



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Μελέτη Οξειδίων του Νικελίου
(NiO & NiAlO)
για ηλεκτροχρωμικές διατάξεις**

Μιχαήλ Ιωάννης

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Κυριακίδης Γεώργιος

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ: Απεραθίτης Ηλίας

Ομάδα Μικροηλεκτρονικής
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ
Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας

Ηράκλειο 2011

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της εκπόνησης της μεταπτυχιακής διατριβής του μεταπτυχιακού προγράμματος Μικροηλεκτρονικής-Οπτοηλεκτρονικής του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα το κ. Κυριακίδη Γιώργο, καθηγητή του Πανεπιστημίου Κρήτης του τμήματος Φυσικής και υπεύθυνο καθηγητής μου, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ και να εντρυφήσω στο συγκεκριμένο θέμα της εργασίας. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον κ. Απεραθίτη Ηλία, ερευνητή της Ομάδας Μικρο & Νανο-Ηλεκτρονικής και επιβλέποντα ερευνητή μου, για όλη τη βοήθεια, τη καθοδήγηση και τις πολύτιμες γνώσεις που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας. Ακόμα, να ευχαριστήσω την κα. Καμπυλαυκά Βίκυ για την άριστη συνεργασία που είχαμε και πιο συγκεκριμένα, για τη βοήθεια στο χειρισμό του sputtering, για τις φωτογραφίες των δειγμάτων από το Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων (AFM), για την ανόπτηση των υμενίων και τέλος για τις ηλεκτρικές μετρήσεις μέσω Seebeck. Εκφράζω, επίσης τις ευχαριστίες μου στον κ. Σφενδουράκη Μιχάλη για την βοήθειά του σε διάφορα τεχνικά προβλήματα που αντιμετωπίσαμε στο sputtering. Ευχαριστήσω θερμά τον κ. Μπίνα Βασίλη για τις μετρήσεις των δειγμάτων στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (TEM) και για την άψογη συνεργασία που είχαμε. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω, την κ.α Τσαγκαράκη Κατερίνα για τη λήψη των φωτογραφιών στο Μικροσκόπιο Σάρωσης Ηλεκτρονίων (SEM) και για τις μετρήσεις χημικής σύστασης της επιφάνειας υλικών μέσω Φασματοσκοπίας Ενεργειακής Διασποράς ακτίνων Χ (EDX) και να ευχαριστήσω επίσης ολόκληρη την Ομάδα της Μίκρο & Νανο-Ηλεκτρονικής και την Ομάδα του εργαστηρίου του ΙΗΔΛ/ΙΤΕ για την καλή συνεργασία και βοήθειά τους κατά τη διάρκεια της παραμονής μου αυτά τα δύο χρόνια. Επίσης, ευχαριστώ πολύ όλους τους φίλους μου, για τις ωραίες στιγμές που περάσαμε μαζί τα "φοιτητικά" χρόνια, και φυσικά την οικογένειά μου για την βοήθεια και υποστήριξη που μου παρείχαν τα χρόνια των σπουδών μου. Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερα τους κ. Τζανετάκη Παναγιώτη και κ. Χατζόπουλο Ζαχαρία που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή επιτροπή.

Μιχαήλ Ιωάννης

24/11/2011

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αναφέρεται στην παρασκευή και μελέτη λεπτών υμενίων Ni, NiO και NiAlO που εναποτέθηκαν με την τεχνική του RF Sputtering από στόχο Ni σε διαφορετικές συνθήκες εναπόθεσης (Πίεση, Ισχύ) και αναλογίες αερίων πλάσματος (Ar, O₂). Οι ιδιότητές τους μελετήθηκαν τόσο μετά την παρασκευή τους, όσο και μετά από θερμική ανόπτηση.

Το οξειδίο του Νικελίου (NiO), εμφανίζεται σαν υλικό σε ευρείας κλίμακας τεχνολογικές εφαρμογές και ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια αποτελεί το βασικό υποψήφιο υλικό για τη χρησιμοποίηση του ως ηλεκτρόδιο (άνοδος) σε ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές.

Στη συγκεκριμένη εργασία, μελετήθηκαν αρχικά υμένια Ni, NiO καθώς επίσης και υμένια με πρόσμιξη Αλουμινίου (Al) στο NiO, που σκοπό είχε να βελτιώσει τις ιδιότητές του (οπτικές, δομικές, ηλεκτρικές), καθώς δεν αναφέρεται στη βιβλιογραφία παρόμοια μελέτη σε μεγάλη έκταση όσον αφορά την παρασκευή και χαρακτηρισμό του NiAlO, για τη χρήση του σε ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές.

Όλα τα υμένια που παρασκευάστηκαν, μελετήθηκαν τόσο για τις οπτικές τους ιδιότητες όσο και για την ηλεκτρική και δομική συμπεριφορά τους. Συγκεκριμένα, στο πρώτο Κεφάλαιο παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας των ηλεκτροχρωμικών διατάξεων και η κύρια εφαρμογή τους, στα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα που συντελούν στην εξοικονόμηση ενέργειας σε κτίρια. Στο δεύτερο Κεφάλαιο, γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των υμενίων NiO, NiAlO και αναφέρονται οι κυριότερες ιδιότητες των υμενίων αυτών από προηγούμενες μελέτες. Η ανάλυση της τεχνικής Sputtering σαν μέθοδος εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των υλικών μας, παρουσιάζεται στο τρίτο Κεφάλαιο. Στο τέταρτο Κεφάλαιο αναφέρεται ο τρόπος παρασκευής και χαρακτηρισμού των υμενίων Ni, NiO και NiAlO όπου έγιναν σε αυτή την εργασία. Τα αποτελέσματα της μελέτης των υμενίων και η σύγκρισή των υμενίων που εμφάνισαν τις καλύτερες ιδιότητες παρουσιάζονται στο πέμπτο και έκτο Κεφάλαιο αντίστοιχα. Τέλος, στο έβδομο Κεφάλαιο, αναφέρονται τα συμπεράσματα από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε και κατά πόσο είναι εφικτή η χρησιμοποίηση των υμενίων αυτών σε ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές καθώς και μελλοντική έρευνα που μπορεί να γίνει για περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων τους.

Τέλος, η συγκεκριμένη εργασία έγινε στο πλαίσιο του ευρωπαϊκού προγράμματος ORAMA (Oxide Materials Towards a Matured Post-silicon Electronics Era) στα εργαστήρια της Ομάδα Μίκρο & Νανο-Ηλεκτρονικής και του ΙΗΔΛ/ΙΤΕ.

Περιεχόμενα

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1	Ηλεκτροχρωμικές Διατάξεις
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Ηλεκτροχρωμικές διατάξεις	3
1.3 Ηλεκτροχρωμικά οξείδια	6
1.4 Μέθοδοι παραγωγής ηλεκτροχρωμικών οξειδίων	7
1.5 Εφαρμογές των ηλεκτροχρωμικών διατάξεων	9
1.6 Αρχές λειτουργίας των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων ("έξυπνα" παράθυρα)	9
1.6.1 Πλεονεκτήματα των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων	11
1.7 Παράμετροι αξιολόγησης των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων	13
1.7.1 Χρόνος ζωής-Αντοχή των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων	13
1.7.2 Ανταγωνιστικά οικονομικά κόστη	15
Βιβλιογραφία	17
Κεφάλαιο 2	Βιβλιογραφική Ανασκόπηση
2.1 Εισαγωγή	19
2.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση ιδιοτήτων NiO και NiAlO	20
❖ Χαρακτηρισμός επιφάνειας και δομής υμενίων NiO	20
❖ Οπτικές ιδιότητες NiO , NiAlO	22
❖ Ηλεκτρικές ιδιότητες NiO , NiAlO	23
Βιβλιογραφία	25

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 3	Sputtering
3.1 Τι είναι η τεχνική εναπόθεσης sputtering;	27
3.2 Διάφοροι παράμετροι Sputtering	29
3.3 Εφαρμογές τεχνικής Sputtering	31
3.4 Παραδείγματα εναπόθεσης	31
3.5 Διάφοροι τύποι της τεχνικής sputtering	32
3.5.1 Τεχνική DC sputtering	32
3.5.2 R.F. Magnetron Sputtering	33
3.5.3 Τεχνική RF sputtering	34
3.5.3.1 Περιγραφή λειτουργίας της RF Sputtering	35
✚ Θάλαμος	35
✚ Πλάσμα	36
✚ Σύστημα παραγωγής κενού	37
✚ Αντλία διαχύσεως	39
✚ Περιστροφική αντλία	40
✚ Όργανα μέτρηση της πίεσης	41
Βιβλιογραφία	42

Κεφάλαιο 4 Παρασκευή & τρόποι χαρακτηρισμού Ni ,NiO & NiAlO

4.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά δειγμάτων	43
4.2 Προετοιμασία δειγμάτων	45
4.3 Παρασκευή υμενίων Ni, NiO και NiAlO	46
4.4 Χαρακτηρισμός υμενίων Ni, NiO και NiAlO	49
4.4.1 Τεχνικές χαρακτηρισμού επιφάνειας υμενίων	50
➤ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης SEM και Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς ακτίνων Χ(EDX)	50
➤ Μικροσκόπιο ατομικών δυνάμενων (AFM)	52
4.4.2 Δομικός χαρακτηρισμός Υμενίων	54
➤ Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (TEM)	54
➤ Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ(XRD)	57
4.4.3 Οπτικός χαρακτηρισμός Υμενίων	59
➤ Φασματοσκοπία ανακλαστικότητας και διαπερατότητας UV-vis/near-IR	59

4.4.4 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός Υμενίων	61
➤ Μέτρηση Επιφανειακής Αντίστασης	62
➤ Μέτρηση είδος αγωγιμότητας υμενίων μέσω φαινομένου Seebeck	64
Βιβλιογραφία	66

Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα

5.1 Εισαγωγή	67
5.2 Ιδιότητες υμενίων Ni σε 100% πλάσμα Ar	68
5.2.1 Ρυθμός εναπόθεσης Ni ως συνάρτηση ισχύος και πίεσης πλάσματος	68
5.2.2 Μελέτη επιφάνειας υμενίων Ni με οπτικό μικροσκόπιο	69
5.2.3 Μελέτη επιφάνειας Ni με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM	71
5.2.4 Ιδιότητες Ni με χρήση XRD	73
5.2.5 Μέγεθος Κρυσταλλίτη Ni	74
5.3 Ιδιότητες υμενίων NiO (εισαγωγή O ₂ στο πλάσμα Ar)	75
5.3.1 Ρυθμός εναπόθεσης NiO	75
5.3.2 Ιδιότητες δομής NiO με χρήση XRD	76
5.3.3 Προσδιορισμός μεγέθους κρυσταλλίτη NiO	79
5.3.4 Μελέτη επιφανειών NiO με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM	80
5.3.5 Μελέτη επιφανειών NiO με μικροσκόπιο AFM	82
5.3.6 Προσδιορισμός χημικής σύστασης υμενίων NiO με EDX	85
5.3.7 Οπτικές ιδιότητες υμενίων NiO	86
5.3.8 Μελέτη ενεργειακού χάσματος υμενίων NiO	89
5.3.9 Ηλεκτρικές ιδιότητες υμενίων NiO	90
Συμπεράσματα	91
5.4 Ιδιότητες υμενίων NiO με πρόσμιξη (doping) Al (NiAlO)	92
5.4.1 Μελέτη ρυθμού εναπόθεσης NiAlO	92
5.4.2 Μελέτη δομής NiAlO με χρήση XRD	93
5.4.3 Μελέτη επιφάνειας NiAlO με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM	95
5.4.4 Μελέτη επιφανειών NiAlO με μικροσκόπιο AFM	97
5.4.5 Προσδιορισμός χημικής σύστασης υμενίων NiAlO με EDX	99
5.4.6 Μελέτη οπτικών ιδιοτήτων υμενίων NiAlO	100
5.4.7 Μελέτη ενεργειακού χάσματος υμενίων NiAlO	102
5.4.8 Ηλεκτρικές ιδιότητες υμενίων NiAlO	103
Συμπεράσματα	104
Βιβλιογραφία	105

Κεφάλαιο 6

Συγκρίσεις αποτελεσμάτων NiO και NiAlO

6.1 Εισαγωγή	107
6.2 Μελέτη ρυθμού εναπόθεσης NiO και NiAlO	108
6.3 Μελέτη δομής NiO και NiAlO με XRD	109
6.4 Μελέτη επιφανειών NiO και NiAlO με SEM πάνω σε Si	113
6.5 Προσδιορισμός χημικής σύστασης υμενίων NiO & NiAlO με EDX υπό ανόπτηση	115
6.6 Μελέτη οπτικών ιδιοτήτων NiO και NiAlO	117
6.7 Μελέτη ενεργειακού χάσματος NiO και NiAlO υπό ανόπτηση	122
6.8 Μελέτη ηλεκτρικών ιδιοτήτων NiO&NiAlO πριν και μετά από θερμική ανόπτηση	123
Βιβλιογραφία	125

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα

Συμπεράσματα	127
--------------	-----

Κεφάλαιο 1

Ηλεκτροχρωμικές Διατάξεις

1.1 Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για την εκμετάλλευση και αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας. Η στροφή αυτή στις "καθαρές πηγές" ενέργειας είναι πλέον επιτακτική ανάγκη, αν θέλουμε να αποτρέψουμε τις επικείμενες επικίνδυνες κλιματικές αλλαγές.

Είναι γνωστό ότι οι περιβαλλοντικές ιδιότητες συγκεκριμένα οι καιρικές συνθήκες, μεταβάλλονται όχι μόνο κατά τη διάρκεια του χρόνου(καλοκαίρι-χειμώνας) αλλά και κατά τη διάρκεια της μέρας. Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει, υπολογίζεται ότι το 30-40% της ενέργειας που χρησιμοποιείται παγκοσμίως, καταναλώνεται μέσα σε κτήρια για την εξασφάλιση άνετων συνθηκών διαβίωσης σε αυτά. Αυτή η ενέργεια καταναλώνεται κυρίως για θέρμανση, ψύξη, φωτισμό και εξαερισμό.

Το γεγονός αυτό δίνει τη δυνατότητα της χρησιμοποίησης υλικών που έχουν την ικανότητα να αλλάζουν τις ιδιότητες τους όπως π.χ. τη διαπερατότητά τους στο ηλιακό φάσμα, με σκοπό την εκμετάλλευση της ενέργειας που μας παρέχεται κυρίως στα κτήρια, συμβάλλοντας παράλληλα στην δραστική μείωση της κατανάλωσής της. Τέτοια υλικά ονομάζονται "**χρωμογόνα**"(chromogenic). Η τεχνολογία των χρωμογόνων υλικών (που είναι οξειδία μετάλλων) έχει αναπτυχθεί σε τέτοιο επίπεδο έτσι ώστε η διαπερατότητα αυτών να μπορεί να μεταβάλλεται με βάση τις εξωτερικές συνθήκες(φωτισμού, υγρασίας, θερμοκρασίας και πίεσης).

Ο όρος "χρωμογόνα", περιέχει τρεις κύριες διαφορετικές τεχνολογίες:

- **Ηλεκτροχρωμικά:** Είναι οξειδία (π.χ NiO , WO_3) που μεταβάλλουν τη διαπερατότητά τους με την εφαρμογή ενός δυναμικού κατάλληλης πολικότητας
- **Θερμοχρωμικά:** Είναι υλικά (π.χ VO_2) τα οποία αλλάζουν τις οπτικές τους ιδιότητες (σκουραίνουν) όταν φθάσουν σε μια καθορισμένη "κρίσιμη" θερμοκρασία (T_c).
- **Φωτοχρωμικά:** Είναι οξειδία (π.χ TiO_2 , MoO_3 , WO_3) τα οποία σκουραίνουν με την παρουσία Υπεριώδους (UV) ακτινοβολίας (π.χ κατά την διάρκεια της ημέρας) και επανέρχονται στην αρχική τους διαπερατή κατάσταση, απουσία υπεριώδους ακτινοβολίας (π.χ το βράδυ).

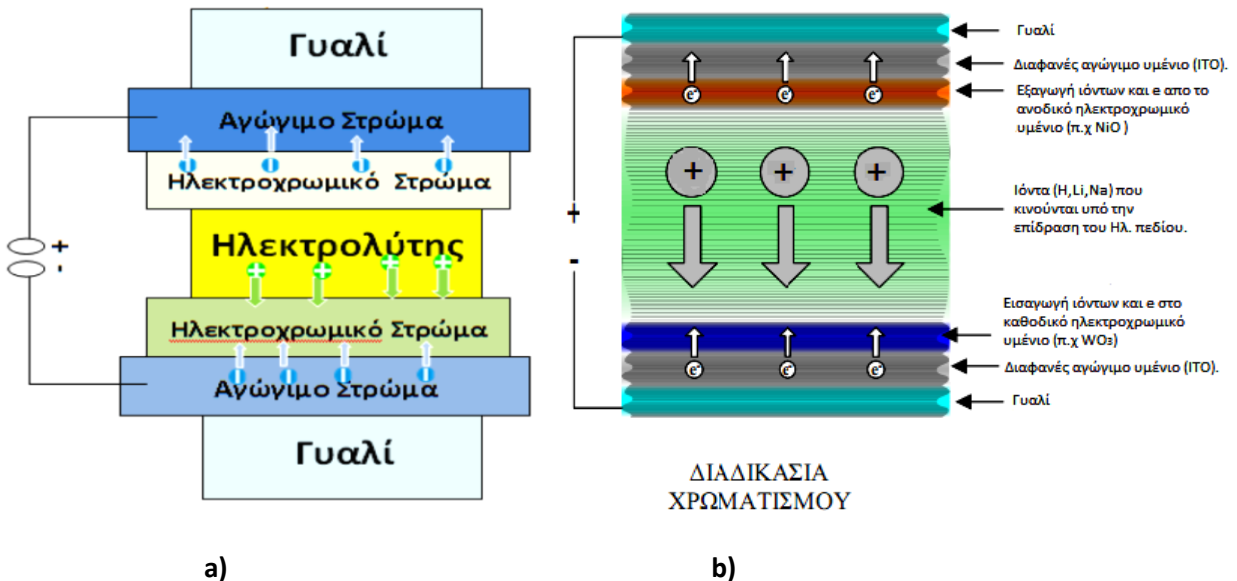
Τα ηλεκτροχρωμικά υλικά πλεονεκτούν σε σχέση με τα φωτοχρωμικά και θερμοχρωμικά υλικά διότι δίνουν στην ευχέρεια στο διαχειριστή να μεταβάλλει τις οπτικές τους ιδιότητες κατά βούληση. Συνεπώς μια ηλεκτροχρωμική διάταξη μπορεί να αλλάξει ανά πάσα στιγμή τη διαπερατότητά της ανάλογα με το δυναμικό που εφαρμόζουμε.

Συγκεκριμένα, τα ηλεκτροχρωμικά υλικά έχουν την δυνατότητα να μεταβάλουν τις οπτικές τους ιδιότητες μέσω εισαγωγής και εξαγωγής ιόντων και ηλεκτρονίων. Αυτές οι αλλαγές είναι αντιστρεπτές, δηλαδή μπορούν να έρθουν στην αρχική τους κατάσταση μέσω αλλαγής πολικότητας του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Αυτά τα υλικά έχουν πολλές τεχνολογικές εφαρμογές όπως θα δούμε και παρακάτω με κύρια εφαρμογή τα λεγόμενα "έξυπνα παράθυρα" για εξοικονόμηση ενέργειας σε κτήρια διασφαλίζοντας άνετες συνθήκες διαβίωσης μέσα σε αυτά.

Στην παρούσα εργασία θα μελετήσουμε τις ιδιότητες (δομικές, ηλεκτρικές και οπτικές), τόσο του οξειδίου του Νικελίου (NiO), που εμφανίζει ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες αλλά και βελτιώσεις που πραγματοποιήθηκαν σε αυτό, εισάγοντας πρόσμιξη Αλουμινίου (Al) στη δομή του, παρασκευάζοντας έτσι ένα καινούργιο υλικό, το NiAlO .

1.2 Ηλεκτροχρωμικές διατάξεις

Μια τυπική ηλεκτροχρωμική διάταξη είναι όπως αυτή που φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 1.1(a & b).



Εικόνα 1.1 : Σχηματική παρουσίαση τυπικής ηλεκτροχρωμικής διάταξης

Αποτελείται από επάλληλα λεπτά υμένα διαφορετικών υλικών, τα οποία τοποθετούνται σε κατάλληλα υποστρώματα (συνήθως γυαλί). Τα τρία ενεργά ενδιάμεσα υμένα (άνοδος, ηλεκτρολύτης, κάθοδος) εναποτίθενται ανάμεσα σε δύο υμένα διάφανου και ηλεκτρικά αγώγιμου υλικού [συνήθως ITO (Indium Tin Oxide)] που χρησιμοποιούνται ως αγώγιμες επαφές της διάταξης. Όλα τα στρώματα πρέπει να είναι διαφανή στο ορατό φως και για προστασία τοποθετούνται σε δύο φύλλα γυαλιού. Πρώτο, πάνω στο γυαλί, εναποτίθενται το διαφανές αγώγιμο υλικό (ITO) και από τις δύο μεριές της διάταξης. Στα αριστερά καθώς βλέπουμε το σχήμα 1.1(a), το αγώγιμο στρώμα είναι σε επαφή με ηλεκτροχρωμικό υμένιο (π.χ. NiO σαν άνοδος). Στην άλλη πλευρά της διάταξης είναι σε επαφή με το άλλο ηλεκτροχρωμικό υμένιο (π.χ. WO₃ σαν κάθοδος). Στη μέση της διάταξης τοποθετείται ένας διαφανής ηλεκτρικός αγωγός (ηλεκτρολύτης) που ενώνει τα δύο ηλεκτροχρωμικά υμένα. Έτσι ολόκληρη η διάταξη αποτελείται από δύο μέρη. Στο καθένα υπάρχουν δύο στρώματα: γυαλί με ηλεκτρικά αγώγιμη επίστρωση και λεπτό

ηλεκτροχρωμικό υμένιο, (άνοδος ή κάθοδος) με τον ηλεκτρολύτη να παρεμβάλλεται και να μπορεί να χρησιμεύσει ως μέσω συγκόλλησης αλλά και σαν μέσο ανταλλαγής ιόντων-ηλεκτρονίων. Ο ηλεκτρολύτης έχει τη μορφή λεπτού υμενίου ενώ για πρακτικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται στερεά ανόργανα ή οργανικά υλικά (ηλεκτρολύτες πολυμερών σε μορφή gel). Οι υγροί ηλεκτρολύτες είναι κατάλληλοι κυρίως για ερευνητικούς σκοπούς. Κάθε ξεχωριστό υμένιο της ηλεκτροχρωμικής διάταξης έχει συνήθως πάχος λίγα nm έως μερικά μm.

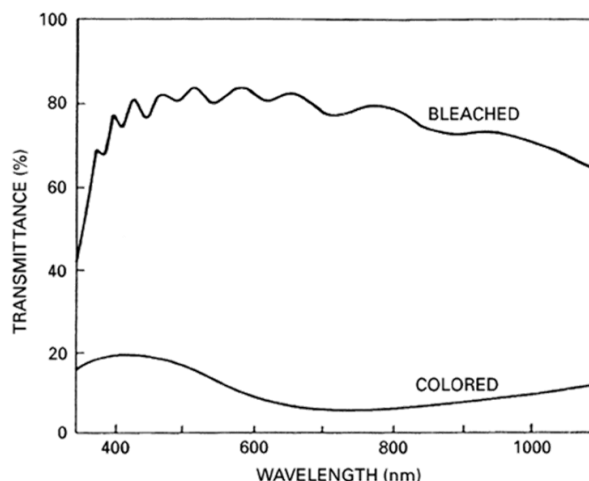
Όταν εφαρμοστεί ένα δυναμικό κατάλληλης πολικότητας μεταξύ ανόδου-καθόδου όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1, δημιουργείται ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και τα θετικά ιόντα από τον ηλεκτρολύτη κινούνται προς το ηλεκτροχρωμικό υμένιο της καθόδου (WO_3). Καθώς τα ιόντα εισέρχονται μέσα στο πλέγμα του ηλεκτροχρωμικού υμενίου, παρατηρείται αντίθετη ροή ηλεκτρονίων από το διαφανή αγωγό για ισοστάθμιση του φορτίου. Προκαλείται έτσι μεταβολή στην ηλεκτρονική πυκνότητα του ηλεκτροχρωμικού υλικού με ταυτόχρονη αλλαγή στη διαπερατότητα του, καθώς λόγω της μεταβολής στην ηλεκτρονική του δομή μπορεί να απορροφά τμήμα του ορατού φωτός.

Αντίθετα από το ηλεκτροχρωμικό υμένιο της καθόδου λειτουργεί το ηλεκτροχρωμικό υμένιο της ανόδου (NiO). Δηλαδή η εξαγωγή ιόντων και ηλεκτρονίων από το υμένιο, μεταβάλλει την ηλεκτρονική πυκνότητα με ταυτόχρονη αλλαγή των οπτικών του ιδιοτήτων (αύξηση της απορρόφησης φωτός) και το χρώμα της ηλεκτροχρωμικής διάταξης μεταβάλλεται (σκουραίνει).

Με αντιστροφή της πολικότητας του εφαρμοζόμενου δυναμικού, υπάρχει εξαγωγή ιόντων από το υμένιο της καθόδου και μέσω του ηλεκτρολύτη κινούνται προς το άλλο υμένιο της ανόδου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η διάταξη να επανέρχεται στην αρχική της χρωματική κατάσταση. Η διαδικασία χρωματισμού/αποχρωματισμού είναι αντιστρεπτή για πολλούς κύκλους.

Στο Σχήμα 1.2 παριστάνεται η αλλαγή της διαπερατότητας σε μια ηλεκτροχρωμική διάταξη. Με την εφαρμογή δυναμικού μερικών volt, οι οπτικές ιδιότητες της διάταξης, δηλαδή η διαπερατότητα της, μεταβάλλεται κατά πολύ (60%). Σε αυτή τη περίπτωση η διάταξη βρίσκεται στη χρωματισμένη (colored) κατάσταση. Με αντιστροφή της πολικότητας

του δυναμικού η διάταξη μεταβάλλει τη διαπερατότητα της στην αρχική της κατάσταση δηλαδή στην αποχρωματισμένη(bleached).



Εικόνα 1.2: Διάγραμμα διαπερατότητας (transmittance) σε συνάρτηση του μήκους κύματος ανάλογα με την πολικότητα που εφαρμόζεται.

Η μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων των ηλεκτροχρωμικών υμενίων είναι σημαντική για μικρές μεταβολές της πυκνότητας των ηλεκτρονίων τους. Η ηλεκτρονική και ιοντική τους αγωγιμότητα πρέπει να είναι επαρκείς, ώστε η οπτική διαφοροποίηση να μην είναι υπερβολικά αργή. Σε πολλές περιπτώσεις η ευκινησία των ιόντων αποτελεί τροχοπέδη και είναι επιβεβλημένο τα ηλεκτροχρωμικά υμένια να έχουν δομή αρκετά διαπερατή για να επιτρέπει την εύκολη εισαγωγή και εξαγωγή των ιόντων. Ο ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει επαρκή ιοντική αγωγιμότητα και χαμηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Οι διαφανείς ηλεκτρικοί αγωγοί (ITO) πρέπει να έχουν μικρή ηλεκτρική αντίσταση. Αυτή η αντίσταση είναι που πολλές φορές περιορίζει την δυνατότητα κατασκευής μεγάλων ηλεκτροχρωμικών συσκευών. Είναι φανερό ότι ολόκληρη η ηλεκτροχρωμική συσκευή με τα επιμέρους υμένια, θα πρέπει να είναι ανθεκτική και να έχει μεγάλη χρήσιμη περίοδο ζωής.

1.3 Ηλεκτροχρωμικά οξειδία

Η ιδιότητα του ηλεκτροχρωμισμού παρατηρείται στα οξειδία των στοιχείων μεταπτώσεως, τα οποία μπορούν να μεταβάλουν τις οπτικές τους ιδιότητες με βεβιασμένη εισαγωγή-εξαγωγή ιόντων. Τα στοιχεία αυτά φαίνονται στην Εικόνα 1.3 με κίτρινο και πράσινο χρώμα.

	IA																VIIIA							
1	1.008 1H															4.003 2He								
2	6.941 3Li	9.012 4Be																	10.81 5B	12.011 6C	14.007 7N	15.999 8O	18.998 9F	20.179 10Ne
3	22.990 11Na	24.305 12Mg							VIIIB						26.98 13Al	28.09 14Si	30.974 15P	32.06 16S	35.453 17Cl	39.948 18Ar				
4	39.098 19K	40.08 20Ca	44.96 21Sc	47.88 22Ti	50.94 23V	52.00 24Cr	54.94 25Mn	55.85 26Fe	58.93 27Co	58.69 28Ni	63.546 29Cu	65.38 30Zn	69.72 31Ga	72.59 32Ge	74.92 33As	78.96 34Se	79.904 35Br	83.80 36Kr						
5	85.47 37Rb	87.62 38Sr	88.91 39Y	91.22 40Zr	92.91 41Nb	95.94 42Mo	(98) 43Tc	101.1 44Ru	102.91 45Rh	106.4 46Pd	107.87 47Ag	112.41 48Cd	114.82 49In	118.69 50Sn	121.75 51Sb	127.60 52Te	126.90 53I	131.29 54Xe						
6	132.91 55Cs	137.33 56Ba	138.91 57La	178.49 72Hf	180.95 73Ta	183.85 74W	186.2 75Re	190.2 76Os	192.22 77Ir	195.08 78Pt	196.97 79Au	200.59 80Hg	204.38 81Tl	207.2 82Pb	208.98 83Bi	(244) 84Po	(210) 85At	(222) 86Rn						
7	(223) 87Fr	226.03 88Rd	227.03 89Ac																					
Lanthanide Series	140.12 58Ce	140.807 59Pr	144.24 60Nd	(145) 61Pm	150.36 62Sm	151.96 63Eu	157.25 64Gd	158.93 65Tb	162.50 66Dy	164.93 67Ho	167.26 68Er	168.93 69Tm	173.04 70Yb	174.97 71Lu										
Actinide Series	232.04 90Th	231.0399 91Pa	238.03 92U	237.05 93Np	(244) 94Pu	(243) 95Am	(247) 96Cm	(247) 97Bk	(251) 98Cf	(254) 99Es	(257) 100Fm	(258) 101Md	(259) 102No	(260) 103Lr										

Εικόνα 1.3: Τα οξειδία των μετάλλων που φαίνονται με κίτρινο και πράσινο χρώμα παρουσιάζουν καθοδικό και ανοδικό χρωματισμό αντίστοιχα.

Μερικά οξειδία παρουσιάζουν καθοδικό χρωματισμό και άλλα ανοδικό χρωματισμό. Καθοδικός χρωματισμός ορίζεται όταν η διαπερατότητα του ηλεκτροχρωμικού υμενίου ελαττώνεται με την εισαγωγή ιόντων, ενώ με τον όρο ανοδικό χρωματισμό εννοούμε την μείωση πάλι της διαπερατότητα αλλά μέσω εξαγωγής ιόντων. Καθοδικός χρωματισμός παρατηρείται στα οξειδία των Ti, Nb, Mo, Ta και W, με το οξείδιο του βολφραμίου (WO_3) να είναι το πλέον μελετημένο. Ανοδικός χρωματισμός παρατηρείται στα οξειδία των Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh και Ir με το οξείδιο του Νικελίου που εμφανίζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον να είναι αυτό που μελετάται στην παρούσα εργασία. Ειδικό ενδιαφέρον παρουσιάζει το βανάδιο με μια μοναδική συμπεριφορά, καθώς στο πεντοξείδιο του βαναδίου (V_2O_5) παρατηρείται και ανοδικός και καθοδικός

ηλεκτροχρωμισμός σε διαφορετικά μήκη κύματος, ενώ το διοξείδιο (VO_2) παρουσιάζει ανοδικό ηλεκτροχρωμισμό.

Μόνο μερικά οξείδια μετάλλων που προαναφέρθηκαν είναι πλήρως διαφανή στο ορατό φως, όπως αυτά του Ti, Ni, Nb, Mo, Ta, W και Ir. Τα άλλα οξείδια απορροφούν είτε σε όλο το ορατό φάσμα είτε μόνο σε επιμέρους τμήματά του.

Τα υμένια ηλεκτροχρωμικών οξειδίων πρέπει να είναι διαπερατά σε ελαφρά ιόντα και να έχουν επαρκή ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Τα μεταφερόμενα ιόντα θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερα και γι' αυτό τα H^+ (πρωτόνια), Li^+ , Na^+ , και K^+ είναι πιο κατάλληλα ώστε να δεσμεύονται στα πλεγματικά κενά των οξειδίων.

1.4 Μέθοδοι παραγωγής ηλεκτροχρωμικών οξειδίων

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι παραγωγής λεπτών υμενίων από ηλεκτροχρωμικά οξείδια. Κατατάσσονται σε φυσικές, χημικές και ηλεκτροχημικές μεθόδους. Κάθε μία από αυτές χωρίζεται σε επιπλέον κατηγορίες. Αναφέρουμε ενδεικτικά, την θερμική εξάχνωση υπό κενό, την χημική μέθοδο παρασκευής υμενίων sol gel και την ανάπτυξη με χρήση πλάσματος [κονιορτοποίηση στόχου (sputtering)] η οποία αναφέρεται εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο διότι είναι η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για την μελέτη ηλεκτροχρωμικών υμενίων οξειδίων του Νικελίου (NiO). Στον παρακάτω πίνακα περιγράφονται συνοπτικά οι διάφορες μέθοδοι παρασκευής ηλεκτροχρωμικών υμενίων.

Κατηγορία	Μέθοδος	Είδος
Φυσική	Θερμική εξάχνωση	<ul style="list-style-type: none"> • Σε κενό • Αντιδραστική (O₂, N₂, H₂O) • Με βοήθεια ιόντων
Φυσική	Sputtering	<ul style="list-style-type: none"> • Μη αντιδραστική (Ar) • Αντιδραστική (Ar+O₂)
Ηλεκτροχημική	<ul style="list-style-type: none"> • Ηλεκτροεναπόθεση • Ανοδική οξείδωση 	
Χημική	Εναπόθεση ατμών	<ul style="list-style-type: none"> • Σε ατμοσφαιρική πίεση • Σε χαμηλή πίεση • Με βοήθεια πλάσματος
Χημική	Sol gel	<ul style="list-style-type: none"> • Με εμβάπτιση • Spin coating (επικάλυψη με περιστροφή) • Με ψεκασμό
Χημική	<ul style="list-style-type: none"> • Spray pyrolysis • Θερμική οξείδωση 	

1.5 Εφαρμογές των ηλεκτροχρωμικών διατάξεων

Τέσσερις είναι οι βασικές εφαρμογές των ηλεκτροχρωμικών συσκευών δηλαδή διατάξεων των οποίων οι οπτικές ιδιότητες τους μεταβάλλονται αντιστρεπτά, με την εφαρμογή χαμηλής τάσης:

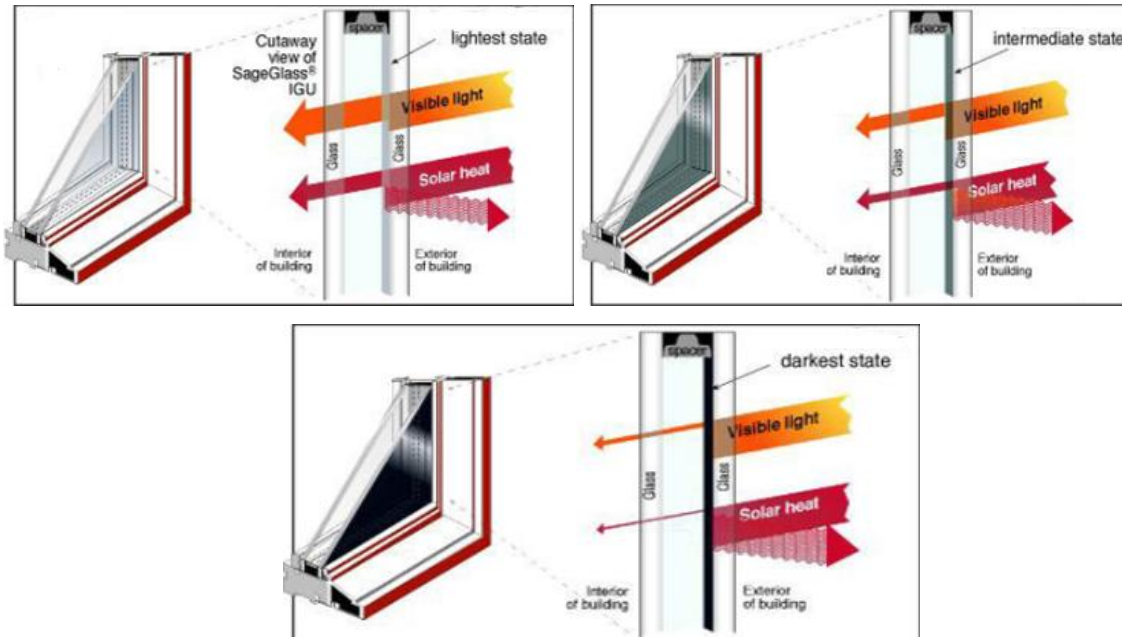
- ❖ Απεικόνιση πληροφοριών (information display) σε συσκευές οπτικής απεικόνισης
- ❖ Καθρέπτες μεταβαλλόμενης ανακλαστικότητας π.χ αντιθαμβωτικούς καθρέπτες για αυτοκίνητα
- ❖ Επιφάνεια με μεταβαλλόμενο συντελεστή εκπομπής π.χ για έλεγχο θερμοκρασιών στα διαστημόπλοια, όπου έχουμε κυρίως ανταλλαγή θερμότητας με ακτινοβολία
- ❖ "Έξυπνα" παράθυρα

1.6 Αρχές λειτουργίας των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων

("έξυπνα" παράθυρα)

Η σημαντικότερη εφαρμογή των ηλεκτροχρωμικών διατάξεων είναι αυτή των "έξυπνων" παραθύρων.

Με εφαρμογή συνεχούς τάσης μερικών Volt(1-2V) τα παράθυρα αυτά, μεταβάλλουν τη διαπερατότητα τους και από διαφανή μετατρέπονται σε αδιαφανή ή λιγότερα διαφανή και συνεπώς δίνουν τη δυνατότητα στο χρήστη να ελέγχει δυναμικά το ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας που εισέρχεται στο εσωτερικό του κτηρίου. Τέτοια παράθυρα εξοικονομούν ενέργεια και δημιουργούν ευχάριστο κλίμα στο εσωτερικό των χώρων που τα χρησιμοποιούν.



Εικόνα 1.4 : Αρχή λειτουργίας ηλεκτροχρωμικών διατάξεων στα παράθυρα

Στην παραπάνω Εικόνα 1.4, φαίνεται η μεταβολή της οπτικής διαπερατότητας και η ροή θερμότητας κατά τη διάρκεια λειτουργίας ενός ηλεκτροχρωμικού παραθύρου. Όταν η διάταξη βρίσκεται στην αποχρωματισμένη κατάσταση, ένα ποσοστό του ορατού φωτός διαπερνά το παράθυρο. Η τιμή της διαπερατότητας στην αρχική κατάσταση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της ηλεκτροχρωμικής διάταξης: είδος και πάχος υλικών, είδος ηλεκτρολύτη, είδος κρυστάλλου που χρησιμοποιείται κλπ.

Κατά το «χρωματισμό» της διάταξης η διαπερατότητα μειώνεται σημαντικά και ταυτόχρονα το ποσοστό του ορατού φωτός που διέρχεται από τη διάταξη μειώνεται. Το ποσοστό αυτής της ελάττωσης εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της ηλεκτροχρωμικής διάταξης και μπορεί να φτάσει μέχρι το 90 % (μεταβολή της οπτικής διαπερατότητας από 0.8 στο 0.1). Ένα ποσοστό της θερμικής ακτινοβολίας ανακλάται από τα υμένα και τα κρύσταλλα της διάταξης. Το ενεργό ηλεκτροχρωμικό υμένιο, όταν βρίσκεται στη χρωματισμένη του κατάσταση, απορροφά σημαντικό ποσοστό της υπέρυθρης ηλιακής ακτινοβολίας και με αυτόν τον τρόπο θερμαίνεται. Έτσι ο συντελεστής θερμοπερατότητας του παραθύρου αυξάνεται σημαντικά, ενώ η υπερθέρμανση του υμενίου κυρίως τις θερμές καλοκαιρινές ημέρες μπορεί να οδηγήσει στην καταστροφή του. Γι' αυτό η χρήση ειδικών επιστρώσεων με χαμηλό συντελεστή εκπομπής (είτε ως διάφανα

ηλεκτρόδια ή ως προστατευτικά υμένα) θεωρείται απαραίτητη για την αύξηση της διάρκειας ζωής της διάταξης, αλλά και μείωση των θερμικών κερδών μέσω του παραθύρου (κυρίως το καλοκαίρι).

1.6.1 Πλεονεκτήματα των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων

Αρκετές πολυεθνικές εταιρίες έχουν ήδη αρχίσει την παραγωγή ηλεκτροχρωμικών παραθύρων (Sage, Pilkington, Asahi) ή προβαίνουν σε επενδύσεις στον τομέα αυτό. Η εταιρία Asahi έχει εγκαταστήσει ηλεκτροχρωμικά παράθυρα από το 1988 στο μουσείο Seto στην Ιαπωνία. Τα παράθυρα που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εφαρμογή χρησιμοποιούν οργανικό ηλεκτρολύτη και μέχρι σήμερα είναι ενεργά. Πιθανοί χρήστες των παραθύρων είναι οι ένοικοι μεγάλων κτηρίων, όπου τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα μπορούν να ενσωματωθούν στο κεντρικό σύστημα ελέγχου του κτηρίου, οι ένοικοι βιοκλιματικών χώρων, στους οποίους δίδεται μια επιπλέον δυνατότητα ρύθμισης της εισερχόμενης ηλιακής ενέργειας, αλλά και ιδιώτες που μπορούν να τοποθετήσουν στις οικίες τους "έξυπνα" παράθυρα για μείωση των εξόδων κλιματισμού το καλοκαίρι, θέρμανσης το χειμώνα και τεχνητού φωτισμού σε όλη τη διάρκεια του έτους. Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με αντίστοιχες συμβατικές παθητικές συσκευές:

- Δεν εμποδίζουν την ορατότητα , όπως οι κουρτίνες ή οι περσίδες, ενώ ταυτόχρονα προσφέρουν έλεγχο της οπτικής όχλησης που προέρχεται από τις διάχυτες ηλιακές ακτίνες και μπορούν να συμβάλλουν στη δημιουργία κατάλληλου μικροκλίματος στο εσωτερικό χώρο των κτηρίων.
- Δεν έχουν κινητά μέρη και ως εκ τούτου, το κόστος συντήρησης τους είναι ελάχιστο.
- Απαιτούν μικρή κατανάλωση ενέργειας και ο έλεγχος της λειτουργίας τους μπορεί να ενσωματωθεί στο σύστημα κεντρικής διαχείρισης ενέργειας του κτηρίου.

- Μπορούν να έχουν άπειρες καταστάσεις ανάμεσα στη διάφανη και τη χρωματισμένη κατάσταση.
- Εμποδίζουν την είσοδο τόσο της άμεσης, όσο και της διάχυτης ηλιακής ακτινοβολίας σε αντίθεση με τα παθητικά συστήματα σκίασης.
- Προσφέρουν σημαντικά πρωτογενή ενεργειακά κέρδη:
 - Μειωμένα ενεργειακά φορτία για ψύξη, θέρμανση και εξαερισμό
 - Μείωση της χρήσης τεχνητού φωτισμού με κατάλληλη μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων του παραθύρου και διαχείριση του εισερχόμενου ηλιακού φωτός.
- Αισθητική έλξη που προσφέρει τη δυνατότητα ενός δυναμικά μεταβαλλόμενου μανδύα σε αρχιτεκτονικές εφαρμογές, καθώς πολλές σχεδιαστικές αποφάσεις λαμβάνονται με βασικό γνώμονα όχι τα οικονομικά οφέλη ή το κόστος της εγκατάστασης, αλλά με βάση το στυλ και την εμφάνιση.

