα ακτινοβολείται σε 4 διαφορετικές ακτινοβολημένες περιοχές (χωρίς διάκενα μεταξύ τους) με ισχύες ακτινοβολίας: **280mW, 240mW, 120mW, 60mW**. Η κάθε περιοχή έχει διαστάσεις **3mm x 2mm**. Η επιλογή του μέτρου της κλιμάκωσης των ισχύων έγινε με γνώμονα την ενδεχόμενη δυναμική που θα έχει η σταγόνα του νερού όταν έρθει σε επαφή με το σημείο όπου έγινε αλλαγή της ισχύος σύμφωνα με τις γωνίες επαφής που γνωρίζουμε μέχρι τώρα για την κάθε ισχύ.

Στο υπόστρωμα #1, πραγματοποιούμε ακτινοβολήση, όμως ανάμεσα στις ακτινοβολημένες περιοχές, δεν αφήνουμε κενό αλλά σταματάμε τη διαδικασία, μειώνουμε την ενέργεια και συνεχίζουμε την ακτινοβολήση από το σημείο που είχαμε σταματήσει.

Κεφάλαιο 4 –Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου

Στο υπόστρωμα #2 ακολουθούμε την ίδια διαδικασία με εκείνη του υποστρώματος #1, με τη διαφορά ότι όποτε σταματάμε την ακτινοβολή για την αλλαγή πυκνότητας ενέργειας στην εκάστοτε περιοχή, τότε η ακτινοβολή της επόμενης περιοχής (με μειωμένη ενέργεια ακτινοβολίας) συνεχίζεται με overlap πάνω στην προηγούμενη ακτινοβολημένη επιφάνεια μήκους 40μm.

Στο υπόστρωμα #3 ξεκινάμε την ακτινοβολή από τη μικρότερη ισχύ (60mW) και συνεχίζουμε αντίστροφα με overlap 20μm από την προηγούμενη χάραξη(μικρότερης ισχύος ακτινοβολίας) προς τη μεγαλύτερη ισχύ ακτινοβολίας.

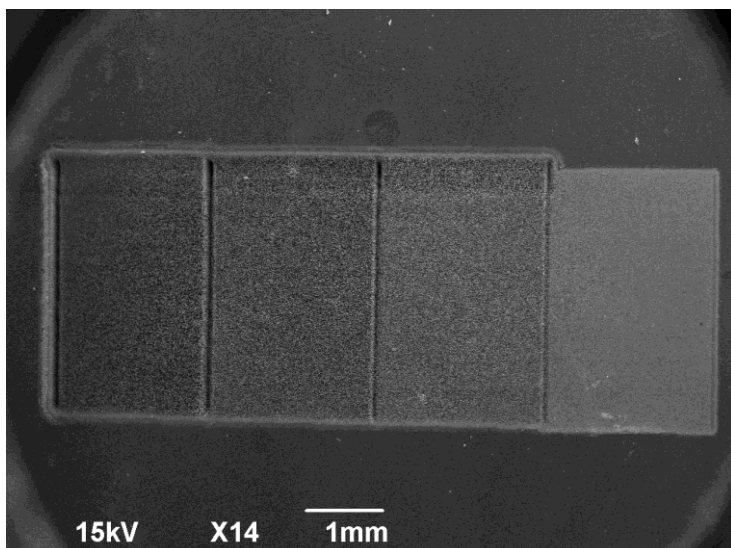
Μετά από εμβύθιση σε HF για 105 λεπτά για την απομάκρυνση του οξειδίου του πυριτίου, μετράμε γωνία επαφής σε κάθε ακτινοβολημένη επιφάνεια και μελετάμε την κίνηση σταγόνων διαφορετικού μεγέθους πάνω στο υπόστρωμα.

Παρουσιάζεται συγκεντρωτικός πίνακας των γωνιών επαφής του κάθε υποστρώματος για την εκάστοτε ακτινοβολημένη περιοχή και εικόνα SEM του κάθε υποστρώματος.

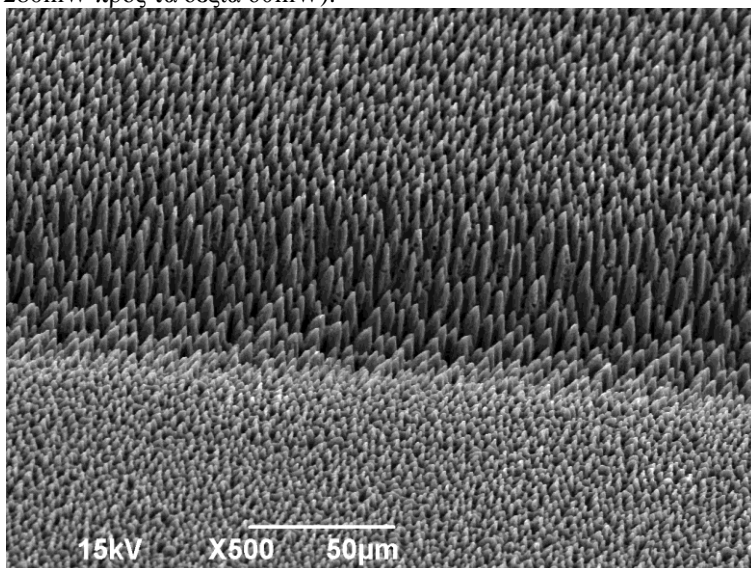
Για το υπόστρωμα 1:

επιφάνεια (fluence)	2,294J/cm ² (280mW)	1,966J/cm ² (240mW)	0,983J/cm ² (120mW)	0,492J/cm ² (60mW)
1 ^η Μέτρηση γωνίας	138,7°	118,8°	112,3°	111,8°
2 ^η Μέτρηση γωνίας	140,3°	114,0°	100,6°	109,6°
3 ^η Μέτρηση γωνίας	135,7°	107,8°	96,5°	98,4°
Μέσος όρος μετρήσεων γωνίας	138,2°	113,5°	103,1°	106,6°
Τυπική απόκλιση $s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$	3,0°	4,5°	6,7°	5,9°

Κεφάλαιο 4 –Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου



Σχήμα (3): Εικόνα SEM υποστρώματος #1. Είναι εμφανής η διαφορά των δομών λόγω της κλιμάκωσης ισχύος κατά την ακτινοβολήση στις διαφορετικές ακτινοβολημένες περιοχές (από αριστερά 280mW προς τα δεξιά 60mW).

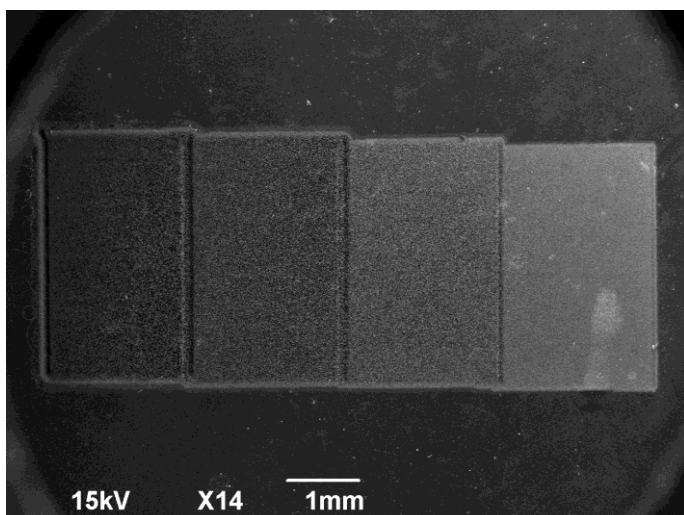


Σχήμα (4): Εικόνα SEM υποστρώματος #1. Σημείο μεταβολής της ισχύος κατά την ακτινοβολήση από τα 120mW στα 60mW. Παρατηρούμε τη δημιουργία αυλακώσεως μεταξύ των κωνικών δομών στη μεταβολή της ισχύος, αφού η μεταβολή πραγματοποιείται σταματώντας την ακτινοβολήση και συνεχίζοντας με μειωμένη ισχύ.

