

*Ποιοτικός και Ποσοτικός
προσδιορισμός του Αζώτου σε λεπτά
film οξει - Αζωτούχου Ινδίου
νοθευμένα με Κασσίτερο (ITON)*

Κουφάκη Μαρία

Υπεύθυνος Ερευνητής : Απεραθίτης Ηλίας

Ομάδα Μικροηλεκτρονικής, Ι.Η.Δ. & Λ. –
Ι.Τ.Ε.

Πανεπιστήμιο Κρήτης Τμήμα Φυσικής
Π.Μ.Σ. Μικροηλεκτρονικής –
Οπτοηλεκτρονικής

Περιεχόμενα

Πρόλογος	2
1. Εισαγωγή	3
2. ITO και ITON	5
3. Sputtering.....	7
3.1 Τι είναι όμως το Sputtering?.....	8
3.2 Εφαρμογές του Sputtering	9
3.3 Τύποι Sputtering.....	10
3.3.1 Magnetron Sputtering	11
3.3.2 R.F. Sputtering	13
3.3.2.1 Περιγραφή λειτουργίας του R.F Sputtering	14
4. Μετρήσεις φασματοσκοπίας	21
4.1 Φασματοσκοπία Οπτικής εκπομπής (OES)	21
4.2 Auger Electron Spectroscopy (AES)	24
4.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	27
4.5 Επιστημονική ορολογία στο XPS και στο AES	30
4.6 Διαφορές των μεθόδων AES και XPS	32
5. Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ιδιοτήτων του ITO	34
6. Αποτελέσματα και συζήτηση	40
6.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες	40
6.2 Οπτικές μετρήσεις	50
6.3 Φασματοσκοπία Οπτικής εκπομπής	59
6.4 AES	74
6.5 XPS	89
7. Συμπεράσματα	99
8. Βιβλιογραφία	102

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία έγινε στα πλαίσια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής διατριβής στο τμήμα της Μικροηλεκτρονικής του Πανεπιστημίου Κρήτης, που ήταν μέρος των προγραμμάτων IKYDA 2003 (IKY – Germany) και του ευρωπαϊκού προγράμματος NMP – GANANO 2004.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόκληρη την Ομάδα της Μικροηλεκτρονικής για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχαν, όχι μόνο για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας αλλά και καθ' όλη την παραμονή μου όλα αυτά τα χρόνια σε αυτή την ομάδα.

Πιο συγκεκριμένα, τον κ. Απεραθίτη Ηλία, ερευνητή της ομάδας της Μικροηλεκτρονικής, και επιβλέποντα καθηγητή μου, για όλες τις πολύτιμες γνώσεις αλλά και την πολύτιμη που μου πρόσφερε. Ακόμα τον κ. Ηλιόπουλο για την βοήθεια του στις μετρήσεις που χωρίς βοήθεια του δεν θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν.

Ακόμα τους υπεύθυνους στην Γερμανία και πιο συγκεκριμένα τον Dr. Volker, Dr. Marchel, και τον Dr. Ecke, στο ZMN του Ilmenau, για την φιλοξενία τους κατά την παραμονή μου εκεί αλλά και την σημαντική βοήθεια τους στην ολοκλήρωση των μετρήσεων της παρούσας εργασίας.

Τέλος την οικογένεια μου, που με στήριξε και πίστεψε σε μένα, αλλά και στον πατέρα μου που δεν βρίσκεται πια κοντά μας.

Κεφάλαιο 1

1. Εισαγωγή

Τα υλικά που χαρακτηρίζονται από ένα συνδυασμό υψηλής οπτικής διαφάνειας στην ορατή περιοχή και από υψηλή (σχεδόν μεταλλική) αγωγιμότητα, είναι γνωστά ως *διαφανείς αγωγοί*. Τέτοια υλικά είναι πολύ ενδιαφέροντα από τεχνολογική άποψη, επειδή συνδυάζουν ορισμένες ιδιότητες των μετάλλων, όπως την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και τον υψηλό υπέρυθρο συντελεστή ανακλαστικότητας, με την υψηλή διαπερατότητα στο φάσμα του ορατού.

Λόγω αυτού του ειδικού συνδυασμού ιδιοτήτων οι διαφανείς αγωγοί, έχουν ευρεία ποικιλία εφαρμογών. Οι πρώτοι διαφανείς αγωγοί χρησιμοποιήθηκαν στον Β' Παγκόσμιο πόλεμο, ως διαφανή στοιχεία θέρμανσης στα παράθυρα των αεροσκαφών για να αποτρέψουν το πάγωμα τους. Σήμερα, λεπτά υμένα ενός διαφανούς αγωγίμου υλικού, χρησιμοποιούνται ως διαφανή ηλεκτρόδια σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές, όπως σε φωτοβολταϊκά, σε οθόνες υγρού κρυστάλλου (LCD), ή ως διαφανής πύλες στους αισθητήρες στερεάς κατάστασης εικόνας (φωτογραφικές μηχανές CCD). Οι διαφανείς αγωγοί χρησιμοποιούνται, επίσης, και στους εκτυπωτές, (ως φωτοαγωγοί στο τονωτικό). Οι φασματικές εκλεκτικές ιδιότητες, (υψηλή διαπερατότητα στο ορατό, υψηλή ανακλαστικότητα στο υπέρυθρο και χαμηλή θερμική εκπομπή), των διαφανών αγωγών, τους καθιστά εξαιρετικά χρήσιμους για καθρέπτες, ή για την “απεικόνιση” της θερμότητας, παραδείγματος χάρη στους ηλιακούς συσσωρευτές, στα διπλά βερνικωμένα παράθυρα, ή στους λαμπτήρες νατρίου. Επιπλέον, λόγω της άριστης μηχανικής και χημικής τους σταθερότητας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή των αντιστατικών στρωμάτων στα προστατευτικά επιστρώματα, όπως στους φακούς, στα γυαλιά ή και στα μπουκάλια.

Οι διαφανείς αγωγοί μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες:

- i) τα λεπτά μεταλλικά υμένα και
- ii) τα ημιαγωγικά οξειδία

Τα πρώτα, πρέπει να είναι εξαιρετικά λεπτά ($\leq 50nm$), έτσι ώστε να μπορεί να επιτευχθεί καλή διαφάνεια. Παραδείγματα διαφανών ημιαγωγικών μετάλλων είναι τα λεπτά υποστρώματα Au και Al.

Τα ημιαγωγικά υλικά οξειδίων πρέπει να κατασκευαστούν κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες και να νοθευτούν (doped), με τα κατάλληλα υλικά πρόσμιξης,

ώστε να εμφανίζουν τις διαφανείς αγώγιμες ιδιότητες. Αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται έντονα από την στοιχειομετρία του στρώματος και την νόθευση. Τα ευρύτετα χρησιμοποιημένα διαφανή οξειδία είναι: In_2O_3 , SnO_2 και ZnO , τα οποία νοθεύονται με στοιχεία όπως Sb , F , Al .

Για την παρούσα εργασία μελετήθηκε ένα καινούργιο υλικό από το ITO, (Indium Tin Oxide – $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-2x}$), το αζωτούχο οξείδιο του δηλαδή το Indium Tin Oxynitride (ITON), που μπορεί να γραφτεί ως $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}\text{N}_y$.

Στα κεφάλαιο που θα ακολουθήσουν και ειδικότερα στο κεφάλαιο 2, θα γίνει μια γενική αναφορά στο τι είναι ακριβώς αυτά τα υλικά, το ITO και το ITON. Αμέσως μετά, στο κεφάλαιο 3, θα αναφερθούν ορισμένα παραδείγματα για τις διάφορες μεθόδους του sputtering που χρησιμοποιούνται γενικά, αλλά και γι' αυτή που χρησιμοποιήσαμε εμείς για την παρασκευή των δειγμάτων μας.

Στο κεφάλαιο 4, θα αναφερθούν κάποια βασικά στοιχεία για τις φασματοσκοπικές τεχνικές, όπως OES, AES και XPS, με τις οποίες έγινε η συλλογή των αποτελεσμάτων, ώστε να μπορεί να γίνει η περαιτέρω ανάλυση. Αφού ολοκληρωθεί μια βιβλιογραφική ανασκόπηση, στο κεφάλαιο 5, των ιδιοτήτων του ITO, τα αποτελέσματα των films ITO και ITON, αλλά και η συγκριτική μελέτη των δύο αυτών films, θα γίνουν στο κεφάλαιο που ακολουθεί, κεφάλαιο 6.

Τέλος, στα κεφάλαιο 7 και 8, θα γίνει μια ανασκόπηση των όσον εξήγαμε, αλλά και θα παρατεθεί η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήσαμε.

Κεφάλαιο 2

2. ITO και ITON



Το οξειδίο του Ινδίου (InO_x), είναι ένας ημιαγωγός μεγάλου ενεργειακού χάσματος ($3,6\text{eV} - 4,0\text{eV}$), ο οποίος χρησιμοποιείται σε πολλές μικροηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, όπως στις οθόνες των υπολογιστών laptop, στις οθόνες των μηχανημάτων ATM ή στα κινητά τηλέφωνα. Στη στοιχειομετρική του μορφή, (In_2O_3), συμπεριφέρεται σαν μονωτής, ενώ στη μη-στοιχειομετρική μορφή, (InO_x), εμφανίζει ενδιαφέρουσες ημιαγωγικές ιδιότητες, όπως η υψηλή διαπερατότητα στην ορατή και υπέρυθρη ακτινοβολία, η δυνατότητα εγγραφής ολογράμματος και η ευαισθησία σε διάφορα αέρια .



Η μελέτη ιδιοτήτων του InO_x , άρχισε την δεκαετία του '70 και τα τελευταία χρόνια έχει εντατικοποιηθεί. Ο λόγος για αυτή τη μελέτη είναι ότι το εν λόγω υλικό εμφανίζει πολύ σημαντικές, όσον αφορά την εφαρμογή τους, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό από την δομή του. Έτσι, εξετάζονται συστηματικά οι ιδιότητες του, τόσο ως προς τον τρόπο που επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, όπως το πάχος, η μέθοδος και η παρασκευή του, αλλά και άλλοι, όσο και ως προς το πώς μπορούν να αξιοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές.

Επιπλέον, σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του υλικού – κυρίως μέσω της δομής του – διαδραματίζει η τεχνική ανάπτυξης του, καθώς και οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για αυτήν.

Μια από τις σημαντικές ιδιότητες του, είναι η αλλαγή της αγωγιμότητας του μέχρι και έξι τάξεις μεγέθους υπό κατάλληλες συνθήκες. Αρχικά, ο Fritzsche και οι συνεργάτες του, [1], βρήκαν ότι σε άμορφα υμένα InO_x , αυξάνεται η αγωγιμότητα έως και 10 τάξεις όταν φωτιστούν με υπεριώδη ακτινοβολία, ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα του υλικού, ενώ τα υμένα επανέρχονται στην αρχική τους μονωτική κατάσταση, όταν εκτεθούν σε περιβάλλον όζοντος (O_3), διαδικασία που είναι πλήρως επαναλήψιμη. Στη συνέχεια βρέθηκε, ότι την ιδιότητα αυτή την εμφανίζουν και τα πολυκρυσταλλικά υμένα InO_x , στα οποία η αλλαγή της αγωγιμότητας ήταν περίπου 6 τάξεις μεγέθους.

Το οξείδιο του Κασσίτερου- Ινδίου, παρασκευάζεται με την νόθευση του In_2O_3 , με Sn, το οποίο αντικαθιστά τα άτομα In^{+3} από την κυβική δομή του οξειδίου του Ινδίου. Έτσι, διαμορφώνεται ένας ενδιάμεσος δεσμός με το οξυγόνο, που υπάρχει είτε ως SnO , είτε ως SnO_2 , ανάλογα με το σθένος του κασσίτερου, αν έχει δηλαδή τιμή +2 ή +4, αντίστοιχα. Όταν το σθένος του κασσίτερου είναι +2, τότε οδηγεί σε μια καθαρή μείωση της συγκέντρωσης των φορέων, δεδομένου ότι μια οπή δημιουργείται, η οποία ενεργεί ως παγίδα με αποτέλεσμα να μειώνεται η αγωγιμότητα. Αντίθετα, το SnO_2 , συνεισφέρει στην αγωγιμότητα του ITO film, διότι ο Κασσίτερος με σθένος +4, Sn^{+4} , δρα ως δότης n-τύπου, που απελευθερώνει ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, σε ένα ITO film, τόσο ο κασσίτερος, όσο και τα κενά του οξυγόνου συμβάλλουν στην υψηλή αγωγιμότητα και έτσι το υλικό μπορεί να γραφθεί ως $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-2x}$. Τα λεπτά film ITO, έχουν μια παράμετρο δικτυωτού πλέγματος κοντά σε αυτό του In_2O_3 και βρίσκονται κοντά στην κλίμακα των $10,12 - 10,31 \text{ \AA}$.

Τα films αυτά, παρασκευάζονται, συνήθως, με την μέθοδο κονιορτοποίησης στόχου, **Sputtering**, (στην παρούσα εργασία **RF-Sputtering**). Παρόλ' αυτά με την τεχνική αυτή, μπορεί να υπάρξουν κάποια προβλήματα, όπως, ζημιές στην επιφάνεια ή χημική αστάθεια στην επιφάνεια του στόχου, κατά την διάρκεια της διαδικασίας.

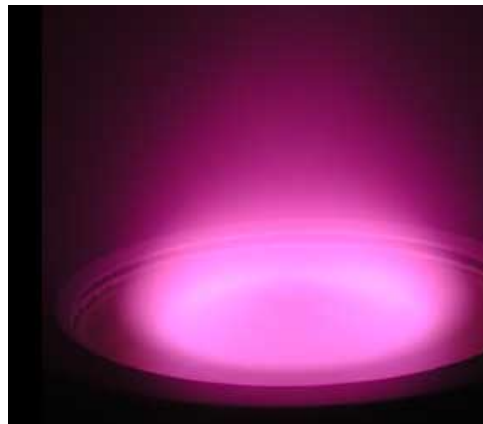
Τα films που χρησιμοποιήσαμε για την έρευνα μας, ήταν εκτός από ITO και ITON films (Indium Tin Oxynitride), που έγιναν από ITO films σε περιβάλλον Αζώτου, (N_2).

Κεφάλαιο 3

3. Sputtering

Η μέθοδος sputtering ή κονιορτοποιήση στόχου, πρωτοεμφανίζεται το 1877, και χρησιμοποιείται για την εναπόθεση λεπτών υμενίων (Films) και για την επικάλυψη καθρεπτών. Την δεκαετία του '20 η επιμετάλλωση εμφανίζεται σαν μόδα για την επίστρωση λεπτών (light & thin dresses), υφασμάτων (flimsy), με χρυσό. Λόγω του γεγονότος ότι η τεχνολογία κενού έγινε πιο εξειδικευμένη, η τεχνική του sputtering αντικαταστάθηκε κατά ένα μεγάλο μέρος από την εξάχνωση κενού χρησιμοποιώντας τις δέσμες ηλεκτρονίων ή τις τεχνικές θερμαντικής αντίστασης οι οποίες προσέφεραν τα υψηλότερα ποσοστά εναπόθεσης.

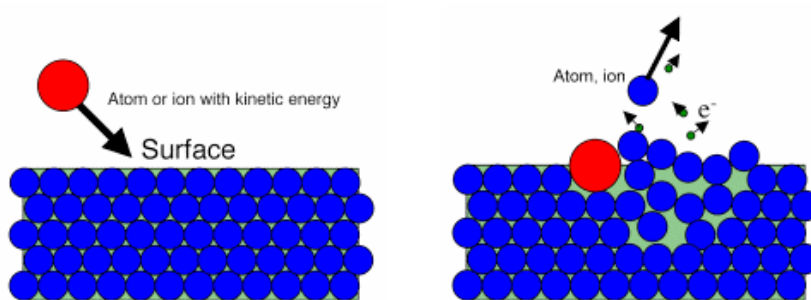
Το ενδιαφέρον, όμως, για το sputtering ως τεχνική εναπόθεσης φιλμ παρέμεινε λόγω του ότι πολλά υλικά δεν μπορούσαν να εξατμιστούν με τις μεθόδους θερμαντικής αντίστασης. Έτσι αντί να εξαρτάται από την θερμότητα για να ατμοποιήσει το υλικό, το sputtering είναι μία διαδικασία άτομο ανά άτομο. Ο τρόπος λειτουργίας του είναι η τοποθέτηση υψηλής τάσης σε αδρανές αέριο χαμηλής πίεσης (συνήθως Ar στα 5mTorr) προς τον σχηματισμό πλάσματος, το οποίο αποτελείται από ηλεκτρόνια και ιόντα του αερίου σε διεγερμένη κατάσταση, (Εικόνα 1).



Εικόνα 1. Πλάσμα αργού (Ar)

3.1 Τι είναι όμως το Sputtering ?

Το sputtering είναι μία διαδικασία εναπόθεσης σε κενό, στην οποία έχουμε μετακίνηση μέρους ενός υλικού το οποίο βομβαρδίζεται και ονομάζεται στόχος και το υλικό που φεύγει εναποτίθεται σαν λεπτό film, πάνω σε ένα υπόστρωμα, (**substrate**). Η διαδικασία λαμβάνει χώρα με τον βομβαρδισμό της επιφάνειας του στόχου από τα συστατικά του πλάσματος, (άτομα, μόρια, ιόντα), κάτω από υψηλή τάση. Καθώς αυτά χτυπάνε την επιφάνεια του στόχου, άτομα αλλά και ολόκληρα μόρια εκτοξεύονται προς την επιφάνεια του substrate, όπου και συνδέονται με ισχυρούς δεσμούς, (εικόνα 2).



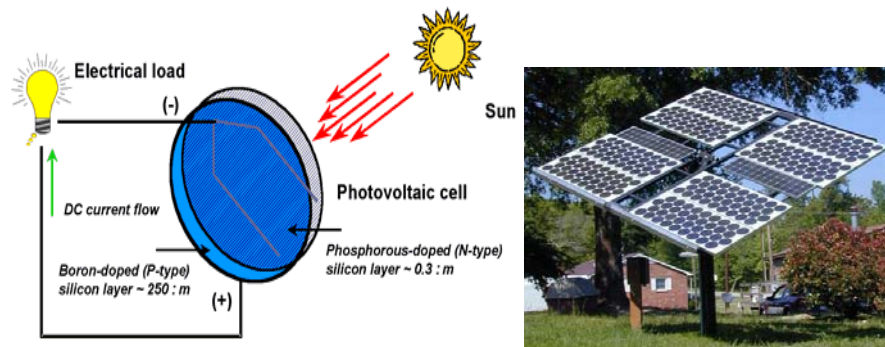
Εικόνα 2. Ένα άτομο ή ένα ιόν, προσπίπτει στην επιφάνεια, και προκαλεί αταξία στην δομή της λόγω μεταφοράς ορμής στα άτομα του δείγματος. Σε αντίθεση με τις μεθόδους εξάτμισης, αυτή η μέθοδος δεν προκαλεί λιώσιμο της επιφάνειας

Το sputtering φαίνεται να είναι ένας πολύ αποτελεσματικός τρόπος για την ανάπτυξη λεπτών φιλμ για αγώγιμα και μη υλικά. Όμως ένα μεγάλο μειονέκτημα για την μέθοδο αυτή είναι η ανομοιομορφία.

3.2 Εφαρμογές Sputtering

Η τεχνική του sputtering χρησιμοποιείται για την κατασκευή :

- Αεροδιαστημικά υλικά (π.χ. σε καθρέπτες για optical και x-ray τηλεσκόπια, σε συσκευές νυκτερινής όρασης)
- Μαγνητικών υλικών για την αποθήκευση πληροφοριών (π.χ. CDs, laser disks, magnetic disks)
- Διακοσμητικά υλικά (π.χ. σε ρούχα, κοσμήματα)
- Οπτικών υλικών για τον χαρακτηρισμό φακών
- Φωτοβολταϊκά, ρολόγια, υπολογιστές

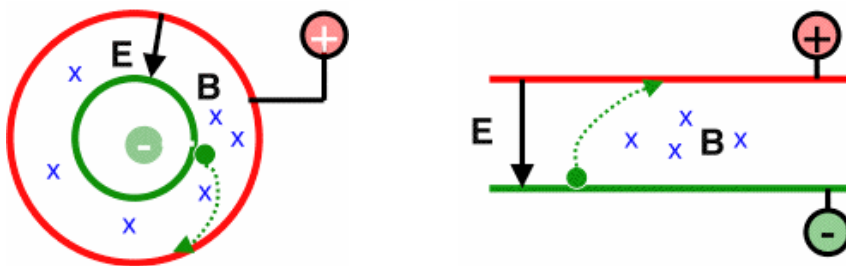


Εικόνα 3. Φωτοβολταϊκά

3.3 Τύποι Sputtering

3.3.1. Magnetron Sputtering

Είναι μια ευρέως διαδεδομένη τεχνική ανάπτυξης πλάσματος σε κενό για την εναπόθεση σε λεπτά films. Παρόλο που χρησιμοποιούνται και άλλες τεχνικές το Magnetron Sputtering καλύπτει το 90% των αναγκών της αγοράς για τις εναποθέσεις. Το Magnetron Sputtering αποτελείται από μία κάθοδο που παίζει το ρόλο πηγής για τα ηλεκτρόνια και μια άνοδο σε ρόλο συλλέκτη ηλεκτρονίων. Ένας πρόσφορος τρόπος να αυξήσουμε την απόδοση ιονισμού με τα ηλεκτρονίων είναι μέσω της αύξησης του μήκους διαδρομής βάζοντας ένα μαγνητικό πεδίο κάθετα στο ηλεκτρικό.



Εικόνα 4. Ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο σε ένα magnetron Sputtering

Πως όμως λειτουργεί ένα magnetron Sputtering;

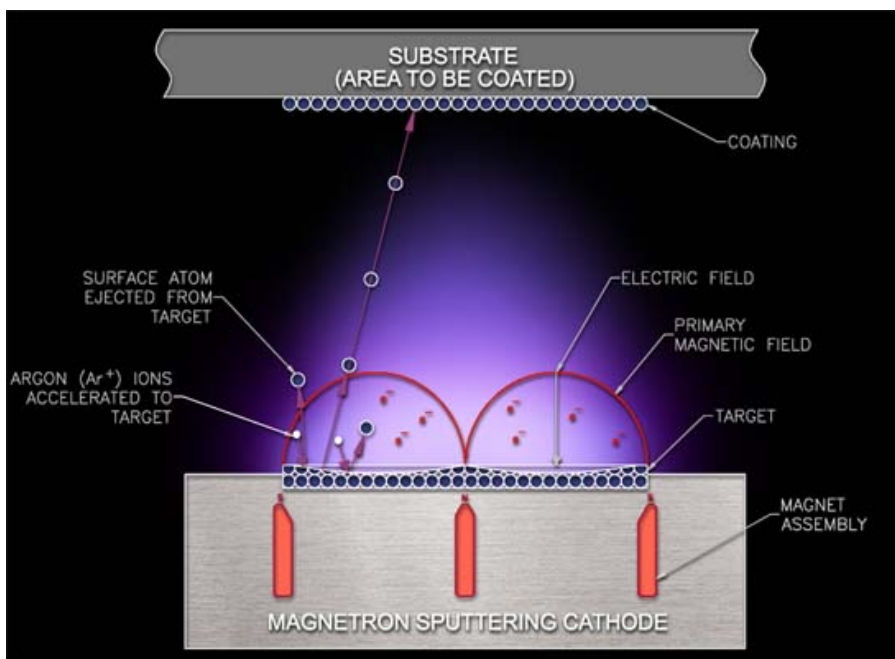
Τα συστήματα αυτά λειτουργούν με την χρήση του μαγνητικού πεδίου, του οποίου η τιμή μπορεί να μεταβληθεί μέχρι 100Gauss στο κέντρο της περιοχής μεταξύ υποστρώματος και στόχου και το οποίο δημιουργείται, αν διαβιβάσουμε ρεύμα 4A d.c., σ' ένα πηνίο το οποίο στηρίζεται από την βάση του θαλάμου. Συγκεκριμένα, αυτό που επιδιώκεται με την εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου, είναι να αναγκάσουμε τα ηλεκτρόνια του πλάσματος, να ακολουθήσουν ελικοειδή τροχιές, ώστε να αυξηθεί το ωφέλιμο μήκος της διαδρομής τους, αλλά και η πιθανότητα να ιονίσουν άλλα στοιχεία του πλάσματος. Ακόμα, το μαγνητικό πεδίο, αναγκάζει το πλάσμα να βρίσκεται μέσα στον χώρο που επιθυμούμε, με αποτέλεσμα να μην απλώνεται άσκοπα και σε άλλες περιοχές του θαλάμου. Αν δεν είχαμε τον περιορισμό αυτό του

πλάσματος, η επέκτασή του και σε άλλους χώρους για μεγάλο χρονικό διάστημα, πιθανόν να προκαλούσε βλάβες στο όλο σύστημα, όπως καταστροφή της κεφαλής του μανόμετρου, που βρίσκεται στον θάλαμο, για να μπορούμε να ελέγχουμε την πίεση του.

Επίσης, όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα των θετικών ιόντων, τόσο μεγαλύτερος είναι και ο ρυθμός εναπόθεσης. Ενώ, με το αυξήσουμε την πιθανότητα ιονισμού τους, έχει ως αποτέλεσμα η εκκένωση να διατηρηθεί σε χαμηλότερες πιέσεις ή σε χαμηλότερες αποστάσεις στόχου – υποστρώματος.

Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στο πλάσμα εκτελούν τροχιά, αναπαριστώντας τις μαγνητικές γραμμές. Αυτά τα ηλεκτρόνια ανακλώνται με διάφορους τρόπους :

- ο Τα ηλεκτρόνια ίσως να ανακλώνται ηλεκτροστατικά πριν από την τομή των γραμμών με τον στόχο
- ο Ή μπορεί να ανακλώνται λόγω σύγκλισης των μαγνητικών γραμμών, όπως και στους μαγνητικούς καθρέπτες
- ο Ή ακόμα μπορεί να είναι λόγω και των δυο αυτών φαινομένων που μπορεί να συμβαίνουν ταυτόχρονα.



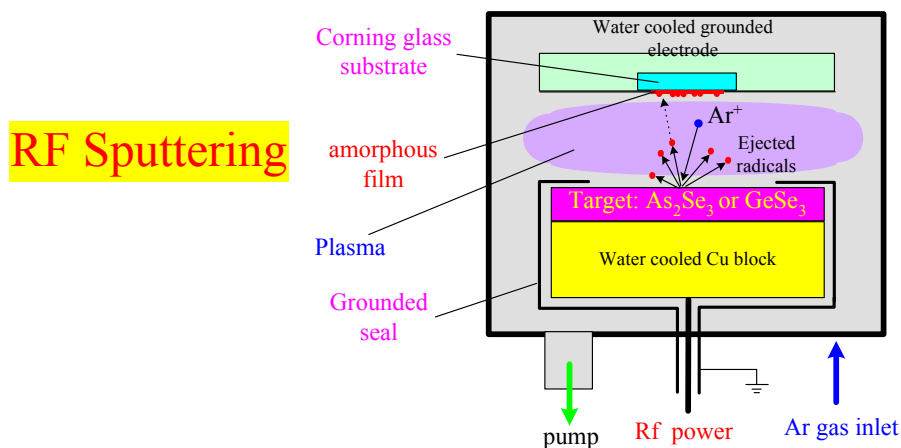
Εικόνα 5. Magnetron Sputtering

- Πλεονεκτήματα του συστήματος

- Πρώτον, μπορούμε να κατασκευάσουμε πολύ λεπτά film, με μεγάλη ομοιομορφία
- Μπορούμε να έχουμε πολύ μεγαλύτερο έλεγχο της διαδικασίας κατά την διάρκεια της εναπόθεσης από οποιαδήποτε άλλη μέθοδο.
- Μπορεί να αξιοποιεί την ισχύ εκφόρτισης της καθόδου πολύ ικανοποιητικά (πάνω από το 60%) για να δημιουργεί υψηλές πυκνότητες ρεύματος (πάνω από 50 mA/cm²), για σχετικά μικρές τάσεις (~500-1000V). Σε αυτές τις συνθήκες ο ρυθμός εναπόθεσης είναι τουλάχιστον μία τάξη μεγαλύτερος από αυτούς σε άλλα συστήματα.
- Μεγάλου ρυθμού εναπόθεσης σε αρκετά μικρή πίεση

3.3.2 R.F. Sputtering

Η μέθοδος sputtering ραδιοφωνικής συχνότητας, η οποία χρησιμοποιούμε και εμείς στην παρούσα εργασία, αρχικά αναπτύχθηκε για εναπόθεση διηλεκτρικών υλικών, διότι η αναστροφή του ηλεκτρικού πεδίου επιτρέπει στο θετικό φορτίο που αναπτύχθηκε κατά την διάρκεια του μισού κύκλου του r.f. ηλεκτρικού πεδίου, να εξουδετερωθεί με την άφιξη των ηλεκτρονίων κατά την διάρκεια του υπολειπόμενου κύκλου. Παρόλα αυτά μπορεί να υποστούν Sputtering και δύστητα υλικά με την μέθοδο αυτή.



Εικόνα 6. R.F. Sputtering με πλάσμα Αργού

Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη για υψηλό ρυθμό εναπόθεσης σε μονωτές και ημιαγωγούς. Η τεχνική του R.F. Sputtering δεν χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία για P.D.V. (Physical Vapour Deposition), για διάφορους λόγους. Ο κυριότερος είναι πως δεν είναι οικονομικό να χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες RF ισχύος λόγω του μεγάλου κόστους, αλλά και λόγω της ανάπτυξης μεγάλων θερμοκρασιών που οφείλεται στην υψηλή τάση πόλωσης στα μονωτικά υλικά.

3.3.2.1 Περιγραφή λειτουργίας R.F. Sputtering

Το σύστημα R.F. Sputtering που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή λεπτών υμενίων, μπορεί να διακριθεί στον θάλαμο, στο ηλεκτρικό σύστημα παροχής ισχύος ραδιοφωνικής συχνότητας και στο αντλητικό σύστημα με τα όργανα μέτρησης.

Θάλαμος

Αυτή καθ' αυτή η λειτουργία της εναπόθεσης γίνεται μέσα στον θάλαμο. Ο θάλαμος που χρησιμοποιήθηκε ήταν κυλινδρικός, χαλύβδινος. Στην κάτω βάση του κυλινδρικού θαλάμου, υπάρχει το σύστημα του ηλεκτροδίου του στόχου και στην πάνω βάση το αντίστοιχο ηλεκτρόδιο του υποστρώματος.

Κατά την λειτουργία της εναπόθεσης, υλικό απομακρύνεται από τον στόχο και εναποτίθεται σ' ένα υπόστρωμα, σχηματίζοντας έτσι μία επίστρωση. Ο στόχος, συνήθως, είναι ένα κομμάτι υλικού (μέταλλο, μονωτής, οξειδία κ.τ.λ.). Τα άτομα, τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια του στόχου, προκαλούν μια αναταραχή στα επιφανειακά άτομα, σε τέτοιο βαθμό ώστε ορισμένα να αποσπώνται από την επιφάνεια και να μεταφέρονται, ουσιαστικά, κατ' ευθείαν σε άλλες επιφάνειες – στο υπόστρωμα – κοντά στον στόχο. Τα άτομα που προσπίπτουν την επιφάνεια του στόχου, είναι ικανά να μεταφερθούν στο υπόστρωμα, Διότι υπόστρωμα και στόχος βρίσκονται μέσα σε σύστημα κενού, στο οποίο ο αριθμός των μορίων του αερίου είναι μικρός, (χαμηλή πίεση). Εάν όμως ο αριθμός των μορίων ήταν αρκετά μεγάλος, αρκετά από τα άτομα που διαφεύγουν από τον στόχο, θα συγκρούονταν με τα άτομα του αερίου με αποτέλεσμα την επιστροφή τους ξανά στην επιφάνεια του στόχου.

Ο ευκολότερος τρόπος για να πετύχουμε ένα μεγάλο αριθμό από ταχέα, ατομικών διαστάσεων σωματίδια που θα βομβαρδίζουν τον στόχο, είναι να εμβαπτίσουμε τον στόχο μέσα σε πλάσμα και να εφαρμόσουμε μια υψηλή αρνητική τάση, ώστε να προσελκύονται τα ιόντα από το πλάσμα στην επιφάνεια του στόχου.

Η δημιουργία του πλάσματος επιτυγχάνεται αφ' ενός μεν με την διοχέτευση αδρανούς αερίου στο θάλαμο που βρίσκεται σε μικρή πίεση και αφ' ετέρου με την ύπαρξη ενός ηλεκτρονίου, που με την βοήθεια υψηλής τάσης θα δημιουργήσει τον αρχικό ιονισμό του αερίου. Στην περίπτωση μας, τον ρόλο του αδρανούς αερίου τον έχει το αργό. Όσο για το ηλεκτρόνιο, η παραδοχή της παρουσίας του, μπορεί να γίνει όταν δεν υπάρχει προφανές εξωτερικό αίτιο, διότι αφ' ενός η κοσμική δευτερογενής

ακτινοβολία προκαλεί διαρκώς ασθενή ιονισμό του αερίου, αφ' ετέρου οι συγκρούσεις λόγω θερμικής κίνησης του αερίου, προκαλούν ιονισμό (η κατανομή των ταχυτήτων κατά Maxwell προβλέπει, ήδη, σε συνήθη θερμοκρασία για ορισμένα μόρια, τιμές ταχυτήτων ικανές να προκαλέσουν ιονισμό).

Πλάσμα

Με τον όρο πλάσμα, αναφερόμαστε σε ένα 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 προσμίξεις και ένα μικρό ποσοστό από ιονισμένα άτομα και μόρια. Σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες, παραδείγματος χάριν στους 1000°C, και χαρακτηρίζεται ως βασική υποδομή για την επίτευξη πυρηνικών αντιδράσεων και ιδιαίτερα, αντιδράσεων σύντηξης υψηλής ενεργειακής στάθμης.

Είναι ένα σώμα ηλεκτρικώς ουδέτερο, με μεγάλη 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 ηλίου και των άστρων ως διαστρικού χώρου. Ακόμα, από πλάσμα συνίστανται οι κερανοί και οι αστραπές ως και το αραιό αέριο των λαμπτήρων αιγλοβολίας (φθορισμού), αλλά και το κρυσταλλικό πλέγμα πολλών κρυστάλλων.

Εργαστηριακά, ένα πλάσμα παρασκευάζεται με θέρμανση αερίων σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, πράγμα που αυξάνει τις συγκρούσεις μεταξύ των μορίων και συντελεί στον τεμαχισμό τους, σε μικρότερα σωματίδια και στον τέλειο ιονισμό τους.

Οι σύγχρονες αντιλήψεις σχετικά με το πλάσμα ανάγονται στη δεκαετία του 1950. Εντούτοις οι βασικές αρχές πάνω στις οποίες στηρίζεται η συγκρότηση του ανάγονται στις αρχές του 18^{ου} αιώνα, όταν ο Άγγλος φυσικός Faraday (1791-1867), διατύπωσε την θεωρία των ιόντων. Τη θεωρία αυτή, σχετικά με την λεπτή υφή της ύλης ανέπτυξε σε συνέχεια ο επίσης Άγγλος Thomson (1857-1940) και επεξέτεινε την θεωρία του ιονισμού των αερίων στην έρευνα των ισοτόπων. Όμως μόλις το 1933, εισήχθη ο όρος «πλάσμα», από τον Irving Langmuir (1881-1957), για την υποδούλωση της λεγόμενης “τέταρτης κατάστασης” της ύλης, ενώ το 1929 ο Αμερικανός Tonks (1885-1964) και οι David Bohm και David Pines, το 1952, θεώρησαν ότι η

συμπεριφορά των ελεύθερων ηλεκτρονίων (που συνιστούν το πλάσμα) στα μέταλλα, είναι τελείως διαφορετική από την συμπεριφορά των ιονισμένων ατόμων και μορίων στα αέρια.

