

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν (με την τεχνική *dc unbalanced magnetron sputtering*) και μελετήθηκαν λεπτά υμένια  $\text{TiN}_x$ ,  $\text{TiB}_2$  και πολυστρωματικά υμένια  $\text{Ti/TiB}_2$  και  $\text{TiN/CrN}$ . Η μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών και δομικών ιδιοτήτων των υμενίων έγινε με τεχνικές ακτίνων-Χ. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των υμενίων μελετήθηκαν με την τεχνική της Φασματοσκοπικής Ελλειψομετρίας (ΦΕ). Οι ατομικοί μηχανισμοί στους οποίους οφείλεται η σταθερότητα του  $\text{TiN}_x$  επίσης υπολογίστηκαν με υπολογισμούς από πρώτες αρχές. Τα κύρια αποτελέσματα της διατριβής μπορούν να συνοψιστούν ως ακολούθως:

Αρχικά, για την περίπτωση των υμενίων  $\text{TiN}_x$ , με τη χρήση της *in-situ* και *real-time* ΦΕ, έγινε συσχέτιση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων και της χρωματικής τους απόκρισης. Η ανάπτυξη των υμενίων έγινε για διάφορες τιμές της τάσης πόλωσης του υποστρώματος ( $V_b$ ) και για διάφορες τιμές της μερικής πίεσης του  $\text{N}_2$  ( $P_{\text{N}_2}$ ). Ο απευθείας προσδιορισμός της φαινόμενης ενέργειας πλάσματος ( $\omega_{ps}$ ), χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της στοιχειομετρίας των υμενίων, με βάση παλαιότερες μελέτες [βλ. 4.7, 4.13, 4.14]. Αναγνωρίστηκαν έτσι οι διαφορετικοί μηχανισμοί προσρόφησης του  $\text{N}_2$  στα αναπτυσσόμενα υμένια. Έγινε ο υπολογισμός της ενεργειακής θέσης της έναρξης των διαταϊνιακών μεταπτώσεων (θεμελιώδους χάσματος) στην οποία οφείλεται ο χρωματισμός των υμενίων. Με τον τρόπο αυτό, καταδείχθηκε ότι μπορεί να γίνει απευθείας έλεγχος του χρώματος των αναπτυσσόμενων υμενίων, εξαιρετικά σημαντικό για εφαρμογές στη διακοσμητική. Παραμένοντας στο ίδιο υλικό, έγινε μια θεωρητική μελέτη για το σημαντικό ρόλο που παίζουν οι σημειακές ατέλειες N στη δομική σταθερότητα του  $\text{TiN}_x$ . Η μελέτη έγινε με χρήση υπολογιστικών μεθόδων από πρώτες αρχές και τη χρήση της θεωρίας της πυκνότητας του συναρτησοειδούς. Οι ατομικοί μηχανισμοί, στους οποίους οφείλεται η θερμική σταθερότητα του  $\text{TiN}_x$  συνδέονται με την αλληλεπίδραση ή/και τη μετακίνηση σημειακών ατελειών, οι οποίες ενεργοποιούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Αρχικά, έγινε αναγνώριση των δομικών ιδιοτήτων και των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε απομονωμένες σημειακές ατέλειες στο  $\text{TiN}$ . Βρέθηκε ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο γειτονικών οπών σε πλεγματοκή θέση N ( $V_N$ ) είναι ελαφρώς απωθητική και ότι η μετακίνηση μια τέτοιας οπής έχει μια μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης της τάξης των 3.8eV. Το μεγάλο φράγμα διάχυσης για τα  $V_N$  υπογραμμίζει τη θερμική σταθερότητα υποστοιχειομετρικών υμενίων  $\text{TiN}_x$ . Η καταστολή της μετακίνησης των  $V_N$  οδηγεί στη διατήρηση της δομής FCC, ακόμα και μακριά από την ιδανική στοιχειομετρία.

