



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
ΛΕΠΤΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΦΙΛΜΣ  
ΣΕ ΕΥΚΑΜΠΤΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ  
(FLEXOMAGNETISM) ΜΕ ΤΗΝ  
ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ  
ΙΟΝΤΟΒΟΛΗΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ Ν. ΤΖΑΝΗ**

Πτυχιούχου Μηχανικού Αεροσκαφών Σχολής Ικάρων

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

**Κ. ΚΟΛΛΙΑ**

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2020**





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
ΛΕΠΤΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΦΙΛΜΣ  
ΣΕ ΕΥΚΑΜΠΤΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ  
(FLEXOMAGNETISM) ΜΕ ΤΗΝ  
ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΚΑΘΟΔΙΚΗΣ  
ΙΟΝΤΟΒΟΛΗΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ Ν. ΤΖΑΝΗ**

Πτυχιούχου Μηχανικού Αεροσκαφών Σχολής Ικάρων

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Κ. ΚΟΛΛΙΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΔΕΡΒΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2020**



## Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποτελεί το αποκορύφωμα των προσπαθειών για την επιτυχή περάτωση του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» που διοργανώνεται από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Το ανεξερεύνητο, για εμένα, αντικείμενο του μαγνητισμού ήταν κάτι πρωτόγνωρο και καθοριστικό. Η ενασχόληση με αυτόν τον τομέα άνοιξε τους ορίζοντές μου φέρνοντάς με σε άγνωστα μέχρι πρότινος μονοπάτια. Αποτελεί κομβικό σημείο της ζωής μου αφού το ενδιαφέρον, το βάθος και οι μελλοντικές προοπτικές που παρουσιάζει, το καθιστούν απαραίτητο εφόδιο για την επιστημονική μου ανέλιξη.

Η επιτυχής ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής εργασίας βασίζεται σε πολλούς πυλώνες, οι οποίοι στάθηκαν αρωγοί αυτής της προσπάθειας και τη στήριξαν από την ανάληψη έως το πέρας αυτής.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα της μεταπτυχιακής εργασίας και Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., κ. Κωνσταντίνα Κόλλια. Το ενδιαφέρον της για την εξέλιξη των μαθητών είναι προϊόν πραγματικής ανιδιοτέλειας. Την ευχαριστώ πάρα πολύ για την τεράστια αυτή ευκαιρία που μου έδωσε αναλαμβάνοντας αυτή την μεταπτυχιακή εργασία αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε. Ακόμη, η ανταπόκρισή της σε ορισμένα θέματα που προέκυψαν ήταν άμεση και καθοριστική.

Επίσης, οφείλω να αποδώσω τις ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου στο πρόσωπο του κ. Αθανάσιου Σπηλιώτη, Ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Η παροχή του αναγκαίου εξοπλισμού, οι επιστημονικές γνώσεις, η εμπειρία του και η υποστήριξη με βιβλιογραφικό υλικό είναι μόνο κάποιες από τις πολύτιμες προσφορές του και γι' αυτό το λόγο έχει τις αμέριστες ευχαριστίες μου. Αυτό όμως που δεν μπορώ να παραλείψω είναι η αφιέρωση χρόνου προκειμένου να ασχοληθεί μαζί μου ώστε να βελτιωθώ και να εξελιχθώ επιστημονικά.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδασκτορικό φοιτητή κ. Μάνο Ζεϊμπέκη για τη μεταλαμπάδευση των γνώσεων του, για τον σχεδιασμό της όλης πειραματικής διαδικασίας και για την αφοσίωση που έδειξε ώστε να υπάρξει ένα ορθό αποτέλεσμα. Ακόμη, άξια ευχαριστιών είναι η υποψήφια διδάκτορας κ. Αλεξάνδρα Πηλίδη, η οποία με τις καθημερινές συμβουλές της και την εμπειρία της αποτέλεσε καθοριστικό παράγοντα για την ομαλή πρόοδο της εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» για την φιλοξενία που μου παρείχε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, για την άμεση επίλυση γραφειοκρατικών ζητημάτων και κυρίως για την παροχή των εργαστηριακών εγκαταστάσεων για την εκπόνηση της εργασίας.

Τέλος, δεν μπορώ να παραλείψω να ευχαριστήσω τη σύντροφό μου για την αμέριστη υποστήριξη και κατανόηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών στο προκειμένο μεταπτυχιακό πρόγραμμα.



## Περίληψη

Η ανάπτυξη μαγνητικών υμενίων πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα αποτελεί μία πρόκληση που ξεκλειδώνει νέες προοπτικές στον τομέα του μαγνητισμού. Νέα φαινόμενα και νέες εφαρμογές αναδύονται στον ολοένα και αναπτυσσόμενο επιστημονικό αυτό κλάδο. Όμως προκειμένου να αναπτυχθούν νέες αναδυόμενες εφαρμογές, πρέπει να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά αυτών των υμενίων σε βάθος καθώς παρουσιάζουν διαφορές σε σχέση με την εναπόθεση σε υποστρώματα όπως το πυρίτιο.

Αντικείμενο της μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί η παρασκευή λεπτών υμενίων κοβαλτίου (Co) πάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα Kapton με την τεχνική της καθοδικής ιοντοβολής (magnetron sputtering) και κατόπιν ο χαρακτηρισμός των δομικών, μορφολογικών και μαγνητικών χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν. Τελικός στόχος είναι η μελέτη του φαινομένου Villari, που ουσιαστικά αποτελεί την αλλαγή της μαγνήτισης του υλικού με την επιβολή εξωτερικής τάσης.

Τα λεπτά υμένια Co που παρασκευάστηκαν χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Αυτά που εναποτέθηκαν απευθείας πάνω στο υπόστρωμα Kapton (Kapton/Co) και σε αυτά που εισήχθησαν ενδιάμεσες στρώσεις αργύρου (Ag) 12 nm και τιτανίου (Ti) 50 nm (Kapton/Ag/Ti/Co). Τα πάχη Co που αναπτύχθηκαν βρίσκονται στο εύρος 50 έως 200 nm και στις δύο περιπτώσεις.

Μετά την παρασκευή των υμενίων ακολούθησε δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Στα δείγματα Kapton/Co παρατηρήθηκε συνδυασμός άμορφης και κρυσταλλικής φάσης Co για πάχη έως και 100 nm. Άνω των 100 nm διακρίνονται οι τρεις κύριες κορυφές του Co ( $10\bar{1}0$ ), (0002) και ( $10\bar{1}1$ ) στις γωνίες  $2\theta$   $41,82^\circ$ ,  $44,57^\circ$  και  $47,58^\circ$ . Ο ρόλος των ενδιάμεσων στρώσεων Ag και Ti φαίνεται στην ανάλυση των τριστρωματικών δειγμάτων Kapton/Ag/Ti/Co, κατά την οποία το Co προκύπτει κρυσταλλικό και για πάχη κάτω των 100 nm. Επεξεργασία των διαγραμμάτων XRD με τη μέθοδο Halder – Wagner με ανάλυση διαγραμμάτων Size – Strain έδειξε ότι δύναται να υπολογιστεί το μέγεθος των κρυσταλλιτών αλλά και της μικρο-παραμόρφωσης που επέρχεται λόγω της διαδικασίας του sputtering.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (FESEM) έδειξε ομοιόμορφες κρυσταλλικές δομές με πάχος που αυξάνεται αναλογικά με το πάχος του υμενίου.

