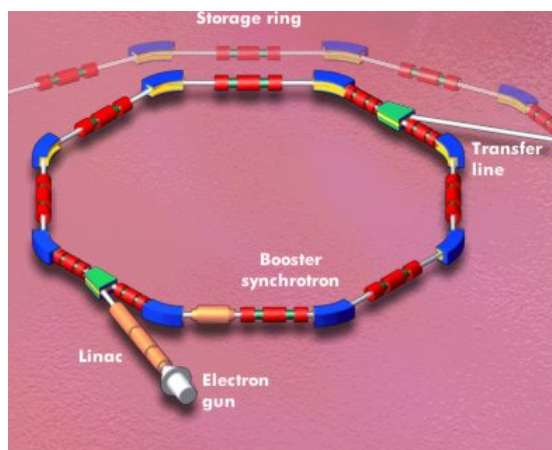
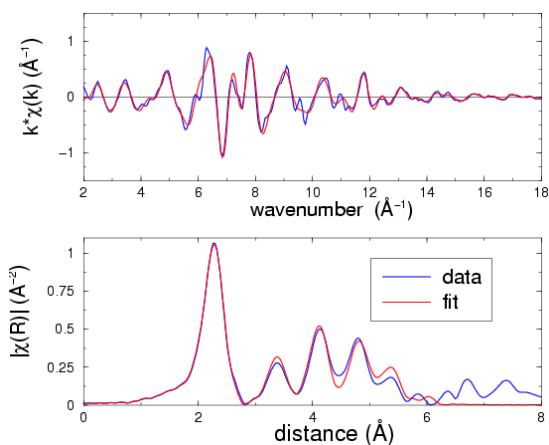


**Τμήμα Φυσικής Α.Π.Θ.**  
**Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης**

**Σημειώσεις για το κατ' επιλογήν μάθημα:**

***Φυσική επιφανειών & εφαρμογές.***



**Ελένη Κ. Παλούρα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια**

**Θεσσαλονίκη 2006**

## **Περιεχόμενα**

---

**Πρόλογος**

**Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Εισαγωγή στις μεθόδους χαρακτηρισμού επιφανειών και  
λεπτών υμενίων.**

**Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Στοιχεία κενού.**

**Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Μέθοδοι προετοιμασίας καθαρών επιφανειών.**

**Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>: Χαρακτηρισμός της χημικής σύστασης & της δομής  
επιφανειών & λεπτών υμενίων.**

**Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>: Ακτινοβολία synchrotron και εφαρμογές**

**Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>: Θερμοδυναμική των επιφανειών & διεπιφανειών**

**Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>: Διάχυση και εφαρμογές.**

**Βιβλιογραφία**

## Πρόλογος.

Το κατ' επιλογήν μάθημα «*Φυσική επιφανειών και εφαρμογές*» αποτελείται από τέσσερεις ενότητες:

- 1) Στην πρώτη τεκμηριώνεται η ανάγκη χρήσης υπερ-υψηλού κενού για την μελέτη των επιφανειών (Κεφάλαια 2 &3).
- 2) Στη δεύτερη αναπτύσσονται οι φασματοσκοπίες AES, XPS, SIMS και RBS που βρίσκουν εκτενέστατη εφαρμογή, τόσο σε ερευνητικά όσο και βιομηχανικά εργαστήρια, στον χαρακτηρισμό της χημικής σύστασης επιφανειών, λεπτών υμενίων αλλά και υλικών όγου (Κεφάλαιο 4).
- 3) Στην τρίτη ενότητα αναπτύσσονται φασματοσκοπίες που στηρίζονται σε ακτινοβολία synchrotron η οποία αποτελεί ένα καινούριο πολύτιμο και συνεχώς αναπτυσσόμενο εργαλείο στα χέρια των ερευνητών. Πρέπει να σημειωθεί ότι η παραγωγή της ακτινοβολίας synchrotron και οι εφαρμογές της βρίσκονται σε συνεχή αλματώδη εξέλιξη και αποτελούν δυναμικό εργαλείο με συνεχώς εξελισσόμενες εφαρμογές στην φυσική, χημεία, βιολογία, γεωλογία, ιατρική και αρχαιολογία (Κεφάλαιο 5).
- 4) Στην τέταρτη ενότητα παρατίθενται στοιχεία διεργασιών που γίνονται στην επιφάνεια των υλικών και αφορούν πυρηνοποίηση, ανάπτυξη και διάχυση (Κεφάλαια 6&7).

Πρέπει να τονιστεί ότι το αντικείμενο του μαθήματος είναι εξαιρετικά ευρύ και η διδακτική και ερευνητική βιβλιογραφία είναι πολύ εκτεταμένη. Η αναδρομή στη βιβλιογραφία είναι απαραίτητη για τον φοιτητή που επιθυμεί να ενημερωθεί πλήρως. Κάθε σχόλιο και παρατήρηση μελών του ακροατηρίου είναι ευπρόσδεκτη.

Ελένη Κ. Παλούρα  
Μάρτιος 2006

## Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή στις μεθόδους χαρακτηρισμού επιφανειών και λεπτών υμενίων

### Εισαγωγικές έννοιες

Η επιφάνειες των στερεών έχουν προκαλέσει έντονο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον επειδή οι ιδιότητες τους είναι καθοριστικές σε πληθώρα εφαρμογών όπως η ανάπτυξη κρυστάλλων και λεπτών υμενίων, η κατάλυση, η διάβρωση κλπ. Η μελέτη των επιφανειών επεκτείνεται και στις διεπιφάνειες που απαντώνται σε πολυστρωματικές δομές μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών και έχουν ευρείες εφαρμογές σε διατάξεις μικρο- και οπτοηλεκτρονικής, διατάξεις αποθήκευσης και ανάγνωσης δεδομένων κλπ.

Ο ορισμός της επιφάνειας δεν είναι ενιαίος στις επιστήμες της φυσικής και μηχανικής. Στη φυσική με τον όρο επιφάνεια ορίζουμε την περιοχή του χώρου που εκτείνεται  $\pm 5$  έως  $\pm 15\text{\AA}$  εκατέρωθεν του τελευταίου ατομικού επιπέδου ενός στερεού. Οι επιφάνειες χαρακτηρίζονται από επί πλέον βαθμούς ελευθερίας και την παρουσία μεγάλης βαθμίδας πυκνότητας φορτίου και επομένως έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τον όγκο του υλικού. Στην μηχανική η επιφάνεια εκτείνεται σε βάθος 0.1-10 nm ενώ η περιοχή που στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως near surface region εκτείνεται σε βάθος 10 nm-1μm. Οι διαφορές στον ορισμό της επιφάνειας οφείλονται αφ' ενός μεν στο ότι η καθαρή φυσική και η μηχανική προσεγγίζουν το πρόβλημα από την οπτική γωνία της βασικής και εφαρμοσμένης φυσικής, αντίστοιχα, και εφ' ετέρου στα διαφορετικά διαγνωστικά εργαλεία που είναι ευρέως διαθέσιμα στους φυσικούς και μηχανικούς αντίστοιχα.

Η πρώτη αναφορά σε πείραμα που θα μπορούσε να ενταχθεί στη φυσική επιφανειών αφορούσε τη συμπεριφορά ενός λεπτού υμενίου λαδιού στην επιφάνεια νερού που έγινε στην αρχαία Βαβυλωνία την περίοδο της βασιλείας του Hammurabi. Εκτοτε σημειώθηκαν πολλές εξελίξεις η μεγάλη όμως ώθηση στην Φυσική Επιφανειών συνέβη κατά τα τέλη της δεκαετίας 1960, οπότε και έγινε ευρέως διαθέσιμη η τεχνολογία υπερ-υψηλού κενού (UHV). Το υπερ-υψηλό κενό (που αρχικά αναπτύχθηκε για εφαρμογές της διαστημικής τεχνολογίας) είναι απαραίτητο για την διατήρηση μιας ατομικώς καθαρής επιφάνειας για χρονικό διάστημα αρκετών ωρών