Η συμπεριφορά του πλάσματος της ενιαίας οντότητας, είχε διαπιστωθεί στα τέλη του 1930-1942, όταν με την έρευνα μαγνητο-ηλεκτρονικών φαινομένων της ηλιακής επιφάνειας, διαπιστώθηκε η παραγωγή ακτινοβολιών – γνωστές ως μαγνητο-υδροδυναμικές – προέρχονται από ένα πλάσμα που συμπεριφέρεται ως ενιαία οντότητα. Η μελέτη των μαγνητικών και των ηλεκτροστατικών ιδιοτήτων του πλάσματος οδήγησε έτσι, στην παραδοχή της σημερινής θεώρησης του ως ένα ιδανικό ρευστό. Από άποψη κινητικής, η έρευνα ανάγεται στις παλαιότερες απόψεις του Ολλανδού Logenz (1853-1928), ο οποίος ανέπτυξε την θεωρία των αερίων το 1905, στα ελεύθερα ηλεκτρόνια των μετάλλων, δεχόμενος τις απόψεις περί θερμοδυναμικής και μοριακής στατιστικής του Αυστριακού Boltzmann (1844-1906). Στις απόψεις αυτές βασίστηκαν τελικά διάφοροι φυσικοί και μαθηματικοί, οι οποίοι θεμελίωσαν (κατά την δεκαετία του 1950), τη σημερινή ολοκληρωμένη άποψη. Οι διαστημικές εξερευνήσεις, η σύγχρονη τεχνολογία της μικροφυσικής συνέτειναν αποφασιστικά στην εμφάνιση μιας καινούργιας κατεύθυνσης προς καθαρά ενεργειακές εφαρμογές της πυρηνικής.

▪ Ιδιότητες του πλάσματος

Κάθε μόριο κάτω από συνήθεις θερμοκρασίες συμπεριφέρεται ως μονωτικό υλικό, ως ένας δηλαδή «κακός» αγωγός του ηλεκτρισμού. Ωστόσο, με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται και η αγωγιμότητα του, εξαιτίας του ιοντισμού που εμφανίζεται με την συνεχώς αυξανόμενη συχνότητα κρούσεων μεταξύ των μορίων. Σε κάποια θερμοκρασία ένα τέτοιο αέριο, μολονότι τελείως ιονισμένο, είναι εξωτερικά ηλεκτρικώς ουδέτερο, μια που το πλήθος των θετικών σωματιδίων (πρωτονίων ή θετικών ιόντων), είναι ίσο με το πλήθος των ηλεκτρονίων. Σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες, ο ιοντισμός προχωράει και στο εσωτερικό των πυρήνων, (όταν βέβαια δεν πρόκειται για καθαρό υδρογόνο ^1H) και έτσι σχηματίζεται το πλάσμα.

Η μελέτη των ιδιοτήτων του, είναι ανεξάρτητη με την αρχική του σύσταση, μια που και η ίδια η έννοια της χημικής σύνθεσης παύει να υπάρχει. Η ύπαρξη πολύπλοκων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών του, απαιτεί την εισαγωγή

στατιστικών μεθόδων. Ιδιαίτερη σημασία για το κάθε είδος των σωματιδίων, έχουν οι έννοιες της σωματιδιακής πυκνότητας, n , δηλαδή του πλήθους σωματιδίων ανά μονάδα όγκου, και της απόλυτης θερμοκρασίας, T . Η μέση κινητική ενέργεια (E_T), ανά βαθμό σωματιδίου είναι περίπου:

$$E_T = 1,5k \quad (1.1)$$

Όπου k , είναι η σταθερά Boltzman, και είναι ίση με

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} J / grad \quad (1.2)$$

Έτσι η πραγματική ενέργεια E , που αντιστοιχεί σε κάθε θερμοκρασία T , αντιστοιχεί στην σχέση:

$$E = \frac{3}{2} kT \quad (1.3)$$

Όπως και στα αέρια, έτσι και στο πλάσμα η πίεση P , ως μέση κινητική πίεση, είναι και αυτή συνάρτηση των k και T , αλλά και της σωματιδιακής πυκνότητας σύμφωνα με την σχέση :

$$P = nkT \quad (1.4)$$

Μια πρώτη κατάταξη των διάφορων τύπων πλάσματος, γίνεται με βάση την ηλεκτρονική πυκνότητα, (δηλαδή την σωματιδιακή πυκνότητα, n_e , ως πλήθος σωματιδίων ανά μονάδα όγκου), την ηλεκτρονική θερμοκρασία, T_e , και το ποσοστό ιονισμού. Σημαντική παράμετρο αποτελεί ακόμη, το λεγόμενο “μήκος Debye” (1884-1966). Το μήκος αυτό, h , εκφράζει τη μέγιστη απόσταση πέρα από την οποία παρατηρείται αισθητή διαφορά μεταξύ του πλήθους των θετικών και των αρνητικών σωματιδίων. Η παράμετρος αυτή έχει τιμή:

$$h = 69 \left(\frac{T_e}{n_e} \right)^{1/2} \quad (1.5)$$

Η μονάδα μέτρησης του μήκους Debye, είναι τα μέτρα, m, όταν το n_e , εκφράζει το πλήθος ηλεκτρονίων ανά m^3 , και η θερμοκρασία είναι μετρημένη σε βαθμούς Kelvin (K). Για τιμές πολύ μεγαλύτερες από το μήκος αυτό, κάθε θετικό φορτίο ασκεί συγκεκριμένη δύναμη πάνω σε συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο. Έτσι, η τιμή του μήκους Debye, αποτελεί μέτρο για τον ποιοτικό καθορισμό της συμπεριφοράς ενός

υποατομικού συνόλου. Συγκεκριμένα, για μήκη αισθητά μεγαλύτερα του μήκους αυτού, ένα σύνολο συμπεριφέρεται ως ενιαία οντότητα και όλα τα συστατικά του (ηλεκτρόνια κ.α.) θεωρούνται ως όμοια. Αντίθετα όμως, για μήκη αρκετά μικρότερα, κάθε μείγμα αποτελεί σύνολο διακεκριμένων οντοτήτων, μα που κάθε συγκεκριμένο σωματίδιο έχει διαφορετικά γνωρίσματα. Όπως διαπιστώθηκε από τους Λανγκμουιρ και Τονξ, έχει σε ακτίνα ανά sec, τιμή:

$$\omega = 56(n_e)^{1/2} \quad (1.6)$$

Έχει δηλαδή εξάρτηση μόνο από την ηλεκτρονική πυκνότητα (σε ηλεκτρόνια ανά m^3).

Σε κάθε αέριο υπάρχουν ελαστικές και μη ελαστικές κρούσεις και η συνολική συχνότητα κρούσεων ισούται προς το επιμέρους άθροισμα των ελαστικών και μη ελαστικών συχνοτήτων. Στις ελαστικές κρούσεις, η κινητική ενέργεια του κάθε σωματιδίου παραμένει ως κινητική, αντίθετα όμως στις μη ελαστικές, ένα ποσοστό ενέργειας καταναλίσκεται σε ποιοτικές αλλαγές, όπως λόγου χάρη κατά την σύγκρουση ενός φωνονίου με ένα πλανητικό ηλεκτρόνιο. Στην περίπτωση αυτή, η ενέργεια που χάνεται από την κινητική, μετατρέπει το πλανητικό ηλεκτρόνιο σε ελεύθερο και αυτό το φαινόμενο ονομάζεται φωτοϊοντισμός. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες της τάξεως του ενός εκατομμυρίου απόλυτων βαθμών, η ποιοτική αλλοίωση προχωράει στον πυρήνα και οδηγεί σε πυρηνικές αντιδράσεις σύντηξης. Ταυτόχρονα από τις ενδοπυρηνικές και τις εξωπυρηνικές κρούσεις, δημιουργείται ένα σύνολο ακτινοβολιών που χαρακτηρίζεται ως ακτινοβολίες πλάσματος, με συχνότητες της τάξεως των ακτίνων γ.

Όσον αφορά τώρα την φυσική του πλάσματος, εκτός από το στερεό πλάσμα των κρυσταλλικών πλεγμάτων, τα φυσικά πλάσματα είναι σχετικά σπάνια στη γη, όπου και δεν επικρατούν πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Για εργαστηριακούς και ερευνητικούς λόγους, τεχνητό πλάσμα παράγεται με θέρμανση αλκαλικών μετάλλων (όπως κάλλιο, νάτριο, καίσιο κ.α.), μετάλλων δηλαδή χαμηλής ενέργειας ιοντισμού, σε θερμοκρασίες της τάξεως των 2500°C - 3000°C . Στην συνέχεια, με την αύξηση του ιοντισμού αυξάνεται η θερμοκρασία στους 10000°C και με την εφαρμογή ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων, τα οποία δρουν ως επιταχυντικά συστήματα, επιτυγχάνονται τελικά θερμοκρασίες της τάξης των εκατομμυρίων βαθμών. Στην κατάσταση αυτή

και υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου (έντασης B), τα φορτισμένα σωματίδια αρχίζουν να κινούνται κυκλικά με γωνιακή ταχύτητα ω και σε ακτίνα καμπυλότητας R , σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις :

Μπορεί όμως το πλάσμα να γίνει ωφέλιμο στον άνθρωπο

$$\omega = \frac{Bq}{m} \quad (1.7)$$

$$R = \frac{mu}{Bq} \quad (1.8)$$

όπου m είναι η μάζα, q είναι το φορτίο και u είναι η γωνιακή ταχύτητα του κάθε σωματιδίου. Από τις στοιχειακές αυτές κινήσεις παράγονται κύματα του πλάσματος που διαδίδονται με πεπερασμένη ταχύτητα ως εγκάρσια και ως διαμήκη.

Μπορεί όμως το πλάσμα να γίνει ωφέλιμο στον άνθρωπο; Βάσιμες ενδείξεις υπάρχουν για την χρησιμοποίηση του ως φορέα ελεγχόμενης σύντηξης, σύντηξης πυρηνικής όχι όμως της μορφής των θερμοπυρηνικών αντιδράσεων της υδρογονοβόμβας, αλλά κατάλληλης για την παραγωγή κίνησης και ηλεκτρονικής ενέργειας. Οι στοιχειακές ανεξάρτητες κινήσεις των στρεφόμενων σωματιδίων ευνοούν την ρυθμιζόμενη σύντηξη (κυρίως με πυρήνες ηλίου και δευτέρου), την απορρόφηση της αναπτυσσόμενης θερμότητας από ένα κατάλληλο περίβλημα και τη συνεχή κίνηση ενός συμβατικού στροβίλου (κατά κανόνα ηλεκτροπαραγωγό ζεύγος). Όλες οι σχετικές έρευνες πάνω στον τομέα αυτό βρίσκονται στο στάδιο του πειραματισμού.

✚ Στόχος – Πλάσμα

Όταν ένα σώμα, όπως ο στόχος, είναι βυθισμένο μέσα σ' ένα πλάσμα τείνει να αποκτήσει ένα αρνητικό δυναμικό ως προς το δυναμικό του πλάσματος, διότι τα e^- έχουν μεγάλη ταχύτητα και βομβαρδίζουν την επιφάνεια μ' ένα ρυθμό μεγαλύτερο από τα ιόντα. Τα θετικά ιόντα με τη μικρότερη κινητικότητα, ρέουν στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια και δημιουργούν μία περιοχή θετικού φορτίου, η οποία μπορεί να αναγνωρισθεί σαν μία σκοτεινή περιοχή η οποία περιλαμβάνει το σώμα (θωράκιση Debye). Λόγω αυτής της κινητικότητας των ηλεκτρονίων και των ιόντων, δημιουργείται ένας ασθενής βομβαρδισμός του στόχου από τα θετικά ιόντα. Τα

αποτελέσματα του βομβαρδισμού του στόχου από τα θετικά ιόντα, εξαρτάται αποκλειστικά από την τάση του στόχου (δηλαδή από την ποσότητα του ρεύματος που ρέει μέσα στον στόχο) και από την ηλεκτρική του αγωγιμότητα.

Πραγματικά, στην περίπτωση του μεταλλικού στόχου, στον οποίο εφαρμόζεται, μία αρνητική τάση, τα θετικά ιόντα που πέφτουν στην επιφάνεια του, προσλαμβάνουν e^- για εξουδετέρωση και απελευθερώνουν δευτερογενή ηλεκτρόνια. Ο βομβαρδισμός των θετικών ιόντων θα συνεχιστεί εάν ο στόχος έχει κατάλληλο όγκο ή κατάλληλη επιφανειακή αγωγιμότητα, έτσι ώστε η ροή του ρεύματος να απομακρύνει τα θετικά ιόντα που συνεχώς πέφτουν στην επιφάνεια του. Το ίδιο συμβαίνει και σε στόχους από ημιαγωγικό υλικό. Στους ιοντικούς στόχους αυτό που παρατηρείται, είναι η μετανάστευση ιόντων καθώς και φαινόμενα πόλωσης, επειδή έχουμε μετακίνηση των θετικών ιόντων λόγω του εσωτερικού πεδίου. Έτσι δημιουργείται μια πτώση τάσης κατά μήκος του αγωγού (λόγω της μεγάλης αντίστασης), με αποτέλεσμα να μειωθεί το πεδίο που επιταχύνει τα ιόντα.

Όταν τώρα ο στόχος είναι από μονωτικό υλικό, η συγκέντρωση του θετικού φορτίου στην επιφάνεια του, θα σταματήσει τη ροή των ιόντων, και έτσι το πλάσμα (εκκένωση), σταδιακά θα σβήσει. Αυτή η θετικά φορτισμένη επιφάνεια μπορεί να εξουδετερωθεί από μία προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων, αλλά αυτά θα πρέπει είτε να έχουν χαμηλή ενέργεια (100eV), είτε αρκετά υψηλή ώστε να είμαστε ότι τα δευτερογενή θα είναι περισσότερα από ένα. Εάν ήταν δυνατή η παραγωγή δέσμης από ουδέτερα ενεργητικά άτομα, τότε διάφορα υλικά, όπως τα διηλεκτρικά, θα μπορούσαν να διατηρήσουν την εκκένωση και να υποστούν την μέθοδο του sputtering χωρίς ηλεκτρικά προβλήματα φόρτισης. Για την ώρα βέβαια, είναι πολύ δύσκολο η παραγωγή μιας τέτοιας δέσμης, με ουδέτερα άτομα τα οποία θα έχουν ενέργεια της τάξεως των 1MeV.

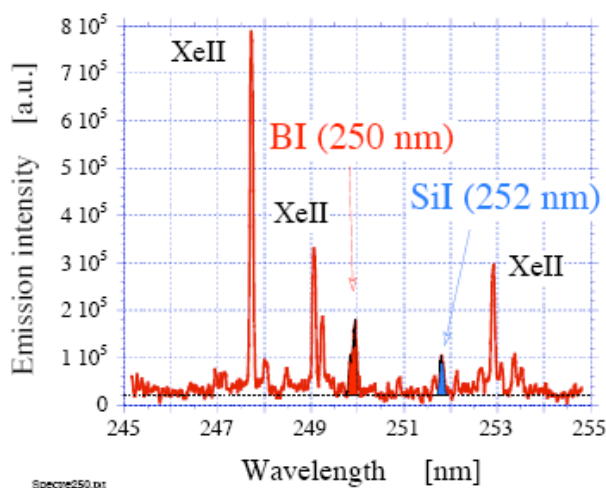
Τα προβλήματα μπορούν να υπερνικηθούν με το να εμφανιστεί ένα δυναμικό ραδιοφωνικής συχνότητας στο ηλεκτρόδιο του στόχου, έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα να επιταχύνονται στην επιφάνεια του στόχου διαδοχικά. Για να πετύχουμε ισορροπία στα φορτία πρέπει ο αριθμός των ηλεκτρονίων που θα ρέει στην επιφάνεια του στόχου να είναι ίδιος με τον αριθμό των ιόντων. Καθώς όμως τα ηλεκτρόνια έχουν μεγαλύτερη μέση ταχύτητα, από τα σαφώς βαρύτερα θετικά ιόντα, απαιτείται να έχουν μικρότερη περίοδο, ώστε να επιτευχθεί η εξουδετέρωση της θετικά φορτισμένης επιφάνειας στόχου.

Κεφάλαιο 4

4.1 Φασματοσκοπία Οπτικής Εκπομπής (Optical Emission Spectroscopy)

Η φασματοσκοπία οπτικής εκπομπής είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την μελέτη του πλάσματος. Και αυτό γιατί με την μέθοδο αυτή η μελέτη γίνεται χωρίς φυσική επαφή με το πλάσμα, που μπορεί να αλλάξει την γεωμετρία αλλά και που μπορεί να είναι πολύ δραστικό και καμία φορά και διαβρωτικό. Οι γραμμές εκπομπής που μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε σε εκάστοτε πλάσμα προέρχονται από ηλεκτρονικές διεγερμένες καταστάσεις των στοιχείων του πλάσματος και η ένταση της κάθε γραμμής συνδέεται με την πυκνότητα των διεγερμένων στοιχείων αλλά και από την ενεργειακή κατανομή. Έχουμε την δυνατότητα να κάνουμε την μελέτη αυτή για ένα ευρύ φάσμα μήκους κύματος, δηλαδή από 100nm μέχρι και 900nm. Επομένως μέσα σε αυτό το φάσμα περιλαμβάνεται το υπεριώδες, το ορατό (380-760nm) και το κοντινό υπέρυθρο. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα φάσματος που παίρνουμε με την μέθοδο αυτή είναι το ακόλουθο, στο οποίο παρατηρούνται φασματικές γραμμές Ξηνίου (Xe), Βορίου (B) και Ξένου (Xe):

Comment [j1]: Στην βιβλιογραφία ως reactive plasma, δηλαδή έχει προέρθει από reactive gases, όπως Άζωτο, Οξυγόνο κ.τ.λ.



Εικόνα 7. Φασματικές γραμμές ανιχνευόμενες με την μέθοδο της φασματοσκοπίας οπτικής επαφής

Η μέθοδο αυτή όμως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν περισσότερες παράμετροι του πλάσματος από την πυκνότητα και την ενεργειακή κατανομή εμπλέκονται.

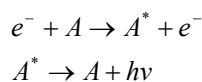
Μια από τις χρήσεις της φασματοσκοπίας οπτικής εκπομπής, είναι το γεγονός ότι μπορούμε να ελέγξουμε τη δραστηριότητα του πλάσματος, από την παρουσία ή την απουσία συγκεκριμένων γραμμών, ή μπορεί να γίνει ανίχνευση προσμίξεων. Επίσης μπορούμε να προσδιορίσουμε την σύσταση στα στερεών, όπως στο ατσάλι ή στο ξύλο, στα υγρά, όπως στο λάδι ή στο γάλα, αλλά και στα αέρια, όπως στον αέρα ή στους ρύπους των αυτοκινήτων. Έτσι είμαστε σε θέση να βελτιώσουμε την διαδικασία κατασκευής αλλά και τις ιδιότητες των προϊόντων μας, όπως την αντοχή, την εμφάνιση κ.α.. Ακόμα μπορεί να ελεγχθεί η εναπόθεση των διάφορων στρωμάτων που τοποθετούνται συνήθως στους βιομηχανικούς ημιαγωγούς.

Μια άλλη πολύ σημαντική χρήση της μεθόδου αυτής είναι το γεγονός ότι μπορούμε να μελετήσουμε τα άτομα, τα ιόντα και κατ' επέκταση και τα μόρια. Έτσι γνωρίζοντας την ηλεκτρονική τους δομή, μπορούμε να εφαρμόσουμε τις παραδοχές της κβαντικής θεωρίας, ώστε να κατανοήσουμε καλύτερα την συμπεριφορά των στοιχείων που αποτελούν το σώμα μας, που βρίσκονται στο φαγητό μας αλλά παντού μέσα στον κόσμο που ζούμε.

Τέλος με την χρήση της μεθόδου αυτής προσδιορίστηκαν τα στοιχεία από τα οποία αποτελείται ο ήλιος και τα αστέρια. Έτσι γνωρίζοντας τα στοιχεία αυτά μπορούμε να μάθουμε στοιχεία για την ηλικία τους, την προέλευση τους και ως άμεση συνέπεια να κατανοήσουμε την φύση του σύμπαντος.

- Πώς όμως μπορούμε να υπολογίσουμε θεωρητικά την ένταση και κατ' επέκταση των αριθμό των στοιχείων που περιμένουμε μέσα στο πλάσμα ?

Σε χαμηλή πίεση το πλάσμα “εκφορτίζεται” και κυριαρχεί το φάσμα οπτικής εκπομπής, με ατομικές γραμμές των διεγερμένων στοιχείων. Μετρώντας το μήκος κύματος αλλά και την ένταση των γραμμών εκπομπής είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε τον αριθμό των ουδέτερων ριζών αλλά και των ιόντων που υπάρχουν μέσα στο πλάσμα που έχουμε. Όταν ένα ηλεκτρόνιο “χτυπήσει” απευθείας ένα στοιχείο που βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάσταση (ground-state), παίρνουμε την εκπομπή που βλέπουμε αμέσως παρακάτω:



Comment [j2]: Τι σημαίνει ρίζα στην χημεία. OH, -COOH
Πως ακριβώς γίνεται ο υπολογισμός του αριθμού των στοιχείων του πλάσματος ?
Με ακτινομετρία

Η ένταση της εκπομπής συνδέεται με την πυκνότητα των στοιχείων, (έστω ότι το στοιχείο είναι το A), μέσω της εξίσωσης :

$$I_A = \frac{[A]n_e}{\sum_j A_{i,j}} \int_{\varepsilon_A}^{\infty} \sigma_A(\varepsilon) f(\varepsilon) \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} d\varepsilon \quad (1.9)$$

όπου n_e η ολική πυκνότητα των ηλεκτρονίων, $[A]$, η πυκνότητα στην θεμελιώδη κατάσταση του στοιχείου A, $A_{i,j}$ ο συντελεστής Einstein για την μετάβαση ($j \rightarrow i$), \sum_j , το άθροισμα του ρυθμού των διαδικασιών ακτινοβολίας οι οποίες προκύπτουν από την κατάσταση A^* , σ_A , είναι η ενεργός διατομή της διέγερσης των εκπεμπόμενων στοιχείων σε μία δεδομένη διεγερμένη κατάσταση που προκαλείται από την πρόσκρουση ενός ηλεκτρονίου ενέργειας ε και τέλος $f(\varepsilon)$ είναι μία κανονικοποιημένη συνάρτηση κατανομής της ενέργειας των ηλεκτρονίων (EEDF).

Στην περίπτωση τώρα του πλάσματος με μήκος κύματος λ_A , το ανιχνευόμενο OES ηλεκτρικό σήμα I_A^e δίνεται από την σχέση :

$$I_A^e = \frac{K_A I_A}{\lambda_A} \quad (1.10)$$

όπου K_A είναι μία σταθερά που προσδιορίζεται από το φασματόμετρο για το δεδομένο μήκος κύματος λ_A .

Για να μπορέσουμε όμως να κάνουμε αυτές τις μετρήσεις, πρέπει να συλλεχθεί το οπτικό σήμα που εκπέμπεται από μία περιοχή πολύ κοντά στον στόχο, από μία οπτική ίνα, στο επίπεδο της επιφάνεια του στόχου. Έτσι κατ' αυτόν τον τρόπο μπορούμε να συλλέξουμε το περισσότερο σήμα πάνω από ολόκληρη την περιοχή κοντά στον στόχο, με συνέπεια να είναι μετά δυνατός ο προσδιορισμός των στοιχείων που κυριαρχούν στην κάθοδο και στην περιοχή του πλάσματος.

4.2 Auger Electron Spectroscopy (AES)

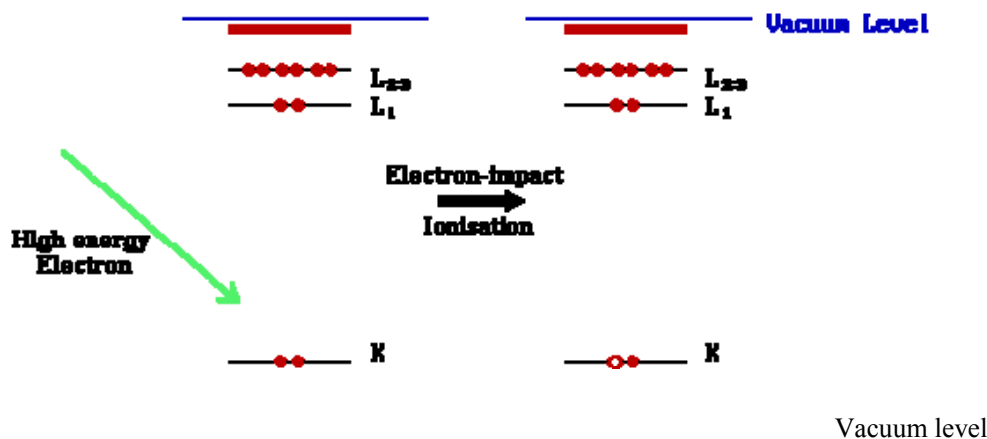
Η φασματοσκοπία Auger ηλεκτρονίων αναπτύχθηκε το τέλος της δεκαετίας του 1960, και οφείλει το όνομα της στον Γάλλο Φυσικό, Pierre Auger, που πρώτος παρατήρησε το φαινόμενο στα μέσα του 1920.

Η Auger Electron Spectroscopy πραγματοποιείται σε τρία βασικά στάδια:

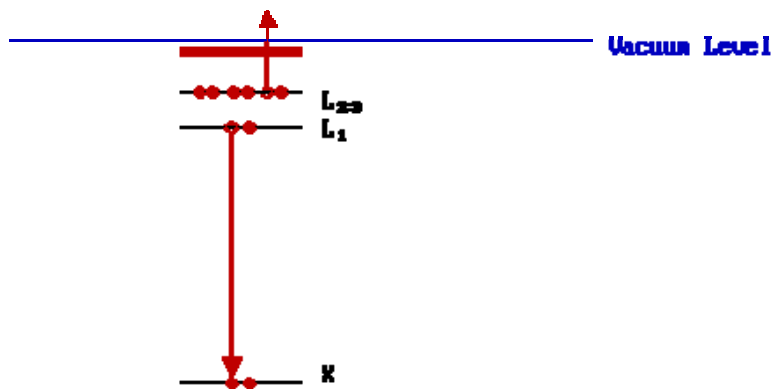
- (1) Ατομικός ιονισμός (atomic ionization)
- (2) Ηλεκτρονική εκπομπή (ηλεκτρόνιο Auger)
- (3) Ανάλυση των εκπεμπόμενων Auger ηλεκτρονίων

Το τελευταίο στάδιο είναι ένα τεχνολογικό πρόβλημα ανίχνευσης φορτισμένων στοιχείων αλλά και ανίχνευσης των κινητικών τους ενεργειών.

Η ενέργεια των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν πάνω σε αγωγή επιφάνεια είναι της τάξεως των 3-20 keV. Αυτά τα ηλεκτρόνια προκαλούν εκπομπή ηλεκτρονίων από τους πυρήνες των ατόμων που περιέχονται στο δείγμα, τα οποία αποβάλλονται προκαλώντας ένα φωτοηλεκτρόνιο και μία οπή στον πυρήνα του ατόμου. Κατόπιν, ηλεκτρόνια με χαμηλότερη ενέργεια σύνδεσης επανασυνδέονται με την οπή. Η ενέργεια που απελευθερώνεται μετατρέπεται είτε σε ακτίνες X, είτε μπορεί να απορροφηθεί από ένα άλλο ηλεκτρόνιο. Το ηλεκτρόνιο αυτό ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger.



Εικόνα 8. Στο παραπάνω διάγραμμα ο ιονισμός φαίνεται να συμβαίνει με την μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από την στάθμη K.



Εικόνα 9. Το άτομο μετά τον ιονισμό του ενός ηλεκτρονίου, βρίσκεται σε υψηλότερη ενέργεια. Επανέρχεται γρήγορα με την επανασύνδεση του ηλεκτρονίου με την οπή που είχε μείνει, ενώ η ενέργεια μεταφέρεται σε ένα άλλο ηλεκτρόνιο το οποίο διεγείρεται.

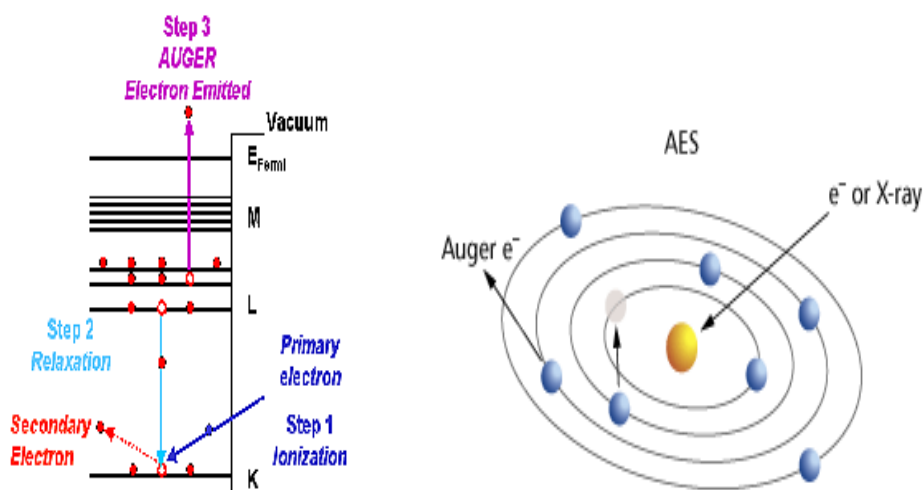
Στο παραπάνω παράδειγμα, (Εικόνα 8 και 9), ο υπολογισμός της κινητικής ενέργειας γίνεται ως εξής :

$$K.E. = (E_K - E_{L1}) - E_{L23}$$

Όπου E_K, E_{L1} και E_{L23} οι ενέργειες στις αντίστοιχες στάθμες.

Η παραπάνω σχέση μπορεί να ξαναγραφτεί και ως εξής :

$$K.E. = E_K - (E_{L1} + E_{L23})$$



Εικόνα 10. Η αποδιέγερση του ιονισμένου ατόμου με την εκπομπή ενός Auger ηλεκτρονίου KL₁L₂

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα (εικόνα 10) αποβάλλεται τελικά ένα ηλεκτρόνιο Auger του οποίου του δώσαμε την ονομασία KL_1L_2 .

- Τι όμως δείχνει αυτή η ονομασία;

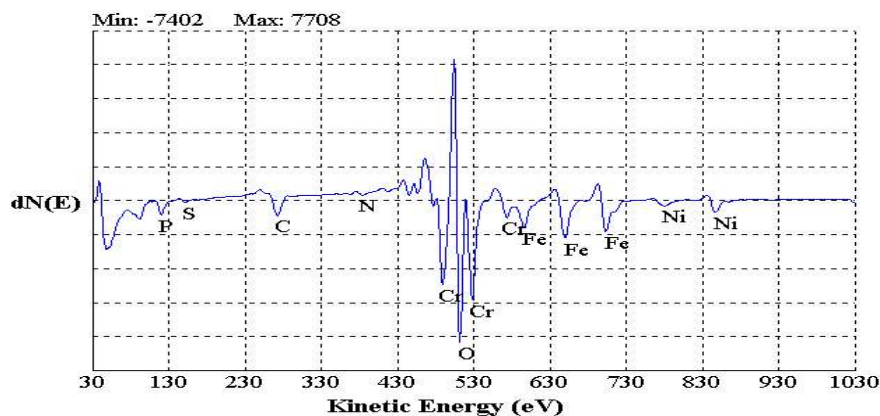
Όπως γνωρίζουμε ένα άτομο που έχει διεγερθεί πρέπει με κάποιο τρόπο να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση (ground state). Ο πιο πιθανός τρόπος είναι η οπή που έχει δημιουργηθεί (έστω στη στοιβάδα K όπως δείχνει και η εικόνα 10), θα επανασυνδεθεί με ένα ηλεκτρόνιο από κάποια υψηλότερη ενεργειακή στάθμη, την L_1 εάν συνεχίζουμε να αναφερόμαστε στην ίδια εικόνα. Για να μπορέσει όμως να εξακολουθήσει να ισχύει η αρχή διατήρησης της ενέργειας πρέπει να διαφύγει ένα ακόμα ηλεκτρόνιο από το άτομο (π.χ. ένα ακόμα L_2 ηλεκτρόνιο). Αυτό το ηλεκτρόνιο ονομάζεται KL_1L_2 Auger ηλεκτρόνιο.

Άρα με τα γράμματα αυτά μπορούμε να γνωρίζουμε την θέση της οπής, αλλά και των δύο ηλεκτρονίων.

Η Auger εκπομπή μπορεί να χαρακτηριστεί :

- (1) Από την θέση της αρχικής οπής
- (2) Από την θέση των 2 ηλεκτρονίων

Από την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου Auger μπορούμε να αναγνωρίσουμε σε ποιο στοιχείο ανήκει αλλά και την συγκέντρωσή του.

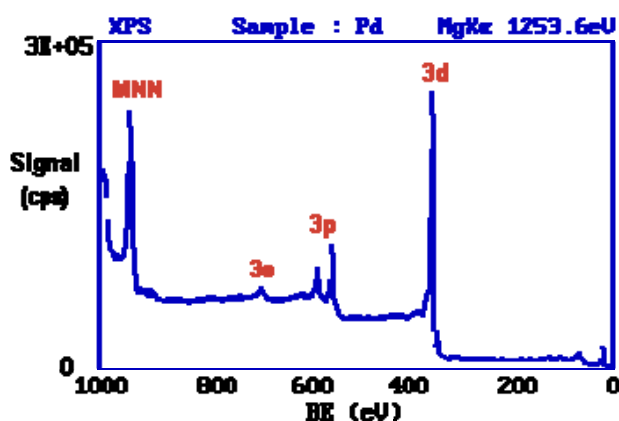


Εικόνα 11. Διάγραμμα απεικόνισης της συγκέντρωσης με τις διάφορες τιμές της κινητικής ενέργειας

Με την μέθοδο αυτή τη δεν μπορούν να ανιχνευτούν στοιχεία όπως το υδρογόνο και το ήλιο και αυτό επειδή για το φαινόμενο Auger συμμετέχουν 3 ηλεκτρόνια.

4.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Στην μέθοδο XPS μας ενδιαφέρει μία ειδική περίπτωση της φωτοεκπομπής, λόγω χάριν, η αποβολή ενός ηλεκτρονίου από μια στάθμη λόγω πρόσπτωσης φωτονίου ακτίνων X με ενέργεια $h\nu$. Η ενέργεια που εκπέμπεται από το φωτοηλεκτρόνιο είναι αυτή που κατόπιν ανιχνεύεται και αναλύεται από ένα φασματογράφο ηλεκτρονίων, ενώ τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε ένα γράφημα της έντασης – ηλεκτρονικής ενέργειας. Αμέσως παρακάτω παρουσιάζεται ένα XPS φάσμα όπως προκύπτει για τον μόλυβδο, (Pb).