Οι μαγνητικές μετρήσεις που ακολούθησαν έγιναν σε μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (VSM). Το χαρακτηριστικό που μελετήθηκε ήταν η μαγνήτιση κόρου ( $M_{sat}$ ) που εμφανίζει το Co σε σχέση με την παραμόρφωση που του επιβάλλεται μέσω μίας νέας ράβδου που σχεδιάστηκε, κατάλληλης για επιβολή εφελκυστικών τάσεων. Όσον αφορά τα δείγματα Kapton/Co σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε σχεδόν γραμμική αύξηση του  $M_{sat}$  μέχρι παραμόρφωσης του δείγματος στο 2%. Για τα τριστρωματικά δείγματα Kapton/Ag/Ti/Co δεν παρατηρήθηκε σταθερή τιμή παραμόρφωσης κατά την οποία να εμφανίζεται η μέγιστη τιμή  $M_{sat}$ , αλλά βρέθηκε συσχέτιση με τα αποτελέσματα της ανάλυσης Halder – Wagner. Οι ενδιάμεσες στρώσεις επιτυγχάνουν την αύξηση της επιβολής παραμόρφωσης στα δείγματα αλλά δεν παρέχουν σταθερότητα και συνέπεια στις μετρήσεις όπως τα δείγματα Kapton/Co.

*Λέξεις κλειδιά:* Κάπτον, εύκαμπτο υπόστρωμα, κοβάλτιο, λεπτά υμένια, φαινόμενο Villari, καθοδική ιοντοβολή, περίθλαση ακτίνων X, ηλεκτρονική μικροσκοπία, μαγνητισμός, υστέρηση, φεζομαγνητισμός, μαγνήτιση κόρου, μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος.



## Abstract

The development of magnetic thin films on top of flexible substrates is a challenge that unlocks new perspectives in the wide field of magnetism. New phenomena and potential applications are emerging in this growing scientific field. However, in order to achieve such breakthrough developments, the characteristics of these thin films must be studied in depth, as they show different characteristics comparing with deposition on silicon substrates.

The subject of the current MSc thesis is about developing cobalt (Co) thin films on top of the Kapton flexible substrate by means of magnetron sputtering technique. Then the structural, morphological and magnetic properties of the samples were measured. The final aim of this work is to investigate the Villari effect, which essentially is the alteration observed in the magnetic behavior of the material when external stress is applied.

The Co thin films are divided into two categories. In the first category belong the samples that Co is deposited directly on the Kapton substrate (Kapton/Co) and in the second category belong these samples at which intermediate layers of silver (Ag) 12 nm and titanium (Ti) 50 nm (Kapton/Ag/Ti/Co) are introduced. The developed Co thicknesses are in the range of 50 to 200 nm in both cases.

Following the development of the thin films, the structural characterization took place by means of X-Ray Diffraction (XRD) technique. In Kapton/Co samples, a combination of amorphous and crystalline Co phase for thicknesses up to 100 nm was observed. Above 100 nm are the three main peaks of Co ( $10\bar{1}0$ ), (0002) and ( $10\bar{1}1$ ) at the angles  $2\theta$  of  $41.82^\circ$ ,  $44.57^\circ$  and  $47.58^\circ$ . The role of the intermediate layers of Ag and Ti is shown in the analysis of the three-layer samples Kapton/Ag/Ti/Co, in which Co is obtained crystalline for thicknesses below 100 nm. Processing of the XRD diagrams with the Halder - Wagner method by analyzing Size-Strain plots showed that the crystalline thickness and the micro-strain that occurs due to the sputtering process can be calculated.

The morphological characterization took place by means of electron microscopy (FESEM). It revealed uniform crystal structures with thicknesses that increase proportionally with the thickness of the film.

Subsequent magnetic measurements were performed on a vibrating sample magnetometer (VSM). The feature studied was the saturation magnetization ( $M_{\text{sat}}$ ) that Co shows in relation to the strain applied. Tensile strains are applied through a newly designed VSM rod. In the case of Kapton/Co samples at all cases, an almost linear increase in  $M_{\text{sat}}$  was observed until the sample was deformed up to 2%. For the three-layer Kapton/Ag/Ti/Co samples, no constant deformation value was observed at which the maximum  $M_{\text{sat}}$  value appears, but a correlation was found comparing with the results of the Halder – Wagner method analysis. The intermediate layers achieve the increase of the deformation imposition in the samples but do not provide stability and consistency in the measurements such as is observed in the Kapton/Co samples.

**Key words:** *Kapton, flexible substrate, cobalt, thin films, Villari effect, sputtering, magnetron sputtering, x-ray diffraction, SEM, FESEM, magnetism, hysteresis, flexomagnetism, saturation magnetization, VSM.*

# Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος .....	iii
Περίληψη .....	v
Abstract .....	vii
Πίνακας Περιεχομένων .....	ix
Κατάλογος Σχημάτων .....	xiii
Κατάλογος Πινάκων.....	xix

## Κεφάλαιο 1

<b>Θεωρητικό Μέρος .....</b>	<b>1</b>
1.1. Αρχές Μαγνητισμού .....	1
1.1.1. Εισαγωγή .....	1
1.1.1.1. Διαπερατότητα (Permeability) .....	1
1.1.1.2. Επιδεκτικότητα (Susceptibility) .....	2
1.1.2. Μαγνητικοί Τομείς .....	2
1.1.3. Μαγνητικές Συμπεριφορές .....	3
1.1.3.1. Παραμαγνητισμός (Paramagnetism) .....	4
1.1.3.2. Φερρομαγνητισμός (Ferromagnetism) .....	4
1.1.3.3. Αντιφερρομαγνητισμός (Antiferromagnetism) .....	5
1.1.3.4. Φερριμαγνητισμός (Ferrimagnetism) .....	6
1.1.3.5. Διαμαγνητισμός (Diamagnetism) – Υπεραγωγιμότητα (Superconductivity) ....	7
1.1.4. Τύποι Φερρομαγνητικών Υλικών.....	7
1.1.4.1. Μαλακά Μαγνητικά Υλικά .....	7
1.1.4.2. Σκληρά Μαγνητικά Υλικά .....	8
1.1.5. Ιδιότητες Μαγνητικών Υλικών .....	8
1.1.5.1. Υστέρηση (Hysteresis) .....	8
1.1.5.2. Μαγνήτιση Κόρου (Saturation Magnetization).....	10
1.1.5.3. Παραμένουσα Μαγνήτιση (Remanence Magnetization) .....	10
1.1.5.4. Συνεκτικό Πεδίο (Coercive Field).....	10
1.1.5.5. Θερμοκρασία Curie .....	11
1.1.6. Μαγνητική Ανισοτροπία .....	12
1.1.6.1. Ανισοτροπία Σχήματος.....	13
1.1.6.2. Μαγνητοκρυσταλλική Ανισοτροπία .....	14
1.2. Φλεξομαγνητισμός .....	14
1.3. Kapton Φιλμ .....	16
1.4. Εφαρμογές .....	18

