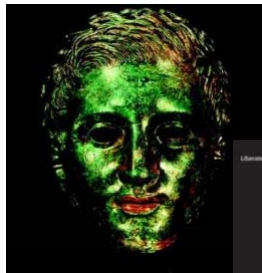


## Φυσική νανοδομών & επιφανειών



**Ελένη Κ. Παλούρα, Καθηγήτρια**  
[paloura@auth.gr](mailto:paloura@auth.gr), 2310 998036

ΦΝ&Ε Ε. Παλούρα 2016-17

1

### Course outline

- Introduction to surfaces and nanostructures
- Vacuum elements
- Preparation of atomically clean surfaces
- Growth modes in epitaxy
- Principles of CVD & MBE - growth of thin films and nanostructures
- Photolithography
- Conventional/lab scale characterization methods (AES, XPS, SIMS, REED, RHEED)
- Principles of SR
- SR-based characterization methods

ΦΝ&Ε Ε. Παλούρα 2016-17

2

## Άλλες πληροφορίες

**Συναπαιτούμενα** μαθήματα: Φυσική Στερεάς Κατάστασης Ι

**Ενδεικτική Ξενόγλωσση βιβλιογραφία:**

- 1. "Introduction to surface and thin film processes" John A. Venables, Cambridge University Press
- 2. "Materials Science and Thin Films" Milton Ohring, Academic Press
- 3. "Physics at Surfaces" Andrew Zangwill, Cambridge University Press
- 4. "Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films", H. Lüth, Springer
- 5. "Introduction to Nanoscience" S. M. Lindsay, Oxford Univ. Press (2008)

**Τρόπος εξέτασης**

- Ασκήσεις 30% & Τελική εξέταση 70%
- ή πρόοδοι

ΦΝ&Ε Ε. Παλούρα 2016-17

3

### Μάθημα 2016

- Τρίτη 2-3μμ, A12
- Παρασκευή 10-12 πμ, A21

- **Ενότητα 1 : Εισαγωγή στις επιφάνειες & τις νανοδομές-Διαφορές από τα υλικά όγκου.**

ΦΝ&Ε Ε. Παλούρα 2016-17

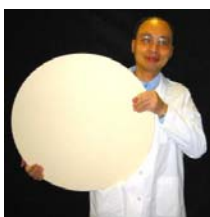
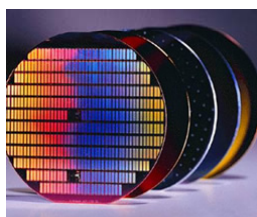
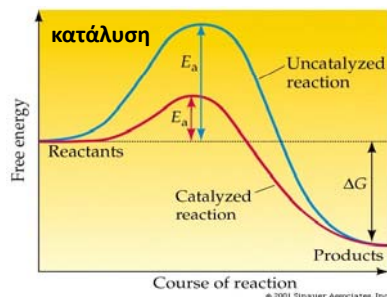
4

## Ενότητα 1 : Εισαγωγή στις επιφάνειες & τις νανοδομές- Διαφορές από τα υλικά όγκου.

Οι επιφάνειες & διεπιφάνειες υπάρχουν παντού και έχουν καταλυτικό ρόλο στη βιομηχανία & καθημερινές εφαρμογές



διάβρωση

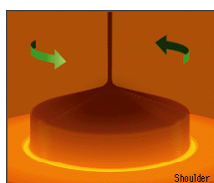
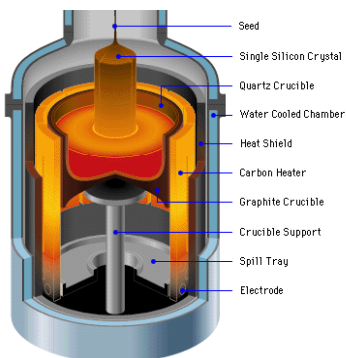


ανάπτυξη λεπτών υμενίων σε κατάλληλα υποστρώματα για εφαρμογές στην μικρο- και οπτοηλεκτρονική, για την προστασία ηλεκτρονικών, κυκλωμάτων, μετάλλων και άλλων υλικών

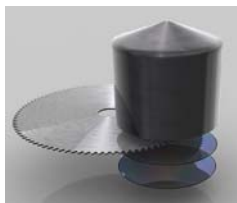
ΦΝ&Ε Ε. Παλούρα

5

## ανάπτυξη κρυστάλλων από το τήγμα



Η ανάπτυξη του κρυστάλλου γίνεται επάνω στον seed κρύσταλλο (δυνάμεις συνοχής) που είναι μικρών διαστάσεων, προσανατολισμένος & και κομμένος έτσι ώστε οι υπάρχουσες εξαρτήσεις να μην διαδίδονται στον αναπτυσσόμενο κρύσταλλο.



Τα υλικά που αναπτύσσονται από το τήγμα έχουν μεγάλες διαστάσεις

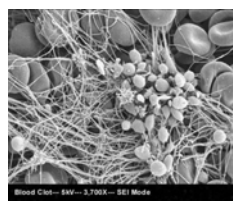
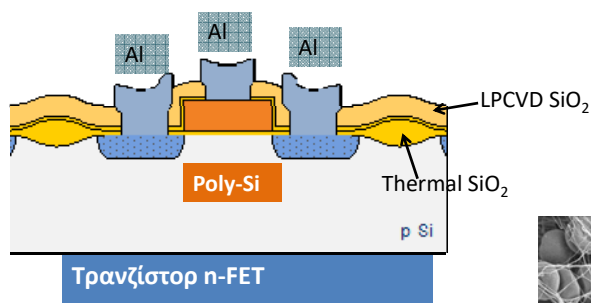
και κόβονται για την παραγωγή δισκιδίων/wafers που λειτουργούν σαν υποστρώματα για κατασκευή κυκλωμάτων ή επιταξιακή ανάπτυξη.

ΦΝ&Ε Ε. Παλούρα 2016-17

6

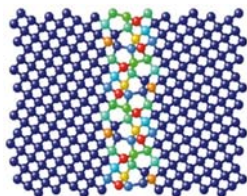
### Διεπιφάνειες υπάρχουν παντού

Διεπιφάνειες σε **πολυστρωματικές** δομές μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών με εφαρμογές στη μικρο- και οπτοηλεκτρονική, αποθήκευση και ανάγνωση δεδομένων κλπ.



Διεπιφάνειες σε οργανικά συστήματα π.χ. θρόμβος αίματος

ΦΝ&Ε Ε. Παλούρα 2016-17

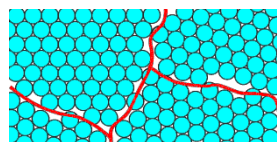


Στις διεπιφάνειες στον όγκο (bulk) των κρυσταλλικών υλικών συμβαίνει διαταραχή της συμμετρίας, του δυναμικού και της χημικής σύστασης κατά μήκος διεπιφάνειας (π.χ. εξάρμωση).

Οι εξαρμώσεις λειτουργούν ως διαδρομές ταχείας διάχυσης & συσσώρευσης ξένων ατόμων (impurities)

**Με απλά λόγια, τις επιφάνειες και τις διεπιφάνειες τις βρίσκουμε συνεχώς μπροστά μας, τόσο στην καθημερινή ζωή όσο και στην τεχνολογία (χαμηλή και υψηλή)**

ΦΝ&Ε Ε. Παλούρα 2016-17



Διεπιφάνειες σε πολυκρυσταλλικό υλικό



Γαλβανισμένο ασόλι-διεπιφάνειες κρυσταλλινών



8

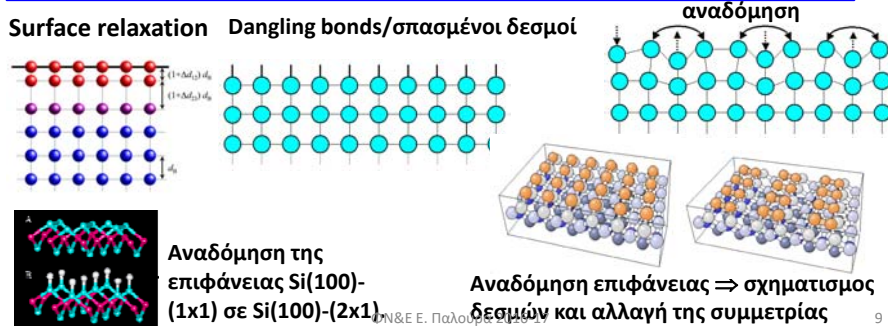
## Πως ορίζεται η επιφάνεια στη φυσική ?