Στην επόμενη ενότητα αναφέρονται οι προδιαγραφές που πρέπει να πληρούν τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα και οι παράμετροι που απαιτούν βελτίωση ώστε να μην μειονεκτούν σε σχέση με τα συμβατικά παράθυρα.

1.7 Παράμετροι αξιολόγησης των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων

Ένα ηλεκτροχρωμικό παράθυρο θα πρέπει να συγκεντρώνει μια σειρά από χαρακτηριστικά, ώστε να αξιολογηθεί και να συγκριθεί με άλλα ανταγωνιστικά προϊόντα. Με αυτόν τον τρόπο θα αναδειχθούν τα πλεονεκτήματά του και θα διευκολυνθεί η μαζική παραγωγή ηλεκτροχρωμικών διατάξεων σε βιομηχανική κλίμακα. Έτσι ένα ηλεκτροχρωμικό παράθυρο θα πρέπει να προσφέρει στο χρήστη:

- Μεγάλο χρόνο ζωής
- Ανταγωνιστικά οικονομικά κόστη
- Μείωση της κατανάλωσης ενέργειας

1.7.1 Χρόνος ζωής-Αντοχή των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων

Η προβλεπόμενη αντοχή των βελτιστοποιημένων ηλεκτροχρωμικών διατάξεων ξεπερνά τους 100.000 συνεχείς κύκλους χρωματισμού-αποχρωματισμού χωρίς ίχνη γήρανσης. Αυτό αντιστοιχεί σε 10 κύκλους ανά ημέρα για περίπου 29 χρόνια ή δύο κύκλους την ημέρα για 142 χρόνια!. Η αντοχή(και κατά συνέπεια η αξιοπιστία) των ηλεκτροχρωμικών διατάξεων επηρεάζεται από το περιβάλλον, στο οποίο λειτουργούν. Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα για να έχουν τη δυνατότητα εμπορικής εφαρμογής θα πρέπει να αντέχουν στην επίδραση των παρακάτω παραγόντων.

1. **Στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας.** Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα σε συνθήκες πραγματικής εφαρμογής θα είναι εκτεθειμένα στην ηλιακή ακτινοβολία, η οποία μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων μπορεί να επηρεάσει τη διάρκεια ζωής των υλικών από τα οποία θα κατασκευάζονται. Επιπρόσθετα το υπεριώδες τμήμα της ηλιακής ακτινοβολίας έχει πιθανή επίδραση στη μακροζωία της διάταξης. Αυτό μπορεί να οφείλεται : α) στην ευπάθεια συγκεκριμένων υλικών, β) σε φωτοχημικές αντιδράσεις που γίνονται στις διεπιφάνειες/επαφές ανάμεσα στα διάφορα υλικά, από τα οποία είναι κατασκευασμένη η ηλεκτροχρωμική διάταξη.

- 2. Στο μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας, στις θερμικές και μηχανικές καταπονήσεις.** Η συνεχής απορρόφηση θερμικής ακτινοβολίας από την ηλεκτροχρωμική διάταξη (κυρίως στη χρωματισμένη κατάσταση) κατά τη διάρκεια της ημέρας, προκαλεί την αύξηση της θερμοκρασίας της. Έτσι η διάταξη λειτουργεί σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (μέχρι 120°C). Οι αυξημένες θερμοκρασίες λειτουργίας μπορούν να γίνουν αιτία για δημιουργία μηχανισμών γήρανσης μέσω θερμικά επαγόμενων χημικών αντιδράσεων, ή λόγω της εμφάνισης μηχανικών τάσεων εξαιτίας μεγάλων θερμοκρασιακών διαφορών. Οι μηχανικές καταπονήσεις που μπορούν να εμφανιστούν λόγω των αυξημένων θερμοκρασιών λειτουργίας είναι πιθανό να καταστρέψουν και τη περιφερειακή σφράγιση των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων επιτρέποντας στην υγρασία να εισέλθει και να καταστρέψει τα ηλεκτροχρωμικά υμένια.
- 3. Στην υγρασία και τα ατμοσφαιρικά αέρια.** Οι ηλεκτροχρωμικές διατάξεις πρέπει να είναι σφραγισμένες, έτσι ώστε να αποφεύγεται η είσοδος υγρασίας ή οξυγόνου, η οποία μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις ανάμεσα στα υμένια που απαρτίζουν την διάταξη με αποτέλεσμα την καταστροφή της διάταξης ή τη σημαντική μείωση του χρόνου ζωής της.
- 4. Στον άνεμο, τη βροχή και στους περιβαλλοντικούς ρύπους.**

Προκειμένου τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα να αντέχουν στις παραπάνω συνθήκες, πρέπει να είναι σωστά κατασκευασμένα. Σημαντικοί παράμετροι, είναι ο σχεδιασμός του διαχωριστή των τζαμιών, το είδος των τζαμιών, οι ιδιότητες και ο τρόπος τοποθέτησης των σφραγιστικών μέσων, η προετοιμασία που υφίσταται η επιφάνεια των τζαμιών και ο σχεδιασμός της ηλεκτρικής τροφοδοσίας.

1.7.2 Ανταγωνιστικά οικονομικά κόστη

Τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα πρέπει να συνδυάζουν μειωμένο κόστος συντήρησης, χαμηλό κόστος λειτουργίας και προσιτό κόστος αγοράς και εγκατάστασης. Επειδή δεν έχουν κινητά μέρη, όπως π.χ μηχανικά συστήματα σκίασης(περσίδες), παρουσιάζουν μειωμένο κόστος συντήρησης. Τα έξοδα συντήρησης ενός κτηρίου είναι σημαντικό να ελαχιστοποιούνται, καθώς εκτιμάται ότι σε ένα κτήριο το 87% του κόστους αντιστοιχεί στα έξοδα λειτουργίας και συντήρησης. Επίσης το κόστος λειτουργίας είναι χαμηλό διότι για το χρωματισμό και αποχρωματισμό της διάταξης χρειάζονται μόνο μερικά Volt(1 με 2 volt).

Η τιμή των ήδη υπαρχόντων θερμομονωτικών παραθύρων υψηλής ποιότητας είναι περίπου 80 euro/m², ενώ η τιμή για απλά ηλεκτροχρωμικά παράθυρα υπολογίζεται περίπου, στα 900-1000 euro/m². Συνεπώς για να υπάρχει σημαντική διείσδυση των ηλεκτροχρωμικών παραθύρων στην αγορά, η τιμή τους θα πρέπει να μειωθεί περίπου κατά μια τάξη μεγέθους, φθάνοντας τα 100-150 euro/m². Αυτή η τιμή μπορεί να επιτευχθεί μακροπρόθεσμα με την περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας υλικών που χρησιμοποιούνται στα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα (όπως το υλικό που μελετάμε στην παρούσα,εργασία).



Εικόνα 1.5: Εφαρμογή ηλεκτροχρωμικού παραθύρου σε γραφεία



Εικόνα 1.6: Ηλεκτροχρωμικό παράθυρο

Βιβλιογραφία

- [1] Ελένη Συρράκου(2005), *Ανάπτυξη και Εφαρμογή Μεθοδολογίας Περιβαλλοντικής Αξιολόγησης σε Ηλεκτροχρωμικά Παράθυρα*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πάτρας
- [2] Παπαευθυμίου Σπυρίδωνας(2001), *Διερεύνηση των φυσικών Παραμέτρων Λειτουργίας και Βελτιστοποίησης Ηλεκτροχρωμικών Διατάξεων*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πάτρας
- [3] C.G.Granqvist, *Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic Review*, Solar energy Materials and Solar Cells, 91 (2007) 1529-1598
- [4] G.A.Niklasson, C.G.Granqvist, *Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these*, Journal of Materials Chemistry 17 (2007) 127-156
- [5] <http://soladigm.com/dynamic-glass.html>, δικτυακός τόπος της Soladigm
- [6] <http://sage-ec.com/technology/switchable-technology/>, δικτυακός τόπος της Sage

Κεφάλαιο 2

Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1 Εισαγωγή

Το οξείδιο του Νικελίου (NiO) εμφανίζεται σαν υλικό σε ευρείας κλίμακας τεχνολογικές εφαρμογές. Έχει το προνόμιο να παρουσιάζει εξαιρετική χημική σταθερότητα και εμφανίζει πολύ καλές οπτικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως μη-μαγνητικό(διαμαγνητικό) υλικό, διαφανής αγωγός p-τύπου, αισθητήρας αερίων(gas sensor) και έχει τα κατάλληλα χαρακτηριστικά για να χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτροχρωμικές διατάξεις.

Το NiO περιλαμβάνεται στα οξείδια που παρουσιάζουν ανοδικό χρωματισμό, δηλαδή μέσω εξαγωγής ιόντων ελαττώνεται η διαπερατότητα και λόγω αυτού, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν άνοδος σε μια ηλεκτροχρωμική διάταξη. Έχει τη δομή του κυβικού(cubic) NaCl(rock salt) με πλεγματική σταθερά στα 0.4176nm και πυκνότητα 6.67 gr/cm³ Επίσης, το NiO εμφανίζει πολυκρυσταλλική δομή και δεν είναι δυνατό να είναι στοιχειομετρικό διότι πάντα το οξυγόνο βρίσκεται σε περίσσιο βαθμό στη δομή του NiO με αποτέλεσμα να εμφανίζονται κενά (οπές) Ni²⁺ που δίνουν p-τύπου αγωγό. Λόγω ατελειών στη δομή του δείγματος εμφανίζονται και Ni³⁺ δεδομένης της παρουσίας του Ni₂O₃. Τέλος, το ενεργειακό χάσμα του NiO είναι της τάξης των 3.6-4eV, και μαζί με τις ηλεκτρικές του ιδιότητες μεταβάλλεται κάθε φορά ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής του. [1,3,5-8,14]

Στο κεφάλαιο αυτό, θα παραθέσουμε τις βασικές ιδιότητες λεπτών υμενίων NiO, όπως αναφέρονται στην βιβλιογραφία. Η ανασκόπηση των ιδιοτήτων του NiO πραγματοποιείται με βάση: τις τεχνικές εναπόθεσης (sputtering), τις συνθήκες εναπόθεσης(Πίεση-Ισχύς),τα υποστρώματα που γίνονται οι εναποθέσεις και το είδος του στόχου Ni(συνήθως μεταλλικός).Οι συνθήκες αυτές είναι παραπλήσιες με αυτές που χρησιμοποιήσαμε εμείς στο εργαστήριο της Ομάδας Μικρο & Νανο-Ηλεκτρονικής για τα υμένια της παρούσας εργασίας. Επίσης, στην παρούσα εργασία εκτός από τις εναποθέσεις NiO, πραγματοποιήθηκαν και εναποθέσεις NiO με πρόσμιξη (doping) Al σε διαφορετικές περιεκτικότητες οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar, που είχε σαν αποτέλεσμα

την βελτίωση των ιδιοτήτων του όπως την αύξηση της διαπερατότητας των υμενίων στο ορατό φάσμα. Περαιτέρω πληροφορίες για τον τρόπο κατασκευής και τα αποτελέσματα μελέτης του NiAlO θα δούμε στα επόμενα κεφάλαια. Η βιβλιογραφία για το NiAlO είναι πολύ περιορισμένη διότι μόλις τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει η προσπάθεια βελτίωσης των ιδιοτήτων του NiO, πραγματοποιώντας προσμίξεις με διάφορα υλικά όπως Mg,Al,Si,V,Nb,Ag,Cu,W. [4,9,12,13]Τέλος, ως αναφορά το άλλο ηλεκτρόδιο που λειτουργεί σαν κάθοδος σε μια ηλεκτροχρωμική διάταξη, το WO₃, έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό και υπάρχουν σαφή αποτελέσματα για τις ιδιότητές του.

2.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση ιδιοτήτων NiO και NiAlO

❖ Χαρακτηρισμός επιφάνειας και δομής υμενίων NiO

Ο δομικός χαρακτηρισμός των υμενίων NiO πραγματοποιείται με χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων X (X-Ray Diffraction-XRD) και μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy-TEM). Τα κύρια κρυσταλλογραφικά επίπεδα που αναπτύσσεται το NiO είναι τα (111),(200),(220). Η δομή του εμφανίζεται πολυκρυσταλλική, ενώ η μορφολογία και τα χαρακτηριστικά των επιφανειών του NiO παρατηρούνται από μετρήσεις SEM(Scanning Electron Microscopy) και AFM(Atomic Force Microscopy). Γενικά το NiO παρουσιάζει πορώδη και συμπαγή(compact) επιφάνεια με μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών (grain size) που εξαρτάται μεταξύ άλλων, από την ποσότητα του οξυγόνου στο πλάσμα και από την θερμοκρασία εναπόθεσης. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες που παρουσιάζουν τις ιδιότητες της δομής των υμενίων NiO και NiAlO σε συνάρτηση των παραμέτρων ανάπτυξης που παρουσιάζονται παρακάτω.

1. Μελετήθηκαν υμένια NiO από τον A.Karpinski και συνεργάτες του [2] που εναποτέθηκαν με DC sputtering σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου(6.5%,8,2%,9.9%,14.5%και23.5%), σε πλάσμα O₂+Ar με πάχος 1μm πάνω σε υπόστρωμα glass/SnO₂:F(FTO) και σε πίεση θαλάμου 3mT. Το δείγμα με 6.5%O₂ παρουσίασε κορυφές Ni στα επίπεδα (111),(200) μαζί με κορυφή που ανήκει στο NiO στο επίπεδο (111) η οποία γίνεται περισσότερο έντονη όταν το ποσοστό του O₂ γίνει 8.2%. Στα δείγματα με μεγαλύτερο ποσοστό O₂ εξαφανίστηκαν οι κορυφές Ni και εμφανίστηκαν τα επίπεδα (200),(220) του NiO μαζί με το (111).Στο δείγμα με τη μεγαλύτερη ποσότητα O₂ στο πλάσμα

(23.5% O₂) μειώθηκαν οι εντάσεις των κορυφών, εμφανίζοντας έτσι μια πιο άμορφη δομή.

2. Αντίθετα ο I.Hotoni και οι συνεργάτες του [11] μελέτησαν υμένα NiO που εναποτέθηκαν με DC magnetron sputtering σε πίεση 3.75 mT, ισχύ 600W πάνω σε υπόστρωμα Si και σε ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar 10%-30% με πάχος 100-150 nm και έως το 10%O₂ δεν παρατηρήθηκε καμία κορυφή υποδηλώνοντας έτσι την άμορφη δομή του δείγματος, ενώ το επίπεδο (111) του NiO εμφανίστηκε στα 20% και 30% O₂. Τα δείγματα ήταν πολυκρυσταλλικά και οι επιφάνειες τους ήταν σχετικά πορώδεις με μικρά grain size(4-7) στα 10%O₂ ενώ στα 30%O₂ αυξήθηκαν λίγο στα 7-10nm.
3. Ο L.Ottiano και συνεργάτες του [10] ασχολήθηκαν με NiO που εναποτέθηκαν με RF magnetron sputtering σε πίεση 20 mT, εφαρμόζοντας ισχύ στα 150W, πάνω σε υπόστρωμα K-glass σε ποσοστό 5%O₂ στο πλάσμα O₂+Ar τα οποία παρουσίασαν άμορφη δομή.
4. Πιο πρόσφατα, ο A.M.Reddy και συνεργάτες του [3] μελέτησαν υμένα NiO που εναποτέθηκαν σε σύστημα DC reactive magnetron sputtering σε πίεση 30mT, ισχύ 150W, θερμοκρασία υποστρώματος 250°C, πάνω σε υποστρώματα Corning 7059 glass και σε μερική πίεση O₂ στα 0.15mT-0.75mT (0.5%-2.5% O₂). Σε μικρή ποσότητα 0.5%O₂ εμφανίστηκε μια μικρή κορυφή του επιπέδου (200) του NiO ενώ στα 1% O₂ μαζί με το (200) επίπεδο παρουσιάστηκε το (220). Στα 1.5% και 2%O₂ εμφανίζεται έντονα μόνο το επίπεδο (220) ενώ στα 2.5%O₂ ελαττώνεται η ένταση του (220). Η επιφάνεια στα 0.5% O₂ εμφανίζεται λεία και ομοιόμορφη ενώ αυξάνοντας το ποσοστό του οξυγόνου αυξάνεται η τραχύτητα της επιφάνειας και των grain size. Στα 2.5%O₂ υπάρχει μια μικρή μείωση των grain size.
5. Ο L.Ai και συνεργάτες του [6] μελέτησαν υμένα NiO που εναποτέθηκαν με RF magnetron sputtering σε πίεση 3.75mT, εφαρμοζόμενη ισχύ στα 250W, πάνω σε υπόστρωμα fused silica σε διαφορετικές θερμοκρασίες [RT(25°C)-400°C] και με μερική πίεση οξυγόνου 60%, παρουσίασε άμορφη δομή σε θερμοκρασία δωματίου και στους 100°C ενώ στους 200 °C εμφανίστηκαν τα επίπεδα NiO(200) και στους 300 °C μαζί με το (200) εμφανίστηκε το (111) που ήταν πιο έντονο στους 400°C ενώ εξαφανίστηκε το επίπεδο (200).
6. Τέλος ο Y.Zhou και συνεργάτες του [8] μελέτησαν υμένα NiO που εναποτέθηκαν σε σύστημα DC-magnetron sputtering πάνω σε υποστρώματα K9-glass σε πίεση 4.5mT, ισχύς 250W και με ποσοστό 5% O₂. Το δείγμα σε θερμοκρασία δωματίου παρουσίασε ασθενή κορυφή στο επίπεδο (200) υποδηλώνοντας την μικρή κρυσταλλικότητα, ενώ σε θερμοκρασία ανόπτησης 400°C το επίπεδο (200) εμφανίστηκε πιο έντονα. Τέλος, τα δείγματα ήταν

πολυκρυσταλλικά, με την επιφάνεια του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου να εμφανίζεται λεία και συμπαγείς, ενώ σε θερμοκρασία ανόπτησης 400°C το δείγμα παρουσιάστηκε αρκετά τραχύ.

7. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ακόμη από τον S.Nandy και τους συνεργάτες του [5] ότι, δείγματα NiAlO εναποτέθηκαν από RF sputtering, με το στόχο να αποτελείται από σφαιρίδια (pellets) που ήταν φτιαγμένα από NiO και σκόνη Al. Η πίεση ήταν 4,2mT με ισχύ στα 100W σε θερμοκρασία υποστρώματος στους 250 °C και σε μερική πίεση οξυγόνου στο 11% ενώ το ποσοστό Al κυμαινόταν από 0-4%. Στο καθαρό(undoped) NiO εμφανίστηκε το επίπεδο (200) που ενισχύθηκε σε ένταση με την αύξηση του Al στο δείγμα, με μέγιστη ένταση στα 4% Al.

❖ Οπτικές ιδιότητες NiO – NiAlO

Οι μεταβολές των οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων NiO μελετώνται με βάση τις διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου που έχουν παρασκευαστεί τα υμένια αλλά και με βάση των διαφορετικών θερμοκρασιών που έχουν εναποτεθεί ή έχουν υποστεί ανόπτηση. Η διαπερατότητα των δειγμάτων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως συνθήκες εναπόθεσης, πάχος δείγματος και φυσικά από την ποσότητα του οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες που παρουσιάζουν τα οπτικά χαρακτηριστικά του NiO και NiAlO σε συνάρτηση των παραμέτρων ανάπτυξης. Συγκεκριμένα αναφέρονται:

1. Υμένια NiO που εναποτέθηκαν με DC sputtering πάνω σε υπόστρωμα glass/SnO₂:F(FTO) και σε πίεση 3mT, παρουσιάζουν την καλύτερη διαπερατότητας φτάνοντας 80% σε ποσοστό 9.9% O₂ για πάχος 250nm ενώ το ενεργειακό χάσμα κυμαίνεται μεταξύ 3.2-3.8eV ανάλογα με το πάχος.[2]
2. Σε άλλη αναφορά δείγματα NiO που εναποτέθηκαν με RF magnetron sputtering σε πίεση 3.75mT, εφαρμοζόμενη ισχύ στα 250W, πάνω σε υπόστρωμα fused silica σε διαφορετικές θερμοκρασίες(RT-400°C) και με μερική πίεση οξυγόνου στο 60%, παρουσίασαν 50-60% διαπερατότητα σε θερμοκρασία 400°C για πάχος 76nm και με ενεργειακό χάσμα στα 3.88eV. Η χαμηλότερη διαπερατότητα στα 25% εμφανίστηκε για τα υμένια που εναποτέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου(RT) με οπτικό χάσμα στα 3.65eV.[6]
3. Ο Y.Zhou και συνεργάτες του [7] μελέτησαν υμένια NiO που εναποτέθηκαν με DC magnetron sputtering σε πίεση 4.5mT, ισχύ στα 250W πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού(K9) και σε αναλογία οξυγόνου στο πλάσμα 5%,10%,20% και 70%. Την καλύτερη διαπερατότητα κοντά στα 70%, παρουσίασε το δείγμα με ποσοστό οξυγόνου 30% στο ορατό φάσμα για θερμοκρασία δωματίου ενώ αυξήθηκε η

διαπερατότητά του στους 400°C κατά 10%. Το ενεργειακό χάσμα ήταν 3,18eV για θερμοκρασία δωματίου ενώ στους 400°C ήταν 3.28eV.

4. Τέλος, ο E.Avendano και συνεργάτες του [9] μελέτησαν υμένα NiAlO κατασκευάστηκαν με DC reactive co-sputtering σε πίεση 30mT ,με ισχύ 100-300W από στόχο Ni(61.5%)-Al(38.5%) πάνω σε υποστρώματα γυαλιού που είχαν καλυφθεί με ITO(Indium Tin oxide) και είχαν πάχος 200nm.Τα υμένα που εναποτέθηκαν είχαν λόγο Al/Ni=0.62 σε ποσότητες οξυγόνου 0-6%. Εκτός από NiAlO πραγματοποίησαν και άλλες εναποθέσεις όπως NiMgO, NiSiO, NiVO, NiZrO, NiNbO, NiAgO και NiTaO όμως οι καλύτερες οπτικές ιδιότητες(οι μετρήσεις έγιναν σε διάλυμα KOH) εμφανίστηκαν στο NiAlO και NiMgO στο φάσμα από 320-480nm και με το ενεργειακό του χάσμα να μεγαλώνει σε σχέση με το απλό NiO περίπου κατά 10%.

❖ Ηλεκτρικές ιδιότητες NiO – NiAlO

Το NiO εμφανίζεται να είναι p-τύπου ημιαγωγός διότι πάντα το οξυγόνο βρίσκεται σε περίσσιο βαθμό στη δομή του NiO με αποτέλεσμα να εμφανίζονται κενά (οπές) Ni²⁺. Συνεπώς, η παρουσία του οξυγόνου σε διαφορετικές ποσότητες επηρεάζει τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες που παρουσιάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες του NiO σε συνάρτηση των παραμέτρων ανάπτυξης που παραθέτονται παρακάτω.

1. Σε σύστημα DC reactive magnetron sputtering εναποτέθηκαν υμένα NiO σε πίεση 30mT ,με ισχύ 150W,θερμοκρασία υποστρώματος 250°C, πάνω σε υποστρώματα Corning 7059 glass και σε μερική πίεση Οξυγόνου στα 0.15mT-0.75mT (0.5%-2.5% O₂), η ειδική αντίσταση (resistivity) του NiO μειώθηκε από 85.4 σε 5.1 Ωcm με αύξηση του οξυγόνου από 0.5% σε 1.5%O₂ ενώ στη συνέχεια αυξήθηκε στα 47.3Ωcm. Η συγκέντρωση των φορέων αυξήθηκε από 6 10¹⁶ σε 2.6 10¹⁷ cm⁻³ με την αύξηση του οξυγόνου από 0.5% σε 1.5% που στη συνέχεια μειώθηκε με την περαιτέρω αύξηση του οξυγόνου. Παράλληλα η ευκινησία των φορέων αυξήθηκε από 1.2 σε 4.6 cm²V⁻¹s⁻¹ με την αύξηση του οξυγόνου από 0.5% σε 1.5% ενώ μειώθηκε στα 2.7 cm²V⁻¹s⁻¹ στα 2.5%O₂ [3]
2. Άλλοι ερευνητές αναφέρονται σε εναποθέσεις NiO με DC magnetron sputtering σε πίεση 3.75 mT, ισχύ 600W πάνω σε υπόστρωμα Si και σε ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar , 10%-50% με πάχος 100-150 nm. Η ειδική αντίσταση από τα 2000 Ωcm που ήταν στα 10%O₂ έπεσε απότομα με την αύξηση του οξυγόνου, αποκτώντας την τιμή των 200 Ωcm στα 50%O₂. [11]

Από τα ως άνω καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι, οι δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του NiO και αυτών με διαφορετικές προσμίξεις υλικών (Al, Mg κ.α), επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες εναπόθεσης (Πίεση, Ισχύς) και από την ποσότητα οξυγόνου στο πλάσμα O_2+Ar .

Στα παρακάτω Κεφάλαια παρουσιάζονται οι ιδιότητες και οι τρόποι κατασκευής των υμενίων Ni, NiO και NiAlO που πραγματοποιήθηκαν και χαρακτηρίστηκαν στο εργαστήριο της Ομάδας Μικρο & Νανο-ηλεκτρονικής και αυτά του ΙΗΔΛ/ΙΤΕ.

Βιβλιογραφία

- [1] G.A Niklasson, C.G. Granqvist, *Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these*, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 127-156
- [2] A.Karpinski, N.Ouldhamadouche, A.Ferric, L.Cattin, M.Richard-Plouet, L.Brohan, *Optical characterization of transparent nickel oxide films deposited by DC current reactive sputtering*, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5767-5770
- [3] A.Mallikarjuna Reddy, A.Sivasankar Reddy, Kee-Sun Lee, P.Sreedhara Reddy, *Effect of oxygen partial pressure on the structural, optical and electrical properties of sputtered NiO films*, *Ceramics International* 37 (2011) 2837-2843
- [4] S.V.Green, A.Kuzmin, J.Purans, C.G.Granqvist, G.A.Niklasson, *Structure and composition of sputter-deposited nickel-tungsten oxide films*, *Thin Solid Films* 519 (2010) 2062-2066
- [5] S.Nandy, U.N.Maiti, C.K.Ghosh, K.K.Chattopadhyay, *Enhanced p-type conductivity and band gap narrowing in heavily Al doped NiO thin films deposited by RF magnetron sputtering*, *J.Phys:Condensed Matter*, 21 (2009) 115804
- [6] L.Ai, G.Fang, L.Yuan, N.Liu, M.Wang, C.Li, Q.Zhang, J.Li, X.Zhao, *Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering*, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 2401-2405
- [7] Y.Zhou, Y.Geng, D.Gu, *Effects of oxygen partial pressure on optical properties of NiO_x films deposited by reactive DC-magnetron sputtering*, *Chinese optics letter* 4(2006) 678-681
- [8] Y.Zhou, D.Gu, Y.Geng, F.Gan, *Thermal, structural and optical properties of NiO_x thin films deposited by reactive dc-magnetron sputtering*, *Materials Science and Engineering* 135 (2006) 125-128
- [9] E.Avendano, A.Azens, G.A.Niklasson, C.G.Granqvist, *Electrochromics in nickel oxide films containing Mg, Al, Si, V, Zr, Nb, Ag, or Ta*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 84 (2004) 337-350

- [10] L.Ottaviano, A.Pennisi, F.Simone, *Electrochromics nickel oxide films made by reactive r.f. sputtering from different targets*, Surface and Interface Analysis, 36 (2004) 1335-1339
- [11] I.Hotovy, D.Buc, S.Hascik, O,Nennewitz, *Characterization of NiO thin films deposited by reactive sputtering*, Vacuum 50 (1998) 41-44
- [12] S.C Chen, T.Y.Kuo, Y.C.Lin, H.C.Lin, *Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films*, Thin Solid Films, 519 (2011) 4944-4947
- [13] E.Avendano, A.Azens, G.A.Nicklasson, C.G. Granqvist, *Nickel-oxide-based electrochromics films with optimized optical properties*, Solid State Electrochem, 8 (2002) 37-39
- [14] S.Nandy, B.Saha, M.K.Mitra, K.K.Chattopadhyay, *Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni_{1-x}O films by DC sputtering*, J Mater Sci, 42 (2007) 5766-5772

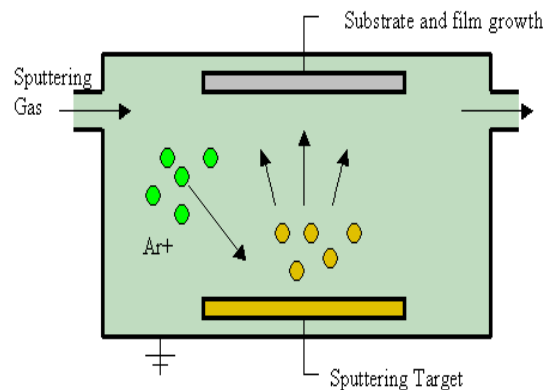
Κεφάλαιο 3

Sputtering

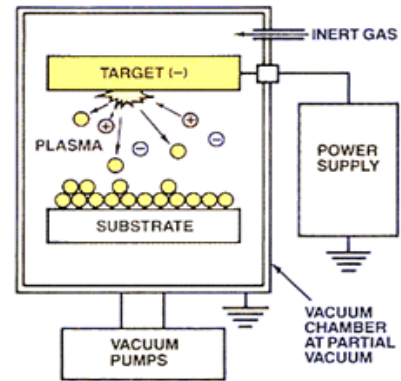
3.1 Τι είναι η τεχνική εναπόθεσης sputtering;

Η τεχνική εναπόθεσης sputtering είναι μια φυσική διαδικασία εναπόθεσης από αέρια φάση (Physical Vapor Deposition) που χρησιμοποιείται για την παραγωγή υμενίων. Είναι μία από τις πιο αποτελεσματικές τεχνικές εναπόθεσης υλικών που παράγει μεγάλο εύρος υμενίων, αγώγιμων είτε μονωτικών υλικών, πάνω σε ποικίλα υποστρώματα. Επίσης, είναι μια διαδεδομένη μέθοδος διότι έχει το πλεονέκτημα της ομοιομορφίας και της καθαρότητας των υμενίων που παρασκευάζονται με εξαιρετικό έλεγχο της δομής τους, καθώς και το μεγάλο ρυθμό εναπόθεσης. Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία για εναποθέσεις επιστρώσεων πάνω σε μεγάλες επιφάνειες υποστρώματα.

Βασίζεται στην απόξεση επιφανειακών ατόμων ή μορίων από την επιφάνεια ενός υλικού, που ονομάζεται στόχος (target), με βομβαρδισμό ενεργοποιημένων ιόντων, επί το πλείστον αδρανούς αερίου όπως Αργό (Ar), υπό συνθήκες κενού. Πριν την εναπόθεση απαιτείται η καλή άντληση του θαλάμου σε πίεση της τάξεως των 10^{-6} mbar γεγονός που βοηθάει στο να απομακρυνθούν ανεπιθύμητα στοιχεία τόσο από το σύστημα του θαλάμου όσο και από το στόχο, όπως αέρας, οξυγόνο, υδρατμοί αλλά και τυχόν ακαθαρσίες.



Η διαδικασία της εναπόθεσης με sputtering λαμβάνει μέρος στον ίδιο θάλαμο μετά την εισαγωγή του επιλεγμένου αερίου(π.χ Ar) για τον βομβαρδισμό του στόχου σε πιέσεις της τάξεως των 10^{-3} mTorr. Μέσα στο θάλαμο είναι τοποθετημένο το υπόστρωμα και ο στόχος του υλικού, του οποίου, θέλουμε να εναποτεθεί. Η διαδικασία του sputtering ξεκινά όταν το αέριο ιονίζεται από τη διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων ανόδου-καθόδου δηλαδή, στόχου-υποστρώματος. Τα θετικά φορτισμένα άτομα του πλάσματος επιταχύνονται από την αρνητική διαφορά δυναμικού του στόχου και προσκρούουν σε αυτόν με δύναμη τέτοια ώστε να «ξεφλουδίσει» υλικό του στόχου. Τα μεγάλης ενέργειας άτομα του αερίου πέφτουν βίαια πάνω στο στόχο, σαν μπάλες από ασφάλι πάνω σε τοίχο, αποσπώντας υλικό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα άτομα του στόχου που αποσπάστηκαν από αυτόν να εγκαθίσταται πάνω σε οτιδήποτε επιφάνεια μέσα στο θάλαμο και φυσικά πάνω στο υπόστρωμα που μας ενδιαφέρει. Η μέθοδος εναπόθεσης με sputtering μπορεί να χαρακτηριστεί σαν μια διαδικασία ανάπτυξης υμενίων άτομο με άτομο.



Sputtering Vacuum Deposition Process

Η παραπάνω εξήγηση της διαδικασίας sputtering είναι μια απλουστευμένη εικόνα της τεχνικής αυτής και δεν λαμβάνει υπόψη παραμέτρους όπως: την κινητική ενέργεια των ιόντων, την ηλεκτρική δομή (ατόμων, μορίων του στόχου ή του πλάσματος ή ακόμα και του υποστρώματος), την ενέργεια σύνδεσης των ατόμων του πλέγματος κτλ.

Η μέθοδος εναπόθεσης sputtering υπάρχει σαν τεχνική από το 1877 όταν πρωτοχρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση λεπτών υμενίων κυρίως για την επικάλυψη καθρεπτών. Το ενδιαφέρον για την χρήση της τεχνικής sputtering παρέμεινε αμείωτο λόγω του ότι πολλά υλικά δεν υπακούουν στις κοινές μεθόδους θερμαντικής εξαχνωσης οι οποίες προσφέρουν μεγαλύτερους ρυθμούς εναπόθεσης. Συνεπώς, η μέθοδος sputtering παρέμεινε ως τεχνική εναπόθεσης υλικών, και με το πέρασμα του χρόνου

βελτιώθηκε σημαντικά και απέκτησε έναν πολύ σημαντικό ρόλο στην βιομηχανία και επιστημονική-ερευνητική δραστηριότητα.

3.2 Διάφοροι παράμετροι Sputtering

Η εναπόθεση υμενίου με την τεχνική sputtering ώστε να έχουμε άμεσο έλεγχο στη δομή και στη σύνθεση του υμενίου που εναποτίθεται, βασίζεται στις συνθήκες εφαρμογής. Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένοι βασικοί παράμετροι που χαρακτηρίζουν την τεχνική sputtering.

- **Μέση ελεύθερη διαδρομή:** Η μέση ελεύθερη διαδρομή (λ) των υλικών (άτομα, μόρια, ιόντα) εξαρτάται άμεσα από την πίεση μέσα στο θάλαμο και συγκεκριμένα είναι ανάλογη του $1/p$ όπου p η πίεση του θαλάμου. Συνεπώς, όταν η πίεση στο θάλαμο είναι αρκετά μεγάλη, η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι αρκετά μικρή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα όταν η πίεση του θαλάμου (η ροή των αερίων) είναι μεγάλη, τα στοιχεία του πλάσματος να μην αποκτούν μεγάλη κινητική ενέργεια ώστε να επιταχυνθούν επαρκώς και να αποκτήσουν μεγάλες ταχύτητες πρόσπτωσης στον στόχο. Επομένως ο αριθμός των υλικών (άτομα, μόρια, ιόντα) που αποσπώνται από τον στόχο είναι μειωμένος.
- **Ρυθμός εναπόθεσης:** Ο ρυθμός εναπόθεσης αλλά και η ποιότητα της επιφάνειας του υμενίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ισχύ που εφαρμόζεται στο στόχο. Στην περίπτωση που η ισχύς είναι πολύ χαμηλή τα στοιχεία του πλάσματος δυσκολεύονται να αποσπάσουν υλικό από το στόχο και ο ρυθμός εναπόθεσης είναι μικρός. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να μην υπάρχει αρκετή ενέργεια για να φτάσουν τα αποσπώμενα στοιχεία στο υπόστρωμα και να συνδεθούν ισχυρά κατά τη δημιουργία του υμενίου. Από την αντίθετη πλευρά, αν η ισχύς είναι πολύ υψηλή μπορεί ακόμα και να προκληθούν ατέλειες ή ρωγμές στον στόχο λόγω του υψηλού ρυθμού εναπόθεσης ή και να αφαιρεθεί ποσότητα υλικού από το υπόστρωμα (re-sputtering.)

- **Απόσταση στόχου-υποστρώματος:** Σημαντικός παράγοντας είναι επίσης και η απόσταση στόχου-υποστρώματος, μαζί με την πίεση, θέτοντας έτσι ένα φραγμό στον αριθμό των συγκρούσεων των στοιχείων του θαλάμου, επηρεάζοντας έτσι τη κρυσταλλικότητα και την σύσταση των υμενίων. Η παράμετρος αυτή διαφέρει συχνά σε συστήματα sputtering καθώς οι περισσότεροι θάλαμοι αφήνουν στην ευχέρεια του χρήστη να επιλέξει την προτιμότερη απόσταση.
- **Στοιχειομετρία του δείγματος:** Τη στοιχειομετρία του δείγματος τη καθορίζει το αέριο που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία πλάσματος, ανάλογα με το βάρος των ατόμων του και πόσο δραστικό είναι.
- **Θερμοκρασία υποστρώματος:** Άλλη μια βασική παράμετρος του sputtering είναι αυτή της θερμοκρασίας υποστρώματος. Υπάρχει μια ισχυρή εξάρτηση του τρόπου ανάπτυξης των υμενίων από τη θερμοκρασία που μπορεί να επηρεάζει φυσικά τη κρυσταλλικότητα και την πυκνότητα δομής των υμενίων. Η θερμοκρασία μπορεί να ρυθμιστεί από τους 27°C που είναι και η θερμοκρασία δωματίου μέχρι και του 800°C . Παρόλα αυτά, κατά τη διάρκεια του sputtering χωρίς εξωτερική θέρμανση, η θερμοκρασία του υποστρώματος μπορεί να αυξηθεί αρκετά όταν πρόκειται για πολύωρες εναποθέσεις.
- **Γωνία κλίσης υποστρώματος:** Τέλος, σε πολλά συστήματα sputtering, οι εναποθέσεις πραγματοποιούνται υπό γωνία. Δηλαδή το υπόστρωμα μπορεί να ρυθμιστεί έτσι ώστε να είναι σε μια συγκεκριμένη γωνία σε σχέση με τον στόχο. Οπότε, η εναπόθεση γίνεται υπό μία νέα κατεύθυνση η οποία εξαρτάται από τη γωνία κλίσης του υποστρώματος.

3.3 Εφαρμογές τεχνικής Sputtering

Με τη μέθοδο sputtering μπορούν να κατασκευαστούν υλικά όπως:

- ❖ Αεροδιαστημικά υλικά (π.χ καθρέπτες για οπτικά και x-ray τηλεσκόπια, συσκευές νυκτερινής όρασης κ.α)
- ❖ Μαγνητικά υλικά για την αποθήκευση πληροφοριών(π.χ CD's, laser disks, magnetic disks)
- ❖ Διακοσμητικά υλικά (π.χ ρούχα, κοσμήματα)
- ❖ Οπτικά για τον χαρακτηρισμό φακών
- ❖ Φωτοβολταϊκά, ρολόγια, υπολογιστές

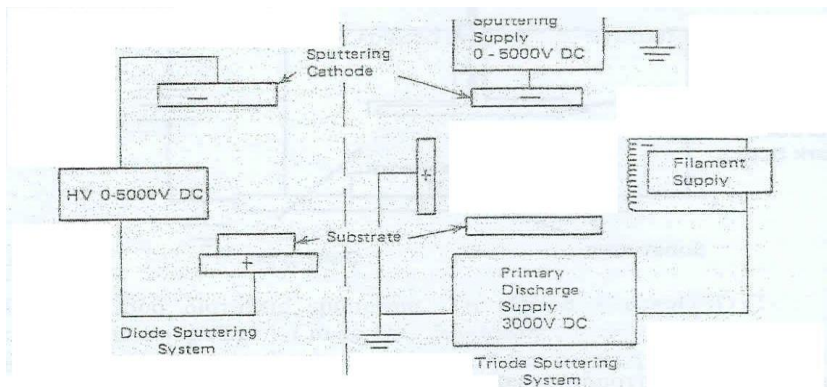
3.4 Παραδείγματα εναπόθεσης

Υλικά που εναποτίθενται	Παραδείγματα υλικών
Μαγνητικά για αποθήκευση δεδομένων	Co-Ni, Tb-Fe
Οπτικά για χαρακτηρισμό φακών	MgO και MgF ₂
Λιπαντικά για την μείωση της τριβής	MoS ₂ , WS ₂ , και PTFE
Διάφανα και αγώγιμα	xLn ₂ O ₃ ySnO ₂ , ZnO, ITO
Λεπτά υμένα μονωτών	Ni-Cr, Cr-Si, Cr- SiO
Άμορφα για συσκευές μνήμης	Gd-Co, Lu ₃ Fe ₅ O ₁₂
Επιμετάλλωση υλικών για μικροκυκλώματα	Al, W-Ti, Al-Si, Al-Cu
Μάσκες για μικροηλεκτρονικά κυκλώματα	Cr
Ηλεκτροχρωμικά υλικά	NiO, WO ₃

3.5 Διάφοροι τύποι της τεχνικής sputtering

3.5.1 Τεχνική DC sputtering

Η διάταξη της DC sputtering, ονομάζεται και δίοδος ή τριόδος διότι αποτελείται από δύο ή τρία ηλεκτρόδια: μία άνοδο (το υπόστρωμα), μία κάθοδο (ο στόχος) και καμιά φορά ένα επιπρόσθετο ηλεκτρόδιο, την πηγή ηλεκτρονίων (electron source). Ο σκοπός της πηγής ηλεκτρονίων σαν τρίτο ηλεκτρόδιο είναι για να ενισχύσει τον αριθμό ιόντων στο πλάσμα. Επομένως βελτιώνει τον ρυθμό εναπόθεσης σε σχέση με τη δίοδος διάταξη.

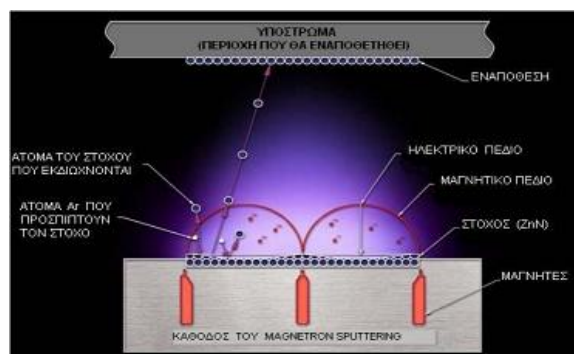


Διάγραμμα δίοδου
και τριόδου σε
σύστημα sputtering

Το DC sputtering σύστημα λειτουργεί σε πιέσεις από 10^{-1} mTorr έως 10^{-2} mTorr με μια αντίστοιχη περιοχή εφαρμοζόμενης τάσης από 1kV έως 15kV, με ρεύμα καθόδου πυκνότητας από 5 έως 0.1 A/cm^2 . Η πίεση των αερίων στη διάρκεια της εναπόθεσης πρέπει να είναι μικρότερες των 2×10^{-1} mTorr διότι η μέση ελεύθερη διαδρομή ενός ελευθερωμένου ατόμου στο αέριο είναι τόσο μικρή ώστε δεν μπορεί να φτάσει στο δέκτη πριν επιστρέψει στην κάθοδο. Η πίεση των 2×10^{-1} mTorr αντιστοιχεί σε εφαρμοζόμενη τάση εκκένωσης περίπου 500 V.