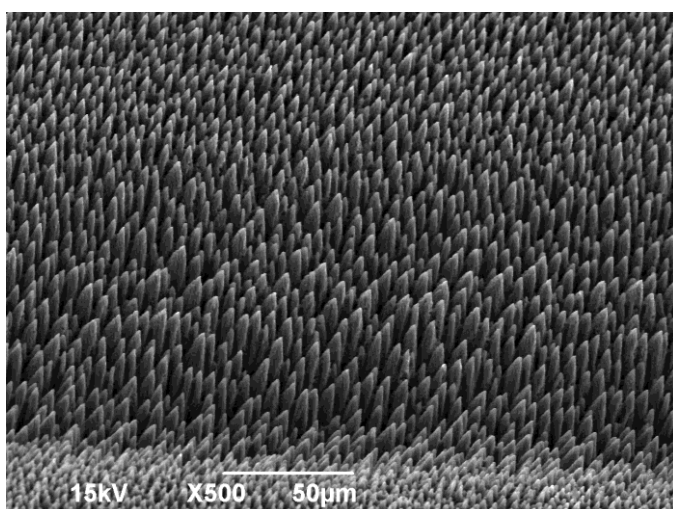
Κεφάλαιο 4 –Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου

Για το υπόστρωμα 2:

επιφάνεια (fluence)	2,294J/cm ² (280mW)	1,966J/cm ² (240mW)	0,983J/cm ² (120mW)	0,492J/cm ² (60mW)
1 ^η Μέτρηση γωνίας	122,2°	109,8°	108,5°	98,6°
2 ^η Μέτρηση γωνίας	112,8°	100,4°	100,3°	93,6°
3 ^η Μέτρηση γωνίας	109,7°	96,8°	92,9°	88,7°
Μέσος όρος μετρήσεων γωνίας	114,9°	102,3°	100,6°	93,6°
Τυπική απόκλιση $s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$	5,3°	5,5°	6,4°	4,0°



Σχήμα (5): Εικόνα SEM υποστρώματος #2. Παρατηρούμε τα 40μm overlap στην ένωση των ακτινοβολημένων επιφανειών.

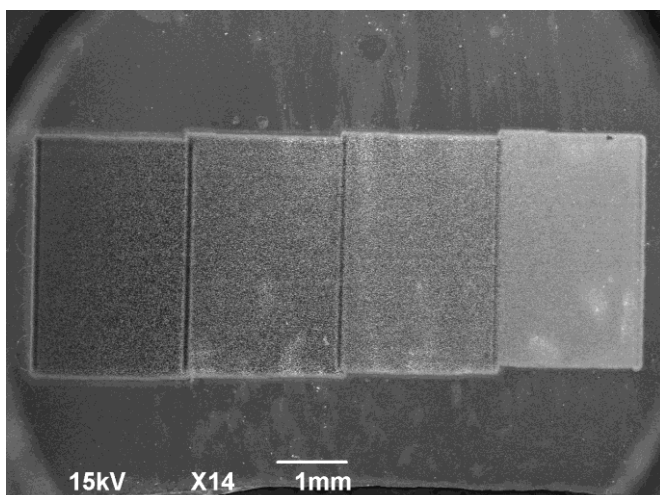


Σχήμα (6): Εικόνα SEM υποστρώματος #2. Παρατηρούμε σε αυτό το σημείο τη διαφορά στις κωνικές δομές στην επιφάνεια που δημιουργούμε το overlap (40μm) για τη συνέχεια της ακτινοβολήσης.

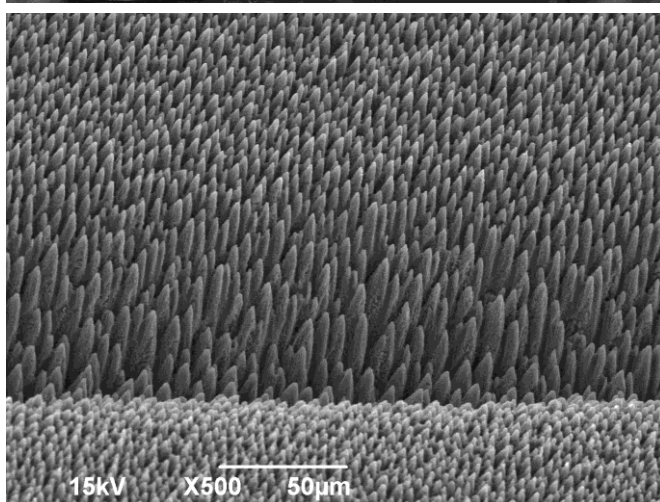
Κεφάλαιο 4 –Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου

Για το υπόστρωμα 3:

επιφάνεια (fluence)	2,294J/cm ² (280mW)	1,966J/cm ² (240mW)	0,983J/cm ² (120mW)	0,492J/cm ² (60mW)
1 ^η Μέτρηση γωνίας	133,3°	111,6°	107,5°	99,7°
2 ^η Μέτρηση γωνίας	122,6°	109,2°	103,2°	98,2°
3 ^η Μέτρηση γωνίας	110,8°	108,8°	104,6°	97,1°
Μέσος όρος μετρήσεων γωνίας	122,2°	109,9°	105,1°	98,3°
Τυπική απόκλιση	9,2°	1,2°	1,8°	1,1°
$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$				



Σχήμα (7): Εικόνα SEM υποστρώματος #3. Παρατηρούμε το overlap (20μm) στην ένωση των ακτινοβολημένων επιφανειών αλλά αυτή τη φορά το δημιουργήσαμε αντίστροφα (από τα 60mW προς τα 280mW).



Σχήμα (8): Εικόνα SEM υποστρώματος #3. Παρατηρούμε το overlap (20μm) στην ένωση των ακτινοβολημένων επιφανειών (εδώ από τα 60mW προς τα 120mW) αντίστροφα αυτή τη φορά. Είναι εμφανής η δημιουργία βαθιάς αυλάκωσης.

Κεφάλαιο 4 –Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου

Αποτελέσματα μετρήσεων:

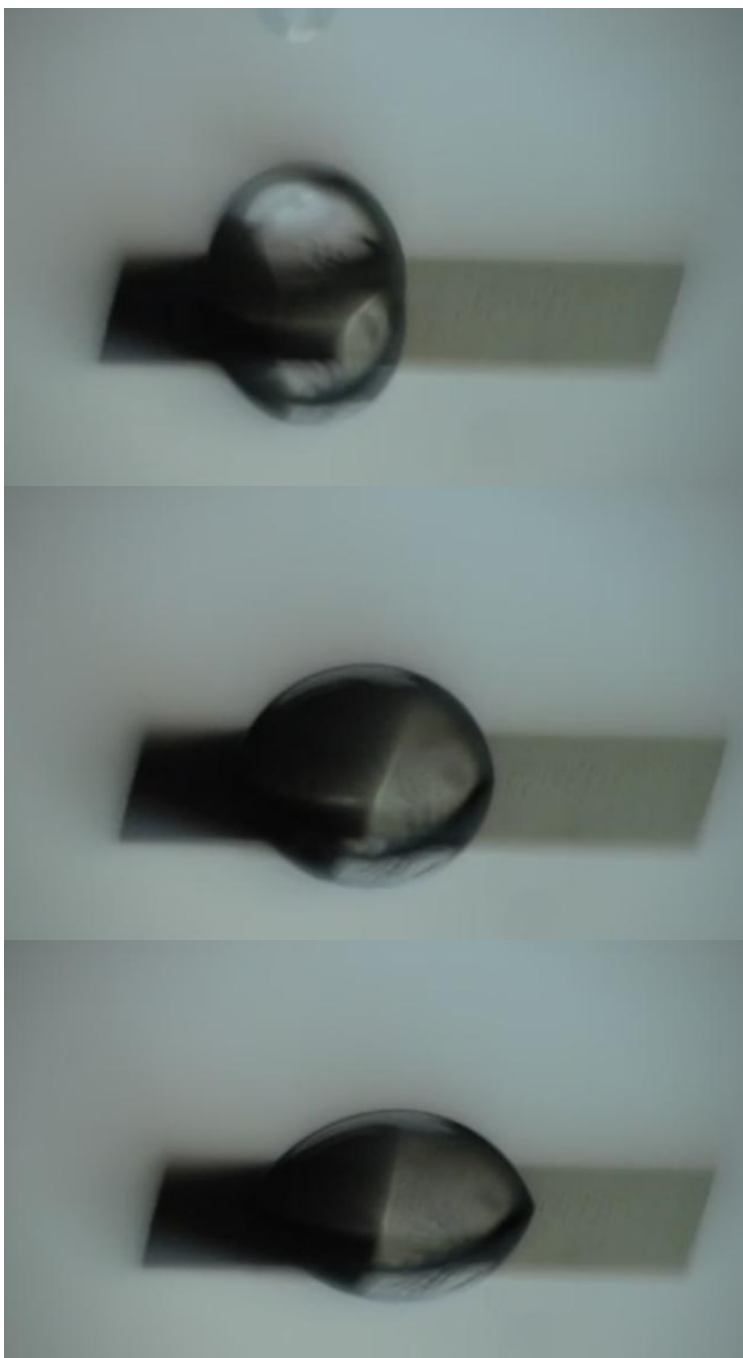
Το υπόστρωμα 1 παρουσίασε ελάχιστη κίνηση σταγόνας από τη δεύτερη ακτινοβολημένη επιφάνεια($0,708\text{J}/\text{cm}^2$) προς την τρίτη($0,354\text{J}/\text{cm}^2$) για σταγόνες μεγέθους $>5\mu\text{L}$.

Το υπόστρωμα 2, παρουσίασε κίνηση σταγόνας από την τρίτη ακτινοβολημένη επιφάνεια ($0,354\text{J}/\text{cm}^2$) προς την τέταρτη ($0,177\text{J}/\text{cm}^2$), μόνο για σταγόνες μεγέθους $>4\mu\text{L}$.

Το υπόστρωμα 3 δεν παρουσίασε καμία κίνηση σταγόνας (το πείραμα για έγινε σε όγκο σταγόνων από $2\mu\text{L}$ έως $7\mu\text{L}$).

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι δεν έχουμε ικανοποιητική μετακίνηση νερού για τη συγκεκριμένη μεθοδολογία. Μη επιθυμητές και μεγάλο αρνητικό ρόλο παίζουν οι αυλακώσεις που δημιουργούνται κατά την αλλαγή της ισχύος στην ακτινοβολήση, οι οποίες δυσκολεύουν τη μετακίνηση της σταγόνας όπως και η μεγάλη επιφάνεια της κάθε ακτινοβολημένης περιοχής. Δηλαδή θα πρέπει σταδιακά να μειώσουμε την επιφάνεια της περιοχής που ακτινοβολείται με ίδια ισχύ ώστε η σταγόνα που κάνουμε τη μέτρηση να έχει επαφή συνεχώς με μειωμένες καθ ύψος κωνικές δομές με σκοπό να έχει δυναμική μετακίνησης. Επίσης θα πρέπει η αρχική επιφάνεια να μην ακτινοβολείται με ισχύ που να πλησιάζει τα 300mW διότι φτάνει στο μέγιστο η γωνία επαφής και η επιφάνεια είναι πολύ υδρόφοβη συνεπώς σταματάει εκεί η σταγόνα χωρίς καμία τάση μετακίνησης.

Δημιουργούμε λοιπόν νέες παραμέτρους για τη διεξαγωγή νέου πειράματος με μειωμένη επιφάνεια στις περιοχές κλιμακωτής ακτινοβολήσης για να δούμε αν βελτιωθεί η δυναμική μετακίνησης της σταγόνας. Ακτινοβολούμε ξανά υπόστρωμα το οποίο θα αποτελείται από 4 διαφορετικές ακτινοβολημένες περιοχές με διαφορετική ισχύ κατά την ακτινοβολήση. Η πρώτη περιοχή έχει διαστάσεις $3\text{mm}\times 1\text{mm}$ και ακτινοβολούμε με ισχύ 240mW , η δεύτερη έχει διαστάσεις $3\text{mm}\times 0,5\text{mm}$ και ακτινοβολούμε με ισχύ 160mW , η τρίτη έχει διαστάσεις $3\text{mm}\times 0,5\text{mm}$ και ακτινοβολούμε με ισχύ 80mW και τέλος την τέταρτη περιοχή την ακτινοβολούμε με ισχύ 30mW και έχει διαστάσεις $3\text{mm}\times 3\text{mm}$ ώστε να έχουμε αρκετό χώρο να παρατηρήσουμε ενδεχόμενη ροή σταγόνας. Μία άλλη σημαντική διαφορά πέρα από τη μειωμένη επιφάνεια (στις περιοχές 2 και 3) κατά την κλιμάκωση της ισχύος στο συγκεκριμένο υπόστρωμα, είναι και ότι δε σταματούσαμε την ακτινοβολήση κατά τη μεταβολή της ισχύος, αλλά μεταβάλαμε με τη βοήθεια του φίλτρου την ισχύ της δέσμης κατά τη διάρκεια της συνεχόμενης ακτινοβολήσης, με σκοπό να μη δημιουργηθούν αυλακώσεις κατά την κλιμάκωση των κωνικών δομών. Μετά από εμπύθιση σε HF για 105 λεπτά πραγματοποιήσαμε λήψη βίντεο σε 600fps κατά την εναπόθεση σταγόνας $4\mu\text{L}$ στο σημείο μεταβολής της ισχύος από τα 240mW στα 160mW .

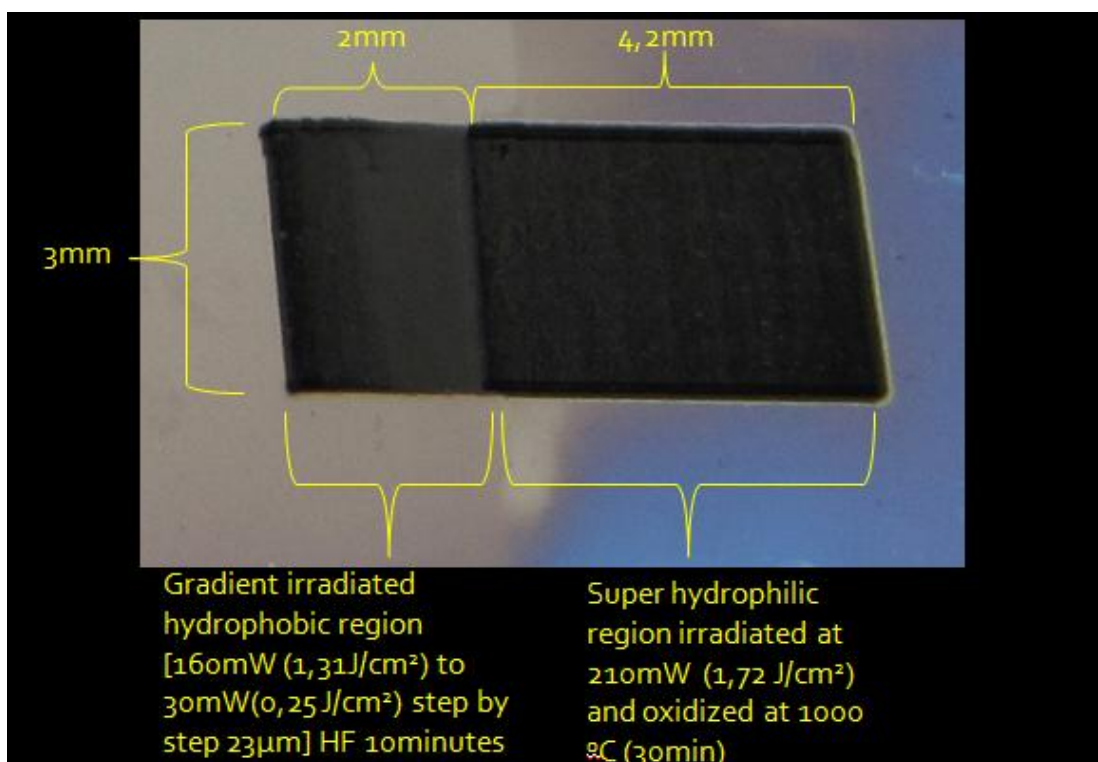


Σχήμα (9): Εικόνες από τη λήψη βίντεο για σταγόνα όγκου 4µL. Είναι εμφανής η μετακίνηση της σταγόνας από το υδρόφοβο προς το λιγότερο υδρόφοβο μέρος της επιφάνειας.