που απαιτούνται για τον πλήρη χαρακτηρισμό της επιφάνειας. Μια σημαντική ανακάλυψη έγινε το 1974 όταν οι Brundle και Harris απέδειξαν ότι οι φασματοσκοπίες ηλεκτρονίων και Auger επιτρέπουν τον προσδιορισμό της χημικής ταυτότητας των ατόμων ή μορίων που βρίσκονται στην επιφάνεια ενός στερεού και έχουν συγκέντρωση μικρότερη αυτής που αντιστοιχεί σε ένα μονοατομικό επίπεδο. Τέλος η ανάπτυξη και εξάπλωση ταχύτατων συστημάτων ηλεκτρονικών υπολογιστών επέτρεψε την ανάπτυξη θεωρητικών μοντέλων με υψηλό βαθμό πολυπλοκότητας έτσι ώστε να είναι δυνατή η ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Οι φυσικές ιδιότητες της επιφάνειας ενός στερεού καθορίζονται από το είδος, τη συγκέντρωση και την γεωμετρία (δομή και μορφολογία) των ατόμων ή μορίων που βρίσκονται επάνω στην επιφάνεια. Όμως ο χαρακτηρισμός των ιδιοτήτων μίας επιφάνειας είναι δύσκολος επειδή το πλήθος των ατόμων που συμβάλλουν στο σήμα είναι πολύ μικρός σε σύγκριση με το πλήθος των ατόμων στον όγκο του υλικού. Η τυπική συγκέντρωση των ατόμων σε μία επιφάνεια είναι της τάξης του  $N_A^{2/3}$ , δηλαδή  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση ατόμων στον όγκο του υλικού είναι  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ . Το πρόβλημα καθίσταται ακόμη πιο πολύπλοκο όταν αφορά τις ιδιότητες προσμειξών στην επιφάνεια. Για παράδειγμα, ας θεωρήσουμε το πρόβλημα της ανάλυσης της επιφάνειας δείγματος Si που περιέχει μία πρόσμειξη σε συγκέντρωση 1at%, χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger. Αν θεωρήσουμε ότι το βάθος πληροφορίας είναι  $\sim 15 \text{ \AA}$  και η τεχνική έχει εγκάρσια διακριτική ικανότητα  $\sim 500 \text{ \AA}$ , τότε ο όγκος από τον οποίο προέρχεται η πληροφορία είναι  $\frac{\pi}{4}(500)^2 15 = 3 \times 10^6 \text{ \AA}^3$ .

Μέσα σε αυτό τον όγκο Si υπάρχουν 150,000 άτομα Si και μόνον 1500 άτομα πρόσμειξης. Καθίσταται λοιπόν προφανές ότι η μελέτη επιφανειών είναι σημαντικά δυσκολότερη από ότι η ανάλυση ιδιοτήτων υλικών όγκου. Το μικρό σήμα που προέρχεται από τα άτομα της επιφάνειας υπερτίθεται σε ένα υψηλό υπόβαθρο που προέρχεται από τον όγκο του υλικού και επομένως οι συνήθεις μέθοδοι χημικού χαρακτηρισμού δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε επιφάνειες.

Τα πειράματα χαρακτηρισμού επιφανειών πραγματοποιούνται σε συνθήκες UHV ( $P < 10^{-9} \text{ Torr}$ ). Ο λόγος είναι απλός και γίνεται εύκολα κατανοητός από το παρακάτω παράδειγμα. Όταν η επιφάνεια ενός στερεού βρίσκεται σε επαφή με αέριο μοριακής

μάζης  $m$ , πίεσης  $P$ , σε θερμοκρασία  $T$ , τότε ο ρυθμός  $r$  με τον οποίο τα μόρια προσπίπτουν στην επιφάνεια είναι  $r = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}$ . Για παράδειγμα, αν το αέριο είναι  $N_2$ , στους 300K και έχει πίεση  $P=10^{-8}$  Torr τότε το  $r$  παίρνει την τιμή  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Αν υποθέσουμε ότι κάθε μόριο που προσπίπτει στην επιφάνεια προσκολλάται σε αυτή, τότε η επιφάνεια θα καλυφθεί από ένα μονοστρωματικό υμένιο  $N_2$  σε 3 min. Επομένως η συνθήκη UHV είναι απαραίτητη προκειμένου η επιφάνεια να διατηρήσει τον ατομικώς καθαρό χαρακτήρα επί σειρά ωρών που απαιτούνται για τον πλήρη χαρακτηρισμό της.

Η φυσική των επιφανειών μελετά φαινόμενα και τεχνολογίες που εφαρμόζονται σε ευρύ βιομηχανικό φάσμα και στοχεύουν αφ' ενός μεν στον λεπτομερή χαρακτηρισμό των επιφανειών/διεπιφανειών και αφ' ετέρου στην τροποποίηση των ιδιοτήτων τους έτσι ώστε αυτές να έχουν βελτιωμένη συμπεριφορά όσον αφορά τις οπτικές, ηλεκτρονικές και μηχανικές τους ιδιότητες καθώς και σε θέματα φθοράς, διάβρωσης, καταπόνησης και βιοσυμβατότητας. Ο κύριος λόγος της ανάπτυξης της Φυσικής & Μηχανικής των Επιφανειών (Φ&ΜΕ) είναι ότι οι περισσότερες αιτίες καταστροφής βιομηχανικών προϊόντων συνδέονται ή ξεκινούν από την επιφάνεια ή/και τις διεπιφάνειες. Επομένως, επιτυχής αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων αναμένεται να οδηγήσει σε μείωση κόστους, ελαχιστοποίηση των απαιτήσεων για στρατηγικά υλικά (που απαιτούν μεγάλες επενδύσεις) και βελτίωση της απόδοσης και της λειτουργίας των προϊόντων.

Στις περισσότερες εφαρμογές η επιφάνεια επικαλύπτεται με λεπτά υμένια, τα οποία μπορεί να έχουν ενεργητικό (π.χ. αγώγιμο υμένιο σε διατάξεις μικροηλεκτρονικής) ή παθητικό ρόλο (π.χ. προστασία από το περιβάλλον, από φθορά κλπ), οπότε επιβάλλεται και ο χαρακτηρισμός του υμενίου όσον αφορά τη μορφολογία, τη δομή και τη χημική του σύσταση, το πάχος του καθώς και άλλες ιδιότητες, που επιλέγονται ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται (π.χ. οπτικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές κλπ).

Σε μία γενική περιγραφή του προβλήματος, η Φ&ΜΕ περιλαμβάνει τις παρακάτω τρεις αλληλοσυνδεόμενες δραστηριότητες:

- Βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του συστήματος επιφάνεια / υπόστρωμα, ιδιαίτερα όσον αφορά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες της επιφάνειας, την ποιότητα της σύμφυσης (adhesion) επικαλύψεων, την συμπεριφορά ενάντια στη διάβρωση, τη φθορά καθώς και άλλες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες.
- Τεχνολογία λεπτών υμενίων που έχουν ενεργητικό (π.χ. αγωγίμο υμένιο σε διατάξεις μικροηλεκτρονικής, διηλεκτρικό πύλης κλπ) ή παθητικό ρόλο (π.χ. προστασία από το περιβάλλον, από φθορά κλπ). Τα υμένια αυτά τοποθετούνται στην επιφάνεια είτε με παραδοσιακές (βαφή, electroplating, weld surfacing, plasma & hypervelocity spraying, νιτρίδωση, καρβούνωση-carburizing) είτε με σύγχρονες μεθόδους (π.χ. κατεργασία με laser, χημικές & φυσικές μέθοδοι εναπόθεσης ατμών, εμφύτευση ιόντων και ion mixing).
- Χαρακτηρισμός και εκτίμηση των ιδιοτήτων των επιφανειών και διεπιφανειών σε ότι αφορά την χημική σύσταση, τη μορφολογία καθώς και τις μηχανικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες.

Χρησιμοποιώντας μεθόδους της Φυσικής & Μηχανικής των Επιφανειών είναι πλέον εφικτή η κατασκευή πολυστρωματικών δομών, σύνθετων επιφανειών (multicomponent surfaces) και διαβαθμισμένων επιφανειών με καινούριες ιδιότητες. Όμως κάθε μία από τις υπάρχουσες μεθόδους τροποποίησης των επιφανειακών ιδιοτήτων χαρακτηρίζεται από πλεονεκτήματα και περιορισμούς που πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη στον σχεδιασμό των εφαρμογών. Η επιλογή του υλικού και της μεθόδου κατεργασίας εξαρτάται από το τριμερές σύστημα που συνίσταται από το υπόστρωμα, τις διεπιφάνειες και την επιφάνεια που πρέπει να έχουν τις εξής επιθυμητές ιδιότητες:

• <b>Επιφάνεια/λεπτά υμένια</b> →	Αντίσταση στη φθορά, σκληρότητα, χημική αδράνεια, προστασία ενάντια στη διάχυση προσμείξεων
• <b>Διεπιφάνεια</b>	Πρόσφυση, δημιουργία δεσμών, μηχανική σταθερότητα
• <b>Υπόστρωμα</b>	Ανθεκτικότητα/σκληρότητα (toughness), στερεότητα (strength), αντίσταση στην κόπωση (fatigue), μικρό βάρος, ευέλικτο σχήμα.