3.5.2 R.F. Magnetron Sputtering

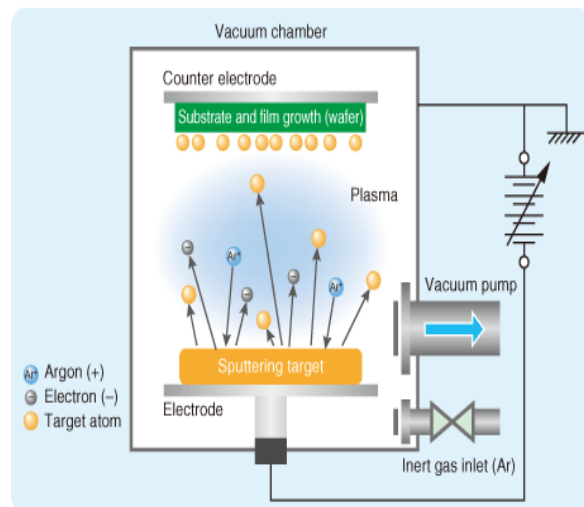
Η αρχή λειτουργίας του Magnetron Sputtering είναι παρόμοια με την μέθοδο R.F. Sputtering. Η μόνη διαφορά του magnetron σε σχέση με άλλα συστήματα sputtering, έγκειται στο γεγονός, ότι πίσω από τον στόχο τοποθετείται ένας ραβδόμορφος μαγνήτης του οποίου ο βόρειος και νότιος πόλος απέχουν μεταξύ τους. Τότε, οι δυναμικές γραμμές του μαγνητικού πεδίου B που πηγάζουν από το βόρειο πόλο κατευθύνονται προς τον χώρο ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, καμπυλώνονται και ένα μέρος τους είναι παράλληλο στο επίπεδο του στόχου στο χώρο ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια (Σχήμα 2.4). Τέλος, το πεδίο B επιστρέφει στο νότιο πόλο κάθετα στην επιφάνεια του στόχου ώστε να κλείσουν οι δυναμικές γραμμές ($\text{div}B = 0$). Συνεπώς, τα ηλεκτρόνια που δεν εκτοξεύονται κάθετα από την επιφάνεια του στόχου προκαλώντας πολλές φορές ακτινοβολήση και άλλα προβλήματα όπως θέρμανση του στόχου και του θαλάμου, ακολουθούν κυκλικές τροχιές. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται το ωφέλιμο μήκος της τροχιάς τους, οπότε στην περιοχή πάνω από το στόχο υπάρχουν περισσότερα στοιχεία στο πλάσμα. Προκύπτει έτσι, ότι η πιθανότητα πρόσκρουσης στον στόχο αυξάνεται κατά πολύ, ακόμα και μια τάξης μεγέθους σε σχέση με το DC ή RF Sputtering. Έτσι μπορούν να πραγματοποιηθούν εναποθέσεις ακόμα και 100 φορές μικρότερης πίεσης ή και σε μικρότερες αποστάσεις στόχου υποστρώματος. Συνεπώς, λόγω της μικρότερης πίεσης που μπορούμε να έχουμε, η πιθανότητα σύγκρουσης των αποσπώμενων στοιχείων από το στόχο με άτομα του πλάσματος μειώνεται και έτσι φτάνουν στο υπόστρωμα με μεγαλύτερες ενέργειες. Επομένως αυξάνεται ο ρυθμός εναπόθεσης.



3.5.3 Τεχνική RF sputtering

Η μέθοδος sputtering RF (ραδιοφωνικής συχνότητας) την οποία χρησιμοποιούμε και εμείς στην παρούσα εργασία για την παρασκευή όλων των δειγμάτων μας (Νικελίου(Ni), Οξειδίου του Νικελίου(NiO) και Οξείδιο του Νικελίου-Αλουμινίου (NiAlO)) αναπτύχθηκε για εναποθέσεις μονωτικών και διηλεκτρικών υλικών. Πριν την ανακάλυψη της RF sputtering, ήταν αδύνατον να εναποτεθεί μονωτής επειδή το αγώγιμο ηλεκτρόδιο της καθόδου που βρίσκεται πίσω από αυτόν έλκει αρχικά τα θετικά ιόντα του αργού που συσσωρεύονται στην αναλώμενη επιφάνεια του στόχου. Αυτό το θετικό φορτίο που συσσωρεύεται έχει σαν αποτέλεσμα να απωθεί τα θετικά ιόντα αργού που καταφθάνουν στην επιφάνεια του στόχου. Η συσσώρευση του φορτίου φθάνει τελικά σε τέτοιο βαθμό που διακόπτεται ολοκληρωτικά η διαδικασία.

Με την μέθοδο RF sputtering επιτρέπεται στο θετικό φορτίο που αναπτύχθηκε κατά τη διάρκεια του μισού αρνητικού κύκλου R.F ηλεκτρικού πεδίου, να εξουδετερωθεί με την άφιξη των ηλεκτρονίων(διότι τα ηλεκτρόνια λόγω της πολύ μικρής μάζας τους συγκριτικά με τη μάζα των θετικών ιόντων επιταχύνονται πολύ πιο γρήγορα από τα



θετικά ιόντα) κατά την διάρκεια του υπολειπόμενου κύκλου του ηλεκτρικού πεδίου. Θα πρέπει λοιπόν η συχνότητα που εφαρμόζουμε να είναι αρκετά μεγάλη, ώστε τα θετικά ιόντα να μην προλαβαίνουν να αλλάξουν κατεύθυνση από το ανάστροφο πεδίο (αυτό που κατευθύνει τα ιόντα μακριά από το στόχο). Για αυτό το λόγο η συχνότητα που χρησιμοποιούμε είναι της τάξης των MHz(συνήθως 13.56 MHz διότι είναι μία από τις συχνότητες που έχουν δοθεί για βιομηχανικές εφαρμογές και για να μην δημιουργούνται παρεμβολές στις τηλεπικοινωνίες, με άλλα όργανα).

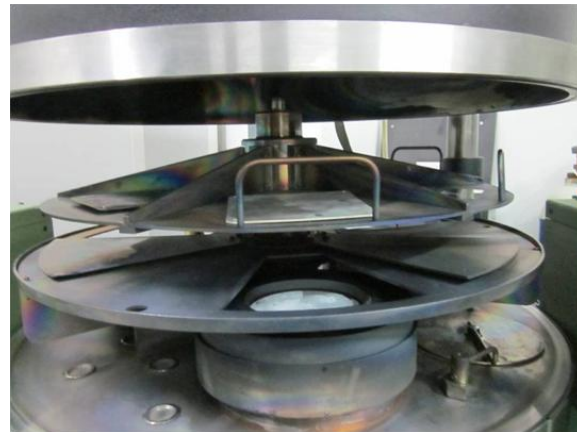
Επίσης, μπορούν να εναποτεθούν και δύστηκτα υλικά με τη συγκεκριμένη μέθοδο όπως και υλικά που είναι δύσκολο να παραχθούν σε λεπτά υμένια με άλλες μεθόδους.

3.5.3.1 Περιγραφή λειτουργίας της RF Sputtering

Το σύστημα R.F Sputtering που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή λεπτών υμενίων, μπορεί να διακριθεί στα εξής μέρη: στον θάλαμο, στο ηλεκτρικό σύστημα παροχής ισχύος ραδιοφωνικής συχνότητας και στο αντλητικό σύστημα με τα όργανα μέτρησης. Θα περιγραφεί λίγο πιο αναλυτικά το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Θάλαμος

Όλη η διαδικασία της εναπόθεσης υλικών, πραγματοποιείται μέσα σε ένα κυλινδρικό ανοξείδωτο θάλαμο. Το σύστημα Sputtering που χρησιμοποιήσαμε στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία για την εναπόθεση των υλικών μας, περιείχε μέσα στο θάλαμο τρία ηλεκτρόδια δηλαδή μπορεί να πάρει τρεις



στόχους και περιστρεφόμενο σύστημα στήριξης των υποστρωμάτων, όπου μπορούν να τοποθετηθούν διαφορετικού σχήματος υποστρώματα πάνω από τον κάθε στόχο. Κάτω από το στόχο που χρησιμοποιήσαμε, υπάρχει στη βάση του ένα σύστημα ηλεκτροδίου του στόχου και στη πάνω βάση το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο του υποστρώματος. Στα ηλεκτρόδια των στόχων εφαρμόζεται η RF ισχύς και το ηλεκτρόδιο των υποστρωμάτων είναι γειωμένο. Ο στόχος που τοποθετήσαμε ήταν ένα επίπεδο μεταλλικό κομμάτι, Νικελίου. Το υλικό μπορεί κάλλιστα να είναι είτε μονωτής είτε μέταλλο είτε σύνθετος ημιαγωγός αλλά και οξείδιο.

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως στην διαδικασία του sputtering, υλικό απομακρύνεται από τον στόχο και εναποτίθεται σε ένα ή πολλά υποστρώματα που βρίσκονται σε μικρή απόσταση πάνω από το στόχο, σχηματίζοντας έτσι μια επίστρωση.

Μέσα στο θάλαμο έχουμε δημιουργήσει κατάλληλο κενό ,τέτοιο ώστε τα άτομα που έχουν αποσπαστεί από την επιφάνεια του στόχου να είναι ικανά να μεταφερθούν στο υπόστρωμα.

Η επίτευξη ενός μεγάλου αριθμού από ταχέα σωματίδια που θα βομβαρδίσουν τον στόχο, πραγματοποιείται με την εμβάπτιση του στόχου μέσα σε ένα πλάσμα (το οποίο περιέχει θετικά ιόντα και e^-) το οποίο δημιουργείται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων στόχου-υποστρώματος. Εφαρμόζουμε μια υψηλή ισχύ στον στόχο ώστε να προσελκύει τα θετικά ιόντα από το πλάσμα στην επιφάνεια του στόχου και να πετύχουμε έτσι τον επιθυμητό ρυθμό εναπόθεσης και το κατάλληλο πάχος και ποιότητα λεπτού φιλμ στο υπόστρωμα.

✚ Πλάσμα

Με τον όρο πλάσμα, αναφερόμαστε σε ομογενές μείγμα , σε ρευστή κατάσταση, που αποτελείται κυρίως από πρωτόνια ,ηλεκτρόνια και νετρόνια ,χωρίς να είναι συγκροτημένα σε άτομα. Το πλάσμα συμπεριφέρεται σαν ένα σώμα χωρίς διακεκριμένες χημικές ιδιότητες, μολονότι περιλαμβάνει σε μορφή πρόσμιξης και ένα μικρό ποσοστό από ιονισμένα άτομα και μόρια.

Είναι σώμα ηλεκτρικώς ουδέτερο με μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα, λόγω των ελεύθερων πρωτονίων (p^+) και ηλεκτρονίων (e^-). Όλη σχεδόν η ύλη του σύμπαντος (με εξαίρεση το απειροελάχιστο ποσοστό των εξωτερικών στρωμάτων των πλανητών) αποτελείται από πλάσμα και τέτοια είναι κυρίως η ύλη του ήλιου και των άστρων ως και του διαστρικού χώρου. Ακόμα, από πλάσμα συνίστανται οι κεραυνοί και οι αστραπές ως και το αραιό αέριο των λαμπτήρων ακτινοβολίας (φθορισμού).

Το πλάσμα του sputtering που δημιουργούμε για την εναπόθεση των υμενίων, επιτυγχάνεται αφενός μεν με την διοχέτευση αδρανούς αερίου(Ar) στον θάλαμο που



βρίσκεται ήδη σε μικρή πίεση και αφετέρου στην παραδοχή της ύπαρξη ενός ηλεκτρονίου, που με την βοήθεια υψηλής ισχύος που εφαρμόζουμε, δημιουργείται ο αρχικός ιονισμός του αερίου. Στην συνέχεια, όπως αναφέραμε και προηγουμένως, τα ιόντα βομβαρδίζουν το στόχο, με αποτέλεσμα να αποσπάται υλικό από το στόχο αλλά και ηλεκτρόνια που συντελούν στην συντήρηση του πλάσματος. Επίσης, πολλά ηλεκτρόνια επανασυνδέονται με τα ιόντα του πλάσματος, εκπέμποντας έτσι φωτόνια, δίνοντας το χαρακτηριστικό χρώμα του πλάσματος ανάλογα με το αέριο που ιονίζεται.

Σύστημα παραγωγής κενού

Το σύστημα παραγωγής κενού που συνοδεύει κάθε σύστημα Sputtering, εκτελεί δύο βασικές λειτουργίες. Αντλεί τον θάλαμο μέχρι μια ικανοποιητική χαμηλή πίεση (μεταξύ 10^{-7} και 10^{-6} mTorr) και διατηρεί το κενό στον θάλαμο κατά την διάρκεια της λειτουργίας του sputtering σε μία πίεση μεταξύ 10^{-3} και 10^{-2} mTorr, ενώ το αέριο του sputtering διοχετεύεται συνεχώς μέσα στο θάλαμο. Κατά την διάρκεια της αρχικής άντλησης του θαλάμου οι αντλίες κενού έχουν να αντιμετωπίσουν τα αέρια που έχουν απομείνει στο θάλαμο και τα αέρια που αποβάλλουν λόγω προσρόφησης τα μόνιμα τμήματα του θαλάμου όπως τα τοιχώματα, το στόχο και το υπόστρωμα. Η τεχνική πίεση που επιτυγχάνεται στον θάλαμο εξαρτάται από τους ρυθμούς αποβολής των διάφορων αερίων, με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχουν διαρροές.

Ο ρυθμός αποβολής των αερίων που έχουν προσροφηθεί μετρίεται σε μονάδες $\text{torr} \cdot \text{sec}^{-1}$ και σχετίζεται με την πίεση P και με την ταχύτητα άντλησης S , όταν η πίεση δεν μεταβάλλεται, σύμφωνα με τον τύπο $Q=(P \times S)$. Έτσι, σε ένα σύστημα R.F. Sputtering με θάλαμο που αποτελείται από ένα κύλινδρο με βάση και κορυφή από ανοξείδωτο χάλυβα, ο ρυθμός αποβολής των προσροφηθέντων αερίων είναι γενικά μεταξύ 6×10^{-4} και $6 \times 10^{-5} \text{ Torr} \cdot \text{sec}^{-1}$. Τέλος ένα υπόστρωμα στο οποίο δεν έχει γίνει ακόμα εναπόθεση αυξάνει τον ρυθμό αποβολής και μπορεί να φτάσει μέχρι $\sim 10^{-4} \text{ Torr} \cdot \text{sec}^{-1}$. κατά την διάρκεια του sputtering και συγκεκριμένα όταν εμφανιστεί η εκκένωση, όλες οι

επιφάνειες που θα βρίσκονται σε επαφή με την εκκένωση, θα αποβάλλουν απορροφηθέντα αέρια με ένα μεγαλύτερο ρυθμό, από τον κανονικό.

Όλοι οι παραπάνω ρυθμοί αποβολής των αερίων που έχουν προσροφηθεί αφορούν την περίπτωση που το σύστημα έχει αντληθεί ικανοποιητικά και η πίεση παραμένει σταθερή. Στην περίπτωση που η πίεση μέσα στον θάλαμο πρέπει να φτάσει την τιμή των 760Torr για να ανοίξει ο θάλαμος αποφεύγεται η διοχέτευση ατμοσφαιρικού αέρα επειδή έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε υδρατμούς για αυτό το λόγο διοχετεύεται στο θάλαμο αέριο αζώτου.

Πρέπει να σημειωθεί πως, αν και το σύστημα αντλεί και τον θάλαμο σε πιέσεις μέχρι και των 10^{-7} mTorr, είναι δυνατόν να βρεθούν μέσα σε αυτόν ξένες προσμίξεις όπως υδρατμοί, υδρογονάνθρακες, κ.α. Όταν το σύστημα διατηρείται σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. φωτίζοντας διαρκώς τον θάλαμο με υπέρυθρο ακτινοβολία) το μεγαλύτερο μέρος του υπολειπόμενου αερίου είναι υδρατμοί οι οποίοι συνεχώς αποβάλλονται από τα τοιχώματα του θαλάμου και τα άλλα μέρη. Οι υδρατμοί αυτοί, μπορούν να παρατηρηθούν πριν από sputtering με ένα φασματογράφο μάζας, ενώ κατά την διάρκεια του sputtering είναι δυνατόν να μην παρατηρηθούν. Οι υδρατμοί μπορεί επίσης να αντιδράσουν με το υλικό του στόχου που πηγαίνει προς το υπόστρωμα. Έτσι τα υπολειπόμενα αέρια είναι δυνατόν όχι μόνο να μας εμποδίσουν στην παρασκευή λεπτών υμενίων από καθαρούς στόχους, αλλά και να δημιουργήσουν σπουδαία και απρόβλεπτα επακόλουθα στην λειτουργία εκείνη του sputtering όπου επιδιώκεται παρασκευή λεπτών υμενίων με προσμίξεις. Το αντλητικό σύστημα αποτελείται από την αντλία διαχύσεως και την περιστροφική αντλία.

Αντλία διαχύσεως

Η αντλία διαχύσεως είναι μία από τις πιο δημοφιλείς αντλίες υψηλού κενού σε σύστημα sputtering λόγω της αποδεδειγμένης της αξιοπιστίας, απλότητας και χαμηλού κόστους.

Η αντλία αυτή δεν λειτουργεί με μηχανική κίνηση. Στο κάτω μέρος της υπάρχει κατάλληλο λάδι το οποίο θερμαίνεται, εξαερώνεται και ανεβαίνει προς τα πάνω. Τα μόρια λαδιού αναγκάζονται να περάσουν μέσα από τα λεπτά ακροφύσια που υπάρχουν στα



τοιχώματα της και να κατευθυνθούν προς τα κάτω με μεγάλη ταχύτητα, παρασύροντας μαζί τους τα ελαφρύτερα μόρια του αέρα. Όταν το ζεστό λάδι έρθει σε επαφή με τα τοιχώματα του δοχείου, τα οποία διατηρούνται ψυχρά με την κυκλοφορία νερού, συμπυκνώνονται και επιστρέφουν στον πυθμένα του δοχείου, ακολουθώντας πάλι τον ίδιο κύκλο. Με τον τρόπο αυτόν τα μόρια του αερίου συγκεντρώνονται στο κάτω μέρος της αντλίας το οποίο είναι συνδεδεμένο με μία μηχανική (περιστροφική) αντλία.

Επειδή σε πιέσεις μικρότερες των 10^{-5} mTorr, το κύριο συστατικό στα αέρια που έχουν απομείνει μέσα στο θάλαμο είναι υδρατμοί, χρησιμοποιείται μια παγίδα υγρού αζώτου, έτσι ώστε η μερική πίεση των υδρατμών να είναι πολύ χαμηλή. Η παγίδα αυτή του υγρού αζώτου τοποθετείται μεταξύ της αντλίας διαχύσεως και της βαλβίδας του υψηλού κενού που συνδέει το θάλαμο, έτσι ώστε η παγίδα να μην εκτίθεται στο αέρα όταν ανοίγεται ο θάλαμος και το αντλητικό σύστημα είναι σε πλήρη λειτουργία. Στο σύστημα που χρησιμοποιούμε, η αντλία ήταν μια αντλία διαχύσεως του οίκου Edwards, 1400 l s^{-1} 6 inch με ταχύτητα αντλήσεως στην περιοχή της βαλβίδας του υψηλού κενού $\sim 360 \text{ l s}^{-1}$. Η αντλία συνδέεται με τον θάλαμο με σωλήνα διαμέτρου 150mm και μήκους 200mm. Στην είσοδο του θαλάμου, όταν η βαλβίδα υψηλού κενού είναι ανοιχτή, η αντλία έχει μια ταχύτητα αντλήσεως 110 l s^{-1} . Σύμφωνα με τη σχέση $Q=PS$ και λαμβάνοντας $Q_1=6 \times 10^{-4} \text{ Torr l s}^{-1}$ θα έχουμε $P_1=6 \times 10^{-6} \text{ mTorr}$ και με $Q_2=6 \times 10^{-5} \text{ Torr l s}^{-1}$

και $P_2=6 \times 10^{-7}$ mTorr που είναι και οι τελικές πιέσεις για ένα γυάλινο θάλαμο. Η πίεση για έναν θάλαμο από ανοξείδωτο χάλυβα φτάνει μεταξύ των 10^{-6} και 10^{-7} mTorr. Χρησιμοποιώντας διηλεκτρικούς στόχους περιμένουμε μια αύξηση τελικής πίεσης για τους λόγους που προαναφέραμε.

Περιτροφική αντλία

Η περιστροφική αντλία έχει σαν σκοπό, αφενός μεν την αρχική άντληση του θαλάμου μέχρι του σημείου εκείνου που μπορεί να τεθεί σε λειτουργία η αντλία διαχύσεως για την δημιουργία του υψηλού κενού, και αφετέρου να διατηρεί, καθ' όλη την διάρκεια λειτουργίας της αντλίας διαχύσεως την πίεση στην έξοδο της αντλίας (διαχύσεως) σε χαμηλή τιμή. Εάν η περιστροφική αντλία δεν είναι κατάλληλη για να διατηρήσει την πίεση στην έξοδο της αντλίας



διαχύσεως κάτω από μια τιμή, που την ονομάζουμε κρίσιμη πίεση και που χαρακτηρίζει κάθε αντλία διαχύσεως, τότε ο πρώτος πίδακας της αντλίας διαχύσεως θα σταματήσει να λειτουργεί και μεγάλες ποσότητες ατμών λαδιού θα διαχυθούν μέσα στον θάλαμο. Ο πρώτος πίδακας σταματάει να λειτουργεί εάν η πίεση στην είσοδο της διαχύσεως υπερβεί περίπου τα 10^{-3} mTorr.

Η αντλία διαχύσεως των 6 inch έχει μια ταχύτητα άντλησης στην είσοδο της περίπου 1400 l s^{-1} . Έτσι το μέγιστο φορτίο αερίου, το οποίο η αντλία μπορεί να χειριστεί, είναι $1.3 \text{ mTorr l s}^{-1}$. Όλα τα αέρια που θα εισέλθουν στην αντλία διαχύσεως, αφού περάσουν στην συνέχεια στους σωλήνες θα αντληθούν από την περιστροφική αντλία.

Η κρίσιμη τιμή για την αντλία διαχύσεως των 6inch είναι περίπου 0.5 mTorr . Παρόλα αυτά για να είμαστε σίγουροι, ως προς τα αποτελέσματα, η πίεση δεν πρέπει να υπερβεί τα 0.2 mTorr . Έτσι, στην έξοδο της αντλίας διαχύσεως απαιτείται μια ταχύτητα άντλησης $1.3 \text{ mTorr l s}^{-1} / 0.21 \text{ s}^{-1}$ δηλαδή, 6.5 l s^{-1} .

Η περιστροφική συνδέεται με την αντλία διαχύσεως μέσω σωλήνα διαμέτρου 25mm στον οποίο τα αέρια έχουν μία ταχύτητα διέλευσης με ταχύτητα άντλησης 25 l s^{-1}

¹.Τελικά η ταχύτητα άντλησης S_p που πρέπει να έχει η περιστροφική αντλία, μπορεί να υπολογισθεί χρησιμοποιώντας το τύπο που δίνει την εν σειρά σύνδεση στοιχείων : $1/S_p = 1/S_1 + 1/S_2$ όπου $S_2=6.5 \text{ ls}^{-1}$. Η ταχύτητα άντλησης που απαιτείται στην έξοδο της αντλίας διαχύσεως, $S_1 = 25 \text{ ls}^{-1}$ η ταχύτητα άντλησης μέσω του σωλήνα και S_p η ταχύτητα άντλησης που πρέπει έχει η περιστροφική αντλία.

$$\text{Άρα } 1/S_p = 1/S_2 + 1/S_1 = 1/6.5 + 1/25 = 530 \text{ l min}^{-1}$$

Όργανα μέτρησης της πίεσης

Ένα από τα πιο σημαντικά σημεία καθ' όλη την λειτουργία του sputtering είναι η παρακολούθηση των πιέσεων που επικρατούν σε κάθε σημείο του συστήματος κάθε χρονική στιγμή, διότι η πίεση επηρεάζει την ομοιομορφία του υμενίου. Υπάρχουν μανόμετρα θερμοζεύγους τα οποία μετρούν πιέσεις στην περιοχή των $1-10^{-3}$ mTorr. Για πιέσεις στην περιοχή 10^{-3} έως 10^{-7} mTorr χρησιμοποιείται το μανόμετρο Penning.

Κατά την διάρκεια της εναπόθεσης η πίεση που κυμαίνει μεταξύ 10^{-3} και $2 \cdot 10^{-2}$ mTorr, μετριέται από ένα μανόμετρο τύπου Hastings CVT-15, που η κεφαλή του είναι τοποθετημένη στην βάση του θαλάμου.

Βιβλιογραφία

- [1] Καμπυλαυκά Βασιλική(2008),*Λεπτά Υμένια Zn_3N_2 : Παρασκευή, μελέτη και εφαρμογές*, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Φυσικής. Πανεπιστήμιο Κρήτης
- [2] Κουφάκη Μαρία, *Ποιοτικός και Ποσοτικός προσδιορισμός του Αζώτου σε λεπτά film οξει-Αζωτούχου Ινδίου νοθευμένα με Κασσίτερο (ITON)*, Μεταπτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- [3] Σπυρίδων Παππάς (2008), *Παρασκευή με τη μέθοδο sputtering, χαρακτηρισμός και ιδιότητες λεπτών μαγνητικών υμενίων τεχνολογικού ενδιαφέροντος*, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας, Πανεπιστήμιο Πάτρας
- [4] <http://www.ajaint.com/whatis.htm>
- [5] <http://www.tcbonding.com/sputtering.html>

Κεφάλαιο 4

Παρασκευή και τρόποι χαρακτηρισμού υμενίων Ni, NiO και NiAlO

4.1. Τεχνικά χαρακτηριστικά δειγμάτων

Οι εναποθέσεις του Νικελίου(Ni), του οξειδίου του Νικελίου(NiO) και του οξειδίου του Νικελίου με πρόσμιξη (doping) Αλουμινίου (NiAlO) πραγματοποιήθηκαν πάνω σε υποστρώματα δύο ειδών γυαλιών, πάνω σε κρυσταλλικό πυρίτιο(Si) κομμένο στη διεύθυνση (100) και πάνω σε ειδικά διαμορφωμένα υποστρώματα (grids) με σκοπό τον δομικό χαρακτηρισμό με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης.

Οι εναποθέσεις των υμενίων Ni πραγματοποιήθηκαν πάνω σε κυκλικά γυαλάκια, διαμέτρου 26mm και πάχος 2mm ενώ οι εναποθέσεις των NiO και NiAlO πραγματοποιήθηκαν σε υποστρώματα γυαλιού τύπου UV grade Fused Silica με μήκος πλευράς 1 ίντσας(25.4mm) και πάχους 1mm. Τα υποστρώματα Si ήταν σε ακανόνιστα σχήματα ενώ τα ειδικά υποστρώματα grids είχαν καθορισμένο σχήμα.

Στον παρακάτω πίνακα 4.1 καταγράφονται συνοπτικά το είδος των υποστρωμάτων που έγιναν εναποθέσεις των υμενίων Ni, NiO ,NiAlO καθώς και οι διαδικασίες χαρακτηρισμού των δειγμάτων.

Δείγματα	Υποστρώματα	Χαρακτηρισμός δειγμάτων
Ni	Κυκλικά γυαλάκια	Μέτρηση πάχους, Δομικός χαρακτηρισμός (XRD) Φωτογραφίες επιφάνειας(οπτικό μικροσκόπιο), Οπτική διαπερατότητα και ανάκλαση Ηλεκτρικές μετρήσεις
	Fused Silica	Μέτρηση πάχους, Δομικός χαρακτηρισμός (XRD) , Φωτογραφίες επιφάνειας[Οπτικό και Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο(SEM)], Οπτική διαπερατότητα και ανάκλαση Ηλεκτρικές μετρήσεις
NiO, NiAlO	Πυρίτιο (Si)	Φωτογραφίες επιφάνειας (SEM και AFM)
	Grids	Δομικός χαρακτηρισμός(TEM)

Πίνακας 4.1 : Καταγραφή των ειδών χαρακτηρισμού στους οποίους υποβλήθηκαν τα δείγματα καθώς και τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν.

4.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Πριν τις εναποθέσεις των δειγμάτων Ni, NiO, NiAlO προηγείται καθαρισμός των υποστρωμάτων με σκοπό την απομάκρυνση οργανικών ουσιών από την επιφάνειά τους. Ο καθαρισμός πραγματοποιήθηκε σε χώρο υψηλής καθαρότητας (clean room). Παρακάτω παρουσιάζονται τα τρία στάδια καθαρισμού υποστρωμάτων κυκλικών γυαλιών και Fused Silica:

- Καθαρισμός με ακετόνη σε λουτρό υπερήχων για περίπου 10 λεπτά
- Καθαρισμός με προπανάλη ώστε να απομακρυνθεί η ακετόνη
- Ξέπλυμα με απιονισμένο νερό
- Στέγνωμα με άζωτο

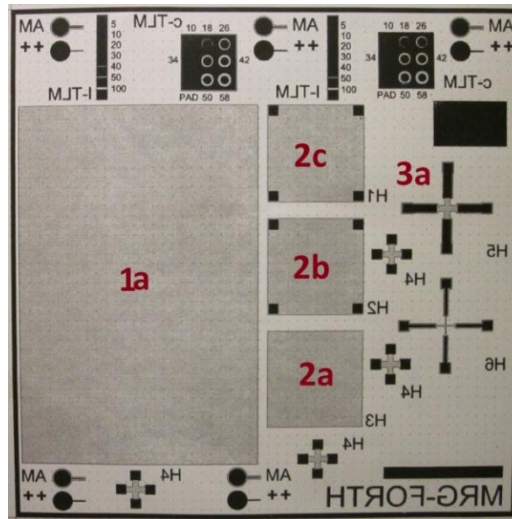
Ο καθαρισμός του υποστρώματος Si έγινε με υδροφθόριο (HF).

Μετά τον καθαρισμό των υποστρωμάτων των κυκλικών γυαλιών που χρησιμοποιήθηκαν για εναποθέσεις Ni, ένα μέρος τους καλύφθηκαν με φωτορητίνη No AZ5214. Στη συνέχεια θερμάνθηκαν σε δύο ειδικούς φούρνους σε θερμοκρασία 85°C και 110°C, ώστε να απομακρυνθούν οι διαλύτες της φωτορητίνης. Η επικάλυψη ενός μέρους των υποστρωμάτων έχει σαν αποτέλεσμα, μετά την εναπόθεση Νικελίου κατά τον καθαρισμό με ακετόνη και προπανάλη των γυαλιών, να αποσπάται η φωτορητίνη μαζί με το υλικό (Ni) που βρίσκεται πάνω σε αυτή (φωτορητίνη) (lift-off). Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένα μέρος καθαρό στο γυαλί ώστε να μπορούν να γίνουν μετρήσεις πάχους του υλικού που εναποτέθηκε.

Επίσης, για τον χαρακτηρισμό των υμενίων που είχαν εναποτεθεί σε υποστρώματα fused silica και γυαλιού χρησιμοποιήθηκε μάσκα φωτολιθογραφίας η οποία είχε γεωμετρίες για :

- οπτικό χαρακτηρισμό (διαπερατότητα και ανακλαστικότητα) (Εικ. 4.1-γεωμετρία 1a)
- ηλεκτρικό χαρακτηρισμό (μετρήσεις αντίστασης τεσσάρων επαφών): (i) τετράγωνα 4mm4mm (Εικ.4.1-γεωμετρίες 2a,2b,2c) και (ii) σταυρούς πλάτους 40μm και 100μm (Εικ.4.1-γεωμετρίες 3a). Αρχικά οι ηλεκτρικές μετρήσεις έγιναν

στα τετράγωνα χρησιμοποιώντας ασημόκολλα για ωμική επαφή και στη συνέχεια για καλύτερα αποτελέσματα πραγματοποιήθηκε επιμετάλλωση χρυσού πάνω στις άκρες των τετραγώνων όπως και στις άκρες των σταυρών



Εικόνα 4.1: Μάσκα φωτολιθογραφίας που χρησιμοποιήθηκε για οπτικές και ηλεκτρικές μετρήσεις των υμενίων NiO και NiAlO

4.3 Παρασκευή υμενίων Ni, NiO και NiAlO

Οι εναποθέσεις των υμενίων Ni, NiO και NiAlO έγιναν στο σύστημα RF Sputtering(13.56MHz,Nordiko NS2500). Για την εναπόθεση των παραπάνω υμενίων, χρησιμοποιήθηκε στόχος Νικελίου, διαμέτρου 203.2 mm(6 inches) και πάχους 6.35 mm. Η καθαρότητα του στόχου(Ni) ήταν 99.95%.Η απόσταση στόχου-υποστρώματος κατά τη διάρκεια όλων των εναποθέσεων ήταν 11 cm.

Πριν τις εναποθέσεις των υμενίων γινόταν πάντα καθαρισμός του στόχου σε πλάσμα Αργού(Ar) για 15 λεπτά, ώστε να καθαριστεί η επιφάνεια του στόχου από τυχόν υπολείμματα οξυγόνου και άλλες ακαθαρσίες που μπορεί να υπήρχαν από προηγούμενες εναποθέσεις ή όταν ανοιγόταν ο θάλαμος. Οι συνθήκες (πίεση, εφαρμοζόμενη ισχύ) που γινόταν ο καθαρισμός του στόχου με Ar, ήταν πάντα ίδιες με τις συνθήκες εναπόθεσης που θα γινόταν η αντίστοιχη εναπόθεση.

Οι εναποθέσεις των υμενίων Ni, NiO και NiAlO συνοψίζονται στα παρακάτω στάδια:

- 1) Στο πρώτο στάδιο, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν υμένια Νικελίου (Ni) σε περιβάλλον εναπόθεσης καθαρού Αργού (Ar) σε τρεις διαφορετικές πιέσεις (2.5, 5 και 10mTorr) και η ισχύς μεταβαλλόταν από 100Watt έως 600Watt. Συνολικά έγιναν 18 εναποθέσεις Νικελίου πάνω σε γυαλάκια. Έξι κάθε φορά με διαφορετική ισχύ (από 100-600W), και ίδια πίεση (2.5, 5, και 9.5mTorr αντίστοιχα). Ο χρόνος εναπόθεσης σε όλα τα φιλμ Νικελίου ήταν 60 λεπτά.
- 2) Στο δεύτερο στάδιο, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν υμένια οξειδίου του Νικελίου (NiO). Τα υμένια πραγματοποιήθηκαν σε περιβάλλον εναπόθεσης Αργού (Ar) και Οξυγόνου (O₂). Συνολικά έγιναν 24 εναποθέσεις NiO με διαφορετικές αναλογίες ροής Οξυγόνου στο πλάσμα Ar+O₂ (2.8%, 5%, 10%, 20%, 35%, 50%, 80% και 100%), σε ισχύ 300W, και σε πιέσεις 5 και 9.5mTorr.
- 3) Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο, έγιναν εναποθέσεις οξειδίου του Νικελίου με πρόσμιξη Αλουμινίου (NiAlO). Για την παρασκευή του NiAlO χρησιμοποιήθηκαν δύο μικρά δισκία (pellets) Al διαμέτρου 20mm και πάχους 10mm και τοποθετήθηκαν πάνω στο στόχο του Νικελίου. Τα δισκία Al δημιουργήθηκαν από το λιώσιμο Αλουμινίου με δέσμη ηλεκτρονίων σε σύστημα εναπόθεσης με δέσμη ηλεκτρονίων. Πραγματοποιήθηκαν 10 εναποθέσεις NiAlO με διαφορετικές αναλογίες ροής οξυγόνου στο πλάσμα Ar+O₂ (2.8%, 10%, 35%, 50%, 80% και 100%) σε ισχύ 300 W και πίεση 5mT.

Στον παρακάτω Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται συνοπτικά οι συνθήκες εναπόθεσης (ισχύς, πίεση, αναλογία αερίων) των υμενίων που εναποτέθηκαν.

Δείγματα	Ισχύς (Watt)	Πίεση (mTorr)	Αναλογία αερίων(Ar+O ₂)
Ni	100-600	2.5 , 5 , 9.5	100% Ar
NiO	300 , 500	5 , 9.5	2.8%O ₂ , 5%O ₂ , 10%O ₂ , 20%O ₂ , 35% O ₂ , 50%O ₂ , 80% O ₂ και 100% O ₂
NiAlO	300	5	100% Ar, 2.8%O ₂ , 5%O ₂ , 10%O ₂ , 35% O ₂ , 50%O ₂ , 80% O ₂ και 100% O ₂

Πίνακας 4.2 Παρουσιάζονται οι συνθήκες εναπόθεσης υμενίων ,πίεσης, ισχύς και αναλογίες αερίων(Ar+O₂)

4.4 Χαρακτηρισμός υμενίων Ni, NiO και NiAlO

Στο παρακάτω Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι πειραματικές διατάξεις και συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων.

Διαδικασία μέτρησης	Συσκευή	Χαρακτηρισμός
Ακίδα σάρωσης profilometer A - step	TENCOR	Μέτρηση πάχους
Μέθοδος τεσσάρων επαφών Van der Pauw	BIORAD (HL5200)	Μέτρηση επιφανειακής και Ειδικής αντίστασης
Seebeck effect		Ηλεκτρικές ιδιότητες(είδος φορέων αγωγιμότητας)
Οπτικό μικροσκόπιο	Nomarski μεγένθυση x 400	Φωτογραφία επιφάνειας
Περιθλασίμετρία ακτινών X με άνοδο χαλκού (40 kV/82 mA) Ακτινοβολίας CuKα1 Μήκους κύματος = 1.5405 Å. (X-Rays-Diffraction- XRD)	RIGAKU D-max 2000	Δομικός χαρακτηρισμός
Φασματοφωτόμετρο	Perkin Elmer lambda 950 uv/vis	Καταγραφή οπτικής διαπερατότητας και ανακλαστικότητας
SEM(Scanning electron microscope)	JEOL JSM-7000F	Χαρακτηρισμός επιφάνειας
AFM(atomic force microscopy)	Digital Instrument Multimode AFM	Χαρακτηρισμός επιφάνειας
EDX(Energy-dispersive X-ray spectroscopy)	Oxford Instrument – INCA	Χαρακτηρισμό χημικής σύστασης υμενίου
TEM(Transmission electron microscopy)	JEOL-JEM2100(LaB ₆)	Δομικός χαρακτηρισμός
Ταχεία ανόπτηση Rapid Thermal Annealing – RTA	JIBELEC FAV4	Θέρμανση σε φούρνο σε περιβάλλον κενού

Πίνακας 4.3: Καταγραφή συσκευών μέτρησης και χαρακτηρισμό δειγμάτων

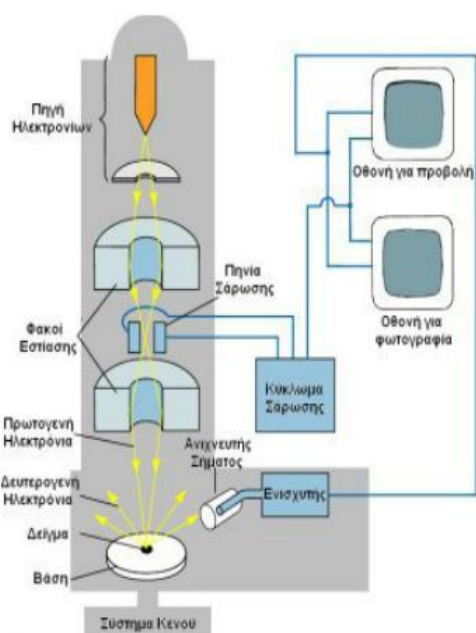
4.4.1 Τεχνικές χαρακτηρισμού επιφάνειας Υμενίων

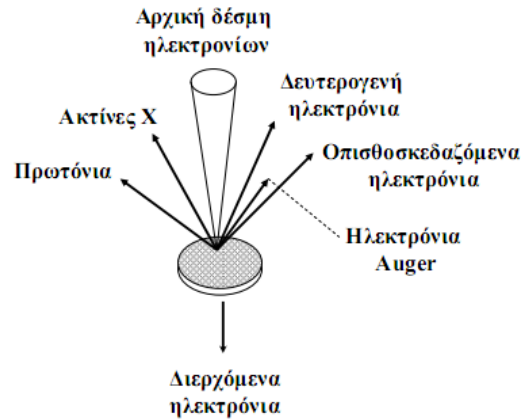
➤ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς ακτίνων Χ (EDX)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις πιο σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής υλικών. Είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως(φωτόνια), για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού).

Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά.

Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Συνεπώς το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, καθώς και επιφανειακά χαρακτηριστικά και ασυνέχειες της επιφάνειας.





Εικόνα 4.3: Αλληλεπίδραση της αρχικής δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

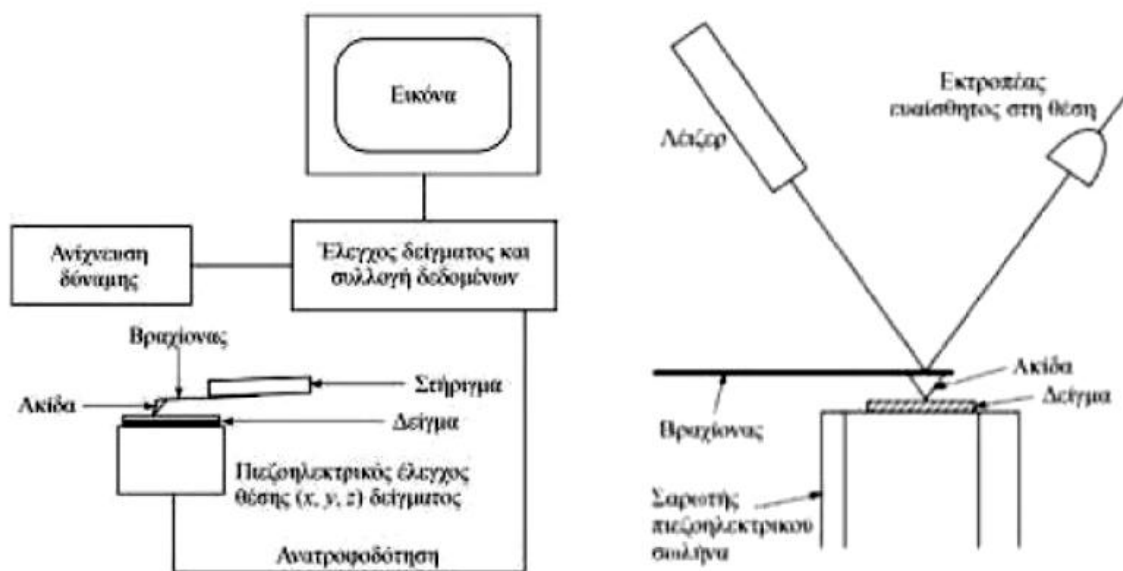
Στην Εικόνα 4.3 παρουσιάζεται το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δέσμης των ηλεκτρονίων με την επιφάνεια του προς μελέτη υλικού μέσω SEM. Η εικόνα της μορφολογίας του δείγματος παράγεται από δέσμη ηλεκτρονίων, διαμέτρου 5nm, τα οποία είτε έχουν οπισθοσκεδαστεί (back-scattered) από την επιφάνειά του, είτε από τα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν μικρότερη κινητική ενέργεια σε σχέση με τα οπισθοσκεδαζόμενα, προέρχονται από το εσωτερικό του δείγματος μετά την διεύδυση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και είναι αποτέλεσμα ιονισμού των ατόμων του δείγματος. Σε αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορούμε να ενισχύσουμε το σήμα τους και να πάρουμε μια «εικόνα» της επιφάνειας του δείγματος.