**Κεφάλαιο 2**

<b>Πειραματικές Τεχνικές .....</b>	<b>21</b>
2.1. Magnetron Sputtering .....	21
2.1.1. Εισαγωγή .....	21
2.1.2. Αρχή Λειτουργίας.....	21
2.1.3. Magnetron Sputtering.....	21
2.1.4. Διάταξη Sputtering .....	22
2.1.4.1. Αντλίες Κενού .....	23
2.1.4.2. Τύποι Τροφοδοτικών.....	24
2.2. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).....	25
2.2.1. Εισαγωγή .....	25
2.2.2. Ακτίνες X.....	25
2.2.3. Παραγωγή Ακτίνων X.....	26
2.2.4. Περίθλαση – Νόμος του Bragg .....	27
2.2.5. Διάταξη Περιθλασίμετρου Ακτίνων X.....	28
2.3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....	29
2.3.1. Εισαγωγή .....	29
2.3.2. Αρχή Λειτουργίας SEM .....	30
2.3.3. Περιγραφή της Διάταξης .....	30
2.3.3.1. Διάταξη Παραγωγής Δέσμης Ηλεκτρονίων .....	31
2.3.3.2. Διάταξη Κατεύθυνσης Δέσμης.....	32
2.3.3.3. Διάταξη Δημιουργίας Κενού .....	33
2.3.3.4. Ηλεκτρονικό Σύστημα Ελέγχου και Εικόνας.....	33
2.3.4. Αλληλεπίδραση Δέσμης-Δείγματος .....	34
2.3.4.1. Οπισθοσκεδαζόμενα Ηλεκτρόνια .....	35
2.3.4.2. Δευτερογενή Ηλεκτρόνια.....	36
2.3.4.3. Ακτίνες X .....	37
2.4. Μαγνητόμετρο Δονούμενου Δείγματος (VSM) .....	39
2.4.1. Εισαγωγή .....	39
2.4.2. Αρχή Λειτουργίας Μαγνητόμετρου Δονούμενου Δείγματος.....	39
2.4.3. Περιγραφή της Διάταξης VSM .....	40
2.4.4. Ράβδος Μετρήσεων VSM .....	40

**Κεφάλαιο 3**

<b>Αποτελέσματα.....</b>	<b>43</b>
3.1. Σύνθεση Δειγμάτων .....	43
3.1.1. Παρασκευή Δειγμάτων.....	44

3.1.2. Συνθήκες Εναπόθεσης .....	45
3.1.3. Σειρές Δειγμάτων .....	45
3.2. Δομικός Χαρακτηρισμός .....	47
3.2.1. Διαγράμματα XRD .....	47
3.2.2. Επεξεργασία Περιθλασιγραμμάτων XRD .....	55
3.3. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός .....	60
3.3.1. Επεξεργασία Εικόνων FESEM .....	63
3.4. Μαγνητικός Χαρακτηρισμός .....	64
3.4.1. Εισαγωγή .....	64
3.4.2. Αποτελέσματα Μαγνητικού Χαρακτηρισμού .....	65
3.5. Επιφανειακή Ρωγμάτωση Εύκαμπτων Υμενίων .....	72
<b><u>Κεφάλαιο 4</u></b>	
<b>Συμπεράσματα .....</b>	<b>75</b>
4.1. Συμπεράσματα .....	75
4.2. Μελλοντική Έρευνα .....	76
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>79</b>
<b>Παράρτημα Α: Σχέδιο Κατασκευής Ράβδου VSM .....</b>	<b>85</b>



## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Μαγνητική επιδεκτικότητα για τις διάφορες κατηγορίες μαγνητικών υλικών. Ανάκτηση από [3]. .....	2
Σχήμα 1.2: Κίνηση μαγνητικών τομέων κατά την εφαρμογή πεδίου. (α) Υλικό πριν τη μαγνήτιση, (β) Μετακίνηση των τοιχωμάτων των μαγνητικών τομέων, (γ) περιστροφή των τομέων και (δ) περαιτέρω περιστροφή μέχρι την ευθυγράμμιση με το πεδίο $H$ . Ανάκτηση από [1]. .....	2
Σχήμα 1.3: Δομή ενός τοιχώματος μεταξύ δύο μαγνητικών τομέων. Ανάκτηση από [4]. .....	3
Σχήμα 1.4: Τύποι μαγνητικών τάξεων. Ανάκτηση από [7]. .....	4
Σχήμα 1.5: Μαγνήτιση ενός φερρομαγνητικού υλικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πάνω από την $T_C$ το υλικό συμπεριφέρεται ως παραμαγνητικό. Ανάκτηση από [3]. .....	5
Σχήμα 1.6: Κρυσταλλογραφική απεικόνιση της ευθυγράμμισης των μαγνητικών ροπών σε (α) Fe, (β) Ni και (γ) Co. Ανάκτηση από [1]. .....	5
Σχήμα 1.7: Αντιφερρομαγνητική συμπεριφορά υλικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τονίζεται η εξάρτηση της επιδεκτικότητας κάτω της θερμοκρασίας $T_N$ από τη διεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου σε σχέση με το σπιν των ηλεκτρονίων. Ανάκτηση από [3]. .....	6
Σχήμα 1.8: Συμπεριφορά φερριμαγνητικού υλικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Κάτω της θερμοκρασίας Curie οι μαγνητικές ροπές στα δύο αντιπαράλληλα πλέγματα των σπιν είναι διαφορετικές κατ' απόλυτο τιμή, οδηγώντας στην αυθόρμητη μαγνήτιση του υλικού. Ανάκτηση από [3]. .....	6
Σχήμα 1.9: Χαρακτηριστική καμπύλη υστέρησης για ένα φερρομαγνητικό υλικό με προσημειωμένα τα σημεία ενδιαφέροντος. Ανάκτηση από [3]. .....	8
Σχήμα 1.10: Καμπύλες απομαγνήτισης του Alnico και σκληρού φερρίτη. Οι συμπαγείς γραμμές παριστάνουν το $B$ συναρτήσει του $H$ , ενώ οι διακεκομμένες το $4\pi M$ συναρτήσει του $H$ . Διακρίνεται η έντονη διαφορά μεταξύ $H_c$ και $H_{ci}$ στην περίπτωση του σκληρού φερρίτη. Ανάκτηση από [4]. .....	11
Σχήμα 1.11: Αναπαράσταση μαγνητικού τομέα όπου η μαγνήτιση $M$ δεν είναι απαραίτητα παράλληλη με το εφαρμοζόμενο πεδίο $H$ . Ανάκτηση από [2]. .....	12
Σχήμα 1.12: Παράδειγμα ανισοτροπίας σχήματος που εμφανίζεται σε ωσειδές ελλειπσοειδές. Ανάκτηση από [4]. .....	13
Σχήμα 1.13: Παράδειγμα κρυσταλλικής ανισοτροπίας σε έναν μονοκρυστάλλο Fe. Το πεδίο $H$ εφαρμόζεται στη διεύθυνση [110]. (α) Η αρχική απεικόνιση της μαγνήτισης των τομέων, (β), (γ) στάδια μετακίνησης των μαγνητικών τομέων και (δ) περιστροφή των μαγνητικών τομέων. Ανάκτηση από [4]. .....	14
Σχήμα 1.14: Κάπτον φιλμ. ....	16
Σχήμα 1.15: Χημικός τύπος Kapton. ....	17
Σχήμα 1.16: Θερμική σταθερότητα – συρρίκνωση Kapton συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ανάκτηση από [37]. .....	17
Σχήμα 1.17: Ιστορική ανασκόπηση εφαρμογών των εύκαμπτων ηλεκτρονικών χρησιμοποιώντας οργανικά και ανόργανα υλικά. Ανάκτηση από [32]. .....	18
Σχήμα 2.1: Μέθοδοι ανάπτυξης λεπτών υμενίων. Ανάκτηση από [59]. .....	21

