



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
Και Φυσικών Επιστημών

ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ
ΣΥΜΠΑΓΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ
ΑΠΟΤΕΛΟΥΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ
ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ
ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Διδακτορική Διατριβή
Ειρήνη Μιχελαιάκη

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών

Επιβλέπων:
Δημήτρης Τσουκαλάς
Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
Και Φυσικών Επιστημών

ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ
ΣΥΜΠΑΓΩΝ ΛΕΠΤΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ
ΑΠΟΤΕΛΟΥΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΚΑΙ
ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ
ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Διδακτορική Διατριβή

Ειρήνη Μιχελιάκη

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Τσουκαλάς Δημήτρης, Καθηγητής ΕΜΠ (επιβλέπων)
Ράπτης Ιωάννης, Καθηγητής ΕΜΠ
Ζεργιώτη Ιωάννα, Αναπ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Τσουκαλάς Δημήτρης, Καθηγητής ΕΜΠ (επιβλέπων)
Ράπτης Ιωάννης, Καθηγητής ΕΜΠ
Ζεργιώτη Ιωάννα, Αναπ. Καθηγήτρια ΕΜΠ
Λιαροκάπης Ευθύμιος, Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ
Τσέτσερης Λεωνίδα, Αναπ. Καθηγητής ΕΜΠ
Μπούκος Νίκος, Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ «Δ»
Normand Pascal, Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ «Δ»

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον για την χρήση μεταλλικών νανοσωματιδίων και λεπτών στρωμάτων νανοσωματιδίων σε μια ευρεία κατηγορία τεχνολογιών, όπως σε εφαρμογές κατάλυσης, στη αποθήκευση δεδομένων, σε συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, στη βιοτεχνολογία, σε αισθητήρες. Πολύ συχνά η λειτουργικότητα τέτοιων νανοδομημένων υλικών επηρεάζεται από τα επιμέρους χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων όπως το μέγεθος, το σχήμα, τη δομή τους. Έτσι για παράδειγμα σε εφαρμογές κατάλυσης προτιμώνται νανοσωματίδια πολυεδρικού σχήματος, σε αισθητήρες αερίων έχει παρατηρηθεί βελτίωση της απόδοσης τους με την σμίκρυνση των διαστάσεων των νανοσωματιδίων ή έχει παρατηρηθεί ότι η χημική δραστηριότητα κάποιων νανοσωματιδίων εξαρτάται από τη κρυστάλλωσή τους. Επιπλέον ότι αφορά υλικά αποτελούμενα από λεπτά στρώματα νανοσωματιδίων, τα χαρακτηριστικά που καθορίζουν τη λειτουργικότητα τους, μεταξύ άλλων είναι και το πορώδες τους σε συνδυασμό με τις μηχανικές τους ιδιότητες. Ενώ διαρκώς αυξάνονται οι εφαρμογές λεπτών στρωμάτων αποτελούμενων από νανοσωματίδια, την ίδια ώρα η έλλειψη μηχανικής σταθερότητας αυτών των υλικών αποτελεί βασικό εμπόδιο για την εκτεταμένη βιομηχανική εφαρμογή τους. Οι ασθενείς δυνάμεις συνοχής μεταξύ των νανοσωματιδίων καθιστούν αυτά τα πορώδη υλικά σαθρά, με αποτέλεσμα να απαιτούνται διαδικασίες οι οποίες βελτιώνουν τις μηχανικές τους ιδιότητες. Σε αυτά τα πλαίσια η παρούσα διατριβή ασχολήθηκε με την σύνθεση και τη μελέτη νανοσωματιδίων και λεπτών στρωμάτων νανοσωματιδίων και κάποιες τεχνολογικές εφαρμογές τους.

Το πρώτο μέρος ασχολείται με τη παρασκευή και το χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων χαφνίου (Hf) εξαγωνικής δομής πυκνής διάταξης. Οι μελέτες πάνω σε μεταλλικά νανοσωματίδια εξαγωνικής δομής είναι περιορισμένες και συγκεκριμένα τα νανοσωματίδια Hf έχουν μελετηθεί μόνο σε θεωρητικό επίπεδο έως σήμερα. Η σύνθεση των νανοσωματιδίων Hf έγινε με μία φυσική μέθοδο τη λεγόμενη τεχνική συμπίκνωσης αδρανούς αερίου. Τα νανοσωματίδια χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μορφολογικά και τα δομικά τους χαρακτηριστικά. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές όπως περίθλαση ακτίνων-X (XRD), μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM) και

μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Στη συνέχεια μελετήθηκε η οξειδωση των νανοσωματιδίων Hf με δύο τεχνικές, η μία αφορούσε την οξειδωση κατά την διάρκεια της εναπόθεσης τους σε θερμοκρασία δωματίου και η δεύτερη αφορούσε τη θερμική οξειδωση τους μετά την εναπόθεση.

Το δεύτερο μέρος της διατριβής ασχολείται με την ανάπτυξη και τον χαρακτηρισμό λεπτών φιλμ αποτελούμενων από νανοσωματίδια. Για το σκοπό αυτό εφαρμόστηκε η τεχνική της ενεργητικής εναπόθεσης νανοσωματιδίων και χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια Hf. Μεταβάλλοντας την κινητική ενέργεια των νανοσωματιδίων παρασκευάστηκαν με ένα βήμα πορώδη υμένα νανοσωματιδίων με καλές μηχανικές ιδιότητες. Η τεχνική της ενεργητικής εναπόθεσης δίνει τη δυνατότητα ρύθμισης του πορώδους και συνεπώς μπορεί να εφαρμοστεί για το ελεγχόμενο σχεδιασμό πορωδών υλικών νανοσωματιδίων. Στη παρούσα μελέτη εφαρμόστηκε για νανοσωματίδιο Hf αλλά μπορεί να εφαρμοστεί για οποιοδήποτε μεταλλικά νανοσωματίδια, ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή.

Το τρίτο και τελευταίο μέρος ασχολείται με τις εφαρμογές νανοσωματιδίων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια Hf σε μνήμες εναλλαγής αντίστασης (RRAM) και νανοσωματίδια χρυσού (Au) σε βιολογικούς αισθητήρες. Ότι αφορά τις μνήμες εναλλαγής αντίστασης μελετήθηκε η συμπεριφορά μνημών εναλλαγής αντίστασης διοξειδίου του τιτανίου TiO_2 πριν και μετά την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων Hf εντός της μήτρας του διηλεκτρικού (TiO_2). Η εισαγωγή των νανοσωματιδίων τροποποίησε εντελώς τη συμπεριφορά του TiO_2 . Η σημαντική αλλαγή αφορούσε τη πτητικότητα των μνημών, η οποία μπορούσε να μεταβληθεί αντιστρεπτά με μεταβολή του ρεύματος κατωφλίου. Ότι αφορά τα νανοσωματίδια Au, εφαρμόστηκαν για την ανάπτυξη του τμήματος του βιουποδοχέα ενός βιολογικού αισθητήρα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν για την τροποποίηση επιφανειών διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και μελετήθηκε η ακινητοποίηση και υβριδοποίηση βιομορίων σε αυτές τις επιφάνειες ως συνάρτηση του μεγέθους και της πυκνότητας των νανοσωματιδίων. Από τη μελέτη αυτή προέκυψαν συμπεράσματα για τις βέλτιστες παραμέτρους σχετικά με την υβριδοποίηση των βιομορίων και κατά συνέπεια για την απόδοση του βιουποδοχέα.

ABSTRACT

In the past decades metal NPs and nanoparticles thin films (NTFs) with optimized morphology and structure have attracted significant interest in numerous research areas including catalysis, sensing, optics, data storage, biotechnology. In many applications the functionality of metal NPs is profoundly affected by their size, shape and structure. For example sharp edged shaped NPs reveal enhanced catalytic activity because they provide more active sites for catalytic reactions, the “small size effect” of metal-oxide nanoparticles increases remarkably the sensitivity of gas sensors, twinned silver NPs show important different chemical activity compared to their single crystalline counterparts. Concerning the nanoparticle composed films, their performance is affected, among others, by their porosity in combination with their mechanical properties. The availability of pores in metallic or metal-oxide NTFs and the tunability of their porosity, affects a set of properties like optical and electrical ones, as well as corresponding applications which can range from sensors, catalysis, energy storage. While an increasing number of applications of porous NTFs are proposed in the literature, at the same time the poor mechanical stability of these systems is a major drawback that prevents their widespread industrial use. The weak adhesive force between the nanoparticles leads to fragile coatings which tend to fracture under small loads, making them in many cases unsuitable for industrial use. Mechanical reinforcement is necessary to improve mechanical stability.

In this context, an analytical study on Hf nanoparticles and nanoparticle thin films synthesis and structural characterization is presented. The first part describes the fabrication and characterization of hexagonal close packed Hf nanoparticles. Hf nanoparticles were fabricated by inert gas condensation method at room temperature. Inert gas condensation is a single step nanoparticles synthesis method in a high vacuum environment, with allows a high degree of deposition parameter control. By tuning the deposition parameters modification of size, shape, structure, of the nanoparticles can be achieved, thus NPs can be designed according to specific applications. In this study the structure, shape and size of Hafnium nanoparticles were characterized by combining X-Ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy (TEM) and Atomic Force Microscopy (AFM). To our knowledge this is the first report of Hf NPs fabrication and characterization.

The second part describes the fabrication and characterization of Hf nanoparticle thin films. The films were fabricated by energetic nanoparticle deposition. By controlling the kinetic energy of the nanoparticles upon landing on the substrate, we could tune the porosity and the mechanical properties

of the porous nanoparticle thin films. We demonstrate this method with Hafnium nanoparticles but it can be applied to any metallic nanoparticles according to the desired application. We propose this single step method as an alternative solution, to reinforce nanoparticle thin films and produce mechanical stable porous nanoparticle thin films. Furthermore we demonstrate this technique to fabricate 3-dimensional patterns composed of nanoparticles.

The third part studies two applications of metallic nanoparticles. The first application concerns the behavior of titanium dioxide TiO_2 resistive memory devices before and after the insertion of Hf nanoparticles. When Hf nanoparticles embedded into the TiO_2 oxide layer, a completely new behavior of resistive switching appears compared with pristine TiO_2 . In specific the volatility of these devices could be tuned by controlling the current compliance. The second application concerns the use of gold (Au) nanoparticles in biosensors applications. Au nanoparticles were used for silicon dioxide SiO_2 surface modification. Then the immobilization and hybridization of complementary oligonucleotide chains (DNA) on the modified SiO_2 surfaces was studied. In specific the hybridization and immobilization was studied in relation with the size and surface coverage of Au NPs and the best parameters, concerning the hybridization efficiency, were determined.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής είχα τη χαρά να αλληλεπιδράσω και να συνεργαστώ με διάφορους ανθρώπους οι οποίοι με τον τρόπο τους με βοήθησαν να ολοκληρώσω αυτή τη μελέτη. Καταρχήν θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα μου, καθηγητή Δημήτρη Τσουκαλά για πολλούς λόγους. Τον ευχαριστώ μεταξύ άλλων για την καθοδήγηση του, την μέθοδο που δίδαξε διακριτικά, τις συζητήσεις που κάναμε, την σημαντική έμπρακτη βοήθεια του στις ηλεκτρικές μετρήσεις αλλά και σε διάφορα τεχνικά θέματα που αντιμετώπιζε κατά καιρούς το εργαστήριο. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής και συγκεκριμένα τον καθηγητή Ιωάννη Ράπτη ο οποίος με βοήθησε πάντα πρόθυμα σε ότι του ζήτησα, και την καθηγήτρια Ιωάννα Ζεργιώτη για τις συζητήσεις, τη βοήθεια της και τη παρέα της στην Mantis. Φυσικά ευχαριστώ τον ερευνητή Α του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” Νίκο Μπούκο για τις εικόνες TEM και τις συζητήσεις που τις συνόδευαν. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή Α Normand Pascal του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” για την βοήθεια που κατά καιρούς έχει προσφέρει σε ηλεκτρικές μετρήσεις. Εννοείται ευχαριστώ όλα τα μέλη της ερευνητικής μου ομάδας μου (με τυχαία σειρά) Δρ. Σ. Σταθόπουλο, Δρ. Π. Μπούσουλα, Δρ. Μ. Παναγοπούλου, Δρ. Β. Σκοτάδη, Α. Μαδιανό, Α. Πατσιούρα και Δ. Τσιαλούκη για την καθημερινή επικοινωνία και συνεργασία. Ιδιαίτερα όμως θα ήθελα να σταθώ στο Σ. Σταθόπουλο, Π. Μπούσουλα και Μ. Παναγοπούλου με τους οποίους συνεργάστηκα πολλές φορές. Επίσης ευχαριστώ ιδιαίτερα τη Γ. Βατούγια για την ουσιαστική βοήθεια της στα συστήματα κενού και τον Α. Μποτσιάλα για τη κατασκευή μασκών σκίασης. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δημήτρη Δραγατογιάννη από τους χημικούς μηχανικούς του ΕΜΠ για τις μετρήσεις νανοδιείσδυσης. Φυσικά δεν μπορώ να παραλείψω τα κορίτσια στο γραφείο μου Μ. Μακρυγιάννη και Δρ. Μ. Χατζηπέτρου για το ευχάριστο κλίμα στο γραφείο αλλά και για τα πρακτικά ζητήματα που με βοήθησαν. Τέλος ευχαριστώ κάθε άνθρωπο του Τομέα φυσικής και του πρώην Ινστιτούτου Μικροηλεκτρικής του Δημόκριτου που με βοήθησε και πιθανόν παραλείπω να αναφέρω. Κλείνοντας ένα μεγάλο ευχαριστώ στο Δρ Ν. Μαραγκό για την σημαντική βοήθειά του και φυσικά στους γονείς μου για την υποστήριξή τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	4
1.1 Τι ονομάζουμε νανοσωματίδια;	4
1.1.1 Τεχνική συμπύκνωσης αδρανούς αερίου.....	6
1.2 Μέθοδοι σύνθεσης λεπτών υμενίων	9
1.2.1 Τεχνική μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής συνεχούς/εναλλασσόμενης τάσης.....	9
1.2.2 Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων.....	13
1.3 Δομικός Χαρακτηρισμός με ακτίνες-Χ	14
1.3.1 Μέθοδος GIXRD (grazing incidence X-ray diffraction).....	15
Αναφορές	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	20
2.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων Hf	20
2.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Hf	21
2.3 Δομικός χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Hf	28
2.3.2 Υπολογισμός μεγέθους κρυσταλλικών κόκκων με τη μέθοδο Scherrer και Williamson- Hall..	34
2.4 Οξείδωση νανοσωματιδίων Hf	38
2.4.1 Οξείδωση κατά την εναπόθεση σε θερμοκρασία δωματίου	38
2.4.2 Θερμική οξείδωση νανοσωματιδίων Hf	42
2.5 Συμπεράσματα	44

Αναφορές.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	50
3.1 Ενεργητική εναπόθεση νανοσωματιδίων (Energetic cluster deposition-ECI).....	50
3.2 Πειραματική διαδικασία.....	52
3.3 Αποτελέσματα ενεργητικής εναπόθεσης νανοσωματιδίων Hf.....	55
3.3.1 Χαρακτηρισμός με TEM	56
3.3.2 Δομικός χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Hf με XRD	58
3.4 Νανομηχανικές ιδιότητες φιλμ νανοσωματιδίων Hf	60
3.5 Πορώδες και τραχύτητα υμενίων νανοσωματιδίων Hf.....	64
3.5.1 Υπολογισμός πορώδους υμενίων νανοσωματιδίων Hf.....	64
3.5.2 Προσδιορισμός τραχύτητας υμενίων νανοσωματιδίων Hf.....	66
3.6 Σχηματισμός τρισδιάστατων δομών νανοκρυσταλλικού Hf.....	68
3.7 Μετρήσεις Van der Pauw υμενίων νανοσωματιδίων Hf	69
3.8 Οξείδωση υμενίων νανοσωματιδίων Hf.....	70
3.8.1 Οξείδωση μέσα στο θάλαμο κενού σε θερμοκρασία δωματίου	70
3.8.2 Θερμική οξείδωση	74
3.9 Ηλεκτρικές μετρήσεις δειγμάτων HfO_x.....	78
3.10 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος -τάσης φιλμ νανοσωματιδίων HfO_x.....	80
3.10.1 Φιλμ νανοσωματιδίων HfO _x με V _s =0kV.....	80
3.10.2 Φιλμ νανοσωματιδίων HfO _x με V _s =2kV.....	81
3.10.3 Φιλμ νανοσωματιδίων HfO _x με V _s =4.5kV.....	82
3.11 Συμπεράσματα.....	87

Αναφορές.....	89
---------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4..... 93

4.1 Μη πτητικές μνήμες μεταβαλλόμενης αντίστασης (ReRam) 93

4.1.1 Εναλλαγή αντίστασης λόγω σχηματισμού αγώγιμου νήματος..... 95

4.1.2 Εναλλαγή αντίστασης λόγω διεπιφανειακών φαινομένων 96

4.2 Δομή Μνημών Εναλλαγής αντίστασης TiO_2 με νανοσωματίδια Hf στο κέντρο..... 97

4.3 Ηλεκτρικές μετρήσεις διάταξης Au / Ti / TiO_2 / Au 100

4.3.1 Χαρακτηριστικές καμπύλες διάταξης Au / Ti / TiO_2 / Au..... 100

4.3.2 Προσομοίωση καμπυλών ρεύματος – τάσης 103

4.3.3 Παλμική λειτουργία 105

4.4 Ηλεκτρικές μετρήσεις διάταξης Au / Ti / TiO_2 / Hf NPs / TiO_2 / Au 106

4.4.1 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης..... 107

4.4.2 Προσομοίωση καμπυλών ρεύματος – τάσης 109

4.4.3 Παλμική λειτουργία 111

4.5 Δομή Μνημών Εναλλαγής αντίστασης TiO_2 με νανοσωματίδια Hf στη βάση. 112

4.6 Ηλεκτρικές μετρήσεις διάταξης Au / Ti / TiO_2 / Hf NPs / Au 114

4.6.1 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης..... 114

4.6.2 Παλμική λειτουργία 118

4.6.3 Προσομοίωση χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης και ανάλυση αποτελεσμάτων..... 120

4.7 Συμπεράσματα 124

Αναφορές.....	126
---------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5..... 131

5.1	Βιολογικοί αισθητήρες	131
5.2	Σύνθεση νανοσωματιδίων Au	133
5.3	Πρωτόκολλο υβριδοποίησης ολιγονουκλεοτιδίων	136
5.4	Αποτέλεσμα υβριδοποίησης ολιγονουκλεοτιδίων	137
5.4.1	Εξάρτηση υβριδοποίησης από τη πυκνότητα νανοσωματιδίων Au	137
5.4.2	Εξάρτηση υβριδοποίησης από το μέγεθος των νανοσωματιδίων Au.....	140
5.5	Συμπεράσματα	147
	Αναφορές	148
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	151
6.1	Συμπεράσματα	151
6.2	Προοπτικές.....	154
	Αναφορές	156
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	158
	Πίνακας Π.1: Δεδομένα περίθλασης νανοσωματιδίων Hf (D=100).....	158
	Πίνακας Π.2: Δεδομένα περίθλασης νανοσωματιδίων Hf (D=75).....	158
	Πίνακας Π.3 : Δεδομένα περίθλασης νανοσωματιδίων Hf (D=50).....	159

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η εφαρμογή μεταλλικών νανοσωματιδίων και λεπτών στρωμάτων αποτελούμενων από νανοσωματίδια. Η εργασία διαρθρώνεται σε δύο κυρίως μέλη. Το πρώτο μέλος μελετάει τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων και λεπτών στρωμάτων νανοσωματιδίων (κεφάλαιο 1, 2, 3) ενώ το δεύτερο μέλος μελετάει την χρήση των νανοσωματιδίων σε τεχνολογικές εφαρμογές (κεφάλαιο 4, 5). Τα νανοσωματίδια που μελετήθηκαν είναι νανοσωματίδια χαφνίου Hf και χρυσού Au, ωστόσο η εργασία επικεντρώνεται κυρίως στα νανοσωματίδια χαφνίου Hf.

Στο πρώτο κεφάλαιο αρχικά γίνεται μία γενική εισαγωγή για τα νανοσωματίδια. Στη συνέχεια περιγράφονται οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για τη σύνθεση νανοσωματιδίων και λεπτών υμενίων. Συγκεκριμένα περιγράφεται η τεχνική συμπύκνωσης αδρανούς αερίου (inert gas condensation), η τεχνική της μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής συνεχούς και εναλλασσόμενης τάσης (Dc / Rf sputtering) και η τεχνική εξάχνωσης δέσμης ηλεκτρονίων (e-beam evaporation). Τέλος περιγράφεται η περίθλαση ακτίνων-X grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) η οποία χρησιμοποιήθηκε για το δομικό χαρακτηρισμό του συνόλου των υμενίων.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η οξείδωση των νανοσωματιδίων Hf. Τα νανοσωματίδια αυτά παρήχθησαν με τη τεχνική της συμπύκνωσης αδρανούς αερίου. Για το δομικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων συνδυάστηκαν η τεχνική περίθλασης ακτίνων-X (XRD), με μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM) και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Η οξείδωση των νανοσωματιδίων Hf μελετήθηκε με δύο τρόπους, ο πρώτος αφορούσε την οξείδωση παράλληλα με την εναπόθεση των νανοσωματιδίων σε θερμοκρασία δωματίου ενώ ο δεύτερος τη θερμική οξείδωση μετά την εναπόθεση. Τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων αξιολογήθηκαν με περίθλαση ακτίνων-X.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός λεπτών στρωμάτων νανοσωματιδίων Hf τα οποία παρασκευάστηκαν με τη τεχνική της ενεργητικής εναπόθεσης νανοσωματιδίων, κατά την οποία τα νανοσωματίδια επιταχύνονται προς το υπόστρωμα. Τα φιλμ νανοσωματιδίων Hf που παρήχθησαν με αυτή τη μέθοδο χαρακτηρίστηκαν ως προς τη δομή τους, τις μηχανικές (μέτρο ελαστικότητας, σκληρότητα, πορώδες, τραχύτητα) και τις ηλεκτρικές ιδιότητές τους. Ο χαρακτηρισμός των φιλμ έγινε με μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM), περίθλαση ακτίνων-X (XRD), μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και μετρήσεις νανοδιείσδυσης. Επιπλέον

περιγράφεται η εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου για τη παρασκευή τρισδιάστατων πορωδών δομών με νανοσωματίδια Hf ως “δομικό” υλικό. Τέλος περιγράφεται η διαδικασία και τα αποτελέσματα θερμικής οξείδωσης στρώματων νανοσωματιδίων Hf.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται η εφαρμογή των νανοσωματιδίων Hf σε δομές μέταλλο-μονωτής-μέταλλο (MIM). Ως μονωτής χρησιμοποιήθηκε φιλμ TiO_2 και αναπτύχθηκαν δύο είδη διατάξεων, οι οποίες διέφεραν ως προς τη θέση των νανοσωματιδίων Hf στη μήτρα του TiO_2 . Αρχικά περιγράφεται ο τρόπος ανάπτυξης αυτών των δομών, στη συνέχεια η λειτουργία τους ως μνήμες εναλλαγής αντίστασης ενώ γίνεται και μία προσπάθεια να διασαφηνιστούν οι διάφοροι μηχανισμοί αγωγιμότητας που επικρατούν.

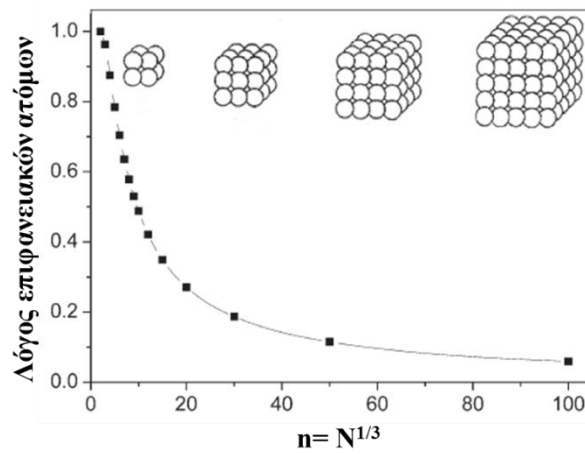
Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφεται η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και χρήση νανοσωματιδίων Au σε βιολογικούς αισθητήρες. Τα νανοσωματίδια Au παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συμπύκνωσης αδρανούς αερίου και χαρακτηρίστηκαν με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM). Τα νανοσωματίδια Au χρησιμοποιήθηκαν για τη τροποποίηση επιφανειών SiO_2 με σκοπό την ακινητοποίηση και στη συνέχεια την υβριδοποίηση συμπληρωματικών αλληλουχιών ολιγονουκλεοτιδίων. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση του μεγέθους των νανοσωματιδίων στην ακινητοποίηση και την υβριδοποίηση των βιομορίων, ενώ εξετάστηκε και η επίδραση της επιφανειακής συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων στην υβριδοποίηση. Τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν από το σήμα φθορισμού των βιομορίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

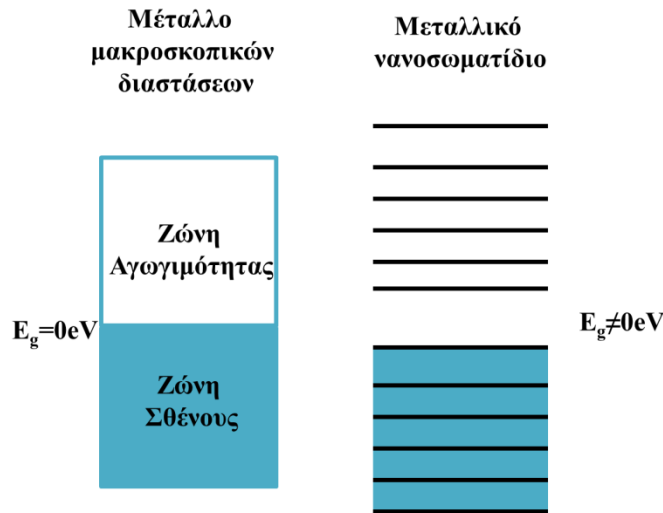
1.1 Τι ονομάζουμε νανοσωματίδια;

Οι ορισμοί που έχουν δοθεί από διεθνείς φορείς για τον όρο νανοσωματίδιο ποικίλουν. Ο Διεθνής Οργανισμός Μετρολογίας (International Organization for Standardization- ISO/TS) ορίζει ως νανοσωματίδιο το “σωματίδιο με διάμετρο μικρότερη των 100nm” , το Βρετανικό Ινστιτούτο Μετρολογίας (British Standard Institution-BSI) ως νανοσωματίδιο θεωρεί “το σωματίδιο που έχει και τις τρεις διαστάσεις σε νανοκλίμακα (1-100nm)”, ενώ η Αμερικανική Εταιρία Δοκιμών και Υλικών (American Society for Testing and Material-ASTM International) το ορίζει ως ένα “σωματίδιο το μήκος του οποίου σε δύο ή τρεις διαστάσεις είναι μεγαλύτερο του 1nm και μικρότερο των 100nm”. Με βάση τα παραπάνω ως νανοσωματίδιο μπορεί να θεωρηθεί ένα αντικείμενο που έχει τουλάχιστον δύο διαστάσεις σε νανοκλίμακα (1-100nm). Αυτό που προκαλεί έντονο ενδιαφέρον γύρω από τα νανοσωματίδια είναι η μεταβολή των ιδιοτήτων τους σε σχέση με τα ομώνυμα μακροσκοπικά υλικά. Τα νανοσωματίδια λόγω του μεγέθους διαθέτουν δύο βασικά χαρακτηριστικά που τους προσδίδουν διαφορετικές ιδιότητες από τα ομώνυμα μακροσκοπικά (bulk) υλικά και είναι: α) το μεγάλο ποσοστό των επιφανειακών ατόμων σε σχέση με τα άτομα στο κυρίως όγκο του υλικού (υψηλός λόγος επιφανειακού εμβαδού προς τον όγκο) και β) η διακριτοποίηση των ενεργειακών ζωνών σε ενεργειακές στάθμες. Ότι αφορά το λόγο των επιφανειακών ατόμων αυτός μεγαλώνει όσο μικραίνουν οι διαστάσεις ενός σωματιδίου (Εικόνα 1.1) [1]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ιδιότητες του νανοσωματιδίου να επηρεάζονται ολοένα και περισσότερο από τα επιφανειακά άτομα. Τα επιφανειακά άτομα διαθέτουν μικρότερο αριθμό πλησιέστερων γειτόνων σε σχέση με τα άτομα στο εσωτερικό του νανοσωματιδίου. Αυτό για παράδειγμα έχει ως αποτέλεσμα ένα υλικό που αποτελείται από νανοσωματίδια να παρουσιάζει χαμηλότερο σημείο τήξης από το ομώνυμο μακροσκοπικό υλικό. Για παράδειγμα ενώ το σημείο τήξης του χρυσού είναι 1336K, τα νανοσωματίδια χρυσού διαστάσεων 2.5nm τήκονται στους 930K [2]. Το δεύτερο χαρακτηριστικό που σχετίζεται με τη διακριτοποίηση των ενεργειακών ζωνών σε στάθμες, παρατηρείται κυρίως σε μεταλλικά και ημιαγώγιμα νανοσωματίδια και οφείλεται στο γεγονός ότι το μήκος κύματος de Broglie των φορέων αγωγιμότητας (ηλεκτρόνια, οπές) είναι συγκρίσιμο με τις διαστάσεις των νανοσωματιδίων. Αυτό οδηγεί στη διαίρεση των ενεργειακών ζωνών σε διακριτές

ενεργειακές στάθμες. Έτσι για παράδειγμα ένα μέταλλο σε μακροσκοπικές διαστάσεις μπορεί να συμπεριφέρεται ως μονωτής σε νανοδιαστάσεις (Εικόνα 1.2) [3].



Εικόνα 1.1: Μεταβολή του λόγου των επιφανειακών ατόμων συναρτήσει του αριθμού n των ατόμων κατά μήκος μίας ακμής για κυβικά νανοσωματίδια. $N=n^3$ ο συνολικός αριθμός των ατόμων που συνθέτουν το νανοσωματίδιο. [1]



Εικόνα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση του ενεργειακού χάσματος E_g και της απόστασης μεταξύ των Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων

Σήμερα έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τρόποι για την σύνθεση νανοσωματιδίων, οι οποίοι επιτρέπουν σε μεγάλο βαθμό τον έλεγχο του μεγέθους, του σχήματος και της κρυσταλλικής δομής των νανοσωματιδίων. Οι τρόποι αυτοί μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: τις χημικές και φυσικές διαδικασίες. Κοινές χημικές μέθοδοι είναι η αναγωγή μεταλλικών αλάτων στα αντίστοιχα άτομα του μετάλλου, η μέθοδος της πυρόλυσης, η μέθοδος διαλύματος-πυκτώματος (sol-gel), ηλεκτροχημικές μέθοδοι.[4] Στις φυσικές μεθόδους δεν εμπλέκονται διαδικασίες υγρής χημείας. Τέτοιες μέθοδοι είναι π.χ η αποδόμηση ενός υλικού μέσω απορρόφησης ακτινοβολίας λέιζερ (laser ablation), η μηχανική κραματοποίηση (attrition/ball mill), η εξάχνωση μετάλλων (metal evaporation), η τεχνική συμπίκνωσης αερίου η οποία χρησιμοποιείται και στη παρούσα εργασία.[5]

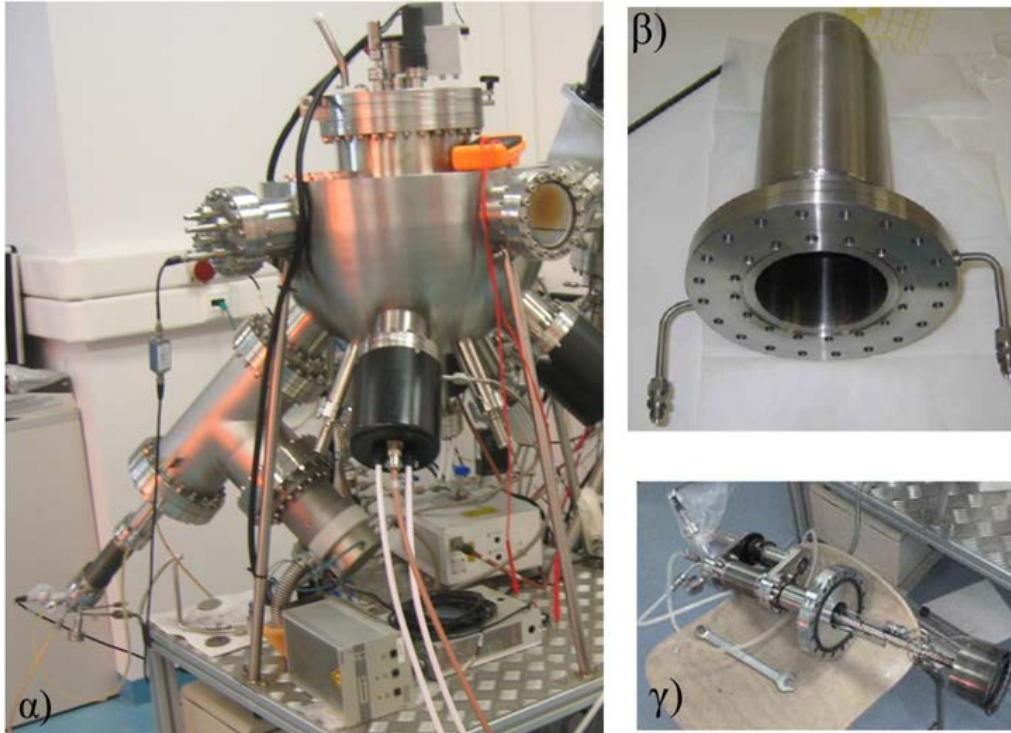
1.1.1 Τεχνική συμπίκνωσης αδρανούς αερίου

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε, στη παρούσα εργασία, για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων ονομάζεται “τεχνική συμπίκνωσης αδρανούς αερίου” (inert gas condensation) και το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε είναι του οίκου Mantis (Εικόνα 1.3) [5]. Η τεχνική αυτή βασίζεται στη συσσωμάτωση ατόμων από την αέρια φάση. Τα άτομα στο συγκεκριμένο σύστημα παράγονται με την τεχνική της μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής συνεχούς τάσης (dc magnetron sputtering, βλέπε παράγραφο 1.3.1) και γι’ αυτό το λόγο με το παρόν σύστημα μπορούν να παρασκευαστούν μόνο μεταλλικά νανοσωματίδια. Το σύστημα παραγωγής νανοσωματιδίων αποτελείται από δύο θαλάμους, έναν μικρό θάλαμο συσσωμάτωσης ο οποίος συνδέεται μέσω μιας οπής διαμέτρου ~3mm με τον θάλαμο εναπόθεσης (Εικόνα 1.4). Στο θάλαμο συσσωμάτωσης γίνεται η παραγωγή των νανοσωματιδίων και εκεί βρίσκεται το κανόνι μαγνητικής ιοντοβολής συνεχούς τάσης. Στο θάλαμο εναπόθεσης γίνεται η εναπόθεση των νανοσωματιδίων και εκεί βρίσκεται ο δειγματοφορέας. Μεταξύ των δύο θαλάμων επικρατεί βαθμίδα πίεσης. Η πίεση στη Nanogen είναι της τάξης 10^{-1} mbar ενώ στο κυρίως θάλαμο η πίεση είναι της τάξης 10^{-4} mbar. Αρχικά το σύστημα κενού αντλείται για τουλάχιστον 12 ώρες ώστε να επιτευχθεί μια αρχική πίεση της τάξης 10^{-6} - 10^{-7} mbar. Η αρχικά χαμηλή πίεση εξασφαλίζει τη καθαρότητα των παραγόμενων δομών από προσμίξεις οξυγόνου και αζώτου που υπάρχουν στον ατμοσφαιρικό αέρα. Στη συνέχεια εισάγεται στο σύστημα με ακρίβεια 0.1sccm αδρανές αέριο Ar υψηλής καθαρότητας και εφαρμόζεται αρνητική τάση στο στόχο προκειμένου να ξεκινήσει η διαδικασία της ιοντοβολής. Τα άτομα που παράγονται μέσω του μαγνητικής ιοντοβολής, εξαιτίας της υψηλής πίεσης που επικρατεί στο θάλαμο της Nanogen, διανύουν μικρή ελεύθερη

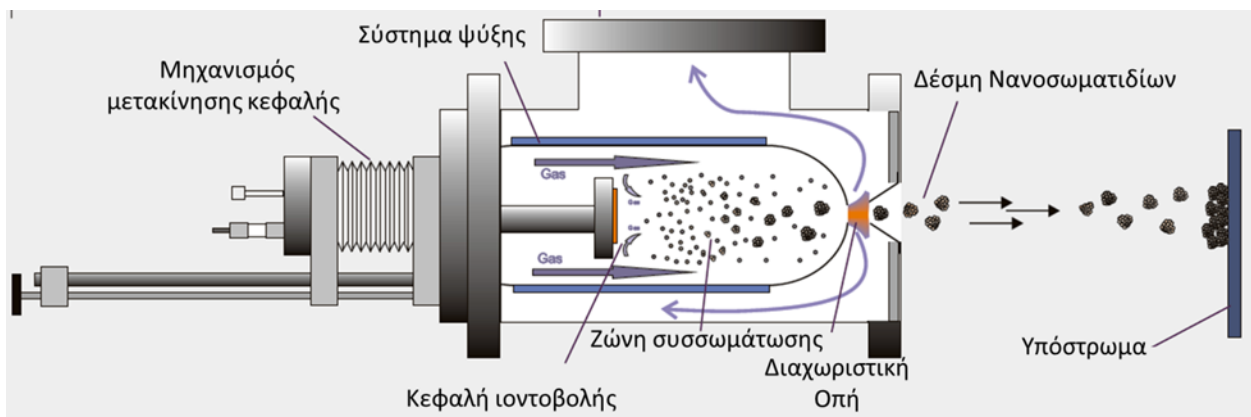
διαδρομή, συγκρούονται με τα άτομα του αδρανούς αερίου Ar και χάνουν μέρος της κινητικής τους ενέργειας και επιπλέον εμποδίζεται η απομάκρυνση τους από το στόχο. Αυτό οδηγεί στη δημιουργία ενός υπέρκορου ατμού του υλικού του στόχου, ο οποίος συμπυκνώνεται, με αποτέλεσμα τα άτομα να σχηματίζουν πυρήνες του υλικού. Λόγω της βαθμίδας πίεσης που επικρατεί οι πυρήνες αυτοί κινούνται προς τον θάλαμο εναπόθεσης. Κατά τη διάρκεια αυτής της κίνησης αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζουν μεγαλύτερες δομές/νανοσωματίδια τα οποία τελικά εισέρχονται στο κεντρικό θάλαμο μέσω της διαχωριστικής οπής.

Τα νανοσωματίδια που παράγονται με αυτή τη μέθοδο παρουσιάζουν μία κατανομή μεγεθών με μία διασπορά από τη μέση τιμή της τάξης 20-30%. Η μέση τιμή του μεγέθους των νανοσωματιδίων εξαρτάται κυρίως από την απόσταση του στόχου από τη διαχωριστική οπή, την ισχύ κατά τη διάρκεια του sputtering, και την πίεση η οποία καθορίζεται από τη ροή του Ar. Η απόσταση στόχου και διαχωριστικής οπής στο συγκεκριμένο σύστημα μπορεί να μεταβληθεί μεταξύ μιας ελάχιστης (10cm-ονομαστικά θέση D=0) και μιας μέγιστης απόστασης (20cm-ονομαστικά θέση D=100) τιμής. Η μεταβολή της απόστασης έχει άμεση επιρροή στο μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων (Εικόνα 1.5). Διότι αυξάνοντας την απόσταση αυξάνεται ο μέσος χρόνος παραμονής στη ζώνη συσσωμάτωσης με αποτέλεσμα το μέγεθος των νανοσωματιδίων να μεγαλώνει. Η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων που μπορεί να παραχθεί με το συγκεκριμένο σύστημα κυμαίνεται μεταξύ 2-15nm.

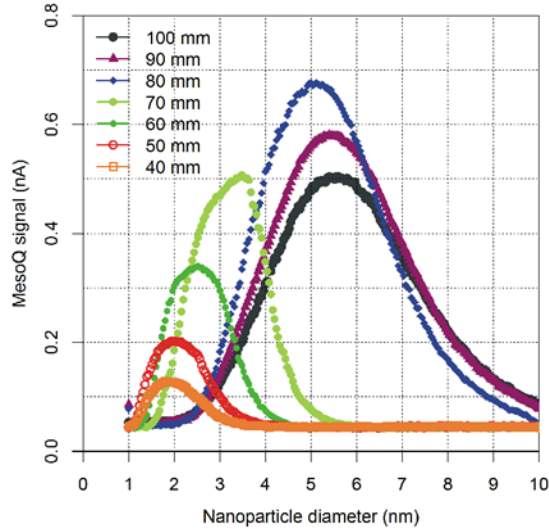
Τα νανοσωματίδια που παράγονται με αυτή τη τεχνική θεωρείται ότι κατά 90% είναι ιονισμένα και φέρουν ένα πλεονάζον ηλεκτρόνιο. Το φορτίο τους επιτρέπει τον ηλεκτροστατικό χειρισμό τους. Τα νανοσωματίδια μπορούν να επιταχυνθούν προς το υπόστρωμα παράγοντας μια μεγάλη ποικιλία μορφολογιών, όπως μεμονωμένες νησίδες του υλικού εναπόθεσης μέχρι συμπαγή στρώματα.



Εικόνα 1.3: α) Σύστημα κενού για τη παραγωγή νανοσωματιδίων του εργαστηρίου. β) Ο θάλαμος συσσωμάτωσης γ) Κεφαλή dc sputtering συστήματος



Εικόνα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση αρχής λειτουργίας συστήματος παραγωγής νανοσωματιδίων.



Εικόνα 1.5: Μεταβολή μέσης διαμέτρου νανοσωματιδίων αργύρου συνάρτηση της απόστασης μεταξύ κεφαλής sputtering και διαχωριστικής οπής. Πηγή: Mantis Deposition.

1.2 Μέθοδοι σύνθεσης λεπτών υμενίων

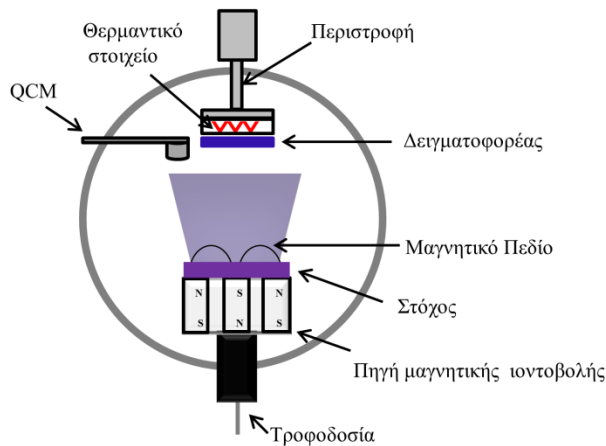
Ως λεπτό υμένιο ορίζεται ένα φιλμ το πάχος του οποίου κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα (nm) έως μερικά μικρόμετρα (μm). Τέτοια φιλμ μπορούν να παραχθούν με χημικές (Chemical Vapor Deposition - CVD) και φυσικές διαδικασίες (Physical Vapor Deposition-PVD) [7]. Στη παρούσα εργασία για τη παρασκευή λεπτών υμενίων χρησιμοποιήθηκαν οι φυσικές διαδικασίες, της μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής εναλλασσόμενης τάσης (RF magnetron sputtering) και η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-gun evaporation) οι οποίες περιγράφονται παρακάτω.

1.2.1 Τεχνική μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής συνεχούς/εναλλασσόμενης τάσης

Η μέθοδος της ιοντοβολής (sputtering) είναι ευρύτατα διαδεδομένη τεχνική για τη παρασκευή λεπτών υμενίων. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί τον βομβαρδισμό με ενεργητικά ιόντα για την εξάχνωση του προς εναπόθεση υλικού που αναφέρεται συνήθως ως στόχος. Στη παρούσα εργασία για την παρασκευή λεπτών υμενίων χρησιμοποιήθηκε μία συσκευή ιοντοβολής της εταιρίας Mantis. Η συσκευή καθοδικής ιοντοβολής αποτελείται από έναν θάλαμο υψηλού κενού όπου η πίεση μπορεί να φτάσει τιμές της τάξης 10^{-6} - 10^{-7} mbar προκειμένου να περιοριστεί η παρουσία ανεπιθύμητων αερίων. Για την επίτευξη υψηλού κενού χρησιμοποιούνται 3 αντλίες, μία μηχανική και δύο τουρμπομοριακές αντλία. Η μηχανική αντλία

με τις τουρμπομοριακές είναι συνδεδεμένες σε σειρά. Για την άντληση του θαλάμου αρχικά τίθεται σε λειτουργία η μηχανική αντλία η οποία επιτυγχάνει ένα προκενό της τάξης 0.1mbar και στη συνέχεια τίθενται σε λειτουργία οι τουρμπομοριακές αντλίες. Η τουρμπομοριακή αντλία λειτουργεί πάντα με την υποστήριξη της μηχανικής. Στο συγκεκριμένο σύστημα κενού, αν έχει προηγηθεί καλή συντήρηση του θαλάμου, μπορεί μετά από ένα βράδυ άντλησης (~10-12ώρες) η πίεση να φτάσει στα κατώτατα όρια των $7-8 \cdot 10^{-7}$ mbar. Στο εσωτερικό του θαλάμου είναι τοποθετημένος ο θερμαινόμενος περιστρεφόμενος δειγματοφορέας, οι πηγές (guns) που είναι υπεύθυνες για την παράγωγή του προς εναπόθεση υλικού, ένα σύστημα καταγραφής του ρυθμού εναπόθεσης (QCM-quartz crystal monitor) (Εικόνα 1.6, Εικόνα 1.7). Οι πηγές αποτελούνται από δύο σπλισμούς την κάθοδο και την άνοδο. Στη κάθοδο εφαρμόζεται η τάση ενώ η άνοδος είναι ένα κυλινδρικό κομμάτι γειωμένη στη ίδια γείωση με το θάλαμο κενού. Στη κάθοδο τοποθετείται το υλικό (ο στόχος) από τον οποίο θα γίνει η εναπόθεση.

Η βασική αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στην εφαρμογή υψηλού δυναμικού σε αέριο χαμηλής πίεσης (συνήθως Ar) με αποτέλεσμα τη δημιουργία πλάσματος. Αρχικά ο θάλαμος βρίσκεται σε χαμηλή πίεση της τάξης των $10^{-6}-10^{-7}$ mbar. Στη συνέχεια εισάγεται μέσω ενός ρυθμιστή ροής αερίου (mass flow controller) αέριο Ar με ακρίβεια μεγαλύτερη του 1scm, προκειμένου η πίεση του θαλάμου να φτάσει τα $10^{-1}-1$ mbar. Ακολουθεί εφαρμογή υψηλής συνεχούς τάσης στη κάθοδο, αυτό έχει ως αποτέλεσμα ελεύθερα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στο αέριο Ar, να επιταχύνονται λόγω της ύπαρξης ηλεκτρικού πεδίου, να συγκρούονται και να ιονίζουν ουδέτερα άτομα Ar. Τα ιόντα Ar κατά τη κρούση τους με τη κάθοδο παράγουν δευτερογενή ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο αριθμός ο αριθμός φορτισμένων φορέων και το πλάσμα αρχίζει να φωτοβολεί (Εικόνα 1.7). Στο σημείο αυτό μειώνεται η ροή του αερίου προς το θάλαμο και η εφαρμοζόμενη καθοδική τάση και το πλάσμα είναι αυτοσυντηρούμενο γιατί παράγεται ικανοποιητικός αριθμός δευτερογενών ηλεκτρονίων. Ο λόγος που απαιτείται αρχικά μεγάλη τιμή πίεσης του Ar είναι για να μειωθεί η μέση ελεύθερη διαδρομή των ελεύθερων ηλεκτρονίων που υπάρχουν στο αέριο Ar και άρα να αυξηθεί η πιθανότητα ιονισμού του Ar. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα επιταχύνονται προς τον στόχο και βομβαρδίζουν την επιφάνεια του μεταφέροντας ορμή στα επιφανειακά άτομα του στόχου. Εάν η μεταφερόμενη ενέργεια είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης τα άτομα της επιφάνειας εκδιώκονται με κατεύθυνση προς το δειγματοφορέα. Κατά τη κρούση απελευθερώνονται αρνητικά ιόντα, φωτόνια, ακτίνες-X, και δευτερεύοντα ηλεκτρόνια.



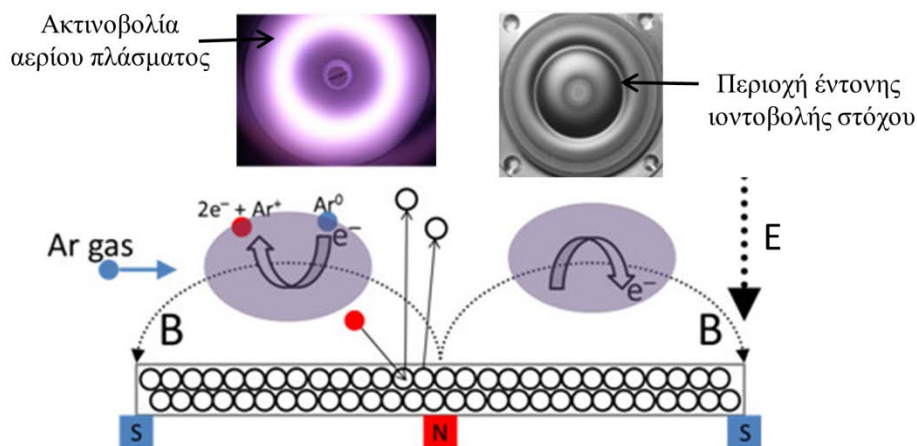
Εικόνα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος sputtering



Εικόνα 1.7: Πηγή μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής (αριστερά). Ακτινοβολία πλάσματος πάνω από πηγή μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής (δεξιά).

Μαγνητικά υποβοηθούμενη λέγεται η ιοντοβολή όπου το πλάσμα βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Αυτό επιτυγχάνεται με τη τοποθέτηση μαγνήτη στο πίσω μέρος του στόχου. Το μαγνητικό πεδίο έχει μία συνιστώσα παράλληλη στην επιφάνεια του στόχου και περιορίζει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία κανονικά λόγω του αρνητικού τους φορτίου θα απομακρύνονταν από τη κάθοδο, κοντά στο στόχο αναγκάζοντας τα εκτελέσουν μία ελικοειδή τροχιά. Στη περιοχή αυτή που έχει σχήμα δακτυλίου ο

ιονισμός του αδρανούς αερίου είναι υψηλός και παράγεται πλάσμα υψηλής πυκνότητας με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης (Εικόνα 1.8). Η ύπαρξη του μαγνήτη και ο συνεπαγόμενη παγίδευση των ηλεκτρονίων κοντά στην περιοχή της καθόδου, οδηγεί την παραγωγή περισσότερων ιόντων του αερίου Ar σε χαμηλότερες πιέσεις και μικρότερες τάσεις σε σχέση με την ιοντοβολή χωρίς την ύπαρξη μαγνήτη. Επίσης τα ηλεκτρόνια εμποδίζονται από το να φτάσουν στο υπόστρωμα και να προκαλέσουν ανεπιθύμητη θέρμανση του υποστρώματος.



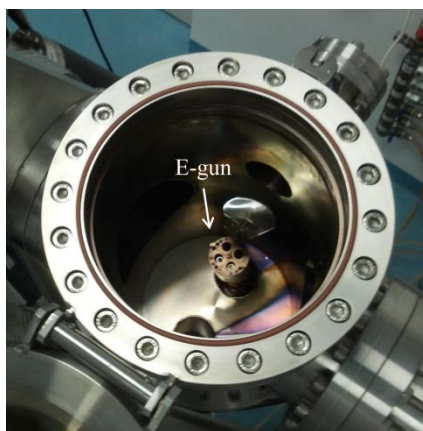
Εικόνα 1.8: Σχηματική απεικόνιση της βασικής αρχής συστήματος μαγνητικής ιοντοβολής.

Η μαγνητική ιοντοβολή συνεχούς τάσης (dc magnetron sputtering) χρησιμοποιείται αποκλειστικά για μεταλλικούς στόχους, ενώ για διηλεκτρικούς στόχους χρησιμοποιείται η μαγνητική ιοντοβολή εναλλασσόμενης τάσης (rf magnetron sputtering). Αν η τάση ήταν συνεχής και ο στόχος διηλεκτρικός, τότε ο στόχος θα φορτιζόταν με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός ηλεκτρικού πεδίο αντίθετης φοράς από το εφαρμοζόμενο το οποίο θα οδηγούσε στη διακοπή της διαδικασίας. Το φαινόμενο της επιφανειακής φόρτισης εμποδίζεται με την εφαρμογή εναλλασσόμενης τάσης, όπου το συσσωρευόμενο στο στόχο π.χ θετικό φορτίο κατά τον ένα κύκλο εξουδετερώνεται από τα ηλεκτρόνια που κινούνται προς το στόχο κατά την εναλλαγή της φοράς του πεδίου. Η συχνότητα ταλάντωσης είναι στη περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων και η πιο συνηθισμένη τιμή είναι ίση με $f=13.56\text{MHz}$. Ο λόγος που χρησιμοποιείται αυτή η τιμή συχνότητας σχετίζεται με την χρονική απόκριση των ηλεκτρονίων και των ιόντων, στο εναλλασσόμενο πεδίο. Για αυτές τις τιμές συχνότητες ταλάντωσης του πεδίου οι φορείς

του ηλεκτρικού πεδίου μπορούν και το παρακολουθούν, με αποτέλεσμα ο στόχος να βομβαρδίζεται εναλλάξ με θετικά ιόντα και ηλεκτρόνια.

1.2.2 Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων

Η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-gun evaporation) είναι μία μέθοδος για τη παρασκευή λεπτών υμενίων. Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε σύστημα εξάχνωσης δέσμης ηλεκτρονίων της εταιρίας Mantis (Εικόνα 1.9). Η εξάχνωση δέσμης ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται οδηγώντας μια δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται από την θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων μέσω νήματος βολφραμίου, στο προς εξάχνωση υλικό (στόχος). Ο στόχος βρίσκεται τοποθετημένος στην επιφάνεια μιας υδρόψυκτης θήκης από μολυβδένιο. Καθώς τα ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται υπό τάση 2kV προσπίπτουν στο στόχο, μετατρέπεται η κινητική τους ενέργεια σε θερμική, με αποτέλεσμα την τοπική αύξηση της θερμοκρασίας του στόχου και την συνεπαγόμενη εξάχνωση του. Οι ατμοί του στόχου συμπυκνώνονται στο υπόστρωμα και σταδιακά δημιουργείται το φιλμ. Ένα μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι ο στόχος πρέπει να έχει μικρότερη θερμοκρασία τήξης από αυτή της θήκης μέσα στην οποία τοποθετείται, διαφορετικά καταστρέφεται η θήκη.



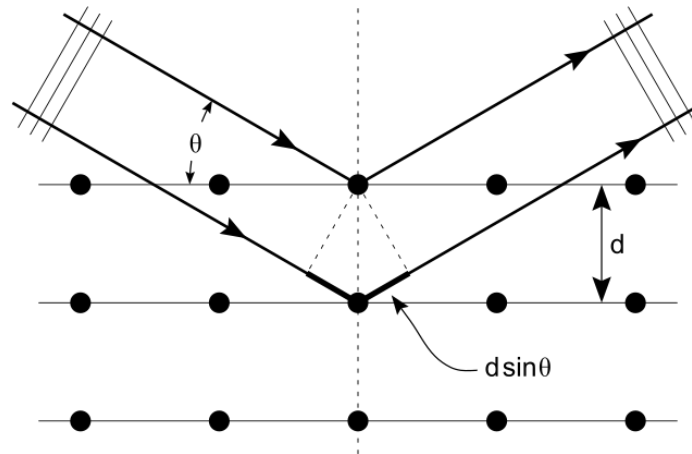
Εικόνα 1.9: Σύστημα εξάχνωσης δέσμης ηλεκτρονίων

1.3 Δομικός Χαρακτηρισμός με ακτίνες-X

Η περίθλαση των ακτίνων X είναι μια μη καταστροφική τεχνική που μπορεί να δώσει λεπτομερείς πληροφορίες για τη κρυσταλλογραφική δομή και τη σύσταση ενός κρυσταλλικού υλικού. Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X συνίστανται στην πρόσπτωση δέσμης ακτίνων-X πάνω σε κατάλληλα προετοιμασμένο δείγμα και μέτρηση των γωνιών στις οποίες ένα συγκεκριμένο, χαρακτηριστικό μήκος κύματος ακτίνων-X λ , περιθλάται. Αν σε ένα κρύσταλλο θεωρήσουμε παράλληλα πλεγματικά επίπεδα που απέχουν μεταξύ τους απόσταση d και σε αυτά προσπέσει ακτινοβολία με μήκος κύματος λ τότε ενισχυτική συμβολή μεταξύ των διαδοχικών επιπέδων συμβαίνει όταν η διαφορά δρόμου μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της ακτινοβολίας (νόμος του Bragg, εξίσωση 1.1-Εικόνα 1.10).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.1)$$

Όπου λ το μήκος κύματος των ακτίνων-X, n η τάξη ανάκλασης, θ η γωνία περίθλασης και d οι ισοαποστάσεις μεταξύ των ατομικών επιπέδων.

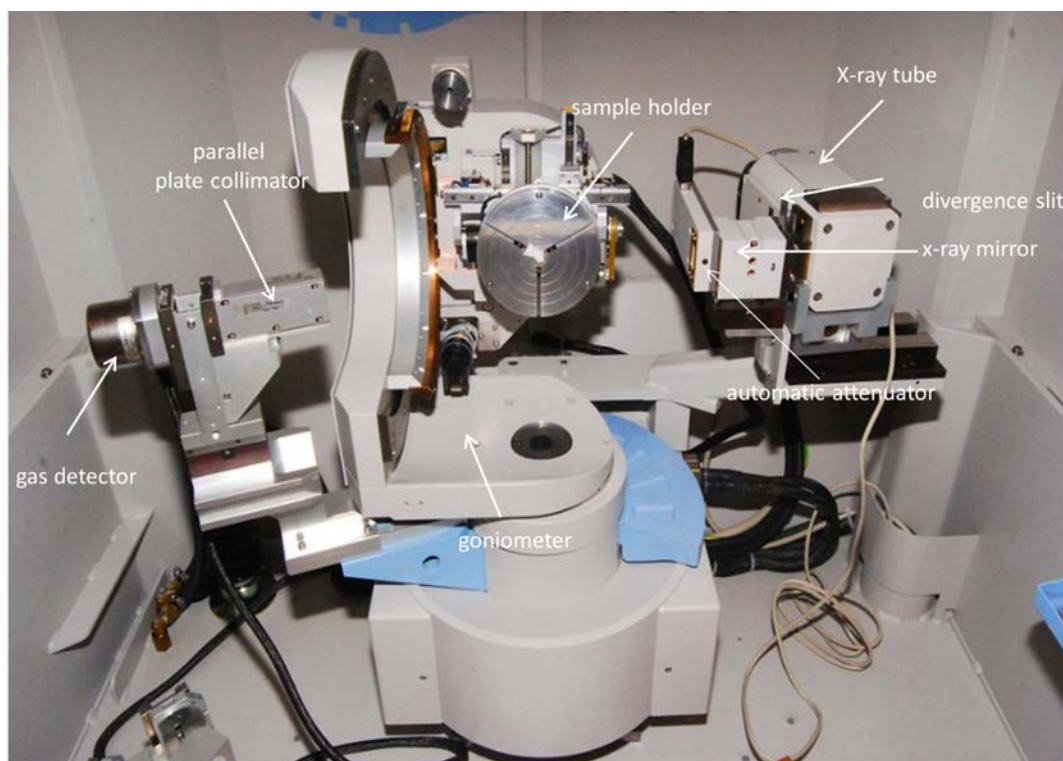


Εικόνα 1.10: Περίθλαση ακτίνων-X από ένα κρύσταλλο.