Με τη Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς ακτίνων Χ (EDX), μπορούμε να προσδιορίσουμε την χημική σύσταση της επιφάνειας του υλικού. Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται με την ανίχνευση των ακτίνων Χ που εκπέμπονται από το εξεταζόμενο δείγμα (Εικόνα 4.3). Οι ενέργειες των ακτίνων Χ που ανιχνεύονται από την επιφάνεια είναι χαρακτηριστικές των αντίστοιχων στοιχείων που τις αποτελούν. Συνεπώς, μεταφράζοντας την ενέργεια των ακτίνων Χ στα αντίστοιχα στοιχεία, προσδιορίζουμε τη χημική σύσταση της επιφάνειας του δείγματος.[1-3]

➤ Μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM)

Το ατομικό μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων είναι μια πολύ ισχυρή μέθοδος για τη μελέτη της τοπογραφίας όσο και διαφόρων ιδιοτήτων επιφανειών, στη κλίμακα μερικών νανομέτρων ή και ατομικών διαστάσεων επιτρέποντας έτσι τη διάκριση μεμονωμένων ατόμων τόσο σε αγώγιμες, όσο και σε μονωτικές επιφάνειες. Η τεχνική βασίζεται στην χρήση ενός εύκαμπτου βραχίονα με μια εξαιρετικά μικρή ακίδα στη μία άκρη, η οποία σαρώνει την υπό εξέταση επιφάνεια του δείγματος.

Η δύναμη αλληλεπίδρασης μεταξύ βραχίονα και επιφάνειας του δείγματος, προκαλεί πολύ μικρές εκτροπές του βραχίονα από την αρχική του θέση. Οι μεταβολές αυτές ανιχνεύονται με οπτικά μέσα (συνήθως διατάξεις laser φωτοδιόδου). Η κίνηση της ακίδας ή μερικές φορές του δείγματος (ανάλογα τη διάταξη), πραγματοποιείται μέσω πιεζοηλεκτρικού σωλήνα ώστε να επιτυγχάνεται ακρίβεια <<ατομικής>> κλίμακας στις κινήσεις αυτές. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης η ακίδα κινείται επάνω-κάτω, παρέχοντας έτσι τις τοπογραφικές πληροφορίες οι οποίες καταγράφονται από το σύστημα και αναπαρίστανται γραφικά στις ανακατασκευασμένες εικόνες.

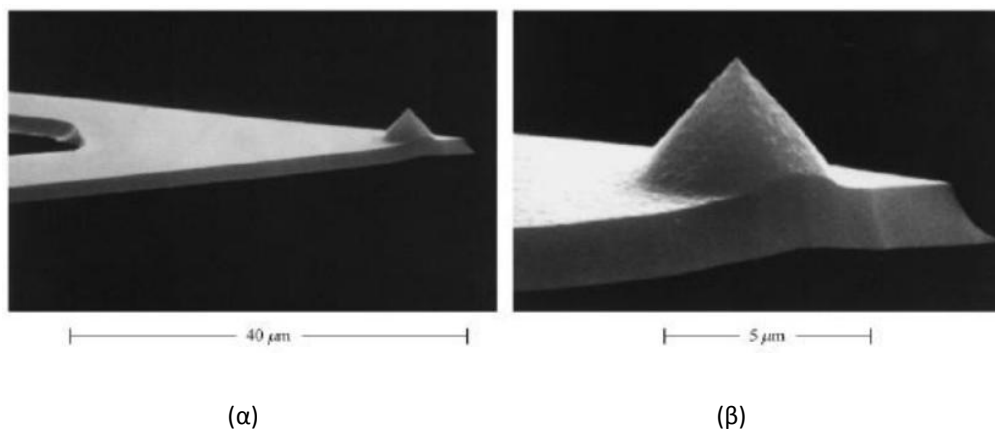


Εικόνα 4.4: Τυπική διάταξη μικροσκοπίου AFM (αριστερά). Πλευρική άποψη ανιχνευτή εκτροπής ακίδας, οπτικής δέσμης. (δεξιά)

Στην Εικόνα 4.4 παρουσιάζεται μια διάταξη ενός μικροσκοπίου AFM(αριστερά). Το σύστημα κίνησης είναι ένας πιεζοηλεκτρικός σωλήνας, ο οποίος κινεί το δείγμα στις διευθύνσεις x , y και z κάτω από την ακίδα. Στη συνέχεια το σήμα από τον ανιχνευτή ακτίνων λέιζερ τροφοδοτεί τον πιεζοηλεκτρικό μεταλλάκτη, ο οποίος κινεί το δείγμα επάνω-κάτω, έτσι ώστε να διατηρείται σταθερή η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος. Στη εικόνα 4.4 (δεξιά) παρουσιάζεται σχηματικά η συνηθέστερη μέθοδος ανίχνευσης της κάμψης του βραχίονα με την ακίδα. Μια δέσμη λέιζερ ανακλάται σε ένα σημείο του βραχίονα σε μια φωτοδίοδο, η οποία ανιχνεύει την κίνηση του ανιχνευτή. Το σήμα εξόδου από τη φωτοδίοδο ελέγχει τη δύναμη που εφαρμόζεται στην ακίδα έτσι, ώστε αυτή να διατηρείται σταθερή.

Ακίδα και βραχίονας

Η επίδοση του μικροσκοπίου AFM εξαρτάται καθοριστικά από τα φυσικά χαρακτηριστικά του βραχίονα και της ακίδας. Οι ακίδες και ο βραχίονας αποτελούνται από οξείδιο του πυριτίου ή νιτριδίου του πυριτίου. Οι βραχίονες και οι ακίδες είναι εξαιρετικά μικρές και λεπτές όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.5 Χαρακτηριστικά, οι βραχίονες έχουν μήκος μερικών δεκάδων μm , πλάτος μικρότερο από $10\mu\text{m}$ και πάχος $1\mu\text{m}$. Οι πυραμιδοειδείς ή κωνικές ακίδες έχουν ύψος και πλάτος βάσης μερικών μm . [4]

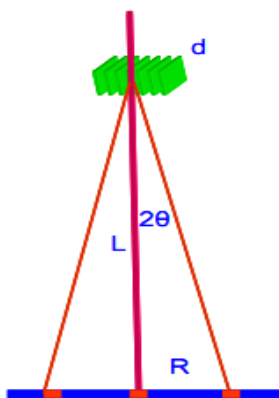


Εικόνα 4.5 Μικρογραφία (α) βραχίονα και ακίδας από SiO_2 και (β) ακίδας από SiO_2

4.4.2 Δομικός χαρακτηρισμός Υμενίων

➤ Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (TEM)

Η χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) βρίσκει εφαρμογή στο δομικό χαρακτηρισμό νανοπεριοχών ενός δείγματος, αλλά κυρίως στην απεικόνιση της διάταξης των ατομικών επιπέδων του δείγματος σε νανοκλίμακα. Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης, η πηγή ηλεκτρονίων προκύπτει από ένα νήμα βολφραμίου ή κρυστάλλου LaB_6 (κάθοδος). Μεταξύ της καθόδου και ανόδου, εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού (της τάξης των 100-400kV) η οποία επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Η πορεία των ηλεκτρονίων, ρυθμίζεται από τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς στους οποίους αλλάζοντας την ένταση του ρεύματος που τους διαπερνά, μπορούμε να μεταβάλλουμε την ένταση του μαγνητικού τους πεδίου (δηλαδή την εστιακή τους απόσταση) και επομένως να εστιάσουμε τη δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα. Τέλος το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγενθύνεται και προβάλλεται σε φθορίζουσα οθόνη. Το δείγμα θα πρέπει να είναι αρκετά λεπτό (~500Å) ώστε τα ηλεκτρόνια να διέλθουν από μέσα του. Συνεπώς τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δεν σκεδάζονται καθόλου σε αντίθεση με το SEM όπου τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα.

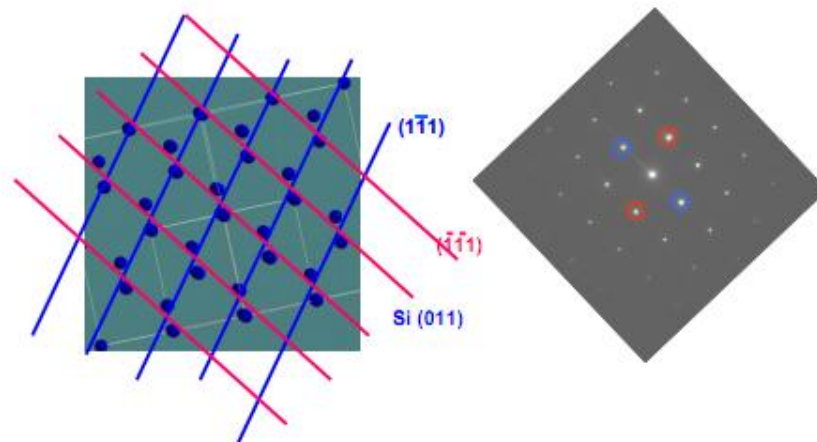


Η βασική αρχή λειτουργίας ενός TEM βασίζεται στους μηχανισμούς ελαστικής σκέδασης και για περίθλαση από κρυσταλλικά δείγματα, από το νόμο του Bragg (θα αναφερθεί πιο αναλυτικά στη ενότητα με τη περίθλαση ακτίνων X). Στην Εικόνα 4.6 παρουσιάζεται σχηματικά η περίθλαση των ηλεκτρονίων της δέσμης από μια ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων του δείγματος.

Εικόνα 4.6: Σχηματική περίθλαση Bragg στο TEM

Τα ηλεκτρόνια που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg σκεδάζονται κατά γωνία 2θ και το ίχνος τους είναι μια κηλίδα στην φθορίζουσα οθόνη που απέχει απόσταση R από τα μη σκεδασμένα ηλεκτρόνια. Η γωνία σκέδασης είναι πολύ μικρή (mrad) και κατά συνέπεια $\sin\theta \sim \tan\theta \sim \theta$, οπότε από τον νόμο του Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$ έχουμε $Rd = \lambda L$. Γνωρίζοντας το μήκος L , το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων και μετρώντας την απόσταση R από την παραπάνω σχέση είναι δυνατό να υπολογίσουμε την πλεγματική απόσταση d των επιπέδων του υλικού στη περίπτωση μονοκρυσταλλικών υλικών.

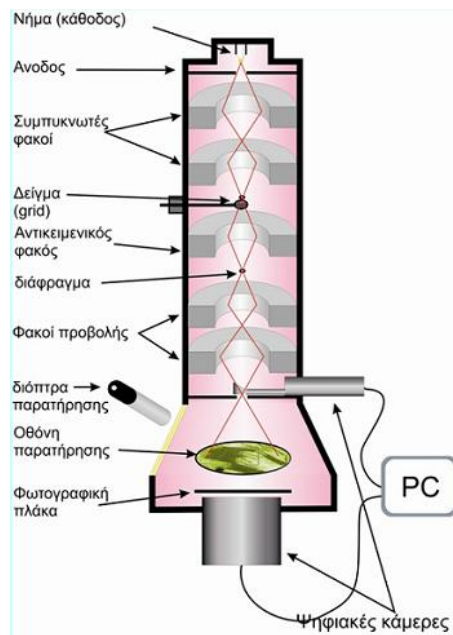
Στην Εικόνα 4.7 παρουσιάζεται μια σχηματική παράσταση ενός μονοκρυστάλλου Si, όπως φαίνεται παράλληλα με την διεύθυνση $[011]$ και η αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων λόγω επιπέδων $(1-11)$ και $(-1-11)$ του Si. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιορίσουμε την κρυσταλλική δομή μιας περιοχής με διαστάσεις μερικά nm ενός υλικού ή τη σχετική διάταξη διαφορετικών δομών μέσα σε ένα υλικό. Εάν το υλικό είναι πολυκρυσταλλικό αντί για κηλίδες περίθλασης έχουμε δακτυλίους εφόσον ομοειδή επίπεδα του υλικού έχουν τυχαίο προσανατολισμό όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.8.[5]



Εικόνα 4.7: Σχηματική αναπαράσταση μονοκρυστάλλου Si και αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων



Εικόνα 4.8: Σχηματισμός εικόνας περίθλασης ηλεκτρονίων από πολυκρυσταλλικό υλικό.



* TEM

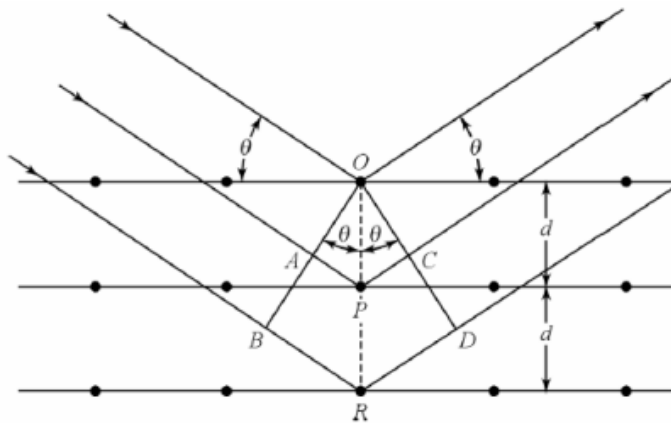


Εικόνα 4.9: Σχηματική παράσταση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης(TEM).

➤ Περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X είναι μία από τις βασικότερες μεθόδους προσδιορισμού των δομικών ιδιοτήτων και έχει πολλές εφαρμογές στη μελέτη κρυσταλλικών στερεών των υλικών. Από τις μετρήσεις που έγιναν με χρήση XRD μελετήθηκαν οι δομικές ιδιότητες των δειγμάτων Ni, NiO και NiAlO. Η ταυτοποίηση των κορυφών που παρατηρήθηκαν από τις μετρήσεις, πραγματοποιήθηκαν από τα δεδομένα του ICDD(International Center for Diffraction Data). Παρακάτω παρατίθεται μια μικρή αναφορά στην αρχή λειτουργίας του περιθλασίμετρου ακτίνων X (XRD).

Τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά. Έτσι οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X. Εφόσον τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στο πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες έχουν μια ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης εκτός από αυτές όπου εμφανίζεται ενίσχυση λόγω συμβολής.



Εικόνα 4.10: Περίθλαση των ακτίνων X από ένα κρύσταλλο.

Όπως φαίνεται την Εικόνα 4.10 η στενή δέσμη της ακτινοβολίας προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου με γωνία θ . Η σκέδαση είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία O, P και R. Εάν ισχύει ότι: $AP + PC = n\lambda$ όπου n είναι ένας ακέραιος, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα βρίσκεται σε

φάση στα σημεία OCD και ο κρύσταλλος θα φαίνεται ότι ανακλά την ακτινοβολία-X.

Ισχύει όμως η σχέση :

$AP + PC = 2d\sin\theta$ όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (στρωμάτων) του κρυστάλλου. Έτσι, η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για τη γωνία θ δίνεται από τη σχέση:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

όπου

λ = το μήκος κύματος των ακτίνων X,

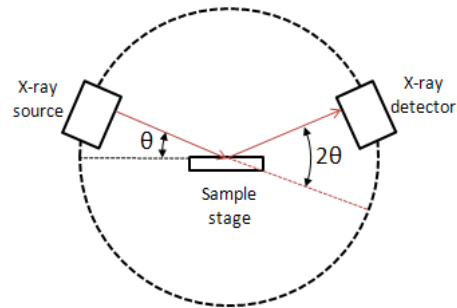
n = ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ,

d = η απόσταση μεταξύ των επιπέδων

θ = η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X

Η παραπάνω εξίσωση (4.1) είναι γνωστή ως εξίσωση του Bragg. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ακτίνες X εμφανίζονται σαν να ανακλώνται από τον κρύσταλλο, μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί τη σχέση: $\sin\theta = n\lambda/2d$. Σε κάθε άλλη γωνία η συμβολή είναι καταστρεπτική.

Σε ένα περιθλασίμετρο η παραγωγή των ακτίνων X όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.11, γίνεται από μια λυχνία (πηγή ακτίνων X) από την οποία μια δέσμη ηλεκτρονίων υπό υψηλή τάση, προσκρούει σε ένα στόχο χαλκού. Οι παραγόμενες ακτίνες X αφού διέλθουν από ένα διάφραγμα και μια σχισμή εστίασης, κατευθύνονται στο δείγμα. Μετά την έξοδο της δέσμης από το δείγμα (ανάκλαση επί αυτού) περνάει από άλλες δύο σχισμές πριν φτάσει στον ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής κινείται σ' ένα τόξο γωνιών (γωνία 2θ) συλλέγοντας τις περιθλώμενες ακτίνες-X και μετατρέπει τα φωτόνια σε ηλεκτρικούς παλμούς που αναλύονται και μετρούνται παράγοντας ένα διάγραμμα συναρτήσεως της γωνίας. Η προσπίπτουσα γωνία θ , είναι η σχηματιζόμενη μεταξύ ακτίνων X και δείγματος. Η περιθλώμενη γωνία 2θ , είναι η γωνία μεταξύ προσπίπτουσας ακτινοβολίας και του ανιχνευτή. Στο όργανο(Rigaku) που χρησιμοποιήσαμε για τις μετρήσεις XRD των δειγμάτων μας, η πηγή ακτίνων X μένει σταθερή ενώ το δείγμα και ο ανιχνευτής περιστρέφονται κατά γωνία θ και 2θ αντίστοιχα.[6-7]



Εικόνα 4.11: Γεωμετρία περιθλασίμετρου ακτίνων Χ.

Τέλος από τα διαγράμματα του περιθλασίμετρου ακτίνων Χ, μπορούμε να μετρήσουμε το μέγεθος των κρυσταλλιτών (grain size). Ο υπολογισμός αυτός πραγματοποιείται για την κύρια κορυφή (την πιο έντονη) που εμφανίζονται στα διαγράμματα του XRD. Σύμφωνα με τον τύπο του **Scherrer**:

$$D=K * \lambda / FWHM * \cos\theta \quad (4.2)$$

όπου

- D= μέγεθος κρυσταλλίτη
- K= σταθερά εξαρτώμενη από το σχήμα κρυσταλλίτη (0.9)
- λ = μήκος κύματος της δέσμης ακτίνων Χ (0.154nm)
- θ= γωνία Bragg
- FWHM= Εύρος κορυφής στο μισό ύψος

4.4.3 Οπτικός χαρακτηρισμός Υμενίων

➤ Φασματοσκοπία ανακλαστικότητας και διαπερατότητας υπεριώδους-ορατού-υπερύθρου(UV -vis/near-IR)

Οι οπτο-ηλεκτρονικές ιδιότητες των υμενίων μελετήθηκαν με φασματοσκοπία ανακλαστικότητας(R) και διαπερατότητας(T) από το υπεριώδες έως το υπέρυθρο (UV-vis/near IR), από όπου και προσδιορίζεται το ενεργειακό τους χάσμα (band gap). Η

ανακλαστικότητα και διαπερατότητα των δειγμάτων μετρήθηκαν στην περιοχή 200 έως 2000nm.

Οπτικό χάσμα λεπτών υμενίων. Συντελεστής απορρόφησης

Ο συντελεστής απορρόφησης ($\alpha(h\nu)$) καθορίζει το σχετικό ποσό μείωσης (απορρόφηση) της έντασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας $L(h\nu)$ κατά την διάδοση μέσα στο υλικό. Η παρακάτω σχέση εκφράζει το βαθμό στον οποίο ένα υλικό απορροφά την ενέργεια H/M κύματος.

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx}$$

Υπάρχουν δύο είδη μεταπτώσεων, οι άμεσες και οι έμμεσες. Το μέτρο και η μεταβολή με την ενέργεια της σταθεράς απορρόφησης, εξαρτώνται από το αν η μετάπτωση περιλαμβάνει ένα μόνο φωτόνιο (άμεση μετάπτωση), ή αν περιλαμβάνει ένα φωτόνιο και ένα φωνόνιο (έμμεση μετάπτωση).

Υπολογίζουμε το συντελεστή απορρόφησης, στην κοινή πυκνότητα καταστάσεων για την περίπτωση του άμεσου χάσματος από μία αρχική κατάσταση E_i στην Ζώνη Σθένους σε μία τελική κατάσταση E_f στην Ζώνη Αγωγιμότητας σε παραβολικές ζώνες.

$$E_v - E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (4.3) \quad \text{και} \quad E_f - E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (4.4) \quad \text{με ενέργεια φωτονίου } E_f - E_i = h\nu$$

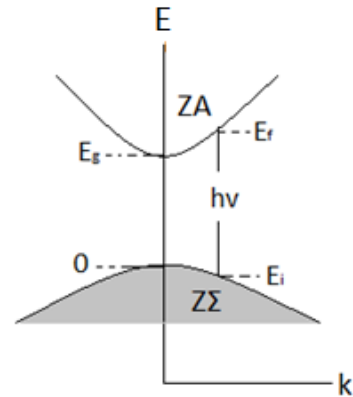
όπου E_v η Ζώνη Σθένους και E_c η Ζώνη Αγωγιμότητας ενώ m_h^* και m_e^* οι ενεργές μάζες οπής και ηλεκτρονίου αντίστοιχα.

Οπότε η διαφορά ενέργειας ανάμεσα σε τελική και αρχική κατάσταση με το ίδιο k είναι

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (4.5) \quad \text{όπου } E_g \text{ το ενεργειακό χάσμα. Χρησιμοποιώντας την σχέση}$$

της ανηγμένης μάζας $\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ στην σχέση (4.5) έχουμε

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*} \quad (4.6)$$



Ο συντελεστής απορρόφησης $\alpha(h\nu)$ για άμεση μετάβαση από παραβολική Ζώνη Σθένους σε παραβολική Ζώνη Αγωγιμότητας, είναι ανάλογος με την πιθανότητα μετάπτωσης και αν εξεταστεί κβαντομηχανικά, καταλήγουμε στη σχέση:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.7) \quad \text{με } A = \text{σταθερά.}$$

Επομένως, από την εξίσωση (4.7) μπορούμε να υπολογίσουμε σε κάθε υμένιο το άμεσο ενεργειακό χάσμα του, μέσω γραφικής παράστασης του α^2 με την ενέργεια. [8]

Έτσι, μπορούμε να υπολογίσουμε το ενεργειακό χάσμα στα υμένια NiO και NiAlO. Αυτό μπορεί να γίνει μέσω των μετρήσεων διαπερατότητας και ανακλαστικότητας, που πραγματοποιήθηκαν από τη φασματοσκοπία Uv-vis/near IR, όπου ισχύει ότι :

$$T \propto (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (4.8)$$

όπου T η διαπερατότητα, R η ανακλαστικότητα και d το πάχος του εκάστοτε δείγματος και α ο συντελεστής απορρόφησης, ο οποίος μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη σχέση:

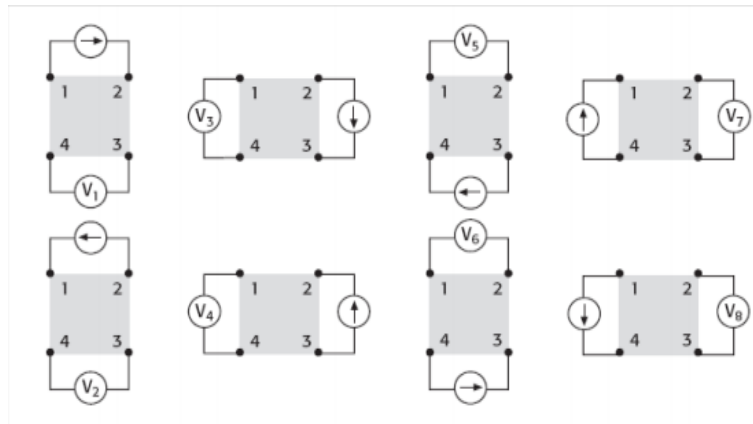
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{2TR^2}{-(1-R) + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}} \right) \quad (4.9)$$

4.4.4 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός Υμενίων

Η τεχνική Van der Pauw είναι η προτιμότερη μέθοδος για πειραματικές μετρήσεις αγωγιμότητας και φαινομένου Hall διότι με τη μέθοδο αυτή δίνεται η δυνατότητα προσδιορισμού της επιφανειακής αντίστασης [sheet resistance (Ohm/square)], της επιφανειακής συγκέντρωσης φορέων (σε $\#/cm^2$) και της ευκινησίας των φορέων του ημιαγωγού, χωρίς να είναι γνωστή καμιά διάσταση του εξεταζόμενου δείγματος.

➤ Μέτρηση Επιφανειακής Αντίστασης

Στις μετρήσεις επιφανειακής αντίστασης εφαρμόζουμε ένα ρεύμα (την τιμή του οποίου επιλέγουμε εμείς, συνήθως ξεκινάμε από μικρή ένταση) και μετράμε τάση. Αυτό πραγματοποιείται με τη βοήθεια 4 ακροδεκτών τους οποίους τοποθετούμε με τέτοιο τρόπο που να εφαρμόζουν τέλεια πάνω στις επαφές. Ο τρόπος με τον οποίο συμβολίζονται οι τάσεις είναι ο εξής: $R_{ij,kl} = \frac{V_{kl}}{I_{ij}} = \frac{V_k - V_l}{I_{ij}}$. Το ρεύμα εισέρχεται στο δείγμα από την επαφή i και εξέρχεται από την επαφή j και η τάση μετριέται μεταξύ των k και l επαφών.



Εικόνα 4.12 : Όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί για μέτρηση τάσης: $V_1 = V_{+12.43}$, $V_2 = V_{-12.43}$

$$V_3 = V_{+23.14} , V_4 = V_{-23.14} , V_5 = V_{+43.12} , V_6 = V_{-43.12} , V_7 = V_{+14.23} , V_8 = V_{-14.23}$$

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.12, ρεύμα περνάει από το σημείο 1 στο 2 και μετριέται η τάση μεταξύ των σημείων 4 και 3 (δηλαδή η $V_{+12.43} = V_1$) Αντιστρέφοντας την φορά του ρεύματος μετριέται η τάση μεταξύ των σημείων 4 και 3 ($V_{-12.43} = V_2$). Οι μετρήσεις αυτές επαναλαμβάνονται για όλους τους δυνατούς συνδυασμούς που μπορούν να πραγματοποιηθούν κατά μήκος της περιφέρειας του δείγματος ακολουθώντας πάντα κυκλική φορά. Αφού μετρηθούν όλες οι τάσεις (8 συνολικά), υπολογίζονται 2 τιμές για την επιφανειακή αντίσταση.

$$R_A = \frac{\pi}{\ln 2} f_A \frac{(V_{+12.34} - V_{-12.34} + V_{+23.14} - V_{-23.14})}{4I}$$

$$R_B = \frac{\pi}{\ln 2} f_B \frac{(V_{+43.12} - V_{-43.12} + V_{+14.23} - V_{-14.23})}{4I}$$

Όπου R_A και R_B είναι οι δύο τιμές της επιφανειακής αντίστασης και I είναι το ρεύμα.

Η τιμή $\pi/\ln 2$ είναι μία διορθωτική σταθερά γεωμετρίας που ακολουθεί τα f .

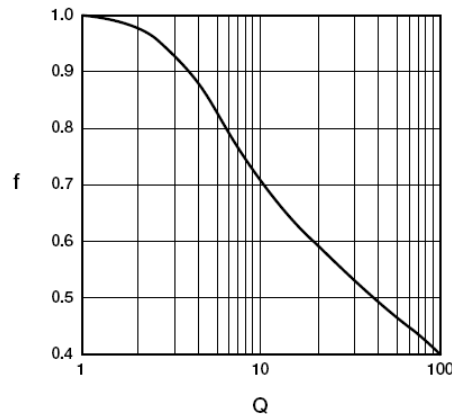
f_A και f_B είναι κάποιιοι γεωμετρικοί παράγοντες διόρθωσης για πιθανές ασυμμετρίες του δείγματος ($f_A = f_B = 1$ σε τέλεια συμμετρία) οι οποίοι σχετίζονται με τους παράγοντες συμμετρίας Q_A και Q_B που υπολογίζονται από τις μετρούμενες τάσεις

$$Q_A = \left(\frac{V_{+12.43} - V_{-12.43}}{V_{+23.14} - V_{-23.14}} \right) \quad Q_B = \left(\frac{V_{+43.12} - V_{-43.12}}{V_{+14.23} - V_{-14.23}} \right)$$

Η τιμή του f σχετίζεται με την τιμή του Q με την σχέση :

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{0.693} \arccos \left(\frac{e^{0.693/f}}{2} \right)$$

Η γραφική παράσταση αυτής της σχέσης δίνεται στην κάτωθι γραφική παράσταση



Έτσι, αν έχουμε υπολογίσει την τιμή του Q από τις μετρούμενες τάσεις, τότε μπορούμε να βρούμε από την γραφική παράσταση και την αντίστοιχη τιμή του f .

Τελικά η συνολική τιμή της επιφανειακής αντίστασης σύμφωνα με την θεωρία Van Der Pauw υπολογίζεται από την σχέση :

$$\exp\left(\frac{-\pi R_A}{R_{Sh}}\right) + \exp\left(\frac{-\pi R_B}{R_{Sh}}\right) = 1$$

Η επιφανειακή αντίσταση θα βοηθήσει στον υπολογισμό της αντίστασης ρ (resistivity $\text{Ohm} \cdot \text{cm}$), αν γνωρίζουμε το μήκος του δείγματος και το εμβαδόν της επιφάνειάς του, από την σχέση.

$$R_{sh} = \rho \frac{l}{S}$$

Αν υποθέσουμε ότι το δείγμα έχει διαστάσεις μήκους l , πλάτους w , και πάχους d τότε η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$R_{sh} = \rho \frac{l}{wd}$$

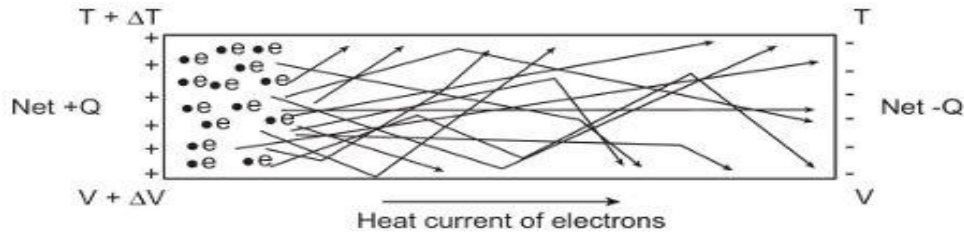
Και τέλος, εφόσον το δείγμα μας είναι τετράγωνο ($w=l$), καταλήγουμε στην βασική σχέση υπολογισμού της αντίστασης ρ του δείγματος πάχους d :

$$R_{sh} = \frac{\rho}{d}$$

Η αντίσταση ρ (resistivity $\text{Ohm} \cdot \text{cm}$) είναι η κύρια ένδειξη που χρησιμοποιούμε για την εκτίμηση της αγωγιμότητας ενός δείγματος.[9]

➤ Μέτρηση είδος αγωγιμότητας υμενίων μέσω Φαινομένου Seebeck

Το φαινόμενο Seebeck εμφανίζεται όταν στα άκρα ενός υλικού εφαρμόζεται μια διαφορά θερμοκρασίας (ΔT), με αποτέλεσμα να παρατηρείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Πρακτικά αυτό που συμβαίνει είναι ότι τα ηλεκτρόνια από τη θερμή περιοχή του υλικού έχουν περισσότερη ενέργεια, άρα και μεγαλύτερες ταχύτητες, συγκριτικά μ' αυτά στην ψυχρή. Άρα θα παρατηρηθεί διάχυση ηλεκτρονίων από τη θερμή περιοχή στην ψυχρή, άρα θα υπάρξει συσσώρευση ηλεκτρονίων στην ψυχρή περιοχή και δημιουργία απογυμνωμένων θετικών ιόντων στην θερμή. Η διαδικασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία δυναμικού (Seebeck voltage) το οποίο τελικά θα πάρει τιμή ικανή να εμποδίσει οποιαδήποτε περαιτέρω μετατόπιση ηλεκτρονίων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.13.[14]



Εικόνα 4.13 : Διάχυση ηλεκτρονίων στην ψυχρή περιοχή με αποτέλεσμα δημιουργία δυναμικού

Όταν ο ημιαγωγός είναι p-τύπου, η μετατόπιση των οπών δημιουργεί ρεύμα στην αντίθετη κατεύθυνση από το ρεύμα που δημιουργείται στους ημιαγωγούς n-τύπου. Επομένως, χρησιμοποιώντας το φαινόμενο Seebeck και ανάλογα με την κατεύθυνση του ρεύματος, μπορούμε να συμπεράνουμε αν το υλικό που μετράμε είναι p ή n τύπου. [10-11].

Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα NiO και NiAlO, εφαρμόσαμε μια διάφορα θερμοκρασίας στις δύο άκρες του δείγματος [η μία άκρη σε θερμοκρασία δωματίου (295K) και σταδιακά αυξάνεται ανά 0.3 K στη άλλη άκρη φτάνοντας, έτσι να υπάρχει μία διαφορά θερμοκρασία ανάμεσα στις δύο άκρες $\Delta T = 2K$], δημιουργώντας έτσι μια γραφική παράσταση τάσης (V) προς διαφορά θερμοκρασίας (ΔT), υπολογίζοντας από εκεί το συντελεστή Seebeck ο οποίος δίνεται από τον εξής τύπο:

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} + S_{Co}$$

Όπου S είναι ο συντελεστής Seebeck του υλικού που μετράμε, $\Delta V/\Delta T$ η κλίση που υπολογίζεται από τη γραφική παράσταση της τάσης προς τη διαφορά θερμοκρασίας (για τα p-τύπου υλικά είναι αρνητική) και S_{Co} είναι ο συντελεστής Seebeck του στοιχείου Constantan (Co). Ο συντελεστής Seebeck για τα p-τύπου υλικά (NiO) βγαίνει θετικός ενώ για τα n-τύπου αρνητικός.

Η διάταξη για τη μέτρηση του Seebeck περιλαμβάνει τα εξής: 1) Πολύμετρο, 2) Ελεγκτή θερμοκρασίας 3) Voltmeter 4) Current Source (χρησιμοποιείται ώστε να παρέχει ρεύμα στην πλευρά του δείγματος που θερμαίνεται) και 5) Switch box 6) Μηχανική αντλία για δημιουργία κενού

Βιβλιογραφία

- [1] Μ.Κουή Αναπλ.Καθ. Ε.Μ.Π ,Θ.ΛυμπεροπούλουΔρ Χημικός – Ε.Ε.ΔΙ.Π. *Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-Χ.*
- [2] Μπίνας Βασίλης (2010). *Νέα αυτο-Οργανούμενα Νανοπορώδη Στερεά για Προσοφητικές και Καταλυτικές Διεργασίες.* Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Χημείας. Πανεπιστήμιο Κρήτης
- [3] Κυριακίδης Γιώργος. *Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία*
- [4] Μυστηριδου Εμμανουέλλα(2010). *ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.* Διπλωματική εργασία. Πανεπιστήμιο Πατρων
- [5] http://www.physics.ntua.gr/~micronano/ERG%20ΤΕΧΝΙΚΕΣ/Simeioseis_TEM.pdf
- [6] Μαρία Φιλιπούση (2009). *Παρασκευή, Χαρακτηρισμός και μελέτη νέων φορέων παλλαδίου για βιοϊατρικές εφαρμογές.* Διπλωματική εργασία. Τμήμα Χημείας. Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- [7] http://www.chemeng.upatras.gr/site-gr/files/data/c62117087LECTURE%203_261010.pdf
- [8] Π. Τζανετάκης(1998). *Εισαγωγή στην Φυσική των Ημιαγωγών - Σημειώσεις για το μάθημα Εισαγωγή στην Φυσική των Ημιαγωγών.* Τμήμα Φυσικής. Πανεπιστήμιο Κρήτης
- [9] Καμπυλαυκά Βασιλική(2008).*Λεπτά Υμένια Zn₃N₂ : Παρασκευή, μελέτη και εφαρμογές.* Μεταπτυχιακή εργασία. Τμήμα Φυσικής. Πανεπιστήμιο Κρήτης.
- [10] Μπίζας Βασίλης. *Θερμοηλεκτρικά Υλικά.*Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο ΣΕΜΦ Σεμινάριο Φυσικής
- [11] <http://www.mpoweruk.com/semiconductors.htm>

Κεφάλαιο 5

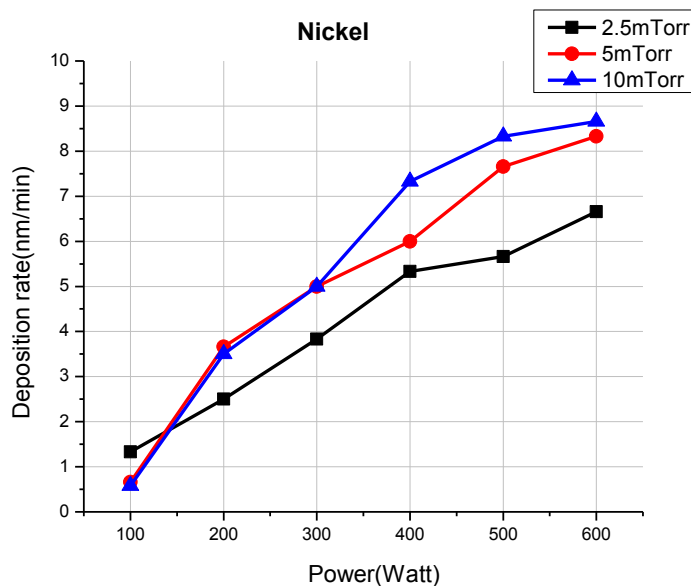
Αποτελέσματα

5.1 Εισαγωγή

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα υμένα Ni, NiO και τέλος του NiAlO. Όπως αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, στο πρώτο στάδιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν υμένα Νικελίου (Ni) σε περιβάλλον εναπόθεσης καθαρού Αργού(Ar) σε τρεις διαφορετικές πιέσεις (2.5, 5 και 10mTorr) και η ισχύς μεταβαλλόταν από 100Watt έως 600Watt. Στο δεύτερο στάδιο, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν υμένα οξειδίου του Νικελίου(NiO). Τα υμένα πραγματοποιήθηκαν σε περιβάλλον εναπόθεσης Αργού(Ar) και Οξυγόνου(O₂) με διαφορετικές αναλογίες ροής Οξυγόνου στο πλάσμα Ar+O₂ (1.5%, 2.8%, 5%, 10%, 20%, 35%, 50%, 80% και 100%), σε ισχύ 300W, και σε πιέσεις 5 και 9.5mT. Τέλος, στο τρίτο στάδιο, έγιναν εναποθέσεις οξειδίου του Νικελίου με πρόσμιξη Αλουμινίου(NiAlO) με ένα και δύο δισκία Al που τοποθετήθηκαν πάνω στο στόχο. Πραγματοποιήθηκαν εναποθέσεις NiAlO με διαφορετικές αναλογίες ροής οξυγόνου στο πλάσμα Ar+O₂ (1,5%, 2.8%, 10%, 35%, 50%, 80% και 100%) σε ισχύ 300 W και πίεση 5mT.

5.2 Ιδιότητες υμενίων Ni σε 100% πλάσμα Ar

5.2.1 Ρυθμός εναπόθεσης Ni ως συνάρτηση ισχύος και πίεσης πλάσματος



Εικόνα 5.1: Ρυθμός εναπόθεσης Νικελίου σε πλάσμα 100% Ar, σε διαφορετικές τιμές πίεσης και ισχύος

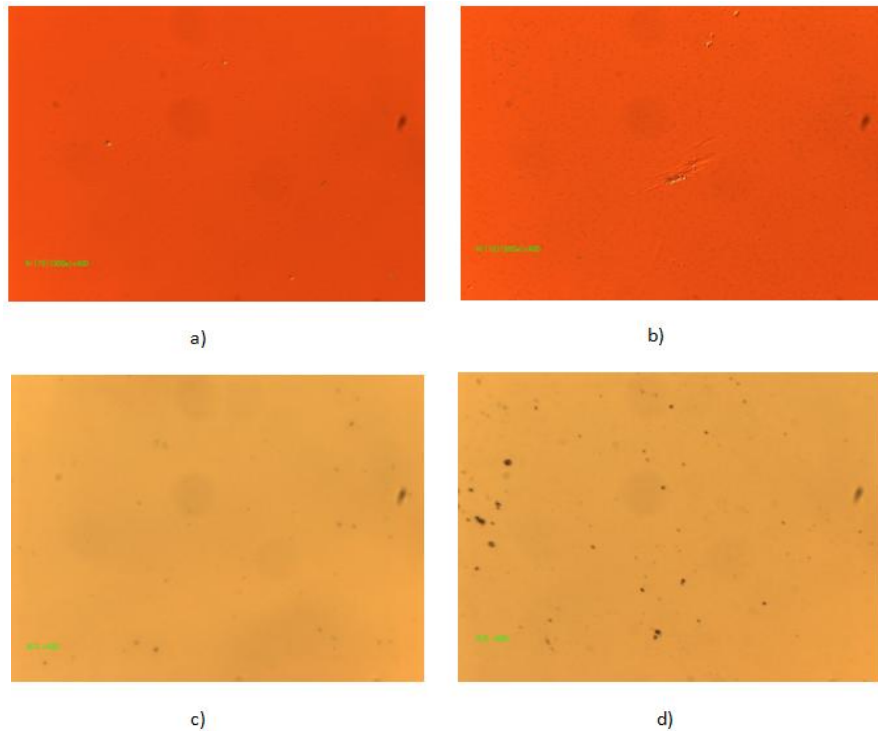
Παρατηρούμε από την Εικόνα 5.1 ότι όσο αυξάνεται η εφαρμοζόμενη ισχύς, τόσο ο ρυθμός εναπόθεσης αυξάνεται σε όλες τις πιέσεις, φτάνοντας το μέγιστο στα 8.66nm/min σε συνθήκες ισχύος 600W και πίεσης 10 mT. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς, αυξάνοντας την ισχύ, το πλάσμα γίνεται πιο ενεργητικό οπότε αυξάνεται η κινητική ενέργεια που αποκτούν τα στοιχεία του πλάσματος άρα αποσπών περισσότερα άτομα από το στόχο με τελικό αποτέλεσμα να εναποτίθενται πιο πολύ υλικό στο υπόστρωμα.

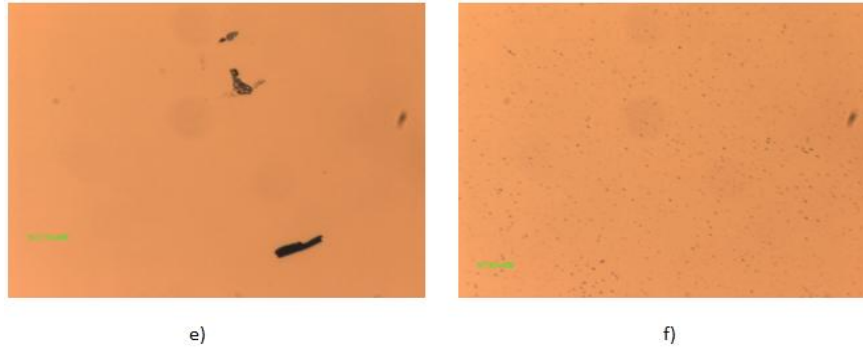
Επιπλέον, ο ρυθμός εναπόθεσης εξαρτάται και από την πίεση που υπάρχει μέσα στο θάλαμο κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης. Μικρή πίεση στο θάλαμο σημαίνει μικρό αριθμό ιόντων και ατόμων στο πλάσμα, άρα μικρότερη ποσότητα υλικού που

εναποτίθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Πράγματι όπως παρατηρούμε από την Εικόνα 5.1 ο ρυθμός εναπόθεσης είναι μικρότερος στη πίεση των 2.5mT από αυτή των 5 και 9.5mT αντίστοιχα (ειδικά μετά την ισχύ των 300W), που συμφωνεί με αυτά που είπαμε προηγουμένως.