Σχήμα 2.2: Σύστημα απόθεσης καθοδικής ιοντοβολής (sputtering). Ανάκτηση από [59]. ....	22
Σχήμα 2.3: Τομές της διάταξης sputtering. (α) Κάτοψη και (β) Πλάγια όψη. Ανάκτηση από [58]. .....	22
Σχήμα 2.4: (α) Διάταξη magnetron sputtering και (β) Τυπική κάθοδος κυλινδρικού τύπου. Ανάκτηση από [59]. .....	23
Σχήμα 2.5: (α) Τομή μηχανικής αντλίας και (β) τουρμπομοριακή αντλία. ....	24
Σχήμα 2.6: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [4]. .....	26
Σχήμα 2.7: (α) Το φάσμα ακτίνων X του μολυβδαινίου (μέταλλο στόχος) και (β) οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων εντός ενός ατόμου που παράγουν τις χαρακτηριστικές ακτίνες X. Ανάκτηση από [60]. .....	27
Σχήμα 2.8: Απεικόνιση του νόμου του Bragg - περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο. Ανάκτηση από [4]. .....	28
Σχήμα 2.9: Διάταξη περιθλασίμετρου. Ανάκτηση από [60]. .....	28
Σχήμα 2.10: Νήμα (α) βολφραμίου και (β) LaB <sub>6</sub> . Ανάκτηση από [61]. .....	29
Σχήμα 2.11: (α) Διάταξη SEM και (β) η στήλη του μικροσκοπίου. Ανάκτηση από [62]. .....	31
Σχήμα 2.12: (α) Πηγή ηλεκτρονίων εκπομπή πεδίου, (β) μεγέθυνση μύτης και (γ) σχηματική απεικόνιση της πηγής με τα εφαρμοζόμενα δυναμικά. Ανάκτηση από [61]. .....	32
Σχήμα 2.13: Τομή στήλης SEM που διακρίνονται οι φακοί εστίασης. Ανάκτηση από [63]. ..	33
Σχήμα 2.14: Αλληλεπίδραση δέσμης με δοκίμιο. Ανάκτηση από [61]. .....	34
Σχήμα 2.15: Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης και στο βάθος διείσδυσης. Ανάκτηση από [61]. .....	35
Σχήμα 2.16: (α) Οπισθοσκεδαζόμενα και (β) δευτερογενή ηλεκτρόνια. Ανάκτηση από [64].	36
Σχήμα 2.17: Συνεχές φάσμα ακτίνων X. Ανάκτηση από [65]. .....	37
Σχήμα 2.18: (α) K και (β) L γραμμές χαρακτηριστικών ακτίνων X. Ανάκτηση από [65]. ....	38
Σχήμα 2.19: Ηλεκτρόνια Auger. Ανάκτηση από [65]. .....	38
Σχήμα 2.20: Σχηματική απεικόνιση διάταξης VSM. Ανάκτηση από [67]. .....	40
Σχήμα 2.21: Απόληξη ράβδου VSM με το δείγμα: (α) σχέδιο CAD, (β) πραγματική φωτογραφία χωρίς την επιβολή τάσης, (γ) σχέδιο CAD και (δ) πραγματική φωτογραφία με την επιβολή τάσης. ....	41
Σχήμα 2.22: Το δείγμα υπό την επιβολή τάσης και τα προκύπτοντας μεγέθη για τον υπολογισμό της παραμόρφωσης. ....	42
Σχήμα 3.1: Η διάταξη sputtering και το εσωτερικό του θαλάμου κενού. ....	43
Σχήμα 3.2: (α) Διαστάσεις υποστρώματος και υμενίου εναπόθεσης και (β) οι θέσεις (1 και 2) στερέωσης των δειγμάτων εντός του θαλάμου sputtering. ....	44
Σχήμα 3.3: Η τριστρωματική δομή Ag, Ti και Co που έχουν αποτεθεί πάνω στο Kapton. ....	47
Σχήμα 3.4: Διάταξη XRD Siemens D500. ....	47
Σχήμα 3.5: Περιθλασίγραμμα XRD υποστρώματος Kapton. ....	48
Σχήμα 3.6: Περιθλασίγραμμα XRD δείγματος Kapton/Co (50nm). .....	48



Σχήμα 3.7: Περιθλασίγραμμα XRD δείγματος Kapton/Co (100nm).....	49
Σχήμα 3.8: Περιθλασίγραμμα XRD δείγματος Kapton/Co (150nm).....	49
Σχήμα 3.9: Περιθλασίγραμμα XRD δείγματος Kapton/Co (200nm).....	50
Σχήμα 3.10: Σχηματική αναπαράσταση πλεγματικών παραμέτρων και επιπέδων του Ag(111), Ti(0001) και Co(0001). Ανάκτηση από [69].....	51
Σχήμα 3.11: Περιθλασίγραμμα XRD Ag (12 nm) σε Kapton.....	51
Σχήμα 3.12: Περιθλασίγραμμα XRD Ti (50 nm) σε Kapton.....	52
Σχήμα 3.13: Περιθλασίγραμμα Ag (12 nm)/Ti (50 nm) σε Kapton.....	52
Σχήμα 3.14: Περιθλασίγραμμα Ag (12 nm)/Ti (50 nm)/Co (25 nm) σε Kapton.....	53
Σχήμα 3.15: Περιθλασίγραμμα Ag (12 nm)/Ti (50 nm)/Co (50 nm) σε Kapton.....	53
Σχήμα 3.16: Περιθλασίγραμμα Ag (12 nm)/Ti (50 nm)/Co (100 nm) σε Kapton.....	54
Σχήμα 3.17: Περιθλασίγραμμα Ag (12 nm)/Ti (50 nm)/Co (200 nm) σε Kapton.....	54
Σχήμα 3.18: Διαπλάτυνση των κορυφών XRD: (a) ιδανική κορυφή, (b) λόγω οργανολογικών επιδράσεων, (c) άθροισμα οργανολογικών επιδράσεων και επιδράσεων λόγω μεγέθους κρυσταλλιτών και (d) σύζευξη επιδράσεων οργάνου, μεγέθους κρυσταλλιτών και διαπλεγματικών παραμορφώσεων. Ανάκτηση από [60].....	55
Σχήμα 3.19: Διαγράμματα Williamson – Hall για τα δείγματα (α) Kapton/Ag/Ti/Co (50 nm), (β) Kapton/Ag/Ti/Co (100 nm), (γ) Kapton/Ag/Ti/Co (200 nm) και (δ) Kapton/Co (200 nm). .....	57
Σχήμα 3.20: Εφαρμογή της μεθόδου Halder-Wagner για δημιουργία των διαγραμμάτων Size – Strain για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών και της παραμόρφωσης για τα δείγματα (α) Kapton/Co (200 nm), (β) Kapton/Ag/Ti/Co (200 nm), (γ) Kapton/Ag/Ti/Co (100 nm), (δ) Kapton/Ag/Ti/Co (50 nm). .....	58
Σχήμα 3.21: Εξέλιξη του μεγέθους των κρυσταλλιτών και της παραμόρφωσης στα τριστρωματικά δείγματα. ....	59
Σχήμα 3.22: Σύγκριση της εξέλιξης του μεγέθους των κρυσταλλιτών και της παραμόρφωσης για τους διαφορετικούς τρόπους δόμησης υμενίων Co πάχους 200 nm, δηλαδή απευθείας πάνω στο Kapton [Co (200nm)] ή με ενδιάμεσες στρώσεις υλικών [Ti (50 nm)/Co (200 nm) και Ag (12 nm)/Ti (50 nm)/Co (200 nm)]. .....	60
Σχήμα 3.23: Διάταξη FESEM JSM-7401F της JEOL.....	61
Σχήμα 3.24: Μικρογραφία FESEM δείγματος Kapton/Co (100 nm). ....	61
Σχήμα 3.25: Μικρογραφία FESEM δείγματος Kapton/Co (200 nm). ....	62
Σχήμα 3.26: Μικρογραφία FESEM δείγματος Kapton/Ag/Ti/Co (100 nm).....	62
Σχήμα 3.27: Μικρογραφία FESEM δείγματος Kapton/Ag/Ti/Co (200 nm).....	63
Σχήμα 3.28: (α) Μικρογραφία FESEM όπου διακρίνονται τα όρια των κόκκων του δείγματος Kapton/Co (200 nm), (β) το αντίστοιχο ιστόγραμμα μέτρησης της διαμέτρου των κόκκων. .	64
Σχήμα 3.29: Η διάταξη δονούμενου δείγματος.....	65
Σχήμα 3.30: Διαμόρφωση διάταξης στο VSM.....	65