Κάθε υλικό, άμορφο ή κρυσταλλικό, είτε σε καθαρή χημική κατάσταση είτε σαν συστατικό σε μείγμα χημικών ενώσεων, παράγει με περίθλαση ακτίνων-X ένα διάγραμμα $I-2\theta$ (όπου I η ένταση της ανακλώμενης δέσμης και θ η γωνία Bragg στην οποία έχουμε μέγιστη ανάκλαση), που ονομάζεται διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X. Το διάγραμμα αυτό χαρακτηρίζει μονοσήμαντα το υλικό. Οι γωνίες

2θ καθορίζονται από το σχήμα και το κρυσταλλικό σύστημα των κρυσταλλικών κόκκων και τις σταθερές της κυψελίδας, ενώ οι εντάσεις τους από τη σκεδαστική ικανότητα των ατόμων.

Στη παρούσα διατριβή το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων με ακτίνες- X είναι ένα περιθλασιμέτρο X'Pert Pro του οίκου Panalytical (Εικόνα 1.11). Οι μετρήσεις έγιναν με τη μέθοδο GIXRD όπου χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία K_{α} αντικαθόδου Cu , μήκους κύματος $\lambda=1.5418\text{\AA}$, ενώ η τάση και το ρεύμα της λυχνίας ήταν 45kV , 40mA .

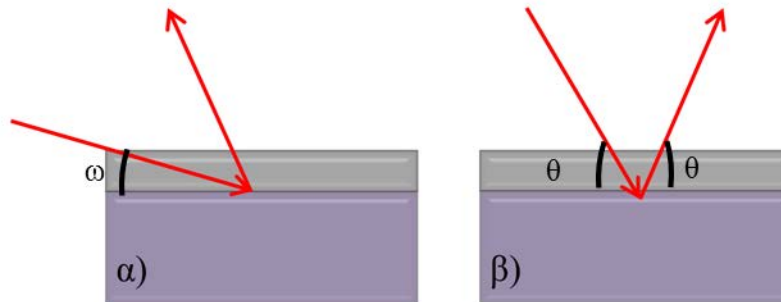


Εικόνα 1.11: Περιθλασίμετρο ακτίνων- X (οίκος Panalytical) του Τομέα Φυσικής (EMΠ.)

1.3.1 Μέθοδος GIXRD (grazing incidence X-ray diffraction).

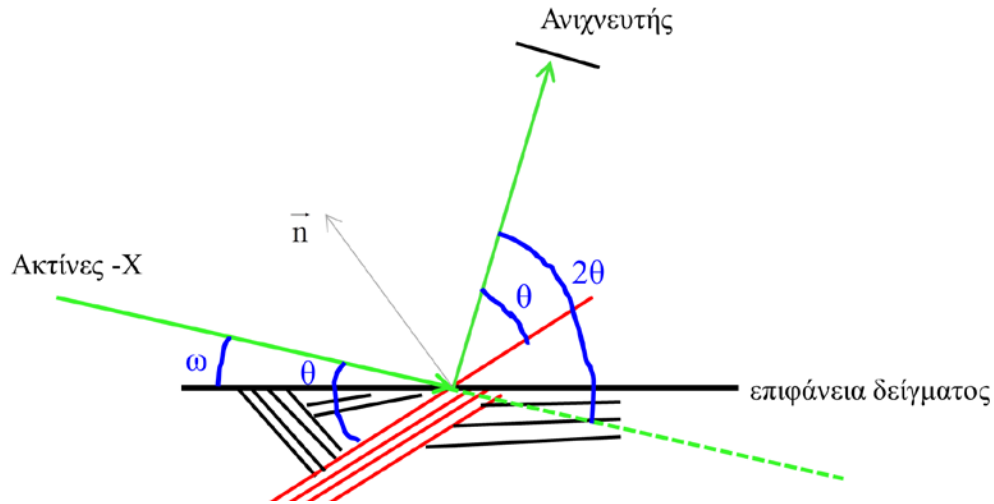
Η τεχνική περίθλασης ακτίνων- X που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων λέγεται GIXRD. Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη για το χαρακτηρισμό λεπτών υμενίων πάχους $< 100\text{nm}$. Η γεωμετρία της τεχνικής αυτής φαίνεται στην Εικόνα 1.12. Στη τεχνική αυτή η γωνία πρόσπτωσης της εισερχόμενης δέσμης είναι πολύ μικρή ($0.5\text{-}5\text{deg}$) με αποτέλεσμα να αυξάνεται το

μήκος της διαδρομής που διανύει η δέσμη στο προς χαρακτηρισμό υμένιο και άρα να ενισχύεται το σήμα της περίθλασης από το υμένιο ενώ ταυτόχρονα να μειώνεται το σήμα περίθλασης από το υπόστρωμα. Για λόγους σύγκρισης στην Εικόνα 1.12 φαίνεται η γεωμετρία της συνηθέστερης τεχνικής Bragg-Brentano (θ - 2θ), όπου το σήμα περίθλασης από το προς χαρακτηρισμό υμένιο θα είναι ασθενέστερο του υποστρώματος αφού η εισερχόμενη δέσμη μπορεί να διεισδύσει βαθιά στο υπόστρωμα.



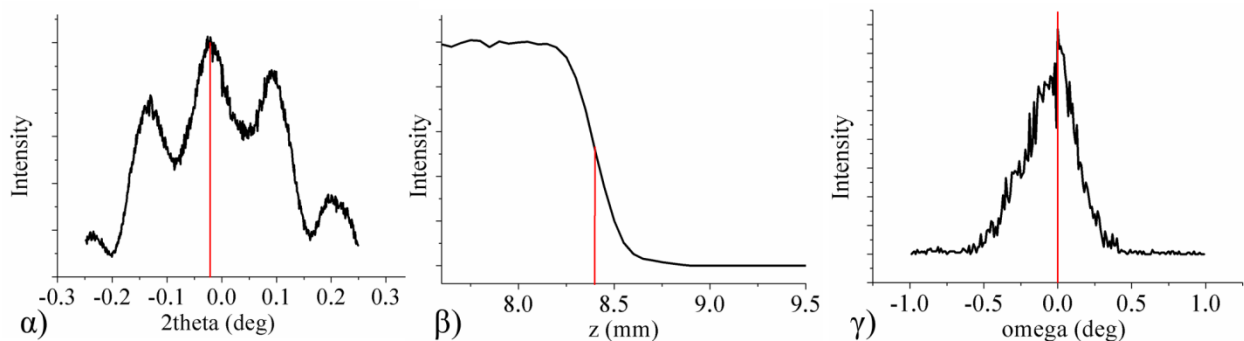
Εικόνα 1.12: Σχηματική αναπαράσταση της πρόσπτωσης των ακτίνων-Χ στην επιφάνεια του δείγματος κατά τη τεχνική α) GIXRD β) Bragg Brentano.

Στη τεχνική GIXRD μία μονοχρωματική δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος υπό σταθερή γωνία ω . Η γωνία ω πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τη γωνία ολικής ανάκλασης και μικρότερη συνήθως των 5deg. Το δείγμα παραμένει ακίνητο και κινείται μόνο ο ανιχνευτής σαρώνοντας ένα τόξο. Η γωνία μεταξύ της περιθλώμενης και της προέκτασης της εισερχόμενης δέσμης είναι 2θ . Στη τεχνική αυτή δεν είναι ανάγκη για να καταγραφεί η περιθλώμενη δέσμη, η κάθετη στο κρυσταλλικό επίπεδο να είναι παράλληλη με τη κάθετη στην επιφάνεια του δείγματος. Δηλαδή μπορεί να καταγραφεί το σήμα από κρυσταλλικά επίπεδα που δεν είναι παράλληλα στην επιφάνεια του δείγματος (Εικόνα 1.13)



Εικόνα 1.13: Γεωμετρία τεχνικής περίθλασης ακτίνων-X GIXRD

Πριν τη μέτρηση προηγείται μια διαδικασία ευθυγράμμισης του ανιχνευτή και του δείγματος με τη δέσμη των ακτίνων-X. Αρχικά γίνεται μία σάρωση του ανιχνευτή σε μικρές γωνίες $-0.5^\circ < 2\theta < 0.5^\circ$ (2theta-scan) προκειμένου να ευθυγραμμιστεί ο ανιχνευτής με το υψηλότερης έντασης τμήμα της δέσμης. Στη συνέχεια ευθυγραμμίζεται το δείγμα με τη δέσμη προκειμένου η δέσμη να είναι παράλληλη στο δείγμα (omega scan) και το δείγμα να κόβει τη μισή ένταση της δέσμης (z-scan) (Εικόνα 1.14).



Εικόνα 1.14: Βήματα που ακολουθούνται κατά τη διαδικασία ευθυγράμμισης της δέσμης με τον ανιχνευτή και το δείγμα. α) Σάρωση των γωνιών 2θ για ευθυγράμμιση ανιχνευτή με δέσμη β, γ) Ευθυγράμμιση δείγματος με τη δέσμη.

Αναφορές

1. Emil Roduner, “Size matters: why nanomaterials are different”, *Chemical Society Review*, (2006), 35, 583-592.
2. K. Koga, T. Ikeshoji, K. Sugawara, “Size- and temperature-dependent structural transitions in gold nanoparticles”, *Physica; Review Letters*, (2004), 92, 115507.
3. P. P. Edwards, R.L. Johnston, C. N. R. Rao, “On the Size-Induced Metal-Insulator Transition in Clusters and Small Particles”, *Metal Clusters in Chemistry*, (1999), 3.
4. H. Schmidt, “Nanoparticles by chemical synthesis, processing to materials and innovative applications”, *Applied Organometallic Chemistry*, (2001), 15, 331–343.
5. G. Schmid, “Nanoparticles-Synthesis and Characterization”, Wiley-VCH, 2004.
6. C.C Koch, “Nanostructured Materials-Synthesis of Nanostructured Materials by inert gas condensation methods”, *Applied Science Publisher*, 2007.
7. K. Seshan, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*, , William Andrew Publishing Norwich, New York, U.S.A., 2002.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Το παρόν κεφάλαιο ασχολείται με τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και την οξείδωση νανοσωματιδίων Hf. Το Hf χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές, κυρίως υπό την μορφή προσμίξεων. Παραδοσιακά το Hf χρησιμοποιείται σε συστήματα ασφαλείας πυρηνικών αντιδραστήρων εξαιτίας της μεγάλης ενεργού διατομής στην απορρόφηση νετρονίων [1]. Κράματα Hf χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές επειδή είναι βιοσυμβατά και εμφανίζουν αντοχή στη διάβρωση. Επίσης το Hf βρίσκει εφαρμογή σε μεταλλικά κράματα για την αεροναυπηγική τεχνολογία, διότι αυξάνει τη μηχανική αντοχή τους [2]. Επιπλέον εξαιτίας της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς των ενώσεων του HfO₂ (υλικά high-k), μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο πεδίο της μικροηλεκτρικής στη παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων για να αντικαταστήσει το SiO₂ [3]. Τα τελευταία χρόνια το HfO₂ μελετάται σε εφαρμογές μη πτητικών μνημών αντίστασης (ReRam) [7] και φερροηλεκτρικές μη πτητικές μνήμες [8]. Άλλες εφαρμογές ενώσεων νανουλικών Hf είναι για παράδειγμα η χρήση νανοδιάστατων φιλμ HfO₂ σε οπτικές επιστρώσεις σε ενεργειακά-αποδοτικά παράθυρα, τα οποία είναι διαπερατά στο ορατό φάσμα ενώ ανακλούν έντονα την υπέρυθη ακτινοβολία [4], επίσης νανουμένα HfO₂ εξαιτίας της χημικής, θερμικής και μηχανικής σταθερότητας χρησιμοποιούνται για ανίχνευση CO [5]. Παρόλες τις εφαρμογές η μελέτη του Hf ως υλικό είναι περιορισμένη, ενώ ειδικά μελέτες για τη σύνθεση και χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων Hf έχουν γίνει μόνο σε θεωρητικό επίπεδο [8].

2.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων Hf

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων Hf έγινε με τη τεχνική της συμπύκνωσης αδρανούς αερίου (βλέπε κεφάλαιο 1) όπου χρησιμοποιήθηκε στόχος Hf καθαρότητας 99.9%. Οι συνθήκες εναπόθεσης των νανοσωματιδίων συνοψίζονται στο πίνακα Πίνακας 2.1.

Πίνακας 2.1: Συνθήκες σύνθεσης νανοσωματιδίων Hf με τη τεχνική της διακοπτόμενης συμπύκνωσης αερίου.

Πίεση θαλάμου $P_{ch.}$ (mbar)	Ροή αερίου Ar f_{Ar} (sccm)	Τάση καθόδου V(V)	Ρεύμα φορέων πλάσματος I(A)	Ονομαστική απόσταση Στόχου-Nanogen (D)
$7 \cdot 10^{-7} - 1.2 \cdot 10^{-6}$	60-65	160	0.2	50/75/100

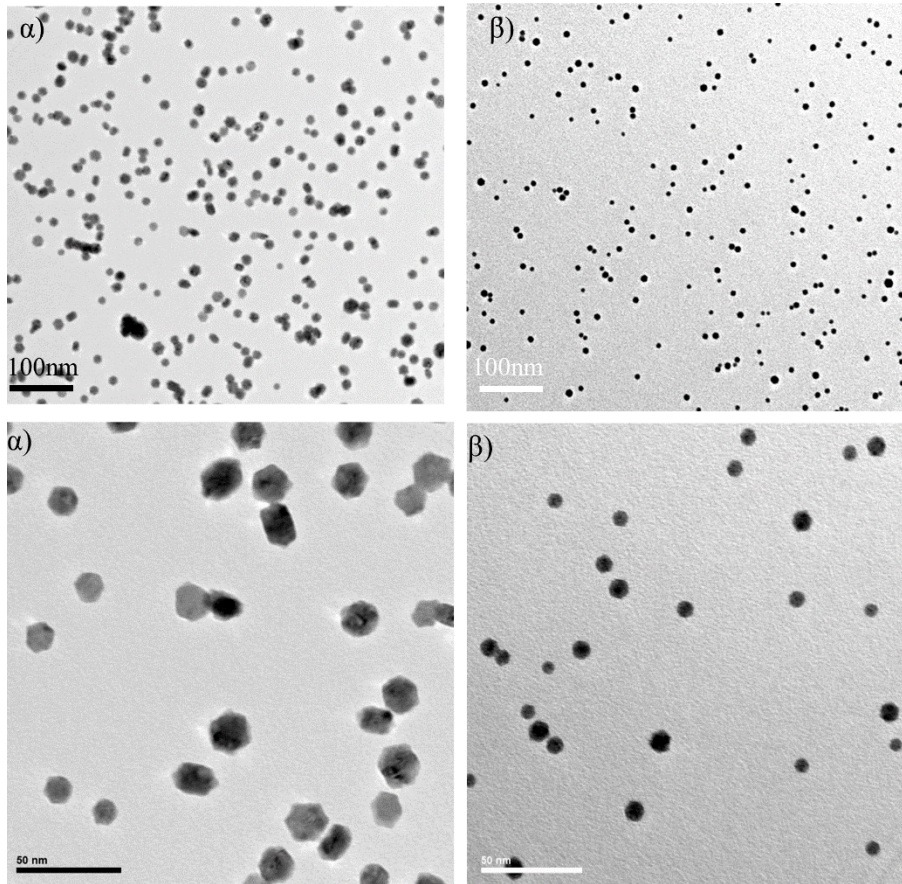
Το βασικό χαρακτηριστικό για την εναπόθεση νανοσωματιδίων Hf, ήταν η αναγκαία αρχική χαμηλή αρχική πίεση του θαλάμου κενού $P < 1.2 \cdot 10^{-6}$ προκειμένου να μπορεί διεξαχθεί η εναπόθεση των νανοσωματιδίων με σταθερό ρυθμό εναπόθεσης για μερικά λεπτά και ο χαμηλός ρυθμός εναπόθεσης. Για την επίτευξη τιμών πίεσης μικρότερες των $1.2 \cdot 10^{-6}$ mbar ήταν αναγκαία η ολονύκτια άντληση του θαλάμου με το σύστημα κενού σε καλή κατάσταση. Εδώ να σημειωθεί ότι γενικά από πειράματα που έγιναν και με άλλα υλικά που οξειδώνονται εύκολα όπως το Ti, Si, φαίνεται ότι για την εναπόθεση τέτοιων υλικών απαιτούνται χαμηλές αρχικές πιέσεις, σε αντίθεση με υλικά όπως ο Au, η Pt ακόμα και ο Ag όπου μια αρχική πίεση $8 \cdot 10^{-6}$ mbar είναι ικανοποιητική.

Επίσης να αναφέρουμε ότι παρότι η μαγνητική ιοντοβολή για τη παρασκευή λεπτών υμενίων είναι μία “εύκολη” σχετικά τεχνική με την έννοια της σταθερότητας κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης και της επαναληψιμότητας μιας διαδικασίας, η τεχνική της συμπύκνωσης αερίου είναι πολύ ευαίσθητη σε πλήθος παραμέτρων. Πρέπει να ελέγχονται οι μεταβολές του συστήματος κενού, π.χ πιο υλικό χρησιμοποιήθηκε σε προηγούμενη εναπόθεση, τότε έγινε συντήρηση καθαρισμός του θαλάμου συσσωμάτωσης και επιπλέον μικρές διαφορές μεταξύ εναποθέσεων, οι οποίες δεν είναι εύκολο να ελεγχτούν όπως π.χ. η αρχική πίεση του θαλάμου κενού, επηρεάζουν έντονα το αποτέλεσμα της εναπόθεσης, κυρίως ότι αφορά τον ρυθμό εναπόθεσης και μπορεί ακόμη να οδηγήσουν σε αστοχία.

2.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Hf

Για το χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων Hf με μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης TEM, τα νανοσωματίδια εναποτέθηκαν πάνω σε carbon grid. Στην Εικόνα 2.1 φαίνονται εικόνες TEM

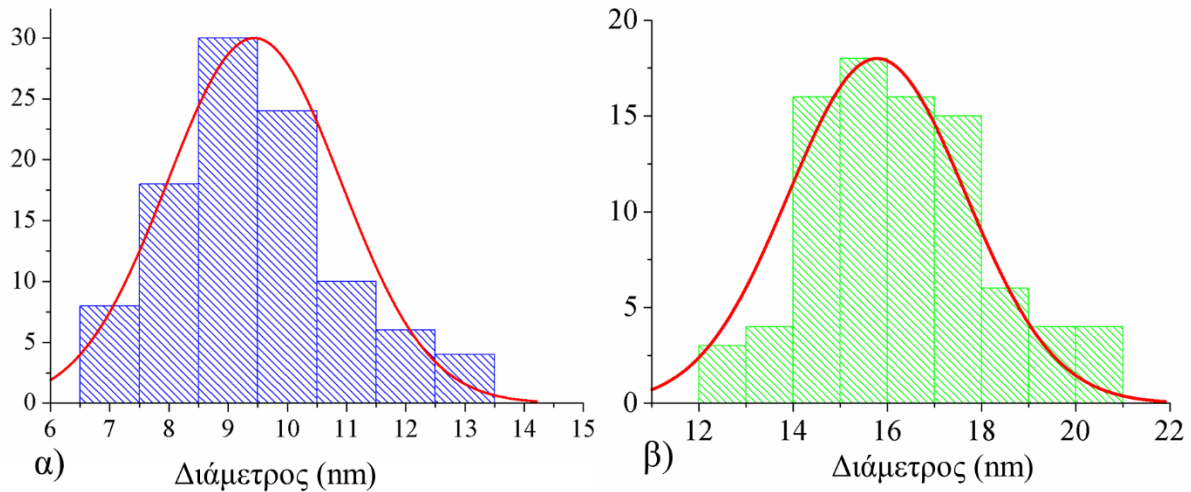
νανοσωματίδιων Hf που παράχθηκαν με πανομοιότυπες συνθήκες εναπόθεσης (βλέπε Πίνακας 2.1) με μόνη διαφορά την απόσταση μεταξύ στόχου-διαχωριστικής οπής από $D=50$ σε $D=100$.



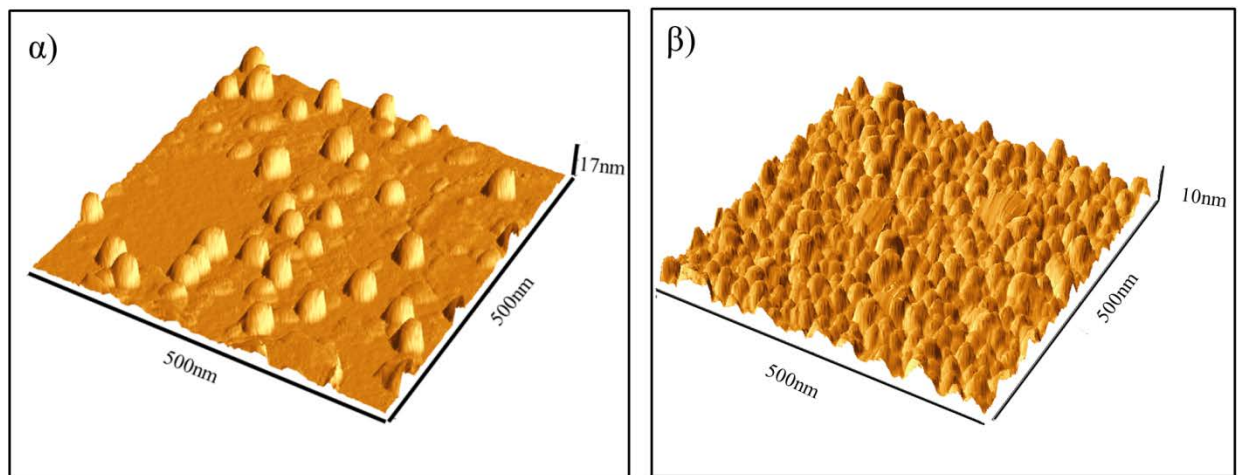
Εικόνα 2.1: Εικόνες μικροσκοπίας ηλεκτρονικής διέλευσης νανοσωματιδίων (TEM) Hf για ονομαστική απόσταση στόχου-διαχωριστικής οπής α) $D=100$ και β) $D=50$.

Από τις εικόνες φαίνεται ότι τα νανοσωματίδια Hf έχουν εξαγωνικό σχήμα. ενώ είναι σαφής η αύξηση του μεγέθους τους καθώς αυξάνεται η απόσταση D . Η αύξηση του μεγέθους τους με την απόσταση οφείλεται στο γεγονός η αύξηση της απόστασης οδηγεί σε αύξηση του χρόνου παραμονής των νανοσωματιδίων στη ζώνη συσσωμάτωσης με αποτέλεσμα να αλληλεπιδρούν με επιπλέον νανοσωματίδια, πυρήνες ή άτομα Hf και να σχηματίζουν μεγαλύτερες δομές. Από τις εικόνες TEM προσδιορίστηκε η κατανομή της διαμέτρου των νανοσωματιδίων (Εικόνα 2.2) για τις δύο αποστάσεις. Ενώ ο υπολογισμός του ύψους των νανοσωματιδίων έγινε με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

(Εικόνα 2.3). Για $D=100$ και $D=50$ το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων υπολογίστηκε $16\text{nm} \times 15\text{nm}$ και $9.5 \times 7\text{nm}$ (διάμετρος \times ύψος) αντίστοιχα.

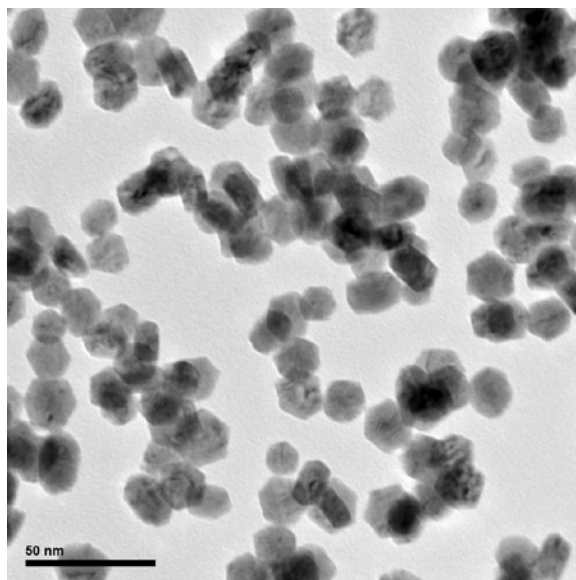


Εικόνα 2.2: Κατανομή διαμέτρων νανοσωματιδίων Hf. Η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων είναι ίση με α) $d=9.5\text{nm}$ όταν η ονομαστική απόσταση Nanogen-οπής είναι ίση με $D=50$, και β) $d=16\text{nm}$ όταν η ονομαστική απόσταση Nanogen-οπής είναι ίση με $D=100$.



Εικόνα 2.3: Εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης νανοσωματιδίων Hf για ονομαστική απόσταση στόχου-διαχωριστικής οπής α) $D=100$. Το μέσο ύψος των νανοσωματιδίων υπολογίζεται $\sim 15\text{nm}$ και β) $D=50$. Το μέσο ύψος των νανοσωματιδίων υπολογίζεται $\sim 7\text{nm}$.

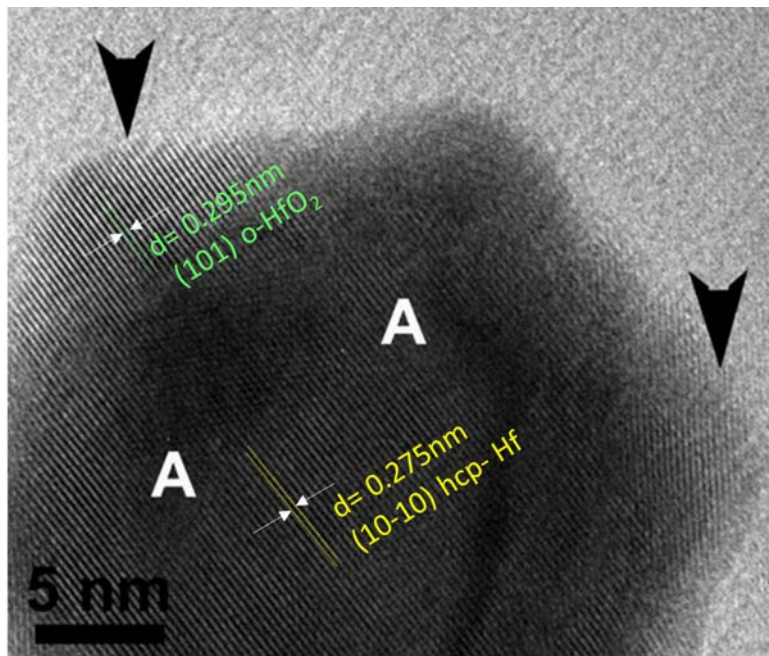
Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν εναποθέσεις για διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων. Τα δείγματα εξετάστηκαν με TEM εικόνες (Εικόνα 2.4) όπου φαίνεται ότι τα νανοσωματίδια αφού εναποτεθούν στο υπόστρωμα συσσωρεύονται (agglomerate) σχηματίζοντας δομές, χωρίς ωστόσο να παρατηρείται κάποια κάποια μεταβολή στο μέγεθος τους. Από τη παρατήρηση αυτή προκύπτει ότι τα νανοσωματίδια κινούνται στο υπόστρωμα, χωρίς όμως να συγχωνεύονται. Ο μηχανισμός που θα επικρατήσει (συσσώρευση ή συγχώνευση) σχετίζεται με το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Όταν το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι μικρό ευνοείται η συγχώνευση. Η κινητήρια δύναμη για τη συγχώνευση των νανοσωματιδίων είναι η μείωση της επιφανειακής τους ενέργειας ή οποία μικραίνει με τη μεγέθυνση των νανοσωματιδίων. [33][9].



*Εικόνα 2.4: Εικόνα TEM νανοσωματιδίων Hf τα οποία παρασκευάστηκαν για ονομαστική απόσταση $D=100$ και συγκέντρωση νανοσωματιδίων $3 * 10^{11}$ NPs/cm²*

Τα νανοσωματίδια που αναπτύχθηκαν για ονομαστική απόσταση στόχου-οπής $D=100$ μελετήθηκαν με HRTEM (Εικόνα 2.5). Από την ανάλυση της εικόνας Εικόνα 2.5 φαίνεται ότι το νανοσωματίδιο έχει δομή πυρήνα-κέλυφους. Η συνολική διάμετρος του συγκεκριμένου νανοσωματιδίου είναι ~ 33 nm, η διάμετρος του πυρήνα είναι ~ 22 nm ενώ το πάχος του κελύφους ~ 4 nm. Στο πυρήνα οι ενδοατομικές αποστάσεις μετρήθηκαν ίσες με $d=0.275$ nm, τιμή που αντιστοιχεί στο (10-10) κρυσταλλικό επίπεδο του εξαγωνικού Hf πυκνής διάταξης (περιοχές A Εικόνα 2.5). Στο κέλυφος φαίνεται να συνυπάρχουν

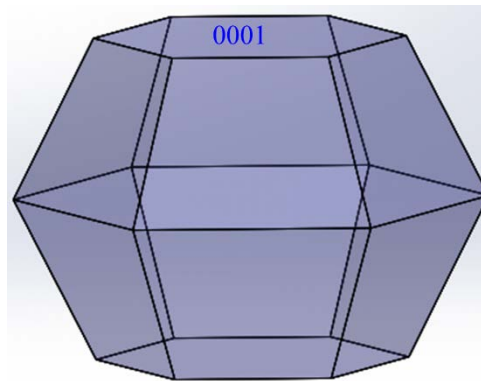
νανοκρυσταλλίτες ορθορομβικού HfO_2 (περιοχές με βελάκια, Εικόνα 2.5) μέσα σε άμορφες περιοχές. Οι ενδοατομικές αποστάσεις στο κέλυφος μετρήθηκαν ίσες με $d=0.324\text{nm}$ και $d=0.295\text{nm}$ και αντιστοιχούν στο (002) και (101) κρυσταλλικό επίπεδο του ορθορομβικού HfO_2 . Το πιο πιθανό σενάριο για την ανάπτυξη κελυφους οξειδίου, είναι όταν τα νανοσωματίδια έρχονται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, εξαιτίας της εύκολης οξείδωσης του Hf οξειδώνονται αυθόρμητα. Η οξείδωση των περισσότερων μεταλλικών νανοσωματιδίων όταν εκτίθενται στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι αναπόφευκτη και οδηγεί σε μερική ή πλήρη οξείδωση των νανοσωματιδίων. [10][34][35]



Εικόνα 2.5: α) TEM εικόνα νανοσωματιδίων Hf που αναπτύχθηκαν για ονομαστική απόσταση $D=100$. Από την ανάλυση των πλεγματικών κροσσών φαίνεται ότι το νανοσωματίδιο έχει μία δομή πύρηνου κελυφους, όπου ο πυρήνας αντιστοιχεί σε hcp Hf ενώ το κέλυφος αποτελείται από ορθορομβικό HfO_2 .

Από τις TEM εικόνες φαίνεται ότι το σχήμα των νανοσωματιδίων είναι εξαγωνικό. Η μορφολογία αυτή εκ πρώτης όψεως φαίνεται αντίθετη με τη γνωστή αρχή ότι κάθε σύστημα τείνει προς μία κατάσταση όπου ελαχιστοποιείται η συνολική του ενέργεια. Όπως είναι γνωστό, κάθε ελεύθερη επιφάνεια χαρακτηρίζεται από ένα ποσό ενέργειας που λέγεται επιφανειακή ενέργεια (surface energy), η φυσική προέλευση της οποίας οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα στις ελεύθερες επιφάνειες έχουν “ανικανοποίητους” (δηλ. σπασμένους) χημικούς δεσμούς και είναι πιο ευκίνητα απ’ ότι τα άτομα στο

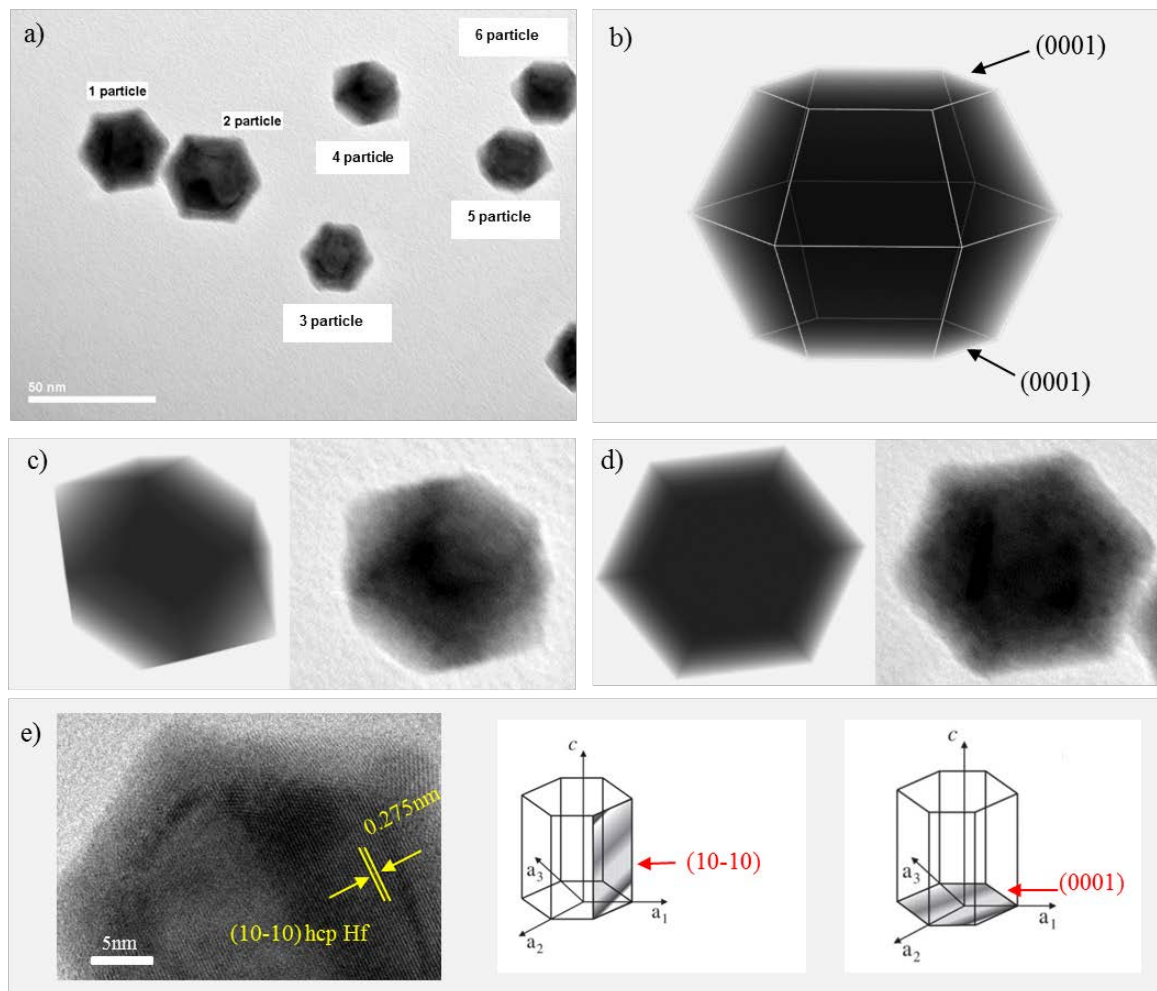
εσωτερικό του υλικού. Στα άμορφα υλικά όπου η επιφανειακή ενέργεια είναι ιστροπική, η επιφανειακή ενέργεια ελαχιστοποιείται με την ελαχιστοποίηση της επιφάνειας που αντιστοιχεί σε ορισμένο όγκο. Για το λόγο αυτό το σχήμα ενός άμορφου σωματιδίου είναι μία τέλεια σφαίρα. Τα κρυσταλλικά στερεά ωστόσο εμφανίζουν διαφορετικές επιφανειακές ενέργειες για τα διάφορα κρυσταλλικά επίπεδα κάτι που οδηγεί στην απόκλιση των σωματιδίων από τη σφαιρική δομή. Για κρυστάλλους με εξαγωνικό πλέγμα το σχήμα του κρυστάλλου σε κατάσταση ισορροπίας θεωρείται ότι είναι ένα εξαγωνικό πρίσμα (truncated bi-prism) με τη βάση να αντιστοιχεί στο επίπεδο (0001) (Εικόνα 2.6) [11-13].



Εικόνα 2.6: Γεωμετρικό μοντέλο εξαγωνικού πρίσματος *hcp* κρυστάλλων.

Για το προσδιορισμό του σχήματος των νανοσωματιδίων Hf αναλύθηκαν οι TEM εικόνες (Εικόνα 2.7). Οι εικόνες TEM δείχνουν την 2-D προβολή του 3-D νανοσωματιδίου και άρα δεν μας αποκαλύπτουν το σχήμα του νανοσωματιδίου. Ανάλογα με τον προσανατολισμό του νανοσωματιδίου πάνω στο υπόστρωμα αλλάζει και η 2-D προβολή του. Για τη μελέτη του σχήματος των νανοσωματιδίων σχεδιάστηκε το 3D γεωμετρικό μοντέλο ενός εξαγωνικού πρίσματος με το πρόγραμμα σχεδίασης Blender, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του volume rendering. Η μέθοδος αυτή προσομοιώνει τη διέλευση φωτός από ένα ημιδιαφανές στερεό και σκιάζει την επιφάνεια του στερεού ανάλογα με τον όγκο που βρίσκεται πίσω από την επιφάνεια. Έτσι σε μαύρη επιφάνεια αντιστοιχεί μεγάλος όγκος ενώ σε γκρίζα επιφάνεια μικρός. Ανάλογα με το προσανατολισμό του στερεού, προκύπτουν εικόνες με διαφορετικές 2D προβολές του. Οι εικόνες που προέκυψαν αυτή τη μέθοδο συγκρίθηκαν με τις εικόνες TEM των νανοσωματιδίων και φάνηκε ότι υπάρχει αντιστοιχία (Εικόνα 2.7). Επίσης στα σωματίδια 1, 2, 3 (Εικόνα 2.7) το επίπεδο που φαίνεται, αντιστοιχεί στο (0001), διότι από ανάλυση με HRTEM βρέθηκε ότι οι πλεγματικοί κροσσοί αντιστοιχούν στο (10-10) επίπεδο του εξαγωνικού Hf πυκνής

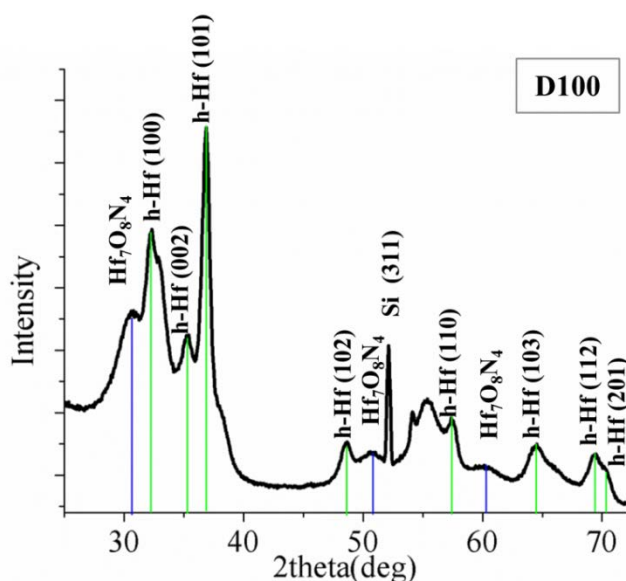
διάταξης, το οποίο είναι κάθετο στο (0001) επίπεδο (Εικόνα 2.7). Συνεπώς η βάση του εξαγωνικού πρίσματος αντιστοιχεί στο (0001) επίπεδο του hcp Hf.



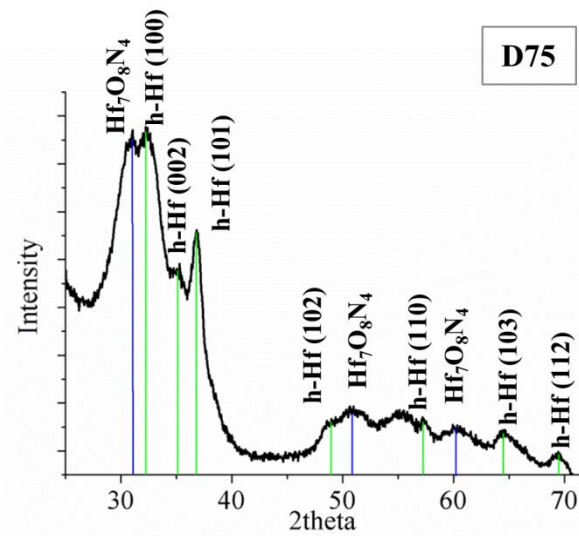
Εικόνα 2.7: α) TEM εικόνα νανοσωματιδίων Hf με διαφορετικούς προσανατολισμούς πάνω στο υπόστρωμα. β) α) Γεωμετρικό μοντέλο εξαγωνικού πρίσματος σχεδιασμένο με τη τεχνική του volume rendering. γ) Γεωμετρικό μοντέλο του εξαγωνικού πρίσματος σχεδιασμένο με την τεχνική του volume rendering. Η εικόνα προέκυψε από συστροφή και “τοποθέτηση” του στερεού στα πλαινά επίπεδα (αριστερά). Δεξιά φαίνεται η εικόνα TEM του νανοσωματιδίου 4. δ)) Γεωμετρικό μοντέλο του εξαγωνικού πρίσματος σχεδιασμένο με την τεχνική του volume rendering. Η εικόνα προέκυψε από συστροφή και “τοποθέτηση” του στερεού στη βάση του (αριστερά). Δεξιά φαίνεται η εικόνα TEM του νανοσωματιδίου 1. ε) HRTEM εικόνα της βάσης του νανοσωματιδίου 1. Η απόσταση των πλεγματικών κροσσών αντιστοιχεί στο (10-10) επίπεδο του hcp Hf και συνεπώς η βάση του νανοσωματιδίου θα είναι το (0001) επίπεδο.

2.3 Δομικός χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Hf

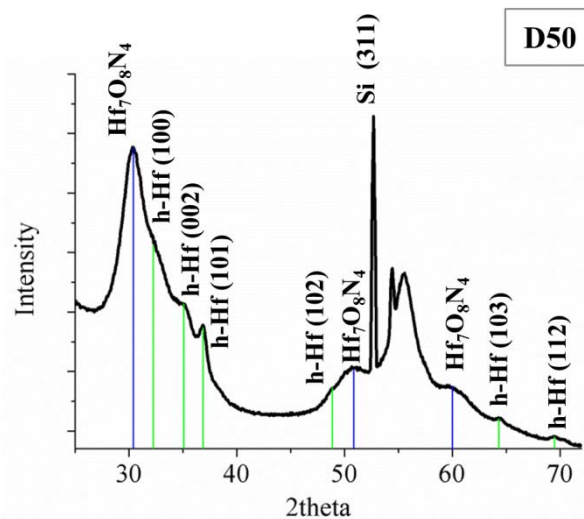
Ο δομικός χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων έγινε με περίθλαση ακτίνων-X και συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος GIXRD (βλέπε κεφ.1). Χαρακτηρίστηκαν νανοσωματίδια Hf τα οποία παρασκευάστηκαν με τις συνθήκες που περιγράφονται στο Πίνακας 2.1, για ονομαστικές αποστάσεις στόχου-εξόδου Nanogen D=50, 75, 100. Κατά τη περίθλαση ακτίνων-X, η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης ακτίνων-X ήταν $\omega=1^\circ$, το βήμα του ανιχνευτή ήταν 0.05° και ο χρόνος ανά βήμα ήταν $t=45s$. Η ταυτοποίηση των κορυφών έγινε με γνωστή βάση δεδομένων (JCPDS file) και τη βοήθεια του λογισμικού X'Pert High Score. Σε όλες τις περιπτώσεις η πλειοψηφία των κορυφών ταυτοποιείται με την εξαγωνική κρυσταλλική δομή (hcp) του Hf, ενώ παρατηρούνται και κάποιες κορυφές οι οποίες οφείλονται σε ορθορομβικό HfO_2 ή σε $Hf_7O_8N_4$ (Εικόνα 2.8, Εικόνα 2.9, Εικόνα 2.10). Ο κωδικός αναφοράς των JCPDS καρτελών για τη ταυτοποίηση του Hf, του HfO_2 και του $Hf_7O_8N_4$ είναι 00-038-1478, 00-040-1173 και 00-039-0521 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-X επιβεβαιώνουν το προηγούμενο συμπέρασμα από την ανάλυση των HRTEM εικόνων ότι τα νανοσωματίδια έχουν δομή πυρήνα (Hf)- κέλυφους ($HfO_2/Hf_7O_8N_4$).



Εικόνα 2.8: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X, με την τεχνική GIXRD νανοσωματιδίων Hf πάνω σε υπόστρωμα (100) Si. Η ονομαστική απόσταση κατά τη παρασκευή των νανοσωματιδίων ήταν $D=100$.



Εικόνα 2.9: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ, με την τεχνική GIXRD νανοσωματιδίων Hf πάνω σε υπόστρωμα (100) Si. Η ονομαστική απόσταση κατά τη παρασκευή των νανοσωματιδίων ήταν D=75.



Εικόνα 2.10: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ, με την τεχνική GIXRD νανοσωματιδίων Hf πάνω σε υπόστρωμα (100) Si. Η ονομαστική απόσταση κατά τη παρασκευή των νανοσωματιδίων ήταν D=50.

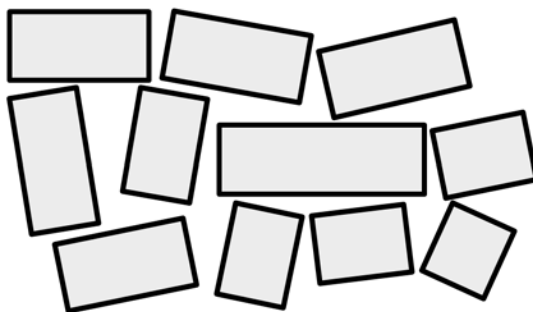
Στο πίνακα Π.1, Π.2, Π.3 (βλέπε παράρτημα) φαίνονται οι γωνίες των κορυφών διαγράμματος περίθλασης, οι ισοαποστάσεις d των ατομικών επιπέδων και οι αντίστοιχοι δείκτες Miller για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με αποστάσεις D=100, D=75, και D=50. Οι ισοαποστάσεις των

ατομικών επιπέδων υπολογίζονται με τη βοήθεια της σχέσης Bragg $\lambda=2d\sin\theta$, όπου $\lambda=1.5418\text{\AA}$ το μήκος κύματος των ακτίνων X και θ η γωνία περίθλασης Bragg.

Παρότι ο νόμος του Bragg προβλέπει ότι η περίθλαση ακτίνων-X συμβαίνει για πολύ συγκεκριμένη γωνία, οι κορυφές που παρατηρούνται στα διαγράμματα XRD παρουσιάζονται έντονα διαπλάτυσμένες. Η διαπλάτυνση των κορυφών λόγω του δείγματος οφείλεται σε δύο λόγους: στο πεπερασμένο μέγεθος του κρυσταλλικού κόκκου, και στην ανάπτυξη παραμόρφωσης εντός των κρυσταλλικών κόκκων (microstrain).

Διαπλάτυνση κορυφών περίθλασης λόγω μεγέθους κρυσταλλικών κόκκων

Ένας τέλειος κρύσταλλος εκτείνεται προς όλες τις κατευθύνσεις στο άπειρο. Στη πραγματικότητα όμως κανένας κρύσταλλος δεν τέλειος. Αυτό που συμβαίνει είναι τα κρυσταλλικά υλικά να παρουσιάζουν μία δομή μωσαϊκού (mosaic structure), όπου η κάθε δομική μονάδα (κρυσταλλικός κόκκος) είναι ένας κρύσταλλος ο οποίος βρίσκεται υπό γωνία με το γειτονικό κρυσταλλικό κόκκο (Εικόνα 2.11).



Εικόνα 2.11: Δομή πραγματικού κρυστάλλου, αποτελούμενου από κρυσταλλικούς κόκκους σε διαφορετικές γωνίες μεταξύ τους.

Οι διαστάσεις των κρυσταλλικών κόκκων ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής του υλικού κυμαίνονται από nm έως mm. Αν μία δέσμη ακτίνων-X προσπέσει σε ένα κρυσταλλικό κόκκο υπό γωνία ελάχιστη διαφορετική από τη γωνία Bragg, ώστε η διαφορά οπτικού δρόμου μεταξύ των διαδοχικών επιπέδων να είναι ελάχιστη διαφορετική από το ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος, τότε αν πρόκειται για ναοκρυσταλλικό στερεό δεν θα συμβεί πλήρης αναιρετική συμβολή λόγω μεγέθους των κρυσταλλίτων και αυτό θα αποτυπωθεί σαν μία διαπλάτυνση της κορυφής στο διάγραμμα περίθλασης [14]. Στη πράξη για μεγέθη κρυσταλλικών κόκκων μεγαλύτερα του 0.1-1μm η διαπλάτυνση είναι αμελητέα. Η

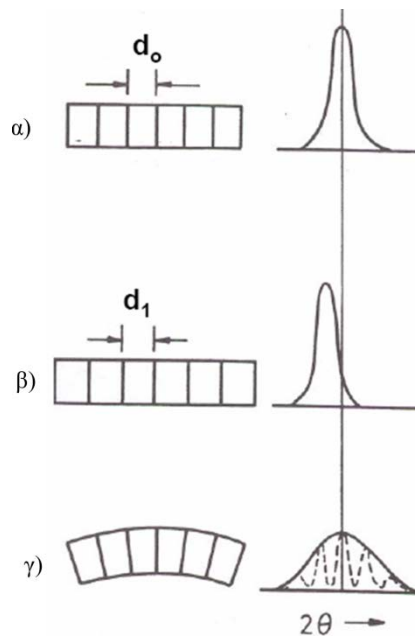
διαπλάτυνση λόγω μεγέθους των κρυσταλλικών κόκκων διατυπώνεται στην εξίσωση Scherrer (εξίσωση 1.1):

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2.1)$$

όπου D η διάμετρος του κρυσταλλικού κόκκου, B το FWHM λόγω μεγέθους του κρυσταλλικού κόκκου, θ_B η γωνία Bragg και λ το μήκος κύματος των ακτίνων-X.

Διαπλάτυνση κορυφών λόγω παραμόρφωσης κρυσταλλικών κόκκων

Η παραμόρφωση που μπορεί να υποστεί ένας κρυσταλλικό στερεό χωρίζεται στη μακροσκοπική παραμόρφωση (macrostrain) και στην μικροπαραμόρφωση (microstrain). Στη ομοιόμορφη μακροσκοπική παραμόρφωση το στερεό παραμορφώνεται ομοιόμορφα σε μακροσκοπικές διαστάσεις κατά μήκος του υλικού και μια τέτοια παραμόρφωση οδηγεί σε μετατόπιση των κορυφών περίθλασης. Η μικροσκοπική παραμόρφωση είναι ένα τοπικό φαινόμενο και εκδηλώνεται ως τοπική μεταβολή των ενδοατομικών αποστάσεων από κόκκο σε κόκκο ή ακόμα και μέσα στον ίδιο τον κρυσταλλικό κόκκο και οδηγεί σε διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης. Η μεταβολή των κορυφών περίθλασης εξαιτίας της παραμόρφωσης του κρυστάλλου φαίνεται στην εικόνα Εικόνα 2.12. Στην εικόνα Εικόνα 2.12α φαίνεται ένας κρυσταλλικός ο οποίος δεν έχει υποστεί παραμόρφωση και η ενδοατομικές αποστάσεις του είναι d_0 . Στη εικόνα Εικόνα 2.12β φαίνεται ο ίδιος κρυσταλλικός ο οποίος έχει υποστεί ομοιόμορφη μακροσκοπική παραμόρφωση (ισότροπη διαστολή/συστολή) και όλες οι ενδοατομικές αποστάσεις είναι d_1 . Αν η μακροσκοπική παραμόρφωση οδηγεί σε μεγαλύτερες ενδοατομικές αποστάσεις τότε αυτό εκδηλώνεται ως μία μετατόπιση των κορυφών προς μικρότερες γωνίες. Όταν η παραμόρφωση είναι μη ομοιόμορφη (Εικόνα 2.12γ), π.χ οι ενδοατομικές αποστάσεις στη μία μεριά του κρυσταλλικού κόκκου είναι μεγαλύτερες, στη άλλη μεριά μικρότερες και στο κέντρο περίπου ίσες με την ενδοατομική απόσταση d_0 τότε αυτό αποτυπώνεται σαν διαπλάτυνση των κορυφών. Κάθε περιοχή παραμόρφωσης δίνει τη δικιά της κορυφή περίθλασης και η υπέρθεση αυτών των κορυφών οδηγεί στη διαπλατυσμένη κορυφή [14].



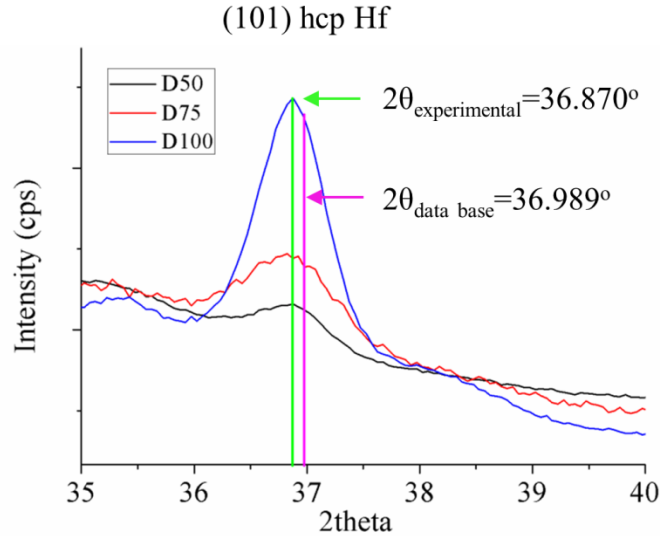
Εικόνα 2.12: Επίδραση παραμόρφωσης στο πλάτος και στη θέση των κορυφών περίθλασης Bragg.

Η ύπαρξη παραμορφώσεων σε νανοσωματίδια είναι συχνό φαινόμενο και μπορεί να επηρεάσει έντονα διάφορες ιδιότητές τους, όπως ηλεκτρικές, οπτικές, μηχανικές ιδιότητες. Για παράδειγμα έχει παρατηρηθεί από διάφορες ομάδες ότι ο έλεγχος της παραμόρφωσης που έχουν υποστεί νανοσωματίδια Pt-Cu, Pd καθορίζει τις καταλυτικές τους ιδιότητες [15, 16] ή για παράδειγμα η παραμόρφωση νανοσωματιδίων πυρήνα/ κέλυφους όπως CdS/CdSe and ZnS/CdSe τροποποιεί τις οπτικές τους ιδιότητες [17] ή έχει παρατηρηθεί ότι η παραμόρφωση νανοσωματιδίων ZnS επηρεάζει τη σκληρότητα τους [18]. Οι αιτίες που προκαλούν μικροπαραμορφώσεις σε νανοκρυσταλλούς είναι κρυσταλλικές ατέλειες όπως : γραμμικές ατέλειες (dislocations), σημειακές ατέλειες, επίπεδες ατέλειες όπως διδυμίες (twinning) και σφάλματα επιστοιβάσης (stacking faults) [19-20]. Επίσης σε νανοσωματίδια πυρήνα/κέλυφους η πλεγματική ασυμφωνία (lattice mismatch) μεταξύ πυρήνα και κέλυφους έχει επίσης ως αποτέλεσμα την εμφάνιση παραμορφώσεων [21].

Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων περίθλασης των τριών δειγμάτων (Εικόνα 2.8, Εικόνα 2.9, Εικόνα 2.10) φαίνεται ότι όσο μικραίνει η ονομαστική απόσταση D παρασκευής των δειγμάτων, οι κορυφές του Hf εμφανίζονται πιο πεπλατυσμένες. Με βάση τα παραπάνω η διαπλάτυνση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της ονομαστικής απόστασης οι διαστάσεις των κρυσταλλικών νανοσωματιδίων μικραίνουν. Επιπλέον συγκρίνοντας ποιοτικά τις σχετικές εντάσεις των κορυφών Hf

(101) στις 36.87° ($I_{36.87}$) και τη κορυφή του HfO_2 ή $\text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4$ στις 30.8° ($I_{30.8}$), παρατηρείται μια μείωση του λόγου $I_{36.87}/I_{30.8}$. Η πληροφορία οδηγεί στο συμπέρασμα ότι όσο μικραίνει το νανοσωματίδιο, οι διαστάσεις του κρυσταλλικού Hf που βρίσκεται στο πυρήνα των νανοσωματιδίων μικραίνουν σε σύγκριση με τις διαστάσεις του οξειδίου /νιτρίδιου του Hf που βρίσκεται στο κέλυφος. Αυτό οφείλεται στην αύξηση του λόγου επιφάνεια/όγκος όσο μειώνεται η ακτίνα του νανοσωματιδίου. Για παράδειγμα στα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν με ονομαστική απόσταση $D=50$ οι διαστάσεις είναι $7\text{nm} \times 9.5\text{nm}$ (ύψος/διάμετρο) αν υποθέσουμε ότι το οξείδιο/νιτρίδιο του κελύφους έχει διαστάσεις $\sim 4\text{nm}$ όπως περίπτωση του νανοσωματιδίου που παρασκευάστηκε για $D=100$ (Εικόνα 2.5), τότε ο πυρήνας του Hf κατά μέσο όρο θα έχει διαστάσεις $D \sim 9.5\text{nm} - 8\text{nm} = 1.5\text{nm}$.

Επιπλέον η κορυφή (101) του Hf σε όλα τα δείγματα βρίσκεται στις 36.87° και εμφανίζεται μετατοπισμένη σε σχέση με τη τιμή που δίνει η βάση δεδομένων ($2\theta=36.989^\circ$) (Εικόνα 2.13). Τέτοιες μετατοπίσεις υποδηλώνουν την ύπαρξη κάποιας μακροσκοπικής παραμόρφωσης ή κάποιας συστηματικής προσανατολισμένης μικροσκοπικής παραμόρφωσης. Τα συγκεκριμένα δείγματα αποτελούνται από ένα πλήθος νανοσωματιδίων και δεν είναι συμπαγή υμένα άρα η ύπαρξη μακροσκοπικών παραμορφώσεων κατά μήκος των δειγμάτων είναι μάλλον απίθανη (stress free powder sample). Το πιο πιθανό είναι η μετατόπιση αυτή να οφείλεται σε κάποια συστηματική μικροσκοπική παραμόρφωση. Μία πιθανή εκδοχή είναι η παραμόρφωση αυτή να οφείλεται στην πλεγματική ασυμφωνία πυρήνα-κελύφους. [22-23]



Εικόνα 2.13: Η (101) κορυφή περίθλασης του Hf για νανοσωματίδια δείγματα διαφορετικού μεγέθους. Η συστηματική μετατόπιση των κορυφών σε σχέση με αυτή που δίνει η βάση δεδομένων σημαίνει τη ύπαρξη κάποιας συστηματικής παραμόρφωσης των νανοσωματιδίων.