Στη φυσική ως επιφάνεια ορίζεται η περιοχή του χώρου που εκτείνεται  $\pm 5$  έως  $\pm 15\text{\AA}$  εκατέρωθεν του τελευταίου ατομικού επιπέδου ενός στερεού.

**Γιατί οι επιφάνειες έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τον όγκο του υλικού?**

- Οι επιφάνειες χαρακτηρίζονται από επί πλέον βαθμούς ελευθερίας **γιατί??**
- και την παρουσία **μεγάλης βαθμίδας πυκνότητας φορτίου γιατί??**
- Εκατέρωθεν της επιφάνειας υπάρχουν διαφορετικά άτομα
- και επομένως έχουν **διαφορετικές ιδιότητες από τον όγκο του υλικού**

**Φαινόμενα σε ατομικώς καθαρές επιφάνειες σε περιβάλλον υπερ-υψηλού κενού.**



## Επιφανειακή ενέργεια

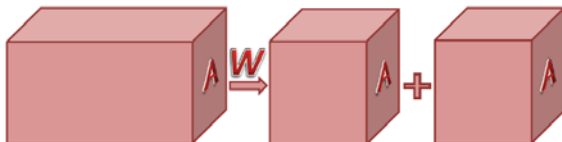
Η δημιουργία μίας νέας επιφάνειας σε ένα κρύσταλλο, π.χ. σπάζοντας τον, συνοδεύεται από **δαπάνη ενέργειας που είναι ανάλογη του εμβαδού της επιφάνειας (A) που δημιουργούμε**

**η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος αυξάνεται κατά  $\gamma A$  όπου η σταθερά αναλογίας  $\gamma$  ονομάζεται επιφανειακή ενέργεια.**



$$\Delta G = -SdT + VdP + \gamma dA \rightarrow \gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P}$$

Εναλλακτικά ορίζουμε την επιφανειακή ενέργεια ως εξής :



Θεωρούμε υλικό όγκου με εμβαδόν διατομής  $A$ . Για να κόψουμε το υλικό σε 2 ίσα κομμάτια πρέπει να δαπανήσουμε έργο  $W$ .

**Η επιφανειακή ενέργεια  $\gamma$  (ή  $E_{\text{επιφ}}$ ) του υλικού ορίζεται ως ο λόγος**

$$\gamma = E_{\text{επιφ}} = \frac{W}{2A} \quad \text{mJ/m}^2$$

Οι επιφάνειες με μεγάλη τιμή του  $\gamma$  τείνουν να μειώσουν την ενέργεια τους μέσω προσρόφησης ατόμων/μορίων από το περιβάλλον.

ΦΝ&Ε. Παλούρ

#### Ενδεικτικές τιμές επιφανειακής ενέργειας

υλικό	Επιφανειακή ενέργεια $\gamma$ (mJm <sup>-2</sup> )
mica	4500
Au	~1000
teflon	19

- Σήμερα η μελέτη της φυσικής επιφανειών είναι αλληλένδετη με τις **διεπιφάνειες**, τα **λεπτά υμένια** και τα **νανοσωματίδια**.

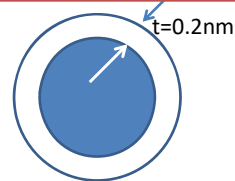
ΦΝ&Ε. Παλούρα 2016-17

12

### Οι επιφάνειες στα νανο-υλικά είναι ιδιαίτερα σημαντικές

**Το πρόβλημα:** Πόσο είναι ποσοστό των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια μίας σφαίρας?

- Ένα ατομικό επίπεδο έχει πάχος  $t \approx 0,2\text{nm}$
- Ο όγκος που καταλαμβάνουν τα άτομα της επιφάνειας είναι  $V_{\text{επιφ}} = 4\pi r^2 t$
- Ο όγκος του σφαιριδίου είναι  $V_{\text{σφαίρα}} = 4\pi r^3 / 3$



⇒ Το ποσοστό των ατόμων που ανήκουν στην επιφάνεια είναι :

$$\frac{V_{\text{επιφ}}}{V_{\text{σφαίρα}}} = \frac{3t}{r}$$

⇒ η επίδραση των ατόμων της επιφάνειας είναι τόσο σημαντικότερη όσο μικρότερη είναι η ακτίνα της σφαίρας

Παράδειγμα:  $r = 1\text{m} \rightarrow V_{\text{επιφ}}/V_{\text{σφαίρα}} = 3t/r = 6 \times 10^{-10}$

$$r = 1\mu\text{m} \rightarrow V_{\text{επιφ}}/V_{\text{σφαίρα}} = 3t/r = 6 \times 10^{-4}$$

$$r = 1\text{nm} \rightarrow V_{\text{επιφ}}/V_{\text{σφαίρα}} = 3t/r = 0.6!!!$$

**Προφανώς η επίδραση της επιφάνειας στα νανο-υλικά είναι ιδιαίτερω σημαντική!!!!**

ΦΝ&Ε.Ε. Παλούρα 2016-17

13

### Η ενέργεια σύνδεσης των ατόμων στην επιφάνεια των υλικών

**Αποδεικνύεται ότι η ενέργεια σύνδεσης (cohesion energy) των ατόμων στην επιφάνεια  $E_{\text{συνδ,επιφ}}$  είναι μικρότερη από τα άτομα όγκου κατά ~30%**

Η ενέργεια σύνδεσης στον όγκο του υλικού  $E_{\text{συνδ,όγκο}}$  ορίζεται ως το ποσό ενέργειας/άτομο με την οποία τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους και συνιστούν το στερεό.

Δηλαδή:  $E_{\text{συνδ,επιφ}} = E_{\text{συνδ,όγκο}} - E_{\text{επιφ}} A_{\text{επιφ}}$  όπου  $A_{\text{επιφ}}$  το εμβαδόν της επιφάνειας ενός ατόμου ⇒

$$\gamma = E_{\text{επιφ}} = \frac{W}{2A} \text{ mJ/m}^2$$

	$E_{\text{επιφ}}$ (eV/Å <sup>2</sup> )	$E_{\text{συν,όγκο}}$ (eV/άτομο)
Cu	0,11	3,54
Ni	0,15	4,45
Au	0,09	3,93

Για να υπολογίσουμε την  $E_{\text{συνδ,επιφ}}$  πρέπει να υποθέσουμε μια αντιπροσωπευτική τιμή για το εμβαδόν της επιφάνειας ενός ατόμου. **Μια εύλογη υπόθεση είναι  $A_{\text{surf}} = 10 \text{ \AA}^2$**

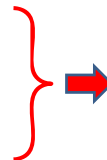
Αν αντικαταστήσουμε στην σχέση  $E_{\text{συνδ,επιφ}} = E_{\text{συνδ,όγκο}} - E_{\text{επιφ}} A_{\text{επιφ}}$  τις τιμές για τα αντιπροσωπευτικά υλικά του πίνακα η ενέργεια σύνδεσης των ατόμων στην επιφάνεια είναι μικρότερη από τα άτομα όγκου κατά ~30%

ΦΝ&Ε.Ε. Παλούρα 2016-17

14

Είδαμε ότι σε ένα νανοσωματίδιο

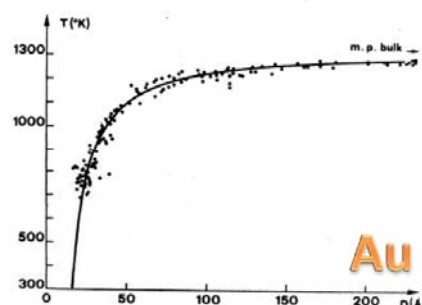
- Η ενέργεια σύνδεσης του ατόμου στην επιφάνεια είναι μειωμένη κατά 30%
- Το 60% των ατόμων βρίσκεται στην επιφάνεια