Είναι εμφανές ότι η μείωση της επιφάνειας κατά την κλιμάκωση της ισχύος στην ακτινοβολήση, όπως και η μέθοδος μεταβολής της ισχύος κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης (και όχι με την πάυση αυτής και τη δημιουργία αυλακώσεων) έφερε βελτιωμένα αποτελέσματα σε σχέση με την προηγούμενη μέθοδο. Δεν είχαμε ικανοποιητική τελική ανάπτυξη στη σταγόνα (άπλωμα) στο τελευταίο κομμάτι της επιφάνειας το οποίο είχε ακτινοβοληθεί με ισχύ 30mW. Τα αποτελέσματα όμως ήταν πολύ ικανοποιητικά ώστε να μας οδηγήσουν σε βελτιστοποίηση του στόχου μας.

Κεφάλαιο 4 –Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου

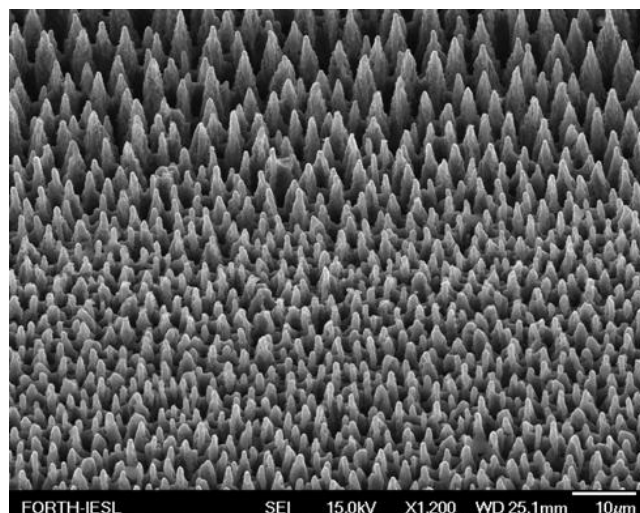
Εφόσον βλέπουμε ότι μειώνοντας την επιφάνεια κατά την οποία μεταβάλλουμε την ισχύ, δημιουργείται και μεγαλύτερη δυναμική μετακίνησης της σταγόνας, δημιουργούμε ένα υπόστρωμα, στο οποίο σε κάθε «σάρωση» της δέσμης κατά την ακτινοβολήση μεταβάλλουμε την ισχύ με τη βοήθεια του φίλτρου. Αφού έχει βρεθεί πειραματικά ότι η βέλτιστη μετακίνηση της δέσμης στον τον y άξονα κατά τη σάρωση έχει απόσταση 23 μ m, αυτό σημαίνει ότι ακτινοβολώντας το δείγμα, κάθε 23 μ m επιφάνειας ακτινοβολείται σε διαφορετική ισχύ. Δημιουργούμε λοιπόν ένα υπόστρωμα το οποίο αποτελείται από 2 διαφορετικές ακτινοβολημένες περιοχές. Η πρώτη περιοχή έχει διαστάσεις 3mmX2mm. Ξεκινάμε από τα 160mW και καταλήγουμε στα 30mW, ενώ συνεχίζοντας στη δεύτερη περιοχή, η οποία έχει διαστάσεις 3mmX4,2mm, ακτινοβολούμε συνεχώς στα 210mW. Στη συνέχεια πραγματοποιούμε οξείδωση του δείγματος στους 1000°C για 30 λεπτά και εμβύθιση σε HF για 10 λεπτά μόνο στην πρώτη περιοχή, ενώ τη δεύτερη περιοχή την έχουμε καλύψει με Teflon για να μην περάσει το HF. Με αυτόν τον τρόπο, στόχος είναι να δημιουργήσουμε μία επιφάνεια η οποία θα έχει μεγάλη δυναμική μετακίνησης στη σταγόνα ενώ με την οξείδωση της δεύτερης επιφάνειας, θα καταλήξει σε υπερυδρόφιλη περιοχή και θα παρατηρήσουμε την ορμή που έχει αναπτυχθεί από την κλιμάκωση αυτή.



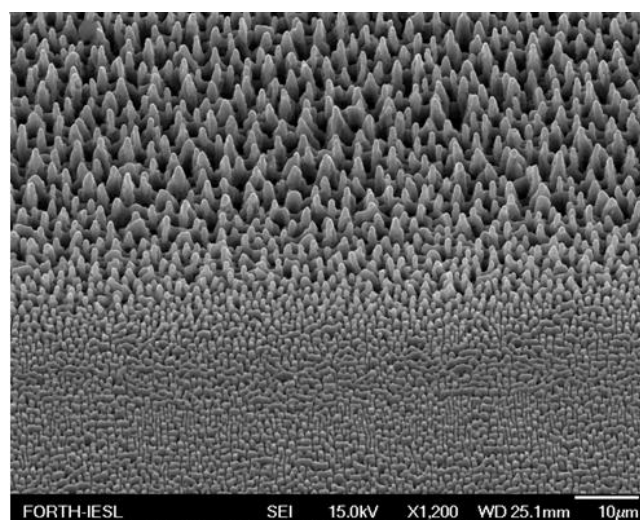
Σχήμα (10): Εικόνα από το υπόστρωμα. Από τη μεταβολή του χρώματος στην πρώτη περιοχή (αριστερά) είναι εμφανής η ομαλή κλιμάκωση στην ισχύ της δέσμης με αποτέλεσμα τη δημιουργία κωνικών δομών με ομαλά μειωμένο ύψος κώνων (από τα αριστερά προς τα δεξιά). Η δεύτερη περιοχή αποτελεί υπερ υδρόφιλη περιοχή μέσω οξείδωσης επιφάνειας με υψηλές και σαφείς κωνικές δομές.