2.3.2 Υπολογισμός μεγέθους κρυσταλλικών κόκκων με τη μέθοδο Scherrer και Williamson- Hall

Μέθοδος Williamson-Hall

Η μέθοδος Williamson-Hall [24] θεωρεί ότι η διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης ενός διαγράμματος -XRD οφείλεται στο μέγεθος και στη παραμόρφωση που έχουν υποστεί οι κρυσταλλικοί κόκκοι, και επιτρέπει τον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλικών κόκκων και της μικροπαραμόρφωσης που έχει αναπτυχθεί στο υπό εξέταση κρυσταλλικό στερεό. Η μέθοδος αυτή θεωρεί ότι ή κάθε κορυφή είναι συνέλιξη δύο κορυφών, μίας λόγω μεγέθους και μίας λόγω παραμόρφωσης. Συνεπώς το συνολικό FWHM $(\beta_{hkl})_{\text{measured}}$ της κορυφής μπορεί να γραφεί σαν το άθροισμα του FWHM λόγω του μεγέθους (β_D) και λόγω της παραμόρφωσης ϵ (β_ϵ):

$$(\beta_{hkl})_{\text{measured}} = \beta_D + \beta_\epsilon \quad (2.2)$$

$$\text{όπου } \beta_D = \frac{0.9\lambda}{D \cos\theta} \text{ και } \beta_\epsilon = 4\epsilon \tan\theta \quad (2.3)$$

$$\text{και } \beta_{hkl} = [(\beta_{hkl}^2)_{measured} - (\beta_{hkl}^2)_{instrumental}]^{1/2} \quad (2.4)$$

το διορθωμένο από τη διαπλάτυνση του οργάνου FWHM η οποία για το συγκεκριμένο περιθλασίμετρο είναι $\beta_{instrumental} = 0.19^\circ$.

όπου ε η παραμόρφωση που έχει υποστεί ο κρυσταλλικός κόκκος, θ η γωνία περίθλασης Bragg, D η διάμετρος του κρυσταλλικού κόκκου και λ το μήκος κύματος της περιθλώμενης δέσμης .

Από τις σχέσεις 2.2-2.4 προκύπτει η σχέση:

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta_{hkl} \quad (2.5)$$

Στη παραπάνω σχέση έχει γίνει η θεώρηση ότι η παραμόρφωση ε είναι ισοτροπική προς όλες τις κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις. Από τη γραφική παράσταση του $4\varepsilon \sin \theta_{hkl}$ συναρτήση του $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ και προσομοιώντας με μία ευθεία γραμμή τα δεδομένα, υπολογίζονται το μέγεθος D και η παραμόρφωση ε του κρυσταλλικού κόκκου από τη κλίση της καμπύλης και το σημείο τομής με τον άξονα $y'y$ αντίστοιχα.

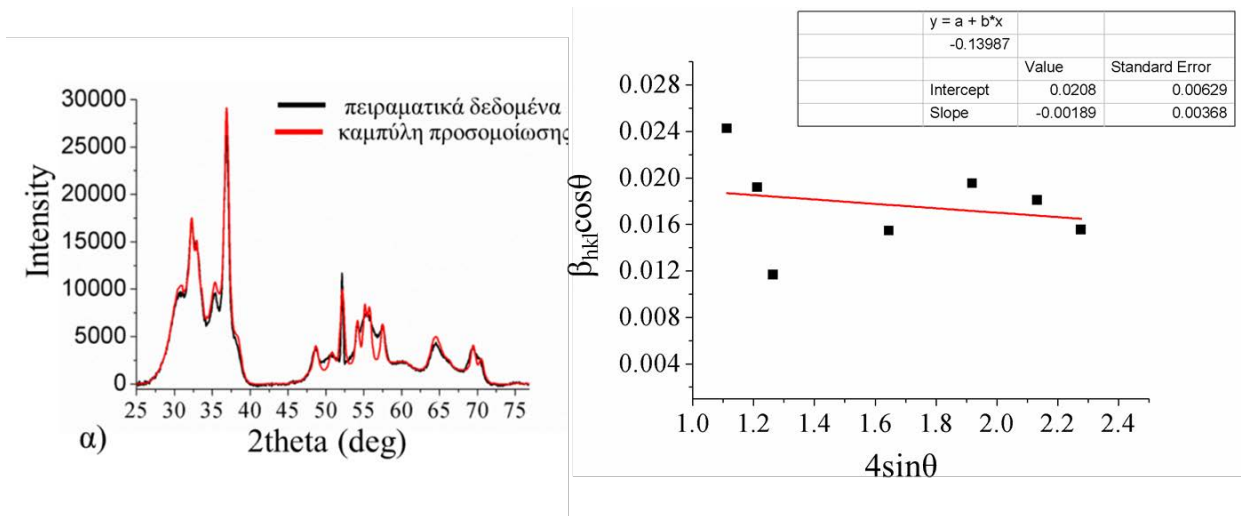
Η μέθοδος αυτή υπερτερεί της μεθόδου Scherrer στον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλικών κόκκων διότι λαμβάνει υπόψιν και την ύπαρξη παραμορφώσεων, ωστόσο δεν είναι ακριβής σε απόλυτους αριθμούς αλλά μπορεί να δώσει μία εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλικών κόκκων και γενικά εφαρμόζεται σε μετρήσεις XRD νανοσωματιδίων [23].

Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόστηκε για νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν με ονομαστική απόσταση $D=100$. Ο υπολογισμός του εύρους στα μισά μέγιστα FWHM των κορυφών περίθλασης των νανοσωματιδίων Hf του διαγράμματος ακτίνων-X που φαίνεται στην εικόνα Εικόνα 2.8 έγινε με προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων, με τη βοήθεια του λογισμικού X'Pert High Score, με μία συνάρτηση Pseudo-Voigt (Εικόνα 2.14α). Για τον υπολογισμό του πραγματικού FWHM β_{hkl} αφαιρέθηκε από το μετρούμενο FWHM ($\beta_{measured}$) η διαπλάτυνση λόγω του οργάνου ($\beta_{instrumental}$) (σχέση 4). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο πίνακα Πίνακας 2.2.

Πίνακας 2.2: Το εύρος στα μισά μέγιστα (β_{hkl}) των κορυφών περίθλασης νανοσωματιδίων Hf, όπως υπολογίστηκε από τη προσομοίωση των κορυφών περίθλασης των νανοσωματιδίων Hf με καμπύλη Pseudo-Voigt.

$2\theta_{\text{Bragg}}$ (deg)	Hf crystal plane	β_{hkl} (measured) (deg)
32.32	100	1.46
35.32	002	1.17
36.87	101	0.73
48.7	102	0.99
57.38	110	1.29
64.48	103	1.24
69.42	112	1.1

Χρησιμοποιώντας τις τιμές του πίνακα Πίνακας 2.2 έγινε η γραφική παράσταση της ποσότητας $\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}$ συναρτήσει της $4\sin\theta_{hkl}$ και προσομοιώθηκε με μία ευθεία γραμμή. Το σημείο τομής με τον άξονα $y'y$ ίσο με 0.0208 ± 0.0063 και η κλίση της ευθείας ίση με -0.00189 ± 0.00368 . Η αρνητική τιμή της κλίσης δεν έχει φυσικό νόημα, διότι οδηγεί σε αρνητικό FWHM. Επίσης από τα δεδομένα προσομοίωσης φαίνεται ότι το σφάλμα της κλίσης είναι πολύ μεγάλο, αφού τα δεδομένα είναι αρκετά θορυβώδη. Πιθανή αιτία είναι η δυσκολία στη προσομοίωση των κορυφών εξαιτίας της μεγάλης διεύρυνσης τους. Έτσι αλλάζοντας ελαφρώς τις παραμέτρους προσομοίωσης προκύπτουν δεδομένα που δίνουν θετική κλίση ίση με 0.00258 ± 0.00309 , ενώ το σημείο τομής με τον άξονα $y'y$ διατηρείται περίπου ίδιο 0.01627 ± 0.005 . Συνεπώς δεν μπορεί να εξαχθεί με βεβαιότητα η τιμή της παραμόρφωσης. Αν θεωρήσουμε ότι πιο ορθά είναι τα αποτελέσματα που δίνουν θετική τιμή κλίσης τότε το μέσο μέγεθός των κρυσταλλιτών υπολογίζεται $D_{W-H} = 0.9 * 0.154 / 0.01627 = 8.5 \text{ nm}$.



Εικόνα 2.14: α) Διάγραμμα XRD νανοσωματιδίων Hf (μαύρη καμπύλη) και προσομοίωση με συνάρτηση Pseudo-Voigt (κόκκινη καμπύλη). β) Γραφική παράσταση της $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ συναρτήση του $4 \sin \theta_{hkl}$ και προσομοίωση με ευθεία γραμμή (κόκκινη καμπύλη).

Επιπλέον για τον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλικών κόκκων εφαρμόστηκε η μέθοδος Scherrer (εξίσωση 1.1) η οποία αγνοεί την ύπαρξη παραμορφώσεων. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο πίνακα Πίνακας 2.3. Από αποτελέσματα φαίνονται να υπάρχουν διακυμάνσεις μεταξύ των μεγεθών των κόκκων $D_{scherrer}$ που υπολογίστηκαν από τις κορυφές περίθλασης διαφορετικών κρυσταλλικών επιπέδων. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν παραμορφώσεις στο υλικό.

Πίνακας 2.3: Μέγεθος κρυσταλλικών κόκκων D όπως υπολογίστηκε από τις διάφορες κορυφές περίθλασης με τη μέθοδο Scherrer.

$2\theta_{Bragg}$ (deg)	Hf crystal plane	β_{hkl} (measured) (deg)	$D_{scherrer}$ (nm)
32.32	100	1.46	5.4
35.32	002	1.17	6.8
36.87	101	0.73	11.2
48.7	102	0.99	8.1
57.38	110	1.29	6.2
64.48	103	1.24	6.4
69.42	112	1.1	7.3

Στο πίνακα 2.4 συνοψίζονται τα αποτελέσματα του μεγέθους των κρυσταλλικών κόκκων όπως προέκυψαν από την εφαρμογή των δύο μεθόδων (Scherrer, Williamson-Hall) και η διάμετρος των νανοσωματιδίων όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις TEM.

Πίνακας 2.4: Μέγεθος διαμέτρου νανοσωματιδίων και κρυσταλλικών κόκκων Hf όπως υπολογίστηκαν από TEM εικόνες και από τα φάσματα XRD εφαρμόζοντας τη μέθοδο Scherrer και Williamson-Hall.

d_{TEM}	d_{Scherrer}	$D_{\text{Williamson-Hall}}$
16nm	11nm	8.5nm

Όπως φαίνεται από το πίνακα 2.4, η διάμετρος των κρυσταλλικών κόκκων είναι μικρότερη από τη διάμετρο των νανοσωματιδίων. Το συμπέρασμα αυτό είναι ορθό αφού τα νανοσωματιδία Hf διαθέτουν ένα κέλυφος HfO_2 στη περιφέρεια τους και άρα το μέγεθος του κρυσταλλικού Hf θα είναι μικρότερο από τη συνολική διάμετρο του νανοσωματιδίου που προκύπτει από τις εικόνες TEM.

2.4 Οξείδωση νανοσωματιδίων Hf

Η οξείδωση των νανοσωματιδίων Hf μελετήθηκε για νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν με ονομαστική απόσταση $D=75$. Για την οξείδωση των νανοσωματιδίων εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι. Στη πρώτη μέθοδο η οξείδωση των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου μέσα στο θάλαμο κενού κατά τη διάρκεια της σύνθεσης τους. Ενώ στη δεύτερη μέθοδο η οξείδωση έγινε μετά την εναπόθεση των νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα.

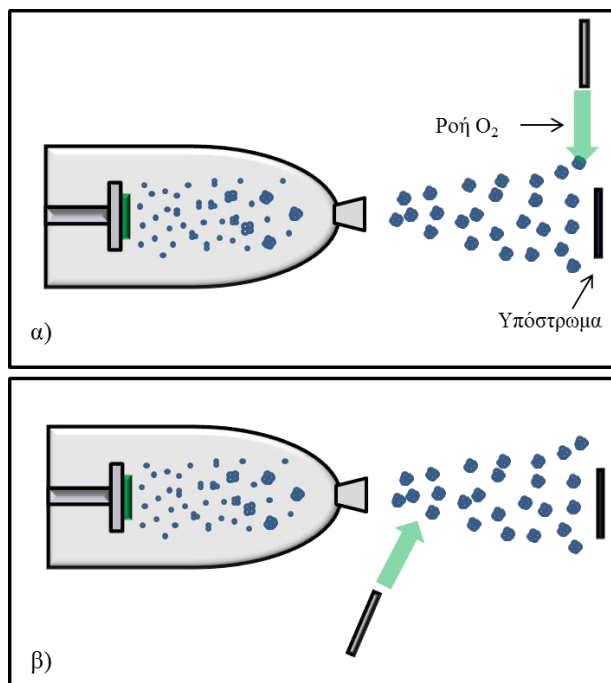
2.4.1 Οξείδωση κατά την εναπόθεση σε θερμοκρασία δωματίου

Σε αυτή τη μέθοδο σκοπός ήταν να επιτευχθεί η οξείδωση μέσα στο θάλαμο του κενού, κατά τη διάρκεια της παραγωγής των νανοσωματιδίων και σε θερμοκρασία δωματίου. Η οξείδωση

νανοσωματιδίων σε θερμοκρασία δωματίου έχει παρατηρηθεί από πολλές ομάδες για διάφορα νανοσωματίδια όπως Co [24], Al [25], In [26].

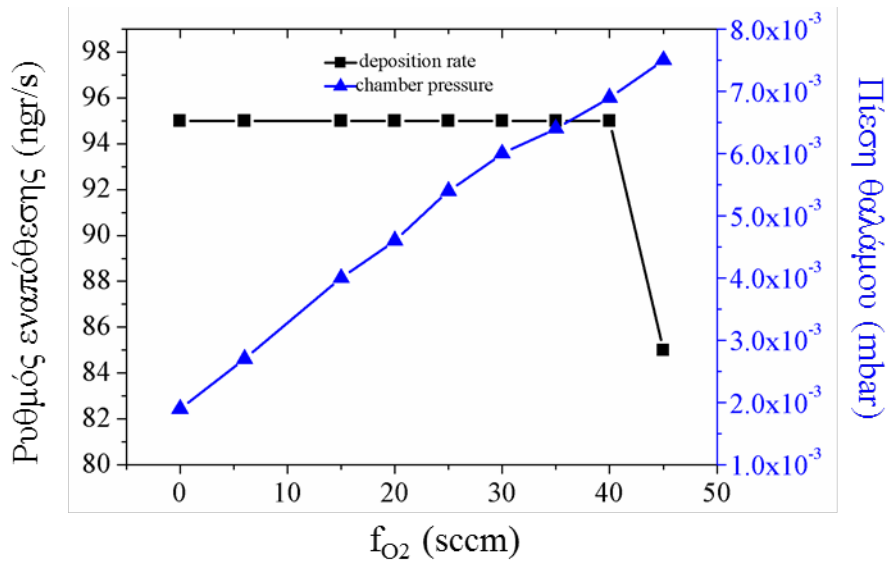
Το βασικό θεωρητικό μοντέλο που εξηγεί τον μηχανισμό οξείδωσης συμπαγών φιλμ μετάλλων αλλά και νανοσωματιδίων σε θερμοκρασία δωματίου είναι το μοντέλο Cabrera-Mott (CM) [27]. Με βάση αυτό το μοντέλο εξαιτίας της προσρόφησης μορίων οξυγόνου στην επιφάνεια του μετάλλου δημιουργείται ένα δισδιαστατό φιλμ οξειδίου του μετάλλου. Τα άτομα οξυγόνου που προσροφώνται στην επιφάνεια του οξειδίου εισάγουν ενεργειακές καταστάσεις κάτω από τη ζώνη Fermi του μετάλλου και πάνω από τη ζώνης σθένους του οξειδίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ηλεκτρόνια από το μέταλλο μέσω του φαινομένου σήραγγας να μεταπηδούν προς στο οξείδιο και στη συνέχεια να δεσμεύονται από άτομα οξυγόνου οδηγώντας στη δημιουργία ανιόντων οξυγόνου. Κατ' αυτό τον τρόπο δημιουργείται ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο στο οξείδιο, το οποίο επιτρέπει την ολίσθηση ιόντων μετάλλου και οξυγόνου διαμέσω του οξειδίου. Η διαδικασία οξείδωσης τερματίζεται από μόνη της, διότι καθώς αυξάνει το πάχος του οξειδίου το ηλεκτρικό πεδίο σταδιακά μειώνεται με αποτέλεσμα κάποια στιγμή η ένταση του πεδίου να μην είναι αρκετή προκειμένου να επιτρέψει την κίνηση των ιόντων και η οξείδωση να σταματήσει. Στη περίπτωση των νανοσωματιδίων θεωρείται ότι η οξείδωση είναι πιο έντονη σε σχέση με τα αντίστοιχα λεπτά φιλμ, διότι λόγω του μεγέθους τους και της μεγάλης καμπύλωσης της επιφάνειας τους το ηλεκτρικό πεδίο που αναπτύσσεται εμφανίζεται πιο ισχυρό [26].

Για την οξείδωση των νανοσωματιδίων Hf σε θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκε ένα ανοξειδωτο σωληνάκι μέσα στο θάλαμο κενού το οποίο συνδέθηκε με μία φιάλη οξυγόνου εξωτερικά του θαλάμου. Έγιναν πειράματα για δύο θέσεις εκροής οξυγόνου μέσα στο θάλαμο η μία ήταν κοντά και η άλλη μακριά από το υπόστρωμα (Εικόνα 2.15).



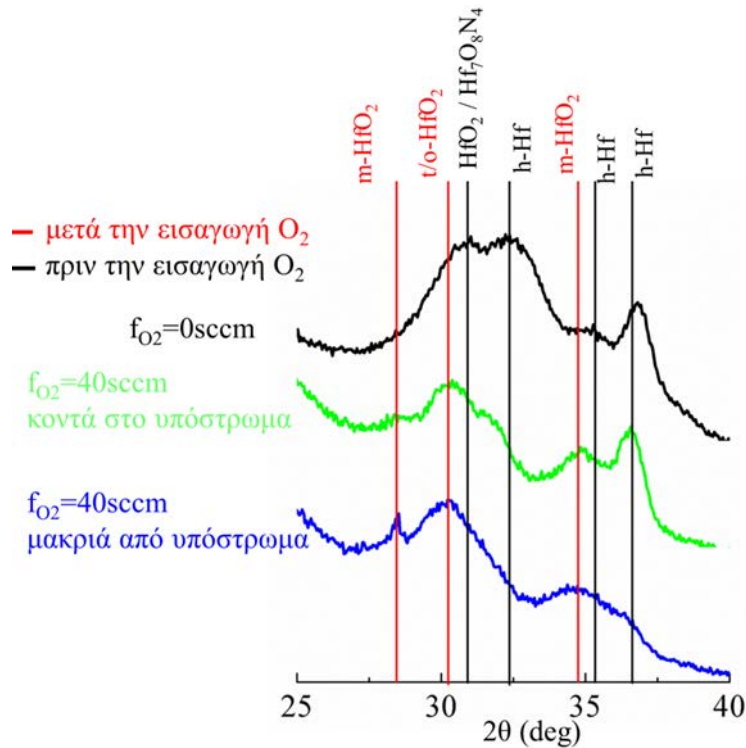
Εικόνα 2.15: Οξείδωση νανοσωματιδίων με εισαγωγή O₂ κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, σε θερμοκρασία δωματίου. α) Εκροή οξυγόνου δίπλα στο υπόστρωμα. β) Εκροή οξυγόνου κοντά στην έξοδο των νανοσωματιδίων από το θάλαμο συσσωμάτωσης.

Αρχικά μελετήθηκε για ποιες τιμές ροής οξυγόνου f_{O_2} διατηρείται τέτοια διαφορά πίεσης μεταξύ θαλάμου Nanogen και κυρίως θαλάμου προκειμένου να μην μειώνεται ο ρυθμός εναπόθεσης των νανοσωματιδίων (Εικόνα 2.16). Για να γίνει αυτό πρώτα προσδιορίστηκε ο ρυθμός ροής Ar ίσος με $f_{Ar} = 60\text{sccm}$ για τον οποίο ο ρυθμός εναπόθεσης νανοσωματιδίων είναι ικανοποιητικός, στη συνέχεια μεταβαλλόταν σταδιακά ο ρυθμός ροής O₂ ενώ ταυτόχρονα καταγραφόταν ο ρυθμός εναπόθεσης. Η μέγιστη επιτρεπτή τιμή f_{O_2} είναι λίγο πριν παρατηρηθεί η πτώση του ρυθμού εναπόθεσης των νανοσωματιδίων. Έτσι για τη συγκεκριμένη διάταξη όταν $f_{Ar} = 60\text{sccm}$ η μέγιστη ροή του O₂ ορίστηκε $f_{O_2}=40\text{sccm}$. Η ροή αυτή αντιστοιχεί σε μερική πίεση του οξυγόνου μέσα στο θάλαμο $P_{O_2}= 5.2 \cdot 10^{-3}\text{mbar}$.



Εικόνα 2.16: Μεταβολή ρυθμού εναπόθεσης νανοσωματιδίων συναρτήσει της ροής οξυγόνου στον κυρίως θάλαμο κενού.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η δομή των δειγμάτων με τη μέθοδο GIXRD. Οι παράμετροι της μέτρησης ήταν $\omega=1^\circ$, βήμα $=0.05^\circ$ και $t_{step}=15s$. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα Εικόνα 2.17, όπου για λόγους σύγκρισης έχει προστεθεί και το διάγραμμα περίθλασης ενός δείγματος το οποίο δεν έχει υποστεί οξείδωση. Από τα δεδομένα φαίνεται ότι δεν συμβαίνει πλήρης οξείδωση αλλά παραμένει ένας πυρήνας Hf, αφού και για τις δύο θέσεις οξυγόνου εμφανίζεται η κορυφή του εξαγωνικού Hf στις $\sim 36.5^\circ$. Ωστόσο η οξείδωση είναι καλύτερη στη περίπτωση όπου το σωληνάκι του οξυγόνου είναι τοποθετημένο κοντά στο δείγμα, αυτό φαίνεται από την ξεκάθαρη εμφάνιση της κορυφής του επιπέδου (-111) του μονοκλινούς HfO_2 σε γωνία $2\theta=28.466^\circ$ και τη ταυτόχρονη μείωση και διαπλατυνση της κορυφής του (101) εξαγωνικού Hf σε $2\theta=36.5^\circ$. Τέλος το οξείδιο που αναπτύσσεται με αυτό το τρόπο οξείδωσης αποτελείται κυρώς από μονοκλινές HfO_2 (Εικόνα 2.17).

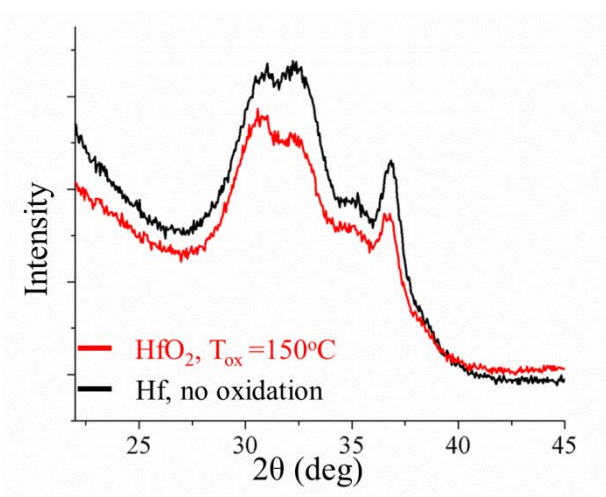


Εικόνα 2.17: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X νανοσωματιδίων Hf ($D=75$) που εναποτέθηκαν με ροή οξυγόνου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης.

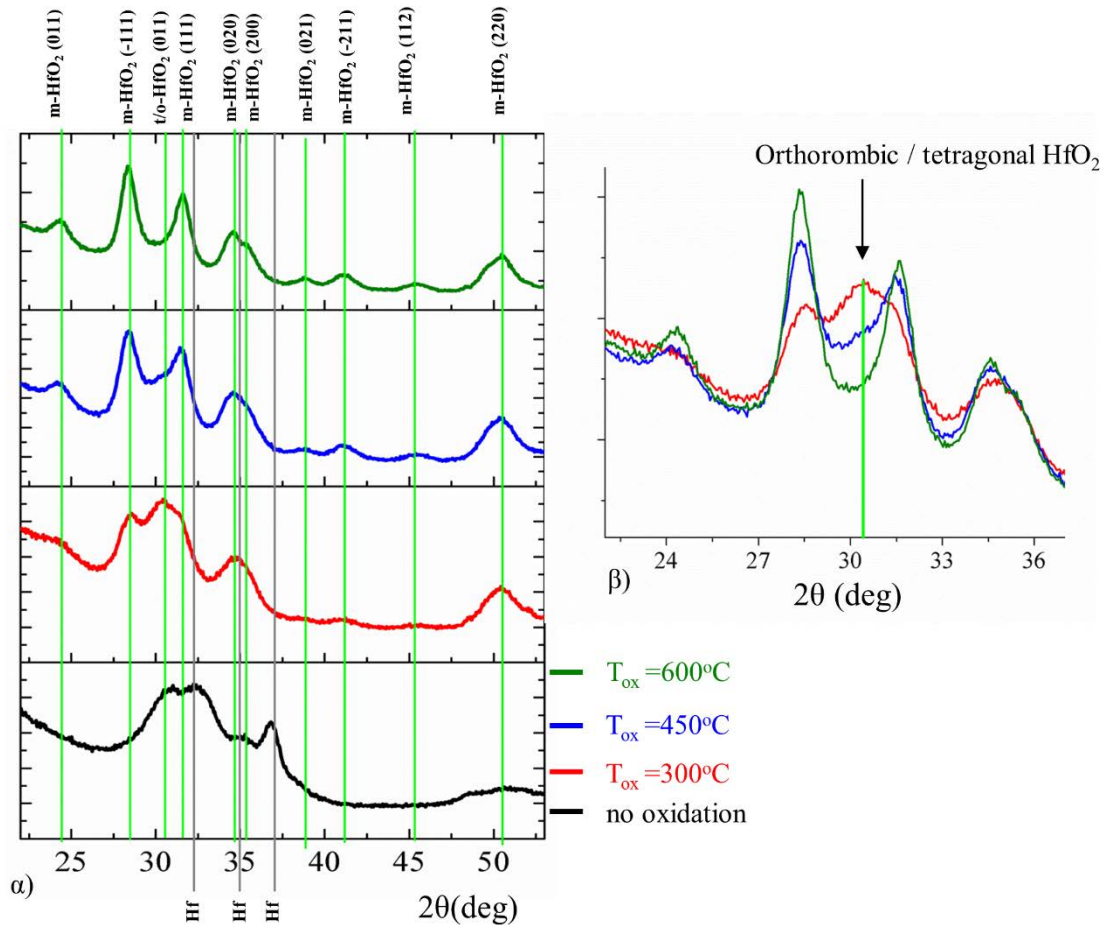
2.4.2 Θερμική οξείδωση νανοσωματιδίων Hf

Στη δεύτερη μέθοδο η οξείδωση πραγματοποιήθηκε μετά την εναπόθεση των νανοσωματιδίων σε ειδικό φούρνο με ταυτόχρονη ροή O₂ και Ar για χρόνο χρόνο $t=60\text{min}$ σε θερμοκρασίες $T=150^\circ\text{C}$, 300°C , 450°C , 600°C . Τα δείγματα μετά την οξείδωση μελετήθηκαν με περίθλαση ακτίνων-X. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική GIXRD και οι παράμετροι της μέτρησης ήταν $\omega=1^\circ$, βήμα $=0.05^\circ$ και $t_{\text{step}}=15\text{s}$. Τα αποτελέσματα φαίνονται στις εικόνες Εικόνα 2.18-Εικόνα 2.19. Στην εικόνα Εικόνα 2.18 συγκρίνονται τα διαγράμματα περίθλασης του δείγματος που οξειδώθηκε στους $T_{\text{ox}} = 150^\circ\text{C}$ με το μη οξειδωμένο δείγμα. Στη εικόνα Εικόνα 2.19 φαίνονται τα διαγράμματα περίθλασης για τα οξειδωμένα δείγματα σε $T_{\text{ox}}= 300^\circ$, 450° , 600° και για λόγους σύγκρισης έχει προστεθεί και το διάγραμμα του δείγματος το οποίο δεν έχει υποστεί οξείδωση. Για θερμοκρασία οξείδωσης $T=150^\circ\text{C}$ δεν παρατηρούνται ουσιαστικές μεταβολές στο διάγραμμα περίθλασης σε σύγκριση με τα μη οξειδωμένα νανοσωματίδια του Hf, συνεπώς αυτή η θερμοκρασία είναι ακατάλληλη για την οξείδωση των δειγμάτων (Εικόνα 2.18).

Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C συμβαίνει πλήρης οξείδωση των νανοσωματιδίων Hf σε HfO_2 . Τα νανοσωματίδια HfO_2 είναι κρυσταλλικά και για θερμοκρασία οξείδωσης $T_{\text{ox}}=600^{\circ}\text{C}$ η μόνη κρυσταλλική φάση που εντοπίζεται είναι αυτή του μονοκλινούς HfO_2 (Εικόνα 2.19). Για θερμοκρασίες $T_{\text{ox}}=300, 450^{\circ}\text{C}$ ταυτοποιούνται οι κορυφές του μονοκλινούς Hf, αλλά καταγράφεται και μία ευρεία κορυφή περίθλασης για $2\theta=30^{\circ}$, η οποία ταυτοποιείται με την τετραγωνική και με την ορθορομβική φάση του HfO_2 (Εικόνα 2.19). Συνεπώς για θερμοκρασίες οξείδωσης $T_{\text{ox}}=300, 450^{\circ}\text{C}$ συνυπάρχουν οι φάσεις του τετραγωνικού ή/και του ορθορομβικού HfO_2 με το μονοκλινές HfO_2 , το οποίο ωστόσο επικρατεί. Αντίστοιχα αποτελέσματα αναφέρονται και από άλλες ομάδες, κατά τη θερμική οξείδωση λεπτών φιλμ HfO_2 , όπου για θερμοκρασίες οξείδωσης $T=400^{\circ}\text{C}$, εκτός από το μονοκλινές HfO_2 παρατηρείται και η ασαφής κορυφή $2\theta\sim 30.4$ η οποία οφείλεται είτε στο τετραγωνικό είτε στο ορθορομβικό HfO_2 [29]. Γενικά σε θερμοκρασία δωματίου η πιο σταθερή φάση κρυστάλλωσης του HfO_2 είναι αυτή του μονοκλινούς HfO_2 . Το τετραγωνικό και το κυβικό πλέγμα συναντώνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες $T>1000^{\circ}\text{C}$, αν και καμιά φορά συνυπάρχουν με το μονοκλινές σε θερμοκρασία δωματίου εξαιτίας της ύπαρξης παραμορφώσεων στο υλικό [30]. Ότι αφορά τη κρυστάλλωση νανοσωματιδίων HfO_2 , υπάρχουν περιορισμένες δημοσιεύσεις, στις οποίες αναφέρεται η ύπαρξη μονοκλινούς πλέγματος στα HfO_2 νανοσωματίδια [31] [32].



Εικόνα 2.18: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ νανοσωματιδίων HfO_2 που οξειδώθηκαν στους θερμικά σε $T_{\text{ox}}=150^{\circ}\text{C}$.



Εικόνα 2.19: α) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ νανοσωματιδίων HfO_2 που οξειδώθηκαν θερμικά σε $T_{\text{ox}}=300, 450, 600\text{C}$. β) Η ευρεία κορυφή για γωνία $2\theta\sim 30.4^\circ$ που παρατηρείται για $T_{\text{ox}}=300, 450\text{C}$ οφείλεται είτε στο τετραγωνικό είτε στο ορθορομβικό HfO_2 . Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία οξείδωσης η κορυφή σταδιακά εξαφανίζεται.

2.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν περιγράφηκε η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η οξείδωση των νανοσωματιδίων Hf. Η σύνθεση των νανοσωματιδίων Hf πραγματοποιήθηκε με τη τεχνική της συμπύκνωσης αδρανούς αερίου. Για το χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν η τεχνική περίθλασης ακτίνων-Χ, μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και μικροσκοπία ατομικής διέλευσης (TEM). Τα νανοσωματίδια Hf που παρασκευάστηκαν με τη συγκεκριμένη τεχνική είχαν σχήμα εξαγωνικού

πρίσματος και παρουσίαζαν διασπορά ως προς τα μεγέθη τους. Μεταβάλλοντας κάποιες παραμέτρους εναπόθεσης παρασκευαστήκαν νανοσωματίδια Hf διαφορετικών διαστάσεων με ελάχιστες και μέγιστες μέσες διαστάσεις (διάμετρος x ύψος) 9.5nm x 7 nm και 16nm x 15nm αντίστοιχα. Η δομή των νανοσωματιδίων ήταν πυρήνα κέλυφους. Ο πυρήνας αποτελούνταν από εξαγωνικό Hf πυκνής διάταξης ενώ το κέλυφος από οξειδίο του χαφνίου (HfO₂) ή/ και νιτρίδιο του χαφνίου (Hf₇O₈N₄). Ο σχηματισμός του κέλυφους οξειδίου/νιτρίδιου συνέβαινε κατά την έκθεση των νανοσωματιδίων με τον ατμόσφαιρικο αέρα. Πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια τείνουν να συσσωρεύονται σχηματίζοντας αλυσίδες νανοσωματιδίων χωρίς όμως να συγχωνεύονται. Επιπλέον ο συνήθης προσανατολισμός των νανοσωματιδίων ήταν με το επίπεδο (0001) να ακουμπάει στο υπόστρωμα.

Η οξείδωση των νανοσωματιδίων Hf μελετήθηκε με δύο μεθόδους, σε θερμοκρασία δωματίου με ροή αερίου οξυγόνου κατά την εναπόθεση και με θερμική οξείδωση σε θερμοκρασίες μεταξύ T = 150° – 600° C μετά την εναπόθεση των νανοσωματιδίων. Η πρώτη μέθοδος δεν οδηγεί σε πλήρη οξείδωση των νανοσωματιδίων. Πλήρης οξείδωση των νανοσωματιδίων συμβαίνει κατά τη θερμική οξείδωση των νανοσωματιδίων για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C. Τα νανοσωματίδια HfO₂ που παρασκευάζονται είναι κρυσταλλικά και η δομή τους αντιστοιχεί στο μονοκλινές πλέγμα.

Αναφορές

1. A. K. Shikov, O. V. Bocharov, V. M. Arzhakova, V. N. Bezumov, Yu. A. Perlovich, M. G. Isaenkova, “Use of Hafnium in Control Elements of Nuclear Reactors and Power Units “, *Metal Science and Heat Treatment*, (2003), 45, 300–303 .
2. O. Levy, G. L.W. Hart, S. Curtarolo, “Hafnium binary alloys from experiments and first principles”, *Acta Materialia* , (2010), 58, 2887–2897.
3. G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony, “High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations”, *Journal of Applied Physics*, (2001), 89, 5243.
4. M.F. Al-Kuhaili, “Optical properties of hafnium oxide thin films and their application in energy-efficient windows”, *Optical Materials*, (2004), 27, 383–387.
5. S.M.A Durrani, “CO-sensing properties of hafnium oxide thin films prepared by electron beam evaporation”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2007), 120, 700-705.
6. J. Müllera, P. Polakowskia, S. Muellerb, T. Mikolajickb, “Ferroelectric Hafnium Oxide Based Materials and Devices: Assessment of Current Status and Future Prospects”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, (2015), 4, 30-35.
7. S. Lee, W.G. Kim, S.W. Rhee, K. Yong, “Resistance Switching Behaviors of Hafnium Oxide Films Grown by MOCVD for Nonvolatile Memory Applications”, *Journal of The Electrochemical Society*, (2008), 155, 92-96.
8. S. Xiong, W. Qi, B. Huang, M. Wang, L. Wei, Gibbs Free Energy and Size-Temperature Phase Diagram of Hafnium Nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C*, (2011), 115, 10365–10369.
9. A Perezy, P Melinony, V Dupuisy, P Jenseny, B Prevely, J Tuailony, L Bardottiy, C Martety, M Treilleuxy, M Broyerz, M Pellarinz, J L Vaillez, B Palpantz, J Lermez, “Cluster assembled materials: a novel class of nanostructured solids with original structures and properties”, *Journal of Physics D: Applied Physics* (1997), 30, 709–721.
10. T. Vystavel, G. Palasantzas, S. A. Koch , J. De Hosson, “Nanosized iron clusters investigated with in situ transmission electron microscopy”, *Applied Physics Letters*, (2003), 82.
11. Y. Luo, R. Qin, “Surface energy and its anisotropy of hexagonal close-packed metals”, *Surface Science*, (2014), 630, 195–201.

12. J. E. Macdonald, M. B. Sadan, L. Houben, I. Popov, U. Banin, “Hybrid nanoscale inorganic cages” *Nature Materials*, (2010), 9.
13. Watt, “Shape Control from Thermodynamic Growth Conditions: The Case of hcp Ruthenium Hourglass Nanocrystals”, *Journal of American Chemical Society*, (2013), 135, 606–609.
14. Cullity, Stock, “Elements of X-ray diffraction”, 3rd edition, Prentice Hall, New Jersey 2001.
15. P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, “Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts”, *Nature Chemistry*, (2010), 2.
16. C. H. Kuo, L. K. Lamontagne, C. N. Brodsky, L. Y. Chou, J. Zhuang, B. T. Sneed, M. K. Sheehan, C. K. Tsung, “The Effect of Lattice Strain on the Catalytic Properties of Pd Nanocrystals”, *ChemSusChem*, (2013), 6.
17. A. M. Smith, A. M. Mohs, S. M. Nie, “Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain”, *Nature Nanotechnology*, (2009), 4, 56-63.
18. B. Gilbert, F. Huang, H. Zhang, G. A. Waychuna, J. F. Banfield, “Nanoparticles: Strained and Stiff”, *Science*, (2004), 30, 651-654.
19. C. Ungar, “Characterization of nanocrystalline materials by X-ray line profile analysis”, *Journal of Material Science*, (2007), 42, 1584-1593.
20. C. Ungar “Characterization of defects in nanocrystalline materials by x-ray line profile analysis”, *Zeitschrift für Kristallographie*, (2007), 222, 567-579.
21. N. Bhattarai, G. Casillas, A. Ponce, M. J. Yacaman, “Strain-release mechanisms in bimetallic core–shell nanoparticles as revealed by Cs-corrected STEM”, *Surface Sciences*, (2013), 609, 161–166.
22. D. Chen, C. Li, H. Liu, F. Ye, J. Yan, Core-shell Au/Pd nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction via core-shell Au/Ag/Pd constructions, *Scientific Reports*, (2015), 5, 11949, (2015).
23. P. Bindu, S. Thomas, “Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis”, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, (2014) 8, 123-134.
24. G.K. Williamson, W.M. Hall, *Acta Metallurgica*, (1954), 1, 22-31.
25. Y. D. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, “Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect”, *Science* (2004), 304, 711–714.

25. R. Nakamura, D. Tokozakura, H. Nakajima, J. G. Lee, H. Mori, “The Kirkendall effect and nanoscience: hollow nanospheres and nanotubes”, *Journal of Applied Physics*, (2007) 101.
26. E. Sutter, P. Sutter, “Size-Dependent Room Temperature Oxidation of In Nanoparticles”, *The Journal of Physical Chemistry C*, (2012), 116, 20574–20578.
28. Vladimir P. Zhdanov, B. Kasemo, “Cabrera–Mott kinetics of oxidation of nm-sized metal particles” *Chemical Physics Letters*, (2008), 452, 285–288.
29. M.-Y. Ho, H. Gong, G. D. Wilk, B. W. Busch, M. L. Green, P. M. Voyles, D. A. Muller, M. Bude, W. H. Lin, A. See, M. E. Loomans, S. K. Lahiri, Petri I. Räisänen, “Morphology and crystallization kinetics in HfO₂ thin films grown by atomic layer deposition”, (2003), *Journal of Applied Physics*, 93, (2003).
30. J.H. Choi, Y. Mao, J.P. Chang, “Development of hafnium based high-k materials—A review” *Materials Science and Engineering*, (2011), 72, 97–136.
31. A. Ramadoss, K. Krishnamoorthy, S. J. Kim, “ Facile synthesis of hafnium oxide nanoparticles via precipitation method”, *Materials Letters*, (2012), 75, 215-217.
32. V. Jayaraman, G. Bhavesh, S. Chinnathambi, S. Ganesan, P. Aruna, “ Synthesis and characterization of hafnium oxide nanoparticles for bio-safety”, *Materials Express*, (2014) 375-383.
33. M. Jose, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, D.Q. Yang, K. N. Piyakis, E. Sacher, “ Surface Diffusion and Coalescence of Mobile Metal Nanoparticles”, *Journal of Physical Chemistry B*, (2005), 109, 9703-9711.
34. V. Singh, P. Grammatikopoulos, C. Cassidy, M. Benelmekki, M. Bohra, Z. Hawash, K. W. Baughman, M. Sowwan, “Assembly of tantalum porous films with graded oxidation profile from size-selected nanoparticles”, *Journal of Nanoparticle Research*, (2014), 16,2373.
35. A. Pratt, L. Lari, O. Hovorka, A. Shah, C. Woffinden, S. P. Tear, C. Binns, R. Kröger, “Enhanced oxidation of nanoparticles through strain-mediated ionic transport”, *Nature Materials*, (2014), 13, 26-30.

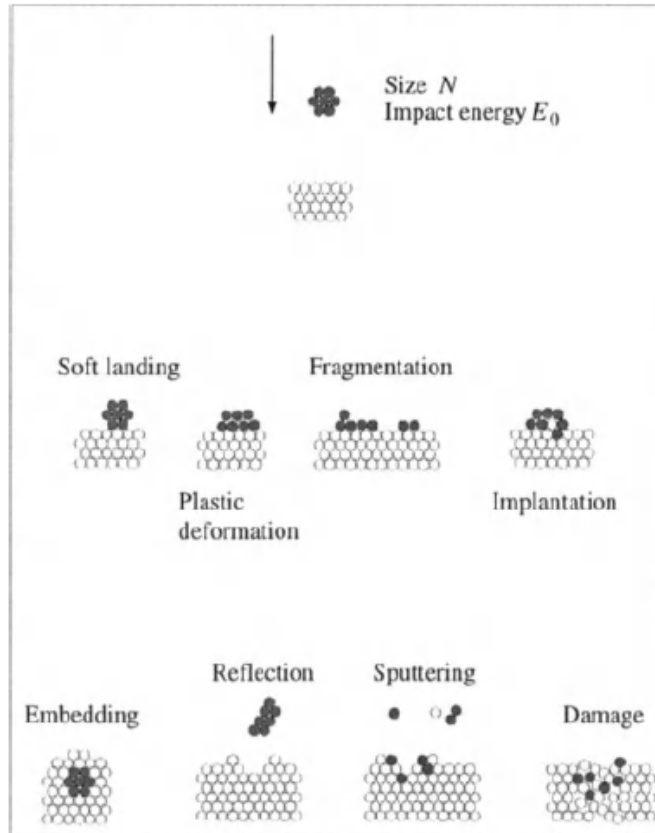
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Ενεργητική εναπόθεση νανοσωματιδίων (Energetic cluster deposition-ECI)

Η ενεργητική εναπόθεση νανοσωματιδίων είναι μία τεχνική παρασκευής λεπτών υμενίων κατά την οποία φορτισμένα συσσωματώματα/νανοσωματίδια επιταχύνονται με ενέργειες της τάξης μερικών kV προς το υπόστρωμα. Στις συνηθισμένες μεθόδους εναπόθεσης λεπτών υμενίων τα άτομα καταφθάνουν στο υπόστρωμα ξεχωριστά το ένα από το άλλο, ενώ στη συγκεκριμένη τεχνική τα άτομα πριν την εναπόθεση τους στο υπόστρωμα έχουν σχηματίσει συσσωματώματα/νανοσωματίδια. Τα φορτισμένα συσσωματώματα μπορούν να επιταχυνθούν και να εναποτεθούν στο υπόστρωμα με ταχύτητες που φτάνουν τα km/s. Η ποιότητα του σχηματιζόμενου υμενίου εξαρτάται από την κινητική ενέργεια των συσσωματωμάτων η οποία καθορίζεται από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και το μέγεθος τους. [1] Ανάλογα με την ενέργεια των συσσωματωμάτων/ νανοσωματιδίων η αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες: εναπόθεση χαμηλής ενέργειας (ή αλλιώς λεγόμενη ομαλή προσγείωση-soft landing) και την υψηλής ενέργειας πρόσκρουση (high energy impact).

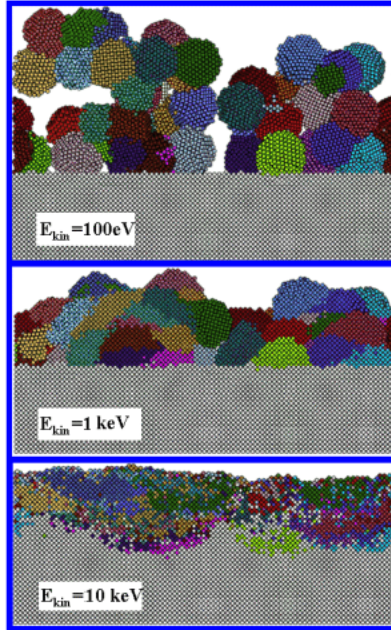
Κατά την ομαλή προσγείωση, η ενέργεια ανά άτομο E_{at} είναι μικρότερη από την ενέργεια σύνδεσης E_{coh} των ατόμων που αποτελούν το νανοσωματίδιο. Κατά την εναπόθεση σε αυτή τη περιοχή ενεργειών το νανοσωματίδιο διατηρεί τη σύσταση του χωρίς να διαλύεται σε επιμέρους μονάδες, μπορεί ωστόσο να διαταραχθεί η δομή του και να υποστεί πλαστική παραμόρφωση. Επιπλέον κατά την εναπόθεση χαμηλής ενέργειας τα νανοσωματίδια μπορούν να κινηθούν πάνω στο υπόστρωμα και υπάρχει περίπτωση να συγκρουστούν και να συνενωθούν με γειτονικά σωματίδια, σχηματίζοντας μεγαλύτερες δομές [2],[3]. Κατά κανόνα η ενέργεια σύνδεσης των ατόμων ενός νανοσωματιδίου είναι μικρότερη από 1eV/atom και οι τιμές ενέργειας που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κατά την ομαλή προσγείωση των νανοσωματιδίων είναι $\sim 0.1\text{eV/atom}$. Στη περίπτωση όπου η ενέργεια ανά άτομο του είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης ($E_{at} > E_{coh}$) η πρόσκρουση θεωρείται υψηλής ενέργειας και τα σενάρια για το τελικό αποτέλεσμα ποικίλουν. Αν E_{at} είναι ελαφρώς μικρότερη από την E_{coh} το νανοσωματίδιο θα υποστεί πλαστική παραμόρφωση (plastic deformation) ενώ αν $E_{at} = E_{coh}$ το νανοσωματίδιο θα θρυμματιστεί μερικώς (partial fragmentation). Αν η ενέργεια πρόσκρουσης αυξηθεί περαιτέρω το νανοσωματίδιο μπορεί να θρυμματιστεί σε επιμέρους σωματίδια-άτομα (fragmentation), ενώ μπορεί και τμήματα του να εμφυτευτούν στην επιφάνεια πρόσκρουσης (implantation). Σε ακόμα

υψηλότερες ενέργειες η πρόσκρουση μπορεί να οδηγήσει σε εκσκαφή (sputtering) της επιφάνειας πρόσπτωσης και τη δημιουργία κρατήρων. Οι παραπάνω διεργασίες μπορούν να συμβαίνουν ταυτόχρονα και εκτός από την ενέργεια των νανοσωματιδίων εξαρτώνται και από το είδος και την ενέργεια σύνδεσης των ατόμων του υποστρώματος (Εικόνα 3.1). [4]



Εικόνα 3.1: Σχηματική απεικόνιση βασικών διεργασιών κατά την σύγκρουση νανοσωματιδίων με το υπόστρωμα [4].

Η δομή και η μορφή του υμενίου που προκύπτει από μία τέτοια εναπόθεση ποικίλουν. Έτσι σε εναπόθεση χαμηλής ενέργειας ($E < 0.1 \text{ eV/atom}$) σχηματίζονται πορώδη φιλμ με κακή πρόσφυση στο υπόστρωμα, ενώ μία εναπόθεση υψηλής ενέργειας μπορεί να οδηγήσει σε φιλμ με πυκνή δομή, μειωμένη τραχύτητα και καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα (Εικόνα 3.2).



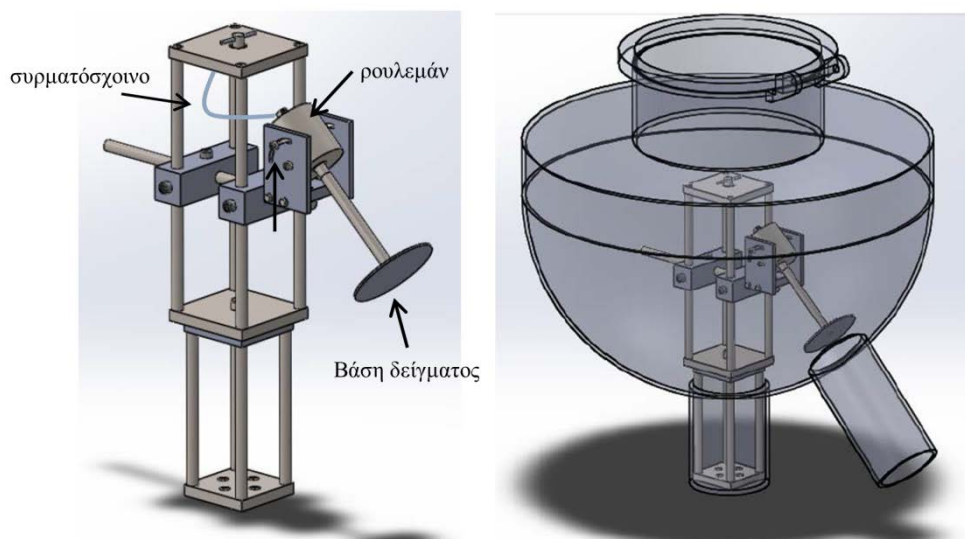
Εικόνα 3.2: Προσομοίωση της μορφολογίας φιλμ Mo_{1043} για ενέργεια πρόσκρουσης $0.1eV$, $1eV$ και $10eV$ ανά άτομο. Από τις προσομοιώσεις φαίνεται ότι η θερμοκρασία που αναπτύχθηκε κατά τη πρόσκρουση ήταν 596 , 1799 , $6607K$ για τις τρεις διαφορετικές ενέργειες αντίστοιχα. Ενώ η μέγιστη πίεση που αναπτύχθηκε στη περίπτωση της υψηλότερης ενέργειας $10eV/atom$ ήταν $100GPa$ ($1Mbar$). Ο χρόνος που διαρκούν αυτές οι συγκρούσεις υπολογίζεται της τάξης των ps . [5]

3.2 Πειραματική διαδικασία

Τα νανοσωματίδια που παράγονται με τη μέθοδο της διακοπόμενης συμπύκνωσης αερίου εξαιτίας της αλληλεπίδρασης τους με τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα του πλάσματος μπορούν να φέρουν είτε θετικό, είτε αρνητικό ή και τα δύο είδη φορτίου [6]. Ωστόσο στο συγκεκριμένο σύστημα τα νανοσωματίδια θεωρείται ότι κατά κανόνα διαθέτουν ένα πλεονάζον ηλεκτρόνιο [7]. Το φορτίο αυτό επιτρέπει τον ηλεκτροστατικό χειρισμό τους εφαρμόζοντας τάση στο υπόστρωμα. Ανάλογα με τη τιμή της τάσης του υποστρώματος και το μέγεθος των νανοσωματιδίων, μπορεί να τροποποιηθεί η ενέργεια των ατόμων που συνθέτουν το νανοσωματίδιο και τελικά η μορφολογία και η δομή του υμενίου το οποίο θα προκύψει.

Για τη πραγματοποίηση πειραμάτων εφαρμογής τάσης στο υπόστρωμα σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε μια ειδική κατασκευή στην οποία ο δειγματοφορέας βρισκόταν στην ίδια ευθεία με

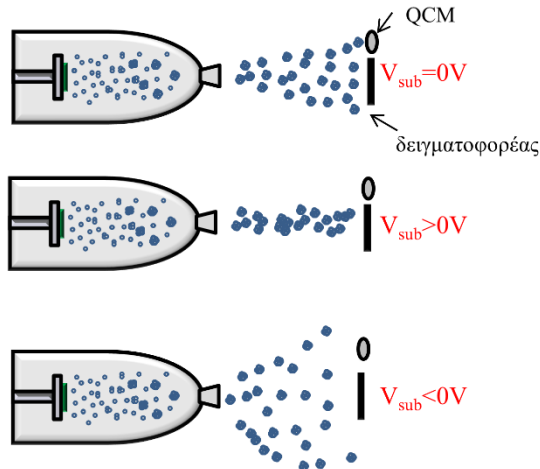
την έξοδο της Nanogen, ήταν ηλεκτρικά μονωμένος από τον υπόλοιπο θάλαμο και ήταν περιστρεφόμενος. Το υλικό κατασκευής ήταν ανοξείδωτο ατσάλι. Η περιστροφική κίνηση μεταφερόταν μέσω ενός συρματόσκοινου από τον κεντρικό δειγματοφορέα του θαλάμου και επιπλέον υπήρχε η δυνατότητα ρύθμισης της απόστασης και της γωνίας του δειγματοφορέα από την έξοδο της Nanogen (Εικόνα 3.3). Η ηλεκτρική μόνωση της βάσης από τον υπόλοιπο θάλαμο έγινε με ένα υλικό, κατάλληλο για κενό και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, ονόματος PEEK, το καλώδιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν επιστρωμένο με Karton και η μόνωση του ενισχύθηκε επιπλέον με κεραμικές χάντρες. Για την εφαρμογή της τάσης χρησιμοποιήθηκε τροφοδοτικό υψηλής τάσης.



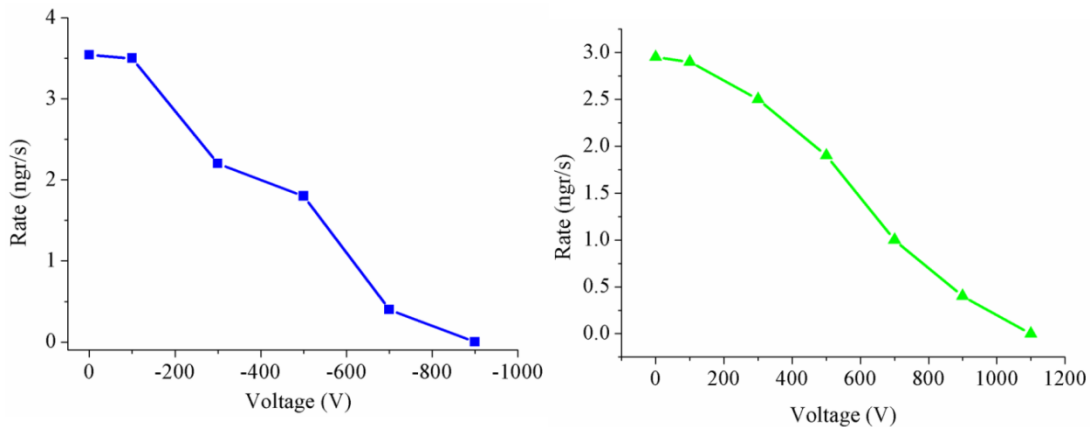
Εικόνα 3.3: Περιστρεφόμενος δειγματοφορέας συστήματος Nanogen

Πριν γίνει η εναπόθεση ελέγχθηκε το ποσοστό φόρτισης των νανοσωματιδίων Hf με τη παρακάτω διαδικασία (Εικόνα 3.5): Αρχικά καταγράφηκε ο ρυθμός εναπόθεσης για τάση υποστρώματος $V_{\text{υπ}}=0\text{V}$, στη συνέχεια σταδιακά αυξανόταν η εφαρμοζόμενη τάση στο υπόστρωμα ενώ ταυτόχρονα καταγραφόταν ο ρυθμός εναπόθεσης (Εικόνα 3.5). Από τα δεδομένα (Εικόνα 3.4) φαίνεται ότι αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης οδηγούσε σε μείωση του καταγεγραμμένου ρυθμού εναπόθεσης, ανεξαρτήτως του πρόσημου της τάσης. Αυτό συνεπάγεται ότι η συντριπτική πλειοψηφία των παραγόμενων νανοσωματιδίων είναι φορτισμένη, αφού όταν εφαρμόζεται τάση η τροχιά των νανοσωματιδίων επηρεάζεται. Για $V>0$ η δέσμη των νανοσωματιδίων εστιαζόταν προς το υπόστρωμα,

ενώ για $V < 0$ η δέσμη απέκλινε από το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα και για τις δύο πολώσεις, τα νανοσωματίδια που κατευθύνονταν προς το QCM να μειώνονται και συνεπώς να καταγράφεται και μηδενισμός του ρυθμού εναπόθεσης (Εικόνα 3.4).



Εικόνα 3.4: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας για τον έλεγχο φόρτισης των νανοσωματιδίων.



Εικόνα 3.5: Ρυθμός εναπόθεσης των νανοσωματιδίων συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης στο υπόστρωμα.

3.3 Αποτελέσματα ενεργητικής εναπόθεσης νανοσωματιδίων Hf

Η μελέτη της επίδρασης της εφαρμοζόμενης στο υπόστρωμα τάσης, στα νανοσωματίδια Hf πραγματοποιήθηκε για νανοσωματίδια με τις μικρότερες διαστάσεις $\sim 7\text{nm} \times 9.5\text{nm}$ (ύψος \times διάμετρος). Αυτά τα νανοσωματίδια παρήχθησαν με ονομαστική απόσταση στόχου-εξόδου Nanogen D=50. Επιλέχθηκαν τα μικρότερα νανοσωματίδια διότι αποτελούνται από μικρότερο αριθμό ατόμων σε σχέση με τα νανοσωματίδια μεγαλύτερων διαστάσεων και άρα η ενέργεια ανά άτομο για δεδομένη τιμή τάσης αυξάνει.

Θεωρώντας προσεγγιστικά ότι το νανοσωματίδιο είναι σφαιρικό με διάμετρο 9.5nm ο αριθμός των ατόμων που συνθέτουν ένα νανοσωματίδιο δίνεται προσεγγιστικά από τη σχέση 3.1 [8]:

$$N = \left(\frac{R_N}{R_{WS}} \right)^3 \sim 20300 \frac{\text{atoms}}{NPs} \quad (3.1)$$

όπου N ο αριθμός των ατόμων που συνθέτουν το νανοσωματίδιο, $R_N = 4.75\text{nm}$ η μέση ακτίνα ενός νανοσωματιδίου Hf και $R_{WS} = 0.174\text{nm}$ η ακτίνα της κυψελίδας Wigner-Seitz του Hf.

Κατά μέσο όρο η ενέργεια ανά άτομο E/N κατά τη πρόσκρουση του νανοσωματιδίου με το υπόστρωμα δίνεται από τη σχέση:

$$E/N = E_o/N + eV_s/N \quad (3.2)$$

όπου $E_o/N = 0.1 \text{ eV/atom}$ είναι η αρχική ενέργεια που έχουν τα άτομα όταν τα νανοσωματίδια παράγονται με τη μέθοδο της συμπύκνωσης αδρανούς αερίου, και eV_s/N η ενέργεια των ατόμων λόγω της εφαρμογής τάσης V_s στο υπόστρωμα.