Η ενέργεια συνοχής του νανοσωματιδίου είναι ~ 20% (δηλ. 30%×60%≈20%) μικρότερη από την τιμή στο υλικό όγκου. Συνέπειες :

1. Η θερμοκρασία τήξης των νανοσωματιδίων είναι μικρότερη από το υλικό όγκου
2. Αναπτύσσονται επιταξιακά ευκολότερα σε στερεές επιφάνειες

**Επιταξιακή ανάπτυξη: ανάπτυξη ενός κρυσταλλικού υμενίου σε κρυσταλλικό υπόστρωμα**

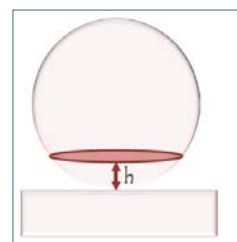


ΦΝ&Ε.Ε. Παλούρα 2016-17

15

Όταν ένα νανοσωματίδιο «προσγειωθεί» στην επιφάνεια ενός υποστρώματος, τμήμα της επιφάνειας του υποστρώματος καταστρέφεται και αντικαθίσταται από τη νέα διεπιφάνεια υποστρώματος /νανοσωματιδίου (σχηματισμός νέων δεσμών).

Η δυναμική ενέργεια συνοχής από το σφαιρικό τμήμα που έρχεται σε επαφή με το στερεό μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια, δηλ. θερμότητα ⇒ τοπική αύξηση της θερμοκρασίας.



### Πόση είναι η τοπική μεταβολή της θερμοκρασίας?

Υποθέτουμε ότι το τμήμα του νανοσωματιδίου ακτίνας  $r$  που αλληλεπιδρά με το υπόστρωμα είναι ένα σφαιρικό τμήμα ύψους  $h$  και επιφάνειας  $A=2\pi rh$  ⇒

Η δυναμική ενέργεια που εκλύεται είναι  $E_{\text{επιφ}} \times A$

Το θερμικό ισοδύναμο της κινητικής ενέργειας είναι:

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} \rho_{\text{ατ}} V k_B T = \frac{3}{2} \rho_{\text{ατ}} \frac{4}{3} \pi r^3 k_B T = 2\pi r^3 \rho_{\text{ατ}} k_B T$$

όπου  $\rho_{\text{ατ}}$  η ατομική πυκνότητα

*Prof. Kai Nordlund, Faculty of Science, University of Helsinki*

ΦΝ&Ε.Ε. Παλούρα 2016-17

16



Η ποσότητα που μετατρέπεται σε θερμότητα είναι  $E_{\text{επιφ}} \times A$ . Επομένως :

$$E_{\text{επιφ}}(2\pi r h) = 2\pi r^3 \rho_{\alpha\tau} k_B T \quad \rightarrow$$

Η τοπική αύξηση της θερμοκρασίας δίνεται από τη σχέση  $\Delta T = \frac{E_{\text{επιφ}} h}{\rho_{\alpha\tau} r^2 k_B}$

**Επίδραση του μεγέθους των νανοσωματιδίων (ακτίνας  $r$ ) στην τοπική αύξηση της θερμοκρασίας  $\Delta T$ :**

- $r=1\text{m} \Rightarrow \Delta T=7.6 \times 10^{-16} \text{ K}$
- $r=1 \mu\text{m} \Rightarrow \Delta T=7.6 \times 10^{-4} \text{ K}$
- $r=1 \text{ nm} \Rightarrow \Delta T=760 \text{ K}$

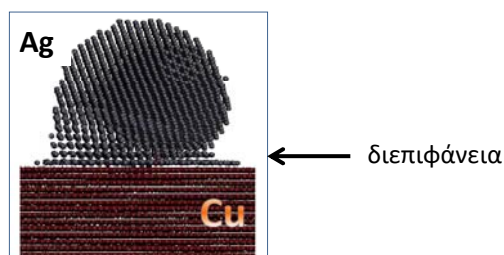
Για λόγους σύγκρισης αναφέρεται ότι η θερμοκρασία τήξης του Cu είναι 1360 K

**⇒ Είναι πιθανή η τήξη των νανοσωματιδίων μόλις αυτά ακουμπήσουν την επιφάνεια.**

ΦΝ&Ε Ε. Παλούρα 2016-17

17

**Συνέπεια 2:** στη διεπιφάνεια υποστρώματος νανοσωματιδίου γίνεται επιταξιακή ανάπτυξη



Τα άτομα της επιφάνειας του νανοσωματιδίου τήκονται στιγμιαία και διατάσσονται επιταξιακά στην επιφάνεια του υποστρώματος, ακόμη και αν η διαφορά της πλεγματικής σταθεράς είναι πολύ μεγάλη, π.χ. 13%

ΦΝ&Ε Ε. Παλούρα 2016-17

18

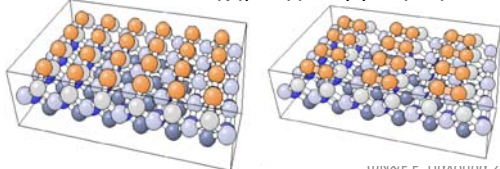
### Η ενεργότητα (reactivity) των επιφανειών

Στον όγκο των υλικών όλοι οι δεσμοί είναι κορεσμένοι.

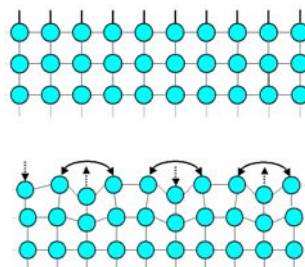
Αντίθετα οι επιφάνειες έχουν υψηλή ικανότητα προς χημική αντίδραση λόγω της παρουσίας σπασμένων δεσμών (dangling bonds), δηλ. ηλεκτρονίων που είναι μονήρη.

Η συνθήκη αυτή ισχύει υπό συνθήκες υπερ-υψηλού κενού (αποφεύγεται η προσρόφηση ξένων ατόμων) και σε χαμηλές θερμοκρασίες (προλαμβάνεται η αναδόμηση).

Κάτω από κατάλληλες συνθήκες συμβαίνει αναδόμηση των σπασμένων δεσμών η οποία όμως σπανίως είναι πλήρης  $\Rightarrow$  παραμένει ένα ποσοστό επί πλέον χημικής ενεργότητας



ΦΝ&Ε Ε. Παλούρα 2016-17



19

### Το χρώμα των νανοσωματιδίων

Στην κλασική ηλεκτροδυναμική η σκέδαση Rayleigh περιγράφει την ελαστική σκέδαση φωτός από μικρά σωματίδια που έχουν διαστάσεις  $<$  από το  $\lambda$  του φωτός.

Όταν η διάμετρος του νανοσωματιδίου  $d \ll \lambda$  τότε η σκεδαζόμενη ένταση  $I \propto d^6$   
 $\Rightarrow$  η σκέδαση από νανοσωματίδια είναι πολύ ασθενική  $\Rightarrow$  αυτά είναι πρακτικώς διαφανή αν και τα αντίστοιχα υλικά όγκου είναι αδιαφανή.

Επίσης λόγω κβαντικών φαινομένων τα νανοσωματίδια μπορούν να απορροφήσουν ή να σκεδάσουν φως σε καθορισμένες συχνότητες  $\Rightarrow$  «ότι λάμπει δεν είναι χρυσός».

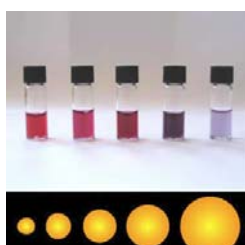


Φθορισμός νανο-σωματιδίων CdSe που εκτίθενται σε υπεριώδες με διαφορετικά  $\lambda$

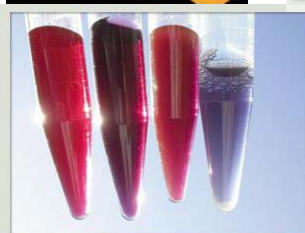
ΦΝ&Ε Ε. Παλούρα 2016-17

20

Η διάμετρος των νανοσωματιδίων του Au καθορίζει τα λ στα οποία απορροφά.