Κεφάλαιο 4 –Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου

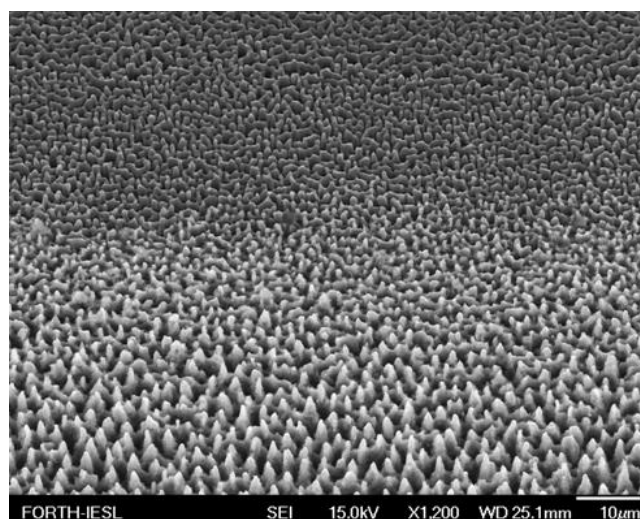
α)



β)



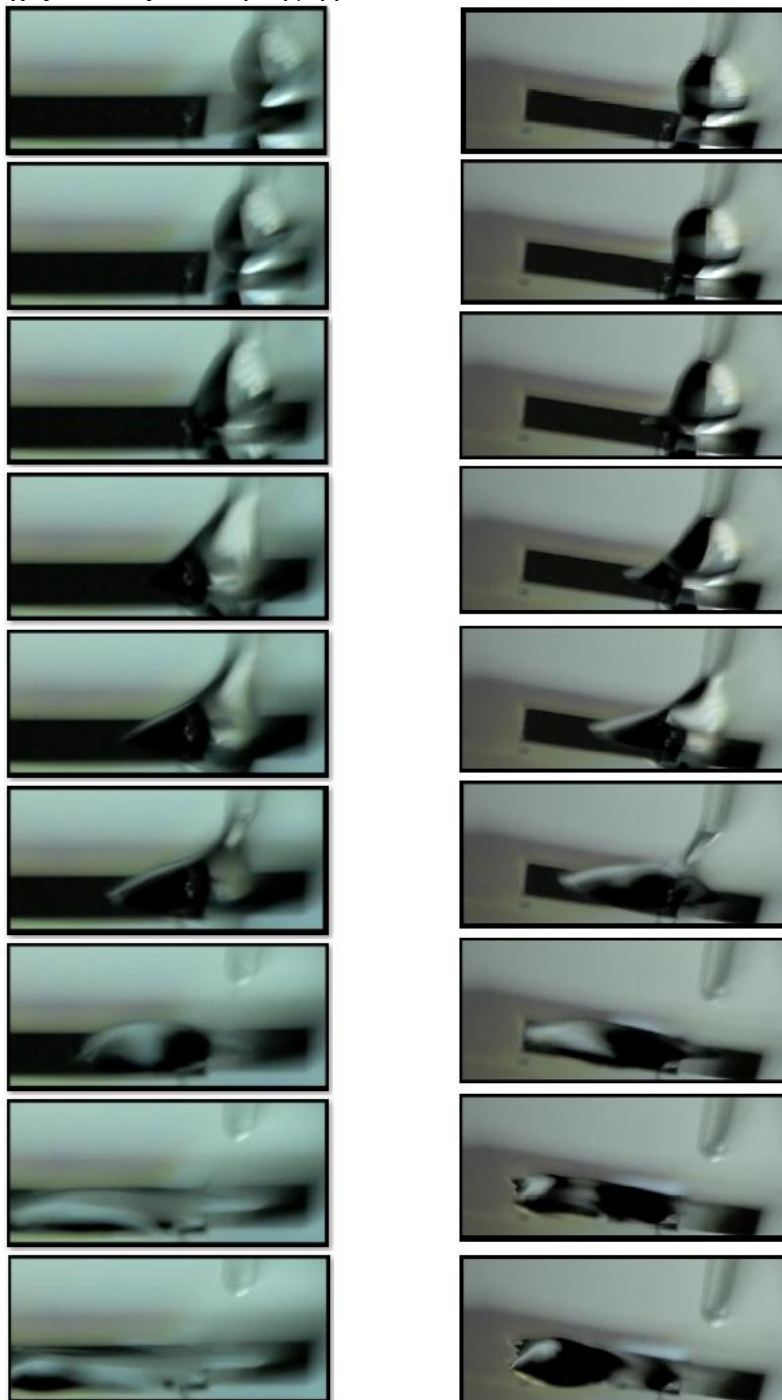
γ)



Σχήμα (11): SEM field emission εικόνες στις ακτινοβολημένες περιοχές:
α) από τα 160mW στα 80mW σε βήμα 23μm κατά τον y άξονα
β) από τα 80mW στα 30mW σε βήμα 23μm κατά τον y άξονα
γ) από τα 30mW στα 210mW οξειδωμένης περιοχής σε βήμα 23μm κατά τον y άξονα

Κεφάλαιο 4 –Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου

Πράγματι τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι πολύ ικανοποιητικά , έχουμε μεγάλη δυναμική μετακίνησης της σταγόνας με μεγάλη ορμή κατά την κατάληξη στο υπερυδρόφιλο μέρος της ακτινοβολημένης επιφάνειας. Πραγματοποιούμε λήψη βίντεο 600fps σε οριζόντια θέση και σε αντίστροφη κλίση 30° σε σταγόνες όγκου 3μL και 4μL, αντίστοιχα, και μετράμε την ταχύτητα της σταγόνας. Παρουσιάζουμε τις αντίστοιχες εικόνες από τη λήψη βίντεο.



Σχήμα. (12): Εικόνες από λήψη βίντεο 600fps. Αριστερά έχουμε σταγόνα όγκου 3μL σε οριζόντια μέτρηση. Ταχύτητα μετακίνησης σταγόνας: **15,7cm/sec**. Δεξιά έχουμε σταγόνα όγκου 4μL σε αντίθετη κλίση 30°. Παρατηρούμε ότι η δυναμική της επιφάνειας ωθεί τη σταγόνα να υπερνικήσει την οριζόντια συνιστώσα της βαρύτητας ως προς το υπόστρωμα και να μετακινηθεί προς την υπερυδρόφιλη περιοχή της επιφάνειας. Ταχύτητα μετακίνησης σταγόνας: **29,7cm/sec**.

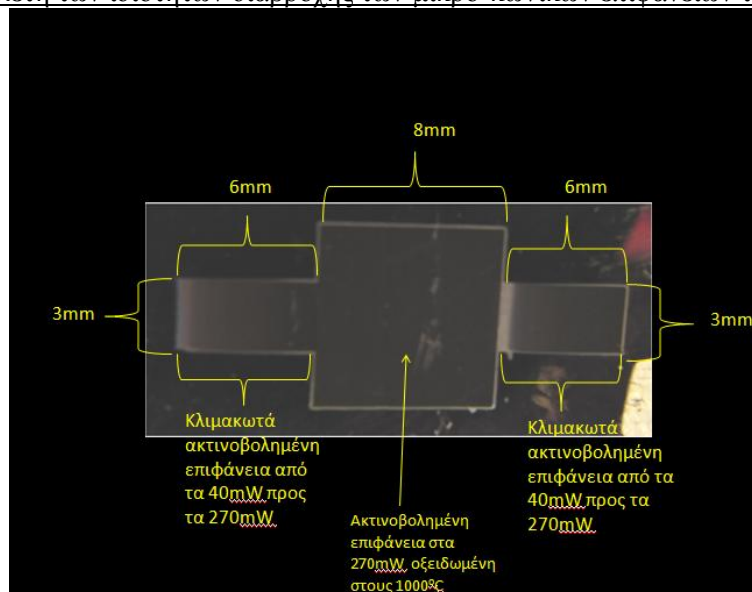
Κεφάλαιο 4 –Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου

Παρατηρώντας τις κωνικές δομές των εικόνων SEM field emission , είναι εμφανές το πόσο υποκινεί τη μετακίνηση της σταγόνας, η ομαλή μείωση του ύψους και η αύξηση του πάχους των κωνικών δομών που έχουν δημιουργηθεί κατά την ακτινοβολία. Η σταγόνα κατά την επαφή, τείνει να μετακινηθεί από τις υπερυδρόφοβες περιοχές με την υψηλή γωνία επαφής, προς τις λιγότερο υδρόφοβες περιοχές με την πιο χαμηλή γωνία επαφής και μόλις έρθει σε επαφή με την οξειδωμένη, υπερυδρόφιλη περιοχή της επιφάνειας, έχει, λόγω ορμής , μεγάλη τάση να απλωθεί, αφού επιφάνειες οι οποίες έχουν σαφείς και υψηλές κωνικές δομές, όταν σχηματιστεί οξείδιο του πυριτίου πάνω σ'αυτές τις δομές με τη μέθοδο της οξείδωσης σε υψηλή θερμοκρασία, μετατρέπονται σε υπερυδρόφιλες επιφάνειες με μηδενική γωνία επαφής.