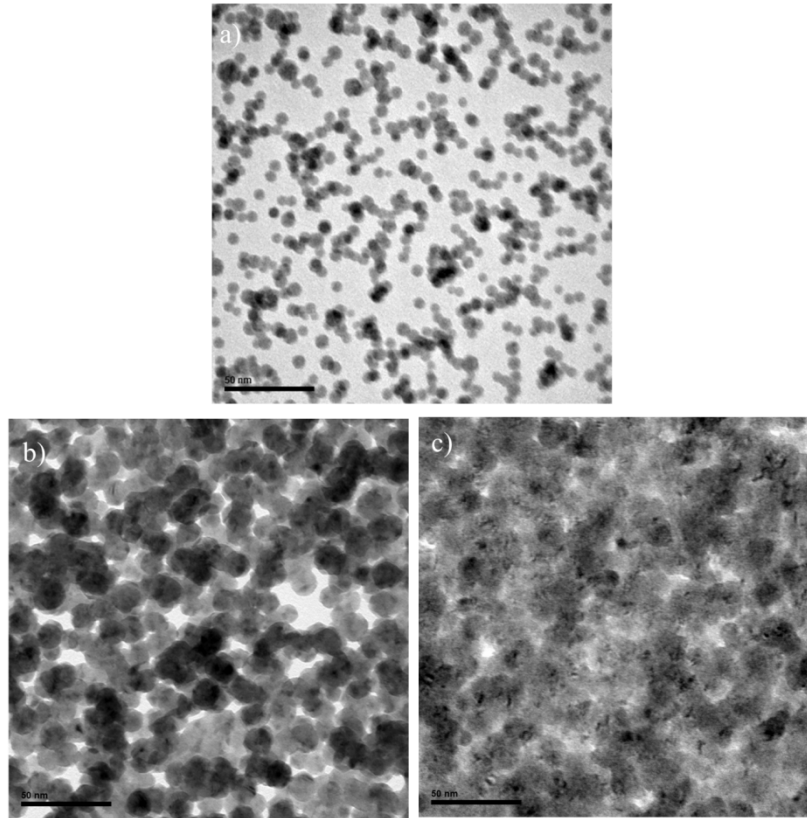
Με βάση τα παραπάνω υπολογίζεται η ενέργεια ανά άτομο E/N για τάση υποστρώματος V_s ίση με 2kV και 4.5kV και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο πίνακα 1. Αυτές οι τιμές ενέργειας δεν πολύ υψηλές για να παρατηρηθούν φαινόμενα εμφύτευσης, σχηματισμού κρατήρων και sputtering, ωστόσο είναι ικανές να οδηγήσουν σε παραμόρφωση των νανοσωματιδίων.

Πίνακας 3.1: Τάση υποστρώματος κατά την εναπόθεση νανοσωματιδίων Hf και η αντίστοιχη ενέργεια ανά άτομο Hf.

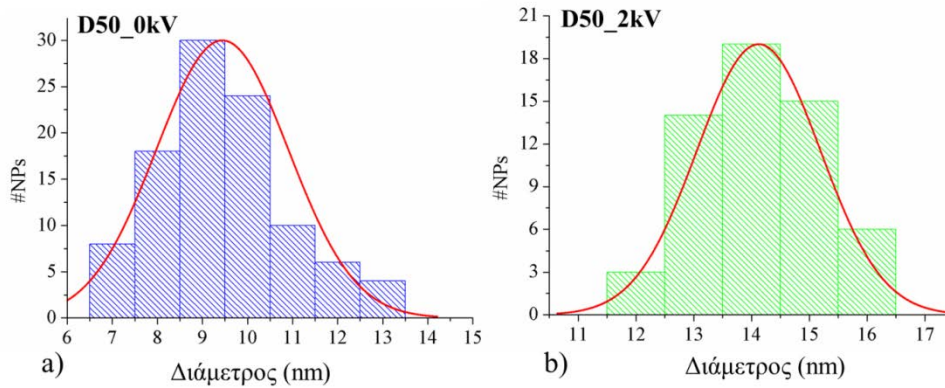
V_s (V)	E/N (eV/atom)
0	0.1
2	0.2
4.5	0.32

3.3.1 Χαρακτηρισμός με TEM

Στην εικόνα Εικόνα 3.6 φαίνονται οι TEM εικόνες νανοσωματιδίων Hf που εναποτέθηκαν με τάση υποστρώματος $V_s=0\text{kV}$, 2kV και 4.5kV πάνω σε υπόστρωμα Si (100). Είναι προφανές ότι η μορφολογία του φιλμ των νανοσωματιδίων αλλάζει έντονα. Στη περίπτωση που η τάση υποστρώματος είναι $V_s=2\text{kV}$, τα νανοσωματίδια διατηρούν την ακεραιότητά τους ωστόσο έχουν υποστεί παραμόρφωση αφού εμφανίζονται πεπλατυσμένα (Εικόνα 3.6β). Από τις TEM εικόνες υπολογίστηκε η μέση διάμετρος τους ίση με $\sim 14\text{nm}$, ενώ η μέση διάμετρος όταν δεν εφαρμόζεται τάση είναι $\sim 9.5\text{nm}$. Η κατανομή της διαμέτρου των νανοσωματιδίων στη περίπτωση μη εφαρμογής τάσης και στη περίπτωση εφαρμογής τάσης 2kV φαίνεται στην εικόνα Εικόνα 3.7. Αντίστοιχο αποτέλεσμα, όπου η εφαρμογή τάσης οδηγεί σε παραμόρφωση, έχει παρατηρηθεί για νανοσωματίδια Ag [9]. Όταν η τάση του υποστρώματος γίνει $V_s=4.5\text{kV}$, τα νανοσωματίδια έχουν φαίνεται να έχουν παραμορφωθεί πλήρως (fragmentation) ίσως κατακερματιστεί μερικώς, αφού το διάγραμμα των νανοσωματιδίων διακρίνεται οριακά. (Εικόνα 3.6γ).

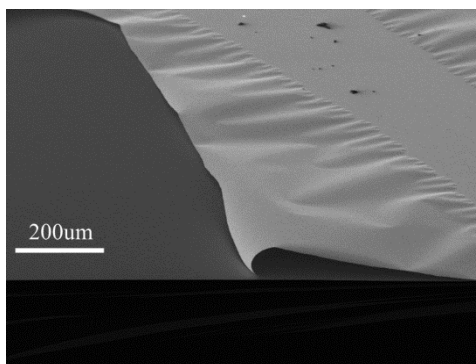


Εικόνα 3.6: TEM εικόνες υμενίου νανοσωματιδίων Hf το οποίο παρασκευάστηκε για τάση υποστρώματος α) $V_s=0kV$, β) $V_s=2kV$ και γ) $V_s=4.5kV$



Εικόνα 3.7: Κατανομή της διαμέτρου νανοσωματιδίων Hf που εναποτέθηκαν για τάση υποστρώματος α) $V_s=0kV$, $d=9.5nm$ και β) $V_s=2kV$, $d=14nm$

Στην εικόνα Εικόνα 3.8 φαίνεται το φιλμ νανοσωματιδίων Hf που σχηματίστηκε για τάση $V_s = 2\text{kV}$. Από την εικόνα φαίνεται ότι το φιλμ των νανοσωματιδίων που σχηματίζεται διαθέτει συνοχή, και παρότι αποκολλήθηκε από το υπόστρωμα δεν διαλύθηκε αλλά διατηρήθηκε ακέραιο (Εικόνα 3.8).

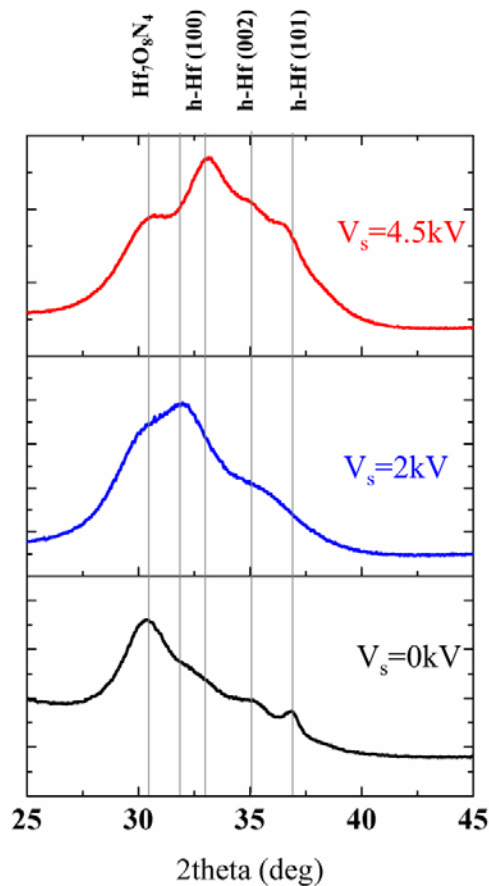


Εικόνα 3.8: Φιλμ νανοσωματιδίων Hf που εναποτέθηκαν πάνω σε υπόστρωμα Au για τάση υποστρώματος $V_s=2\text{kV}$. Από την εικόνα φαίνεται ότι τα νανοσωματίδια Hf για αυτή τη τιμή τάσης σχηματίζουν φιλμ με συνοχή.

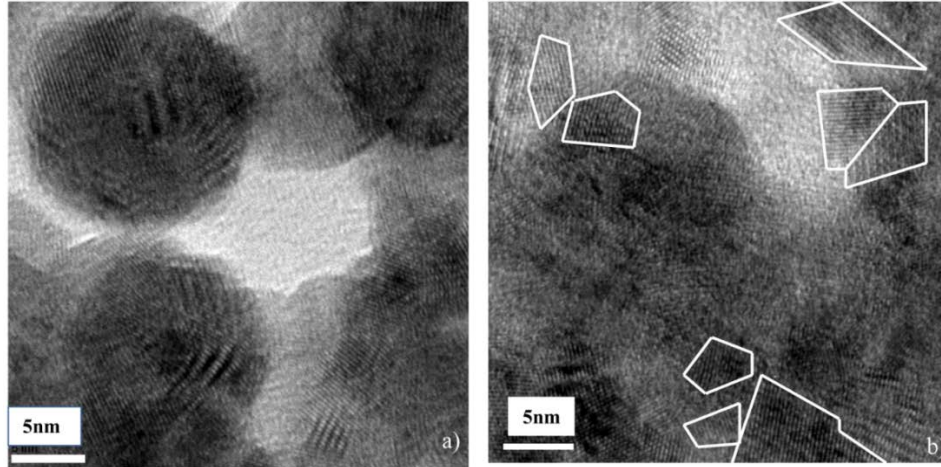
3.3.2 Δομικός χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων Hf με XRD

Τα φιλμ των νανοσωματιδίων Hf που παρασκευάστηκαν με τάση υποστρώματος $V_s=0, 2, 4.5\text{ kV}$ πάνω σε υπόστρωμα Si (100) χαρακτηρίστηκαν με τη τεχνική GIXRD (βλέπε κεφάλαιο 1). Η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης ήταν $\omega=1^\circ$, το βήμα του ανιχνευτή ήταν 0.05° και ο χρόνος ανά βήμα ήταν $t=45\text{s}$. Από τα διαγράμματα XRD (Εικόνα 3.9) παρατηρούνται ευρείες κορυφές οι οποίες ταυτοποιούνται με το εξαγωγικό Hf, ενώ υπάρχουν και κορυφές οι οποίες αποδίδονται είτε στο ορθορομβικό HfO_2 είτε στο $\text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4$. Παρατηρείται έντονη διαπλάτυνση των κορυφών η οποία οφείλεται στη νανοκρυσταλλική δομή των υμενίων. Επιπλέον φαίνεται από τα διαγράμματα XRD είναι ότι η λόγος της έντασης των κορυφών $\text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4/\text{HfO}_2$ και Hf, $I_{\text{HfO}_2}/I_{\text{Hf}}$ μικραίνει όσο αυξάνει η τάση του υποστρώματος. Η παρατήρηση αυτή σημαίνει ότι η οξείδωση των νανοσωματιδίων για υμένια που σχηματίστηκαν για μεγαλύτερες τάσεις υποστρώματος έχει περιοριστεί. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι για τάση υποστρώματος $V_s = 4.5\text{kV}$ το φιλμ των νανοσωματιδίων είναι συμπαγές και άρα η οξείδωση περιορίζεται επιφανειακά κυρίως, σε αντίθεση με το πορώδες φιλμ που προκύπτει χωρίς εφαρμογή τάσης όπου το φιλμ των νανοσωματιδίων έχει θα οξειδωθεί και εσωτερικά.

Η μελέτη του δείγματος με HTREM επιβεβαιώνουν ότι το υλικό είναι νανοκρυσταλλικό αφού το μήκος των κρυσταλλικών κόκκων φαίνεται να είναι μικρότερο από 5nm (Εικόνα 3.10). Σε αυτά τα υλικά ο αριθμός των ατόμων στα σύνορα των κόκκων (grain boundaries) είναι συγκρίσιμος με τον αριθμό των ατόμων που αποτελούν τους ίδιους τους κρυσταλλικούς κόκκους [10]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X να φαίνονται σχεδόν ότι αντιστοιχούν σε άμορφη ύλη, αφού συνυπάρχει μαζί με τη σκέδαση των ακτίνων-X από τα κρυσταλλικά επίπεδα των κρυσταλλικών κόκκων και η σκέδαση από την άμορφη περιοχή που ορίζουν τα όρια των κόκκων [11].



Εικόνα 3.9: Διαγράμματα XRD φιλμ νανοσωματιδίων Hf πάνω σε 100-Si, που παρασκευάστηκαν για τάση υποστρώματος $V_s = 0\text{kV}, 2\text{kV}, 4.5\text{kV}$



Εικόνα 3.10: HRTEM εικόνες νανοσωματίδιων Hf που παρασκευάστηκαν για τάση υποστρώματος a) 2kV b) 4.5kV. Στις εικόνες διακρίνονται οι κρυσταλλικοί κόκκοι το μήκος των οποίων είναι μικρότερο των 10nm.

3.4 Νανομηχανικές ιδιότητες φιλμ νανοσωματίδιων Hf

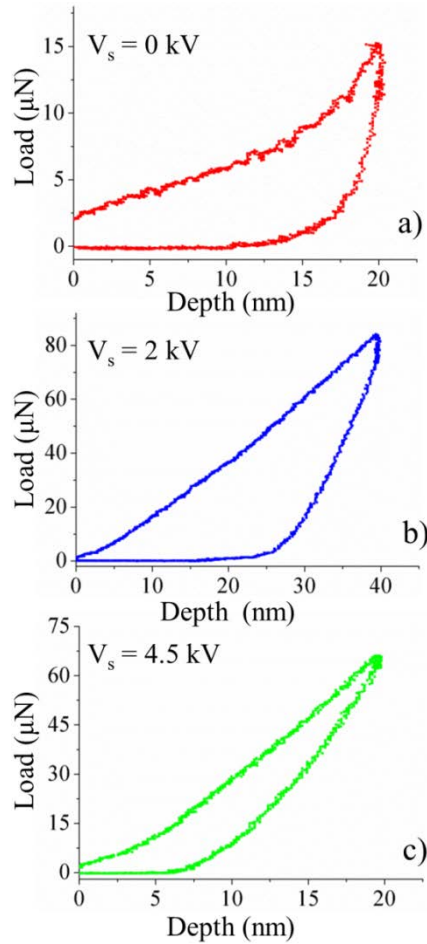
Οι νανομηχανικές ιδιότητες που μελετήθηκαν αφορούν το μέτρο ελαστικότητας και τη σκληρότητα. Η μέτρηση τους έγινε με τη τεχνική της νανοδιείσδυσης. Η νανοδιείσδυση (nanoindentation) αποτελεί μία διαδεδομένη τεχνική μέτρησης των μηχανικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων. Η τεχνική στηρίζεται στη συνεχή εφαρμογή φορτίου (της τάξης των nN) στο δείγμα, μέσω ενός εγχαράκτη (indenter), με παράλληλη καταγραφή του βάθους διείσδυσης του εγχαράκτη στο δείγμα (της τάξης των nm). Η ακίδα εγχάραξης που χρησιμοποιήθηκε, στις συγκεκριμένες μετρήσεις, ήταν από διαμάντι με γεωμετρία Berkovich. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τον υπολογισμό της σκληρότητας H (μέγεθος το οποίο εκφράζει την αντίσταση σε φορτία που τείνουν να παραμορφώσουν το υλικό) και του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας E_r (ιδιότητα του υλικού να παραμορφώνεται ελαστικά όταν πάνω του ασκείται φορτίο). Το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας σχετίζεται με το μέτρο ελαστικότητας (E) μέσω της σχέσης 3.3:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3.3)$$

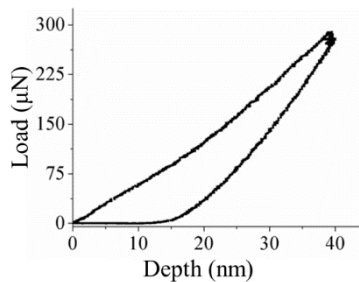
όπου E_T το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας, E , $E_i=1141\text{GPa}$ και $\nu=0.37$, $\nu_i=0.07$ το μέτρο ελαστικότητας και ο λόγος Poisson του δείγματος και της ακίδας αντίστοιχα.

Με τη παραπάνω μέθοδο χαρακτηρίστηκαν λεπτά υμένια νανοσωματιδίων Hf πάνω σε υπόστρωμα SiO_2 , πάχους $\sim 120\text{nm}$, τα οποία παρασκευάστηκαν χωρίς εφαρμογή τάσης και με εφαρμογή τάσης υποστρώματος V_s ίση με 2kV, 4.5kV, για ονομαστική απόσταση στόχου εξόδου Nanogen $D=50$. Σε όλα τα δείγματα για στατιστικούς λόγους έγιναν συνολικά 10 εγχαράξεις με απόσταση μεταξύ τους 50 μm . Η διάρκεια του διαστήματος φόρτισης και εκφόρτισης ήταν 20s και ο χρόνος διατήρησης σταθερού φορτίου 2s.

Στην εικόνα Εικόνα 3.11 φαίνονται οι καμπύλες φόρτισης – εκφόρτισης των φιλμ νανοσωματιδίων Hf τα οποία παρασκευάστηκαν διαφορετικές τάσεις. Η ανάλυση των δεδομένων έγινε με τη μέθοδο Oliver-Pharr [12] και οι τιμές του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας, του μέτρου ελαστικότητας και της σκληρότητας για τα διαφορετικά υμένια συνοψίζονται στο πίνακα Πίνακας 3.2 και στην εικόνα Εικόνα 3.13. Στην εικόνα Εικόνα 3.13 έχουν προστεθεί οι τιμές της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας υμενίου Hf παρασκευάστηκε με RF sputtering, οι οποίες μετρήθηκαν επίσης με την τεχνική της νανοδιεισδυσης σε φιλμ πάχους 100nm (Εικόνα 3.12). Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η αύξηση της τάσης υποστρώματος οδηγεί σε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υμενίου, αφού παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας. Επίσης φαίνεται ότι η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας του υμενίου που παρασκευάστηκε υπό τάση $V_s = 4.5\text{kV}$ είναι μειωμένο κατά $\sim 25\%$ σε σχέση με τη σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας του υμενίου που παρασκευάστηκε με RF sputtering. Η πιθανότερη αιτία για τη μείωση της σκληρότητας και της ελαστικότητας σχετίζεται με το γεγονός ότι τα φιλμ των νανοσωματιδίων είναι πορώδη. Αυτό φαίνεται και από SEM εικόνες φιλμ νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν για $V_s = 4.5\text{kV}$, όπου φαίνεται ότι έχουν κοκκώδη μορφή και πορώδη σύσταση (Εικόνα 3.14)



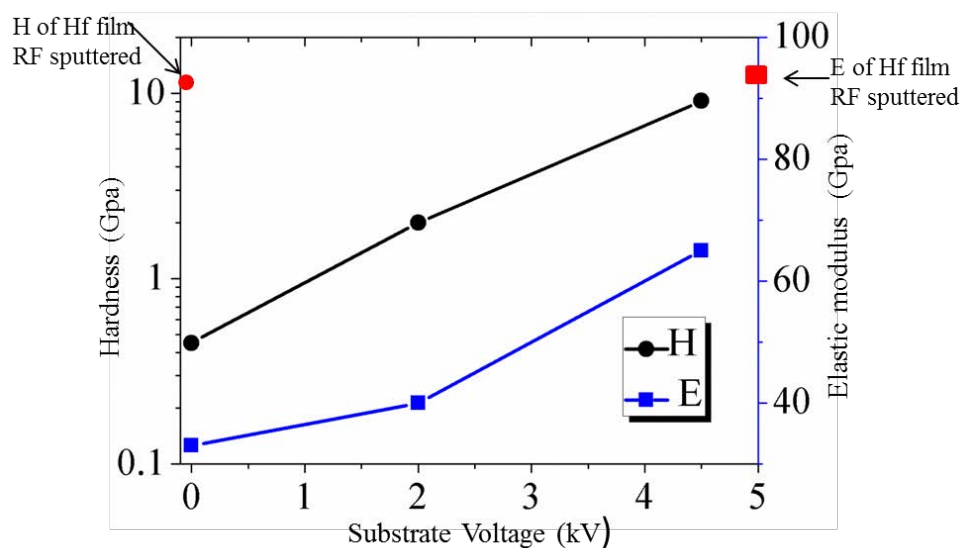
Εικόνα 3.11: Καμπύλες φόρτισης – εκφόρτισης υμενίων νανοσωματιδίων Hf πάνω σε υπόστρωμα SiO₂ τα οποία παρασκευάστηκαν για ονομαστική απόσταση στόχου-εξόδου Nanogen ίση με $D=50$ και τάση υποστρώματος α) 0kV β) 2kV και γ) 4.5kV.



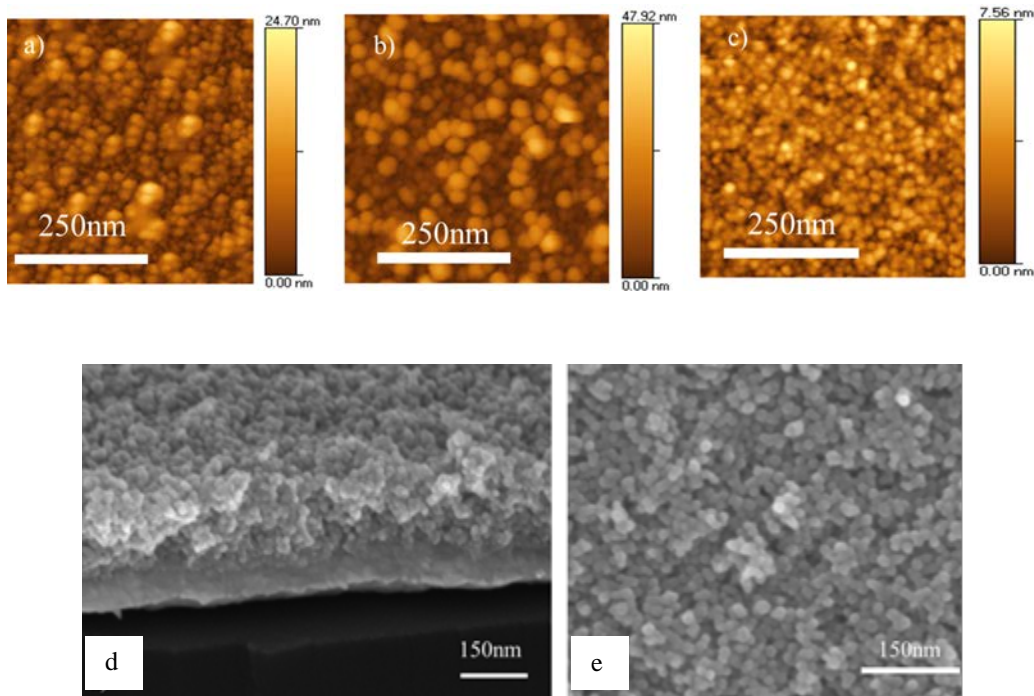
Εικόνα 3.12: Καμπύλη φόρτισης και εκφόρτισης υμενίου του Hf πάνω σε υπόστρωμα SiO₂ παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής (RF sputtering).

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα μετρήσεων νανοδιείσδυσης σε φιλμ νανοσωματιδίων Hf τα οποία σχηματίστηκαν για τάση υποστρώματος $V_s=0, 2, 4.5\text{kV}$ και σε φιλμ Hf που σχηματίστηκε με τη τεχνική RF sputtering.

Δείγμα	Σκληρότητα (GPa) ($\pm 20\%$)	Σύνθετο μέτρο ελαστικότητας (GPa) ($\pm 20\%$)	Μέτρο ελαστικότητας (GPa) ($\pm 20\%$)
Hf_0kV	0.45	37.6	33.6
Hf_2kV	2	45	40.4
Hf_4.5kV	9.1	71.5	65.8
Hf_RF sputtering	12	100	94.5



Εικόνα 3.13: Μεταβολή σκληρότητας H και μέτρου ελαστικότητας E υμενίου νανοσωματιδίων Hf συναρτήσει της τάσης υποστρώματος.



Εικόνα 3.14: Εικόνες AFM νανοσωματιδίων Hf που παρασκευάστηκαν για τάση υποστρώματος α) 0kV, β) 2kV, γ) 4.5 kV. δ, ε) Εικόνες SEM φιλμ νανοσωματιδίων Hf που παρασκευάστηκαν με τάση υποστρώματος $V_S = 4.5kV$ πάνω σε υπόστρωμα Au

3.5 Πορώδες και τραχύτητα υμενίων νανοσωματιδίων Hf

3.5.1 Υπολογισμός πορώδους υμενίων νανοσωματιδίων Hf

Η ύπαρξη πόρων σε ένα υλικό επηρεάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων και εφαρμογών του, μεταξύ αυτών συμπεριλαμβάνονται οι οπτικές [13], οι μηχανικές του ιδιότητες [14], τη χρήση του υλικού σε αισθητήρες [15], τη καταλυτική του δραστηριότητα [16], και συνεπώς η ανάπτυξη μιας τεχνικής η οποία επιτρέπει την μεταβολή του πορώδους έχει σημασία για ένα πλήθος εφαρμογών.

Για τον υπολογισμό του πορώδους στα φιλμ των νανοσωματιδίων Hf που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Ramakrishnan-Arunachalam [17]. Στο μοντέλο που ανέπτυξαν το πορώδες στερεό θεωρείται ένα συνεχές μέσο με τυχαία κατανομημένους πόρους και συσχετίζεται η επίδραση του πορώδους p στο μέτρο ελαστικότητας E μέσω της σχέσης 3.4:

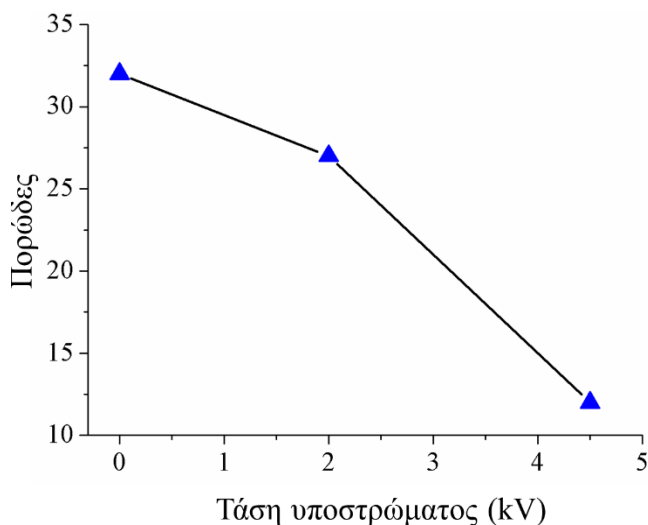
$$E_o = \frac{E_p(1 + b_E p)}{(1 - p)^2} \quad (3.4)$$

όπου E_o το μέτρο ελαστικότητας του στερεού χωρίς πόρους, E_p το μέτρο ελαστικότητας του πορώδους στερεού, $b_E = 2 - 3\nu_o$ μία ποσότητα που εξαρτάται από το λόγο Poisson $\nu_o = 0.37$ του στερεού χωρίς πόρους.

Θεωρώντας το φιλμ του Hf που παρασκευάστηκε με τη τεχνική RF sputtering ως συμπαγές, υπολογίστηκε με βάση τη παραπάνω μέθοδο το πορώδες των φιλμ νανοσωματιδίων Hf που παρασκευάστηκαν για διαφορετικές τιμές τάσεις (Πίνακας 3.3, Εικόνα 3.15). Από τα δεδομένα φαίνεται ότι η ενεργητική εναπόθεση νανοσωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε τροποποίηση του πορώδους των φιλμ των νανοσωματιδίων αφού οι τιμές του πορώδους για τις διαφορετικές τιμές τάσεις κυμαίνονται από 12% έως 32%.

Πίνακας 3.3: Πορώδες φιλμ νανοσωματιδίων Hf που παρασκευάστηκαν για διαφορετικές τιμές τάσεις υποστρώματος.

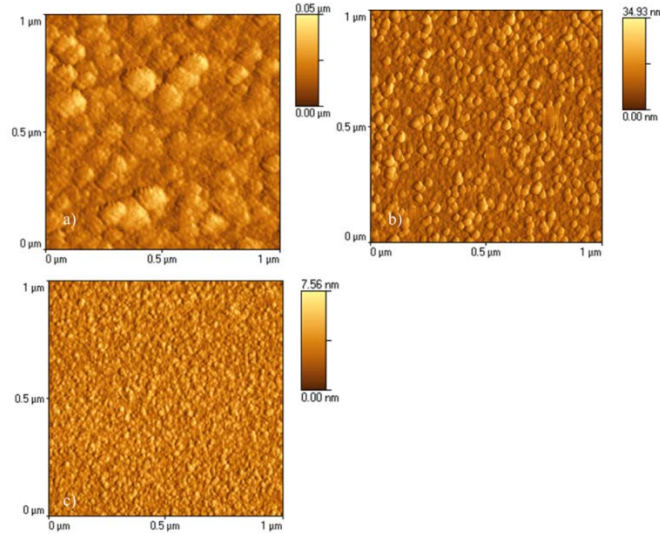
Δείγμα	Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	Πορώδες P %
Hf_RF sputtered	94.5	0
Hf_0kV	33.6	32
Hf_2kV	40.4	27
Hf_4.5kV	65.8	12



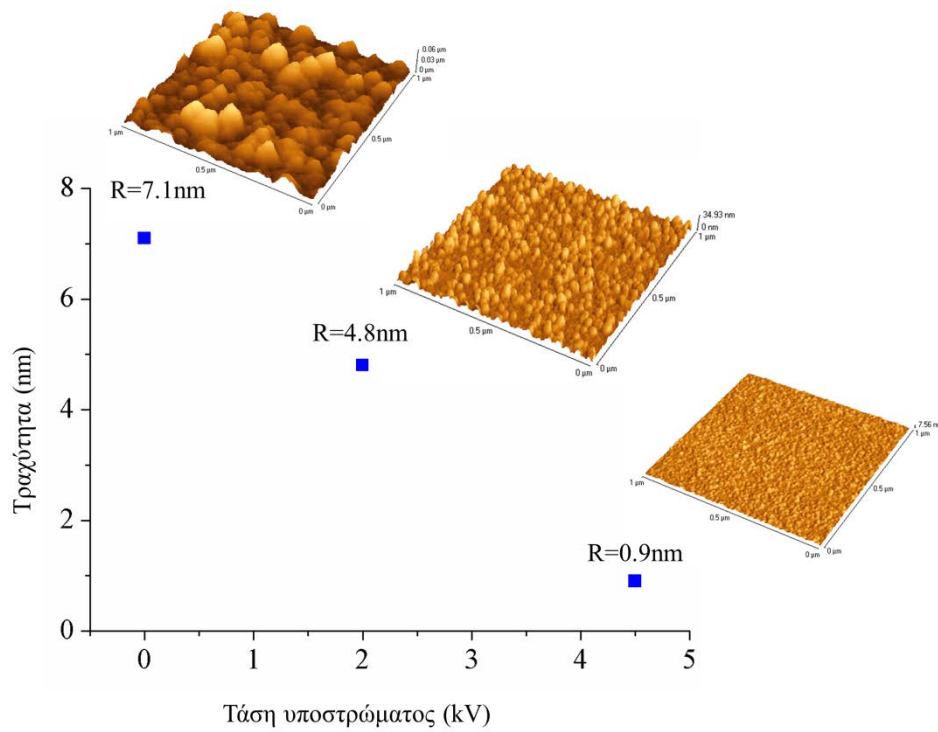
Εικόνα 3.15: Μεταβολή πορώδους P υμενίου νανοσωματιδίων Hf συναρτήσει της τάσης υποστρώματος.

3.5.2 Προσδιορισμός τραχύτητας υμενίων νανοσωματιδίων Hf

Η τραχύτητα των φιλμ των νανοσωματιδίων Hf πάνω σε υπόστρωμα Si μελετήθηκε με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Στην εικόνα Εικόνα 3.16 φαίνονται εικόνες AFM του φιλμ των νανοσωματιδίων Hf που εναποτέθηκαν για διαφορετικές τάσεις υποστρώματος. Η τιμές της τραχύτητας συνοψίζονται μαζί με τη τρισδιάστατη απεικόνιση των δειγμάτων φαίνονται στην εικόνα Εικόνα 3.17. Από τα δεδομένα φαίνεται ότι η τραχύτητα των φιλμ μειώνεται έντονα όσο αυξάνεται η τάση εναπόθεσης. Η λείανση των υμενίων των νανοσωματιδίων όταν η εναπόθεση γίνεται υπό την εφαρμογή τάσης είναι αναμενόμενη και έχει παρατηρηθεί από διάφορες ομάδες [18-19].



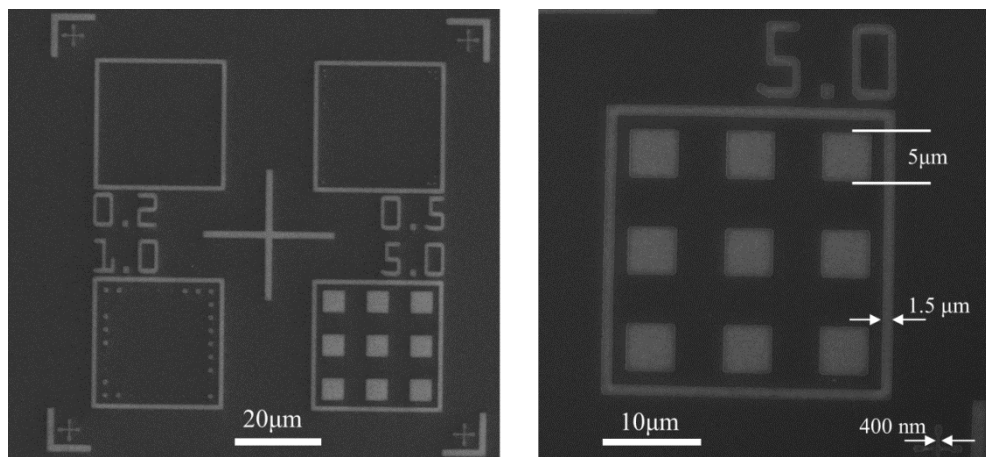
Εικόνα 3.16: Εικόνες AFM νανοσωματιδίων Hf που εναποτέθηκαν πάνω σε υπόστρωμα Si με τάση υποστρώματος α) 0kV β) 2kV γ) 4.5kV.



Εικόνα 3.17: Τραχύτητα R υμενίων νανοσωματιδίων Hf συναρτήσει της τάσης εναπόθεσης.

3.6 Σχηματισμός τρισδιάστατων δομών ναοκρυσταλλικού Hf

Τα πορώδη φιλμ ναοσωματιδίων είναι ευαίσθητα στους μηχανικούς χειρισμούς, παρουσιάζουν προβλήματα συνοχής και τελικά διαλύονται εύκολα και αυτό είναι το βασικό εμπόδιο για τη διευρυμένη τεχνολογική αξιοποίηση τους, παρότι οι ιδιότητες τους παρουσιάζουν μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον. [31, 32]. Μία συνηθισμένη μέθοδος μεταξύ άλλων για τη σταθεροποίηση τους είναι η θερμική επεξεργασία. [33] Στη παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η τεχνική της ενεργητικής εναπόθεσης ναοσωματιδίων για την κατασκευή τρισδιάστατων πορωδών δομών αποτελούμενων από ναοσωματίδια Hf. Η μελέτη έγινε για τάση υποστρώματος $V_s=4.5\text{kV}$. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είχε ως εξής. Αρχικά η επιφάνεια Si (100) σχηματοποιήθηκε με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων με τετραγωνικές δομές οι πλευρές των οποίων είχαν διαστάσεις από 200nm έως 5 μm . Στη συνέχεια εναποτέθηκαν τα ναοσωματίδια Hf πάνω στην σχηματοποιημένη επιφάνεια η οποία βρισκόταν υπό τάση 4.5kV. Τέλος, μετά την εναπόθεση αφαιρέθηκε η ρητίνη με διάλυμα Piranha (1:1 H₂SO₄: H₂O₂). Η ρητίνη δεν μπορούσε να αφαιρεθεί με διάλυμα ακετόνης όπως συνηθίζεται, γιατί είχε τροποποιηθεί η σύσταση της λόγω της θερμοκρασίας που αναπτύχθηκε κατά την εναπόθεση. Οι δομές που κατασκευάστηκαν είχαν ύψος 70nm. Όπως φαίνεται από τις SEM εικόνες (Εικόνα 3.18) κατασκευάστηκαν με επιτυχία τετραγωνικές δομές των 5 μm , ενώ παρατηρούνται και λίγες δομές μικρότερων διαστάσεων. Κατά πάσα πιθανότητα οι μικρότερες δομές παρασύρθηκαν κατά την αφαίρεση της ρητίνης. Ωστόσο από τις SEM εικόνες (Εικόνα 3.18) φαίνεται ότι για γεωμετρία δομών διαφορετική της τετραγωνικής, με τη μία διάσταση ίση με 400nm κατασκευάζονται 3-D δομές ναοσωματιδίων με τη παραπάνω τεχνική με επιτυχία.



Εικόνα 3.18: Τρισδιάστατες δομές ύψους 70nm νανοσωματιδίων Hf που εναποτέθηκαν υπό τάση $V_s=4.5kV$ πάνω σε υπόστρωμα Si.

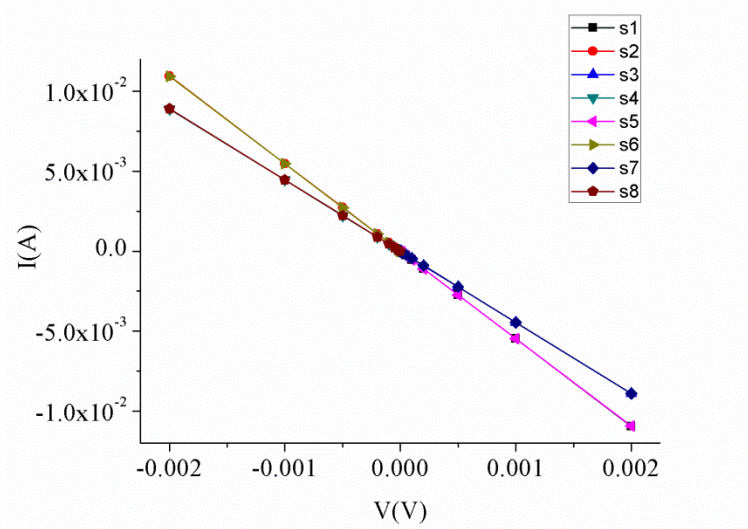
Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η ενεργητική εναπόθεση νανοσωματιδίων μπορεί ίσως να βρει εφαρμογή για τη κατασκευή συνεκτικών πορωδών δομών αποτελούμενων από νανοσωματίδια και να αποτελεσει μία εναλλακτική πρόταση στο πρόβλημα της σταθερότητας των δομών.

3.7 Μετρήσεις Van der Pauw υμενίων νανοσωματιδίων Hf

Η ειδική αντίσταση των υμενίων νανοσωματιδίων Hf που παρασκευάστηκαν για ονομαστική απόσταση στόχου-εξόδου Nanogen D=50 και για τάση υποστρώματος 4.5kV υπολογίστηκε με τη μέθοδο Van der Pauw. Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκε υμένιο νανοσωματιδίων Hf πάχους 100nm πάνω σε υπόστρωμα SiO₂. Στη συνέχεια πάνω στην επιφάνεια του φιλμ, σχηματίστηκαν με εξάχνωση δέσμης ηλεκτρονίων και τη βοήθεια μιας μάσκας σκίασης τέσσερις κυκλικές ηλεκτρικές επαφές από Au διαμέτρου 250μm. Από τις μετρήσεις Van der Pauw (Εικόνα 3.19) υπολογίστηκε η επιφανειακή αντίσταση του υμενίου ίση με $R_s=21\Omega$ και στη συνέχεια υπολογίστηκε η ειδική αντίσταση του υμενίου $\rho=2100n\Omega m$ με τη βοήθεια της σχέσης $\rho=R_s*t$, όπου $t=100nm$ το πάχος του υμενίου.

Η ειδική αντίσταση του Hf καθαρότητας 99.9% σε θερμοκρασία δωματίου στη βιβλιογραφία δίνεται ίση με $\rho=300n\Omega m$ [20]. Η αύξηση της ειδικής αντίστασης που παρατηρείται στο φιλμ νανοσωματιδίων Hf_4.5kV σε σχέση με τις τιμές που δίνονται στη βιβλιογραφία πιθανόν να οφείλεται στο μικρό μέγεθος των κρυσταλλικών κόκκων. Η αύξηση της ειδικής αντίστασης όταν μειώνεται το μέγεθος των

κρυσταλλικών κόκκων αποδίδεται στο γεγονός ότι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται στα άμορφα όρια μεταξύ των κόκκων, τα οποία λειτουργούν ως φράγματα δυναμικού [21-22]



Εικόνα 3.19: Ηλεκτρικές μετρήσεις με τη μέθοδο Van der Pauw υμενίου νανοσωματιδίων Hf, που παρασκευάστηκε με εφαρμογή τάσης στο υπόστρωμα ίση με $V_s=4.5kV$.

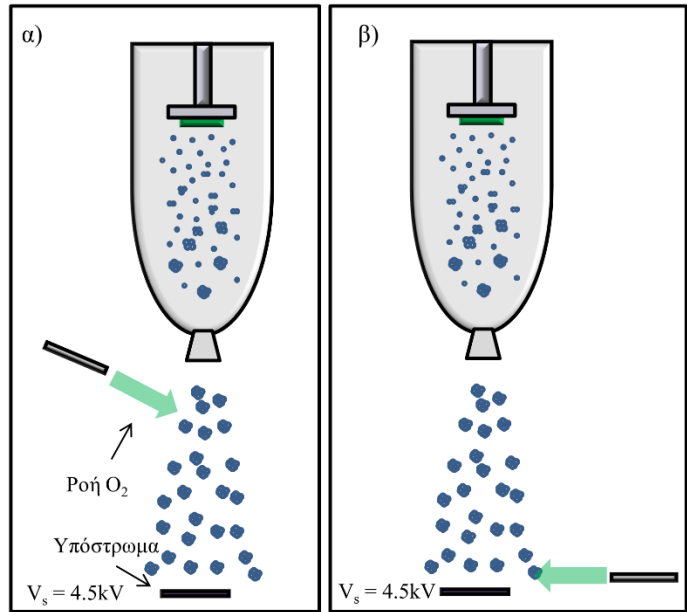
3.8 Οξείδωση υμενίων νανοσωματιδίων Hf

Μελετήθηκε η οξείδωση των φιλμ των νανοσωματιδίων Hf τα οποία παρασκευαστήκαν σε υπόστρωμα Au και Si για τάση υποστρώματος 4.5kV. Η οξείδωση μελετήθηκε με δύο τρόπους, ο ένας ήταν η οξείδωση του υμενίου μέσα στο θάλαμο του κενού κατά τη διαδικασία παρασκευής του, σε θερμοκρασία δωματίου και ο άλλος αφορούσε τη θερμική οξείδωση του υμενίου μετά τη παρασκευή του.

3.8.1 Οξείδωση μέσα στο θάλαμο κενού σε θερμοκρασία δωματίου

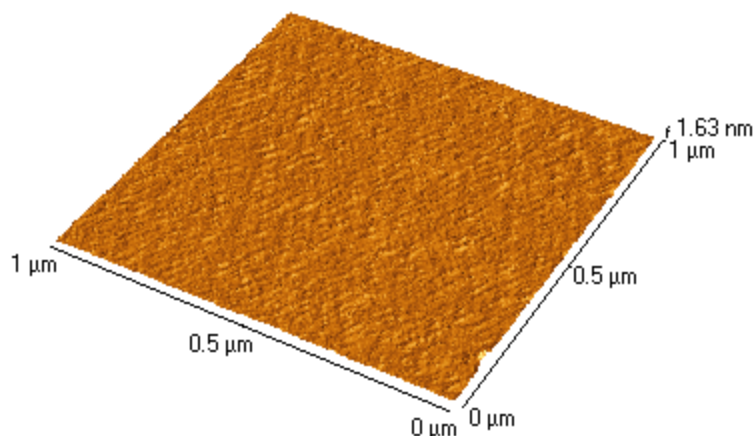
Για την οξείδωση με τη συγκεκριμένη μέθοδο τοποθετήθηκε ένα ανοξείδωτο σωληνάκι το οποίο εισήγαγε οξυγόνο υψηλής καθαρότητας στον κυρίως θάλαμο. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές θέσεις για την έξοδο του οξυγόνου, η μία ήταν σε απόσταση $\sim 1cm$ από το υπόστρωμα και η άλλη σε

απόσταση ~15cm από το υπόστρωμα (Εικόνα 3.20). Επιπλέον για αυτές τις θέσεις μελετηθήκαν διαφορετικές ροές οξυγόνου μεταξύ $f_{O_2}=5-15\text{sccm}$.



Εικόνα 3.20: Σχηματική αναπαράσταση της θέσης εκροής O_2 σε σχέση με το υπόστρωμα. α) Απόσταση θέσης εκροής O_2 από το υπόστρωμα ίση με ~15cm β) Απόσταση θέσης εκροής από το υπόστρωμα ίση με ~1cm.

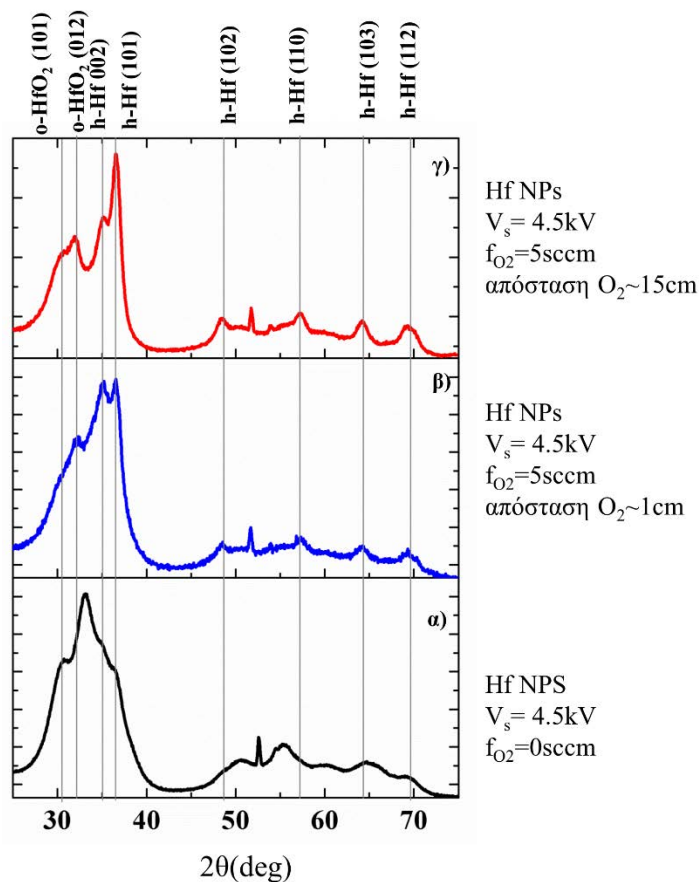
Στην περίπτωση όπου η ροή του οξυγόνου ήταν $f_{O_2}>10\text{sccm}$ και ανεξαρτήτως της θέσης εξόδου του, μετά την εναπόθεση, το φιλμ των νανοσωματιδίων Hf φαινόταν να μην έχει νανοσωματίδια παρότι κατά την διάρκεια της εναπόθεσης υπήρχε ροή νανοσωματιδίων. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται και από εικόνες μικροσκοπία ατομικής δύναμης του υποστρώματος, στο οποίο φαίνεται ότι δεν υπάρχουν νανοσωματίδια (Εικόνα 3.21). Μια πιθανή εξήγηση είναι το αέριο οξυγόνο λόγω της εφαρμογής του υψηλής τάσης $V_s=4.5\text{kV}$ ιονιζόταν μέσα στο θάλαμο του κενού, ενώ το υπόστρωμα όπου εφαρμοζόταν η τάση λειτουργούσε ουσιαστικά σαν μία πηγή dc sputtering. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια του πλάσματος O_2 που είχε σχηματιστεί να επιταχύνονται και να βομβαρδίζουν το υπόστρωμα προκαλώντας τελικά να sputtering στα νανοσωματίδια Hf που κατεύθαναν στο υπόστρωμα.



Εικόνα 3.21: Υπόστρωμα Si μετά από εναπόθεση νανοσωματιδίων Hf με ταυτόχρονη ροή οξυγόνου $f_{O_2}=10\text{sccm}$ και την εφαρμογή τάσης υποστρώματος $V_S=4.5\text{kV}$. Η ύπαρξη πλάσματος οξυγόνου εμπόδισε το σχηματισμό του φιλμ των νανοσωματιδίων.

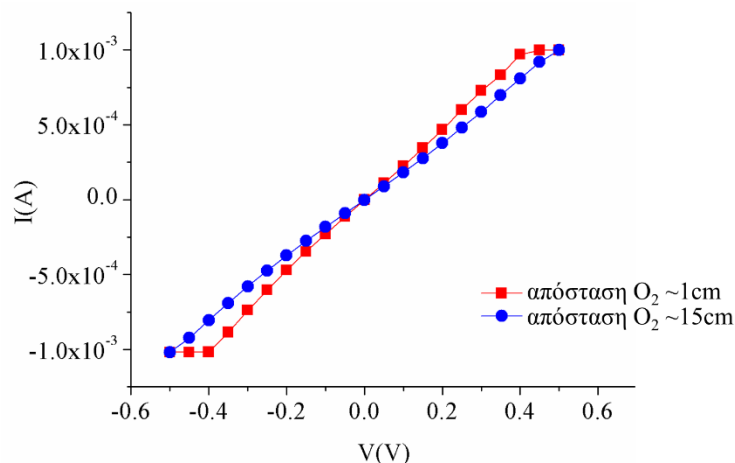
Στη περίπτωση όπου η ροή του οξυγόνου ήταν μικρότερη από $f_{O_2}<5\text{sccm}$ και ανεξαρτήτως της θέσης του οξυγόνου στο θάλαμο, εναποτέθηκαν νανοσωματίδια στο υπόστρωμα ενώ εφαρμοζόταν τάση υποστρώματος $V_S=4.5\text{kV}$. Η οξείδωση μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-X (τεχνική GIXRD). Από τα διαγράμματα περίθλασης φαίνεται ότι τα φιλμ δεν έχουν υποστεί πλήρη οξείδωση. Στα διαγράμματα XRD οι περισσότερες κορυφές περίθλασης ταυτοποιούνται με το εξαγωνικό Hf και κάποιες με το ορθορομβικό HfO_2 (Εικόνα 3.22).

Για λόγους σύγκρισης έχει προστεθεί στα διαγράμματα περίθλασης της εικόνας Εικόνα 3.22 και το διάγραμμα περίθλασης του υμένιου νανοσωματιδίων Hf που παράχθηκε με τάση υποστρώματος $V=4.5\text{kV}$ και χωρίς ροή οξυγόνου. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα υμένια που παράχθηκαν με ταυτόχρονη ροή οξυγόνου όχι μόνο δεν οξειδώθηκαν, εμφανίζουν πιο ξεκάθαρες και στενές κορυφές εξαγωνικού Hf. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι το μοριακό οξυγόνο που υπήρχε στο θάλαμο δεν λειτούργησε σαν μέσο οξείδωσης. Πιθανόν και σε αυτή τη περίπτωση η υψηλή τάση να οδήγησε στον ιονισμό και στο σχηματισμό πλάσματος οξυγόνου, οι φορτισμένοι φορείς του οποίου στη συνέχεια επιταχύνθηκαν προς το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα να το θερμάνουν τοπικά, οδηγώντας έτσι στη καλύτερη κρυστάλλωση του υμένιου [23-25].



Εικόνα 3.22: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X υμενίων νανοσωματιδίων Hf τα οποία παρασκευάστηκαν πάνω σε υπόστρωμα Si για τάση υποστρώματος $V_s=4.5kV$. Κατά τη διάρκεια την εναπόθεσης στα διαγράμματα β) και γ) υπήρχε ροή οξυγόνου $f_{O_2}=5sccm$. Ενώ στο διάγραμμα α) η ροή οξυγόνου ήταν $f_{O_2}=0sccm$.

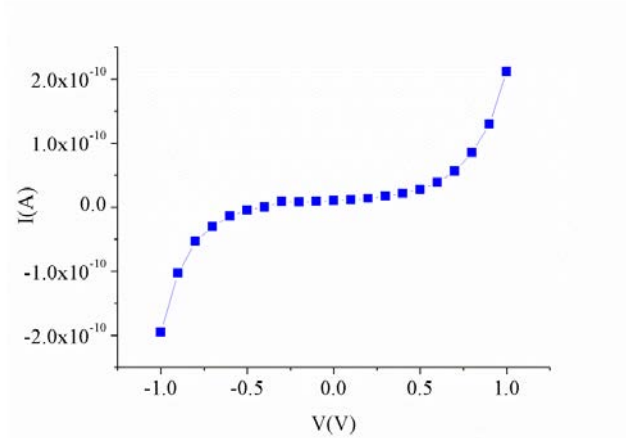
Επιπλέον έγινε χαρακτηρισμός των παραπάνω φιλμ με ηλεκτρικές μετρήσεις ρεύματος-τάσης (I-V). Για το σκοπό αυτό τα φιλμ εναποτέθηκαν πάνω υπόστρωμα Au. Μετά την εναπόθεση ακολούθησε η κατασκευή κυκλικών ηλεκτρικών επαφών Au διαμέτρου 250μm και πάχους 40nm, στην πάνω επιφάνεια του φιλμ. Οι ηλεκτρικές επαφές κατασκευάστηκαν με την τεχνική της εξάχνωσης δέσμης ηλεκτρονίων και με χρήση μάσκας σκίασης. Η χαρακτηριστική I-V φαίνεται στην εικόνα Εικόνα 3.23, και η γραμμική σχέση μεταξύ ρεύματος και τάσης αποδεικνύει τον ωμικό χαρακτήρα των φιλμ, η αντίσταση των οποίων υπολογίζεται ίση με $R\sim 500\Omega$.



Εικόνα 3.23: Χαρακτηριστική I-V υμενίων νανοσωματιδίων Hf πάχους 30nm, που παρασκευάστηκαν με εφαρμογή τάσης υποστρώματος $V_S=4.5kV$ και ταυτόχρονη ροή οξυγόνου 5sccm για δύο διαφορετικές θέσεις εξόδου του οξυγόνου.

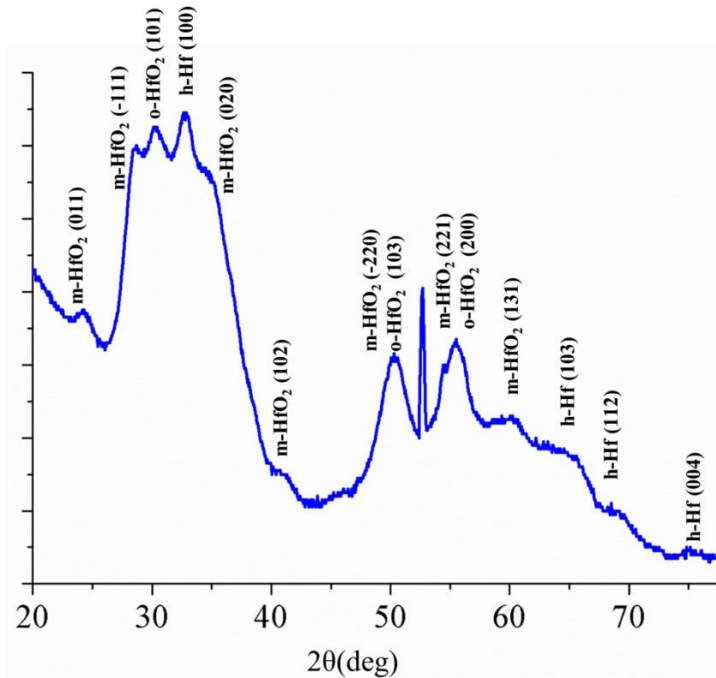
3.8.2 Θερμική οξείδωση

Στη δεύτερη μέθοδο η οξείδωση πραγματοποιήθηκε μετά την εναπόθεση του φιλμ των νανοσωματιδίων σε ειδικό φούρνο με ταυτόχρονη ροή O₂ και Ar για χρόνο χρόνο t=60min σε θερμοκρασίες T_{ox}=250 °C, 350°C. Το πάχος των φιλμ ήταν και στις δύο περιπτώσεις ~40nm και το υπόστρωμα ήταν και για τις δύο θερμοκρασίες χρυσός. Χρησιμοποιήθηκε Au ως υπόστρωμα γιατί ο σκοπός της οξείδωσης ήταν η μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των οξειδωμένων δειγμάτων. Από τα αποτελέσματα της οξείδωσης φάνηκε ότι η θερμοκρασία οξείδωσης T_{ox}=350°C ήταν ακατάλληλη στη περίπτωση υποστρώματος Au, διότι μετά την διαδικασία οξείδωσης παρατηρήθηκαν κόκκοι χρυσού στην επιφάνεια του δείγματος, οι οποίοι οφείλονται στη θερμική διάχυση του Au του υποστρώματος μέσω του φιλμ των νανοσωματιδίων. Οπότε τα υμένια τα οποία οξειδώθηκαν με T_{ox}=350°C δεν μελετηθήκαν περαιτέρω. Το φιλμ που οξειδώθηκε για θερμοκρασία οξείδωσης T_{ox}=250°C χαρακτηρίστηκε ηλεκτρικά και από τη χαρακτηριστική ρεύματος τάσης φαίνεται ότι έχει μονωτικό χαρακτήρα αφού η αντίσταση του υπολογίζεται R~ 5*10⁹Ω (Εικόνα 3.24).



Εικόνα 3.24: Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης (I - V) υμενίου νανοσωματιδίων HfO_2 πάχους $40nm$, το οποίο παρασκευάστηκε με τάση υποστρώματος $4.5kV$ και στη συνέχεια υπέστη θερμική οξείδωση σε $T_{ox}=250C$.

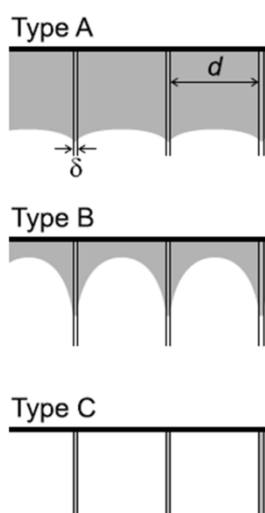
Στη συνέχεια το υμένιο HfO_2 μελετήθηκε με ακτίνες- X , αφού πρώτα αναπτύχθηκε σε υπόστρωμα Si , ώστε να μην παρεμβάλλονται οι κορυφές του Au με αυτές του HfO_2 . Το αποτέλεσμα περίθλασης ακτίνων- X φαίνεται στην εικόνα Εικόνα 3.25. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα περίθλασης παρατηρούνται κορυφές μονοκλινούς, ορθορομβικού HfO_2 και εξαγωνικού Hf . Συνεπώς η οξείδωση σε για $T=250^{\circ}C$ δεν είναι πλήρης.



Εικόνα 3.25: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X υμενίου HfO_{2-x} το οποίο οξειδώθηκε θερμικά για $T_{ox} = 250^{\circ}C$.