Βέβαια μέχρι τώρα αναφέρουμε αποκλειστικά και μόνο την μεταβολή της τιμής του ρυθμού εναπόθεσης σε σχέση με τις παραμέτρους ισχύος και πίεσης χωρίς ακόμα να έχουμε ελέγξει την δομή των υμενίων. Αυτό είναι ένα διαφορετικό θέμα και θα μελετηθεί στις επόμενες ενότητες .

5.2.2 Μελέτη επιφάνειας υμενίων Ni με οπτικό μικροσκόπιο

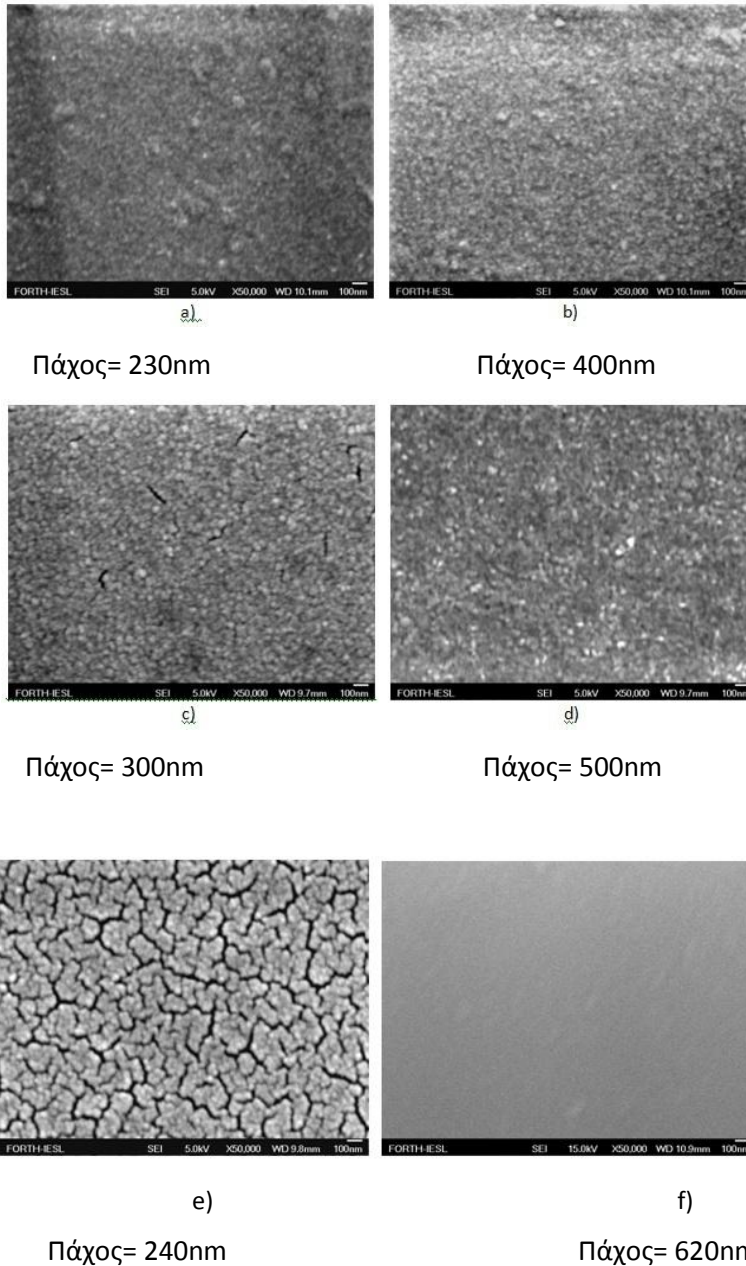




Εικόνα 5.2: Φωτογραφίες επιφάνειας υμενίων Νικελίου από οπτικό μικροσκόπιο a) 2.5mT,300W b)2.5mT,600W, c)5mT,300W d)5mT,600W e)9.5mT,300W f)9.5mT,600W (μεγέθυνση x 400)

Οι παραπάνω φωτογραφίες είναι από οπτικό μικροσκόπιο Nomarski σε μεγέθυνση x 400. Απεικονίζουν επιφάνειες υμενίων Νικελίου σε πιέσεις 2.5, 5 και 9.5 mT σε εφαρμοζόμενη ισχύ 300 και 600W. Εμφανίζεται μια μικρή αλλαγή στην μορφολογία της επιφάνειας δηλαδή εμφανίζεται λίγο πιο ανομοιογενής, καθώς αυξάνεται η ισχύς από 300W σε 600W σε μια συγκεκριμένη πίεση. Αυτό έχει σχέση με το ρυθμό εναπόθεσης, που όπως είδαμε προηγουμένως αυξάνεται με την ισχύ. Όσον αφορά, τις επιφάνειες των υμενίων που έχουν εναποτεθεί σε διαφορετικές πιέσεις αλλά στην ίδια ισχύ(εικόνες a,c,e και b,d,f αντίστοιχα), δεν μπορούμε να βγάλουμε σαφή συμπεράσματα διότι η μεγέθυνση του οπτικού μικροσκοπίου είναι επί 400 και δεν επαρκεί για λεπτομερή μελέτη.

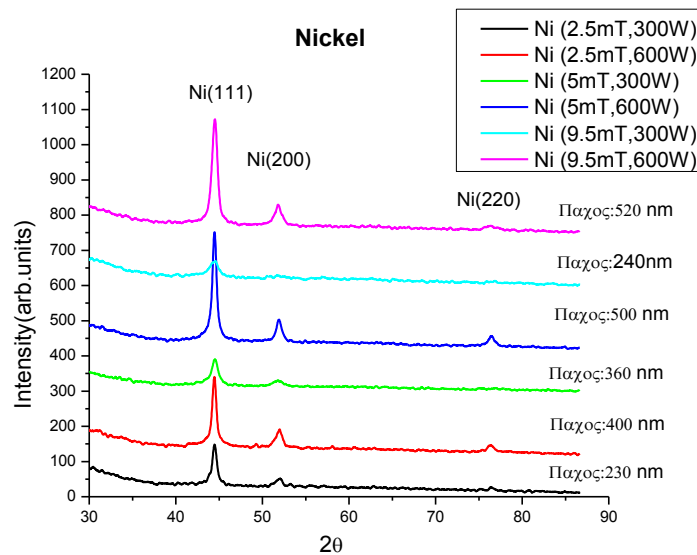
5.2.3 Μελέτη επιφάνειας Ni με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM



Εικόνα 5.3: Φωτογραφίες επιφανειών υμενίων Νικελίου από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM σε μεγέθυνση $\times 50000$. Οι συνθήκες εναπόθεσης για κάθε δείγμα είναι: a) 2.5mT,300W b)2.5mT,600W c)5mT,300W d)5mT,600W e)9.5mT,300W f)9.5mT,600W

Από την Εικόνα 5.3 παρατηρούμε τις διαφορές που υπάρχουν στις επιφάνειες των δειγμάτων ανάλογα από τις συνθήκες εναπόθεσης (πίεση και ισχύς). Αυτό που παρατηρείτε είναι η εμφάνιση ρωγμών (cracks). Τα cracks συνήθως δημιουργούνται λόγω διαφοράς θερμικού συντελεστή μεταξύ υποστρώματος (πυρίτιο στη περίπτωση μας) και υλικού που εναποτίθεται. Η εμφάνιση των ρωγμών αντιστοιχεί μόνο στα δείγματα που έχουν εναποτεθεί με χαμηλή ισχύ, 300W και μεγάλη πίεση αερίου στο θάλαμο [φωτογραφίες c) και e)]. Αντιθέτως, δεν παρατηρούνται ρωγμές στα δείγματα που έχουν εναποτεθεί σε μεγάλη ισχύ 600W. Αυτό ίσως έχει σχέση με το μέτρο της ολικής ενέργειας των ατόμων που εναποτίθεται στο υπόστρωμα. Σε μικρή ενέργεια πλάσματος και μεγάλη πίεση, η αναμενόμενη κινητική ενέργεια των ατόμων του Ni που εναποτίθενται είναι μικρή, με αποτέλεσμα να αναπτύσσεται σημαντική διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ υποστρώματος και υλικού ειδικά στα πρώτα στάδια ανάπτυξης, που οδηγεί στη δημιουργία των cracks. Αύξηση της ισχύος του πλάσματος αυξάνει τον ρυθμό της ενέργειας εναπόθεσης στο υπόστρωμα που συντελεί στη μείωση/εξάλειψη της οποιαδήποτε διαφοράς θερμοκρασίας, επομένως και των ρωγμών.

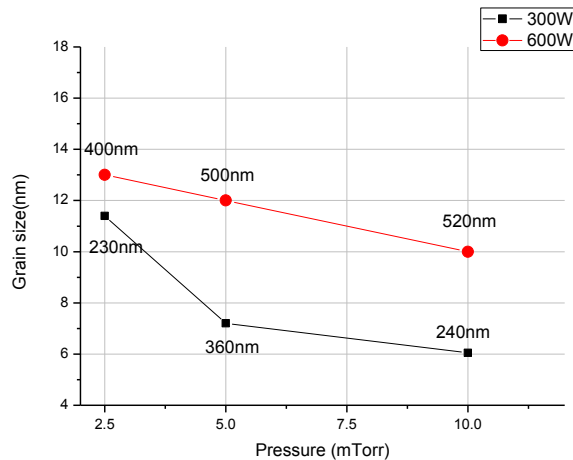
5.2.4 Ιδιότητες δομής Ni με χρήση XRD (X-Ray Diffraction)



Εικόνα 5.4: XRD ανάλυση Νικελίου που εναποτέθηκε σε πλάσμα 100% Ar

Στην παραπάνω Εικόνα 5.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις των δειγμάτων Νικελίου που εναποτέθηκαν σε συνθήκες πίεσης 2.5, 5 και 9.5mT και σε ισχύ 300W και 600W μέσω περίθλαση ακτινών Χ (XRD). Όπως ήταν αναμενόμενο όλες οι κορυφές που παρουσιάζονται, ανήκουν σε αυτές του Νικελίου. Συγκεκριμένα, εμφανίζεται μία κύρια κορυφή σε γωνία $2\theta=44.5^\circ$ που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (111) (ICDD card No04-0850) και αποτελεί το προτιμητέο επίπεδο ανάπτυξης των υμενίων Ni, αφού εμφανίζεται σε μεγαλύτερη ένταση, και επίσης εμφανίζεται μία δεύτερη κορυφή σε γωνία 51.85° που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (200) (ICDD card No04-0850). Η τρίτη κορυφή που αντιστοιχεί στο επίπεδο (220) (ICDD card No04-0850) παρατηρείται μόνο στα δείγματα Ni που εναποτέθηκαν σε εφαρμοζόμενη ισχύ 600 W. Αυτό, οφείλεται στο γεγονός ότι ο ρυθμός εναπόθεσης των δειγμάτων αυτών είναι μεγαλύτερος, οπότε όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, τα δείγματα αυτά είναι πιο παχιά. Συνεπώς, εμφανίζονται και νέες κορυφές από επίπεδα που δημιουργήθηκαν.

5.2.5 Μέγεθος κρυσταλλίτη Ni (Grain size)



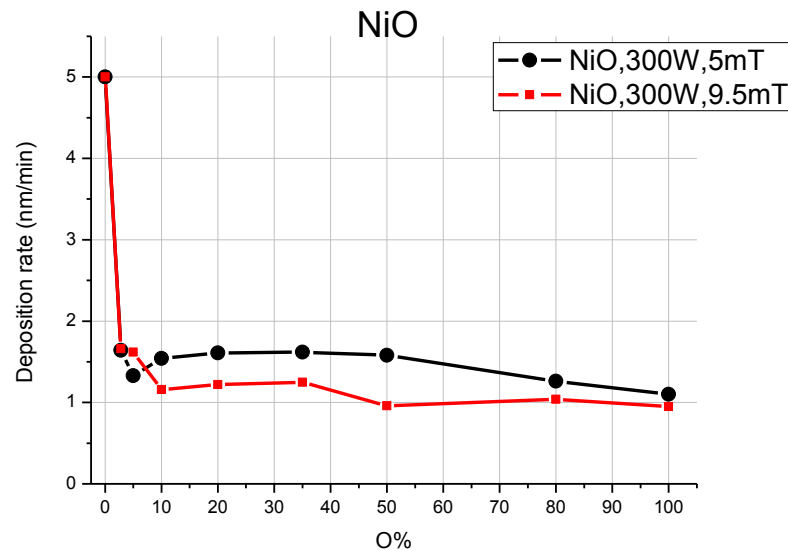
Εικόνα 5.5: Εξάρτηση του μεγέθους του κρυσταλλίτη από πίεση που γίνεται η εναπόθεση και σε σχέση με την εφαρμοζόμενη ισχύ (300W και 600W)

Στην Εικόνα 5.5 παριστάνεται η εξάρτηση του μεγέθους του κρυσταλλίτη σε σχέση με την πίεση που έγινε η εναπόθεση του Νικελίου και σε σχέση με την εφαρμοζόμενη ισχύ. Ο υπολογισμός του grain size πραγματοποιήθηκε για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο Ni(111) που εμφανίζεται πιο έντονα στο διάγραμμα XRD(Εικ.5.4)

Παρατηρούμε ότι τα υμένια που εναποτέθηκαν με ισχύ 600W ανεξάρτητα από την πίεση που έγινε η εναπόθεση, παρουσιάζουν μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλίτη από τα υμένια που παρασκευάστηκαν με ισχύ 300W. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ρυθμός εναπόθεσης των υμενίων που εναποτέθηκαν σε ισχύ 600W είναι μεγαλύτερος από τα υμένια που εναποτεθήκαν σε ισχύ 300W με αποτέλεσμα τα στοιχεία του πλάσματος (άτομα Ni) να αποκτούν μεγαλύτερη ενέργεια κρούσης και να σχηματίζουν μεγαλύτερους κρυσταλλίτες. Επίσης, η πίεση παίζει καθοριστικό ρόλο στο μέγεθος του κρυσταλλίτη αφού μεγαλύτερη πίεση σημαίνει μικρότερη μέση ελεύθερη διαδρομή για τα ιόντα και τα άτομα του πλάσματος. Άρα τα στοιχεία του πλάσματος αποκτούν μικρότερη κινητική ενέργεια με αποτέλεσμα να σχηματίζουν μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη. Συνεπώς, η τιμή του grain size πέφτει καθώς αυξάνεται η πίεση με την ίδια ισχύ.

5.3 Ιδιότητες υμενίων NiO (εισαγωγή O₂ στο πλάσμα Ar)

5.3.1 Ρυθμός εναπόθεσης NiO

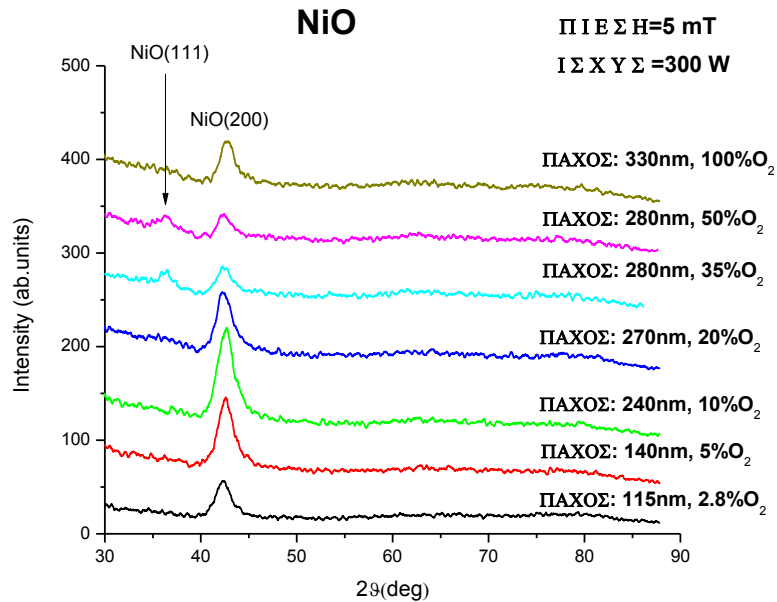


Εικόνα 5.6: Ρυθμός εναπόθεσης NiO σε ισχύ 300W , πιέσεις 5 και 9.5mT σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα

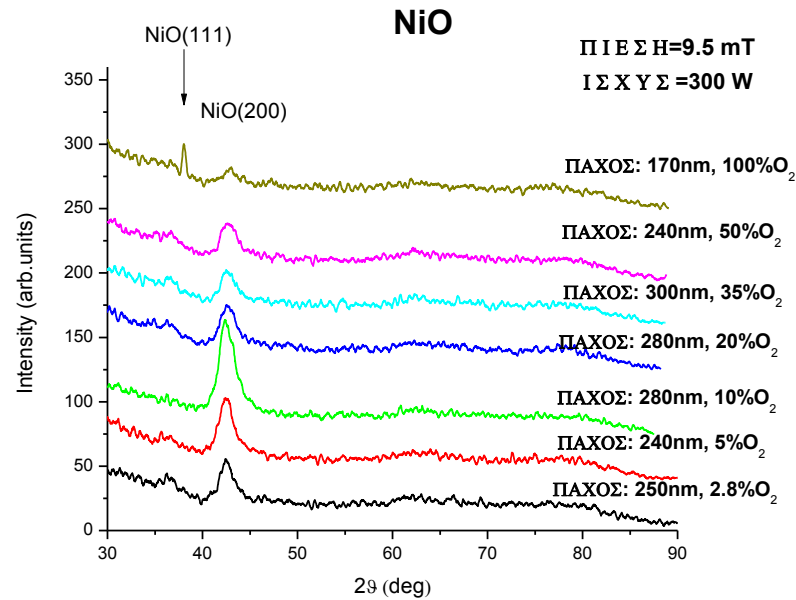
Όπως παρατηρείται και από την Εικόνα 5.6 ο ρυθμός εναπόθεσης μειώθηκε με την εισαγωγή O₂ στο πλάσμα. Το γεγονός αυτό οφείλεται εν μέρει στο ότι το οξυγόνο είναι αρκετά ελαφρύτερο στοιχείο από το αργό οπότε δεν αποκτά αρκετή κινητική ενέργεια ώστε να προκαλέσει βομβαρδισμό του στόχου τόσο αποτελεσματικά σε σχέση με το αργό (ατομική μάζα Ar: 39.948gr/mol, μοριακή μάζα O₂: 15.999 gr/mol). Επιστημονικά, η παραπάνω πρόταση αναφέρεται σαν μικρότερη τιμή της απόδοσης κονιορτοποίησης του στόχου (sputtering yield) του οξυγόνου σε σχέση με αυτή του αργού. Ο όρος sputtering yield περιγράφει ουσιαστικά, τα άτομα που αποσπώνται από το στόχο ανά ιόν που προσπίπτει σε αυτό. Από την άλλη μεριά, όπως γνωρίζουμε το οξυγόνο είναι πολύ δραστικό στοιχείο και μπορεί να καταναλώνεται σε οξειδωτικές αντιδράσεις στο θάλαμο, οι οποίες είναι ικανές να μεταβάλουν την πυκνότητά του. Στην περίπτωση μας όμως, η απότομη πτώση του ρυθμού εναπόθεσης με την αύξηση

της ροής οξυγόνου στο πλάσμα O_2+Ar , πιθανότατα προκαλείται από την οξείδωση του στόχο Ni (target poisoning) που οδηγεί στην πτωτική τάση του ρυθμού εναπόθεσης. Ο ρυθμός εναπόθεσης στην πίεση των 9.5mT είναι μικρότερος συνολικά από αυτόν στην πίεση των 5mT και αυτό διότι εναποτίθεται μικρότερη ποσότητα υλικού στο υπόστρωμα λόγω μικρότερης κινητικής ενέργειας που αποκτούν τα άτομα του πλάσματος.

5.3.2 Ιδιότητες δομής NiO με χρήση XRD



Εικόνα 5.7: Διάγραμμα XRD του NiO που εναποτέθηκε σε διάφορες ποσότητες O_2 στο πλάσμα O_2+Ar . Η Πίεση και η Ισχύς κατά την εναπόθεση ήταν 5mT και 300W αντίστοιχα.



Εικόνα 5.8: Διάγραμμα XRD του NiO που εναποτέθηκε σε διάφορες ποσότητες O₂ στο πλάσμα O₂+Ar. Η Πίεση και η Ισχύς κατά την εναπόθεση ήταν 5mT και 300W αντίστοιχα.

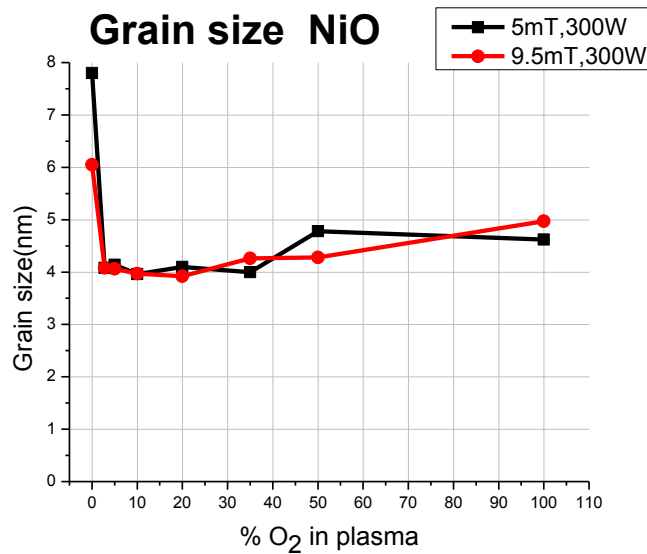
Στην Εικόνα 5.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα της ανάλυσης XRD για τα υμένα NiO που εναποτέθηκαν σε πίεση 5mT, ισχύς 300W και σε διαφορετικές ποσότητες O₂ στο πλάσμα O₂+Ar. Παρατηρούμε ότι τα υμένα NiO εμφανίζουν πολυκρυσταλλική δομή και παρουσιάζουν το επίπεδο NiO(200) (ICCD card No04-0850) σαν κύριο κρυσταλλογραφικό επίπεδο ανάπτυξης. Τα υμένα με ποσοστό οξυγόνου 35% και 50% εμφανίζουν εκτός από την ανάκλαση από το επίπεδο (200) και μια ασθενή κορυφή που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο NiO(111) (ICCD card No04-0850). Επίσης, τα δείγματα με ποσοστό οξυγόνου 5% και 10% εμφανίζονται σε μεγαλύτερες εντάσεις που σχετίζονται με το γεγονός ότι περισσότερα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (200) αναπτύσσονται σε αυτή τη διεύθυνση σε σχέση με τα άλλα υμένα NiO. Όσο αυξάνεται η ποσότητα οξυγόνου φαίνεται ότι χάνεται η κρυσταλλικότητα τους και παρουσιάζουν πιο άμορφη δομή, γεγονός που ίσως επηρεάζεται από τη περίσσεια οξυγόνου δημιουργώντας έτσι όλο και πιο μη-στοιχειομετρικά υμένα. Επίσης η εμφάνιση του επιπέδου (111) στα υμένα με ποσοστό οξυγόνου 35% και 50% μπορεί να είναι

αποτέλεσμα της εναλλακτικής ελεύθερης διαδρομής που παρουσιάζουν τα άτομα(ή μόρια) που εναποτίθενται με διαφορετική ενέργεια και ορμή οπότε να αναπτύσσονται σε διαφορετικό προσανατολισμό με αποτέλεσμα να παρατηρούμε τη μείωση της έντασης της κορυφής που αντιστοιχεί στο επίπεδο (200) και την εμφάνιση του (111).[3]

Στην Εικόνα 5.8 παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD για τα υμένια που εναποτέθηκαν σε πίεση 9.5mT και ισχύ 300W. Βλέπουμε ότι με την αύξηση της πίεσης κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης στα 9.5mT, δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στη δομή των υμενίων με βάση τα διαγράμματα των XRD. Παρουσιάζονται τα δείγματα και εδώ να εμφανίζουν εντονότερες κορυφές στα 5% και 10 % O₂ και στη συνέχεια να έχουν μια πιο άμορφη δομή. Τέλος, στα 100%O₂ εμφανίζεται μια ασθενής κορυφή που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό το επίπεδο NiO (111) που στο αντίστοιχο δείγμα στην Εικόνα 5.7 δεν εμφανίζεται.

Παρόμοια χαρακτηριστικά όσον αναφορά τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ανάπτυξης των υμενίων NiO έχουν αναφερθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες. Βέβαια οι συνθήκες εναπόθεσης των υμενίων NiO, επηρεάζουν τις δομικές και όχι μόνο ιδιότητές τους. Άλλες ερευνητικές ομάδες, όπως έχουμε αναφέρει και στο Κεφάλαιο 2 στη βιβλιογραφική ανασκόπηση, εμφανίζουν κρυσταλλογραφικά επίπεδα NiO(220) ή εντελώς άμορφες δομές, καθώς και κορυφές που αντιστοιχούν σε καθαρό Ni που εμείς δεν παρατηρήσαμε.

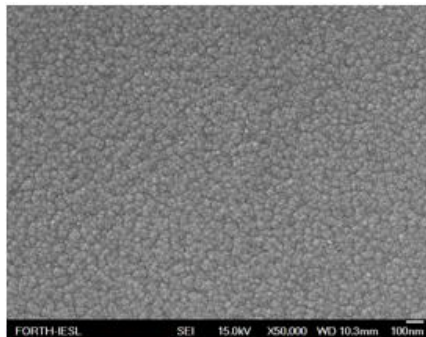
5.3.3 Προσδιορισμός μεγέθους κρυσταλλίτη (Grain size) NiO



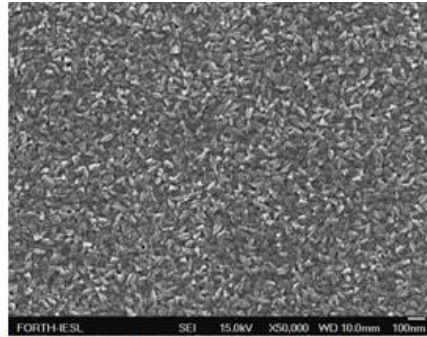
Εικόνα 5.9: Μέγεθος κρυσταλλίτη συναρτήσει ποσοστό Οξυγόνου σε πιέσεις 5 mT και 9.5 mT

Ο υπολογισμός του grain size πραγματοποιήθηκε για το κρυσταλλογραφικό επίπεδο NiO(200) που εμφανίζεται στα διαγράμματα XRD(Εικ.4.7,4.8). Όπως παρατηρούμε στην Εικόνα 5.9 το grain size των υμενίων μειώνεται με την εισαγωγή οξυγόνου στο πλάσμα και στις δυο πιέσεις εναπόθεσης(5, 9.5mT) καθώς για καθαρό Ni το grain size ήταν 7.8nm και 6.05nm σε πίεση εναπόθεσης 5 και 9.5mT αντίστοιχα. Με την περαιτέρω αύξηση του οξυγόνου στο πλάσμα, παρατηρούμε ότι μένει περίπου σταθερό(αυξάνεται κατά 1nm) μέχρι το 100%O₂. Από τα αποτελέσματα αυτά βλέπουμε ότι, παρά τη μείωση της κρυσταλλικότητας των υμενίων NiO το grain size εμφανίζεται σταθερό διότι το εύρος των κορυφών στο μισό της έντασης(FWHM) παραμένει σχεδόν ίδιο παρά τη μείωση ή αύξηση της έντασης των κορυφών με την αύξηση του οξυγόνου στο πλάσμα, όπως φαίνεται στο XRD(Εικ.5.7,5.8).

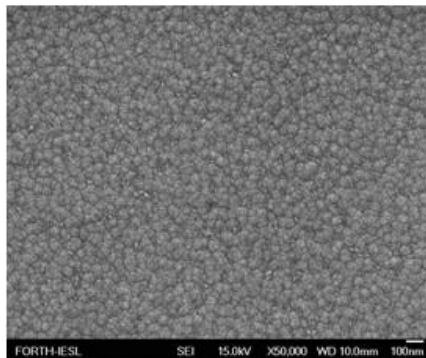
5.3.4 Μελέτη επιφάνειας NiO από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM



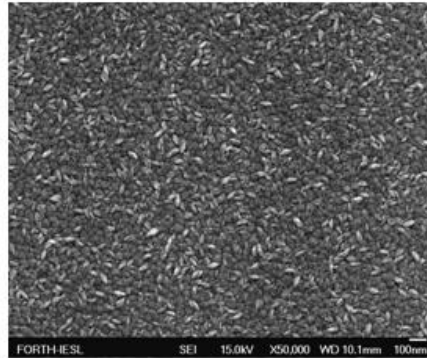
NiO (2.8%O₂, 5mT, 300W)



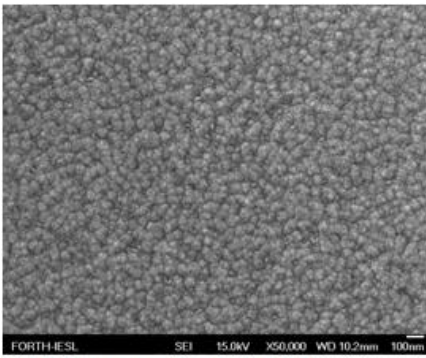
NiO (2.8%O₂, 9.5mT, 300W)



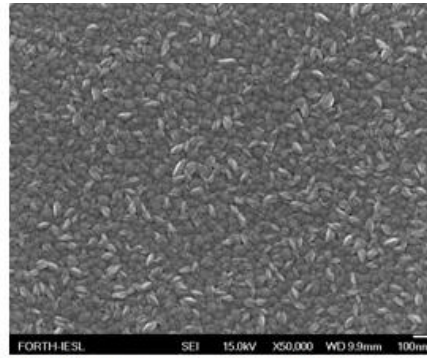
NiO (5%O₂, 5mT, 300W)



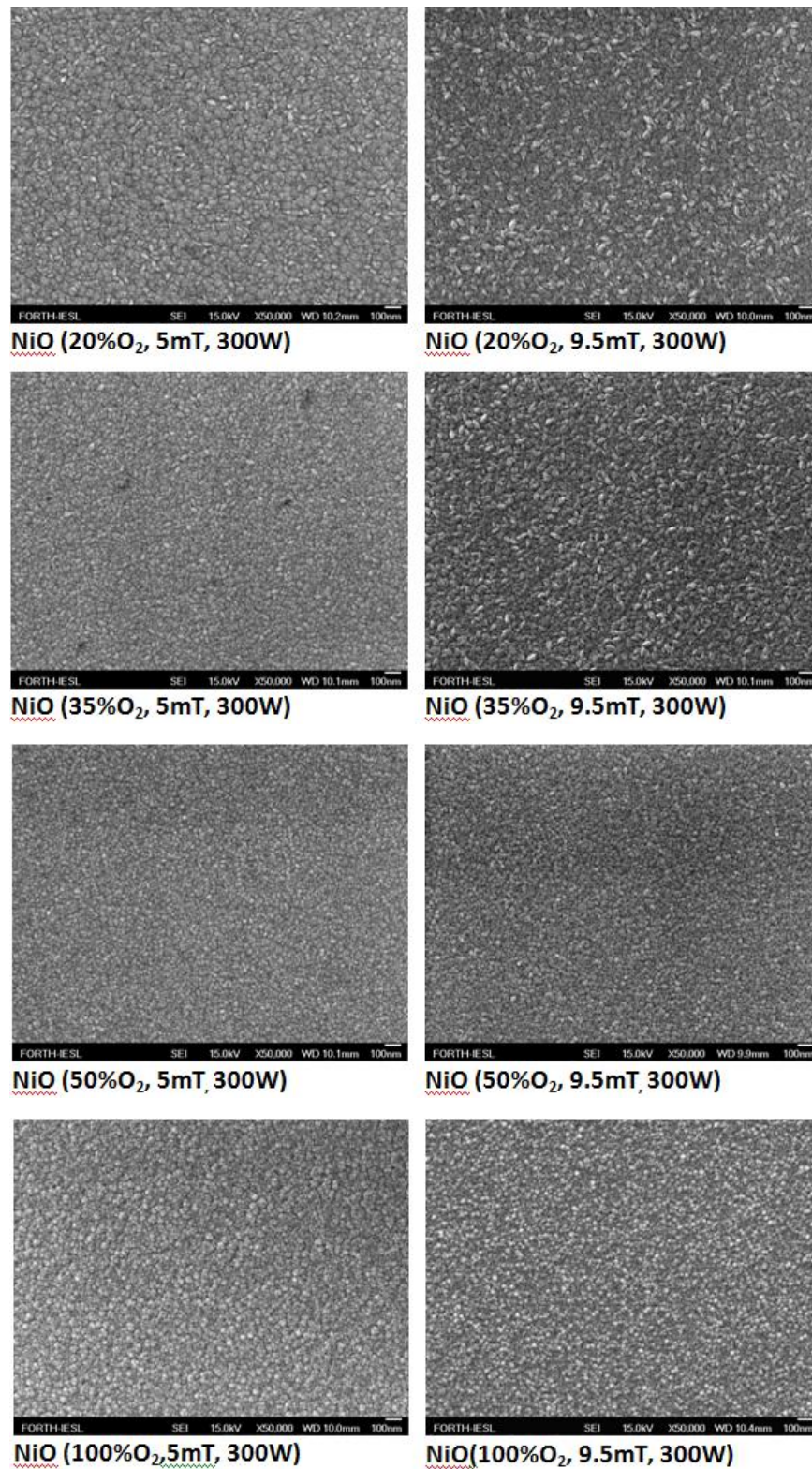
NiO (5%O₂, 9.5mT, 300W)



NiO (10%O₂, 5mT, 300W)



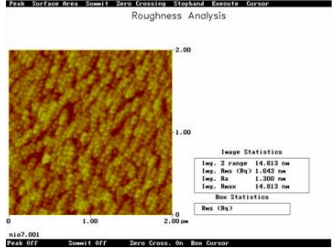
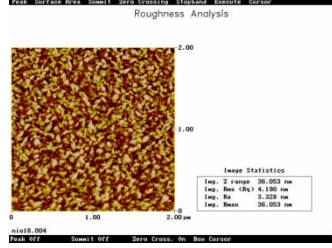
NiO (10%O₂, 9.5mT, 300W)

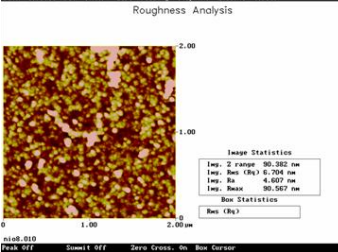
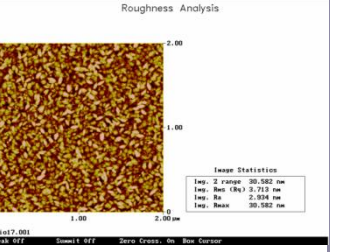
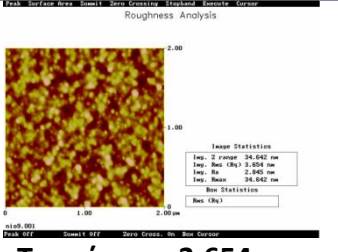
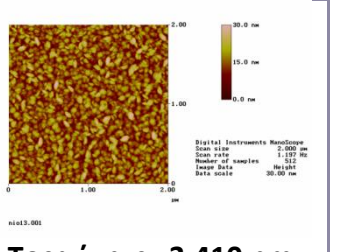
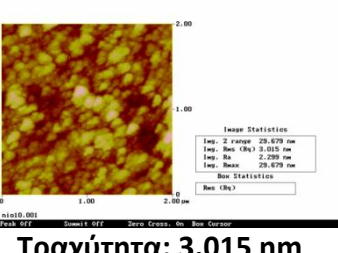
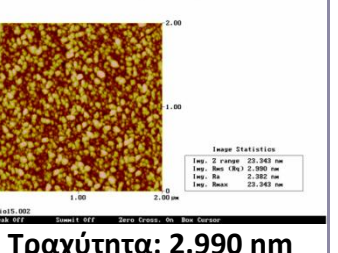
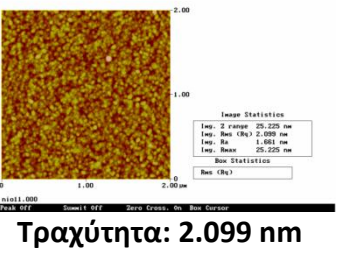
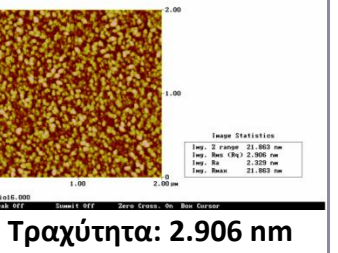
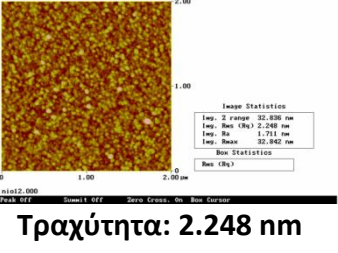
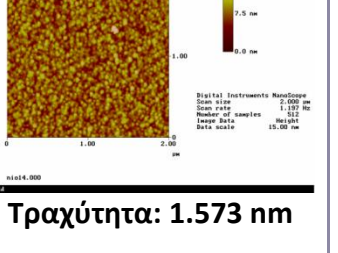


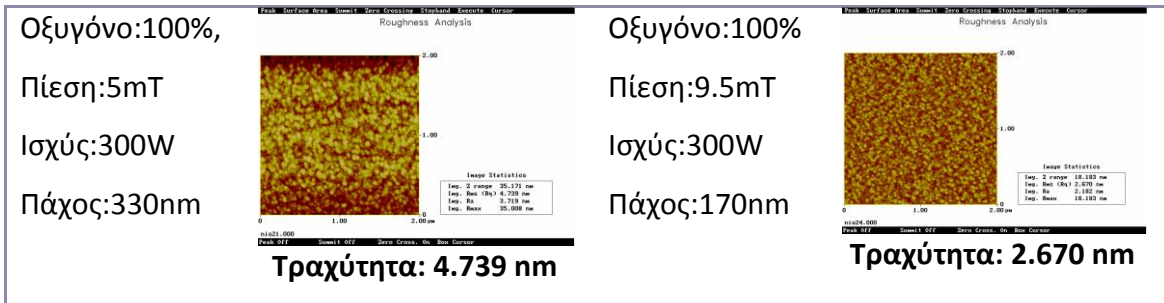
Εικόνα 5.10: Φωτογραφίες επιφάνειας με SEM των υμενίων NiO σε διαφορετικές ποσότητες Οξυγόνου(2.8%-100%) και πίεση εναπόθεσης 5mT(αριστερά) και 9.5mT(δεξιά)

Στη Εικόνα 5.10 παρατηρούμε τις φωτογραφίες των επιφανειών των υμενίων NiO μέσω SEM σε πιέσεις 5 mT (αριστερά) και 9.5mT(δεξιά) με την ποσότητα του οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar να μεταβάλλεται από 2.8%-100% .Γενικά, σε όλα τα δείγματα η μορφολογία της επιφάνειας παρουσιάζεται πορώδης και συμπαγής(compact) με μικρά grain size. Συγκεκριμένα, διακρίνεται μια μικρή αύξηση στο μέγεθος των κρυσταλλιτών στα δείγματα με πίεση 5mT και ποσοστό οξυγόνου 5% και 10%, που στη συνέχεια φαίνεται να πέφτει και να παραμένει σταθερή. Η αύξηση αυτή, σχετίζεται με την εμφάνιση των εντονότερων κορυφών που παρουσιάστηκαν στα διαγράμματα XRD (Εικ 5.7,5.8) για τα δείγματα με ποσοστό 5% και 10% O₂.Επίσης, παρατηρούνται στα δείγματα 5% , 10% και 20% O₂ σε πίεση 9.5mT, κρυσταλλίτες που έχουν αναπτυχθεί με τέτοιο τρόπο που εμφανίζουν σχήμα σαν "σπόρια". Δεν παρουσιάζονται άλλες διαφορές στις επιφάνειες των NiO με την αλλαγή της πίεσης από 5mT σε 9.5mT.

5.3.5 Μελέτη επιφανειών NiO από μικροσκόπιο AFM

Συνθήκες εναπόθεσης και πάχος υμενίων NiO	Εικόνες AFM	Συνθήκες εναπόθεσης και πάχος υμενίων NiO	Εικόνες AFM
Οξυγόνο:2.8% Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:115nm	 <p>Τραχύτητα: 1.643 nm</p>	Οξυγόνο:2.8% Πίεση:9.5mT Ισχύς:300W Πάχος:250m	 <p>Τραχύτητα: 4.109 nm</p>

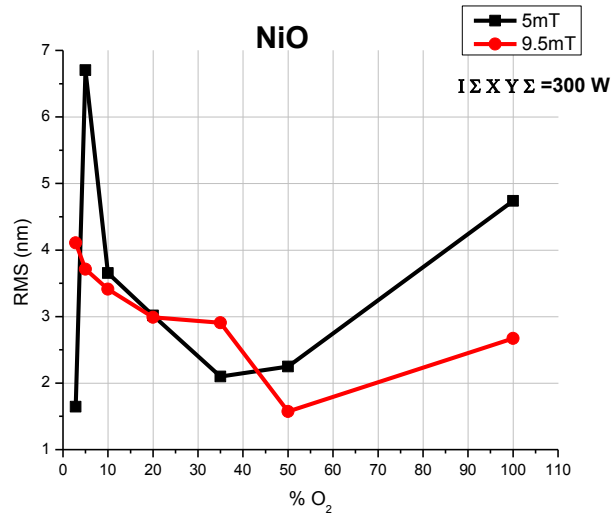
<p>Οξυγόνο:5%, Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:140nm</p>  <p>Τραχύτητα: 6.704 nm</p>	<p>Οξυγόνο:5%, Πίεση:9.5mT Ισχύς:300W Πάχος:240nm</p>  <p>Τραχύτητα: 3.713 nm</p>
<p>Οξυγόνο:10%, Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:240nm</p>  <p>Τραχύτητα: 3.654 nm</p>	<p>Οξυγόνο:10%, Πίεση:9.5mT, Ισχύς:300W Πάχος:280nm</p>  <p>Τραχύτητα: 3.410 nm</p>
<p>Οξυγόνο:20%, Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:270nm</p>  <p>Τραχύτητα: 3.015 nm</p>	<p>Οξυγόνο:20%, Πίεση:9.5mT, Ισχύς:300W Πάχος:280nm</p>  <p>Τραχύτητα: 2.990 nm</p>
<p>Οξυγόνο:35%, Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:280nm</p>  <p>Τραχύτητα: 2.099 nm</p>	<p>Οξυγόνο:35%, Πίεση:9.5mT, Ισχύς:300W Πάχος:300nm</p>  <p>Τραχύτητα: 2.906 nm</p>
<p>Οξυγόνο:50%, Πίεση:5mT Ισχύς:300W Πάχος:280nm</p>  <p>Τραχύτητα: 2.248 nm</p>	<p>Οξυγόνο:50%, Πίεση:9.5mT Ισχύς:300W Πάχος:240nm</p>  <p>Τραχύτητα: 1.573 nm</p>



Εικόνα 5.11: Φωτογραφίες επιφάνειας με AFM των υμενίων NiO σε διαφορετικές ποσότητες Οξυγόνου(2.8%-100%) και πίεση εναπόθεσης 5mT(αριστερά) και 9.5mT(δεξιά)

Οι φωτογραφίες των υμενίων μέσω AFM (Εικ. 5.11), παρουσιάζουν την μορφολογία της επιφάνειας του NiO δηλαδή, πόσο λεία ή τραχεία είναι. Αυτό που παρατηρείται για τα δείγματα που εναποτέθηκαν σε πίεση 5mT είναι ότι, στα 5%O₂ υπάρχει μία απότομη αύξηση της τραχύτητας(6.7nm) που στη συνέχεια πέφτει για τα δείγματα με 10%,20%,35% και 50%O₂ και αυξάνεται ξανά στα 100%O₂ στα 4.7nm. Αυτή η αύξηση παρατηρείται και στις φωτογραφίες SEM(Εικ 5.10) όπου φαίνεται να αυξάνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών μετά από τα 5%O₂ και στη συνέχεια να ξαναμειώνεται.

