



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών»

Μεταπτυχιακή Εργασία

«Δομικός και μαγνητοηλεκτρικός χαρακτηρισμός
λεπτών υμενίων βισμούθιου»

Σπουδαστής : Κουτσοκώστας Νικόλαος

Επιβλέπουσα : Κόλλια Κωνσταντίνα, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Αθήνα, Οκτώβριος 2018

Όσο μεγαλώνει το νησί της γνώσης τόσο διευρύνεται η ακτή που αντικρίζει τον ωκεανό της άγνοιάς μας.

V. WeissKorf

Ευχαριστίες

Ο αρχαίος Έλληνας φιλόσοφος Πυθαγόρας έλεγε «Φορτίον μη συγκαθαιρείν, αλλά συνανατιθέναι τοις βαστάζουσι», που σημαίνει: μη βοηθάς να αφήσουν κάτω το φορτίο, αλλά βοήθα να το κουβαλήσουν. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πολλοί ακολούθησαν πιστά αυτή τη ρήση και στάθηκαν αρωγοί στην ολοκλήρωσή της. Ως εκ τούτου αισθάνομαι την ανάγκη να τους ευχαριστήσω.

Καταρχάς οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην επιβλέπουσα της μεταπτυχιακής εργασίας, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, κυρία Κόλλια Κωνσταντίνα. Την ευχαριστώ για την ευκαιρία μου έδωσε να ασχοληθώ με το εν λόγω θέμα. «Ο ιδανικός δάσκαλος είναι εκείνος που γίνεται γέφυρα για να περάσει αντίπερα ο μαθητής του. Κι όταν πια του διευκολύνει το πέρασμα, αφήνεται χαρούμενα να γκρεμιστεί αυτή η γέφυρα, ενθαρρύνοντας τον μαθητή του να φτιάξει δικές του γέφυρες».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον κύριο Σπηλιώτη Αθανάσιο, Ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε κατά τη διεξαγωγή της εργασίας. Οι τεχνικές και επιστημονικές γνώσεις που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτού του έργου αποδείχθηκαν πολύτιμες. Μη φειδόμενος κόπου και χρόνου, με την εμπειρία του, τη μεταδοτικότητα του και το υψηλό αίσθημα ανθρωπισμού και επαγγελματισμού που τον χαρακτηρίζει, έκανε τη διαδικασία της έρευνας να προχωράει ευχάριστα και παραγωγικά.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», για την όλη φιλοξενία που μου παρείχε, αλλά και τη δυνατότητα χρήσης των εργαστηρίων και μηχανημάτων του, κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη σύζυγό μου για την αμέριστη υποστήριξη που μου παρείχε και να αφιερώσω αυτή την εργασία μου στις δύο κόρες μου, σαν ενθύμιο των πολύωρων απουσιών μου από κοντά τους.

Περίληψη

Στόχος της μεταπτυχιακής εργασίας ήταν να παρασκευαστούν λεπτά υμένα (φιλμ) βισμούθιου με την τεχνική του sputtering και εν συνεχεία να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά τους. Ως υπόστρωμα της εναπόθεσης χρησιμοποιήθηκε ένα θερμοανθεκτικό μηχανολογικό πλαστικό, το karton. Πρόκειται για ένα εύκαμπτο υλικό σε μορφή λεπτού φιλμ πάχους 25 μm . Το βασικό πλεονέκτημα του υποστρώματος karton είναι ότι είναι ένα εύκαμπτο υλικό που διατηρεί τις φυσικές του ιδιότητες σε μία ευρεία κλίμακα θερμοκρασιών (από $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Τα χαρακτηριστικά αυτά το καθιστούν ιδανικό για τις σύγχρονες ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Το Βισμούθιο είναι ένα ημιμέταλλο σε συμπαγή κατάσταση, με μία ανισοτροπική επιφάνεια Fermi και μικρή επικάλυψη (38 meV) ανάμεσα στην ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας. Έχει μεγάλο φυσικό ενδιαφέρον, λόγω των ασυνήθιστων ιδιοτήτων αγωγιμότητας, όπως η μικρή ενεργός μάζα, η χαμηλή συγκέντρωση και η μεγάλη μέση ελεύθερη διαδρομή των φορέων αγωγιμότητας (1.35 μm). Είναι επίσης ισχυρό διαμαγνητικό υλικό και παρουσιάζει μεγάλη μαγνητοαντίσταση. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων χαρακτηρίζεται από κβαντικές ιδιότητες αγωγιμότητας και φαινόμενα κβαντικού εντοπισμού, γεγονός που το καθιστά ένα υλικό για τη μελέτη αυτών των φαινομένων.

Με την τεχνική της καθοδικής ιοντοβολής (magnetron sputtering) παρασκευάστηκαν κοκκώδη (granular) λεπτά φιλμ Βισμούθιου. Αρχικά αναπτύχθηκαν λεπτά φιλμ Βισμούθιου (Bi) με πάχος 50 nm σε εύκαμπτο υπόστρωμα karton, σε θερμοκρασίες 20, 80, 120, 200 και 270 $^{\circ}\text{C}$. Επίσης, αναπτύχθηκαν λεπτά φιλμ Βισμούθιου (Bi) με πάχος από 3nm έως 200nm σε εύκαμπτο υπόστρωμα karton, σε θερμοκρασία δωματίου (RT).

Αρχικά έγινε εξέταση των δειγμάτων με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD). Οι κύριες κορυφές περίθλασης που παρατηρήθηκαν στις σαρώσεις XRD των Heating δειγμάτων είναι η (003) στη θέση $2\theta = 22.468^{\circ}$ και η (012) στη θέση $2\theta = 27.165^{\circ}$. Τα διαγράμματα XRD έδειξαν ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από RT στους 271 $^{\circ}\text{C}$, παρατηρείται βαθμιαία μείωση της κορυφής (003) και βαθμιαία άνοδος της κορυφής (012). Επίσης έχουμε μία σταδιακή μείωση της κορυφής (006) καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από RT στους 271 $^{\circ}\text{C}$.

Στη συνέχεια έγινε μορφολογικός και δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω ατομικής μικροσκοπίας δύναμης (AFM) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (FESEM). Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) αλλά και με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM), αποκάλυψαν μια νανοκοκκώδη δομή, με προοδευτική μεταβολή της μορφολογίας των κόκκων και της υφής των δειγμάτων, που παρουσιάζουν ένα μίγμα λεπτών κόκκων και λόφων από RT σε 271 °C. Ιδιαίτερα στους 271 °C (σημείο τήξης του βισμούθιου), παρουσιάζονται ομοιόμορφες κρυσταλλικές δομές.

Κατόπιν ακολούθησε η μελέτη των ιδιοτήτων μαγνητοαγωγιμότητας (magnetotransport) των δειγμάτων με χρήση του οργάνου PPMS της Quantum Design. Οι μετρήσεις της αντίστασης (R) και της μαγνητοαντίστασης (MR) με PPMS υποδεικνύουν συστηματικές μεταβολές στη γωνιακή εξάρτηση του MR . Επίσης έχουμε την εμφάνιση μιας γραμμικότητας στην αντίσταση των δειγμάτων βισμούθιου σε πεδία άνω του 0.2 Tesla. Οι συσχετίσεις του μαγνητικού πεδίου σε εύκαμπτο υπόστρωμα (kapton) με βάση το βισμούθιο, έχουν το πλεονέκτημα ότι παρουσιάζουν μια γραμμική χαρακτηριστική καμπύλη σε ένα μεγάλο εύρος μαγνητικού πεδίου και έχουν μια σημαντική ευαισθησία κάθετη στο επίπεδο του φιλμ.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των αποτελεσμάτων όλων των παραπάνω μεθόδων με χρήση υπολογιστικών προγραμμάτων και συσχέτιση των ιδιοτήτων αυτών των δειγμάτων.

Λέξεις Κλειδιά

Καθοδική ιοντοβολή

Λεπτά φιλμ

Βισμούθιο

Καρτον

Ατομική Μικροσκοπία Δύναμης (AFM)

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM)

Μαγνητοαγωγιμότητα

Μαγνητοαντίσταση

Φαινόμενο Hall

Σύστημα μέτρησης φυσικών ιδιοτήτων (PPMS)

Abstract

The aim of this diploma thesis was to prepare Bismuth thin films with sputtering technique and then to study their characteristics. As a substrate of the deposition, a heat-resistant mechanical plastic, Kapton, was used. It is a flexible material in the form of a 25 μm thin film. Their main advantage is that they are flexible and maintain their physical properties over a wide range of temperature ranges from $-269\text{ }^\circ\text{C}$ to $400\text{ }^\circ\text{C}$. These features make them ideal for modern electronic applications.

Bismuth is a semimetal element with unusual transport properties. Bismuth has a highly anisotropic Fermi surface; small anisotropic effective masses, low carrier densities, and long carrier mean free paths. Being a semimetal, bismuth has a small overlap between the electron conduction band and the hole valence band. It is also a powerful diamagnetic material and has a high magnetoresistance. Sensors on flexible Polyimide (kapton) substrate are been used to a constantly increasing degree of technology. Because of these properties, quantum properties of conductivity and quantum localization appear to be a material for the study of these phenomena.

Bismuth (Bi) thin films with thickness of 50 nm were grown by magnetron sputtering on kapton flexible substrates, at temperatures of 20, 80, 120, 200 and $270\text{ }^\circ\text{C}$. Also, Bismuth (Bi) thin films with thickness from 3nm to 200nm were grown by magnetron sputtering on kapton flexible substrates, at Room Temperature (RT).

The technique of magnetron sputtering was to prepare a granular fine bismuth film. The X-ray diffraction (XRD) technique was first examined. The main diffraction peaks observed in the XRD scans of the Heating samples are (003) at position $2\theta = 22.468^\circ$ and the (012) at position $2\theta = 27.165^\circ$. XRD charts showed that as the temperature rises from RT to $271\text{ }^\circ\text{C}$, a gradual decrease of the peak (003) and a gradual rise of the peak (012) is observed. We also have a gradual reduction of the peak (006) as the temperature rises from RT to $271\text{ }^\circ\text{C}$.

Then morphological and structural characterization of specimens by atomic force microscopy (AFM) and electron microscopy (FESEM). Measurements performed with field emission scanning electron microscopy (FESEM) and atomic force microscopy (AFM) revealed a nanoconcentric structure, with a gradual change in grain morphology and texture of the samples, presenting a mixture of fine grains and hills from RT to $271\text{ }^\circ\text{C}$. Especially at $271\text{ }^\circ\text{C}$ (melting point of bismuth), uniform crystalline structures are present.

The study of the magnetotransport properties of the samples using the PPMS instrument of Quantum Design was followed. Resistance (R) and Magnetic Resistance (MR) measurements with PPMS indicate systematic changes in the angular MR dependence. We also have a linearity in the resistance of bismuth specimens in fields above 0.2 Tesla. The associations of the magnetic field on a bismuth based kapton base have the advantage of showing a linear characteristic curve over a wide range of magnetic field and having a significant sensitivity perpendicular to the plane of the film.

Finally, the results of all the above methods were analyzed using computer programs and correlation of the properties of these samples.

Keywords

Sputtering

Thin film

Bismuth

Kapton

Atomic Force Microscopy (AFM)

Electronic Microscopy (SEM)

Magnetic conductivity

Magnetoresistance

Hall Effect

PPMS

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Ευχαριστίες	3
Περίληψη	4
Λέξεις Κλειδιά.....	6
Abstract.....	7
Keywords	9
Κατάλογος Εικόνων.....	13
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	16
Κατάλογος Πινάκων.....	18
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	19
1.1 Εισαγωγή.....	19
1.2 Βισμούθιο	20
1.3 Λεπτά υμένια	23
1.4 Καθοδική ιοντοβολή (Sputtering)	25
1.4.1 Γενικά.....	25
1.4.2 Εισαγωγή στις τεχνικές Sputtering ^[1]	25
1.5 Το φαινόμενο Hall ^[13]	29
1.6 Εύκαμπτο υπόστρωμα Kapton.....	32
1.7 Ηλεκτρική αντίσταση και αγωγιμότητα.....	38
1.7.1 Γενικά.....	38
1.7.2 Πειραματικές τεχνικές μετρήσεως αντίστασης ράβδου.....	39
1.7.3 Πειραματικές τεχνικές μέτρησης αντίστασης λεπτών υμενίων ^[8]	43
1.7.4 Συσκευές μετρήσεων αντιστάσεων με την τεχνική 4 σημείων	44
1.7.5 Συσκευές μετρήσεων υψηλών αντιστάσεων	44
1.7.6 Η τεχνική van der Pauw ^[12]	45
1.8 Μαγνητοαντίσταση	47
2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	48
2.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	48
2.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου FESEM (Field-emission Scanning Electron Microscope)	50

2.3 Μικροσκόπιο ατομικής δόναμης (AFM)	56
2.4 Σύστημα μέτρησης φυσικών ιδιοτήτων (PPMS).....	59
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	63
3.1 Παρασκευή δειγμάτων με την τεχνική DC Sputtering.....	63
3.1.1 Γενικά στοιχεία.....	63
3.1.2 Στάδια παρασκευής των δειγμάτων.....	65
3.2 Προφιλόμετρο μέτρησης πάχους δειγμάτων	71
3.3 Εξέταση δειγμάτων μέσω XRD	73
3.3.1 Σκοπός	73
3.3.2 Οργανολογία.....	73
3.3.3 Πειραματική διαδικασία	75
3.3.4 Μετρήσεις.....	76
3.3.5 Συσχετίσεις - Συμπεράσματα.....	80
3.4 Εξέταση δειγμάτων μέσω FESEM	82
3.4.1 Σκοπός	82
3.4.2 Οργανολογία.....	82
3.4.3 Μετρήσεις.....	82
3.4.4 Συμπεράσματα	86
3.5 Εξέταση δειγμάτων μέσω AFM	87
3.5.1 Σκοπός	87
3.5.2 Οργανολογία.....	87
3.5.3 Πειραματική διαδικασία	88
3.5.4 Μετρήσεις.....	89
3.5.5 Συσχετίσεις - Συμπεράσματα.....	95
3.5 Εξέταση δειγμάτων μέσω PPMS.....	100
3.5.1 Σκοπός	100
3.5.2 Οργανολογία.....	100
3.5.3 Πειραματική διαδικασία	100
3.5.4 Μετρήσεις.....	102
3.5.5 Συσχετίσεις - Συμπεράσματα.....	103
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	110

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	113
6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	117

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Είδη μαγνητικής τάξης

Εικόνα 2: Ορυκτά Βισμούθιου^[1]

Εικόνα 3: Αποχρώσεις Βισμούθιου λόγω οξειδωσής του

Εικόνα 4 : Φυσικά χαρακτηριστικά Βισμούθιου

Εικόνα 5: Στόχος Βισμούθιου για μηχανήμα Magnetron Sputtering

Εικόνα 6: Πεδία έρευνας και ανάπτυξης επιστήμης των λεπτών υμενίων

Εικόνα 7: Αναπαράσταση διεργασίας Magnetron Sputtering

Εικόνα 8: Πειραματική διάταξη εμφάνισης του φαινομένου Hall

Εικόνα 9: (α) Εμφάνιση V_H όταν οι φορείς φορτίου είναι αρνητικά φορτισμένοι
(β) Εμφάνιση V_H όταν οι φορείς φορτίου είναι θετικά φορτισμένοι

Εικόνα 10: Χημική δομή Karton

Εικόνα 11: Karton film 304×200×0.050mm της εταιρείας DuPont

Εικόνα 12: Χρησιμοποίηση του Karton σε ηχεία υψηλής απόδοσης

Εικόνα 13: Χρησιμοποίηση του Karton ως εδκαμπτο υπόστρωμα ηλεκτρονικών συσκευών

Εικόνα 15: Τομείς εφαρμογής εδκαμπτων ηλεκτρονικών συστημάτων^[8]

Εικόνα 15: Χρήση φιλμ πολυιμιδίου σε κύκλωμα H/Y^[9]

Εικόνα 16 : Απλοποιημένο μοντέλο εμφάνισης ηλεκτρικής αντίστασης

Εικόνα 17: Τεχνική δύο σημείων για τη μέτρηση της αντίστασης μιας ράβδου υλικού

Εικόνα 18: Τεχνική τεσσάρων σημείων για τη μέτρηση της αντίστασης μιας ράβδου υλικού

Εικόνα 19: Τεχνική τεσσάρων σημείων για τη μέτρηση της αντίστασης ενός υμενίου

Εικόνα 20: Συσκευή μέτρησης της αντίστασης ενός υμενίου με την τεχνική τεσσάρων σημείων

Εικόνα 21: Συσκευή μέτρησης της αντίστασης υλικών υψηλής αντίστασης

Εικόνα 22: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Εικόνα 23: Εφαρμογή του νόμου του Bragg

Εικόνα 24: Απλοποιημένη διάταξη μικροσκοπίου SEM

Εικόνα 25: Τυπική διάταξη ηλεκτρονιοβόλου (electron gun)

Εικόνα 26: Γωνίες ανακλάσεως των διαφόρων e^- κατά τη λειτουργία ενός SEM

- Εικόνα 27: Η διαδρομή της δέσμης μέσα στην στήλη του μικροσκοπίου
- Εικόνα 28: Είδος ηλεκτρονίων και ακτινοβολίας, εκπεμπόμενων από το SEM και το αντίστοιχο βάθος της αναλυόμενης περιοχής του δείγματος
- Εικόνα 29: Μηχάνημα AFM της εταιρείας NT-MDT
- Εικόνα 30: Τοποθέτηση ακίδας στην ειδική υποδοχή
- Εικόνα 31: Θήκη με ακίδες της εταιρείας Tips Nano ορθογώνιου σχήματος^[12]
- Εικόνα 32: Σύστημα PPMS 6000 Controller της Quantum Design
- Εικόνα 33: Κύρια μέρη του κρυοστάτη του συστήματος PPMS
- Εικόνα 34: Δοκιμαστικό κουτί ελέγχου της σύνδεσης των επαφών στο δείγμα
- Εικόνα 35: Δειγματοφορέας (puck) PPMS
- Εικόνα 36: Ράβδοι-καθετήρες εισαγωγής του δείγματος στο ψυχόμενο δοχείο του PPMS
- Εικόνα 37: Συσκευή καθοδικής ιοντοβολής
- Εικόνα 38: Στόχος βισμούθιου για μηχάνημα DC Sputtering
- Εικόνα 39: Φύλλα kapton 304×200×0.050mm της εταιρείας DuPont
- Εικόνα 40: Διαστάσεις δειγμάτων kapton
- Εικόνα 41: Τρόπος τοποθέτησης δείγματος kapton στην άνοδο του μηχανήματος sputtering
- Εικόνα 42: Εσωτερικό θαλάμου κενού μηχανήματος sputtering
- Εικόνα 43: Θέση shutter εντός θαλάμου υψηλού κενού
- Εικόνα 44: Εναπόθεση βισμούθιου με τη διαδικασία του sputtering
- Εικόνα 45: Αποθήκευση δειγμάτων σε ξηραντήρα κενού (vacuum desiccator)
- Εικόνα 46: Προφιλόμετρο Ambios Technology XP-2
- Εικόνα 47: Παλέτα τοποθέτησης δείγματος προφιλόμετρου Ambios Technology XP-2
- Εικόνα 48: Περιθλασίμετρο D-500 της εταιρείας Siemens
- Εικόνα 49: Powder Diffraction File(PDF) of Bi
- Εικόνα 50: Μηχάνημα JSM -7401f FESEM της εταιρείας JEOL
- Εικόνα 51: FESEM για το δείγμα BM_ 72___ Kapton/Bi (50nm)/RT
- Εικόνα 52: FESEM για το δείγμα BM_ 71___ Kapton/Bi (50nm)/80 °C
- Εικόνα 53: FESEM για το δείγμα BM_ 68___ Kapton/Bi (50nm)/120 °C
- Εικόνα 54: FESEM για το δείγμα BM_ 69___ Kapton/Bi (50nm)/200 °C

Εικόνα 55: FESEM για το δείγμα BM_70___ Kapton/Bi (50nm)/271 °C

Εικόνα 56: FESEM 2 για το δείγμα BM_70___ Kapton/Bi (50nm)/271°C

Εικόνα 57: Μηχάνημα AFM SOLVER PRO της εταιρείας NT-MDT

Εικόνα 58: Μοχλοβραχίονες της εταιρείας Tips Nano ορθογώνιου και τριγωνικού σχήματος

Εικόνα 59: Απομονωμένος χώρος διεξαγωγής των μετρήσεων με AFM του «Δημόκριτου»

Εικόνα 60: AFM για το δείγμα BM_61__(12×12 nm)___ Kapton/Bi (50nm)/RT

Εικόνα 61: AFM για το δείγμα BM_63__(1×1 nm)___ Kapton/Bi (200nm)/RT

Εικόνα 62: AFM για το δείγμα BM_61__(1.5×1.5 nm)___ Kapton/Bi (50nm)/RT

Εικόνα 63: AFM για το δείγμα BM_59__(1×1 nm)___ Kapton/Bi (12nm)/RT

Εικόνα 64: AFM για το δείγμα BM_71__(1.5×1.5 nm)___ Kapton/Bi (50nm)/80°C

Εικόνα 65: AFM για το δείγμα BM_70__(25×25 nm)___ Kapton/Bi (50nm)/271°C

Εικόνα 66: AFM για το δείγμα BM_70__(12×12 nm)___ Kapton/Bi (50nm)/271°C

Εικόνα 67: 3D AFM για το δείγμα BM_70__(6×6 nm)___ Kapton/Bi (50nm)/271°C

Εικόνα 68: AFM για το δείγμα BM_70__(6×6 nm)___ Kapton/Bi (50nm)/271°C

Εικόνα 69: AFM για το δείγμα BM_70__(3×3 nm)___ Kapton/Bi (50nm)/271°C

Εικόνα 70: AFM για το δείγμα BM_70__(1.5×1.5 nm)___ Kapton/Bi (50nm)/271°C

Εικόνα 71: 3D AFM για το δείγμα BM_67__(1.5×1.5 nm)___ Kapton/Bi (50nm)/80 °C

Εικόνα 72: AFM για το δείγμα BM_67__(1.5×1.5 nm)___ Kapton/Bi (50nm)/80 °C

Εικόνα 73: Σύστημα PPMS 6000 Controller της Quantum Design

Εικόνα 74: Τοποθέτηση δείγματος σε ειδικό δοκιμαστικό κουτί ελέγχου σύνδεσης επαφών

Εικόνα 75: Μηχάνημα wire bonder της εταιρείας West Bond

Εικόνα 76: Τοποθέτηση του δείγματος στον ειδικό καθετήρα

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Θερμική σταθερότητα του Karton

Διάγραμμα 2: Συρρίκνωση του Karton στους 150 και 400 °C

Διάγραμμα 3: Πιθανή γεωμετρία μέτρησης αντίστασης δείγματος με την τεχνική van der Pauw

Διάγραμμα 4: Υπολογισμός μεγέθους κρυσταλλιτών μέσω της εξίσωσης του Scherrer

Διάγραμμα 5: Μορφή του δυναμικού Lennard – Jones

Διάγραμμα 6 : Είδη δειγμάτων που παρασκευάστηκαν

Διάγραμμα 7: Ανάλυση δείγματος BM_72 μέσω XRD

Διάγραμμα 8: Ανάλυση δείγματος BM_71 μέσω XRD

Διάγραμμα 9: Ανάλυση δείγματος BM_68 μέσω XRD

Διάγραμμα 10: Ανάλυση δείγματος BM_69 μέσω XRD

Διάγραμμα 11: Ανάλυση δείγματος BM_70 μέσω XRD

Διάγραμμα 12: Σύγκριση των διαγραμμάτων XRD όλων των δειγμάτων heating

Διάγραμμα 13: Συσχέτιση κορυφής (012) και θερμοκρασίας εναπόθεσης

Διάγραμμα 14: Συσχέτιση κορυφής (003) και θερμοκρασίας εναπόθεσης

Διάγραμμα 15: Συσχέτιση RMS vs T για τα δείγματα RT

Διάγραμμα 16: Συσχέτιση MAX vs T για τα δείγματα RT

Διάγραμμα 17: Συσχέτιση Mean Diameter vs T για τα δείγματα RT

Διάγραμμα 18: Συσχέτιση RMS vs T για τα δείγματα Heating

Διάγραμμα 19: Συσχέτιση MAX vs T για τα δείγματα Heating

Διάγραμμα 20: Συσχέτιση Mean Diameter vs T για τα δείγματα Heating

Διάγραμμα 21: R vs T για το δείγμα BM_70

Διάγραμμα 22: MR vs H στις 180° για το δείγμα BM_70

Διάγραμμα 23: MR vs H στις 90° για το δείγμα BM_70

Διάγραμμα 24: R vs Θ για T=200K για το δείγμα BM_70

Διάγραμμα 25: R vs Θ για T=10K για το δείγμα BM_70

Διάγραμμα 26: R vs Θ για H=6000 Oe για το δείγμα BM_70

Διάγραμμα 27: R vs Θ για T=10K για το δείγμα BM_72

Διάγραμμα 28: R vs Θ για $H=5000$ Oe για το δείγμα BM_72

Διάγραμμα 29: R vs H στις 180° για το δείγμα BM_72

Διάγραμμα 30: R vs H στις 90° για το δείγμα BM_72

Διάγραμμα 31: R vs H για $T=20K$ για το δείγμα

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Φυσικές ιδιότητες του Karton στους 23 °C

Πίνακας 2: Συνθήκες διαδικασίας sputtering

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε RT

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε διάφορες T

Πίνακας 5: Μετρήσεις XRD των πέντε δειγμάτων heating

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά των δειγμάτων που εξετάστηκαν με FESEM

Πίνακας 7: Μετρήσεις μέσω AFM των RT δειγμάτων

Πίνακας 8: Μετρήσεις μέσω AFM των δειγμάτων heating

Πίνακας 9: Μετρήσεις που εκτελέστηκαν στο μηχάνημα PPMS

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Εισαγωγή

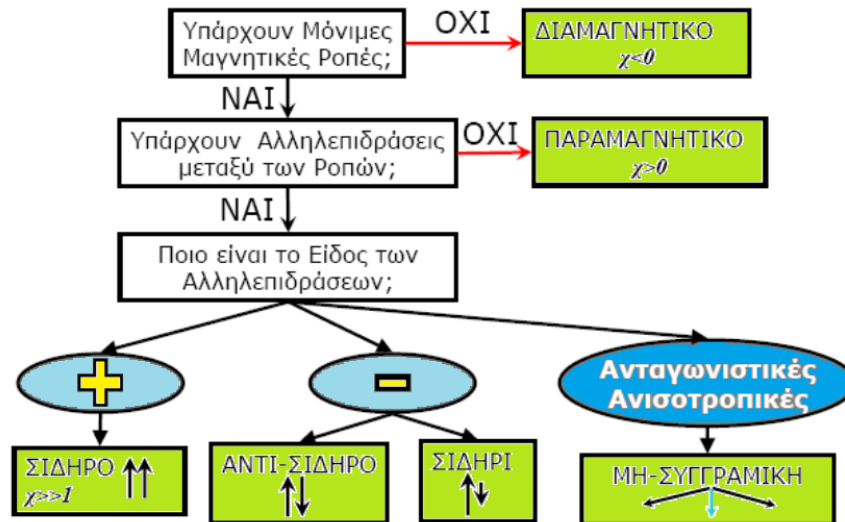
Με τον όρο "χαρακτηρισμός" ενός υλικού στην επιστήμη των υλικών εννοούμε την μελέτη των μικροσκοπικών (μικροδομή, ηλεκτρονικές διεγέρσεις) και μακροσκοπικών ιδιοτήτων (αγωγιμότητα, ενεργειακό χάσμα) του υλικού. Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στον προσδιορισμό της εξάρτησης των μακροσκοπικών ιδιοτήτων από τις μικροσκοπικές, οι οποίες με την σειρά τους επηρεάζονται άμεσα από την μέθοδο και τις συνθήκες παρασκευής του υλικού. Με αυτή την έννοια ο σκοπός του χαρακτηρισμού ενός υλικού είναι ο συσχετισμός των μικροσκοπικών του ιδιοτήτων με τις συνθήκες παρασκευής του έτσι ώστε να είναι εφικτή η ανάπτυξη ενός υλικού με τις ζητούμενες μακροσκοπικές ιδιότητες.

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξημένη προσπάθεια για την παρασκευή και μελέτη λεπτών υμενίων με ιδιότητες που παρουσιάζουν τεχνολογικό ενδιαφέρον.^[1] Οι ιδιαίτερες μαγνητικές ιδιότητες κάποιων υμενίων θα επιτρέψει να χρησιμοποιηθούν σαν μέσα μαγνητικής εγγραφής υψηλής πυκνότητας και ακόμα την χρήση τους σε ολοκληρωμένα υβριδικά κυκλώματα με ημιαγωγούς, μικρομηχανές, μικροαισθητήρες και γενικότερα την κατασκευή σε μικροσκοπικό μέγεθος συσκευών που χρησιμοποιούν μόνιμα μαγνητικά πεδία.

Οι ιδιότητες των μαγνητικών υλικών έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον του ανθρώπου εδώ και πολλούς αιώνες. Η προέλευση του όρου "μαγνήτιση" και "μαγνητισμός" στην δυτική κουλτούρα προέρχεται από την αρχαία Ελλάδα. Οφείλει την ονομασία του στη Μαγνησία της Μικράς Ασίας, στην οποία ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) είχε παρατηρηθεί ως συστατικό των πετρωμάτων. Οι πρώτες επιστημονικές μελέτες για το μαγνητισμό έγιναν το 16ο αιώνα από το William Gilbert ο οποίος μετά από μακροχρόνια έρευνα κατάφερε να συλλάβει την έννοια του μαγνητικού πεδίου της γης, λέγοντας ότι η γη έχει ένα μαγνητικό πεδίο το οποίο πηγάζει στο κέντρο του άξονα της. Τη θεωρία του αυτή διατύπωσε στη διατριβή του «De Magnete».^[2]

Ένα υλικό που δεν έχει μόνιμες ατομικές μαγνητικές ροπές, λέγεται διαμαγνητικό. Όταν υπάρχουν μόνιμες ατομικές μαγνητικές ροπές το υλικό είναι παραμαγνητικό. Σε ένα παραμαγνητικό υλικό η ισχύς της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατομικών ροπών είναι αμελητέα και οι ατομικές ροπές έχουν τυχαία διάταξη. Αντιθέτως, όταν η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατομικών μαγνητικών ροπών είναι θετική οι μαγνητικές ροπές διατάσσονται παράλληλα, το υλικό εμφανίζει, μακροσκοπικά μαγνήτιση και λέγεται

σιδηρομαγνητικό. Εάν η αλληλεπίδραση των ροπών είναι αρνητική και οι γειτονικές ροπές είναι αντιπαράλληλες και ίσες σε μέγεθος το υλικό δεν έχει αυθόρμητη μαγνήτιση και λέγεται αντισιδηρομαγνητικό. Στην περίπτωση που οι γειτονικές μαγνητικές ροπές είναι αντιπαράλληλες και άνισες τότε το υλικό είναι σιδηριμαγνητικό. Τέλος υπάρχει και η μη-συγγραμμική μαγνητική τάξη που προκύπτει ως αποτέλεσμα ανταγωνιστικών ή ανισοτροπικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής και μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας.



Εικόνα 1: Είδη μαγνητικής τάξης [3]

Μαγνητοηλεκτρικά υλικά μπορούν να επιτρέψουν τον έλεγχο της μαγνητικής κατάστασης μέσω ηλεκτρικού πεδίου. Μια τέτοια δυνατότητα μπορεί να έχει πολύ σημαντικές εφαρμογές σε μνήμες τυχαίας προσπέλασης. Οι ωμικές απώλειες αποτελούν ένα βασικό εμπόδιο που δεν επέτρεψε την ευρεία εμπορική χρήση αυτού του είδους μνημών τυχαίας προσπέλασης. Αντίθετα η μαγνητοηλεκτρική αντιστροφή της μαγνήτισης βασίζεται σε χρήση ηλεκτρικών τάσεων και όχι ρευμάτων.

1.2 Βισμουθίο

Το βισμουθίο είναι ένα σχετικά μαλακό μέταλλο, αστραφτερό με ελαφρά ροδίζουσα απόχρωση. Είναι γνωστό ήδη από τον 15ο αιώνα. Συχνά συγγεόταν με τον μόλυβδο και τον κασίτερο. Ο Claude Francois Geoffroy έδειξε ότι είναι διαφορετικό μέταλλο από τον μόλυβδο το 1753. Βρίσκεται σε μικρές ποσότητες στα ορυκτά του μολύβδου. Η ονομασία του είναι γερμανικής προέλευσης: "weisse masse" και σημαίνει: λευκή μάζα.

Κόρια ορυκτά του είναι ο βισμίτης, ο βισμουθινίτης και ο βισμουθίτης, ενώ σπάνια βρίσκεται και σε ελεύθερη μεταλλική μορφή. [4]



Εικόνα 2: Ορυκτά Βισμούθιου [4]

(α) Βισμίτης, Bi_2O_3

(β) Βισμουθινίτης, Bi_2S_3

(γ) Βισμουθίτης, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$

(δ) Βισμούθιο σε ελεύθερη μεταλλική μορφή

Το βισμούθιο είναι ευρύτερα γνωστό για τους κρυστάλλους που έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει. Τα σχήματα τύπου Escher δημιουργούνται επειδή ο κρύσταλλος στερεοποιείται από την τετηγμένη του κατάσταση σε διαφορετικές ταχύτητες. Καθώς ένα επίπεδο ξεπερνάει έναν άλλο, αναγκάζει τη δημιουργία κόμβων σε γωνίες 90 μοιρών. Τα χρώματα είναι αποτέλεσμα οξείδωσης. Αν και πάχους μόνο μερικών μικρών, τα μεταβαλλόμενα πάχη απορροφούν και αντανάκλουν διαφορετικά μήκη κύματος φωτός δημιουργώντας έτσι μια πλήρη παλέτα χρωμάτων.



Εικόνα 3: Αποχρώσεις Βισμούθιου λόγω οξείδωσής του [4]

Κρυσταλλικό σύστημα	: ρομβοεδρικό
Σημείο τήξης	: 271,5 ° C
Σημείο βρασμού	: 1564 ° C
Πυκνότητα	: 9.78 g·cm ⁻³
Ενθαλπία τήξης	: 11.30 kJ·mol ⁻¹
Ενθαλπία εξάτμισης	: 151 kJ·mol ⁻¹
Μαγνητική συμπεριφορά	: διαμαγνητικό

Εικόνα 4: Φυσικά χαρακτηριστικά Βισμούθιου [5]

Παγκοσμίως παράγονται περίπου 5.700 τόνοι το χρόνο κυρίως ως παραπροϊόν της παραγωγής χαλκού, μολύβδου, κασσιτέρου, αργύρου και χρυσού. Κυριότερες παραγωγικοί χώρες είναι η Κίνα, το Περού, η Ιαπωνία, το Μεξικό, η Βολιβία και ο Καναδάς. Εφαρμογές: εύτηκτα κράματα, φαρμακευτικά προϊόντα, καλλυντικά, ηλεκτρονικά, καταλύτες και χρώματα.

Λόγω του χαμηλού σημείου τήξης και της ιδιότητάς του να διαστέλλεται κατά 3.3% κατά την πήξη, έχει χρησιμοποιηθεί και στην παραγωγή εκμαγείων υλικών ευαίσθητων σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Έχει αρχίσει να αντικαθιστά τον τοξικό μόλυβδο στις διάφορες εφαρμογές και κράματά του με χαρακτηριστικά παραδείγματα τα κνηγετικά σκάγια και τα βαρίδια ψαρέματος από βισμούθιο.

Εργαστηριακά για επιστημονικούς λόγους γίνεται χρήση ειδικών στόχων από Βισμούθιο υψηλής καθαρότητας, οι οποίοι τοποθετούνται πάνω στην κάθοδο μηχανημάτων magnetron sputtering.



Εικόνα 5: Στόχος Βισμούθιου για μηχανήμα magnetron sputtering [6]

Το Βισμούθιο είναι ένα ημιμέταλλο σε συμπαγή κατάσταση, με μία ανισοτροπική επιφάνεια Fermi και μικρή επικάλυψη (38 meV) ανάμεσα στην ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας. Έχει μεγάλο φυσικό ενδιαφέρον, λόγω των ασυνήθιστων ιδιοτήτων αγωγιμότητας, όπως: η μικρή ενεργός μάζα, η χαμηλή συγκέντρωση και η μεγάλη μέση ελεύθερη διαδρομή των φορέων

αγωγιμότητας (1.35 μm). Είναι επίσης ισχυρό διαμαγνητικό υλικό και παρουσιάζει μεγάλη μαγνητοαντίσταση. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων εμφανίζονται κβαντικές ιδιότητες αγωγιμότητας και φαινόμενα κβαντικού εντοπισμού πράγμα που το καθιστά ένα υλικό για την μελέτη αυτών των φαινομένων. [5]

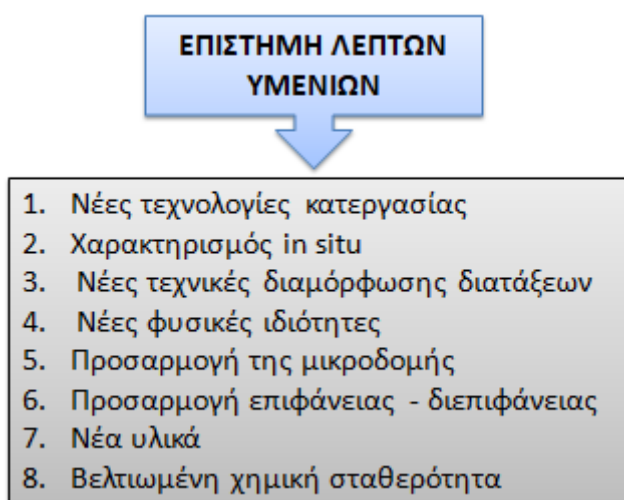
1.3 Λεπτά υμένια

Λεπτό υμένιο ονομάζουμε τη μικροδομή που δημιουργείται από την εναπόθεση ενός υλικού πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού υλικού όγκου (bulk) και που η μια διάσταση (πάχος) του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο.

Τα πάχη των λεπτών υμενίων κυμαίνονται από μερικά \AA έως μερικά μm . Τα λεπτά υμένια παίζουν σήμερα ένα πολύ σημαντικό ρόλο σε ένα μεγάλο και ποικίλο φάσμα πεδίων και τεχνολογιών, όπως η μικροηλεκτρονική, οπτική, επιφανειακή κατεργασία και προστασία, αεροναυπηγική κ.ά.

Τα λεπτά υμένια παρουσιάζουν σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των μακροσκοπικών (bulk) στερεών υλικών από τα οποία αποτελούνται. Οι διαφορές αυτές οφείλονται κυρίως στη μικροδομή και τη δημιουργία συσσωματωμάτων κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων μία αέριας φάσης απευθείας σε στερεή.

Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων βρίσκεται στην πρώτη γραμμή της ερευνητικής δραστηριότητας. Αυτό ενισχύεται και από την ανάπτυξη σύγχρονων τεχνικών επιφανειακής ανάλυσης που δίνουν πληροφορίες με μεγάλη ακρίβεια για την χημική, δομική, ηλεκτρονική και οπτική ποιότητα των παρασκευαζομένων λεπτών υμενίων. [7]



Εικόνα 6: Πεδία έρευνας και ανάπτυξης επιστήμης των λεπτών υμενίων

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων μπορούν να χωρισθούν σε τέσσερις κατηγορίες: [8]

1. Η παλαιότερη τεχνική που αναπτύχθηκε ήταν η θερμικής εξάχνωσης-εξάτμισης (thermal evaporation). [7] Σε αυτή τη διαδικασία το υλικό τήκεται και εξατμίζεται ή εξαχνώνεται με συνέπεια την δημιουργία ατμών. Οι ατμοί αυτοί μεταφέρονται από την πηγή σε ένα υπόβαθρο (substrate) όπου και συμπυκνώνονται. Οι απαιτήσεις ενός τέτοιου συστήματος είναι υψηλό ή πολύ υψηλό κενό (Ultra High Vacuum). Ως πηγές εξάχνωσης χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά, όπως ηλεκτρικά θερμαινόμενα νήματα (resistance heated elements), ηλεκτρονικές δέσμες (electron beams) και θερμαινόμενες χοάνες (crucibles). Οι πηγές εξάχνωσης που χρησιμοποιούνται για διάφορα υλικά με διαφορετικές χημικές δραστηριότητες και τάσεις ατμών περιλαμβάνουν ηλεκτρικά θερμαινόμενα νήματα (resistance heated elements), ηλεκτρονικές δέσμες (electron beams), θερμαινόμενες χοάνες (crucibles) είτε ηλεκτρικά, είτε επαγωγικά, είτε με ακτινοβολία. Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει στην τεχνική της επίταξης με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy) που είναι η πλέον ενδεικνυόμενη για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων υψηλής ποιότητας.

2. Η δεύτερη τεχνική ανάπτυξης λεπτών υμενίων στηρίζεται σε διαδικασίες εκκένωσης αίγλης. [9] Η πιο διαδεδομένη από αυτές είναι η τεχνική του sputtering κατά την οποία η επιφάνεια ενός στόχου βομβαρδίζεται από ιόντα τα οποία με τη μεταφορά ορμής, αποσπούν άτομα από την επιφάνεια του υλικού ώστε εν συνεχεία να κατευθυνθούν προς ένα υπόστρωμα.

3. Η τρίτη κατηγορία βασίζεται στην ανάπτυξη λεπτών υμενίων από την υγρή φάση μέσω χημικών αντιδράσεων. Έτσι, σε αυτή την κατηγορία κατατάσσονται οι τεχνικές της ανοδίωσης (anodization), της επιμετάλλωσης (electroplating), της επιμετάλλωσης με χημική αναγωγή (chemical-reduction plating) και της επίταξης από την υγρή φάση (liquid phase epitaxy). [8]

4. Η τέταρτη κατηγορία τεχνικών είναι αυτή της χημικής απόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition). Σε αυτή την διαδικασία σύνθεσης υλικών, τα στοιχεία που βρίσκονται στην αέρια φάση αντιδρούν χημικά για τη δημιουργία ενός νέου στερεού προϊόντος με τη μορφή λεπτού υμενίου πάνω σε ένα υπόβαθρο.

Για να κατανοηθεί η συμπεριφορά των λεπτών υμενίων είναι απαραίτητος ο φυσικός, χημικός και δομικός χαρακτηρισμός τους. Συνέπεια αυτής της ανάγκης είναι και η δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού αναλυτικών μεθόδων και τεχνικών. [8]

1.4 Καθοδική ιοντοβολή (Sputtering)

1.4.1 Γενικά

Όταν μια επιφάνεια ακτινοβολείται ή βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (ιόντα) «διαβρώνεται» και απομακρύνονται επιφανειακά άτομα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «sputtering» στην Αγγλική και «ιοντοβολή» στην Ελληνική γλώσσα.