Η οξείδωση των νανοκρυσταλλικών υλικών δεν έχει μελετηθεί διεξοδικά και δεν υπάρχει ένα μοναδικό μοντέλο που να την περιγράφει. Ωστόσο είναι γνωστό ότι τουλάχιστον σε χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω από το σημείο τήξης του υλικού), ο συντελεστής διάχυσης των ατόμων οξυγόνου στα άμορφα σύνορα των κρυσταλλικών κόκκων (grain boundaries) είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος σε σχέση με το συντελεστή διάχυσης μέσω του κρυσταλλικού πλέγματος [26,27]. Το επικρατέστερο μοντέλο το οποίο χρησιμοποιείται για τη διάχυση ατόμων οξυγόνου σε πολυκρυσταλλικά/νανοκρυσταλλικά υλικά είναι αυτό του Harrison, ο οποίος έχει κατηγοριοποιήσει το φαινόμενο της διάχυσης ατόμων σε ένα πολυκρυσταλλικό υλικό σε 3 τύπους διάχυσης, την διάχυση τύπου A, B, C [26]. Η σχηματική απεικόνιση της διάχυσης τύπου A, B, C φαίνεται στην εικόνα Εικόνα 3.26. Η διάχυση τύπου A αφορά υψηλές θερμοκρασίες και/ή μεγάλους χρόνους ανόπτησης και/ή μικρό μέγεθος κρυσταλλικών κόκκων. Στη περίπτωση αυτή τα διαχεόμενα άτομα κινούνται και μέσα στους κρυσταλλικούς κόκκους και στα άμορφα σύνορα των κόκκων (grain boundaries) με αποτέλεσμα η διάχυση να εξελίσσεται από την επιφάνεια του υλικού και προς τα μέσα. Η διάχυση τύπου B αφορά χαμηλότερες θερμοκρασίες, και/ή μικρούς χρόνους ανόπτησης και/ή μεγάλο μέγεθος κρυσταλλικών κόκκων, και στη περίπτωση αυτή η

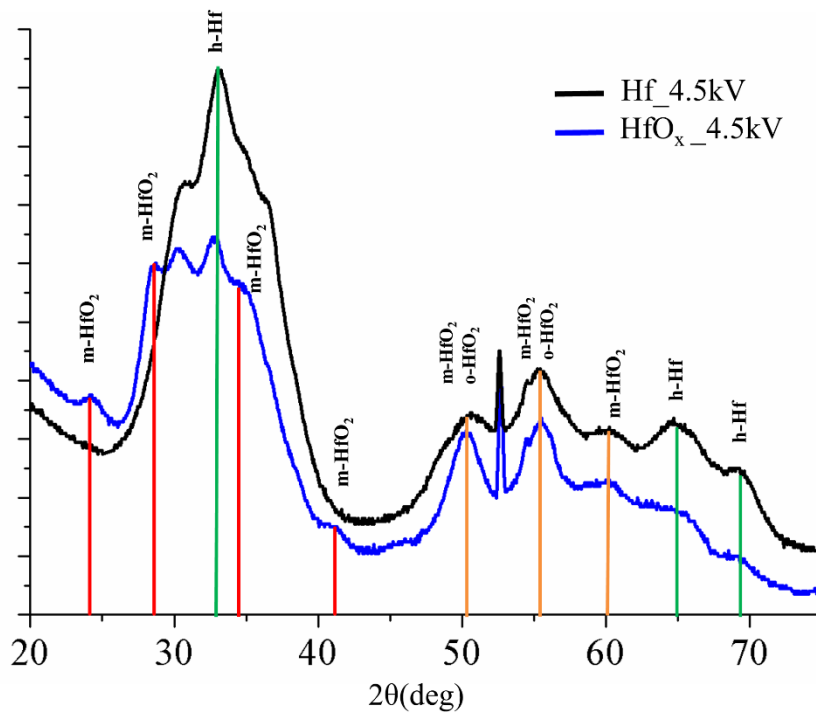
διάχυση συμβαίνει κατά μήκων των συνόρων των κόκκων είναι πιο έντονη σε σχέση με τη διάχυση κατά μήκος των κόκκων, ενώ η πλευρική διάχυση από τα άμορφα σύνορα προς του κρυσταλλικούς κόκκους περιορίζεται σε αποστάσεις μικρότερες από το μέγεθος των κόκκων. Τέλος η διάχυση τύπου C, αφορά ακόμα πιο χαμηλές θερμοκρασίες και / ή μικρούς χρόνους ανόπτησης και/ή μεγάλα σύνορα κόκκων (ύπαρξη σημαντικού άμορφου όγκου). Σε αυτή τη περίπτωση η συντελεστής διάχυσης κατά μήκος των κρυσταλλικών κόκκων είναι εξαιρετικά μικρότερος σε σχέση με το συντελεστή διάχυση κατά μήκος των άμορφων συνόρων των κόκκων, με αποτέλεσμα η διάχυση να συμβαίνει κατά μήκος των συνόρων των κρυσταλλικών κόκκων χωρίς να είναι απαραίτητο ότι θα συμβεί και πλευρική διάχυση προς τους κρυσταλλικούς κόκκους.



Εικόνα 3.26: Τύποι διάχυσης σε πολυκρυσταλλικά υλικά με βάση τη ταξινόμηση του Harrinsons [26].

Στην περίπτωση της οξείδωσης του συγκεκριμένου υμενίου νανοσωματιδίων Hf για θερμοκρασία $T_{ox}=250^{\circ}C$ φαίνεται ότι παράλληλα με τη οξείδωση κατά μήκος των κρυσταλλικών κόκκων πρέπει συνυπάρχει και οξείδωση πλευρικά των κρυσταλλικών κόκκων. Αυτό προκύπτει συγκρίνοντας τα διαγράμματα-XRD των δειγμάτων πριν και μετά την οξείδωση (Εικόνα 3.27), όπου φαίνεται ότι η κορυφές του εξαγωνικού Hf που οφείλονται σε περίθλαση των ακτίνων-X λόγω του κρυσταλλικών κόκκων Hf σε γωνίες $2\theta=33, 69^{\circ}, 64^{\circ}$ έχουν διαφοροποιηθεί μετά την οξείδωση, αφού εμφανίζονται πιο πεπλατυσμένες και επιπλέον έχουν εμφανιστεί και τέσσερις καινούργιες κορυφές μονοκλινούς HfO_2 (κόκκινες κορυφές Εικόνα 3.27) Από τα διάγραμμα περίθλασης δεν μπορεί να προκύψει συμπέρασμα ποιος τύπος διάχυσης οξυγόνου συμβαίνει. Ωστόσο απορρίπτεται η περίπτωση να είναι ο τύπος

διάχυσης –Α λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας οξείδωσης που εφαρμόστηκε σε συνδυασμό με το μικρό μέγεθος των κρυσταλλικών κόκκων.



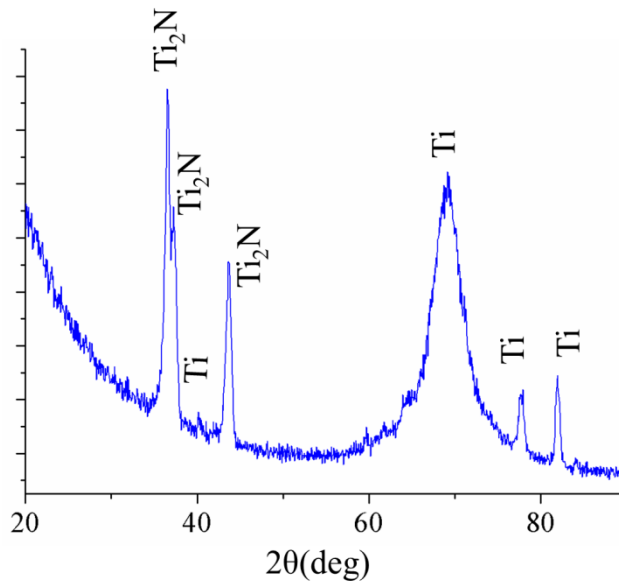
Εικόνα 3.27: Σύγκριση διαγραμμάτων XRD ναοσωματιδίων Hf πριν και μετά την θερμική οξείδωση σε $T_{ox} = 250^{\circ}C$.

3.9 Ηλεκτρικές μετρήσεις δειγμάτων HfO_x

Κατά τη διάρκεια της εργασίας πραγματοποιήθηκε ένα σύνολο πειραμάτων για να μελετηθεί εάν τα οξειδωμένα φιλμ ναοσωματιδίων Hf τα οποία παρασκευάστηκαν για διαφορετικές τιμές τάσης υποστρώματος μπορούν να βρουν εφαρμογή ως μνήμες εναλλαγής αντίστασης. Οι διατάξεις οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για αυτή τη μελέτη είχαν τη δομή μέταλλο/οξείδιο/μέταλλο. Αρχικά πάνω σε υπόστρωμα SiO_2 εναποτέθηκε ο Au ο οποίος αποτελούσε την κάτω επαφή. Στη συνέχεια πάνω σε τμήμα του Au εναποτέθηκε το φιλμ των ναοσωματιδίων και ακολούθησε θερμική οξείδωση του φιλμ. Στη συνέχεια πάνω στο φιλμ των ναοσωματιδίων εναποτέθηκαν κυκλικές επαφές Au πάχους 40nm και διαμέτρου 250μm. Οι επαφές αυτές παρασκευάστηκαν με τη βοήθεια μιας μάσκας σκίασης.

Αποφεύχθηκε η χρήση λιθογραφίας για το σχηματισμό των ηλεκτρικών επαφών για να μην παραμείνουν υπολείμματα ρητίνης μέσα στους πόρους των δειγμάτων.

Ωστόσο υπήρχε ένα βασικό πρόβλημα στις διατάξεις με τα ηλεκτρόδια Au. Όπως προαναφέρθηκε παρατηρήθηκε για θερμοκρασία οξείδωσης $T=350^{\circ}\text{C}$ έντονη διάχυση του Au μέσα στο φιλμ των νανοσωματιδίων. Συνεπώς η μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε διατάξεις με ηλεκτρόδια Au περιορίστηκε σε θερμοκρασίες οξείδωσης $T=250\text{C}$, όπου το φαινόμενο της της διάχυσης του Au δεν υπήρχε. Εναλλακτικά έγιναν δοκιμές αντί για Au η κάτω επαφή να είναι νιτρίδιο του τιτανίου TiN. Το φιλμ του TiN εναποτέθηκε με RF sputtering στόχου TiN. Ωστόσο στη περίπτωση χρήσης επαφής TiN, παρατηρήθηκε ότι το φιλμ του TiN οξειδωνόταν κατά τη διάρκεια της θερμικής οξείδωσης των νανοσωματιδίων ακόμη και σε θερμοκρασίες $T=250^{\circ}\text{C}$, παρότι από τη βιβλιογραφία η οξείδωση λεπτών υμενίων TiN παρατηρείται για θερμοκρασίες οξείδωσης $T_{\text{ox}}>450^{\circ}\text{C}$ [28], οπότε αυτό το καθιστούσε ακατάλληλο για τη χρήση του ως επαφή. Όπως φάνηκε από τα διαγράμματα XRD του φιλμ TiN (Εικόνα 3.28), ο λόγος για τον οποίο το φιλμ TiN οξειδώνεται σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες οφείλεται στο γεγονός ότι στη πραγματικότητα η σύσταση του υμένιου δεν ήταν TiN αλλά αποτελούνταν από Ti_2N με προσμίξεις καθαρού Ti. Ο λόγος για τον οποίο το τελικό φιλμ είναι υποστοιχειομετρικό TiN_{1-x} ήταν η απουσία αερίου N_2 κατά τη διάρκεια του sputtering στόχου TiN. Συνεπώς εγκαταλείφτηκε και η ιδέα χρησιμοποίησης TiN ως ηλεκτρόδιο στα συγκεκριμένα δείγματα και τελικά μελετήθηκαν δείγματα με ηλεκτρόδια Au και για θερμοκρασία οξείδωσης $T_{\text{ox}}=250\text{C}$.



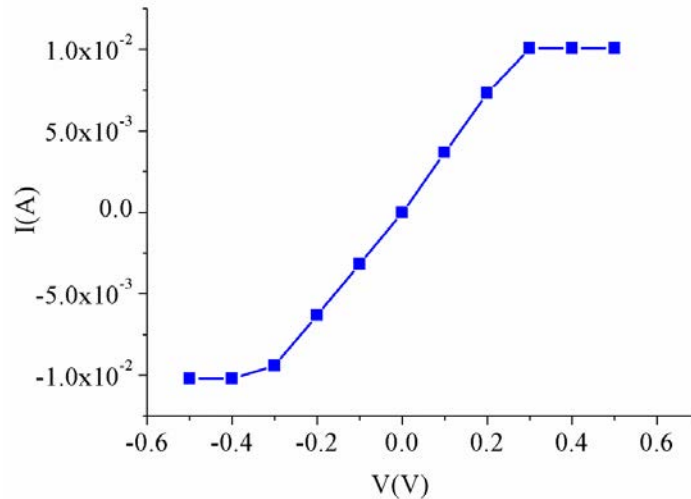
Εικόνα 3.28: Διάγραμμα XRD φιλμ TiN_{1-x} πάχους 40nm το οποίο παρασκευάστηκε με την τεχνική της μαγνητικής ιοντοβολής από στόχο TiN χωρίς την παρουσία N_2 .

3.10 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος -τάσης φιλμ νανοσωματιδίων HfO_x

Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες γενικά αποτελέσματα που αφορούν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των φιλμ των νανοσωματιδίων HfO_x , τα οποία παρασκευάστηκαν για ονομαστική απόσταση στόχου-εξόδου Nanogen D=50, και οξειδωθηκαν θερμικά σε $T_{ox}=250^{\circ}C$. Για την κατασκευή των άνω και κάτω επαφών έχει χρησιμοποιηθεί σε όλες τις περιπτώσεις Au και η διάμετρος της άνω επαφής έχει διάμετρο 250 μm .

3.10.1 Φιλμ νανοσωματιδίων HfO_x με $V_s=0kV$

Αρχικά χαρακτηρίστηκαν τα δείγματα τα οποία είχαν παρασκευαστεί χωρίς εφαρμογή τάσης στο υπόστρωμα. Στα συγκεκριμένα δείγματα από τις οι χαρακτηριστικές I-V τα δείγματα εμφανίζονται βραχυκλωμένα (Εικόνα 3.29).

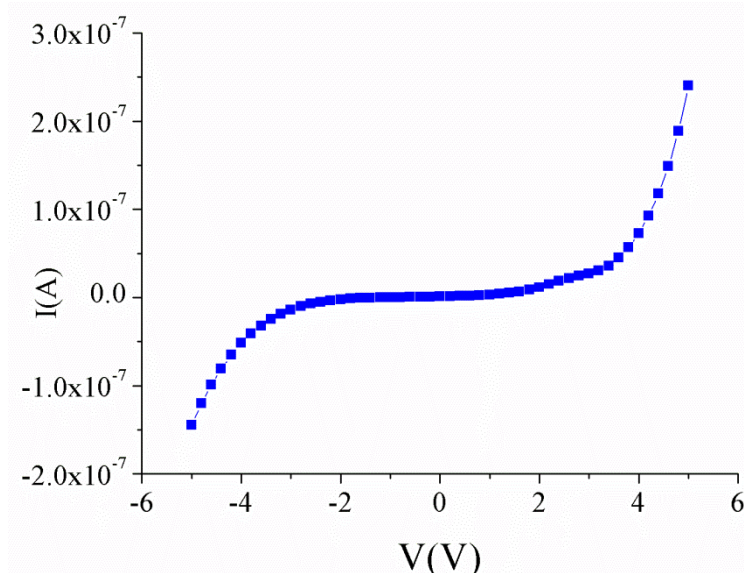


Εικόνα 3.29: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης νανοσωματιδίων HfO_x , τα οποία παρασκευάστηκαν για τάση υπόστρωματός $V_s = 0kV$ πάνω σε υπόστρωμα Au και οξειδώθηκαν σε $T = 250^\circ C$

Ο λόγος για τον οποίο οι διατάξεις αυτές αποτυγχάνουν, οφείλεται στη πορώδη δομή του φιλμ των νανοσωματιδίων, η οποία επιτρέπει στον Au κατά την εξάχνωση του άνω ηλεκτροδίου να εισέλθει στο φιλμ νανοσωματιδίων να κάνει επαφή με το κάτω ηλεκτρόδιο και τελικά να βραχυκυκλώσει τη διάταξη.

3.10.2 Φιλμ νανοσωματιδίων HfO_x με $V_s = 2kV$

Στη συνέχεια μελετήθηκαν φιλμ νανοσωματιδίων Hf τα οποία παρασκευάστηκαν με τάση $V_s = 2kV$ και τα οποία οξειδώθηκαν θερμικά για $T_{ox} = 250^\circ C$. Τα συγκεκριμένα δείγματα είχαν κακή πρόσφυση πάνω στο υπόστρωμα Au με αποτέλεσμα το φιλμ νανοσωματιδίων να αποκολλάται από το υπόστρωμα. Ωστόσο υπήρχαν κάποιες περιοχές όπου το φιλμ νανοσωματιδίων παρέμενε πάνω στο υπόστρωμα Au οπότε ήταν δυνατός ο χαρακτηρισμός του φιλμ αλλά το σύνολο των ηλεκτρικών επαφών για χαρακτηρισμό ήταν πολύ περιορισμένο. Από τα αποτελέσματα δεν φάνηκε τα δείγματα να παρουσιάζουν ηλεκτρική υστέρηση (Εικόνα 3.30). Αξίζει όμως να αναφερθεί ότι στα συγκεκριμένα δείγματα δεν βραχυκύκλωνε η διάταξη, γεγονός που σημαίνει ότι ο Au κατά την θερμική εξάχνωση της άνω επαφής δεν καταφέρνε να διεισδύσει και να βραχυκυκλώσει το υμένιο.



Εικόνα 3.30: Χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης νανοσωματιδίων HfO_x , τα οποία παρασκευάστηκαν για τάση υπόστρωματός $V_s = 2kV$ πάνω σε υπόστρωμα Au και οξειδώθηκαν θερμικά σε $T = 250^\circ C$

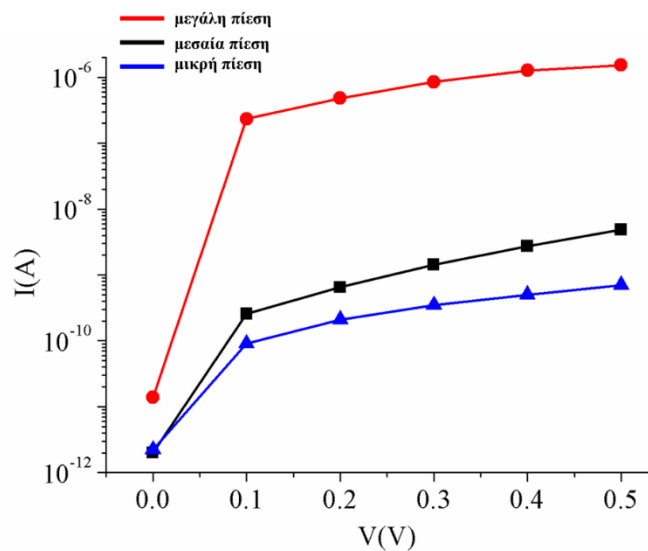
3.10.3 Φιλμ νανοσωματιδίων HfO_x με $V_s = 4.5kV$

Τέλος μελετήθηκαν τα φιλμ των νανοσωματιδίων τα οποία παρασκευάστηκαν πάνω σε υπόστρωμα Au για τάση υπόστρωματός $V_s = 4.5kV$ και $T_{ox} = 250^\circ C$. Τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν δύο βασικά χαρακτηριστικά. Το πρώτο είναι ότι διαθέτουν πιεζοωμική συμπεριφορά και το δεύτερο είναι ότι παρουσιάζουν συμπεριφορά πτητικής μνήμης.

Πιεζοωμική συμπεριφορά

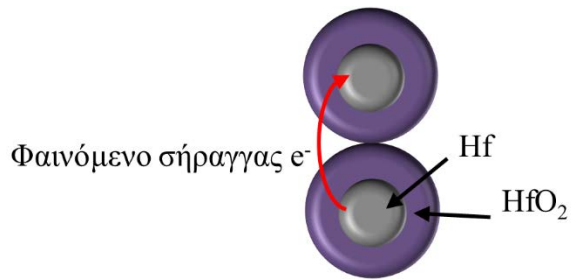
Στα συγκεκριμένα δείγματα ανάλογα με τη πίεση της ακίδας πάνω στην επαφή παρατηρείται έντονη μεταβολή στην αγωγιμότητα των υμενίων (Εικόνα 3.31). Η διάταξη με την οποία χαρακτηρήστικαν τα υμένια δεν παρείχε τη δυνατότητα να ασκήσει κανείς συγκεκριμένη τιμή πίεσης πάνω στο φιλμ και συνεπώς το συμπέρασμα αυτό δεν μπορούσε να μελετηθεί με συστηματικό τρόπο. Παρόλα αυτά αξίζει να αναφερθεί σαν ιδιότητα των υμενίων αυτών γιατί παρατηρήθηκε συστηματικά στο σύνολο των φιλμ των νανοσωματιδίων HfO_x που παρασκευάστηκαν με $4.5kV$ και στη συνέχεια οξειδώθηκαν στους $T_{ox} = 250^\circ C$. Στην εικόνα Εικόνα 3.31 οι μέτρησεις αφορούν την ίδια επάφη. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η μέτρηση η οποία χαρακτηρίζεται από μικρή πίεση ακίδας πάνω στην επαφή και ακολούθησαν οι

επόμενες δύο πιέζοντας την ακίδα κάθε φορά περαιτέρω. Το φαινόμενο παρατηρείται και προς τις δύο κατευθύνσεις πίεσης.



Εικόνα 3.31: Χαρακτηριστικές φιλμ νανοσωματιδίων HfO_x πάχους 100nm τα οποία παρασκευάστηκαν για τάση $V_s = 4.5kV$ και $T_{ox} = 250^\circ C$. Οι καμπύλες αφορούν την ίδια ηλεκτρική επαφή. Ο λόγος που διαφέρουν μεταξύ τους οφείλεται στη πίεση που ασκείται από την ακίδα στην επαφή.

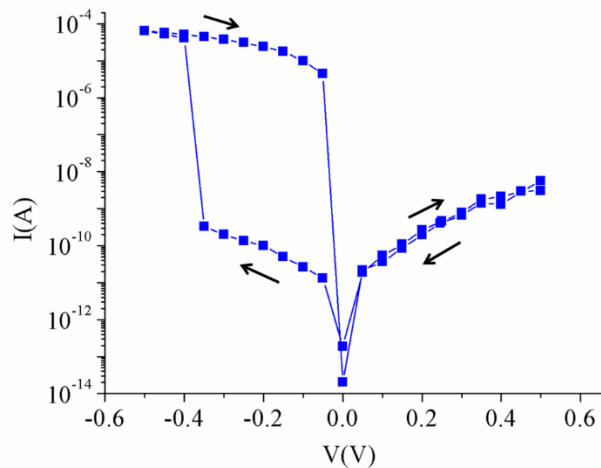
Από τα παραπάνω δεδομένα φαίνεται ότι το υλικό έχει πιεζοωμική (piezoresistive) συμπεριφορά. Η πιεζοωμική συμπεριφορά αφορά τη μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης ενός υλικού εξαιτίας της εφαρμογής κάποιου μηχανικού φορτίου. Μία πρώτη προσέγγιση στην ερμηνεία αυτής της παρατήρησης βασίζεται στο γεγονός ότι τα συγκεκριμένα φιλμ HfO_{2-x} δεν έχουν οξειδωθεί πλήρως αφού στα διαγράμματα XRD ανιχνεύονται κορυφές Hf. Συνεπώς ίσως αυτή η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη πίεση της ακίδας να οφείλεται στο γεγονός, ότι κατά την εξάσκηση πίεσης το οξείδιο HfO_2 που περιβάλλει το Hf συμπιέζεται (λεπταίνει), και άρα αυξάνει η πιθανότητα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του πυρήνα του Hf να διαπεράσουν το μονωτικό διάκενο που τα χωρίζει από το γειτονικό πυρήνα Hf, μέσω του φαινομένου σήραγγας (Εικόνα 3.32). Μία άλλη πιθανή εξήγηση είναι ότι εξαιτίας της πορώδους δομής του φιλμ, πιέζοντας το έρχονται σε επαφή περιοχές μεταλλικού Hf και η αντίσταση μικραίνει. Τέτοια φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί σε νανοσωματίδια με δομή μεταλλικού πυρήνα –μονωτικού κελυφούς και έχουν βρει εφαρμογές σε αισθητήρες πίεσης [29].



Εικόνα 3.32: Το μονωτικό διάκενο μεταξύ των μεταλλικών περιοχών Hf.

Συμπεριφορά μη πτητικής μνήμης

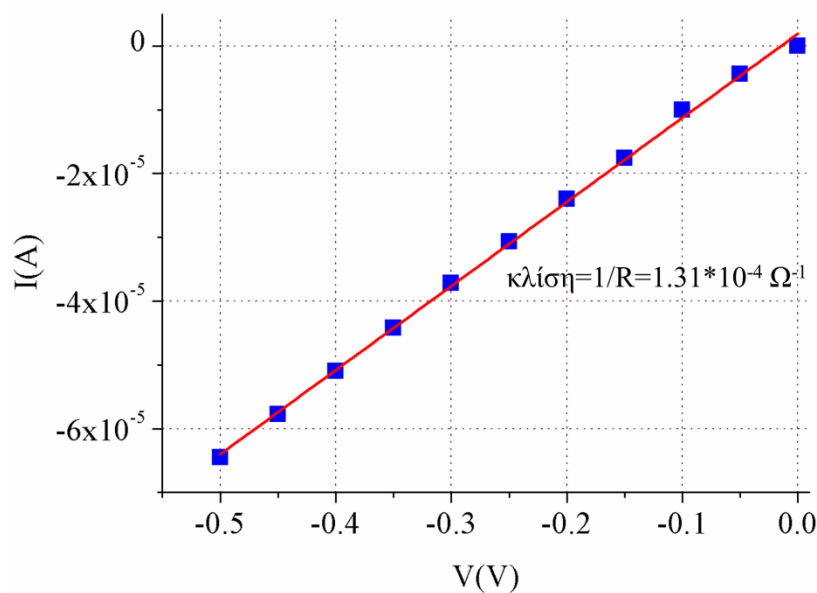
Τα υμένια νανοσωματιδίων Hf τα οποία παρασκευαστήκαν με τάση υποστρώματος $V_s=4.5kV$ και στη συνέχεια οξειδώθηκαν σε θερμοκρασία $T_{ox}=250^\circ C$ μελετήθηκαν ως προς το φαινόμενο της ηλεκτρικής υστέρησης. Η διάταξη η οποία χαρακτηρίστηκε είχε τη δομή Au/HfO_{2-x}/Au. Το υμένιο HfO_{2-x} είχε πάχος 100nm. Οι διατάξεις αυτές ανέδειξαν κυρίως συμπεριφορά πτητικής μνήμης (threshold switching), αφού η πιο συχνή μορφή της χαρακτηριστικής καμπύλη I-V είναι αυτή που φαίνεται στην εικόνα Εικόνα 3.33.



Εικόνα 3.33: Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης υμενίου νανοσωματιδίων HfO_{2-x} το οποίο παρασκευάστηκε για τάση υποστρώματος $V_s=4.5kV$ και οξειδώθηκε θερμικά σε $T_{ox}=250^\circ C$.

Όταν η τιμή της τάσης σαρώνεται μεταξύ 0V και -0.5V, το ρεύμα εκτινάσσεται απότομα από $I=3 \cdot 10^{-10}$ A στα $I=5 \cdot 10^{-5}$ A για τάση $V=-0.35$ V. Στο σημείο αυτό η διάταξη μεταβαίνει από τη κατάσταση υψηλής (HRS) στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης (LRS). Κατά τη σάρωση της τάσης από -0.5V στα 0V, η τιμή του ρεύματος διατηρείται υψηλή και μόλις η τάση μηδενιστεί η διάταξη μεταβαίνει ξανά στη κατάσταση υψηλής αντίστασης (HRS). Για τάση ανάγνωσης μεταξύ $V_{th}=-0.35$ V και $V=-0.05$ V ο λόγος HRS προς LRS είναι $\frac{R_{off}}{R_{on}} \sim 10^5$, ενώ η τιμή της κλίσης turn-on (turn-on slope) είναι απότομη και ίση με 10mV/dec (διότι για βήμα 0.05V το ρεύμα αυξάνει 5τάξεις μεγέθους).

Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων V-I κατά τη σάρωση της τάσης από -0.5V στα 0V είναι ευθεία γραμμή, γεγονός που σημαίνει ότι ο μηχανισμός αγωγιμότητας στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης είναι ωμικός (LRS) (Εικόνα 3.34). Από τη κλίση της ευθείας η αντίσταση υπολογίζεται ίση με $R=7$ k Ω .

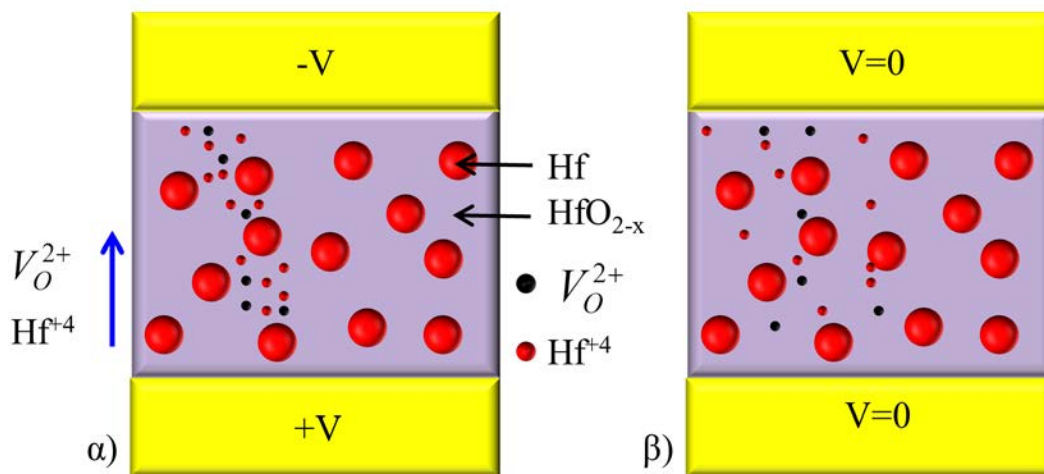


Εικόνα 3.34: Προσομοίωση (κόκκινη γραμμή) πειραματικών δεδομένων (μπλε σημεία) της καμπύλης I-V ενώ η διάταξη βρίσκεται σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης.

Οι διατάξεις αυτές έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τις διατάξεις πτητικών μνημών που περιείχαν νανοσωματίδια Hf (Au/Ti/TiO₂/Hf NPs/Au, βλέπε παράγραφο 4.6). Για τους ίδιους λόγους που αναφέρονται στη παράγραφο 3.6, η μεταλλική συμπεριφορά στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης και η απότομη εκτίναξη του ρεύματος που παρατηρείται στις χαρακτηριστικές I-V (Εικόνα 3.33) γίνεται η

υπόθεση ότι η μετάβαση μεταξύ των δύο καταστάσεων οφείλεται στο σχηματισμό ενός αγώγιμου νήματος το οποίο αποτελείται από Hf και κενές θέσεις οξυγόνου.

Όταν εφαρμόζεται αρνητική τάση κενές θέσεις οξυγόνου κινούνται από την άνοδο προς τη κάθοδο. Ταυτόχρονα χαλαρά προσδεδεμένα άτομα Hf οξειδώνονται σε ιόντα Hf^{+4} ($\text{Hf} \rightarrow \text{Hf}^{+4} + 4\text{e}^-$). Τα ιόντα Hf^{+4} κινούνται υπό την επίδραση του πεδίου προς την κάθοδο όπου και ανάγονται σχηματίζοντας μεταλλικό Hf ($\text{Hf}^{+4} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Hf}$). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα νήμα αποτελούμενο από άτομα Hf και κενές θέσεις οξυγόνου το οποίο μεγαλώνει από την κάθοδο προς την άνοδο (Εικόνα 3.35α). Όταν το νήμα φτάσει στην άνοδο η διάταξη βραχυκυκλώνει και μεταβαίνει σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Μόλις το πεδίο μηδενιστεί, το αγώγιμο νήμα καταστρέφεται εξαιτίας της θερμικής διάχυση των ατόμων Hf και των κενών θέσεων οξυγόνου (Εικόνα 3.35β).



Εικόνα 3.35: α) Σχηματική απεικόνιση της κίνησης των ιόντων κατά την εφαρμογή αρνητικής τάσης. Η μετάβαση της διάταξης σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης οφείλεται στη δημιουργία ενός αγώγιμου νήματος αποτελούμενο από άτομα Hf και κενές θέσεις οξυγόνου. β) Σχηματική απεικόνιση της κίνησης των ιόντων όταν δεν εφαρμόζεται τάση. Η διάλυση του αγώγιμου νήματος οφείλεται θερμική διάχυση των φορέων.

Θεωρώντας ότι το νήμα έχει κυλινδρικό σχήμα, υπολογίστηκε η διάμετρος του από τη σχέση 3.5:

$$R_{\text{LRS}} = \rho_{\text{fil}} \frac{4L}{\pi D^2} \quad (3.5)$$

όπου R_{LRH} η αντίσταση της διάταξης στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης. ($R_{LRH}=8 \text{ k}\Omega$ όπως υπολογίστηκε από τη προσομοίωση Εικόνα 3.30), L το μήκος του αγώγιμου νήματος ($L\sim 100\text{nm}$ όσο το πάχος του TiO_2), ρ_{fil} η ειδική αντίσταση του αγώγιμου νήματος (αν θεωρηθεί ότι το νήμα αποτελείται μόνο από Hf $\rho_{\text{Hf}}\sim 331 \text{ n}\Omega\text{m}$, ενώ θεωρηθεί ότι το νήμα αποτελείται μόνο από κενές θέσεις οξυγόνου $\rho_{\text{Vo}}\sim 10^{-4} \text{ }\Omega\text{m}$) και D η διάμετρος του νήματος.

Από τη παραπάνω σχέση και θεωρώντας ότι το νήμα αποτελείται μόνο από κενές θέσεις οξυγόνου η διάμετρος του υπολογίζεται ίση με $\sim 40\text{nm}$ ενώ αν θεωρηθεί ότι το νήμα αποτελείται μόνο από άτομα Hf η διάμετρος του υπολογίζεται ίση με $\sim 2.5\text{nm}$. Αυτές οι τιμές διαμέτρου που υπολογίστηκαν είναι στα πλαίσια που αναφέρονται και στη βιβλιογραφία.

3.11 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός υμενίων νανοσωματιδίων Hf που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της ενεργητικής εναπόθεσης νανοσωματιδίων. Κατά τη τεχνική αυτή τα ηλεκτρικά φορτισμένα νανοσωματίδια επιταχύνθηκαν προς το υπόστρωμα στο οποίο εφαρμοζόταν ηλεκτρική τάση 2kV και 4.5kV. Η μεταβολή της ενέργειας με την οποία τα νανοσωματίδια κατέφθασαν στο υπόστρωμα οδήγησε σε μεταβολή των ιδιοτήτων του υμενίου που σχημάτισαν. Τα υμένια που παρασκευάστηκαν με αυτή τη μέθοδο μελετήθηκαν ως προς τη δομή, τη σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας, το πορώδες και τη τραχύτητα. Τα υμένια χαρακτηρίστηκαν με μικροσκοπία ατομικής διέλευσης (TEM) και φάνηκε ότι η εφαρμογή τάσης 2kV οδηγεί σε παραμόρφωση των νανοσωματιδίων Hf χωρίς ωστόσο να χάνουν την ακεραιότητά τους, ενώ η εφαρμογή τάσης 4.5kV οδηγεί σε κατακερματισμό των νανοσωματιδίων τα οποία παύουν να διατηρούνται σαν δομές. Εικόνες HRTEM έδειξαν ότι και στις δύο περιπτώσεις τάσης υποστρώματος σχηματίζονται νανοκρυσταλλικά υμένια εξαγωνικού Hf. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώθηκε και από το χαρακτηρισμό των υμενίων με περίθλαση ακτίνων-X όπου φάνηκαν διαπλατυσμένες οι κορυφές του εξαγωνικού Hf. Μετρήσεις νανοδιείσδυσης έδειξαν ότι τα υμένια νανοσωματιδίων Hf που παρασκευάστηκαν με εφαρμογή τάσης στο υπόστρωμα εμφανίζουν αυξημένη σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τα υμένια νανοσωματιδίων που παρασκευάζονται χωρίς εφαρμογή τάσης. Επιπλέον ο υπολογισμός του πορώδους

των υμενίων έδειξε ότι η εφαρμογή τάσης στο υπόστρωμα οδηγεί σε μείωση του πορώδους και άρα στο σχηματισμό πιο συμπαγών φιλμ. Επίσης η εφαρμογή τάσης οδηγεί σε λείανση των επιφανειών των φιλμ των νανοσωματιδίων. Τέλος με τη τεχνική αυτή κατασκευάστηκαν τρισδιάστατες δομές νανοσωματιδίων Hf ύψους ~70nm.

Επιπλέον υμένια νανοσωματιδίων Hf που παρασκευάστηκαν με 4.5kV οξειδώθηκαν θερμικά στους $T=250^{\circ}\text{C}$ και χρησιμοποιήθηκαν στη θέση του μονωτή διατάξεων με δομή MIM (μέταλλο- μονωτής - μέταλλο) που αναπτύχθηκαν. Από ηλεκτρικές μετρήσεις I-V φαίνεται ότι οι διατάξεις παρουσιάζουν πιεζοωμική συμπεριφορά. Τέλος οι συγκεκριμένες διατάξεις μελετήθηκαν ως μνήμες εναλλαγής αντίστασης και έδειξαν ότι συμπεριφέρονται κυρίως ως πτητικές μνήμες με λόγους υψηλής προς χαμηλής αντίστασης ίσους με $\sim 10^5$.

Αναφορές

1. M. Moseler, O. Rattunde, J. Nordiek, H. Haberland, “On the origin of surface smoothing by energetic cluster impact: Molecular dynamics simulation and mesoscopic modeling”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, (2000) 164-165, 522-536.
2. V. Popok, E.B. Campbell “Beams of atomic clusters: effects on impact with solids”, *Reviews in Advanced Sciences and Engineering*, (2006), 11, 19-45.
3. V. Popok, I. Barke, E.B. Campbell, K.H. Meiwes-Broer, “Cluster-surface interaction: from soft landing to implantation”, *Surface Scientific Reports*, (2011), 66, 347-377.
4. W. Harbich, “Metal Clusters at Surfaces” ,Springer-Berlin, (2000).
5. H. Haberland, Insepov, Moseler, “Molecular dynamics simulation of thin film growth by energetic cluster impact”, *Physical Review B*, (1995), 51, 16.
6. H. Haberland, “Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, (1992), 10.
7. A.H. Kean, L. Allers, “The Analysis of Coatings Produced by Accelerated Nanoparticles”, *NSTI-Nanotechnology Conference* (2006).
8. R. Johnston, “Atomic and Molecular Clusters”, Taylor and Johnson, (2002)
9. I. Shyjumon, M. Gopidhan, O. Ivanova, M. Quaaas, H. Wulff, C.A Hlm, R. Rippler, “Structural deformation, melting point and lattice parameter studies of size selected silver clusters”, *The European Physical Journal D*, (2006), 37, 409-415.
10. H. Gleiter, *Nanostructured materials: State of the art and perspectives*, *Nanostructured Materials*, (1995), 6, 3-14.
11. X. Zhu, R. Birringer, U. Herr, H. Gleiter, “X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials”, *Physical Review B*, (1987), 35, 17.
12. W.C Oliver, G.M Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”, *Journal of Material Research*, (1992), 7.
13. Y. V. Vorobiev, P. P. Horley, J. Hernández-Borja, H. E. Esparza-Ponce, R. Ramirez-Bon, P. Vorobiev, C. Perez, J. Gonzalez-Hernandez, “The effects of porosity on optical properties of semiconductor chalcogenide films obtained by the chemical bath deposition” , *Nanoscale Research Letters*, (2012),7, 483.

14. G. Dubois , W. Volksen, T.E. Magbitang, M.H. Sherwood, R. D. Miller, D. M. Gage, R. H. Dauskardt, “Superior mechanical properties of dense and porous organic/inorganic hybrid thin films”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* , (2008), 48, 187.
15. D. J. Wales, J. Grand, V. P. Ting, R.D. Burke, K. J. Edler, C. R. Bowen, S. Mintovab, A. D. Burrows, “Gas sensing using porous materials for automotive applications”, *Chemical Society Review*, (2015), 44, 4290.
16. T.D. Nguyen, C. T. Dinhb, T. O. Do, “Tailoring the assembly, interfaces, and porosity of nanostructures toward enhanced catalytic activity”, *Chemical Communications*, (2015), 51, 624.
17. N. Ramakrishnan, V. Arunachalam, Effective elastic moduli of porous solids, *Journal of Materials Science*, (1990), 25 , 3930-3937.
18. O. Rattunde, M. Moseler, A. Hafele, J. Kraft, D. Rieser, H. Haberland, “Surface smoothing by energetic cluster impact”, *Journal of Applied Physics*, (2001), 90.
19. D. Meyer, M. Faheem, M. Campanell, J. Antony, A. Sharma, Y. Qiang, “Magnetic Nanocrystalline Films Softened by Obliquely Accelerating Iron Nanoclusters”, *IEEE Transactions on Magnetics*, (2007), 43.
20. P. D. Desal, T.K. Chu, H.M James, C.Y. Ho. “Electrical resistivity of selected elements”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, (1984), 13, 4.
21. M.C. Salvadori, A.R. Vaz, R.J. Farias, M. Cattani, “Electrical resistivity of nanostructured platinum and gold thin films”, *Surface Review and Letters*, (2004), 11, 223–227.
22. H. Zenga, Y. Wua, J. Zhang, C. Kuanga, M.Yueb, S. Zhoua, “Grain size-dependent electrical resistivity of bulk nanocrystalline Gd metals “, *Progress in Natural Science: Material International*, (2013), 18-22.
23. L.Yang, J. Zhu, J.Bai, Y. Zhu , B. Dai, H. Yu, Z. J. J. Han, “Plasma exposure inducing crystallization of indium oxide film with improved electrical and mechanical properties at room temperature”, *Journal of Material Science*, (2014), 49, 5955–5960.
24. H. Ohsaki, Y. Shibayama, A. Nakajim, A. Kinbara, T. Watanabe, “Plasma treatment for crystallization of amorphous thin films”, *Thin Solid Films*, (2006), 502, 63 – 66.
25. J. An, T. Usui, M. Logar, J. Park, D. Thian, S Kim, K. Kim, F. B. Prinz, “Plasma Processing for Crystallization and Densification of Atomic Layer Deposition BaTiO₃ Thin Films”, *ACS Applied Materials Interfaces*, (2014), 6, 10656–10660.

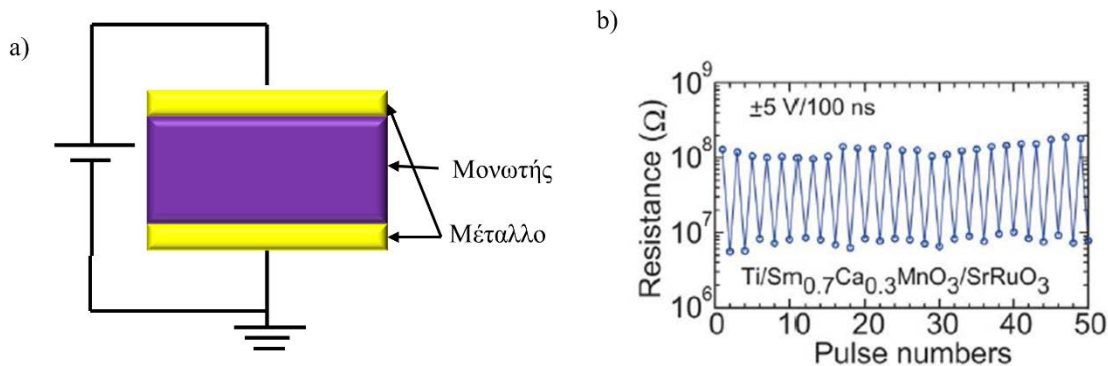
26. H. Mehrer, "Diffusion in Solids", Springer Series in Solid State Science, (2007).
27. F. Bourgeois, P. Gergaud, H. Renevie C. Leclere, G. Feuillet, "Low temperature oxidation mechanisms of nanocrystalline magnetite thin film", Journal of Applied Physics, (2013), 113, 013510.
28. Y. Yina, L. Hanga, S. Zhangc, X. L. Buic, "Thermal oxidation properties of titanium nitride and titanium–aluminum nitride materials — A perspective for high temperature air-stable solar selective absorber applications", (2007), 515, 2829–2832.
29. E. K. Athanassiou, F. Krumeich, R. N. Grass, W. J. Stark, "Advanced Piezoresistance of Extended Metal-Insulator Core-Shell Nanoparticle Assemblies", Physical Review Letters, (2008), 101, 166804.
30. M. Saadi, P. Gonon, C. Vallee, C. Mannequin, H. Grampeix, E. Jalaguier, F. Jomni, A. Bsiesy, "On the mechanisms of cation injection in conducting bridge memories: The case of HfO₂ in contact with noble metal anodes (Au, Cu, Ag)", Journal of Applied Physics, (2016), 119, 114501.
31. M. I. Dafinone, G. Feng, T. Brugarolas, K. E. Tettey, D. Lee, "Mechanical Reinforcement of Nanoparticle Thin Films Using Atomic Layer Deposition", ACS Nano, (2011), 5 , 5078–5087.
32. W. Heni, L. Vonna, H. Haidara, "Experimental characterization of the nanoparticle size effect on the mechanical stability of nanoparticle-based coatings", Nano Letters, (2015), 15, 442–449.
33. I. S. Bayer, "On the Durability andWear Resistance of Transparent Superhydrophobic Coatings, Coatings", (2017), 7, 12.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Μη πτητικές μνήμες μεταβαλλόμενης αντίστασης (ReRam)

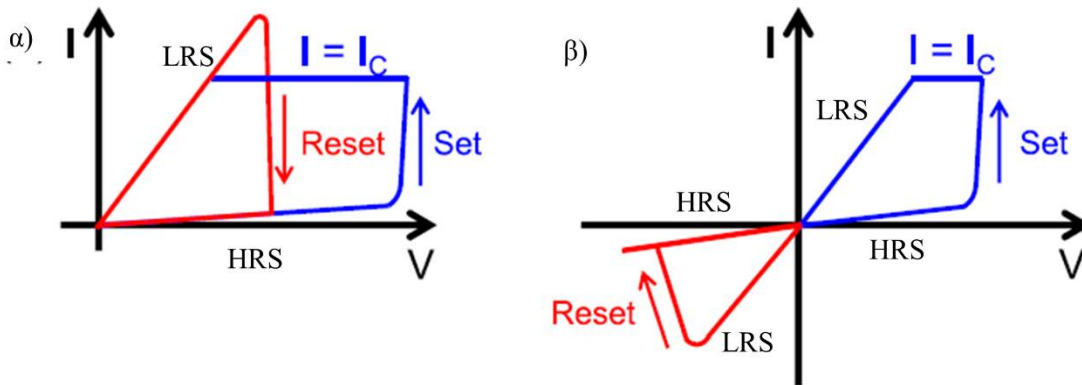
Ως μνήμες μεταβαλλόμενης αντίστασης ορίζονται οι διατάξεις οι οποίες διαθέτουν ένα ενεργό ημιαγώγιμο/μονωτικό στρώμα το οποίο έχει την ιδιότητα να αλλάζει υπό συνθήκες τη τιμή της αντίστασής του. Οι διατάξεις αυτές μπορούν και μεταβαίνουν από τιμές υψηλής αντίστασης, που αντιστοιχούν σε ένα μονωτή, σε τιμές χαμηλής αντίστασης, που αντιστοιχούν σε ένα μέταλλο. Η μετάβαση μεταξύ των δύο καταστάσεων είναι αντιστρεπτή, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται δύο καταστάσεις αντίστασης οι οποίες χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση πληροφορίας.

Οι μνήμες μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας έχουν δομή πυκνωτή, όπου ένα αγωγίμο η ημιαγώγιμο στρώμα παρεμβάλλεται μεταξύ δύο μεταλλικών επαφών (δομή μετάλλου/μονωτή/μέταλλου -MIM) (Εικόνα 4.1). Κατά την εφαρμογή παλμών τάσης κατάλληλης χρονικής διάρκειας και έντασης, οι διατάξεις αυτές μπορούν και μεταβαίνουν μεταξύ της κατάστασης υψηλής αντίστασης (High Resistance State-HRS) και της κατάστασης χαμηλής αντίστασης (Low Resistance State-LRS). [1, 2]. Το φαινόμενο της εναλλαγής αντίστασης έχει παρατηρηθεί σε μία ευρεία κατηγορία οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, όπως το TiO_2 [3], Cu_2O [5], NiO [4], HfO_2 [6], Ta_2O_5 [7].



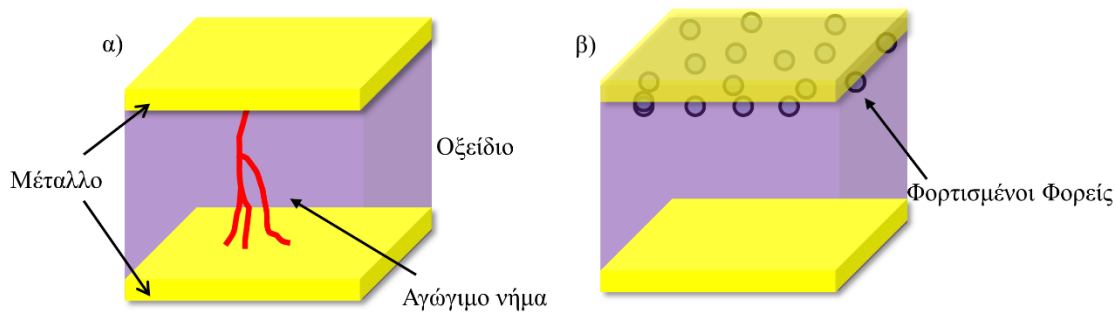
Εικόνα 4.1: α) Σχηματική αναπαράσταση δομής MIM μνημών εναλλαγής αντίστασης. β) Εναλλαγή αντίστασης σε διάταξη MIM κατά την εφαρμογή παλμών [1].

Οι μνήμες μεταβαλλόμενης αντίστασης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες τις μονοπολικές και τις διπολικές. Στις μονοπολικές μνήμες η εναλλαγή της αντίστασης εξαρτάται από την ένταση της εφαρμοζόμενης τάσης και όχι από τη πόλωση της, και άρα η μετάβαση μεταξύ των δύο καταστάσεων αντίστασης γίνεται για την ίδια πόλωση. Αντίθετα στις διπολικές μνήμες η μετάβαση μεταξύ των δύο καταστάσεων εξαρτάται από τη πόλωση της εφαρμοζόμενης τάσης, και η μετάβαση μεταξύ των δύο καταστάσεων αντίστασης γίνεται για διαφορετικές πολώσεις. (Εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.2: Καμπύλες ρεύματος τάσης για α) μονοπολικές β) Διπολικές μνήμες εναλλαγής αντίστασης [8].

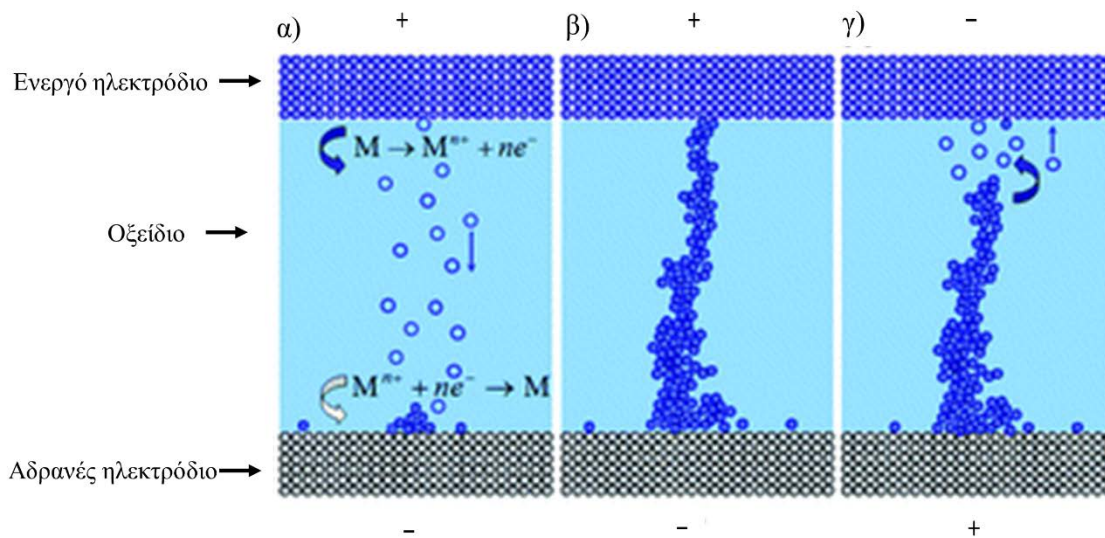
Οι επικρατέστεροι μηχανισμοί εναλλαγής αντίστασης είναι δύο. Ο πρώτος μηχανισμός σχετίζεται με τη δημιουργία (LRS) και τη καταστροφή (HRS) ενός αγωγικού νήματος εντός του όγκου του μονωτή (filamentary type switching), το οποίο μπορεί να αποτελείται από μεταλλικά ιόντα, κενά οξυγόνου ή μπορεί να συνυπάρχουν και τα δύο. Ενώ ο δεύτερος μηχανισμός σχετίζεται με την τροποποίηση της αντίστασης της διεπιφάνειας μεταξύ του μονωτή και του μετάλλου (interface type switching) [1] (Εικόνα 4.3). Πειραματικά οι δύο μηχανισμοί ξεχωρίζουν μεταξύ τους από την εξάρτηση ή μη του ρεύματος από την επιφάνεια της επαφής όταν η διάταξη είναι σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Από ότι έχει παρατηρηθεί όταν επικρατεί ο μηχανισμός δημιουργίας αγωγικού νήματος δεν παρατηρείται εξάρτηση του ρεύματος από το εμβαδόν των επαφών. Αντίθετα στη περίπτωση όπου ο μηχανισμός εναλλαγής της αντίστασης οφείλεται σε διεπιφανειακά φαινόμενα τότε παρατηρείται εξάρτηση του ρεύματος από το εμβαδόν των επαφών [1, 9].



Εικόνα 4.3: Σχηματική απεικόνιση των μηχανισμών εναλλαγής αντίστασης. Εναλλαγή αντίστασης λόγω α) σχηματισμού/καταστροφής αγώγιμου νήματος β) τροποποίηση της αντίστασης της διεπιφάνειας μετάλλου/μονωτή.

4.1.1 Εναλλαγή αντίστασης λόγω σχηματισμού αγώγιμου νήματος

Υπάρχουν δύο κατηγορίες αγώγιμων νημάτων. Στη μία το αγώγιμο νήμα αποτελείται από άτομα μετάλλου (electrochemical memory-ECM) ενώ στην άλλη είναι μία έντονα υποστοιχειομετρική περιοχή οξειδίου του μετάλλου (valence change memory-VCM). Στη περίπτωση όπου το μεταλλικό νήμα σχηματίζεται από άτομα μετάλλου, η διάταξη μνήμης αποτελείται από έναν στερεό ηλεκτρολύτη, μία ηλεκτρική επαφή από κάποιο ενεργό μέταλλο (active metal) και μία ηλεκτρική επαφή από κάποιο αδρανές μέταλλο (Pt, Au, W). Ως ενεργό μέταλλο εννοείται ένα υλικό τα ιόντα του οποίου συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Στη περίπτωση των μνημών εναλλαγής αντίστασης τέτοια μέταλλα είναι ο Cu, ο Ag [9, 10] ενώ σε πολύ πρόσφατες δημοσιεύσεις έχει βρεθεί ότι είναι και το Ti, το Hf και το Ta [11, 12]. Κατά την εφαρμογή θετικής τάσης στο ενεργό μεταλλικό ηλεκτρόδιο, το μέταλλο οξειδώνεται $M \rightarrow M^{z+} + ze^{-}$ και μεταλλικά κατιόντα M^{z+} κινούνται προς την κάθοδο όπου και ανάγονται από ηλεκτρόνια $M^{z+} + ze^{-} \rightarrow M$ (Εικόνα 4.4β). Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται μία μεταλλική προεξοχή η οποία σταδιακά μεγαλώνει και μόλις καταλήξει στην άνοδο η διάταξη έχει μεταβεί στη κατάσταση LRS (χαμηλής αντίστασης) (Εικόνα 4.4β). Με την αντιστροφή της πόλωσης συμβαίνει η αντίστροφη διαδικασία, το νήμα διαλύεται στο πιο λεπτό σημείο του, διακόπτεται και το σύστημα μεταβαίνει στη κατάσταση HRS (υψηλής αντίστασης) (Εικόνα 4.4γ). [9]



Εικόνα 4.4: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού δημιουργίας μεταλλικού νήματος σε μνήμες εναλλαγής αντίστασης ECM-ReRam: α) Μεταλλικά κατιόντα κινούνται προς την κάθοδο όπου ανάγονται. β) Δημιουργία μεταλλικού νήματος αναπτυσσόμενο προς την άνοδο γ) Διάλυση του νήματος λόγω αντιστροφής της πόλωσης. [9]

Στη περίπτωση δημιουργίας αγώγιμου νήματος αποτελούμενο από έντονα υποστοιχειομετρικό οξείδιο του μετάλλου, απαιτείται η ύπαρξη κενών οξυγόνου V_O^{2+} στον όγκο του οξειδίου. Οι κενές θέσεις οξυγόνου είναι σημειακές ατέλειες του διηλεκτρικού με θετικό φορτίο. Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος του διηλεκτρικού οι σημειακές ατέλειες κινούνται στο στερεό δημιουργώντας στο περιοχές (νήματα) υποστοιχειομετρικού οξειδίου του μετάλλου. Όταν αυτές οι περιοχές ενώσουν τις δύο επαφές η διάταξη βραχυκυκλώνει και μεταβαίνει στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης (LRS). Ανάλογα με τη πόλωση του εφαρμοζόμενου πεδίου το νήμα αυτό καταστρέφεται και ξαναδημιουργείται. [13]

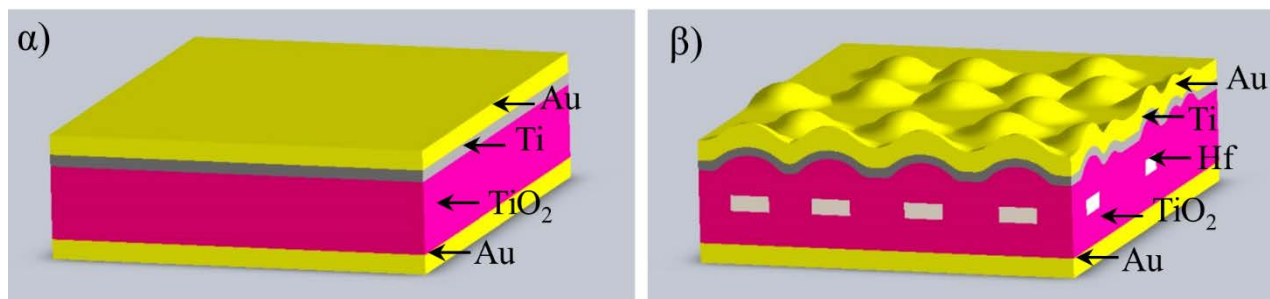
4.1.2 Εναλλαγή αντίστασης λόγω διεπιφανειακών φαινομένων

Στη περίπτωση εναλλαγής αντίστασης λόγω διεπιφανειακών φαινομένων, η διάταξη αποτελείται από το οξείδιο/ημιαγωγό και δύο ηλεκτρικές επαφές, η μία διεπιφάνεια οξειδίου/ μετάλλου έχει μεταλλική συμπεριφορά ενώ η άλλη συμπεριφέρεται σαν επαφή Schottky. Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου

η κίνηση των κενών οξυγόνου οδηγεί σε μεταβολή του φράγματος Schottky με αποτέλεσμα να τροποποιείται η αγωγιμότητα της διάταξης.