Μετά την αλματώδη εξέλιξη των πηγών ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που σημειώθηκαν τα τελευταία 30 χρόνια οι μέθοδοι χαρακτηρισμού μπορούν να καταταγούν σε δύο βασικές κατηγορίες:

- τις (συμβατικές) μεθόδους που στηρίζονται στην χρήση διεγείρουσας ακτινοβολίας από συμβατικές πηγές, π.χ. laser, λάμπες υπεριώδους ή υπέρυθρου, ακτίνες X που παράγονται από συμβατικές πηγές, ηλεκτρόνια, ιόντα και
- τις μεθόδους που στηρίζονται σε «φώς» (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) που παράγεται από μεγάλες εγκαταστάσεις παραγωγής ακτινοβολίας synchrotron που καλύπτει το φάσμα από το υπέρυθρο μέχρι τις σκληρές ακτίνες X.

Μερικές από τις κυριότερες (συμβατικές) μεθόδους αναλυτικού χαρακτηρισμού παρατίθενται στον Πίνακα 1. Πρέπει να τονιστεί ότι οι εξελίξεις στην φυσική επιφανειών έγιναν εφικτές με την εξέλιξη της τεχνολογίας που στηρίχθηκε σε αποτελέσματα βασικής έρευνας και την λεπτομερή μελέτη φυσικών φαινομένων, π.χ. φασματοσκοπία ηλεκτρονίων, πυρηνικός συντονισμός, φασματοσκοπία μάζης κλπ



**Πίνακας 1: Αναλυτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού επιφανειών και λεπτών υμενίων.**

Διεγείρουσα δέσμη	Περιοχή ενεργειών	Δευτερογενές σήμα	Ακρονόμιο	Εφαρμογή
<b>Ηλεκτρόνια</b>	20-200 eV	ηλεκτρόνια	LEED <sup>1</sup>	Δομή επιφανειών
	0,3-30 keV	ηλεκτρόνια	SEM <sup>2</sup>	Μορφολογία επιφάνειας
	1-30 keV	Ακτίνες X	EDX <sup>3</sup>	Χημική σύσταση επιφάνειας
	500 eV-10 keV	Ηλεκτρόνια	AES <sup>4</sup>	Χημική σύσταση επιφάνειας
	100-400 keV	Ηλεκτρόνια	TEM <sup>5</sup>	Δομή με υψηλή διακριτική ικανότητα
	100-400 keV	Ηλεκτρόνια, ακτίνες X	STEM <sup>6</sup>	Ακείκονηση, x-ray analysis
<b>Ιόντα</b>	100-400 keV	Ηλεκτρόνια	EELS <sup>7</sup>	Τοπική χημική σύσταση
	0,5-2 keV	Ιόντα	ISS <sup>8</sup>	Χημική σύσταση επιφάνειας
	1-15 keV	Ιόντα	SIMS <sup>9</sup>	Ιχνοστοιχεία συναρτήσει βάθους
	1-15 eV	Άτομα	SNMS <sup>10</sup>	Ιχνοστοιχεία συναρτήσει βάθους
	>1 keV	Ακτίνες X	PIXE <sup>11</sup>	Ανάλυση ιχνοστοιχείων
	5-20 keV	Ηλεκτρόνια	SIM <sup>12</sup>	Χαρακτηρισμός επιφάνειας
<b>Φωτόνια</b>	>1 MeV	Ιόντα	RBS <sup>13</sup>	Χημική σύσταση συναρτήσει βάθους
	> 1 keV	Ακτίνες X	XRF <sup>14</sup>	Χημική σύσταση σε βάθος 1 μm
	> 1 keV	Ακτίνες X	XRD <sup>15</sup>	Κρυσταλλική δομή
	> 1 keV	Ηλεκτρόνια	XPS <sup>16</sup>	Χημική σύσταση επιφάνειας/ατσαση
	Laser	Ιόντα	-	Χημική σύσταση ακτινοβολούμενης περιοχής
	laser	Φώς	LEM <sup>17</sup>	Ανάλυση ιχνοστοιχείων

<sup>1</sup> LEED: Low energy electron diffraction / Περίθλαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας

<sup>2</sup> SEM: Scanning electron microscopy / Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων

<sup>3</sup> EDX :Electron microprobe / Σύστημα μικροανάλυσης ηλεκτρονίων

<sup>4</sup> AES : Auger electron spectroscopy / Φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger

<sup>5</sup> TEM: transmission electron microscopy / Ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης

<sup>6</sup> STEM: Scanning TEM/ TEM σάρωσης

<sup>7</sup> EELS: Electron energy loss spectroscopy /Φασματοσκοπία απώλειας ενέργειας ηλεκτρονίων

<sup>8</sup> ISS: ion-scattering spectroscopy /Φασματοσκοπία σκέδασης ιόντων

<sup>9</sup> SIMS : Secondary ion mass spectroscopy /Φασματοσκοπία μάζης δευτερογενών ιόντων

<sup>10</sup> SNMS :secondary neutral mass spectroscopy / Φασματοσκοπία μάζης δευτερογενών ουδετέρων σωματιδίων

<sup>11</sup> PIXE : particle induced X-ray emission / Εκπομπή ακτίνων X που επάγεται από σωματίδια

<sup>12</sup> SIM : scanning ion microscopy /Μικροσκοπία σάρωσης ιόντων

<sup>13</sup> RBS : Rutherford backscattering / Φασματοσκοπία οπισθοσκέδασης κατά Rutherford

<sup>14</sup> XRF :X-ray fluorescence / Φθορισμός ακτίνων X

<sup>15</sup> XRD : X-ray diffraction / Περίθλαση ακτίνων X

<sup>16</sup> XPS : X-ray photoelectron spectroscopy /Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων

<sup>17</sup> LEM : Laser emission microprobe / Σύστημα μικροανάλυσης εκπομπής από laser

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: Στοιχεία κενού.

Η μελέτη των επιφανειών, από την οπτική γωνία της βασικής φυσικής, γίνεται υπό συνθήκες υπερ-υψηλού κενού για τους εξής λόγους:

1. την επιτυχή προετοιμασία & συντήρηση ατομικώς καθαρών επιφανειών χωρίς προσροφημένες ανεπιθύμητες προσμείξεις, οξειδία κλπ
2. η μέση ελεύθερη διαδρομή των διεγερδόντων και ανιχνευομένων σωματιδίων πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερη των διαστάσεων του πειραματικού θαλάμου έτσι ώστε αυτά να μην υφίστανται γεγονότα σκέδασης από παραμένοντα μόρια αερίου στην ατμόσφαιρα. Εξαιρέση αποτελούν οι φασματοσκοπίες που στηρίζονται στη διέγερση με φωτόνια και την ανίχνευση φωτονίων (photon in-photon out).

Οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το κενό και επηρεάζουν την ταχύτητα επικάλυψης μίας ατομικώς καθαρής επιφάνειας είναι:

- 1) Η πίεση του αερίου που δίνεται από τον ιδανικό νόμο των αερίων

$$n = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} \quad [\text{μορια } \text{m}^{-3}] \quad \text{όπου } P \text{ η πίεση } (\text{N m}^{-2}), k \text{ η σταθερά Boltzmann } (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}), T \text{ η θερμοκρασία } (\text{K})$$

- 2) Η μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda_{\text{mfp}}$  των μορίων στην αέριο φάση

$$\lambda_{\text{mfp}} = \frac{kT}{1.414P\sigma} \quad [\text{m}] \quad \text{όπου } \sigma \text{ η ενεργός διατομή για τη σκέδαση } [\text{m}^2]$$

- 3) Η μοριακή ροή  $F$  που φθάνει στην επιφάνεια είναι κρίσιμη για τον χρόνο ζωής

$$F = \frac{1}{4} n \bar{c} \quad [\text{molecules m}^{-2} \text{ s}^{-1}] \quad \text{όπου } n \text{ μοριακή πυκνότητα } [\text{molecules m}^{-3}] \text{ και } \bar{c} \text{ η μέση μοριακή ταχύτητα } [\text{m s}^{-1}] \text{ που προκύπτει από την ολοκλήρωση της Maxwell-Boltzmann κατανομής των ταχυτήτων και δίνεται από τη σχέση } \bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} \quad [\text{ms}^{-1}]. \text{ Επομένως η ροή που}$$

φθάνει στην επιφάνεια είναι :

$$F = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \text{ που ονομάζεται εξίσωση Hertz-Knudsen (μονάδες SI)}$$

4) Η **έκθεση** μίας επιφάνειας σε ατμόσφαιρα εκφράζεται από το γινόμενο της πίεσης επί τον χρόνο έκθεσης (**Pt** [Pascal s]). Συνηθέστερα ορίζεται ως:

$$\text{έκθεση(Langmuir)} = 10^6 \times P(\text{Torr}) \times t(\text{s})$$

5) Ο **συντελεστής «προσκόλλησης» S** στην επιφάνεια (sticking coefficient) που εκφράζει το ποσοστό των μορίων που φθάνουν στην επιφάνεια και προσροφώνται σε αυτή. Παίρνει τιμές από 0 έως 1 και εξαρτάται από τον βαθμό επικάλυψης της επιφάνειας, την θερμοκρασία, τον προσανατολισμό κλπ.

6) Ο **βαθμός επικάλυψης της επιφάνειας θ** μπορεί να ορισθεί με τους εξής τρόπους:

1. ως ο αριθμός προσροφημένων σωματιδίων ανά μονάδα επιφάνειας
2. ως το ποσοστό της μέγιστης εφικτής επικάλυψης

$$\theta = \frac{\text{πραγματική επικάλυψη}}{\text{επικάλυψη κορεσμού}}, \quad 0 < \theta < 1$$

3. συναρτήσει της ατομικής πυκνότητας της επιφάνειας του υποστρώματος

$$\theta = \frac{\text{πλήθος προσροφημένων σωματιδίων ανά μονάδα επιφάνειας}}{\text{πλήθος ατόμων ανά μονάδα επιφάνειας του υποστρώματος}}$$

Η εξάρτηση του θ από την πίεση δίνεται από τη σχέση :  $\theta = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P}$  όπου η σταθερά α

αυξάνει με την ισχύ των δεσμών που σχηματίζουν τα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια και τη θερμοκρασία.

**Μονοστρωματική** κάλυψη της επιφάνειας (1ML-monolayer) αντιστοιχεί στη μέγιστη εφικτή συγκέντρωση προσροφημένων σωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος. (Τυπική επιφανειακή πυκνότητα  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ).

**Τέλος ο χρόνος που απαιτείται για να καλυφθεί η επιφάνεια ενός υποστρώματος με ένα μονοστρωματικό υμένιο (1ML) από αέρια της ατμόσφαιρας εξαρτάται από:** τη ροή F, την ατομική πυκνότητα της επιφάνειας, τον συντελεστή προσκόλλησης S κλπ και δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{t}{\text{ML}} \approx \frac{10^{19}}{F} \quad [\text{s}]$$

## 2.1 Στοιχεία συστημάτων κενού.

Η τεχνολογία του υπερυψηλού κενού (UHV) αναπτύχθηκε ραγδαία και έγινε ευρέως διαθέσιμη εμπορικά κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960. Η μονάδα που χρησιμοποιείται ευρέως για την μέτρηση της πίεσης είναι το Torr. Επίσης χρησιμοποιούνται οι μονάδες atm, mbar και Pascal (χρησιμοποιείται σπανιότατα). Η σχέση μεταξύ των μονάδων πίεσης παρατίθεται στον Πίνακα 2.1.

**Πίνακας 2.1:** Μονάδες μέτρησης πίεσης

Μονάδα	Πίεση & ισοδυναμίες
• Pascal	1 Pa = 1 N m <sup>-2</sup>
• Ατμοσφαιρική πίεση (atm)	1 atm = 760 Torr = 1.013 x 10 <sup>5</sup> Pa = 1013 mbar
• Bar	1 bar = 0.987 atm = 750 Torr = 10 <sup>5</sup> Pa
• Torr	1 Torr = 1 mmHg = 133.3 Pa

Τα συστήματα κενού, ανάλογα με την πίεση που επιτυγχάνουν, διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

Ονομασία	Περιοχή πιέσεων
• Χαμηλό κενό	1-10 <sup>-3</sup> Torr
• Ενδιάμεσο κενό	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-5</sup> Torr
• Υψηλό κενό	10 <sup>-6</sup> -10 <sup>-8</sup> Torr
• Υπερυψηλό κενό	<10 <sup>-9</sup> Torr

Μερικές χαρακτηριστικές ιδιότητες των διαφόρων κατηγοριών κενού παρατίθενται στον Πίνακα 2.2.

**Πίνακας 2.2** : Χαρακτηριστικές ιδιότητες συστημάτων κενού. Η μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda_{mfp}$  είναι η μέση απόσταση που διανύεται από τα μόρια μεταξύ δύο διαδοχικών γεγονότων σκέδασης.

Κενό	Πίεση (Torr)	Πυκνότητα αερίου (μόρια $\text{cm}^{-3}$ )	Μέση ελεύθερη διαδρομή (m)	Χρόνος/ Monolayer (s)
• Ατμόσφαιρα	760	$2 \times 10^{25}$	$7 \times 10^{-8}$	$10^{-9}$
• Χαμηλό κενό	1	$3 \times 10^{22}$	$5 \times 10^{-5}$	$10^{-6}$
• Ενδιάμεσο κενό	$10^{-3}$	$3 \times 10^{19}$	$5 \times 10^{-2}$	$10^{-3}$
• Υψηλό κενό	$10^{-6}$	$3 \times 10^{16}$	50	1
• Υπερυψηλό κενό	$10^{-10}$	$3 \times 10^{12}$	$5 \times 10^5$	$10^4$

Όπως φαίνεται από τον ανωτέρω Πίνακα, η συνθήκη του υπερυψηλού κενού είναι απαραίτητη για τη διατήρηση μίας ατομικώς καθαρής επιφάνειας επί μακρόν. Τυπική τιμή της  $\lambda_{mfp}$  υπό ατμοσφαιρική πίεση στη θερμοκρασία δωματίου είναι  $\cong 500 \text{\AA}$ .

## 2.2 Ταχύτητα άντλησης.

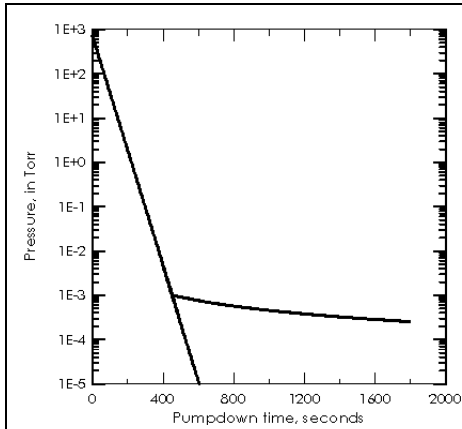
Η ταχύτητα άντλησης  $S$  ορίζεται ως ο όγκος του αερίου ( $V_{gas}$ ) που αντλείται από ένα σύστημα ανά μονάδα χρόνου όταν η πίεση στην αντλία είναι  $P$ , δηλαδή  $S = V_{gas} / P$ .