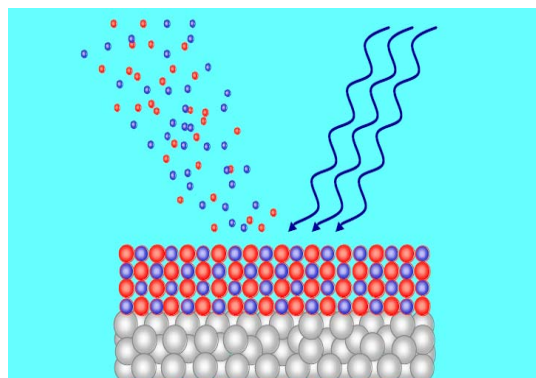
Εικόνα 12. Φάσμα μολύβδου που δείχνει τις γραμμές που παίρνουμε με την μέθοδο XPS κάνοντας χρήση ακτινοβολίας MgKα

Comment [M3]: Το MNN είναι Auger ηλεκτρόνιο, και η ονομασία του μας υποδηλώνει την πορεία του

Η κινητική ενέργεια (E_K) των ηλεκτρονίων είναι μια πειραματική ποσότητα που μπορεί επίσης να υπολογιστεί από τον φασματογράφο, αλλά εξαρτάται από την ενέργεια των φωτονίων που εμπλέκονται στη διαδικασία. Μία άλλη παράμετρος είναι η binding energy (E_B) των ηλεκτρονίων που προσδιορίζει επακριβώς τα ηλεκτρόνια, πρώτον όσον αφορά τα γειτονικά του στοιχεία και δεύτερον σε ποια ατομική ενεργειακή στάθμη ανήκουν. Έτσι η σχέση που προκύπτει αν λάβουμε υπόψιν μας όλες τις παραμέτρους είναι η ακόλουθη :

$$E_B = h\nu - E_K - \Phi_S$$

όπου $h\nu$ η ενέργεια των φωτονίων ακτίνων X που προσπίπτουν, E_K η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων και Φ_S είναι το έργο εξόδου (work function), E_B η binding energy. Προφανώς η ενέργεια $h\nu$ πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την E_B .

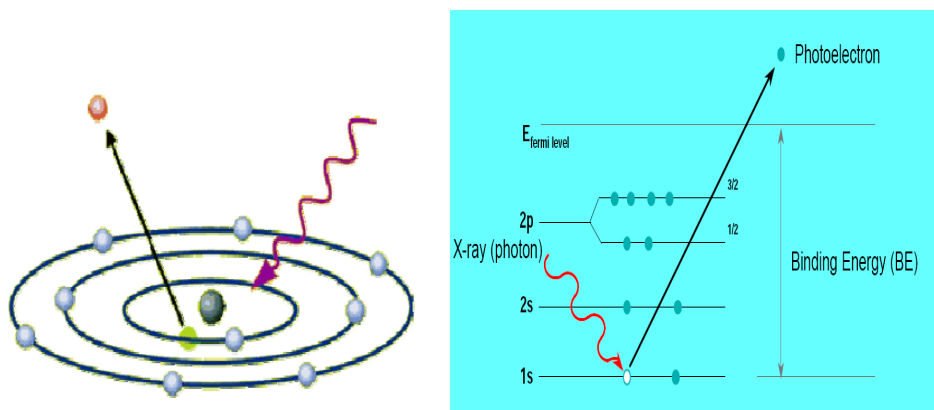


Εικόνα 13. Πρόπτωση ακτίνων X στην επιφάνεια του στόχου με αποτέλεσμα την εκπομπή στοιχείων από το υλικό

Επομένως αν είναι γνωστές οι ποσότητες που βρίσκονται στο δεξιό μέρος της εξίσωσης μπορούμε να υπολογίσουμε την binding energy των ηλεκτρονίων. Και επειδή κάθε αλλαγή που συμβαίνει στην E_B , αντιστοιχεί σε αλλαγή στην κινητική ενέργεια, πράγμα που σημαίνει αλλαγή στο χημικό περιβάλλον του ατόμου μέσω των αλλαγών στην κινητική ενέργεια, μπορούμε να πάρουμε χρήσιμες πληροφορίες. Με την μέθοδο αυτή μπορεί να γίνει ανάλυση για όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, εκτός από το ήλιο και το υδρογόνο.

Τα ηλεκτρόνια μπορεί να εκπέμπονται είτε από τις ζώνες κοντά στον πυρήνα (core levels), είτε από την ζώνη σθένους (valance band), αν και στην μέθοδο XPS ενδιαφερόμαστε κυρίως για την πρώτη περίπτωση.

Η διαδικασία της φωτοεκπομπής φαίνεται παρακάτω, όπου ένα ηλεκτρόνιο από την στοιβάδα K φεύγει από το άτομο (ένα $1s$ φωτοηλεκτρόνιο), αφήνοντας πίσω μία οπή στην θέση του. Το φωτοηλεκτρόνιο αυτό απομακρύνεται με ενέργεια ($h\nu - E_K$), στην θέση της οπής την καταλαμβάνει κατόπιν ένα ηλεκτρόνιο από μία ανώτερη στάθμη π.χ. την $L_{2,3}$, ενώ η ενέργεια που διαφεύγει λόγω της αποδιέγερσης είναι φωτόνιο ακτίνων X .



Εικόνα 14. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας XPS, που δείχνει τον φωτοϊονισμό του ατόμου, το οποίο αποβάλλει ένα ηλεκτρόνιο από την στάθμη 1s.

Τα ηλεκτρόνια που διεγείρονται και τελικά διαφεύγουν χωρίς ενεργειακές απώλειες είναι και αυτά που συνεισφέρουν στις χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος. Αυτά που υπόκεινται σε ανελαστική σκέδαση και χάνουν ενέργεια συνεισφέρουν στο background του φάσματος.

Όταν το φωτοηλεκτρόνιο εκπεμφθεί, το ιονισμένο άτομο πρέπει να αποδιεγερθεί με κάποιο τρόπο. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την εκπομπή ενός φωτονίου ακτίνων-X, το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως φθορισμός ακτίνων-X. Ένας άλλος τρόπος για την αποδιέγερση είναι μέσω εκπομπής ηλεκτρονίου Auger. Έτσι με αυτό τον τρόπο έχουμε παραγωγή Auger ηλεκτρονίων ως συνέπεια της διαδικασίας XPS, η οποία συχνά αναφέρεται και ως X-AES (X-ray induced Auger electron spectroscopy).

4.4 Επιστημονική ορολογία στο XPS και στο AES

Αφού αναλύσαμε και τις δύο αυτές μεθόδους, είναι απαραίτητο να αναφερθούμε και στην χρήση της ορολογίας που χρησιμοποιείται στην εκάστοτε μέθοδο. Έτσι στην μέθοδο XPS γίνεται χρήση της φασματοσκοπικής ορολογίας, ενώ στην μέθοδο AES, της ορολογίας ακτίνων X. Οι δύο αυτές ορολογίες είναι ισοδύναμες, αλλά η διαφορετική τους χρήση έχει να κάνει με ιστορικούς λόγους, αν και η διαφοροποίηση αυτή μας εξυπηρετεί.

Γνωρίζουμε πως τα φωτοηλεκτρόνια που παρατηρούνται περιγράφονται από κβαντικούς αριθμούς. Οι μεταβάσεις συνήθως δίνονται με βάση τον συνδυασμό nl_j . Το πρώτο μέρος της σημειογραφίας αυτής είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός, n . Ο αριθμός αυτός μπορεί να πάρει τις ακόλουθες ακέραιες τιμές 1,2,3,4 κ.ο. Το δεύτερο μέρος της ορολογίας αντιστοιχεί στον κβαντικό αριθμό l , που περιγράφει την τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου, και παίρνει τις ακέραιες τιμές 0,1,2,3 κ.ο. Παρόλα αυτά συνήθίζεται σε αυτό τον κβαντικό αριθμό να δίνεται γράμμα παρά ένας αριθμός. Στον αμέσως ακόλουθο πίνακα φαίνεται η αντιστοιχία των αριθμό με τα γράμματα που χρησιμοποιούμε για τον προσδιορισμό του κβαντικού αριθμού γωνιακής στροφορμής.

Πίνακας 1. Σημειογραφία που συνδέει την γωνιακή στροφορμή, με τον κβαντικό αριθμό

<i>Value of l</i>	<i>Usual notation</i>
0	S
1	P
2	D
3	F

Οι κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα XPS, που προέρχονται από τροχιές στις οποίες ο κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής είναι μεγαλύτερος από το 0, χωρίζονται συνήθως στα δύο. Αυτό είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της στροφορμής με το σπιν. Κάθε ηλεκτρόνιο έχει ένα κβαντικό αριθμό που σχετίζεται με την στροφορμή του spin, s^2 . Οι τιμές του s μπορεί να είναι είτε $+1/2$, είτε $-1/2$. Οι τιμές αυτές προσθέτονται διανυσματικά και από το άθροισμα προκύπτει ο κβαντικός αριθμός j που συναντήσαμε νωρίτερα, $j = l + s$. Έτσι για ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην τροχιά p, μπορεί να έχει τιμές $1/2$ ή $3/2$, ενώ αν βρίσκεται στην τροχιά d τότε οι τιμές που μπορεί να πάρει το j είναι $3/2$ ή $5/2$.

Στην σημειογραφία ακτίνων-X, οι κύριοι κβαντικοί αριθμοί δίνονται από τα γράμματα K, L, M, κ.α. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται οι διαφορές μεταξύ των δύο σημειογραφιών.

Πίνακας II. Συσχετισμός μεταξύ κβαντικού αριθμού με την φασματοσκοπική σημειογραφία και την σημειογραφία των ακτίνων – X

<i>Quantum numbers</i>				<i>Spectroscopists'</i>	<i>X-ray</i>
<i>N</i>	<i>l</i>	<i>s</i>	<i>j</i>	<i>Notation</i>	<i>notation</i>
1	0	+1/2, -1/2	1/2	1s _{1/2}	K
2	0	+1/2, -1/2	1/2	2s _{1/2}	L ₁
2	1	+1/2	1/2	2p _{1/2}	L ₂
2	1	-1/2	3/2	2p _{3/2}	L ₃
2	0	+1/2, -1/2	1/2	3s _{1/2}	M ₁
3	1	+1/2	1/2	3p _{1/2}	M ₂
3	1	-1/2	3/2	3p _{3/2}	M ₃
3	2	+1/2	3/2	3d _{3/2}	M ₄
3	2	-1/2	5/2	3d _{5/2}	M ₅

Όπως είδαμε όταν αναφερόμασταν στη διαδικασία Auger, παίρνουν μέρος 3 ηλεκτρόνια και γι' αυτό κατά τον συμβολισμό πρέπει να τα λαμβάνουμε υπόψιν μας. Αυτό μπορεί να γίνει πολύ απλά καταγράφοντας τις πληροφορίες που έχουμε και τα τρία ηλεκτρόνια, παραδείγματος χάριν, KL₁L₃ ή L₂M₅M₅.

4.5 Διαφορές των μεθόδων AES & XPS

Εκτός όμως από τον διαφορετικό συμβολισμό που χρησιμοποιείται στις μεθόδους XPS και AES, υπάρχουν και άλλες διαφορές.

Άλλη διαφορά μεταξύ της μεθόδου AES και XPS, έχει να κάνει με την δυνατότητα που μας δίνει κάθε μέθοδος για να μπορέσουμε να συλλέξουμε πληροφορίες για το τι συμβαίνει στο εσωτερικό του δείγματος που είναι υπό εξέταση. Έτσι, με την AES έχουμε την δυνατότητα ενώ κάνουμε μετρήσεις να μειώνουμε συνεχώς το πάχος ώστε να έχουμε μία συνεχή καταγραφή δεδομένων, κατάλληλο δηλαδή για depth profiling. Αντίθετα, στην XPS, μπορούμε να συλλέγουμε πληροφορίες μόνο επιφανειακά, για λίγα μόνο νανόμετρα, 1-10nm, ανάλογα με την γωνία της προσπίπτουσας δέσμης, ενώ για να μελετήσουμε τι συμβαίνει σε μεγαλύτερο, η διαδικασία που πρέπει να ακολουθηθεί δεν βοηθάει ιδιαίτερα, ώστε να γίνει ένα ακριβές (ως προς το πάχος) και συνεχόμενο etching.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου XPS, είναι πώς μπορούμε να καταγράψουμε δεδομένα που αφορούν τους δεσμούς τους οποίους έχουν δημιουργήσει τα διάφορα στοιχεία, πληροφορία πολύ χρήσιμη για την εκάστοτε μελέτη.

Αντίθετα την AES, εκτός από το depth profiling, χρησιμοποιείται και για διεγείρονται άτομα από την στοιβάδες κοντά στον πυρήνα (core levels), αλλά και να μπορούμε να κάνουμε και ποιοτική μελέτη, δηλαδή μέσω συγκεντρώσεων.

Η μέθοδος OES, είναι ένας ευρέως διαδεδομένος τρόπος για να μπορούμε να ανιχνεύουμε τα στοιχεία που υπάρχουν μέσα στο πλάσμα, με αποτέλεσμα να μπορούμε να ελέγχουμε την διαδικασία ανάπτυξης. Βέβαια με την μέθοδο αυτή η ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων είναι κάτι πολύ δύσκολο, γιατί το σήμα που συλλέγετε με την οπτική ίνα, είναι μία σύνθετη συνάρτηση τις πυκνότητας των ηλεκτρονίων και των υπόλοιπων στοιχείων που φεύγουν από τον στόχο, τις ενεργούς διατομής των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν και τις πιθανότητας ανελαστικών συγκρούσεων. Γι' αυτό σε αυτή την μέθοδο παίρνουμε τους λόγους των εντάσεων για να μπορέσουμε να κάνουμε μία συγκριτική μελέτη, ώστε να ελαχιστοποιήσουμε την εξάρτηση από τις πυκνότητες.

Ένα άλλο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι δεν μπορούμε να ανιχνεύσουμε φασματικές γραμμές κάτω από τα 300nm γιατί η μετρήσεις γίνονται με την οπτική

ίνα να βρίσκεται έξω από τον θάλαμο, με αποτέλεσμα να έχουμε απορρόφηση κάποιων μηκών κύματος από το γυαλί στο παράθυρο του θαλάμου.

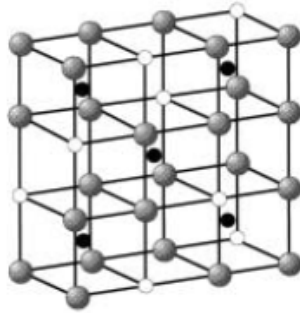
Κεφάλαιο 5

5. Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ιδιοτήτων των ITO films

Στο κεφάλαιο αυτό, θα παραθέσουμε τις βασικές ιδιότητες του ITO thin film, όπως έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Η αντίστοιχη βιβλιογραφία για το ITON δεν υπάρχει, αφού το υλικό αυτό, παρασκευάστηκε σχετικά πρόσφατα από την Ομάδα της Μικροηλεκτρονικής και οι ιδιότητες του βρίσκονται στο στάδιο της μελέτης.

Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Τα ITO films, λόγω των πολλών τους εφαρμογών έχουν αποτελέσει αντικείμενο συνεχούς μελέτης. Πριν όμως αρχίσουμε να παραθέτουμε αποτελέσματα της ήδη υπάρχουσας βιβλιογραφίας, να αναφέρουμε δύο πράγματα για την δομή του.

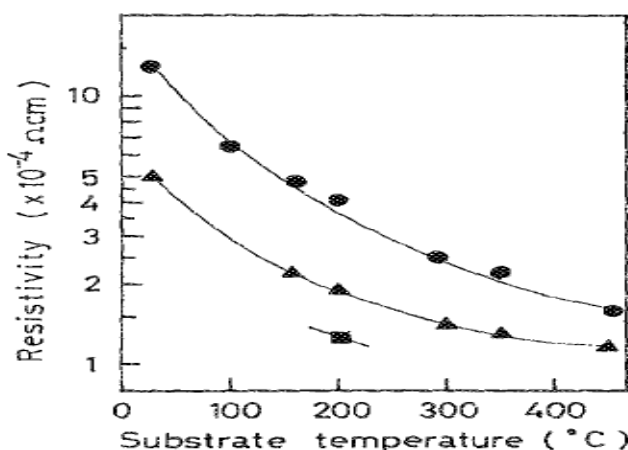


Εικόνα 15. Σχηματική απεικόνιση του In_2O_3

Οι μαύρες κουκκίδες αντιστοιχούν στα κατιόντα Ινδίου, οι γκρι στα ανιόντα Οξυγόνου, ενώ οι άσπρες κουκκίδες σε κενές θέσεις. Όταν τα άτομα του Κασσίτερου (Sn^{+4}), αντικαταστήσουν ένα άτομα Ινδίου (In^{+3}), τότε για να διατηρηθεί η ουδετερότητα στη δομή υπάρχει ελεύθερο ένα ηλεκτρόνιο ανά άτομο κασσίτερου. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι που μας δίνουν τους ελεύθερους φορείς και αυξάνουν με την εισαγωγή τους την αγωγιμότητα του υλικού.

Οι τρόποι κατασκευής του πολλοί, είτε με pulsed-laser deposition, είτε με sputtering (DC, RF, magnetron), αλλά και με άλλους τρόπους όπως sol-gel, εξάχνωση (evaporation), κ.α..

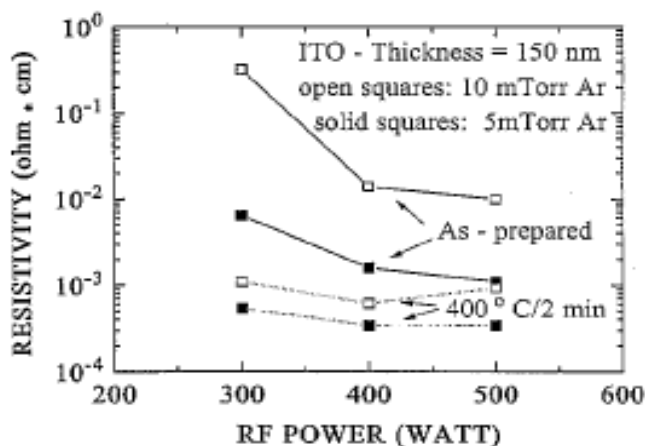
Αρχικά, θα αναφέρουμε πως μεταβάλλεται η αντίσταση των films, σε σχέση με την θερμοκρασία. Από τη βιβλιογραφική μελέτη που κάναμε παρατηρήσαμε πως έχει βρεθεί, πως η αντίσταση των δειγμάτων ITO μειώνεται καθώς αυξάνουμε την θερμοκρασία της απόθεσης και αυτό το αποτέλεσμα δεν συμβαίνει μεμονωμένα αλλά με οποιοδήποτε τρόπο και αν κατασκευαστεί το ITO δείγμα.. Πιθανότητα η μείωση αυτή να έχει να κάνει με την αύξηση των κενών του οξυγόνου.



Εικόνα 16. Διάγραμμα απεικόνισης της μεταβολής της αντίστασης με την θερμοκρασία του δείγματος. Οι δύο διαφορετικές καμπύλες αντιστοιχούν σε διαφορετική τάση που έχουν αναπτυχθεί. Η πρώτη στα 400V, ενώ η δεύτερη στα 250V και η τρίτη κουκκίδα στα 80V. [15]

Το δείγμα στο οποίο έγινε η μέτρηση, αναπτύχθηκε με RF magnetron sputtering, με στόχο $\text{In}_2\text{O}_3 - 10\%\text{SnO}_2$, στους 300°C , και πάνω σε γυαλί 1.1mm Corning 7059 και σε πλάσμα Ag. Όπως φαίνεται άλλωστε και από το διάγραμμα η αντίσταση καθώς η θερμοκρασία προχωράει από τους 50°C στους 400°C , από $5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ γίνεται $1.5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. [15]

Στην παρούσα όμως μελέτη θα δούμε και την συσχέτιση της αντίστασης με την εφαρμοζόμενη ισχύ. Γι' αυτό το λόγο παραθέτουμε το παρακάτω διάγραμμα που αφορά την αντίσταση σε δείγματα ITO, καθώς αλλάζουμε την ισχύ.



Εικόνα 17. Διάγραμμα απεικόνισης της συσχέτισης της αντίστασης των films ITO με την R.F. ισχύ, σε δείγματα που έχουν παρασκευαστεί σε διαφορετική πίεση αλλά και που έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση [20]

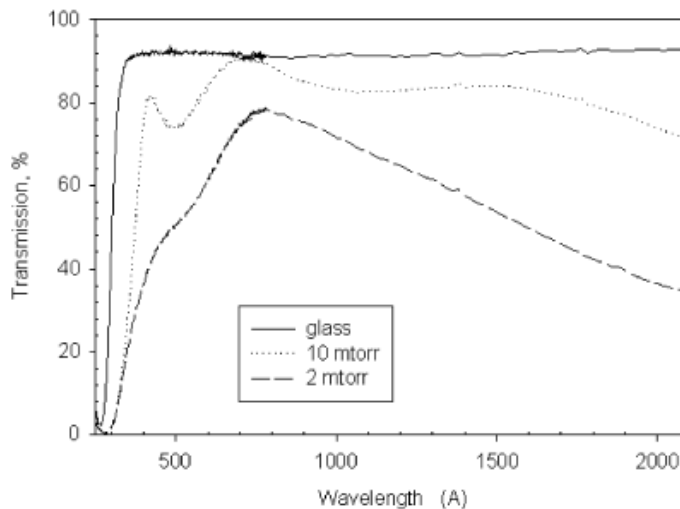
Τα λεπτά films ITO, έχουν κατασκευαστεί με RF Sputtering, με στόχο που περιείχε 90% In_2O_3 – 10% SnO_2 , πάνω σε γυαλί Corning 7059 και με πίεση είτε 10mTorr, είτε 5mTorr. Το ενδιαφέρον μας από το παραπάνω διάγραμμα επικεντρώνεται περισσότερο για τα αποτελέσματα στα 5mTorr. Όπως είναι εύκολο να παρατηρηθεί η αντίσταση σε αυτήν την πίεση δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη αλλαγή, ούτε για το as-prepared δείγμα ούτε γι' αυτό στο οποίο έχει γίνει θερμική ανόπτηση στους 400°C, [20]. Αυτή η ανεξαρτησία της αντίστασης από την ισχύ θα διαπιστωθεί κατόπιν και για τα δείγματα ITON.

Αφού όμως θα μελετήσουμε τις ηλεκτρικές ιδιότητες των films, είναι απαραίτητο να αναφέρουμε και δυο λόγια για τον ρυθμό εναπόθεσης. Όπως θα δούμε και εμείς στην μελέτη μας αλλά και βιβλιογραφικά, ο ρυθμός εναπόθεσης δείχνει να επηρεάζεται από την εφαρμοζόμενη ισχύ, με τέτοιο τρόπο ώστε συνεχώς να παρατηρείται αύξηση, (η μελέτη είχε γίνει για ισχύ από 100W έως 600W και για δείγμα που είχε αναπτυχθεί σε θερμοκρασία 300°C), [21].

✚ Οπτικές Ιδιότητες

Στην βιβλιογραφία αναφέρεται πως τα ITO films, παρουσιάζουν άμεσο ενεργειακό χάσμα από 3.2 – 4.4eV, αλλά και έμμεσο ενεργειακό χάσμα. Ένα τυπικό διάγραμμα απεικόνισης της διαπερατότητας με το μήκος κύματος για δύο διαφορετικές πιέσεις

σε ατμόσφαιρα Οξυγόνου, που όπως πολύ χαρακτηριστικά φαίνεται να το επηρεάζει, είναι το ακόλουθο:



Εικόνα 18. Τοπικό διάγραμμα διαπερατότητας στα ITO films, που έχουν αναπτυχθεί πάνω σε γυαλί και σε δυο διαφορετικές πιέσεις. [17]

Ωστόσο, όπως φαίνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα δείγμα φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά και το ενεργειακό χάσμα. Έτσι, όπως προκύπτει από παλαιότερες μελέτες, το άμεσο ενεργειακό χάσμα στα λεπτά films ITO, φαίνεται να αυξάνεται, δηλαδή να παίρνει τις τιμές 3.89eV για να φτάσει στα 4.21eV, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από τους 25°C στους 300°C. [16] Στο φαινόμενο αυτό δίνει εξήγηση η θεωρία των Burstein – Moss, όπου λένε πως καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των φορέων, η απορρόφηση πηγαίνει σε μεγαλύτερες ενέργειες.

Comment [M1]: Absorption edge

🚦 Optical Emission Spectroscopy

Μια μέθοδος, που θα χρησιμοποιήσουμε, ώστε να μπορέσουμε να δούμε τι στοιχεία υπάρχουν στον θάλαμο κατά την διάρκεια της ανάπτυξης των films, είναι και η Φασματοσκοπία Οπτικής Εκπομπής, (O.E.S.).

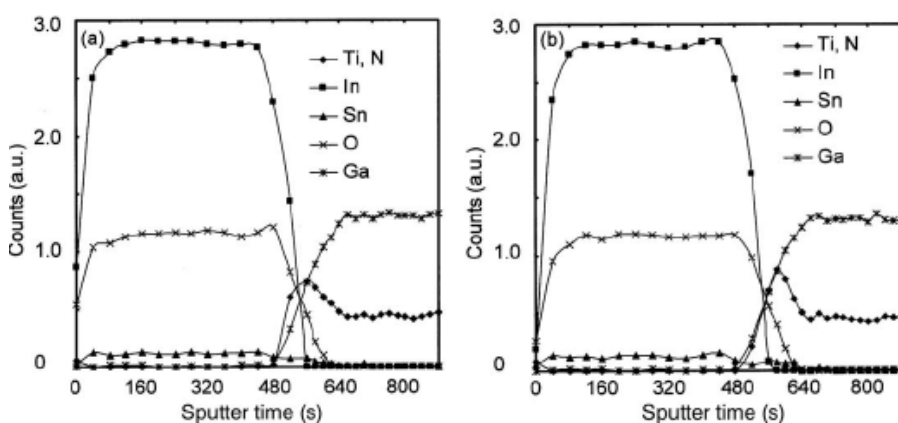
Σε μελέτη που έγινε σε λεπτά films ITO, τα οποία είχαν βέβαια αναπτυχθεί με χρήση παλμικού laser, και με στόχο 91%In₂O₃ – 9%SnO₂, οι κύριες φασματικές γραμμές που βρέθηκαν από την ανάλυση του φάσματος ήταν αυτή του ιονισμένου

Ινδίου, (In II), αλλά και των ατομικών στοιχείων του Ινδίου, του Οξυγόνου και του Κασσίτερου, (In I, O I, Sn I). Αλλά από αυτές η πιο ισχυρή ήταν του ατομικού Ινδίου στα 410.2 nm και στα 451.1nm. Στην τότε έρευνα δεν μπόρεσαν να δούνε κανένα άλλο ιονισμένο στοιχείο, και αυτό διότι η ενέργεια του laser, (3.49eV), ήταν μικρότερη από τις ενέργειες ιονισμού των υπόλοιπων στοιχείων. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε πως η ενέργεια ιονισμού του Οξυγόνου είναι 13.618eV, του Κασσίτερου 7.344eV.

Εκτός όμως από τα στοιχεία που παρατηρήθηκαν ιονισμένα ή μη, μπόρεσαν να ανιχνεύσουν και ένα είδος μορίου, του InO, στα 415.4nm, 424.3nm, 427.0, και στα 428.2nm. Δεν μπόρεσαν όμως να ανιχνεύσουν καθόλου SnO, πιθανότατα λόγω της χαμηλής ποσότητας του στόχου σε Κασσίτερο ή άλλα ιονισμένα μόρια, λόγω της επανασύνδεσης τους με ηλεκτρόνια, [19].

✚ Auger Electron Spectroscopy, (A.E.S.)

Τα διαφανή αυτά films, ITO, έχουν μελετηθεί και με την μέθοδο AES φασματοσκοπίας. Τα αποτελέσματα που βρέθηκαν για ένα depth profiling, δηλαδή παρατήρηση σε όλο το βάθος του υλικού, όπου το ITO χρησιμοποιήθηκε για να βελτιώσει τις ιδιότητες της επαφής TiO₂/Ti/GaN, είναι τα ακόλουθα:



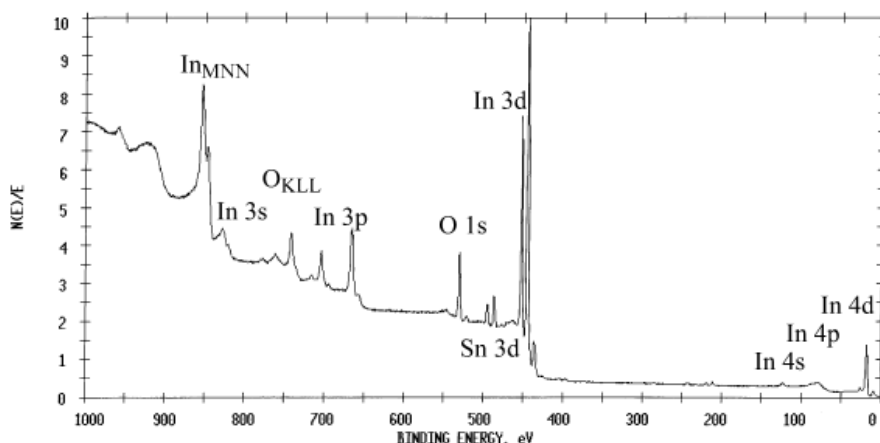
Εικόνα 19. AES depth profiles για ITO films, πάνω σε υπόστρωμα TiO₂/Ti/GaN, (a)as-deposited, (b) μετά από θερμική ανόπτηση στους 500°C [18]

Η ανάπτυξη των films αυτών έχει γίνει με την μέθοδο του R.F. magnetron sputtering και με στόχο που είχε αναλογία In/Sn=90/10. Όπως παρατηρούμε από τα διαγράμματα, αυτό που ήταν αναμενόμενο να ανιχνευτεί σε μεγαλύτερη ποσότητα

ήταν το In και αυτό και βλέπουμε να έχει την μεγαλύτερη ένταση, ενώ όπως βλέπουμε η ποσότητα του κασσίτερου είναι πολύ μικρότερη στο film. Επίσης η θερμική ανόπτηση στα films ITO, δεν έχουν προκαλέσει καμία σημαντική διαφορά στις εντάσεις αλλά ούτε και στις ποσότητες των στοιχείων.

✚ X-ray Photoelectron Spectroscopy, (X.P.S.)

Τα ITO thin films έχουν κατά καιρούς μελετηθεί και με την μέθοδο που θα δούμε και εμείς στην μελέτη μας, την XPS.



Εικόνα 20. Τυπικό φάσμα XPS, για δείγμα ITO, μετά από καθαρισμό της επιφάνειας ώστε να μην υπάρχουν ξένες προσμίξεις με ιόντα Αργού, ενέργειας 2.0keV, και με γωνία πρόσπτωσης 45°, για 3min.

Από την μελέτη αυτή μελετήθηκαν οι κυριότερες κορυφές, ενώ η παρουσία μικρής κορυφής άνθρακα (C1s) στα 284.6eV, αποδόθηκε σε πρόσμιξη από το περιβάλλον. Μια από τις κορυφές είναι αυτή του Ινδίου, In 3d_{5/2}, που εμφανίζει δύο συνεισφορές από μικρότερες κορυφές, στα 443.7eV και στα 444.6eV, η πρώτη αποδίδεται σε δεσμό In-In, ενώ η δεύτερη σε δεσμό με οξυγόνο, In₂O₃.

Ακόμα μελετήθηκε και η κορυφή του Κασσίτερου, Sn3d_{5/2}, που και αυτό εμφανίζει δύο συνεισφορές την κορυφή του, μια στα 485.5eV και μια στα 486.5eV. Η πρώτη κορυφή αποδίδεται σε δεσμό Sn-Sn, ενώ η δεύτερη και μεγαλύτερη σε δεσμό με οξυγόνο και πιο συγκεκριμένα σε SnO₂.

Τέλος για το οξυγόνο έχουμε ξανά, δύο κορυφές να συνθέτουν μία μεγαλύτερη. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται στα 530.0eV και 531.7eV, και ανήκουν στους δεσμούς O-In και O-Sn, αντίστοιχα, [22].

Κεφάλαιο 6

6. Αποτελέσματα και συζήτηση

6.1 Ηλεκτρικές Ιδιότητες των ITO και ITON thin films

Τα λεπτά films Indium – Tin – Oxide (ITO), όπως έχει προαναφερθεί είναι ιδιαίτερα αγωγίμα υλικά ευρέως χρησιμοποιούμενα, είτε σε ηλεκτρονικές είτε σε οπτο-ηλεκτρονικές συσκευές. Τα films αυτά είναι n – τύπου εκφυλισμένοι ημιαγωγοί, και οφείλουν την **υψηλή αγωγιμότητα τους στα κενά, που αφήνει το οξυγόνο στο κρυσταλλικό πλέγμα, αλλά και στην συνεισφορά του κασσίτερου, που είναι δότης ηλεκτρονίων, e^-** . Είναι γνωστό όμως πως η ύπαρξη πολλών κενών στην δομή μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της αγωγιμότητας του film, λόγω της αταξίας της δομής του πλέγματος και μείωση της ευκινησίας των φορέων, (scattering of carrier to impurities). Εκτός όμως από την υψηλή αγωγιμότητα, τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από την υψηλή τιμή του συντελεστή διαπερατότητας ($\approx 85 - 90\%$), στο ορατό φάσμα, και σαν αποτέλεσμα του μεγάλου ενεργειακού χάσματος (**3.6-4.2 eV**).

Κατά καιρούς γίνονται προσπάθειες περαιτέρω βελτίωσης των ιδιοτήτων των υλικών αυτών, τόσο των ηλεκτρικών, όσο και των οπτικών. Ένας τρόπος ο οποίος και θα παρατεθεί ακόλουθα, είναι μέσω της εισαγωγής ποσότητας αζώτου στα ITO films. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω της εισαγωγής αερίου αζώτου μέσα στο rf sputtering, κατά την διάρκεια της εναπόθεσης, ώστε το υλικό που θα προκύψει να έχει ιδιότητες μεταξύ των αναμενόμενων ιδιοτήτων που έχουν τα οξειδία και τα νιτρίδια. Το καινούργιο υλικό είναι το αζωτούχο οξείδιο, ITON, δηλαδή Indium – Tin – Oxynitride.

Τα films ITO και ITON στα οποία μελετήθηκαν οι ηλεκτρικές και κατόπιν οι οπτικές ιδιότητες, έχουν κατασκευαστεί με την χρήση του Sputtering ραδιοφωνικών συχνοτήτων (13.56MHz, Nordiko NS2500). Για την κατασκευή τους χρησιμοποιήθηκε στόχος indium – tin – oxide ($80\%In_2O_3-20\%SnO_2$), διαμέτρου 6 ιντσών, (15,24cm). Η απόσταση στόχου – υποστρώματος κατά την διάρκεια της διαδικασίας ήταν 11cm, και η εναπόθεση έγινε πάνω σε γυαλιά Corning 7059, δισκία Si και GaAs. Ακόμα οι συνθήκες που επικρατούσαν ήταν πίεση 5mTorr ή 10mTorr και η ισχύς μεταβλήθηκε από 300W έως 600W, ενώ σε ορισμένες εναποθέσεις άλλαζε η περιεκτικότητα των αερίων (Ar και N_2) στο πλάσμα.