Η παρατήρηση μιας μεταλλικής εναπόθεσης στα γυάλινα τοιχώματα ενός σωλήνα εκκένωσης αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Grove το 1853 και από τον Faraday το 1854 σε συνεργασία με τον Gassiot. Αρχικά το sputtering θεωρήθηκε ως ένα ανεπιθύμητο φαινόμενο το οποίο προκαλούσε την καταστροφή της καθόδου και του πλέγματος του σωλήνα εκκένωσης αερίου. Μετά από μισό περίπου αιώνα ο Goldstein (1902) παρουσίασε ισχυρές αποδείξεις ότι το φαινόμενο sputtering προκαλείται από τις συγκρούσεις/βομβαρδισμό των θετικών ιόντων που δημιουργούνται από την εκκένωση με τη κάθοδο. Ο Goldstein πραγματοποίησε το πρώτο πείραμα με sputtering από δέσμες ιόντων (ion-beam) με εξαγωγή θετικών ακτίνων μέσω μιας οπής από την κάθοδο και απέδειξε την εξαφάνιση της χρυσής επικάλυψης από το τοίχωμα του γυαλιού πάνω στο οποίο προσέπιπε η εξερχόμενη δέσμη. Το 1858 ο Plucker ανέφερε τις δυνατότητες εφαρμογής της τεχνικής sputtering στις επικαλύψεις λεπτών υμενίων και ο Wright παρατήρησε ασυνήθιστης ποιότητας κροσσούς συμβολής στα εναποτιθέμενα με την τεχνική sputtering μεταλλικά υμένια. ^[10]

Σήμερα η τεχνική sputtering χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον καθαρισμό επιφανειών και την αφαίρεση υλικού από ένα στερεό σώμα (etching), στην εναπόθεση λεπτών υμενίων, στην ανάλυση επιφανειών και επιφανειακών στρώσεων και σε τεχνικές sputtering με πηγές ιόντων. Όπως αναφέρθηκε όταν επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (π.χ. επιταχυνόμενα ιόντα) τότε τα άτομα της επιφάνειας του στερεού οπισθοσκεδάζονται λόγω κρούσεων μεταξύ προσπίπτοντων ιόντων και επιφανειακών ατόμων όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «back-sputtering» ή απλά «sputtering». Όταν ένα λεπτό φύλλο βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια κάποια από τα σκεδαζόμενα άτομα εισέρχονται μέσα στο φύλλο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «transmission sputtering». Στη περίπτωση που το ενεργητικό ιόν εισχωρήσει μέσα στο στερεό τότε έχουμε την εμφύτευσή του.

1.4.2 Εισαγωγή στις τεχνικές Sputtering ^[1]

Σήμερα οι τεχνικές sputtering είναι από τις γνωστές και διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης λεπτών υμενίων. Αυτό οφείλεται στην απλότητα των

φυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα, στην ευκολία χρήσης, προσαρμογής και τροποποίησης αυτών των τεχνικών. Οι τεχνικές sputtering χρησιμοποιούνται ευρέως για την παρασκευή ημιαγωγών, ημιαγωγικών και φωτοβολταϊκών διατάξεων καθώς και σε διάφορες άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Επιπλέον οι τεχνικές sputtering χρησιμοποιούνται σε εξειδικευμένες εφαρμογές στην κατασκευή αισθητήρων, διακοσμητικών γυαλιών, οπτικών διατάξεων κ.ά. Υλικά με υψηλό σημείο τήξης όπως κεραμικά, πυρίμαχα μέταλλα τα οποία είναι πολύ δύσκολο να εναποθεθούν με την τεχνική sputtering.

Οι τεχνικές sputtering εκτείνονται από το απλό DC Sputtering που περιορίζεται στην ιοντοβολή αγωγίμων στόχων, στο RF Sputtering όπου οποιοδήποτε στόχος, ανεξάρτητα από την αγωγιμότητα του μπορεί να χρησιμοποιηθεί, μέχρι και την εξεζητημένη τεχνική Ion Beam Sputtering (IBS) που είναι μια πολύ καλά ελεγχόμενη διαδικασία εναπόθεσης υλικών. Όσον αφορά στους ρυθμούς εναπόθεσης υπάρχουν σήμερα διαθέσιμες τεχνικές sputtering οι οποίες μπορούν να ανταγωνιστούν τις τεχνικές εξάχνωσης ή άλλες τεχνικές με υψηλό ρυθμό ανάπτυξης. Η φύση της διαδικασίας της τεχνικής sputtering είναι τέτοια που επιτρέπει στα διαθέσιμα ιόντα να χρησιμοποιηθούν με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να διαμορφωθεί η χημεία και η δομή του υμενίου κατά τα επιθυμητά. Για παράδειγμα η τεχνική sputtering στην οποία εφαρμόζεται αρνητική τάση πόλωσης στο υπόστρωμα (bias sputtering) και η τεχνική sputtering με υποβοήθηση δέσμης ιόντων (ion beam sputtering, IBS) αξιοποιούν τον βομβαρδισμό του υμενίου με ιόντα κατά την ανάπτυξή του.

Τα είδη sputtering στα οποία θα κάνουμε αναφορά είναι:

- DC-Diode Sputtering
- Radio Frequency (RF) Sputtering
- Magnetron Sputtering

1.4.2.1 DC-Diode Sputtering

Ανάμεσα στις διατάξεις που βασίζονται στο φαινόμενο sputtering και χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων είναι η DC diode sputtering η οποία αποτελείται από ένα ζεύγος επίπεδων ηλεκτροδίων (planar electrodes). Ένα από τα ηλεκτρόδια αυτά είναι η ψυχρή κάθοδος και το άλλο είναι η άνοδος. Η επιφάνεια της καθόδου αποτελείται από το υλικό ή τον

στόχο (target), το οποίο πρόκειται να εναποτεθεί. Τα υποστρώματα πάνω από στα οποία πρόκειται να γίνει εναπόθεση τοποθετούνται στην άνοδο.

Στον θάλαμο κενού εισάγεται αδρανές αέριο που είναι συνήθως το Ar με ενδεικτική μερική πίεση 0.1 Torr. Η εκκένωση αίγλης δημιουργείται με την εφαρμογή μιας συνεχής (dc) τάσης μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Τα ιόντα Ar⁺ που δημιουργούνται κατά την εκκένωση επιταχύνονται προς τη κάθοδο, προσπίπτουν στο στόχο. Κατά τη σύγκρουση αυτή δημιουργείται μια ροή από άτομα ή συσσωματώματα από το υλικό του στόχου που κινούνται προς την άνοδο, επιτυγχάνοντας έτσι την εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου πάνω στο υπόστρωμα. Στο dc sputtering οι στόχοι αποτελούνται από μεταλλικά υλικά μιας και η εκκένωση αίγλης (π.χ. ροή ηλεκτρικού ρεύματος) δημιουργείται μεταξύ μεταλλικών ηλεκτροδίων.

Ένας άλλος τρόπος για την αύξηση του ρεύματος, δηλαδή του ρυθμού sputtering, σε μία δεδομένη τάση είναι η αύξηση της πίεσης. Όμως εάν η πίεση αυξηθεί σημαντικά, τότε ο ρυθμός sputtering μειώνεται καθώς τα ιόντα επιβραδύνονται λόγω των μη-ελαστικών κρούσεων με τα άτομα του αερίου. Οι τυπικές πιέσεις που χρησιμοποιούνται για dc sputtering είναι 20-100 mTorr. Η κατάλληλη απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ανόδου-κάθόδου παρέχει μία αρκετά μεγάλη περιοχή όπου τα δευτερογενή ηλεκτρόνια υποβάλλονται σε συγκρούσεις ιονισμού πριν αυτά φτάσουν στην άνοδο. Όμως η απόσταση δεν θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη έτσι ώστε τα ιόντα που παράγονται να μη χάσουν την ενέργειά τους λόγω του μεγάλου αριθμού των συγκρούσεων. Αυτό εξασφαλίζει ότι κατά την άφιξη των ιόντων στην κάθοδο η ενέργειά τους είναι ικανοποιητική για την παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (στόχου - υποστρώματος) γενικά πρέπει να είναι μερικά εκατοστά.

1.4.2.2 Radio Frequency (RF) Sputtering ^[8]

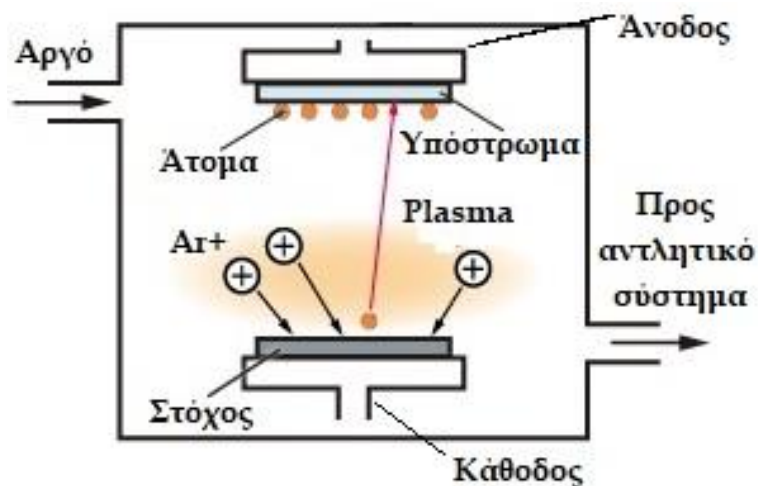
Η εναπόθεση υμενίων από μονωτικό στόχο με χρήση συνεχούς DC τάσης δεν είναι εφικτή λόγω της επιφανειακής φόρτισης του στόχου. Στην περίπτωση των μονωτικών υλικών εφαρμόζεται μία εναλλασσόμενη AC τάση στο στόχο. Και πρέπει να ληφθούν υπόψη οι διαφορές στην ευκινησία των ηλεκτρονίων και των ιόντων που προκύπτουν από την αύξηση της συχνότητας σε ένα εφαρμοζόμενο AC σήμα. Η επιλογή της συχνότητας της εναλλασσόμενης τάσης, η οποία πρέπει να χρησιμοποιηθεί για μία τέτοια διαδικασία, είναι πολύ σημαντική. Έχουμε δύο περιπτώσεις για τη συχνότητα:

- Όταν η συχνότητα είναι ≤ 50 kHz δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ της AC με την αντίστοιχη DC εκκένωση. Η μόνη διαφορά είναι ότι λόγω της αντιστροφής πόλωσης σε κάθε κύκλο του AC σήματος, τόσο ο στόχος όσο και το υπόστρωμα υφίσταται sputtering.
- Σε συχνότητες μεγαλύτερες των 50kHz, δηλαδή στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (radio-frequency, RF), οι ταλαντώσεις των ηλεκτρονίων μπορούν να προκαλέσουν μεγάλο ποσοστό ιονισμού του αερίου, χωρίς να είναι απαραίτητη η εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων για την διατήρηση της εκκένωσης. [1]

1.4.2.3 Magnetron Sputtering

Το magnetron sputtering [11] είναι μια τεχνική εναπόθεσης όπου άτομα εκτοξεύονται από μια επιφάνεια στόχου λόγω ανταλλαγής ορμής, αφού βομβαρδιστούν από ιόντα. Η διαδικασία διεξάγεται υπό κενό και η πίεση του αερίου ψεκασμού είναι μεταξύ 10^{-7} και 10^{-8} Torr. Τα ιόντα βομβαρδισμού σχηματίζονται από μια διαδικασία εκκένωσης με λάμψη, όπου ένα αδρανές αέριο (στις περισσότερες περιπτώσεις το αργό) ιονίζεται με ηλεκτρική εκκένωση προς σχηματισμό πλάσματος. Ο στόχος είναι φορτισμένος και λειτουργεί ως κάθοδος, προσελκύοντας τα θετικά φορτισμένα ιόντα. Πίσω από το στόχο τοποθετείται ένας μόνιμος μαγνήτης που ωθεί τα ηλεκτρόνια στο πλάσμα σε κυκλικές τροχιές, αυξάνοντας την πυκνότητα του πλάσματος και οδηγώντας σε αύξηση της ροής των διασκορπισμένων ατόμων. Ο υψηλότερος ρυθμός συγκρούσεων παρατηρείται όταν το μαγνητικό πεδίο είναι παράλληλο προς το στόχο, αφού ο περιορισμός των ηλεκτρονίων είναι πιο αποτελεσματικός εκεί και αναπτύσσεται μια τυπική κυκλική τάφρος που έχει πλάτος λίγων εκατοστών.

Η "καρδιά" ενός συστήματος ιοντοβολής είναι η κάθοδος όπου τοποθετούμε το υλικό που θέλουμε να εναποθέσουμε (το στόχο) που ονομάζεται "gun". Λόγω του βομβαρδισμού που δέχεται ο στόχος από τα προσπίπτοντα ιόντα θερμαίνεται και είναι απαραίτητη η ψύξη του για να αποφευχθεί τυχόν αλλοίωσή του, σπάσιμο ή και φαινόμενα εκκένωσης τόξου. Η ψύξη γίνεται με ροή νερού στο πίσω μέρος της καθόδου.



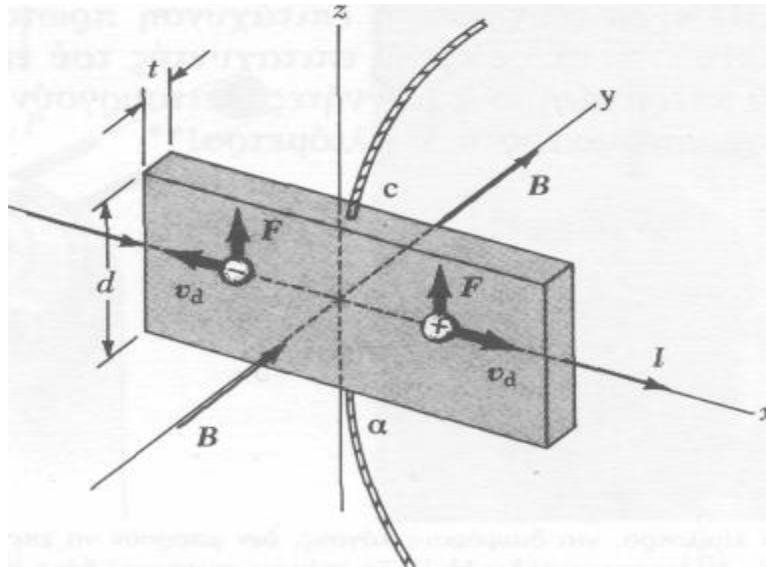
Εικόνα 7: Αναπαράσταση διεργασίας Magnetron Sputtering

Για το sputtering υλικών χαμηλής αγωγιμότητας και υλικών που χρησιμοποιούνται ως μονωτές, εφαρμόζεται τάση HF με συχνότητα στην περιοχή MHz, ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευση θετικού επιφανειακού φορτίου και η επακόλουθη απόρριψη ιόντων Ar. Τα Se και Te έχουν χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και πρέπει επομένως να εναποτίθενται με ψεκασμό HF, ενώ ο ψεκασμός DC επαρκεί για τα Bi και Sb. [12]

1.5 Το φαινόμενο Hall [13]

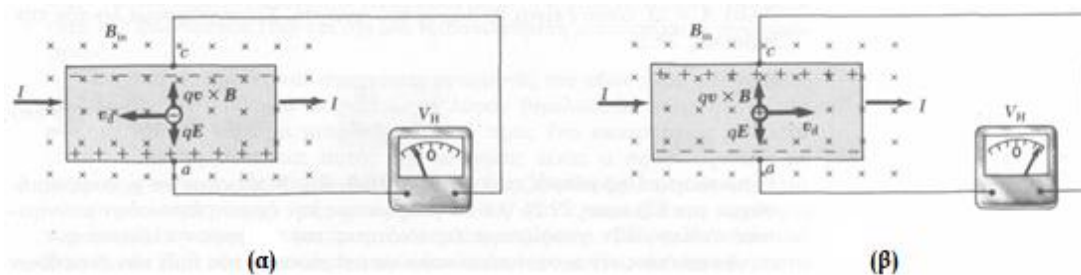
Το 1879 ο Edwin Hall ανακάλυψε ότι όταν θέσουμε σε μαγνητικό πεδίο ένα αγώγιμο έλασμα που διαρρέεται από ρεύμα, τότε αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού σε διεύθυνση που είναι κάθετη στο ρεύμα και στο μαγνητικό πεδίο. Το φαινόμενο αυτό, γνωστό ως φαινόμενο Hall, το προξενεί η μονομερής απόκλιση των φορέων φορτίου, λόγω της αλληλεπίδρασης με το μαγνητικό πεδίο. Η σωστή ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων δίνει πληροφορίες για το πρόσημο του φορτίου των φορέων αλλά και για την πυκνότητα τους. Το φαινόμενο Hall χρησιμοποιείται επίσης για τη μέτρηση μαγνητικών πεδίων.

Για να παρατηρήσουμε το φαινόμενο Hall πρέπει να εφαρμόσουμε ένα μαγνητικό πεδίο σε έναν αγώγο ο οποίος διαρρέεται από ρεύμα. Όταν το ρεύμα κατευθύνεται κατά τον άξονα των x και το μαγνητικό πεδίο κατά τον άξονα των y , τότε οι φορείς θετικού φορτίου καθώς και οι φορείς αρνητικού φορτίου εκτρέπονται από το μαγνητικό πεδίο προς τα επάνω. Ανάμεσα στα σημεία a και c μετρούμε την τάση Hall.



Εικόνα 8: Πειραματική διάταξη εμφάνισης του φαινομένου Hall[14]

Η πειραματική διάταξη για την παρατήρηση του φαινομένου Hall φαίνεται στην Εικόνα 8 και έχει ως εξής: σε έναν αγωγό σχήματος πλάκας που διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα I κατά τη θετική κατεύθυνση του άξονα x , εφαρμόζεται κατά την κατεύθυνση y ένα ομογενές μαγνητικό πεδίο B . Εάν οι φορείς φορτίου είναι ελεύθερα ηλεκτρόνια, αυτά θα κινούνται κατά την αρνητική κατεύθυνση των x , με διάνυσμα ταχύτητας διολίσθησης v_d . Έτσι θα υποστούν μαγνητική δύναμη F προς τα επάνω. Συνεπώς, θα αποκλίνουν προς το επάνω μέρος, συγκεντρωμένα μονομερώς σε αυτό το μέρος της πλάκας, αφήνοντας έτσι περίσσειμα θετικού φορτίου στο κάτω μέρος. Αυτή η μονομερής συγκέντρωση φορτίου θα συνεχιστεί ωσότου το ηλεκτροστατικό πεδίο που δημιουργείται από την άνιση συσσώρευση φορτίου εξισορροπήσει τη μαγνητική δύναμη. Όταν ικανοποιηθεί αυτή η συνθήκη ισορροπίας, τα ηλεκτρόνια δεν θα αποκλίνουν προς τα επάνω. Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας ένα βολτόμετρο ή ένα ποτενσιόμετρο είναι δυνατόν να μετρηθεί η διαφορά δυναμικού που υπάρχει κατά το πλάτος του αγωγού. Η διαφορά αυτή δυναμικού ονομάζεται τάση Hall.



Εικόνα 9: (α) Εμφάνιση V_H όταν οι φορείς φορτίου είναι αρνητικά φορτισμένοι
(β) Εμφάνιση V_H όταν οι φορείς φορτίου είναι θετικά φορτισμένοι [14]

Εάν οι φορείς φορτίου είναι θετικοί κινούνται παράλληλα προς το ρεύμα κατά τη θετική κατεύθυνση x , θα κινηθούν και αυτοί προς τα επάνω υφιστάμενοι την μαγνητική δύναμη $qv_d \times B$. Κατά τη διαδικασία αυτή συγκεντρώνονται μονομερώς θετικά φορτία στο επάνω μέρος του αγωγού, ενώ στο κάτω μέρος υπάρχει περίσσειμα αρνητικών φορτίων. Έτσι, τώρα, το πρόσημο της τάσης Hall είναι αντίθετο προς την τάση Hall που είχε δημιουργηθεί από φορείς φορτίου οι οποίοι ήταν ηλεκτρόνια. Και, προσδιορίζοντας την πολικότητα της τάσης Hall, προσδιορίζεται το πρόσημο των φορέων φορτίου.

Για να βρεθεί μια έκφραση για την τάση Hall, θα επισημανθεί αρχικά ότι η μαγνητική δύναμη που ασκείται πάνω στους φορείς φορτίου έχει μέτρο $qv_d B$. Όταν η κατάσταση έχει ισορροπήσει, η δύναμη αυτή αντισταθμίζεται από την ηλεκτροστατική δύναμη qE_H , όπου E_H είναι το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο δημιουργήθηκε από τον διαχωρισμό των φορτίων, το οποίο λέγεται και πεδίο Hall. Ισχύει λοιπόν η κάτωθι εξίσωση:

$$qv_d B = qE_H$$

$$\Rightarrow \boxed{E_H = v_d B}$$

Εάν το πλάτος του αγωγού είναι d , τότε η τάση Hall (V_H) που μετράται με το βολτόμετρο ισούται με $E_H d$, δηλαδή:

$$V_H = E_H \cdot d = v_d \cdot B \cdot d$$

Βλέπουμε λοιπόν, ότι εάν γνωρίζουμε το d και το B , μπορούμε να βρούμε την ταχύτητα διολίσθησης των φορέων φορτίου.

Ο αριθμός των φορέων φορτίου ανά μονάδα όγκου, δηλαδή η πυκνότητα φορτίου n , υπολογίζεται με τη μέτρηση του ρεύματος του αγωγού.

Ισχύει:

$$v_d = \frac{I}{nqA}$$

όπου A είναι η επιφάνεια της διατομής του αγωγού, με $A = t \cdot d$

Συνδυάζοντας τις δύο εξισώσεις, έχουμε:

$$V_H = \frac{IBd}{nqA} \Rightarrow V_H = \frac{IB}{nqt}$$

Η ποσότητα $\frac{1}{nq}$ ονομάζεται σταθερά Hall, R_H .

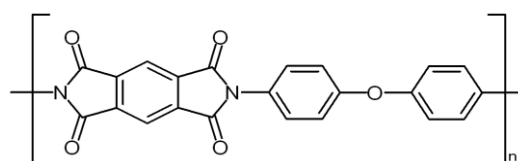
Μέσω της εξίσωσης που αποδείχθηκε μπορεί να μετρηθεί η ένταση άγνωστων μαγνητικών πεδίων, εάν είναι γνωστές οι ιδιότητες του αγωγίμου ελάσματος. Το πρόσημο της R_H δίνει το πρόσημο των φορέων φορτίου, ενώ η τιμή της δίνει την πυκνότητά τους. Στα περισσότερα μέταλλα οι φορείς φορτίου είναι ηλεκτρόνια και η πυκνότητα φορτίου που μετρούμε από το φαινόμενο Hall συμφωνεί με τις υπολογισμένες τιμές των μονοσθενών μετάλλων, όπως είναι τα Li, Na, Cu και Ag, όπου χονδρικά το n ισούται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους ανά μοναδιαίο όγκο. Το μοντέλο αυτό, που βασίζεται στην Κλασική Φυσική, δεν ισχύει για μέταλλα όπως είναι τα Bi και Cd ή για ημιαγωγούς όπως είναι το πυρίτιο ή το γερμάνιο. Γι' αυτό, χρησιμοποιούμε άλλο μοντέλο, που βασίζεται στην Κβαντομηχανική. [15]

1.6 Εύκαμπτο υπόστρωμα Karton

Τα πλαστικά ως υλικά μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες: τα εμπορικά θερμοπλαστικά (commodity thermoplastic), τα μηχανολογικά θερμοπλαστικά (engineering thermoplastics-ETP) και τα προηγμένα μηχανολογικά θερμοπλαστικά (advanced engineering thermoplastics-AETP). [16]

Τα θερμοανθεκτικά μηχανολογικά πλαστικά αποτελούν ένα κλάδο υλικών με ειδικές προδιαγραφές που χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ιδιότητες. Ειδικότερα, χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλές θερμικές, μηχανολογικές και χημικές ιδιότητες που τα κατατάσσουν στην κορυφή των πλαστικών όσον αφορά στην απόδοσή τους.

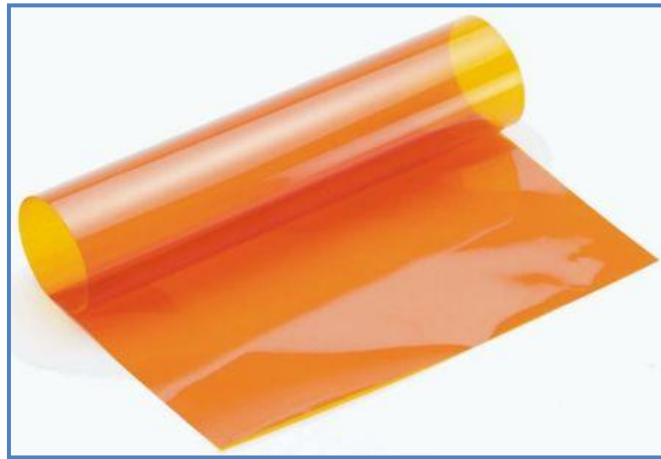
Πολυμερή με ετεροκυκλικούς δακτυλίους στην αλυσίδα και ειδικότερα τα αρωματικά πολυιμίδια, αποτελούν τέτοιου είδους υλικά. Σε αυτή την κατηγορία εμπίπτει και το Karton.



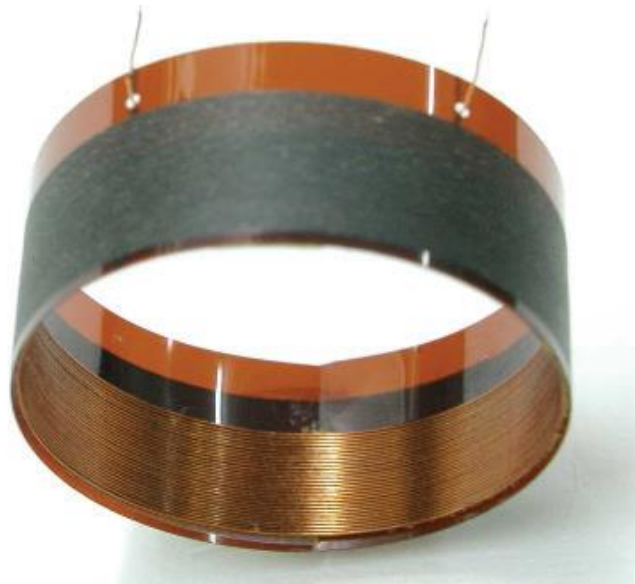
Εικόνα 10: Χημική δομή Karton [9]

Το καρτον παραμένει σταθερό σε θερμοκρασίες από -269 έως 400 °C. Αναπτύχθηκε από την DuPont στα τέλη της δεκαετίας του 1960 και χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπως: αεροδιαστημική, ηλεκτρονικές συσκευές, 3D εκτυπωτές, σε παράθυρα μηχανημάτων ακτίνων Χ, καλώδια οπτικών ινών, αισθητήρες αυτοκινήτων, ηλεκτρικές μονώσεις κ.ά. [17]

Κύριο πλεονέκτημά του είναι ότι είναι εύκαμπτο. [18]



Εικόνα 11: Kapton film 304×200×0.050mm της εταιρείας DuPont [17]

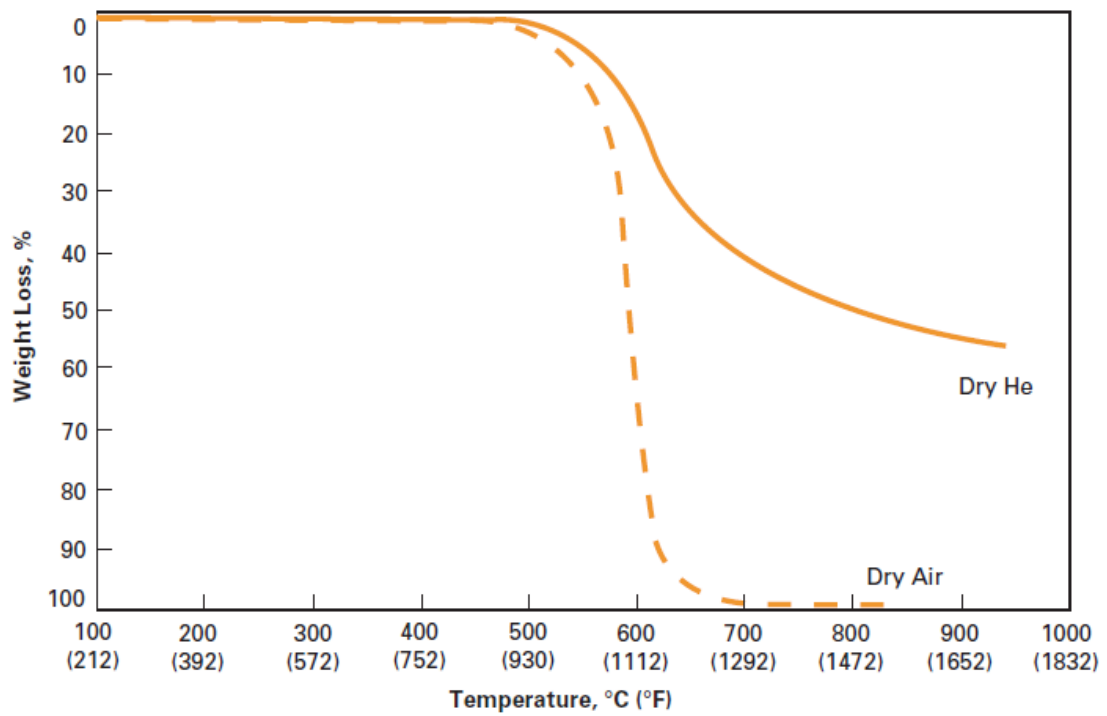


Εικόνα 12: Χρησιμοποίηση του Kapton σε ηχεία υψηλής απόδοσης [17]

Το καρτον έχει πολύ υψηλή διηλεκτρική αντοχή και χαμηλό outgassing, γεγονός που το καθιστούν το καταλληλότερο σε περιβάλλοντα κενού. Η ευκαμψία, το μικρό του πάχος, η μικρή του μάζα και η ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας στο σώμα του το καθιστούν μια εξαιρετική επιλογή για κυκλώματα. [19]



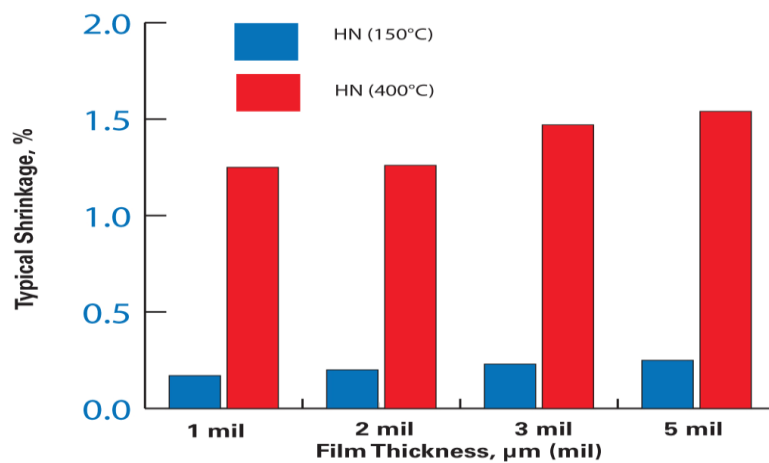
Εικόνα 13: Χρησιμοποίηση του Kaptan ως εδάκιππο υπόστρωμα ηλεκτρονικών συσκευών [20]



Διάγραμμα 1: Θερμική σταθερότητα του Kaptan [21]

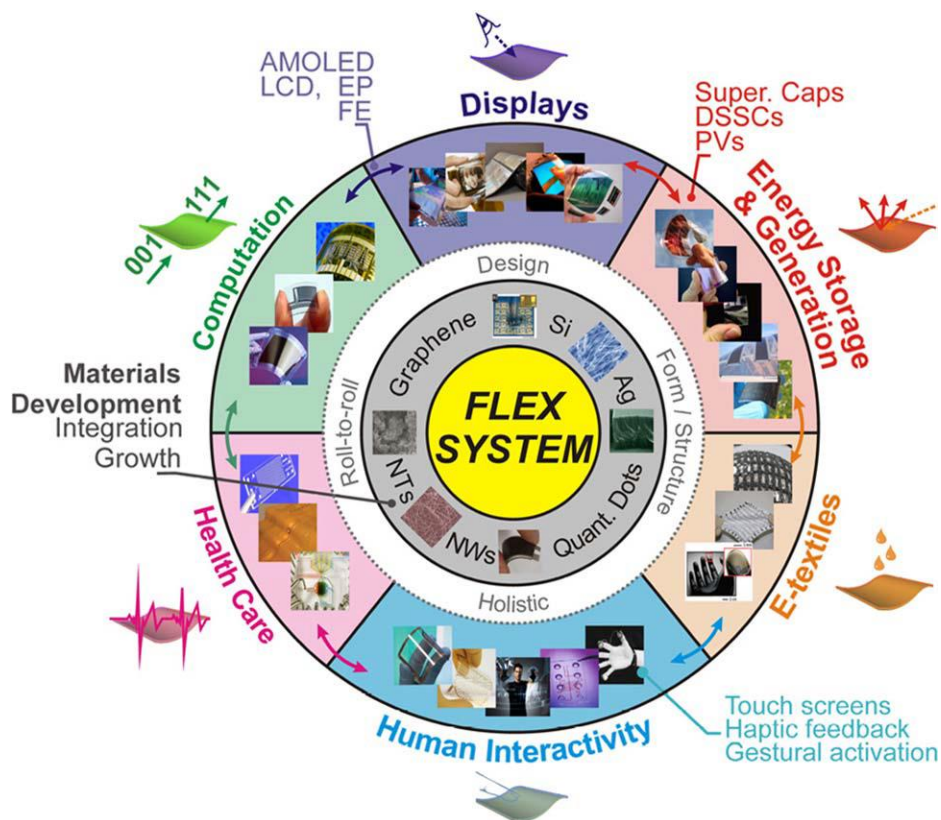
Property	Unit	2 mil 50μm	Test Method
Ultimate Tensile Strength at 23°C, (73°F) at 200°C (392°F)	psi (MPa)	33,500(231) 20,000(139)	ASTM D-882-91, Method A*
Ultimate Elongation at 23°C, (73°F) at 200°C (392°F)	%	82 83	ASTM D-882-91, Method A
Tensile Modulus at 23°C, (73°F) at 200°C (392°F)	psi (GPa)	370,000 (2.5) 290,000 (2.0)	ASTM D-882-91, Method A
Density	g/cc	1.42	ASTM D-1505-90
MIT Folding Endurance	cycles	55,000	ASTM D-2176-89
Tear Strength-propagating (Elmendorf), N (lbf)		0.21 (0.02)	ASTM D-1922-89
Tear Strength, Initial (Graves), N (lbf)		16.3 (1.6)	ASTM D-1004-90
Yield Point at 3% at 23°C, (73°F) at 200°C (392°F)	MPa (psi)	69 (10,000) 41 (6000)	ASTM D-882-91
Stress to produce 5% elong. at 23°C, (73°F) at 200°C (392°F)	MPa (psi)	90 (13,000) 61 (9000)	ASTM D-882-92
Impact Strength at 23°C, (73°F)	N•cm•(ft lb)	78 (0.58)	DuPont Pneumatic Impact Test
Coefficient of Friction, kinetic (film-to-film)		0.48	ASTM D-1894-90
Coefficient of Friction, static (film-to-film)		0.63	ASTM D-1894-90
Refractive Index (sodium D line)		1.70	ASTM D-542-90
Poisson's Ratio		0.34	Avg. three samples, Elong- ated at 5, 7, 10%
Low temperature flex life		pass	IPC-TM-650, Method 2.6.18

Πίνακας 1: Φυσικές ιδιότητες του Kapton στους 23 °C [21]



Διάγραμμα 2: Συρρίκνωση του Kapton στους 150 και 400 °C [22]

Γιατί η σύγχρονη έρευνα εστιάζεται σε εύκαμπτα υποστρώματα; (why flexible?) [23][19]



Εικόνα 14: Τομείς εφαρμογής εύκαμπτων ηλεκτρονικών συστημάτων [19]

Εύκαμπτα ηλεκτρονικά συστήματα χρησιμοποιούμενα κυρίως ως υποστρώματα σε διάφορους τομείς όπως: μονωτικά υλικά, αισθητήρες, οθόνες, υπολογιστές, κλωστοϋφαντουργία, υγεία, αποθήκευση ενέργειας κ.ά., θα είναι αυτά που θα αποτελέσουν το μέλλον της τεχνολογίας. Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αποτελούν οι εύκαμπτες οθόνες χαμηλού κόστους. Μέχρι πριν λίγα χρόνια δεν ήταν διαθέσιμες, αφού κατασκευάζονταν από παραδοσιακά εύθραυστα υλικά.

Οποιαδήποτε ηλεκτρονική και όχι μόνο κατασκευή πρέπει να έχει τρία βασικά χαρακτηριστικά: [23]

1. Ανώτερες και προκαθορισμένες επιδόσεις με αναπαραγωγιμότητα, ομοιομορφία και αξιοπιστία.
2. Υψηλή απόδοση με μικρές ανοχές.
3. Αποδεδειγμένη επαρκής διάρκεια ζωής.

Τις απαιτήσεις αυτές καλύπτουν πλήρως διάφορα υλικά όπως: πολυεστέρας (PET), πολυιμίδιο (PI), πολυαιθυλένιο ναφθαλικό (PEN), πολυαιθεριμίδιο (PEI), η πολυαιθεροαιθεροκετόνη ΡΕΕΚ, κ.ά. Τα φιλμ πολυιμιδίου είναι τα πλέον διαδεδομένα λόγω του συνδυασμού πλεονεκτικών ηλεκτρικών, μηχανικών, χημικών και θερμικών ιδιοτήτων τους. [19]



Εικόνα 15: Χρήση φιλμ πολυιμιδίου σε κύκλωμα Η/Υ[17]

1.7 Ηλεκτρική αντίσταση και αγωγιμότητα

1.7.1 Γενικά

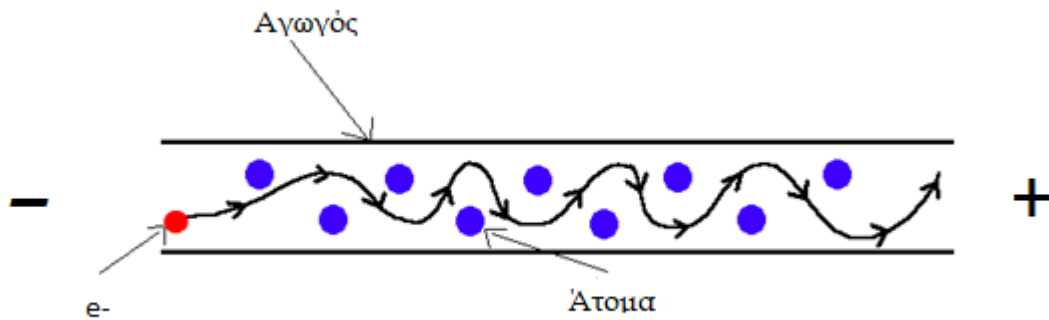
Η ηλεκτρική αντίσταση ενός υλικού είναι ένας αριθμός που περιγράφει πόσο αυτό το υλικό αντιστέκεται στη ροή της ηλεκτρικής ενέργειας. [24] Η αντίσταση μετράται σε $\text{Ohm} \cdot \text{m}$ ($\Omega \cdot \text{m}$). Εάν η ηλεκτρική ενέργεια ρέει εύκολα μέσω ενός υλικού, τότε λέμε ότι το υλικό αυτό έχει χαμηλή αντίσταση. Εάν η ηλεκτρική ενέργεια έχει μεγάλη δυσκολία στη ροή μέσω ενός υλικού, τότε λέμε ότι το υλικό αυτό έχει υψηλή αντίσταση. Τα ηλεκτρικά καλώδια των γραμμών μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας και των κτιρίων είναι κατασκευασμένα από χαλκό ή αλουμίνιο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο χαλκός και το αλουμίνιο είναι υλικά με πολύ χαμηλές αντιστάσεις (περίπου $20 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$), επιτρέποντας την εύκολη ροή της ηλεκτρικής ενέργειας.

Η ηλεκτρική αντίσταση συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα ρ . Η ηλεκτρική αγωγιμότητα συμβολίζεται με το γράμμα σ και ορίζεται ως το αντίστροφο της αντίστασης. Αυτό σημαίνει ότι η υψηλή αντίσταση σημαίνει χαμηλή αγωγιμότητα, ενώ χαμηλή αντίσταση σημαίνει υψηλή αγωγιμότητα.

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Η ηλεκτρική αντίσταση ενός υλικού είναι μια εγγενής φυσική ιδιότητα, ανεξάρτητη από το συγκεκριμένο μέγεθος και το σχήμα του δείγματος. Στην Εικόνα 16 φαίνεται ένα απλό μοντέλο ροής ηλεκτρικής ενέργειας μέσα από ένα υλικό. [25]

Παρόλο που το εν λόγω μοντέλο είναι υπεραπλούστευση και είναι λανθασμένο σε πολλά σημεία, εξακολουθεί να είναι ένα πολύ χρήσιμο εννοιολογικό μοντέλο για την κατανόηση της αντίστασης. Μια πιο σωστή η κατανόηση της ηλεκτρικής αντίστασης των υλικών απαιτεί γνώσεις κβαντομηχανικής. Το ηλεκτρόνιο τείνει να μετακινείται από την αριστερή πλευρά του υλικού προς τη δεξιά πλευρά λόγω μιας εξωτερικής δύναμης. Αυτή η εξωτερική δύναμη μπορεί να οφείλεται στην τάση που παράγεται από μια ηλεκτρική εγκατάσταση ή μια μπαταρία συνδεδεμένη με το υλικό. Κατά την κίνηση αυτή λόγω των συγκρούσεων που δημιουργούνται μεταξύ του ηλεκτρονίου και των ατόμων, αυτό επιβραδύνεται.