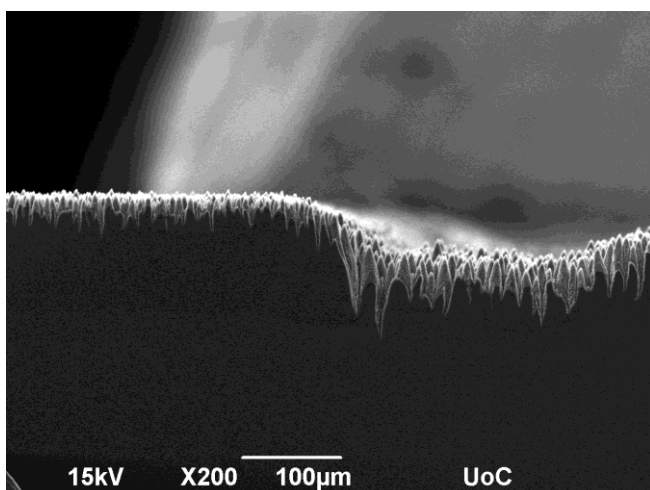
Από τις μετρήσεις των δυναμικών ιδιοτήτων της σταγόνας στις δύο περιπτώσεις, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η ταχύτητα μετατόπισης αυξάνεται για μεγαλύτερους όγκους ύδατος. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι για μεγαλύτερους όγκους, περισσότερα επιφανειακά μόρια του νερού υψηλής καθαρότητας έρχονται σε επαφή με την κλιμακωτή επιφάνεια με αποτέλεσμα την αύξηση της δύναμης μετατόπισης προς την υπερυδρόφιλη περιοχή.

4.3.3 Μελέτη κίνησης νερού υψηλής καθαρότητας σε διπλή αντίστροφη κλιμακωτή επιφάνεια μέσω υπερυδρόφιλης επιφάνειας.

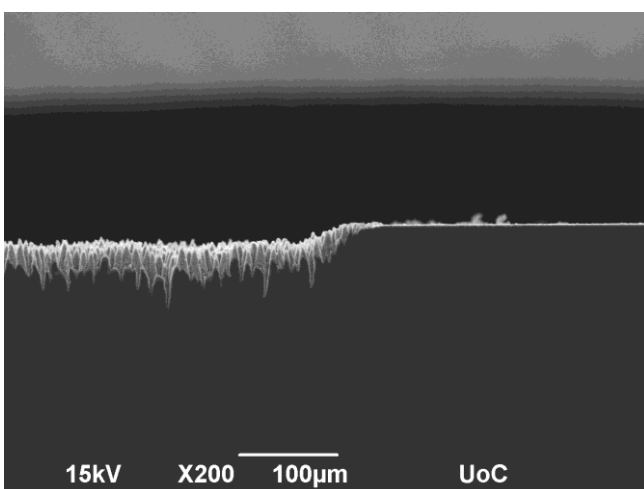
Βάσει των αποτελεσμάτων της ενότητας 4.3.2 και την εύρεση της βέλτιστης μεθόδου για τη μέγιστη δυναμική νερού υψηλής καθαρότητας σε κλιμακωτές επιφάνειες, ακτινοβολούμε και δημιουργούμε δύο κλιμακωτές επιφάνειες, οι οποίες εφάπτονται μίας κεντρικής επιφάνειας η οποία είναι υπερυδρόφιλη ώστε να μπορέσουμε να επιτύχουμε μονόδρομη κατεύθυνση σε διπλά κλιμακωμένη ακτινοβλημένη επιφάνεια. Ξανά σε περιβάλλον SF₆ πίεσης 500 Torr, ακτινοβολούμε υπόστρωμα κρυσταλλικού πυριτίου σε μία επιφάνεια 8mmX8mm με ισχύ 270mW. Στη συνέχεια, στο μέσον μίας πλευράς της ακτινοβλημένης επιφάνειας που δημιουργήσαμε, συνεχίζουμε κλιμακωτή ακτινοβολία ξεκινώντας από τα 40mW και καταλήγοντας στα 270mW σε διαστάσεις 3mmX6mm. Έπειτα, ακριβώς από την απέναντι πλευρά ξεκινάμε κλιμακωτή ακτινοβολία ξεκινώντας από τα 270mW και καταλήγοντας στα 40mW σε διαστάσεις 3mmX6mm. Οξειδώνουμε όλο το υπόστρωμα στους 1000°C για 30 λεπτά και εμβυθίζουμε σε HF μόνο την κλιμακωτά ακτινοβλημένη επιφάνεια η οποία ξεκινάει από τα 270mW ως προς την κεντρικά οξειδωμένη επιφάνεια.



Σχήμα (13): Εικόνα από το υπόστρωμα. Μπορούμε να διακρίνουμε τις αντίθετα κλιμακωτές ακτινοβολημένες περιοχές που εφάπτονται της κεντρικής οξειδωμένης επιφάνειας. Η εμβύθιση σε HF έγινε στην αριστερή κλιμακωτή ακτινοβολημένη περιοχή ώστε να αφαιρεθεί το οξείδιο του πυριτίου και να επιτύχουμε μονόδρομη κίνηση από τις χαμηλά οξειδωμένες κωνικές δομές της δεξιάς κλιμακωτής ακτινοβολημένης περιοχής, προς τις περισσότερο οξειδωμένες κωνικές δομές στο άκρο της, λόγω μεγαλύτερου ύψους των κώνων.

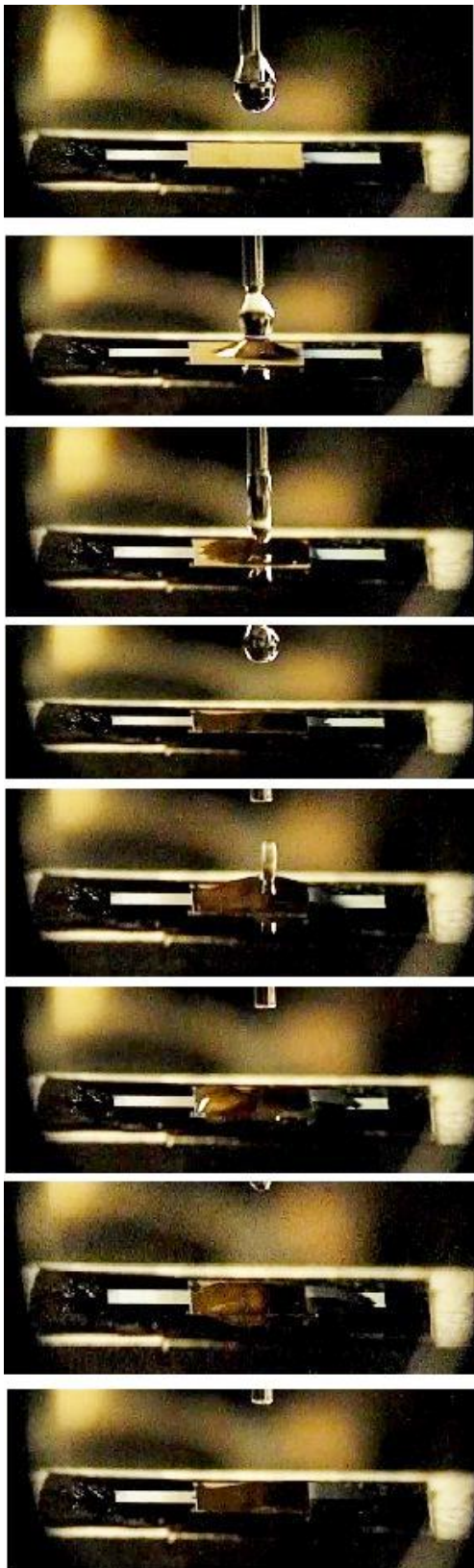


Σχήμα (14): SEM cross section λήψη του υποστρώματος στην επαφή της αριστερής κλιμακωτά ακτινοβολημένης επιφάνειας με την κεντρική οξειδωμένη επιφάνεια.