4.2 Δομή Μνημών Εναλλαγής αντίστασης TiO_2 με νανοσωματίδια Hf στο κέντρο

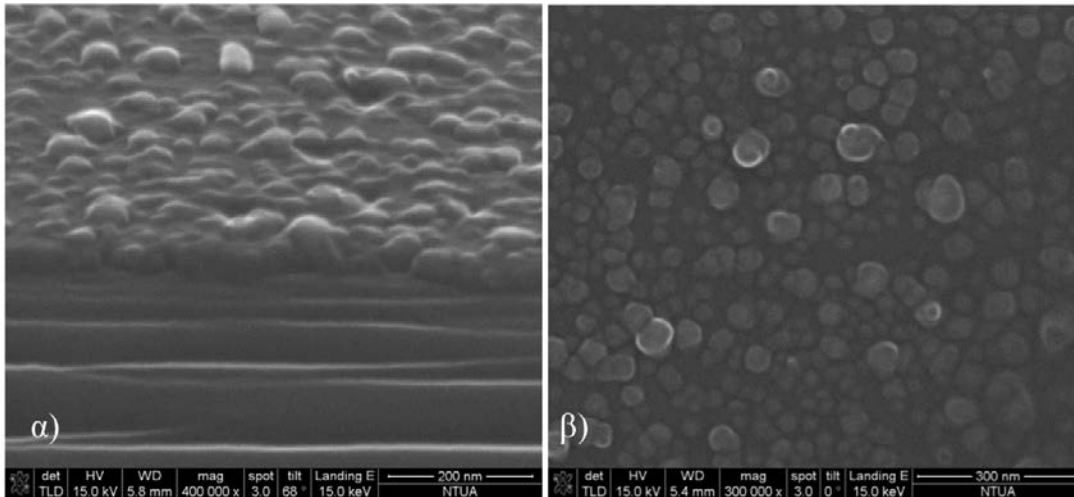
Στη παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν διατάξεις μνήμων εναλλαγής αντίστασης οι οποίες στη θέση του μονωτή είχαν TiO_2 στο κέντρο του οποίου είχαν εναποτεθεί νανοσωματίδια Hf και για ηλεκτρικές επαφές είχαν Au και συνδυασμό Ti/Au. Στην εικόνα Εικόνα 4.5 φαίνεται οι δομές των διατάξεων.



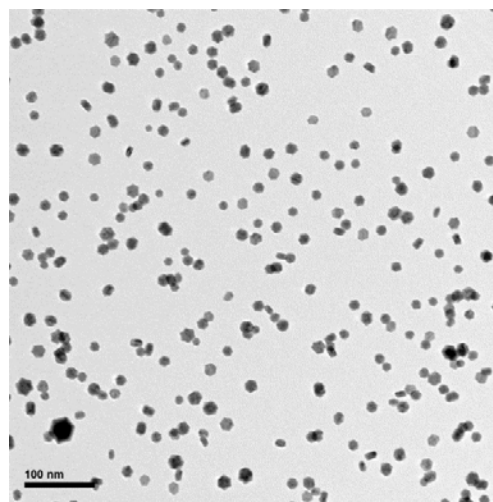
Εικόνα 4.5: Σχηματική απεικόνιση α) δείγματος αναφοράς με τη δομή $\text{Au} / 4 \text{ nm Ti} / 45 \text{ nm TiO}_2 / \text{Au}$ και β) δείγματος $\text{Au} / 4 \text{ nm Ti} / 22 \text{ nm TiO}_2 / \text{Hf NPs} / 22 \text{ nm TiO}_2 / \text{Au}$ με νανοσωματίδια Hf στο κέντρο. Η εικόνα SEM η οποία έχει προστεθεί απεικονίζει το φιλμ TiO_2 πριν προστεθούν οι επαφές Au.

Για να αναπτυχθούν αυτές οι διατάξεις αρχικά σχηματίστηκε η κάτω επαφή πάνω σε επιφάνεια SiO_2 . Η επαφή αποτελούνταν από φιλμ 5nm Ti και 40nm Au τα οποία εναποτέθηκαν με τη μέθοδο εξάχνωσης ηλεκτρονίων. Το Ti χρησιμοποιήθηκε για να εξασφαλίσει τη καλή πρόσφυση του Au πάνω στο SiO_2 . Στη περίπτωση των δειγμάτων που δεν περιείχαν νανοσωματίδια ακολούθησε εναπόθεση 45nm TiO_2 με την μέθοδο της RF μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής. Στα δείγματα που περιείχαν νανοσωματίδια Hf στο κέντρο, ακολούθησε εναπόθεση 22nm TiO_2 , στη συνέχεια εναποτέθηκαν νανοσωματίδια Hf με τη μέθοδο της διακοπόμενης συμπίκνωσης αερίου και τέλος εναποτέθηκαν ξανά 22nm TiO_2 (Εικόνα 4.6). Τα νανοσωματίδια Hf είχαν μέγεθος 15nm x 16nm (ύψος x διάμετρος) και πυκνότητα $6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (Εικόνα 4.7). Πάνω στην επιφάνεια του TiO_2 κατασκευάστηκε η άνω επαφή Au/Ti. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν δομές με αρνητική λιθογραφία στην επιφάνεια του TiO_2 . Οι δομές αυτές είχαν διαστάσεις 100x100μm, 200x200μm, 400x400μm. Ακολούθησε εξάχνωση 4nm Ti και 40nm Au με την

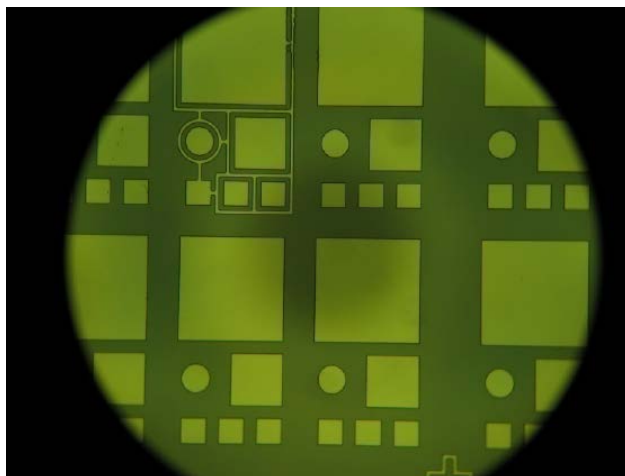
τεχνική της εξάχνωσης δέσμης ηλεκτρονίων. Τέλος αφαιρέθηκε η ρητινή σε ακετόνη και οι διατάξεις ήταν έτοιμες (Εικόνα 4.8) .



Εικόνα 4.6: α) Διατομή και β) επιφάνεια υμενίου $22\text{nmTiO}_2/\text{Hfnp}/22\text{nmTiO}_2$ πάνω σε Si . Η ανάγλυφη δομή της επιφάνειας TiO_2 οφείλεται στα νανοσωματίδια του Hf που βρίσκονται στο κέντρο και διαγράφονται.



Εικόνα 4.7: Εικόνα TEM νανοσωματιδίων Hf διαστάσεων $15\text{nm} \times 16\text{nm}$ (ύψος \times διάμετρος) και πυκνότητας $6 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$.



Εικόνα 4.8: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου επαφών Au που κατασκευάστηκαν πάνω στην επιφάνεια TiO₂.

Για την εναπόθεση υμενίου TiO₂, χρησιμοποιήθηκε μεταλλικός στόχος Ti καθαρότητας 99.99%. Η οξείδωση του Ti σε TiO₂ έγινε κατά την εναπόθεση, με αέριο οξυγόνο το οποίο εισερχόταν στη περιοχή περιμετρικά του μεταλλικού στόχου Ti. Οι συνθήκες εναπόθεσης του TiO₂ φαίνονται στο πίνακα Πίνακας 4.1. Οι συνθήκες εναπόθεσης των νανοσωματιδίων Hf φαίνονται στο πίνακα 2.1 (κεφάλαιο 2).

Πίνακας 4.1: Συνθήκες εναπόθεσης υμενίου TiO₂ με τη μέθοδο της RF μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντόβολης.

Αρχική πίεση θαλάμου:	P=1.2*10 ⁻⁶ mbar
Ισχύς εναπόθεσης:	P=200W
Ροή Ar:	f _{Ar} =10sccm
Ροή O₂:	f _{O₂} =2.5sccm
Πίεση θαλάμου κατά την εναπόθεση:	P=2.7*10 ⁻³ mbar
Ρυθμός εναπόθεσης	0.02A/s

4.3 Ηλεκτρικές μετρήσεις διάταξης Au / Ti / 45nmTiO₂ / Au

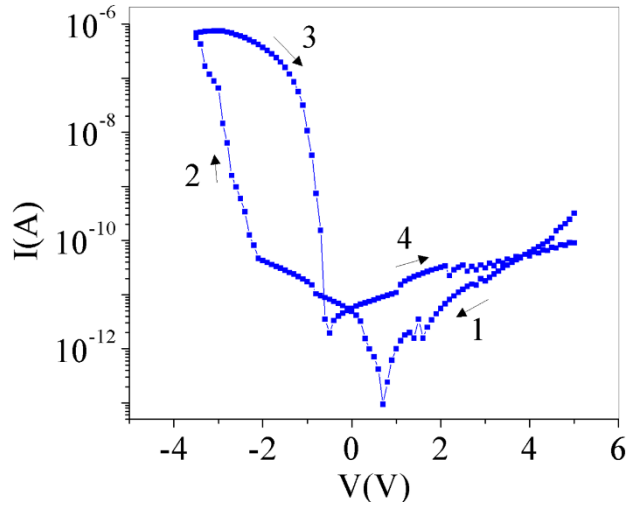
4.3.1 Χαρακτηριστικές καμπύλες διάταξης Au / Ti / 45nmTiO₂ / Au

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις ρεύματος-τάσης στο δείγμα αναφοράς (διάταξη Au / Ti / TiO₂ / Au χωρίς νανοσωματίδια στο κέντρο) . Σε όλες τις μετρήσεις η τάση εφαρμοζόταν στη πάνω επαφή Au / Ti ενώ η κάτω επαφή Au ήταν γειωμένη. Επιπλέον όλες οι μετρήσεις έγιναν σε επαφές διαστάσεων 100μm x 100μm εκτός και εάν αναφέρεται διαφορετικά. Τέλος πριν τις ηλεκτρικές μετρήσεις δεν προηγήθηκε κάποια διαδικασία διηλεκτρικής κατάρρευσης των δειγμάτων.

Μια τυπική καμπύλη ρεύματος-τάσης που αφορά τη διάταξη αναφοράς Au / Ti / TiO₂ / Au απεικονίζεται στην εικόνα Εικόνα 4.9.

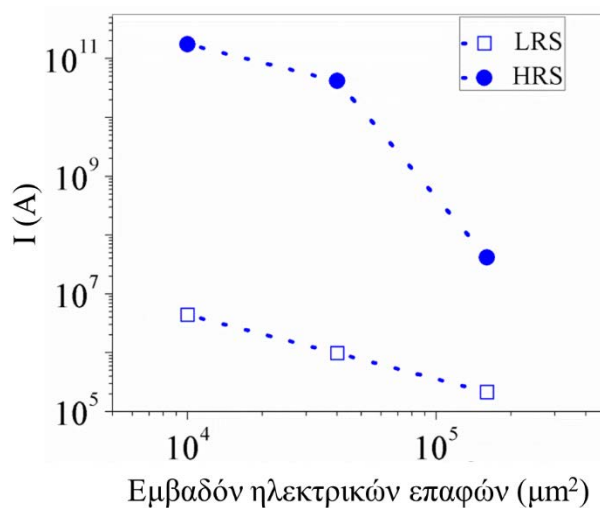
Οι καμπύλη I-V του δείγματος αναφοράς έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά :

- Παρουσιάζει ηλεκτρική υστέρηση χωρίς να έχει προηγηθεί κάποια διαδικασία διηλεκτρικής κατάρρευσης του υλικού. Όταν εφαρμόζεται αρνητική τάση από 0V έως -3.5V, το ρεύμα παρουσιάζει μία σταδιακή αύξηση για τάση -2V, και η διάταξη μεταβαίνει από την κατάσταση υψηλής στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Όταν η τάση γίνεται θετική το ρεύμα παραμένει χαμηλό και η διάταξη μεταβαίνει στη κατάσταση υψηλής αντίστασης. Ο λόγος υψηλής προς χαμηλή αντίσταση είναι ίσος $\frac{R_{on}}{R_{off}} = 5 \cdot 10^3$ για τάση V = -1.5V.
- Η διάταξη παρουσιάζει ανορθωτική συμπεριφορά τόσο στη κατάσταση υψηλής όσο και στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης, με λόγο ανόρθωσης στη κατάσταση υψηλής και στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης ίσο με $R_R^{HRS} = 3 \cdot 10^3$ και $R_R^{LRS} = 2 \cdot 10^4$ μετρημένο για τάση V = ±3V.
- Η διάταξη παρουσιάζει μη μηδενικό ρεύμα για μηδενική τάση V=0V, πιθανόν λόγω φορτίων που έχουν εγκλωβιστεί στο οξειδίο κατά τη διαδικασία παρασκευής του.



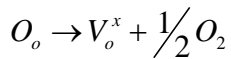
Εικόνα 4.9: Χαρακτηριστική ρεύματος –τάσης δείγματος Au / Ti / TiO₂ / Au .

Για να εξηγηθεί ο μηχανισμός υστέρησης μελετήθηκε η εξάρτηση της αντίστασης από το εμβαδόν των ηλεκτρικών επαφών (Εικόνα 4.10). Για το σκοπό αυτό καταγράφηκαν μετρήσεις I-V σε τετραγωνικές επαφές με διαστάσεις 100x100μm, 200x200μm, 400x400μm. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η αντίσταση είναι αντιστρόφως ανάλογη με το εμβαδόν των επαφών και για τις δύο καταστάσεις αντίστασης.



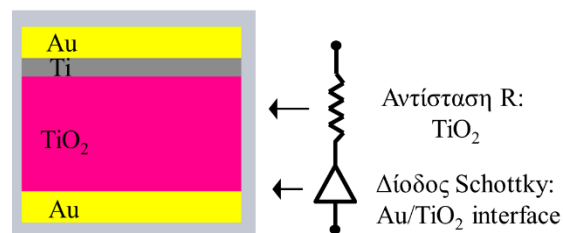
Εικόνα 4.10: Εξάρτηση της αντίστασης από το εμβαδόν των ηλεκτροδίων της διάταξης Au / Ti / TiO₂ / Au στη κατάσταση χαμηλής (LRS) και υψηλής αντίστασης (HRS).

Η ανορθωτική συμπεριφορά του δείγματος σε συνδυασμό με την εξάρτηση του ρεύματος από των εμβαδόν των επαφών και στις δύο καταστάσεις αντίστασης είναι ενδεικτική ότι ο μηχανισμός υστέρησης οφείλεται σε διεπιφανειακά φαινόμενα μεταξύ των ηλεκτρικών επαφών και του TiO_2 και όχι στη δημιουργία κάποιου αγώγιμου νήματος [14-16]. Το TiO_2 θεωρείται ημιαγωγός n-type εξαιτίας των κενών οξυγόνου V_o^{2+} που περιέχει, τα οποία θεωρούνται δότες ηλεκτρονίων [17]. Τα κενά οξυγόνου δημιουργούνται όταν κάποιο άτομο οξυγόνου εγκαταλείπει τη πλεγματική του θέση αφήνοντας πίσω μία κενή θέση οξυγόνου V_o^x .



Ηλεκτρόνια μπορούν να απελευθερωθούν από κενές θέσεις οξυγόνου, οπότε αυτές λειτουργούν σαν δότες ηλεκτρονίων $V_o^x \rightarrow V_o^{+2} + 2e^-$.

Η διεπιφάνεια Ti/TiO_2 θεωρείται ωμική επαφή, διότι το Ti αλληλεπιδρά με το TiO_2 και σχηματίζεται υποστοιχομετρικό TiO_{2-x} με αποτέλεσμα το ενεργειακό φράγμα της διεπιφάνειας Ti/TiO_2 να μειώνεται [18]. Η περιοχή κάτω από την πάνω επαφή Au/Ti χαρακτηρίζεται από την παρουσία υψηλής συγκέντρωσης κενών οξυγόνου V_o^{+2} . Ότι αφορά την κάτω επαφή, η διεπιφάνεια Au/TiO_2 θεωρείται Schottky επαφή μεταξύ μετάλλου και ημιαγωγού n-τύπου. Ο Au είναι ευγενές μέταλλο και δεν σχηματίζει οξειδία με αποτέλεσμα η αλληλεπίδραση του με το TiO_2 να θεωρείται αμελητέα [18]. Με βάση τα παραπάνω η διάταξη μπορεί να ειπωθεί σαν μία Schottky δίοδος (διεπιφάνεια Au/TiO_2) σε σειρά με μία αντίσταση R , η οποία οφείλεται στο TiO_{2-x} και στην ωμική επαφή (διεπιφάνεια $\text{TiO}_{2-x}/\text{Ti}/\text{Au}$) (Εικόνα 4.11). Όταν η τάση είναι θετική η διάταξη είναι ανάστροφα πολωμένη και τα ρεύματα είναι χαμηλά. Ενώ όταν η τάση είναι αρνητική η διάταξη είναι ορθά πολωμένη και παρατηρείται αύξηση ρεύματος. Ο κορεσμός του ρεύματος που παρατηρείται για αρνητικές τάσεις οφείλεται στη σειριακή αντίσταση (Εικόνα 4.9).



Εικόνα 4.11: Προσομοίωση Διάταξης $\text{Au}/\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{Au}$ με μία δίοδο Schottky σε σειρά με μία αντίσταση R .

4.3.2 Προσομοίωση καμπυλών ρεύματος – τάσης

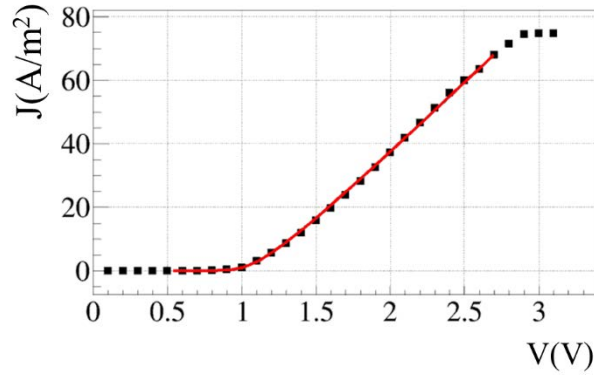
Για τη περαιτέρω διαλεύκανση του μηχανισμού αγωγιμότητας η χαρακτηριστική I-V (Εικόνα 4.9, διαδρομή 3) προσομοιώθηκε με την χαρακτηριστική μίας διόδου Schottky σε σειρά με μία αντίσταση R [19, 20]:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{qV_D}{nkT}\right) = I_0 \exp\left(\frac{q(V - IR)}{nkT}\right) \quad (4.1)$$

$$\text{όπου } I_0 = AA^*T^2 \exp\left(\frac{-q\Phi_B}{kT}\right)$$

Όπου I_0 το ρεύμα κόρου, n ο παράγοντας ιδανικότητας, V_D η τάση κατά μήκος της διόδου, V η εφαρμοζόμενη τάση, R σειριακή αντίσταση που οφείλεται στο TiO_2 και την ωμική επαφή, T η θερμοκρασία, q το φορτίο του ηλεκτρονίου, k η σταθερά Boltzmann, Φ_B το ύψος του φράγματος δυναμικού Schottky, A το ενεργό εμβαδόν των ηλεκτρικών επαφών, A^* η σταθερά Richardson για την επαφή Au/TiO_2 ίση με $1200 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ [21].

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (Εικόνα 4.9, διαδρομή 3) με το παραπάνω μοντέλο είναι αρκετά ικανοποιητικά, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση ότι η συμπεριφορά της διάταξης καθορίζεται από την επαφή Schottky (Εικόνα 4.12). Τα πειραματικά δεδομένα για τάση V μικρότερη των 0.5V τα οποία δεν προσομοιώθηκαν αντιστοιχούν σε κάποιο ρεύμα το οποίο οφείλεται σε ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο το οποίο πιθανόν να δημιουργείται από παγιδευμένα φορτία μέσα στο οξειδίο.



Εικόνα 4.12: Προσομοίωση καμπυλών J - V της διάταξης αναφοράς στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα και η κόκκινη καμπύλη στα θεωρητικά δεδομένα.

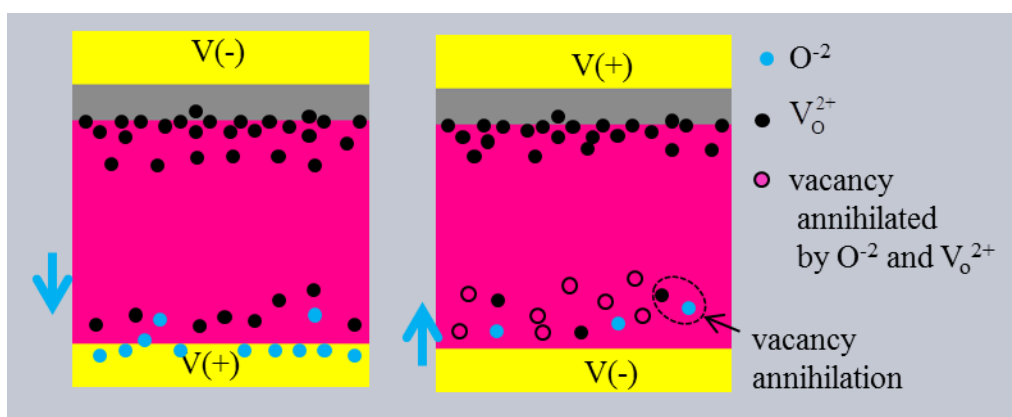
Από τις παραμέτρους της προσομοίωσης υπολογίστηκαν το ύψος του φραγμού δυναμικού Schottky Φ_B , ο παράγοντας ιδανικότητας και η σειριακή αντίσταση R (Πίνακας 4.2). Οι τιμή που υπολογίστηκε για το Φ_B είναι αντίστοιχη με αυτή που συναντάται στη βιβλιογραφία για επαφές Schottky Au/TiO₂ [22]. Επίσης ένας πρόχειρος υπολογισμός της σειριακής αντίστασης από τη χαρακτηριστική I - V όταν το ρεύμα φτάνει σε κορεσμό και το ρεύμα που διαρρέει τη διάταξη καθορίζεται πλέον από την σειριακή αντίσταση (Εικόνα 4.9, διαδρομή 3) υπολογίζεται $R = \frac{V}{I} \approx \frac{2}{10^{-6}} = 2 \text{ M}\Omega$ τιμή πολύ κοντά στην τιμή της R που υπολογίστηκε από τη προσομοίωση.

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικές παράμετροι της διόδου Schottky όπως υπολογίστηκαν από τη προσομοίωση.

Δείγμα	Φ_B (eV)	N	R (Ω)
Au / Ti / TiO ₂ / Au	1.17	2.15	$2.7 \cdot 10^6$

Από τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ηλεκτρική υστέρηση της διάταξης μάλλον οφείλεται σε διεπιφανειακά φαινόμενα κατά μήκος της επαφής Schottky Au / TiO₂. Μία πιθανή εξήγηση είναι

ότι καθώς η τάση μεταβάλλεται από 0V στα -3.5V, μεταβάλλεται το φράγμα δυναμικού Schottky Φ_B και σε αυτό οφείλεται ο βρόγχος ύστερησης που παρατηρείται στις αρνητικές τάσεις (Εικόνα 4.9). Κατά την εφαρμογή αρνητικής τάσης πιθανόν να μετακινούνται ιόντα οξυγόνου από το TiO_2 προς την κάτω επαφή TiO_2/Au αφήνοντας πίσω κενές θέσεις οξυγόνου V_{O}^{+2} . Η διαδικασία αυτή οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης κενών θέσεων οξυγόνου V_{O}^{+2} κατά μήκος της επαφής Schottky TiO_2/Au , με αποτέλεσμα να μειώνεται το φράγμα δυναμικού Schottky και η διάταξη να μεταβαίνει στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης [14]. Μόλις η τάση γίνει θετική τα ιόντα οξυγόνου εισέρχονται και πάλι στον όγκο του TiO_2 όπου επανενώνονται με τις κενές θέσεις οξυγόνου και έτσι η διάταξη μεταβαίνει στην αρχική της κατάσταση. Τα ιόντα οξυγόνου συγκεντρώνονται στη κάτω επαφή Au και μένουν εκεί μέχρι να εφαρμοστεί πεδίο αντίθετης πόλωσης που να τα αναγκάσει να ξαναεισέλθουν στο πλέγμα (Εικόνα 4.13). Το οξυγόνο έχει παρατηρηθεί ότι εγκλωβίζεται με τη μορφή φυσαλίδων κάτω από το στρώμα του TiO_2 σε διατάξεις Pt/ TiO_2 /Pt. [23].



Εικόνα 4.13: Σχηματική απεικόνιση της κίνησης των ιόντων O^{2-} κατά την εφαρμογή τάσης αρνητικής και θετικής πόλωσης.

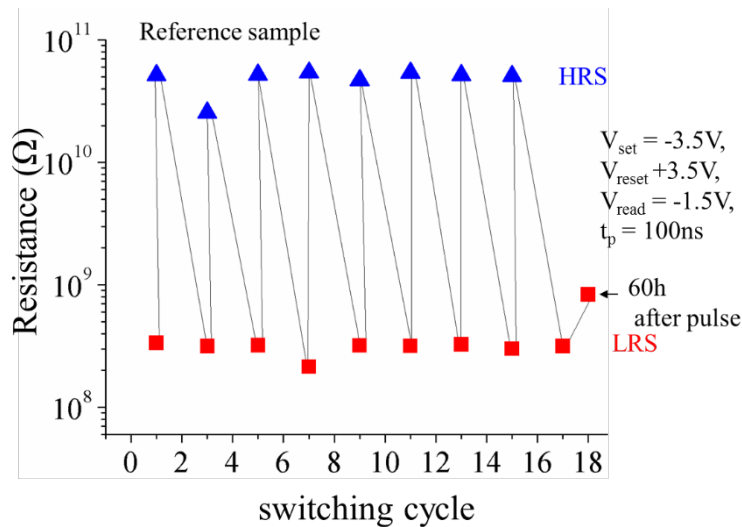
4.3.3 Παλμική λειτουργία

Για να επιβεβαιωθεί ο μη πτητικός χαρακτήρας της μνήμης, ελέγχθηκε η λειτουργία της διάταξης με παλμούς τάσης. Για το σκοπό αυτό εφαρμοζόντουσαν διαδοχικά αρνητικοί $V_{\text{LRS}} = -3.5\text{V}$ και θετικοί παλμοί τάσης $V_{\text{HRS}} = +3.5\text{V}$ χρονοδιάρκειας 100ns, ενώ μετά από την εφαρμογή ενός παλμού καταγραφόταν το ρεύμα για τάση $V_{\text{read}} = -1.5\text{V}$. Η εφαρμογή αρνητικών παλμών οδηγούσε τη διάταξη σε

κατάσταση χαμηλής αντίστασης ενώ η εφαρμογή θετικών παλμών οδηγούσε τη διάταξη σε κατάσταση υψηλής αντίστασης.

Από τις μετρήσεις φαίνεται ότι η διάταξη ανταποκρίνεται στην εφαρμογή παλμών και μεταβαίνει μεταξύ των δύο καταστάσεων LRS και HRS με την εφαρμογή αρνητικών και θετικών παλμών αντίστοιχα. Ο λόγος υψηλής προς χαμηλής αντίστασης βρίσκεται ίσος με $\frac{R_{off}}{R_{on}} \sim 1.6 \cdot 10^2$ (Εικόνα

4.14). Επιπλέον ελέγχθηκε ότι η διάταξη μπορεί να διατηρηθεί σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης σε θερμοκρασία δωματίου πάνω από 60ώρες, με το ρεύμα να παρουσιάζει μία πολύ μικρή μείωση. Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν ότι η διάταξη μπορεί να λειτουργήσει ως μη πτητική μνήμη.



Εικόνα 4.14: Απόκριση της διάταξης Au / Ti / TiO₂ / Au στην εφαρμογή αρνητικών $V_{LRS} = -3.5V$ και θετικών $V_{HRS} = 3.5V$ παλμών τάσης χρονοδιάρκειας $t_p = 100ns$.

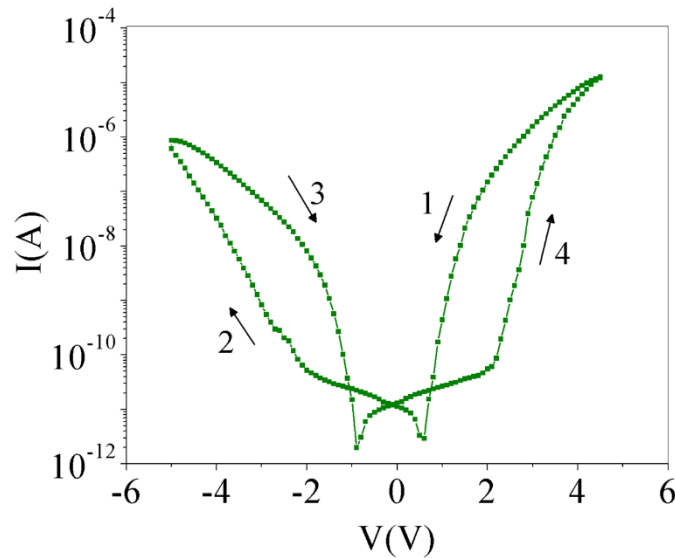
4.4 Ηλεκτρικές μετρήσεις διάταξης Au / Ti / TiO₂ / Hf NPs / TiO₂ / Au

Μετά το χαρακτηρισμό της διάταξης χωρίς νανοσωματίδια Hf ακολούθησε ο χαρακτηρισμός της διάταξης η οποία περιείχε νανοσωματίδια Hf στο κέντρο του φιλμ TiO₂ (Εικόνα 4.5). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για το χαρακτηρισμό ήταν η ίδια με αυτή του δείγματος αναφοράς Au / Ti / TiO₂ / Au .

4.4.1 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης

Κατά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των διατάξεων Au /Ti/ TiO₂/ Hf NPs/ TiO₂/ Au η τάση εφαρμοζόταν στη πάνω επαφή Au / Ti ενώ η κάτω επαφή Au ήταν γειωμένη. Επιπλέον όλες οι μετρήσεις έγιναν σε επαφές διαστάσεων 100μm x 100μm εκτός και ένα αναφέρεται διαφορετικά. Τέλος πριν τις ηλεκτρικές μετρήσεις δεν προηγήθηκε κάποια διαδικασία διηλεκτρικής κατάρρευσης των δειγμάτων.

Μια τυπική καμπύλη ρεύματος-τάσης απεικονίζεται στην εικόνα Εικόνα 4.15.



Εικόνα 4.15: Χαρακτηριστική ρεύματος –τάσης δείγματος Au / Ti / TiO₂ / Hf NPs / TiO₂ / Au .

Η χαρακτηριστική I-V του δείγματος με δομή Au /Ti/ TiO₂ / Hf NPs / TiO₂ / Au έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά :

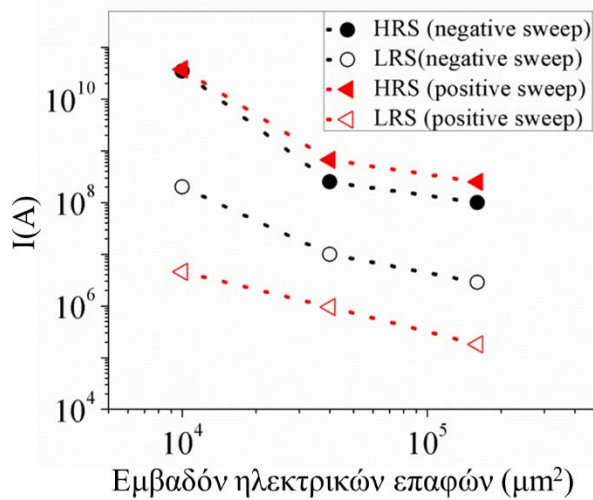
- Παρουσιάζει βρόγχο υστέρησης χωρίς να έχει προηγηθεί κάποια διαδικασία διηλεκτρικής κατάρρευσης του υλικού, για θετικές και για αρνητικές τάσεις. Όταν εφαρμόζεται αρνητική τάση από 0V έως -4.5V, το ρεύμα παρουσιάζει μία σταδιακή αύξηση για τάση -2V, και η διάταξη μεταβαίνει από την κατάσταση υψηλής στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Μέχρι το σημείο αυτό η συμπεριφορά είναι παρόμοια με αυτή του δείγματος αναφοράς. Μόλις η τάση γίνει θετική η διάταξη μεταβαίνει σε κατάσταση υψηλής αντίστασης, ενώ καθώς η τάση μεταβάλλεται μεταξύ 0 και +4.5V το ρεύμα αυξάνεται σταδιακά για τάση V~+2V και η διάταξη μεταβαίνει ξανά σε κατάσταση χαμηλής

αντίστασης. Ο λόγος υψηλής προς χαμηλή αντίσταση είναι ίσος με $\frac{R_{off}}{R_{on}} = 10^3$ για τάση $V = +2V$ και

$$\frac{R_{off}}{R_{on}} = 10^2 \text{ για τάση } V = -2V.$$

- Η διάταξη δεν παρουσιάζει ανορθωτική συμπεριφορά.
- Η διάταξη παρουσιάζει μη μηδενικό ρεύμα για μηδενική τάση $V=0V$, πιθανόν λόγω φορτίων που έχουν εγκλωβιστεί στο οξείδιο κατά τη διαδικασία παρασκευής του.

Όσον αφορά την εξάρτηση του ρεύματος από τον εμβαδόν των ηλεκτρικών επαφών και στη περίπτωση αυτή παρατηρείται το ρεύμα μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με το εμβαδόν των επαφών (Εικόνα 4.16). Το γεγονός αυτό είναι ενδεικτικό ότι και στην περίπτωση αυτή η εμφάνιση της ηλεκτρικής υστέρησης οφείλεται σε διεπιφανειακά φαινόμενα και όχι στη δημιουργία αγωγίμου νήματος [14-16]. Επιπλέον το δείγμα μπορεί να θεωρηθεί ως μία δίοδος Schottky σε σειρά με μία αντίσταση για τους ίδιους λόγους που αναφέρονται και στο δείγμα αναφοράς (Εικόνα 4.11, παράγραφος 4.3.1)

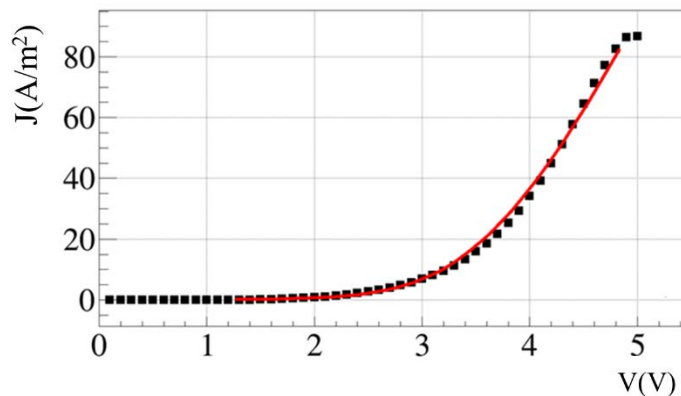


Εικόνα 4.16: Εξάρτηση της αντίστασης από το εμβαδόν των ηλεκτροδίων της διάταξης $Au / Ti / TiO_2 / Hf NPs / TiO_2 / Au$ στη κατάσταση χαμηλής (LRS) και υψηλής αντίστασης (HRS).

4.4.2 Προσομοίωση καμπυλών ρεύματος – τάσης

Η διάταξη Au/Ti/TiO₂/Hf NPs/TiO₂/Au για τους ίδιους λόγους που ισχύουν για το δείγμα αναφοράς (βλέπε παράγραφο 4.3.2) προσομοιώνεται με μία επαφή Schottky (διεπιφάνεια Au/TiO₂) σε σειρά με μία αντίσταση R (λόγω του TiO₂ και της ωμικής επαφής Au/Ti/TiO₂) (σχέση 4.1). Η διαφορά εδώ είναι ότι λόγω της εισαγωγής των νανοσωματιδίων Hf αναμένεται αύξηση της συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου στη περιοχή γύρω από τα νανοσωματίδια. Αυτό συμβαίνει διότι το Hf αλληλεπιδρά με το οξυγόνο του TiO₂, σχηματίζοντας ένα περίβλημα υποστοιχειομετρικού HfO_{2-x}, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζεται και υποστοιχειομετρικό TiO_{2-x}.

Η προσομοίωση της χαρακτηριστικής I-V έγινε στα δεδομένα της διαδρομής 3 της χαρακτηριστικής (Εικόνα 4.15). Όπως φαίνεται στην εικόνα Εικόνα 4.17 η προσομοίωση με το παραπάνω μοντέλο μιας διόδου Schottky σε σειρά μία αντίσταση R είναι ικανοποιητική. Από τις παραμέτρους της προσομοίωσης υπολογίστηκαν το ύψος του φραγμού δυναμικού Schottky Φ_B , ο παράγοντας ιδανικότητας και η σειριακή αντίσταση R (Πίνακας 4.3). Για λόγους σύγκρισης έχουν προστεθεί στο πίνακα Πίνακας 4.3 και τα αποτελέσματα του δείγματος αναφοράς.



Εικόνα 4.17: Προσομοίωση καμπυλών J-V της διάταξης με τα νανοσωματίδια Hf στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα και η κόκκινη καμπύλη στα θεωρητικά δεδομένα.

Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικές παράμετροι της διόδου Schottky όπως υπολογίστηκαν από τη προσομοίωση για το δείγμα αναφοράς και το δείγμα με τα νανοσωματίδια.

Δείγμα	Φ_B (eV)	N	R (Ω)
Au / Ti / TiO ₂ / Au	1.17	2.15	2.7 * 10 ⁶
Au / Ti / TiO ₂ / Hf NPs / TiO ₂ / Au	0.85	15.4	7 * 10 ⁵

Όπως φαίνεται στο πίνακα Πίνακας 4.3 η τιμή της αντίστασης R και του φράγματος δυναμικού Schottky Φ_B στο δείγμα με τα νανοσωματίδια είναι μειωμένη σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι η εισαγωγή των νανοσωματιδίων οδηγεί στην αύξηση των κενών θέσεων οξυγόνου μέσα στο πλέγμα του TiO₂. Επιπλέον παρατηρείται μία μεγάλη αύξηση του παράγοντα ιδανικότητας, η οποία αποδίδεται στην ανομοιομορφη κατανομή των κενών θέσεων οξυγόνου, κατά μήκος της διεπιφάνειας TiO₂/Au, εξαιτίας των νανοσωματιδίων. Υψηλές τιμές του παράγοντα ιδανικότητας μπορούν να προκύψουν εξαιτίας κάποιας ανομοιομορφίας στο πάχος ή στη σύσταση κατά μήκος της διόδου Schottky [24].

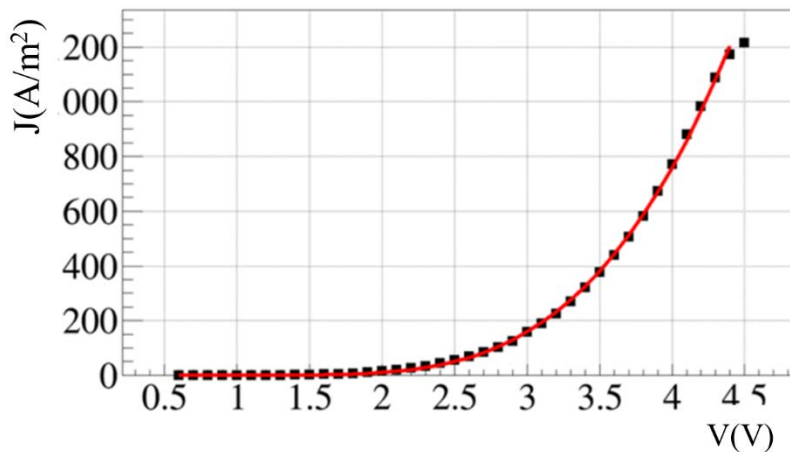
Ότι αφορά το βρόγχο υστέρησης που παρατηρείται για θετικές τάσεις (Εικόνα 4.15) δεν μπορεί να αποδοθεί στη δημιουργία κάποιου αγωγίμου νήματος, διότι δεν παρατηρείται εξάρτηση του ρεύματος από το εμβαδόν των επαφών (Εικόνα 4.16). Το μεγάλο ρεύμα για θετικές τάσεις όταν η διόδος είναι ανάστροφα πολωμένη, φαίνεται να αντιστοιχεί σε κάποιο ρεύμα διαρροής της διόδου. Ένα πιθανό σενάριο είναι κατά την εφαρμογή θετικής τάσης, κενές θέσεις οξυγόνου να μετακινούνται προς την κάθοδο (κάτω επαφή) με αποτέλεσμα να αυξάνει η συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου στη περιοχή αυτή. Η αυξημένη συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου κατά μήκος της διεπιφάνειας TiO₂/Au οδηγεί σε λέπτυνση του πλάτους w του φράγματος δυναμικού Schottky, αφού αυτό είναι αντιστρόφως ανάλογο με τη συγκέντρωση N των κενών θέσεων οξυγόνου $w \sim \sqrt{1/N}$ [25]. Η μείωση αυτή του πλάτους του φράγματος Schottky επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να το διασχίζουν μέσω του φαινομένου σήραγγας. Η παραπάνω υπόθεση ενισχύεται από τη προσομοίωση της χαρακτηριστικής I-V (Εικόνα 4.15, διαδρομή 1) με τον μηχανισμό Fowler-Nordheim:

$$J = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad (4.2)$$

$$\text{όπου } A = \frac{mq^3}{m^* 8\pi h \Phi_B} \text{ και } B = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m^*}{h^2} \right)^{1/2} \frac{\Phi_B^{3/2}}{q}$$

όπου E , Φ_B , m , m^* , q , h , είναι το ηλεκτρικό πεδίο, του ύψος του φράγματος δυναμικού, η μάζα του ηλεκτρονίου ή ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου και η σταθερά του Planck αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι ικανοποιητικά και φαίνονται στην εικόνα Εικόνα 4.18



Εικόνα 4.18: Προσομοίωση καμπύλης J - V της διάταξης με τα νανοσωματίδια Hf με το μηχανισμό Fowler-Nordheim. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα και η κόκκινη καμπύλη στα θεωρητικά δεδομένα.

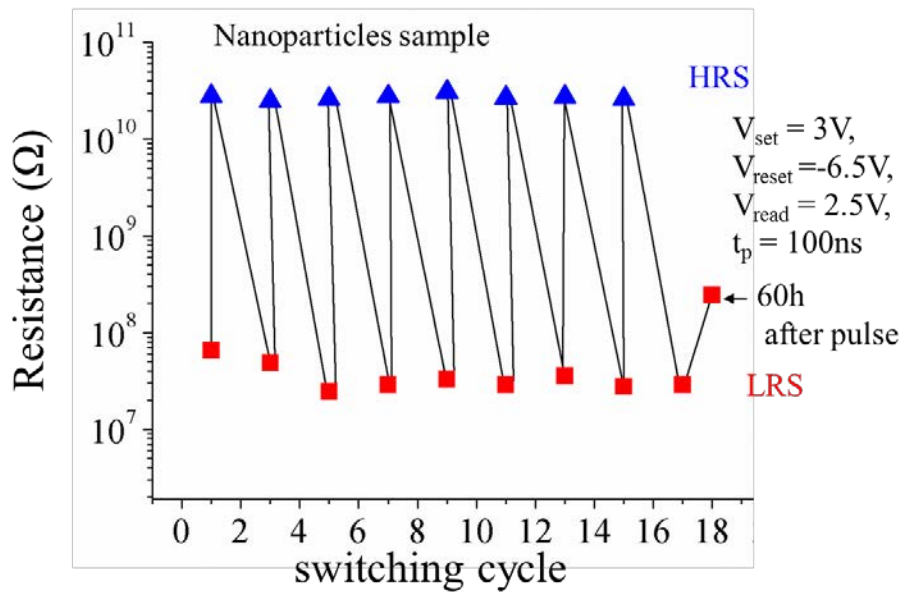
4.4.3 Παλμική λειτουργία

Για να επιβεβαιωθεί ο μη πτητικός χαρακτήρας της μνήμης, ελέγχθηκε η λειτουργία της διάταξης με παλμούς τάσης. Για το σκοπό αυτό εφαρμοζόντουσαν διαδοχικά θετικοί και αρνητικοί παλμοί τάσης $V_{LRS} = +3V$ και $V_{HRS} = -6.5V$ χρονοδιάρκειας 100ns, ενώ μετά από την εφαρμογή ενός παλμού καταγραφόταν το ρεύμα για τάση $V_{read} = +2.5V$. Η εφαρμογή θετικών παλμών οδηγούσε τη διάταξη σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης ενώ η εφαρμογή αρνητικών παλμών οδηγούσε τη διάταξη σε κατάσταση υψηλής αντίστασης.

Από τις μετρήσεις φαίνεται ότι η διάταξη ανταποκρίνεται στην εφαρμογή παλμών και μεταβαίνει μεταξύ των δύο καταστάσεων LRS και HRS με την εφαρμογή θετικών και αρνητικών παλμών

αντίστοιχα. Ο λόγος υψηλής προς χαμηλής αντίστασης βρίσκεται ίσος με $\frac{R_{off}}{R_{on}} \sim 5 \cdot 10^2$ (Εικόνα 4.19).

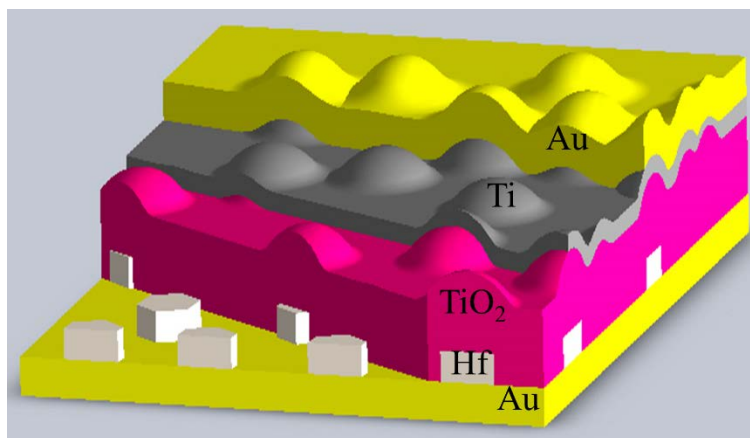
Επιπλέον ελέγχθηκε ότι η διάταξη μπορεί να διατηρηθεί σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης σε θερμοκρασία δωματίου τουλάχιστον πάνω από 60ώρες, με το ρεύμα να παρουσιάζει μία πολύ μικρή μείωση. Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν ότι η διάταξη μπορεί να λειτουργήσει ως μη πτητική μνήμη.



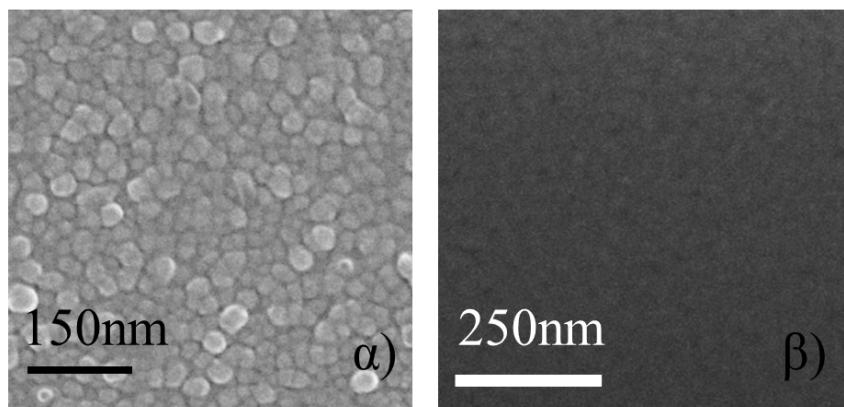
Εικόνα 4.19: Απόκριση της διάταξης $Au/Ti/TiO_2/HfNPs/TiO_2/Au$ στην εφαρμογή θετικών και αρνητικών παλμών τάσης $V_{LRS} = +4V$, $V_{HRS} = -6.5V$ χρονοδιάρκειας $t_p = 100ns$. Η τάση ανάγνωσης είναι ίση με $V_{read} = +2.5V$.

4.5 Δομή Μνημών Εναλλαγής αντίστασης TiO_2 με νανοσωματίδια Hf στη βάση.

Στη παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν διατάξεις μνήμης εναλλαγής αντίστασης οι οποίες είχαν τη δομή $Au/Ti/TiO_2/HfNPs/Au$ (Εικόνα 4.20, Εικόνα 4.21).



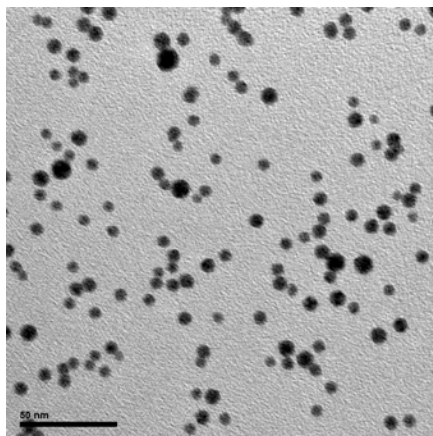
Εικόνα 4.20: Διάταξη μνήμης με δομή Au / Ti / TiO₂ / Hf NPs / Au. Το πάχος του TiO₂ είναι 22nm και τα νανοσωματίδια Hf έχουν διαστάσεις 9.5x7nm (διάμετρος x ύψος).



Εικόνα 4.21: α) Εικόνα SEM επιφάνειας TiO₂ δομής 22nm TiO₂ / Hf NPs / Au . Η ανάγλυφη δομή της επιφάνειας TiO₂ οφείλεται στα νανοσωματίδια του Hf. β) Για λόγους σύγκρισης έχει προστεθεί εικόνα SEM φιλμ TiO₂ πάνω σε Au χωρίς νανοσωματίδια.

Η διαδικασία και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη αυτών των διατάξεων περιγράφονται στη παράγραφο 4.2. Το πάχος του Au είναι 40nm, του Ti 5nm και του TiO₂ 22nm. Τα νανοσωματίδια έχουν διαστάσεις 9.5nm x 7nm (διάμετρος x ύψος) και η συγκέντρωσή τους είναι ίση με $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων Hf περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 2. Στην Εικόνα 4.22 φαίνεται εικόνα TEM των νανοσωματιδίων Hf που ενσωματώθηκαν σε

αυτή τη κατηγορία μνημών. Οι διαστάσεις και η πυκνότητα που φαίνονται στην εικόνα είναι ίδιες που χρησιμοποιήθηκαν και για την ανάπτυξη των μνημών.



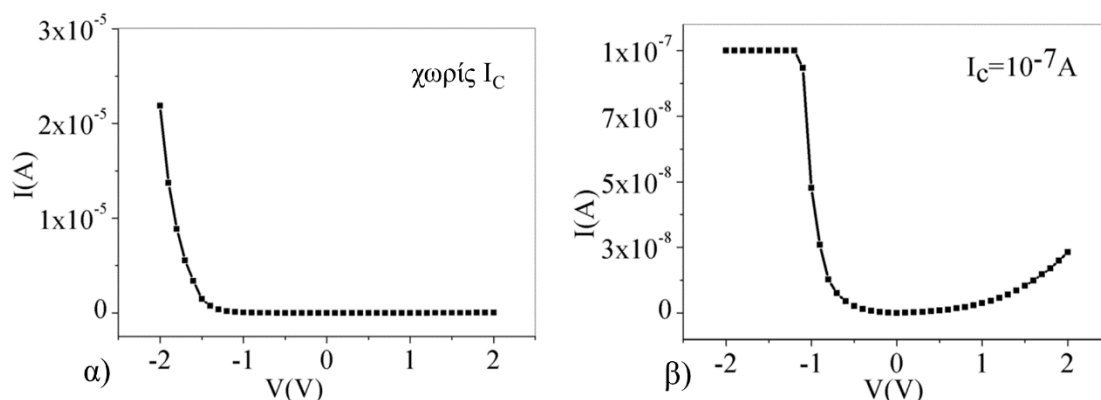
Εικόνα 4.22: Εικόνα TEM νανοσωματιδίων Hf διαστάσεων 9.5nm x 7nm (διάμετρος x ύψος) και πυκνότητας ίση με $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στις διατάξεις μνήμης με τη δομή Au / Ti / TiO₂ / Hf NPs / Au.

4.6 Ηλεκτρικές μετρήσεις διάταξης Au / Ti / 22nmTiO₂ / Hf NPs / Au

4.6.1 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης

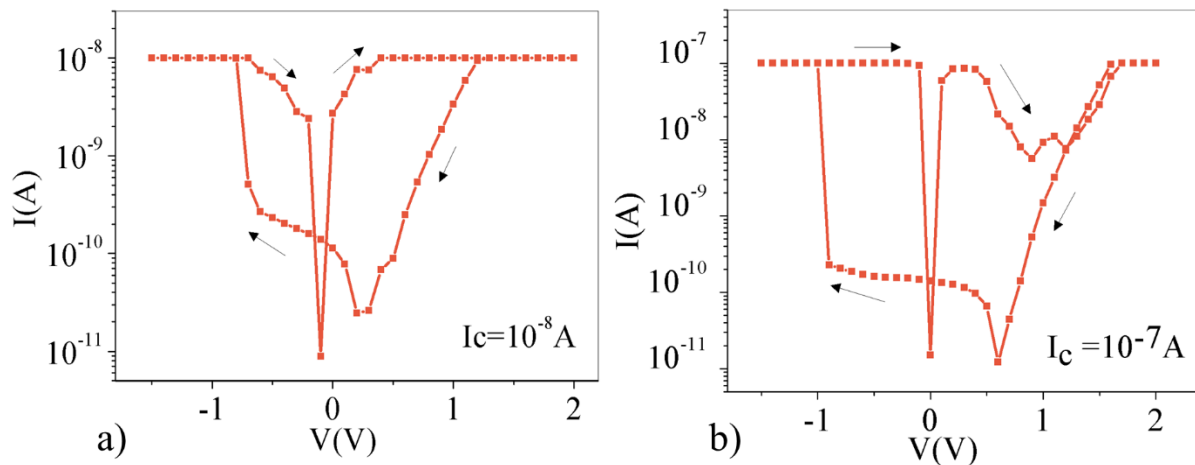
Για το χαρακτηρισμό των διατάξεων πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις ρεύματος-τάσης. Σε όλες τις μετρήσεις η τάση εφαρμοζόταν στη πάνω επαφή Au / Ti ενώ η κάτω επαφή Au ήταν γειωμένη. Οι μετρήσεις έγιναν σε επαφές διαστάσεων 100 μm x 100 μm. Επιπλέον δεν προηγήθηκε κάποια διαδικασία διηλεκτρικής κατάρρευσης των δειγμάτων.

Για λόγους σύγκρισης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και σε πανομοιότυπη διάταξη Au/ 4nmTi/ 22nmTiO₂ /Au χωρίς νανοσωματίδια Hf. Στη περίπτωση αυτή η χαρακτηριστική I-V είχε ανορθωτική συμπεριφορά όπως αναμενόταν (Εικόνα 4.23).



Εικόνα 4.23: Χαρακτηριστική I-V διάταξης Au / 4nm Ti / 22 nm TiO₂ / Au χωρίς νανοσωματίδια Hf α) όταν δεν εφαρμόζεται κάποιο ρεύμα κατωφλίου κατά τη διάρκεια της μέτρησης και β) όταν το ρεύμα κατωφλίου είναι με $I_c = 10^{-7}A$.

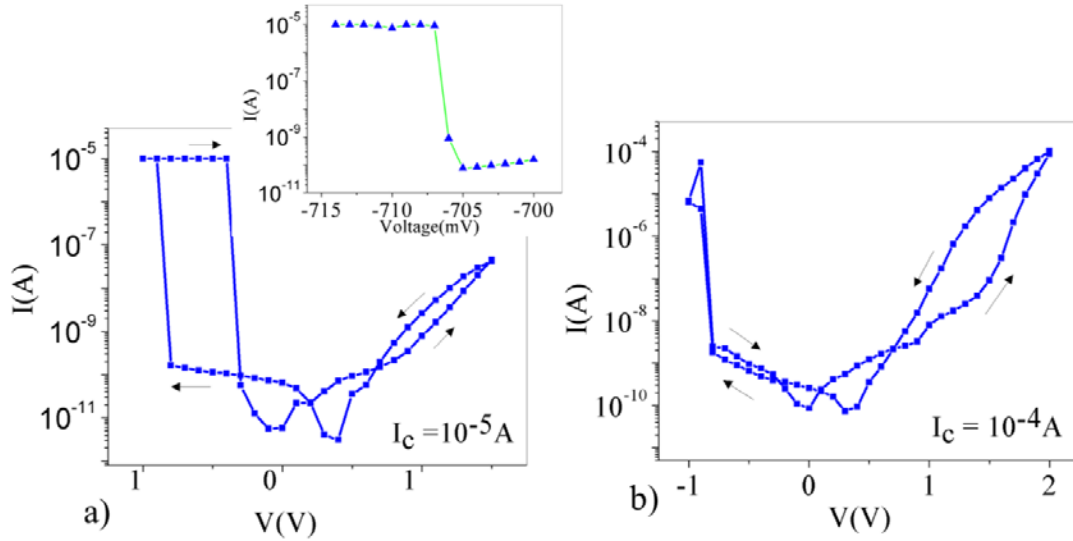
Η εισαγωγή νανοσωματιδίων Hf στην διάταξη με δομή Au/Ti/ TiO₂/ Hf NPs/ Au τροποποίησε τις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης. Το βασικό χαρακτηριστικό τους ήταν η εξάρτηση της χαρακτηριστικής I-V από το ρεύμα κατωφλίου I_c (Εικόνα 4.24, Εικόνα 4.25). Όταν το ρεύμα κατωφλίου ήταν μικρότερο από $10^{-7}A$ η διάταξη συμπεριφερόταν σαν μη-πτητική διπολική μνήμη (Εικόνα 4.24). Έτσι κατά τη σάρωση σε αρνητικές τάσεις από τα 0V στα -1.5V το ρεύμα εκτοξευόταν απότομα για τιμή τάσης περίπου $V_{set} \approx -0.8V$ και η διάταξη μετάβαινε από τη κατάσταση υψηλής στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Η διάταξη παρέμενε στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης και η μετάβαση στη κατάσταση υψηλής αντίστασης γινόταν μόνο με την εφαρμογή θετικής τάσης $V_{reset} \approx +0.5V$. Ο λόγος υψηλής προς χαμηλής αντίστασης ήταν $\frac{R_{off}}{R_{on}} = 10^3$ για $V = -0.1V$.



Εικόνα 4.24: Χαρακτηριστική I-V διάταξης κατά τη λειτουργία ως μη πτητική διπολική μνήμη όταν το ρεύμα κατωφλίου είναι ίσο με α) $I_c=10^{-8}A$ και β) $I_c=10^{-7}A$.