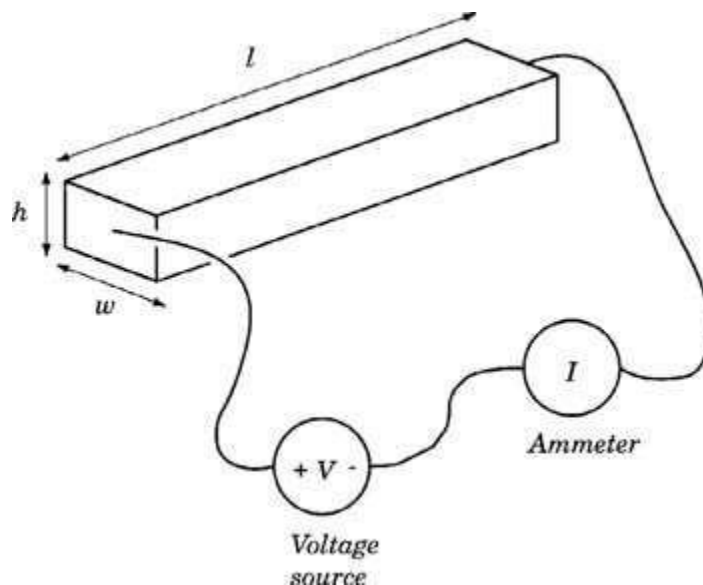


Εικόνα 16 : Απλοποιημένο μοντέλο εμφάνισης ηλεκτρικής αντίστασης [25]

Η αντίσταση ενός υλικού ποικίλει σημαντικά σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η αντίσταση των μετάλλων συνήθως αυξάνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, ενώ η αντίσταση των ημιαγωγών συνήθως μειώνεται ως θερμοκρασία αυξάνεται. Η αντίσταση ενός υλικού μπορεί επίσης να εξαρτάται από το εφαρμοσμένο μαγνητικό πεδίο.

1.7.2 Πειραματικές τεχνικές μετρήσεως αντίστασης ράβδου

α. Τεχνική δύο σημείων



Εικόνα 17: Τεχνική δύο σημείων για τη μέτρηση της αντίστασης μιας ράβδου υλικού [26]

Η αντίσταση ενός υλικού μπορεί να ληφθεί με τη μέτρηση της αντίστασης και των φυσικών διαστάσεων μιας ράβδου μήκους l , ύψους h και πλάτους w . Χάλκινα καλώδια συνδέονται και στα δύο άκρα της ράβδου χαρακτηρίζοντας την τεχνική αυτή σαν τεχνική των δύο σημείων. Εφαρμόζεται μια τάση V κατά μήκος της ράβδου, προκαλώντας ένα ρεύμα I που ρέει διαμέσου της

ράβδου. Μετρείται η ποσότητα ρεύματος I που ρέει μέσω της ράβδου με ένα αμπερόμετρο, το οποίο συνδέεται σε σειρά με την πηγή ράβδου και τάσης. Η αντίσταση R της ράβδου δίνεται από την εξίσωση :

$$R = \frac{V}{I}$$

Όπου: R = Αντίσταση σε Ω

V = Τάση σε V

I = Ρεύμα σε A

Οι φυσικές διαστάσεις μπορούν να μετρηθούν με χάρακα, μικρόμετρο ή άλλο κατάλληλο όργανο. Η αντίσταση δύο σημείων του υλικού είναι τότε:

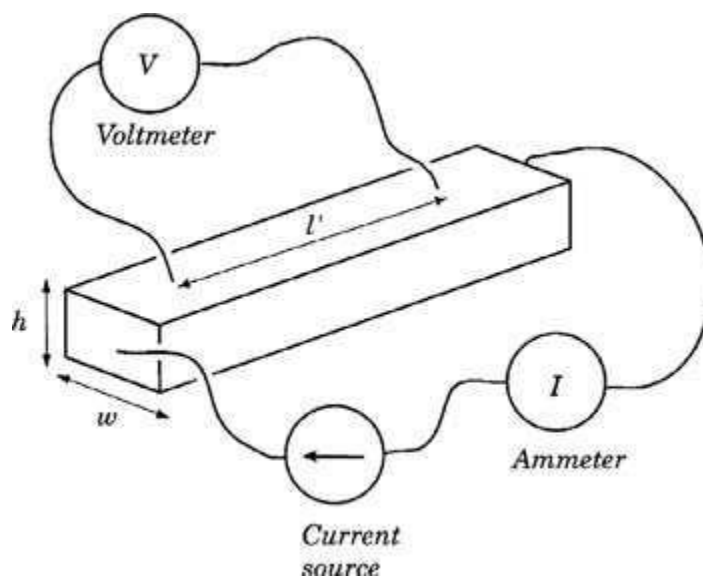
$$\rho \equiv \frac{Rwh}{l}$$

όπου r είναι η ειδική αντίσταση σε $W\ m$, R είναι η μετρηθείσα αντίσταση σε W , και w , h , και l είναι οι μετρηθείσες διαστάσεις σε m .

Στην πράξη, η μέτρηση της αντίστασης με την τεχνική δύο σημείων δεν είναι αξιόπιστη, διότι υπάρχει συνήθως κάποια αντίσταση μεταξύ των καλωδίων επαφής και του υλικού ή στον ίδιο τον εξοπλισμό μέτρησης. Αυτές οι πρόσθετες αντιστάσεις καθιστούν την αντίσταση του υλικού πιο ψηλή από απ' ό,τι πραγματικά είναι. Ένα δεύτερο το πιθανό πρόβλημα είναι η διαμόρφωση της αντίστασης του δείγματος λόγω του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Αυτό είναι ένα συχνό φαινόμενο που εμφανίζεται στα ημιαγώγιμα υλικά. Ένα τρίτο πρόβλημα είναι ότι οι επαφές μεταξύ μεταλλικών ηλεκτροδίων και ενός ημιαγώγιμου δείγματος τείνει να έχει και άλλες ηλεκτρικές ιδιότητες με αποτέλεσμα να δίνουν λανθασμένες εκτιμήσεις για το πραγματικό ειδική αντίσταση του δείγματος. Η τεχνική μέτρησης τεσσάρων σημείων υπερνικά πολλά από αυτά τα προβλήματα.

β. Τεχνική τεσσάρων σημείων

Με αυτή την τεχνική ένα ξεχωριστό αμπερόμετρο μετρά την ποσότητα ρεύματος που διέρχεται από τη ράβδο. Ένα βολτόμετρο ταυτόχρονα μετρά την τάση V που παράγεται κατά μήκος του εσωτερικού μέρους της ράβδου.



Εικόνα 18: Τεχνική τεσσάρων σημείων για τη μέτρηση της αντίστασης μιας ράβδου υλικού [26]

Η αντίσταση R της ράβδου δίνεται από την εξίσωση:

$$\rho = \frac{Vwh}{Il'}$$

Όπου: ρ = Ειδική Αντίσταση σε $\Omega \cdot m$

V = Τάση που μετράται από το βολτόμετρο σε volts

w = Πλάτος της ράβδου δειγμάτων που μετράται σε m

h = ύψος της ράβδου δειγμάτων που μετράται σε m

I = ρεύμα που διέρχεται από το αμπερόμετρο σε Ampere

l' = Απόσταση μεταξύ των δύο σημείων όπου τα καλώδια του βολτομέτρου έρχονται σε επαφή με τη ράβδο σε m.

Αξιζει να τονιστεί ότι το συνολικό μήκος l της ράβδου δεν χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης με τη μέθοδο των τεσσάρων σημείων.

Υπάρχουν πολλά σφάλματα που πρέπει να αποφεύγονται κατά τη μέτρηση της αντίστασης ενός υλικού. Γενικότερα προτιμούνται μετρήσεις τεσσάρων σημείων αν αυτό είναι δυνατόν, αφού θεωρούνται περισσότερο αξιόπιστες. Τεχνικές για την αποφυγή σφαλμάτων κατά τη μέτρηση της αντίστασης αποτελούν οι κάτωθι:

1. Το πιο δύσκολο μέρος της μέτρησης μιας αντίστασης έχει να κάνει συχνά με την ποιότητα των ηλεκτρικών επαφών στο δείγμα. Εκτός από την κατασκευή

καλών ηλεκτρικών επαφών, απαραίτητος είναι ο καθαρισμός αυτών των περιοχών του δείγματος.

2. Το σύστημα μέτρησης θα πρέπει να βαθμονομείται πριν από τη μέτρηση τυχόν δειγμάτων υλικού.

3. Η αντίσταση εισόδου του βολτόμετρου πρέπει να είναι τουλάχιστον 10^5 υψηλότερη από την τιμή αντίστασης της ράβδου δειγμάτων. Η σύνθετη αντίσταση εισόδου αναφέρεται συνήθως στις προδιαγραφές του εξοπλισμού.

4. Το σύστημα μέτρησης πρέπει να δοκιμάζεται πριν από τη μέτρηση τυχόν δειγμάτων υλικού. Θα πρέπει να δοκιμάζεται με μια γνωστή, βαθμονομημένη αντίσταση της οποίας η αντίσταση είναι εντός της τάξης μεγέθους της αντοχής του δείγματος.

5. Η γεωμετρία του δείγματος και οι ηλεκτρικές επαφές είναι πολύ σημαντικές. Οι επαφές επικαλύπτονται από ασημί ή εφαρμόζονται μεταλλικά ηλεκτρόδια στο δείγμα. Εάν αυτές οι περιοχές επαφής είναι μεγάλες ή η μία κοντά στην άλλη, θα μπορούσε να μειώσει την ακρίβεια της μέτρησης της αντίστασης.

6. Η εφαρμοζόμενη τάση μπορεί να προκαλέσει θέρμανση του υλικού, το οποίο μπορεί να αλλάξει την ειδική του αντίσταση. Για να αποφευχθεί αυτό, θα πρέπει να γίνει εκκίνηση με πολύ μικρές τάσεις ή ρεύματα και σταδιακά να αυξάνονται.

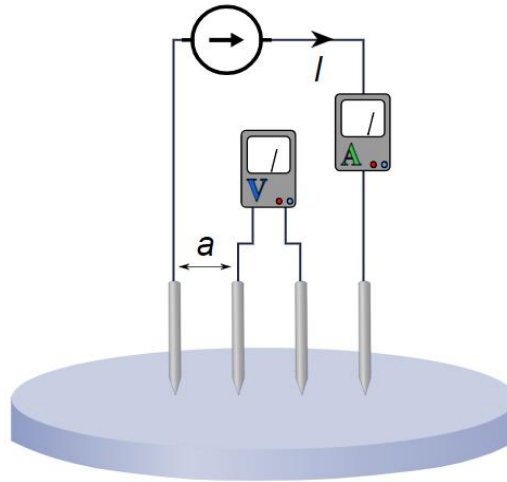
7. Εάν η μία ή και οι δύο επαφές στο βολτόμετρο είναι κακές, το βολτόμετρο μπορεί να αποσυνδεθεί από το υλικό. Σε αυτή την περίπτωση, το βολτόμετρο ενδέχεται να εμφανίσει κάποια τυχαία τάση που δεν σχετίζονται με την τάση στο υλικό.

8. Ένας κρίσιμος έλεγχος μιας μέτρησης τεσσάρων σημείων είναι η αντιστροφή των αγωγών και η επαναμέτρηση της αντίστασης. Τα δύο καλώδια που αρχικά είχαν συνδεθεί στο βολτόμετρο θα πρέπει τώρα να συνδεθούν με τον ακροδέκτη του αμπερόμετρου. Αντίστροφα, τα δύο καλώδια που συνδέθηκαν αρχικά με την πηγή του ρεύματος και το αμπερόμετρο, θα πρέπει τώρα να συνδεθούν στο βολτόμετρο. Οι δύο μετρήσεις θα πρέπει να βρίσκονται εντός του 10% μεταξύ τους.

9. Η αντίσταση ορισμένων υλικών μπορεί να εξαρτάται από το πόσο φως τα χτυπά. Αυτό είναι ειδικά ένα πρόβλημα με τους ημιαγωγούς. Για το λόγο αυτό αποκλείουμε όλο το φως από το δείγμα κατά τη διάρκεια της μέτρησης.

1.7.3 Πειραματικές τεχνικές μέτρησης αντίστασης λεπτών υμενίων [8]

Συχνά είναι απαραίτητο να μετρηθούν οι αντιστάσεις των λεπτών μεμβρανών ή φύλλων διαφόρων υλικών.



Εικόνα 19: Τεχνική τεσσάρων σημείων για τη μέτρηση της αντίστασης ενός υμενίου[26]

Αν το υλικό μπορεί να γίνει στη μορφή ενός ορθογωνίου, τότε η αντίσταση μπορεί να μετρηθεί ακριβώς όπως τα δείγματα ράβδων. Για την ειδική περίπτωση μιας τετραγωνικής μεμβράνης, το πλάτος w ισούται με το μήκος l , οπότε ισχύει:

$$\rho(\text{of square film}) = \frac{Vh}{I}$$

Η ειδική αντίσταση μιας τετραγωνικής μεμβράνης υλικού ονομάζεται "ειδική αντίσταση φύλλου" του υλικού και συμβολίζεται με το σύμβολο ρ_s . Η αντίσταση φύλλου R_s ορίζεται ως εξής:

$$R_s \equiv R(\text{of square film}) = \frac{V}{I}$$

Συνήθως είναι πιο βολικό να μετρώνται δείγματα λεπτών υμενίων αυθαίρετου σχήματος και μεγέθους. Αυτό γίνεται με συμπίεση τεσσάρων αποστασιοποιημένων επαφών σε μια μεμβράνη της οποίας το μήκος και το πλάτος είναι πολύ μεγαλύτερα από την απόσταση αυτών των επαφών. Σε αυτή την περίπτωση, η αντίσταση του υμενίου δίνεται από την εξίσωση:

$$R_s = 4.532 \frac{V}{I}$$

όπου: V = η τάση που μετράται στις δύο εσωτερικές επαφές

I = το ρεύμα που εφαρμόζεται στις δύο εξωτερικές επαφές

1.7.4 Συσκευές μετρήσεων αντιστάσεων με την τεχνική 4 σημείων

Οι αντιστάσεις των λεπτών υμενίων συχνά μετρούνται χρησιμοποιώντας εμπορικούς ανιχνευτές τεσσάρων σημείων.^[27] Αυτοί οι ανιχνευτές έχουν γενικά τέσσερα ισαπέχοντα παρόμοια μεταλλικά σημεία που πιέζονται στην επιφάνεια του υμενίου. Εφαρμόζεται ένα ρεύμα μεταξύ των δύο εξωτερικών σημείων, ενώ η τάση μετράται κατά μήκος δύο εσωτερικών σημείων.



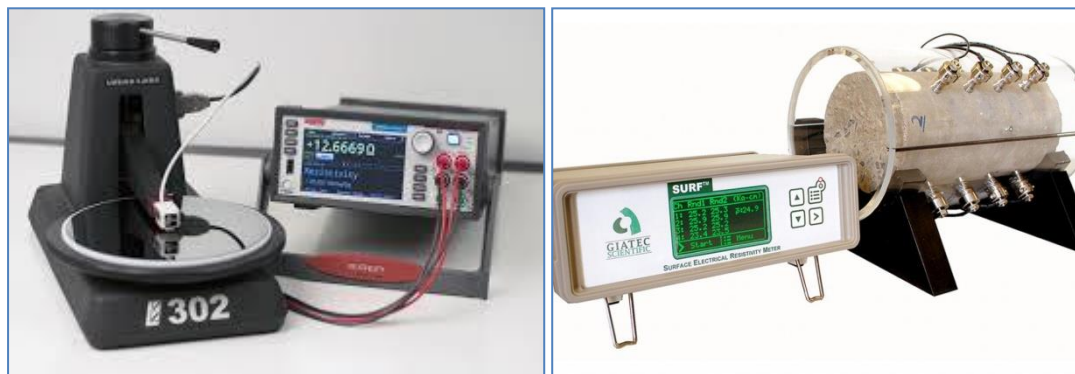
Εικόνα 20: Συσκευή μέτρησης της αντίστασης ενός υμενίου με την τεχνική τεσσάρων σημείων

1.7.5 Συσκευές μετρήσεων υψηλών αντιστάσεων

Πολλά υλικά όπως τα πετρώματα, τα πλαστικά και το χαρτί έχουν πολύ υψηλές αντιστάσεις. Οι τεχνικές που περιγράφηκαν προηγουμένως για τη μέτρηση της αντίστασης δεν είναι συνήθως αξιόπιστες για αυτά τα υλικά. Ένα πρόβλημα είναι ότι απαιτούνται υψηλές τάσεις για να έχουμε μετρήσιμο ρεύμα που να ρέει μέσα από αυτά τα υλικά. Ένα δεύτερο πρόβλημα είναι ότι σταθερές αυτών των υλικών εμποδίζουν την πραγματοποίηση μετρήσεων σταθερής κατάστασης. Ένα τρίτο πρόβλημα είναι ότι οι επιφάνειες αυτών των υλικών μπορούν συχνά να έχουν σημαντικά χαμηλότερη ειδική αντίσταση από τον όγκο του υπόλοιπου υλικού, λόγω ελαττωμάτων ή άλλης μόλυνσης.

Έτσι, οι μετρήσεις που χρησιμοποιούν τις παραπάνω τεχνικές δίνουν ψευδώς χαμηλές τιμές για το μέγεθος της αντίστασης. Ο καλύτερος τρόπος μέτρησης της αντίστασης αυτών των υλικών είναι η χρήση εξειδικευμένων εμπορικών οργάνων. ^[28] Αυτά έχουν σχεδιαστεί για να διαχωρίζουν τη συνολική ειδική

αντίσταση από την επιφανειακή ειδική αντίσταση και να ελαχιστοποιούν τα πολλά άλλα προβλήματα που συναντώνται κατά τη μέτρηση πολύ υψηλών αντιστάσεων.



Εικόνα 21: Συσκευή μέτρησης της αντίστασης υλικών υψηλής αντίστασης [24]

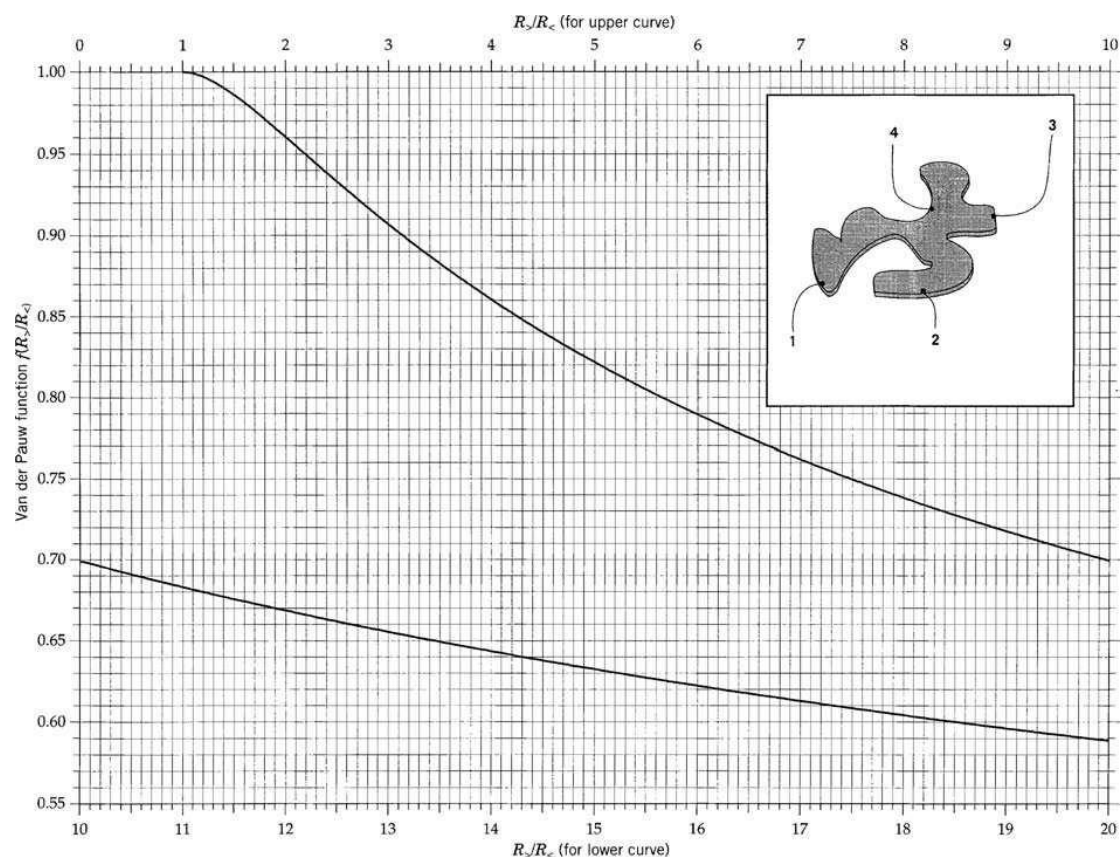
1.7.6 Η τεχνική van der Pauw [12]

Η τεχνική μέτρησης τεσσάρων σημείων που περιγράφηκε προηγουμένως έχει υποθέσει ότι το δείγμα υλικού έχει το σχήμα ενός ορθογωνίου λεπτού φιλμ ή μιας ράβδου. Υπάρχει μια γενικότερη τεχνική μέτρησης αντίστασης τεσσάρων σημείων που επιτρέπει μετρήσεις σε δείγματα αυθαίρετου σχήματος, χωρίς να απαιτείται η μέτρηση όλων των φυσικών διαστάσεις του δείγματος. Αυτή είναι η τεχνική van der Pauw. Υπάρχουν τέσσερις προϋποθέσεις που πρέπει να ικανοποιήσετε αυτήν την τεχνική:

1. Το δείγμα πρέπει να έχει ένα επίπεδο σχήμα ομοιόμορφου πάχους.
2. Το δείγμα δεν πρέπει να έχει οπές.
3. Το δείγμα πρέπει να είναι ομοιογενές και ισοτροπικό.
4. Και οι τέσσερις επαφές πρέπει να βρίσκονται στα άκρα του δείγματος.

Εκτός από αυτές τις τέσσερις συνθήκες, η περιοχή επαφής οποιασδήποτε μεμονωμένης επαφής πρέπει να είναι τουλάχιστον μεγέθους μικρότερης από την περιοχή ολόκληρου του δείγματος. Για μικρά δείγματα, αυτό μπορεί να μην είναι δυνατό ή πρακτικό. Τότε μπορεί να χρησιμοποιηθούν γεωμετρικοί συντελεστές διόρθωσης για να υπολογιστεί το πεπερασμένο μέγεθος των επαφών.

Μία κοινή γεωμετρία μέτρησης της αντίστασης ενός δείγματος είναι η σύνδεση τεσσάρων επαφών στις τέσσερις γωνίες ενός **τετραγωνικού** φύλλου του υλικού, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3:



Διάγραμμα 3: Πιθανή γεωμετρία μέτρησης αντίστασης δείγματος με την τεχνική van der Pauw [29]

Η διαδικασία για τη μέτρηση van der Pauw έχει ως εξής [29]:

1. Καθορίζονται μια αντίσταση R_{ij} , V_{kl} , I_{ij} ,
όπου V_{kl} είναι η τάση μεταξύ των σημείων k και l
και I_{ij} είναι το ρεύμα που ρέει από την επαφή i στην επαφή j .
2. Μετρώνται οι αντιστάσεις $R_{21,34}$ και $R_{32,41}$.
3. Ορίζεται η $R_>$ ως η μεγαλύτερη από τις δύο αντιστάσεις και $R_<$ ως η μικρότερη από αυτές τις δύο αντιστάσεις.
4. Υπολογίζεται η αναλογία $R_>/R_<$ και βρίσκεται η αντίστοιχη τιμή της συνάρτησης $f(R_>/R_<)$ από το διάγραμμα.
5. Υπολογίζεται η ειδική αντίσταση ρ_a :

$$\rho_a = \frac{\pi d (R_{>} + R_{<}) f(R_{>}/R_{<})}{\ln 4}$$

όπου:

ρ_a = Ειδική αντίσταση σε $\Omega \cdot m$

d = Πάχος του δείγματος σε m

Οι αντιστάσεις $R_{>}$ και $R_{<}$ μετριοούνται σε Ω

$\ln 4$ = Περίπου 1.3863

Δεν είναι απαραίτητο να μετρηθεί το πλάτος ή το μήκος του δείγματος.

6. Γίνεται αλλαγή των συνδέσεων και μετρώνται οι $R_{43,12}$ και $R_{14,23}$. Επαναλαμβάνονται τα βήματα 4 και 5 για να υπολογιστεί το ρ_b χρησιμοποιώντας τις νέες τιμές για $R_{>}$ και $R_{<}$. Εάν οι δύο αντιστάσεις ρ_a και ρ_b δεν βρίσκονται εντός του 10% το ένα από το άλλο, τότε είτε οι επαφές είναι κακές είτε το δείγμα είναι πολύ μη ομοιόμορφο για να μετρήσει αξιόπιστα. Στην περίπτωση αυτή δημιουργούνται νέες επαφές. Εάν οι δύο αντιστάσεις ρ_a και ρ_b είναι εντός του 10% το ένα από το άλλο, η καλύτερη εκτίμηση της ειδικής αντίστασης του υλικού δίνεται από το μέσο όρο:

$$\rho = \frac{(\rho_a + \rho_b)}{2}$$

1.8 Μαγνητοαντίσταση

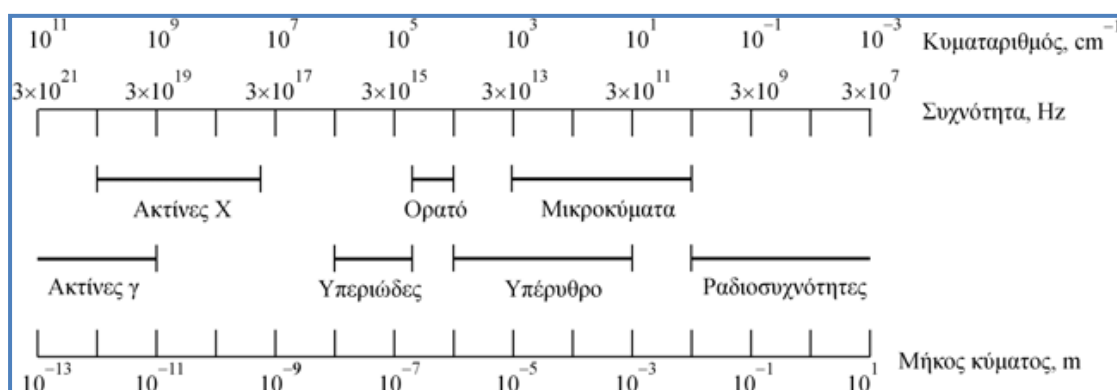
Το φαινόμενο της μαγνητοαντίστασης [30] εμφανίζεται σε μεταλλικά υλικά όταν τα ηλεκτρόνια παρεκκλίνουν της πορείας τους λόγω της εφαρμογής μαγνητικού πεδίου. Εντός μαγνητικού πεδίου ασκείται σε αυτά δύναμη Lorentz. Έτσι, η ηλεκτρική αντίσταση του υλικού μεταβάλλεται. Σε θερμοκρασία δωματίου η μεταβολή της αντίστασης ενός τέτοιου υλικού πλησιάζει το 1% σε μαγνητικά πεδία $B=1 \text{ T}$.

Εφαρμογές της μαγνητοαντίστασης είναι οι σκληροί δίσκοι των ηλεκτρονικών υπολογιστών, οι μαγνητικές μνήμες RAM, οι μαγνητικοί αισθητήρες GMR, κ.α..[17]

2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

2.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Οι ακτίνες Χ ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Röntgen στο πανεπιστήμιο του Wurzburg στη Γερμανία.^[31] Είναι εγκάρσια ηλεκτρομαγνητικά κύματα, όπως το φως, αλλά με πολύ μικρότερο μήκος κύματος λ (0.02 ως 0.25nm). Όταν μία δέσμη ακτίνων Χ προσπέσει σε ένα κρυσταλλικό στερεό υπό κάποια γωνία θ ως προς κάποια ομάδα κρυσταλλογραφικών επιπέδων, ένα μέρος της δέσμης ανακλάται από τον κρύσταλλο κατά τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης, ενώ το υπόλοιπο σκεδαζείται στο πλέγμα. Αν η διαφορά φάσης μεταξύ των σκεδαζόμενων ακτίνων είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του 2π , τότε έχουμε ενίσχυση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.^[32]

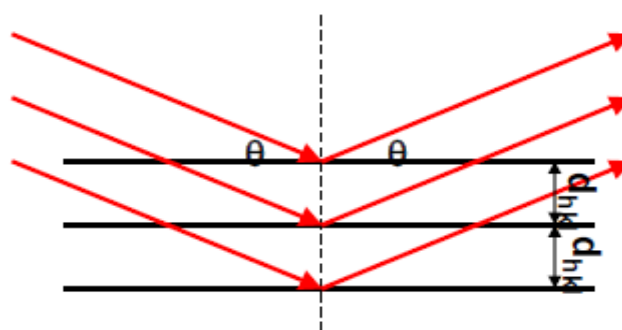


Εικόνα 22: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ^[33]

Με εφαρμογή του νόμου Bragg ^[34]: $n\lambda = 2d\sin\theta$

($n=1,2,3\dots$ όπου n η τάξη της περίθλασης), μπορεί να υπολογιστεί η απόσταση d των κρυσταλλογραφικών επιπέδων του δείγματος.

Η απόσταση d είναι χαρακτηριστική για κάθε κρύσταλλο, αντιστοιχεί στην πλεγματική σταθερά του υλικού και με τον προσδιορισμό της γίνεται αναγνώριση του υλικού.



Εικόνα 23: Εφαρμογή του νόμου του Bragg ^[35]

Η περίθλαση ακτίνων Χ δειγμάτων, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος. Μπορούν να μελετηθούν στερεά οιασδήποτε χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα.

Σε ένα φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε μια οικογένεια κρυσταλλικών επιπέδων (hkl). Για κάθε οικογένεια επιπέδων θα υπάρχει ένα μικρό ποσοστό κρυσταλλιτών οι οποίοι είναι κατάλληλα προσανατολισμένοι για να περιθλούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία.

Είναι δυνατόν με ένα μηχάνημα XRD να γίνει και ποσοτική ανάλυση. Υπάρχουν διάφορων τύπων λογισμικά και βάσεις δεδομένων (π.χ. PDF, COD), με τα οποία καθίσταται δυνατή η ταυτοποίηση κρυσταλλικών φάσεων σε ορυκτά.

Είναι μη καταστρεπτική τεχνική που δεν απαιτεί περίπλοκη προετοιμασία του δείγματος.

Ο υπολογισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών γίνεται μέσω της εξίσωσης του Scherrer: [36]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

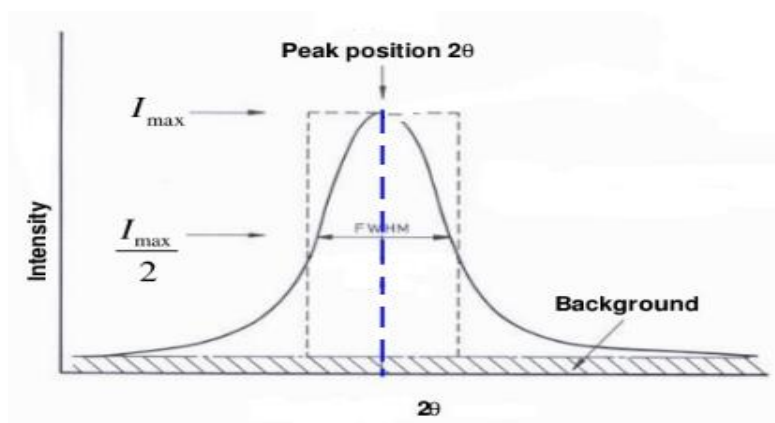
D = μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη

λ = μήκος κύματος της ακτινοβολίας

β = πλάτος της κύριας κορυφής στο ήμισυ της έντασης (FWHM)

θ = γωνία περίθλασης

K = σταθερά του Scherrer (συνήθως ίση με 1).



Διάγραμμα 4: Υπολογισμός μεγέθους κρυσταλλιτών μέσω της εξίσωσης του Scherrer [10]

2.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου FESEM (Field-emission Scanning Electron Microscope)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι μία διάταξη που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια παράγονται με πυράκτωση νήματος βολφραμίου και επιταχύνονται υπό την επίδραση υψηλής τάσης, ενώ ταυτόχρονα εστιάζονται με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών και κατευθύνονται εν κενό (για την αποφυγή παρεμβολών) σε μία πολύ λεπτή τομή του δείγματος που εξετάζεται. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνει την επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος δημιουργώντας μία ανάγλυφη αναπαράσταση της επιφάνειας αυτής και παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα παρατήρησης και μεγέθυνσης των μορφολογικών χαρακτηριστικών της επιφάνειας. [6]

Η αρχή λειτουργίας του SEM βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μία επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται από μία καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. [37]

Η διακύμανση στην ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα, ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό αναπαράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

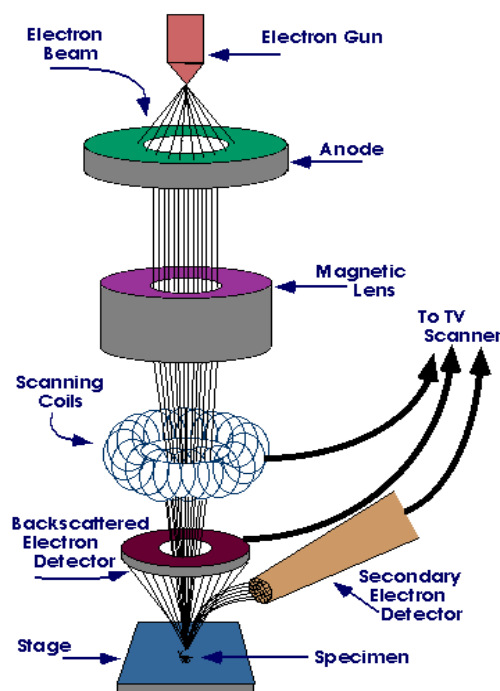
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) είναι ένα όργανο το οποίο, όπως και το SEM, παρέχει μια μεγάλη ποικιλία πληροφοριών από την επιφάνεια του δείγματος, αλλά με υψηλότερη ανάλυση και πολύ μεγαλύτερη ενεργειακή εμβέλεια. Λειτουργεί ακριβώς όπως ένα συμβατικό SEM: η επιφάνεια του δείγματος σαρώνεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων ενώ μια οθόνη εμφανίζει τις πληροφορίες που μας ενδιαφέρουν βάσει των διαθέσιμων ανιχνευτών.

Η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ ενός FESEM και ενός SEM έγκειται στο σύστημα παραγωγής ηλεκτρονίων. Ως πηγή ηλεκτρονίων, το FESEM χρησιμοποιεί ένα πυροβόλο όπλο εκπομπής πεδίου το οποίο παρέχει εξαιρετικά εστιασμένες δέσμες ηλεκτρονίων υψηλής και χαμηλής ενέργειας, που βελτιώνει σημαντικά τη χωρική ανάλυση και επιτρέπει την εργασία σε πολύ χαμηλές δυνατοότητες (0.02-5 kV). Αυτό συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση

της επίδρασης φόρτισης στα μη αγώγιμα δείγματα και στην αποφυγή βλάβης σε ευαίσθητα δείγματα δέσμης ηλεκτρονίων. [38]

Τα βασικά μέρη, από τα οποία αποτελείται ένα SEM είναι τα ακόλουθα: [10]

- (α) στήλη παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων
- (β) σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης
- (γ) θάλαμος, εντός του οποίου τοποθετείται το δείγμα
- (δ) αντλία κενού
- (ε) σύστημα ανιχνευτών και παρουσίασης.



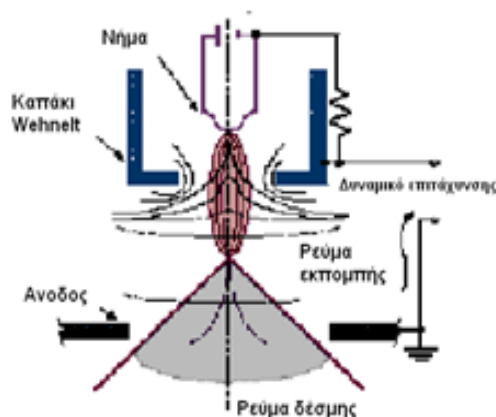
Εικόνα 24: Απλοποιημένη διάταξη μικροσκοπίου SEM

Η λειτουργία του SEM διακρίνεται σε τρεις φάσεις [31]:

- α. την παραγωγή της δέσμης ηλεκτρονίων
- β. την καθοδήγηση της δέσμης προς το δοκίμιο
- γ. την ανίχνευση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων αλλά και των ακτίνων X από την επιφάνεια του δοκιμίου και την μετατροπή τους σε εικόνα και στοιχειακή ανάλυση αντίστοιχα.

Τα ηλεκτρόνια παράγονται εντός της στήλης παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων, από ένα νήμα βολφραμίου (κάθοδος) και επιταχύνονται προς την άνοδο, όπου εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού 0-30kV. Η στήλη λειτουργεί υπό κενό ($<10^{-3}\text{Pa}$) για δύο κυρίως λόγους, πρώτον, διότι το νήμα W υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες θα καιγόταν και δεύτερον, διότι σε αντίθετη περίπτωση θα συγκρούονταν τα ηλεκτρόνια με τα μόρια του αέρα και η δέσμη θα παρουσίαζε σκέδαση.

Η παραγόμενη δέσμη των ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), διερχόμενη μέσα από μια σειρά ηλεκτρομαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια του δοκιμίου. Η εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, περνώντας μέσα από ζεύγη πηνίων σάρωσης, τα οποία την εκτρέπουν οριζόντια και κάθετα, σαρώνει μια τετραγωνική περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου. Τα πηνία είναι τοποθετημένα σε ζεύγη γύρω από τη δέσμη, με το ένα ζεύγος να ελέγχει την κίνησή της στην κατεύθυνση x και το άλλο στην κατεύθυνση y . Τα πηνία ελέγχονται μέσω της γεννήτριας σάρωσης, η οποία συνδέεται με την οθόνη και τον έλεγχο μεγέθυνσης.



Εικόνα 25: Τυπική διάταξη ηλεκτρονιοβόλου (electron gun) [39]

Επειδή το νήμα είναι πολωμένο σε αρνητικό δυναμικό της τάξης των 5 - 30 kV, σε σχέση με την άνοδο και το υπόλοιπο μικροσκόπιο, λειτουργεί ως κάθοδος και ωθεί το ηλεκτρονιακό νέφος προς την άνοδο. Παράλληλα, πριν την άνοδο βρίσκεται ο κύλινδρος Wehnelt ο οποίος είναι αρνητικά φορτισμένος. Έτσι συγκεντρώνει το ηλεκτρονιακό νέφος στο κέντρο του και σχηματίζει την δέσμη των ηλεκτρονίων. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ καθόδου και ανόδου λέγεται accelerating voltage και όσο μεγαλύτερη είναι τόσο μεγαλύτερη είναι και η ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων.

Στη συνέχεια, η δέσμη περνά μέσα από ηλεκτρομαγνητικούς συγκεντρωτικούς φακούς (condenser lens), οι οποίοι τη συγκλίνουν και καθορίζουν τη διάμετρο της (spot size). Οι συγκεντρωτικοί φακοί συνήθως είναι δύο. Αφού περάσει από τους συγκεντρωτικούς φακούς, η δέσμη κατευθύνεται προς τον αντικειμενικό φακό (objective len) ο οποίος βρίσκεται ακριβώς πάνω από το δοκίμιο και την εστιάζει πάνω σε αυτό. Η σάρωση του δοκιμίου γίνεται με τη βοήθεια πηνίων, τα οποία σαρώνουν ένα ορθογώνιο τμήμα της επιφάνειας του, όπως ακριβώς σαρώνουν τα μάτια μας τη σελίδα ενός βιβλίου όταν διαβάζουμε.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι μέσα στην στήλη του μικροσκοπίου πρέπει να επικρατεί **υψηλό κενό**, περίπου 10^{-6} Torr. Το κενό είναι απαραίτητο για δύο κυρίως λόγους. Πρώτον, οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα μόρια του αέρα θα είχαν σαν αποτέλεσμα την εκτροπή τους προς διάφορες κατευθύνσεις και κατά συνέπεια την αδυναμία σχηματισμού δέσμης. Δεύτερον, αν το νήμα, το οποίο βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, ερχόταν σε επαφή με το οξυγόνο θα οξειδώνονταν και θα καταστρεφόταν ακαριαία. Η παραγωγή και η διατήρηση του κενού γίνεται με τη χρήση αντλίας/ών κενού.

Τα εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του δοκιμίου ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται, έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα **οπτικό σήμα**. Στα οπτικά μικροσκόπια τα αισθητήρια για τη συλλογή της πληροφορίας (εικόνα) είναι τα μάτια μας, ενώ στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια το ρόλο αυτό παίζουν κάποιοι **ανιχνευτές**. Το **είδος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας** εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα του υλικού και μπορεί να είναι:



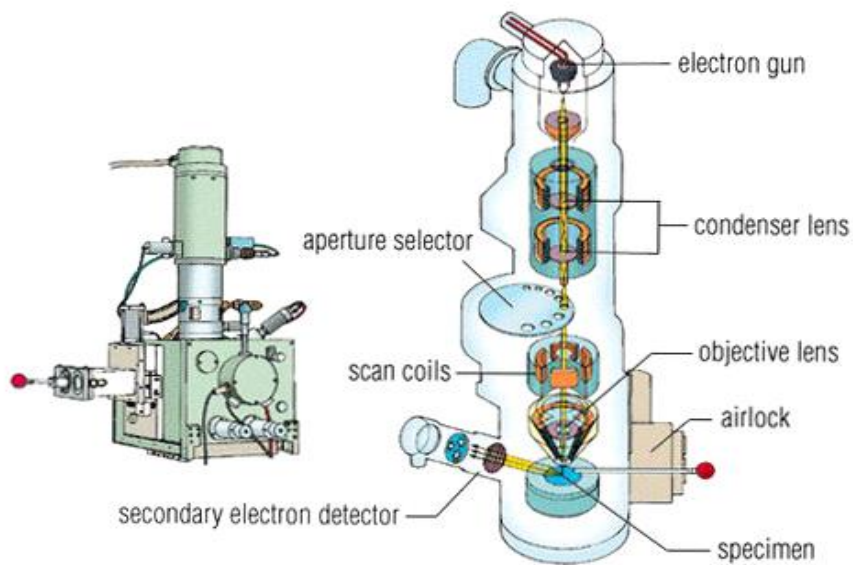
Εικόνα 26: Γωνίες ανακλάσεως των διαφόρων e^- κατά τη λειτουργία ενός SEM

Ηλεκτρόνια Auger: είναι τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων, σε βάθος έως και 1nm. Το φάσμα που προκύπτει είναι κατάλληλο για στοιχειακές χημικές αναλύσεις της επιφάνειας του υλικού.