Comment [M1]: Το στοιχειομετρικό In_2O_3 έχει υψηλή αντίσταση με προσθήκη Sn μειώνεται

Comment [M2]: Το οξυγόνο αφήνει δυο ελεύθερα ηλεκτρόνια όταν φεύγει, και αυτό γιατί έχει 6 στην εξωτερική στοιβάδα
A.O. -2 (συνήθως)
Η αντίδραση που γίνεται είναι η εξής: $O^{2-} \rightarrow 2H+2e+1/2 O_2$

Comment [M3]: Ο κασσίτερος ανάλογα με το σθένος του, μπορεί να δώσει είτε 2 είτε 4 ηλεκτρόνια.
A.O. +2, +4

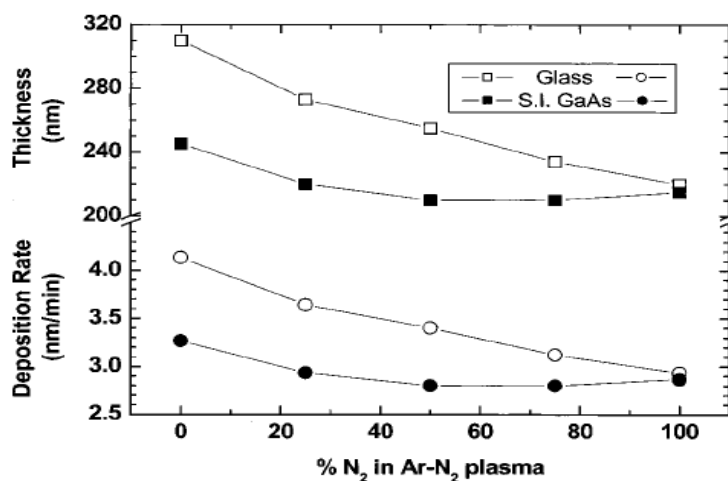
Comment [M4]: $3.6eV=344nm$
 $4.2eV=295nm$

▣ Ρυθμός εναπόθεσης

Αρχικά, αυτό που εξετάστηκε, είναι το αν επηρεάζεται ο ρυθμός εναπόθεσης καθώς εμείς θα αυξάνουμε την περιεκτικότητα του πλάσματος σε N_2 μέχρι να φθάσει στο 100%. Η μελέτη αυτή έγινε σε δείγματα ITO (indium – tin – oxide), τα οποία είχαν εναποτεθεί πάνω σε δύο διαφορετικά υλικά, (σε υπόστρωμα GaAs και σε γυαλάκια). Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν πως και στα δύο υποστρώματα υπήρχε μείωση του ρυθμού εναπόθεσης, καθώς αυξανόταν η ποσότητα του αζώτου που εισαγάγαμε. Μάλιστα στα films τα οποία είχαν εναποτεθεί πάνω σε γυαλί η μείωση στον ρυθμό εναπόθεσης είναι πολύ πιο έντονη. Ωστόσο αξιοσημείωτο είναι να επισημάνουμε γιατί παρατηρείται αυτός ο μεγαλύτερος ρυθμός εναπόθεσης για τα films πάνω στο γυαλί, αλλά και γιατί παρατηρείται και διαφορά στα πάχη των films.

Ο λόγος που υφίσταται αυτή η διαφοροποίηση έχει να κάνει με την ικανότητα των στοιχείων να προσκολούνται πιο εύκολα πάνω στο γυαλί, [3]. Το αποτέλεσμα αυτό φαίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα, για εναπόθεση με ισχύ 300W και ολική πίεση 5mTorr.

Comment [M5]: Διαφορετική sticking coefficient των σωματιδίων που προσκρούουν

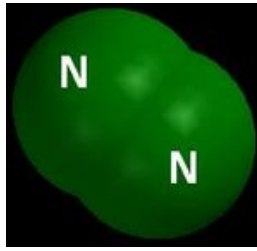


Εικόνα 1. Πάχος και ρυθμός εναπόθεσης σε δείγματα ITO (indium-tin-oxide films) ως συνάρτηση του Αζώτου που υπάρχει μέσα στο πλάσμα Ar. Η εναπόθεση έγινε πάνω σε GaAs και σε υπόστρωμα γυαλιού, σε 300W και 5mTorr πίεση

Η παρατηρούμενη αυτή μείωση του ρυθμού εναπόθεσης πιθανότατα να οφείλεται στην μικρότερη τιμή της απόδοσης του sputtering yield του αζώτου σε σχέση με αυτή του αργού (αφού το Ar είναι βαρύτερο από το N_2 άρα μπορεί να δώσει

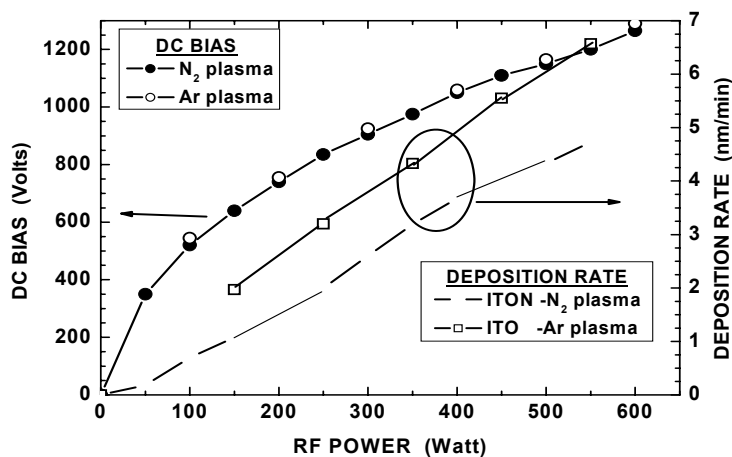
Comment [MK6]: Πόσα άτομα διαφεύγουν από τον στόχο ανά ιόν που προσπίπτει

μεγαλύτερες κινητικές ενέργειες στα άτομα του στόχου). Και λέμε ότι είναι βαρύτερο γιατί έχει πολύ μεγαλύτερη μάζα από αυτή του μοριακού αζώτου, (Ατομική μάζα αργού : 39.948gr/mol, μοριακή μάζα αζώτου : 28.0134gr/mol)



Εικόνα 2. Μοριακό Αζωτο

Η μεταβολή του ρυθμού εναπόθεσης παρατηρήθηκε πως μεταβάλλεται με την ισχύ, για δείγματα ITON και ITO τα οποία κατασκευάστηκαν στα 5mTorr και έχουν εναποτεθεί σε υπόστρωμα πυριτίου. Το διάγραμμα που πήραμε είναι το αμέσως παρακείμενο.



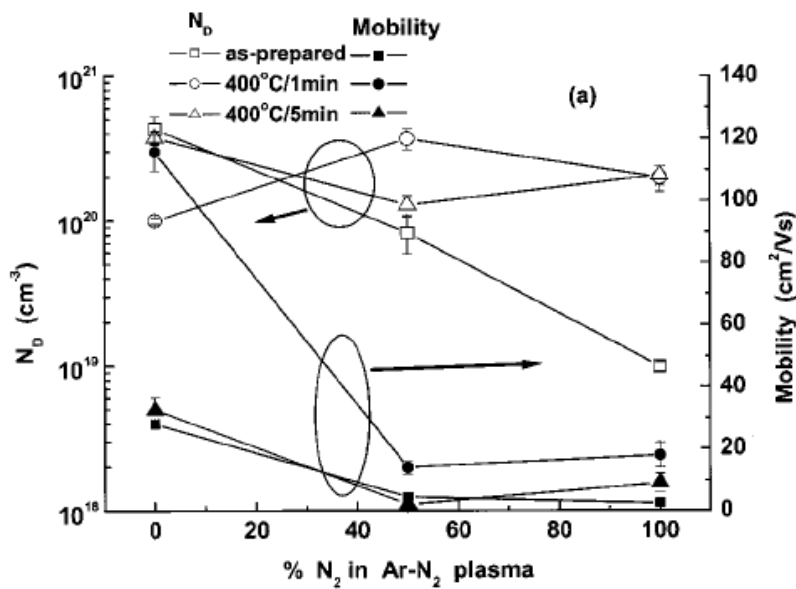
Εικόνα 3. Η τάση πόλωσης και ο ρυθμός εναπόθεσης ως συνάρτηση της ισχύος για τα ITO και ITON films

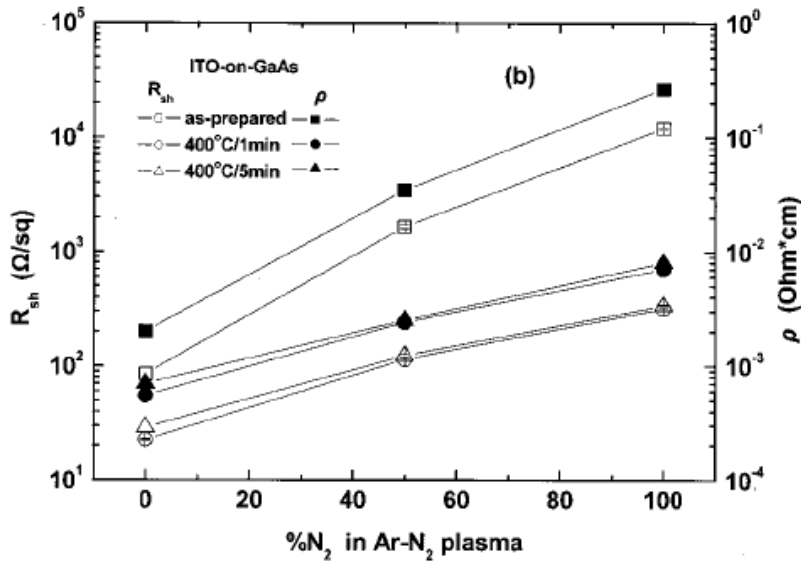
Όπως είναι ξεκάθαρο εκτός του ότι ο ρυθμός εναπόθεσης για το δείγμα ITON είναι εμφανώς μικρότερος, το DC bias δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές, εκτός του ότι υπάρχει μια ελαφριά υπεροχή στο ρυθμό εναπόθεσης των δειγμάτων ITO, που έχουν κατασκευασθεί με πλάσμα Αργού.

Αργότερα κατά την παράθεση της μελέτης και ειδικότερα στις παρατηρήσεις της Φασματοσκοπίας Οπτικής Εκπομπής (Optical emission Spectroscopy), θα προσπαθήσουμε να εξηγήσουμε για ποιο λόγο εμφανίζει αυτή τη συμπεριφορά του DC bias, και του ρυθμού εναπόθεσης.

✚ Μελέτη αντίστασης και συγκέντρωσης φορέων

Εκτός όμως από το πόσο μεταβάλλεται ο ρυθμός εναπόθεσης με το N_2 αλλά και με την ισχύ στα δείγματα μας, μελετήθηκε και η μεταβολή της συγκέντρωσης των φορέων, αλλά και η αντίσταση που παρουσιάζουν. Οι μετρήσεις αυτές έγιναν μέσω φαινομένου Hall, (μετρήσεις για συγκέντρωση, αντίσταση και ευκινησία φορέων) σε τρία δείγματα, αυτό που είχαμε εξ αρχής ένα δηλαδή ITO και σε δύο άλλα ITON δείγματα, που έχουν υποστεί θερμική ανόπτηση (annealing) στους 400°C το ένα για 1min και το δεύτερο για 5min. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.





Εικόνα 4. Αποτελέσματα μετρήσεων Hall αμέσως μετά την παρασκευή αλλά και μετά από θερμική ανόπτηση στα ITO και ITON δείγματα ως συνάρτηση της ποσότητας αζώτου στο πλάσμα (α) συγκέντρωση φορέων, N_D και ευκινησία, μ (β) αντίσταση φύλλων, R_{sh} και ειδική αντίσταση, ρ

Comment [MK7]: Sheet resistivity
 $\Omega/\text{τετραγωνικό}$
 $R = \rho L / S = \rho L / dw = \rho / d$
 $L = w$

Όπως φαίνεται, οι ηλεκτρικές ιδιότητες του ITO film αλλάζουν καθώς εισάγουμε στο θάλαμο N₂. Πιο αναλυτικά, με την αύξηση του ποσοστού του αζώτου μειώνεται η συγκέντρωση των φορέων αλλά και η ευκινησία, ενώ παρατηρείται αύξηση της αντίστασης. Επομένως έχουμε και μείωση της αγωγιμότητας αφού όπως είναι γνωστό η αγωγιμότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη με την αντίσταση. Άρα βλέπουμε ότι ισχύει η σχέση :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = N_D e \mu$$

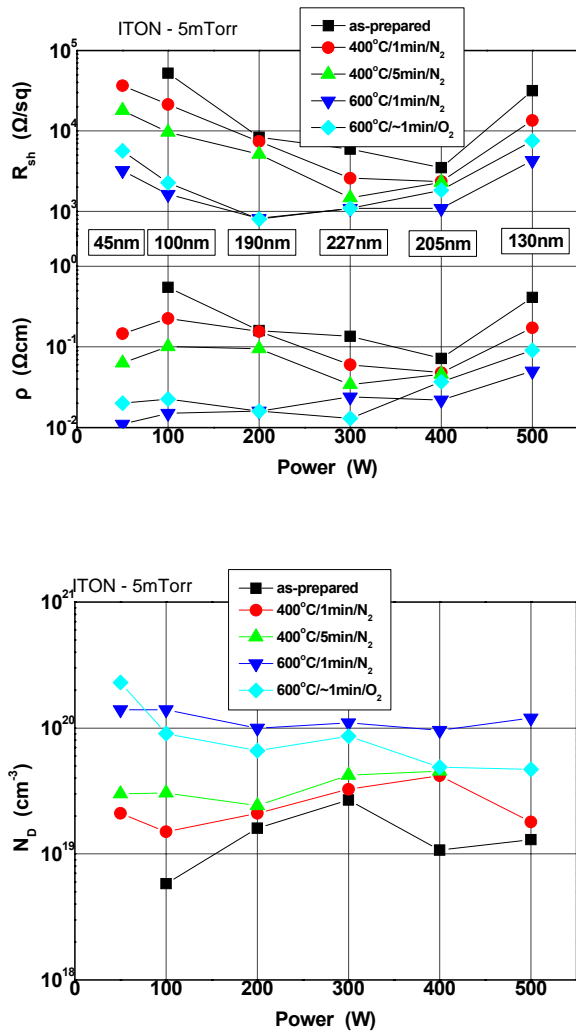
όπου σ , η αγωγιμότητα, ρ , η ειδική αντίσταση, N_D , η συγκέντρωση φορέων, e το φορτίο του ηλεκτρονίου και τέλος μ , η ευκινησία των φορέων.

Αν συγκρίνουμε τα ITO films που παρασκευάστηκαν σε καθαρό πλάσμα Ar και τα ITON που παρασκευάστηκαν σε καθαρό πλάσμα N₂, παρατηρούμε πως στα δείγματα ITON, η αντίσταση αυξάνεται κατά μιάμιση τάξη μεγέθους, ενώ η συγκέντρωση φορέων μειώνεται κατά μια τάξη. Βέβαια μετά την θερμική ανόπτηση, οι ιδιότητες

τους βελτιώνονται, αλλά η αντίσταση και η ευκινησία στα ITON films είναι κατώτερες από αυτή στα ITO films, ενώ η συγκέντρωση φορέων είναι σχεδόν η ίδια.

Πιθανότατα, το ότι χειροτερεύουν οι ηλεκτρικές ιδιότητες μετά την εισαγωγή του N_2 , να οφείλεται στην δημιουργία ατελειών (defects) στο film, και στην μείωση της συγκέντρωσης των φορέων. Αξίζει να σημειώσουμε, πως η ευκινησία των φορέων μειώνεται κατά 80% με την αλλαγή της περιεκτικότητας του πλάσματος από 100%Ar σε 50%Ar-50% N_2 , ενώ η μείωση είναι 40% από 100%Ar σε 100% N_2 . Και όταν αναφέρουμε βέβαια για ατέλειες στα films, εννοούμε την κάλυψη των κενών θέσεων του οξυγόνου από το άζωτο, με αποτέλεσμα όχι μόνο να έχουμε μείωση της συγκέντρωσης των φορέων, αλλά και αύξηση της αντίστασης. Στα δείγματα που έχει γίνει θερμική ανόπτηση πιθανόν λόγω αποδέσμευσης είτε οξυγόνου, είτε αζώτου, να έχουμε ξανά την δημιουργία κενών θέσεων στα οξυγόνα, γεγονός που επηρεάζει αυξητικά την συγκέντρωση των φορέων. Επίσης, αν και δείγματα που έχει γίνει ανόπτηση έχουμε βελτίωση της ευκινησίας αλλά και αγωγιμότητας, λόγω του γεγονότος ότι είναι περισσότερο άμορφα και λιγότερο πολυκρυσταλλικά, [3], δεν μπορούμε να έχουμε περαιτέρω βελτίωση στην συγκέντρωση των φορέων αλλά και στην αντίσταση. Όλοι αυτοί οι ισχυρισμοί μας θα επιβεβαιωθούν καθώς προχωράει η μελέτη μας και ειδικότερα όταν παρατεθούν τα αποτελέσματα από το AES και το XPS.

Εκτός όμως από την παρατήρηση της μεταβολής των παραπάνω μεγεθών με την αλλαγή της περιεκτικότητας του πλάσματος σε N_2 , έγινε και μελέτη της μεταβολής της συγκέντρωσης των φορέων αλλά και της αντίστασης σε ένα δείγμα ITON (κατασκευασμένο στα 5mTorr), ως συνάρτηση της ισχύος. Αυτό που φαίνεται και από το διάγραμμα που ακολουθεί είναι πως η μεταβολή στην ισχύ, δεν προκαλεί σημαντικές αλλαγές στα δύο αυτά υπό εξέταση μεγέθη.



Εικόνα 5. Συγκέντρωση φορέων, N_D , και ειδική αντίσταση, ρ , στα ITON films που έχουν κατασκευαστεί σε πλάσμα αζώτου και σε διαφορετικές ισχύς και για διάφορες θερμοκρασίες

Τελειώνοντας την μελέτη μας πάνω στις ηλεκτρικές ιδιότητες των ITO και ITON films, θα δούμε πως επηρεάζει η πίεση τις διάφορες ιδιότητες τους. Όπως αναφέραμε και σε προηγούμενο σημείο, ο ρυθμός εναπόθεσης στα ITON films, είναι μικρότερος από αυτόν που στα ITO. Καθώς, λοιπόν, αυξάνουμε την πίεση και για τα δύο films, αυτό που παρατηρούμε είναι μείωση του ρυθμού εναπόθεσης, με τα ITON να εμφανίζουν μεγαλύτερη μείωση, από τα ITO. Έτσι, για τα ITO, ο ρυθμός εναπόθεσης στα 5mTorr, είναι 3,7nm/min, όταν η πίεση αυξάνεται στα 15mTorr, πέφτει στα

3,1nm/min. Αντίστοιχα, για τα ITON films, ο ρυθμός εναπόθεσης στα 5mTorr, είναι 2,4nm/min, στα 15mTorr, γίνεται 1,4nm/min. Αυτή η μείωση παρατηρείται, διότι καθώς αυξάνουμε την πίεση στον θάλαμο, τα σωματίδια μέσα στο πλάσμα γίνονται λιγότερο ενεργητικά, με αποτέλεσμα να μεταφέρουν λιγότερη ενέργεια στην επιφάνεια του στόχου, με αποτέλεσμα να έχουμε μικρότερο ρυθμό εναπόθεσης απ' ότι είχαμε σε μικρότερη πίεση θαλάμου.

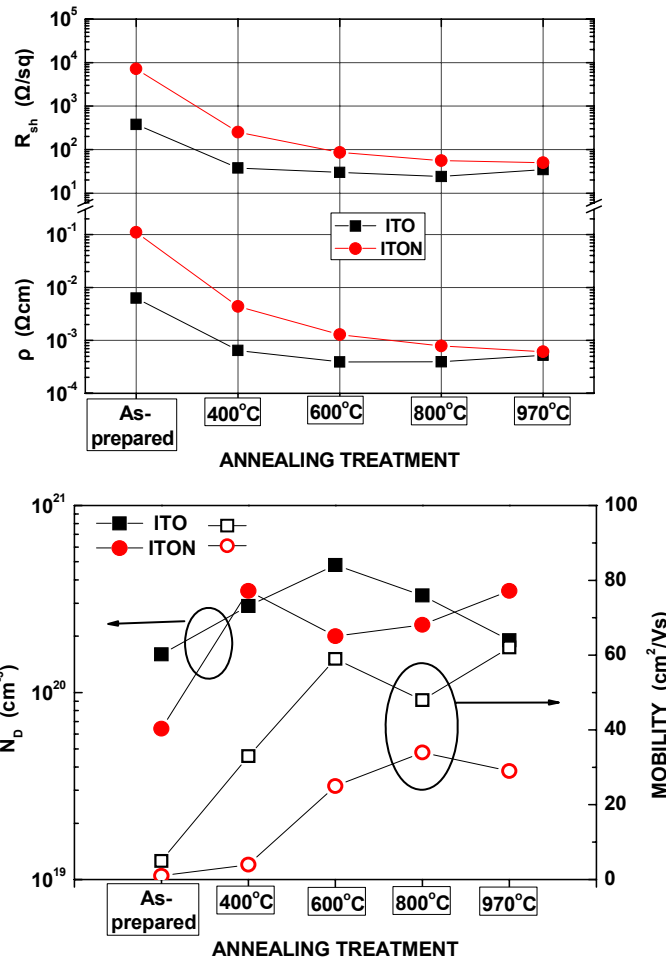
Στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται συνολικά η αντίσταση και η συγκέντρωση φορέων και για τα δύο films.

Πίνακας 1. Συγκέντρωση φορέων, N_d , και αντίσταση, ρ , για τα ITO και ITON films

Plasma pressure	Treatment	ITO		ITON	
		$N_d(\text{cm}^{-3})$	$\rho (\Omega \text{ cm})$	$N_d (\text{cm}^{-3})$	$\rho (\Omega \text{ cm})$
5mTorr	As-prepared	3×10^{19}	2×10^{-3}	3×10^{18}	5×10^{-1}
	Annealed	$1,5 \times 10^{20}$	5×10^{-4}	1×10^{20}	8×10^{-3}
15mTorr	As-prepared	4×10^{19}	6×10^{-3}	5×10^{18}	2×10^{-1}
	Annealed	2×10^{20}	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{20}$	$6,5 \times 10^{-3}$

Όπως φαίνεται και τον παραπάνω πίνακα, η συγκέντρωση των φορέων για το ITON film, στις δύο διαφορετικές πιέσεις, δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή, αλλά είναι μικρότερη από αυτήν στα ITO films, (όπως έχει επισημανθεί ξανά). Επίσης, ούτε και η αντίσταση παρουσιάζει σημαντική μεταβολή, καθώς αυξάνουμε την πίεση. Αυτό που παρατηρούμε και ειδικά για το ITON, η συγκέντρωση των φορέων αυξάνεται με τη θερμοκρασία ανόπτησης, ενώ η αντίσταση μειώνεται, (εικόνα 5). Αυτή η συμπεριφορά πιθανόν να οφείλεται στην απελευθέρωση οξυγόνου και/ή αζώτου, με αποτέλεσμα να αυξάνονται και τα κενά οξυγόνου στη δομή μας. Επομένως, εφαρμόζοντας την μέθοδο της θερμικής ανόπτησης στα films, πετυχαίνουμε και βελτίωση των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων, [7].

Για να μπορέσουμε να κάνουμε μια πιο αναλυτική μελέτη της συμπεριφοράς των δύο αυτών υλικών, με την θερμοκρασία, συλλέγουμε τώρα πληροφορίες για την συγκέντρωση των φορέων, την αντίσταση, αλλά και για την ευκινησία και για τα δύο υλικά, (ITO 100%Ar, ITON 100%N₂), για περισσότερες από μια θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στα ακόλουθα διαγράμματα:



Εικόνα 6. Μεταβολή της συγκέντρωσης των φορέων, N_D , της αγωγιμότητας, μ , της αντίστασης, ρ , και της αντίστασης Hall, R_{sh} στα δείγματα ITO και ITON μετά από θερμική απόπτωση μέχρι τους 970°C

Comment [M8]: Δεν ξέρω τα πάχη των δειγμάτων

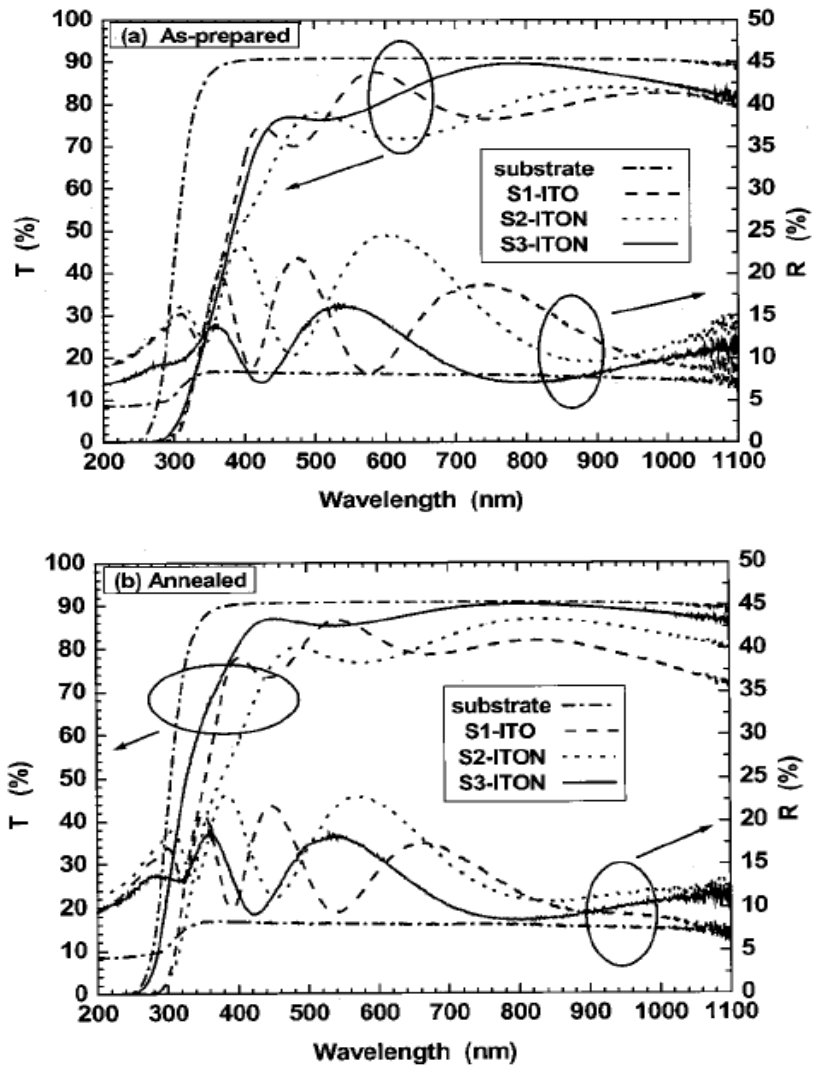
Όπως είναι εμφανές από τα παραπάνω διαγράμματα, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία στην απόπτωση η αντίσταση παρουσιάζει μείωση και στα δύο υλικά, γεγονός που έχουμε προαναφέρει σε προηγούμενα διαγράμματα. Στο τέλος της θερμικής απόπτωσης και αφού πια έχουμε αγγίξει την θερμοκρασία των 970°C, η αντίσταση και στα δύο υλικά είναι η ίδια, ($5 \cdot 10^{-4} \Omega cm$). Αυτό οφείλεται στο ότι σχεδόν όλο το άζωτο σε αυτή την υψηλή θερμοκρασία έχει εγκαταλείψει το υλικό, γεγονός που θα επιβεβαιωθεί στην πορεία της μελέτης μας.

Όσον αφορά την συγκέντρωση φορέων δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές, αλλά η ευκινησία των φορέων στο ITO δείγμα είναι σχεδόν η διπλάσια από αυτήν που παρατηρείται στο ITON. Και σε αυτή τη διαφοροποίηση θα μπορούσαμε να

δώσουμε μία λογική εξήγηση, σε παρακάτω κεφάλαιο αν δούμε τις διαφορές που παρουσιάζονται στα φάσματα XPS, με αυτές τις θερμοκρασίες.

6.2 Οπτικές Ιδιότητες

Εκτός από τις ηλεκτρικές ιδιότητες των λεπτών films που περιγράψαμε παραπάνω, έγινε και οπτικός χαρακτηρισμός. Έτσι, μετρήθηκε πως μεταβάλλεται η διαπερατότητα T , (transmittance), και η ανακλαστικότητα R , (reflectance), των δειγμάτων (με πάχος 200-250nm), με την ποσότητα αζώτου στο πλάσμα.



Εικόνα 7. Διαπερατότητα και ανακλαστικότητα των ITO και ITON films, (a) αμέσως μετά την εναπόθεση και (b) μετά από θερμική ανόπτηση στους 400°C για 1min. S1-ITO: 100%Ar plasma; S2-ITON: 50%Ar-50%N₂ plasma; S3-ITON: 100%N₂ plasma

Αυτό που παρατηρούμε, είναι πως με την αύξηση του ποσοστού του άζωτου μέσα στα films υπάρχει και αύξηση της διαπερατότητας (transmittance), αυτό είναι πιο ξεκάθαρο για το δείγμα ITON που έχει φτιαχτεί με καθαρό πλάσμα N_2 . Γνωρίζουμε όμως, πως η διαπερατότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη της αγωγιμότητας, αφού οι πολλοί ελεύθεροι φορείς αυξάνουν την ανακλαστικότητα λόγω ελεύθερων φορέων και μειώνουν την απορρόφηση. Αυτό το γεγονός παρατηρείται σε τέτοιου είδους υλικά, δηλαδή σε υλικά που περιέχουν ίδια στοιχεία με διαφορετικούς αριθμούς οξειδωσης, λόγου χάριν ο κασσίτερος ο οποίος υπάρχει και ως Sn^{+2} αλλά και ως Sn^{+4} . Σε τέτοιου είδους υλικά λοιπόν έχει βρεθεί πως κατά την μεταφορά των ηλεκτρονίων, παρατηρείται μικρή απορρόφηση, [4]. Άρα όσο περισσότερο άζωτο υπάρχει μέσα στα film τόσο μικρότερη γίνεται η αγωγιμότητα, δηλαδή αυξάνεται η αντίσταση, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις ηλεκτρικές μετρήσεις που παραθέσαμε παραπάνω.

Στα δείγματα που έχει γίνει θερμική ανόπτηση παρουσιάζεται βελτίωση των ιδιοτήτων, βέβαια εξακολουθεί να υπάρχει αύξηση της διαπερατότητας και ιδιαίτερα για το δείγμα ITON που έχει παρασκευαστεί σε καθαρό άζωτο.

Εκτός όμως από την αλλαγή της διαπερατότητας αλλά και της ανακλαστικότητας, μπορούμε να παρατηρήσουμε και τον τρόπο που μεταβάλλεται το ενεργειακό χάσμα στα films ITO και ITON. Αυτό μπορεί να γίνει πάλι μέσω της διαπερατότητας, για την οποία ισχύει ότι :

$$T \propto (1 - R)^2 \exp(-ad)$$

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

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

Όπως είναι γνωστό, 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). Η σταθερά απορρόφησης ελαττώνεται κατά πολλές τάξεις μεγέθους, καθώς η ενέργεια φωτονίου πέφτει χαμηλότερα από την ενέργεια του χάσματος.

Comment [M9]: Μικρότερη απορρόφηση => μικρότερη πιθανότητα για διεγέρσεις
 $T+R+A=1$
 T =σταθ. R =μειώνεται . άρα T α πρέπει να αυξάνεται

Οι μεταπτώσεις που παρατηρούνται στους ημιαγωγούς (κβαντικό φαινόμενο), είναι το κύριο αίτιο της θεμελιώδους ακμής απορρόφησης του υλικού.

Στις άμεσες μεταπτώσεις η διατήρηση της ενέργεια πετυχαίνεται με

$$h\nu = E_{Gd} + \frac{\eta^2 k_0^2}{2m_r^*}$$

όπου $h\nu$ είναι η ενέργεια του φωτονίου, E_{Gd} το άμεσο ενεργειακό χάσμα (διαφορά ενέργειας μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους, που συμβαίνει για την ίδια τιμή του k), ακόμα k_0 είναι η τιμή του κυματανύσματος για την οποία γίνεται η οπτική μετάβαση και τέλος m_r^* είναι η ανηγμένη μάζα που δίνεται από την σχέση

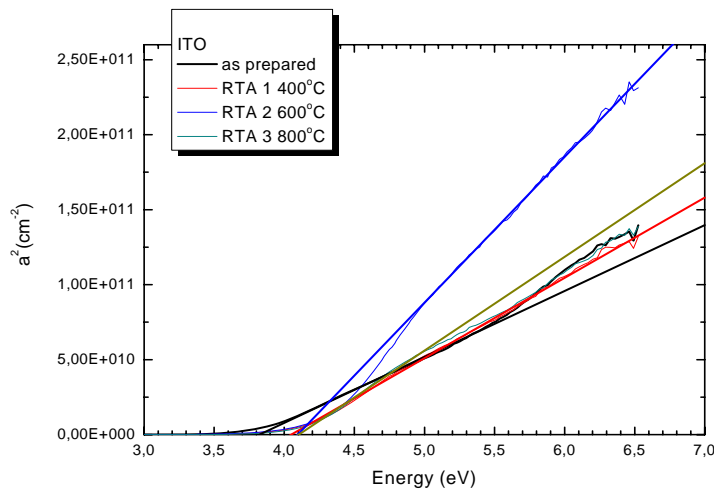
$$\frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

Αν η πιθανότητα μετάπτωσης εξεταστεί κβαντομηχανικά, βρίσκεται μια χαρακτηριστική εξάρτηση

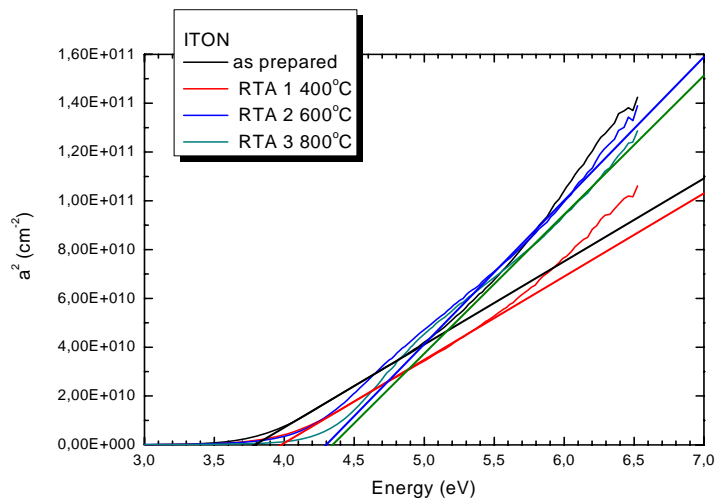
$$a \propto (h\nu_{\text{φωτ}} - E_{Gd})^{1/2}$$

Επομένως, για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε σε κάθε film το ενεργειακό χάσμα, πρέπει να γίνει γραφική παράσταση του a^2 με την ενέργεια $h\nu_{\text{φωτ}}$, από όπου θα προκύψει μία ευθεία που θα τέμνει τον άξονα των ενεργειών.

Έτσι παίρνουμε τα ακόλουθα διαγράμματα για τα ITO και σε ITON films, στα οποία έχει γίνει θερμική ανόπτηση σε διάφορες θερμοκρασίες.