- Σχήμα 3.31: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Co (50 nm). (α) Διάγραμμα H – M (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης. .... 66
- Σχήμα 3.32: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Co (100 nm). (α) Διάγραμμα H – M (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης. .... 66
- Σχήμα 3.33: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Co (150 nm). (α) Διάγραμμα H – M (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης. .... 67
- Σχήμα 3.34: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Co (200 nm). (α) Διάγραμμα H – M (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης. .... 67
- Σχήμα 3.35: Συγκεντρωτικό διάγραμμα εξέλιξης του  $M_{sat}$  συναρτήσει της παραμόρφωσης για τα δείγματα Kapton/Co για πάχη Co 50, 100, 150 και 200 nm. .... 68
- Σχήμα 3.36: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Ag/Ti/Co (75 nm). (α) Διάγραμμα H – M (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης..... 68
- Σχήμα 3.37: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Ag/Ti/Co (100 nm). (α) Διάγραμμα H – M (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης..... 69
- Σχήμα 3.38: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Ag/Ti/Co (125 nm). (α) Διάγραμμα H – M (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης..... 69
- Σχήμα 3.39: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Ag/Ti/Co (150 nm). (α) Διάγραμμα H – M (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης..... 69
- Σχήμα 3.40: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Ag/Ti/Co (175 nm). (α) Διάγραμμα H – M (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης..... 70
- Σχήμα 3.41: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Ag/Ti/Co (200 nm). (α) Διάγραμμα H – M (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης..... 70
- Σχήμα 3.42: Συγκεντρωτικό διάγραμμα εξέλιξης του  $M_{sat}$  συναρτήσει της παραμόρφωσης για τα δείγματα Kapton/Ag/Ti/Co για πάχη Co 75, 100, 125, 150, 175 και 200 nm..... 71

Σχήμα 3.43: Επιφάνεια Kapton/Co (150 nm) χωρίς εξωτερική επιβολή τάσης (0% παραμόρφωση)..... 72

Σχήμα 3.44: Επιφάνεια Kapton/Co (150 nm) με εξωτερική επιβολή τάσης (1% παραμόρφωση).  
..... 73

Σχήμα 3.45: Επιφάνεια Kapton/Co (150 nm) με εξωτερική επιβολή τάσης (2,1% παραμόρφωση)..... 73

Σχήμα 3.46: Επιφάνεια Kapton/Co (150 nm) με εξωτερική επιβολή τάσης (2,3% παραμόρφωση)..... 74

Σχήμα 3.47: Επιφάνεια Kapton/Co (150 nm) με εξωτερική επιβολή τάσης (3% παραμόρφωση).  
..... 74



## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Θερμοκρασία Curie διαφόρων στοιχείων. Ανάκτηση δεδομένων από [1]. .....	12
Πίνακας 1.2: Ιδιότητες Karton. Ανάκτηση από [37]. .....	17
Πίνακας 3.1: Συνθήκες εναπόθεσης υλικών sputtering. ....	45
Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά δειγμάτων με στρώση Co απευθείας πάνω στο Karton. ....	46
Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικά των τριστρωματικών δειγμάτων Ag/Ti/Co. ....	46
Πίνακας 3.4: Σύγκριση τιμών δείγματος Karton/Co (200 nm) μέσω διαφορετικών τεχνικών. ....	64
Πίνακας 3.5: Συγκεντρωτικός πίνακας σύγκρισης μετρήσεων VSM και ανάλυσης SSP. ....	72



## 1.1. Αρχές Μαγνητισμού

### 1.1.1. Εισαγωγή

Μία από τις πιο θεμελιώδεις έννοιες στον μαγνητισμό είναι το μαγνητικό πεδίο (magnetic field)  $\mathbf{H}$  (μονάδα μέτρησης το Oe ή A/m). Το μαγνητικό πεδίο παράγεται όπου υπάρχει ηλεκτρικό φορτίο σε κίνηση. Μαγνητικό πεδίο επίσης παράγεται και από μόνιμους μαγνήτες, που σε αυτή την περίπτωση οφείλεται στην τροχιακή κίνηση και στο σπιν των ηλεκτρονίων, γνωστό και ως Ampérian currents, εσωτερικά του μόνιμου μαγνήτη οδηγώντας στη εμφάνιση μαγνήτισης  $\mathbf{M}$  μέσα σε αυτόν και σε μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{H}$  εξωτερικά αυτού [1].

Η εξίσωση που περιγράφει το πεδίο και συνδέει τα μεγέθη  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{M}$  και  $\mathbf{B}$  είναι:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \cdot (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (1-1)$$

όπου  $\mu_0$  είναι η διαπερατότητα στο κενό.

Όταν ένα μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{H}$  παραχθεί σε ένα μέσο, η απόκριση του μέσου εκφράζεται μέσω της μαγνητικής επαγωγής (magnetic induction)  $\mathbf{B}$  (μονάδα μέτρησης το Tesla, το Gauss ή τα Webers/m<sup>2</sup>), που λέγεται επίσης και πυκνότητα ροής (flux density) [1].

Όπου υπάρχει μαγνητικό πεδίο, θα παρατηρείται και μαγνητική ροή (magnetic flux)  $\Phi$  (μονάδα μέτρησης τα Webers). Υπάρχει η δυνατότητα μέτρησης του ρυθμού αλλαγής της καθώς παράγεται e.m.f. (electro-magnetic force) σε ένα κλειστό κύκλωμα, μέσα από το οποίο περνάει η μαγνητική ροή. Η μαγνητική ροή εξαρτάται από τις ιδιότητες του μέσου στο οποίο διαδίδεται και ως εκ τούτου δεν είναι ίδια για κάθε μέσο [1].

Η απόκριση ενός μαγνητικού υλικού σε ένα εφαρμοζόμενο πεδίο μπορεί να αναπαρασταθεί μέσω δύο μεγεθών, της επιδεκτικότητας  $\chi$  και της διαπερατότητας  $\mu$ .