Θεωρούμε ένα σύστημα όγκου  $V$  (liters), υπό πίεση  $p$  (mbarr ή Torr), που αντλείται με μία αντλία που έχει ταχύτητα άντλησης  $S$  (liters/s). Εάν στο σύστημα εμφανίζεται διαρροή  $Q$  (που μετράται σε Torr liters/s ή mbarr liters/s), η εξίσωση που περιγράφει την άντληση του συστήματος είναι η εξής:

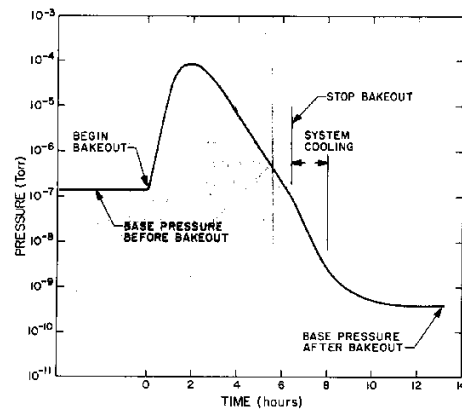
$$pS = -V \frac{dp}{dt} + Q$$

όπου  $Q=Q_1+Q_0$ . Η συνιστώσα της διαροής  $Q_1$  περιγράφει την αύξηση της πίεσης στο σύστημα λόγω εισόδου αέρα από το περιβάλλον ενώ η  $Q_0$  περιγράφει την αύξηση της πίεσης λόγω εκρόφησης αερίων από τα τοιχώματα του συστήματος (εικονική διαρροή). Η πίεση του συστήματος στο όριο των μικρών και μεγάλων χρόνων έχει ως εξής:

- Στο όριο των μικρών χρόνων:  $p = p_o \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)$  όπου  $\tau=V/S$ . Εάν οι διαρροή στο σύστημα είναι αμελητέα τότε η φάση αυτή τελειώνει σε χρονικό διάστημα  $10\tau=10(V/S)$ . Για παράδειγμα, σε ένα σύστημα όγκου 10 liters και για ταχύτητα άντλησης  $S=10$  liters/s προκύπτει ότι η αρχική φάση της άντλησης τελειώνει σε χρόνο  $10\tau=10s$ .
- Στο όριο των μεγάλων χρόνων: Αν η επιθυμητή τελική πίεση είναι  $p_u=Q/S$  και το σύστημα δεν έχει διαρροή τότε η αύξηση της πίεσης θα οφείλεται μόνον στην εκρόφιση των αερίων που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του συστήματος. Για παράδειγμα, σε σύστημα όγκου 50 Liters και επιφάνεια τοιχωμάτων  $1 \text{ m}^2$ , η τυπική τιμή του  $Q_o$  είναι  $Q_o=qA$ , όπου το  $q$  παίρνει τυπική τιμή της τάξης  $10^{-8} \text{ mbar liter m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Αυτή η πίεση επιτυγχάνεται μόνον μετά από διαδικασία **bakeout** κατά την οποία ολόκληρο το σύστημα θερμαίνεται εξωτερικά (στους  $150-220 \text{ }^\circ\text{C}$  για 12-24 hrs) έτσι ώστε να επιταχυνθεί η διαδικασία της εκρόφισης των αερίων από τα τοιχώματα. Η μεταβολή της πίεσης σε σύστημα που υφίσταται άντληση φαίνεται στο Σχήμα 2.1. Η βραδεία μεταβολή της πίεσης στην περιοχή των μεγάλων χρόνων άντλησης οφείλεται στην εκρόφιση των προσροφημένων αερίων από τα τοιχώματα του συστήματος. Η επίδραση του bake-out φαίνεται στο Σχήμα 2.2. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2, ο ρυθμός εκρόφισης των αερίων μεγιστοποιείται όταν το σύστημα θερμανθεί ενώ η τελική πίεση του συστήματος μετά το bake-out βελτιώνεται κατά 3 τάξεις μεγέθους. Οι συνθήκες του bake-out περιορίζονται από τα πλαστικά μέρη, μονωμένα ηλεκτρικά σύρματα κλπ που ενδεχομένως υπάρχουν στο σύστημα. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε συστήματα UHV πρέπει να έχουν μικρή τάση ατμών. Το ατσάλι, ο χαλκός το αλουμίνιο καθώς και κεραμικά που χρησιμοποιούνται σε συστήματα UHV έχουν τυπικό ρυθμό εκρόφισης της τάξης  $q$  των  $2 \times 10^{-12} \text{ mbar liter s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  μετά από bake-out στους  $200^\circ\text{C}$ .



**Σχήμα 2.1:** Μεταβολή της πίεσης σε σύστημα κενού συναρτήσει του χρόνου άντλησης.



**Σχήμα 2.2:** Μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του χρόνου άντλησης, πριν, κατά τη διάρκεια και μετά το bake-out.

### 2.3 Η έννοια της αγωγιμότητας στα συστήματα κενού.

Αν θεωρήσουμε 2 πειραματικούς θαλάμους που βρίσκονται υπό πίεση  $P_1$  και  $P_2$  και συνδέονται μέσω ανοίγματος εμβαδού  $A$  τότε η ροή από τον θάλαμο υψηλής προς τον θάλαμο χαμηλής πίεσης δίνεται από τη σχέση  $Q = C(P_1 - P_2)$  όπου η ροή  $Q$  μετράται σε μονάδες Torr liter  $s^{-1}$  η δε σταθερά αναλογίας  $C$  ονομάζεται αγωγιμότητα και μετράται σε liters  $s^{-1}$ . Η αγωγιμότητα είναι συνάρτηση της γεωμετρίας των συστημάτων κενού. Για παράδειγμα η αγωγιμότητα  $C$  ενός ανοίγματος (οπής) διαμέτρου  $D$  (cm) δίνεται από τη σχέση:

$$C = 2.86 \sqrt{\frac{T}{M}} D \quad \text{όπου } M \text{ η μοριακή μάζα του αερίου που αντλείται και } T \text{ η}$$

θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin. Η αγωγιμότητα ενός σωλήνα διαμέτρου  $D$ , διατομής  $A$  και μήκους  $L$  (cm) δίνεται από τη σχέση:

$$C = 6.18 \frac{A^2}{DL} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{liters/s}).$$

Οι αγωγιμότητες σε ένα σύστημα κενού μπορούν να συνδέονται εν σειρά ή παράλληλα. Στην πρώτη περίπτωση η αγωγιμότητα του συστήματος δίνεται από σχέση της μορφής:

$\frac{1}{C_{sys}} = \sum_i \frac{1}{C_i}$  και επομένως η συνολική αγωγιμότητα είναι μικρότερη όλων των επί

μέρους αγωγιμοτήτων. Όταν οι αγωγιμότητες συνδέονται παράλληλα τότε :

$$C_{sys} = \sum_i C_i$$

Η ταχύτητα άντλησης μειώνεται από την μικρή αγωγιμότητα που παρουσιάζουν τα ανοίγματα (ports) και οι σωληνώσεις που παρεμβαίνουν μεταξύ της αντλίας και του συστήματος κενού. Η χρήση σωλήνων μεγάλης διαμέτρου δεν αποτελεί λύση του προβλήματος αφού αυξάνουν τον όγκο του συστήματος και την επιφάνεια από την οποία γίνεται εκρόφηση προσροφημένων αερίων. Επομένως χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στον σχεδιασμό των συστημάτων κενού έτσι ώστε να επιλεγεί η κατάλληλη αντλία και η κατάλληλη γεωμετρία. Αν η αγωγιμότητα των σωληνώσεων (που βρίσκονται εν σειρά) είναι  $C_i$  και η ταχύτητα της αντλίας είναι  $S_0$  τότε η πραγματική ταχύτητα άντλησης δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{1}{S} = \sum \frac{1}{C_i} + \frac{1}{S_0}$$

Προφανώς οι αγωγιμότητες  $C_i$  πρέπει να επιλεγούν έτσι ώστε η  $S$  να μην είναι πολύ μικρότερη της  $S_0$ . Όταν η γεωμετρία του συστήματος δεν επιτρέπει την ταχεία άντληση τότε είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν περισσότερες από μία αντλίες κατανομημένες κατά μήκος του συστήματος. Σε αυτή την περίπτωση οι αγωγιμότητες κατανομούνται παράλληλα και ισχύει:  $S = \sum S_i$  και  $C = \sum C_i$ .

#### 2.4 Τύποι αντλιών & διατάξεις μέτρησης της πίεσης.

Οι αντλίες διαχωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: μεταφοράς αερίου και παγίδευσης αερίου. Οι αντλίες μεταφοράς αερίου απομακρύνουν τα αέρια μόνιμα, βγάζοντας τα στην ατμόσφαιρα. Αντίθετα οι αντλίες παγίδευσης αερίου προκαλούν συμπύκνωση ή χημική παγίδευση του αερίου σε κατάλληλες επιφάνειες που βρίσκονται μέσα στον υπό άντληση θάλαμο. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα των δύο τύπων αντλιών είναι τα εξής:

- Αντλίες μεταφοράς αερίου: περιστροφικές μηχανικές, διαχύσεως, turbomolecular.