Δευτερογενή Ηλεκτρόνια: τα ηλεκτρόνια αυτά προέρχονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων, σε βάθος 1-10nm. Έχουν ενέργεια 50eV και η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις ανωμαλίες της επιφάνειας. Οι πληροφορίες που συλλέγονται αφορούν την τοπογραφία της εξεταζόμενης επιφάνειας και τη μικροδομή του δείγματος.

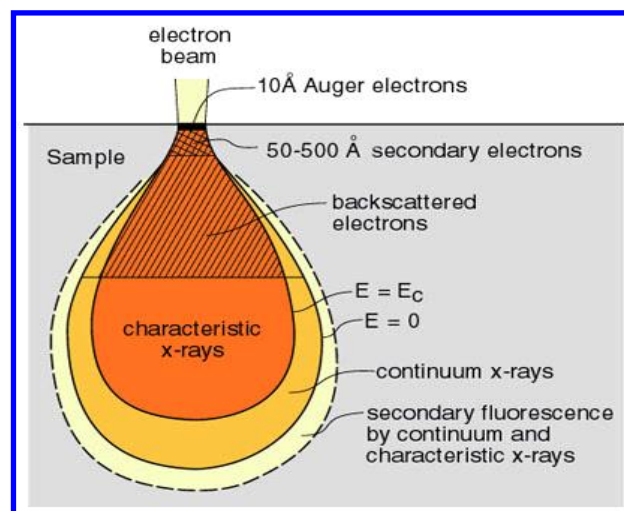
Οπισθοσκεδαζόμενα Ηλεκτρόνια: είναι τα ηλεκτρόνια, τα οποία προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων, βάθους 0.1-1 μ m. Η ενέργειά τους κυμαίνεται από 5keV έως 50keV και η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό (Z) των στοιχείων της επιφάνειας και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Συγκεκριμένα, οι φωτεινές περιοχές της εικόνας που λαμβάνεται αντιστοιχούν σε βαριά στοιχεία, οι σκοτεινές σε ελαφριά στοιχεία και οι απόλυτα μαύρες περιοχές απεικονίζουν οπές. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται μέσω των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων αφορούν τη χημική σύσταση, τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και την τοπογραφία της αναλυόμενης επιφάνειας. Τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν μεγάλη κινητική ενέργεια και προκειμένου να τα συλλέξουμε τοποθετούμε τον ανιχνευτή πάνω ακριβώς από το δείγμα. Η ανίχνευση γίνεται χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτή τον ημιαγωγό στερεάς κατάστασης σχήματος donut, ο οποίος είναι προσαρμοσμένος στην έξοδο της κολώνας. Μετρώνται οι κτύποι των ηλεκτρονίων στον ανιχνευτή οι οποίοι μετατρέπονται σε ένταση των ψηφίδων και εμφανίζονται στον σωλήνα σχηματίζοντας την εικόνα. Ο αριθμός των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων αυξάνεται με την αύξηση του ατομικού αριθμού Z του στοιχείου άρα με χρήση οπισθοσκεδαζόμενων μπορούμε να ξεχωρίσουμε σε ένα δείγμα διαφορετικά υλικά.

Ακτίνες X: παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος σε βάθος έως 2 μ m. Όταν ένα ηλεκτρόνιο φεύγει από την εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα άλλο προερχόμενο από ενεργειακά υψηλότερη στοιβάδα καλύπτει το κενό, εκπέμποντας ακτινοβολία (ακτίνες X). Η ενέργεια αυτής της ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου.



Εικόνα 27: Η διαδρομή της δέσμης μέσα στην στήλη του μικροσκοπίου [31]

Το **βάθος πεδίου** και η **διακριτική ικανότητα του SEM** είναι πολύ μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα στο οπτικό μικροσκόπιο. Το SEM μπορεί να φτάσει σε μεγεθύνσεις της τάξης $\times 10000-30000$, ενώ λόγω του μεγάλου βάθους πεδίου τα δοκίμια απαιτούν μικρότερη προετοιμασία. Ωστόσο, η χημική προσβολή είναι απαραίτητη, ώστε να είναι πιο έντονη η τοπογραφία της επιφάνειας και η ένταση του σήματος που προέρχεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια να είναι αυξημένη. Μη αγώγιμα υλικά, όπως τα πολυμερή (π.χ. ρητίνη), επικαλύπτονται με λεπτά επιστρώματα Au, Cu ή γραφίτη για την επίτευξη αγωγιμότητας στην επιφάνεια.



Εικόνα 28: Είδος ηλεκτρονίων και ακτινοβολίας, εκπεμπόμενων από το SEM, και το αντίστοιχο βάθος της αναλυόμενης περιοχής του δείγματος [35]

2.3 Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM)

Έχοντας δημιουργηθεί η ανάγκη για την παροχή τρισδιάστατης εικόνας συμπαγών επιφανειών σε ατομική κλίμακα, ξεκίνησε μία προσπάθεια για την κατασκευή ενός τέτοιου οργάνου από τον G. Binnig και τους συνεργάτες του στο εργαστήριο ερευνών της IBM στη Ζυρίχη της Ελβετίας.^[40]

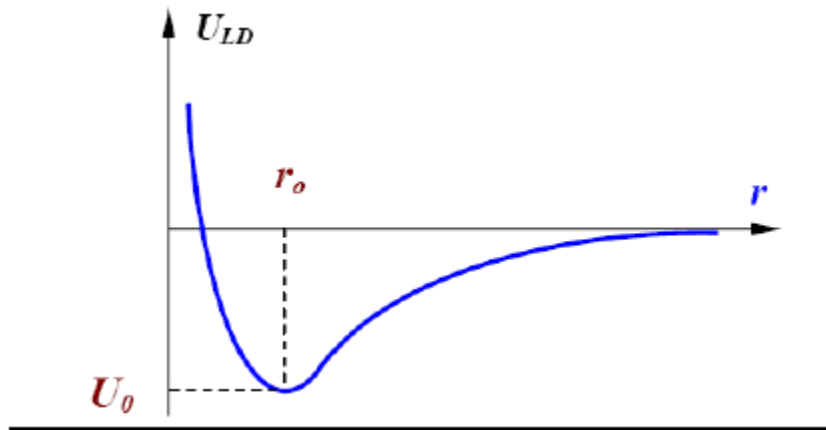
Η προσπάθεια αυτή απέφερε καρπούς το 1981 με την κατασκευή του STM (Scanning Tunnelling Microscope). Για την ανακάλυψή τους αυτή οι Binnig & Rohrer τιμήθηκαν με το βραβείο νόμπελ φυσικής το 1986. Ωστόσο, το STM μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για τη μελέτη επιφανειών που είναι ηλεκτρικά αγώγιμες σε κάποιο βαθμό. Βασισμένος στο σχεδιασμό του STM, ο Binnig ανέπτυξε το AFM (Atomic Force Microscopy) για να μπορεί μετρήσει όλων των ειδών τις επιφάνειες βάσει της δύναμης αλληλεπίδρασης, είτε αυτές είναι ηλεκτρικά αγώγιμες, είτε όχι. Έτσι, το AFM έχει γίνει ένα δημοφιλές μηχάνημα δημιουργίας προφίλ επιφανειών τόσο για τοπογραφικές μετρήσεις, όσο και για μέτρηση δυνάμεων στη μικρο-, νανο- κλίμακα.

Η αρχή λειτουργίας του AFM ^[18] είναι η μέτρηση των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ μιας ακίδας και της επιφάνειας του δείγματος, με τη χρήση ειδικών ανιχνευτών που αποτελούνται από έναν ελαστικό μοχλοβραχίονα και μία πολύ οξεία ακίδα στην άκρη του.

Η δύναμη που εφαρμόζεται από την επιφάνεια στην ακίδα έχει ως αποτέλεσμα την κάμψη του μοχλοβραχίονα. Μετρώντας κανείς τη μετατόπιση του μοχλοβραχίονα, είναι δυνατόν να εκτιμήσει τη δύναμη αλληλεπίδρασης ακίδας - επιφάνειας. Οι δυνάμεις που μετρώνται με το AFM μπορούν να εξηγηθούν ποιοτικά με τη θεώρηση των δυνάμεων Van der Waals. Το δυναμικό Van der Waals μεταξύ δύο ατόμων του τοποθετούνται σε μία απόσταση r μεταξύ τους, μπορεί να προσεγγιστεί από μία συνάρτηση: τον τύπο Lennard - Jones.

$$U_{LD}(r) = U_o \left\{ -2 \left(\frac{r_o}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_o}{r} \right)^{12} \right\}$$

Ο πρώτος όρος του αθροίσματος περιγράφει την έλξη μακράς απόστασης που προκαλείται βασικά από μία αλληλεπίδραση διπόλου - διπόλου και ο δεύτερος όρος λαμβάνει υπόψη την άπωση που εμφανίζεται στις πολύ μικρές αποστάσεις, λόγω της αρχής αποκλεισμού του Pauli. Η παράμετρος r_o είναι η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των ατόμων, εκεί που η τιμή της ενέργειας είναι ελάχιστη.



Διάγραμμα 5: Μορφή του δυναμικού Lennard – Jones [40]

Το δυναμικό Lennard – Jones μας επιτρέπει να κάνουμε μία εκτίμηση της δύναμης αλληλεπίδρασης της ακίδας με το δείγμα. Η ενέργεια του συστήματος ακίδας – επιφάνειας μπορεί να προκύψει με πρόσθεση των στοιχειωδών αλληλεπιδράσεων για όλα τα άτομα της ακίδας και της επιφάνειας.



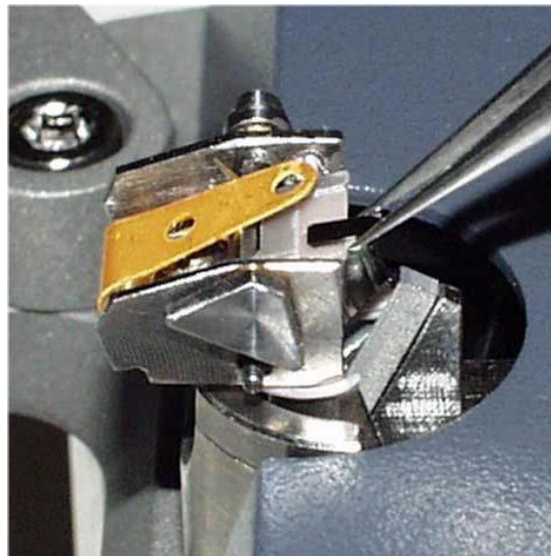
Εικόνα 29: Μηχάνημα AFM της εταιρείας NT-MDT [41]

Η ακίδα έλκεται από το δείγμα σε σχετικά «μεγάλες» αποστάσεις (της τάξης των λίγων nm) και απωθείται σε μικρότερες αποστάσεις. Η λήψη της επιφανειακής τοπογραφίας με μία εικόνα AFM μπορεί να πραγματοποιηθεί με καταγραφή των μικρών μετατοπίσεων του ελαστικού μοχλοβραχίονα.

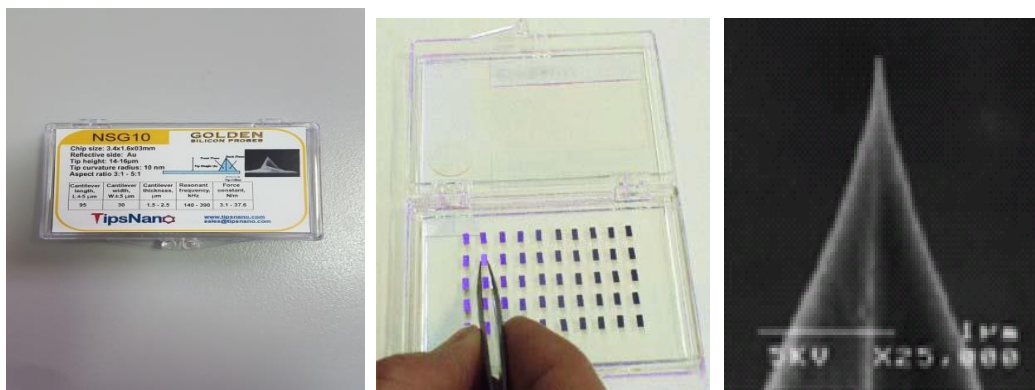
Η ανάλυση της επιφάνειας από το AFM πραγματοποιείται με τη χρήση ειδικών ανιχνευτών, αποτελούμενων, όπως προαναφέρθηκε, από έναν ελαστικό μοχλοβραχίονα με μία οξεία ακίδα προσαρμοσμένη στην άκρη του. Τέτοιοι ανιχνευτές κατασκευάζονται με φωτολιθογραφία και εγχάραξη στρωμάτων πυριτίας SiO_2 ή Si_3N_4 που εναποτίθενται σε δισκίο πυριτίου. Η μία άκρη του μοχλοβραχίονα είναι μόνιμα στερεωμένη στη βάση πυριτίου (βάση στήριξης) και η ακίδα τοποθετείται στην ελεύθερη άκρη του.

Χρησιμοποιούνται δύο τύποι ανιχνευτών στα AFM:

- Με μοχλοβραχίονες ορθογωνίου σχήματος και
- Με μοχλοβραχίονες τριγωνικού σχήματος



Εικόνα 30: Τοποθέτηση ακίδας στην ειδική υποδοχή



Εικόνα 31: Θήκη με ακίδες της εταιρείας Tips Nano ορθογώνιου σχήματος

2.4 Σύστημα μέτρησης φυσικών ιδιοτήτων (PPMS)

Το PPMS (Physical Property Measurement System) είναι ένα σύστημα το οποίο ψύχεται κατά τη λειτουργία του από υγρό ήλιο και μπορεί να εκτελέσει πληθώρα θερμικών, ηλεκτρικών και μαγνητικών μετρήσεων και δοκιμών. Η θερμοκρασία και η ένταση του μαγνητικού πεδίου που αυτό δημιουργεί είναι πλήρως ελεγχόμενα μεγέθη. [11]



Εικόνα 32: Σύστημα PPMS 6000 Controller της Quantum Design

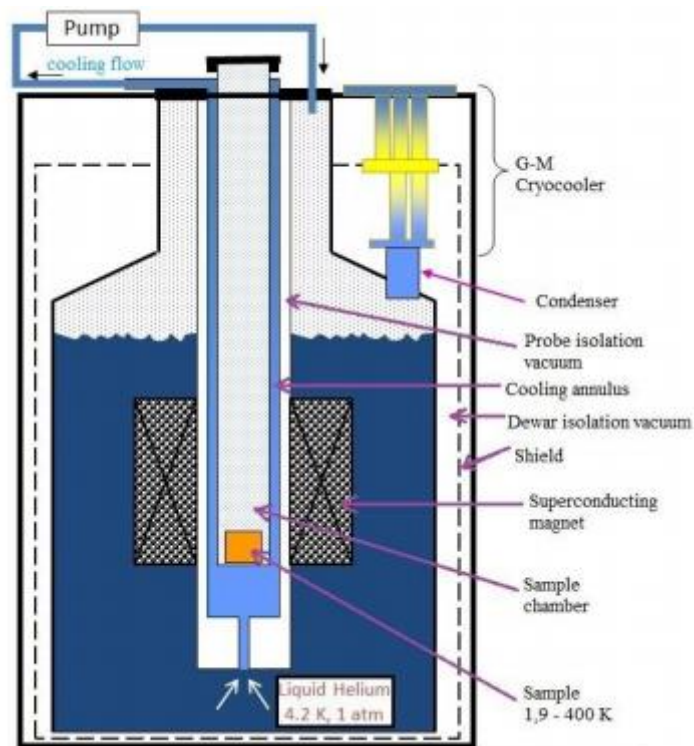
Το μαγνητικό πεδίο δημιουργείται από έναν υπεραγώγιμο μαγνήτη ο οποίος βρίσκεται μέσα στο δοχείο δειγμάτων και ψύχεται από το υγρό ήλιο που βρίσκεται στο δοχείο. Στο εσωτερικό του δοχείου βρίσκεται και ο θάλαμος του δείγματος, ο οποίος ψύχεται με την εισαγωγή υγρού ηλίου σε αυτόν. Το δοχείο βρίσκεται συνεχώς σε πίεση μεγαλύτερη της εξωτερικής έτσι ώστε να αποφεύγεται η εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα μέσα σε αυτό. [28]

Το σύστημα αυτό μπορεί να δημιουργήσει μαγνητικά πεδία από -16T μέχρι 16T και να μεταβάλλει τη θερμοκρασία από 1.9K μέχρι και 400K. Το σύστημα ελέγχεται με τη βοήθεια διασυνδεδεμένου υπολογιστή και οι μετρήσεις ελέγχονται σε πραγματικό χρόνο.

Το σύστημα PPMS αποτελείται από το δοχείο δειγμάτων το οποίο περιέχει το υγρό ήλιο και στο οποίο εισάγονται τα δείγματα για την εκτέλεση των μετρήσεων και των δοκιμών. Η θερμοκρασία αλλά και το μαγνητικό πεδίο στο οποίο γίνονται οι μετρήσεις μπορούν να μεταβάλλονται.

Το μαγνητικό πεδίο δημιουργείται από έναν υπεραγώγιμο μαγνήτη οποίος βρίσκεται μέσα στο δοχείο δειγμάτων και ψύχεται από το υγρό ήλιο που

βρίσκεται στο δοχείο. Στο εσωτερικό του δοχείου βρίσκεται και ο θάλαμος του δείγματος, ο οποίος ψύχεται με την εισαγωγή υγρού ηλίου σε αυτόν. Το δοχείο βρίσκεται συνεχώς σε πίεση μεγαλύτερη της εξωτερικής έτσι ώστε να αποφεύγεται η εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα μέσα σε αυτό.



Εικόνα 33: Κύρια μέρη του κρυοστάτη του συστήματος PPMS [42]

Πριν την εισαγωγή του δείγματος για μέτρηση, γίνεται ένας έλεγχος της στερέωσης και της συνδεσμολογίας του με ένα ειδικό δοκιμαστικό κουτί, όπως φαίνεται στην Εικόνα 34.



Εικόνα 34: Δοκιμαστικό κουτί ελέγχου της σύνδεσης των επαφών στο δείγμα [43]

Για τις ηλεκτρικές μετρήσεις που γίνονται εσωτερικά χρησιμοποιούνται κεφαλές μετρήσεων (puck) στις οποίες τοποθετούνται τα δείγματα και συνδέονται με αυτές μέσω ηλεκτρικών αγωγών. Τα δείγματα πρέπει να είναι καταλλήλως μικρά για να τοποθετηθούν πάνω σε μία κεφαλή μετρήσεων (sample puck). Εκεί γίνεται η σύνδεσή τους μέσω αγωγών υψηλής αγωγιμότητας στις κατάλληλες επαφές τάσης και ρεύματος.



Εικόνα 35: Δειματοφορέας (puck) PPMS [44]

Το δείγμα πάνω στην κεφαλή μετρήσεων εισάγεται στον θάλαμο μετρήσεων με τη βοήθεια ενός καθετήρα. Στο κάτω μέρος του θαλάμου μετρήσεων βρίσκεται το βύσμα σύνδεσης το οποίο έχει 12 υποδοχές για τις ακίδες της κεφαλής μετρήσεων πάνω στην οποία είναι συνδεδεμένο το δείγμα. Με αυτόν τον τρόπο γίνονται οι ηλεκτρικές μετρήσεις εντός του δοχείου του συστήματος. Τέλος, μία αντλία κενού βρίσκεται συνεχώς σε λειτουργία για να διατηρείται το δείγμα μέσα στο θάλαμο σε συνθήκες κενού.



Εικόνα 36: Ράβδοι-καθετήρες εισαγωγής του δείγματος στο ψυχόμενο δοχείο του PPMS [42]

Κύρια μέρη του συστήματος PPMS αποτελούν ^[44]:

- α. Δοχείο δειγμάτων (Dewar)
- β. Ψυκτήρας (cryocooler)
- γ. Σύστημα ελέγχου κρυοστάτη (Cryostat Control System)
- δ. Καθιτήρας δείγματος
- ε. Σύστημα ελέγχου μαγνητικού πεδίου
- στ. Μονάδα ελέγχου του συστήματος PPMS.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Παρασκευή δειγμάτων με την τεχνική DC Sputtering

3.1.1 Γενικά στοιχεία

Κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειραματικού μέρους της μεταπτυχιακής εργασίας [45], παρασκευάστηκαν λεπτά φιλμ βισμούθιου με την τεχνική του DC Sputtering. [46]



Εικόνα 37: Συσκευή καθοδικής ιοντοβολής

Τα κύρια μέρη της εν λόγω συσκευής είναι:

1. Αντλία κενού
2. Σύστημα παροχής αερίου Ar
3. Αεροστεγής θάλαμος τοποθέτησης στόχων και υποστρωμάτων
4. Τροφοδοτικό λειτουργίας.

Χρησιμοποιήθηκε στόχος βισμούθιου υψηλής καθαρότητας, ο οποίος μετά την εναπόθεση συσκευάζονταν αεροστεγώς, προς αποφυγή οξείδωσής του από τον ατμοσφαιρικό αέρα. [11]

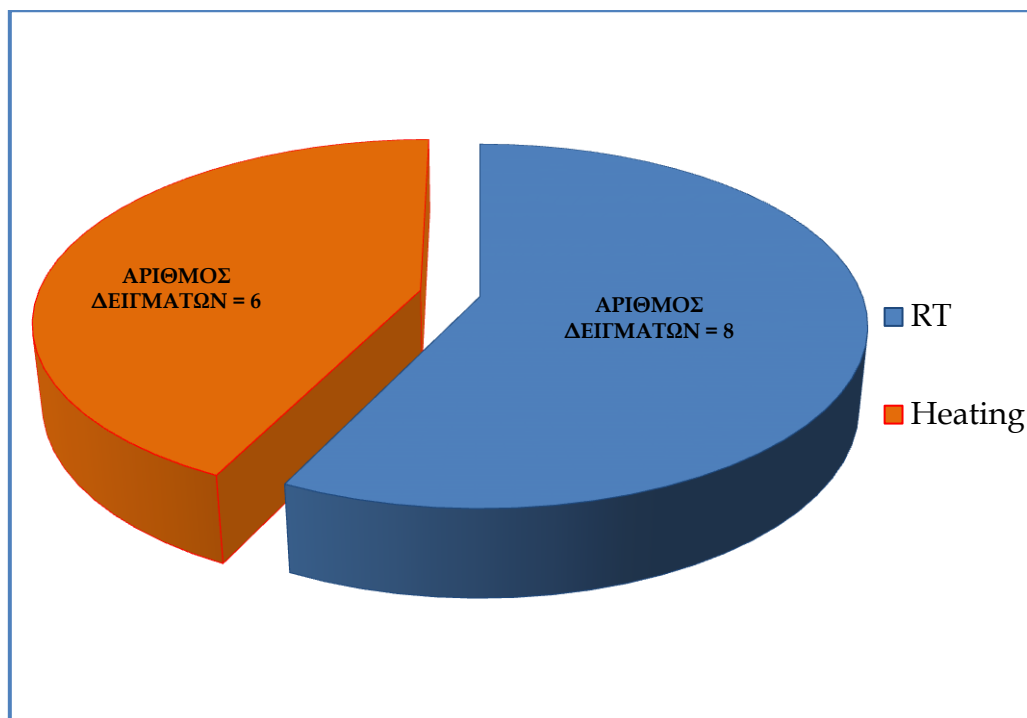


Εικόνα 38: Στόχος βισμούθιου για μηχάνημα DC Sputtering

Συνολικά παρασκευάστηκαν 14 δείγματα σε διάφορες συνθήκες.

Οχτώ από αυτά παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (RT) και σε πάχη που κυμαίνονταν από 12 nm έως 200 nm.

Τα υπόλοιπα έξι παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από RT έως 271 °C και πάχους όλα 50 nm.

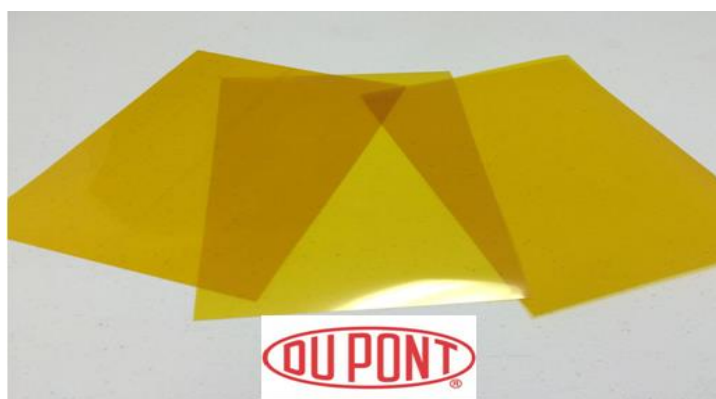


Διάγραμμα 6 : Είδη δειγμάτων που παρασκευάστηκαν

3.1.2 Στάδια παρασκευής των δειγμάτων

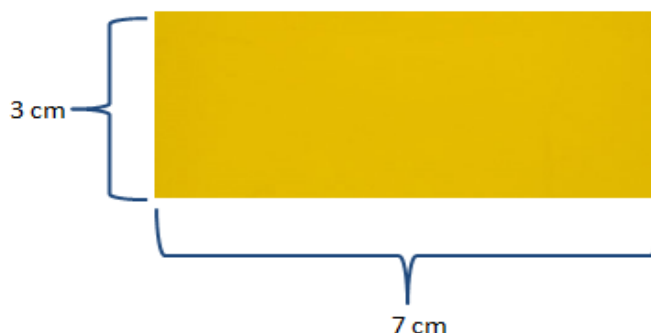
1. Προετοιμασία υποστρώματος

Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε ένα θερμοανθεκτικό μηχανολογικό πλαστικό, το Kapton της εταιρείας DuPont. Πρόκειται για ένα εύκαμπτο υλικό σε μορφή λεπτού φιλμ πάχους 25 μm . Το βασικό του πλεονέκτημα είναι ότι είναι εύκαμπτο και διατηρεί τις φυσικές του ιδιότητες σε μία ευρεία κλίμακα θερμοκρασιών (από $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Τα χαρακτηριστικά αυτά το καθιστούν ιδανικό για τις συνθήκες που επικρατούν εντός του θαλάμου κενού. Επίσης, έχει μικρό outgassing ακόμη και σε θερμοκρασίες $271\text{ }^{\circ}\text{C}$, γεγονός ιδιαίτερα θετικό για την ποιότητα των εναποθέσεων.

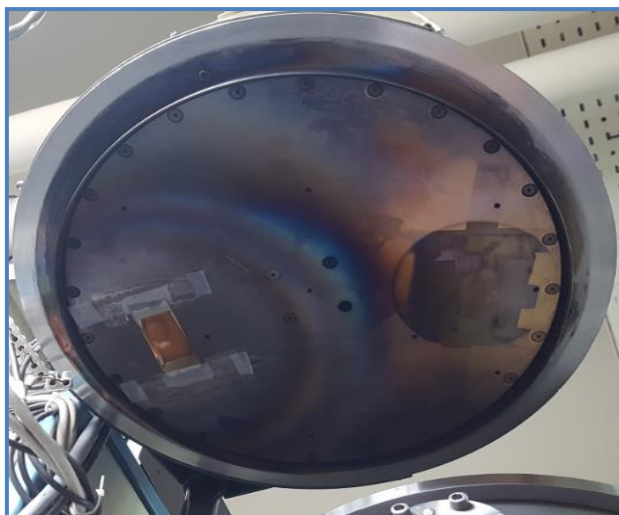


Εικόνα 39: Φύλλα kapton 304×200×0.050mm της εταιρείας DuPont [21]

Οι διαστάσεις των δειγμάτων ήταν 3×7 cm. Αυτές οι διαστάσεις επέτρεπαν την εύκολη τοποθέτησή τους στον Heater ή στην άνοδο του θαλάμου κενού του μηχανήματος, ενώ παράλληλα ήταν οι ιδανικές για την αποτροπή καταστροφής της εναπόθεσης με μηχανικό τρόπο κατά τη διαδικασία της αφαίρεσής τους. Το δείγμα λοιπόν κοβόταν και στερεώνονταν με ειδικό κλιπ στον Heater ή με κατάλληλο tape πάνω σε αντικειμενοφόρο πλάκα μικροσκοπίου, η οποία με τη σειρά της τοποθετούνταν στην άνοδο του θαλάμου κενού. [47]



Εικόνα 40: Διαστάσεις δειγμάτων kapton



Εικόνα 41: Τρόπος τοποθέτησης δείγματος karton στην άνοδο του μηχανήματος sputtering

2. Προετοιμασία θαλάμου κενού

Ο θάλαμος κενού καθαρίζονταν επιμελώς με αλκοόλη και τοποθετούνταν σε ένα από τα gun ο στόχος του βισμούθιου. Επίσης έκλειναν τα ειδικά shutter, τα οποία χρησιμοποιεσαν στη διαδικασία του pre-sputtering. Εν συνεχεία ο θάλαμος έκλεινε και γίνονταν έναρξη των αντλιών (ατμοσφαιρική και turbo) δημιουργίας κενού. Αρχικά ενεργοποιούνταν η μηχανική αντλία (χαμηλών πιέσεων) και μετά από 3 min η αντλία υψηλών πιέσεων (turbo). Για να επιτευχθεί το επιθυμητό υψηλό κενό (5×10^{-8} Torr) απαιτούνταν συνεχή λειτουργία των αντλιών για τουλάχιστον 8 ώρες.



Εικόνα 42: Εσωτερικό θαλάμου κενού μηχανήματος sputtering

3. Διαδικασία Preheating

Το στάδιο αυτό έγινε μόνο για τα έξι δείγματα που έγιναν σε διάφορες θερμοκρασίες. Ο λόγος ύπαρξης αυτού του σταδίου ήταν αφενός για την σταθεροποίηση της θερμοκρασίας του heater στην επιθυμητή τιμή και αφετέρου για την απομάκρυνση τυχόν απαερίων που δημιουργούνται κατά τη θέρμανση του karton. [48] Η απομάκρυνση των απαερίων γίνονταν σε συνδυασμό με το άνοιγμα (μέσω ειδικής βαλβίδας-throttle) της παροχής αργού, το οποίο με τη σειρά του παρέσερνε τυχόν δημιουργηθέν outgassing. Ο χρόνος του preheating ήταν 10 min. Εντός αυτού του χρόνου γίνονταν πέντε περίπου καθαρισμοί-πλύσεις του θαλάμου κενού.

4. Διαδικασία Presputtering

Για τον καθαρισμό του στόχου (βισμούθιο) από τυχόν οξειδώσεις ή επιμολύνσεις, εφαρμόζονταν η διαδικασία του pre-sputtering. [48] Γίνονταν δηλαδή εκκίνηση της διαδικασίας δημιουργίας πλάσματος, αλλά με τα shutter κλειστά. Η εκκένωση αίγλης δημιουργείται με την εφαρμογή μιας συνεχής DC τάσης μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Κατά αυτό τον τρόπο βομβαρδίζονταν ο στόχος (αφαιρούνταν δηλαδή τα επιφανειακά του άτομα), αλλά δεν εναποτίθετο στο υπόστρωμα υλικό αφού υπήρχε το εμπόδιο του shutter. Ο χρόνος του pre-sputtering ήταν 10 min για όλα τα δείγματα.



Εικόνα 43: Θέση shutter εντός θαλάμου υψηλού κενού

4. Διαδικασία Sputtering [49]

Μετά το πέρας του δεκάλεπτου pre-sputtering, με εξωτερικό μοχλό μετακινούνταν το shutter στη θέση open και κατόπιν άρχιζε η διαδικασία του sputtering. Με την μετακίνηση του shutter γινόταν ταυτόχρονα και η έναρξη του χρόνου εναπόθεσης. Ο χρόνος εναπόθεσης καθόριζε και το πάχος του υμενίου. Οι υπόλοιποι παράγοντες που επηρέαζαν το πάχος της εναπόθεσης διατηρούνταν σταθεροί. Συγκεκριμένα οι συνθήκες των εναποθέσεων ήταν οι κάτωθι:

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ
Κενό	5×10^{-8} Torr
Ροή αργού	3 mTorr
Τάση	5 DC
Ρεύμα	26 mA
Θέση	Pos 1
Τάση heater	50 DC
Απόσταση εναπόθεσης	5 cm

Πίνακας 2: Συνθήκες διαδικασίας sputtering

Λόγω του ότι ο χρόνος ήταν αυτός που καθόριζε και το πάχος των εναποθέσεων, η διαδικασία μέτρησής του ήταν ιδιαίτερα αυστηρή.

Η όλη διεργασία στηρίζεται στη φυσική διαδικασία της αποκόλλησης των ατόμων από το υλικό στόχο (Bi), μέσω του βομβαρδισμού της επιφανείας του από ιόντα αερίου υψηλής κινητικής ενέργειας. Αφού δηλαδή επιτευχθεί υψηλό κενό μέσα στον θάλαμο εισάγεται το αέριο Ar σε χαμηλή πίεση και δημιουργείται ένα πλάσμα αερίου.

Η κατάσταση πλάσματος δημιουργείται λόγω της εφαρμογής μιας διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στον στόχο (κάθοδος) και στην άνοδο. Έτσι, εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια που προέρχονται από το στόχο αλληλεπιδρούν με τα άτομα του Ar και σχηματίζονται ιόντα.

Όσον αφορά την τάση, η λειτουργία μίας συσκευής καθοδικής ιοντοβολής διακρίνεται σε DC και RF. Στην DC (Direct Current) λειτουργία εφαρμόζεται μία συνεχής διαφορά δυναμικού μεταξύ του στόχου και του προστατευτικού περιβλήματός του και χρησιμοποιείται κυρίως για στόχους αγωγίμων υλικών. Η DC λειτουργία ήταν λοιπόν η κατάλληλη στην περίπτωση του βισμούθιου.



Εικόνα 44: Εναπόθεση βισμούθιου με τη διαδικασία του sputtering

5. Τέλος διαδικασίας Sputtering

Εφόσον τελείωνε ο χρόνος του sputtering, κλείνονταν το shutter και μηδενίζονταν η τάση μεταξύ ανόδου και καθόδου. Σταματούσε έτσι η δημιουργία του πλάσματος και εν συνεχεία μηδενίζονταν η τάση του heater (μόνο για τα δείγματα που έγιναν σε διάφορες θερμοκρασίες). Μετά την πάροδο τεσσάρων ωρών περίπου επανέρχονταν η θερμοκρασία εντός του θαλάμου σε RT. Κατόπιν, έκλεινε η αντλία υψηλού κενού (turbo) και μετά από 45 min έκλεινε και η μηχανική αντλία κενού. Ο θάλαμος ανοίγονταν μετά από 45 min και αφαιρούνταν το δείγμα με ιδιαίτερη προσοχή για να μην προκληθεί καταστροφή του. Το δείγμα τοποθετούνταν αμέσως σε κουτί αποθήκευσης και κατόπιν εντός ειδικού ξηραντήρα κενού (vacuum desiccator) μέχρι την περαιτέρω εξέτασή του με διάφορες μεθόδους. [50] Πάνω στο κουτί αποθήκευσης αναγράφονταν και η κωδική του ονομασία.



Εικόνα 45: Αποθήκευση δειγμάτων σε ξηραντήρα κενού (vacuum desiccator) [51]

Στους Πίνακες 3 και 4 είναι εμφανή τα χαρακτηριστικά των δύο σειρών δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με την τεχνική του sputtering. Ο Πίνακας 3 αφορά δείγματα διαφορετικού πάχους υμενίου, αλλά όλων σε θερμοκρασία δωματίου. Αντίθετα ο Πίνακας 4 αφορά δείγματα ίδιου πάχους υμενίου, αλλά διαφορετικών θερμοκρασιών εναπόθεσης.

A/A	Sample Name	Substrate	Thick (nm)	Time of sputtering (s)	ΠΑΡ/ΣΕΙΣ
1	BM 65	KAPTON	3	18	
2	BM 64	KAPTON	6	36	
3	BM 59	KAPTON	12	72	
4	BM 60	KAPTON	25	150	
5	BM 61	KAPTON	50	300	
6	BM 66	KAPTON	75	450	
7	BM 62	KAPTON	100	600	
8	BM 63	KAPTON	200	1200	

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε RT

A/A	Samble Name	Substrate	Thick (nm)	Time of sputtering (s)	Heating (°C)	ΠΑΡ/ΣΕΙΣ
1	BM 72	KAPTON	50	88	25	
2	BM 71	KAPTON	50	88	80	
3	BM 67	KAPTON	50	88	80	Annealing in situ 30 min
4	BM 68	KAPTON	50	88	120	
5	BM 69	KAPTON	50	88	200	
6	BM 70	KAPTON	50	88	271	

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε διάφορες T

3.2 Προφιλόμετρο μέτρησης πάχους δειγμάτων

Ο χρόνος κατά το οποίο γίνεται η εναπόθεση του Bi πάνω στο υπόστρωμα (karton) καθορίζει και το πάχος του λεπτού φιλμ που δημιουργείται. Η πρόταση αυτή ισχύει με την υπόθεση *ceteris paribus*, ότι όλοι οι άλλοι προσδιοριστικοί παράγοντες του πάχους του υμενίου δηλαδή παραμένουν σταθεροί. Υπάρχει ανάλογη σχέση μεταξύ πάχους και χρόνου εναπόθεσης. Κατά συνέπεια μετρώντας για ένα συγκεκριμένο χρόνο εναπόθεσης, το πάχος του δημιουργούμενου υμενίου, θα ήταν στη συνέχεια εύκολο να επιτευχθούν τα επιθυμητά πάχη υμενίων, αφού εύκολα με τη μέθοδο των τριών θα υπολογίζονταν ο χρόνος εναπόθεσης. Βέβαια αυτό προϋποθέτει οι υπόλοιπες συνθήκες της εναπόθεσης να παραμένουν οι ίδιες (θέση εναπόθεσης, πίεση θαλάμου, ρεύμα, απόσταση κ.ά.). Κρίθηκε κατά συνέπεια αναγκαία η χρήση ενός προφιλόμετρου. Έτσι λοιπόν, χρησιμοποιήθηκε το προφιλόμετρο ακίδας XP-2 STYLUS της εταιρείας Ambios Technology. [52]



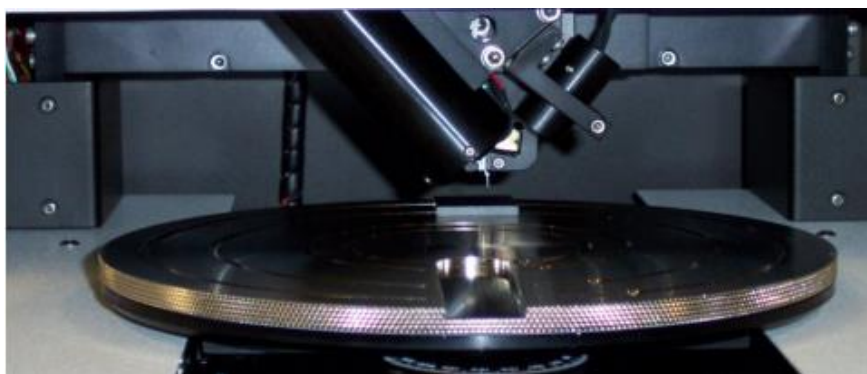
Εικόνα 46: Προφιλόμετρο Ambios Technology XP-2 [53]

Είναι ένα αυτοματοποιημένο υψηλής ευαισθησίας σύστημα μέτρησης της τραχύτητας και του ύψους βήματος επιφανειών. Έχει τη δυνατότητα μέτρησης με ακρίβεια διακυμάνσεων ύψους από 10 Angstrom έως πάνω από 100 μικρόμετρα, σε ένα εύρος 5 τάξεων μεγέθους. Το σύστημα περιλαμβάνει μηχανισμό οπτικής παρεκτροπής κατά τη μέτρηση του ύψους, καθώς και σύστημα μαγνητοστατικού ελέγχου ώστε να εφαρμόζει μικρή δύναμη (έως 0.05mg) και να επιτυγχάνει χαμηλή αδράνεια. Έτσι, κατά τη μέτρηση της μορφολογίας επιφανειών και ύψους υμενίων αποφεύγονται οι φθορές.

Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων της μέτρησης μπορεί να επηρεαστεί από ανεξέλεγκτες επιδράσεις του περιβάλλοντος. Οι παρεμβολές αυτές μπορεί να είναι μηχανικές, ακουστικές, θερμικές και ηλεκτρικές. Δυνατοί θόρυβοι και

αέρια ρεύματα μπορούν επίσης να δημιουργήσουν σήματα μερικών νανόμετρων. Για παράδειγμα, αέρια ρεύματα με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία ή κυματοειδής ταχύτητες μπορούν να προκαλέσουν διαφορική θέρμανση ή ψύξη των κυκλωμάτων του προφιλόμετρου. Το γεγονός αυτό μπορεί να δημιουργήσει εσφαλμένα σήματα ή θόρυβο. Οι ηλεκτρικές παρεμβολές είναι πάντοτε πιθανές, αν και σπάνιες στις σύγχρονες κατασκευές. Εκτός από τις επιδράσεις του περιβάλλοντος, άλλες παράμετροι που ενδέχεται να επηρεάσουν τα δεδομένα είναι η γεωμετρία της βελόνας και η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η ανάλυση.

Προκειμένου τα αποτελέσματα των μετρήσεων να χαρακτηρίζονται από ικανοποιητική ακρίβεια, πρέπει το προφιλόμετρο να είναι τοποθετημένο σε ένα ήσυχο εργαστηριακό περιβάλλον με μέγιστη θερμική σταθερότητα και ελάχιστες δονήσεις. Οι κυριότερες παράμετροι που πρέπει να καθοριστούν από το χειριστή του οργάνου είναι το μήκος και η τραχύτητα σάρωσης της επιφάνειας, ο ρυθμός σάρωσης καθώς και η δύναμη την οποία η βελόνα ασκεί στην επιφάνεια. [52]



Εικόνα 47: Παλέτα τοποθέτησης δείγματος προφιλόμετρου Ambios Technology XP-2

Στο εσωτερικό του οργάνου διακρίνεται η ακίδα και ο μηχανισμός της (άνω μέρος) και η σημείο όπου τοποθετείται το δείγμα (κάτω μέρος). Η συσκευή είναι ελεγχόμενη από υπολογιστή μέσω του εταιρικού λογισμικού που τη συνοδεύει. Μέσα από το λογισμικό αυτό παρέχεται η δυνατότητα ρύθμισης των παραμέτρων του προφιλόμετρου (μήκος μέτρησης, ταχύτητα της ακίδας, θέση της ακίδας κλπ) στις ανάγκες της κάθε μέτρησης.