στην αρχαιότητα ήταν γνωστή εμπειρικά η επίδραση του μεγέθους στο χρώμα των νανοσωματιδίων του Au. Στο Ρωμαϊκό βάζο του σχήματος όλα τα χρώματα επετεύχθησαν με νανο-Au.



Transmitted light



Reflected light

21

## Περίληψη

Κλιμάκωση των φαινομένων	Μεταβολή με τη διάμετρο d	Σχετική μεταβολή από τα 10nm στα 10nm
Αυθόρμητη θέρμανση κατά την πρόσκρουση με επιφάνεια	$d^{-2}$	$10^{12}$
Χρόνος ψύξης με ακτινοβολία	d	$10^{-6}$
Σκέδαση Rayleigh	$d^6$	$10^{-36}$

ΦΝ&Ε Ε. Παλούρα 2016-17

22

## Βασικά στάδια ανάπτυξης της φυσικής επιφανειών

- **τέλη της δεκαετίας 1960** : Η τεχνολογία υπερ-υψηλού κενού έγινε ευρέως διαθέσιμη (UHV  $\rightarrow P < 10^{-9}$  Torr ή  $1,3 \times 10^{-12}$  atm όπου  $1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$ )
  - **1974** : 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 ακόμη και όταν
    - ✓ έχουν συγκέντρωση μικρότερη αυτής που αντιστοιχεί σε ένα μονοατομικό επίπεδο.
  - **ανάπτυξη και εξάπλωση ταχύτατων συστημάτων Η/Υ**  $\Rightarrow$  ανάπτυξη πολύπλοκων θεωρητικών μοντέλων  $\Rightarrow$  δυνατή η ερμηνεία 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.

ΦΝ&amp;Ε Ε. Παλούρα 2016-17

23

## Γιατί ο χαρακτηρισμός των επιφανειών είναι δύσκολος?

Το πλήθος των ατόμων που συμβάλλουν στο σήμα είναι πολύ μικρός.

**Παράδειγμα 1:** Η τυπική συγκέντρωση των ατόμων σε μία επιφάνεια είναι  $\cong 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση ατόμων στον όγκο του υλικού είναι  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ . **Πόσο ασθενέστερο είναι το σήμα από τα άτομα της επιφάνειας?**

- $10^8$  ασθενέστερο από το σήμα από τον όγκο του υλικού .
- Δηλαδή το μικρό σήμα από τα άτομα της επιφάνειας υπερτίθεται σε ένα **υψηλό υπόβαθρο** που προέρχεται από τον όγκο του υλικού  $\Leftrightarrow$
- χρειαζόμαστε μέθοδο ανίχνευσης με μικρό βάθος διαφυγής της πληροφορίας (οι συνήθεις μέθοδοι χημικού χαρακτηρισμού δεν μπορούν να εφαρμοστούν)

**Παράδειγμα 2:** Μελέτη ιδιοτήτων προσμείξεων στην επιφάνεια, π.χ. δείγμα Si με πρόσμειξη 1at%. Ανίχνευση με φασματοσκοπία ηλεκτρονίων. **Πόσα άτομα Si και πόσα άτομα της πρόσμειξης συμβάλλουν στο σήμα?**

Αν το βάθος πληροφορίας είναι  $\sim 15 \text{ \AA}$  και η εγκάρσια διακριτική ικανότητα  $\sim 500 \text{ \AA}$ ,  $\Leftrightarrow$  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.

ΦΝ&amp;Ε Ε. Παλούρα 2016-17

24

## Η Φυσική & Μηχανική Επιφανειών → αλληλένδετες δραστηριότητες που αποβλέπουν:

Στη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του συστήματος επιφάνεια / υπόστρωμα/μητρικό υλικό :

- τις ηλεκτρονικές ιδιότητες της επιφάνειας/διεπιφάνειας,
- την ποιότητα της σύμφυσης (adhesion),
- την συμπεριφορά ενάντια στη διάβρωση, τη φθορά
- τις ηλεκτρονικές ιδιότητες
- και άλλες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες.

Τεχνολογία λεπτών υμενίων που έχουν ενεργητικό ? ή παθητικό ? ρόλο.

Χαρακτηρισμός και αποτίμηση των ιδιοτήτων των επιφανειών και διεπιφανειών σε ότι αφορά :

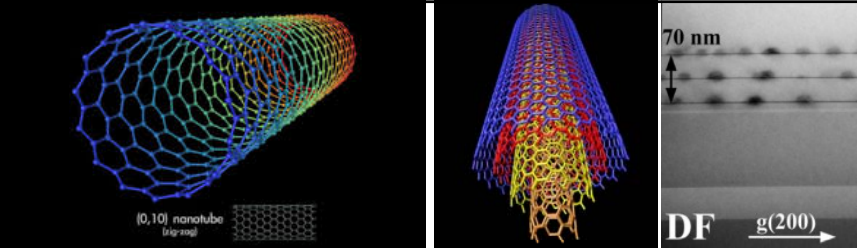
- την χημική σύσταση,
- τη μορφολογία καθώς και
- τις μηχανικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες.

Οι μέθοδοι επιταξιακής ανάπτυξης & χαρακτηρισμού επιφανειών & νανοδομών γίνονται υπό συνθήκες υψηλού ή υπερ-υψηλού κενού.

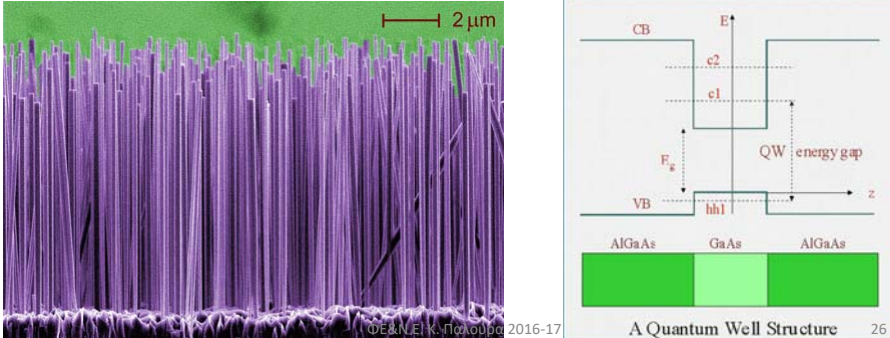
Επόμενο μάθημα : παραδείγματα νανοδομών

ΦΝ&Ε. Παλούρα 2016-17

25



**Οι νανοδομές στις 1, 2 & 3 διαστάσεις**



A Quantum Well Structure

26

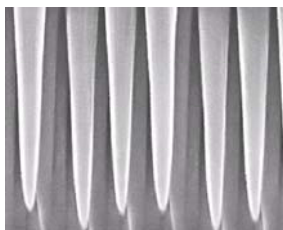
Ως **νανοδομές** ορίζονται οι δομές που έχουν τουλάχιστον 1 από τις 3 διαστάσεις τους σε μικροσκοπική έως μοριακή κλίμακα. Υπάρχουν νανοδομές στη 1, 2 και 3 διαστάσεις.

### Νανοδομημένες επιφάνειες

Οι **νανοδομημένες (nanotextured) επιφάνειες** έχουν την 1 διάσταση στη νανοκλίμακα: το πάχος των δομών στην επιφάνεια είναι 0,1-100nm.

Ονομάζονται «**έξυπνες επιφάνειες**» γιατί έχουν την ικανότητα να απωθούν το νερό, τον πάγο, το λάδι και μικροοργανισμούς και επομένως είναι αυτόκαθοριζόμενες. Επίσης είναι ταυτόχρονα αντι-ανακλαστικές και διαφανείς.

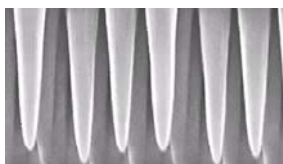
### Παράδειγμα νανοδομημένης επιφάνειας



Απεικόνιση SEM νανο-δομημένης επιφάνειας γυαλιού. Η δομή στην επιφάνεια αποτελείται από νανο-κώνους με βάση 200nm και ύψος 1000 nm. Η κατασκευή έγινε στο MIT και στηρίχτηκε στην τεχνολογία **top-down** που περιλαμβάνει επικάλυψη του γυαλιού με αρκετά **λεπτά υμένια** διαφορετικής χημικής σύστασης και **φωτολιθογραφία**.

ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

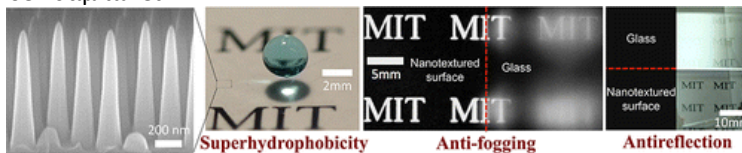
27



<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn301112t>

Robert Cohen et al (2012)

Η νανοδομημένη επιφάνεια είναι υδρόφοβη, αυτοκαθαριζόμενη, δεν ανακλά και δεν θαμπώνει.



Επίσης έχει σχετικά **χαμηλό κόστος** και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οπτικές διατάξεις όπως οθόνες σε έξυπνα τηλέφωνα & τηλεοράσεις, φωτοβολταϊκά, παρμπρίζ αυτοκινήτων και παράθυρα κτιρίων.

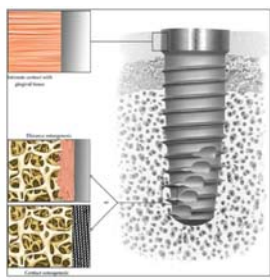
Η λειτουργία της ανωτέρω δομής στηρίζεται στην αύξηση της επιφανειακής ενέργειας του νερού ενώ ταυτόχρονα παγιδεύει το φως που ανακλάται από την επιφάνεια του γυαλιού.

ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

28



Οι νανοδομημένες επιφάνειες βρίσκουν επίσης εφαρμογές στη βελτίωση της σύμφυσης των οστών/ιστών σε τεχνητά βιοσυμβατά εμφυτεύματα.



Ορθodontικά εμφυτεύματα με νανοδομημένη επιφάνεια

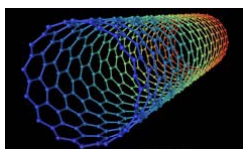
Figure 1: Direct bone to implant contact on calcium phosphate treated nanosurface implant

Pathan, *et al*: Nanotechnology in implants

ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

29

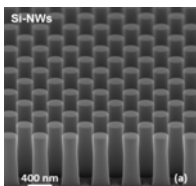
## 2D νανοδομές : Νανოსωλήνες /νανοσύρματα/nanoripils.



χαρακτηριστικό παράδειγμα ενός κβαντικού σύρματος είναι οι νανοςωλήνες C (CNTs) που έχουν 2 διαστάσεις στη νανοκλίμακα: η διάμετρος τους είναι της τάξης των 0,1-100nm ενώ το μήκος τους μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερο. Έχουν κατασκευαστεί CNW με λόγο μήκος/διάμετρο 132,000,000:1.

όταν οι νανοςωλήνες C έχουν μικρές διαστάσεις **δεν εμφανίζουν σκέδαση φορέων (βαλλιστική μεταφορά)**. Λόγω της μικρής διαμέτρου τα ηλεκτρόνια κινούνται μόνον κατά μήκος του άξονα → **μονοδιάστατοι αγωγοί**.

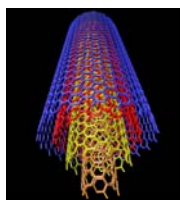
**Βαλλιστική μεταφορά ⇒ πολύ υψηλή αγωγιμότητα κατά μήκος του CNT και μονωτική συμπεριφορά κάθετα στον άξονα**



Υλικό	Θερμική αγωγιμότητα (W/m.k)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα
C-Nanotubes	> 3000	$10^6 - 10^7$
χαλκός	400	$6 \times 10^7$

ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

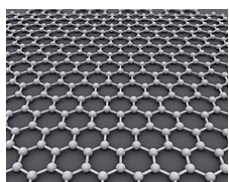
30



CNTs πολλαπλών τοιχωμάτων (multi-walled) αποτελούνται από πολλαπλά ομόκεντρα κυλινδρικά επίπεδα **γραφενίου**.

**Οι CNTs με διπλά τοιχώματα** εμφανίζουν βελτιωμένη αντίδραση στα χημικά αντιδραστήρια. Αυτό βρίσκει εφαρμογές στην τροποποίηση των ιδιοτήτων της επιφάνειας (functionalization) με σπάσιμο μερικών διπλών δεσμών C=C → τροποποίηση μηχανικών & ηλεκτρικών ιδιοτήτων.

**Το γραφένιο** είναι αλλοτροπική μορφή του C στην οποία τα άτομα βρίσκονται στις κορυφές ενός εξαγωνικού πλέγματος (βραβείο Nobel 2010)



Το γραφένιο έχει εξαιρετικές ιδιότητες: είναι πολύ πιο γερό από το ασάλι, είναι πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρικού ρεύματος και είναι σχεδόν διαφανές.

[http://seminars.physics.auth.gr/old\\_html\\_files/Seminar1-2010-Arvanitidis.pdf](http://seminars.physics.auth.gr/old_html_files/Seminar1-2010-Arvanitidis.pdf)

ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

31

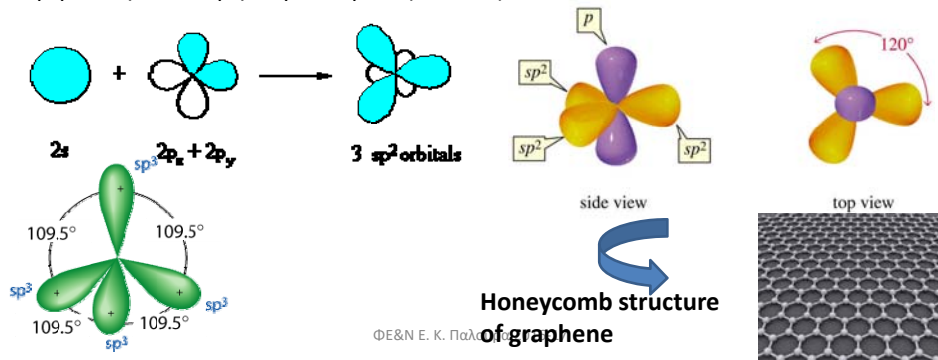
**Οι CNT (Carbon nanotubes) είναι :**

- τα πιο ισχυρά/strong (αντοχή σε εφελκυσμό/tensile strength) και
- άκαμπτα/stiff υλικά (μέτρο ελαστικότητας/elastic modulus) που έχουν ανακαλυφθεί.

Η αντοχή σε εφελκυσμό οφείλεται στους  $sp^2$  δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων C.

Οι δεσμοί  $sp^2$  σχηματίζονται ανάμεσα σε 2s και 2p τροχιακά.

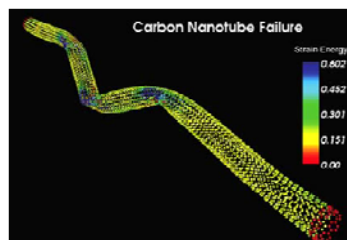
Βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, έχουν το ίδιο σχήμα και ενέργεια και έχουν τριγωνική κατανομή. Η γωνία μεταξύ κάθε ζεύγους είναι  $120^\circ$ .



ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα



**Παραμόρφωση (Bukling) των CNTs:** Αν και οι CNTs είναι **ισχυρά** (strong/αντέχουν φορτία χωρίς πλαστική παραμόρφωση) και **άκαμπτα** υλικά λόγω του μεγάλου μήκους τους και της κενής (hollow) δομής τους δεν ανθίστανται ικανοποιητικά στην συμπίεση (compression), στρέψη (torsion) ή λυγισμό (bending) με αποτέλεσμα να υφίστανται παραμόρφωση (bukling).