- Αντλίες παγίδευσης αερίου: προσρόφησης, sputter-ion (ιοντικές) και κρυοαντλίες.

Οι αντλίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δημιουργήσουν υπερυψηλό κενό είναι οι εξής: turbomolecular, διαχύσεως, sputter-ion (ιοντικές), ή κρυοαντλίες. Τα κριτήρια που χρησιμοποιούνται για την επιλογή της κατάλληλης αντίας είναι τα παρακάτω:

- Τα γενικά χαρακτηριστικά της αντίας
- Η ταχύτητα άντλησης και το μέγεθος των ανοιγμάτων που υπάρχουν στο σύστημα
- Μέγεθος, βάρος και κόστος της αντίας

Μεταξύ των γενικών χαρακτηριστικών της αντίας πρέπει να σημειωθούν τα εξής.

- Μηχανικές περιστροφικές αντλίες: υπάρχουν αντλίες ενός και δύο σταδίων που επιτυγχάνουν κενό της τάξης του  $10^{-2}$  και  $10^{-4}$  Torr, αντίστοιχα. Χρησιμοποιούνται σαν βοηθητικές όταν απαιτείται προκαρακτικό κενό, π.χ. πριν από μία αντλία διαχύσεως, turbomolecular κλπ.
- Αντλίες roots: έχουν μεγάλη ταχύτητα άντλησης (μέγιστη στην περιοχή  $10^{-3}$ -20 Torr) και μπορούν να πετύχουν κενό της τάξης του  $10^{-5}$  Torr με την βοήθεια μίας περιστροφικής. Είναι κατάλληλες για συστήματα υλικών (π.χ. sputtering και LPCVD) στα οποία καταναλώνεται μεγάλος όγκος αερίων ενώ η πίεση λειτουργίας τους είναι της τάξης του 1 Torr.
- οι turbomolecular αντλίες έχουν μεγάλη έξοδο (throughput), τυπική ταχύτητα άντλησης  $10^3$  liters/s και πετυχαίνουν κενό χαμηλότερο του  $<10^{-10}$  Torr. Δεν έχουν την ικανότητα να αντλήσουν ικανοποιητικώς ελαφριά μόρια με μικρή μάζα και ιδιαίτερα υδρογόνο ενώ είναι ακριβές και υποφέρουν από κραδασμούς.
- Οι sputter-ion έχουν φτωχές επιδόσεις στα σπάνια αέρια ενώ παγιδεύουν τα αέρια που αντλούν μέσα στο σύστημα. Επομένως δεν είναι κατάλληλες να αντλήσουν ένα βαρύ φορτίο ενώ είναι ικανές να διατηρήσουν το κενό σε ένα καθαρό στατικό σύστημα. Επίσης δεν μπορούν να αντλήσουν αέρια που αντιδρούν χημικώς (π.χ.  $\text{CH}_4$  όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.3). Η ικανότητα άντλησής τους βελτιώνεται

όταν ψύχονται με νερό ή υγρό N<sub>2</sub>. Στον Πίνακα 2.3 παρατίθενται τυπικές τιμές ταχύτητας άντλησης αντλίας εξάχνωσης τιτανίου (TSP).

- Οι κρυοαντλίες έχουν πολύ υψηλή ταχύτητα και δημιουργούν πολύ καθαρό κενό στην περιοχή πιέσεων 10<sup>-3</sup>-10<sup>-10</sup>Torr. Παγιδεύουν τα μόρια του αέρα σε επιφάνειες που ψύχονται σε θερμοκρασία <120K. Η παγίδευση των αερίων μπορεί να γίνει σε διάφορες επιφάνειες όπως: μεταλλικές επιφάνειες, μικροπορώδεις επιφάνειες ή επιφάνειες που ψύχονται σε T=20K. Για την λειτουργία τους απαιτείται η χρήση αντλίας που δημιουργεί προκαταρκτικό κενό της τάξης του 10<sup>-3</sup> Torr, είναι πολύ ακριβές και δεν μπορούν να αντλήσουν ικανοποιητικά αέρια όπως H<sub>2</sub>, Ne και He που έχουν υψηλή τάση ατμών στους 20K.

**Πίνακας 2.3:** Τυπικές τιμές ταχύτητας άντλησης αντλίας εξάχνωσης Ti (liter s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>).

T (K)	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>
293	3	4	2	9	8	3	0
77	10	10	6	11	9	14	0

**Διατάξεις για την μέτρηση της πίεσης και της χημικής σύστασης της αερίου φάσης.**

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες μετρητών κενού.

- Οι ιοντικοί μετρητές (ion gauges) που επίσης είναι γνωστοί με το εμπορικό όνομα Bayard-Alpert gauges: χρησιμοποιούνται στην περιοχή πιέσεων 10<sup>-5</sup> έως 10<sup>-3</sup> Torr. Η αρχή λειτουργίας τους στηρίζεται στον ιονισμό του αερίου από ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από ένα θερμαινόμενο νήμα. Το ρεύμα των ιόντων που μετράται είναι ευθέως ανάλογο του αριθμού των μορίων και της πίεσης μέσα στο σύστημα κενού.
- Οι μετρητές Pirani (Pirani gauges) και οι μετρητές θερμοζεύγους στηρίζονται στην μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας του αερίου που είναι γραμμικώς ανάλογη της πίεσης του αερίου. Λειτουργούν στην περιοχή πιέσεων 1 atm - 10<sup>-4</sup> Torr. Χρησιμοποιούνται συνήθως για την μέτρηση του προκαταρκτικού κενού.

- Οι μετρητές χωρητικότητας (capacitance gauges) ή Baratron (εμπορικό όνομα) λειτουργούν με υψηλή ακρίβεια σε πιέσεις 1 atm-  $10^{-5}$  Torr (διαφορετικές κεφαλές χρησιμοποιούνται για διαφορετικές περιοχές πίεσης).

Η χημική σύσταση της αερίου φάσης σε ένα σύστημα κενού ταυτοποιείται με τη βοήθεια ενός φορητού φασματογράφου μάζης. Τα αέρια που συνήθως βρίσκονται στην ατμόσφαιρα ενός UHV συστήματος μετά από το bake-out είναι  $H_2$ , CO και  $H_2O$ .

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>: Μέθοδοι προετοιμασίας καθαρών επιφανειών.

Η βέλτιστη μέθοδος προετοιμασίας μίας καθαρής επιφάνειας εξαρτάται από τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του υπό μελέτη κρυστάλλου. Ο δε ορισμός της καθαρής επιφάνειας εξαρτάται από την διακριτική ικανότητα της διαγνωστικής μεθόδου που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της επιφάνειας. Συνήθως ο έλεγχος της επιφάνειας για προσροφημένα στοιχεία ή/και οξειδία γίνεται με φασματοσκοπία ηλεκτρονίων Auger ενώ η κρυσταλλικότητα της επιφάνειας ελέγχεται με περίθλαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (LEED-low energy electron diffraction).

### 3.1 Μέθοδοι προετοιμασίας ατομικώς καθαρών επιφανειών.

Μερικές από τις ευρέως διαδεδομένες μεθόδους προετοιμασίας ατομικώς καθαρών επιφανειών είναι οι παρακάτω:

- **Σπάσιμο** (cleaving) ενός κρυστάλλου όγκου κατά διεύθυνση εύκολου σχισμού, υπό συνθήκες υπερυψηλού κενού (ultra high vacuum-UHV). Η μέθοδος δεν εφαρμόζεται σε λεπτά υμένια.
- **Βομβαρδισμός της επιφάνειας με ιόντα ευγενών αερίων** (sputtering) και ανόπτηση. Ιόντα αερίου (που συνήθως είναι Ar) επιταχύνονται υπό διαφορά δυναμικού  $10^2$ - $10^3$ V και βομβαρδίζουν την επιφάνεια απομακρύνοντας τα προσροφημένα μόρια και αφαιρώντας λίγα monolayers από το μητρικό υλικό. Η μέθοδος είναι καταστροφική και συχνά συνοδεύεται από ανόπτηση που προκαλεί αναδόμηση της επιφάνειας. Η διαδοχή sputtering/ανόπτησης συνεχίζεται έως ότου αναδυθεί η καθαρή επιφάνεια.
- **Ανόπτηση** σε υψηλή θερμοκρασία, υπό συνθήκες UHV, που προκαλεί εκρόφηση ή/και εξαέρωση των προσροφημένων μορίων.
- **Χημικές αντιδράσεις**: οι επιφάνειες των μετάλλων καθαρίζονται συχνά με τη χρήση  $H_2$  ή/και  $O_2$ .
- **Επιταξιακή ανάπτυξη** επάνω σε υπόστρωμα υπό συνθήκες UHV.