Μετά από μετρήσεις που έγιναν, διαπιστώθηκε ότι εναπόθεση στο gun 1 (του μηχανήματος sputtering που χρησιμοποιήθηκε με παραμέτρους: 5 DC, 3mT, 26 mA) για 88 s, οδηγεί σε πάχος υμενίου 50 nm και εναπόθεση στο gun 2 (με ίδιους παραμέτρους) για 300 s, οδηγεί σε πάχος υμενίου 50 nm. Οι μετρήσεις αυτές αποτέλεσαν βάση για τους υπολογισμούς των χρόνων εναποθέσεων όλων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν.

3.3 Εξέταση δειγμάτων μέσω XRD

3.3.1 Σκοπός

Σκοπός της ανάλυσης αυτής ήταν να γίνει μορφολογικός και δομικός χαρακτηρισμός των παρασκευασθέντων δειγμάτων με ακτίνες Χ. Η περιθλαση ακτίνων Χ χρησιμοποιείται ως μη καταστροφική μέθοδος για τον χαρακτηρισμό και ταυτοποίηση δειγμάτων. Αφού ληφθεί ένα διάγραμμα περιθλασης, ως δακτυλικό αποτύπωμα του υλικού, αυτό συγκρίνεται με τα πρότυπα διαγράμματα που περιλαμβάνονται στη βάση Powder Diffraction File, όπου περιλαμβάνονται περίπου 70000 πρότυπα διαγράμματα. Το ταίριασμα του ληφθέντος διαγράμματος με κάποιο από τα πρότυπα (ταυτοποίηση) γίνεται με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού και βάση ενός αλγόριθμου έχουμε ένα δείκτη συμφωνίας διαγράμματος και πρότυπου. [54]

3.3.2 Οργανολογία

Για την ανάλυση των δειγμάτων έγινε χρήση του περιθλασίμετρου D 500 της SIEMENS.



Εικόνα 48: Περιθλασίμετρο D-500 της εταιρείας Siemens

Τα βασικά μέρη του περιθλασίμετρου είναι [12]:

1. Η πηγή ακτίνων Χ
2. Ο δειγματοφόρας (επίπεδος)
3. Ο μονοχρωμάτορας
4. Ο ανιχνευτής

Το αρχείο PDF (Powder Diffraction File), βάση του οποίου έγινε η επεξεργασία των διαγραμμάτων παρατίθεται παρακάτω:

```

PDF#00-044-1246(RD B): QM-Indexed(i); d-Diffractometer; I-Diffractometer
Bismuth, syn
Bi          Gray
Radiation=C Lambda=1.541 Filter=Graph
Calibration=ZT-22.468-11 I/c(RIR)=2.56
Ref: Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA.
ICDD Grant in Aid (1992)
Rhombohedral Z=6          mp=
CELL: 4.547 : P.S=hR2.00
Density(c)=5 Density(m)= Mwt=208.98 Vol=212.38 F(30)=60.4(0.016,30/0)
Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.28/X 2.27/3 2.37/3 1.87/1 1.44/1 1.49/1 1.65/1 1.97/1
General Comments: Average relative standard deviation in intensity for the ten strongest reflections for
Validated by a calculated pattern.
Additional Patterns: To replace 00-005-0519.
Color: Gray.
Sample Source or Locality: Sample was obtained from Fisher Scientific Company.
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

2-Theta d(A) I(f) (h k l) Theta 1/(2d) Zp/d n^2
22.468 3.9540 6.0 (0 0 3) 11.234 0.1265 1.5891
23.791 3.7370 2.0 (1 0 1) 11.895 0.1338 1.6813
27.165 3.2800 100.0 (0 1 2) 13.583 0.1524 1.9156
37.950 2.3690 27.0 (1 0 4) 18.975 0.2111 2.6523
39.618 2.2730 29.0 (1 1 0) 19.809 0.2200 2.7643
44.554 2.0320 5.0 (0 1 5) 22.277 0.2461 3.0921
45.873 1.9766 6.0 (0 0 6) 22.936 0.2530 3.1788
46.008 1.9711 6.0 (1 1 3) 23.004 0.2537 3.1877
46.730 1.9423 <1 (0 2 1) 23.365 0.2574 3.2349
48.690 1.8686 13.0 (2 0 2) 24.345 0.2676 3.3625
55.641 1.6505 7.0 (0 2 4) 27.821 0.3029 3.8068
59.325 1.5565 3.0 (1 0 7) 29.662 0.3212 4.0367
61.121 1.5150 1.0 (2 0 5) 30.560 0.3300 4.1473
62.176 1.4918 8.0 (1 1 6) 31.088 0.3352 4.2118
62.888 1.4766 1.0 (2 1 1) 31.444 0.3386 4.2552
64.497 1.4436 10.0 (1 2 2) 32.249 0.3464 4.3524
67.445 1.3875 2.0 (0 1 8) 33.722 0.3604 4.5284
70.766 1.3303 5.0 (2 1 4) 35.383 0.3759 4.7231
71.534 1.3179 1.0 (0 0 9) 35.767 0.3794 4.7676
71.867 1.3126 2.0 (3 0 0) 35.934 0.3809 4.7868
73.708 1.2843 1.0 (0 2 7) 36.854 0.3893 4.8923
75.318 1.2608 <1 (1 2 5) 37.659 0.3966 4.9835
76.401 1.2456 <1 (3 0 3) 38.200 0.4014 5.0443
81.147 1.1843 <1 (2 0 8) 40.574 0.4222 5.3054
84.980 1.1404 1.0 (1 1 9) 42.490 0.4384 5.5096
85.322 1.1367 1.0 (2 2 0) 42.661 0.4399 5.5276
85.406 1.1358 1.0 (1,0,10) 42.703 0.4402 5.5319
87.082 1.1182 <1 (2 1 7) 43.541 0.4471 5.6190
89.567 1.0935 1.0 (3 0 6) 44.784 0.4572 5.7459

```

Εικόνα 49: Powder Diffraction File (PDF αρχείο) of Bi

3.3.3 Πειραματική διαδικασία

Μια αποκλίνουσα δέσμη ακτίνων Χ (συνήθως από Cu με κύριο παραγόμενο μήκος κύματος $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$), αφού περάσει μέσα από κατάλληλα διαφράγματα, περιθλάται από το δείγμα. Στη συνέχεια συγκλίνει, ευθυγραμμίζεται και προσπίπτει στο μονοχρωμάτορα όπου αφαιρείται η συνεισφορά της ακτινοβολίας K_{β} (για τον χαλκό 1.39217 \AA) και στη συνέχεια ανιχνεύεται από τον απαριθμητή.

Η σάρωση του δείγματος είναι τύπου $\theta/2\theta$, δηλαδή αν η επιφάνεια του δειγματοφορέα σχηματίζει γωνία θ με τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης, ο ανιχνευτής βρίσκεται πάνω στο κύκλο μέτρησης σε γωνία 2θ ως προς την αρχική δέσμη. Αυτό επιτυγχάνεται με τον ανιχνευτή να στρέφεται με διπλάσια γωνιακή κίνηση από τον δειγματοφορέα. Με τον τύπο σάρωσης $\theta/2\theta$, η πηγή με τον ανιχνευτή βρίσκονται σε σχέση αντικειμένου ειδώλου, θεωρώντας την επιφάνεια του δειγματοφορέα ως κάτοπτρο.

Σε ένα κρύσταλλο κάθε οικογένεια κρυσταλλογραφικών επιπέδων χαρακτηρίζεται από τους δείκτες Miller (hkl) και αποτελείται από ένα σύνολο παράλληλων και ισαπεχόντων επιπέδων. Η απόσταση των διαδοχικών επιπέδων συμβολίζεται με d . Σύμφωνα με το νόμο του Bragg δύο δέσμες ακτίνων Χ θα σκεδάζονται ενισχυτικά από δύο γειτονικά επίπεδα αν η συνολική διαφορά διαδρομής αυτών των δύο κυμάτων ισούται με ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας.

Στο νόμο Bragg $n\lambda=2d\sin\theta$, το d αναφέρεται σε απόσταση μεταξύ παράλληλων επιπέδων, είναι δηλαδή συνάρτηση των δεικτών αυτών (hkl).

Ένα διάγραμμα περίθλασης παρουσιάζεται με τη μορφή διαγράμματος Χ-Υ, όπου στον άξονα Χ δίνεται η γωνία 2θ και στον άξονα Υ ή ένταση των μετρούμενων ακτίνων Χ.

Πληροφορίες που λαμβάνονται από το διάγραμμα αυτό είναι:

1. Τη γωνιακή θέση των γραμμών περίθλασης, από την οποία παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τη γεωμετρία της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυστάλλου. Θεωρητικά θέσεις κορυφών στις γωνίες:

$$\theta = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d}\right)$$

2. Τις εντάσεις των γραμμών περίθλασης, από τις οποίες παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με τον τύπο των ατόμων που περιέχονται στη

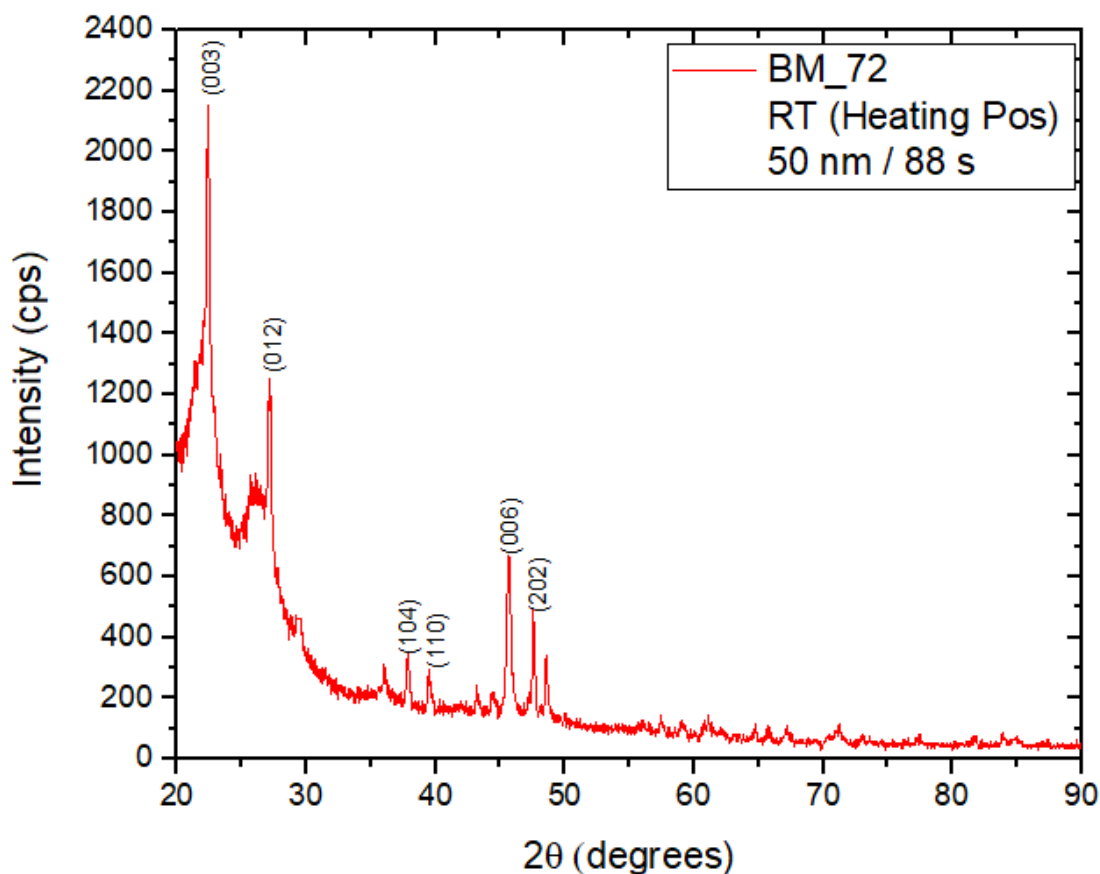
μοναδιαία κυψελίδα, τη διάταξή τους καθώς και για το αν υπάρχει προσανατολισμός των σωματιδίων.

3. Το σχήμα των γραμμών περίθλασης, που σχετίζεται με τις διαστάσεις των σωματιδίων και με παραμορφώσεις των κρυσταλλιτών καθώς και με διαπλάτωση των γραμμών λόγω του ίδιου του περιθλασίμετρου.

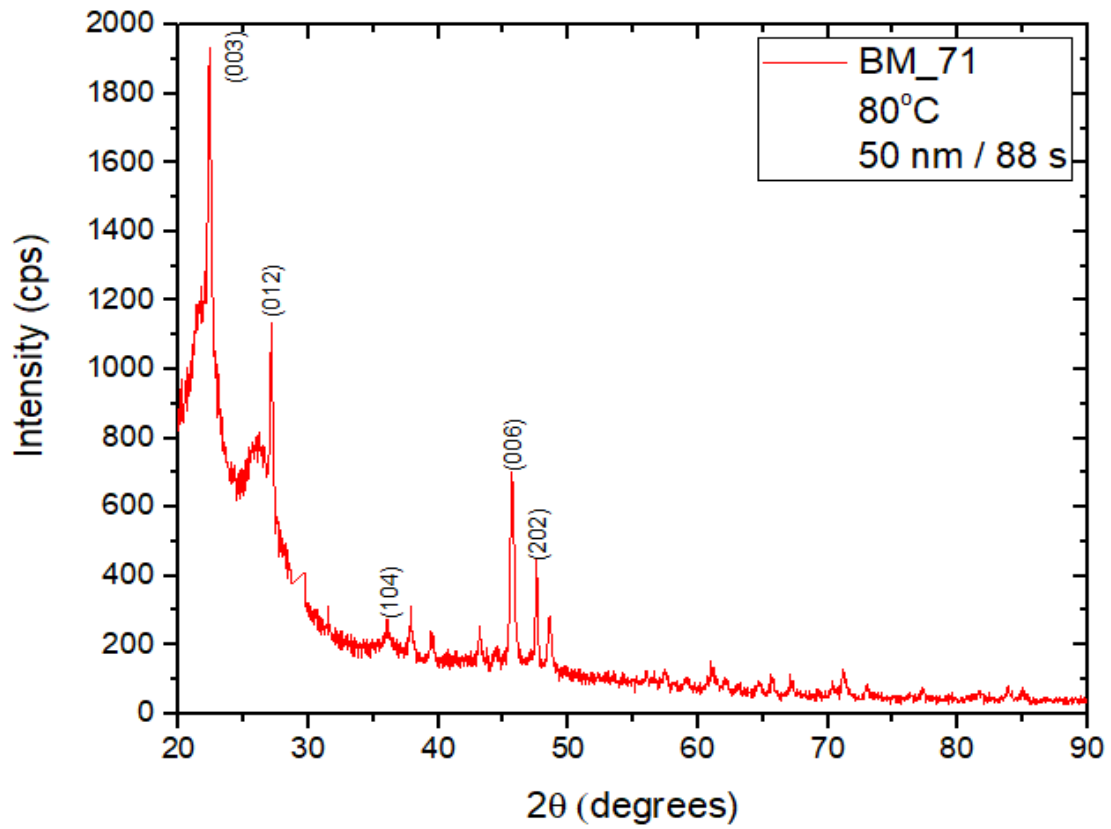
4. Από τη γωνιακή θέση 2θ κάθε ανάκλασης Bragg σε ένα διάγραμμα περίθλασης, με εφαρμογή του νόμου του Bragg προσδιορίζεται η τιμή d της απόστασης της οικογένειας των επιπέδων με δείκτες Miller hkl . [25]

3.3.4 Μετρήσεις

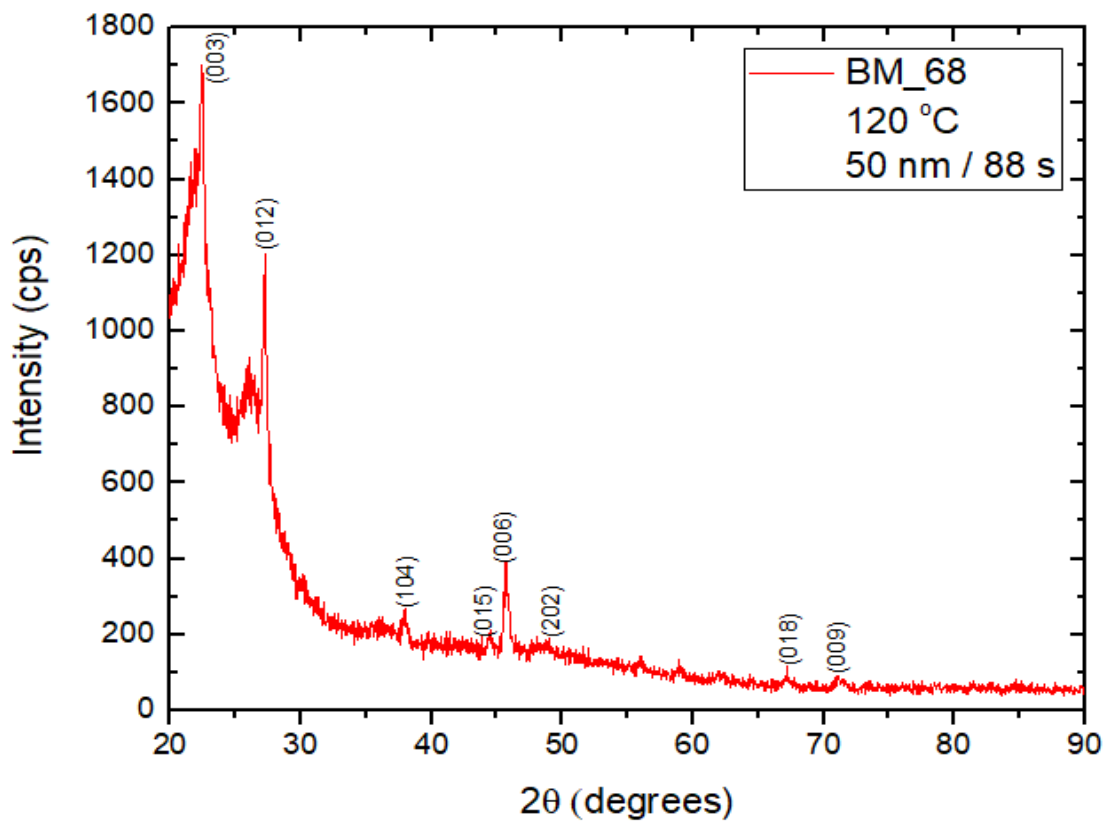
Πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις όλων των δειγμάτων με το περιθλασίμετρο D 500 της SIEMENS. Οι γωνίες μέτρησης ήταν 20° - 90° και ο ρυθμός σάρωσης $0.03^\circ/3''$. Ο θόρυβος που φαίνεται στα διαγράμματα που ακολουθούν σε γωνίες κάτω των 30° οφείλεται στο υπόστρωμα (karton). Αναλυτικά προέκυψαν τα κάτωθι διαγράμματα :



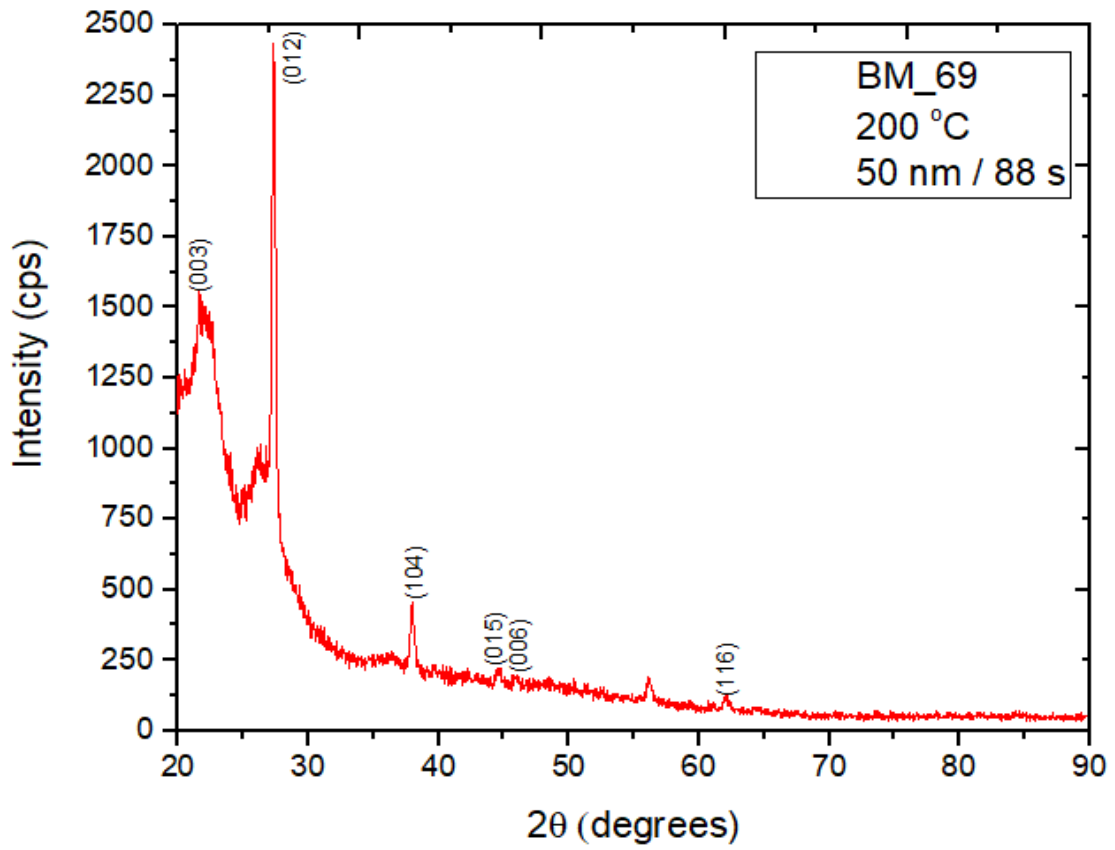
Διάγραμμα 7: Ανάλυση δείγματος BM_72 μέσω XRD



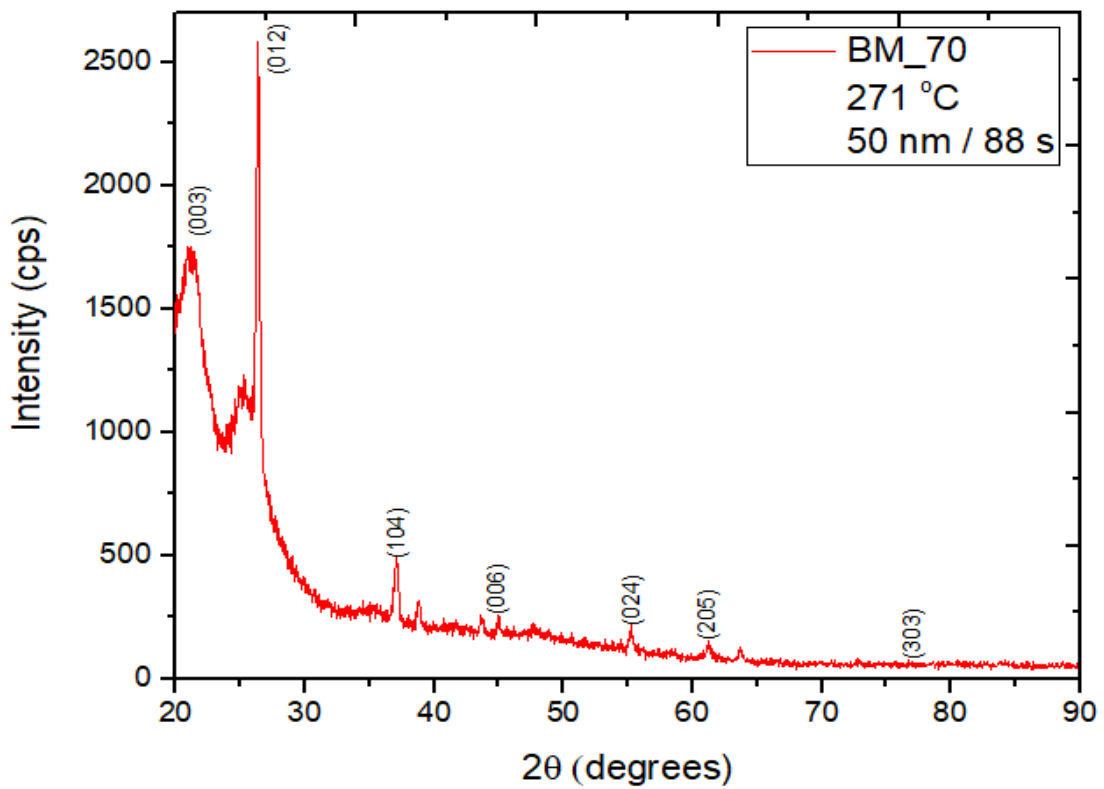
Διάγραμμα 8: Ανάλυση δείγματος BM_71 μέσω XRD



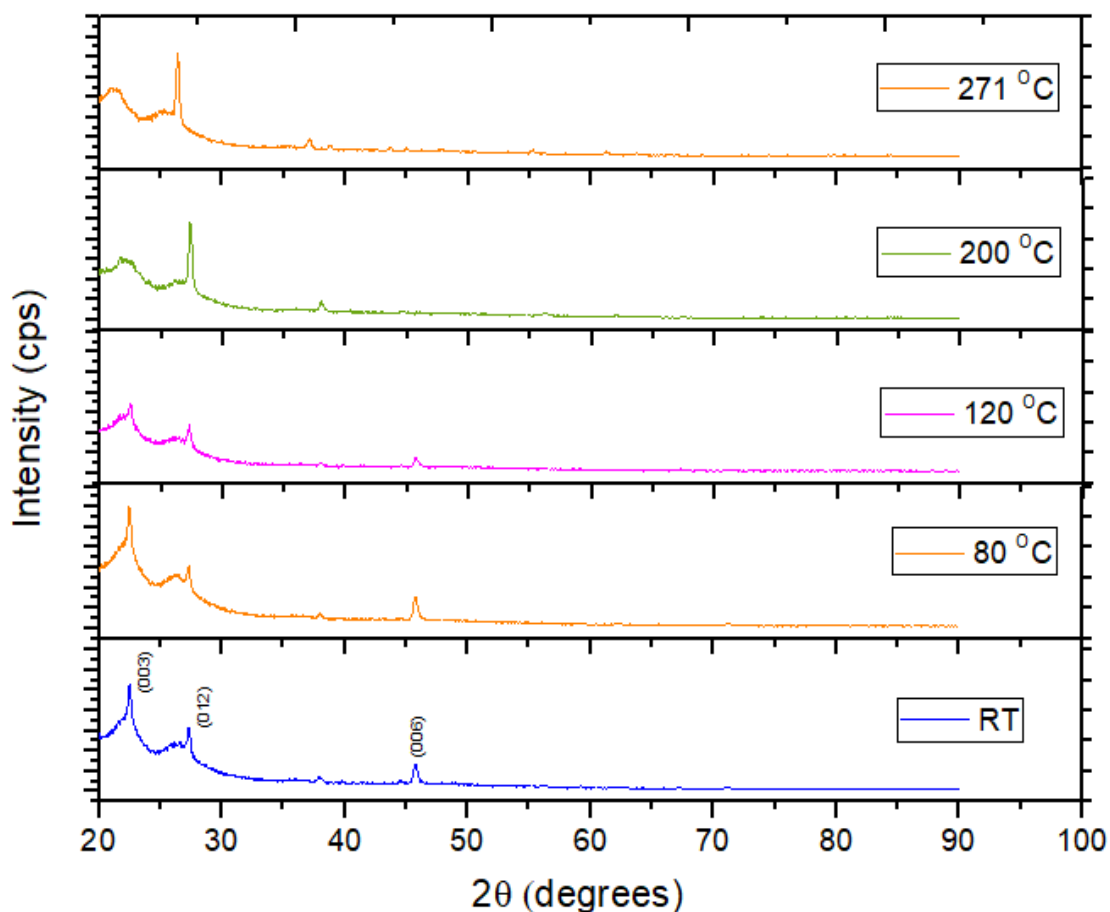
Διάγραμμα 9: Ανάλυση δείγματος BM_68 μέσω XRD



Διάγραμμα 10: Ανάλυση δείγματος BM_69 μέσω XRD



Διάγραμμα 11: Ανάλυση δείγματος BM_70 μέσω XRD



Διάγραμμα 12: Σύγκριση των διαγραμμάτων XRD όλων των δειγμάτων heating

Από την περαιτέρω επεξεργασία των διαγραμμάτων μέσω του υπολογιστικού προγράμματος Origin 2016, προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

A/A	Sample Name	Substrate	Thick (nm)	Time of sputtering (sec)	Heating (°C)	XRD							ΠΑΡ/ΣΕΙΣ
						a (nm)	c (nm)	d ₀₀₃ (nm)	d ₀₁₂ (nm)	Diameter from Scherrer (nm)	I (Area) (003)	I (Area) (012)	
1	BM 68	KAPTON	50	88	120	0.4546	1.1862	0.3954	0.3280	36.5739	147.7634	181.6375	
2	BM 69	KAPTON	50	88	200	0.4546	1.1862	0.3954	0.3280	30.1116	37.1459	328.3819	
3	BM 70	KAPTON	50	88	271	0.4546	1.1862	0.3954	0.3280	34.0939	15.7196	365.8616	
4	BM 71	KAPTON	50	88	80	0.4546	1.1862	0.3954	0.3280	30.1828	186.6746	129.3582	
5	BM 72	KAPTON	50	88	RT	0.4546	1.1862	0.3954	0.3280	31.6836	202.8234	138.6930	

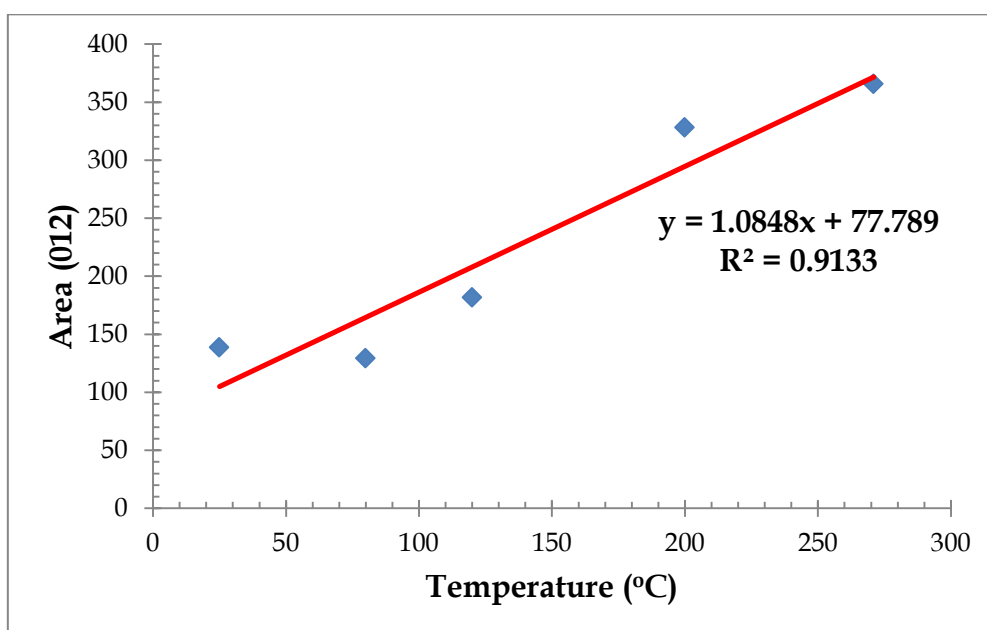
Πίνακας 5: Μετρήσεις XRD των πέντε δειγμάτων heating

Σχολιασμός:

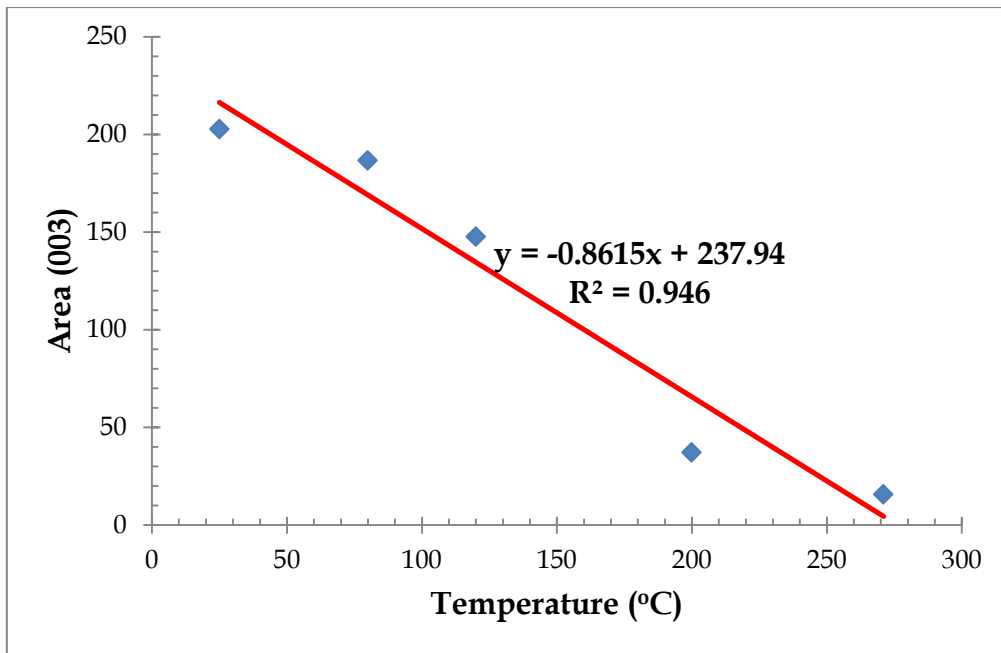
- Δεν συμπεριλαμβάνεται στον πίνακα των μετρήσεων το δείγμα BM_67 (στο οποίο είχε γίνει annealing in situ για 30 min) [55], αφού τα αποτελέσματά του ήταν παρόμοια με το BM_71 που έγινε στην ίδια θερμοκρασία των 80 °C.
- Δεν παρατίθενται τα διαγράμματα XRD των οκτώ δειγμάτων που έγιναν σε RT (διαφορετικά πάχη), καθώς αυτά των οποίων τα πάχη ήταν κάτω από 50 nm (BM_65, BM_64, BM_59, BM_60) είχαν πολύ θόρυβο λόγω μικρού πάχους, ενώ στα υπόλοιπα τέσσερα (BM_61, BM_62, BM_63, BM_66), δεν παρατηρήθηκε κάποια συσχέτιση-αλλαγή. Προτιμητέα κρυσταλλογραφική διεύθυνση σε όλα αυτά τα δείγματα ήταν η (003).

3.3.5 Συσχετίσεις - Συμπεράσματα

Οι κύριες κορυφές περίθλασης που παρατηρήθηκαν στις σαρώσεις XRD είναι η (003) στη θέση $2\theta = 22.468^\circ$ και η (012) στη θέση $2\theta = 27.165^\circ$. Τα διαγράμματα XRD έδειξαν ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από RT στους 271 °C, παρατηρείται βαθμιαία μείωση της κορυφής (003) και βαθμιαία άνοδος της κορυφής (012). Επίσης έχουμε μία σταδιακή μείωση της κορυφής (006) καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από RT στους 271 °C.



Διάγραμμα 13: Συσχέτιση κορυφής (012) και θερμοκρασίας εναπόθεσης



Διάγραμμα 14: Συσχέτιση κορυφής (003) και θερμοκρασίας εναπόθεσης

Προτιμητέα κρυσταλλογραφική διεύθυνση λοιπόν αρχικά σε RT είναι η (003), ενώ σταδιακά στους 271 °C είναι η (012).

3.4 Εξέταση δειγμάτων μέσω FESEM

3.4.1 Σκοπός

Σκοπός αυτής της εξέτασης ήταν να γίνει μορφολογικός και δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν.

3.4.2 Οργανολογία

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) είναι ένα όργανο το οποίο, όπως και το SEM, παρέχει μια μεγάλη ποικιλία πληροφοριών από την επιφάνεια του δείγματος, αλλά με υψηλότερη ανάλυση και πολύ μεγαλύτερη ενεργειακή εμβέλεια. Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα JSM -7401f FESEM της εταιρείας JEOL.



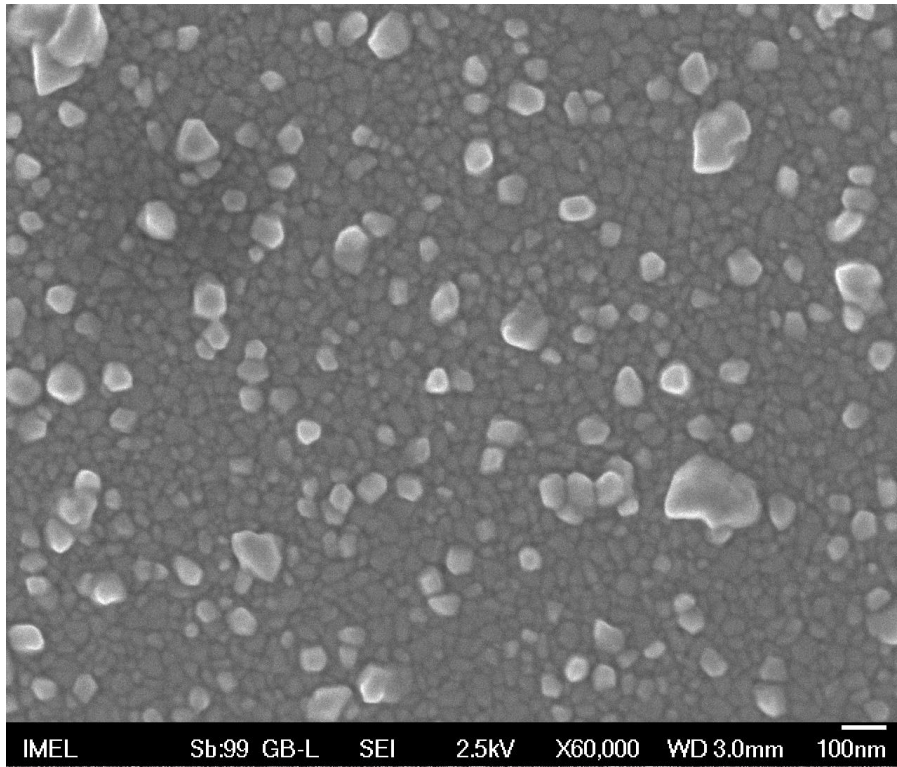
Εικόνα 50: Μηχάνημα JSM -7401f FESEM της εταιρείας JEOL

3.4.3 Μετρήσεις

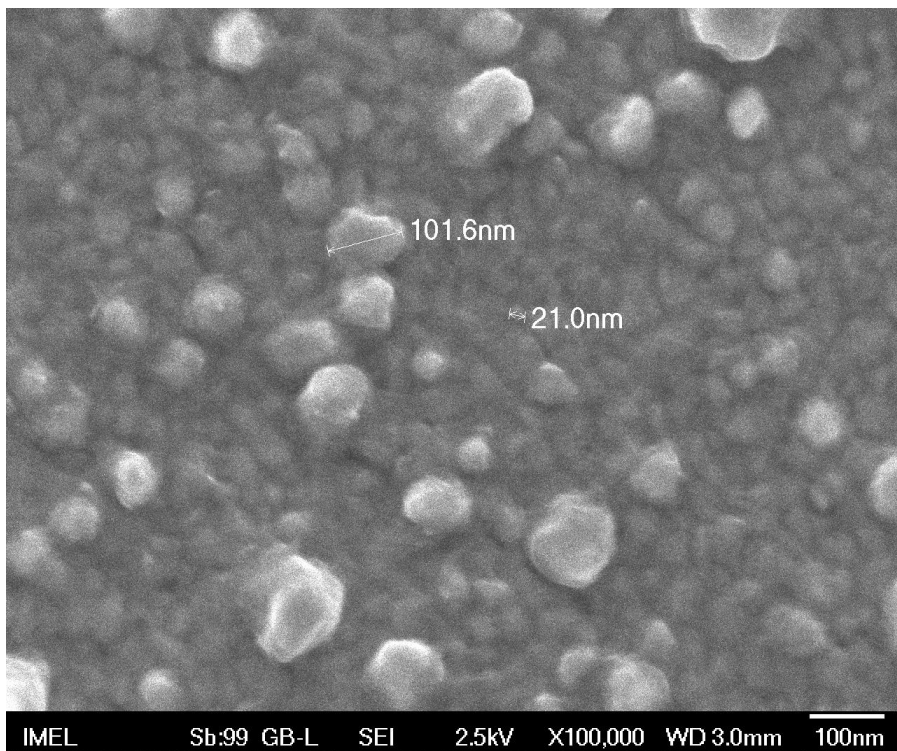
Πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις μόνο των κάτωθι πέντε δειγμάτων:

A/A	Samble Name	Thick (nm)	Time of sputtering (s)	Heating (°C)	ΠΑΡ/ΣΕΙΣ
1	BM 72	50	88	25	
2	BM 71	50	88	80	
3	BM 68	50	88	120	
4	BM 69	50	88	200	
5	BM 70	50	88	271	

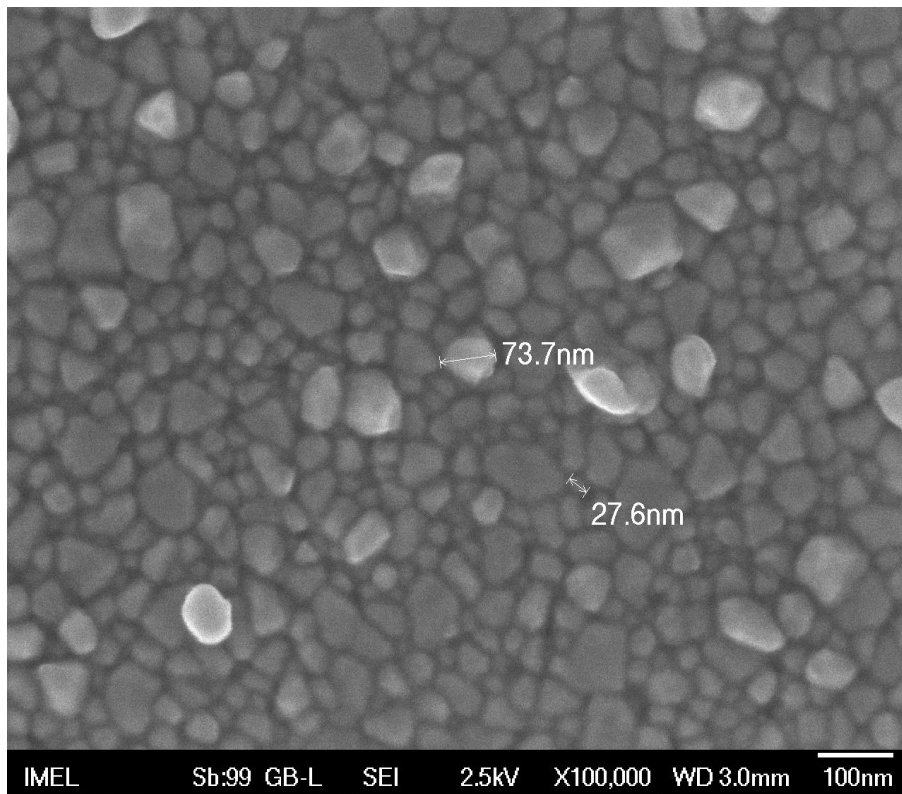
Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά των δειγμάτων που εξετάστηκαν με FESEM