Εικόνα 8. Διάγραμμα απεικόνισης του τετραγώνου του συντελεστή απορρόφησης με την Ενέργεια. Στο διάγραμμα περιλαμβάνονται και περιπτώσεις μελέτης, μόλις παρασκευάστηκε και κατόπιν θερμικής ανόπτησης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 400°, 600° και 800°C

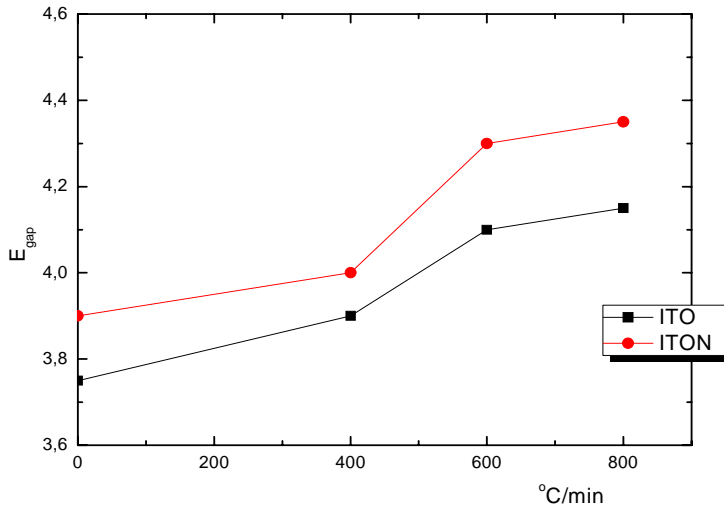


Εικόνα 9. Διάγραμμα απεικόνισης του τετραγώνου του συντελεστή απορρόφησης με την Ενέργεια. Στο διάγραμμα περιλαμβάνονται και περιπτώσεις μελέτης, μόλις παρασκευάστηκε και κατόπιν θερμικής ανόπτησης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 400°, 600° και 800°C

Στον επόμενο πίνακα φαίνονται αναλυτικότερα οι μεταβολές που υφίσταται το ενεργειακό χάσμα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία ανόπτησης και στα δυο υλικά.

Πίνακας II. Οπτικό Ενεργειακό χάσμα, σε δείγματα ITO και ITON, από τα παραπάνω οπτικά φάσματα. Το RTA1 αντιστοιχεί σε θερμική ανόπτηση στους 400°, το RTA2 στους 600° και τέλος το RTA3 στους 800°

	ITO	ITON
As prepared	3.75eV	3.90eV
RTA1	3.90eV	4.00eV
RTA2	4.10eV	4.30eV
RTA3	4.15eV	4.35eV



Εικόνα 10. Διάγραμμα θερμικής ανόπτωσης με την μεταβολή του ενεργειακού χάσματος για τα ITO και ITON films

Αυτό που παρατηρείται από την παραπάνω παράθεση τόσο των διαγραμμάτων, αλλά και του συνοπτικού πίνακα, είναι πως εκτός του γεγονότος ότι το ενεργειακό χάσμα αυξάνεται μετά από κάθε θερμική ανόπτωση, εξ αρχής το ITON film είχε μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα από το ITO.

Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να εξηγηθούν, αν θεωρήσουμε ότι κυρίαρχο φαινόμενο στα λεπτά films ITON είναι οι αλλαγές που παρατηρούνται στην δομή των δειγμάτων και όχι μόνο το φαινόμενο Moss – Burstein [5]. Η θεωρία αυτή υποστηρίζει, ότι η αύξηση του ενεργειακού χάσματος οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων και δίνεται από την ακόλουθη σχέση :

$$\Delta E_g = E_{g,opt} - E_{g,i} = \frac{\eta^2}{2m^*} (3\pi^2 N_D)^{2/3}$$

Όπου $E_{g,opt}$, το **οπτικό ενεργειακό χάσμα**, $E_{g,i}$, το **χάσμα** ομογενούς ημιαγωγού, N_D η συγκέντρωση των φορέων, m^* , η ενεργός μάζα και $\eta = \frac{h}{2\pi}$, με h , την σταθερά του Planck.

Comment [MK10]: Optical band gap

Comment [MK11]: Intrinsic band gap

Τα αποτελέσματα της έρευνας μας έδειξαν, πως παρόλο που παρατηρείται στα ITON μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα, η συγκέντρωση των φορέων είναι περίπου ίδια

με αυτή στα films των ITO δειγμάτων, (μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος), [6].

Πίνακας III. Μεταβολή της συγκέντρωσης των ελεύθερων φορέων στα δείγματα ITO και ITON καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία

Samples	As-prepared	Annealing 400°C	Annealing 600°C
	N_D	N_D	N_D
ITO	$3,8 \cdot 10^{19}$	$4,7 \cdot 10^{20}$	$4,5 \cdot 10^{20}$
ITON	$3,9 \cdot 10^{18}$	$3,8 \cdot 10^{20}$	$2,2 \cdot 10^{20}$

Επομένως, καταλήγουμε, πως το κυρίαρχο φαινόμενο και αίτιο της παρατηρούμενης αυτής αύξησης του ενεργειακού χάσματος, οφείλεται στο ότι κατά την διάρκεια της δημιουργίας ITON film, τα άτομα του αζώτου εναποθέτονται στα κενά των ατόμων του οξυγόνου. Αυτό οδηγεί σε μια διαφοροποίηση στις ενεργειακές στάθμες, με άμεση συνέπεια την αύξηση του χάσματος στα ITON films, αλλά και την μείωση της αγωγιμότητας.

Μετά την θερμική ανόπτηση έχουμε ένα ποσό του αζώτου να απελευθερώνεται από την δομή, με αποτέλεσμα την σχετική αύξηση της αγωγιμότητας. Το γεγονός ότι το ενεργειακό χάσμα του ITON film αυξάνεται, το κάνει χρήσιμο σε οπτο-ηλεκτρονικές συσκευές που λειτουργούν στο UV, (δηλαδή είναι εύχρηστα και για μικρότερα, μήκη κύματος).

Όπως είδαμε παραπάνω, οι άμεσες μεταπτώσεις πραγματοποιούνται από την ζώνη αγωγιμότητας προς την ζώνη σθένους, όταν τα ακρότατα τους βρίσκονται έχουν τον ίδιο κυματάριθμο.

- *Τι συμβαίνει όμως όταν βρίσκονται σε διαφορετικό σημείο του χώρου, άρα και διαφορετική τιμή για τον κυματάριθμο, k ;*

Στην περίπτωση αυτή για να πραγματοποιηθεί μετάβαση, απαιτείται αλλαγή και της ενέργειας αλλά και του κυματάριθμου. Τότε έχουμε έμμεση μετάβαση.

Στην έμμεση μετάβαση, η διατήρηση της ενέργειας δίνεται από την σχέση :

$$\Delta E = h\nu_{\text{φωτ}} \pm h\nu_{\text{φων}}$$

όπου $h\nu_{\phi\omega\nu}$, η ενέργεια ενός φωνονίου που απορροφάτε (θετικό πρόσημο) ή εκπέμπεται (αρνητικό) ταυτόχρονα με την απορρόφηση ενός φωτονίου, και $h\nu_{\phi\omega\tau}$ η ενέργεια του φωτονίου. Για να διατηρηθεί όμως η ενέργεια απαιτείται και διατήρησης της ορμής :

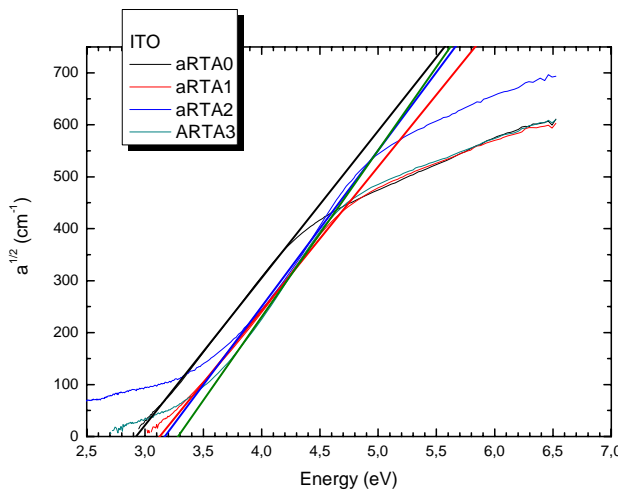
$$\Delta k = k_{\phi\omega\tau} \pm k_{\phi\omega\nu} \approx k_{\phi\omega\nu}$$

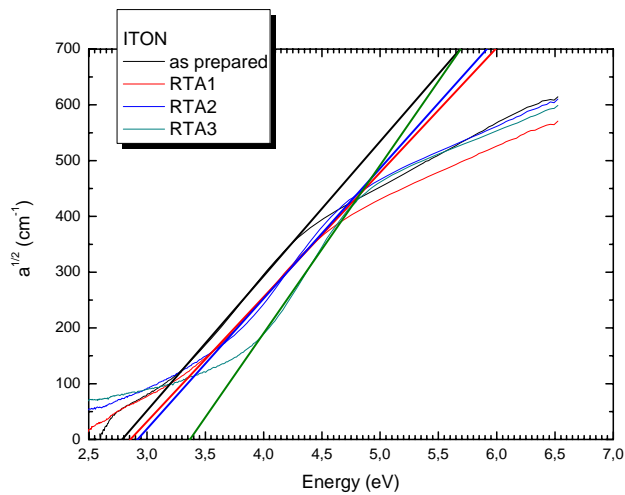
όπου $k_{\phi\omega\nu}$, το κυματάνυσμα του φωνονίου που απορροφάται ή εκπέμπεται. Υπολογίζοντας κβαντομηχανικά την πιθανότητα μετάβασης θα προκύψει το ακόλουθο :

$$a \propto \frac{(h\nu_{\phi\omega\tau} + h\nu_{\phi\omega\nu} \pm E_{g,i})^2}{e^{h\nu_{\phi\omega\nu}/KT} - 1} + \frac{(h\nu_{\phi\omega\tau} - h\nu_{\phi\omega\nu} \pm E_{g,i})^2}{e^{h\nu_{\phi\omega\nu}/KT} - 1} e^{h\nu_{\phi\omega\nu}/KT}$$

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης αντιστοιχεί σε απορρόφηση φωτονίου με απορρόφηση φωνονίου, ενώ ο δεύτερος αντιστοιχεί σε απορρόφηση φωτονίου με εκπομπή φωνονίου. Άρα, η γραφική παράσταση της ρίζας του συντελεστή απορρόφησης a , με την ενέργεια του φωτονίου $h\nu_{\phi\omega\tau}$, δίνει ευθεία γραμμή με τομή στον άξονα των ενεργειών.

Για τα δείγματα μας μελετήθηκε αν υπάρχει έμμεσο χάσμα. Για το λόγω αυτό φτιάξαμε τα παρακάτω διαγράμματα :



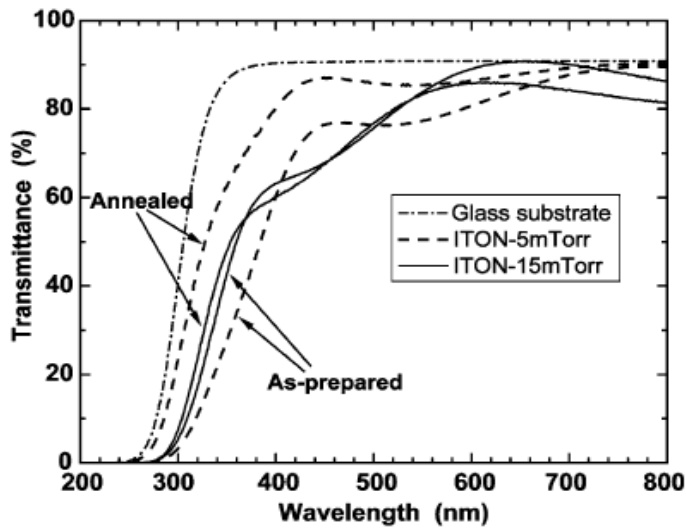


Εικόνα 11. Διάγραμμα απεικόνισης της ρίζας του συντελεστή απορρόφησης με την Ενέργεια. Στο διάγραμμα περιλαμβάνονται και περιπτώσεις μελέτης, μόλις παρασκευάστηκε και κατόπιν θερμικής ανόπτησης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 400°, 600° και 800°C

Πίνακας IV. Οπτικό Έμμεσο Ενεργειακό χάσμα, σε δείγματα ITO και ITON, από τα παραπάνω οπτικά φάσματα. Το RTA1 αντιστοιχεί σε θερμική ανόπτηση στους 400°, το RTA2 στους 600° και τέλος το RTA3 στους 800°

	ITO	ITON
As prepared	2,90	2,80
RTA1	3,10	2,85
RTA2	3,15	2,90
RTA3	3,30	3,40

Τέλος θα μελετήσουμε πως μεταβάλλεται η διαπερατότητα στα ITON films, καθώς αυξάνουμε την πίεση για films που έχει γίνει θερμική ανόπτηση και για films που δεν έχει γίνει.



Εικόνα 12. Διαπερατότητα, T , στα ITON films σε πίεση 5mTorr και 15mTorr. Στο διάγραμμα απεικονίζεται και η διαπερατότητα του γυαλιού.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα πριν την θερμική ανόπτηση, το ITON στα 15mTorr εμφανίζει μικρότερη διαπερατότητα από αυτό στα 5mTorr. Σημαντικό είναι να αναφέρουμε πως μετά τη θερμική ανόπτηση, παρατηρείται μετακίνηση της διαπερατότητας προς μικρότερα μήκη κύματος για το ITON στα 5mTorr, επομένως και μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα. Αυτό, δεν μπορεί να εξηγηθεί με την θεωρία Burstein – Moss, αφού η συγκέντρωση των φορέων είναι περίπου η ίδια. Σε αυτό που πιθανόν να οφείλεται η μετακίνηση αυτή είναι η αλλαγή στην δομή του υλικού, [7].

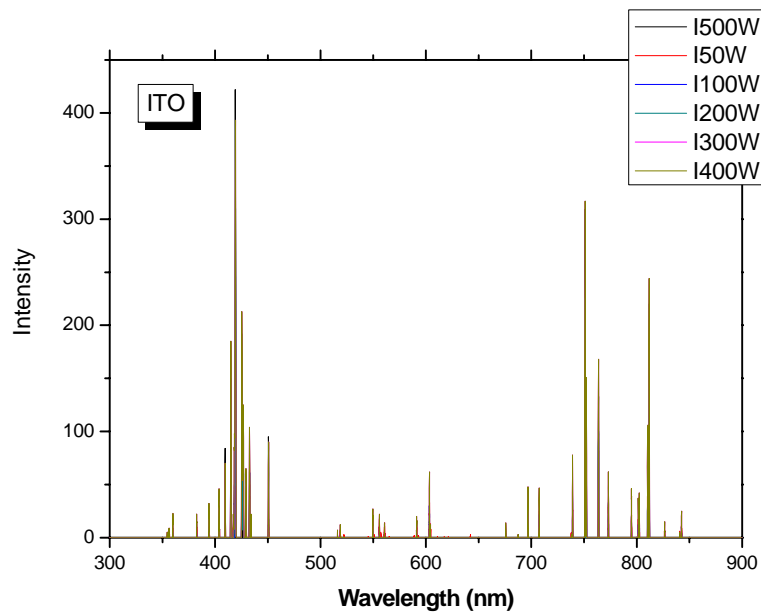
6.3 Φασματοσκοπία Οπτικής Επαφής (Optical Emission Spectroscopy – OES)

Ο κύριος σκοπός που χρησιμοποιήσαμε την ακόλουθη μέθοδο, ήταν για να μπορέσουμε να διακρίνουμε και να αναγνωρίσουμε όλες τις φασματικές γραμμές των σωματιδίων που προέρχονται από τον στόχο, κατά την διάρκεια της ανάπτυξης των λεπτών films ITO και ITON, σε πλάσμα Αργού (Ar) και σε πλάσμα Αζώτου (N₂) αντίστοιχα. Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για να καταφέρουμε να συλλέξουμε αυτά τα φάσματα εκπομπής για την εκπλήρωση της ακόλουθης έρευνας, ήταν το DGTWIN 350, JY-HORIDA, και απαρτιζόταν από μία οπτική ίνα, η οποία συνέλλεγε το φως από το πλάσμα μέσω ενός παραθύρου που βρισκόταν ενσωματωμένο στον θάλαμο του sputtering, ένα μονοχρωμάτορα σάρωσης (με εύρος μήκους κύματος 200-900nm) και από ένα computer, που ελέγχει την όλη διαδικασία και καταγράφει τα αποτελέσματα. Η οπτική ίνα που τοποθετήσαμε, είχε μήκος 3m και ήταν τοποθετημένη έξω από τον θάλαμο σε ειδική κατασκευή, σε απόσταση περίπου 20cm από το πλάσμα και στόχευε στο μέσο της απόστασης στόχου και δείγματος. Δυστυχώς παρόλο που το φάσμα μας ήταν από τα 200 έως τα 900nm, δεν μπόρεσαν να καταγραφούν φασματικές γραμμές από τα 200 έως τα 300 nm, λόγω της απορρόφησης του γυαλιού στο παράθυρο, έξω από το οποίο είχαμε τοποθετήσει την οπτική ίνα.

Αρχικά πήραμε φάσματα σε δείγματα ITO, στα οποία γινόταν η εναπόθεση μέσα σε πλάσμα Αργού (Ar). Η μελέτη έγινε αρχικά με σταθερή πίεση 5mTorr, αλλά μετά από κάθε μέτρηση διαφοροποιούσαμε την εφαρμοζόμενη ισχύ, (δηλαδή έγιναν μετρήσεις σε 50W, 100W, 200W, 300W, 400W και 500W).

Αμέσως παρακάτω παρατίθεται ένα διάγραμμα που περιλαμβάνει όλες τις φασματικές γραμμές που συλλέξαμε με την μέθοδο αυτή και για όλες τις μετρούμενες ισχύς.

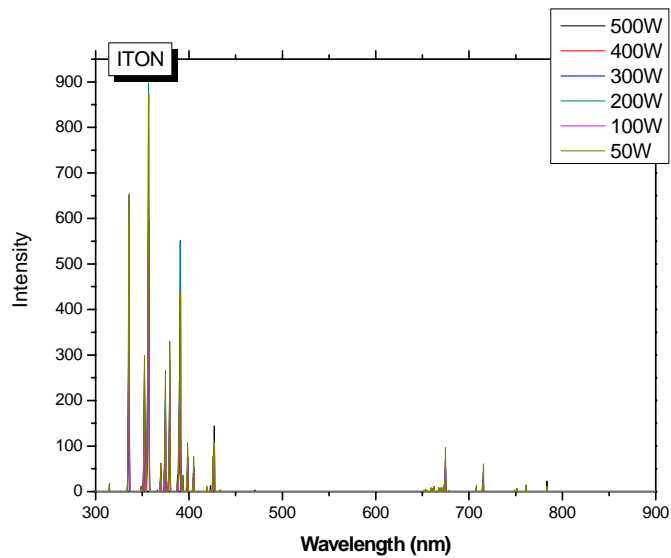
Comment [MK1]: Δεν παίρνει όλα το φάσμα ταυτόχρονα. Κάνει σάρωση από τα 200nm-900nm



Εικόνα 13. OES φασματικές γραμμές κατά την κατασκευή του film ITO, σε διαφορετικές τιμές της ισχύος

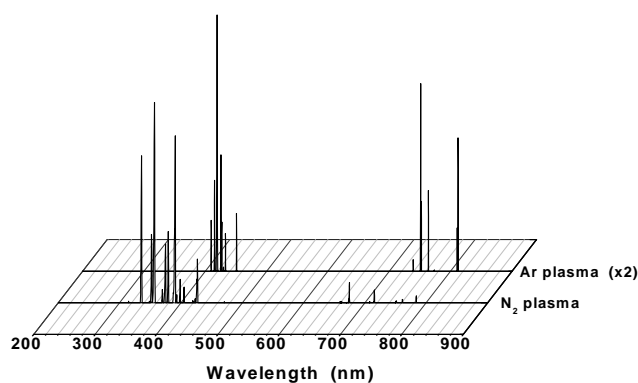
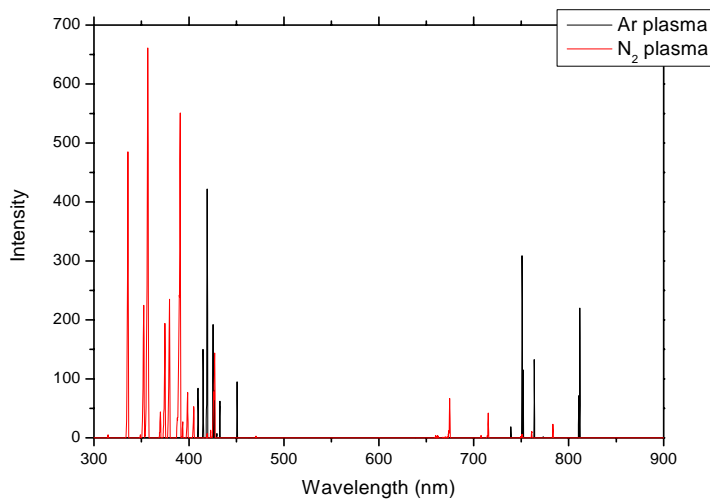
Αν γίνει παρατηρητική ανάλυση του παραπάνω διαγράμματος κάνοντας zoom σε διάφορες περιοχές, παρατηρούμε πως δεν έχουμε την εμφάνιση καμίας νέας φασματικής γραμμής καθώς αυξάνουμε την ισχύ, η μόνη διαφοροποίηση είναι η αύξηση της έντασης.

Όμοια δουλειά έγινε και για το λεπτά films ITON που αναπτύχθηκαν σε πλάσμα Αζώτου. Αμέσως παρακάτω παρατίθεται ένα αντίστοιχο διάγραμμα.



Εικόνα 14. OES φασματικές γραμμές που ανιχνεύτηκαν κατά την διάρκεια της εναπόθεσης στο film ITON, σε διαφορετικές τιμές της ισχύος

Όπως παρατηρείται και εδώ, όπως και προηγουμένως, δεν παρατηρούνται διαφορετικές γραμμές κατά την αύξηση της ισχύος. Για περαιτέρω ανάλυση επιλέγουμε και για τα δύο films, ITO και ITON, τα φάσματα που μετρήθηκαν με την μεγαλύτερη ισχύ, δηλαδή στα 500W, αξίζει να σημειωθεί πως όλες οι παράμετροι που επικρατούσαν μέσα στον θάλαμο ήταν οι ίδιες.



Εικόνα 15. OES γραμμές και των δύο films, ITO (σε πλάσμα Ar) και ITON (σε πλάσμα N₂), σε πίεση 5mTorr και ισχύ 500W

Comment [MK2]: Να το βάλω έγχρωμο

Στα δύο παραπάνω διαγράμματα έχουν τοποθετηθεί τα φάσματα εκπομπής από τα λεπτά films ITO και ITON προς σύγκριση.

Όπως ειπώθηκε και προτύτερα, με την μέθοδο αυτή, (Optical emission spectroscopy), μπορούμε να αναγνωρίσουμε τα στοιχεία του πλάσματος από τις φασματικές γραμμές εκπομπής που ανιχνεύσαμε. Με την βοήθεια της βιβλιογραφίας συλλέξαμε όλες τις γραμμές μαζί με τα στοιχεία που αντιστοιχούν και τις καταγράψαμε στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας V. Φασματικές γραμμές προερχόμενες από τον στόχο και το πλάσμα (Ar) κατά την διάρκεια εναπόθεσης του film ITO, στα 300W

Emission lines in Ar plasma			
Element	Literature	Observed	Intensities
In I atomic	325,00nm	324,55nm	6,5
In II ionic	409,20nm	409,40nm	30,0
InO	415,40nm	415,37nm	14,5
Ar	420,00nm	419,17nm	99,5
Ar	425,10nm	425,32nm	66,0
Ar	431,20nm	431,60nm	33,0
Ar	451,10nm	450,60nm	35,0

Πίνακας VI. Φασματικές γραμμές προερχόμενες από τον στόχο και το πλάσμα (N₂) κατά την διάρκεια εναπόθεσης του film ITON, στα 300W

Emission lines in N₂ plasma			
Element	Literature	Observed	Intensities
NH	336,00nm	335,85nm	485,0
N ₂	353,70nm	352,45nm	225,0
N ₂ ⁺	356,40nm	356,85nm	605,0
N ₂	380,50nm	379,40nm	235,0
In II ionic	409,20nm	409,47nm	7,5
N ₂	427,00nm	427,15nm	144,0

Όπως παρατηρούμε από τους παραπάνω πίνακες, όπως είναι και αναμενόμενο, στο πλάσμα Αζώτου οι περισσότερες γραμμές προέρχονται είτε από τα ουδέτερα μέρη N₂, όπως λόγω χάριν στα 352,45nm, 379,40nm, είτε από τα διεγερμένα άτομα N₂, όπως η φασματική γραμμή στα 356,85nm, και όχι από ατομικό άζωτο. Αλλά και στο πλάσμα Αργού, οι περισσότερες γραμμές προέρχονται από το ίδιο το ατομικό Αργό, όπως στα 419,17nm, 425,32nm, 450,6nm αλλά και σε άλλα μήκη κύματος ακόμα και μετά τα 700nm (τιμές οι οποίες δεν καταγράφονται στον πίνακα II).

Επίσης, εκτός από το ατομικό άζωτο, που όπως είπαμε δεν είδαμε καθόλου, δεν παρατηρήθηκαν και καθόλου φασματικές γραμμές από στοιχεία όπως ο κασσίτερος (Sn), το οξυγόνο (O), αλλά και ούτε το οξείδιο τους (SnO). Πιθανόν ο λόγος μη εμφάνισης τους είναι είτε η χαμηλή τους συγκέντρωση μέσα στο πλάσμα, είτε η εφαρμοζόμενη τάση να μην ήταν αρκετή να προκαλέσει την διέγερση τους, δεδομένου πως η ενέργεια διέγερσης του Κασσίτερου (Sn) είναι στα 7,344eV και του Οξυγόνου (O) είναι 13,618eV, σε αντίθεση με το Άζωτο (N) και το Ίνδιο (In) που έχουν πολύ χαμηλότερες ενέργειες διέγερσης, 4,53eV και 3,03eV, αντίστοιχα. Πιθανότερο όμως είναι, να μην παρατηρούμε τα στοιχεία αυτά λόγω της μικρής

Comment [M3]: Δεν παρατηρήθηκε ατομικό άζωτο

ποσότητας του SnO στο στόχο (μόλις 20%), και έτσι λόγω της μικρής του ποσότητας να μην μπορούμε να το παρατηρήσουμε, ανεξάρτητα από την ενέργεια διέγερσης.

Είναι ακόμα πιθανό, είτε να έχουμε επικάλυψη των φασματικών γραμμών του Sn, O και του SnO, από φασματικές γραμμές του Αζώτου ή του Αργού λόγω τις μεγάλης τους έντασης είτε να έχουμε απορρόφηση ορισμένων φασματικών γραμμών από το γυαλί του παράθυρου έξω από το οποίο είναι τοποθετημένη η οπτική ίνα. Οι φασματικές γραμμές που περιμέναμε να ανιχνεύσουμε υπάρχουν στον ακόλουθο πίνακα (VII).

Πίνακας VII. Θεωρητικές γραμμές των φασματικές γραμμές

Sn I	O I	O II
300,9nm	394,7nm	434,9nm
303,3nm	436,8nm	
317,5nm		
326,2nm		
333,1nm		
380,1nm		

Όπως φαίνεται, από τα φάσματα που συλλέξαμε δεν παρατηρήθηκε καμία φασματική γραμμή πριν τα 300nm, λόγω, όπως έχει αναφερθεί, της απορρόφησης του παραθύρου. Στο πλάσμα Ar, στα 382,4nm, 394,1nm αλλά και στα 436,5nm ανιχνεύονται φασματικές γραμμές του Αργού που πιθανόν να είναι και ο λόγος που δεν παρατηρούμε κάποιες από τις φασματικές γραμμές των Sn και O. Στο πλάσμα N, όπως και προηγουμένως, δεν ανιχνεύουμε καμία φασματική γραμμή πριν από τα 300nm. Ενώ συναντάμε γραμμές του Αζώτου στα 379,6nm, 393,5nm αλλά και 433,75. **Οπότε είναι πού πιθανό, να υπάρχει επικάλυψη των φασματικών γραμμών του Κασσίτερου και του Οξυγόνου.**

Comment [MK4]: Βέβαια οι παρατηρούμενες φασματικές γραμμές είναι μικρής έντασης

Είναι αξιοσημείωτο να παρατηρήσουμε τις γραμμές που προέρχονται από τον στόχο. Όπως φαίνεται, στο πλάσμα Αζώτου (πίνακας VI) υπάρχει μόνο η φασματική γραμμή από το ιονισμένο Ίνδιο (In II), ενώ στο πλάσμα Αργού (πίνακας V), έχουμε περισσότερες γραμμές να προέρχονται από τον στόχο, όπως εκτός από το ιονισμένο Ίνδιο (In II), το ατομικό (In I), αλλά και τη γραμμή από το οξειδίο του (InO). Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει το φαινόμενο αυτό, είναι πιθανόν διότι η συγκέντρωση του InO μέσα στο πλάσμα Αζώτου συγκριτικά με αυτή στο πλάσμα Αργού να είναι μικρότερη, γεγονός το οποίο “συμφωνεί” με τον μικρότερο ρυθμό εναπόθεσης των ITON films. Λαμβάνοντας τώρα υπόψη μας όλα τα παραπάνω, καταλήγουμε πως ο

πιθανότερος λόγος που δεν παρατηρούμε καθόλου Οξυγόνο στις φασματικές γραμμές που ανιχνεύσαμε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας οπτικής εκπομπής, να είναι διότι απαιτείται υψηλότερη ενέργεια για μπορέσει να γίνει η διέγερση.

Εκτός όμως από τα παραπάνω στοιχεία που δεν παρατηρήσαμε, δεν ανιχνεύτηκε ακόμα Αζωτούχο Ίνδιο (InN), αυτό γιατί το Ίνδιο φτιάχνει αυτό τον σταθερό δεσμό όταν ενωθεί με ατομικό Αζωτο. Έτσι μιας και δεν ανιχνεύτηκε κάτι τέτοιο, (ατομικό άζωτο δηλαδή), ήταν αναμενόμενο να μην παρατηρηθεί και τέτοιος σταθερός δεσμός. Αυτό που προκαλεί το άζωτο στο λεπτό film του ITON είναι διαταραχή στην δομή του καθώς εναποτίθεται στα κενά του οξυγόνου, προκαλώντας – όπως έχουμε ήδη πει και στις ηλεκτρικές ιδιότητες – μείωση της συγκέντρωσης των φορέων.

Τελειώνοντας με την αναγνώριση των φασματικών γραμμών εκπομπής, ενδιαφέρον έχει να μελετήσουμε και τον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλεται η ένταση με την αύξηση της ισχύος, στις κυριότερες γραμμές κάθε πλάσματος. Έτσι από το πλάσμα Ar επιλέγουμε την κύρια γραμμή Αργού, το In I atomic, το In II ionic και το InO, ενώ από το πλάσμα N₂ την υψηλότερη γραμμή N₂ και το In II ionic. Όλες οι τιμές από της μετρήσεις που έγιναν έχουν συγκεντρωθεί στον παρακάτω πίνακα, (πίνακας VIII). Αξιοσημείωτο είναι πάντως, το γεγονός ότι όλες οι φασματικές γραμμές που ανιχνεύτηκαν από το πλάσμα Αργού έχουν σαφώς μικρότερη ένταση από αυτές στο πλάσμα Αζώτου. Αυτό ήταν αναμενόμενο, αφού το Αργό είναι βαρύτερο στοιχείο από Αζωτο, με αποτέλεσμα να έχει μικρότερη ενέργεια καθώς συγκρούεται με τα διάφορα στοιχεία μέσα στο πλάσμα.

Πίνακας VIII. Εντάσεις των φασματικών γραμμών που έχουν προέλθει από τον στόχο ως συνάρτηση της rf-ισχύος στο (α) πλάσμα Ar και (β) πλάσμα N₂

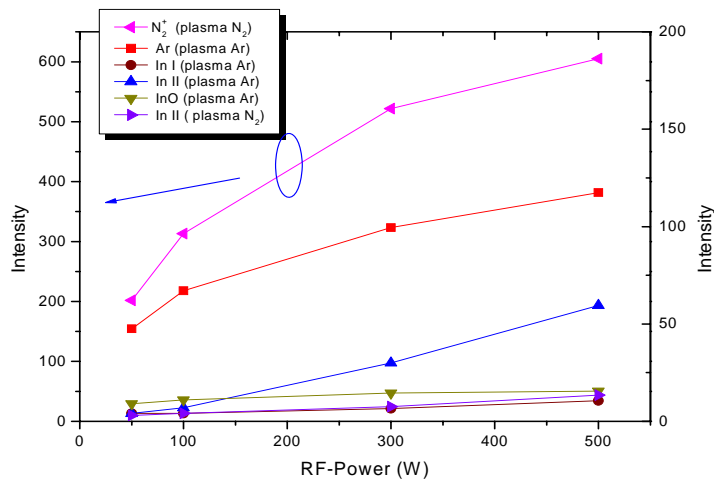
(a) Intensity of emission lines in Ar plasma

Emission lines		RF – Power			
		50W	100W	300W	500W
Ar	419,17nm	47,5	67	99,5	117,5
In I atomic	324,55nm	4	4	6,5	10,5
In II ionic	409,40nm	4	7	30	59,5
InO	415,37nm	9	11	14,5	15,5

(b) Intensity of emission lines in N_2 plasma

Emission lines		RF – Power			
		50W	100W	300W	500W
N_2^+	356,85nm	202	313	522	605
In II ionic	409,47nm	3	4	7,5	13,5

Όλες οι τιμές των δύο παραπάνω πινάκων παρουσιάζονται συγκεντρωμένες στο επόμενο διάγραμμα.



Εικόνα 16. Εντάσεις των κυριότερων φασματικών γραμμών που παρατηρούνται και στα δύο πλάσματα συγκεντρωτικά, στο πλάσμα Ar και στο πλάσμα N_2

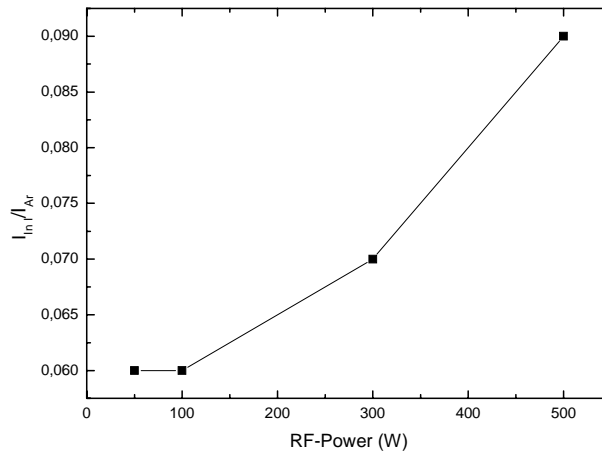
Δυστυχώς με την παρούσα μέθοδο δεν μπορούμε να μελετήσουμε άμεσα τις συγκεντρώσεις των στοιχείων που ανιχνεύσαμε. Αυτό όμως που είναι εφικτό είναι μία ποιοτική σύγκριση των φασματικών γραμμών που συλλέξαμε καθώς μεταβάλλαμε την ισχύ .

Η συγκριτική μελέτη των εντάσεων των φασματικών γραμμών του Ινδίου αλλά και του οξειδίου του, ως προς την ένταση της μεγαλύτερης φασματικής γραμμής του Ar, ακολουθεί. Ακόμα, όλες οι τιμές που ήταν αναγκαίες για την μελέτη αυτή, καταγράφονται συγκεντρωτικά στον ακόλουθο πίνακα IX.