- **Η υγρή ή ξηρή χημική χάραξη** (wet or dry etching) σε συνδυασμό με ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία.

Η έκθεση μίας ατομικώς καθαρής επιφάνειας στην ατμόσφαιρα έχει σαν αποτέλεσμα την «μόλυνσή» της λόγω προσρόφησης αερίων από την ατμόσφαιρα ή/και οξείδωσης. Επομένως η προετοιμασία, διατήρηση και μελέτη των επιφανειών που είναι καθαρές σε ατομικό επίπεδο γίνεται σε περιβάλλον UHV, με πίεση στην περιοχή  $10^{-10}$  –  $10^{-11}$  Torr.

### **3.2 Μέθοδοι καθαρισμού επιφανειών για εφαρμογές στην κατασκευή διατάξεων.**

---

Και σε αυτή την περίπτωση η βέλτιστη μέθοδος προετοιμασίας μίας επιφάνειας προσαρμόζεται στις ιδιότητες του κάθε υλικού. Πριν από τις εξειδικευμένες διαδικασίες καθαρισμού για την απομάκρυνση μεταλλικών προσμείξεων και οξειδίων, τα δείγματα υφίστανται έναν αρχικό καθαρισμό σε θερμούς οργανικούς διαλύτες που απομακρύνουν κόλλες, λιπαντικά κ.λ.π. που προσκολλώνται στην επιφάνεια κατά την κοπή, γυάλισμα και άλλα βήματα προετοιμασίας των υποστρωμάτων. Τα υποστρώματα καθαρίζονται διαδοχικά σε ζεστό τριγλωροαιθυλένιο, ακετόνη και μεθανόλη (5-10min σε κάθε διαλύτη), ξεπλένονται με απιονισμένο  $H_2O$  και στεγνώνονται με ροή ξηρού  $N_2$ . Στο στάδιο αυτό μπορούν να αποθηκευτούν για μικρό χρονικό διάστημα σε μεθανόλη.

Πολύ χαρακτηριστικό παράδειγμα εξειδικευμένου καθαρισμού είναι η διαδικασία καθαρισμού του Si πριν από την κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Η μέθοδος που έχει καθιερωθεί στη βιβλιογραφία αναπτύχθηκε στα εργαστήρια της RCA, είναι γνωστή σαν μέθοδος καθαρισμού RCA, και συνίσταται από τα παρακάτω βήματα:

#### **Καθαρισμός RCA για το Si.**

1. Καθαρισμός από τα οργανικά υπολείμματα και βαρέα μέταλλα σε μείγμα  $NH_4OH:H_2O_2:H_2O$  με αναλογίες 1:1:5 έως 1:2:7, στους  $75-85^{\circ}C$ , για 10-20min,

υπό ανάδευση. Στο στάδιο αυτό οξειδώνονται όλες οι οργανικές προσμείξεις στην επιφάνεια του wafer και απομακρύνονται βαρέα μέταλλα όπως Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Ag.

2. Διάβρωση του οξειδίου  $\text{SiO}_2$  σε διάλυμα  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  υπό αναλογία 10:1 για 30sec.
  3. Καθαρισμός από τις ιοντικές προσμείξεις σε διάλυμα  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  με αναλογίες 1:1:6 έως 1:2:8, στους  $75\text{-}85^\circ\text{C}$ , για 10-20min, υπό ανάδευση. Στο στάδιο αυτό απομακρύνονται μέταλλα όπως Al, Mg και αλκάλια.
- Μετά από κάθε ένα από τα παραπάνω βήματα τα wafers ξεπλένονται με απιονισμένο  $\text{H}_2$  με υψηλή ειδική αντίσταση ( $>8 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).

Σήμερα υπάρχουν πολλές τροποποιήσεις της RCA, που αναπτύχθηκαν σε διάφορα εργαστήρια. Για παράδειγμα το βήμα 3 ενίοτε αντικαθίσταται από :

- χημική χάραξη σε διάλυμα HF (5%) που αφήνει την επιφάνεια καλυμμένη με υδρογόνο. Το βήμα αυτό συνήθως προηγείται επιταξιακής ανάπτυξης MBE. Το υδρογόνο εκροφάται με UHV ανόπτηση στους  $500\text{-}900^\circ\text{C}$  και αφήνει την καθαρή επιφάνεια με αναδόμηση που εξαρτάται από τη θερμοκρασία ανόπτησης και τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό του δείγματος<sup>18</sup>.
- Χημική χάραξη σε διάλυμα  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$  (απομάκρυνση μεταλλικών προσμείξεων).

### **Καθαρισμός GaAs.**

Γίνεται με τρόπο παρόμοιοι με αυτόν του Si. Μετά από το στάδιο καθαρισμού με τους οργανικούς διαλύτες ακολουθεί η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων με χημική χάραξη σε διάλυμα  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:1:80) στους  $70^\circ\text{C}$ . Το συγκεκριμένο διάλυμα έχει μεγάλη ταχύτητα χάραξης ( $4\mu\text{m/hr}$ ) και επομένως αρκεί η εμβάπτιση σε αυτό του wafer για λίγα min.

### **3.3 Ξηρές μέθοδοι καθαρισμού της επιφάνειας.**

Ένα σημαντικό μειονέκτημα των ανωτέρω μεθόδων που βασίζονται σε διαλύτες και οξέα είναι ότι επιβάλλουν την κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων επικίνδυνων για την

υγεία και το περιβάλλον τοξικών αντιδραστηρίων. Γι' αυτό έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι καθαρισμού στην αέριο φάση που μειώνουν σημαντικά την χρήση υγρών αντιδραστηρίων. Έτσι άνυδρο HF μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ξηρή χημική χάραξη του SiO<sub>2</sub>, μειώνοντας την χρήση χημικών κατά έναν παράγοντα 200. Ένα άλλο πλεονέκτημα των μεθόδων ξηρού καθαρισμού είναι ότι γίνονται υπό συνθήκες κενού και επομένως είναι συμβατές και μπορούν να ολοκληρωθούν σε βιομηχανικές γραμμές παραγωγής. Το σημαντικό μειονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι ότι δεν μπορούν να απομακρύνουν σωματίδια που είτε υπάρχουν στην επιφάνεια των wafers είτε δημιουργούνται κατά την διάρκεια της χημικής χάραξης. Γι' αυτό στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται συνδυασμός υγρών και ξηρών μεθόδων. Αντιπροσωπευτικές μέθοδοι ξηρής χημικής χάραξης περιλαμβάνουν:

- Απομάκρυνση οξειδίων: χρησιμοποιούνται άνυδρο HF και ατμός HF/H<sub>2</sub>O
- Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και αλκαλίων: χρησιμοποιούνται άνυδρα αέρια NH<sub>4</sub>OH, NF<sub>3</sub> και HCl και τελικά το wafer ξεπλένεται με απιονισμένο H<sub>2</sub>O.
- Απομάκρυνση οργανικών ουσιών (π.χ. φωτοευπαθών ουσιών): χρησιμοποιούνται όζον και ατομικό οξυγόνο.

### 3.4 Καθαρισμός από επιφανειακά οξείδια.

---

Οι προηγούμενες μέθοδοι καθαρισμού χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από την επιφάνεια και είναι κατάλληλες για την προετοιμασία των wafers για εφαρμογές /κατεργασίες όπως η επιταξία, η διάχυση προσμείξεων, και η ανόπτηση μετά από εμφύτευση ιόντων. Όταν όμως πρόκειται να κατασκευασθούν επαφές Schottky (μετάλλου ημιαγωγού) ή ηλεκτρόδια πύλης εφαρμόζεται ιδιαίτερη διαδικασία απομάκρυνσης των ενδογενών οξειδίων που αναπτύσσονται στην επιφάνεια των ημιαγωγών μόλις εκτεθούν στην ατμόσφαιρα.