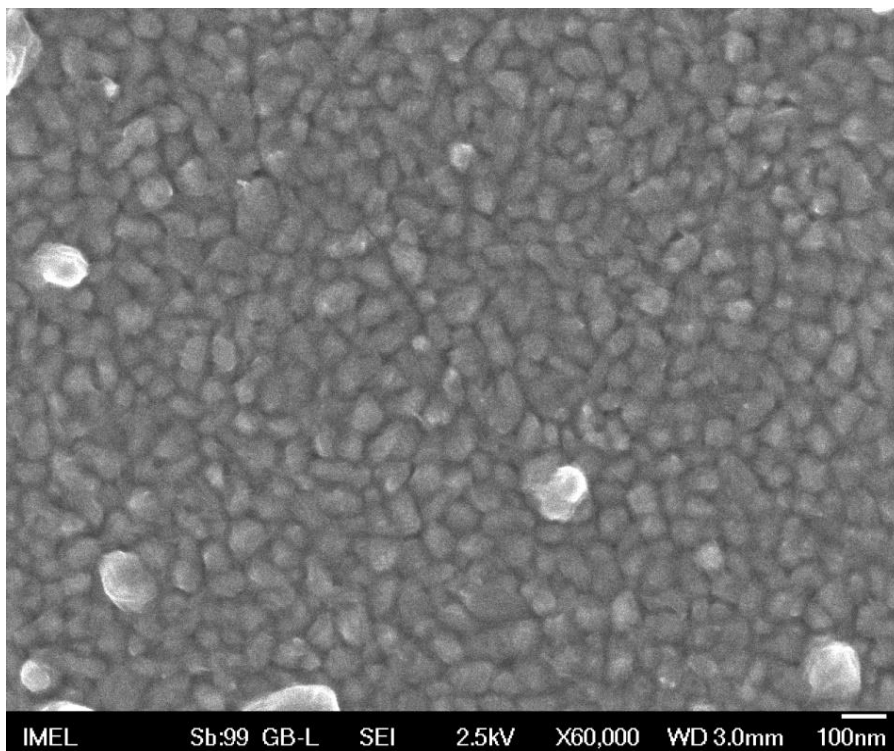
Εικόνα 51: FESEM για το δείγμα BM_72___Kapton/Bi (50nm)/RT



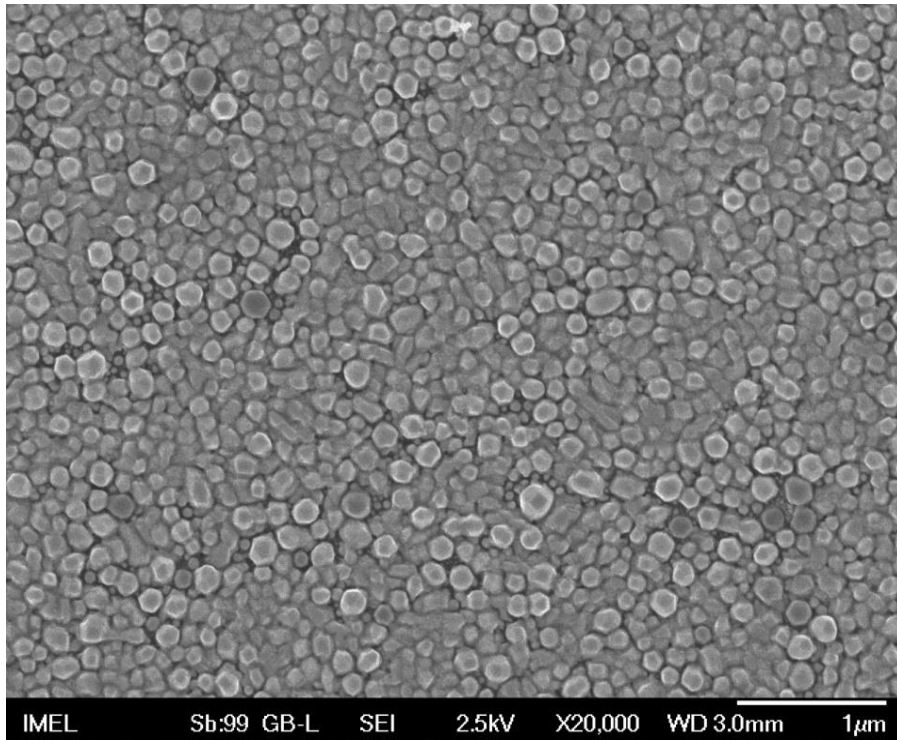
Εικόνα 52: FESEM για το δείγμα BM_71___ Kapton/Bi (50nm)/80 °C



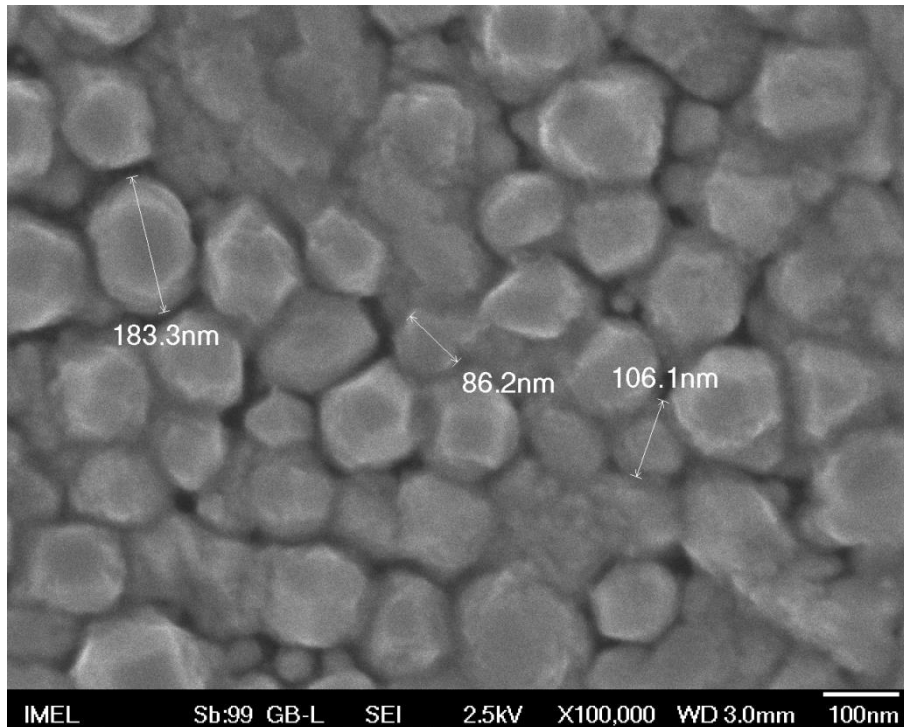
Εικόνα 53: FESEM για το δείγμα BM_ 68___ Kapton/Bi (50nm)/120 °C



Εικόνα 54: FESEM για το δείγμα BM_ 69___ Kapton/Bi (50nm)/200 °C



Εικόνα 55: FESEM για το δείγμα BM_70___ Kapton/Bi (50nm)/271 °C



Εικόνα 56: FESEM 2 για το δείγμα BM_70___ Kapton/Bi (50nm)/271 °C

Σχολιασμός:

1. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν από προσωπικό του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».
2. Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία τα είδωλα δείχνουν στερεοσκοπικά, η μεγέθυνση είναι της τάξης $\sim \times 10000$ φορές και η διακριτική ικανότητα είναι της τάξης των 1-2 nm για τα SEM με κανόνι εκπομπής πεδίου. Η διακριτική ικανότητα εξαρτάται από την ακτίνα της δέσμης, ενώ ο λόγος S/N χειροτερεύει για μικρή δέσμη.

3.4.4 Συμπεράσματα

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) αποκάλυψαν μια νανοκοκκώδη δομή, με προοδευτική μεταβολή της μορφολογίας των κόκκων και της υφής των δειγμάτων, που παρουσιάζουν ένα μίγμα λεπτών κόκκων και λόφων από RT σε 271 °C. Ιδιαίτερα στους 271 °C (σημείο τήξης του βισμούθιου), παρουσιάζονται ομοιόμορφες κρυσταλλικές δομές.

3.5 Εξέταση δειγμάτων μέσω AFM

3.5.1 Σκοπός

Σκοπός αυτής της εξέτασης ήταν να γίνει μορφολογικός και δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν. Επίσης μέσω της εν λόγω εξέτασης θα ήταν δυνατή η τρισδιάστατη (3D) απεικόνιση της μορφολογίας της επιφάνειας των δειγμάτων. [18]

3.5.2 Οργανολογία

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα SOLVER PRO της εταιρείας NT-MDT. [56] Το μηχάνημα αυτό ανήκει στο Ινστιτούτο Νανοτεχνολογίας και Νανουλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Επίσης έγινε χρήση μοχλοβραχιόνων ορθογωνίου και τριγωνικού σχήματος της εταιρείας Tips Nano.



Εικόνα 57: Μηχάνημα AFM SOLVER PRO της εταιρείας NT-MDT



Εικόνα 58: Μοχλοβραχιόνες της εταιρείας Tips Nano ορθογώνιου και τριγωνικού σχήματος

Η συσκευή αποτελείται από τα κάτωθι τμήματα [57]:

1. Το σύστημα μικροσκοπίας, όπου περιλαμβάνει την αντικραδασμική βάση, τον μηχανισμό προσέγγισης της ράβδου με την ακίδα στο δείγμα, τον δειγματοφορέα, την πηγή Laser και την φωτοδίοδο (είναι το βασικό τμήμα της συσκευής)
2. Το σύστημα ελέγχου και παροχής ρεύματος της συσκευής
3. Το υπολογιστικό σύστημα όπου γίνεται η απεικόνιση και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Αρχή Λειτουργίας

Το όργανο δίνει την δυνατότητα παρατήρησης μικρών περιοχών του υλικού στην κλίμακα των νανομέτρων. Το μηχάνημα λειτουργεί φέροντας μια πολύ μικρή προεξέχουσα ράβδος, μήκους 100-200 μm πακτωμένη στο ένα άκρο της και ελεύθερη στο άλλο, πολύ κοντά στην επιφάνεια του δείγματος μας (surface), στο ελεύθερο άκρο της ράβδου υπάρχει μία πολύ μικρή (της τάξεως των μερικών μικρών) και ευαίσθητη ακίδα (tip). Οι αποστάσεις μεταξύ της ακίδας και των επιφανειακών ατόμων μπορεί να κυμαίνονται από μερικές εκατοντάδες μέχρι και δεκάδες Angstrom.

3.5.3 Πειραματική διαδικασία



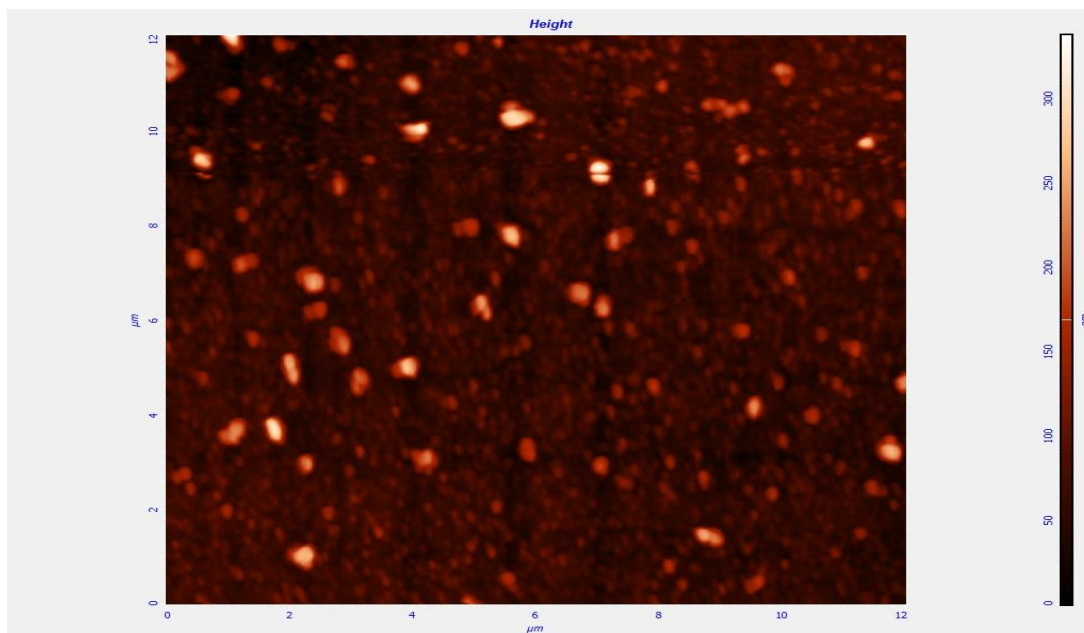
Εικόνα 59: Απομονωμένος χώρος διεξαγωγής των μετρήσεων με AFM του «Δημόκριτου»

Αρχικά τοποθετούνταν ο μοχλοβραχίονας και εν συνεχεία γινόταν κεντράρισμα της ακτίνας του laser στην ακίδα αυτού. Πριν την τοποθέτηση του δείγματος γινόταν καθαρισμός αυτού με άζωτο. Κατόπιν το δείγμα τοποθετούνταν στην ειδική υποδοχή του μηχανήματος και αφού

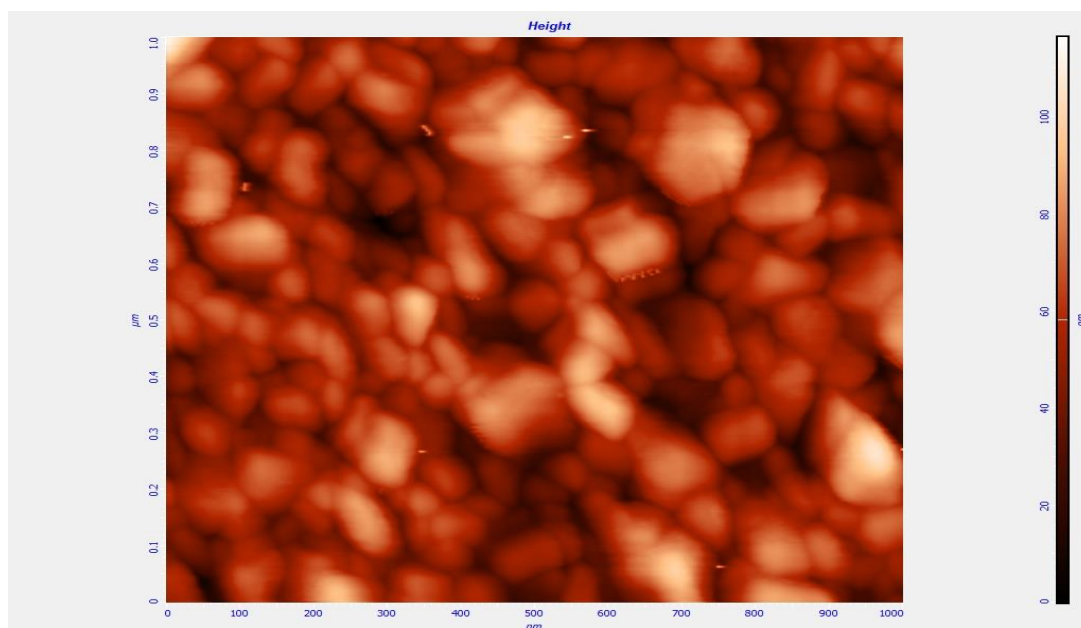
στερεώνονταν ξεκινούσε η διαδικασία της προσέγγισης του με το μοχλοβραχίονα (landing). Τέλος με το ειδικό λογισμικό καθορίζονταν η περιοχή σάρωσης και οι λοιπές παράμετροι της μέτρησης.

3.5.4 Μετρήσεις

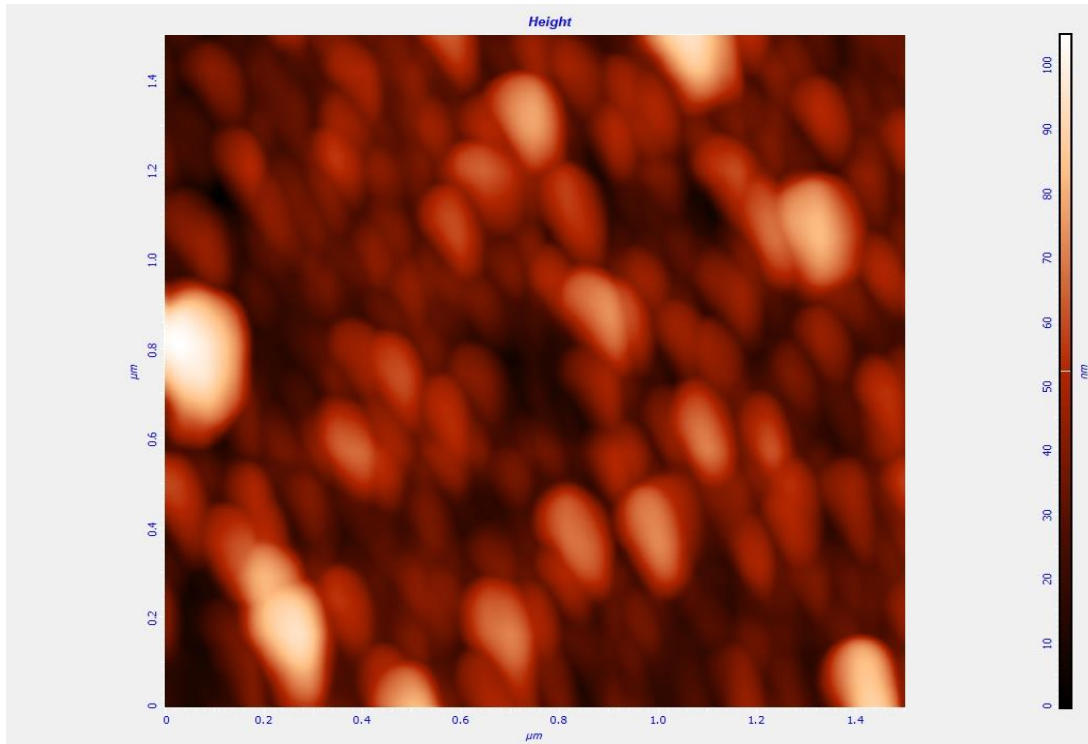
Πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις όλων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν μέσω sputtering. [41] Ενδεικτικά παραθέτουμε ορισμένες από τις εικόνες που προέκυψαν για λόγους εξοικονόμησης χώρου.



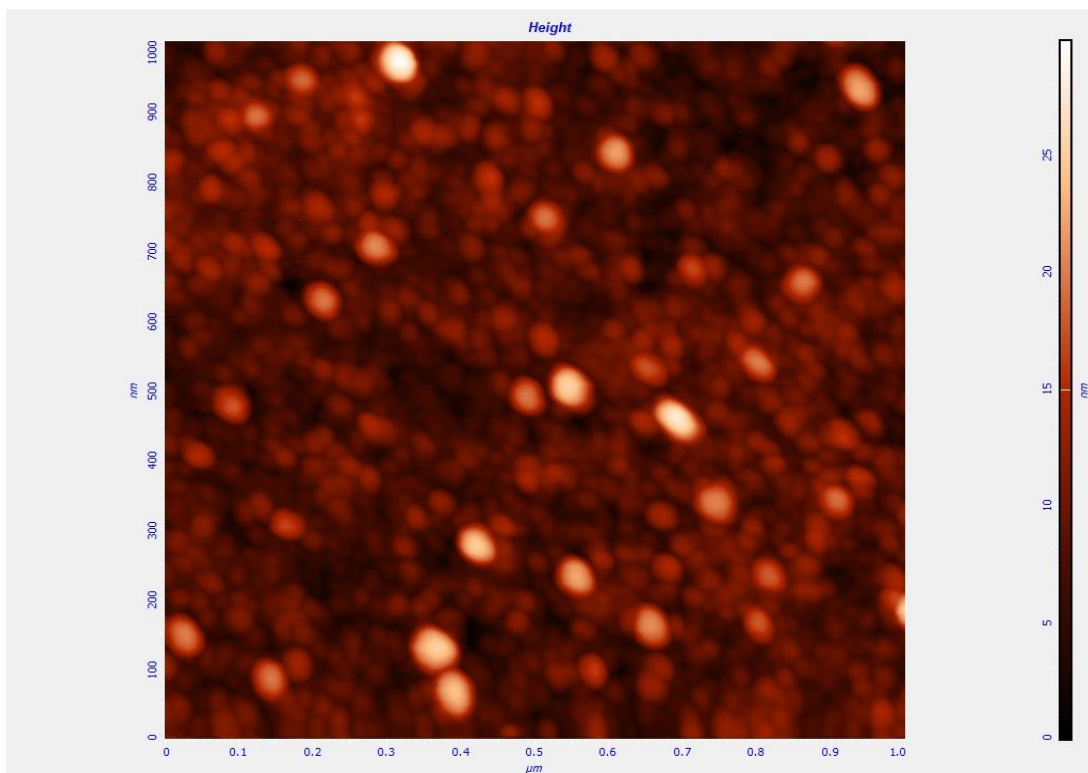
Εικόνα 60: AFM για το δείγμα BM_61__(12×12 nm)__ Kapton/Bi (50nm)/RT



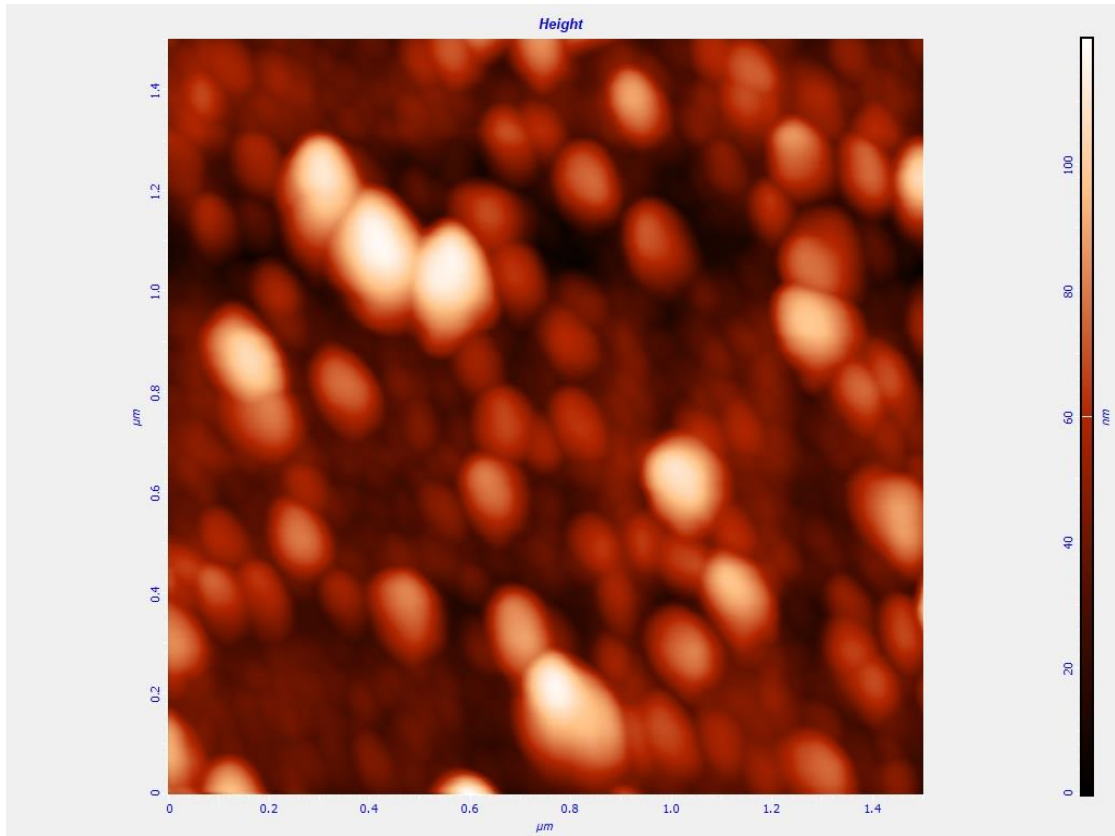
Εικόνα 61: AFM για το δείγμα BM_63__(1×1 nm)__ Kapton/Bi (200nm)/RT



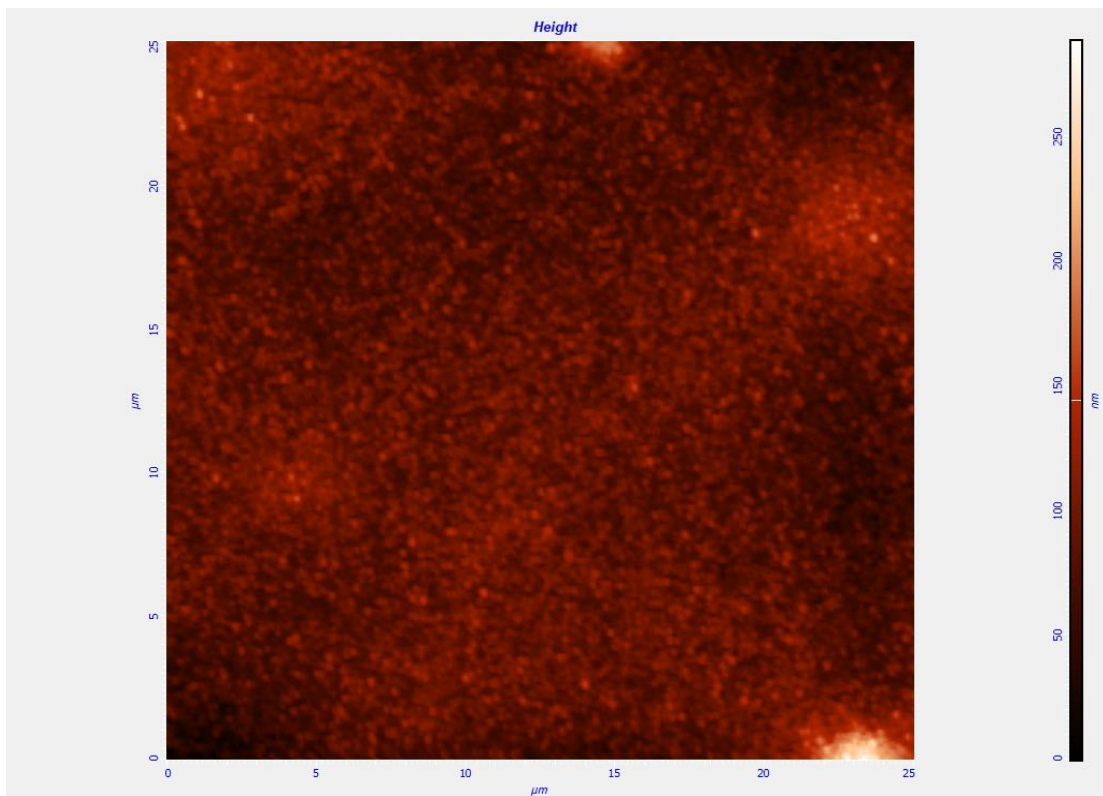
Εικόνα 62: AFM για το δείγμα BM_61__(1.5×1.5 nm)__ Kapton/Bi (50nm)/RT



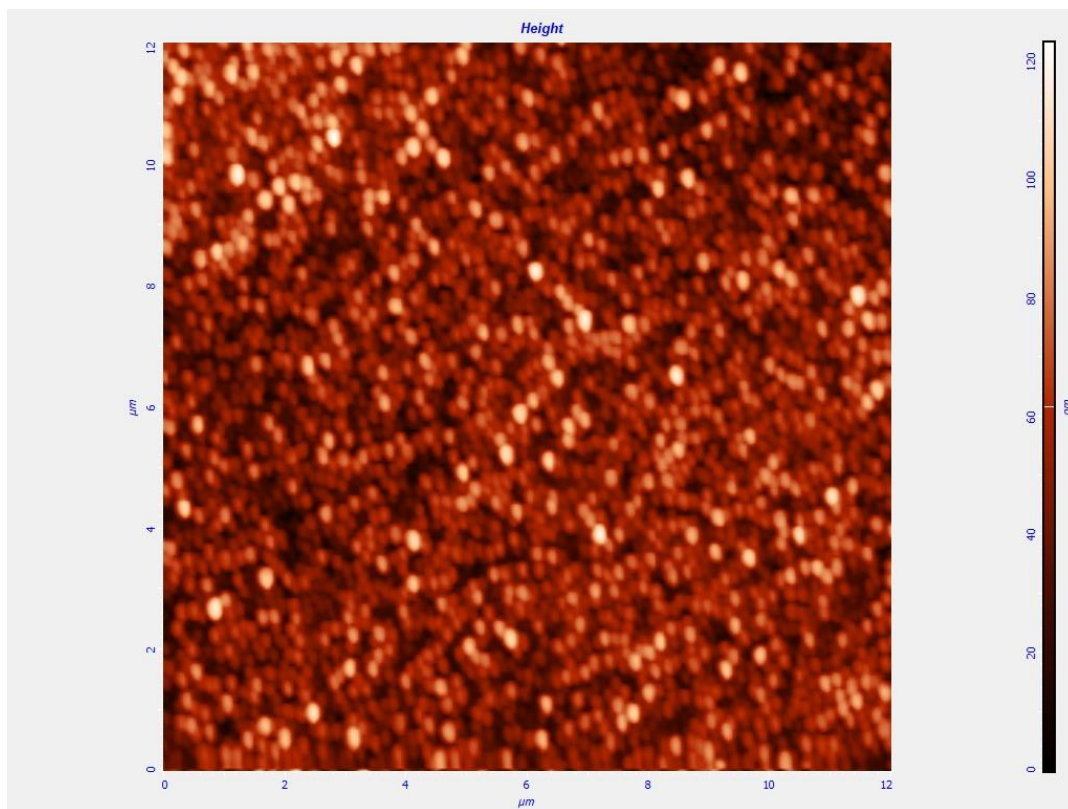
Εικόνα 63: AFM για το δείγμα BM_59__(1×1 nm)__ Kapton/Bi (12nm)/RT



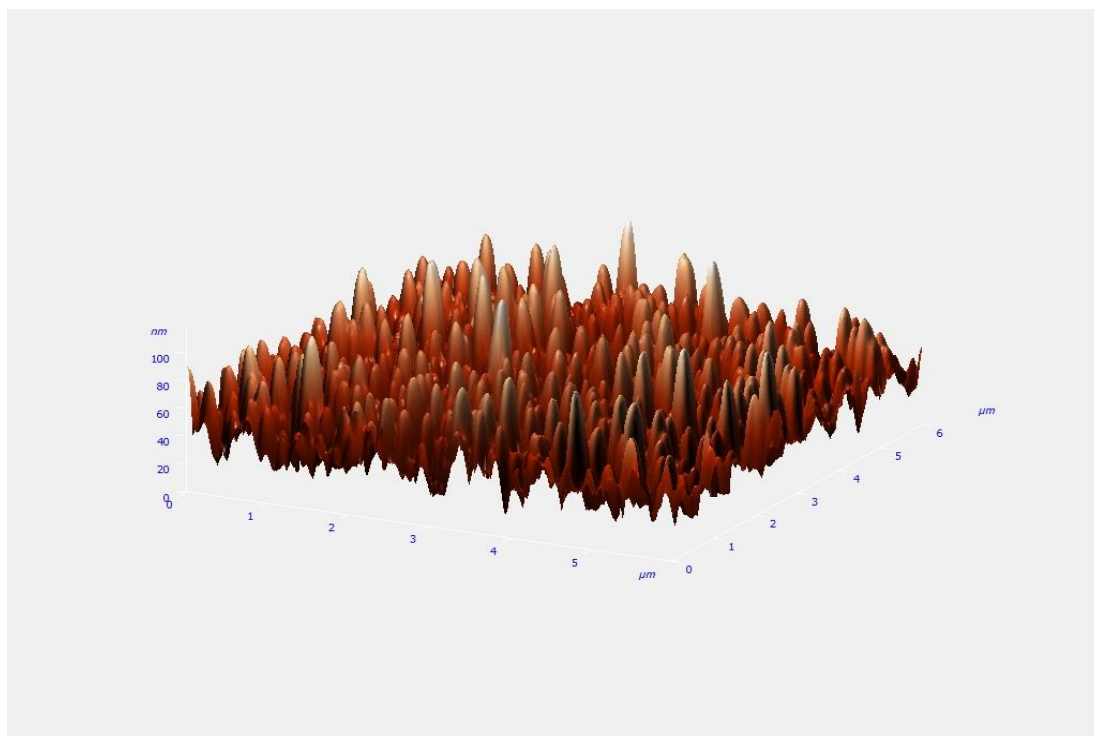
Εικόνα 64: AFM για το δείγμα BM_71__(1.5×1.5 nm)__ Kapton/Bi (50nm)/80 °C



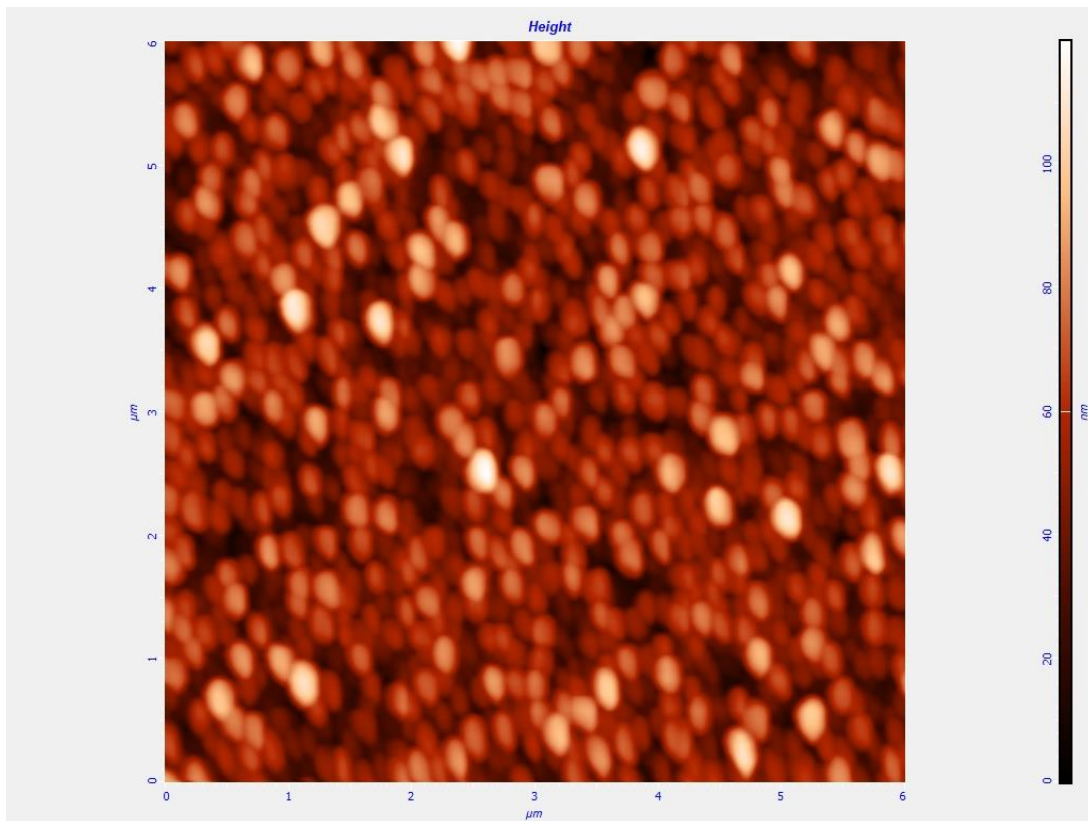
Εικόνα 65: AFM για το δείγμα BM_70__(25×25 nm)__ Kapton/Bi (50nm)/271 °C



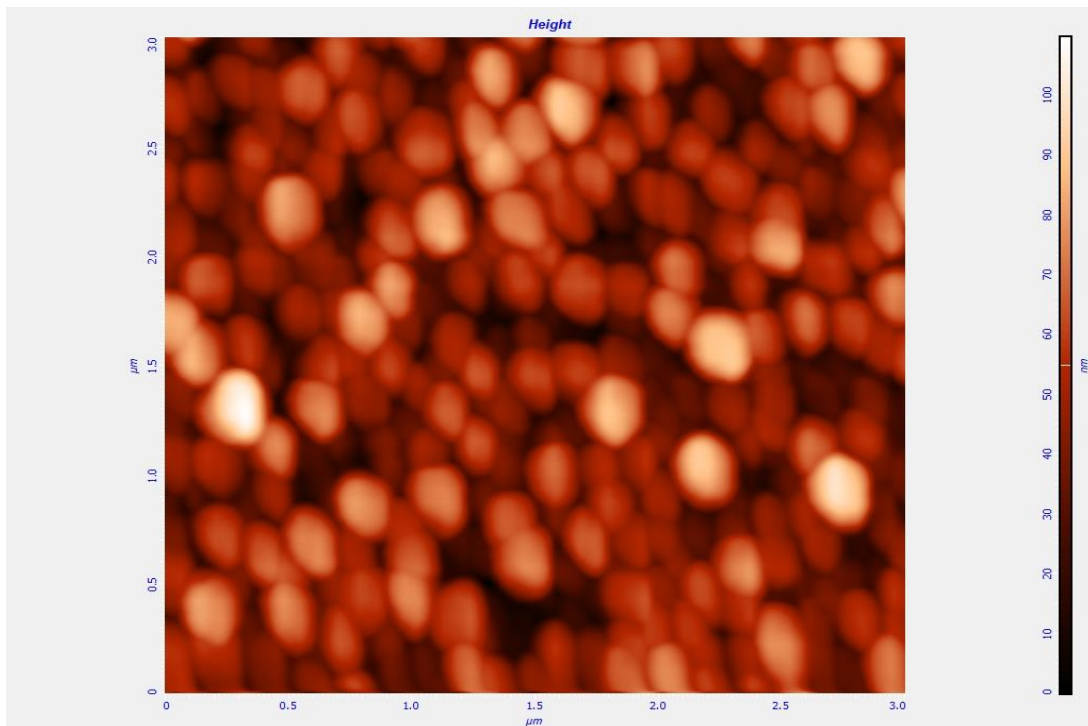
Εικόνα 66: AFM για το δείγμα BM_70__(12×12 nm)__ Καρτον/Bi (50nm)/271 °C



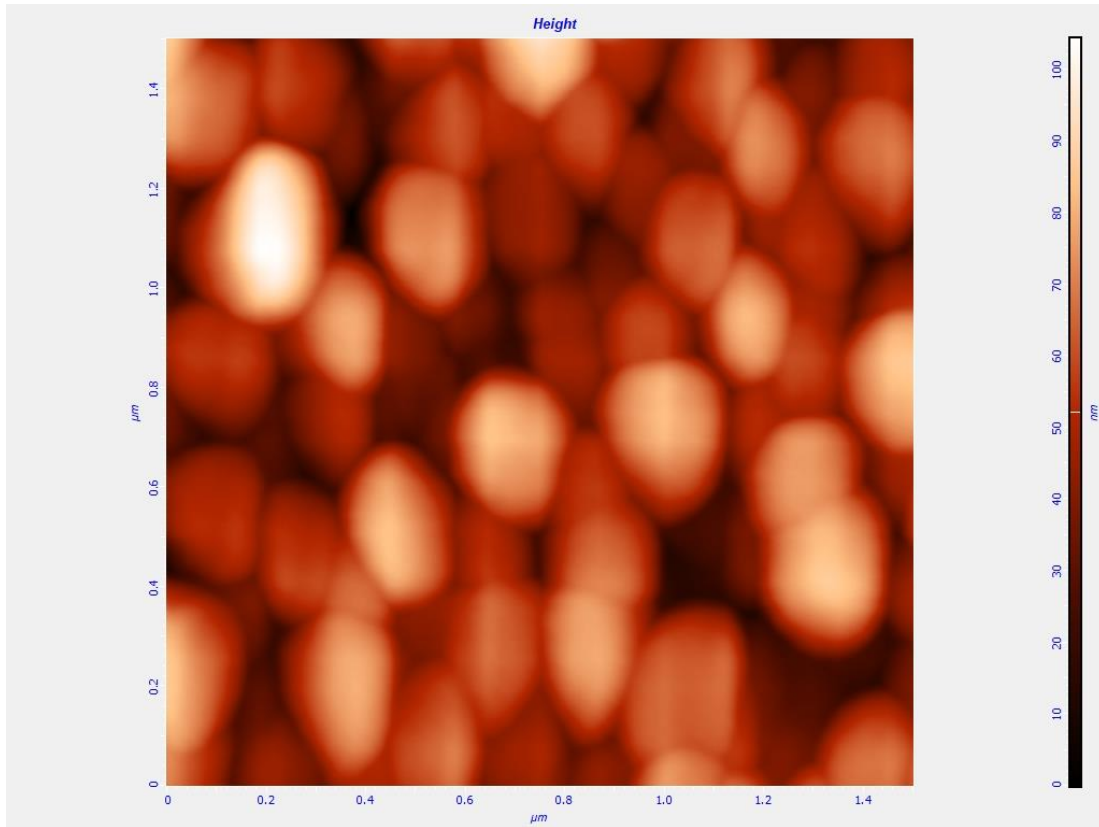
Εικόνα 67: 3D AFM για το δείγμα BM_70__(6×6 nm)__ Καρτον/Bi (50nm)/271 °C