Στα δείγματα που εναποτέθηκαν στα 9.5mT, παρατηρούμε ότι η πιο τραχεία επιφάνεια ανήκει στο δείγμα με 2.8%O₂ και στη συνέχεια με την αύξηση του οξυγόνου, βλέπουμε μια σταδιακή μείωση της τραχύτητας μέχρι το δείγμα με 50%O₂ ενώ στα 100%O₂, υπάρχει μία μικρή αύξηση. Γενικά πιο τραχεία επιφάνεια παρουσιάζουν τα δείγματα που εναποτέθηκαν σε πίεση 5mT διότι έχουν και πιο μεγάλο ρυθμό εναπόθεσης.(Εικ 5.6). Στην παρακάτω Εικόνα 5.12 φαίνεται η εξάρτηση της τραχύτητας των επιφανειών σε σχέση με την ποσότητα του οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar στις πιέσεις 5 και 9.5mT.

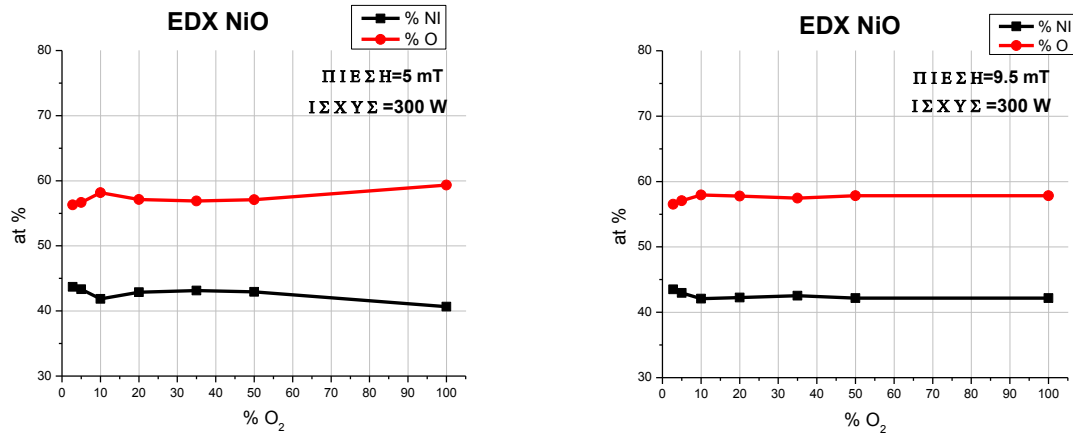


Εικόνα 5.12: Διάγραμμα που παρουσιάζει τη τραχύτητα των επιφανειών συναρτήσει της ποσότητας οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar σε πιέσεις 5 και 9.5mT.

5.3.6 Προσδιορισμός χημικής σύστασης υμενίων NiO με

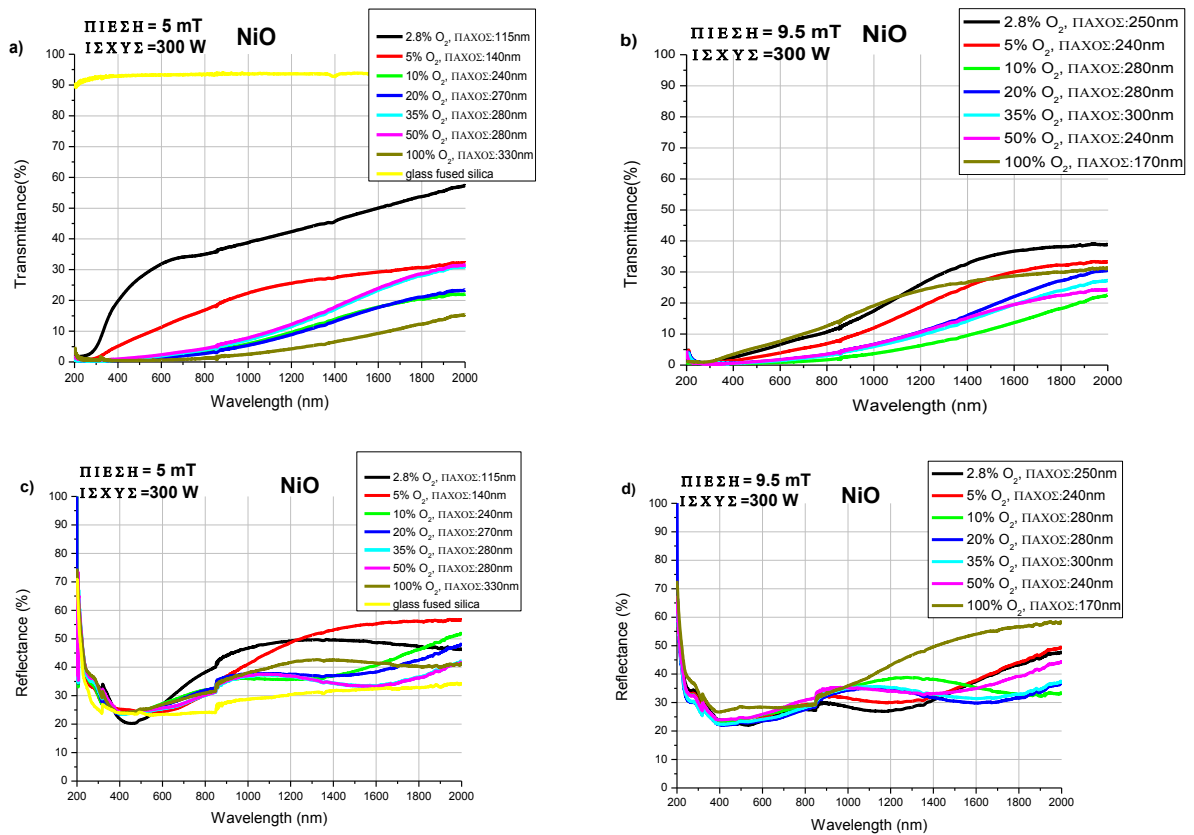
EDX(Ενεργειακής Διασποράς ακτίνων Χ)

Στην εικόνα 5.13 παρουσιάζεται η εκατοστιαία(%) περιεκτικότητα των στοιχείων που αποτελούν τα υμένια NiO. Όπως ήταν αναμενόμενο τα υμένια αποτελούνται από Νικέλιο και Οξυγόνο σε όλες τις ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar. Παρατηρούμε ότι η περιεκτικότητα του οξυγόνου και στις δύο πιέσεις, αυξάνεται λίγο μέχρι το ποσοστό 10%O₂ και στη συνέχεια παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τα 100%O₂. Το γεγονός ότι η περιεκτικότητα του οξυγόνου μένει σχεδόν σταθερή μετά τα 10%O₂, μπορεί να οφείλεται σε διάφορες αντιδράσεις οξείδωσης με τα διάφορα μέρη του θαλάμου εναπόθεσης αλλά επίσης και στην οξείδωση του στόχου που προκαλείται μετά από έναν ποσοστό O₂ στο πλάσμα, όπως είχαμε παρατηρήσει και στο ρυθμό εναπόθεσης στην Εικόνα 5.6.



Εικόνα 5.13: Διαγράμματα προσδιορισμού χημικής σύστασης NiO σε πίεση 5mT(αριστερά) και 9.5mT(δεξιά).

5.3.7 Οπτικές ιδιότητες υμενίων NiO

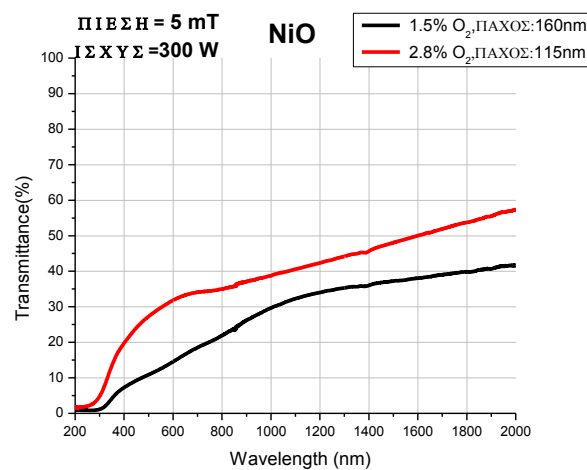


Εικόνα 5.14: Διαπερατότητα και ανακλαστικότητα υμενίων NiO σε διαφορετικές ποσότητες O₂ στο πλάσμα και σε πιέσεις 5mT(a,c) και 9.5mT(b,d)

Οι οπτικές μετρήσεις των υμενίων NiO που καταγράφηκαν σε πιέσεις 5mT(a,c) και 9.5mT(b,d) σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα, παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.14. Καταρχήν, παρατηρείται ότι η διαπερατότητα των υμενίων δεν είναι η ικανοποιητική και στις δύο πιέσεις, ειδικά για την περιοχή του ορατού φάσματος(400-700nm) και αυτό διότι δεν ξεπερνά τα 40% στο διάγραμμα **a)** και το 10% στο διάγραμμα **b)**. Τα υμένια στο διάγραμμα **b)** παρουσιάζουν πολύ μικρή διαπερατότητα σε όλες τις περιεκτικότητες οξυγόνου ενώ στο διάγραμμα **a)** η διαπερατότητα του υμενίου με 2.8%O₂ παρουσιάζεται αυξημένη σε σχέση με τα υμένια που εναποτέθηκαν με μεγαλύτερες περιεκτικότητες οξυγόνου στο πλάσμα.

Συνεπώς, διαπιστώνουμε ότι η διαπερατότητα των δειγμάτων επηρεάζεται εκτός από το πάχος τους και από την ποσότητα του οξυγόνου που έχουν εναποτεθεί αλλά και από την πίεση εναπόθεσης. Επίσης, οι οπτικές ιδιότητες ενός υλικού επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό και από τη μορφολογία της επιφάνειας. Όταν η επιφάνεια ενός υλικού είναι αρκετά τραχεία με αρκετές ατέλειες τότε υπάρχουν πολλές σκεδάσεις της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαπερατότητα του.[2]Αυτή η αλλαγή στη μορφολογία της επιφάνειας μπορεί να φανεί και από τα διαγράμματα ανακλαστικότητας(c,d). Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι το NiO εμφανίζει εκτός από κενά (vacancies) Ni²⁺ και Ni³⁺, λόγω της παρουσίας Ni₂O₃ που επηρεάζει τη διαπερατότητα του NiO λειτουργώντας σαν κέντρα χρώματος/απορρόφησης (colour centers). Όσο πιο στοιχειομετρικό είναι το NiO τόσο καλύτερες οπτικές ιδιότητες παρουσιάζει λόγω λιγότερων ατελειών, ενώ η εμφάνιση του Ni₂O₃ έχει σαν αποτέλεσμα την παρουσία Ni³⁺ κενών που μειώνουν τη διαπερατότητα των υμενίων. [1,5-8,14].Συνεπώς, λόγω των παραπάνω, μπορούμε να υποθέσουμε ότι, το δείγμα NiO με 2.8%O₂ που εμφανίζει τη καλύτερη διαπερατότητα, οφείλεται πιθανότατα στην καλύτερη στοιχειομετρία του NiO που οδηγεί στη καλύτερη μορφολογία της επιφάνειάς του και παρουσιάζει μία πιο ομοιόμορφη κατανομή κρυσταλλιτών αλλά και μικρή τραχύτητα(1.64nm), όπως παρατηρήσαμε από τις φωτογραφίες SEM και AFM(Εικ.5.10 και 5.11 αντίστοιχα),

Το γεγονός ότι το υμένιο με 2.8%O₂ εμφάνισε την καλύτερη διαπερατότητα, προκάλεσε την ανάγκη να διερευνηθεί περαιτέρω, ώστε να διαπιστωθεί αν εμφανίζει ακόμα μεγαλύτερη διαπερατότητα με μικρότερη ποσότητα οξυγόνου(1.5%) στο πλάσμα στις ίδιες συνθήκες(5mT,300W). Συνεπώς, πραγματοποιήθηκε ακόμα μία εναπόθεση υμενίου NiO με 1.5% O₂ στο πλάσμα πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού(fused silica). Στην παρακάτω Εικόνα 5.15 παρουσιάζεται η διαπερατότητα του NiO 2.8% και 1.5% O₂.

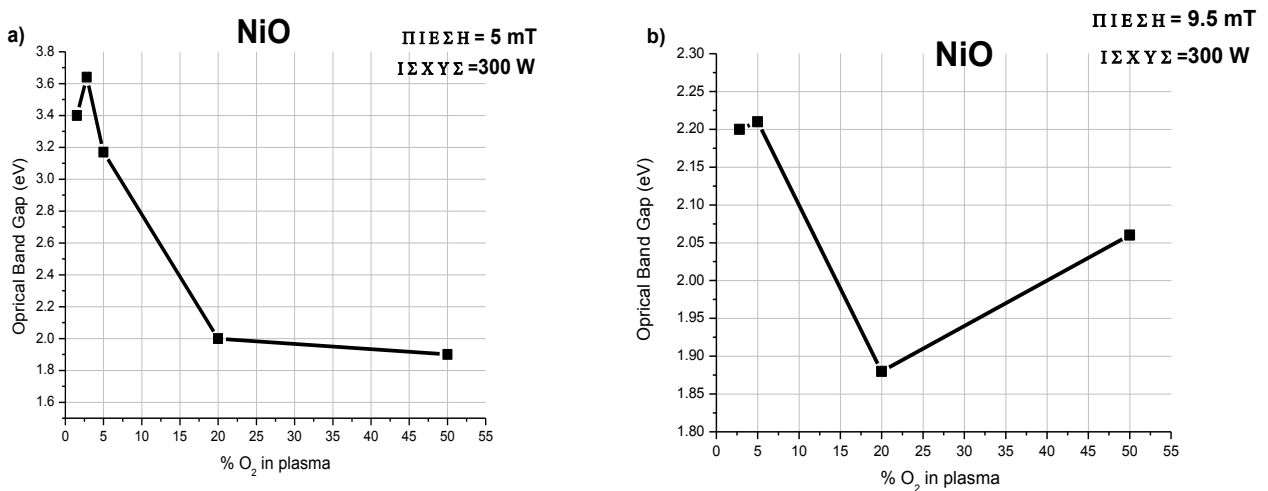


Εικόνα 5.15: Διαπερατότητα υμενίων NiO με ποσοστό οξυγόνου 1.5% και 2.8%

Όπως παρατηρούμε το υμένιο NiO με 1.5%O₂ εμφανίζεται μικρότερη διαπερατότητα από το NiO με 2.8%O₂. Επομένως, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το οξυγόνο σε ποσοστό 2.8% εμφανίζει την καλύτερη διαπερατότητα σε σχέση με όλες τις άλλες περιεκτικότητες οξυγόνου(1.5%,5%, 10%,20%,30%, 50% και 100%).Στο επόμενο κεφάλαιο θα δούμε ότι η διαπερατότητα του αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό όταν υποστεί ανόπτηση γεγονός που οφείλεται στην βελτίωση της στοιχειομετρίας του.

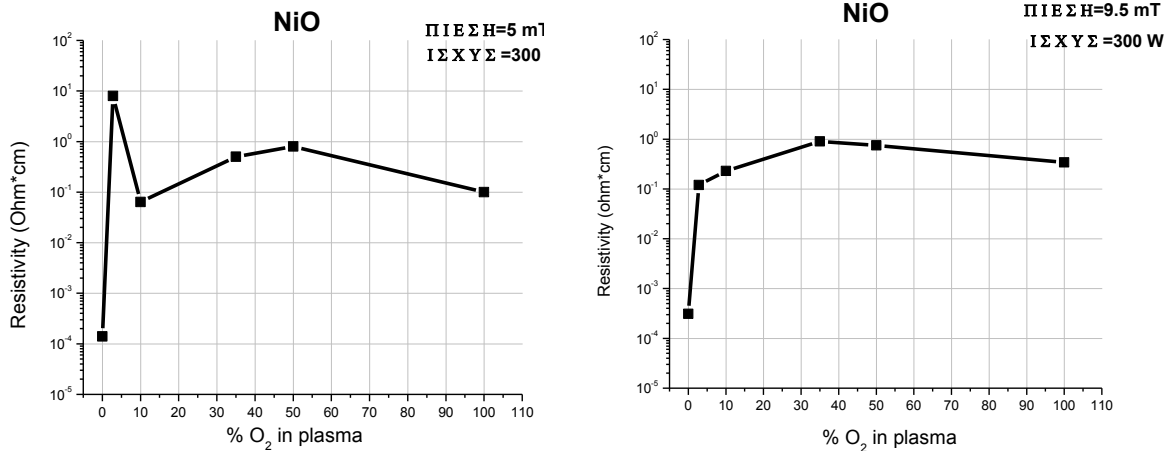
5.3.8 Μελέτη ενεργειακού χάσματος υμενίων NiO

Στην Εικόνα 5.16 παρουσιάζεται το οπτικό χάσμα των υμενίων NiO σε συνάρτηση με το ποσοστό του οξυγόνου στο πλάσμα. Να θυμίσουμε ότι το οπτικό χάσμα του NiO που αναφέρεται στην βιβλιογραφία κυμαίνεται από 3.6-4 eV. Το οπτικό χάσμα του NiO 2.8%O₂ σε πίεση εναπόθεσης 5mT, υπολογίστηκε 3.64 eV που συμπίπτει με τη παραπάνω τιμή. Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο οπτικό χάσμα παρουσιάζετε στο δείγμα με 2.8%O₂ που συμπίπτει με το γεγονός ότι εμφανίζει τη καλύτερη διαπερατότητα από τα υπόλοιπα δείγματα. Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι γύρω στο 2,8%O₂ στο πλάσμα δημιουργείται πιο στοιχειομετρικό NiO ενώ για μικρότερες και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις O₂ τα χαρακτηριστικά (οπτικά και δομικά) των υμενίων είναι αλλοιωμένα πιθανότητα λόγω ανάπτυξης της φάσης Ni₂O₃.



Εικόνα 5.16: Οπτικό χάσμα υμενίων NiO σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα σε πίεση 5(a) και 9.5mT(b) και ισχύς 300W.

5.3.9 Ηλεκτρικές ιδιότητες υμενίων NiO



Εικόνα 5.17: Ειδική αντίσταση υμενίων NiO με ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα 0%-100% σε πίεση 5 και 9.5mT και ισχύ 300W

Παρατηρούμε από την Εικόνα 5.17, ότι με την είσοδο του οξυγόνου στο πλάσμα η ειδική αντίσταση των υμενίων αυξήθηκε κατακόρυφα από τα $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ που ήταν για το καθαρό Ni(μέταλλο) στα 10 $\Omega \cdot \text{cm}$ στα 2.8%O₂ στη πίεση των 5mT. Στα 10%O₂ (5mT) υπάρχει μία μείωση της ειδικής αντίστασης στα $6.4 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ που στη συνέχεια με την περαιτέρω αύξηση του οξυγόνου στο πλάσμα, καταλήγει στα 0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ στα 100%O₂. Το γεγονός ότι το υμένιο με 2.8%O₂ στο πλάσμα εμφανίζει την μεγαλύτερη ειδική αντίσταση, οφείλεται στην καλύτερη στοιχειομετρία που παρουσιάζει, σε σχέση με τα υμένια που εναποτέθηκαν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση οξυγόνου και πιθανότατα εμφανίζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση κενών(οπών) Ni²⁺, αλλά και Ni³⁺ λόγω της φάσης Ni₂O₃ με αποτέλεσμα τη μείωση της αντίστασης. Την συμπεριφορά αυτή έχουν παρατηρήσει και άλλοι ερευνητές που έχουμε αναφέρει στο Κεφάλαιο 2 [3][6][11]

Η μόνη διαφορά στις ηλεκτρικές ιδιότητες ανάμεσα στα υμένια που εναποτέθηκαν με 5mT και αυτά με 9.5mT είναι το δείγμα με 2.8%O₂ που στα 5mT εμφανίζει μεγαλύτερη αντίσταση κατά μία τάξη μεγέθους σε σχέση με το ίδιο δείγμα σε πίεση 9.5mT.

Συμπεράσματα

Σε αυτή την ενότητα μελετήσαμε τα οπτικά, δομικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του NiO. Καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι το υμένιο με 2.8%O₂ εμφανίζει τις καλύτερες οπτικές (διαπερατότητα) και δομικές ιδιότητες σε πίεση εναπόθεσης 5mT και ισχύ 300W, σε σχέση με τις υπόλοιπες εναποθέσεις που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές περιεκτικότητες οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar και σε πιέσεις 5 και 9.5mT. Βέβαια τα οπτικά χαρακτηριστικά του NiO δεν ικανοποιούν τις προδιαγραφές για να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο σε ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές και αυτό διότι, όπως αναφέραμε και στο Κεφάλαιο 1, τα υμένια που αποτελούν την διάταξη πρέπει να είναι όσο το δυνατό πιο διαπερατά στο ορατό φάσμα (~ 80%) ώστε να μην παρατηρείται απορρόφηση της ακτινοβολίας στην αρχική του κατάσταση(αποχρωματισμού). Συνεπώς, για να βελτιώσουμε τη διαπερατότητα των υμενίων NiO και συγκεκριμένα του 2.8%O₂, πραγματοποιήθηκαν εναποθέσεις με πρόσμιξη Al που τα αποτελέσματά τους αναφέρονται στην παρακάτω ενότητα.

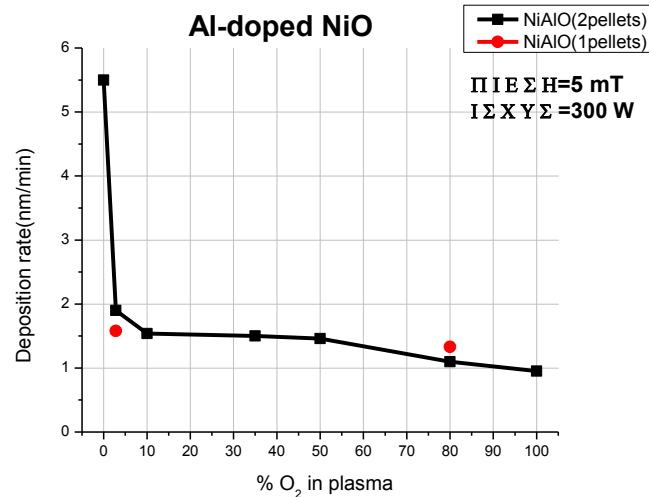
5.4 Ιδιότητες υμενίων NiO με πρόσμιξη (doping) Al (NiAlO)

Στη συγκεκριμένη ενότητα, αναφέρονται τα αποτελέσματα των οπτικών, δομικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υμενίων NiO με πρόσμιξη(doping) Al που εναποτέθηκαν σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου(1.5-100%) σε πίεση 5mT και ισχύ 300W. Η πρόσμιξή του Al στο NiO έγινε, τοποθετώντας δύο δισκία Al πάνω στο στόχο Ni ώστε να πραγματοποιηθούν οι εναποθέσεις. Επίσης, έγιναν και δύο εναποθέσεις με ένα δισκίο Al πάνω στο στόχο ώστε να διαπιστωθούν τυχόν διαφορές στις ιδιότητες των υμενίων.

Ο κύριος σκοπός με την επιλογή του Al σαν πρόσμιξη στο NiO, έγινε διότι θέλαμε να αυξήσουμε την διαπερατότητα των υμενίων NiO. Μερικές μελέτες αναφέρουν ότι η πρόσμιξη του Al στο NiO προκαλεί αύξηση της διαπερατότητας του NiO(έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2).[9][13].Επίσης, η πρόσμιξη του Al στο NiO φαίνεται να επιφέρει μια αύξηση της διαπερατότητας στη διαφανή κατάσταση(bleached) όταν χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο σε ηλεκτροχρωματικές εφαρμογές, ενώ ταυτόχρονα διατηρεί και την ικανότητα του να σκουραίνει (coloured). Στο Κεφάλαιο 6 θα αναφερθούν αναλυτικά οι διαφορές των ιδιοτήτων του NiO και NiAlO.

5.4.1 Μελέτη ρυθμού εναπόθεσης NiAlO

Στην παραπάνω Εικόνα 5.18 παρουσιάζεται ο ρυθμός εναπόθεσης του NiAlO σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου με δύο δισκία(pellets) Al αλλά και με ένα δισκίο Al. Ο ρυθμός εναπόθεσης ακολουθεί την ίδια πτωτική πορεία, σε σχέση με το ρυθμό εναπόθεσης που είδαμε για το NiO(Εικ. 5.6), με την είσοδο του οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar.

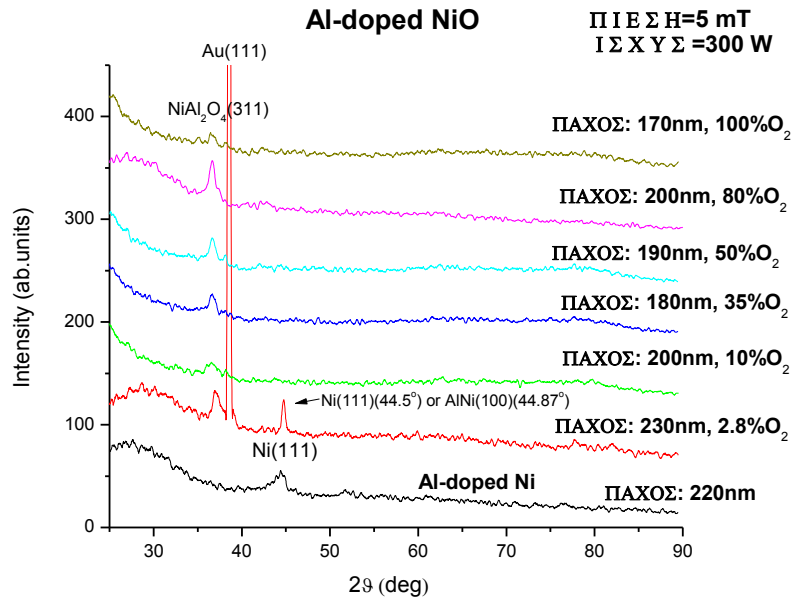


Εικόνα 5.18: Ρυθμός εναπόθεσης NiAlO σε πίεση 5mT, ισχύς 300W και σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα

5.4.2 Μελέτη δομής NiAlO με χρήση XRD

Στην Εικόνα 5.19 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα διαγράμματα XRD του NiAlO. Τα υμένια εμφάνισαν μικρή κρυσταλλικότητα διότι όλες οι κορυφές περίθλασης παρουσιάστηκαν ασθενείς. Συγκεκριμένα, το δείγμα NiAl, που εναποτέθηκε χωρίς ροή οξυγόνου στο πλάσμα, εμφανίζει μία ασθενής κορυφή που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο Ni(111)(ICCD card No04-0850). Το υμένιο που εναποτέθηκε με 2.8%O₂ στο πλάσμα, παρουσιάζει τρεις κορυφές. Η πιο έντονη κορυφή αντιστοιχεί στο χρυσό(Au) διότι στο συγκεκριμένο δείγμα πραγματοποιήθηκε επιμετάλλωση με χρυσό ώστε να γίνουν ηλεκτρικές μετρήσεις. Η κορυφή που εμφανίζεται στη γωνία περίθλασης $2\theta=37^\circ$ φαίνεται ότι συμπίπτει στο NiAl₂O₄ και στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο του (311) (ICCD card No78-1601), ενώ η τρίτη κορυφή στη σειρά εμφανίζεται σε γωνία περίθλασης $2\theta=44.7^\circ$ και μπορεί να αντιστοιχεί στο επίπεδο Ni (111) που εμφανίζεται στη γωνία $2\theta=44.5^\circ$ ή στο επίπεδο AlNi (100) (ICCD card No02-1261) που εμφανίζεται στη γωνία 44.8° . Τα υπόλοιπα υμένα NiAlO που εναποτέθηκαν σε ποσοστό οξυγόνου 10%,35%,50%,80% και 100%, εμφανίζουν μόνο

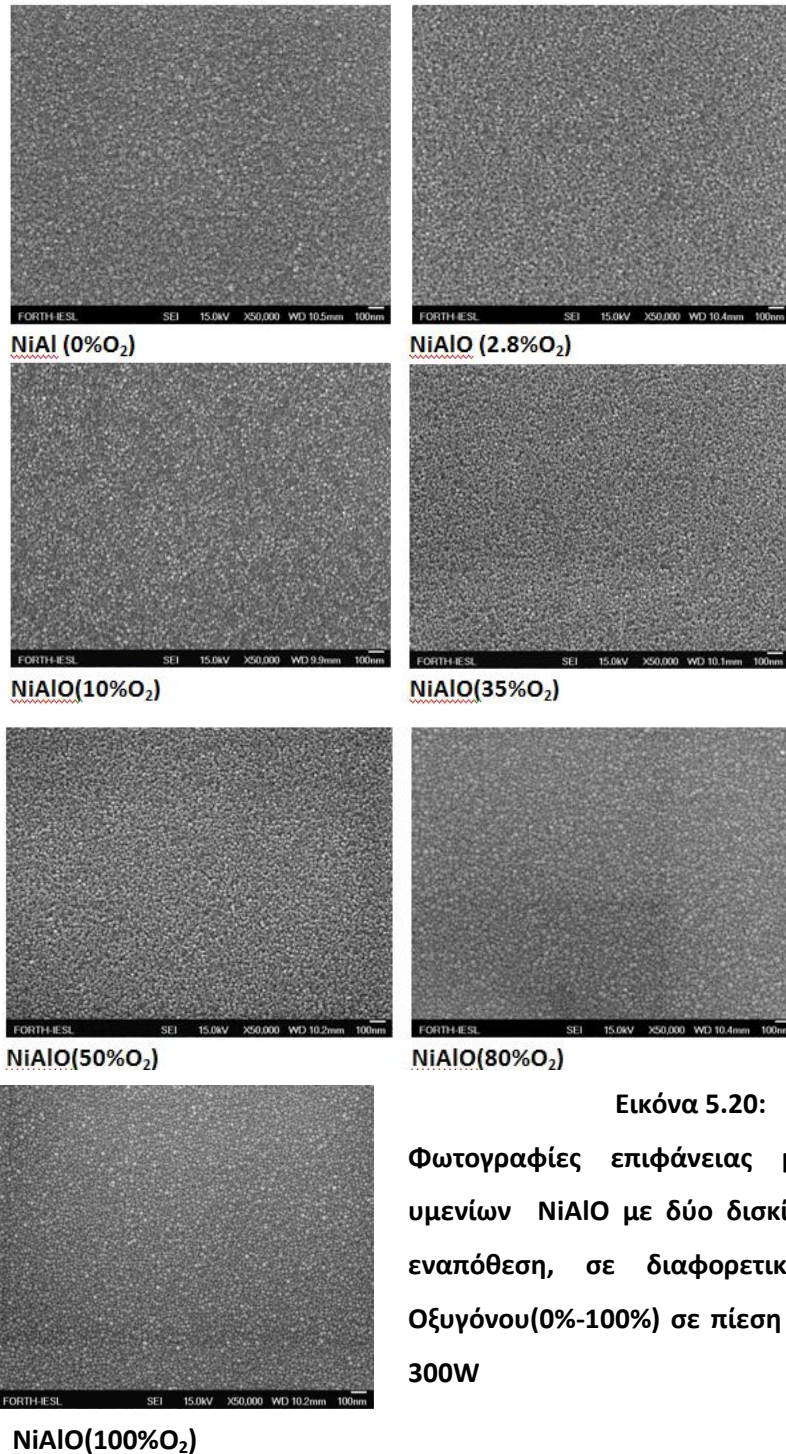
ασθενείς ανακλάσεις στο επίπεδο (311) του NiAl_2O_4 . Γενικά όλα τα δείγματα NiAlO δεν εμφανίζουν καλή κρυσταλλικότητα και το grain size υπολογίστηκε να είναι περίπου 5-10nm αν και ο υπολογισμός ήταν δύσκολος λόγω της ανωμαλίας των κορυφών.



Εικόνα 5.19: Διάγραμμα XRD του Al-doped NiO που εναποτέθηκε σε διάφορες ποσότητες O_2 στο πλάσμα O_2+Ar . Η Πίεση και η Ισχύς κατά την εναπόθεση ήταν 5mT και 300W αντίστοιχα.

5.4.3 Μελέτη επιφάνειας NiAlO με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM

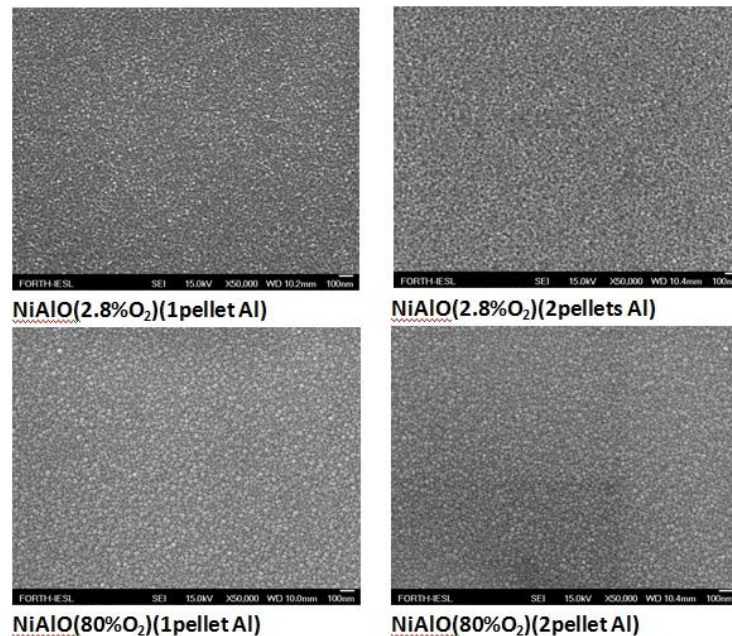
Στην παρακάτω Εικόνα 5.20, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες επιφάνειας των υμενίων Al-doped NiO από SEM, που εναποτέθηκαν με 2 δισκία Al σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα.



Εικόνα 5.20:

Φωτογραφίες επιφάνειας με SEM των υμενίων NiAlO με δύο δισκία Al κατά την εναπόθεση, σε διαφορετικές ποσότητες Οξυγόνου(0%-100%) σε πίεση 5mT και ισχύς 300W

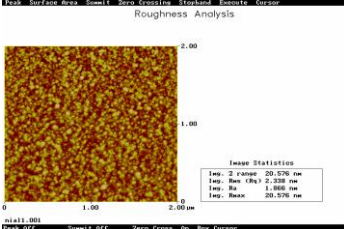
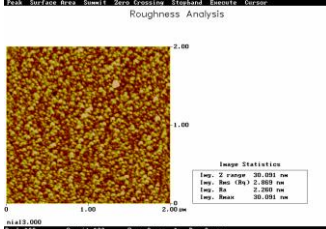
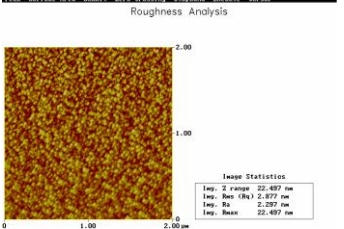
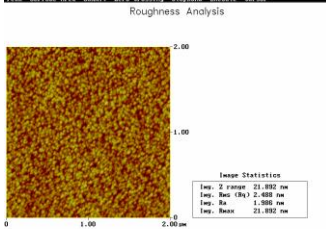
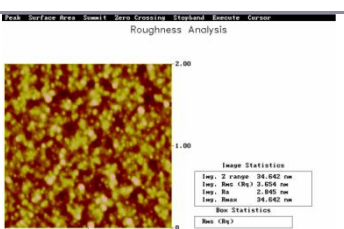
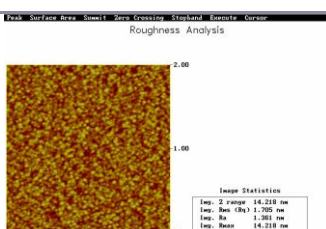
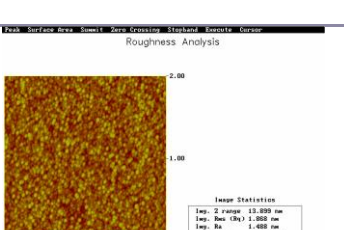
Οι παραπάνω επιφάνειες των δειγμάτων δεν εμφανίζουν μεγάλες διαφορές, ως αναφορά τη μορφολογία τους, σε σχέση με τις επιφάνειες των NiO(Εικ. 5.10) εμφανίζοντας πορώδη και ομοιογενή επιφάνειες. Στην παρακάτω Εικόνα 5.21 παραθέτουμε τις φωτογραφίες επιφανειών των υμενίων που εναποτέθηκαν με ένα δισκίο Al αλλά και τις αντίστοιχες, με δύο δισκία(pellets) Al, ώστε να διαπιστώσουμε αν υπάρχουν αλλαγές στην επιφάνεια με παραπάνω ποσότητα Al στο δείγμα.



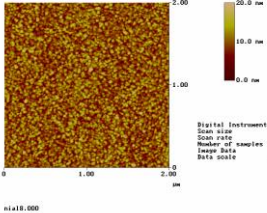
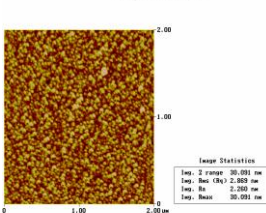
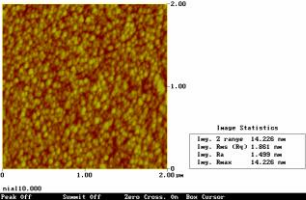
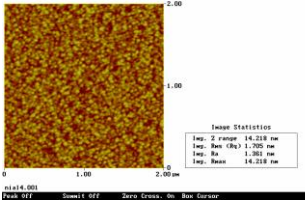
Εικόνα 5.21: Φωτογραφίες επιφάνειας με SEM των υμενίων Al-doped NiO με ένα και δύο δισκία Al κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης με ποσότητες Οξυγόνου 2.8% και 80% σε πίεση 5mT και ισχύς 300W.

Όπως φαίνεται και από την παραπάνω εικόνα δεν υπάρχει κάποια εμφανής διαφορά στη μορφολογία της επιφάνειας ανάμεσα σε αυτές που εναποτέθηκαν με ένα ή δύο δισκία Al.

5.4.4 Μελέτη επιφανειών NiAlO με μικροσκόπιο AFM

Συνθήκες εναπόθεσης και πάχος υμενίων NiAlO	Εικόνες AFM	Συνθήκες εναπόθεσης και πάχος υμενίων NiAlO	Εικόνες AFM
Οξυγόνο:0%, Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:220nm	 <p>Τραχύτητα: 2.338 nm</p>	Οξυγόνο:2.8%, Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:230nm	 <p>Τραχύτητα: 2.869 nm</p>
Οξυγόνο:10%, Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:200nm	 <p>Τραχύτητα: 2.877 nm</p>	Οξυγόνο:35%, Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:180nm	 <p>Τραχύτητα: 2.488 nm</p>
Οξυγόνο:50%, Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:190nm	 <p>Τραχύτητα: 2.648 nm</p>	Οξυγόνο:80%, Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:180nm	 <p>Τραχύτητα: 1.705 nm</p>
Οξυγόνο:100% Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:170nm	 <p>Τραχύτητα: 1.868 nm</p>		

Εικόνα 5.22: Φωτογραφίες επιφάνειας με AFM των υμενίων NiAlO με δύο δισκία Al κατά την εναπόθεση, σε διαφορετικές ποσότητες Οξυγόνου(0%-100%) με πίεση 5mT και ισχύ 300W

Συνθήκες εναπόθεσης και πάχος υμενίων NiAlO	Εικόνες AFM	Συνθήκες εναπόθεσης και πάχος υμενίων NiAlO	Εικόνες AFM
Οξυγόνο:2.8%, Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:190nm 1 δισκίο Al	 <p>Τραχύτητα: 2.891 nm</p>	Οξυγόνο:2.8%, Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:230nm 2 δισκία Al	 <p>Τραχύτητα: 2.869 nm</p>
Οξυγόνο:80%, Πίεση:5mT, Ισχύς:300W Πάχος:240nm 1 δισκίο Al	 <p>Τραχύτητα: 1.861 nm</p>	Οξυγόνο:80%, Πίεση:5mT, Ισχύς:200W Πάχος:180nm 2 δισκία Al	 <p>Τραχύτητα: 1.705 nm</p>

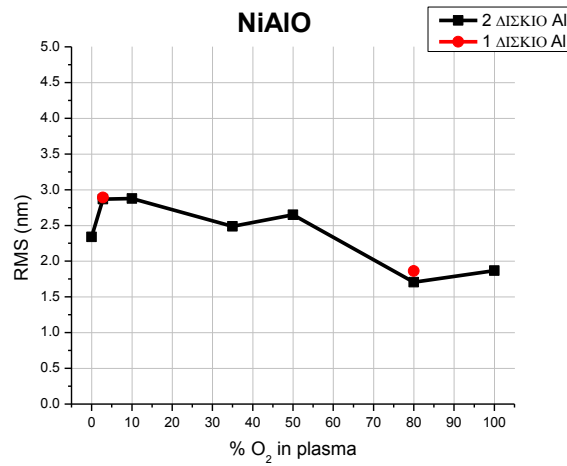
Εικόνα 5.23: Φωτογραφίες επιφάνειας με AFM των υμενίων NiAlO με ένα και δύο δισκία Al κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης με ποσότητες Οξυγόνου 2.8% και 80% σε πίεση 5mT και ισχύς 300W.

Στην Εικόνα 5.22 παρατηρούμε ότι η τραχύτητα των επιφανειών των υμενίων NiAlO, παραμένει σχεδόν σταθερή (2-3nm) μέχρι το ποσοστό οξυγόνου στα 50%, ενώ στα 80 και 100% O₂ υπάρχει μία μικρή πτώση της τραχύτητας στα 1.7 και 1.8nm αντίστοιχα.

Στην Εικόνα 5.23, παρουσιάζονται οι επιφάνειες των υμενίων NiAlO με ένα και δύο δισκία Al. Δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στην τραχύτητα των υμενίων, όπως είδαμε και στις φωτογραφίες SEM.

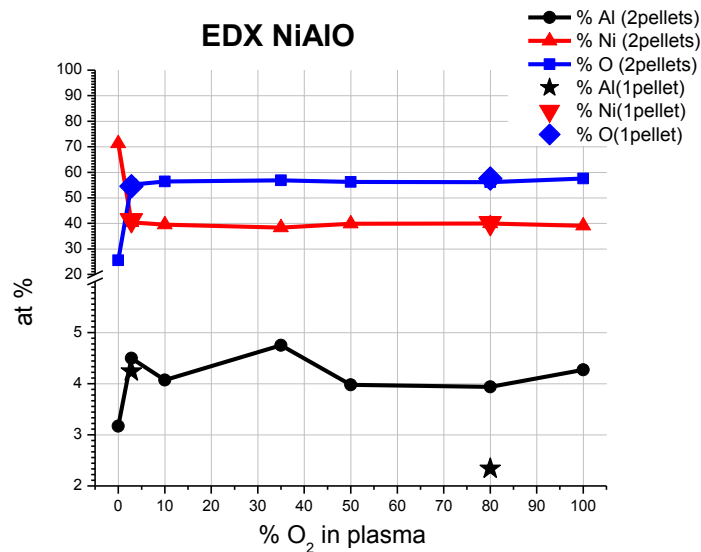
Επομένως, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι, η πρόσμιξη του Al στο NiO, όπως παρατηρήσαμε από φωτογραφίες επιφανειών από SEM και AFM, δεν επηρεάζει την επιφάνεια του NiO, αλλά αντιθέτως δημιουργεί μια πιο λεία(smooth) επιφάνεια. Το

σχετικό διάγραμμα που παρουσιάζει τη τραχύτητα του NiAlO σε σχέση με το ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar φαίνεται στην Εικόνα 5.24



Εικόνα 5.24: Διάγραμμα που παρουσιάζει τη τραχύτητα των επιφανειών NiAlO συναρτήσει της ποσότητας οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar με ένα και δύο δισκία Al.