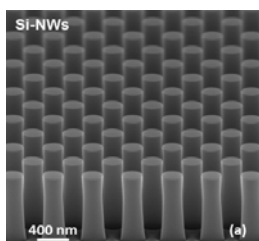


ΦΕ&amp;Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

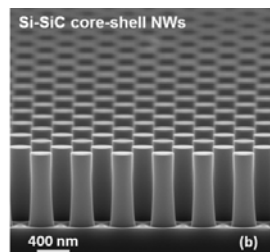
33

## Τα νανοσύρματα ημιαγωγών (NW)

μελετώνται εκτενώς για εφαρμογές ως συστατικές σε κυκλώματα ηλεκτρονικών, διατάξεων φωτονικής και ανιχνευτές.



(α) απεικόνιση SEM Si-NW που κατασκευάστηκαν με **ξηρή χημική χάραξη** Si (Top-down fabrication)



(β) νανοσύρματα Si με περίβλημα SiC που κατασκευάστηκαν με έκθεση σε ατμόσφαιρα πλούσια σε C (μεθάνιο), υπό πίεση  $\leq 1$  atm.



n-τυπου NW GaN (ανάπτυξη με **MBE**) με περίβλημα p-GaN (ανάπτυξη με **CVD**)

<http://www.nist.gov/pml/div686/nanowires.cfm>

ΦΕ&amp;Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

34

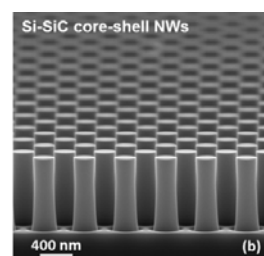
## Top-down κατασκευή κρυσταλλικών νανοσυρμάτων

Το 2013 οι L. **Latu-Romain** et al δημοσίευσαν ότι μονοκρυσταλλικά Si-NWs μπορούν να κατασκευαστούν με την προσέγγιση top-down, με **ξηρή χημική χάραξη** υποστρωμάτων <001> Si σε πλάσμα SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>.

Τα Si-NW είχαν διάμετρο 280nm και μήκος 1μm και η μεταξύ τους απόσταση ήταν 200 nm.

**Αυτός ο τρόπος ανάπτυξης είναι απαλλαγμένος από καταλύτη, ατέλειες δομής & και επαναλήψιμος.**

Η ανάπτυξη των Si-SiC NW έγινε σε αντιδραστήρα **CVD**. Αρχικά έγινε αναγωγή του ενδογενούς οξειδίου σε ατμόσφαιρα H<sub>2</sub> και μετά έγινε εισαγωγή μεθανίου στον αντιδραστήρα στους 1100°C για 5-60 min.

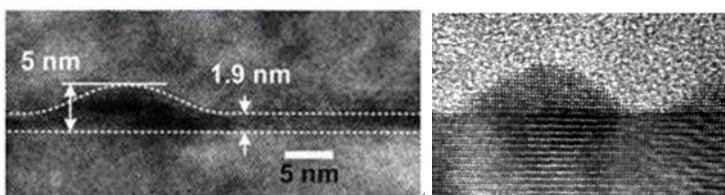


ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

35

## Κβαντικές τελείες

Τα σφαιρικά νανοσωματίδια έχουν τις 3 διαστάσεις στη νανοκλίμακα (ενδεικτικές τιμές 0,1-100nm)



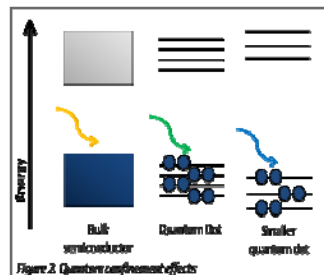
**Μία κβαντική τελεία (QD)** είναι νανοκρύσταλλος που αποτελείται από ημιαγωγικό υλικό και οι διαστάσεις του είναι τόσο μικρές ώστε να εμφανίζει κβαντομηχανικές ιδιότητες. Ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά από τον Alexey Ekimov σε υαλώδη μήτρα το 1981.

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των QD είναι ενδιάμεσες αυτών των υλικών όγκου και των διακριτών μορίων.

ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

36

Τα ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά των QD εξαρτώνται άμεσα από το μέγεθός τους, π.χ. το χάσμα είναι αντιστρόφως ανάλογο των διαστάσεων της QD.

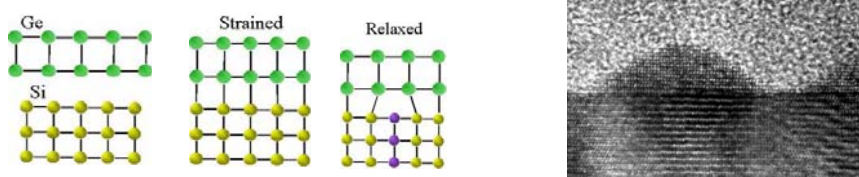


Οι κβαντικές τελείες έχουν πιθανές εφαρμογές σε τρανζίστορ, φωτοβολταϊκά, LED & lasers, ιατρική απεικόνιση και qubits (a unit of [quantum information](#)—the quantum analogue of the classical [bit](#)).

ΦΕ&amp;Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

37

Οι QDs σχηματίζονται αυθορμήτως κατά την ανάπτυξη με **MBE** ή **MOVPE/MOCVD** όταν το επιταξιακό υμένιο δεν βρίσκεται σε **πλεγματική συμφωνία** με το υποστρώμα. Η πλεγματική ασυμφωνία υποστρώματος/υμενίου προκαλεί παραμόρφωση (strain) στη διεπιφάνεια που εκτονώνεται με τη δημιουργία εξαρμώσεων.



Η πλεγματική ασυμφωνία ορίζεται ως:

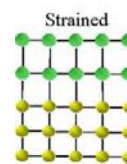
$$\frac{\alpha_e - \alpha_s}{\alpha_e}$$

όπου  $\alpha_e$  και  $\alpha_s$  είναι οι πλεγματικές σταθερές του επιταξιακού υμενίου και του υποστρώματος, αντίστοιχα

ΦΕ&amp;Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

38

Όταν η πλεγματική ασυμφωνία είναι μικρή και το αναπτυσσόμενο υμένιο έχει την ίδια δομή με το υπόστρωμα, οι δεσμοί στο επιταξιακό υμένιο (στο επίπεδο της διεπιφάνειας) παραμορφώνονται έτσι ώστε να «ταιριάζουν» στο υπόστρωμα. Αυτή η περίπτωση ονομάζεται **ψευδομορφική ανάπτυξη** και διατηρείται μέχρις ότου το πάχος του υμενίου φθάσει μία κρίσιμη τιμή  $h_c$  πέραν της οποίας δημιουργούνται εξαρμώσεις προσαρμογής στη διεπιφάνεια.



Το κρίσιμο πάχος  $h_c$  εξαρτάται από τις ελαστικές σταθερές του κρυστάλλου, τον βαθμό πλεγματικής ασυμφωνίας και το εμβαδόν της διεπιφάνειας. Η πλεγματική ασυμφωνία ορίζεται ως:

$$\frac{\alpha_e - \alpha_s}{\alpha_e} \quad \text{όπου } \alpha_e \text{ και } \alpha_s \text{ είναι οι πλεγματικές σταθερές του επιταξιακού υμενίου και του υποστρώματος, αντίστοιχα}$$

Η τιμή του κρίσιμου πάχους είναι πολύ μικρή για συστήματα με μεγάλη πλεγματική ασυμφωνία, π.χ.  $h_c=10\text{\AA}$  για επιταξία GaAs επάνω σε Si. Η πλεγματική σταθερά  $\alpha(\text{GaAs})=5.653\text{\AA}$  & η πλεγματική σταθερά  $\alpha(\text{Si})=5.431\text{\AA}$  (πλεγματική ασυμφωνία ~4%).

ΦΕ&amp;Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

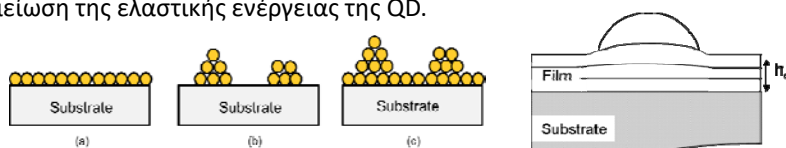
39

Οι QDs σχηματίζονται αυθορμήτως κατά την ανάπτυξη με **MBE** ή **MOVPE/MOCVD** όταν το επιταξιακό υμένιο δεν βρίσκεται σε **πλεγματική συμφωνία** με το υπόστρωμα.