#### 1.1.1.1. Διαπερατότητα (Permeability)

Η μαγνητική διαπερατότητα,  $\mu$ , καταδεικνύει πόση μαγνητική επαγωγή  $\mathbf{B}$  παράγεται στο υλικό για μια συγκεκριμένη τιμή επιβαλλόμενου πεδίου  $\mathbf{H}$  [1]. Η διαπερατότητα ορίζεται ως [2]:

$$\mu = \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{H}} \quad (1-2)$$

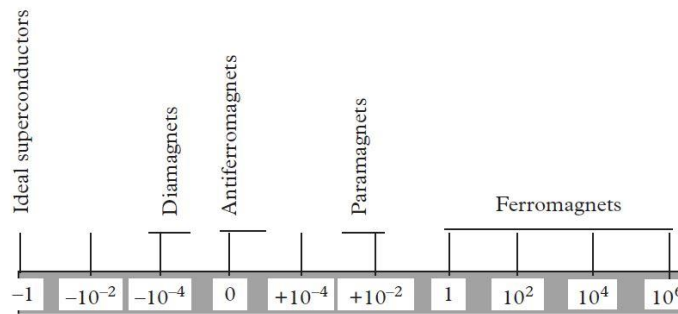
Αποτελεί εξ ορισμού ένα αδιάστατο μέγεθος και αποκλίνει καθώς η θερμοκρασία τείνει από πολύ υψηλές τιμές στην  $T_c$  [2].

Η διαπερατότητα ενός φερρομαγνητικού υλικού δεν είναι σταθερή ως συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου, όπως συμβαίνει στα παραμαγνητικά υλικά [1].

### 1.1.1.2. Επιδεκτικότητα (Susceptibility)

Η μαγνητική επιδεκτικότητα,  $\chi$ , ορίζεται ως ο λόγος της μαγνήτισης ενός δείγματος  $\mathbf{M}$  προς το εφαρμοζόμενο πεδίο  $\mathbf{H}$  [3].

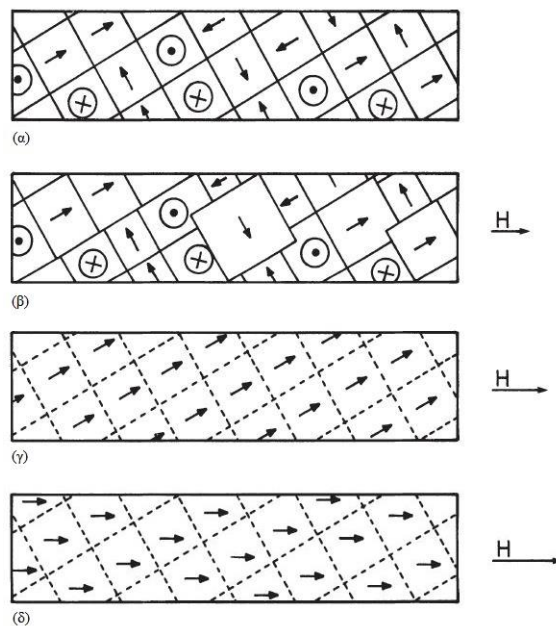
$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \quad (1-3)$$



Σχήμα 1.1: Μαγνητική επιδεκτικότητα για τις διάφορες κατηγορίες μαγνητικών υλικών. Ανάκτηση από [3].

### 1.1.2. Μαγνητικοί Τομείς

Η θεωρία περί ύπαρξης μαγνητικών τομέων περιλαμβάνει την παράλληλη ευθυγράμμιση ατομικών μαγνητικών ροπών σε ένα μέρος του όγκου του υλικού. Η μαγνήτιση σε κάθε τομέα, που περιλαμβάνει ένα υψηλό αριθμό ατομικών μαγνητικών ροπών, μεταξύ  $10^{12}$  και  $10^{19}$ , είναι σχεδόν κορεσμένη. Η διεύθυνση ευθυγράμμισης των ατομικών μαγνητικών ροπών αλλάζει από τομέα σε τομέα, παρουσιάζοντας μία τυχαία κατανομή, αλλά παρατηρείται η προτίμηση συγκεκριμένων εύκολων αξόνων μαγνήτισης [1].

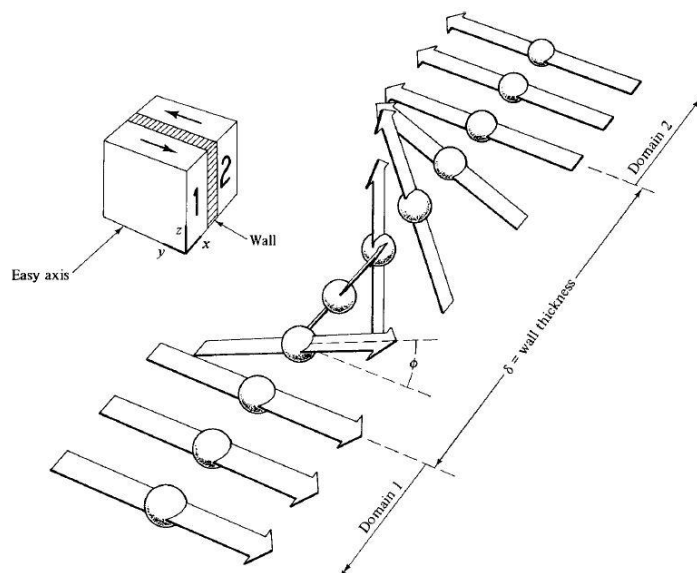


Σχήμα 1.2: Κίνηση μαγνητικών τομέων κατά την εφαρμογή πεδίου. (α) Υλικό πριν τη μαγνήτιση, (β) Μετακίνηση των τοιχωμάτων των μαγνητικών τομέων, (γ) περιστροφή των τομέων και (δ) περαιτέρω περιστροφή μέχρι την ευθυγράμμιση με το πεδίο  $\mathbf{H}$ . Ανάκτηση από [1].



Κατά την εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου, οι αλλαγές που εντοπίζονται στους μαγνητικούς τομείς περιγράφονται στο Κεφ. 1.1.5, όπου γίνεται αναφορά στην καμπύλη υστέρησης ενός μαγνητικού υλικού. Συνοπτικά αναφέρεται ότι κατά την αύξηση της τιμής του εφαρμοζόμενου πεδίου, οι μαγνητικοί τομείς αρχικά αλλάζουν μέγεθος (domain wall movement), μεγαλώνοντας αυτοί που ευθυγραμμίζονται σύμφωνα με τη διεύθυνση του πεδίου, στη συνέχεια περιστρέφονται (domain rotation) εκ της αρχικής θέσης προς κρυσταλλογραφικά εύκολους άξονες που βρίσκονται πλησιέστερα στη διεύθυνση του πεδίου και τέλος σε υψηλότερα πεδία όπου παρατηρείται περαιτέρω περιστροφή των μαγνητικών τομέων μέχρι να υπάρξει συνάφεια με τον άξονα επιβολής πεδίου [1].

Με την ανωτέρω εξήγηση προκύπτει και ο όρος του τοιχώματος των μαγνητικών τομέων. Τα τοιχώματα των μαγνητικών τομέων είναι ουσιαστικά διεπιφάνειες μεταξύ τομέων με διαφορετική διεύθυνση μαγνήτισης. Σε αυτή την περιοχή τα ηλεκτρονικά σπιν αλλάζουν φορά ώστε να εξομαλύνεται η μετάβαση από τον ένα μαγνητικό τομέα στον γειτονικό (Σχήμα 1.3) [4].