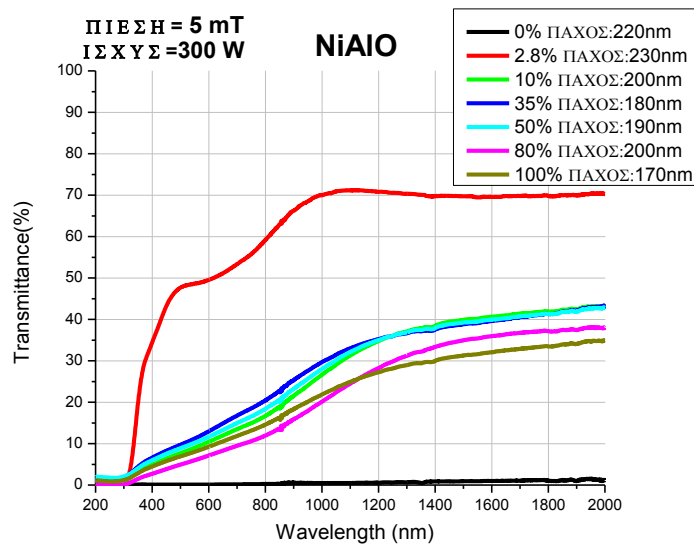
5.4.5 Προσδιορισμός χημικής σύστασης υμενίων NiAlO με EDX(Ενεργειακής Διασποράς ακτίνων X)



Εικόνα 5.25: Διαγράμματα προσδιορισμού χημικής σύστασης NiAlO με ένα και δύο δισκία Al σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα

Στην εικόνα 5.25 παρουσιάζεται η εκατοστιαία(%) περιεκτικότητα των στοιχείων που αποτελούν τα υμένια NiAlO. Όπως είναι φανερό, η ποσότητα(εκατοστιαία) του Al στα υμένια μένει σταθερή σε όλες τις ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα. Η μόνη διαφορά που παρουσιάζεται είναι ότι στα 80%O₂ το υμένιο με 1 δισκίο Al, εμφανίζεται σε μικρότερη ποσότητα(%), σε σχέση με αυτό που εναποτέθηκε με 2 δισκία. Επίσης, με την εισαγωγή οξυγόνου στο πλάσμα (2.8%) βλέπουμε μια αύξηση του ποσοστού του οξυγόνου στα υμένια που στη συνέχεια, παραμένει σταθερή σε όλες τις ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα.

5.4.6 Μελέτη οπτικών ιδιοτήτων υμενίων NiAlO

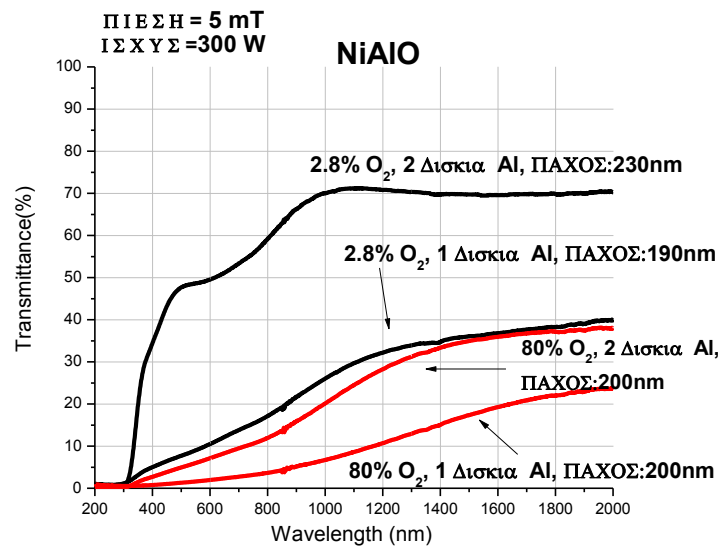


Εικόνα 5.26: Διαπερατότητα υμενίων NiAlO σε διαφορετικές ποσότητες O₂ στο πλάσμα με δύο δισκία Al.

Από τα διαγράμματα της διαπερατότητας στην Εικόνα 5.26 παρατηρούμε ότι, το υμένιο με 2.8%O₂ στο πλάσμα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διαπερατότητα σε ποσοστό 40-60% στο ορατό φάσμα. Βλέπουμε μία σαφή αύξηση της διαπερατότητας σε σχέση με το ίδιο υμένιο NiO(2.8%O₂)[Εικ.5.14 (a)] περίπου κατά 20% ,που είχαν εναποτεθεί με

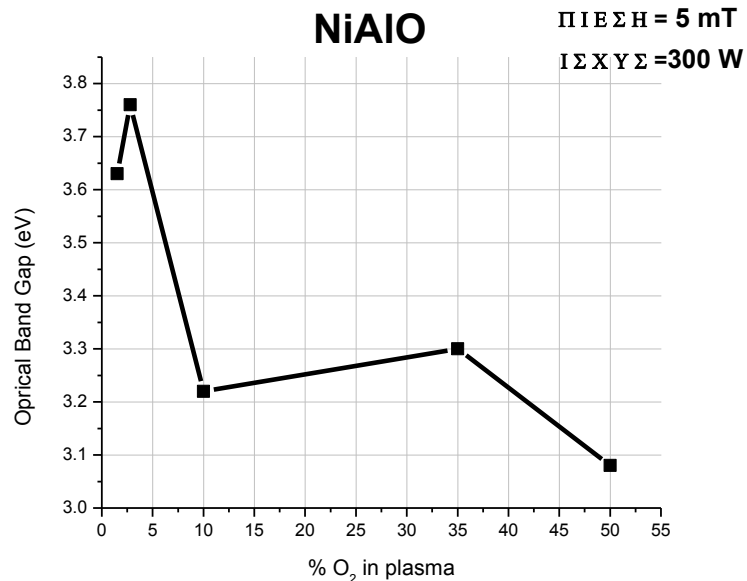
τις ίδιες ακριβώς συνθήκες πίεσης και ισχύος(5mT και 300W αντίστοιχα). Επίσης, υπάρχει αύξηση της διαπερατότητας και στα υπόλοιπα υμένια NiAlO με μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα σε σχέση με τα αντίστοιχα NiO δείγματα. Στο επόμενο κεφάλαιο θα παρατεθούν αναλυτικότερα οι οπτικές ,και όχι μόνο, διαφορές των υμενίων NiAlO και NiO.

Στην Εικόνα 5.27 βλέπουμε ότι τα δείγματα με δύο δισκία Al εμφανίζουν μια καθαρά μεγαλύτερη διαπερατότητα από τα υμένια που εναποτέθηκαν με ένα δισκίο Al στο στόχο.



Εικόνα 5.27: Διαπερατότητα υμενίων NiAlO σε διαφορετικές ποσότητες O₂ στο πλάσμα με ένα και δύο δισκία Al.

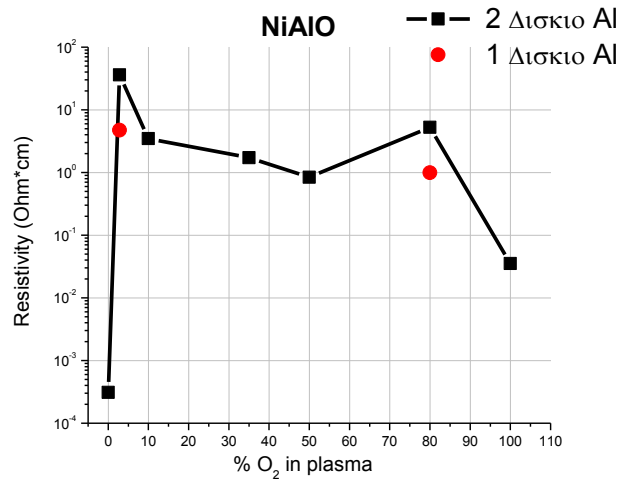
5.4.7 Μελέτη ενεργειακού χάσματος υμενίων NiAlO



Εικόνα 5.28: Οπτικό χάσμα υμενίων NiAlO σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα σε πίεση 5mT και ισχύς 300W.

Από την Εικόνα 5.28 μπορούμε να παρατηρήσουμε τις μεταβολές στο ενεργειακό χάσμα του NiAlO, καθώς μεταβάλλεται το ποσοστό του οξυγόνου στο πλάσμα. Εμφανίζεται μια αύξηση του ενεργειακού χάσματος σε όλα τα υμένια NiO με την πρόσμιξη του Al. Χαρακτηριστικά, στο δείγμα που εμφανίζει την καλύτερη διαπερατότητα (2.8%O₂) το χάσμα αυξήθηκε από 3.64eV που αντιστοιχεί στο υμένιο του NiO, στα 3.76eV για το NiAlO. Στο επόμενο κεφάλαιο θα δούμε πιο αναλυτικά τις διαφορές, στο ενεργειακό τους χάσμα και όχι μόνο, που παρουσιάζουν τα υμένια NiO σε σχέση με τα NiAlO.

5.4.8 Ηλεκτρικές ιδιότητες υμενίων NiAlO



Εικόνα 5.29: Ειδική αντίσταση δειγμάτων NiAlO και πως μεταβάλλεται σε διαφορετικό ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα, σε πίεση 5mT και ισχύ 300W με ένα και δύο δισκία Al.

Από την Εικόνα 5.29 παρατηρούμε τη μεταβολή της ειδικής αντίστασης του NiAlO σε διαφορετικές περιεκτικότητες οξυγόνου στο πλάσμα. Παρατηρούμε ότι η ειδική αντίσταση αυξάνεται ραγδαία με την εισαγωγή οξυγόνου (2.8%O₂) φτάνοντας τα 36 Ω*cm. Η αντίστοιχη ειδική αντίσταση με την εισαγωγή οξυγόνου στο πλάσμα για το NiO (2.8%O₂) (Εικ.4.17) ήταν στα 10 Ω*cm. Εμφανίζεται μια αύξηση στην ειδική αντίσταση με την πρόσμιξη του Al. Αυτή η αύξηση σχετίζεται με το γεγονός ότι, το Al λειτουργεί σαν δότης ηλεκτρονίων στο NiO με αποτέλεσμα να καλύπτει τα κενά (Ni²⁺) του Ni. Επομένως, η συγκέντρωση των οπών μειώνεται με επακόλουθο την αύξηση την αντίστασης.[9][13] Επίσης, βλέπουμε ότι τα υμένια που εναποτέθηκαν με 1 δισκίο Al(κόκκινες κουκίδες) παρουσιάζουν μειωμένη αντίσταση σε σχέση με τα υμένια που εναποτέθηκαν με 2 δισκία Al, που μπορεί να είναι αποτέλεσμα της μικρότερης ποσότητας Al στο NiO(Εικ.5.25), οπότε να παρουσιάζει χαμηλότερη αντίσταση, ενισχύοντας έτσι την υπόθεση που κάναμε προηγουμένως.

Συμπεράσματα

Στη συγκεκριμένη ενότητα παρατηρήσαμε τα χαρακτηριστικά των υμενίων NiAlO σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα O_2+Ar . Με τη πρόσμιξη του Al στα υμένια NiO παρατηρήσαμε ότι η δομή των επιφανειών εμφανίζεται πιο λεία καθώς επίσης υπάρχει και μεγάλη αύξηση της διαπερατότητας των υμενίων, επιβεβαιώνοντας αντίστοιχες αναφορές από τη βιβλιογραφία(Κεφάλαιο 2)[9][13]. Πιο συγκεκριμένα, το υμένιο NiO 2.8% O_2 που εμφάνιζε την καλύτερη διαπερατότητα(20-40%), με την προσθήκη του Al(2 pellets) αυξήθηκε η διαπερατότητά του κατά 20%, φτάνοντας τα 40-60% στο ορατό φάσμα. Αυτό είναι ένα σημαντικό γεγονός όσον αφορά τη χρήση του NiAlO με 2.8% O_2 σε εφαρμογές ηλεκτροχρωμικών διατάξεων διότι, όπως έχουμε αναφέρει, τα ηλεκτρόδια που την αποτελούν πρέπει να παρουσιάζουν ικανοποιητική διαπερατότητα. Από την άλλη μεριά, διαπιστώσαμε μια μικρή αύξηση της ειδικής αντίστασης του υμενίου NiAlO 2.8% O_2 , σε σχέση με αυτή του αντίστοιχου NiO και αυτό διότι το Al λειτουργεί σαν δότης ηλεκτρονίων καλύπτοντας τα κενά Ni που συντελούν στην αγωγιμότητα των υμενίων. Στο επόμενο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται συγκριτικά οι ιδιότητες των υμενίων NiO και NiAlO καθώς επίσης και οι μεταβολές(οπτικές, δομικές) που παρατηρούνται σε αυτές μέσω ανόπτησης, επιδιώκοντας έτσι την περαιτέρω αύξηση της διαπερατότητας.

Βιβλιογραφία

- [1] G.G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these*, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 127-156
- [2] A. Karpinski, N. Ouldhamadouche, A. Ferrer, L. Cattin, M. Richard-Plouet, L. Brohan, *Optical characterization of transparent nickel oxide films deposited by DC current reactive sputtering*, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5767-5770
- [3] A. Mallikarjuna Reddy, A. Sivasankar Reddy, Kee-Sun Lee, P. Sreedhara Reddy, *Effect of oxygen partial pressure on the structural, optical and electrical properties of sputtered NiO films*, *Ceramics International* 37 (2011) 2837-2843
- [4] S.V. Green, A. Kuzmin, J. Purans, C.G. Granqvist, G.A. Niklasson, *Structure and composition of sputter-deposited nickel-tungsten oxide films*, *Thin Solid Films* 519 (2010) 2062-2066
- [5] S. Nandy, U.N. Maiti, C.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay, *Enhanced p-type conductivity and band gap narrowing in heavily Al doped NiO thin films deposited by RF magnetron sputtering*, *J. Phys: Condensed Matter*, 21 (2009) 115804
- [6]] L. Ai, G. Fang, L. Yuan, N. Liu, M. Wang, C. Li, Q. Zhang, J. Li, X. Zhao, *Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering*, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 2401-2405
- [7] Y. Zhou, Y. Geng, D. Gu, *Effects of oxygen partial pressure on optical properties of NiO_x films deposited by reactive DC-magnetron sputtering*, *Chinese optics letter* 4(2006) 678-681
- [8] Y. Zhou, D. Gu, Y. Geng, F. Gan, *Thermal, structural and optical properties of NiO_x thin films deposited by reactive dc-magnetron sputtering*, *Materials Science and Engineering* 135 (2006) 125-128
- [9] E. Avendano, A. Azens, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Electrochromics in nickel oxide films containing Mg, Al, Si, V, Zr, Nb, Ag, or Ta*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 84 (2004) 337-350
- [10] L. Ottaviano, A. Pennisi, F. Simone, *Electrochromics nickel oxide films made by reactive r.f. sputtering from different targets*, *Surface and Interface Analysis*, 36 (2004) 1335-1339
- [11] I. Hotovy, D. Buc, S. Hascik, O. Nennewitz, *Characterization of NiO thin films deposited by reactive sputtering*, *Vacuum* 50 (1998) 41-44

- [12] S.C Chen, T.Y.Kuo, Y.C.Lin, H.C.Lin, *Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films*, Thin Solid Films, 519 (2011) 4944-4947
- [13] E.Avendano, A.Azens, G.A.Nicklasson, C.G. Granqvist, *Nickel-oxide-based electrochromics films with optimized optical properties*, Solid State Electrochem, 8 (2002) 37-39
- [14] S.Nandy, B.Saha, M.K.Mitra, K.K.Chattopadhyay, *Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni_{1-x}O films by DC sputtering*, J Mater Sci, 2007, 42, 5766-5772

Κεφάλαιο 6

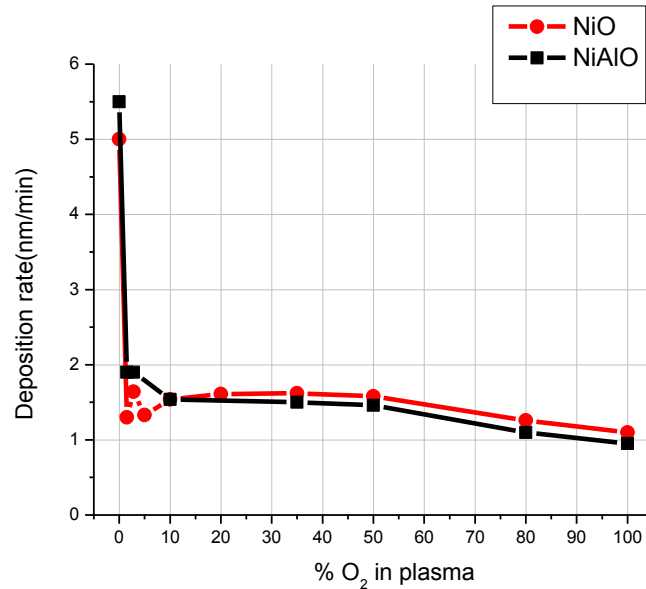
Συγκρίσεις αποτελεσμάτων NiO και NiAlO

6.1 Εισαγωγή

Στο προηγούμενο κεφάλαιο, καταγράψαμε τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά (επιφανείας, δομικά, οπτικά και ηλεκτρικά) του Νικελίου, του NiO και στο τέλος του NiAlO.

Στο συγκεκριμένο Κεφάλαιο της παρούσας εργασίας, θα παρουσιαστούν συγκριτικά αποτελέσματα ιδιοτήτων των υμενίων NiO και NiAlO σε ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα 1.5%, 2.8% και 10% που παρουσίασαν τα καλύτερα οπτικά και δομικά χαρακτηριστικά σε συνθήκες πίεσης και ισχύος κατά την εναπόθεση, στα 5mT και 300W αντίστοιχα. Σκοπός της σύγκρισης αυτής, είναι να διαπιστώσουμε αν η είσοδος του Al στο NiO βελτιώνει ή όχι τα χαρακτηριστικά του NiO. Θα δούμε συγκεκριμένα, τις αλλαγές στις δομικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που επιφέρει η παρουσία του Al. Επίσης, πραγματοποιήθηκε θερμική ανόπτηση των υμενίων NiO και NiAlO, σε θερμοκρασίες από συνθήκες δωματίου(RT) μέχρι 600° C ανά 100°C σε θάλαμο υπό κενό ώστε να διαπιστωθούν τυχόν αλλαγές στις ιδιότητές τους.

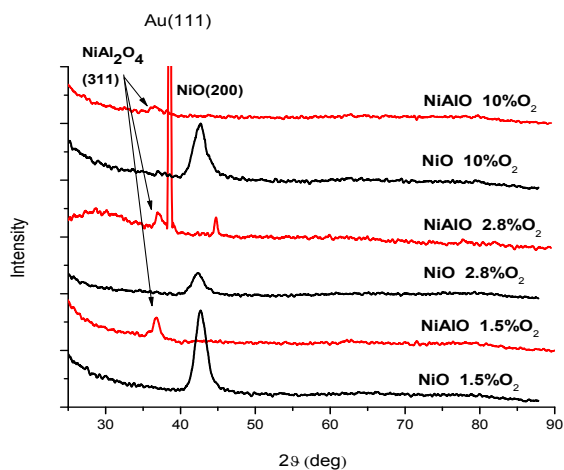
6.2 Μελέτη ρυθμού εναπόθεσης NiO και NiAlO



Εικόνα 6.1: Ρυθμός εναπόθεσης υμενίων NiO και NiAlO σε ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα 0-100%.

Ο ρυθμός εναπόθεσης των υμενίων NiO και NiAlO(Εικ. 6.1), παρατηρούμε ότι δεν παρουσιάζει αισθητή διαφορά και ακολουθούν την ίδια πτωτική πορεία με την είσοδο του οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar, που αποδίδεται, όπως έχουμε αναφέρει και στο προηγούμενο κεφάλαιο, στη μικρότερη τιμή της απόδοσης κονιορτοποίησης του στόχου(sputtering yield) του οξυγόνου σε σχέση με αυτή του Ar.

6.3 Μελέτη δομής NiO και NiAlO με XRD



Εικόνα 6.2: Διάγραμμα XRD υμενίων NiO και NiAlO σε ποσότητες οξυγόνου 1.5%, 2.8% και 10% στο πλάσμα O₂+Ar

Στην Εικόνα 6.2 παρατηρούμε τις δομικές διαφορές που παρουσιάζουν τα υμένια NiO και NiAlO που εναποτέθηκαν πάνω σε γυαλί (fused silica). Συγκεκριμένα, βλέπουμε ότι το NiO που έχει εναποτεθεί με ποσοστό οξυγόνου 1.5, 2.8 και 10%, εμφανίζει προτιμητέο κρυσταλλογραφικό επίπεδο ανάπτυξης το NiO (200) ενώ τα υμένια NiAlO με το ίδιο ποσοστό οξυγόνου εναπόθεσης παρουσιάζουν, το (311) που αντιστοιχεί στο NiAl₂O₄. Επίσης τα NiO 1.5%O₂ και 10%O₂, εμφανίζονται πιο κρυσταλλικά λόγω της μεγαλύτερης έντασης της κορυφής που παρατηρείται, σε σχέση με το NiO 2.8%O₂. Σημειώνεται ότι η πιο έντονη κορυφή που εμφανίζεται στο NiAlO 2.8%O₂ αντιστοιχεί σε Χρυσό (Au) και αυτό διότι είχε πραγματοποιηθεί επιμετάλλωση ώστε να γίνουν οι ηλεκτρικές μετρήσεις.

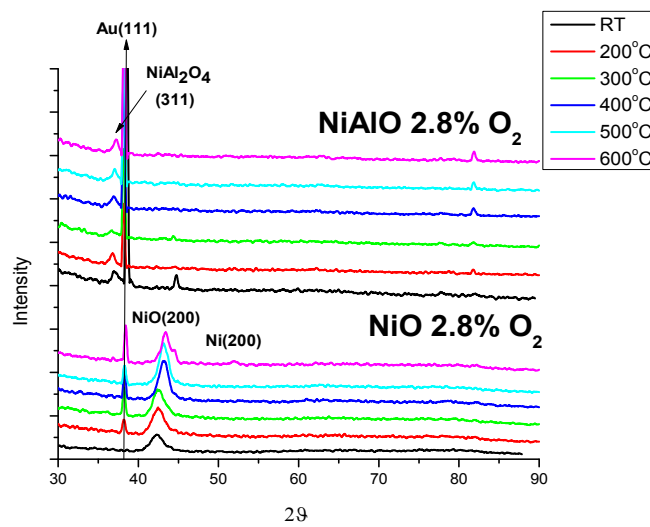
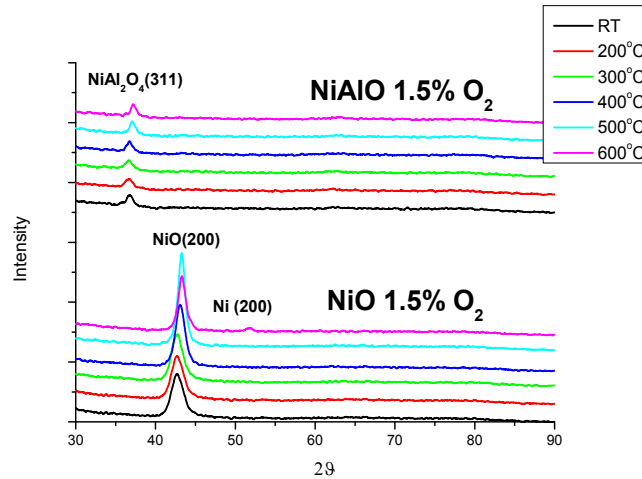
Στην Εικόνα 6.3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από ανόπτηση στους 200°C, 300°C, 400°C, 500°C και 600°C, των υμενίων NiO και NiAlO (σε υπόστρωμα fused silica) που εναποτέθηκαν σε ποσοστό οξυγόνου 1.5%, 2.8% και 10%. Τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ανάπτυξης, (200) και (311) για το NiO και NiAlO αντίστοιχα, παραμένουν τα ίδια με την αύξηση της

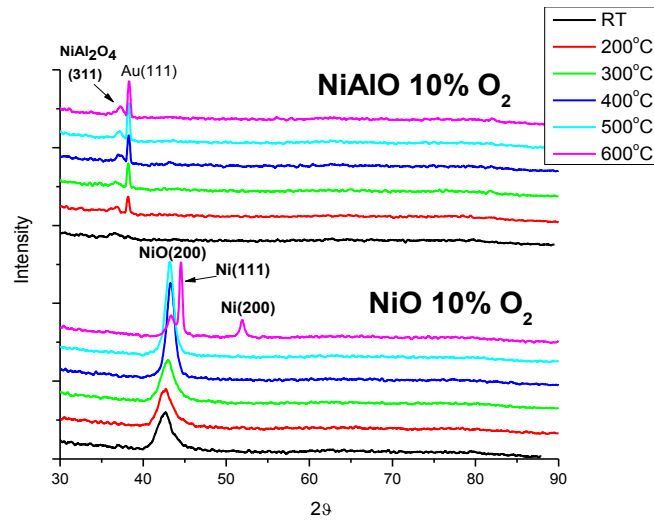
θερμοκρασίας. Αυτό που παρατηρείται στα υμένια του NiO και στα τρία διαγράμματα του XRD είναι μία μετατόπιση των κορυφών μετά τους 300°C, από τη γωνία $2\theta=42.7^\circ$ περίπου, που σταδιακά καταλήγει κοντά στη γωνία $2\theta=43.29^\circ$, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.4, που συμφωνεί και με τα δεδομένα της ICDD(No 78-0643) για τη γωνία του NiO. Συνεπώς, μπορούμε να υποθέσουμε ότι τα υμένια στη θερμοκρασία δωματίου υφίσταται κάποια εφελκυστική (tensile) τάση από την παρουσία του περίσσιου οξυγόνου που παρουσιάζεται με την αύξηση της πλεγματικής σταθεράς(d), που στη συνέχεια μικραίνει με την αύξηση της θερμοκρασίας αφού μετατοπίζεται η κορυφή σε μεγαλύτερες γωνίες(σύμφωνα με το νόμο του Bragg $2d\sin\theta=n\lambda$). Η μείωση της πλεγματικής σταθεράς με την αύξηση της θερμοκρασίας, μπορεί να οφείλεται, στην απομάκρυνση του οξυγόνου από το υμένιο NiO, με αποτέλεσμα να οδηγεί στη μείωση της δεχόμενης τάσης. Η συμπεριφορά αυτή συμφωνεί και με προηγούμενη μελέτη για το NiO. [15]

Το γεγονός αυτό, δηλαδή της απομάκρυνσης του οξυγόνου, συντελεί στη αύξηση της διαπερατότητας, διότι η παρουσία του περίσσιου οξυγόνου, δημιουργεί ατέλειες (impurities) που λειτουργούν σαν κέντρα σκέδασης ή απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας όπως έχουμε αναφέρει και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Επομένως η μείωση του περίσσιου οξυγόνου δηλαδή η μείωση των ατελειών έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της διαπερατότητας, πράγμα που θα διαπιστώσουμε και στην επόμενη ενότητα.

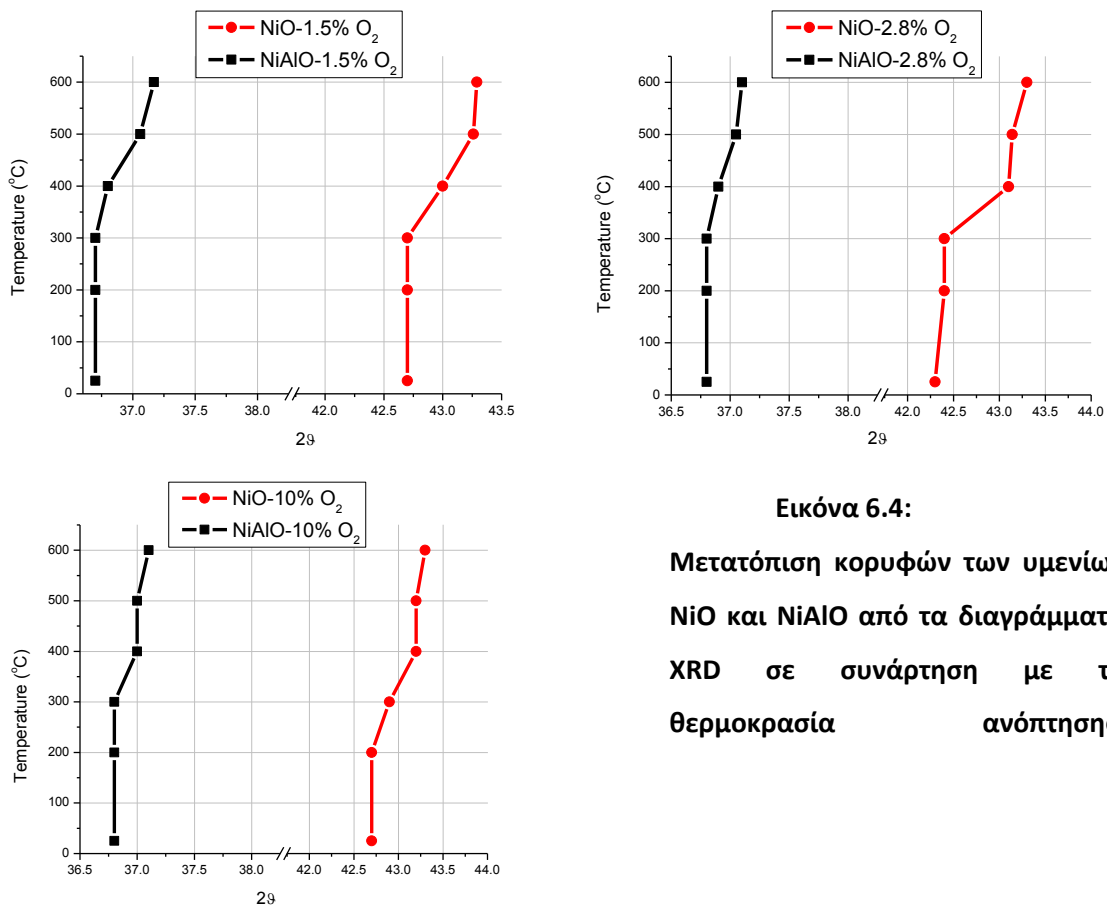
Στην εικόνα 6.3, το NiO 10%O₂ εμφανίζει μικρότερη μετατόπιση των κορυφών σε σχέση με τα προηγούμενα υμένια NiO όμως, στους 600°C υπάρχει μια ελάττωση κατά πολύ της κορυφής που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο NiO (200), και εμφανίζονται δύο κορυφές Ni στα επίπεδα (111) και (200) λόγω της απομάκρυνσης του οξυγόνου. Συνεπώς, παρατηρούμε μία αύξηση της μεταλλικότητας του NiO στους 600°C λόγω της εμφάνισης καθαρού Νικελίου. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται και από τις μετρήσεις διαπερατότητας που παραθέτονται πιο κάτω και δείχνουν ότι στους 600°C πέφτει κοντά στο 0% (Εικ. 6.10).

Όσο αναφορά τα υμένα NiAlO 1.5%, 2.8% και 10% O₂, υπάρχει μια μετατόπιση προς μεγαλύτερες γωνίες αλλά δεν είναι τόσο σημαντική όσο αυτή που παρατηρήσαμε στο NiO.





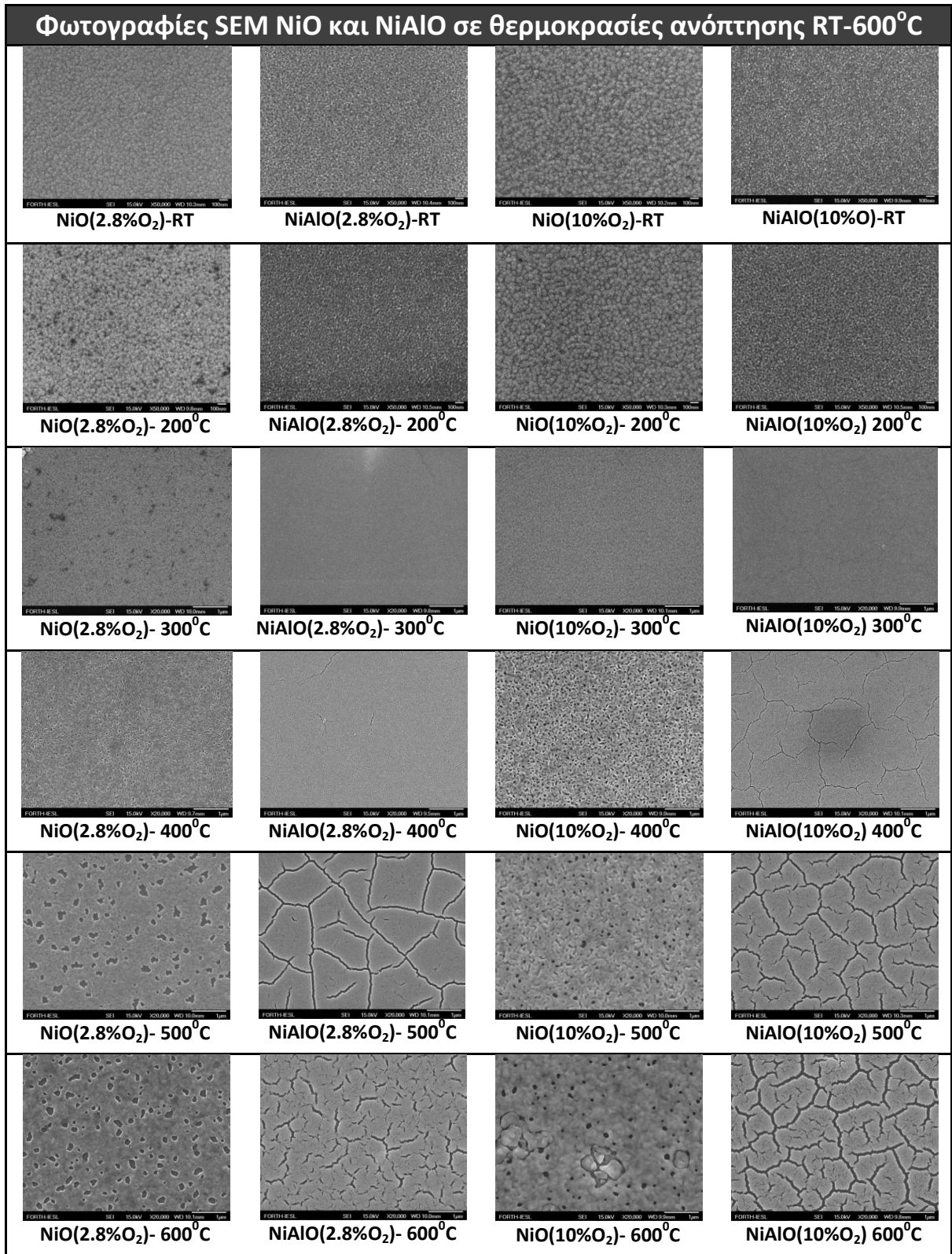
Εικόνα 6.3: Σύγκριση αποτελεσμάτων XRD των NiO και NiAlO με 1.5%, 2.8% και 10% O₂ που έχουν υποστεί ανόπτηση.



Εικόνα 6.4:

Μετατόπιση κορυφών των υμενίων NiO και NiAlO από τα διαγράμματα XRD σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ανόπτησης.

6.4 Μελέτη επιφανειών NiO και NiAlO με SEM πάνω σε Si

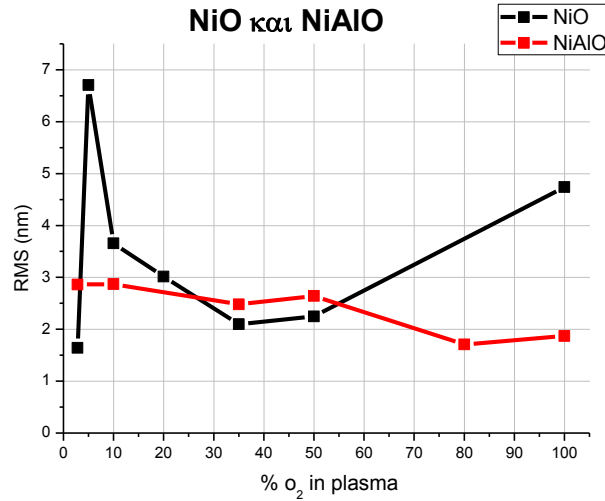


Εικόνα 6.5: Φωτογραφίες SEM των επιφανειών NiO και NiAlO που έχουν υποστεί ανόπτηση

Στην παραπάνω Εικόνα 6.5, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των επιφανειών με χρήση SEM, των υμενίων NiO και NiAlO πάνω σε υπόστρωμα Si που έχουν υποστεί ανόπτηση. Για τα υμένια των NiO (2.8% και 10% O₂), παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ανόπτησης η μορφολογία της επιφάνειας γίνεται πιο τραχεία. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και όπως έχουμε αναφέρει και σε προηγούμενα κεφάλαια, το NiO εκτός από κενά Ni²⁺ περιέχει και Ni³⁺ λόγω της εμφάνισης Ni₂O₃. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, ίσως υπάρχει διάσπαση του Ni₂O₃, που έχει σαν αποτέλεσμα και την αύξηση της διαπερατότητας(όπως θα δούμε παρακάτω) λόγω δημιουργίας πιο στοιχειομετρικής δομής από την ελάττωση των κενών Ni³⁺ που λειτουργούν σαν κέντρα απορρόφησης[6,8].

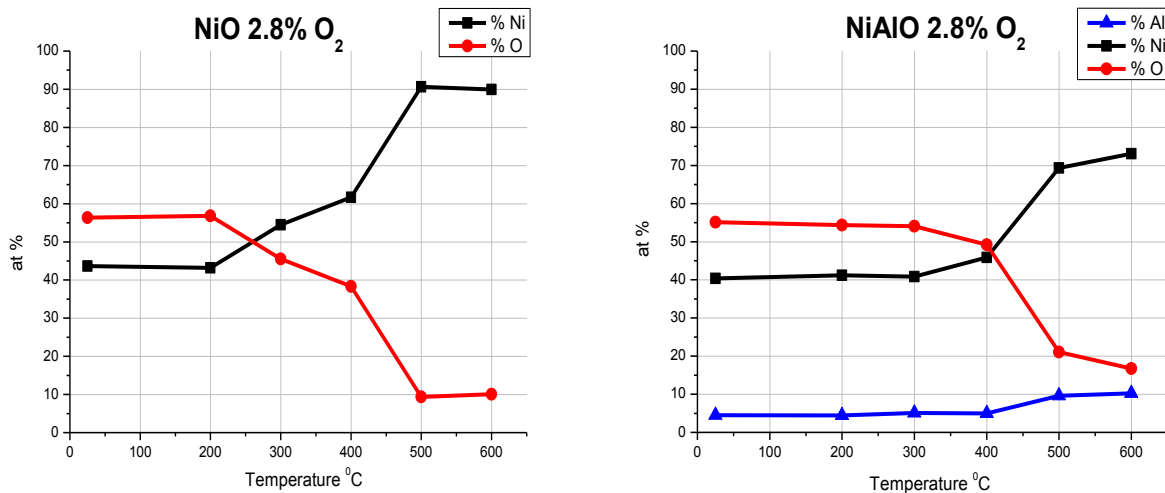
Τα υμένια NiAlO (2.8% και 10% O₂), βλέπουμε ότι εμφανίζουν λεία και ομοιογενή επιφάνεια μέχρι τους 300°C, στη συνέχεια όμως και με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αρχίζουν να σχηματίζουν cracks, που γίνονται ακόμα πιο έντονα στους 500°C και 600°C. Παρακάτω θα παρουσιαστούν φωτογραφίες SEM των επιφανειών NiO και NiAlO (1.5%, 2.8% και 10% O₂) πάνω σε υποστρώματα γυαλιού(fused silica), όπου έγιναν και οι οπτικές μετρήσεις, σε θερμοκρασία 600°C ώστε να διαπιστώσουμε αν τα cracks που εμφανίζονται στο NiAlO οφείλονται στο υπόστρωμα.

Τέλος, στη παρακάτω Εικόνα 6.6 παρουσιάζεται η τραχύτητα των επιφανειών των δειγμάτων NiO και NiAlO καθώς μεταβάλλεται το ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα, όπως μετρήθηκαν από το AFM. Οι φωτογραφίες των υμενίων μέσω AFM παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5.

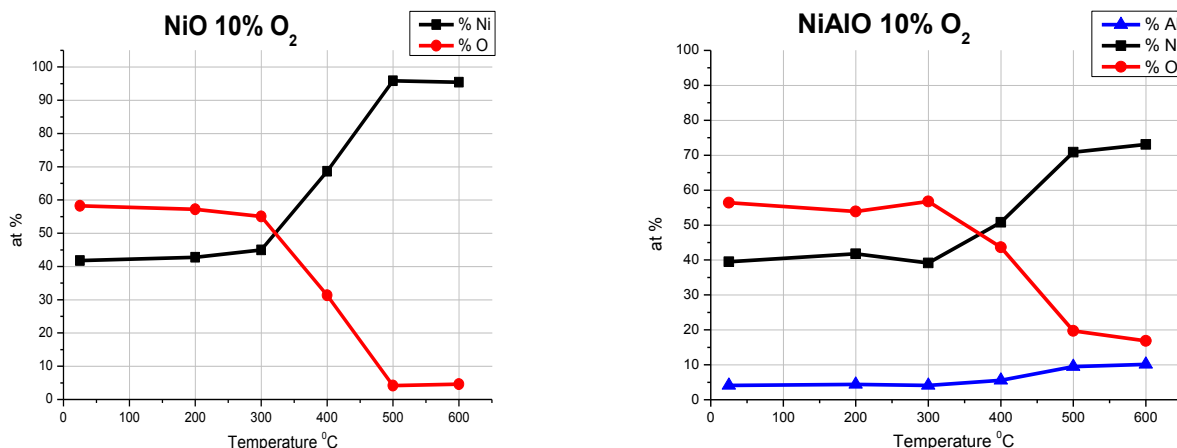


Εικόνα 6.6: Τραχύτητα των δειγμάτων NiO και NiAlO συναρτήσει του ποσοστού οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar.

6.5 Προσδιορισμός χημικής σύστασης υμενίων NiO και NiAlO μέσω EDX σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ανόπτησης



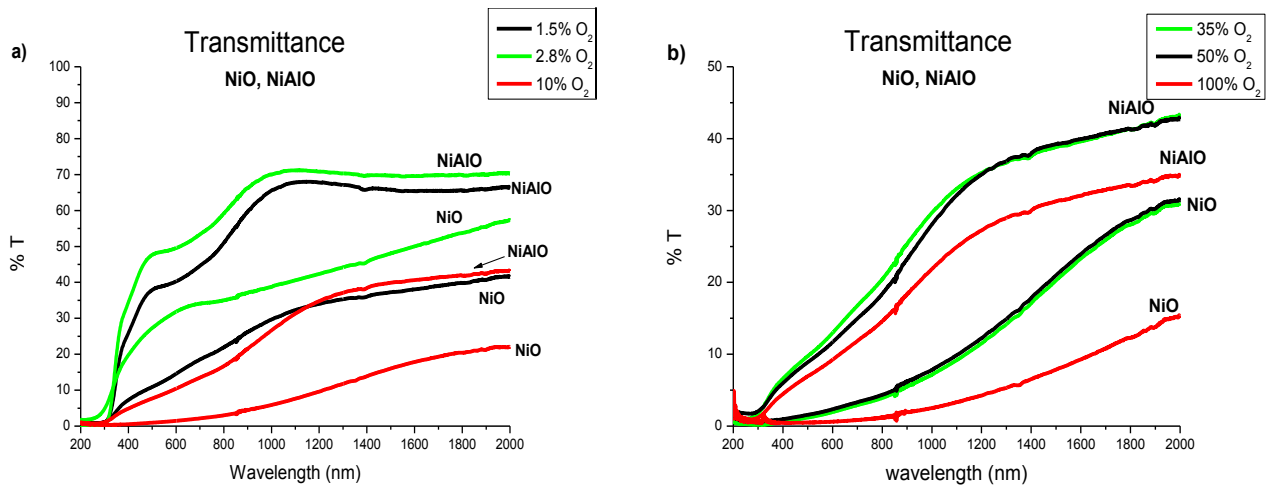
Εικόνα 6.7: Διαγράμματα προσδιορισμού χημικής σύστασης NiO και NiAlO 2.8%O₂ σε θερμοκρασίες ανόπτησης RT-600°C.