Σχήμα (15): SEM cross section λήψη του υποστρώματος στην επαφή της δεξιά κλιμακωτά ακτινοβολημένης επιφάνειας με την κεντρική οξειδωμένη επιφάνεια.

Κεφάλαιο 4 –Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου



Σχήμα (16): Εικόνες από τη λήψη βίντεο 600fps κατά τη μελέτη κίνησης νερού υψηλής καθαρότητας. Επιλογή κατεύθυνσης προς την υδρόφιλη περιοχή (δεξιά) και έπειτα στην υπερυδρόφιλη περιοχή. Ταχύτητα: 2,7cm/sec.

Κεφάλαιο 4 –Μελέτη των ιδιοτήτων διαβροχής των μικρο-κωνικών επιφανειών του πυριτίου

Το νερό υψηλής καθαρότητας, από την κεντρική υπερυδρόφιλη επιφάνεια, ακολούθησε τη διαδρομή κατά την οποία οι κωνικές δομές ήταν χαμηλές (ακτινοβολήση 40mW, οξειδωμένη υδρόφιλη περιοχή) με μία τάση κίνησης προς την υπερυδρόφιλη περιοχή της διαδρομής (ακτινοβολήση 270mW) όπου οι κωνικές δομές είναι σαφείς και υψηλές και μετά από την οξείδωση χαρακτηρίζονται υπερυδρόφιλες. Δεν ακολούθησε τη διαδρομή όπου είχαμε κάνει εμβύθιση σε HF διότι οι υψηλές και σαφείς κωνικές δομές στην περιοχή εκείνη παρουσιάζουν μικροφλουιδική συμπεριφορά. Αναπτύχθηκε μία ταχύτητα της τάξεως 2,7cm/sec διότι οι οξειδωμένες υψηλές και σαφείς κωνικές δομές είναι περισσότερο υδρόφιλες από τις οξειδωμένες χαμηλές κωνικές δομές λόγω του σχηματισμού μεγαλύτερου στρώματος οξειδίου του πυριτίου ενδιάμεσα και πάνω στις δομές, κατά την οξείδωση.

4.4 Συμπεράσματα κεφαλαίου

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήσαμε την αλλαγή που μπορούμε να επιφέρουμε στις δυναμικές ιδιότητες διαβροχής του πυριτίου κατόπιν κατεργασίας του με ακτινοβολήση λέιζερ κλιμακωτής πυκνότητας ενέργειας. Οι κωνικές δομές που δημιουργήσαμε πάνω στην επιφάνεια πυριτίου έχουν ως αποτέλεσμα οι επιφάνειές μας από υδρόφιλες να μετατρέπονται σε υδρόφοβες κάτι που υποδηλώνεται από τις μετρήσεις της στατικής γωνίας επαφής. Η επιφάνεια του πυριτίου παρουσίασε διαφορετικές γωνίες διαβροχής, οι οποίες είχαν άμεση εξάρτηση με την ισχύ ή πυκνότητα ενέργειας της ακτινοβολήσης. Μετά από καθαρισμό με HF, οι κατεργασμένες επιφάνειες μετατράπηκαν σε υδρόφοβες για χαμηλές και μεσαίες και σε υπερυδρόφοβες για υψηλές τιμές πυκνότητας ενέργειας. Επίσης όταν πραγματοποιήσαμε οξείδωση στις κωνικές δομές που είχαν δημιουργηθεί με ακτινοβολήση σε υψηλές τιμές πυκνότητας ενέργειας, τότε είχαμε μετατροπή της επιφάνειας σε υπερυδρόφιλη. Εκμεταλλευόμενοι το γεγονός της μεταβολής της γωνίας επαφής μπορέσαμε να δημιουργήσουμε κλιμακωτές δομές, πάνω στις οποίες είχαμε δυναμική μετακίνηση νερού υψηλής καθαρότητας, πάνω σ' αυτές. Παρατηρήθηκε ότι ο υδατικός όγκος επιταχύνεται κατά τη διεύθυνση της κλιμακωτής επιφάνειας και αποκτά υψηλές ταχύτητες μετατόπισης. Επίσης μπορέσαμε να δημιουργήσουμε διπλές κλιμακωτές δομές όπου είχαμε επιλεκτική δυναμική μετακίνηση προς συγκεκριμένη κατεύθυνση πάνω στην επιφάνεια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Συμπεράσματα

Η κατεργασία του πυριτίου μέσω ακτινοβολήσης με femtosecond λέιζερ με συνέπεια την δημιουργία επιφανειών με μικροκόνους, αποτελεί ικανή τεχνική ελεγχόμενης δημιουργίας υδρόφιλων και υδρόφοβων επιφανειών αυτού. Οι υδρόφοβες επιφάνειες μπορούν να κατασκευαστούν μέσω της δημιουργίας μικρο-κωνικών δομών πάνω στο ακατέργαστο πυρίτιο παρουσία αέρα, κενού, ή αερίου SF₆. Οι επιφάνειες αυτές παρουσιάζουν αρχική στατική γωνία διαβροχής άνω των 90 °, που δύναται να φτάσει στις ~160° με κατεργασία σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας. Στην περίπτωση αυτή δημιουργούνται υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Αντίστοιχα, οι υπερυδρόφιλες επιφάνειες μπορούν να κατασκευαστούν έπειτα από οξείδωση των υπερυδρόφοβων επιφανειών με θερμική κατεργασία.

Με κατάλληλο έλεγχο στην ισχύ της δέσμης κατά την ακτινοβολήση, μπορούν να μεταβληθούν οι ιδιότητες διαβροχής και να έχουμε ανάπτυξη μικροφλουιδικών στοιχείων μέσω βαθμιδωτής κατεργασίας της επιφάνειας.

Οι ιδιότητες αυτές, μπορούν να εφαρμοστούν σε περιπτώσεις:

- Ψύξη υπολογιστών (computer cooling)
- Ανάπτυξη μικροφλουιδικών κυκλωμάτων
- Μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών (drug delivery)
- Διαχωρισμός υγρών διαφορετικής επιφανειακής τάσης