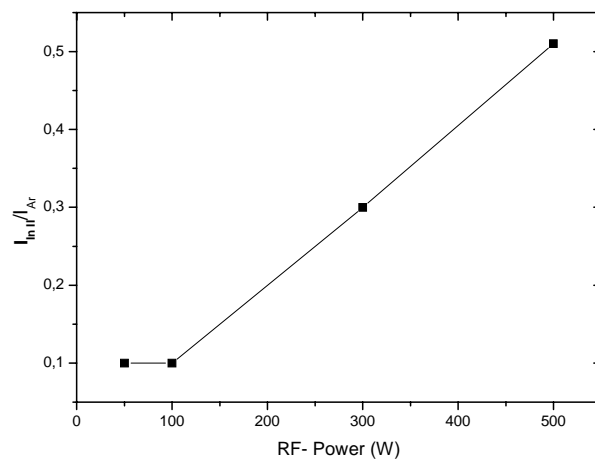
Πίνακας IX. Ρυθμός μεταβολής των εντάσεων των φασματικών γραμμών που ανιχνεύτηκαν στο πλάσμα Ar, καθώς μεταβάλλεται η ισχύς

Emission lines	RF – Power			
	50W	100W	300W	500W
$I_{In I} / I_{Ar}$	0,06	0,06	0,07	0,09
$I_{In II} / I_{Ar}$	0,10	0,10	0,30	0,51
$I_{In O} / I_{Ar}$	0,16	0,16	0,15	0,13

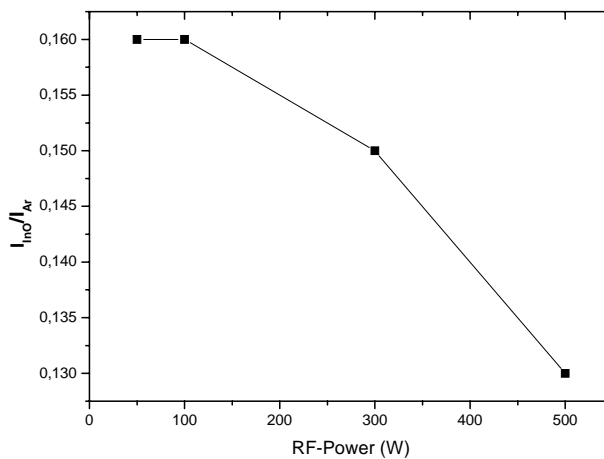
(a)



(b)



(γ)

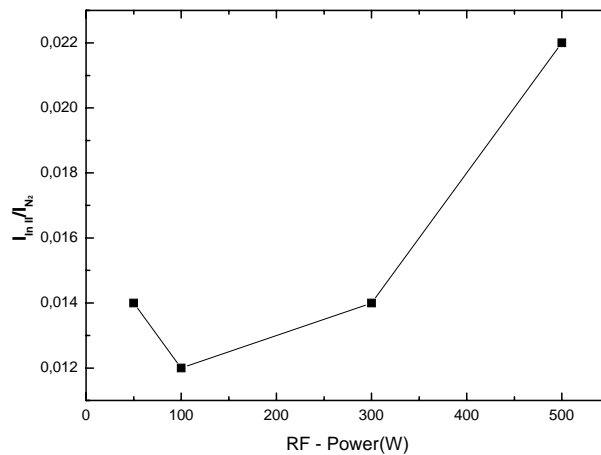


Εικόνα 17. Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των εκπεμπόμενων σωματιδίων ως συνάρτηση της RF – ισχύος ,(α) για το In I, (β) για το In II και (γ) για το InO

Η ίδια μελέτη ακολουθεί και για την ανιχνευόμενη γραμμή του Ινδίου που καταγράφηκε στο πλάσμα N_2 .

Πίνακας X. Ρυθμός μεταβολής των εντάσεων των φασματικών γραμμών που ανιχνεύτηκαν στο πλάσμα N_2 , καθώς μεταβάλλεται η ισχύς

Emission lines	RF – Power			
	50W	100W	300W	500W
$I_{In II} / I_{N_2}$	0,014	0,012	0,014	0,022

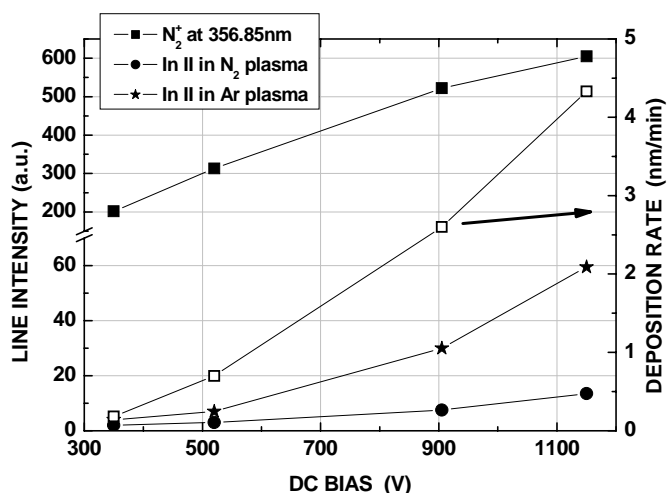


Εικόνα 18. Ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης των εκπεμπόμενων σωματιδίων ως συνάρτηση της RF – ισχύος, για το In II

Αυτό που είναι εμφανές και στα παραπάνω διαγράμματα, είναι πως τόσο στο πλάσμα Ar, όσο και στο πλάσμα N₂, η συγκέντρωση του Ινδίου αυξάνεται, είτε αυτό είναι ατομικό, είτε ιονισμένο, γεγονός που μας κάνει να πιστεύουμε πως το Ίνδιο είναι αυτό που επηρεάζει τον ρυθμό εναπόθεσης, όπως θα δούμε και ακολούθως. Μείωση παρατηρείται μόνο στο οξείδιο του, στο οποίο μεγαλύτερη συγκέντρωση του οξειδίου παρατηρείται στην μικρότερη ισχύ. Αυτό πιθανόν να συμβαίνει αν υποθέσουμε πως σε μεγαλύτερες τιμές της ισχύος, το οξείδιο του Ινδίου, (InO), διασπάται και διαφεύγει ως In και O₂. Η συμπεριφορά αυτή του οξειδίου του Ινδίου δείχνει να αφήνει ανεπηρέαστες τις ηλεκτρικές ιδιότητες του ITO film.

Comment [MK5]: Μεγαλύτερη ισχύς=> μεγαλύτερο DC bias=> μεγαλύτερη Ενέργεια=> μεγαλύτερος ρυθμός εναπόθεσης

Ενώ το πώς επηρεάζονται οι εντάσεις συγκεκριμένα των φασματικών γραμμών του In II και του N₂⁺ κατά την ανάπτυξη του ITON film, αλλά του In II κατά την ανάπτυξη του ITO με την τάση πόλωσης (DC bias), φαίνονται ακολούθως.



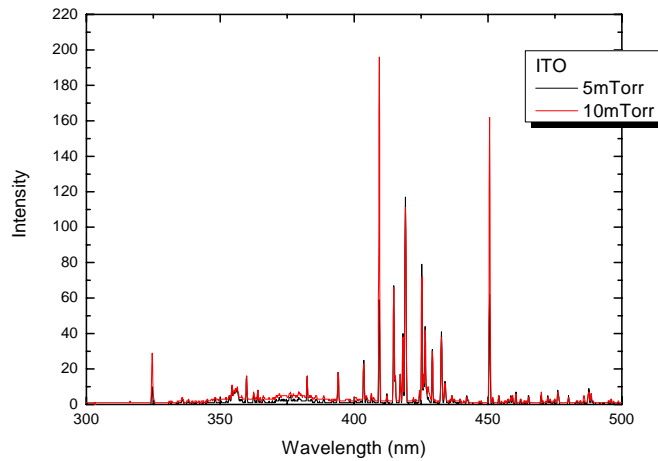
Εικόνα 19. Εντάσεις των φασματικών γραμμών του N_2^+ και του In II από το πλάσμα Αζώτου και του In II από το πλάσμα Αργού, καθώς και ο ρυθμός εναπόθεσης του ITON film ως συνάρτηση της τάσης πόλωσης

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα ο ρυθμός εναπόθεσης του ITON film ακολουθείται καλύτερα από την αύξηση της έντασης με του In II με το DC bias, από ότι η αύξηση της έντασης του N_2^+ . Ενώ το γεγονός ότι η φασματική γραμμή του In II στο πλάσμα Αργού έχει υψηλότερη ένταση από την αντίστοιχη στο πλάσμα Αζώτου, μπορεί να εξηγήσει τον υψηλότερο ρυθμό εναπόθεσης που παρατηρείται στα λεπτά films ITO, σε σχέση με αυτόν στα films ITON, αφού όπως παρατηρήθηκε και στα διαγράμματα των εικόνων 17, 18, η συγκέντρωση του InII στο πλάσμα Αργού είναι μεγαλύτερη από αυτήν στο πλάσμα Αζώτου, άρα και είναι αναμενόμενο να παρατηρείται μεγαλύτερος ρυθμός εναπόθεσης στο δείγμα που θα έχει και την μεγαλύτερη ποσότητα Ινδίου.

Ολοκληρώνοντας την μελέτη των οπτικών φασμάτων εκπομπής σε πίεση 5mTorr, επαναλάβαμε τις μετρήσεις στα ίδια films (ITO και ITON), κρατώντας όλες τις παραμέτρους ίδιες, διπλασιάζοντας την πίεση, (10mTorr).

Αρχικά εξετάζουμε αν τώρα μετά την εφαρμογή μεγαλύτερης πίεσης έχουμε καμία νέα γραμμή που να προέρχεται από τον στόχο. Γι' αυτό το λόγο και τοποθετούνται στο ίδιο διάγραμμα τα φάσματα που συλλέξαμε αρχικά για το ITO film σε πλάσμα Αργού.

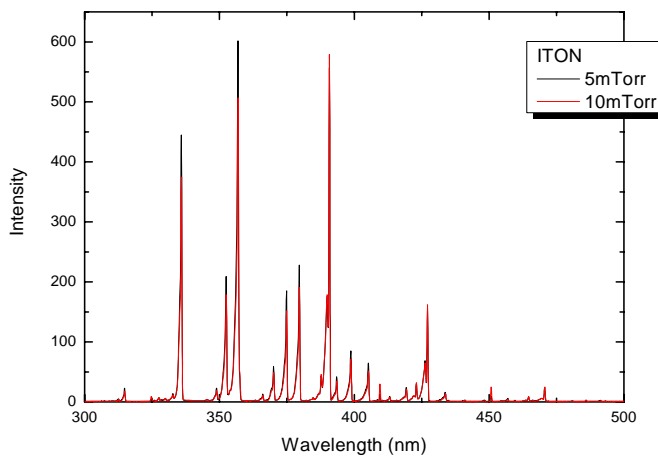
Comment [M6]: Μεγάλη ένταση δεν σημαίνει απαραίτητα και μεγάλη συγκέντρωση



Εικόνα 20. OES φασματικές γραμμές από το ITO film, σε πλάσμα Αργού, σε δύο διαφορετικές πιέσεις

Comment [M7]: Μεγαλύτερες εντάσεις στην μεγαλύτερη πίεση

Όπως είναι ευδιάκριτο από το παραπάνω διάγραμμα δεν έχουμε καμία νέα γραμμή από τον στόχο, η μόνη διαφοροποίηση είναι στην ένταση, γεγονός που θα εξεταστεί παρακάτω.



Εικόνα 21. OES φασματικές γραμμές από το ITON film, σε πλάσμα Αργού, σε δύο διαφορετικές πιέσεις

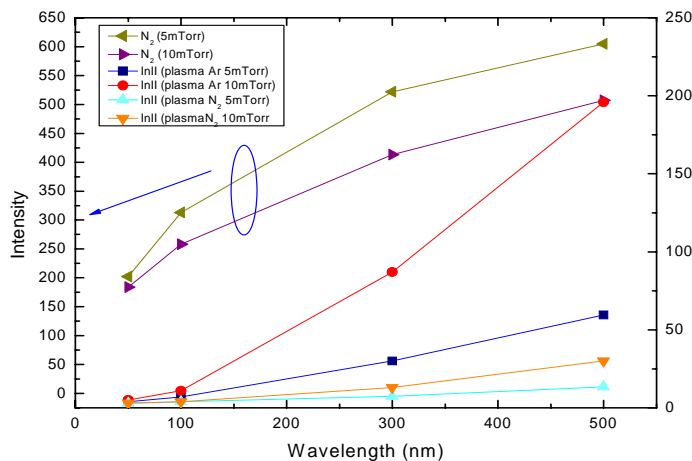
Αν προσέξουμε προσεκτικά και αυτό το διάγραμμα, θα κάνουμε ακριβώς την ίδια παρατήρηση ότι δηλαδή η πίεση δεν διαφοροποιεί τις φασματικές γραμμές που προέρχονται από τον στόχο. Ακόμα στην εικόνα 20 και στην 21, παρατηρούμε πως οι

εντάσεις του In είναι μεγαλύτερες στα 10mTorr. Αυτό πιθανόν να σημαίνει ότι στα 10mTorr ο ρυθμός εναπόθεσης είναι μικρότερος από αυτόν στα 5mTorr, άρα και λιγότερα στοιχεία στα **10mTorr**.

Comment [M8]: Δεν το πολυκαταλαβαίνω αυτό

Πίνακας XI. Εντάσεις των φασματικών γραμμών ως συνάρτηση της ισχύος στο πλάσμα Ar, και στο πλάσμα N₂ σε πίεση 10mTorr

Emission lines	RF – Power			
	50W	100W	300W	500W
In II ionic (Ar plasma) 409,40nm	5	11	87	196
In II ionic (N ₂ plasma) 409,40nm	3	4	13	30
N ₂ ⁺ 356nm	184	258	413	507



Εικόνα 22. Εντάσεις των φασματικών γραμμών ως συνάρτηση του μήκους κύματος

Η μόνη διαφοροποίηση που προκαλείται στα φάσματα οπτικής εκπομπής είναι στην διαφορά που παρατηρείται στην ένταση. Και αυτό γιατί ενώ, όλες οι φασματικές γραμμές με την αύξηση της πίεσης αλλά και της ισχύος, αυξάνονται, η γραμμή που προέρχεται από διεγερμένο μόριο του αζώτου (N₂⁺), μειώνεται. Αυτό οφείλεται στο ότι τώρα λόγω μεγαλύτερης πίεσης έχουμε μικρότερη ενέργεια για τα άζωτα, άρα και μικρότερη ένταση. Ακόμα μία τελευταία παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ο στην πίεση των 10mTorr η φασματική γραμμή του In II, ακολουθεί καλύτερα τον ρυθμό εναπόθεσης, επιβεβαιώνοντας μας το γεγονός τα ITO films έχουν μεγαλύτερο

ρυθμό εναπόθεσης από τα ITON. Ο οποίος αυξάνεται ακόμα περισσότερο με την αύξηση της πίεσης, ενώ στα ITON films παραμένει ανεπηρέαστος.

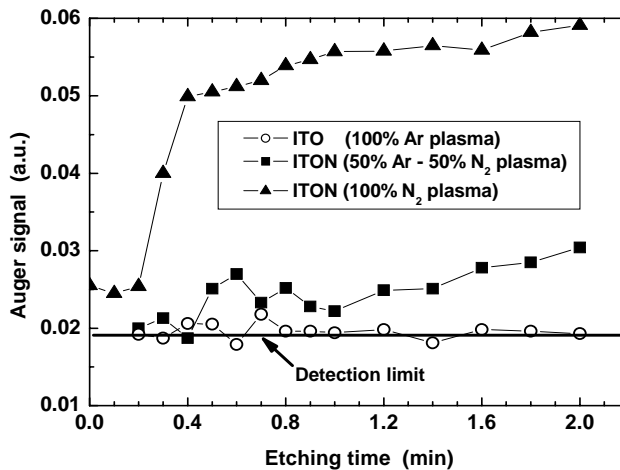
6.4. Auger Electron Spectroscopy (AES)

Με τη μέθοδο αυτή θα μελετήσουμε την παρουσία Αζώτου στις δομές των films ITO και ITON. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Riber ASC Auger spectrometer, ενώ η δέσμη ηλεκτρονίων που πρόσπιπτε πάνω στα films, είχε ενέργεια 3keV, ρεύμα 3μΑ, η γωνία που σχημάτιζε γωνία ήταν 22,5° με την επιφάνεια και η διάμετρος της δέσμης ήταν 3μm.

Αρχικά η παρατήρηση έγινε χρησιμοποιώντας films ITO που αναπτύχθηκαν σε καθαρό πλάσμα Αργού, ITON που αναπτύχθηκαν σε καθαρό πλάσμα Αζώτου, και ενός film που αναπτύχθηκε σε πλάσμα που ήταν μείγμα Αργού και Αζώτου. Παρόλη την διαφορά στα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν, οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη ήταν οι ίδιες, δηλαδή πίεση 5mTorr και ισχύ 300W.

Comment [M1]: Των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν

Comment [M2]: Η γωνία αυτή ήταν για την ανάπτυξη των δειγμάτων



Εικόνα23. AES depth profiles of ITO and ITON films deposited in Ar, N₂ and a mixture of 50% Ar 50% N₂ plasma at 300W power.

Όπως μπορούμε να διακρίνουμε από το παραπάνω διάγραμμα, η ποσότητα του αζώτου μέσα στα films αυξάνεται καθώς αυξάνεται και το ποσοστό του Αζώτου μέσα στο πλάσμα. Η αύξηση αυτή όμως στο πλάσμα, αρχίζει προκαλεί αταξία στην δομή των films, η οποία αυξάνεται όταν έχουμε καθαρό Άζωτο.

Ένα σημείο που αξίζει να σημειώσουμε είναι το πώς καθώς μειώνεται το πάχος του film, η ποσότητα του αζώτου αυξάνεται και διαφέρει από αυτή που είχαμε υπολογίσει στην επιφάνεια του film, πριν γίνει το etching. Η παρατήρηση αυτή γίνεται πιο

έντονη στο ITON film (ανάπτυξη σε καθαρό N₂). Πιθανόν είναι λοιπόν, η έλλειψη του Αζώτου στην επιφάνεια να οφείλεται στην κατάληψη των θέσεων από άτομα άνθρακα (C), που εναποτέθηκαν ως μόλυνση από την ατμόσφαιρα.

Συνεχίζουμε όμως την μελέτη των δειγμάτων μας, ITO και ITON, που τα έχουμε παρασκευάσει σε διαφορετικές ισχύς, πίνακας XII. Τα ITON films έχουν παρασκευαστεί όλα με πλάσμα Αζώτου σε ποσοστό 100%. Αμέσως παρακάτω, παραθέτουμε τον πίνακα στον οποίο φαίνονται συνοπτικά όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήσαμε στη μελέτη μας.

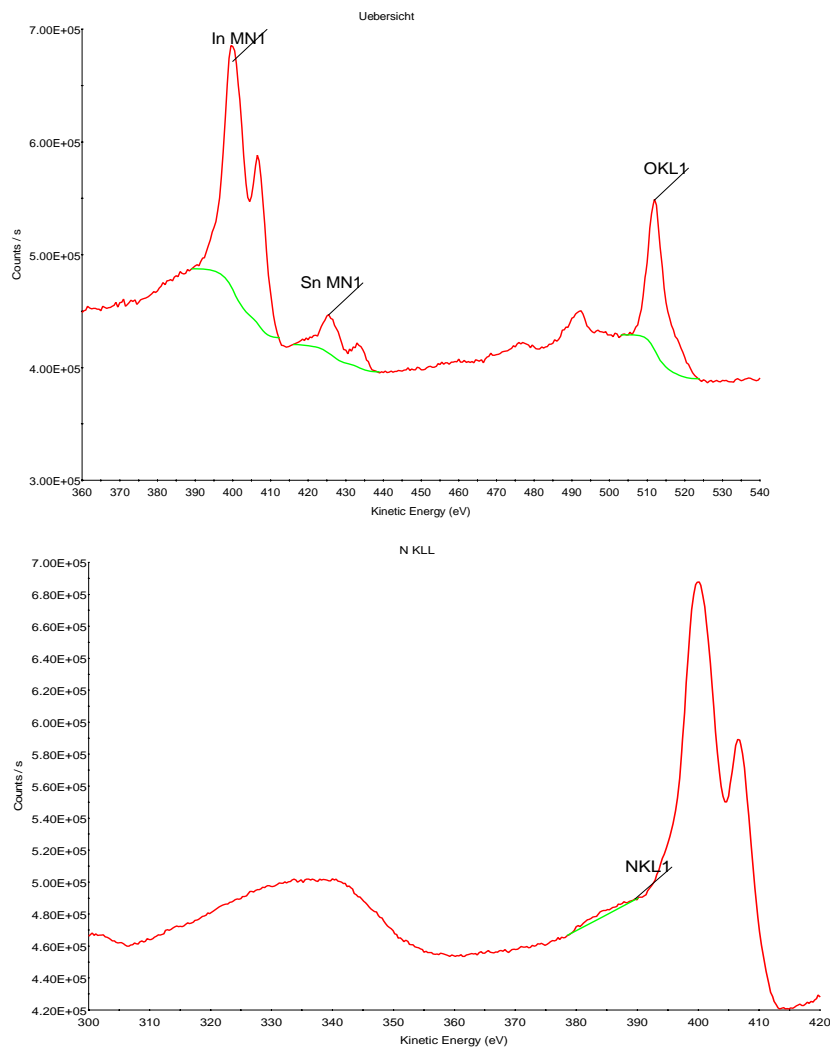
Πίνακας XII. Δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την μελέτη του Auger φαινομένου

Sample	Sputter power	Annealed
ITO SV32	150W	No
ITON SV33	150W	No
ITO SV34	250W	No
ITON SV35	250W	No
ITON SV39	450W	No
ITON SV39	450W	400°C
ITON SV39	450W	600°C
ITON SV39	450W	800°C

Οι μετρήσεις Auger πραγματοποιήθηκαν με την χρήση ενός θερμικού φασματογράφου ηλεκτρονίων Auger (Thermo Auger Electron Spectrometer). Επειδή όμως στην παράγραφο θα μελετήσουμε πως κατανέμονται τα διάφορα στοιχεία, λόγω χάριν το Ίνδιο, ή το άζωτο, μέσα στο δείγμα (depth profile), έγινε χρήση δέσμης ιόντων Αργού (Ar⁺), η οποία προσέπιπτε πάνω στα δείγματα υπό γωνία 47°, ενώ μέσα στον θάλαμο είχαμε τάση 1kV, ρεύμα 1μΑ και πίεση $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Όπως θα φανεί και αργότερα από τα διαγράμματα που θα ακολουθήσουν, στα δείγματα οι φασματικές γραμμές που παρακολουθήσαμε το Ίνδιο (390eV), το Κασσίτερο (420eV), το Οξυγόνο (510eV), το Αζωτο (380eV), αλλά και το Πυρίτιο (1620eV) πάνω στο οποίο έχει γίνει η εναπόθεση.

Αμέσως παρακάτω εμφανίζεται μια γενική εικόνα των φασματικών γραμμών (peaks) που θα μελετήσουμε.

Comment [M3]: Γωνία που χρησιμοποιείται για etching

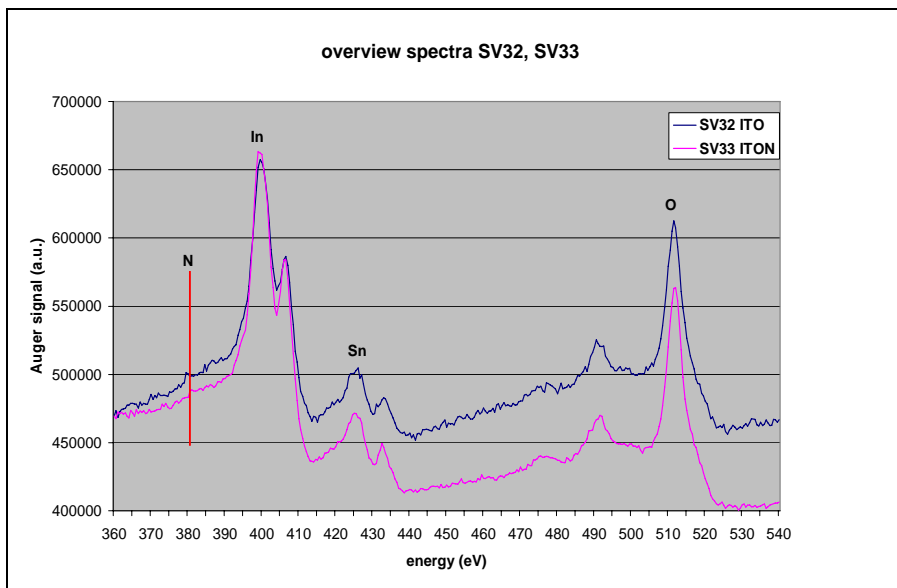


Εικόνα 24. Φασματικές γραμμές που παίρνουμε από την μέθοδο Auger Electron Spectroscopy (AES), (a) από 360eV έως 540eV, (b) από 300eV έως 420eV

Όπως φαίνεται από τα δυο παραπάνω διαγράμματα η φασματική γραμμή που προέρχεται από το άζωτο, είναι πολύ μικρή, με αποτέλεσμα τα αποτελέσματα που θα αναλύσουμε στην πορεία να έχουν πολύ θόρυβο μέσα, ενώ ακόμα καθιστά δύσκολο τον ποσοτικό προσδιορισμό του.

Στην συνέχεια της μελέτης μας θα γίνει η σύγκριση της ποσότητας του Αζώτου που υπάρχει μεταξύ των δειγμάτων ITO και ITON. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν το ITO SV33 (150W) και το ITON SV32(150W), και τα δύο δείγματα αυτά που ήταν υπό σύγκριση δεν έχουν υποστεί θερμική απόπτωση (annealing). Το φάσμα που

ακολουθεί το πήραμε κάνοντας etching (μειώναμε το πάχος της επιφάνειας για 20 λεπτά).

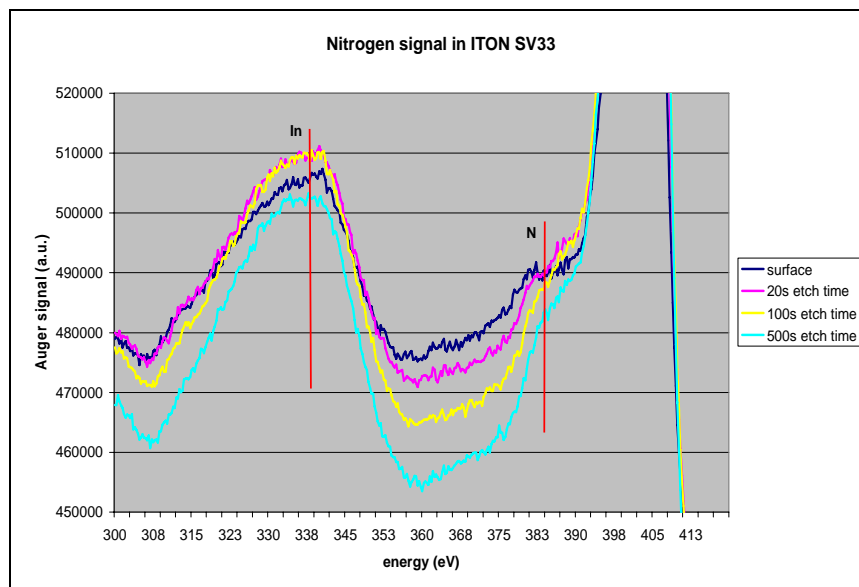
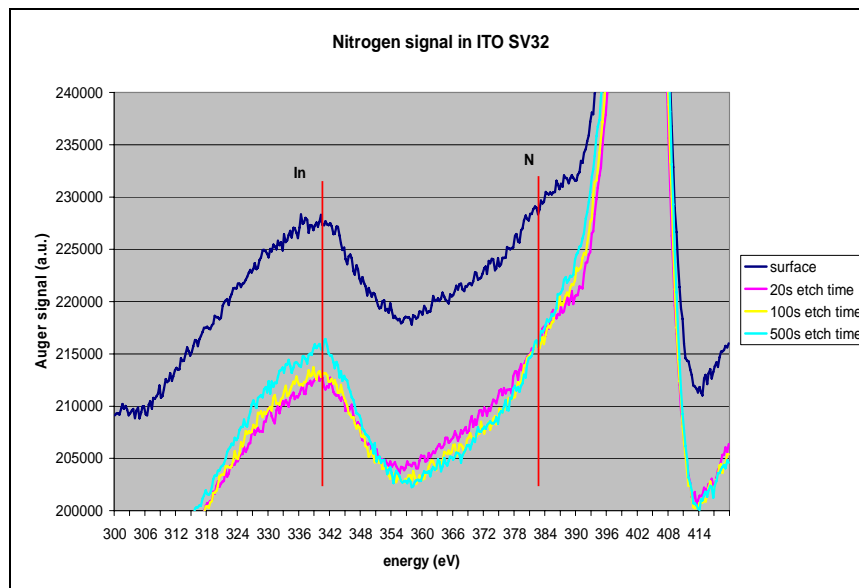


Εικόνα 25. Φασματικές γραμμές από τα ITO και ITON films στα 150W

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα, η φασματική γραμμή του Αζώτου παρατηρείται περίπου στα 380eV. Η παρατήρηση του είναι αρκετά δύσκολη στο ITON film, σε σχέση με το ITO που έχει και αυτό φτιαχτεί στα 150W, μιας και βρίσκεται πολύ κοντά σε ισχυρή φασματική γραμμή του Ινδίου (In) στα 400eV.

Τα ίδια δείγματα τα παρακολουθούμε καθώς μειώνουμε το πάχος τους για διάφορους χρόνους (etching).

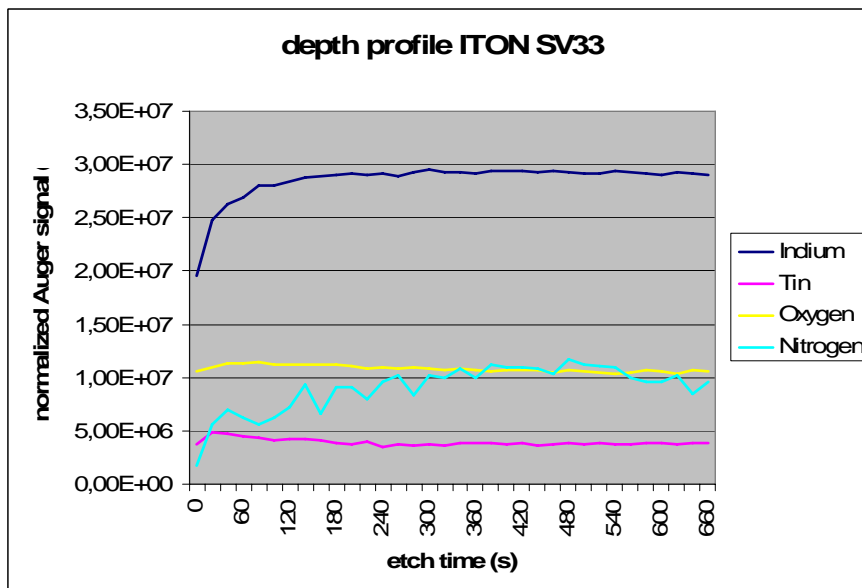
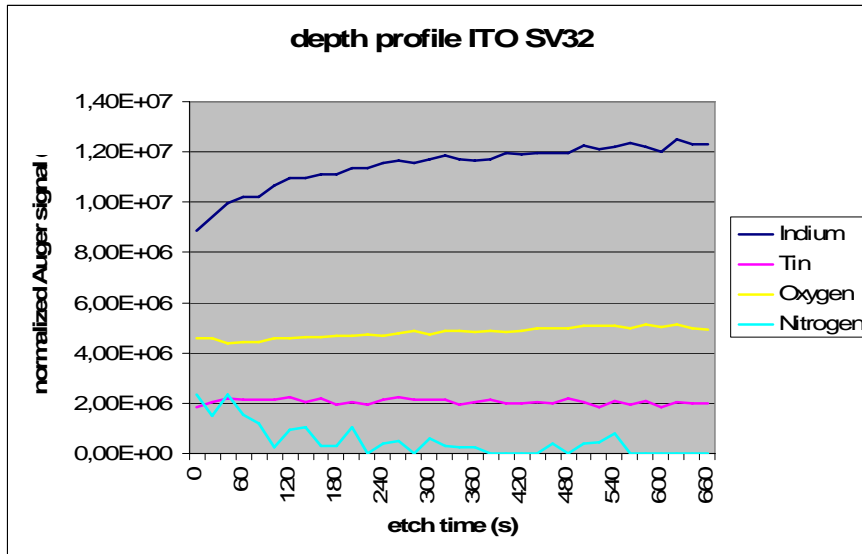
Comment [M4]: Επομένως πάρα πολύ μικρή ποσότητα Αζώτου στο ITO



Εικόνα 26. Μεταβολή των φασματικών γραμμών σε δύο δείγματα ΙΤΟ και ΙΤΟΝ καθώς μεταβάλλεται το πάχος του δείγματος.

Η φασματική γραμμή που παρατηρούμε κοντά στο Άζωτο, δεν προέρχεται από αυτό, αλλά είναι μια δευτερεύουσα γραμμή του Ινδίου, που εμφανίζεται στα περίπου στα 340eV.

Σκοπός όμως της παρούσας δουλειάς είναι η σύγκριση μεταξύ των δύο αυτών δειγμάτων, γι' αυτό και παρουσιάζονται αμέσως παρακάτω διαγράμματα που εμφανίζουν την μεταβολή των κυριότερων φασματικών γραμμών σε σχέση με το πάχος του δείγματος.



Εικόνα 27. Μεταβολή των φασματικών γραμμών ανάλογα με το χρόνο μείωσης του πάχους του δείγματος στα δείγματα ITO και ITON, στα δείγματα αυτά δεν έχει γίνει θερμική απόπτηση και έχουν κατασκευαστεί και δύο με ισχύ στα 150W

Comment [M5]: Δεν έχει «φαγωθεί» όλο το υλικό γιατί οπώς φαίνεται αργότερα χρειάζεται περίπου 300min

Comment [M6]: Ση λιγότερο από το άζωτο, στο ITON (?). Δεν ισχύει η υπόθεση ότι έχει όλο μαζευτεί στην επιφάνεια διότι δεν έχει γίνει annealing

Όπως παρατηρούμε για το πρώτο δείγμα, ITO (στα 150W), υπάρχει μια μικρή ποσότητα Αζώτου η οποία όμως καθώς μειώνεται το πάχος εξαλείφεται. Η ποσότητα αυτή του αζώτου φαίνεται να είναι εντελώς επιφανειακή και πιθανόν να προέρχεται από την έκθεση του δείγματος στην ατμόσφαιρα.

Comment [M7]: Δεν είναι δυνατόν να κάνουμε συγκρίσεις μεταξύ των σημάτων που παίρνουμε. Συγκρίσεις μόνο σε λόγους σομάτων, όχι απόλυτες συγκρίσεις.