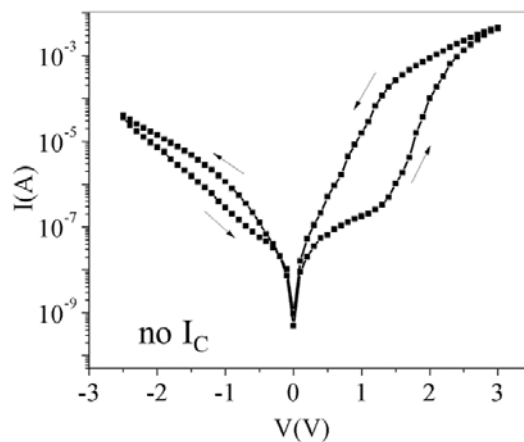
Όταν το ρεύμα κατωφλίου αυξανόταν σε $10^{-5}A$ η διάταξη συμπεριφερόταν ως πτητική μνήμη (Εικόνα 4.25). Η μετάβαση από τη κατάσταση υψηλής στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης γινόταν κατά τη σάρωση της τάσης από 0 σε -1V για τάση $V_{th} \approx -0.8V$. Κατά τη σάρωση της τάσης από -1V σε 0V, το ρεύμα διατηρούσε την τιμή του είχε οριστεί για το ρεύμα κατωφλίου, και έπεφτε απότομα για $V_{hold} \approx -0.3V$. Στο σημείο αυτό η διάταξη επέστρεφε στη κατάσταση υψηλής αντίστασης. Ο λόγος υψηλής προς χαμηλής αντίστασης ήταν $\frac{R_{off}}{R_{on}} \approx 10^5$ για τάση μεταξύ V_{th} και V_{hold} . Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι η τάση

μετάβασης στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης για μη πτητική και πτητική λειτουργία της μνήμης είναι ίδια και ίση με $V=-0.8V$. Η ομοιότητα αυτή υποδεικνύει ότι μάλλον εμπλέκεται ο ίδιος μηχανισμός στη πτητική και μη πτητική λειτουργία της μνήμης. Επίσης για να ελεγχθεί πόσο απότομη ήταν η εκτίναξη του ρεύματος κατά τη μετάβαση της διάταξης στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρεύματος – τάσης με τη τάση να σαρώνεται με βήμα 1mV (πρόσθετη γραφική παράσταση στην εικόνα Εικόνα 4.25α). Όπως φαίνεται το ρεύμα εκτοξεύεται απότομα από τα $10^{-9}A$ στα $10^{-5}A$ για βήμα τάσης μόλις 1mV. Η κλίση εκτίναξης του ρεύματος (turn-on slope) υπολογίζεται ίση με 0.25mV/dec.



Εικόνα 4.25: Χαρακτηριστική I - V διάταξης κατά τη λειτουργία ως πτητική μνήμη όταν το ρεύμα κατωφλίου είναι ίσο με α) $I_c=10^{-5}A$ και β) $I_c=10^{-4}A$.

Όταν η διάταξη λειτουργούσε με εφαρμογή ρεύματος κατωφλίου μεταξύ $10^{-7}A < I_c < 10^{-5}A$ παρατηρούνταν μία τυχαία συμπεριφορά μεταξύ μη πτητικής και πτητικής μνήμης. Ενώ όταν εφαρμοζόταν ρεύμα κατωφλίου μεγαλύτερο των $10^{-3}A$ η διάταξη παρουσίαζε διπολική συμπεριφορά μη πτητικής μνήμης χωρίς να όμως το ρεύμα να εκτινάσσεται απότομα (Εικόνα 4.26). Αυτή η συμπεριφορά είναι παρόμοια με τη λειτουργία διατάξεων $Au/Ti/TiO_2/Au$ χωρίς νανοσωματίδια [26, 27].

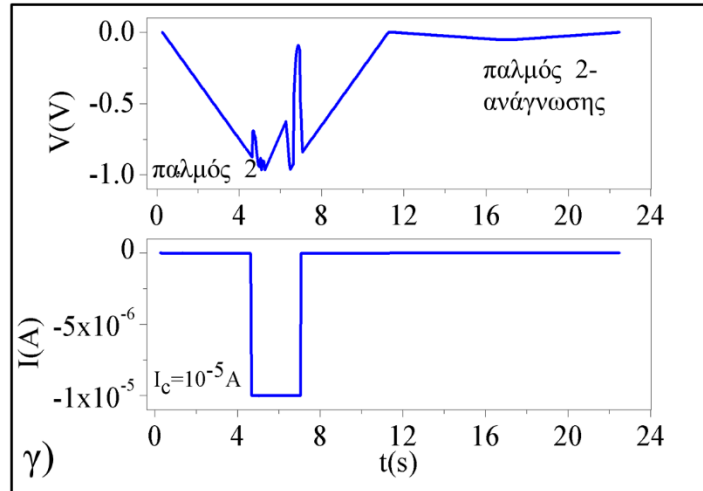
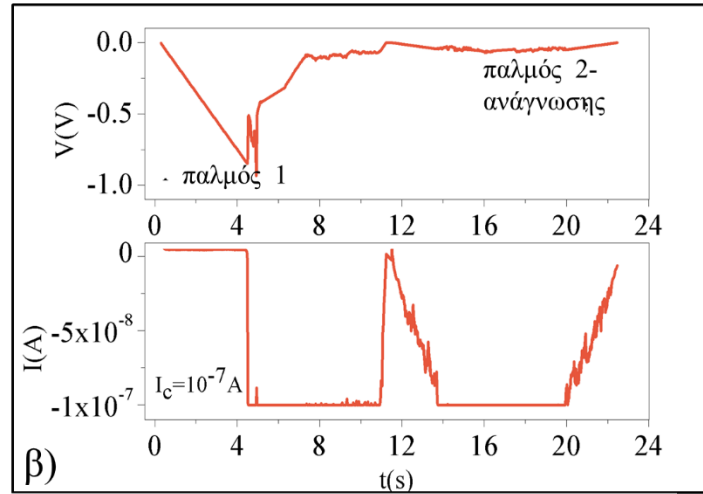
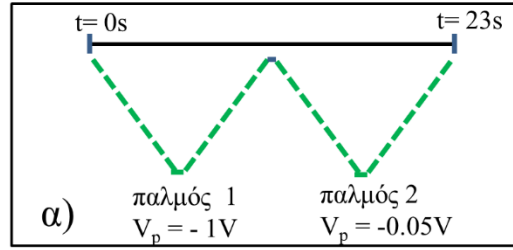


Εικόνα 4.26: Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης κατά τη λειτουργία της διάταξης χωρίς την εφαρμογή κάποιου ρεύματος κατωφλίου.

4.6.2 Παλμική λειτουργία

Ο εναλλαγή μεταξύ πτητικής και μη πτητικής λειτουργίας της διάταξης, ανάλογα με τη τιμή του ρεύματος κατωφλίου ελέγχθηκε και με την εφαρμογή παλμών τάσης. Προκειμένου η διάταξη να μεταβεί στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης εφαρμοζόταν ένας παλμός τάσης $V_p = -1V$ (παλμός 1) ενώ ταυτόχρονα γινόταν καταγραφή του ρεύματος. Στη συνέχεια αφού μεσολαβούσε ένα μικρό χρονικό διάστημα κατά το οποίο δεν εφαρμοζόταν καθόλου τάση στη διάταξη ακολουθούσε ένας δεύτερος παλμός ανάγνωσης (παλμός 2) $V_p = -0.05V$ κατά τον οποίο επίσης γινόταν καταγραφή του ρεύματος (Εικόνα 4.27α). Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για ρεύματα κατωφλίου $I_c = 10^{-7}A$ και $I_c = 10^{-5}A$.

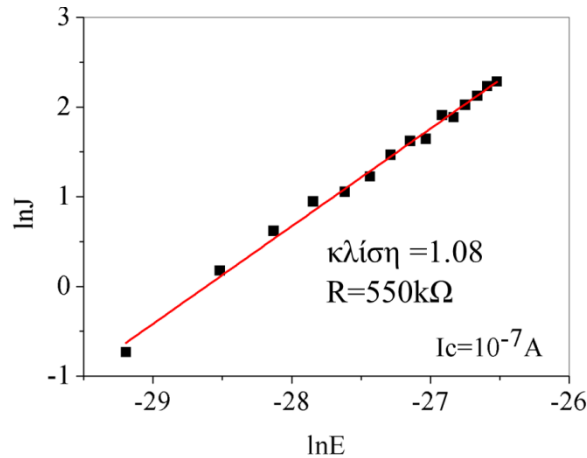
Στη περίπτωση που το ρεύμα κατωφλίου ήταν $I_c = 10^{-7}A$, κατά την εφαρμογή του πρώτου παλμού και για τάση $V \sim -0.85V$ παρατηρήθηκε μία απότομη εκτίναξη του ρεύματος στα $10^{-7}A$ που αντιστοιχεί στο ρεύμα κατωφλίου (Εικόνα 4.27β). Ταυτόχρονα η τάση μειώθηκε προκειμένου το ρεύμα να μην ξεπεράσει τη τιμή $I_c = 10^{-7}A$. Στη συνέχεια αφού πρώτα μηδενίστηκε η τάση, ακολούθησε ένας δεύτερος παλμός (παλμός ανάγνωσης) $V = -0.05V$ όπου το ρεύμα διατηρήθηκε στη τιμή $10^{-7}A$, παρότι μεσολάβησε ο μηδενισμός της τάσης. Η συμπεριφορά αυτή αποδεικνύει ότι η διάταξη έχει μη πτητικό χαρακτήρα, διότι η διάταξη μετά το SET παραμένει στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Στη περίπτωση που το ρεύμα κατωφλίου ήταν $I_c = 10^{-5}A$ ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, αλλά η διάταξη συμπεριφέρθηκε διαφορετικά (Εικόνα 4.27γ). Κατά την εφαρμογή του πρώτου παλμού και για τάση $V \sim -0.85V$ παρατηρήθηκε μία απότομη εκτίναξη του ρεύματος στη τιμή $10^{-5}A$ που αντιστοιχεί στο ρεύμα κατωφλίου. Ωστόσο μετά από μερικά δευτερόλεπτα το ρεύμα μηδενίστηκε. Κατά την εφαρμογή του παλμού ανάγνωσης το ρεύμα ήταν χαμηλό. Η συμπεριφορά αυτή αποδεικνύει το πτητικό χαρακτήρα της διάταξης, αφού η διάταξη δεν κατάφερε να διατηρηθεί σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης.



Εικόνα 4.27: α) Σχηματική απεικόνιση των παλμών για τη μετάβαση της διάταξης στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης (παλμός 1) και του παλμού ανάγνωσης (παλμός 2) β, γ) Απόκριση του ρεύματος κατά την εφαρμογή παλμών όταν το ρεύμα κατωφλίου είναι β) $I_c = 10^{-7} A$ και γ) $I_c = 10^{-5} A$. Η τάση των παλμών είναι η πραγματικά μετρούμενη τάση και οι διακυμάνσεις της οφείλονται στην ύπαρξη ρεύματος κατωφλίου.

4.6.3 Προσομοίωση χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης και ανάλυση αποτελεσμάτων

Η χαρακτηριστική I-V της διάταξης όταν αυτή συμπεριφέρεται ως διπολική μη πτητική μνήμη (ρεύμα κατωφλίου $I_c=10^{-7}$ A, Εικόνα 4.24) υποδεικνύει ότι η διάταξη έχει ωμική συμπεριφορά στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης, διότι η καμπύλη $\ln J$ συναρτήση του $\ln E$ προσομοιώνεται με μία ευθεία γραμμή με κλίση ~ 1 (Εικόνα 4.28).



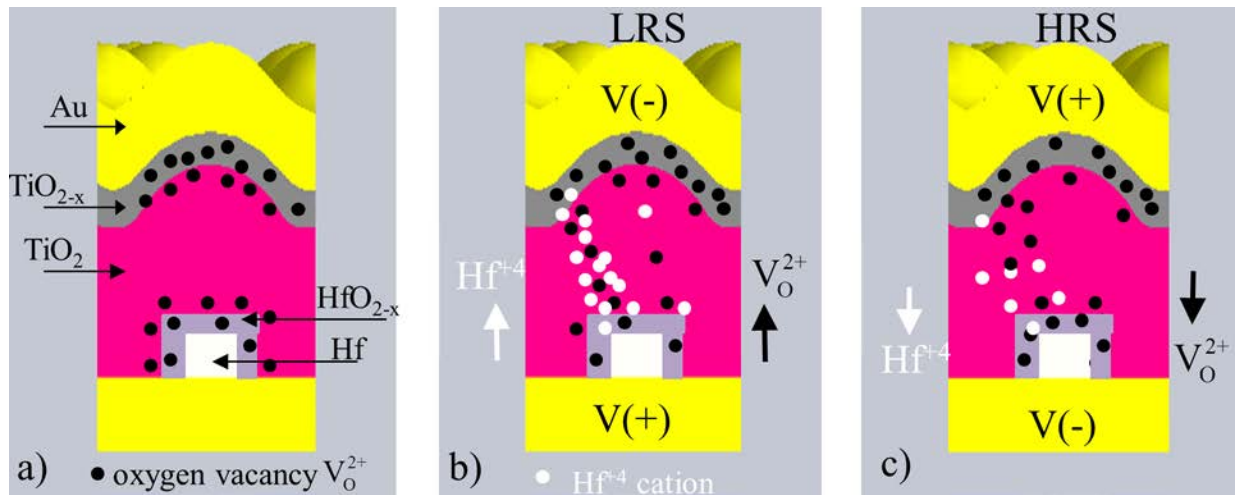
Εικόνα 4.28: Προσομοίωση πειραματικών δεδομένων διάταξης στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης κατά τη λειτουργία της ως διπολική μη πτητική μνήμη. Οι μαύρες τελείες είναι τα πειραματικά δεδομένα ενώ η κόκκινη ευθεία είναι η προσομοίωση με τη θεωρητική καμπύλη που υπακούει στο νόμο του Ohm ($J=\sigma E$)

Η λειτουργία της διάταξης ως πτητική και μη πτητική μνήμη ανάλογα με το εφαρμοζόμενο ρεύμα κατωφλίου ερμηνεύεται ως εξής:

Καταρχάς για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν στη παράγραφο 4.3.1 στη παρούσα διάταξη με δομή Au/Ti/ TiO₂/Hf NPs/Au η διεπιφάνεια Ti/TiO₂ έχει ωμικό χαρακτήρα και η διεπιφάνεια TiO₂/Au συμπεριφέρεται σαν δίοδος Schottky. Επιπλέον εξαιτίας της εύκολης οξειδωσης των νανοσωματιδίων Hf, η ύπαρξη τους οδηγεί στη δημιουργία πολλών κενών θέσεων οξυγόνου V_O^{2+} στον όγκο TiO₂ που τα περιβάλλει, με αποτέλεσμα να δημιουργείται υποστοιχειομετρικό TiO_{2-x} και HfO_{2-x} (Εικόνα 4.29α).

Η ανορθωτική συμπεριφορά της διάταξης χωρίς τα νανοσωματίδια Hf (δομή Au / 4nm Ti /22 nm TiO₂ / Au)(Εικόνα 4.23) καθορίζεται από τη διεπιφάνεια TiO₂/Au που αντιστοιχεί σε επαφή Schottky, έτσι όταν η τάση είναι αρνητική η δίοδος πολώνεται ορθά και παρατηρείται αύξηση του ρεύματος ενώ για θετική τάση η δίοδος πολώνεται ανάστροφα και το ρεύμα μειώνεται. [14], [28]. Επιπλέον στη διάταξη

χωρίς νανοσωματίδια δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση της χαρακτηριστικής I-V από το ρεύμα κατωφλίου. Συνεπώς η εξάρτηση της χαρακτηριστικής I-V από το ρεύμα κατωφλίου οφείλεται στην εισαγωγή των νανοσωματιδίων Hf.



Εικόνα 4.29: α) Σχηματική απεικόνιση της κατανομής των κενών θέσεων οξυγόνου όταν δεν εφαρμόζεται τάση στη διάταξη. β) Σχηματική απεικόνιση της κίνησης των ιόντων κατά την εφαρμογή αρνητικής τάσης. Η μετάβαση της διάταξης σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης οφείλεται στη δημιουργία ενός αγώγιμου νήματος αποτελούμενο από άτομα Hf και κενές θέσεις οξυγόνου. β) Σχηματική απεικόνιση της κίνησης των ιόντων κατά την εφαρμογή θετικής τάσης. Η διάλυση του αγώγιμου νήματος οφείλεται στη κίνηση των ιονισμένων φορέων προς τη κάτω επαφή.

Ότι αφορά τη διάταξη που περιέχει νανοσωματίδια Hf (δομή Au/Ti/ TiO_2 / Hf NPs/ Au), οι ομοιότητες μεταξύ των χαρακτηριστικών I-V κατά τη πτητική και μη πτητική λειτουργία της μνήμης σημαίνουν ότι ο μηχανισμός και για τους δύο τρόπους λειτουργίας είναι ο ίδιος. Η απότομη μετάβαση στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης και η ωμική συμπεριφορά στη κατάσταση αυτή είναι στοιχεία που υποδεικνύουν ότι η μετάβαση μεταξύ των δύο καταστάσεων οφείλεται στη δημιουργία ενός αγώγιμου νήματος και όχι διεπιφανειακά φαινόμενα στη επαφή Schottky [14]. Ένας άλλος λόγος για τον οποίο αποκλείεται να κυριαρχούν διεπιφανειακά φαινόμενα λόγω της επαφής Schottky είναι η μη ανορθωτική συμπεριφορά της διάταξης μετά την εισαγωγή των νανοσωματιδίων Hf. Επίσης αποκλείεται το αγώγιμο νήμα να αποτελείται από κενές θέσεις οξυγόνου που προήλθαν από την περιοχή γύρω από την άνω επαφή Ti/ TiO_2 , διότι αν ήταν έτσι θα έπρεπε η διάταξη να μεταβαίνει σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης για

θετική τάση. Προτείνεται ότι το αγώγιμο νήμα αποτελείται τόσο από νανοσωματιδία Hf όσο και από κενές θέσεις οξυγόνου για λόγους που θα εξηγηθούν παρακάτω.

Όταν εφαρμόζεται αρνητική τάση κενές θέσεις οξυγόνου κινούνται από την άνοδο προς τη κάθοδο. Ταυτόχρονα χαλαρά προσδεδεμένα άτομα Hf οξειδώνονται σε ιόντα Hf^{+4} ($Hf \rightarrow Hf^{+4} + 4e^-$). Τα ιόντα Hf^{+4} κινούνται υπό την επίδραση του πεδίου προς την κάθοδο όπου και ανάγονται σχηματίζοντας μεταλλικό Hf ($Hf^{+4} + 4e^- \rightarrow Hf$). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα νήμα αποτελούμενο από άτομα Hf και κενές θέσεις οξυγόνου το οποίο μεγαλώνει από την κάθοδο προς την άνοδο. Όταν το νήμα φτάσει στην άνοδο η διάταξη βραχυκυκλώνει και μεταβαίνει σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης (βλέπε Εικόνα 4.29β).

Παρότι δεν υπάρχουν αποδείξεις για την υπόθεση ότι συμμετέχει και το Hf στο σχηματισμό του μεταλλικού νήματος, υπάρχουν ωστόσο έμμεσες ενδείξεις. Αυτές είναι η απότομη μετάβαση στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης, ο υψηλός λόγος χαμηλής προς υψηλή αντίσταση και η εναλλαγή μεταξύ πτητικής και μη πτητικής λειτουργίας της μνήμης. Τέτοια χαρακτηριστικά διαθέτουν διάταξεις μνήμης η λειτουργία των οποίων βασίζεται στη κίνηση κατιόντων μετάλλου (Electrochemical metallization memories-ECM) [29-33]. Επιπλέον αν και στα οξειδία μετάλλων μετάπτωσης θεωρείται ότι η κίνηση κενών θέσεων οξυγόνου είναι υπεύθυνες για τη λειτουργία της μνήμης [1], πρόσφατες επιστημονικές δημοσιεύσεις εμπλέκουν και τη συμμετοχή κατιόντων Ta, Ti, Hf στο σχηματισμό αγώγιμων νημάτων [34,35].

Θεωρώντας ότι το νήμα έχει κυλινδρικό σχήμα, υπολογίστηκε η διάμετρος του από τη σχέση 4.3:

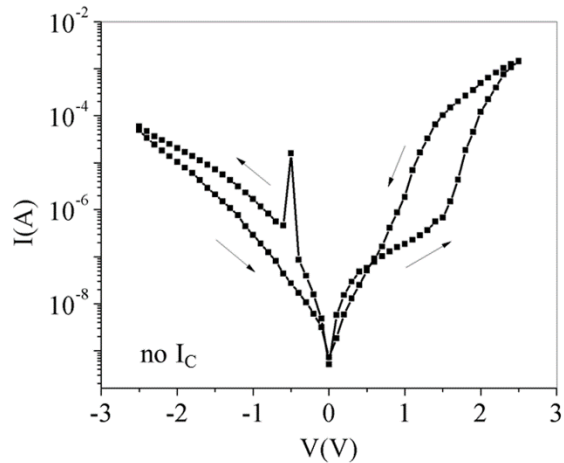
$$R_{LRS} = \rho_{fil} \frac{4L}{\pi D^2} \quad (4.3)$$

όπου R_{LRH} η αντίσταση της διάταξης στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης. ($R_{LRH}=550$ k Ω όπως υπολογίστηκε από τη προσομοίωση Εικόνα 4.28), L το μήκος του αγώγιμου νήματος ($L \sim 22$ nm όσο το πάχος του TiO_2), ρ_{fil} η ειδική αντίσταση του αγώγιμου νήματος (αν θεωρηθεί ότι το νήμα αποτελείται μόνο από Hf $\rho_{Hf} \sim 331$ n Ω m, ενώ θεωρηθεί ότι το νήμα αποτελείται μόνο από κενές θέσεις οξυγόνου $\rho_{V_o} \sim 10^{-4}$ Ω m [36]) και D η διάμετρος του νήματος.

Από τη παραπάνω σχέση και θεωρώντας ότι το νήμα αποτελείται μόνο από κενές θέσεις οξυγόνου η διάμετρος του υπολογίζεται ίση με $\sim 2\text{nm}$ ενώ αν θεωρηθεί ότι το νήμα αποτελείται μόνο από άτομα Hf η διάμετρος του υπολογίζεται ίση με $\sim 0.15\text{nm}$. Η τιμή 0.15nm είναι εξαιρετικά μικρή για να είναι αποδεκτή, αλλά διαστάσεις αγωγίμων νημάτων από 1nm και πάνω αναφέρονται στη βιβλιογραφία [37, 38]. Το μέγεθος των αγωγίμων νημάτων είναι σημαντική παράμετρος για τις τελικές διαστάσεις της διάταξης μνήμης. Μικρά αγωγή νήματα επιτρέπουν την ανάπτυξη διατάξεων μνήμης μεγέθους μερικών nm, κάτι το οποίο είναι ευνοϊκό για να εφαρμογές όπου απαιτείται μεγάλη πυκνότητα διατάξεων μνήμων σε μικρές επιφάνειες.

Στη συνέχεια θα συζητηθεί η διαδικασία μετάβασης της διάταξης στη κατάσταση υψηλής αντίστασης. Στη περίπτωση όπου η μνήμη έχει διπολικό χαρακτήρα λειτουργίας ($I_c < 10^{-7}\text{A}$) απαιτείται εφαρμογή θετικής τάσης για τη μετάβαση αυτή (Εικόνα 4.24). Κατά την εφαρμογή θετικής τάσης το αγωγή διαλύεται εξαιτίας της κίνησης των κενών θέσεων οξυγόνου V_o^{2+} και των κατιόντων Hf προς τη κάθοδο (Εικόνα 4.29γ). Επιπλέον η εξάρτηση των χαρακτηριστικών I-V από το ρεύμα κατωφλίου αποτελεί άμεση απόδειξη ότι εμπλέκονται θερμικά φαινόμενα (φαινόμενο Joule) στη διάλυση του [39].

Στη περίπτωση όπου η μνήμη έχει πτητικό χαρακτήρα (Εικόνα 4.25) η επαναφορά της διάταξης γίνεται για αρνητική τάση. Το πιο πιθανό σενάριο είναι ότι το αγωγή νήμα διαρρέεται από υψηλά ρεύματα, με αποτέλεσμα να θερμαίνεται. Η θερμοκρασίες που αναπτύσσονται επιταχύνουν τη θερμική διάχυση των κενών θέσεων οξυγόνου και των ατόμων Hf που το αποτελούν, με αποτέλεσμα το αγωγή νήμα να διακόπτεται και να καταστρέφεται. [39-41]. Η θεώρηση αυτή ενισχύεται και από το γεγονός ότι δεν παρατηρείται απότομη εκτίναξη για μεγαλύτερες τιμές ρεύματος κατωφλίου (Εικόνα 4.26). Πιθανόν ο χρόνος απόκρισης των ηλεκτρονικών του οργάνου να είναι μεγαλύτερος από το χρόνο εξέλιξης του φαινομένου δημιουργίας και καταστροφής του νήματος. Δηλαδή μπορεί να σχηματίζεται και να καταστρέφεται ακαριαία το νήμα εξαιτίας του υψηλού ρεύματος, όμως το γεγονός αυτό δεν μπορεί να καταγραφεί επειδή το φαινόμενο είναι ταχύτερο από το χρόνο καταγραφής του οργάνου. Ωστόσο υπάρχουν χαρακτηριστικές I-V χωρίς την εφαρμογή ρεύματος κατωφλίου στις οποίες στιγμιαία για τάση $V \sim -0.8\text{V}$ παρατηρείται ένα μικρό τίναγμα του ρεύματος (Εικόνα 4.30) το οποίο πιθανόν να οφείλεται σε ακριβώς αυτό που προαναφέρθηκε, δηλαδή και στη περίπτωση αυτή σχηματίζεται ένα νήμα το οποίο λόγω του υψηλού ρεύματος καταστρέφεται σε πολύ σύντομους χρόνους.



Εικόνα 4.30: Χαρακτηριστική I-V διάταξης Au/Ti/TiO₂/Hf NPs/Au όταν δεν εφαρμόζεται ρεύμα κατωφλίου.

4.7 Συμπεράσματα

Στο παρόν περιγράφεται η ανάπτυξη διατάξεων με δομή MIM (μέταλλο-μονωτής-μέταλλο) και η μελέτη τους ως μνήμες εναλλαγής αντίστασης. Αναπτύχθηκαν δύο κατηγορίες διατάξεων με δομή Au/ 5nmTi / 22nmTiO₂ / Hf NPs / 22nmTiO₂ /Au και Au/Ti/ 22nm TiO₂/ Hf NPs/Au. Για λόγους σύγκρισης αναπτύχθηκαν οι ίδιες διατάξεις χωρίς νανοσωματίδια Hf Au /Ti /45nmTiO₂ /Au και Au / Ti/ 22nmTiO₂/ Au . Το φιλμ TiO₂ αναπτύχθηκε με τη τεχνική της RF μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής. Ενώ τα φιλμ Ti και Au αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο εξάχνωσης ηλεκτρονίων. Για τη μελέτη των δομών ως μνήμες εναλλαγής αντίστασης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρεύματος-τάσης και οι χαρακτηριστικές προσομοιώθηκαν με διάφορα μοντέλα αγωγιμότητας. Επίσης εξετάστηκε και η παλμική λειτουργία των διατάξεων.

Οι διατάξεις με δομή Au /Ti / 45nm TiO₂ / Au και Au /Ti /22nmTiO₂ /Hf NPs / 22nmTiO₂ /Au παρουσίασαν ηλεκτρική υστέρηση χωρίς να χρειάζονται ηλεκτροδιαμόρφωση και ανταποκρίθηκαν στη εφαρμογή παλμών μεταβαίνοντας μεταξύ δύο καταστάσεων υψηλής και χαμηλής αντίστασης, κάτι που απέδειξε το μη πτητικό τους χαρακτήρα. Η διάταξη χωρίς τα νανοσωματίδια Hf επέδειξε σημαντική ανορθωτική συμπεριφορά. Η ηλεκτρική υστέρηση και των δύο διατάξεων οφείλεται σε διεπιφανειακά φαινόμενα εξαιτίας της διόδου Schottky που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια Au/ TiO₂ και η οποία

θεωρείται ότι είναι σε σειρά με μία αντίσταση R ($\text{TiO}_{2-x}/\text{Ti}/\text{Au}$). Τα πειραματικά δεδομένα των χαρακτηριστικών I - V και των δύο διατάξεων προσομοιώνονται ικανοποιητικά με το μοντέλο αγωγιμότητας μιας επαφής Schottky σε σειρά με μία αντίσταση. Η εισαγωγή των νανοσωματιδίων Hf στον όγκο του TiO_2 οδήγησε σε ρεύμα διαρροής κατά την ανάστροφη πόλωση της διάταξης. Το ρεύμα διαρροής οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των κενών οξυγόνου λόγω της εισαγωγής των νανοσωματιδίων Hf, η οποία οδηγεί σε μείωση του πλάτους της επαφής Schottky.

Οι διατάξεις με δομή $\text{Au} / 5\text{nmTi} / 22\text{nm TiO}_2 / \text{Hf NPs}/\text{Au}$ εμφάνισαν ηλεκτρική υστέρηση χωρίς να προαπαιτείται ηλεκτροδιαμόρφωση του υλικού. Το βασικό γνώρισμα αυτών των διατάξεων είναι η συμπεριφορά τους εξαρτάται από την τιμή του ρεύματος κατωφλίου. Για ρεύματα κατωφλίου $I_c < 10^{-7}\text{A}$ οι διατάξεις συμπεριφέρονται ως μη-πητικές μνήμες, ενώ για ρεύματα κατωφλίου $10^{-5}\text{A} < I_c < 10^{-3}\text{A}$ συμπεριφέρονται ως πτητικές μνήμες. Τα κοινά χαρακτηριστικά που εμφανίζουν οι χαρακτηριστικές I - V και στις δύο καταστάσεις λειτουργίας (πητική και μη πτητική μνήμη), όπως η απότομη εκτίναξη του ρεύματος κατά τη μετάβαση από την κατάσταση υψηλής στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης και η ωμική συμπεριφορά στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η λειτουργία των διατάξεων είτε ως πτητική είτε ως μη πτητική μνήμη βασίζεται στον ίδιο φυσικό μηχανισμό. Από τα πειραματικά δεδομένα προέκυψε ότι ο επικρατέστερος μηχανισμός για τη μετάβαση στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης είναι η δημιουργία μεταλλικού αγωγίμου νήματος αποτελούμενο από κενά οξυγόνου και πιθανόν ατόμων Hf. Στη περίπτωση όπου εφαρμοζόταν υψηλό ρεύμα κατωφλίου, η μνήμη είχε πτητικό χαρακτήρα διότι η δημιουργία και η καταστροφή του αγωγίμου νήματος συνέβαιναν κατά την εφαρμογή τάσης ίδιας πολικότητας. Το υψηλό ρεύμα κατωφλίου οδηγούσε στη διέλευση υψηλών ρευμάτων διάμεσο του αγωγίμου νήματος, με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση και τη καταστροφή του εξαιτίας της θερμικής διάχυσης των ατόμων που το αποτελούσαν. Στη περίπτωση όπου εφαρμοζόταν χαμηλό ρεύμα, η μνήμη είχε μη πτητικό χαρακτήρα και για τη διάλυση του νήματος απαιτούνταν εφαρμογή τάσης αντίθετης πολικότητας.

Αναφορές

1. A. Sawa, “Resistive switching in transition metal oxides “, *Materialstoday*, (2008), 11.
2. C.Yoshida, K. Tsunoda, H. Noshiro, Y. Sugiyama, “Improved Resistive Switching Properties of Solution-Processed TiOx Film by Incorporating Atomic Layer Deposited TiO₂ layer”, *Applied Physics Letters*, (2007), 91, 223510.
3. B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J. H. Oh, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, S. Tiedke, “Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition”, *Journal of Applied Physics*, (2005), 98, 033715.
4. K. Kanao, T. Arie, S. Akita, K. Takei, “An all-solution-processed tactile memory flexible device integrated with a NiO ReRAM” , *Material Chemistry C*, (2016), 4, 9261-9265.
5. K. Park, J.S. Lee, “Flexible resistive switching memory with a Ni/CuOx /Ni structure using an electrochemical deposition process”, *Nanotechnology* , (2016), 27, 125203.
6. M. Sowinska , “Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Electroforming in Ti/HfO₂-Based Resistive Switching Structures”, *Applied Physics Letters*, (2012,) 100, 233509.
7. A. Prakash, D. Jana, S. Maikap, “TaO_x-Based Resistive Switching Memories: Prospective and Challenges”, *Nanoscale Research Letters*, (2013), 8, 418.
8. D. Ielmini, “Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling”, *Semiconductor Science Technology*, (2016), 31, 063002.
9. F. Pan, C. Chen, Z.-S. Wang, Y. C. Yang, J. Yang, F. Zeng, “Nonvolatile resistive switching memories-characteristics, mechanisms and challenges”, *Progress in Natural Science: Materials International*, (2010), 20, 01–15.
10. C.P. Hsiung, H.W. Liao, J. W. Gan, T. B. Wu, J. C. Hwang, F. Chen, M. J. Tsai, “ Formation and Instability of Silver Nanofilament in Ag-Based Programmable Metallization Cells”, *ACS Nano*, (2010), 4, 5414-5420.
11. M. Lübben, P. Karakolis, V. Ioannou-Sougleridis, P. Normand, P. Dimitrakis, I. Valov, “ Graphene-Modified Interface Controls Transition from VCM to ECM Switching Modes in Ta/TaOx Based Memristive Devices” , *Advanced Materials*, (2015), 27, 6202–6207.

12. A. Wedig, M. Luebben, D.Y. Cho, M. Moors, K. Skaja, V. Rana, T. Hasegawa, K. K Adepalli, B. Yildiz, R. Waser, I. Valov,” Nanoscale cation motion in TaO_x, HfO_x and TiO_x memristive systems”, Nature Nanotechnology, (2016), 67-74.
13. D. H. Kwon, K. M. Kim., J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X. S. Li, G. S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, C.S. Hwang, “Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory”, Nature Nanotechnology, (2010), 5.
14. J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. Ohlberg, D. R. Stewart, R. S. Williams, “ Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices”, Nature Nanotechnology, (2008), 3, 429.
15. J. J. Yang, F. Miao, M. D. Pickett, D.A. Ohlberg, D. R Stewart, C. N. Lau, R S. Williams, The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches, Nanotechnology, (2009) 20, 215201.
16. P. Bousoulas, J. Giannopoulos, K. Giannakopoulos, P. Dimitrakis, D. Tsoukalas, “Memory programming of TiO_{2-x} films by Conductive Atomic Force Microscopy evidencing filamentary resistive switching”, Applied Surface Science, (2015), 55, 332.
17. P. Kofstad: “Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides”, Wiley Interscience, New York (1972).
18. J. J. Yang, J. P. Strachan, F. Miao, M.X Zhang, M. D. Pickett, W.Yi, D. A.A. Ohlberg, G. Medeiros-Ribeiro, R. S. Williams, “Metal/TiO₂ interfaces for memristive switches”, Applied Physics A, (2012), 102, 785–789.
19. S.K. Cheung, N.W Cheung, “Extraction of Schottky diode parameters from forward current voltage characteristics”, Appl. Phys. Lett. 49, (1986).
20. M. Ravinandan, P. K. Rao, V. R. Reddy, “Analysis of the current–voltage characteristics of the Pd/Au Schottky structure on n-type GaN in a wide temperature range”, Semiconductor Science Technology, (2009), 24, 035004.
21. H. Zhang, M. Zhang, C. Feng, W. Chen, C. Liu, J. Zhou, S. Ruan, “ Schottky barrier characteristics and internal gain mechanism of TiO₂ UV detectors”, Applied Optics, (2012), 51, 7.
22. E. W. McFarland, J. Tang, “A photovoltaic device structure based on internal electron emission”, Nature (2003), 421.
23. J. J. Yang, F. Miao, M. D. Pickett, D.A. Ohlberg, D. R Stewart, C. N. Lau, R S. Williams, “The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches”, Nanotechnology, (2009), 20, 215201.

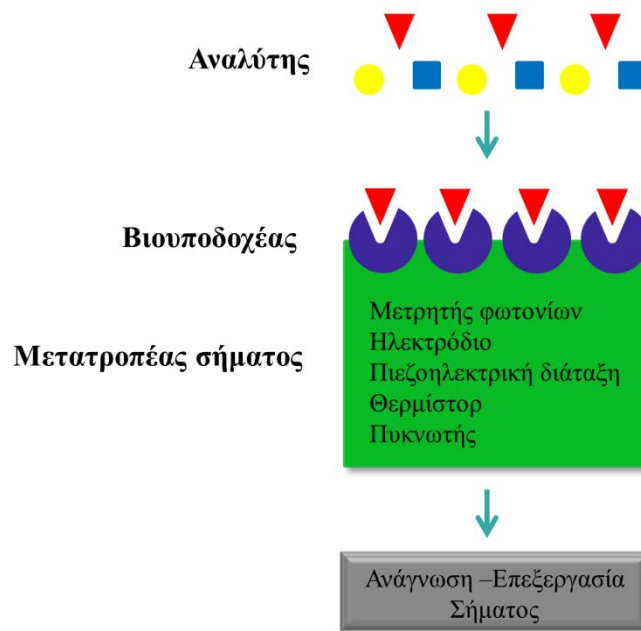
24. R. K. Gupta, K. Ghosh, P. K. Kahol, “Fabrication and electrical characterization of Au/p-Si/STO/Au contact”, *Current Applied Physics*, (2009), 9, 933-936.
25. S.M Sze, “Physics of Semiconductors”, Wiley International Edition, 2nd Edition, (1981).
26. P. Bousoulas, I. Michelakaki, D. Tsoukalas, “Influence of Ti top electrode thickness on the resistive switching properties of forming free and self-rectified TiO_{2-x} thin films”, *Thin Solid Films*, (2014), 571, 23-31.
27. P. Bousoulas, S. Stathopoulos, D. Tsialoukis, D. Tsoukalas, “ Low-Power and Highly Uniform 3-b Multilevel Switching in Forming Free TiO_{2-x} Based RRAM With Embedded Pt Nanocrystals”, *IEEE Electron Device Letters*, (2016), 874-877.
28. J. J. Huang, C. W. Kuo, W. C. Chang, T. H. Hou, “ Transition of stable rectification to resistive-switching in Ti/TiO₂/Pt oxide diode”, *Applied Physics Letters*, (2010), 96, 262901.
29. I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson, M. N. Kozicki, “Electrochemical metallization memories: fundamentals, applications, prospects”, *Nanotechnology* (2011), 22, 289502.
30. K. Tsunoda, Y. Fukuzumi, J. R. Jameson, Z. Wang, P. B. Griffin, Y. Nishi, “ Bipolar resistive switching in polycrystalline TiO₂ films”, *Applied Physics Letters*, (2007), 90, 113501.
31. Q. Liu, S. Long, H. Lv, W. Wang, J. Niu, Z. Huo, J. Chen, M. Liu, “ Controllable Growth of Nanoscale Conductive Filaments in Solid- Electrolyte-Based ReRAM by Using a Metal Nanocrystal Covered Bottom Electrode”, *ACS Nano*, (2010), 4, 6162–6168.
32. C. Hu, M. D. McDaniel, A. Posadas, A. Demkov, G. Ekerdt, E. T. Yu, “ Highly Controllable and Stable Quantized Conductance and Resistive Switching Mechanism in Single-Crystal TiO₂ Resistive Memory on Silicon”, *Nano Letters*, (2014), 14, 4360–4367.
33. L. Goux, I. Valov, “Electrochemical processes and device improvement in conductive bridge RAM cells”, *Physica Status Solidi A*, (2016), 213, 225–482.
34. M. Lübben, P. Karakolis, V. Ioannou-Sougliridis, P. Normand, P. Dimitrakis, I. Valov, “ Graphene-Modified Interface Controls Transition from VCM to ECM Switching Modes in Ta/TaOx Based Memristive Devices” , *Advanced Materials*, (2015), 27, 6202–6207.

35. A. Wedig, M. Luebben, D.Y. Cho, M. Moors, K. Skaja, V. Rana, T. Hasegawa, K. K Adepalli, B. Yildiz, R. Waser, I. Valov,” Nanoscale cation motion in TaO_x, HfO_x and TiO_x memristive systems”, *Nature Nanotechnology*, (2016), 67-74.
36. C. Acha, M. Monteverde, M. Nunez-Regueiro, A. Kuhn, M. Franco, “ Electrical resistivity of the Ti₄O₇ Magneli phase under high pressure”, *European Physics Journal B*, (2003), 34, 421-428.
37. S. Z. Rahaman, S. Maikap, T.C. Tien, H. Y. Lee, W. S. Chen, M. J. Kao, M. J. Tsai, “Excellent resistive memory characteristics and switching mechanism using a Ti nanolayer at the Cu/TaO_x interface”, *Nanoscale Research Letters*, (2012), 7, 345.
38. C. P. Hsiung, H. W. Liao, J. Y. Gan, T. B. Wu , J. C. Hwang, F. Chen, M. J. Tsai, “ Formation and instability of silver nanofilament in Ag-based programmable metallization cells”, *ACS Nano*, (2010), 4, 5414–5420.
39. H. Peng, Y. F. Li, W. N. Lin, Y. Z. Wang, X. Y. Gao, T. Wu, “Deterministic conversion between memory and threshold resistive switching via tuning the strong electron correlation”, *Scientific Reports Nature*, 2012, 2, 442.
40. S. Wu, S. Li, “Compliance current dependence of conversion between bipolar, unipolar, and threshold resistance switching in Mn₃O₄ films” , *AIP Advances*, (2015), 5, 087154.
41. Y. C. Yang, F. Pan, F. Zeng, “ Bipolar resistance switching in high-performance Cu/ZnO : Mn/Pt nonvolatile memories: active region and influence of Joule heating”, *New Journal of Physics*, 2010, 12, 023008

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 Βιολογικοί αισθητήρες

Ένας βιολογικός αισθητήρας είναι μία διάταξη η οποία μπορεί και αλληλεπιδρά με μία βιολογική ποσότητα (π.χ μόρια DNA, αντισώματα, ένζυμα, πρωτεΐνες) και μετατρέπει την αλληλεπίδραση αυτή σε ένα μετρήσιμο μέγεθος (ηλεκτρικό, οπτικό σήμα κ.α). Ένας βιολογικός αισθητήρας αποτελείται από δύο βασικές συνιστώσες : τον βιοποδοχέα (bio-receptor) και τον μετατροπέα (transducer). Ο βιοποδοχέας είναι κατάλληλο βιομόριο το οποίο αναγνωρίζει και αλληλεπιδρά με τον προς ανίχνευση αναλύτη (analyte) ενώ ο μετατροπέας μετατρέπει το γεγονός της αναγνώρισης του αναλύτη σε μετρήσιμο σήμα (Εικόνα 5.1).

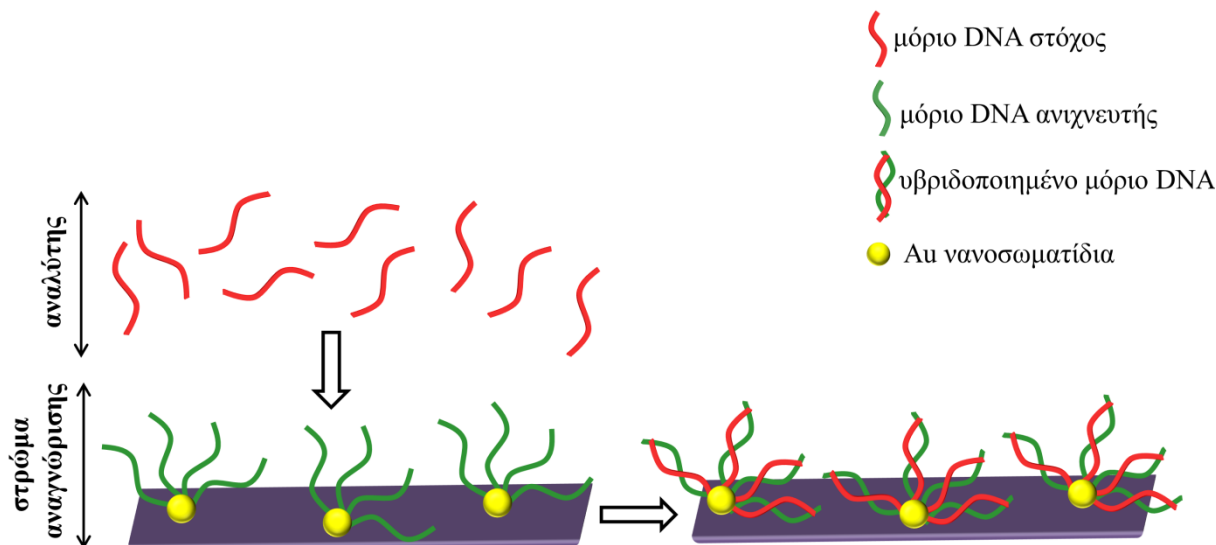


Εικόνα 5.1: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας βιολογικού αισθητήρα

Εξαιτίας των ξεχωριστών ιδιοτήτων που διαθέτουν τα νανοδομάτια σε σχέση με αντίστοιχα μακροσκοπικά στερεά, η χρήση τους στη τεχνολογία των βιοαισθητήρων έχει βελτιώσει σημαντικά τα χαρακτηριστικά τους όπως π.χ την ευαισθησία τους, τη σταθερότητα τους, τα κατώτατα όρια

ανίχνευσης [1]. Ένας από τους βασικούς ρόλους των νανοσωματιδίων στη κατασκευή των βιολογικών αισθητήρων είναι η χρήση τους στην ακινητοποίηση βιομορίων. Το μικρό τους μέγεθος και ο συνεπαγόμενος υψηλός λόγος επιφάνειας προς όγκο και υψηλής επιφανειακής ενέργειας ευνοεί την ακινητοποίηση των βιομορίων στις επιφάνειες τους σε σχέση με τα ομώνυμα μακροσκοπικά στερεά στα οποία τα βιομόρια παρουσιάζουν μειωμένη βιοδραστηριότητα [2]. Ένα από τα πιο συνηθισμένο νανοσωματίδια για την ακινητοποίηση βιομορίων είναι τα νανοσωματίδια χρυσού, διότι έχει παρατηρηθεί ότι τα βιομόρια κατά τη πρόσδεση τους πάνω σε νανοσωματίδια Au διατηρούν τη βιοδραστηριότητα και σταθερότητα τους [3, 4]. Μεταξύ διαφόρων βιομορίων έχει μελετηθεί και η πρόσδεση ολιγονουκλεοτιδίων σε νανοσωματίδια Au, και έχει βρεθεί ότι η τροποποίηση των βιομορίων μεθειόλη ευνοεί τη πρόσδεση τους πάνω στα νανοσωματίδια του Au, εξαιτίας του σταθερού χημικού δεσμού που αναπτύσσεται ανάμεσα στο -S και το Au [5- 7], χωρίς να απαιτείται κάποια άλλη τροποποίηση της επιφάνειας του Au

Η παρούσα μελέτη ασχολήθηκε με ανάπτυξη του τμήματος του βιουποδοχέα ενός βιολογικού αισθητήρα. Σκοπός ήταν να τροποποιηθεί κατάλληλα επιφάνεια SiO₂ με νανοσωματίδια χρυσού (Au) για την ανίχνευση γεγονότων υβριδοποίησης (σχηματισμός σύμπλοκου μορίου ανιχνευτή και μορίου στόχου) μεταξύ συμπληρωματικών αλληλουχιών ολιγονουκλεοτιδίων, κοινώς γνωστών ως αλυσίδων DNA (Εικόνα 5.2). Με βάση τη βιβλιογραφία έχει παρατηρηθεί ότι όσο μειώνεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων αυξάνεται η επιφανειακή πυκνότητα ολιγονουκλεοτιδίων που προσδένονται πάνω στο χρυσό και άρα η απόκριση του αισθητήρα. Ωστόσο οι περισσότερες μελέτες που έχουν γίνει για την υβριδοποίηση του DNA σε νανοσωματίδια χρυσού, αφορούν νανοσωματίδια χρυσού με διάμετρο από 10nm έως 250nm [8, 9]. Στη συγκεκριμένη μελέτη τα νανοσωματίδια Au που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διάμετρο μικρότερη των 10nm. Μελετήθηκε το αποτέλεσμα της υβριδοποίησης του DNA σε συνάρτηση με το μέγεθος και τη συγκέντρωση ιδιαίτερα μικρών νανοσωματιδίων χρυσού πάνω σε επιφάνειες SiO₂.



Εικόνα 5.2: Βιουποδοχέας βιολογικού αισθητήρα όπου αλυσίδες DNA (μόριο ανιχνευτής) είναι ακινητοποιημένες πάνω σε μία επιφάνεια SiO_2 τροποποιημένη με νανοσωματίδια Au (στρώμα αναγνώρισης). Το μόριο στόχος προσελκύεται στην επιφάνεια και προσδένεται στο συμπληρωματικό μόριο ανιχνευτής.

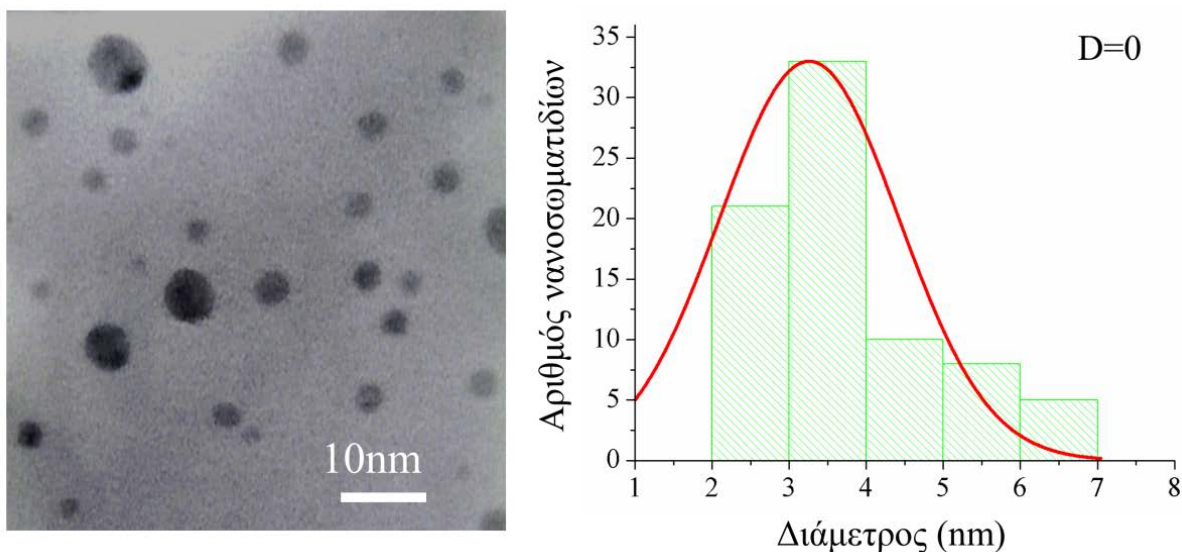
5.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων Au

Η σύνθεση νανοσωματιδίων Au έγινε σε θερμοκρασία δωματίου με της μέθοδο συμπύκνωσης αδρανούς αερίου (βλέπε κεφάλαιο 1). Ο στόχος Au που χρησιμοποιήθηκε είχε καθαρότητα 99.99%. Εξαιτίας του χαμηλού ρυθμού εναπόθεσης το υπόστρωμα τοποθετήθηκε κοντά στην έξοδο της Nanogen. Οι συνθήκες εναπόθεσης των νανοσωματιδίων Au συνοψίζονται στο πίνακα Πίνακας 5.1.

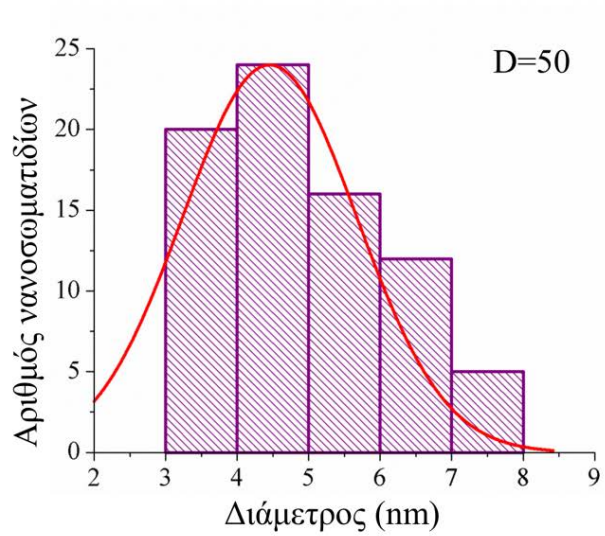
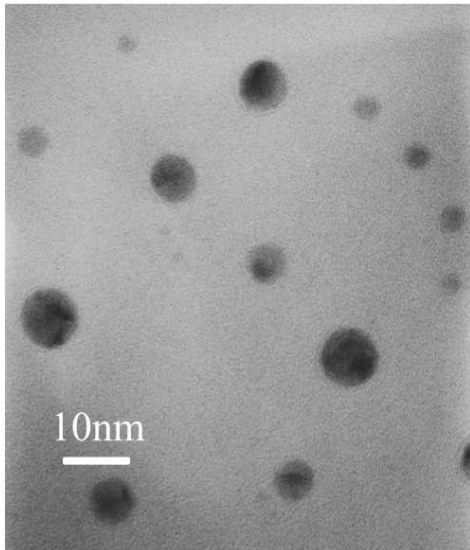
Πίνακας 5.1: Συνθήκες εναπόθεσης νανοσωματιδίων Au με τη μέθοδο διακοπτόμενης συμπύκνωσης αερίων.

Ρεύμα I (A)	0.2
Τάση V (V)	250
Ροή Ar (sccm)	60

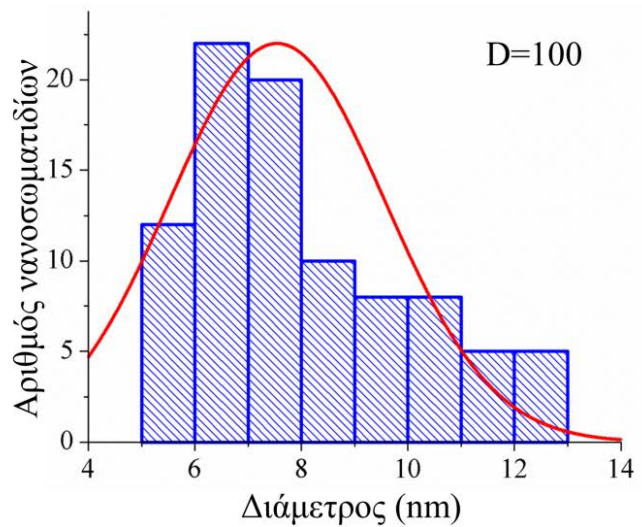
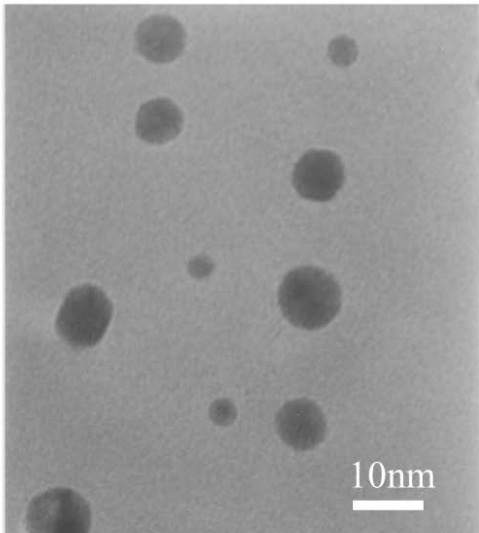
Η σύνθεση νανοσωματιδίων Au διαφορετικού μεγέθους έγινε με μεταβολή της απόστασης στόχου-εξόδου Nanogen D για τρεις διαφορετικές ονομαστικές αποστάσεις, D=0, 50, 100. Για το προσδιορισμό του μεγέθους των νανοσωματιδίων, η εναπόθεση έγινε σε TEM grids, και τα νανοσωματίδια Au χαρακτηρίστηκαν με τη βοήθεια μικροσκοπίας ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM). Το μέγεθος των νανοσωματιδίων που αντιστοιχεί στις διαφορετικές αποστάσεις D στόχου-εξόδου Nanogen και οι αντίστοιχες εικόνες TEM φαίνονται στις εικόνες Εικόνα 5.3, Εικόνα 5.4, Εικόνα 5.5 . Όπως φαίνεται από τις TEM εικόνες τα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν με αυτή τη τεχνική παρουσιάζουν διασπορά στο μέγεθος με τη μέση διάμετρο τους να είναι $d=3\text{nm}$, 4.5nm , 8nm για ονομαστική απόσταση στόχου-εξόδου-Nanogen D=0, 50, 100 αντίστοιχα.



Εικόνα 5.3: Εικόνα TEM και η αντίστοιχη κατανομή της διαμέτρου τους νανοσωματιδίων Au τα οποία παρασκευάστηκαν για ονομαστική ονομαστική απόσταση στόχου-εξόδου Nanogen D=0.



Εικόνα 5.4: Εικόνα TEM και η αντίστοιχη κατανομή της διαμέτρου τους νανοσωματιδίων Au τα οποία παρασκευάστηκαν για ονομαστική απόσταση στόχου εξόδου Nanogen D=50.



Εικόνα 5.5: Εικόνα TEM και η αντίστοιχη κατανομή της διαμέτρου τους νανοσωματιδίων Au τα οποία παρασκευάστηκαν για ονομαστική απόσταση στόχου εξόδου Nanogen D=100.

5.3 Πρωτόκολλο υβριδοποίησης ολιγονουκλεοτιδίων

Η μελέτη της υβριδοποίησης μορίων DNA σε επιφάνειες SiO₂ τροποποιημένες με νανοσωματίδια χρυσού, πραγματοποιήθηκε για τα παραπάνω τρία διαφορετικά μεγέθη των νανοσωματιδίων Au και για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις μάζας των νανοσωματιδίων ίσες με 0.45ng/cm², και 2.5ng/cm².

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη της υβριδοποίησης περιγράφεται παρακάτω:

1) Αρχικά τροποποιήθηκαν οι επιφάνειες SiO₂ με νανοσωματίδια Au διαφορετικού μεγέθους και συγκεντρώσεων. Τα αυτά δείγματα μελετήθηκαν με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).

2) Στη συνέχεια ακολούθησε η ακινητοποίηση των ολιγονουκλεοτιδίων ανιχνευτών στις SiO₂ επιφάνειες τροποποιημένες με το νανοσωματίδια Au. Για την ακινητοποίηση των βιομορίων τοποθετήθηκε με τη βοήθεια πιπέττας μία σταγόνα όγκου 1μl 15-μερών μορίων DNA, συγκέντρωσης 0.5μM τροποποιημένων στο πέμπτο άκρο μεθειόλη, σε διάλυμα 1M potassium phosphate buffer pH8 (8g/l NaCl, 0.2g/l KCl, 1.42 g/l Na₂HPO₄, 0.24 g/l KH₂PO₄) και 0.5mM MCH πάνω στις τροποποιημένες επιφάνειες SiO₂. Μετά από τουλάχιστον 10ώρες, τα δείγματα ξεπλύθηκαν σε διάλυμα 10 mM NaCl σε 5 mM Tris buffer, pH 7.4 [12]. Η μερκαπτοεξανόλη χρησιμοποιήθηκε για την αποφυγή των μη συγκεκριμένων προσδέσεων των ολιγονουκλεοτιδίων στην επιφάνεια του Au και κρίνεται απαραίτητη για την απομάκρυνση εκείνων των ολιγονουκλεοτιδίων που δεν έχουν προσδεθεί στην επιφάνεια του Au μέσω της ομάδας του θείου (-S) [10,11]. Οι μη συγκεκριμένες προσδέσεις είναι ανεπιθύμητες διότι οδηγούν σε ανομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας των νανοσωματιδίων Au. Το τελικό ξέπλυμα με NaCl και Tris buffer γίνεται για να απομακρυνθούν μη προσδεμένες αλυσίδες DNA.