Οι τάσεις που αναπτύσσονται λόγω της πλεγματικής ασυμφωνίας προκαλούν τοπική αύξηση της εσωτερικής ενέργειας και τον σχηματισμό νησίδων στην επιφάνεια ενός στρώματος διαβροχής (wetting layer) (**τρόπος ανάπτυξης Stranski-Krastanov**).

Το στρώμα διαβροχής έχει τυπικό πάχος 0,5nm και **αναπτύσσεται επιταξιακά** στο υπόστρωμα.

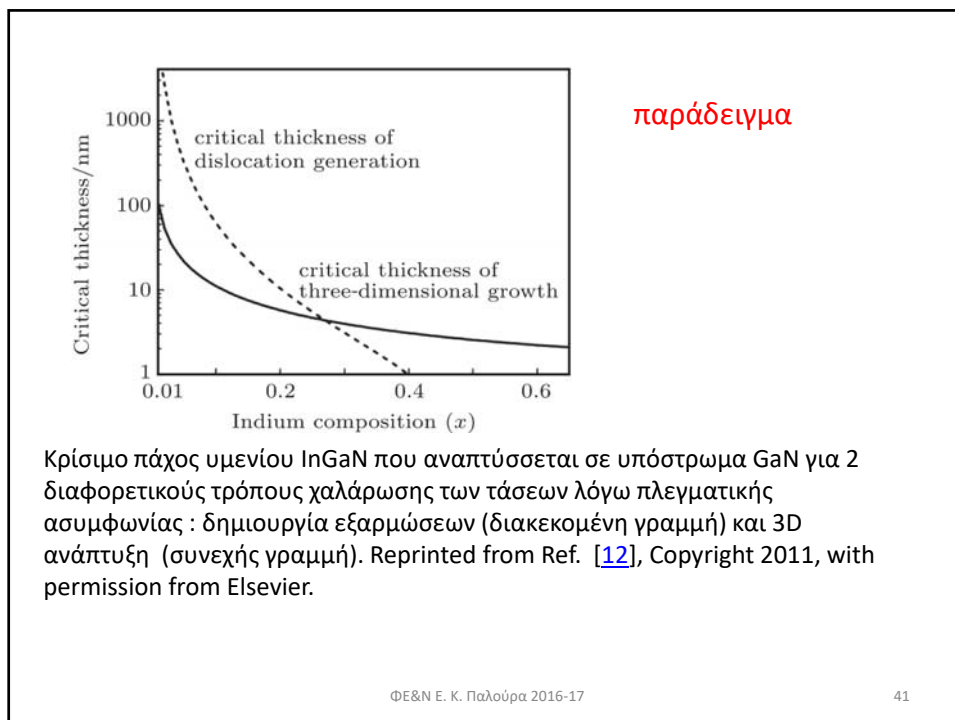
Λόγω των μεγάλων ελαστικών τάσεων που αναπτύσσονται όταν το πάχος υπερβεί το **κρίσιμο πάχος** που είναι χαρακτηριστικό για διαφορετικά ζεύγη υπόστρωμα/επιταξιακό υμένιο αρχίζει η ανάπτυξη νησίδων που συμβάλει στην μείωση της ελαστικής ενέργειας της QD.



Η διάταξη των ατόμων στην επιφάνεια ανάλογα με τον μηχανισμό ανάπτυξης. **Coherent island formation**

ΦΕ&amp;Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

40



Στη συνέχεια οι QD μπορούν να “θαφτούν” σε επόμενα στάδια ανάπτυξης → 3D δομές.

Αυτός ο τρόπος ανάπτυξης έχει πιθανές εφαρμογές στην κβαντική κρυπτογραφία, στην οποία κάθε QD λειτουργεί ως πηγή ενός φωτονίου, και στην κβαντική υπολογιστική.

Τα κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος ανάπτυξης και η μέχρι τώρα αδυναμία επιλεκτικής τοποθέτησης των QD.

Film  
Substrate

70 nm  
DF  $\xrightarrow{g(200)}$

Film  
Substrate

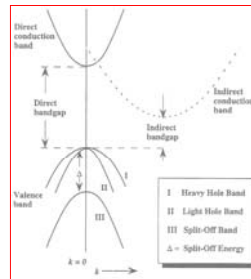
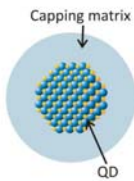
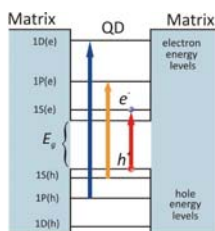
Coherent island formation

Όταν το πάχος του υμενίου υπερβεί το κρίσιμο πάχος η συσσωρευμένη ενέργεια λόγω strain (πλεγματική ασυμφωνία) μπορεί να εκτονωθεί με δημιουργία εξαρμώσεων.

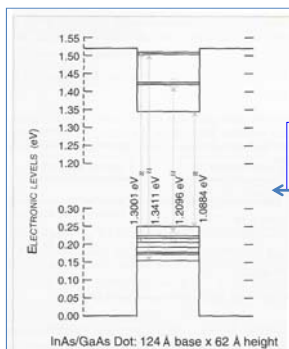
Η ελαστική παραμόρφωση του υμενίου και του στρώματος διαβροχής με την εισαγωγή καμπυλότητας στην near surface περιοχή μειώνει το συσσωρευμένο strain και επιτρέπει την ανάπτυξη νησίδων που δεν περιέχουν ατέλειες.

ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17 42

**Οι επιτρεπτές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις κβαντικής τελείας**



**Ποιοτικό διάγραμμα ταινιών υλικού όγκου. Να σημειωθεί η διαφορά με τις επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις & μεταπτώσεις σε QD.**



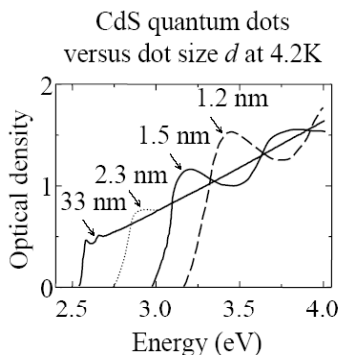
**Διαμόρφωση του χάσματος κβαντικής τελείας InAs σε μήτρα GaAs.**

Στις κβαντικές τελείες οι φορείς περιορίζονται στις 3 διαστάσεις. Αν και το χάσμα του bulk InN είναι 0,35eV το  $E_g$  της κβαντικής τελείας είναι  $\cong 1,1eV$ . Η διαφορά οφείλεται στο μεγάλο συμπιεστικό strain που ασκείται στην κβαντική τελεία.

ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

43

**Η επίδραση του μεγέθους της κβαντικής τελείας (QD) στο φάσμα απορρόφησης**



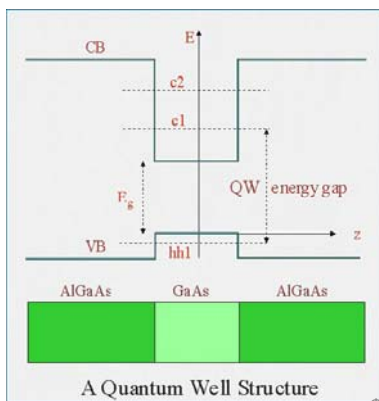
Η επίδραση του μεγέθους της κβαντικής τελείας (QD) στο φάσμα απορρόφησης στους 4.2K. Το QD διαστάσεων 33 nm έχει ιδιότητες bulk κρυστάλλου με χάσμα  $\cong 2,5eV$ . Μειωμένου του μεγέθους της QD Το χάσμα διευρύνεται.

ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

44

**Κβαντικά πηγάδια :** Ένα κβαντικό πηγάδι σχηματίζεται όταν ανάμεσα σε 2 υμένα υλικού ευρέως χάσματος, παρεμβάλλεται υλικό μικρότερου χάσματος π.χ. **AlGaAs/GaAs/AlGaAs**. Αναπτύσσονται με MBE.

**Οι διαφορές στο χάσμα επιτρέπουν τον ισχυρό εντοπισμό των φορέων & έγχυση ενός τύπου φορέα** ⇒ **επαυξάνουν σημαντικά την ακτινοβόλο ανασύνδεση** (κατά παράγοντα 100).