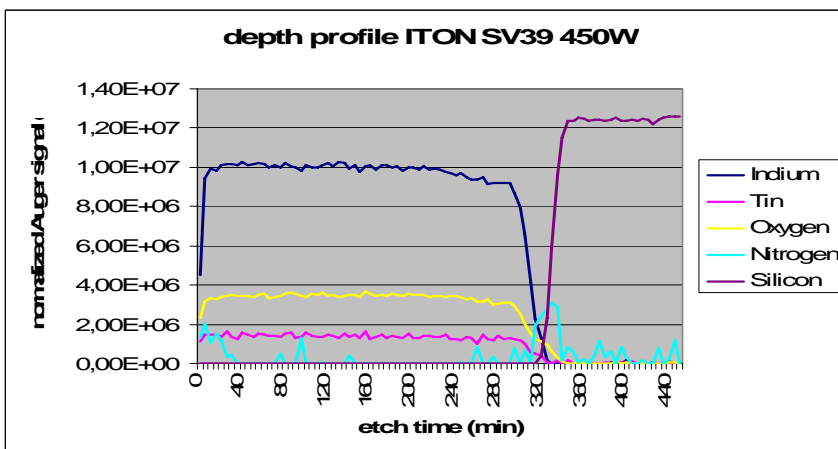
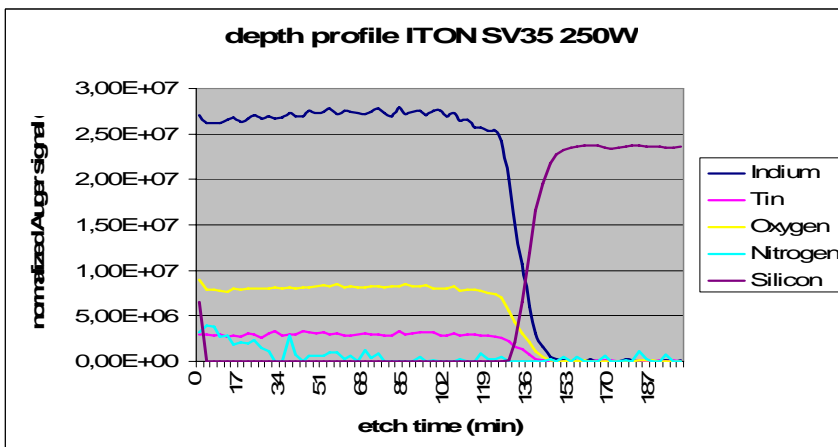
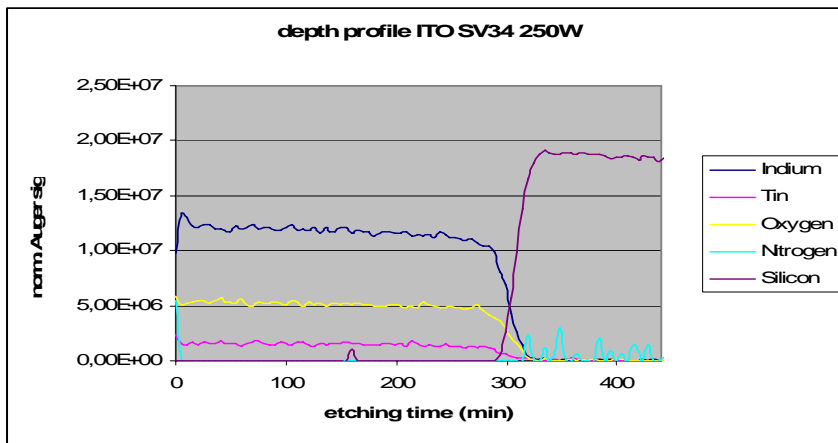
Σε αντίθεση, η ποσότητα του Ινδίου αυξάνεται καθώς προχωράμε προς το εσωτερικό του δείγματος, για να σταθεροποιηθεί σχετικά, ενώ οι ποσότητες των οξυγόνου και κασσίτερου παραμένουν αμετάβλητες. Πιθανόν η έλλειψη αυτή του Ινδίου που παρατηρείται στην επιφάνεια, να οφείλεται στην κατάληψη των θέσεών του από άτομα Άνθρακα που έχουν προέλθει από την ατμόσφαιρα.

Όσον αφορά το ITON δείγμα, και σε αυτό η ποσότητες του Οξυγόνου αλλά και του κασσίτερου είναι σταθερές, ενώ αυτά που μεταβάλλονται είναι η ποσότητα του αζώτου αλλά και του ινδίου, οι οποίες καθώς προχωράμε προς το εσωτερικό αυξάνονται για να σταθεροποιηθούν. Είναι πολύ πιθανόν, η συμπεριφορά αυτή να έχει την λογική της στο ίδιο φαινόμενο που παρατηρήσαμε και στο προηγούμενο δείγμα, ITO. Πιστεύουμε πως η μη σταθερότητα του αζώτου στο δείγμα να οφείλεται, όπως βέβαια χαρακτηριστικά αναφέραμε και σε προηγούμενο σημείο, στην μικρή ποσότητα του αζώτου, άρα και πολλής θόρυβος στις τιμές που συλλέγουμε.

Comment [M8]: Ecke : Οντως ισχύει η υπόθεση αυτή; Ίσως, όσο πιο πολλά ε' /μονάδα επιφάνειας . . . τόσο πιο γρήγορο etching

Συνεχίζουμε την σύγκριση των δειγμάτων καθώς μειώνεται το πάχος στα δείγματα, αφαιρώντας υλικό με etching. Το βήμα στο etching είναι 300s, ενώ πάλι η δέσμη προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του κάθε δείγματος με γωνία 45°. Η επιφάνεια του ITON δείγματος που υπέστη αυτή την μείωση στο πάχος της είναι 1,5×1,5mm², ενώ για το ITO είναι 2,0×2,0mm², προκαλώντας έτσι μεγαλύτερο ρυθμό etching στο ITON δείγμα, περίπου 2nm/min. Τα δείγματα που μετρήθηκαν σε αυτές τις συνθήκες είναι το ITO SV34, 250W, το ITON SV35, 250W, και το ITON SV39, 450W, και βέβαια κανένα από δεν έχει υποστεί θερμική ανόπτηση.

Comment [M9]: Ecke: Γιατί ;



Εικόνα 28. Δείγματα ITO στα 250W, και ITON στα 250W και 450W αντίστοιχα, χωρίς να έχει γίνει θερμική ανόπτηση

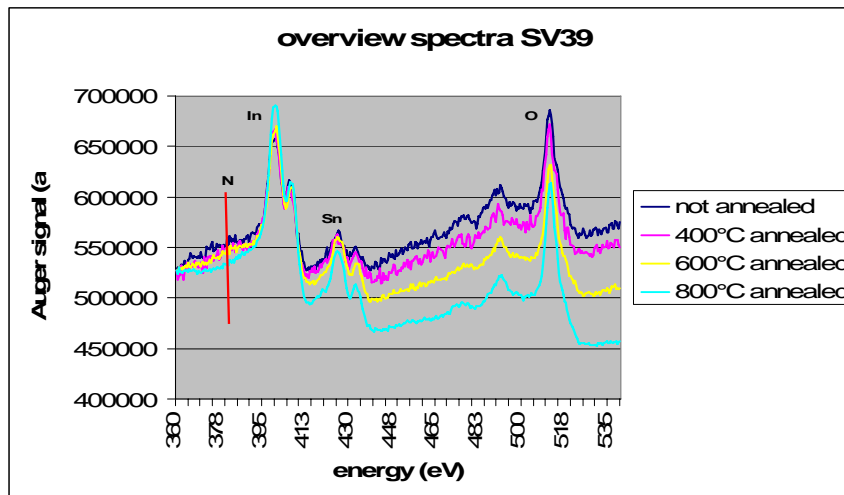
Όμοια συμπεράσματα μπορούμε να εξάγουμε αν παρατηρήσουμε και τα παραπάνω διαγράμματα. Αυτό που μπορούμε, ίσως, να επισημάνουμε είναι πως η ποσότητα του ινδίου σε σχέση με τις υπόλοιπες, δηλαδή του Οξυγόνου αλλά και του Κασσίτερου εμφανίζεται σαφώς μεγαλύτερη. Το αποτέλεσμα αυτό δεν πρέπει να μας προκαλεί εντύπωση. Αρκεί να θυμηθούμε πως για να κατασκευαστούν τα δείγματα ITO και ITON, ο στόχος που χρησιμοποιήσαμε περιείχε 80% In_2O_3 , και 20% SnO_2 , άρα σαφώς και περιμέναμε να παίρνουμε μεγαλύτερη ένταση στο Ίνδιο και στο Οξυγόνο σε σχέση με τον Κασσίτερο. Αυτή η παρατήρηση ισχύει και στα δύο δείγματα ITON, και για αυτό στα 250W και γι' αυτό στα 450W.

Ακόμα, παρατηρούμε, πως στο ITO δείγμα ένα μέρος από τα στοιχεία μας περνάει και στην περιοχή του πυριτίου, γεγονός που επαναλαμβάνεται και για το ITON στα 250W, ενώ στο ITON 450W η ποσότητα αυτή της διάχυσης ελαχιστοποιείται, δηλαδή έχουμε μικρότερη διάχυση των στοιχείων στην επαφή ITON-Si.

Όσον αφορά την ποσότητα του αζώτου, στο ITO, όπως είναι φυσικό υπάρχει μία πολύ μικρή ποσότητα επιφανειακά, ποσότητα που αυξάνεται στα **ITON δείγματα**. Ενώ η ποσότητα του αζώτου ουσιαστικά μειώνεται καθώς αυξάνεται η ισχύς.

Comment [M10]: Η ποσότητα του αζώτου είναι περίπου η ίδια στα ITON, αλλά έχουμε διαφορετική κλίμακα

Συνέχεια της έρευνας με αυτή την μέθοδο θα εξετάσουμε διαφορετικά δείγματα, στα οποία όμως έχει γίνει θερμική ανόπτηση. Ουσιαστικά αυτό που μας ενδιαφέρει είναι να δούμε πως μεταβάλλεται η ποσότητα του αζώτου σε σχέση με την θερμοκρασία. Για να μπορέσει να γίνει η σύγκριση πιο εύκολη έγινε κανονικοποίηση τέτοια ώστε όλα τα σήματα να ξεκινούν από το ίδιο σημείο στα 360eV.



Εικόνα 29. Διάγραμμα απεικόνισης της μεταβολής των στοιχείων σε δείγμα ITON, 450W, καθώς κάνουμε θερμική ανόπτηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες

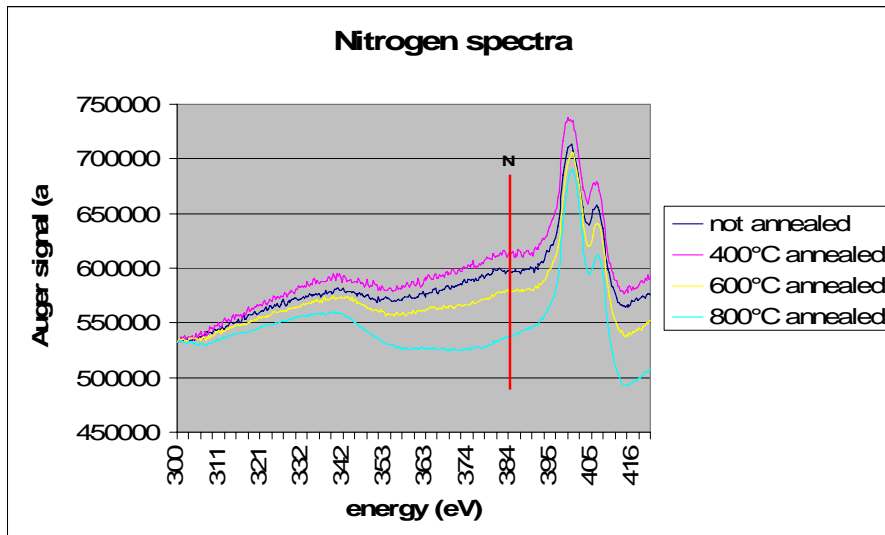
Όπως είναι εμφανές από τον παραπάνω όλα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία έχουμε μείωση της ποσότητας του Αζώτου, του Οξυγόνου αλλά και του Κασσίτερου. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς περιμέναμε πως με την άνοδο της θερμοκρασίας περισσότερο άζωτο από το δείγμα θα είχε την απαιτούμενη ενέργεια για να διαχυθεί και να διαφύγει.

Για να είναι εύκολο προς παρατήρηση, παραθέτουμε και διάγραμμα μόνο με το Αζωτο, ώστε να είναι πιο ευανάγνωστη η συμπεριφορά του. Το φάσμα αυτό έχει καταγραφεί μετά από etching, που διήρκησε 20s, και με ενεργειακό βήμα της τάξεως των 0,30eV.

Comment [M11]: Δεν μπορούμε να βγάλουμε αυτό το συμπέρασμα από το διάγραμμα 29?

Comment [M12]: Διάχυση και όχι διέγερση. Τα άτομα του N προχωρούν και φεύγουν προς τα έξω

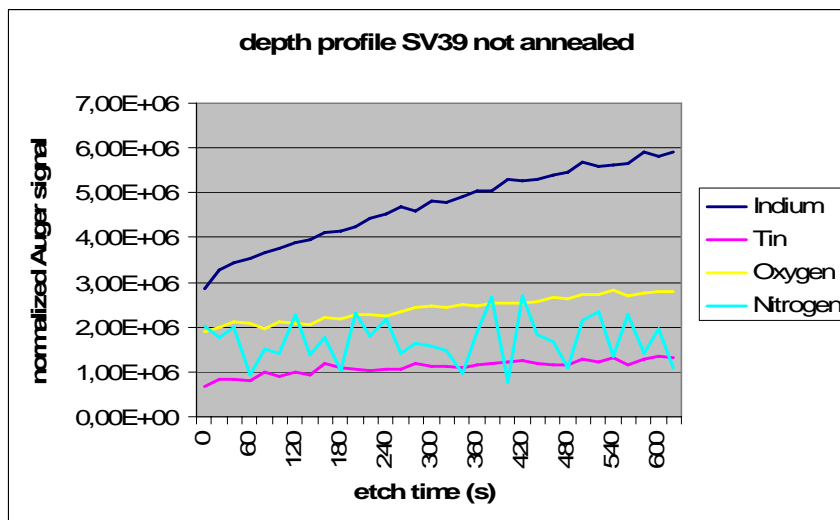
Comment [M13]: Τα άτομα του κασσίτερου μαζεύονται στην επιφάνεια και από εκεί ένα μέρος διαφεύγει, το οξυγόνο παίρνει την απαιτούμενη ενέργεια για να διαφύγει

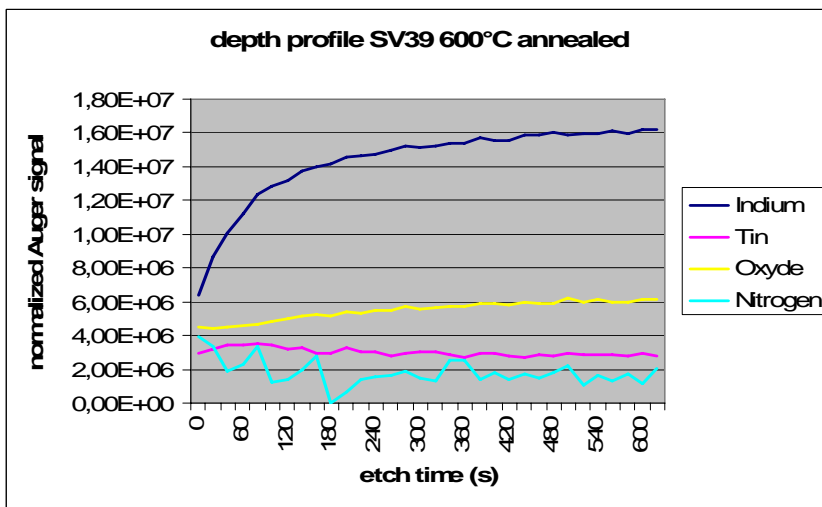
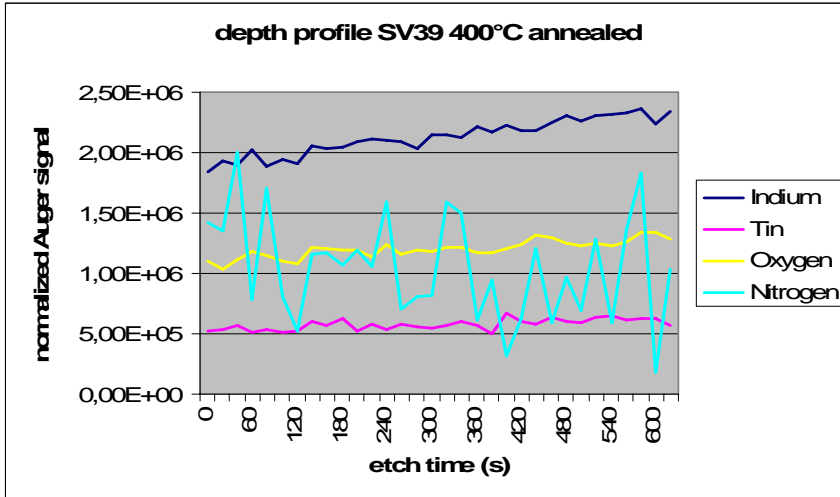


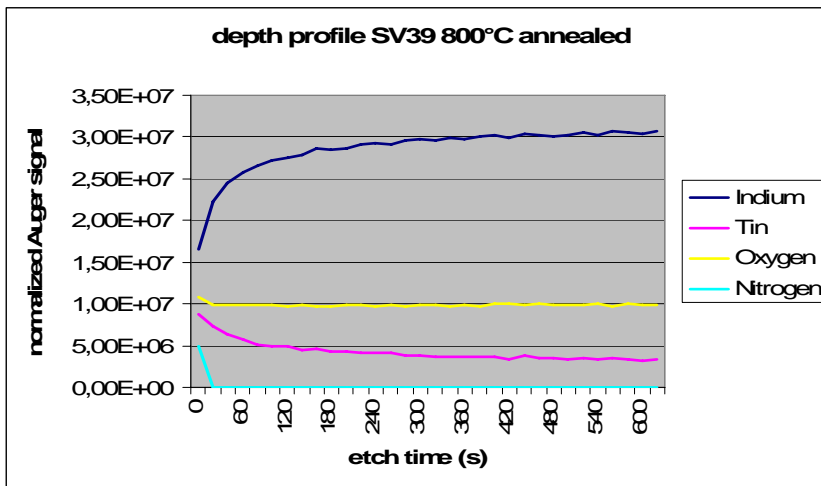
Εικόνα 30. Απεικόνιση της μεταβολής του Αζώτου με την θερμοκρασία, για το δείγμα ITON, 450W

Όπως φαίνεται μέχρι τους 400°C, η ποσότητα του αζώτου δεν μειώνεται, απεναντίας. Παρατηρούμε πως στους 400° η ανιχνεύσιμη ποσότητα είναι μεγαλύτερη, γεγονός που μπορεί να σημαίνει πως ποσότητα αζώτου από το εσωτερικό του δείγματος να έχει ανέβει στην επιφάνεια. Όσο όμως η θερμοκρασία γίνεται μεγαλύτερη από τους 400°C, έχουμε την διαφυγή του από το δείγμα.

Ας δούμε όμως πιο αναλυτικά την μεταβολή όλων των υπό εξέταση στοιχείων καθώς μειώνεται το πάχος της επιφάνειας, σε διαφορετικές θερμοκρασίες (για το ίδιο πάντα δείγμα).



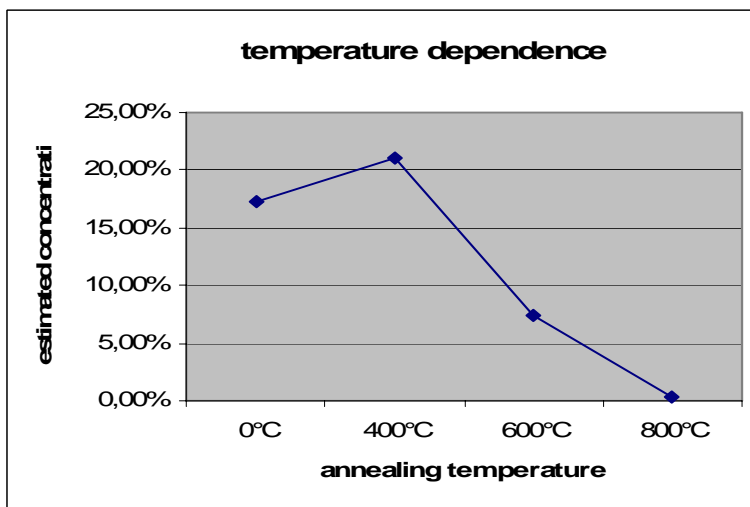




Εικόνα 31. μεταβολή των ποσοτήτων των στοιχείων καθώς μειώνεται το πάχος και καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, για το δείγμα, ITON, 450W

Το πιο αξιοσημείωτο σε αυτή την αναλυτική μελέτη είναι η συμπεριφορά του αζώτου, το οποίο ουσιαστικά στους 800°C πια έχει διαφύγει όλο από το δείγμα. Και αυτό, γιατί έχει ανέβει όλο στην επιφάνεια, όσο δηλαδή δεν είχε διαφύγει μέχρι τότε και μόλις προχωράμε προς το εσωτερικό παρατηρούμε πως ουσιαστικά δεν υπάρχει καθόλου πια.

Comment [M14]: Δεν έχουμε σταθερό σήμα λόγω θορύβου



Εικόνα 32. Διάγραμμα απεικόνισης της εξάρτησης του Αζώτου από την θερμοκρασία

Το διάγραμμα αυτό έχει προκύψει όχι από απόλυτες τιμές της κορυφής του αζώτου, αφού όπως έχουμε προαναφέρει με αυτή την μέθοδο δεν έχουμε αυτή την δυνατότητα

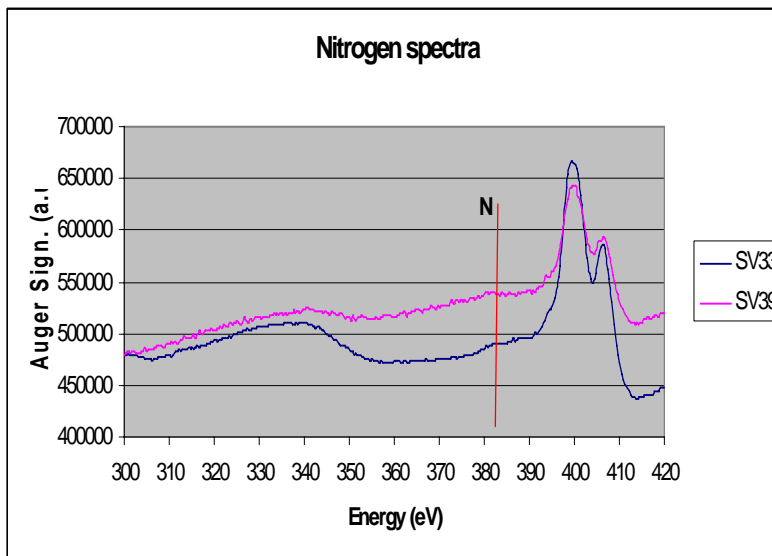
αλλά βρίσκοντας το επί τις εκατό ποσοστό του αζώτου. Οι τιμές αυτές καταγράφονται αναλυτικά στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας XIII. Ποσοστό N, In, Sn, O στα δείγματα ITON ανάλογα με την θερμοκρασία

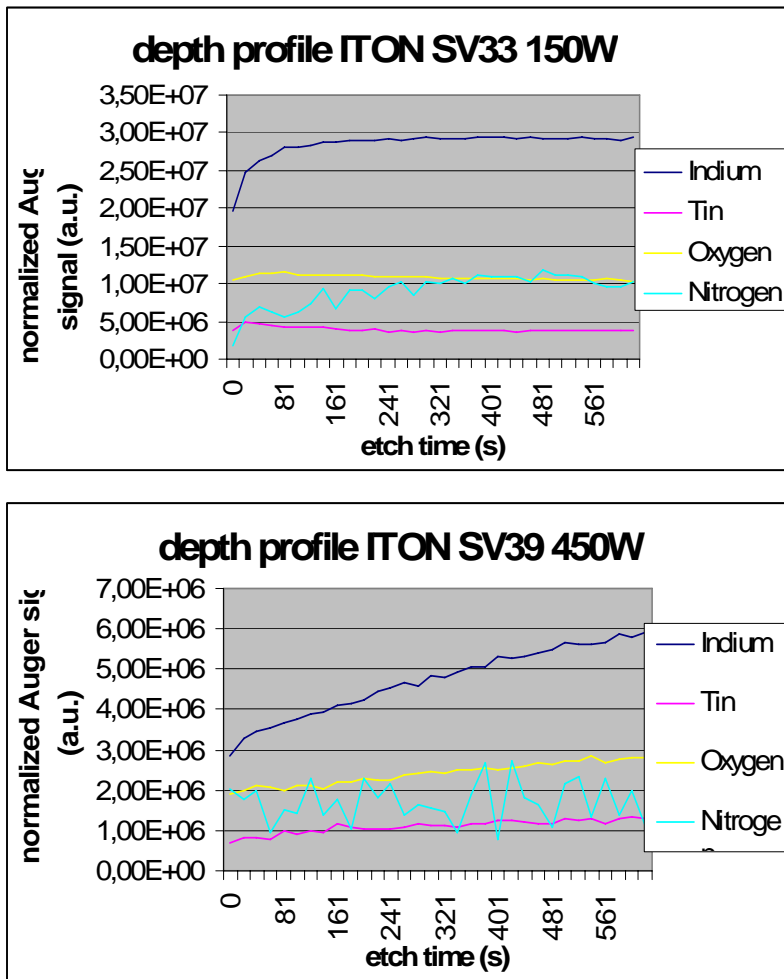
	0°C	400°C	600°C	800°C
In average	4,71E+06	2,13E+06	1,43E+07	2,86E+07
Sn average	1,10E+06	5,76E+05	3,00E+06	4,28E+06
O average	2,41E+06	1,20E+06	5,50E+06	9,88E+06
N average	1,71E+06	1,05E+06	1,81E+06	1,53E+05
sum	9,92E+06	4,95E+06	2,46E+07	4,29E+07
N in percent	17,20%	21,13%	7,34%	0,36%

Comment [M15]: Με αυτό τον τρόπο το έχει υπολογίσει ο Ecke

Τέλος, θα εξετάσουμε την εξάρτηση του αζώτου από την ισχύ. Γι' αυτή την μελέτη χρησιμοποιήσαμε τα δείγματα ITON κατασκευασμένο στα 150W, και στα 450W, χωρίς annealing.



Εικόνα 33. Διάγραμμα απεικόνισης του φάσματος από τα δείγματα SV33 και SV39



Εικόνα 34. Διαγράμματα απεικόνισης της μεταβολής της ποσότητας των στοιχείων με την ισχύ

Όπως μπορούμε να δούμε, ιδιαίτερα στην εικόνα 33, όσο αυξάνεται η ισχύς με την οποία κατασκευάσαμε το εκάστοτε δείγμα, τόσο **μειώνεται η ποσότητα του αζώτου** που υπάρχει μέσα στο δείγμα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι λόγω της μεγάλης ισχύος, τα προσπίπτοντα άτομα να έχουν μεγάλη κινητική, τέτοια ώστε το Άζωτο να είναι ικανό να διαφεύγει.

Comment [M16]: Γιατί; Ο Marchel, δεν αναφέρει κανένα λόγο παρά ότι μειώνεται.

6.5 X- ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Εκτός τις παραπάνω μεθόδους που χρησιμοποιήσαμε για να μπορέσουμε να κάνουμε μια λεπτομερή σύγκριση των δυο αυτών υλικών, δηλαδή των ITO και ITON, χρησιμοποιούμε τέλος άλλη μια διαφορετική φασματοσκοπική τεχνική για να μπορέσουμε να διαπιστώσουμε καλύτερα τον ρόλο του Αζώτου στο ITON δείγμα, αμέσως μετά την εναπόθεση και μετά από θερμική ανόπτηση (annealing), σε υψηλή θερμοκρασία.

Οι μετρήσεις με την μέθοδο XPS, έλαβαν χώρα από τον ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων, Omicron EA125, κάνοντας χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας AIKα, ($h\nu = 1486.7\text{eV}$). Ενώ για να αποφύγουμε τυχόν λανθασμένες μετρήσεις από στοιχεία που έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια των δειγμάτων από το περιβάλλον, πριν από κάθε μέτρηση έχει προηγηθεί αφαίρεση ενός λεπτού μέρους από την επιφάνεια (etching), με πλάσμα Αργού. Πρέπει ακόμα να επισημάνουμε πως με την μέθοδο αυτή μπορούμε να πάρουμε αποτελέσματα μόνο για την επιφάνεια του δείγματος (μέχρι 10nm) που είναι υπό εξέταση, και όχι δεδομένα για μεγάλα βάθη.

Οι εντάσεις που έχουν μπει στα διαγράμματα, έχουν υπολογιστεί λαμβάνοντας υπόψη μας την ακόλουθη σχέση:

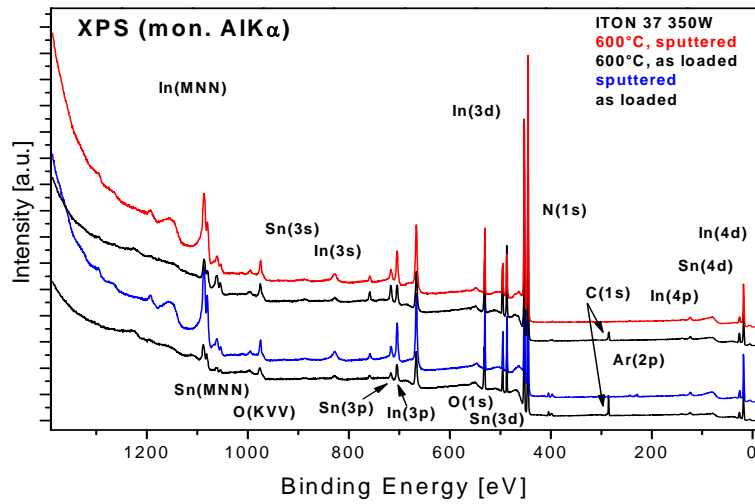
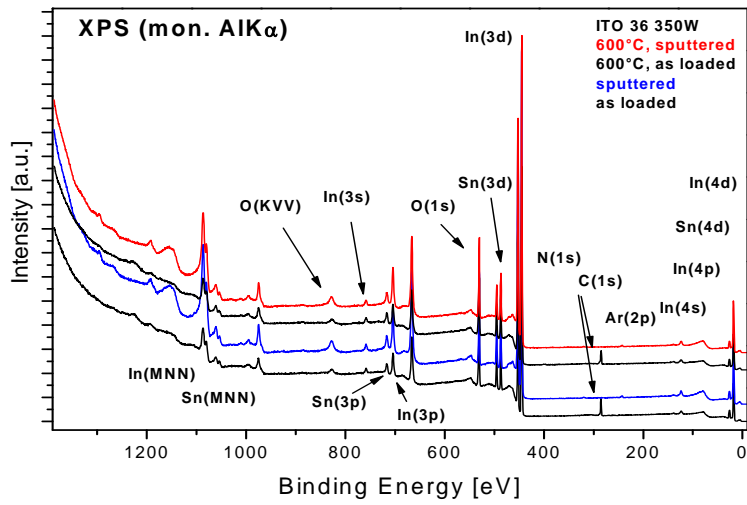
$$I_i \approx \frac{\sigma_i \cdot L_i \cdot N_i \cdot \cos(\theta)}{\sqrt{E_{\text{kin},i}}}$$

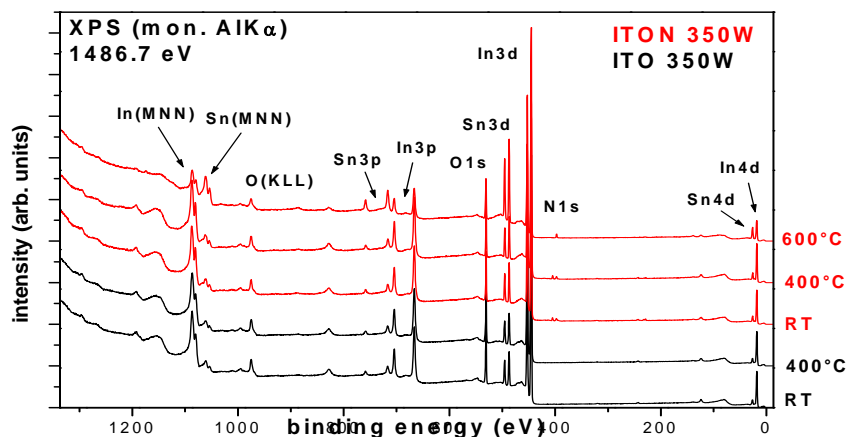
όπου σ , η ενεργός διατομή, L , σταθερά, N , η ατομική πυκνότητα, θ , η γωνία μεταξύ του αναλυτή και της επιφάνειας, που στην περίπτωση μας είναι 0° , E_{kin} , η κινητική ενέργεια της αντίστοιχης κορυφής. Έτσι από την βιβλιογραφία συλλέξαμε τις ακόλουθες τιμές που μας ήταν απαραίτητες:

Πίνακας XIV. Σταθερές από βιβλιογραφία

	O1s	Sn3d	In3d	N1s	C1s	Ar2p	Sn4d	In4d
$\sigma(\text{barn})$	0.04	0.34	0.31	0.02	0.01	0.04	0.04	0.03
L	1.45	1.27	1.27	1.45	1.45	1.29	1.29	1.29
$E_{\text{kin}}(\text{eV})$	955.2	995.7	1037.7	1086.7	1201.5	1242.5	1460.2	1468.5

Τα φάσματα που συλλέξαμε από την μέθοδο XPS, παρουσιάζονται αμέσως παρακάτω:

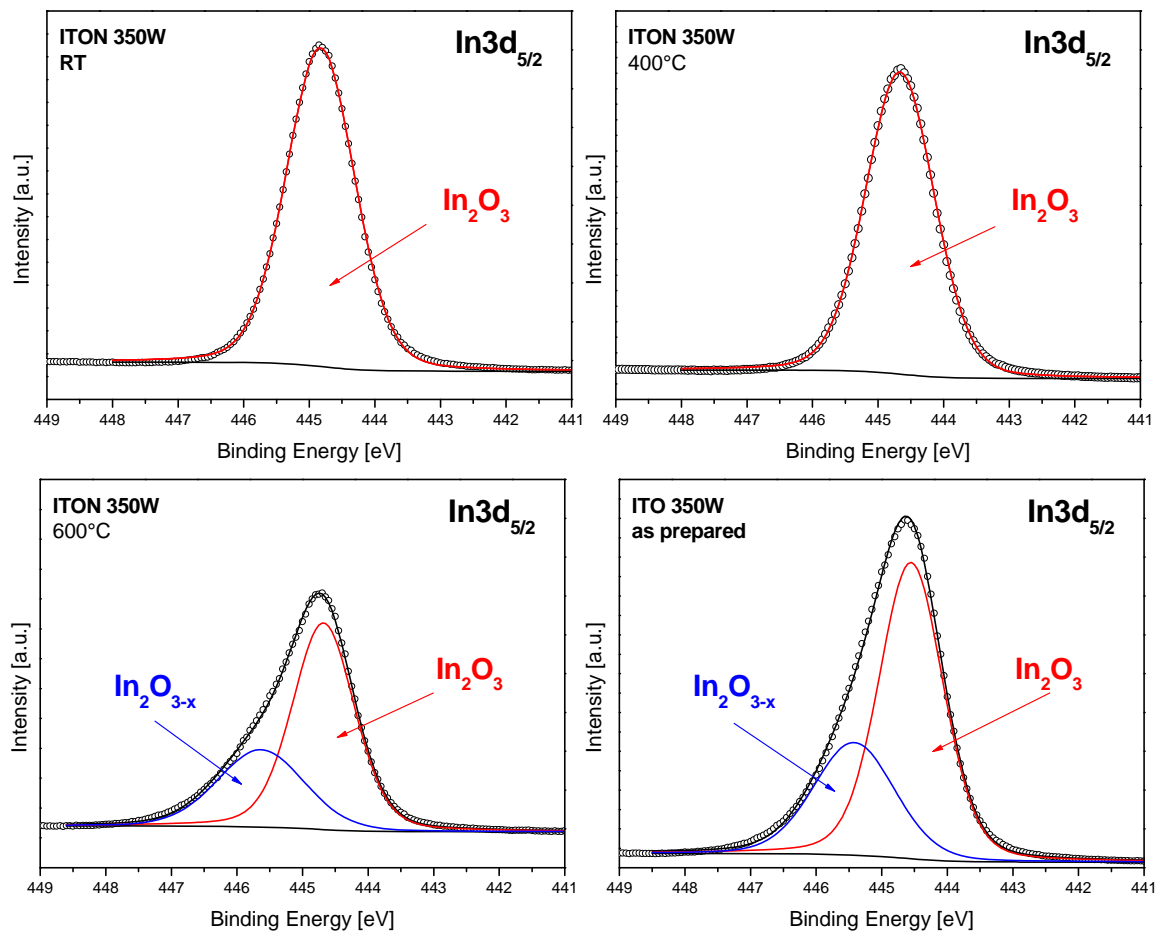




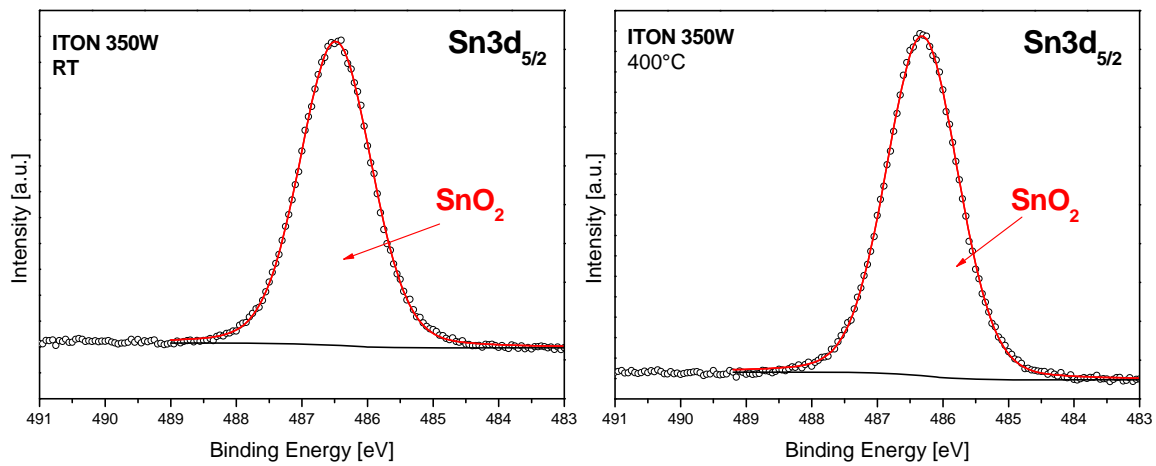
Εικόνα 35. Συνολικό φάσμα ITO και ITON δειγμάτων που προέκυψαν από την μέθοδο XPS, σε διάφορες θερμοκρασίες, (Room Temperature, RT, 400°C, 600°C)