3) Στη συνέχεια ακολούθησε η υβριδοποίηση με τα συμπληρωματικά ολιγονουκλεοτίδια στόχους. Για το σκοπό αυτό τοποθετήθηκε με τη βοήθεια πιπέττας πάνω στο δείγμα 1μl 15-μερών μορίων DNA, συγκέντρωσης 0.5μM σε διάλυμα 1M potassium phosphate buffer με pH8 στους 37°C για 1ώρα. Στη συνέχεια τα δείγματα ξεπλύθηκαν σε διάλυμα 10 mM NaCl σε 5 mM Tris buffer με pH 7.4 [12]. Προκειμένου να ελεγχθεί η υβριδοποίηση τα ολιγονουκλεοτίδια στόχοι ήταν τροποποιημένα με μια φθορίζουσα ουσία Texas Red.

4) Στο τέλος πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος της υβριδοποίησης για τα διάφορα δείγματα με κατάλληλο μικροσκόπιο φθορισμού (Leica Confocal Fluorescence microscope).

5.4 Αποτέλεσμα υβριδοποίησης ολιγονουκλεοτιδίων

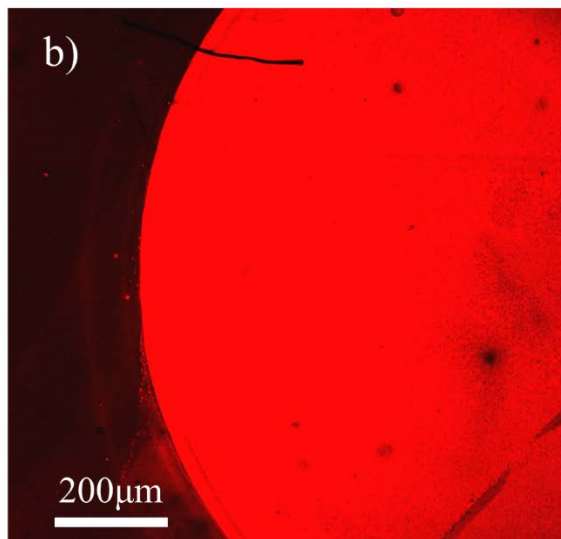
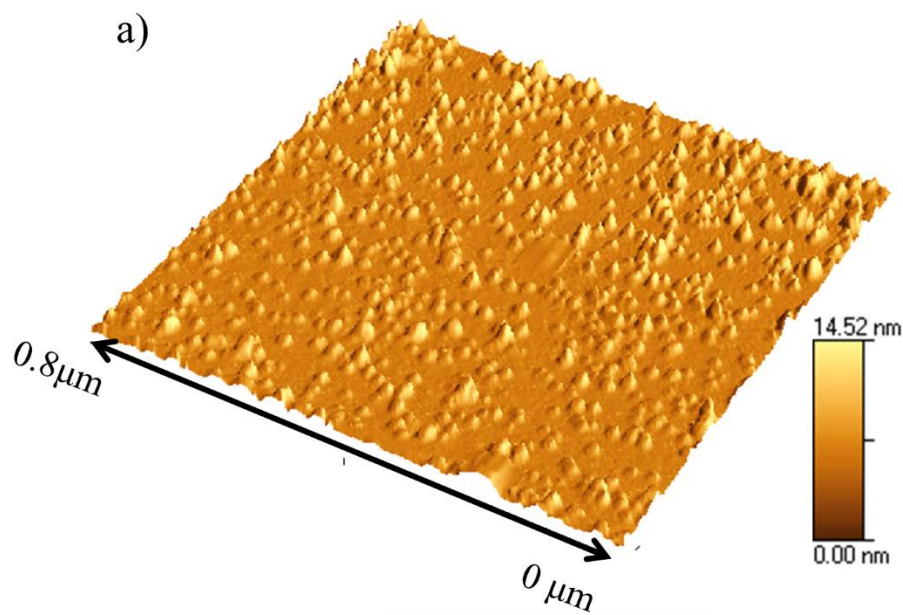
5.4.1 Εξάρτηση υβριδοποίησης από τη πυκνότητα νανοσωματιδίων Au

Μετά από μία σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν παρατηρήθηκε ότι ευνοείται η υβριδοποίηση των ολιγονουκλεοτιδίων σε επιφάνειες SiO₂ που είναι μερικώς καλυμμένες με νανοσωματίδια Au. Η ποσοτικοποίηση της υβριδοποίησης έγινε από τη ανάλυση των εικόνων φθορισμού, όπου υπολογίστηκε το σήμα φθορισμού από τη παρακάτω σχέση [12] :

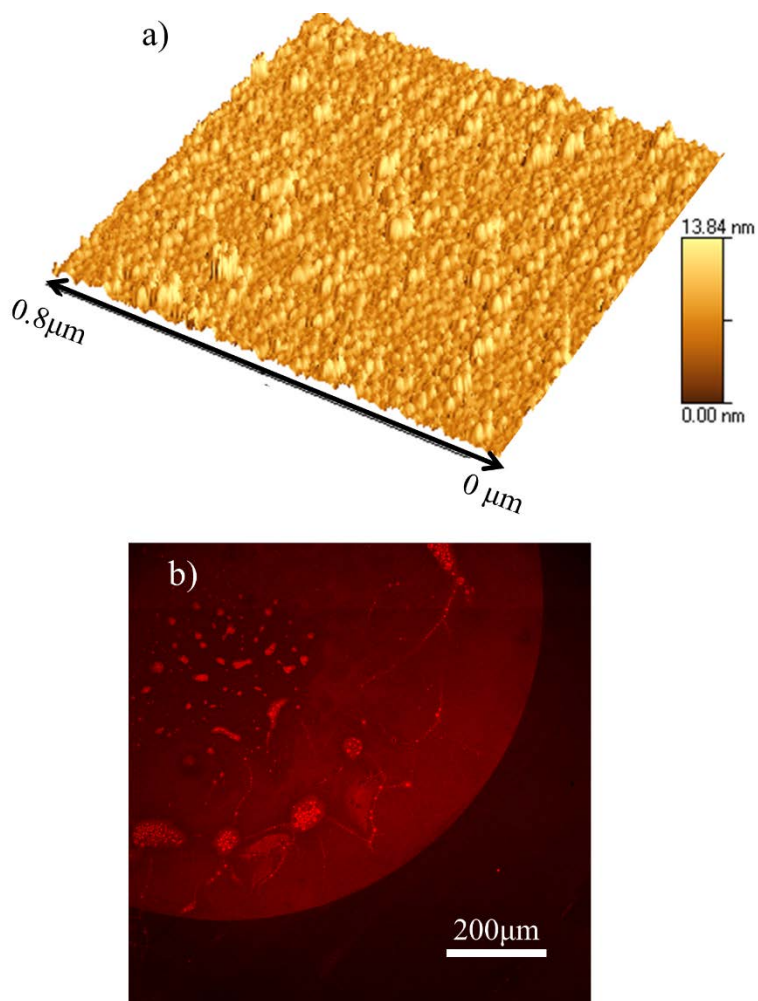
$$\text{Σήμα Φθορισμού} = \frac{\text{Μέση Ένταση Φθορισμού} - \text{Μέση Ένταση Υποβάθρου}}{\text{Μέση Ένταση Υποβάθρου}} \quad (5.1)$$

Η παραπάνω σχέση ουσιαστικά μας λέει πόσες φορές μεγαλύτερο είναι η ένταση φθορισμού από το επίπεδο του υποβάθρου. Έτσι εάν προκύψει το σήμα φθορισμού μεγαλύτερο της μονάδας υπάρχουν γεγονότα υβριδοποίησης ενώ εάν προκύψει μικρότερο της μονάδας δεν υπάρχουν γεγονότα υβριδοποίησης.

Έτσι για επιφάνειες τροποποιημένες με νανοσωματίδια χρυσού με μέση διάμετρο $d = 8$ nm και πυκνότητα μάζας $2.5 \mu\text{gr}/\text{cm}^2$ και $0.45 \mu\text{gr}/\text{cm}^2$ φαίνεται ξεκάθαρα ότι η μείωση της πυκνότητας των νανοσωματιδίων οδηγεί σε πολλαπλασιασμό του αποτελέσματος υβριδοποίησης (Εικόνα 5.6 Εικόνα 5.7, Πίνακας 5.2). Από τις εικόνες AFM φαίνεται ότι όταν η πυκνότητα μάζας είναι ίση με $0.45 \mu\text{gr}/\text{cm}^2$ η επιφάνεια SiO₂ είναι μερικώς καλυμμένη με τα νανοσωματίδια Au, σε αντίθεση με τη περίπτωση όπου η πυκνότητα μάζας είναι ίση με $2.5 \mu\text{gr}/\text{cm}^2$ όπου υπάρχει πλήρης κάλυψη της SiO₂ επιφάνειας (Εικόνα 5.6α, Εικόνα 5.7β)



Εικόνα 5.6: α) Εικόνα *afm* επιφάνειας SiO_2 στην οποία πραγματοποιήθηκε εναπόθεση νανοσωματιδίων Au με μέση διάμετρο 8nm και πυκνότητα μάζας $0.45\mu\text{gr}/\text{cm}^2$. β) Εικόνα σήματος φθορισμού μετά την υβριδοποίηση των αλυσίδων DNA .



Εικόνα 5.7: α) Εικόνα afm επιφάνειας SiO_2 στην οποία πραγματοποιήθηκε εναπόθεση νανοσωματιδίων Au με μέση διάμετρο 8nm και πυκνότητα μάζας $2.5\mu\text{gr}/\text{cm}^2$. β) Εικόνα σήματος φθορισμού μετά την υβριδοποίηση των αλυσίδων DNA στην επιφάνεια.

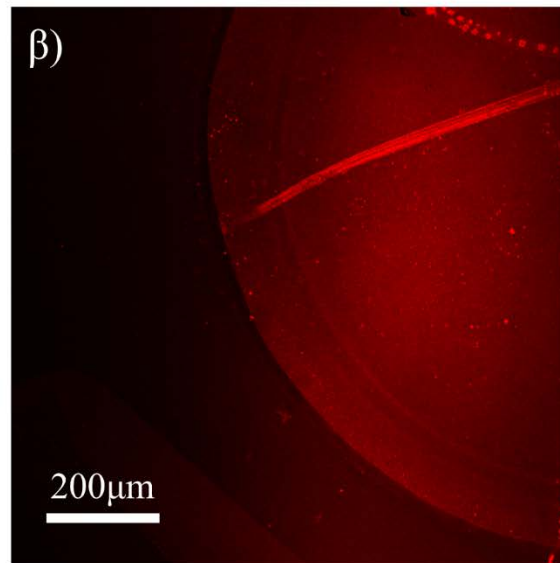
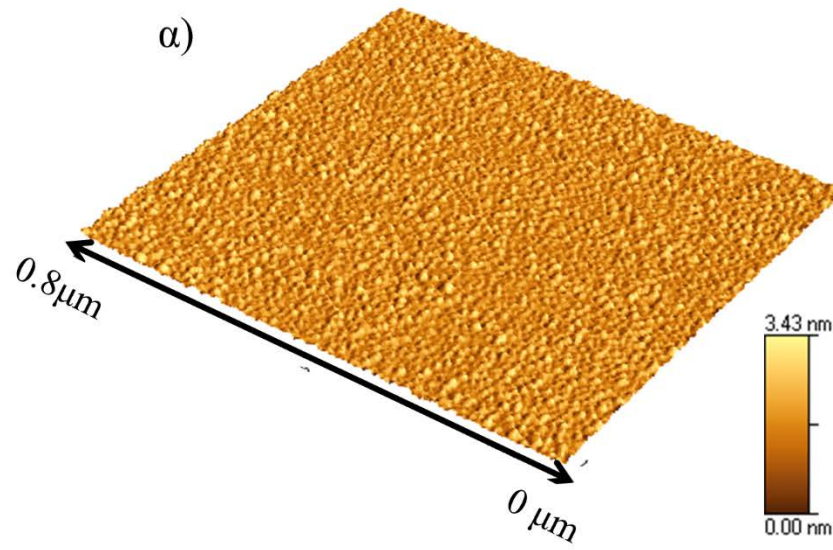
Πίνακας 5.2: Αποτέλεσμα σήματος φθορισμού σε σχέση με τη πυκνότητα μάζας νανοσωματιδίων Au διαμέτρου $d=8\text{nm}$

Πυκνότητα μάζας νανοσωματιδίων Au ($\mu\text{gr}/\text{cm}^2$)	Σήμα φθορισμού υβριδοποίησης
0.45	10.3
2.45	1.5

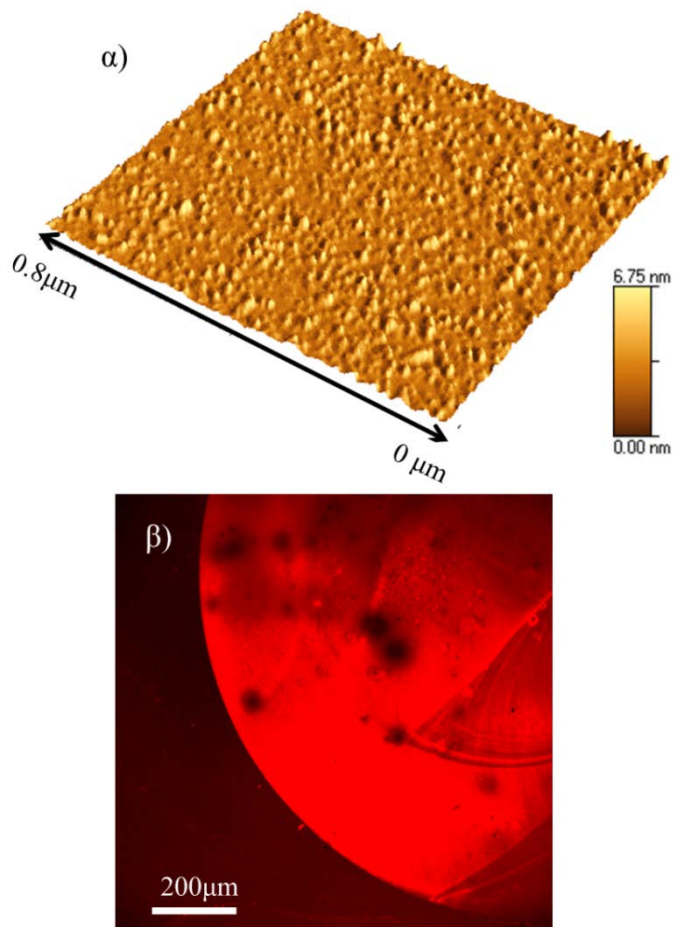
Το φαινόμενο της μη αποτελεσματικής υβριδοποίησης για μεγάλες πυκνότητες νανοσωματιδίων χρυσού, μπορεί να σχετίζεται με την επιφανειακή συγκέντρωση των ολιγονουκλεοτιδίων ανιχνευτών. Όταν η πυκνότητα των νανοσωματιδίων είναι υψηλή, αυξάνεται η επιφάνεια στην οποία μπορούν να προσδεθούν τα ολιγονουκλεοτίδια ανιχνευτές με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η επιφανειακή τους συγκέντρωση στα νανοσωματίδια Au. Ωστόσο από μελέτες που έχουν γίνει από άλλες ομάδες φαίνεται ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις ολιγονουκλεοτιδίων ανιχνευτών εμποδίζουν την υβριδοποίηση. Πειράματα έχουν δείξει ότι η δυνατότητα υβριδοποίησης μπορεί να μειωθεί από 100%, για συγκεντρώσεις ολιγονουκλεοτιδίων ανιχνευτών μικρότερες από $3 \cdot 10^{12}$ μόρια/cm², στο 10% για συγκεντρώσεις ολιγονουκλεοτιδίων ανιχνευτών μεγαλύτερες από $5 \cdot 10^{12}$ μόρια/cm² [13]. Οι βασικοί λόγοι είναι δύο. Ο πρώτος σχετίζεται με την ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των αλυσίδων DNA εξαιτίας του αρνητικού φορτίου τους. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ολιγονουκλεοτιδίων ανιχνευτών οδηγεί σε αύξηση της ηλεκτροστατικής άπωσης των εισερχόμενων ολιγονουκλεοτιδίων στόχων. Ο δεύτερος λόγος αφορά την στερεοχημική παρεμπόδιση της αντίδρασης μεταξύ των συμπληρωματικών αλυσίδων DNA, εξαιτίας της πυκνής διάταξης των ολιγονουκλεοτιδίων στόχων. [14, 15].

5.4.2 Εξάρτηση υβριδοποίησης από το μέγεθος των νανοσωματιδίων Au

Η μελέτη του μεγέθους των νανοσωματιδίων σε σχέση με τη υβριδοποίηση πραγματοποιήθηκε σε τρία δείγματα με τρία διαφορετικά μεγέθη νανοσωματιδίων Au με την ίδια πυκνότητα μάζας ίση με 0.45 μgr/cm². Τα νανοσωματίδια που μελετήθηκαν είχαν μέση διάμετρο ίση με 3nm, 4.5nm, 8nm (Εικόνα 5.3, Εικόνα 5.4, Εικόνα 5.5). Η υβριδοποίηση των μορίων DNA ελέγχθηκε με μικροσκόπιο φθορισμού και από το σήμα φθορισμού φαίνεται ότι το αποτέλεσμα της υβριδοποίησης βελτιώνεται όσο αυξάνει διάμετρος των νανοσωματιδίων από 3nm σε 8nm (Εικόνα 5.6, Εικόνα 5.8, Εικόνα 5.9, Πίνακας 5.3) .



Εικόνα 5.8: α) Εικόνα *afm* επιφάνειας SiO_2 στην οποία πραγματοποιήθηκε εναπόθεση νανοσωματιδίων Au με μέση διάμετρο 3nm και πυκνότητα μάζας $0.45\mu\text{gr}/\text{cm}^2$. β) Εικόνα σήματος φθορισμού μετά την υβριδοποίηση των αλυσίδων DNA .



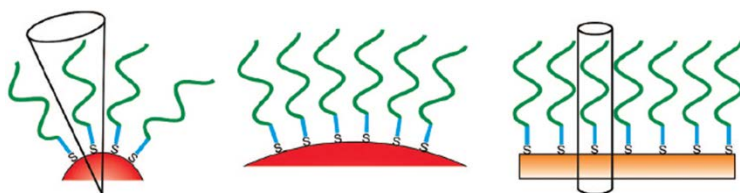
Εικόνα 5.9: α) Εικόνα afm επιφάνειας SiO_2 στην οποία πραγματοποιήθηκε εναπόθεση νανοσωματιδίων Au με μέση διάμετρο 4.5nm και πυκνότητα μάζας $0.45\mu\text{gr}/\text{cm}^2$. β) Εικόνα σήματος φθορισμού μετά την υβριδοποίηση των αλυσίδων DNA .

Πίνακας 5.3: Μεταβολή σήματος φθορισμού υβριδοποίησης για νανοσωματίδια Au διαφορετικού μεγέθους και πυκνότητα μάζας ίση με $0.45\text{ngr}/\text{cm}^2$.

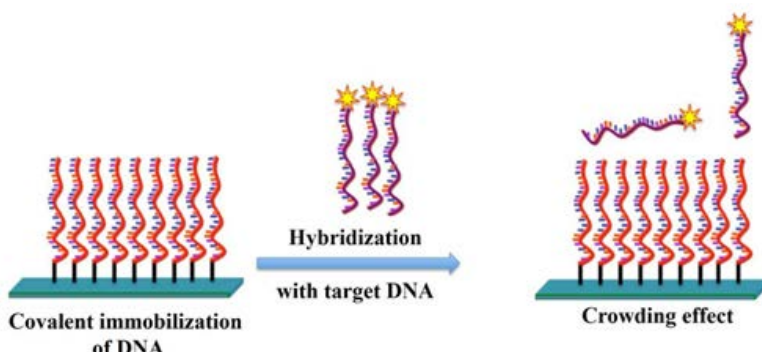
Διάμετρος νανοσωματιδίων (nm)	Σήμα φθορισμού υβριδοποίησης
3	4.4
4.5	8.5
8	10.3

Το αποτέλεσμα αυτό πιθανόν να σχετίζεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ακινητοποιημένων ολιγονουκλεοτιδίων στόχων όσο μειώνεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων.

Όταν μειώνεται η διάμετρος των νανοσωματιδίων, αυξάνεται η καμπυλότητα τους και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ευνοούνται τα υψηλά ποσοστά κάλυψης της επιφάνειας των νανοσωματιδίων με ολιγονουκλεοτίδια (Εικόνα 5.10), διότι περιορίζονται τα φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης (Εικόνα 5.11) και ηλεκτροστατικής άπωσης των ολιγονουκλεοτιδίων [16-18]. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι σε δεδομένη επιφάνεια νανοσωματιδίων Au τα ποσοστά κάλυψης με ολιγονουκλεοτίδια θα είναι μεγαλύτερα στη περίπτωση νανοσωματιδίων με μεγαλύτερη καμπυλότητα (Εικόνα 5.10), γιατί λόγω καμπυλότητας οι ολιγονουκλεοτιδικές αλυσίδες βρίσκονται σε μεγαλύτερη μεταξύ τους απόσταση. Η μελέτη αυτή έχει γίνει για νανοσωματίδια Au διαμέτρου μεγαλύτερης των 10nm και έχει φάνει ότι όταν η διάμετρος των νανοσωματιδίων ξεπερνάει τα 60nm τα ποσοστά κάλυψης με ολιγονουκλεοτίδια είναι αντίστοιχα με αυτά επίπεδων επιφανειών Au [18].

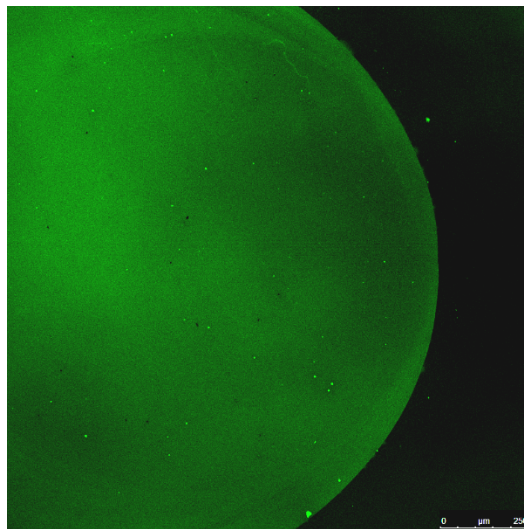


Εικόνα 5.10: Σχηματική αναπαράσταση ακινητοποιημένων ολιγονουκλεοτιδικών αλυσίδων πάνω σε επιφάνειες Au διαφορετικής καμπυλότητας [17].

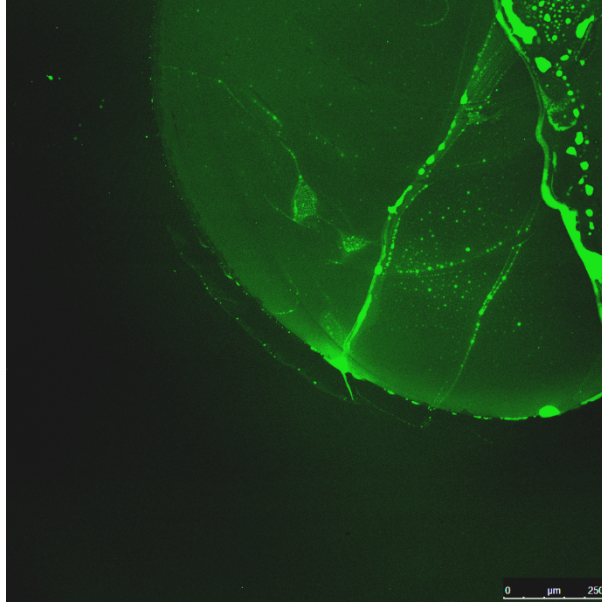


Εικόνα 5.11: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου στερεοχημικής παρεμπόδισης της υβριδοποίησης των βιομορίων εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων ακινητοποιημένων βιομορίων [19].

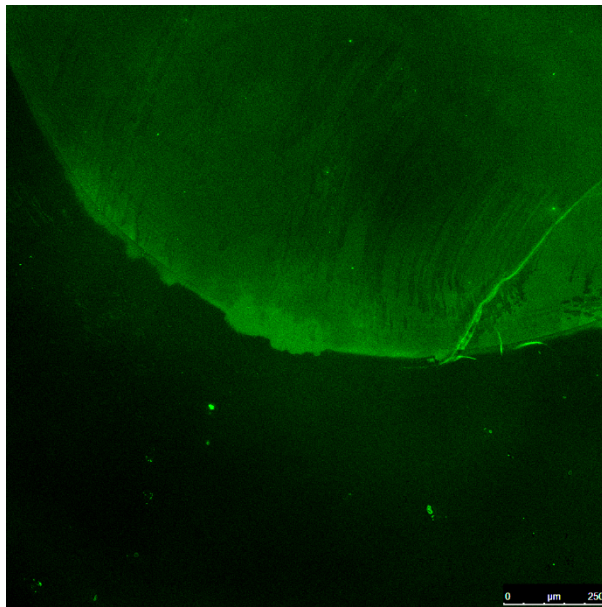
Προκειμένου να επιβεβαιωθούν τα παραπάνω και στη δικιά μας περίπτωση, όπου τα νανοσωματίδια Au είχαν διάμετρο μικρότερη των 10nm, μελετήθηκε το αποτέλεσμα της ακινητοποίησης των ολιγονουκλεοτιδίων ανιχνευτών σε επιφάνειες SiO₂ τροποποιημένες με νανοσωματίδια Au διαμέτρου 3nm, 4.5nm και 8nm και πυκνότητα μάζας των νανοσωματιδίων ίση με 0.45μgr/cm². Οι επιφάνειες αυτές, είναι οι ίδιες με αυτές που μελετήθηκε η υβριδοποίηση των αλυσίδων DNA και απεικονίζονται στις Εικόνα 5.6α, Εικόνα 5.8α, Εικόνα 5.9α. Για να μελετηθεί το αποτέλεσμα της ακινητοποίησης χρησιμοποιήθηκαν ολιγονουκλεοτιδικές αλυσίδες οι οποίες είχαν τροποποιηθεί με πράσινη φθορίζουσα ουσία. Το αποτέλεσμα της ακινητοποίησης μελετήθηκε με το μικροσκόπιο φθορισμού. Από τα αποτελέσματα φαίνεται, όπως αναμενόταν, ότι η ακινητοποίηση και άρα το ποσοστό της επιφανειακής κάλυψης με βιομόρια των νανοσωματιδίων Au αυξάνει όσο μικραίνει το μέγεθος των νανοσωματιδίων (Εικόνα 5.12Εικόνα 5.13Εικόνα 5.14, Πίνακας 5.4). Στην εικόνα Εικόνα 5.15 φαίνονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του φθορισμού των ακινητοποιημένων και των υβριδοποιημένων βιομορίων σε συνάρτηση με το μέγεθος των νανοσωματιδίων.



Εικόνα 5.12: Εικόνα σήματος φθορισμού μετά την ακινητοποίηση ολιγονουκλεοτιδίων ανιχνευτών σε επιφάνειες SiO₂ τροποποιημένες με νανοσωματίδια Au διαμέτρου $d=3\text{nm}$ και πυκνότητα μάζας $0.45\mu\text{gr}/\text{cm}^2$.



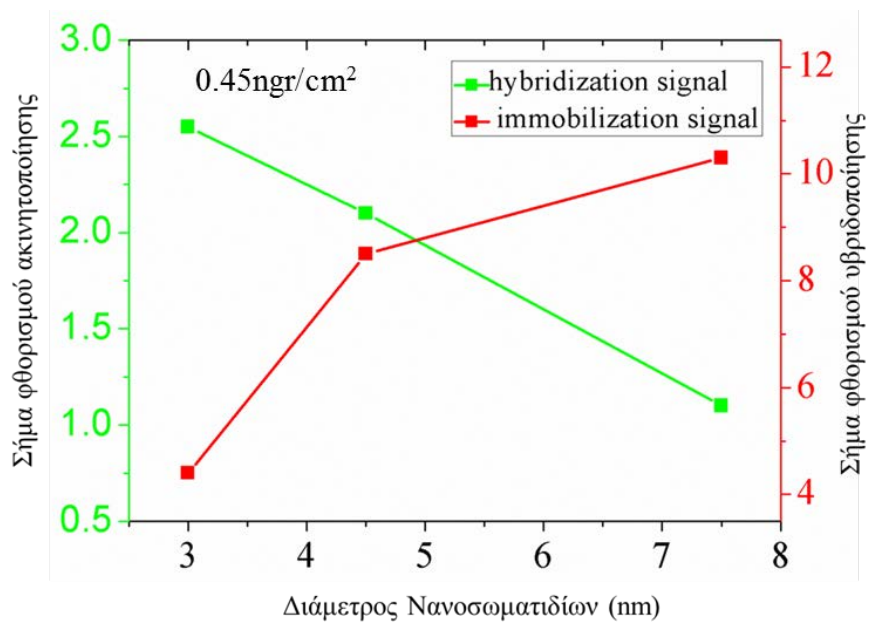
Εικόνα 5.13: Εικόνα σήματος φθορισμού μετά την ακκινητοποίηση ολιγονουκλεοτιδίων ανιχνευτών σε επιφάνειες SiO_2 τροποποιημένες με νανοσωματίδια Au διαμέτρου $d=4.5\text{nm}$ και πυκνότητα μάζας $0.45\mu\text{gr}/\text{cm}^2$.



Εικόνα 5.14: Εικόνα σήματος φθορισμού μετά την ακκινητοποίηση ολιγονουκλεοτιδίων ανιχνευτών σε επιφάνειες SiO_2 τροποποιημένες με νανοσωματίδια Au διαμέτρου $d=8\text{nm}$ και πυκνότητα μάζας $0.45\mu\text{gr}/\text{cm}^2$.

Πίνακας 5.4: Συνολικά αποτελέσματα σήματος φθορισμού λόγω ακινητοποίησης ολιγονουκλεοτιδίου στόχου και λόγω υβριδοποίησης των αλυσίδων DNA.

Διάμετρος νανοσωματιδίων (nm)	Σήμα φθορισμού ακινητοποίησης	Σήμα φθορισμού υβριδοποίησης
3	2.55	4.4
4.5	2.1	8.5
8	1.1	10.3



Εικόνα 5.15: Μεταβολή του σήματος φθορισμού των ακινητοποιημένων και υβριδοποιημένων βιομορίων σε συνάρτηση με το μέγεθος των νανοσωματιδίων Au.

5.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η τροποποίηση επιφανειών SiO_2 με νανοσωματίδια Au, και εξετάστηκε η πρόσδεση αλυσίδων DNA και η ανίχνευση γεγονότων υβριδοποίησης μεταξύ συμπληρωματικών αλληλουχιών αλυσίδων DNA σε αυτές τις επιφάνειες. Η σύνθεση των νανοσωματιδίων Au έγινε με τη μέθοδο της διακοπτόμενης συμύκνωσης αερίου και τα νανοσωματίδια είχαν διάμετρο μικρότερη των 10nm. Η μελέτη της υβριδοποίησης πραγματοποιήθηκε για νανοσωματίδια Au με μέση διάμετρο $d=3\text{nm}$, 4.5nm , 8nm και για συγκεντρώσεις μάζας των νανοσωματιδίων ίσες με $0.45\text{ng}/\text{cm}^2$, και $2.5\text{ng}/\text{cm}^2$. Το αποτέλεσμα της υβριδοποίησης ελέγχθηκε με κατάλληλο μικροσκόπιο φθορισμού, διότι τα τα ολιγονουκλεοτίδια στόχοι ήταν τροποποιημένα με μια φθορίζουσα ουσία Texas Red. Από τις εικόνες φθορισμού φάνηκε ότι η επιφάνειες τροποποιημένες με νανοσωματίδια Au οδηγούν σε αποτελεσματική υβριδοποίηση των βιομορίων. Ωστόσο η υβριδοποίηση ευνοείται περισσότερο για διαστάσεις νανοσωματιδίων 8nm και για μικρές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων. Οι πιθανοί λόγοι σχετίζονται με φαινόμενα ηλεκτροστατικής άπωσης και στερεοχημικής παρεμπόδισης μεταξύ των αλυσίδων DNA όταν η συγκέντρωση των ακινητοποιημένων βιομορίων είναι μεγάλη. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε από τη μελέτη της ακινητοποίησης αλυσίδων DNA σε επιφάνειες τροποποιημένες με νανοσωματίδια Au με μέση διάμετρο $d=3\text{nm}$, 4.5nm , 8nm και συγκεντρώσεις μάζας ίσες με $0.45\text{ng}/\text{cm}^2$. Από τις εικόνες φθορισμού φάνηκε ότι η ακινητοποίηση των βιομορίων ευνοείται όσο μικραίνει η διάμετρος των νανοσωματιδίων διότι αυξάνει η καμπυλότητα τους η οποία οδηγεί στην άυξηση του ποσοστού κάλυψης με βιομόρια.

Αναφορές

1. M. Holzinger, A. Le Goff, S. Cosnier, "Nanomaterials for biosensing applications: a review", *Frontiers in Chemistry*, (2014), 2.
2. X. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M. R. Smyth, "Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors", *Electroanalysis*, (2006), 18, 319 – 326.
3. Y. Li, H. Schluesener, S. Xu, "Gold nanoparticle-based biosensors", *Gold Bulletin*, (2010), 43, 29–41.
4. A. Gole, C. Dash, V. Ramakrishnan, S.R. Sainkar, A.B. Mandale, M. Rao, M. Sastry, "Pepsin–Gold Colloid Conjugates: Preparation, Characterization, and Enzymatic Activity", *Langmuir*, (2001) 17, 1674.
5. R. A. Reynolds, C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, "Homogeneous Nanoparticle-Based Quantitative Colorimetric Detection of Oligonucleotides", *Journal of the American Chemical Society*, (2000), 122, 3795.
6. R. Jin, G. Wu, Z. Li, C.A. Mirkin, G.C. Schatz, "What controls the melting properties of DNA-linked gold nanoparticle assemblies", *Journal of American Chemical Society*, (2003), 125, 1643.
7. H. Häkkinen, "The gold–sulfur interface at the nanoscale", *Nature Chemistry*, (2012), 4, 443–455.
8. S. Hurst, A. Lytton-Jean, C. Mirkin, "Maximizing DNA Loading on a Range of Gold Nanoparticles Sizes", *Analytical Chemistry*, (2006), 78, 8312-8318.
9. H. Hill, J. Millstone, M. Banholzer, C. Mirkin, "The Role Radius of Curvature Plays in Thiolated Oligonucleotide Loading on Gold Nanoparticles", *ACS Nano*, (2009), 3, 418-424.
10. G. D. McEwen, F. Chen, A. Zhou, "Immobilization, hybridization, and oxidation of synthetic DNA on gold surface: electron transfer investigated by electrochemistry and scanning tunneling microscopy", *Analytica Chimica Acta*, (2009), 643, 26–37.
11. L. Martinez, L. G. Carrascosa, Y. Huttel, L. M. Lechugab, E. Romana, "Influence of the linker type on the Au–S binding properties of thiol and disulfide-modified DNA self-assembly on polycrystalline gold", *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2010), 12, 3301-3308.
12. G. Tsekenis, M. Chatzipetrou, J. Tanner, S. Chatzandroulis, D. Thanos, D. Tsoukalas, I. Zergioti, "Surface functionalization studies and direct laser printing of oligonucleotides toward the fabrication of a micromembrane DNA capacitive biosensor", *Sensors and Actuators B*, (2012), 175 123– 131.

13. A. Peterson, R. Heaton, R. Georgiadis, “The effect of surface probe density on DNA hybridization “ Nucleic Acids Research, (2001), 29, 5163-5168.
14. I. Y. Wong, N. A. Melosh , “An Electrostatic Model for DNA Surface Hybridization”, Biophysical Journal, (2010), 98, 2954–2963.
15. H.Rava, S. Kashanian, N. Sanadgol, A. Badoei-Dalfard, Z. Karami, “Strategies for optimizing DNA hybridization on surfaces”, Analytical Biochemistry, (2014), 444, 41–46.
16. K. B. Cederquist, C.D. Keating, “Curvature effects in DNA: Au nanoparticle conjugates”, ACS Nano. (2009), 24, 256-60.
17. L. M. Demers , C. A. Mirkin , R. C. Mucic , R. A. Reynolds , R. L. Letsinger , R. Elghanian, G.Viswanadham, “A Fluorescence-Based Method for Determining the Surface Coverage and Hybridization Efficiency of Thiol-Capped Oligonucleotides Bound to Gold Thin Films and Nanoparticles” , Analytical Chemistry, (2000), 72, 5535–5541.
18. H. D. Hill, J. E. Millstone, M. J. Banholzer, C. A. Mirkin, “ The Role Radius of Curvature Plays in Thiolated Oligonuceotide Loading on Gold Nanoparticles”, ACS Nano, (2009), 2, 418–424.
19. S. B. Nimse, K. Song, M.D. Sonawane, D. R. Sayyed, T. Kim, “Immobilization techniques for microarray: challenges and applications”, Sensors, (2014), 14, 22208-22229 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6.1 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο 1 περιγράφονται οι τεχνικές εναπόθεσης νανοσωματιδίων και λεπτών υμενίων που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα διατριβή. Για την σύνθεση νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διακοπτόμενης συμπίκνωσης αερίου ενώ για το σχηματισμό λεπτών υμενίων χρησιμοποιήθηκαν η τεχνική της μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής εναλλασόμενης τάσης και εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων. Επιπλέον περιγράφεται η μέθοδος περίθλασης ακτίνων-X που χρησιμοποιήθηκε για το δομικό χαρακτηρισμό των υμενίων που παρασκευάστηκαν με τις παραπάνω τεχνικές. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται GIXRD (grazing incidence X-ray diffraction) και είναι κατάλληλη για πολύ λεπτά υμένια πάχους <100nm.

Στο κεφάλαιο 2 περιγράφεται η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η οξείδωση των νανοσωματιδίων Hf. Η σύνθεση των νανοσωματιδίων Hf πραγματοποιήθηκε με τη τεχνική της διακοπτόμενης συμπίκνωσης αερίου. Για το χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν η τεχνική περίθλασης ακτίνων-X, μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και μικροσκοπία ατομικής διέλευσης (TEM). Τα νανοσωματίδια Hf που παρασκευάστηκαν με τη συγκεκριμένη τεχνική είχαν σχήμα εξαγωνικού πρίσματος και παρουσίαζαν διασπορά ως προς τα μεγέθη τους. Μεταβάλλοντας κάποιες παραμέτρους εναπόθεσης παρασκευάστηκαν νανοσωματίδια Hf διαφορετικών διαστάσεων με ελάχιστες και μέγιστες μέσες διαστάσεις (διάμετρος x ύψος) 9.5nm x 7 nm και 16nm x 15nm αντίστοιχα. Η δομή των νανοσωματιδίων ήταν πυρήνα κελύφους. Ο πυρήνας αποτελούνταν από εξαγωνικό Hf πυκνής διάταξης hcp Hf, ενώ το κέλυφος από οξείδιο του χαφνίου (HfO₂) και νιτρίδιο του χαφνίου (Hf₇O₈N₄). Ο σχηματισμός του κελύφους οξειδίου/νιτρίδιου συνέβαινε κατά την έκθεση των νανοσωματιδίων με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια τείνουν να συσσωρεύονται σχηματίζοντας αλυσίδες νανοσωματιδίων χωρίς όμως να συγχωνεύονται. Επιπλέον ο συνήθης προσανατολισμός των νανοσωματιδίων ήταν με το επίπεδο (0001) να ακουμπάει στο υπόστρωμα.

Η οξείδωση των νανοσωματιδίων Hf μελετήθηκε με δύο μεθόδους, σε θερμοκρασία δωματίου με ροή αερίου οξυγόνου κατά την εναπόθεση και με θερμική οξείδωση σε θερμοκρασίες μεταξύ T = 150° – 600° C μετά την εναπόθεση των νανοσωματιδίων. Η πρώτη μέθοδος δεν οδηγεί σε πλήρη οξείδωση των

νανοσωματιδίων. Πλήρης οξείδωση των νανοσωματιδίων συμβαίνει κατά τη θερμική οξείδωση των νανοσωματιδίων για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C. Το HfO₂ που παρασκευάζεται με αυτό τον τρόπο είναι μονοκλινές κρυσταλλικό HfO₂.

Στο κεφάλαιο 3 περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός υμενίων νανοσωματιδίων Hf που παρασκευάστηκαν με την τεχνική της ενεργητικής εναπόθεσης νανοσωματιδίων. Κατά τη τεχνική αυτή τα ηλεκτρικά φορτισμένα νανοσωματίδια επιταχύνθηκαν προς το υπόστρωμα στο οποίο εφαρμοζόταν ηλεκτρική τάση 2kV και 4.5kV. Η μεταβολή της ενέργειας με την οποία τα νανοσωματίδια κατέφθασαν στο υπόστρωμα οδήγησε σε μεταβολή των ιδιοτήτων του υμενίου που σχημάτισαν. Τα υμένια που παρασκευάστηκαν με αυτή τη μέθοδο μελετήθηκαν ως προς τη δομή, τη σκληρότητα, το μέτρο ελαστικότητας, το πορώδες και τη τραχύτητα. Τα υμένια χαρακτηρίστηκαν με μικροσκοπία ατομικής διέλευσης (TEM) και φάνηκε ότι η εφαρμογή τάσης 2kV οδηγεί σε παραμόρφωση των νανοσωματιδίων Hf χωρίς ωστόσο να χάνουν την ακεραιότητά τους, ενώ η εφαρμογή τάσης 4.5kV οδηγεί σε έντονη παραμόρφωση των νανοσωματιδίων τα οποία παύουν να διακρίνονται σαν δομές. Από περίθλαση με ακτίνες-X φάνηκε ότι και για τις δύο τιμές τάσης σχηματίζονται νανοκρυσταλλικά υμένια hcp Hf. Μετρήσεις νανοδιείσδυσης έδειξαν ότι τα υμένια νανοσωματιδίων Hf που παρασκευάστηκαν με εφαρμογή τάσης στο υπόστρωμα εμφανίζουν αυξημένη σκληρότητα και μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τα υμένια νανοσωματιδίων που παρασκευάζονται χωρίς εφαρμογή τάσης. Επιπλέον ο υπολογισμός του πορώδους των υμενίων έδειξε ότι η εφαρμογή τάσης στο υπόστρωμα οδηγεί σε μείωση του πορώδους και άρα στο σχηματισμό πιο συμπαγών φιλμ. Επίσης η εφαρμογή τάσης οδηγεί σε λείανση των επιφανειών των φιλμ των νανοσωματιδίων. Τέλος με τη τεχνική αυτή κατασκευάστηκαν τρισδιάστατες δομές νανοσωματιδίων Hf ύψους ~70nm.

Επιπλέον υμένια νανοσωματιδίων Hf που παρασκευάστηκαν με 4.5kV οξειδώθηκαν θερμικά στους T=250°C και χρησιμοποιήθηκαν στη θέση του μονωτή διατάξεων με δομή MIM (μέταλλο-μονωτής-μέταλλο) που αναπτύχθηκαν. Από ηλεκτρικές μετρήσεις I-V φαίνεται ότι οι διατάξεις παρουσιάζουν πιεζοωμική συμπεριφορά. Τέλος οι συγκεκριμένες διατάξεις μελετήθηκαν ως μνήμες εναλλαγής αντίστασης και έδειξαν ότι συμπεριφέρονται κυρίως ως πτητικές μνήμες με λόγους υψηλής προς χαμηλής αντίστασης ίσους με ~105.

Στο κεφάλαιο 4 περιγράφεται η ανάπτυξη διατάξεων με δομή MIM (μέταλλο-μονωτής-μέταλλο) και η μελέτη τους ως μνήμες εναλλαγής αντίστασης. Αναπτύχθηκαν δύο κατηγορίες διατάξεων με δομή Au/ 5nmTi / 22nmTiO₂ / Hf NPs / 22nmTiO₂ /Au και Au/Ti/ 22nm TiO₂/ Hf NPs/Au. Για λόγους

σύγκρισης αναπτύχθηκαν οι ίδιες διατάξεις χωρίς νανοσωματίδια Hf Au /Ti /45nmTiO₂ /Au και Au / Ti/ 22nmTiO₂/ Au . Το φιλμ TiO₂ αναπτύχθηκε με τη τεχνική της RF μαγνητικά υποβοηθούμενης ιοντοβολής. Ενώ τα φιλμ Ti και Au αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο εξάχνωσης ηλεκτρονίων. Για τη μελέτη των δομών ως μνήμες εναλλαγής αντίστασης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρεύματος-τάσης και οι χαρακτηριστικές προσομοιώθηκαν με διάφορα μοντέλα αγωγιμότητας, ενώ εξετάστηκε και η παλμική τους λειτουργία.

Οι διατάξεις με δομή Au /Ti / 45nm TiO₂ / Au και Au /Ti /22nmTiO₂ /Hf NPs / 22nmTiO₂ /Au παρουσίασαν ηλεκτρική υστέρηση χωρίς να χρειάζονται ηλεκτροδιαμόρφωση και ανταποκρίθηκαν στη εφαρμογή παλμών μεταβαίνοντας μεταξύ δύο καταστάσεων υψηλής και χαμηλής αντίστασης, κάτι που απέδειξε το μη πτητικό τους χαρακτήρα. Η διάταξη χωρίς τα νανοσωματίδια Hf επέδειξε σημαντική ανορθωτική συμπεριφορά. Η ηλεκτρική υστέρηση και των δύο διατάξεων οφείλεται σε διεπιφανειακά φαινόμενα εξαιτίας της διόδου Schottky που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια Au/ TiO₂ και η οποία θεωρείται ότι είναι σε σειρά με μία αντίσταση R (TiO_{2-x}/Ti/Au). Τα πειραματικά δεδομένα των χαρακτηριστικών I-V και των δύο διατάξεων προσομοιώνονται ικανοποιητικά με το μοντέλο αγωγιμότητας μιας επαφής Schottky σε σειρά με μία αντίσταση. Η εισαγωγή των νανοσωματιδίων Hf στον όγκο του TiO₂ οδήγησε σε ρεύμα διαρροής κατά την ανάστροφη πόλωση της διάταξης. Το ρεύμα διαρροής οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των κενών οξυγόνου λόγω της εισαγωγής των νανοσωματιδίων Hf, η οποία οδηγεί σε μείωση του πλάτους της επαφής Schottky.

Οι διατάξεις με δομή Au / 5nmTi/ 22nm TiO₂/ Hf NPs/Au εμφάνισαν ηλεκτρική υστέρηση χωρίς να προαπαιτείται ηλεκτροδιαμόρφωση του υλικού. Το βασικό γνώρισμα αυτών των διατάξεων είναι η συμπεριφορά τους εξαρτάται από την τιμή του ρεύματος κατωφλίου. Για ρεύματα κατωφλίου $I_c < 10^{-7} A$ οι διατάξεις συμπεριφέρονται ως μη-πτητικές μνήμες, ενώ για ρεύματα κατωφλίου $10^{-5} A < I_c < 10^{-3} A$ συμπεριφέρονται ως πτητικές μνήμες. Τα κοινά χαρακτηριστικά που εμφανίζουν οι χαρακτηριστικές I-V και στις δύο καταστάσεις λειτουργίας (πτητική και μη πτητική μνήμη), όπως η απότομη εκτίναξη του ρεύματος κατά τη μετάβαση από την κατάσταση υψηλής στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης και η ωμική συμπεριφορά στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η λειτουργία των διατάξεων είτε ως πτητική είτε ως μη πτητική μνήμη βασίζεται στον ίδιο φυσικό μηχανισμό. Από τα πειραματικά δεδομένα προέκυψε ότι ο επικρατέστερος μηχανισμός για τη μετάβαση στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης είναι η δημιουργία μεταλλικού αγωγίμου νήματος αποτελούμενο από κενά οξυγόνου και πιθανόν ατόμων Hf. Στη περίπτωση όπου εφαρμοζόταν υψηλό ρεύμα κατωφλίου, η μνήμη

είχε πτητικό χαρακτήρα διότι η δημιουργία και η καταστροφή του αγώγιμου νήματος συνέβαιναν κατά την εφαρμογή τάσης ίδιας πολικότητας. Το υψηλό ρεύμα κατωφλίου οδηγούσε στη διέλευση υψηλών ρευμάτων διάμεσο του αγώγιμου νήματος, με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση και τη καταστροφή του εξαιτίας της θερμικής διάχυσης των ατόμων που το αποτελούσαν. Στη περίπτωση όπου εφαρμοζόταν χαμηλό ρεύμα, η μνήμη είχε μη πτητικό χαρακτήρα και για τη διάλυση του νήματος απαιτούνταν εφαρμογή τάσης αντίθετης πολικότητας.

Στο κεφάλαιο 5 μελετήθηκε η τροποποίηση επιφανειών SiO_2 με νανοσωματίδια Au, και εξετάστηκε η πρόσδεση αλυσίδων DNA και η ανίχνευση γεγονότων υβριδοποίησης μεταξύ συμπληρωματικών αλληλουχιών αλυσίδων DNA σε αυτές τις επιφάνειες. Η σύνθεση των νανοσωματιδίων Au έγινε με τη μέθοδο της διακοπόμενης συμπύκνωσης αερίου και τα νανοσωματίδια είχαν διάμετρο μικρότερη των 10nm. Η μελέτη της υβριδοποίησης πραγματοποιήθηκε για νανοσωματίδια Au με μέση διάμετρο $d=3\text{nm}$, 4.5nm, 8nm και για συγκεντρώσεις μάζας των νανοσωματιδίων ίσες με $0.45\text{ng}/\text{cm}^2$, και $2.5\text{ng}/\text{cm}^2$. Το αποτέλεσμα της υβριδοποίησης ελέγχθηκε με κατάλληλο μικροσκόπιο φθορισμού, διότι τα τα ολιγονουκλεοτίδια στόχοι ήταν τροποποιημένα με μια φθορίζουσα ουσία Texas Red. Από τις εικόνες φθορισμού φάνηκε ότι η επιφάνειες τροποποιημένες με νανοσωματίδια Au οδηγούν σε αποτελεσματική υβριδοποίηση των βιομορίων. Ωστόσο η υβριδοποίηση ευνοείται περισσότερο για διαστάσεις νανοσωματιδίων 8nm και για μικρές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων. Οι πιθανοί λόγοι σχετίζονται με φαινόμενα ηλεκτροστατικής άπωσης και στερεοχημικής παρεμπόδισης μεταξύ των αλυσίδων DNA. Η υπόθεση αυτή ενισχύθηκε από τη μελέτη της ακινητοποίησης αλυσίδων DNA σε επιφάνειες τροποποιημένες με νανοσωματίδια Au με μέση διάμετρο $d=3\text{nm}$, 4.5nm, 8nm και συγκεντρώσεις μάζας ίσες με $0.45\text{ng}/\text{cm}^2$. Από τις εικόνες φθορισμού φάνηκε ότι η ακινητοποίηση ευνοείται για διάμετρο νανοσωματιδίων $d=3\text{nm}$.

6.2 Προοπτικές

Η αναλυτική μελέτη των συνθηκών σύνθεσης νανοσωματιδίων και λεπτών πορωδών υμενίων νανοσωματιδίων καθώς και ο χαρακτηρισμός τους ως προς ένα σύνολο ιδιοτήτων, δίνει τη δυνατότητα οι παραπάνω τεχνικές να εφαρμοστούν για τη σύνθεση νανοσωματιδίων ή πορωδών στρωμάτων νανοσωματιδίων διαφόρων υλικών, με καλό έλεγχο των χαρακτηριστικών τους (π.χ μέγεθος, πορώδες, κρυσταλλική δομή) με σκοπό διάφορες εφαρμογές. Για παράδειγμα μία δημοφιλή εφαρμογή πορωδών

δομών οξειδίων μετάλλων είναι η χρησιμοποίησή τους σε συστήματα αποθήκευσης ενέργειας [1]. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται οξείδια όπως MnO_2 , NiO , RuO_2 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , V_2O_5 [2], [3]. Μια άλλη εφαρμογή στην οποία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί πορώδες φιλμ HfO_2 είναι σε αισθητήρες αερίων για την ανίχνευση CO. [5] [6] Στις παραπάνω εφαρμογές η ρύθμιση του πορώδους των οξειδίων είναι καθοριστική για την αποδοτική λειτουργία τους στις αντίστοιχες εφαρμογές. Ίσως αξίζει λοιπόν να αξιολογηθεί η μέθοδος της ενεργητικής εναπόθεσης νανοσωματιδίων για τη σύνθεση τέτοιων δομών με σκοπό την εφαρμογή τους.

Ενδιαφέρον θα είχε επίσης η μελέτη της πιεζωμικής συμπεριφοράς, που παρατηρήθηκε στα υμένια HfO_2 τα οποία παρασκευάστηκαν με την τεχνική της ενεργητικής εναπόθεσης νανοσωματιδίων Hf. Το χαρακτηριστικό αυτό θα μπορούσε να βρει εφαρμογή σε αισθητήρες πίεσης. [4]

Αξίζει να μελετηθούν εκτενέστερα ως προς την ηλεκτρική τους συμπεριφορά οι δομές Au/Ti/TiO₂/Hf NPs/Au, στις οποίες παρατηρήθηκε εναλλαγή συμπεριφοράς μεταξύ πτητικής και μη πτητικής μνήμης ανάλογα με το ρεύμα κατωφλίου. Καταρχάς για να αποφευχθεί η καταπόνηση των μελετώμενων διατάξεων κατά τη διάρκεια των ηλεκτρικών μετρήσεων από την ακίδα, οι διατάξεις αυτές θα πρέπει να αναπτυχθούν με αλληλοδιασταυρώμενα ηλεκτρόδια (cross bar). Στη συνέχεια θα πρέπει να αναπτυχθεί μία μέθοδος η οποία επιτρέπει την εφαρμογή στενών παλμών τάσης (της τάξης των 100ns) με ταυτόχρονη εφαρμογή του ρεύματος κατωφλίου, με σκοπό την μελέτη της εναλλαγής της αντίστασης όταν οι διάταξεις λειτουργούν ως μη πτητικές μνήμες.

Γενικά πρέπει να τονιστεί ότι οι ηλεκτρικές μετρήσεις νανοσωματιδίων σε διατάξεις με δομή μέταλλο-νανοσωματίδια- μέταλλο θα πρέπει να γίνονται με αλληλοδιασταυρώμενα ηλεκτρόδια (cross bar) απομονωμένων μεταξύ τους, προκειμένου να αποφεύγεται η εμφάνιση πιεζωμικής συμπεριφορά των νανοσωματιδίων εφόσον υπάρχει.

Αναφορές

1. K. Liang, L. Li, Y. Yang, “Inorganic Porous Films for Renewable Energy Storage”, ACS Energy Letters, (2017), 2, 373–390.
2. G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors”, Chemical Society Review, (2012), 41, 797–828.
3. M.H. Sun, S. Z. Huang, L.H. Chen, Y. Li, X. Y. Yang, “Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine”, Chemical Society Review, (2016), 45, 3479.
4. E. K. Athanassiou, F. Krumeich, R. N. Grass, W. J. Stark, “Advanced Piezoresistance of Extended Metal-Insulator Core-Shell Nanoparticle Assemblies”, Physical Review Letters, (2008), 101, 166804.
5. S. M. A. Durrani, “CO-sensing properties of hafnium oxide thin films prepared by electron beam evaporation”, Sensors and Actuators B, (2007), 120, 700–705.
6. Y. F. Sun, S.B. Liu, F.L. Meng, J.Y. Liu, Z. Jin, L.T.Kong, J.H. Liu, “Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review”, Sensors, (2012), 12, 2610-2631.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας Π.1: Δεδομένα περίθλασης νανοσωματιδίων Hf (D=100)

Γωνία Bragg 2θ	Χημικό στοιχείο	Ισοαπόσταση d (Å) (πειραματικές τιμές)	Ισοαπόσταση d (Å) (βάση δεδομένων)	Κρυσταλλικό πλέγμα	Δείκτες Miller (hkl)
30.81	HfO ₂	2.90	2.95	ορθορομβικό	(101)
	Hf ₇ O ₈ N ₄	2.90	2.926	άγνωστο	άγνωστο
32.32	Hf	2.772	2.768	εξαγωνικό	(100)
35.32	Hf	2.54	2.529	εξαγωνικό	(002)
	Hf ₇ O ₈ N ₄	2.54	2.529	άγνωστο	άγνωστο
36.87	Hf	2.44	2.428	εξαγωνικό	(101)
48.60	Hf	1.87	1.867	εξαγωνικό	(102)
50.72	HfO ₂	1.80	1.806	ορθορομβικό	(103)
	Hf ₇ O ₈ N ₄	1.80	1.792	άγνωστο	άγνωστο
57.45	Hf	1.60	1.598	εξαγωνικό	(110)
60.32	Hf ₇ O ₈ N ₄	1.54	1.526	άγνωστο	άγνωστο
64.48	Hf	1.45	1.440	εξαγωνικό	(103)
69.42	Hf	1.35	1.351	εξαγωνικό	(112)
70.19	Hf	1.34	1.335	εξαγωνικό	(201)

Πίνακας Π.2: Δεδομένα περίθλασης νανοσωματιδίων Hf (D=75)

Γωνία Bragg (2θ)	Χημικό στοιχείο	d(Å) (πειραματικές τιμές)	d(Å) (βάση δεδομένων)	Κρυσταλλικό πλέγμα	Δείκτες Miller
31.009	HfO ₂	2.881	2.950	ορθορομβικό	(101)
	Hf ₇ O ₈ N ₄	2.811	2.926	άγνωστο	άγνωστο
32.325	Hf	2.767	2.768	εξαγωνικό	(100)
35.273	Hf	2.542	2.529	εξαγωνικό	(002)

	Hf ₇ O ₈ N ₄	2.542	2.529	άγνωστο	άγνωστο
36.81	Hf	2.439	2.428	εξαγωνικό	(101)
48.770	Hf	1.866	1.867	εξαγωνικό	(102)
50.77	HfO ₂	1.797	1.806	ορθορομβικό	(103)
	Hf ₇ O ₈ N ₄	1.797	1.792	άγνωστο	άγνωστο
57.383	Hf	1.605	1.598	εξαγωνικό	110
60.345	Hf ₇ O ₈ N ₄	1.533	1.526	άγνωστο	άγνωστο
69.452	Hf	1.352	1.351	εξαγωνικό	(112)

Πίνακας Π.3 : Δεδομένα περίθλασης νανοσωματιδίων Hf (D=50)

Γωνία Bragg (2θ)	Χημικό στοιχείο	Ισοαπόσταση d (Å) (πειραματικές τιμές)	Ισοαπόσταση d (Å) (βάση δεδομένων)	Κρυσταλλικό πλέγμα	Δείκτες Miller (hkl)
30.370	HfO ₂	2.942	2.950	ορθορομβικό	(101)
	Hf ₇ O ₈ N ₄	2.942	2.926	άγνωστο	άγνωστο
32.32	Hf	2.772	2.768	εξαγωνικό	(100)
35.196	Hf	2.548	2.529	εξαγωνικό	(002)
	Hf ₇ O ₈ N ₄	2.548	2.529	άγνωστο	άγνωστο
36.850	Hf	2.437	2.428	εξαγωνικό	(101)
48.770	Hf	1.866	1.867	εξαγωνικό	(102)
50.820	HfO ₂	1.795	1.806	ορθορομβικό	(103)
	Hf ₇ O ₈ N ₄	1.795	1.792	άγνωστο	άγνωστο
60.022	Hf ₇ O ₈ N ₄	1.544	1.526	άγνωστο	άγνωστο
64.456	Hf	1.444	1.440	εξαγωνικό	(103)
69.470	Hf	1.352	1.351	εξαγωνικό	(112)