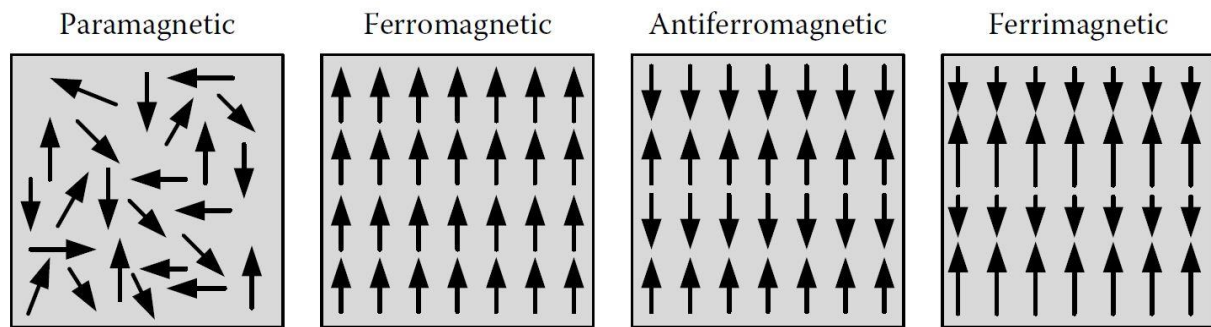
Σχήμα 1.3: Δομή ενός τοιχώματος μεταξύ δύο μαγνητικών τομέων. Ανάκτηση από [4].

Η εφαρμογή ενός πεδίου ασκεί πίεση στα τοιχώματα των μαγνητικών τομέων, προκαλώντας την κίνησή τους και την αύξηση της μαγνήτισης του κρυστάλλου κατά τη διεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου. Όμως, ορισμένες θέσεις των τοιχωμάτων του κρυστάλλου μπορεί να οδηγούν σε τοπική ελαχιστοποίηση της ολικής ενέργειας. Ως αποτέλεσμα, η κίνηση των τοιχωμάτων δεν γίνεται ομαλά διότι ποικίλει ακαθόριστα αναλόγως της θέσης και οδηγεί σε μη συνεχή αλλαγή της μαγνήτισης. Το ανωτέρω φαινόμενο είναι γνωστό ως Barkhausen [5]. Αναλυτικές μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί με τη βοήθεια παλμογράφου, μετρώντας το σήμα κατά την εφαρμογή ενός πεδίου φανερώνουν τη βηματική μαγνήτιση του υλικού, γνωστή ως Barkhausen steps (Σχήμα 1.9) [6].

### 1.1.3. Μαγνητικές Συμπεριφορές

Τα μαγνητικά υλικά κατατάσσονται ανάλογα με την επιδεκτικότητα ή διαπερατότητα που παρουσιάζουν σε συμπαγή (bulk) μορφή [1]. Προκειμένου να γίνει ένας διαχωρισμός

μεταξύ των διαφόρων μαγνητικών τάξεων παρατίθενται ακολούθως οι βασικές εξ αυτών και αναλύονται στα ακόλουθα υποκεφάλαια.



Σχήμα 1.4: Τύποι μαγνητικών τάξεων. Ανάκτηση από [7].

### 1.1.3.1. Παραμαγνητισμός (Paramagnetism)

Μία άλλη ομάδα μαγνητικών υλικών είναι τα παραμαγνητικά των οποίων η επιδεκτικότητα είναι μικρή και θετική, της τάξης του  $10^{-3}$  έως  $10^{-5}$ . Στις περισσότερες περιπτώσεις τα σπιν των ηλεκτρονίων παραμένουν είτε ασύζευκτα είτε ασθενώς συζευγμένα έτσι ώστε να θεωρούνται ανεξάρτητα. Ο λόγος που γίνεται αυτό έγκειται στο γεγονός ότι σε αυτά τα υλικά η θερμική ενέργεια είναι τόσο μεγάλη που προκαλεί τυχαίο προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών σε μηδενικό πεδίο. Υπό την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου, οι ατομικές ροπές ξεκινούν να ευθυγραμμίζονται αλλά το ποσοστό αυτών που εκτρέπονται προς την επιβαλλόμενη κατεύθυνση του πεδίου είναι μικρό για όλες τις τιμές του, με αποτέλεσμα η μαγνήτιση που εμφανίζουν τα υλικά να είναι πολύ ασθενής. Παρόλα αυτά οι ροπές ευθυγραμμίζονται παράλληλα με τη διεύθυνση του πεδίου. Ο παραμαγνητικός χαρακτήρας εμφανίζεται συνήθως σε άτομα ή μόρια με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων έτσι ώστε να υπάρχει ένα ασύζευκτο ηλεκτρονιακό σπιν. Κάποια στοιχεία επίσης με άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων εμφανίζουν παραμαγνητικό χαρακτήρα [1].

Τα παραμαγνητικά υλικά χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες. Η μία αποτελείται από αυτά που η επιδεκτικότητά τους είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας και ακολουθούν τη συμπεριφορά σύμφωνα με το νόμο Curie [1]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1-4)$$

όπου  $T$  η θερμοκρασία και  $C$  η σταθερά Curie.

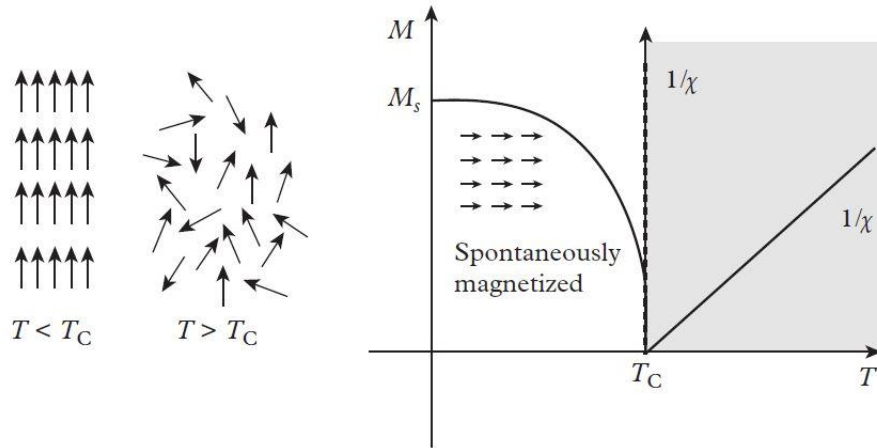
Η άλλη κατηγορία περιλαμβάνει αυτά που παρουσιάζουν επιδεκτικότητα ανεξάρτητη της θερμοκρασίας [1].

Το αλουμίνιο, η πλατίνα (ο λευκόχρυσος) και το μαγγάνιο αποτελούν παραδείγματα παραμαγνητικών υλικών [1].