Η επίδραση του ιοντικού βομβαρδισμού στις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες λεπτών υμενίων  $\text{TiB}_2$  μελετήθηκε διεξοδικά. Η στοιχειομετρία των υμενίων  $\text{TiB}_x$  βρέθηκε να

επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τον ιοντικό βομβαρδισμό που επάγει η εφαρμογή της τάσης πόλωσης στο υπόστρωμα  $|V_b|$ . Το  $x$  βρέθηκε να κυμαίνεται από 2.1 – 2.23. Βρέθηκε, επίσης, ότι η αύξηση του  $|V_b|$  ευνοεί την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών στη διεύθυνση [001]. Επίσης, το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας, με όρους των πλεγματικών παραμέτρων  $a$  και  $c$ , αυξάνεται με μεταβολή του  $V_b$  από +16 σε -100V. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από μετρήσεις που έγιναν στα υμένα για τον υπολογισμό των εσωτερικών τάσεων. Τα υμένα εμφανίζουν εσωτερικές συμπιεστικές τάσεις που επίσης αυξάνουν με την αύξηση του  $|V_b|$ , και οι οποίες καθορίζονται από την παρουσία σε ενδόθετες θέσεις στο πλέγμα ατόμων B. Με τη βοήθεια της *in-situ* και *real-time* ΦΕ, διευκρινίστηκαν οι μηχανισμοί με τους οποίους αναπτύχθηκαν τα υμένα, δίνοντας έμφαση στην ανάλυση των λίγων πρώτων δευτερολέπτων από την έναρξη της εναπόθεσης. Έτσι, διαπιστώθηκε πως αρχικά έχουμε ανάπτυξη του υλικού σε νησίδες (μηχανισμός ανάπτυξης τύπου *Volmer-Weber*) ενώ από ένα κρίσιμο σημείο και μετά ( $t \sim 3s$ ) η ανάπτυξη γίνεται κατά στρώματα (μηχανισμός ανάπτυξης *Frank Van der Merwe*). Τέλος, μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες (σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας) των παραγόμενων υμενίων. Βρέθηκε ότι η ενίσχυση της σκληρότητας οφείλεται στην αύξηση της πυκνότητας των υμενίων, στην παρουσία ατελειών δομής και στο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Ειδικά η εξάρτηση της σκληρότητας από το μέγεθος των κρυσταλλιτών υπακούει στο αντίστροφο φαινόμενο *Hall-Petch*.

Στο τελευταίο κομμάτι της διατριβής, μελετήθηκαν πολυστρωματικά υμένα Ti/TiB<sub>2</sub> και TiN/CrN. Στην περίπτωση των υμενίων Ti/TiB<sub>2</sub> έγινε μελέτη με τεχνικές ακτίνων-X μικρών γωνιών και ΦΕ. Η μελέτη αποκάλυψε την επίδραση της ταχύτητας περιστροφής του δείγματος, κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης, και της τάσης, που εφαρμόζεται στο υπόστρωμα, στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των μεμονωμένων στρωμάτων των δύο υλικών στο πολυστρωματικό σύστημα. Η τραχύτητα των διεπιφανειών αυξάνεται με την αύξηση της ταχύτητας περιστροφής ενώ μειώνεται καθώς αυξάνεται το  $|V_b|$ . Όλα τα υμένα παρουσιάζουν πολύ καλή περιοδικότητα κατά μήκος της διεύθυνσης ανάπτυξης, ενώ μόνο στην περίπτωση των υμενίων που αναπτύχθηκαν για  $V_b = -200V$  και ταχύτητα περιστροφής μεγάλη και ίση με 9rpm, παρατηρείται μία διατάραξη στην περιοδικότητα, καθώς απουσιάζουν από τα ακτινογραφήματα μικρών γωνιών ανακλάσεις ανώτερων τάξεων. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις εικόνων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (TEM). Η πυκνότητα των ενδιάμεσων στρωμάτων επηρεάζεται επίσης σημαντικά από τις παραμέτρους εναπόθεσης. Τα αποτελέσματα των τεχνικών ακτίνων-X, όσον αφορά στον υπολογισμό της διαπλεγματικής περιόδου είναι σε απόλυτη συμφωνία μεταξύ τους. Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων ΦΕ, ακτίνων-X και TEM αποδεικνύει πως η χρήση της ΦΕ μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό εργαλείο στη μελέτη πολυστρωματικών υμενίων. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της διαπλεγματικής περιόδου στα μικροδομικά χαρακτηριστικά

πολυστρωματικών υμενίων TiN/CrN. Σε όλες τις περιπτώσεις κυρίαρχος προσανατολισμός ανάπτυξης είναι ο [111]. Η παραμόρφωση της μοναδιαίας κυψελίδας δεν επηρεάζεται από την τιμή της ταχύτητας περιστροφής του δείγματος, γεγονός που υποδηλώνει ότι η παραμόρφωση των κρυστάλλων είναι εντοπισμένη σε συγκεκριμένες διευθύνσεις. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την αύξηση της διαπλάτυνσης της ανάκλασης (111) των πολυστρωματικών υμενίων TiN/CrN.