**Σηματικό διάγραμμα κβαντικού πηγαδιού AlAs/GaAs/AlAs.** Ο κβαντικός περιορισμός συμβαίνει όταν το εύρος W του πηγαδιού είναι συγκρίσιμο με το κατά de Broglie μήκος κύματος των φορέων ( $\cong 10\text{nm}$ ).

Το κβαντικό πηγάδι σχηματίζεται τόσο στην ταινία αγωγιμότητας όσο και στην ταινία σθένους ⇒ τα ηλεκτρόνια και οι σπές δεν κινούνται ελεύθερα στον κρύσταλλο αλλά παραμένουν «**εντοπισμένα**» (confined) αφού η κίνηση  $\perp$  επίπεδο ανάπτυξης είναι απαγορευμένη.

Ο κβαντικός περιορισμός ⇒ οι φορείς έχουν διακριτές ενέργειες.

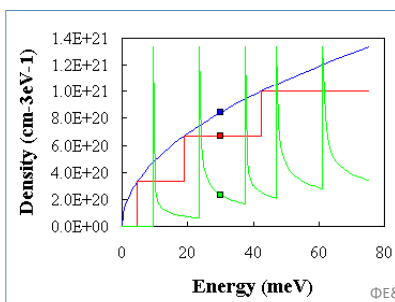
45

### Η αλλαγή της πυκνότητας καταστάσεων σε χαμηλοδιάστατα υλικά

**Ορισμός:** Η πυκνότητα καταστάσεων  $N(E)$  είναι το πλήθος των διαθέσιμων ηλεκτρονικών καταστάσεων ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα ενέργειας γύρω από ενέργεια E.

**Αποδεικνύεται ότι**

3D	2D	1D
$N(E) = \frac{\sqrt{2}}{\hbar^3 \pi^2} (m^*)^{3/2} \sqrt{E}$	$N(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} = \text{σταθερή}$	$N(E) = \frac{\sqrt{2m^*}}{\pi \hbar} E^{-1/2}$

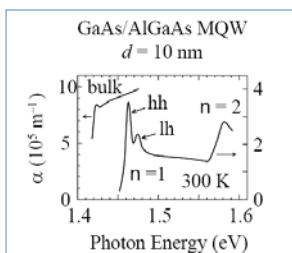


Πυκνότητα καταστάσεων ημιαγωγού στη 1 διάσταση (πράσινη γραμμή-κβαντικό σύρμα 10nm), 2 διαστάσεις (κόκκινη γραμμή-κβαντικό πηγάδι εύρους 10nm) και 3 διαστάσεις (μπλέ γραμμή).  $m^*/m_0 = 0.8$ .

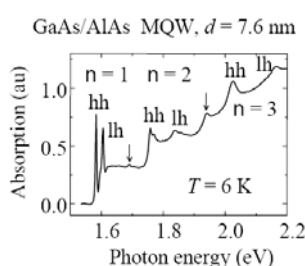
ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

46

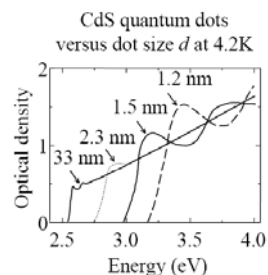
### Επίδραση του περιορισμού των διαστάσεων στην απορρόφηση.



**Απορρόφηση πολλαπλού κβαντικού πηγαδιού (MQW)  $\text{GaAs}/\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}$  στους 300K.** Το MQW αποτελείται από 77 QW εύρους 10 nm. Στο σχήμα φαίνεται και η απορρόφηση bulk GaAs.



Συντελεστής απορρόφησης δομής MQW 40 περιόδων στους 6 K. Η περίοδος των QW είναι 7.6 nm.



Η επίδραση του μεγέθους της κβαντικής τελείας (QD) στο φάσμα απορρόφησης στους 4.2K. Το QD διαστάσεων 33 nm έχει ιδιότητες bulk κρυστάλλου.

ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

47

**Η νανοτοξικολογία** είναι κλάδος της βιο-νανο-επιστήμης και μελετά την τοξικότητα των νανοσωματιδίων .

Λόγω κβαντικών φαινομένων και μεγάλης τιμής του λόγου (επιφάνεια/όγκο) τα νανοσωματίδια έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα υλικά όγκου.

Τα νανοσωματίδια ακόμη και όταν αποτελούνται από αδρανή στοιχεία όπως ο χρυσός είναι εξαιρετικά δραστικά στην νανοκλίμακα και επομένως οι επικείμενοι κίνδυνοι για τους ανθρώπους ή το περιβάλλον συνιστούν αντικείμενο μελέτης.

Π.χ. η Βασιλική Ακαδημία αναγνώρισε την ικανότητα των νανοσωματιδίων να διαπερνούν το δέρμα και παρέπεμψε το θέμα της χρήσης τους στην αντίστοιχη επιτροπή ασφάλειας της ευρωπαϊκής ένωσης.

ΦΕ&Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

48



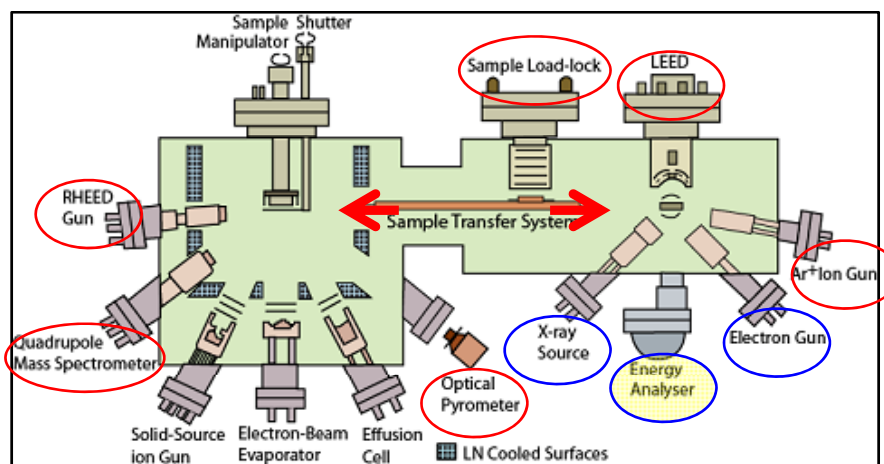
Ένα ακόμη παράδειγμα αφορά τους νανοσωλήνες άνθρακα που εκτός από το βελονοειδές μικροσκοπικό τους μέγεθος χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό και συχνά παρομοιάζονται με ίνες ασβέστου.

Σε πρόσφατα πειράματα που έγιναν σε ποντίκια, στα οποία εισήγαγαν C-νανοσωλήνες στην κοιλιακή χώρα, υπήρξαν επιπτώσεις ανάλογες με αυτές των ιών ασβέστου (π.χ. καρκίνο του πνεύμονα). Κατόπιν τούτου προτάθηκαν αυστηροί περιορισμοί στις συνθήκες παραγωγής, χειρισμού και διάθεσης των νανοσωλήνων C.

ΦΕ&amp;Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

49

### MBE ανάπτυξη & χαρακτηρισμός – ολοκλήρωση μεθόδων χαρακτηρισμού & ανάπτυξης στο ίδιο σύστημα



**Ανάπτυξη MBE και in-situ χαρακτηρισμός με RHEED, LEED, AES, XPS.  
Ενσωματωμένα συστήματα φασματογράφου μάζης, πυρόμετρο, sputtering gun.**

ΦΕ&amp;Ν Ε. Κ. Παλούρα 2016-17

50

**Επόμενα μαθήματα**

- Στοιχεία κενού: προϋπόθεση για χαρακτηρισμό & ανάπτυξη νανοδομών
- Προετοιμασία καθαρών επιφανειών για την ανάπτυξη νανοδομών
- Μέθοδοι ανάπτυξης νανοδομών
- Μέθοδοι χαρακτηρισμού
- Φωτολιθογραφία-top-down κατασκευή νανοδομών
- Bottom-up ανάπτυξη νανοδομών