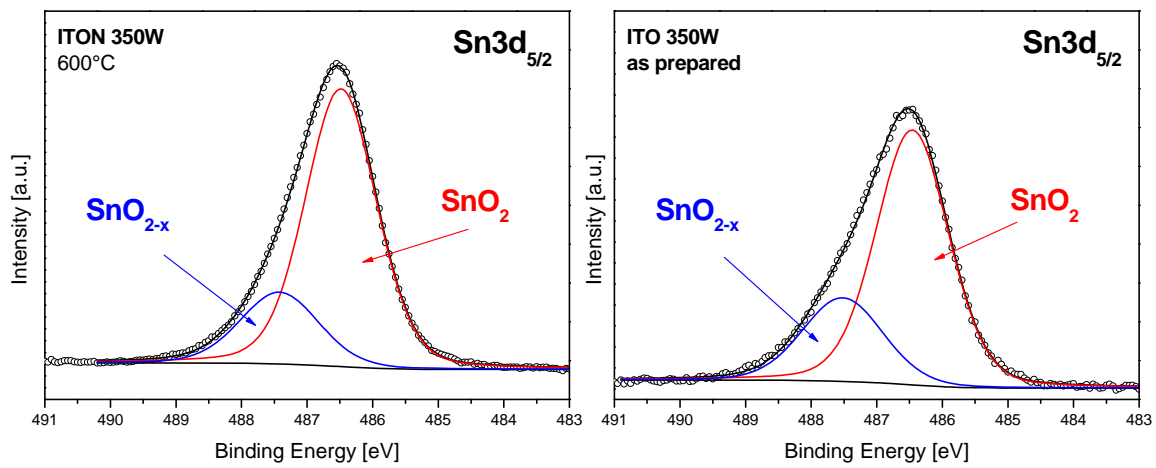
Ρίχνοντας μια πρώτη ματιά στις παραπάνω εικόνες, και ιδιαίτερα στην τελευταία όπου η σύγκριση μεταξύ ITO και ITON, είναι πιο εύκολο να γίνει, μπορούμε να βγάλουμε τα ακόλουθα συμπεράσματα. Όπως είναι αναμενόμενο, δεν παρατηρείται φασματική γραμμή του αζώτου στο ITO δείγμα, ενώ στο ITON, μετά από την θέρμανση χάνουν την μία κορυφή. Όσον αφορά την ποσότητα του κασσίτερου, Sn, παρατηρούμε αύξηση της ποσότητας του μετά από κάθε θέρμανση γεγονός που ενισχύει τον ισχυρισμό μας πως τα άτομα του Κασσίτερου ανεβαίνουν στην επιφάνεια του δείγματος μετά την θέρμανση. Οι γραμμές που εμφανίζονται από τον άνθρακα, όπως φαίνεται, είναι μόνο επιφανειακές, αφού μετά το etching δεν εμφανίζονται ξανά. Ενώ στο Ίνδιο και στο Οξυγόνο από αυτές εδώ τις εικόνες δεν μπορούμε να έχουμε μια σαφή εικόνα.

Πιο αναλυτικά, οι φασματικές γραμμές που μας ενδιαφέρουν, δηλαδή οι In3d και Sn3d, O1s αλλά και N1s για τα ITON και ITO films φαίνονται αμέσως παρακάτω. Έτσι προκύπτουν τα ακόλουθα διαγράμματα.

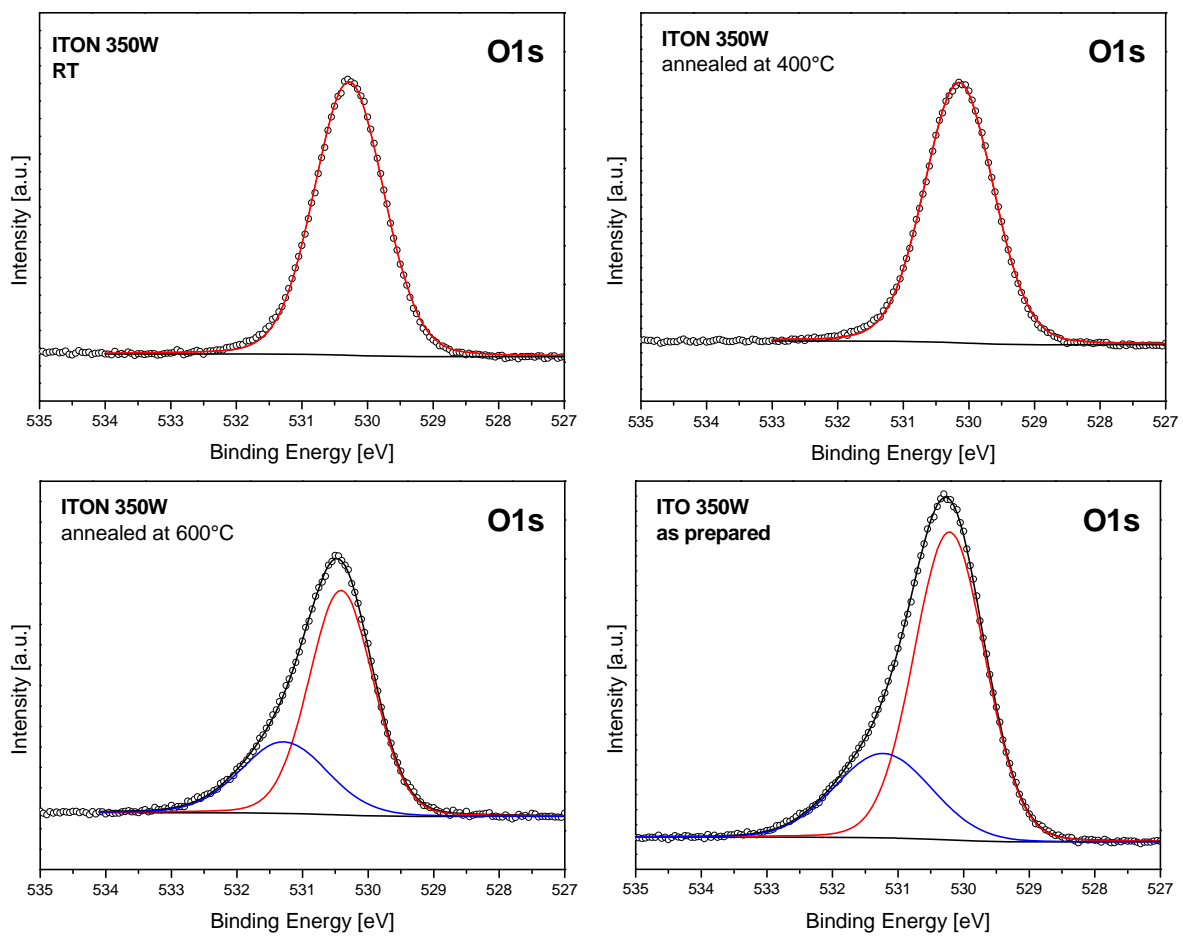


Εικόνα 36. Φάσματα του $\text{In}3d_{5/2}$ για τα ITO και ITON δείγματα, σε διάφορες θερμοκρασίες





Εικόνα 37. Φάσματα του Sn_{3d}_{5/2} για τα ITO και ITON δείγματα, σε διάφορες θερμοκρασίες



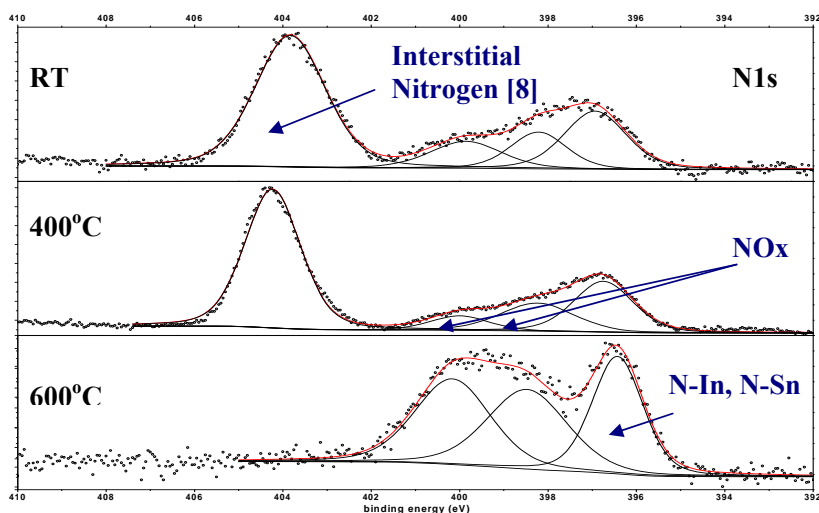
Εικόνα 38. Φάσματα του O_{1s} για τα ITO και ITON δείγματα, σε διάφορες θερμοκρασίες

Οι παραπάνω φασματικές γραμμές αντιστοιχούν για μήκη κύματος, 444.7eV για το $\text{In}3d_{5/2}$, 486.5eV για το $\text{Sn}3d_{5/2}$ και 530.2eV για το $\text{O}1s$. Όπως παρατηρούμε από την ανάλυση των φασμάτων που συλλέξαμε με την μέθοδο XPS, και οι τρεις αυτές φασματικές γραμμές παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Δηλαδή, μέχρι την θέρμανση στους 400°C για το ITON film, παρατηρούμε μόνο μία συμμετρική κορυφή για κάθε φασματική γραμμή. Αν κάνουμε όμως την αντιπαράθεση με την αντίστοιχη φασματική γραμμή στο ITO film, θα δούμε πως παρουσιάζεται και άλλη μία κορυφή πολύ κοντά, με περίπου 0,9eV μεγαλύτερη ενέργεια δεσμού (binding energy). Είναι πιθανόν, η δεύτερη κορυφή αυτή, να οφείλεται στα κενά του οξυγόνου που δημιουργούνται, δηλαδή αντί να για In_2O_3 , έχουμε $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ και αντί για SnO_2 , έχουμε SnO_{2-x} . Η ιδιομορφία αυτή του οξυγόνου, είναι υπεύθυνη και για την μεγαλύτερη αγωγιμότητα που παρουσιάζουν τα ITO films, (όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο).

Αυτή όμως η δεύτερη κορυφή δεν παρουσιάζεται μόνο στα ITO films, αλλά και στα ITON, μόνο μετά από θέρμανση πάνω από τους 600°C. Έτσι, τα κενά οξυγόνου, ($\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$ αντί για $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$), που είναι υπεύθυνα για την αγωγιμότητα, παρουσιάζονται και στα ITON films, και συγκεκριμένα στους 800°C, μειώνοντας την αντίσταση, που γίνεται περίπου ίδια με αυτή στα ITO films, δηλαδή στα $5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, όπως έχουμε ήδη αναλύσει όταν εξετάζαμε τις ηλεκτρικές ιδιότητες των films, (εικόνα 6).

Με την μέθοδο αυτή, XPS, επιβεβαιώσαμε μέχρι στιγμή τον λόγο που αυξάνεται η αγωγιμότητα, με την διαφορά όμως πως τα κενά οξυγόνου που είναι υπεύθυνα παρουσιάζονται μόνο μετά από την θέρμανση του υλικού πάνω από τους 600°C. Ο γεγονός αυτό αντιτίθεται στις μετρήσεις Hall, οι οποίες μας έχουν δείξει, πως καθώς γίνεται θερμική ανόπτηση, έχουμε συνεχή αύξηση της αγωγιμότητας και κατ' επέκταση μείωση της αντίστασης.

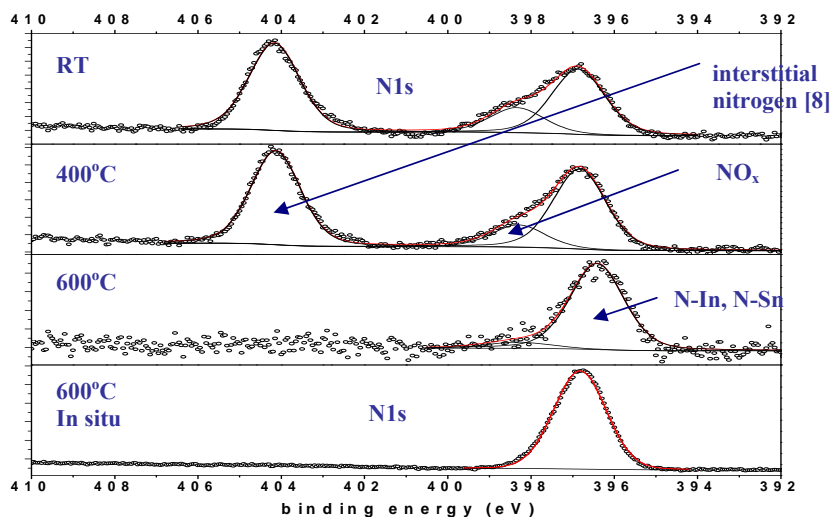
Όπως όμως εξετάσαμε την συγκέντρωση του αζώτου στα δείγματα ITON με τις προηγούμενες μεθόδους, έτσι και με την μέθοδο XPS, παίρνουμε φάσματα του αζώτου.



Εικόνα 39. Φάσματα του N1s για τα ITON δείγματα, σε διάφορες θερμοκρασίες

Όπως φαίνεται παρατηρούνται διάφορες κορυφές του αζώτου. Την πρώτη την ανιχνεύουμε στα 396.7eV και πιστεύουμε πως ανήκει στον δεσμό αζώτου με κάποιο μέταλλο είτε με ίνδιο (N – In) είτε με κασσίτερο (N – Sn). Επειδή, η ενέργεια δεσμού για αυτούς τους δύο δεσμούς είναι πολύ κοντινή, δεν μπορούμε να πούμε με ακρίβεια σε ποιον δεσμό ανήκει αυτή η κορυφή [9, 10].

Η δεύτερη κορυφή εμφανίζεται στα 398.3eV, και πιθανόν να οφείλεται σε δεσμό του αζώτου με άτομα του οξυγόνου, που όπως και στα άτομα των μετάλλων, έτσι και το οξυγόνο είναι και αυτό περιτριγυρισμένο από άτομα αζώτου, (InN_xO_y), [11]. Ενώ η κορυφή κοντά σε αυτή του αζώτου με το οξυγόνο, πιθανόν να είναι δεσμός N – O, ο οποίος να εμφανίζεται περίπου στα 400.0eV, αλλά μάλλον είναι επιφανειακός γιατί δεν ανιχνεύεται όταν σκάψουμε “ελαφρά” την επιφάνεια των δειγμάτων (ITON) με δέσμη ιόντων αερίου Αργού.



Εικόνα 40. Φάσματα του N1s για τα ITON δείγματα, σε διάφορες θερμοκρασίες, μετά από etching με κατιόντα Αργού

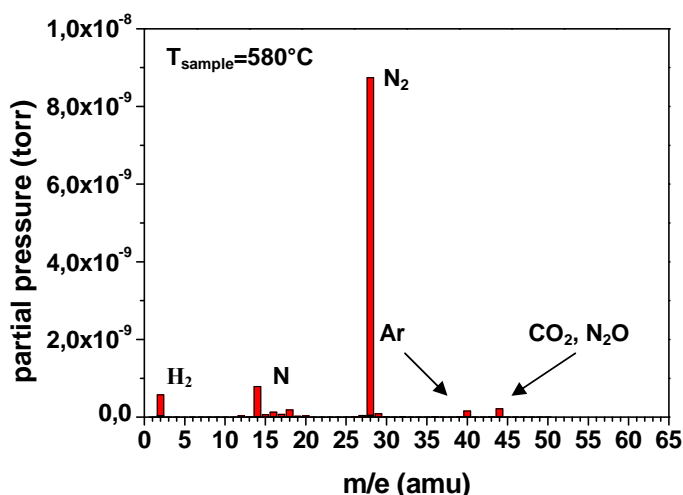
Η τέταρτη κορυφή που παρατηρείται στο φάσμα του αζώτου, και εντοπίζεται στα 404.0eV, είναι πιθανόν να οφείλεται είτε από το δεσμό του NO₂, είτε από αδέσμευτο άζωτο, το οποίο έχει ενσωματωθεί μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Όπως είναι ευδιάκριτο από τα παραπάνω διαγράμματα, μέχρι και την θέρμανση στους 400°C, δεν παρατηρείται καμία αξιοσημείωτη αλλαγή. Καθώς όμως συνεχίζουμε και θερμαίνουμε τα δείγματα πάνω από τους 600°C, η κορυφή στα 404.0eV, εξαφανίζεται καθώς και σχεδόν όλες οι κορυφές που σχετίζονται με δεσμούς οξυγόνου. Παρόλα αυτά, με τις μεθόδους που χρησιμοποιήσαμε στην παραπάνω ανάλυση μας, δεν μπορέσαμε να ανιχνεύσουμε καθόλου NO, N₂O, ή NO₂. Έτσι, το πιο πιθανό είναι, η κορυφή που παρατηρείται στα 404.0eV να έχει να κάνει με το ενσωματωμένο άζωτο στο πλέγμα (αδέσμευτο άζωτο) [11,12].

Επομένως μετά την θερμική ανόπτηση, στους 400°C, η μείωση της αντίστασης που παρατηρείται στα δείγματα ITON, δεν οφείλεται στην μη στοιχειομετρία που παρατηρείται στο υλικό, δηλαδή στο In₂O_{3-x} και στο SnO_{2-x}, αλλά ουσιαστικά οφείλεται στο συγχωνευμένο άζωτο στο δείγμα, αλλά και στις ενεργειακές καταστάσεις που δημιουργούν τα οξείδια του αζώτου. Καθώς συνεχίζεται η θερμική ανόπτηση για να φτάσουμε στους 600°C, έχουμε αφαίρεση του συγχωνευμένου

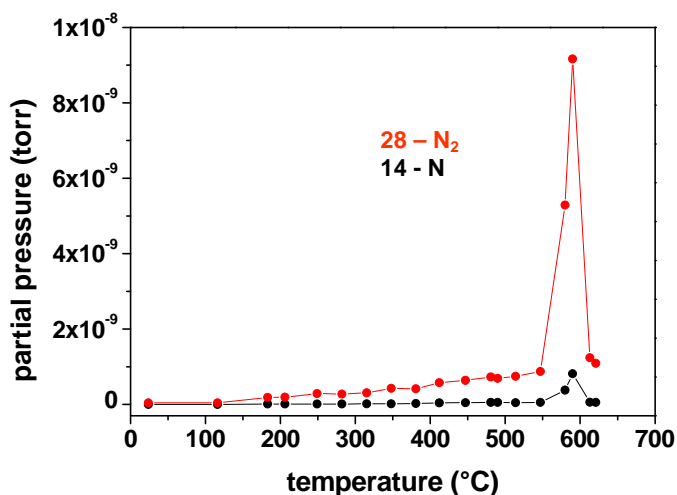
αζώτου, αλλά και την συγκέντρωση του κασσίτερου στην επιφάνεια των δειγμάτων, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται τα κενά οξυγόνου που έχουμε ήδη αναφέρει.

Για να μπορέσουμε να επιβεβαιώσουμε τους ισχυρισμούς μας, πώς ουσιαστικά οι αλλαγές γίνονται μετά από τους 400°C, παραθέτουμε το ακόλουθο διάγραμμα που απεικονίζει τι στοιχεία συλλέγουμε με ένα άλλο τρόπο, που λέγεται mass spectroscopy, και μπορεί να βρίσκει τα μοριακά βάρη των στοιχείων που απελευθερώνονται από το ITON, στους 550°C.



Εικόνα 41. Στοιχεία που εμφανίζονται όταν θερμάνουμε ένα δείγμα ITON, στους 580°C

Ενώ με το ακόλουθο διάγραμμα απεικονίζεται πότε ουσιαστικά αρχίζει μεγάλο μέρος του από άζωτο να απελευθερώνεται από το υλικό, σε σχέση με την θερμοκρασία.



Εικόνα 42. Διάγραμμα απεικόνισης την απελευθέρωση του αζώτου σε σχέση με την θερμοκρασία

Όπως είναι ευδιάκριτο από το παραπάνω διάγραμμα, εικόνα 39, το μεγαλύτερο ποσοστό της απελευθέρωσης του αζώτου περίπου από τους 550°C. Αυτό το γεγονός επιβεβαιώνει και τις παρατηρήσεις από το XPS, όπου βλέπαμε ουσιαστικές αλλαγές στην δομή να εμφανίζονται μετά την θέρμανση στο 600°C.

Επίσης, δεν παρατηρούνται καθόλου φασματικές γραμμές από τα NO και NO₂, μόνο ουσιαστικά αρκετό **δυστομικό άζωτο**.

Comment [M1]: Το γεγονός ότι παρατηρούμε πάρα πολύ μοριακό άζωτο δεν σημαίνει απαραίτητα πως η απελευθέρωση του αζώτου από το δείγμα δεν είναι σε ατομική μορφή, και κατόπιν να σχηματίζει το μοριακό που ανιχνεύσαμε, μιας και σαν ατομικό είναι πολύ ασταθές.

Κεφάλαιο 7

7. Συμπεράσματα

Ηλεκτρικές μετρήσεις

Έτσι συνοπτικά, από την σύγκριση των films ITO και των ITON films, η πρώτη διαφορά που παρατηρήθηκε είχε να κάνει με τον ρυθμό εναπόθεσης, ο οποίος είναι σαφώς πιο ενισχυμένος στην περίπτωση των ITO films. Ο ρυθμός εναπόθεσης φαίνεται να μειώνεται και στα δυο διαφορετικά films, καθώς αυξάνουμε την πίεση με την οποία γίνεται η ανάπτυξη.

Η αντίσταση των ITON films βρέθηκε να είναι κατά μιάμιση τάξη μεγέθους μεγαλύτερη, από αυτή των ITO, ενώ η συγκέντρωση των φορέων να είναι μικρότερη κατά μια τάξη. Η ηλεκτρική αντίσταση των ITON films, βελτιώνονται κατόπιν θερμικής ανόπτησης, όμως παραμένουν υποβαθμισμένες σε σχέση με αυτές των ITO films. Ενώ στους 970°C, η αντίσταση των ITON, γίνεται η ίδια με αυτή των ITO.

Διαφορές δεν παρατηρούνται στην συγκέντρωση των φορέων, με την θερμοκρασία, αλλά η ευκινησία είναι σχεδόν η διπλάσια μέχρι και τους 970°C.

Αλλάζοντας την ισχύ, η αντίσταση και στα δυο films φαίνεται να παραμένει ανεπηρέαστη, όπως ανεπηρέαστη παραμένει με την αλλαγή στην πίεση. Όσον αφορά την συγκέντρωση των φορέων, δεν φαίνεται να επηρεάζονται και αυτοί με την σειρά τους από την αλλαγή στην πίεση.

Οπτικές ιδιότητες

Μια πρώτη σύγκριση μεταξύ των οπτικών ιδιοτήτων των films, φάνηκε πως τα ITON, είχαν μεγαλύτερη διαπερατότητα από τα ITO, και μετά τους 400°C, η διαπερατότητα αυξάνει ακόμα περισσότερο.

Ακόμα, τα ITON films, εμφανίζουν μεγαλύτερο άμεσο ενεργειακό χάσμα από τα ITO, που στη συνέχεια αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στα υλικά αυτά παρατηρήθηκε και έμμεσο ενεργειακό χάσμα, που πάλι το ITON είχε μεγαλύτερο και ακολουθούσε την ίδια εξέλιξη με τον άμεσο.

Τέλος, η διαπερατότητα δείχνει να επηρεάζεται από την πίεση με αποτέλεσμα να είναι μικρότερη όταν η πίεση αυξάνεται.

Φασματοσκοπία Οπτικής Εκπομπής

Κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων με την μέθοδο αυτή, δεν παρατηρήσαμε καθόλου ατομικό άζωτο να υπάρχει μέσα στο πλάσμα, αλλά ούτε και στοιχεία, όπως ο Κασσίτερος, Sn, το Οξυγόνο, O, και το οξείδιο τους, SnO₂, ή Αζωτούχο Ίνδιο, InN.

Κατά την εναπόθεση στο πλάσμα Αζώτου, βρέθηκε μόνο ιονισμένο Ίνδιο, ενώ στο πλάσμα Αργού, βρέθηκε εκτός από ιονισμένο Ίνδιο και ατομικό, αλλά και οξείδιο του Ινδίου.

Η συγκριτική μελέτη των φασματικών γραμμών με την ισχύ έδειξαν, πώς η συγκέντρωση του Ινδίου αυξάνεται καθώς αυξάνεται η εφαρμοζόμενη ισχύς, ενώ στο οξείδιο του, η συγκέντρωση μειώνεται.

Στην περίπτωση που εφαρμόσαμε διαφορετική πίεση, καμία διαφορά δεν παρατηρήθηκε όσον αφορά τις φασματικές γραμμές. Διαφορές μόνο είχαμε στην ένταση τους. Πιο συγκεκριμένα, στα 10mTorr, η ένταση είναι μεγαλύτερη από αυτή στα 5mTorr.

Φασματοσκοπία Ηλεκτρονίου Auger (A.E.S.)

Από την μελέτη των δειγμάτων με αυτή την μέθοδο, εμφανίζεται το Ίνδιο να είναι αυτό που κυριαρχεί και στις δύο δομές.

Το άζωτο που εμφανίζεται να υπάρχει μέσα στην δομή του ITON film, φαίνεται να μειώνεται καθώς αυξάνουμε την ισχύ στα δείγματα.

Καθώς αυξάνουμε την θερμοκρασία των δειγμάτων στα ITON, παρατηρήθηκε πως μέχρι τους 400°C, η ποσότητα του αζώτου αυξανόταν, ενώ καθώς αυξάναμε την θερμοκρασία πέρα τους 400°C, αυτό μειώνεται και μετά τους 800°C, δεν έχει μείνει σχεδόν καθόλου μέσα στην δομή μας.

Τέλος, η ποσότητα του Αζώτου στα δείγματα ITON, μειώνεται με την αύξηση της ισχύος.

X- ray Photoelectron Spectroscopy (X.P.S.)

Με την τελευταία αυτή μέθοδο, αυτό που παρατηρήσαμε αρχικά ήταν πως κατά την θέρμανση των δειγμάτων, απελευθερώνεται άζωτο από την δομή μας και ο κασσίτερος που υπάρχει μέσα στο δείγμα μας ανεβαίνει στα επιφανειακά στρώματα.

Μέσα στα ITON films, φάνηκαν πως υπήρχαν δεσμοί όπως In_2O_3 και μετά τους 600°C δεσμοί όπως $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$. Το ίδιο συμβαίνει και στον κασσίτερο, όπου έχουμε μέσα στην δομή SnO_2 και μετά την θέρμανση στους 600°C , εμφανίζεται και ο SnO_{2-x} .

Σε αντίθεση με τα ITON, τα ITO εμφανίζουν αυτούς τους μη-στοιχειομετρικούς δεσμούς, χωρίς να χρειάζεται να θερμανθούν.

Όσον αφορά το άζωτο στις δομές των ITON films, εμφανίζεται να είναι συνδεδεμένο με άτομο μετάλλου, χωρίς να είμαστε βέβαιοι σε θέση να πούμε αν είναι Ίνδιο ή Κασσίτερος, βρίσκεται να έχει κάνει δεσμό με οξυγόνο, αλλά και τέλος να βρίσκεται μέσα στην δομή του film, αδέσμευτο.

Τέλος, αυτό που έγινε αντιληπτό ήταν πως μέχρι τους 400°C , η μείωση της αντίστασης έχει να κάνει με το αδέσμευτο άζωτο, και μετά από αυτή την θερμοκρασία όταν πια έχει φύγει όλο, τον ρόλο της μείωσης της αντίστασης αναλαμβάνει ο κασσίτερος που έχει ανέβει στην επιφάνεια και τα κενά οξυγόνου που έχουν δημιουργηθεί.

Κεφάλαιο 8

8. Βιβλιογραφία

[1] “Reversible changes of the optical and electrical properties of amorphous InOx by photoreduction and oxidation”, *Fritzsche, H.; Pashmakov, B.; Claflin, B. James Franck Institute and Department of Physics, The University of Chicago, Chicago, IL, USA. Sol. Energy Mater. Sol. Cells (1994), 32(4), 383-93.*

[2] “Optical emission spectroscopy during fabrication of Indium-Tin-Oxynitride films by rf-sputtering” *M. Koufaki, M. Sifakis, E. Hliopoulos, N. Pelekanos, M. Mondreanu, V. Cimalla, G. Ecke, and E. Aperathiti EMRS 05 Strasbourg*

[3] “Properties of rf-sputtered indium–tin–oxynitride thin films” *Elias Aperathitis, Marcus Bender, Volker Cimalla and Gernot Ecke, Mircea Mondreanu J.Applied Phys., 94 (2) 1258-1266 Jul. 15 2003*

[4] “Studies on optical properties of polycrystalline SnO₂:Sb thin films prepared using SnCl₂ precursor” *E. Elangovan*, K. Ramamurthi, Cryst. Res. Technol. 38, No. 9, 779-784 (2003)*

[5] “Characterization of transparent conducting oxides”, *J. Coutts, L. Young, X. Li, MRS Bulletin Vo. 25 No. 8 August (2000)*

[6] “The effect of Ar and N₂ plasma on ITO sputtering target during fabrication of ITO and ITON thin films”, *M. Koufaki, M.Sifakis, A. Dellis, G. Kostopoulos, E. Hliopoulos, V. Cimalla, G. Ecke, M. Mondreanu, and E. Aperathitis*

[7] “Optical characterization of Indium – Tin – Oxynitride fabricated by RF – sputtering”, *E. Aperathitis, M. Mondreanu, V. Cimalla, G. Ecke, M. Androulidaki, N. Pelekanos, Thin Solid Films 450 (2004) 101-104*

- [8] “In situ characterization of the nitridation of AIII-BV semiconductor surface by means of X-ray photoelectron spectroscopy” J. –D.Hecht, F. Frost, Th. Chasse, D. Hirsch, H. Neumann, A. Schindler, F. Bigl, *Appl. Surf. Sci.* 179 (2001) 196
- [9] “Indium Oxide thin films deposited by using an Oxygen-Ion-Beam Assisted”, *J. S. An, S.C. Kim, S.H. Hahn, S.K. Ko, and E.J. Kim, J. Korean Phys. Soc.* 45 (2004) 1629
- [10] “Laser-assisted chemical vapor deposition of InN on Si (100)”, *Y. Bu, L. Ma and M.C. Lin, J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 2931
- [11] “Deposition of indium nitride by low energy modulated indium and nitrogen ion beams”, *I. Bello, W.M. Lau, R.P.W. Lawson, and K.K. Foo, J.Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 1642
- [12] “Interstitial nitrogen induced by low-energy ion beam nitridation of AIII-BV semiconductor surfaces”, *J.-D. Hecht, F. Frost, D. Hirsch, H. Neumann, A. Schindler, A.B. Preobrajenski, and T. Chasse, J. Appl. Physics* 90 (2001) 6066
- [13] “Cold Plasma in materials fabrication from fundamentals to applications”, *A. Grill, IEEE Press, 1993, p. 142*
- [14] “Electron trapping center and SnO₂-doping mechanism of indium tin oxide”, *T.Omata, H. Fujiwara, S. Otsuka-Yao-Matsuo, N. Ono, Appl. Phys. A* (2000) / *Digital Object Identifier (DOI) 10.1007/s003390000567*
- [15] “Low resistivity indium-tin oxide transparent conductive films”, *S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota, K. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (3) May/June 1990
- [16] “Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films grown by pulsed laser deposition”, *H. Kim, J.S. Horwitz, A. Pique, C.M. Gilmore, D.B. Chrisey, Appl. Phys. A* 69 [Suppl.], S447-S450 (1999)

[17] “Room temperature growth of indium tin oxide films by ultraviolet-assisted pulsed laser deposition”, *V. Craciun, D. Craciun, Z. Chen, J. Hwang, R.K. Singh., Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 617 © 2000 Materials Research Society*

[18] “Improvements of transparent electrode materials for GaN metal – semiconductor – metal photodetectors”, *Dong – Sing Wuu, Shun – Chen Hsu, Ray – Hua Horng, J.of Mat. Science: Mat. In Elect. 15 (2004) 793-796*

[19] “In situ monitoring of pulsed laser indium – tin – oxide film deposition by optical emission spectroscopy”, *C. Cali, R. Macaluso, M. Mosca, Spectrochimica Acta Part B 56 (2001) 743-751*

[20] “RF sputtered indium-tin-oxide as antireflective coating for GaAs solar cells”, *E. Aperathitis, Z. Hatzopoulos, M. Androulidaki, V. Foukaraki, A.Kondilis, C.G. Scott, P.Panayotatos, Sol. Energy Materials and Sol. Cells 45 (1997) 161-168*

[21] “Characterization of sputtered indium tin oxide layers as transparent contact material” , *G. Franz, B. Lange, S. Sotier, J. of Vac. Scien. & Tec. A 19 Sep. (2001) 2514-2521*

[22] “X-ray photoelectron spectroscopy investigation of ion beam sputtered indium tin oxide films as a function of oxygen pressure during deposition”, *A.J. Nelson, H. Aharoni, J. of Vac. Scien. & Tec. A 5 Mar. (1987) 231-233*