Τα wafers Si μόλις εκτεθούν στην ατμόσφαιρα καλύπτονται από ένα ενδογενές οξείδιο πάχους 10-30Å που διαλύεται εύκολα σε διάλυμα  $\cong$  5% HF. Το HF αφήνει την επιφάνεια αδρανοποιημένη (passivated) με δεσμούς Si-H στους οποίους το H αντικαθίσταται σταδιακά από οξυγόνο. Το οξείδιο αυτό διασπάται με μικρής

---

<sup>18</sup> Ανόπτηση στους 900°C προκαλεί αναδόμηση 2x1 σε Si (100) και 7x7 σε Si (111).

διάρκειας ανόπτηση στους  $\cong 850^{\circ}\text{C}$  και ακολουθεί η επιμετάλλωση. Η μέθοδος είναι επιτυχής όταν το δείγμα μεταφερθεί σε περιβάλλον υψηλού κενού σε χρόνο  $\leq 15\text{min}$  από την εφαρμογή του HF.

Μια εναλλακτική μέθοδος καθαρισμού είναι το sputtering που γίνεται υπό συνθήκες υψηλού κενού και επομένως είναι συμβατό με την επιμετάλλωση και μπορεί να γίνει στον ίδιο αντιδραστήρα.

Το ενδογενές οξείδιο του GaAs αναπτύσσεται σε ατομικά καθαρές επιφάνειες ταχύτητα με αρχικό πάχος  $8\text{\AA}$  και φθάνει τα  $20\text{\AA}$  μέσα σε 1hr έκθεσης στην ατμόσφαιρα. Το οξείδιο αυτό συνίσταται από ένα μη-στοιχειομετρικό μείγμα  $\text{As}_2\text{O}_3$  και  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  με περίσσεια  $\text{As}_2\text{O}_3$  και συνήθως διασπάται με εξάχνωση. Το sputtering δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί γιατί αλλοιώνει την χημική σύσταση της επιφάνειας λόγω της διαφορετικής απόδοσης sputtering του Ga και του As. Γενικά ο καθαρισμός της επιφάνειας του GaAs και των άλλων ενώσεων III-V είναι δύσκολος & εξειδικευμένος και δεν θα συζητηθεί περαιτέρω.

### 3.5 Προσρόφηση.

---

Η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική και χημική, ανάλογα με την ισχύ των δεσμών που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια των αερίων και την επιφάνεια. Στην φυσική προσρόφηση οι δεσμοί είναι τύπου van der Waals με τυπική ενέργεια προσρόφησης μικρότερη των  $10\text{kcal/mole}$ . Στην χημική προσρόφηση σχηματίζονται ιοντικοί ή ομοιοπολικοί δεσμοί με ενέργειες προσρόφησης μεγαλύτερες των  $10\text{kcal/mole}$ .

*Η ενέργεια προσρόφησης  $\Delta H_{\text{ads}}$  (heat of adsorption) ορίζεται ως η μέση ενέργεια του δεσμού ανάμεσα σε ένα μόριο του αερίου και την στερεά επιφάνεια, και επομένως είναι ανάλογη του βάθους ενός φράγματος δυναμικού το οποίο δημιουργείται από την αλληλεπίδραση.*

*Ο χρόνος παραμονής  $\tau$  (residence time) των μορίων επάνω στην επιφάνεια εξαρτάται από την ενθαλπία  $\Delta H_{\text{ads}}$  και δίδεται από τη σχέση:*



$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (2.6)$$

όπου η σταθερά  $\tau_0 \approx 10^{-12} \text{sec}$ . Στην περίπτωση της φυσικής προσρόφησης  $\tau \cong \tau_0$  ενώ στην χημική προσρόφηση  $\tau \gg \tau_0$ . Πρέπει να σημειωθεί ότι η  $\Delta H_{\text{ads}}$  συνήθως δίνεται για αριθμό μορίων ίσο προς τον αριθμό Avogadro, γι' αυτό στην σχέση για το  $\tau$  υπεισέρχεται η σταθερά των αερίων R αντί της σταθεράς Boltzmann  $k_B$ .

Η επιφανειακή συγκέντρωση  $\sigma$  των προσροφημένων ατόμων/μορίων εξαρτάται από τον αριθμό των μορίων που προσπίπτουν στην επιφάνεια στη μονάδα του χρόνου καθώς και από τον χρόνο παραμονής  $\tau$ . Για μικρές επικαλύψεις, οπότε υπάρχουν πολλές ελεύθερες θέσεις για προσρόφηση, η συγκέντρωση στην επιφάνεια δίδεται από τη σχέση:

$$\sigma = \tau \frac{dN_S}{dt} \cong 3.5 \times 10^{22} \frac{P\tau_0}{\sqrt{MT}} \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Ενδεικτικές τιμές της  $\Delta H_{\text{ads}}$  για χημική προσρόφηση αερίων σε επιφάνειες μετάλλων παρατίθενται στον Πίνακα 3.1. Οι μεγάλες τιμές  $\Delta H_{\text{ads}}$  απαντώνται για μεγάλες τιμές του sticking coefficient, κάτι που διευκολύνει την επικάλυψη σημαντικού μέρους της επιφάνειας.

**Πίνακας 3.1:** Ενδεικτικές τιμές ενέργειας προσρόφησης για διάφορα αέρια σε μεταλλικές επιφάνειες.

Αέριο	Υπόστρωμα	$\Delta H_{\text{ads}}$ (kcal/mole)	Αέριο	Υπόστρωμα $\alpha$	$\Delta H_{\text{ads}}$ (kcal/mole)
<b>H<sub>2</sub></b>	Ta	45	<b>N<sub>2</sub></b>	Ta	140
	W	45		W	95
	Fe	32		Fe	70
<b>O<sub>2</sub></b>	W	194	<b>CO</b>	W	82
	Mo	172		Ti	153
	Ot	70		Fe	46

### 3.6 Η επίδραση του προσανατολισμού.

---

Πολλές από τις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών εξαρτώνται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό της επιφάνειας που καθορίζει χαρακτηριστικά όπως η απόσταση και η διαδοχή των ατομικών επιπέδων, η επιφανειακή ατομική πυκνότητα και η πυκνότητα των ελεύθερων δεσμών συγγενείας στην επιφάνεια (dangling bonds). Εν είδει παραδείγματος θα συζητηθεί το Si, η επιφάνεια του οποίου έχει μελετηθεί εκτενώς.

Στο Si η μικρότερη απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων είναι  $3.135\text{\AA}$  και απαντάται στα επίπεδα  $\{111\}$ . Επομένως η ανάπτυξη κατά μήκος της διεύθυνσης  $\langle 111 \rangle$  είναι η βραδύτερη αφού γίνεται με την πιο πυκνή επιστοίβαξη. Ομως είναι η ευκολότερη δυνατή (και επομένως η φθηνότερη) και γι' αυτό και χρησιμοποιείται εκτενώς στη βιομηχανία του Si.

Η ατομική πυκνότητα στα κύρια επίπεδα ακολουθεί τον λόγο  $\{100\}:\{110\}:\{111\}=1:1.414:1.155$ . Τα άτομα του Si στα επίπεδα  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  και  $\{111\}$  έχουν 2, 1 και 1 ελεύθερο δεσμό συγγενείας αντίστοιχα. Επομένως η πυκνότητα των ελεύθερων δεσμών συγγενείας ακολουθεί τον λόγο  $\{100\}:\{110\}:\{111\}=1:0.707:0.577$ . Η ταχύτητα χημικής χάραξης είναι ανάλογη της πυκνότητας των ελεύθερων δεσμών συγγενείας και επομένως είναι βραδύτερη κατά μήκος της διεύθυνσης  $\langle 111 \rangle$ .

Η αντοχή σε εφελκυσμό (tesile strenth) είναι μέγιστη κατά μήκος της  $\langle 111 \rangle$  και ισούται με  $0,35 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ . Επίσης το μέτρο ελαστικότητας (modulus of elasticity) κατά μήκος της  $\langle 111 \rangle$  είναι υψηλότερο από ότι κατά μήκος των άλλων διευθύνσεων ( $1.9 \times 10^{12}$ ,  $1.7 \times 10^{12}$ ,  $1.3 \times 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$  κατά μήκος των  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  και  $\langle 100 \rangle$ , αντίστοιχα). Επομένως η διεύθυνση εύκολου σχισμού είναι κάθετα στη διεύθυνση  $\langle 111 \rangle$  και κατά μήκος των επιπέδων  $\{111\}$ .