Εικόνα 6.8: Διαγράμματα προσδιορισμού χημικής σύστασης NiO και NiAlO 10%O₂ σε θερμοκρασίες ανόπτησης RT-600°C.

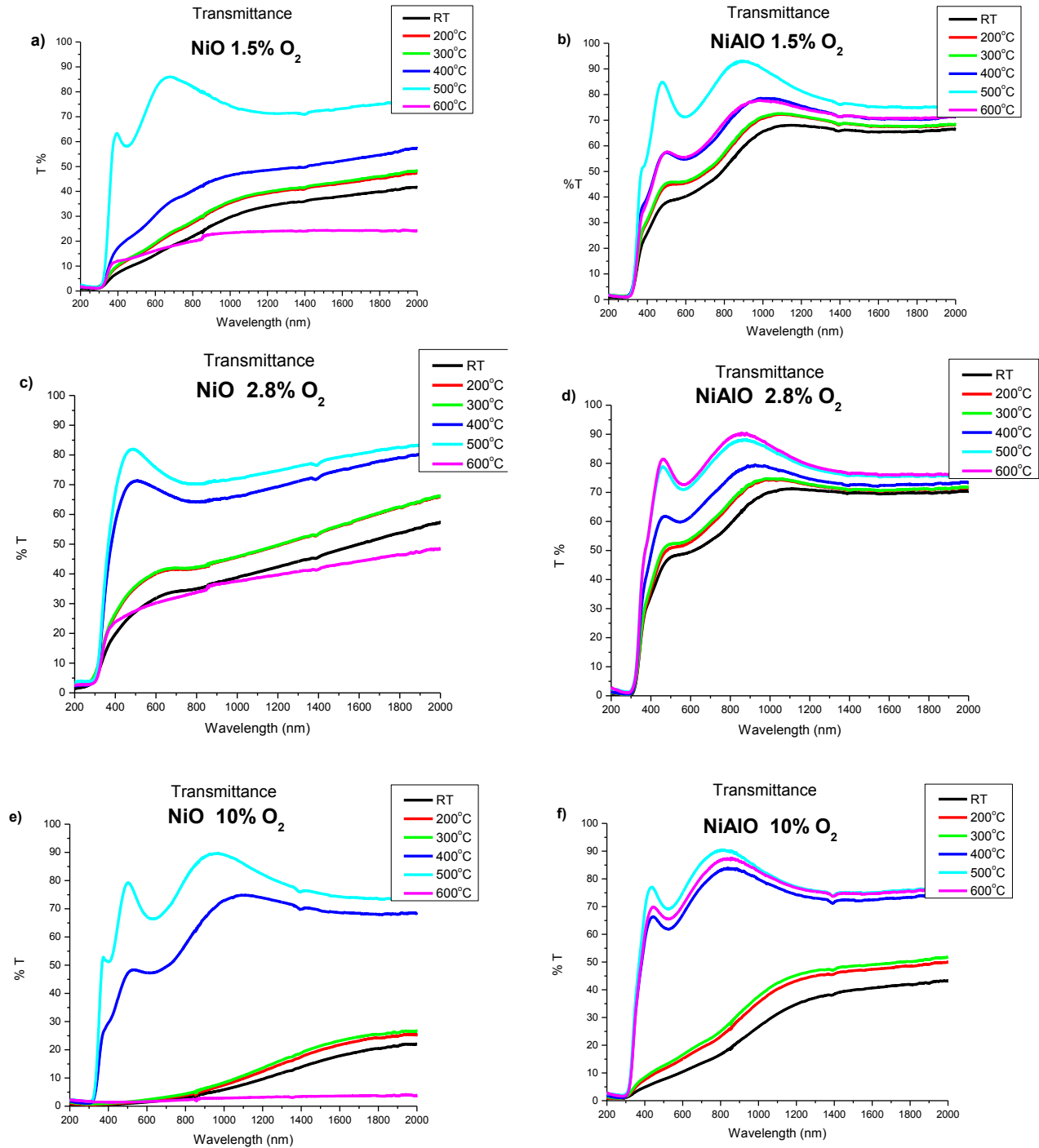
Οι δύο παραπάνω Εικόνες 6.7 και 6.8 παρουσιάζουν τις μεταβολές στη χημική σύσταση των υμενίων NiO και NiAlO 2.8%O₂ και 10%O₂, που εναποτέθηκαν πάνω σε Si, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ανόπτησης τους. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι στα υμένια NiAlO, μέχρι τους 300 °C δεν υφίσταται κάποια μεταβολή στις ποσότητες %Ni, %Al και %O ενώ για τα NiO οι μεταβολές στις ποσότητες %Ni και %O αρχίζουν από τους 200°C[δείγμα NiO(2.8%O₂)]. Μετά τους 300 °C υπάρχει μια απότομη πτώση του ποσοστού του οξυγόνου που φτάνει ακόμα και το ποσοστό του 10-20% στους 600 °C. Στο NiO(10%O₂) το %O πέφτει στο 5% στους 600 °C, εμφανίζοντας σχεδόν μεταλλικά χαρακτηριστικά, όπως διαπιστώσαμε και από το διάγραμμα του XRD(Εικ. 6.3) που παρουσίασε δύο κορυφές που αντιστοιχούν στο καθαρό Νικέλιο. Οι μεταβολές στη χημική σύσταση των υμενίων μπορούν να γίνουν εμφανείς και από τις φωτογραφίες του SEM(Εικ.6.5), που φαίνονται καθαρά αυτές οι αλλαγές στην επιφάνεια των υμενίων κυρίως μετά τους 300 °C.

6.6 Μελέτη οπτικών ιδιοτήτων NiO και NiAlO



Εικόνα 6.9: Μεταβολή της διαπερατότητα υμενίων NiO με πρόσμιξη Al σε διαφορετικές περιεκτικότητες οξυγόνου στο πλάσμα

Στην Εικόνα 6.9 παρουσιάζουμε τη διαπερατότητα των υμενίων NiO και NiAlO και πως μεταβάλλονται αυτές σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar κατά τη διάρκεια εναπόθεσης τους. Τα υμένια NiAlO εμφανίζουν σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, μεγαλύτερη διαπερατότητα από τα υμένια NiO στο ίδιο ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα. Μέχρι στιγμής, όπως είδαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο το δείγμα που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διαπερατότητα είναι το NiAlO 2.8%O₂ σε ποσοστό 40-60% στο ορατό φάσμα. Στη συνέχεια, όπως θα δούμε στα παρακάτω διαγράμματα διαπερατότητας, το ποσοστό αυτό αυξάνεται εντυπωσιακά σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία απόψησης σε όλα τα δείγματα.



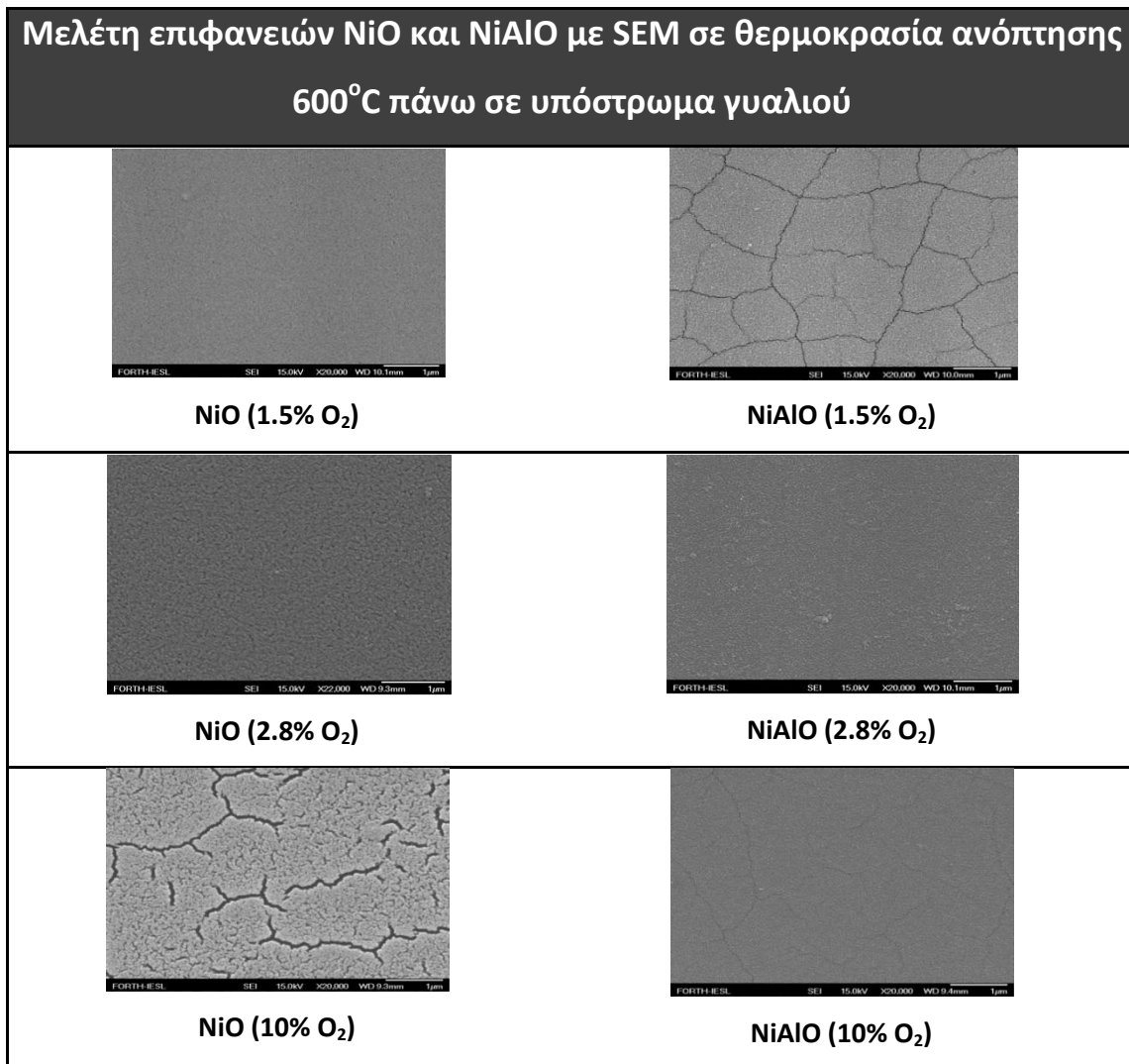
Εικόνα 6.10: Μεταβολή της διαπερατότητα υμενίων NiO και NiAlO που έχουν υποστεί ανόπτηση σε διαφορετικές περιεκτικότητες οξυγόνου στο πλάσμα

Οι διαπερατότητες των υμενίων NiO και NiAlO παρουσιάζονται στην παραπάνω Εικόνα 6.10 σε ποσοστό οξυγόνου 1.5%(Εικ. a,b), 2.8%(Εικ.c,d) και 10%(Εικ.e,f). Σε όλα τα δείγματα NiO και NiAlO παρατηρούμε ότι η διαπερατότητα αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ανόπτησης μέχρι τους 500°C πέραν των οποίων τα NiO φαίνεται πως χάνουν όλο το οξυγόνο και γίνονται μη διαπερατά ενώ για τα NiAlO το ποσοστό μείωσης κυμαίνεται από σημαντικό για το 1.5%O₂ έως μηδαμινό για τα υπόλοιπα. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί για το NiO και από άλλους ερευνητές που το αποδίδουν, όπως αναφέραμε προηγουμένως, στην αλλαγή της μορφολογίας του υλικού(φωτογραφίες SEM Εικ.6.5), δηλαδή στη διάσπαση του Ni₂O₃ με άμεσο αποτέλεσμα την ελάττωση των κενών Ni³⁺(λειτουργούν σαν κέντρα απορρόφησης), δημιουργώντας έτσι ένα πιο στοιχειομετρικό υλικό με αποτέλεσμα την αύξηση της διαπερατότητας τους[6,8,15]. Η παρατήρηση ότι τα υμένια NiO (Εικ a,c,e) εμφανίζουν στους 600°C μια απότομη μείωση της διαπερατότητας τους, οφείλεται και σε αυτή την περίπτωση, στην αλλαγή δομής του υλικού που παρουσιάζει μεταλλικά χαρακτηριστικά με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η διαπερατότητά τους, επαληθεύοντας με αυτόν τον τρόπο την εμφάνιση καθαρού Ni στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (200) όπως παρατηρήσαμε στα διαγράμματα του XRD(Εικ 6.3).

Όσο αναφορά το NiAlO, έχουμε αναφέρει ότι, η προσθήκη του Al στο NiO έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της διαπερατότητας του, που σχετίζεται με το γεγονός ότι η παρουσία του Al ίσως λειτουργεί σαν δότης ηλεκτρονίων με συνέπεια να συμπληρώνονται τα κενά των Ni²⁺ και Ni³⁺ του NiO που λειτουργούν σαν καταστάσεις απορρόφησης μέσα στο χάσμα[9.13]. Με την αύξηση της θερμοκρασίας βλέπουμε ότι η δομή του NiAlO δεν αλλάζει και δεν εμφανίζει την χαρακτηριστική μείωση της διαπερατότητας στους 600°C όπως συνέβαινε στα NiO. Αξιοσημείωτο είναι ότι, το NiAlO&NiO με ποσοστό 2.8%O₂ εμφανίζει τη μέγιστη διαπερατότητα στους 600°C και 500°C αντίστοιχα,σε τιμές 75-85% που ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις ενός πολύ καλού ηλεκτροχρωματικού υλικού (ανόδου).

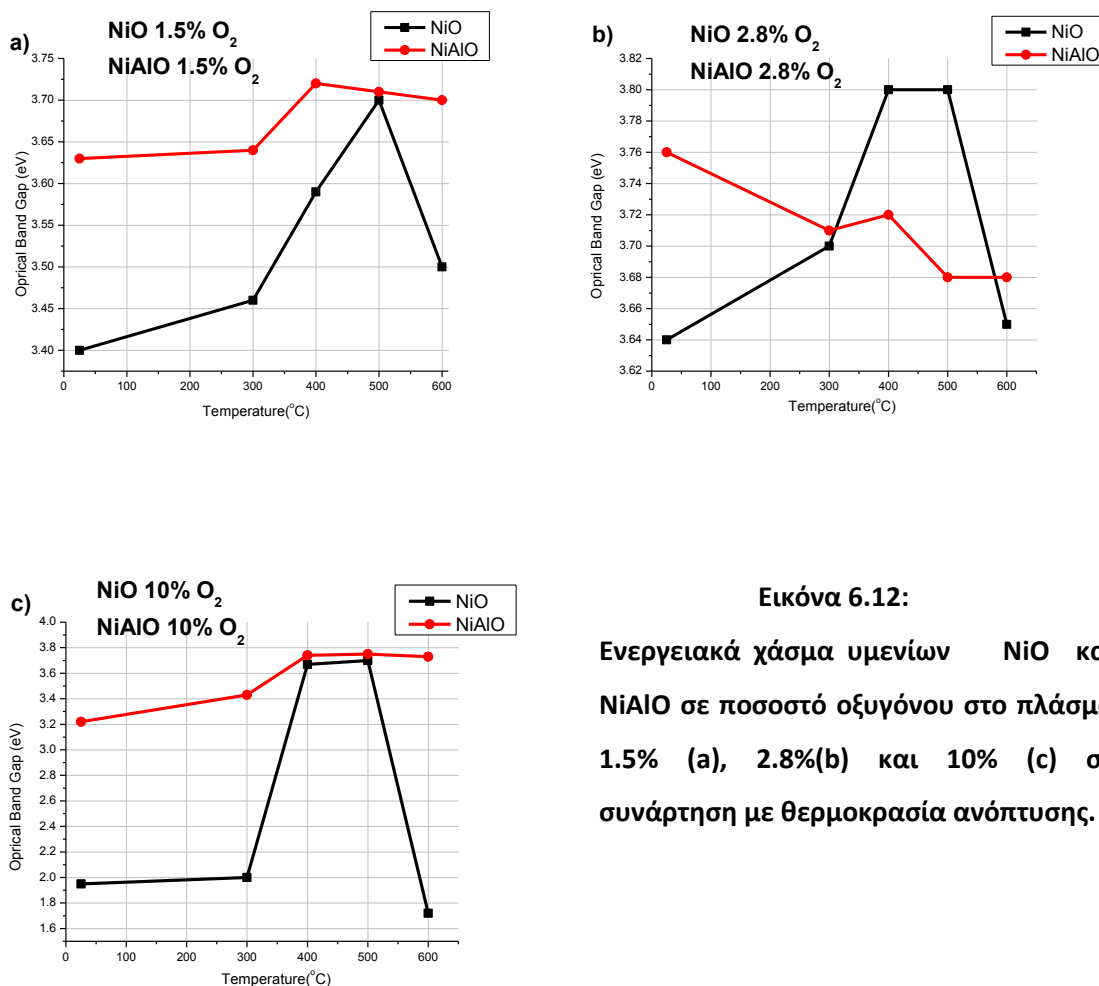
Στην παρακάτω Εικόνα 6.11 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM των παραπάνω υμενίων, που έχουν εναποτεθεί σε υπόστρωμα γυαλιού(fused silica) όπου πραγματοποιήθηκαν και οι οπτικές μετρήσεις, σε θερμοκρασία ανόπτησης 600°C ώστε να διαπιστώσουμε αν τα cracks που εμφανίζονται στις φωτογραφίες SEM των δειγμάτων πάνω στο Si (Εικ. 6.5), επηρεάζουν την αύξηση της διαπερατότητα τους(πριν τραβηχτούν οι φωτογραφίες πραγματοποιήθηκε μια επιπλέον εναπόθεση χρυσού(10nm) πάνω από τα υμένια ώστε να είναι εφικτή η μέτρηση).

Παρατηρούμε ότι εμφανίζονται ρωγμές (cracks) στα υμένια NiO(10%O₂), NiAlO(1.5%O₂) και σε μικρότερη ένταση στο NiAlO(10%O₂). Μόνο στο υμένιο NiAlO με 2.8%O₂ που εμφανίζει τη καλύτερη διαπερατότητα αλλά και στο NiO 2.8%O₂ δεν παρατηρήθηκαν ρωγμές με συνέπεια να αποκλείουμε το ενδεχόμενο να ενισχύουν την αύξηση της διαπερατότητας λόγω της διείσδυσης του φωτός μέσα από αυτά. Έτσι και αλλιώς, οι ρωγμές που εμφανίζονται είναι σχετικά μικρές και δεν μπορούμε να ισχυριστούμε το γεγονός αυτό.



Εικόνα 6.11: Φωτογραφίες SEM των NiO και NiAlO πάνω σε γυαλί στους 600°C

6.7 Μελέτη ενεργειακού χάσματος υμενίων NiO και NiAlO σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ανόπτυσης



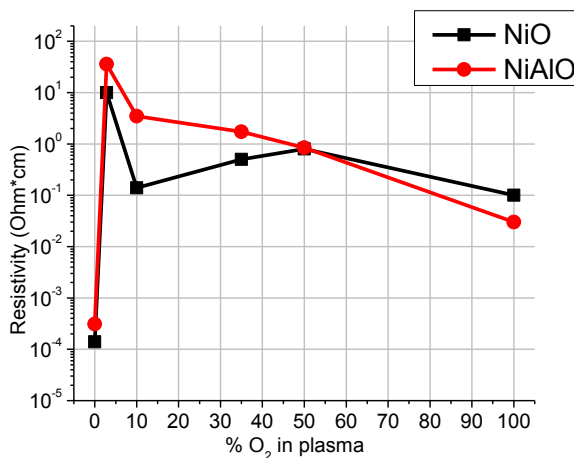
Εικόνα 6.12:

Ενεργειακά χάσμα υμενίων NiO και NiAlO σε ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα 1.5% (a), 2.8%(b) και 10% (c) σε συνάρτηση με θερμοκρασία ανόπτυσης.

Στην Εικόνα 6.12 φαίνονται οι μεταβολές του ενεργειακού χάσματος των υμενίων NiO και NiAlO με περιεκτικότητα 1.5%O₂, 2.8%O₂ και 10%O₂ στο πλάσμα, σε διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτυσης. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι το ενεργειακό χάσμα των NiO, παρουσιάζει τις μεγαλύτερες μεταβολές. Αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 500°C που οφείλεται στην αλλαγή της δομής από την μείωση των Ni³⁺ λόγω της διάσπαση Ni₂O₃ με αποτέλεσμα να βελτιώνεται κατά πολύ η στοιχειομετρία του. Στους 600°C όμως παρατηρούμε ότι η τιμή του χάσματος πέφτει

απότομα, λόγω της αλλαγής δομής που σχετίζεται με την απομάκρυνση ποσοστού οξυγόνου, όπως είδαμε στα διαγράμματα EDX(Εικ 6.8) από το XRD(Εικ 6.3) αλλά και από τη διαπερατότητα τους (Εικ.6.10) όπου εμφανίζονται κορυφές καθαρού Ni. Αντίθετα, για τα NiAlO είναι ξεκάθαρο, ότι αφενός η πρόσμιξη του Al στα υμένια NiO σε θερμοκρασία δωματίου(RT) όπως εναποτέθηκαν(as deposited), αυξάνει το ενεργειακό χάσμα σε όλα τα δείγματα NiO και αφετέρου δεν παρατηρούνται ισχυρές μεταβολές στα χάσματα των NiAlO με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς επίσης δεν υπάρχει η αντίστοιχη μείωση του χάσματος στους 600 °C όπως παρατηρήθηκε στα υμένια NiO.

6.8 Μελέτη ηλεκτρικών ιδιοτήτων υμενίων NiO και NiAlO πριν και μετά από θερμική ανόπτηση

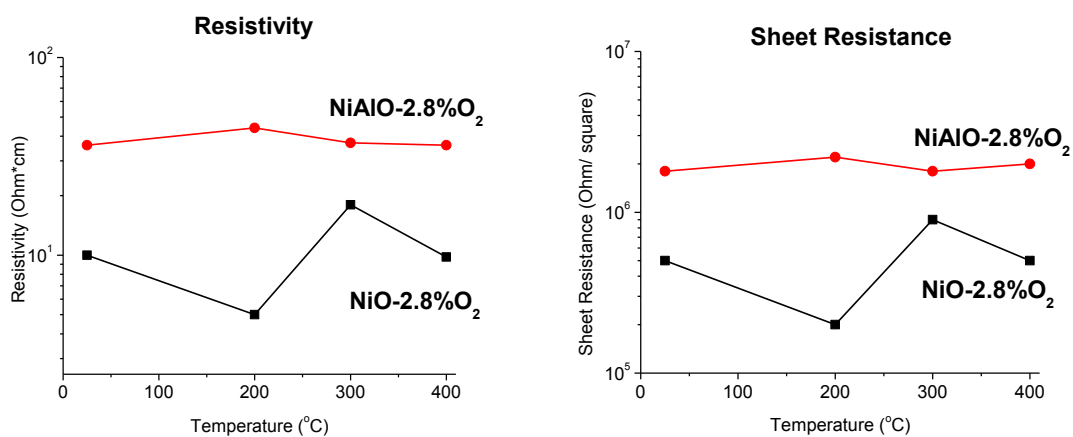


Εικόνα 6.13: Ειδική αντίσταση δειγμάτων NiO και NiAlO με ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα 0%, 2.8%,35% ,50% και 100% .

Από το διάγραμμα της ειδικής αντίστασης των υμενίων NiO και NiAlO της Εικόνας 6.13, συμπεραίνουμε ότι η προσθήκη του Al στο NiO , αυξάνει λίγο την αντίσταση του υλικού. Με την είσοδο του οξυγόνου στο πλάσμα, υπάρχει μία απότομη αύξηση της ειδικής αντίστασης του NiO και του NiAlO, που στην περίπτωση του NiAlO

είναι λίγο μεγαλύτερη από το αντίστοιχο NiO. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρουσία του Al(όπως έχουμε αναφέρει στην ενότητα 5.4.8) που συντελεί στη μείωση της συγκέντρωσης των κενών Ni, αφού λειτουργεί σαν δότης ηλεκτρονίων. Με την περαιτέρω αύξηση του οξυγόνου στο πλάσμα, υπάρχει μία μείωση της αντίστασης του NiO και NiAlO, που ίσως οφείλεται στην αύξηση των κενών Ni^{2+} και Ni^{3+} από την παρουσία περισσότερου οξυγόνου.

Η αντίσταση αυτή που παρατηρούμε είναι σε συμφωνία με τις βιβλιογραφικές αναφορές(Κεφάλαιο 2) που αναφέρουν την αύξηση της αντίστασης με την είσοδο του οξυγόνου στο πλάσμα O_2+Ar , στις ίδιες τάξεις μεγέθους που μετρήσαμε και στα δικά μας υμένια[3,6,11].



Εικόνα 6.14: Ειδική αντίσταση & επιφανειακή αντίσταση δειγμάτων NiO και NiAlO με ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα 2.8% .

Στην Εικόνα 6.14 παρουσιάζεται η ειδική και επιφανειακή αντίσταση των υμενίων NiO και NiAlO με ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα 2.8%, συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης, όπου εμφάνισαν και την καλύτερη διαπερατότητα. Παρατηρούμε, ότι για τα υμένια NiAlO η αντίσταση δεν μεταβάλλεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ για το NiO υπάρχουν μικρές διακυμάνσεις. Δυστυχώς, στους 500°C και 600°C δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διότι υπήρχε κάποιο μακροχρόνιο τεχνικό πρόβλημα με το όργανο μέτρηση της αντίστασης.

Βιβλιογραφία

- [1] G.A Niklasson, C.G. Granqvist, *Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these*, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 127-156
- [2] A.Karpinski, N.Ouldhamadouche, A.Ferric, L.Cattin, M.Richard-Plouet, L.Brohan, *Optical characterization of transparent nickel oxide films deposited by DC current reactive sputtering*, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5767-5770
- [3] A.Mallikarjuna Reddy, A.Sivasankar Reddy, Kee-Sun Lee, P.Sreedhara Reddy, *Effect of oxygen partial pressure on the structural, optical and electrical properties of sputtered NiO films*, *Ceramics International* 37 (2011) 2837-2843
- [4] S.V.Green, A.Kuzmin, J.Purans, C.G.Granqvist, G.A.Niklasson, *Structure and composition of sputter-deposited nickel-tungsten oxide films*, *Thin Solid Films* 519 (2010) 2062-2066
- [5] S.Nandy, U.N.Maiti, C.K.Ghosh, K.K.Chattopadhyay, *Enhanced p-type conductivity and band gap narrowing in heavily Al doped NiO thin films deposited by RF magnetron sputtering*, *J.Phys:Condensed Matter*, 21 (2009) 115804
- [6] L.Ai, G.Fang, L.Yuan, N.Liu, M.Wang, C.Li, Q.Zhang, J.Li, X.Zhao, *Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering*, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 2401-2405
- [7] Y.Zhou, Y.Geng, D.Gu, *Effects of oxygen partial pressure on optical properties of NiO_x films deposited by reactive DC-magnetron sputtering*, *Chinese optics letter* 4(2006) 678-681
- [8] Y.Zhou, D.Gu, Y.Geng, F.Gan, *Thermal, structural and optical properties of NiO_x thin films deposited by reactive dc-magnetron sputtering*, *Materials Science and Engineering* 135 (2006) 125-128

- [9] E.Avendano, A.Azens, G.A.Niklasson, C.G.Granqvist, *Electrochromics in nickel oxide films containing Mg, Al, Si, V, Zr, Nb, Ag, or Ta*, Solar Energy Materials & Solar Cells 84 (2004) 337-350
- [10] L.Ottaviano, A.Pennisi, F.Simone, *Electrochromics nickel oxide films made by reactive r.f. sputtering from different targets*, Surface and Interface Analysis, 36 (2004) 1335-1339
- [11] I.Hotovy, D.Buc, S.Hascik, O.Nennewitz, *Characterization of NiO thin films deposited by reactive sputtering*, Vacuum 50 (1998) 41-44
- [12] S.C.Chen, T.Y.Kuo, Y.C.Lin, H.C.Lin, *Preparation and properties of p-type transparent conductive Cu-doped NiO films*, Thin Solid Films, 519 (2011) 4944-4947
- [13] E.Avendano, A.Azens, G.A.Nicklasson, C.G. Granqvist, *Nickel-oxide-based electrochromics films with optimized optical properties*, Solid State Electrochem, 8 (2002) 37-39
- [14] S.Nandy, B.Saha, M.K.Mitra, K.K.Chattopadhyay, *Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni_{1-x}O films by DC sputtering*, J Mater Sci, 42 (2007) 5766-5772
- [15] J-L.Yang, Y-S.Lai, J.S.Chen, *Effect of heat treatment on the non-stoichiometric p-type nickel oxide films deposited by reactive sputtering*, Thin solid films 488 (2005) 242-246

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διατριβή παρουσιάστηκε μια ολοκληρωμένη, εργασία που περιελάμβανε τη μελέτη των ιδιοτήτων (οπτικών, δομικών, ηλεκτρικών) των υμενίων Ni, NiO και NiAlO που εναποτέθηκαν με RF sputtering.

Μελετήθηκαν σε βάθος, για πρώτη φορά, οι οπτικές, δομικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των υμενίων NiO με πρόσμιξη Al που εναποτέθηκαν σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar₂, αλλά επίσης παρατηρήθηκαν και οι μεταβολές των ιδιοτήτων αυτών με θερμοκρασίες ανόπτησης από RT έως 600°C.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν εναποθέσεις Ni σε 100% πλάσμα Ar και σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης (2.5, 5 και 9.5mT) και ισχύος (100-600W) για να δούμε την συμπεριφορά του στόχου Ni αλλά και να μελετηθεί ο ρυθμός εναπόθεσης του, και οι βασικές ιδιότητες των υμενίων Ni. Παρατηρήσαμε, ότι ο ρυθμός εναπόθεσης αυξανόταν με την αύξηση της πίεσης εναπόθεσης με την παράλληλη εμφάνιση κορυφών καθαρού Ni από ανακλάσεις ακτίνων X από τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111) και (200). Από τη μελέτη του Ni καταλήξαμε στις συνθήκες εναπόθεσης που θα έπρεπε να χρησιμοποιήσουμε για την παρασκευή των υμενίων NiO γνωρίζοντας ότι ο ρυθμός εναπόθεσης θα μειωνόταν με την είσοδο του οξυγόνου στο πλάσμα O₂+Ar. Συνεπώς, κρίθηκαν κατάλληλες οι πιέσεις των 5 και 9.5mT και ισχύος 300W, που εμφάνιζαν έναν ικανοποιητικό ρυθμό εναπόθεσης.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν εναποθέσεις υμενίων NiO με την εισαγωγή οξυγόνου στο πλάσμα Ar, που ήταν σε ποσοστό από 1.5% έως 100% σε πιέσεις 5 και 9.5mT και ισχύ 300W. Όπως ήταν αναμενόμενο ο ρυθμός εναπόθεσης έπεσε περίπου στο 1.5nm/min με την εισαγωγή του οξυγόνου στο πλάσμα Ar από την τιμή των 5nm/min που ήταν σε 100% πλάσμα Ar. Τα υμένια NiO που παρασκευάστηκαν είχαν μόνο μια κρυσταλλική φάση, αυτή του κυβικού (cubic) NiO. Η δομή των υμενίων NiO εμφανίστηκε πολυκρυσταλλική, ενώ το κύριο κρυσταλλογραφικό επίπεδο ανάπτυξης του NiO ήταν το (200) του NiO καθώς επίσης και το επίπεδο (111) που εμφανίστηκε στα υμένια που εναποτέθηκαν με 35, 50 και 100%O₂ στο πλάσμα O₂+Ar και στις δύο πιέσεις (5 και 9.5mT). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι, με την αύξηση του οξυγόνου στο πλάσμα τα υμένια είχαν πιο άμορφη δομή ενώ το μέγεθος του κρυσταλλίτη (grain size)

είχε τιμή 4-5 nm και στις δύο πιέσεις. Από τη μελέτη των επιφανειών του NiO με SEM παρατηρήθηκε ότι η μορφολογία της επιφάνειας παρουσιάστηκε πορώδης και συμπαγής με μικτούς κρυσταλλίτες με το δείγμα NiO 2.8%O₂ στα 5mT να εμφανίζει την πιο συμπαγή και λεία επιφάνεια με τραχύτητα 1.65 nm που παρατηρήθηκε από το AFM. Από τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων NiO παρατηρήθηκε ότι την καλύτερη διαπερατότητα εμφάνισε το δείγμα NiO 2.8%O₂ στα 5mT, σε ποσοστό 20-40% στο ορατό φάσμα (όχι ικανοποιητική τιμή για χρήση σε ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές). Αυτό το γεγονός προκάλεσε το ενδιαφέρον για να γίνουν εναποθέσεις επιπλέον δειγμάτων NiO στις ίδιες συνθήκες με μικρότερη ποσότητα οξυγόνου στο πλάσμα (1.5%). Η διαπερατότητα του όμως δεν ήταν μεγαλύτερη από το NiO με 2.8%O₂ με αποτέλεσμα να υποθέσουμε ότι σε ποσοστό οξυγόνου 2.8% στο πλάσμα, δημιουργείται πιο στοιχειομετρικό NiO ενώ για μικρότερες και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις O₂ τα χαρακτηριστικά (οπτικά και δομικά) των υμενίων είναι αλλοιωμένα πιθανότατα λόγω της ύπαρξης της φάσης Ni₂O₃, αν και αυτό δεν ανιχνεύθηκε με XRD μετρήσεις. Το ενεργειακό χάσμα του συγκεκριμένου υμενίου υπολογίστηκε στα 3.64 eV και ήταν το μεγαλύτερο από τα υπόλοιπα υμένια NiO και στις δύο πιέσεις και ταυτόχρονα συμπίπτει με την αναφερόμενη τιμή στη βιβλιογραφία. Τέλος, η ειδική αντίσταση του NiO 2.8% (5mT) μετρήθηκε στα 10 Ω*cm αποτελώντας την μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα μάλλον λόγω της καλύτερης στοιχειομετρίας που εμφανίζει (μικρότερο ποσοστό κενών Ni²⁺ και Ni³⁺), συμφωνώντας όμως με παρόμοιες τιμές που έχουν αναφερθεί σε αντίστοιχες μελέτες.

Στο προτελευταίο στάδιο της πειραματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν εναποθέσεις υμενίων NiO με πρόσμιξη (doping) Al που εναποτέθηκαν σε διαφορετικές ποσότητες οξυγόνου (0-100%) και σε πίεση 5mT και ισχύς 300W. Η πρόσμιξη του Al στο NiO έγινε, τοποθετώντας δύο δισκία Al πάνω στο στόχο Ni αλλά επίσης έγιναν και εναποθέσεις με ένα δισκίο Al στο στόχο ώστε να παρατηρήσουμε τυχόν αλλαγές στις ιδιότητες του NiAlO. Ο ρυθμός εναπόθεσης του NiAlO, δεν παρουσίασε αλλαγές σε σχέση με το NiO, ενώ η μελέτη της δομής μέσω XRD, έδειξε μικρότερη κρυσταλλικότητα από τα υμένια του NiO με κύριο κρυσταλλογραφικό επίπεδο ανάπτυξης το (311) που αντιστοιχεί στο NiAl₂O₄. Η μορφολογία της επιφάνειας των NiAlO εμφανίστηκε πορώδης και αρκετά ομοιογενής με παρόμοια τραχύτητα σε όλες τις αναλογίες O₂ στο πλάσμα, ενώ συγκριτικά με τη δομή της επιφάνειας των NiO, παρατηρήθηκε ότι η πρόσμιξη του Al δεν επηρεάζει σημαντικά την δομή επιφάνειάς του, αλλά αντιθέτως δημιουργεί μια πιο λεία επιφάνεια. Από τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων του NiAlO, παρατηρήθηκε η αύξηση της διαπερατότητας σε όλες τις περιεκτικότητες O₂ σε σχέση με τα αντίστοιχα NiO αλλά συγκεκριμένα το υμένιο NiAlO με 2.8%O₂ (που εναποτέθηκε με δύο δισκία Al) στο πλάσμα O₂+Ar, εμφάνισε τη μεγαλύτερη, διαπερατότητα (40-60%) στο ορατό φάσμα ενώ στο υπέρυθρο, 60-70%. Το γεγονός αυτό ήταν σύμφωνο με

μία από τις δύο υπάρχουσες μελέτες, που έδειξαν αύξηση της διαπερατότητας του NiO με πρόσμιξη Al (που λειτουργεί σαν δότης ηλεκτρονίων καλύπτοντας έτσι τα κενά Ni που λειτουργούν σαν κέντρα απορρόφησης). Το ενεργειακό χάσμα του συγκεκριμένου υμενίου εμφάνισε την μεγαλύτερη τιμή(3.76 eV) που σε σχέση με το αντίστοιχο υμένιο NiO στο ίδιο ποσοστό O₂ στο πλάσμα και στις ίδιες συνθήκες εναπόθεσης, εμφάνισε χάσμα, 3.64eV. Τέλος, η ειδική αντίσταση του NiAlO, ήταν στα 36 Ω*cm εμφανίζοντας την μεγαλύτερη τιμή για το υμένιο NiAlO 2.8%O₂ που είχε την μεγαλύτερη διαπερατότητα. Το γεγονός αυτό ίσως επαληθεύει, την λειτουργία του Al σαν υλικό που βελτιώνει τη δομή του NiO ελαττώνοντας τις ατέλειες και τα κενά του Ni τα οποία συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα (οπών) του NiO.

Στο τελευταίο στάδιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, πραγματοποιήθηκε ανόπτηση(από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως 600°C) των υμενίων NiO και NiAlO(ποσοστό οξυγόνου στο πλάσμα 1.5% , 2.8% και 10%) που εμφάνισαν τα καλύτερα οπτικά και δομικά χαρακτηριστικά στα 5mTorr και 300W αντίστοιχα. Από τα διαγράμματα XRD παρατηρήθηκε μια μετατόπιση των κορυφών, που ήταν πιο έντονη για τα υμένια NiO, με την αύξηση της θερμοκρασίας που στους 600°C ανόπτησης έδωσε τις γωνίες του κυβικού NiO(σύμφωνα με τα δεδομένα της ICDD). Συνεπώς, υποθέσαμε ότι τα υμένια(ειδικά του NiO)στη θερμοκρασία δωματίου υφίστανται μια εφελκυστική τάση από την παρουσία του περίσσιου O₂ που παρουσιάζεται με την αύξηση της πλεγματικής σταθεράς (d), που στη συνέχεια μικραίνει, με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης, με την απομάκρυνση οξυγόνου από το υμένιο, αφού οι κορυφές μετατοπίζονται σε μεγαλύτερες γωνίες. Η απομάκρυνση του οξυγόνου των υμενίων NiO και NiAlO, φάνηκε καθαρά και από τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης με EDX, που παρατηρείται καθαρά μετά την θερμοκρασία των 300°C. Επομένως, η δομή των υμενίων πλησιάζει στη πιο στοιχειομετρική μορφή του με αποτέλεσμα να αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό η διαπερατότητά τους σε ποσοστό 75-85% στο οπτικό φάσμα για τα υμένια NiO & NiAlO με 2.8%O₂ σε θερμοκρασία ανόπτησης 500 και 600°C αντίστοιχα.

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι τα υμένια NiO&NiAlO με ποσοστό οξυγόνου 2.8% στο πλάσμα O₂+Ar, σε συνθήκες πίεσης και ισχύος στα 5mT και 300W αντίστοιχα, εμφανίζουν τις καλύτερες οπτικές και δομικές ιδιότητες από όλα τα δείγματα NiO και NiAlO που εναποτέθηκαν. Επίσης, οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες που παρατηρήθηκαν πριν και μετά από ανόπτηση συμφωνούν με προηγούμενες μελέτες για τη χρήση τους σε ηλεκτροχρωμικές διατάξεις. Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε, έδειξε ότι πληρούν τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά εκείνα ώστε να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, είδαμε ότι εμφανίζουν πολύ υψηλή διαπερατότητα σε ποσοστό 75-85% στο ορατό φάσμα(σε θερμοκρασία ανόπτησης 500-600 °C) δηλαδή παρουσιάζουν τη διαπερατή αυτή

κατάσταση που πρέπει να πληρούν σαν ηλεκτρόδιο (άνοδος) σε μια ηλεκτροχρωμική διάταξη με άμεση εφαρμογή τα ηλεκτροχρωμικά παράθυρα. Επίσης, τα δομικά τους χαρακτηριστικά είναι ικανοποιητικά για την εισαγωγή και εξαγωγή ιόντων από τον ηλεκτρολύτη που λειτουργεί σαν μέσο ανταλλαγής ιόντων-ηλεκτρονίων.

Μελλοντικές έρευνες που μπορούν να γίνουν για την βελτίωση των ιδιοτήτων του NiAlO αλλά και του NiO για τη χρήση σε ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές είναι να πραγματοποιηθούν εναποθέσεις του NiO με μεγαλύτερη περιεκτικότητα Al καθώς επίσης να γίνουν εναποθέσεις πάνω σε ένα ηλεκτρικά αγώγιμο υλικό (συνήθως ITO) ώστε να μελετηθούν οι οπτικές, δομικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες, τόσο μετά την εναπόθεση όσο και μετά από ανόπτηση.

Επίσης, θα μπορούσαν να γίνουν εναποθέσεις των NiO&NiAlO σε θερμοκρασία υποστρώματος μέχρι τους 400°C, που όπως αναφέρονται σε προηγούμενες μελέτες βελτιώνει τις ιδιότητες και να μελετηθούν λεπτομερώς οι ιδιότητές τους τόσο μετά την εναπόθεση όσο και μετά από ανόπτηση.

Πιστεύουμε, συνοψίζοντας το κεφάλαιο " υμένια NiO και NiAlO", ότι έγινε λεπτομερής έρευνα στα υλικά αυτά και μια μελλοντική έρευνα θα ήταν σκόπιμο να αποσκοπούσε στην ανάπτυξη μιας ηλεκτροχρωμικής διάταξης με τη χρησιμοποίηση των βέλτιστων υμενίων NiO & NiAlO σαν ηλεκτρόδιο (άνοδος), ώστε να διαπιστωθεί η λειτουργικότητά του.

Κλείνοντας αναφέρουμε ότι τα πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα της εργασίας αυτής σκοπεύουμε να παρουσιαστούν σε ένα από τα επερχόμενα συνέδρια,

- European Materials Research Society (E-MRS) 2012 Spring Meeting May 14-18, 2012, Congress Center- Strasbourg, France
- International Symposium on Transparent Conductive Materials 2012 (IS-TCM 2012) 15-18 October 2012, Hersonisos, Crete Greece
- XXVII Panhellenic Conference on Solid Physics and Materials Science

ενώ παράλληλα μέρος των αποτελεσμάτων προγραμματίζονται προς δημοσίευση σε επιστημονικό περιοδικό με κριτές.