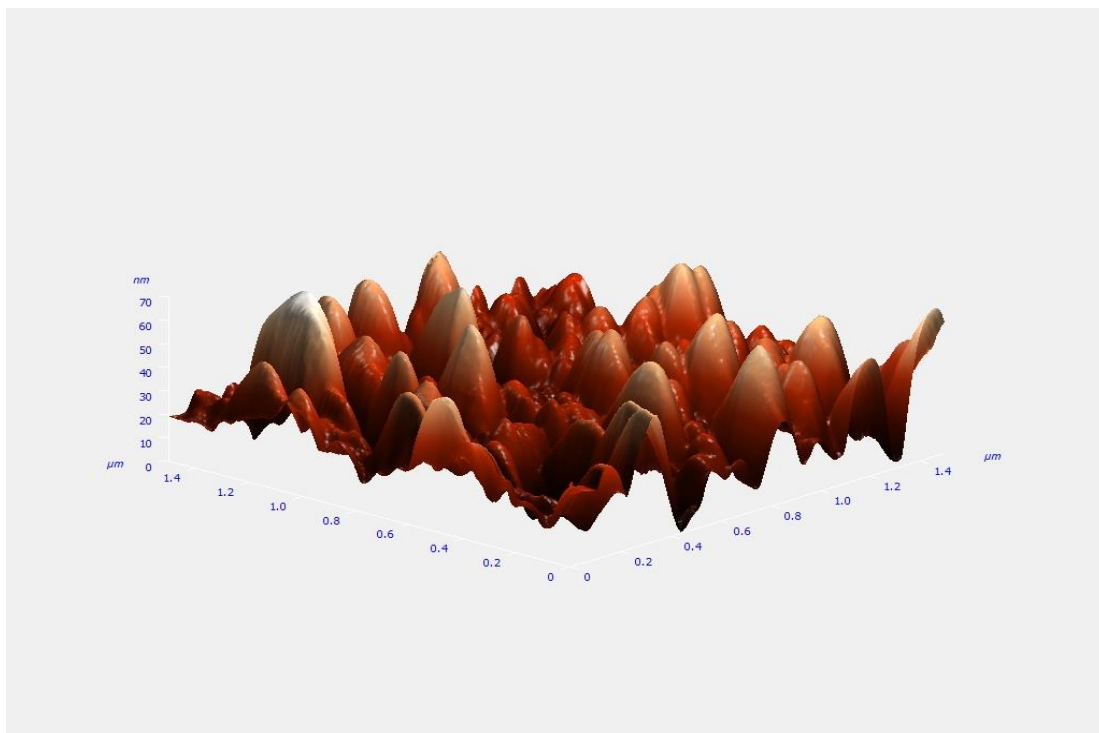
Εικόνα 68: AFM για το δείγμα BM_70__(6×6 nm)__ Kapton/Bi (50nm)/271 °C



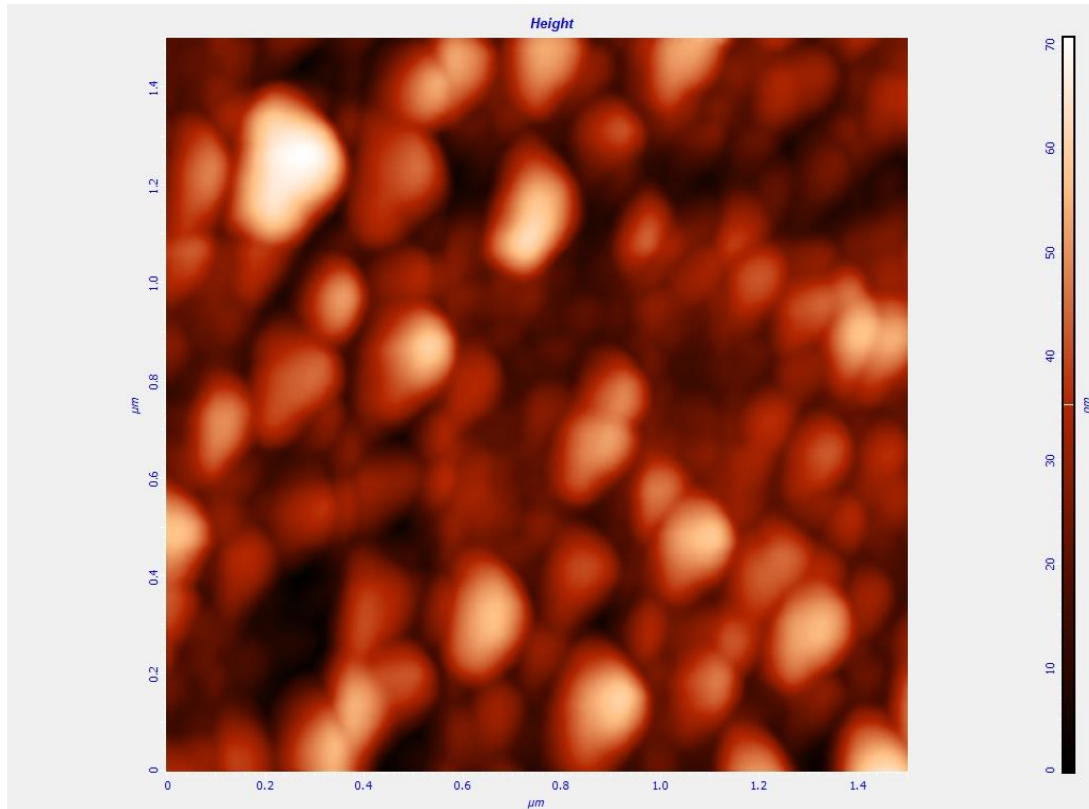
Εικόνα 69: AFM για το δείγμα BM_70__(3×3 nm)__ Kapton/Bi (50nm)/271 °C



Εικόνα 70: AFM για το δείγμα BM_70__(1.5×1.5 nm)__ Kapton/Bi (50nm)/271 °C



Εικόνα 71: 3D AFM για το δείγμα BM_67__(1.5×1.5 nm)__ Kapton/Bi (50nm)/80 °C



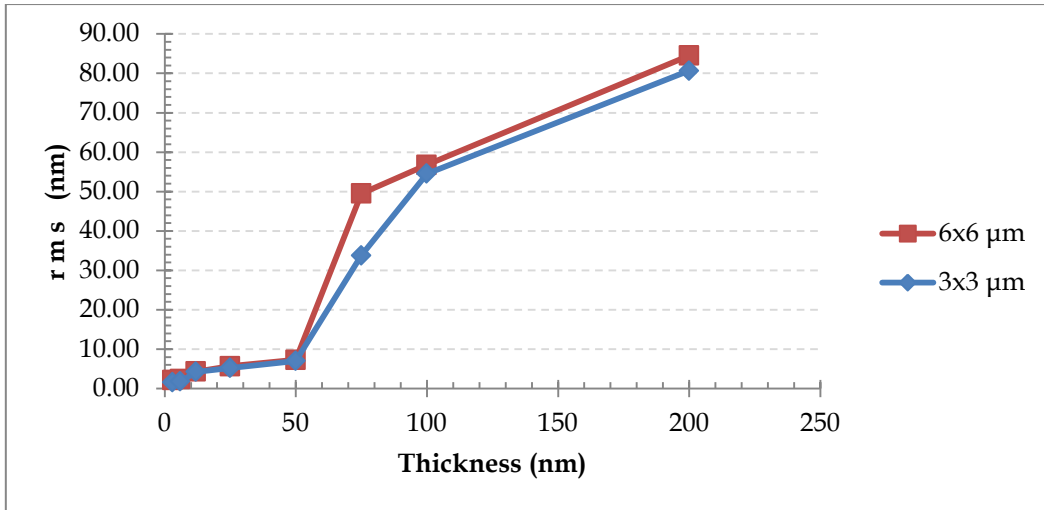
Εικόνα 72: AFM για το δείγμα BM_67__(1.5×1.5 nm)__ Kapton/Bi (50nm)/80 °C

3.5.5 Συσχετίσεις - Συμπεράσματα

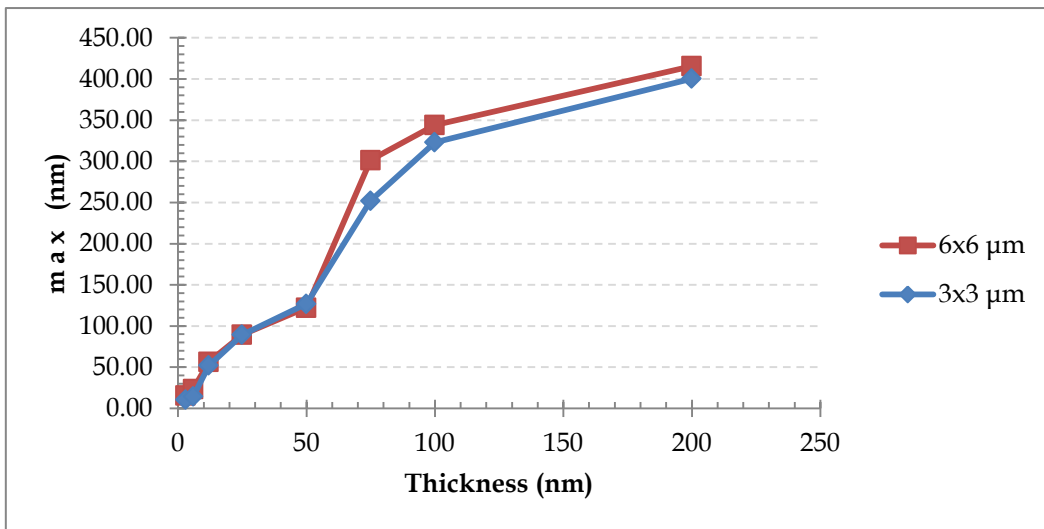
Εκτός των παραπάνω διαγραμμάτων που παρουσιάστηκαν, είναι δυνατή η εξαγωγή στατιστικών στοιχείων της συμπεριφοράς των δειγμάτων μέσω του AFM. Στον Πίνακα 7 και 8 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά κάποια από τα στοιχεία του εργαλείου της ανάλυσης τραχύτητας των δειγμάτων (roughness analysis). [36][58]

A/A	Sample Name	Substrate	Thick (nm)	Time of sputtering (sec)	AFM					
					RMS (nm)		max (nm)		Mean Diameter(nm)	
					6x6μm	3x3μm	6x6μm	3x3μm	6x6μm	3x3μm
1	BM 65	KAPTON	3	18	2.1232	1.5987	15.6654	10.6555	32.4521	27.4321
2	BM 64	KAPTON	6	36	2.4349	1.8147	23.6880	14.7580	40.4576	32.4231
3	BM 59	KAPTON	12	72	4.3245	4.2336	56.5880	52.1700	47.6573	35.6324
4	BM 60	KAPTON	25	150	5.6841	5.2134	89.4880	89.5820	55.7563	43.9834
5	BM 61	KAPTON	50	300	7.3087	7.0162	122.3880	126.9940	74.9746	63.4523
6	BM 66	KAPTON	75	450	49.5117	33.7662	399.5940	252.2020	259.6733	200.7648
7	BM 62	KAPTON	100	600	56.7712	54.5446	344.1340	323.1720	329.6721	300.7637
8	BM 63	KAPTON	200	1200	36.1587	24.7969	415.7620	400.4562	401.7612	391.6573

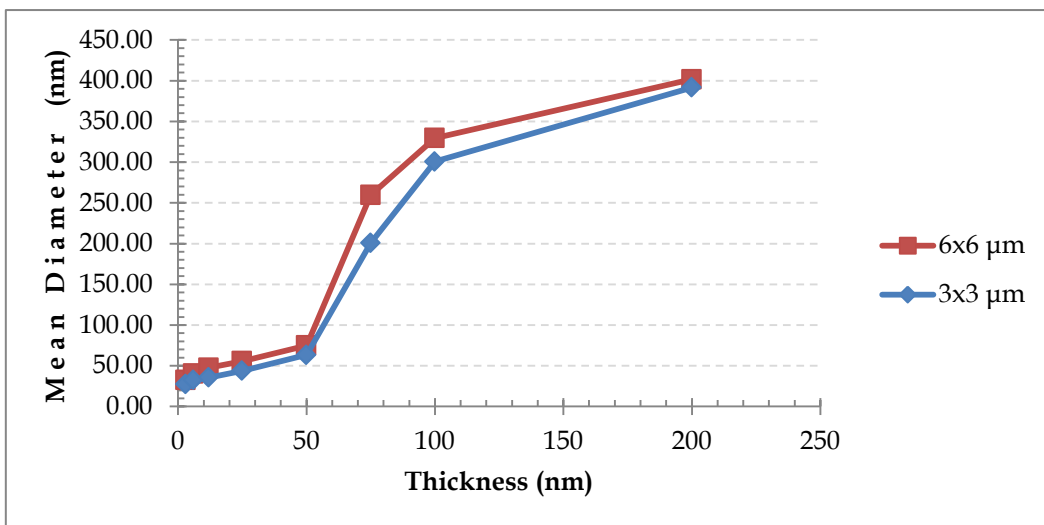
Πίνακας 7: Μετρήσεις μέσω AFM των RT δειγμάτων



Διάγραμμα 15: Συσχέτιση RMS vs T για τα δείγματα RT



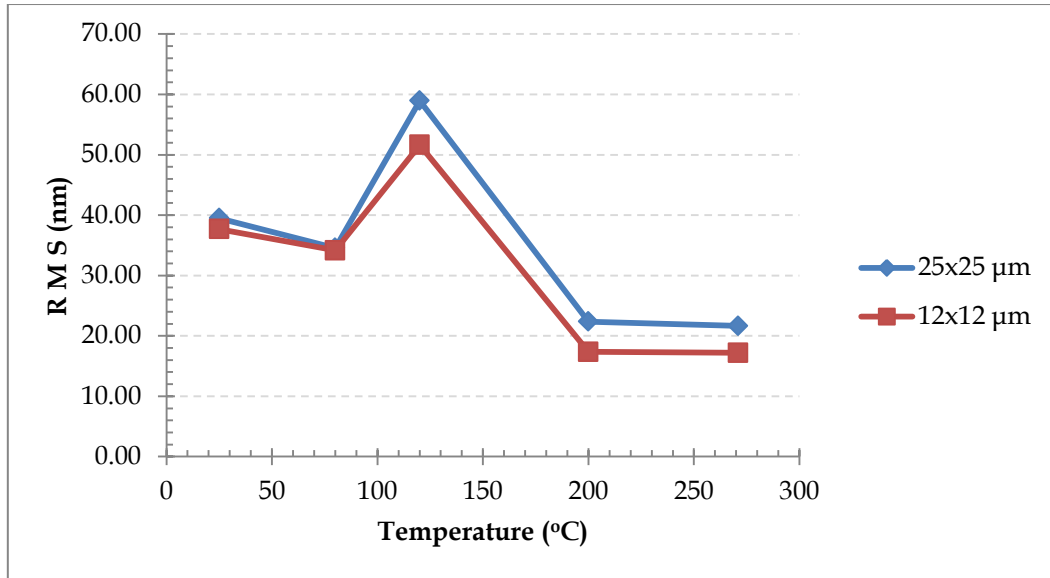
Διάγραμμα 16: Συσχέτιση MAX vs T για τα δείγματα RT



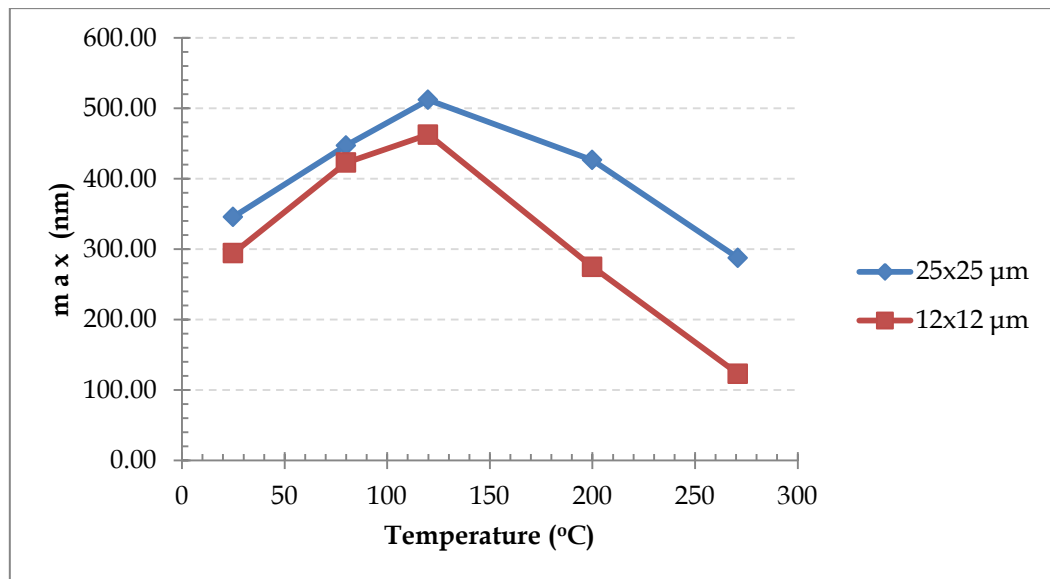
Διάγραμμα 17: Συσχέτιση Mean Diameter vs T για τα δείγματα RT

A/A	Sample Name	Substrate	Thick (nm)	Time of sputtering (sec)	Heating (°C)	AFM					
						RMS (nm)		max (nm)		Mean Diameter(nm)	
						25x25μm	12x12μm	25x25μm	12x12μm	25x25μm	12x12μm
1	BM 72	KAPTON	50	88	25	39.4901	37.6896	345.9200	294.5960	294.4532	282.7665
2	BM 71	KAPTON	50	88	80	34.5681	34.1589	447.3460	423.0940	294.7632	235.6455
3	BM 68	KAPTON	50	88	120	58.9421	51.6347	512.1120	462.7620	392.6452	376.7565
4	BM 69	KAPTON	50	88	200	22.3721	17.3444	426.5720	275.0440	294.6574	141.3333
5	BM 70	KAPTON	50	88	271	21.6544	17.1818	287.6400	123.1400	294.7534	235.5643

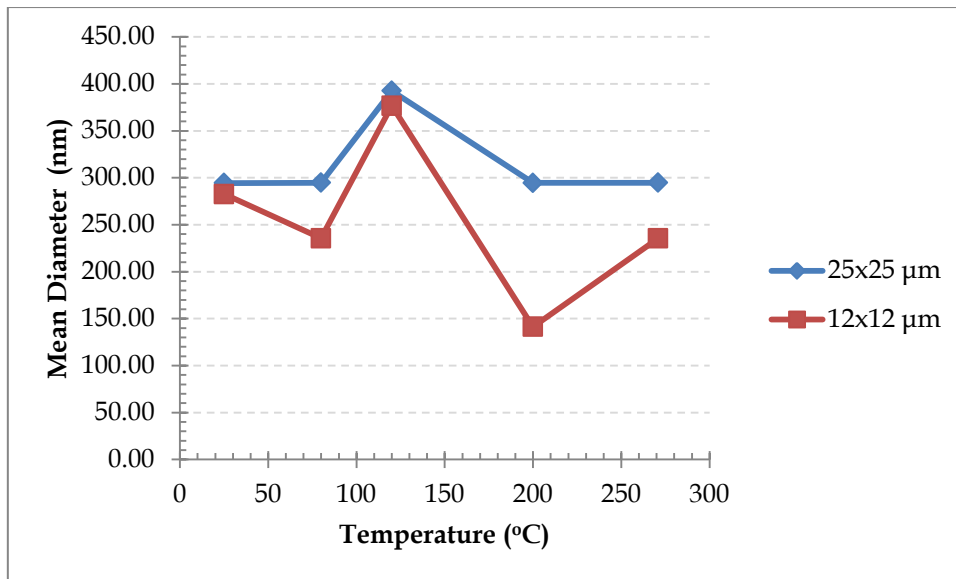
Πίνακας 8: Μετρήσεις μέσω AFM των δειγμάτων heating



Διάγραμμα 18: Συσχέτιση RMS vs T για τα δείγματα Heating



Διάγραμμα 19: Συσχέτιση MAX vs T για τα δείγματα Heating



Διάγραμμα 20: Συσχέτιση Mean Diameter vs T για τα δείγματα Heating

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) επιβεβαίωσαν την νανοκοκκώδη δομή των αποθέσεων του βισμούθιου, με προσδευτική μεταβολή της μορφολογίας των κόκκων και της υφής των δειγμάτων από RT σε 271 °C. Ιδιαίτερα στους 271 °C (σημείο τήξης του βισμούθιου), παρουσιάζονται ομοιόμορφες κρυσταλλικές δομές.

Απεδείχθη ότι το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης είναι ένα καλό εργαλείο μέσω του οποίου είναι δυνατόν να υπολογιστεί η τραχύτητα (roughness) των δειγμάτων. Ειδικά η δυνατότητα της τρισδιάστατης απεικόνισης της υφής των δειγμάτων, δίνει ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι άλλων μεθόδων εξέτασης αυτού του είδους. [32]

Το δυσκολότερο στάδιο αυτού του είδους της εξέτασης ήταν η τοποθέτηση του μοχλοβραχίονα (tips) και εν συνεχεία το κεντράρισμα της ακτίνας του laser στην ακίδα αυτού. Λόγω της μεγάλης ευαισθησίας της ακίδας του tips απαιτούνταν λεπτοί χειρισμοί. Τυχόν λάθη ή απροσεξίες είχαν ως αποτέλεσμα είτε καταστροφή όλου του tips, είτε αποτυχία κατάλληλης προσαρμογής.

Από την ανάλυση της τραχύτητας των RT δειγμάτων (roughness analysis) προέκυψε μία σταδιακή αύξηση των παραμέτρων Root Mean Square (rms), Max και Mean Diameter όσο αυξάνεται το πάχος της εναπόθεσης. Το παραπάνω χαρακτηριστικό εμφανίστηκε τόσο στη σάρωση των 6×6 μm όσο και στην 3×3 μm. Επίσης, αν συγκρίνουμε τις σαρώσεις μεταξύ τους (6×6 μm και 3×3 μm) παρατηρείτε μία μόνιμη διαφορά των εν λόγω χαρακτηριστικών, με μεγαλύτερες τιμές αυτές της σάρωσης 6×6 μm.

Από την ανάλυση της τραχύτητας των Heating δειγμάτων (roughness analysis) προέκυψε μία αρχική αύξηση των παραμέτρων Root Mean Square (rms), Max και Mean Diameter έως τη θερμοκρασία των 120 °C και στη συνέχεια μία σταδιακή μείωση των εν λόγω παραμέτρων, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της εναπόθεσης. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά εμφανίστηκαν τόσο στη σάρωση των 25×25 μm όσο και στην 12×12 μm . Επίσης, αν συγκρίνουμε τις σαρώσεις μεταξύ τους (25×25 μm και 12×12 μm) παρατηρείται μία μόνιμη διαφορά των εν λόγω χαρακτηριστικών, με μεγαλύτερες τιμές αυτές της σάρωσης 25×25 μm .

3.5 Εξέταση δειγμάτων μέσω PPMS

3.5.1 Σκοπός

Το βισμούθιο είναι ισχυρό διαμαγνητικό υλικό και παρουσιάζει μεγάλη μαγνητοαντίσταση. [47] Σκοπός της ανάλυσης αυτής ήταν να μελετηθούν οι ιδιότητες μαγνητοαγωγιμότητας (magnetotransport) στα παρασκευασθέντα δείγματα με χρήση του οργάνου PPMS της Quantum Design.

Το PPMS (Physical Property Measurement System) είναι ένα σύστημα το οποίο ψύχεται κατά τη λειτουργία του από υγρό ήλιο και μπορεί να εκτελέσει πληθώρα θερμικών, ηλεκτρικών και μαγνητικών μετρήσεων και δοκιμών. [44]

3.5.2 Οργανολογία

Για την ανάλυση των δειγμάτων έγινε χρήση του PPMS 6000 Controller της εταιρείας Quantum Design[42] του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας και Νανουλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».



Εικόνα 73: Σύστημα PPMS 6000 Controller της Quantum Design

3.5.3 Πειραματική διαδικασία

Λόγω βλάβης του μηχανήματος έγιναν μετρήσεις μόνο σε δύο δείγματα και συγκεκριμένα στα BM_70 (στους 271 °C) και BM_72 (RT).

Πριν την εισαγωγή του δείγματος για μέτρηση, γίνεται ένας έλεγχος της στερέωσης και της συνδεσμολογίας του με ένα ειδικό δοκιμαστικό κουτί. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στα ειδικά puck και έγινε η σύνδεσή τους με τη τεχνική van der Pauw. [29][59]



Εικόνα 74: Τοποθέτηση του δείγματος στο ειδικό δοκιμαστικό κουτί ελέγχου της σύνδεσης των επαφών

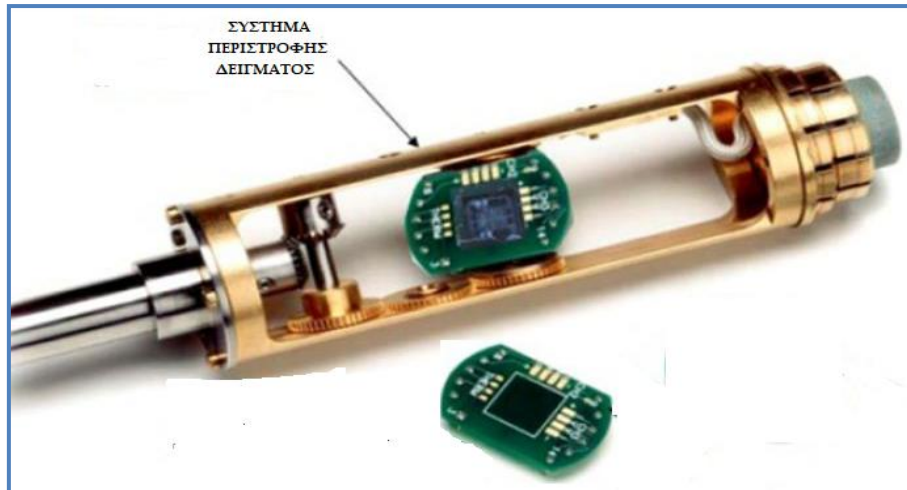
Αρχικά έγινε προσπάθεια να γίνουν οι αντίστοιχες συνδέσεις με ειδικό μηχάνημα wire bonder της εταιρείας West Bond. [60]



Εικόνα 75: Μηχάνημα wire bonder της εταιρείας West Bond

Όμως όταν το δείγμα τοποθετούνταν στον ειδικό θάλαμο του PPMS, μετά από κάποιες ώρες μετρήσεων αυτές διακόπτονταν λόγω αστοχίας των συνδέσεων. Τελικά στα δύο δείγματα που εκτελέστηκαν οι μετρήσεις, έγιναν οι συνδέσεις με καλαΐ.

Το δείγμα πάνω στην κεφαλή μετρήσεων εισάγεται στον θάλαμο μετρήσεων με τη βοήθεια ενός καθετήρα. Στο κάτω μέρος του θαλάμου μετρήσεων βρίσκεται το βύσμα σύνδεσης το οποίο έχει 12 υποδοχές για τις ακίδες της κεφαλής μετρήσεων πάνω στην οποία είναι συνδεδεμένο το δείγμα. Με αυτόν τον τρόπο γίνονται οι ηλεκτρικές μετρήσεις εντός του δοχείου του συστήματος.



Εικόνα 76: Τοποθέτηση του δείγματος στον ειδικό καθετήρα [43]

Μετά την εισαγωγή του δείγματος στο μηχάνημα και την σταθεροποίηση της θερμοκρασίας, μέσω ειδικού λογισμικού προγραμματίζονται οι είδους μετρήσεις θα εκτελεστούν.

3.5.4 Μετρήσεις

Στο παρακάτω πίνακα φαίνονται όλες οι μετρήσεις που εκτελέστηκαν στο μηχάνημα PPMS του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας και Νανουλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»:

Α/Α	ΔΕΙΓΜΑ	ΕΙΔΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	ΓΩΝΙΑ	ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ	ΠΑΡ/ΣΕΙΣ
(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)	(στ)	(ζ)
1	BM_72	$R_{xx}(T)$	-	$90^\circ \& 180^\circ$	0 & 750 & 1500 Oe	
2	BM_72	$R_{xx}(H)$	10K	$90^\circ \& 180^\circ$	-	
3	BM_72	$R_{xx}(H)$	20K	$90^\circ \& 180^\circ$	-	
4	BM_72	$R_{xx}(H)$	50K	$90^\circ \& 180^\circ$	-	
5	BM_72	$R_{xx}(H)$	100K	$90^\circ \& 180^\circ$	-	
6	BM_72	$R_{xx}(H)$	200K	$90^\circ \& 180^\circ$	-	
7	BM_72	$R_{xx}(H)$	300K	$90^\circ \& 180^\circ$	-	
8	BM_72	$R_{xx}(\Theta)$	10K	-	0 Oe-6000 Oe	
9	BM_72	$R_{xx}(\Theta)$	20K	-	0 Oe-6000 Oe	
10	BM_72	$R_{xx}(\Theta)$	50K	-	0 Oe-6000 Oe	
11	BM_72	$R_{xx}(\Theta)$	100K	-	0 Oe-6000 Oe	
12	BM_72	$R_{xx}(\Theta)$	200K	-	0 Oe-6000 Oe	
13	BM_72	$R_{xx}(\Theta)$	300K	-	0 Oe-6000 Oe	
14	BM_70	$R_{xx}(T)$	-	$90^\circ \& 180^\circ$	0 & 750 & 1500 Oe	
15	BM_70	$R_{xx}(H)$	10K	$90^\circ \& 180^\circ$	-	
16	BM_70	$R_{xx}(H)$	20K	$90^\circ \& 180^\circ$	-	
17	BM_70	$R_{xx}(H)$	50K	$90^\circ \& 180^\circ$	-	

(α)	(β)	(γ)	(δ)	(ε)	(στ)	(ζ)
18	BM_70	$R_{xx}(H)$	100K	$90^\circ \& 180^\circ$	-	
19	BM_70	$R_{xx}(H)$	200K	$90^\circ \& 180^\circ$	-	
20	BM_70	$R_{xx}(H)$	300K	$90^\circ \& 180^\circ$	-	
21	BM_70	$R_{xx}(\Theta)$	10K	-	0 Oe-6000 Oe	
22	BM_70	$R_{xx}(\Theta)$	20K	-	0 Oe-6000 Oe	
23	BM_70	$R_{xx}(\Theta)$	50K	-	0 Oe-6000 Oe	
24	BM_70	$R_{xx}(\Theta)$	100K	-	0 Oe-6000 Oe	
25	BM_70	$R_{xx}(\Theta)$	200K	-	0 Oe-6000 Oe	
26	BM_70	$R_{xx}(\Theta)$	300K	-	0 Oe-6000 Oe	

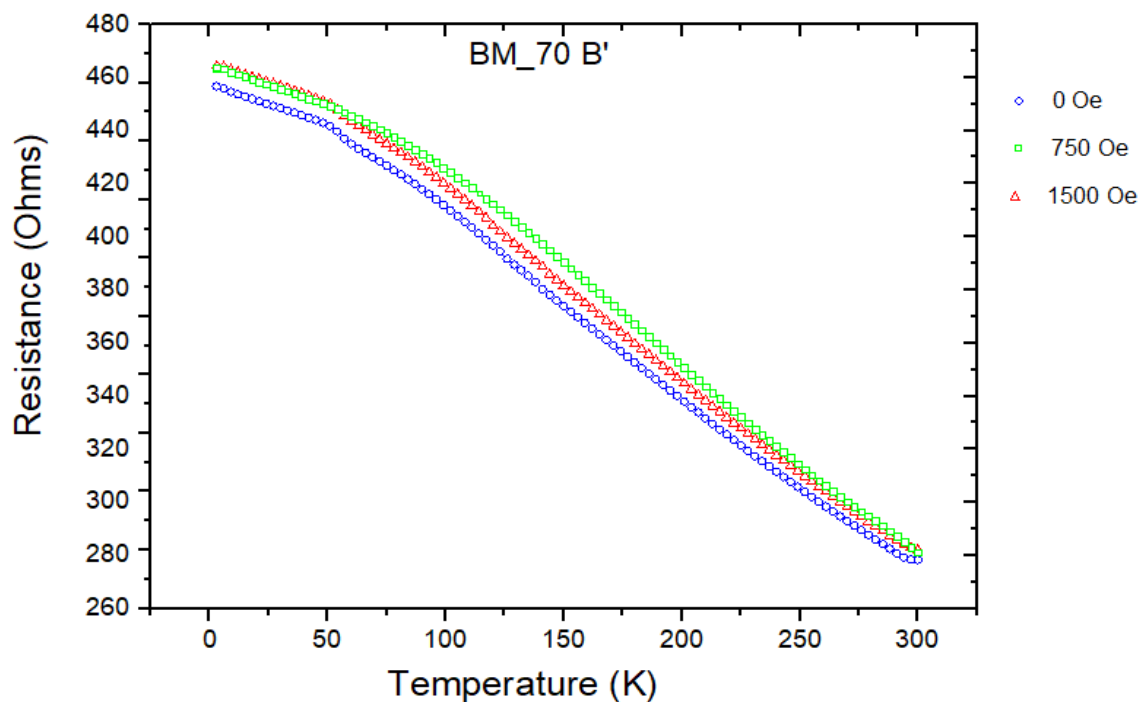
Πίνακας 9: Μετρήσεις που εκτελέστηκαν στο μηχάνημα PPMS

Σχολιασμός:

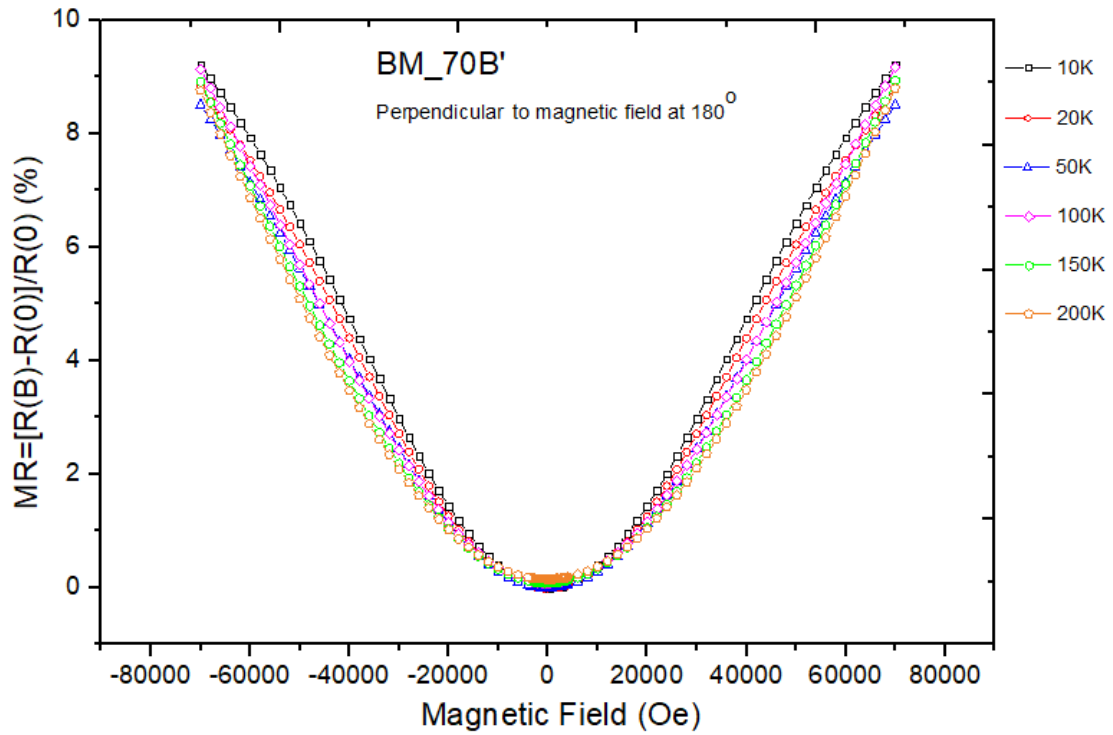
Το είδος των μετρήσεων καθορίζεται από τον χειριστή μέσω ειδικού λογισμικού. Μπορεί να γίνει προγραμματισμός ή και παρακολούθηση της πορείας των μετρήσεων από απόσταση (remote control) για το μηχάνημα αυτό.

3.5.5 Συσχετίσεις - Συμπεράσματα

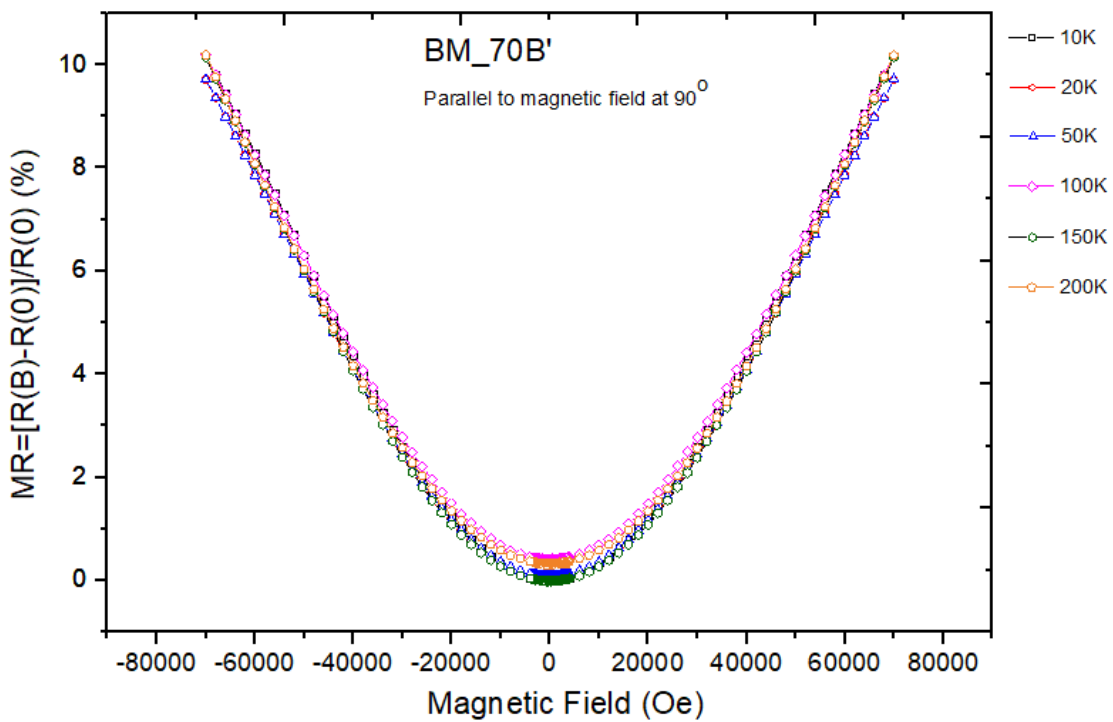
Μετά από την επεξεργασία των μετρήσεων με το λογισμικό Origin 2016, προέκυψαν διάφορα διαγράμματα. Λόγω της μεγάλης ποσότητας αυτών σε αριθμό (140 διαγράμματα), παρουσιάζονται κάποια από αυτά.