Αναφορές - Διδακτική βιβλιοθήκη

1. **Making silicon hydrophobic: wettability control by two-lengthscale simultaneous patterning with femtosecond laser irradiation** - V Zorba, L Persano, D Pisignano, A Athanassiou, E Stratakis, R Cingolani, P Tzanetakis and C Fotakis - *Nanotechnology* 17 (2006) 3234–3238.
2. **Interaction between laser beam and target in pulsed laser deposition: laser fluence and ambient gas effects** - X.Y. Chen, Z.G. Liu - *Applied Physics A Materials Science & Processing*.
3. **Infrared absorption by sulfur-doped silicon formed by femtosecond laser irradiation** - c.h. crouch, j.e. carey, m. Shen, e. Mazur, f.y. g'enin - *Applied Physics A Materials Science & Processing*.
4. **Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses** - Tsing-Hua Her, Richard J. Finlay, Claudia Wu, Shrenik Deliwala and Eric Mazur – *Applied Physics Letters*.
5. **Laser ablation and column formation in silicon under oxygen-rich atmospheres** - A. J. Pedrazaa) and J. D. Fowlkes, D. H. Lowndes - *Applied Physics Letters* - VOLUME 77, NUMBER 19 6 NOVEMBER 2000.
6. **Microstructural evolution of laser-exposed silicon targets in SF₆ atmospheres** - A. J. Pedrazaa) and J. D. Fowlkes, D. H. Lowndes - VOLUME 77, NUMBER 11 11 SEPTEMBER 2000.
7. **Visible luminescence from silicon surfaces microstructured in air** - C. Wu, C. H. Crouch, L. Zhao, and E. Mazur - *APPLIED PHYSICS LETTERS* VOLUME 81, NUMBER 11 9 SEPTEMBER 2002.
8. **Formation of regular arrays of silicon microspikes by femtosecond laser irradiation through a mask** - M. Y. Shen, C. H. Crouch, J. E. Carey, R. Younkin, and E. Mazur, M. Sheehy and C. M. Friend - *APPLIED PHYSICS LETTERS* VOLUME 82, NUMBER 11 17 MARCH 2003.
9. **Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon** - C. H. Crouch, a) J. E. Carey, J. M. Warrender, M. J. Aziz, F. Y. Genin and E. Mazur - *APPLIED PHYSICS LETTERS* VOLUME 84, NUMBER 11 15 MARCH 2004.
10. **Laser structuring of silicon** – Sofia Bakogianni Master Thesis
11. **Early stages of pulsed-laser growth of silicon microcolumns and microcones in air and SF₆** - Douglas H. Lowndes, Jason D. Fowlkes, Antonio J. Pedraza – Elsevier *Applied Surface Science*.
12. **Surface micro-structuring of silicon by excimer-laser irradiation in reactive atmospheres** - A.J. Pedrazaa, J.D. Fowlkesa, S. Jessea, C. Maoa, D.H. Lowndes - Elsevier *Applied Surface Science*.
13. **Role of the Background Gas in the Morphology and Optical Properties of Laser-Microstructured Silicon** - Michael A. Sheehy, Luke Winston, James E. Carey, Cynthia M. Friend, and Eric Mazur - *Chem. Mater.* 2005, 17, 3582-3586
14. **Effect of laser irradiation on electron emission from Si field emitter arrays** - M. Takai, N. Suzuki, and H. Morimoto, A. Hosono and S. Kawabuchi - *1998 American Vacuum Society*.
19. **Infrared absorption by conical silicon microstructures made in a variety of background gases using femtosecond-laser pulses** - R. Younkin, J. E. Carey, and E. Mazur, R. Younkin, J. E. Carey, and E. Mazur *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* VOLUME 93, NUMBER 5 1 MARCH 2003.
20. **Visible and near-infrared responsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes** - James E. Carey, Catherine H. Crouch, Mengyan Shen, and Eric Mazur - July 15, 2005 / Vol. 30, No. 14 / *OPTICS LETTERS* 1773.

- 21 Femtosecond-Laser-Assisted Microstructuring For New Optoelectronics Applications** - James E. Carey, Catherine H. Crouch and Eric Mazur - Optics & Photonics News February 2003.
- 22 Formation of conical microstructures upon laser evaporation of solids** - S.I. Dolgaev, S.V. Lavrishev, A.A. Lyalin, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev - Appl. Phys. A 73, 177–181 (2001).
- 23 Spectral and surface analysis of heated micro-column arrays fabricated by laser-assisted surface modification**
D. Starikov, C. Boney, R. Pillai, A. Bensaoula, G.A. Shafeev, A.V. Simakin - Infrared Physics & Technology 45 Elsevier.
- 20 Dynamics of the hydrodynamical growth of columns on silicon exposed to ArF excimer-laser irradiation** - F. Sanchez, J.L. Morenza, R. Aguiar, J.C. Delgado, M. Varela - Appl. Phys. A 66, 83–86 (1998).
- 21 One-dimensional, self-organized Si dots grown by pulsed laser melting of a-Si:H films** - Kunji Chen, Guipeng Luo, Mingxiang Wang, Xiang Gao, Jun Xu, Mu Wang, Xinfan Huang, Naiben Ming - Journal of Non-Crystalline Solids Elsevier.
- 22 Laser Induced periodic surface structure** – Jeff F. Young, J.E. Sipe, and H.M. van Driel - APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 30, NUMBER 4 15 DECEMBER 1984.
- 23 A theoretical model of thermocapillary flows in laser welding** – Nazmi Postacioglut, Phiroze KapadiaS and John Dowdensll - J. Phys. D: Appl. Phys. 24 (1991) 15-20.
- 24 Micron-scale modifications of Si surface morphology by pulsed-laser texturing**
T. Schwarz-Selinger, David G. Cahill, S.-C. Chen, S.-J. Moon, and C. P. Grigoropoulos - PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 64, 155323.
- 26 Wetting morphologies at microstructured surfaces** - Ralf Seemann, Martin Brinkmann, Edward J. Kramer, Frederick F. Lange, and Reinhard Lipowsky - 1848–1852 PNAS _ February 8, 2005 vol. 102 no. 6.
- 27 Contact Angle Measurements Using the Drop Shape Method** - Roger P. Woodward.
- 30 NANOSTRUCTURED SURFACES FOR DRAMATIC REDUCTION OF FLOW RESISTANCE IN DROPLET-BASED MICROFLUIDICS** - Joonwon Kim and Chang-Jin “CJ” Kim.
- 31 Learning From The Lotus Flower** – Selfcleaning Coatings On Glass – Glass Prossesing Days.
- 32 Water contact angles of vertically aligned Si nanorod arrays** - J-G Fan, X-J Tang and Y-P Zhao - Nanotechnology 15 (2004) 501–504.
- 33 Visible Light Irradiation Effects on STM Observations of Hydrogenated Amorphous Silicon Surfaces** - Kenta ARIMA, Hiroaki KAKIUCHI, Manabu IKEDA, Katsuyoshi ENDO, Mizuho MORITA and Yuzo MORI - Japanese Journal of Applied Physics Vol. 43, No. 4B, 2004, pp. 1891–1895.
- 34 Hydrophobicity, Adhesion, and Friction Properties of Nanopatterned Polymers and Scale Dependence for Micro- and Nanoelectromechanical Systems** - Zachary Burton and Bharat Bhushan – NANO LETTERS 2005 Vol. 5, No. 8 1607-1613.
- 35 Fast Drop Movements Resulting from the Phase Change on a Gradient Surface** - Susan Daniel, Manoj K. Chaudhury, John C. Chen - SCIENCE VOL 291 26 JANUARY 2001.
- 36 CONTACT ANGLE DYANMICS OF DROPLETS IMPACTING ON FLAT SUBSTRATES** - Ilker S. Bayer, Constantine M. Megaridis - XXI ICTAM, 15-21 August 2004, Warsaw, Poland
- 37 Superhydrophobicity and Superhydrophilicity of Regular Nanopatterns** - Elena Martines, Kris Seunarine, Hywel Morgan, Nikolaj Gadegaard, Chris D. W. Wilkinson, and Mathis O. Riehle – NANO LETTERS 2005 Vol. 5, No. 10 2097-2103.

- 38 **Wetting of rough surfaces : a homogenization approach** - Giovanni Alberti, Antonio DeSimone - Proc. Roy. Soc. London A June 21, 2004.
- 39 **Wetting transitions on rough surfaces** - C. Ishino¹, K. Okumura and D. Quere - *Europhys. Lett.*, **68** (3), pp. 419–425 (2004).
- 40 **Control of Microfluidic Systems: Two Examples, Results, and Challenges** - Micheal Armani, Satej Chaudhary, Roland Probst, Shawn Walker, and Benjamin Shapiro.
- 41 **Water Induced Hydrophobic Surface** - Umit Makal and Kenneth J. Wynne - *Langmuir* 2005, *21*, 3742-3745.
- 42 **Femtosecond laser-gas-solid interactions** – Claudia Wu - Ph.D Thesis
- 43 **Surface studies and microstructure fabrication using femtosecond laser pulses** - Rebecca Jane Younkin - Ph.D Thesis.