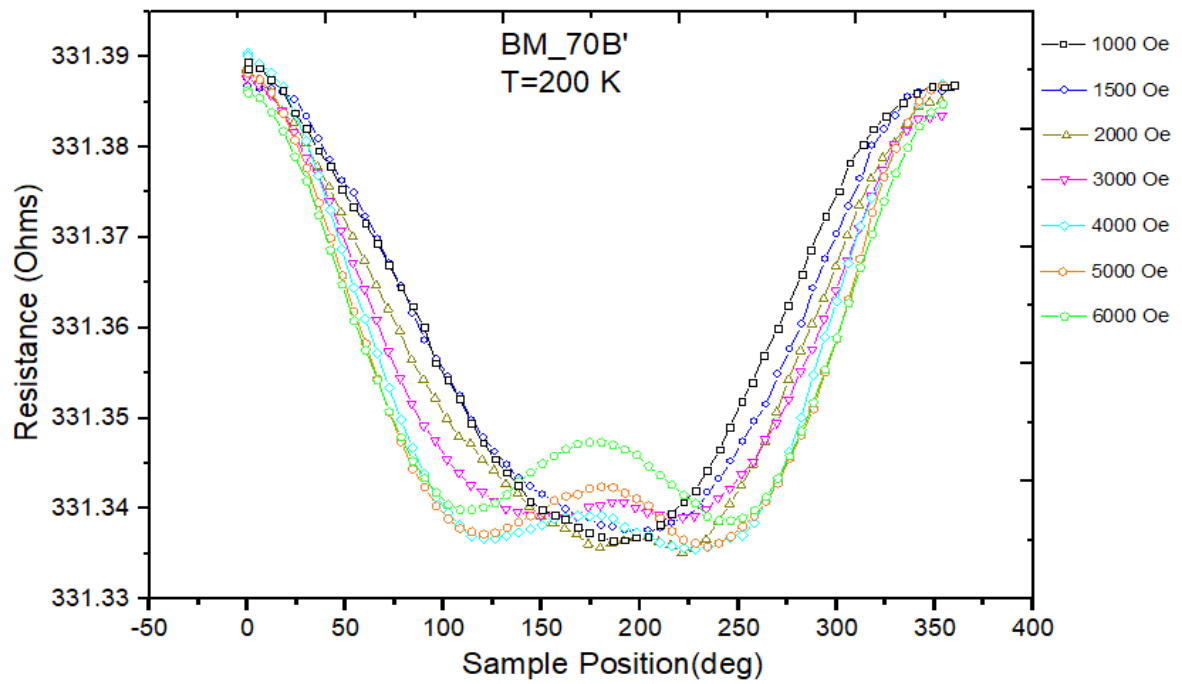
Διάγραμμα 21: R vs T για το δείγμα BM_70



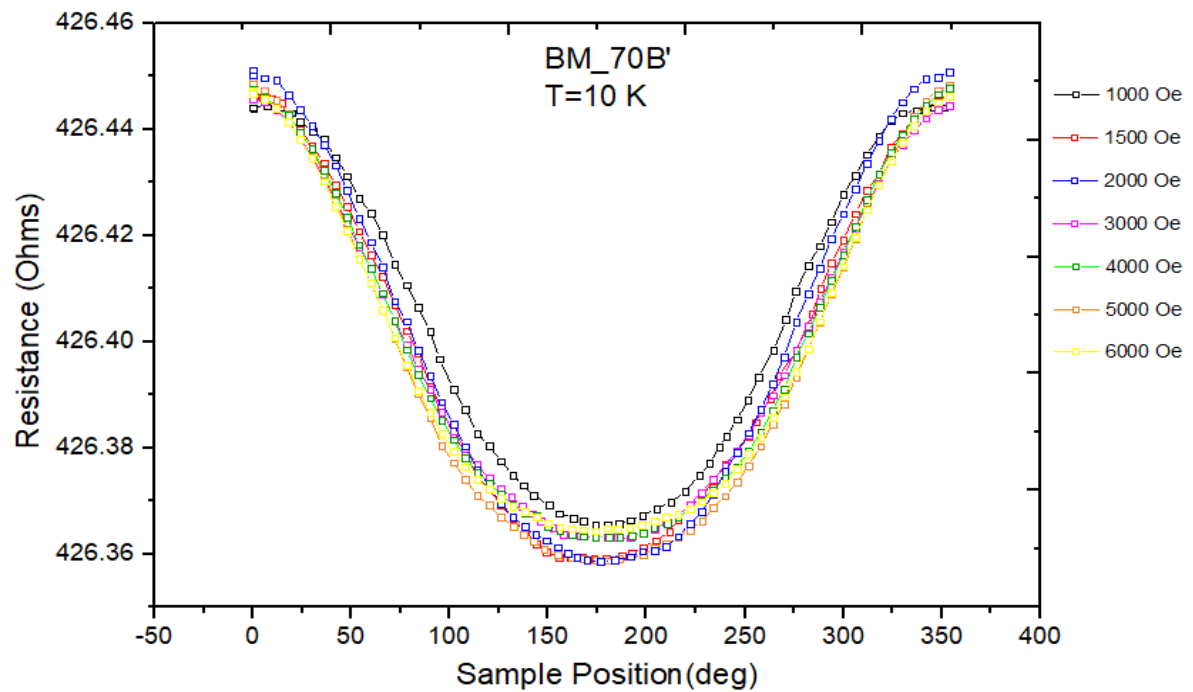
Διάγραμμα 22: MR vs H στις 180° για το δείγμα BM_70



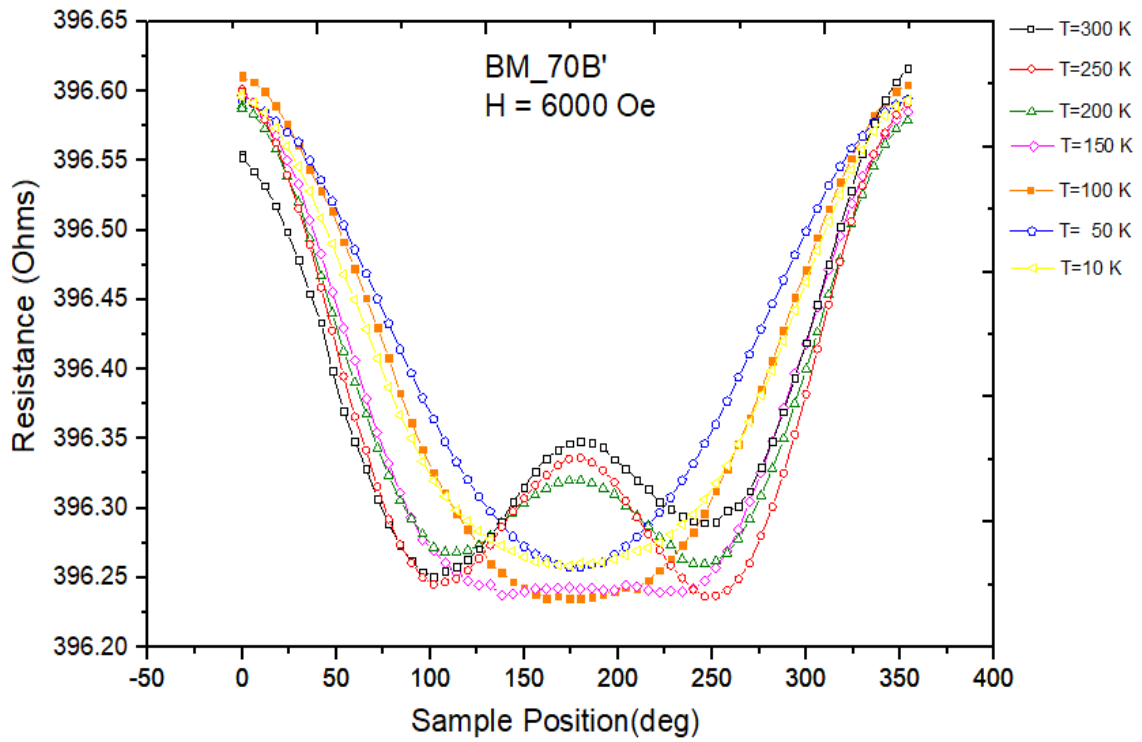
Διάγραμμα 23: MR vs H στις 90° για το δείγμα BM_70



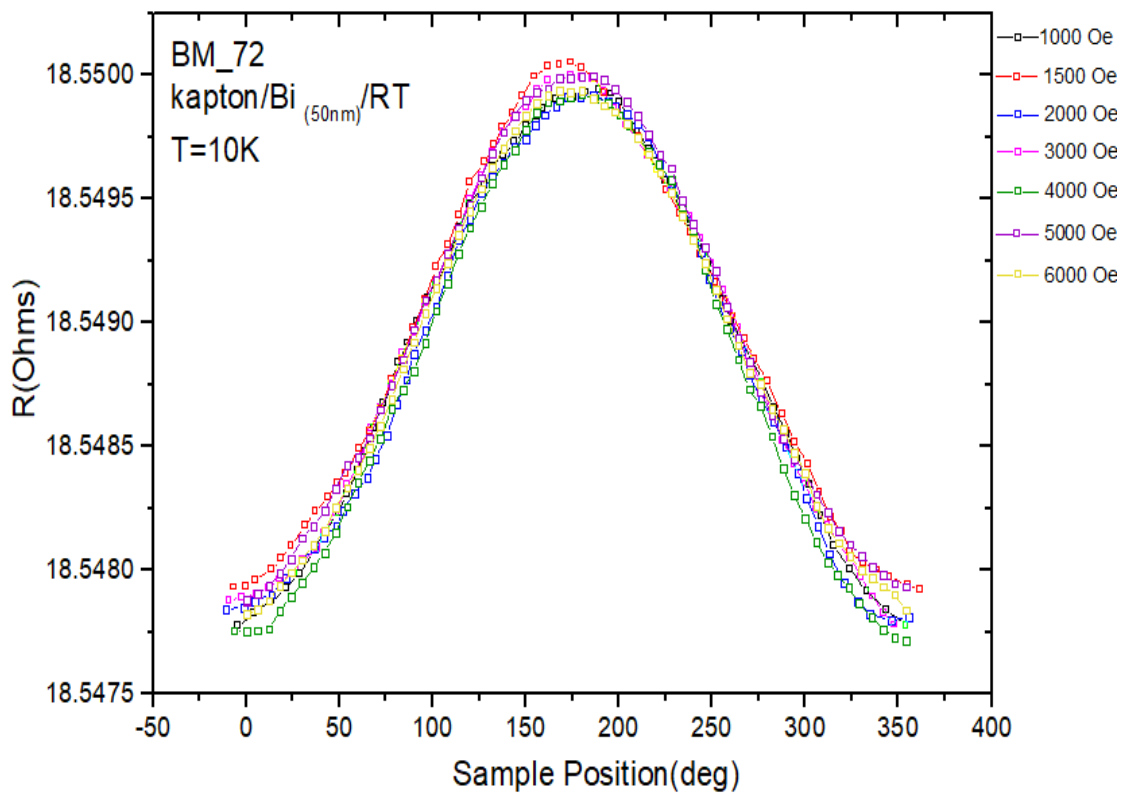
Διάγραμμα 24: R vs Θ για T=200K για το δείγμα BM_70



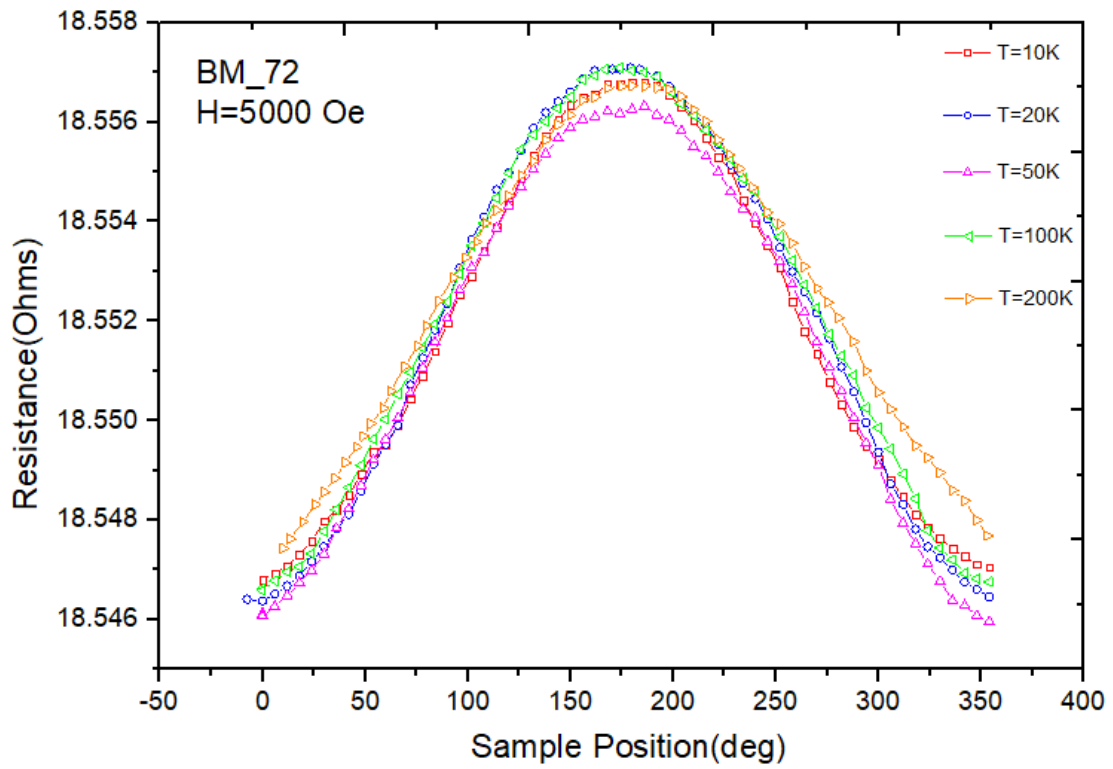
Διάγραμμα 25: R vs Θ για T=10K για το δείγμα BM_70



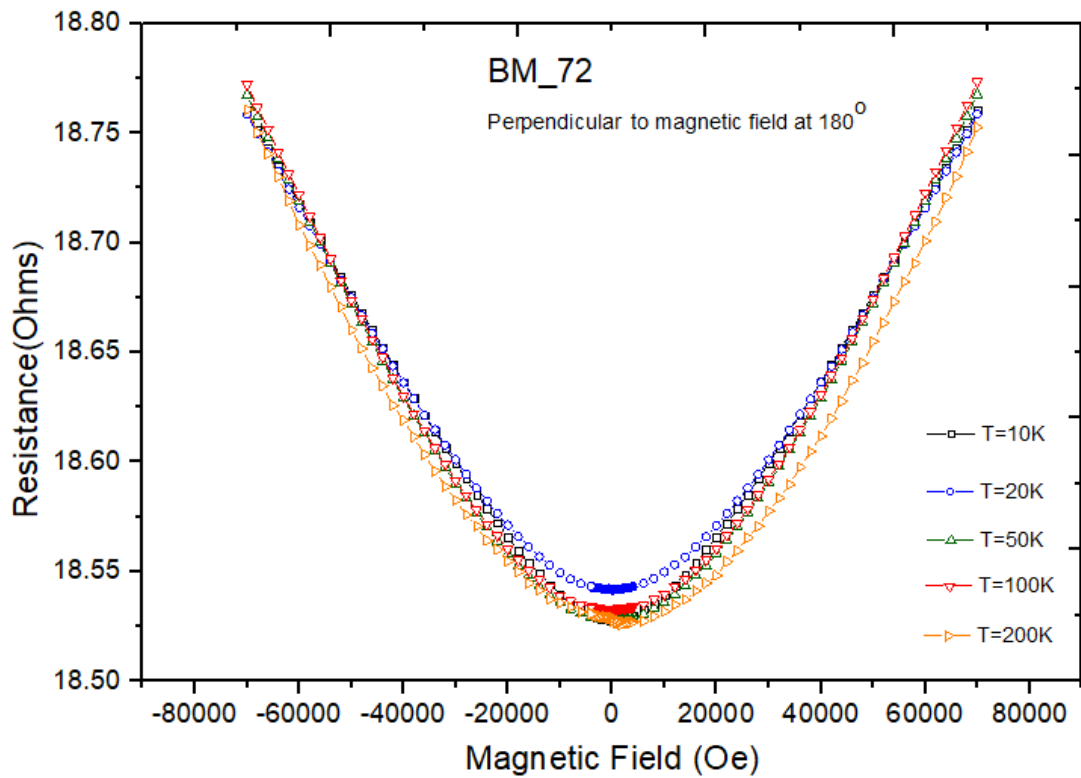
Διάγραμμα 26: R vs Θ για H=6000 Oe για το δείγμα BM_70



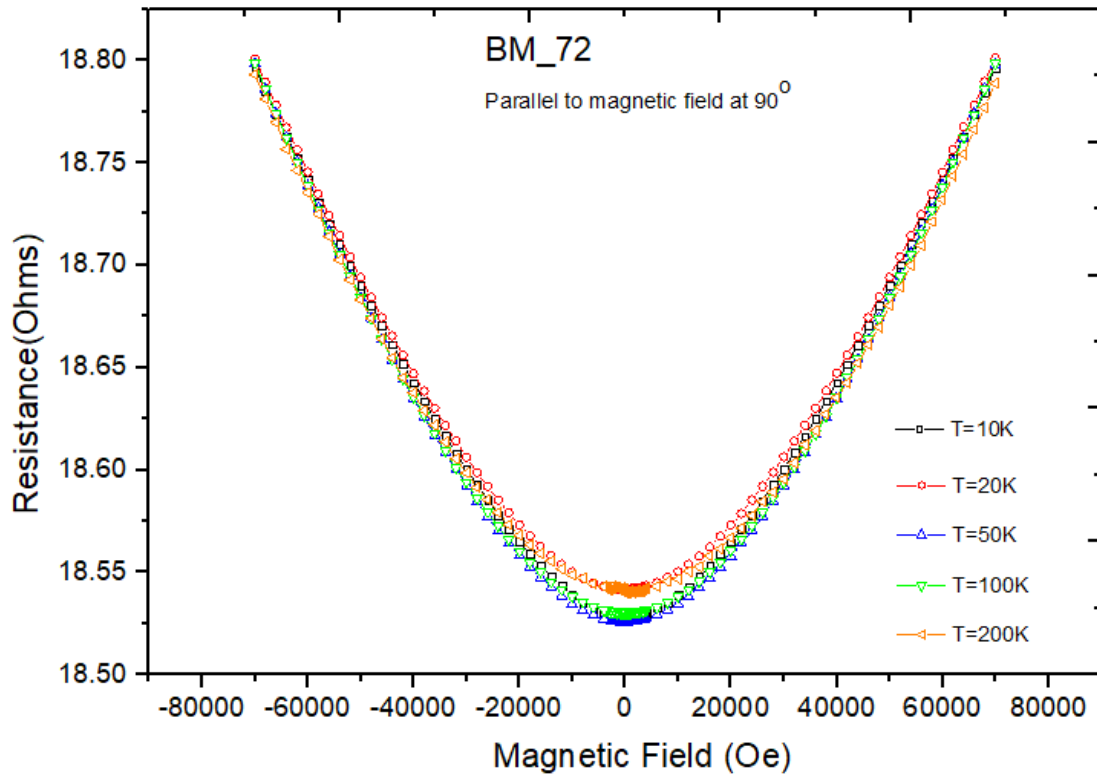
Διάγραμμα 27: R vs Θ για T=10K για το δείγμα BM_72



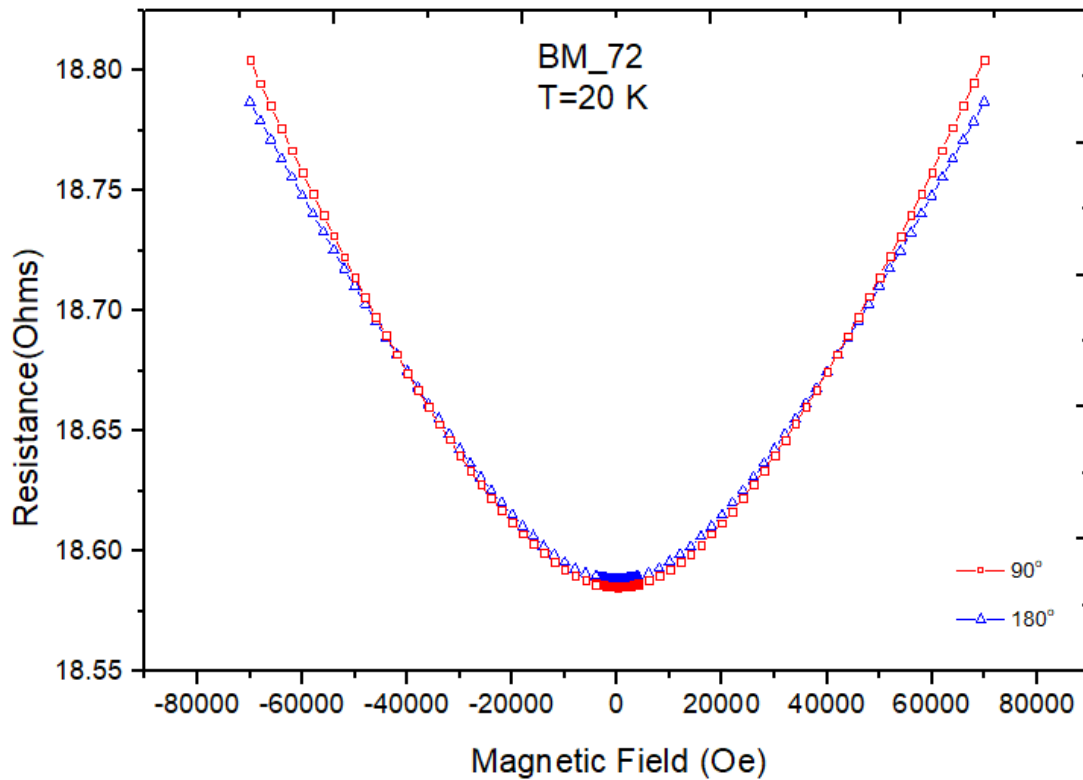
Διάγραμμα 28: R vs Θ για H=5000 Oe για το δείγμα BM_72



Διάγραμμα 29: R vs H στις 180° για το δείγμα BM_72



Διάγραμμα 30: R vs H στις 90° για το δείγμα BM_72



Διάγραμμα 31: R vs H για $T=20K$ για το δείγμα BM_72

Οι μετρήσεις της αντίστασης (R) και της μαγνητοαντίστασης (MR) με PPMS υποδεικνύουν συστηματικές μεταβολές στη γωνιακή εξάρτηση του MR. [61]

Επίσης έχουμε την εμφάνιση μιας γραμμικότητας στην αντίσταση των δειγμάτων βισμούθιου σε πεδία άνω του 0.2 Tesla. [5]

Οι συσχετίσεις του μαγνητικού πεδίου σε εύκαμπτο υπόστρωμα (karton) με βάση το βισμούθιο, έχουν το πλεονέκτημα ότι παρουσιάζουν μια γραμμική χαρακτηριστική καμπύλη σε ένα μεγάλο εύρος μαγνητικού πεδίου και έχουν μια σημαντική ευαισθησία κάθετη στο επίπεδο του φιλμ. [51]

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειραματικού μέρους της μεταπτυχιακής εργασίας, παρασκευάστηκαν λεπτά υμένα βισμούθιου με την τεχνική του DC Sputtering χρησιμοποιώντας εύκαμπτο υπόστρωμα karton. Οχτώ από αυτά παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (RT) και σε πάχη που κυμαίνονταν από 12 nm έως 200 nm. Τα υπόλοιπα έξι παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από RT έως 271 °C και πάχους όλα 50 nm.

Τα διαγράμματα XRD των οκτώ δειγμάτων που έγιναν σε RT (διαφορετικά πάχη), είχαν πολύ θόρυβο λόγω του μικρού πάχους εναπόθεσης (<50nm), ενώ στα υπόλοιπα τέσσερα (BM_61, BM_62, BM_63, BM_66), δεν παρατηρήθηκε κάποια συσχέτιση. Προτιμητέα κρυσταλλογραφική διεύθυνση σε όλα αυτά τα δείγματα ήταν η (003).

Οι κύριες κορυφές περίθλασης που παρατηρήθηκαν στις σαρώσεις XRD των Heating δειγμάτων είναι η (003) στη θέση $2\theta = 22.468^\circ$ και η (012) στη θέση $2\theta = 27.165^\circ$. Τα διαγράμματα XRD έδειξαν ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από RT στους 271 °C, παρατηρείται βαθμιαία μείωση της κορυφής (003) και βαθμιαία άνοδος της κορυφής (012). Επίσης έχουμε μία σταδιακή μείωση της κορυφής (006) καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από RT στους 271 °C. Προτιμητέα κρυσταλλογραφική διεύθυνση λοιπόν αρχικά σε RT είναι η (003), ενώ σταδιακά στους 271°C είναι η (012).

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) αποκάλυψαν μια νανοκοκκώδη δομή, με προοδευτική μεταβολή της μορφολογίας των κόκκων και της υφής των δειγμάτων, που παρουσιάζουν ένα μίγμα λεπτών κόκκων και λόφων από RT σε 271 °C. Ιδιαίτερα στους 271 °C (σημείο τήξης του βισμούθιου), παρουσιάζονται ομοιόμορφες κρυσταλλικές δομές.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) επιβεβαίωσαν την νανοκοκκώδη δομή των αποθέσεων του βισμούθιου, με προοδευτική μεταβολή της μορφολογίας των κόκκων και της υφής των δειγμάτων από RT σε 271 °C. Ιδιαίτερα στους 271 °C (σημείο τήξης του βισμούθιου) παρουσιάζονται ομοιόμορφες κρυσταλλικές δομές.

Απεδείχθη ότι το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) είναι ένα καλό εργαλείο μέσω του οποίου είναι δυνατόν να υπολογιστεί η τραχύτητα (roughness) των δειγμάτων. Ειδικά η δυνατότητα της τρισδιάστατης

απεικόνισης της υφής των δειγμάτων, δίνει ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι άλλων μεθόδων εξέτασης αυτού του είδους.

Το δυσκολότερο στάδιο της εξέτασης των δειγμάτων μέσω του AFM ήταν η τοποθέτηση του μοχλοβραχίονα (tip) και εν συνεχεία το κεντράρισμα της ακτίνας του laser στην ακίδα αυτού. Λόγω της μεγάλης ευαισθησίας της ακίδας του tips απαιτούνταν λεπτοί χειρισμοί. Τυχόν λάθη ή απροσεξίες είχαν ως αποτέλεσμα είτε καταστροφή όλου του tips είτε αποτυχία κατάλληλης προσαρμογής.

Από την ανάλυση της τραχύτητας μέσω του AFM των RT δειγμάτων (roughness analysis) προέκυψε μία σταδιακή αύξηση των παραμέτρων Root Mean Square (rms), Max και Mean Diameter όσο αυξάνεται το πάχος της εναπόθεσης. Το παραπάνω χαρακτηριστικό εμφανίστηκε τόσο στη σάρωση των $6 \times 6 \mu\text{m}$ όσο και στην $3 \times 3 \mu\text{m}$. Επίσης, αν συγκρίνουμε τις σαρώσεις μεταξύ τους ($6 \times 6 \mu\text{m}$ και $3 \times 3 \mu\text{m}$) παρατηρείτε μία μόνιμη διαφορά των εν λόγω χαρακτηριστικών, με μεγαλύτερες τιμές αυτές της σάρωσης $6 \times 6 \mu\text{m}$.

Από την ανάλυση της τραχύτητας μέσω του AFM των Heating δειγμάτων (roughness analysis) προέκυψε μία αρχική αύξηση των παραμέτρων Root Mean Square (rms), Max και Mean Diameter έως τη θερμοκρασία των $120 \text{ }^\circ\text{C}$ και στη συνέχεια μία σταδιακή μείωση των εν λόγω παραμέτρων, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της εναπόθεσης. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά εμφανίστηκαν τόσο στη σάρωση των $25 \times 25 \mu\text{m}$ όσο και στην $12 \times 12 \mu\text{m}$. Επίσης, αν συγκρίνουμε τις σαρώσεις μεταξύ τους ($25 \times 25 \mu\text{m}$ και $12 \times 12 \mu\text{m}$) παρατηρείται μία μόνιμη διαφορά των εν λόγω χαρακτηριστικών, με μεγαλύτερες τιμές αυτές της σάρωσης $25 \times 25 \mu\text{m}$.

Οι μετρήσεις της αντίστασης (R) και της μαγνητοαντίστασης (MR) με PPMS υποδεικνύουν συστηματικές μεταβολές στη γωνιακή εξάρτηση του MR. Επίσης έχουμε την εμφάνιση μιας γραμμικότητας στην αντίσταση των δειγμάτων βισμούθιου σε πεδία άνω του 0.2 Tesla . Οι συσχετίσεις του μαγνητικού πεδίου σε εύκαμπτο υπόστρωμα (kapton) με βάση το βισμούθιο, έχουν το πλεονέκτημα ότι παρουσιάζουν μια γραμμική χαρακτηριστική καμπύλη σε ένα μεγάλο εύρος μαγνητικού πεδίου και έχουν μια σημαντική ευαισθησία κάθετη στο επίπεδο του φιλμ.

Για την περαιτέρω έρευνα επί των θεμάτων που εξετάστηκαν στην εργασία αυτή, θα μπορούσαν να προταθούν τα παρακάτω:

1. Έρευνα κατά πόσο η κάμψη των παρασκευασθέντων δειγμάτων επηρεάζει τις μαγνητικές ιδιότητές τους. ^{[20][19]}
2. Παρασκευή δειγμάτων ίδιων χαρακτηριστικών σε διαφορετικό εύκαμπτο υπόστρωμα και σύγκρισή τους με αυτά του karton. ^[48]
3. Μέτρηση και των υπολοίπων δειγμάτων μέσω του PPMS.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, "CHAPTER 4 Thin Film Materials Technology," *Thin Film Mater. Technol.*, pp. 115-189, 2004.
- [2] «De Magnete», William Gilbert, translation published 1893 by Fleury Mottelay, 1958.
- [3] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 1991.
- [4] IMA, "List of Internationale Mineralogical Association." 2018.
- [5] C. Yang, "A Study of Electrical Properties in Bismuth Thin Films," <http://www.phys.ufl.edu/REU/2008/reports/yang.pdf>, 2008.
- [6] D. H. Kim, S. H. Lee, J. K. Kim, and G. H. Lee, "Structure and electrical transport properties of bismuth thin films prepared by RF magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 10, pp. 3525-3531, 2006.
- [7] D. L. Smith and D. W. Hoffman, "Thin- Film Deposition: Principles and Practice," *Phys. Today*, vol. 49, no. 4, pp. 60-62, 1996.
- [8] M. Henini, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, vol. 31, 2000.
- [9] J. E. Mark, "Polymer Data," Oxford Univ. Press, p. 1264, 1999.
- [10] Ν. Σιάδου, "Εναπόθεση και Χαρακτηρισμός μαγνητο-ηλεκτρικών υμενίων," Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2014.
- [11] S. A. Stanley, C. Stuttle, A. J. Caruana, M. D. Cropper, and A. S. O. Walton, "An investigation of the growth of bismuth whiskers and nanowires during physical vapour deposition," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 43, 2012.
- [12] M. Winkler, "Nanostructured thermoelectrics fabricated by MBE and sputtering," Tübingen, pp. 1-139, 2014.
- [13] S.-Q. Shen, *Topological Insulators, The Physics of Spin Helicity in Quantum Transport*, 2017.
- [14] M. Zhou, W. Ming, Z. Liu, Z. Wang, P. Li, and F. Liu, "Epitaxial growth of large-gap quantum spin Hall insulator on semiconductor surface," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 111, no. 40, pp. 14378-14381, 2014.
- [15] S. Q. Shen, *Topological Insulators*, 2012.
- [16] "Palmer R. J., *Polyamides, Plastics. Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*, 2002."

- [17] A. Bedoya-Pinto, M. Donolato, M. Gobbi, L. E. Hueso, and P. Vavassori, "Flexible spintronic devices on Kapton," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 6, 2014.
- [18] *Scanning Probe/ Atomic Force Microscopy: Technology Overview and Update*, Veeco, 2005.
- [19] A. Nathan et al., "Flexible electronics: The next ubiquitous platform," *Proc. IEEE*, vol. 100, pp. 1486–1517, 2012.
- [20] T. Meydan and H. Kockar, "The influence of production conditions on the magnetic properties of sputtered and laser deposited thin films," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 6, no. 2, pp. 633–636, 2004.
- [21] G. Specifications, "Dupont™ kapton®," vol. 50, p. 38497, 2014.
- [22] P. Film, "Dupont™ kapton®," vol. 5213, pp. 1–4.
- [23] D. Akinwande, N. Petrone, and J. Hone, "Two-dimensional flexible nanoelectronics," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–12, 2014.
- [24] T. Ihn, "Semiconductor Nanostructures," p. 569, 2010.
- [25] Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, vol. 10. Taiwan, 1995.
- [26] M. B. Heaney, "Electrical Conductivity and Resistivity," *Electr. Meas. Signal Process. Displays*, no. October, pp. 7–1–7–14, 2004.
- [27] M. Z. Hasan and C. L. Kane, "Colloquium: Topological insulators," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 4, pp. 3045–3067, 2010.
- [28] F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, and C. L. Chien, "Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films," *Science (80-.)*, vol. 284, no. 5418, pp. 1335–1337, 1999.
- [29] Y. SINGH, "Electrical Resistivity Measurements: a Review," *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.*, vol. 22, pp. 745–756, 2013.
- [30] "Thin Films with Large Linear Magnetoresistance Outline," *Demokritos*, no. 5th Hellenic Forum for Science and Technology, 2017.
- [31] Μ. Ώξενκιουν-Πετροπούλου, Α. Παπιά, *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης Εργαστηριακές Ασκήσεις*, Εκδόσεις ΕΜΠ, 3η έκδοση, Αθήνα 2009.
- [32] A. Force and M. Santa, "AFM Characterization of Thin Films: High-Resolution Topography and Functional Properties," *Asylum Res.*, 2008.
- [33] Ζ. Π. Σόμπολος, "Παρασκευή Και Μελέτη Των Φυσικών Ιδιοτήτων Λεπτών Υμενίων Ysz Για Χρήση Ως Ηλεκτρολύτη Σε Κελιά Καυσίμου," 2009.

- [34] J. Von Kim, "Solid-state physics: Siphoning spins," *Nature*, vol. 511, no. 7510, pp. 418–419, 2014.
- [35] D. Raoufi, A. Kiasatpour, H. R. Fallah, and A. S. H. Rozatian, "Surface characterization and microstructure of ITO thin films at different annealing temperatures," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 23, pp. 9085–9090, 2007.
- [36] S. Gupta and G. P. Vierkant, "Surface roughness and critical exponent analyses of boron-doped diamond films using atomic force microscopy imaging: Application of autocorrelation and power spectral density functions," *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 9, pp. 3436–3448, 2014.
- [37] J. Chang, H. Kim, J. Han, M. H. Jeon, and W. Y. Lee, "Microstructure and magnetoresistance of sputtered bismuth thin films upon annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 2, pp. 1–8, 2005.
- [38] M. Woytasik et al., "Two- and three-dimensional microcoil fabrication process for three-axis magnetic sensors on flexible substrates," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 132, no. 1 SPEC. ISS., pp. 2–7, 2006.
- [39] Α. Σπηλιώτης, "Μαγνητικές και μαγνητοελαστικές ιδιότητες λεπτών υμενίων με γιγαντιαία μαγνητοσυστολή του TbDyFe," Αθήνα, 1999.
- [40] M. Ohring, *Materials Science of Thin Film*, Second Edi. Department of Materials Science and Engineering Stevens Institute of Technology, 2002.
- [41] V. M. Grabov, E. V Demidov, and V. A. Komarov, "Atomic-force microscopy of bismuth films," *Phys. Solid State*, vol. 50, no. 7, pp. 1365–1369, 2008.
- [42] "Quantum Design, «PPMS Hardware Manual», February 2008."
- [43] "Quantum Design, PPMS Resistivity Option User's Manual, 1076- 100A, August 1999."
- [44] Ρ. Παναγιώτης, "Μετρήσεις Μαγνητοαντίστασης σε Πολυστρωματικά Λεπτά Υμένια," ΑΠΘ, no. Θεσσαλονίκη, 2016.
- [45] "Ι. Κουτρουβέλης, «Σχεδιασμός και ανάλυση Πειραμάτων», ISBN:960-538-347-0, ΕΑΠ, Πάτρα, 2002."
- [46] T. F. Mechanisms, "Problems of Structure Evolution in Polycrystalline Films," vol. 275, pp. 275–281, 1994.
- [47] A. A. Ramadan, A. M. El-Shabiny, and N. Z. El-Sayed, "Size-dependent structural characteristics of thin bismuth films," *Thin Solid Films*, vol. 209, no. 1, pp. 32–37, 1992.

- [48] D. Ponnamma, *Flexible and Stretchable Electronic Composites*. Dehradun, India, 2016.
- [49] K. Agra et al., "Dynamic magnetic behavior in non-magnetostrictive multilayered films grown on glass and flexible substrates," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 355, pp. 136–141, 2014.
- [50] S. Condurache-Bota, N. Tigau, A. P. Rambu, G. G. Rusu, and G. I. Rusu, "Optical and electrical properties of thermally oxidized bismuth thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 24, pp. 10545–10550, 2011.
- [51] E. S. Walker, "Phase Transitions, Transfer and Nanoscale Growth of Epitaxial Bi and Bi_{1-x}Sb_x Thin Films," 2018.
- [52] Ambios Technology Inc., "XP Series Stylus Profiler User's Manual," Ambios, 2003.
- [53] "Ambios Technology Xp-2 Stylus Profiler Specifications," Ambios, p. 932, 2002.
- [54] J. Kokorian, J. B. C. Engelen, J. De Vries, H. Nazeer, L. A. Woldering, and L. Abelmann, "Ultra-flat bismuth films for diamagnetic levitation by template-stripping," *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 298–304, 2014.
- [55] M. Oksanen, "Annealing study of bismuth thin films," p. 38, 2010.
- [56] V. M. Grabov, E. V. Demidov, and V. A. Komarov, "Mobility restriction of charge carriers in bismuth films due to film block structure," *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.*, vol. 5, no. 1, pp. 177–181, 2011.
- [57] K. Bouzehouane, D. Lacour, M. Hehn, R. Barbattini, and J. Lopez, "Magnetic Force Microscopy Under Applied Perpendicular Fields with Asylum Research AFMs," *ASylum Res.*, pp. 3–6, 2016.
- [58] R. Koseva et al., "Evolution of hillocks in Bi thin films and their removal upon nanoscale mechanical polishing," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 17, pp. 5589–5592, 2012.
- [59] H. T. Chu and W. Zhang, "Quantum size effect and electric conductivity in thin films of pure bismuth," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 53, no. 8, pp. 1059–1065, 1992.
- [60] J.-M. Zhang et al., "Stability, Electronic and Magnetic properties of magnetically doped topological insulators Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃," pp. 1–10, 2013.
- [61] X. Wang, Y. Du, S. Dou, and C. Zhang, "Room Temperature Giant and Linear Magnetoresistance in Topological Insulator Bi₂Te₃ Nanosheets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 26, pp. 1–5, 2012.

6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Μέρος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ανακοινώθηκε στο διεθνές Συνέδριο JEMS 2018 (Joint European Magnetic Symposia) με τίτλο: «*Magneto-transport properties of Bismuth Thin Films Grown on Kapton*». Το Συνέδριο πραγματοποιήθηκε στη Μάϊντς της Γερμανίας από 03/09/2018 έως 07/09/2018. Η περίληψη της εργασίας και η γραπτή ανακοίνωση (poster) παρουσιάζονται παρακάτω.

2018-04-03 08:44:57

9th Joint European Magnetic Symposia (JEMS) Conference 2018

Topic:	Magnetism and spin transport in topological materials
Type:	Poster presentation
Abstract no.:	A-2029
Status:	submitted

Magneto-transport properties of Bismuth Thin Films Grown on Kapton

N. Koutsokostas^{1,2}, A. Pilidi¹, C. Collia², C. Christides³, T. Speliotis¹

¹NCSR Demokritos, Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Athens, Greece, ²National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, Athens, Greece, ³University of Patras, Department of Computer Engineering and Informatics, Patras, Greece

Text

Bismuth (Bi) thin films with thickness of 50 nm were grown by magnetron sputtering on kapton flexible substrates, at temperatures of 20, 80, 120, 200 and 270 °C. Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) measurements reveal a nano-granular structure, with a progressive change of grain morphology and texture for samples grown at different temperatures. Resistivity and magnetoresistance (MR) measurements were performed with a PPMS, between 2K and 300K. Systematic variations in angular dependence of MR and of weak- antilocalization (WAL) effect were observed as a function of Bi growth temperature. Analysis of grain size distributions are related to systematic changes observed on magneto-transport properties [1] of Bi films as a function of in-situ temperature of growth. A comparison of film morphology and MR effect observed on Bi films grown at the same conditions on [2] Si and kapton substrates, shows that growth on kapton allows a direct connection of MR effects to Bi nano-granular structure.

[1] Gerber A et al, Phys. Rev. Lett. 99, 027201 (2007).

[2] P Athanasopoulos, Th Speliotis and C Christides, Journal of Physics: Conf. Series 903 012037 (2017).



Magneto-transport properties of Bismuth Thin Films Grown on Kapton

N. Koutsokostas^{1,2}, A. Pilidi¹, C. Kollia², C. Christides³, Th. Speliotis¹

¹NCSR Demokritos, Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Athens, Greece.

²National Technical University Of Athens, School of Chemical Engineering, Athens, Greece.

³University of Patras, Department of Computer Engineering and Informatics, Patras, Greece



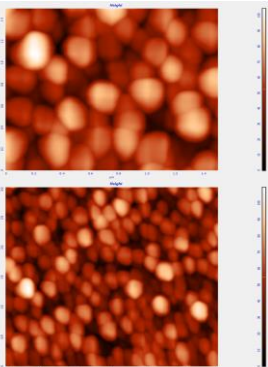
9th JEMS Conference 2018
Joint European Magnetic Symposia

Introduction

Bismuth is a semimetal element with unusual transport properties. Bismuth has a highly anisotropic Fermi surface, small anisotropic effective masses, low carrier densities, and long carrier mean free paths. Being a semimetal, bismuth has a small overlap between the electron conduction band and the hole valence band. It is also a powerful diamagnetic material and has a high magnetoresistance. Sensors on flexible Polyimide (kapton) substrate are used to a constantly increasing degree of technology. Polyimide as an organic substrate is chemically and temperature stable with depositions up to 300 C.

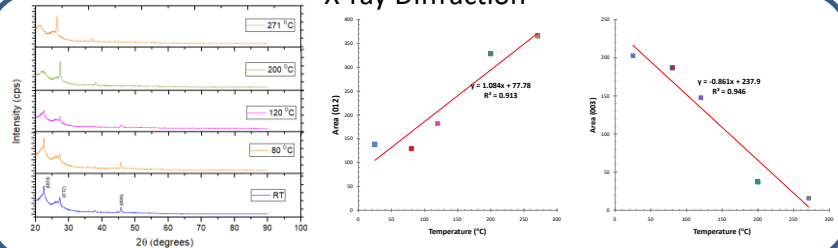
Bismuth (Bi) thin films with nominal thickness of 50 nm were deposited by DC magnetron sputtering on kapton flexible substrates, at temperatures of 20, 80, 120, 200 and 271 °C. The base pressure was 5×10^{-8} mTorr. Following deposition, films were examined using x-ray diffraction, Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Resistivity and magnetoresistance (MR) measurements were performed with a PPMS, between 10K and 300K, with contacts to the film in van der Pauw geometry. Contacts were made to the corners of the square kapton substrates using silver paste.

Atomic Force Microscopy

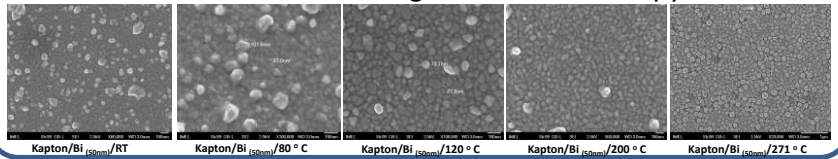


AFM pictures of a Bi film (1.5 μm, 3μm) deposited at 271 °C

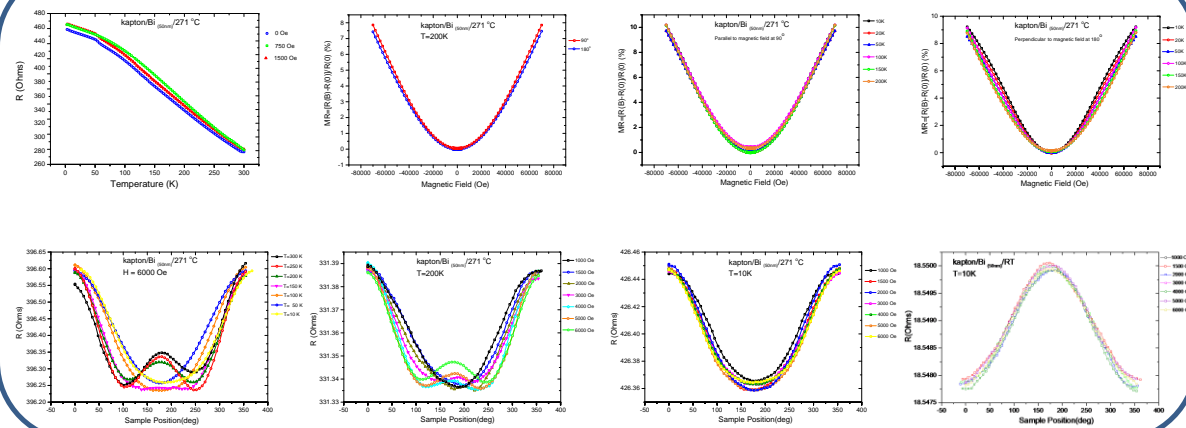
X-ray Diffraction



Field Emission Scanning Electron Microscopy



Magnetotransport Properties



Conclusions

Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) measurements reveal a nano-granular structure with a progressive change of grain morphology and texture of samples that exhibits a mix of fine grains and hillocks at RT and equilibrium crystal structures at 271 C, e.g. the melting point of bismuth. The principal diffraction orders that can be seen in the XRD scans are the (003) at $2\theta = 22.468^\circ$ and (012) at $2\theta = 27.165^\circ$. The XRD charts showed that as the temperature rises from RT to 271 ° C, a gradual decrease of the peak (003) and a gradual rise of the peak (012) occurs. Resistivity and magnetoresistance (MR) measurements with a PPMS indicate systematic variations in angular dependence of MR and a linearity of resistivity of bismuth samples at fields above 2 Tesla. Magnetic field sensors on flexible substrate based on bismuth have the advantage that they exhibit a linear characteristic curve over a large magnetic field range and have a significant sensitivity perpendicular to film plane.

Acknowledgements: This material is based upon work supported by the US Air Force Office of Scientific Research (AFOSR) under award number FA9550-17-1-0178.