### 1.1.3.2. Φερρομαγνητισμός (Ferromagnetism)

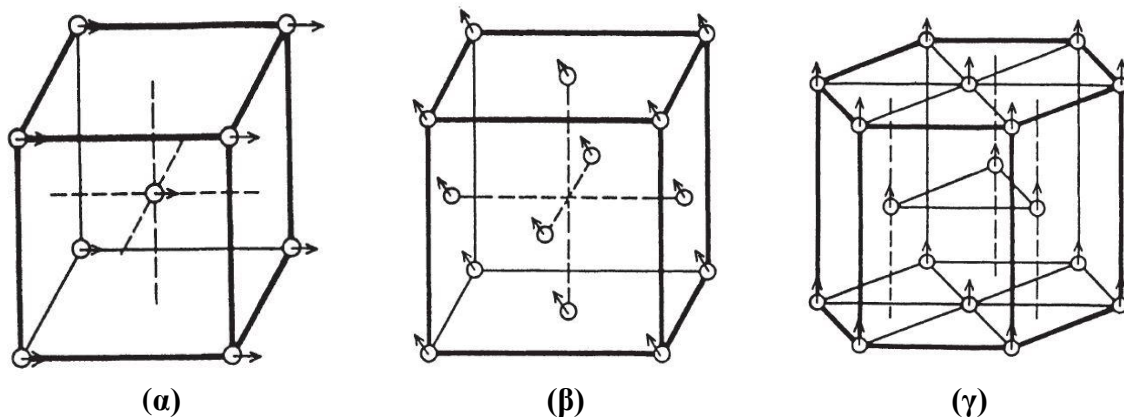
Τα πιο ευρέως διαδεδομένα μαγνητικά υλικά είναι τα φερρομαγνητικά. Η επιδεκτικότητα είναι θετική και πολύ μεγαλύτερη της μονάδας, με τιμές που κυμαίνονται από 50 έως

10000. Επίσης, η υψηλή διαπερατότητα επιτρέπει την επαγωγική μαγνήτιση τους με την εφαρμογή μικρών μαγνητικών πεδίων. Η διαπερατότητα σε αυτή την κατηγορία υλικών δεν είναι σταθερή ως συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου. Ένα ακόμη χαρακτηριστικό τους αποτελεί η ικανότητα διατήρησης του μαγνητισμού τους και ως εκ τούτου η δράση τους ως πηγή μαγνητικού πεδίου [1].



Σχήμα 1.5: Μαγνήτιση ενός φερρομαγνητικού υλικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πάνω από την  $T_C$  το υλικό συμπεριφέρεται ως παραμαγνητικό. Ανάκτηση από [3].

Παράδειγμα φερρομαγνητικών υλικών είναι ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο, ορισμένες σπάνιες γαίες καθώς και τα κράματά τους [1].



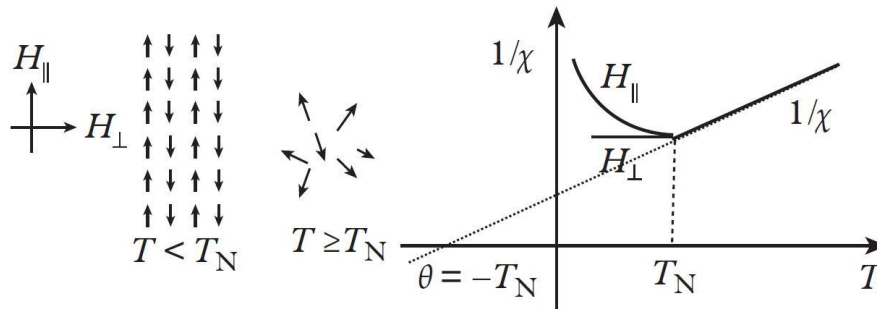
Σχήμα 1.6: Κρυσταλλογραφική απεικόνιση της ευθυγράμμισης των μαγνητικών ροπών σε (α) Fe, (β) Ni και (γ) Co. Ανάκτηση από [1].

### 1.1.3.3. Αντιφερρομαγνητισμός (Antiferromagnetism)

Τα υλικά που παρουσιάζουν αντιφερρομαγνητικό χαρακτήρα μπορούν να απεικονισθούν σαν να έχουν μόνιμες μαγνητικές ροπές αλλά με ισχυρές και αντίθετες μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Γι' αυτό το λόγο, γειτονικές μαγνητικές ροπές βρίσκονται σε αντιπαράλληλη διεύθυνση. Αξίζει να σημειωθεί ότι επικρατεί μόνο μία μαγνητική τάξη, η οποία ισοκατανέμεται σε δύο αλληλοδιαπερνώντας αλλά αντιπαράλληλα κρυσταλλικά πλέγματα, έτσι ώστε η συνολική ή αυθόρμητη μαγνήτιση να είναι μηδενική όταν όλα είναι ευθυγραμμισμένα [3].

Στα αντιφερρομαγνητικά υλικά σημαντικό ρόλο κατέχει το σημείο Néel ( $T_N$ ), το οποίο αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία κάτω από την οποία επικρατεί η αντιφερρομαγνητική τάξη στο υλικό [1]. Κάτω από αυτή την κρίσιμη θερμοκρασία η επιδεκτικότητα αλλάζει απότομα. Πολλά εξ αυτών των υλικών παρουσιάζουν παραμαγνητική συμπεριφορά σε θερμοκρασία δωματίου [3].

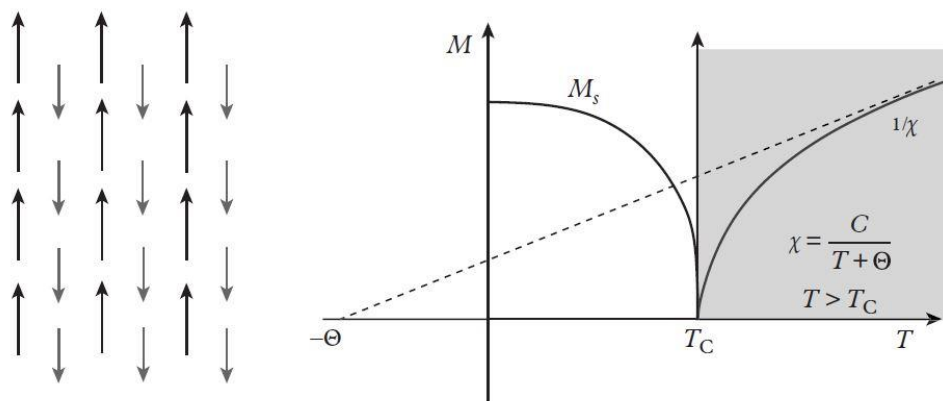
Παραδείγματα αντιφερρομαγνητικών υλικών είναι το χρώμιο, κάτω της θερμοκρασίας  $T_N$  των 37 °C και το μαγγάνιο κάτω των -173 °C [1].



Σχήμα 1.7: Αντιφερρομαγνητική συμπεριφορά υλικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τονίζεται η εξάρτηση της επιδεκτικότητας κάτω της θερμοκρασίας  $T_N$  από τη διεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου σε σχέση με το σπιν των ηλεκτρονίων. Ανάκτηση από [3].

### 1.1.3.4. Φερριμαγνητισμός (Ferrimagnetism)

Και σε αυτήν την περίπτωση μαγνητικής τάξης, όπως και στον αντιφερρομαγνητισμό, παρατηρείται μία ισχυρή και αντίθετη αλληλεπίδραση μεταξύ δύο υποπλεγμάτων, οδηγώντας σε αντιπαράλληλη διεύθυνση. Αντίθετα όμως με τα αντιφερρομαγνητικά υλικά, στα φερριμαγνητικά υπάρχει μία αυθόρμητη μαγνήτιση κάτω της θερμοκρασίας Curie, όταν αυτά τα δύο υποπλέγματα είναι διατεταγμένα [3]. Ως εκ τούτου ο φερριμαγνητισμός είναι μία ειδική περίπτωση αντιφερρομαγνητισμού [1].



Σχήμα 1.8: Συμπεριφορά φερριμαγνητικού υλικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Κάτω της θερμοκρασίας Curie οι μαγνητικές ροπές στα δύο αντιπαράλληλα πλέγματα των σπιν είναι διαφορετικές κατ' απόλυτο τιμή, οδηγώντας στην αυθόρμητη μαγνήτιση του υλικού. Ανάκτηση από [3].

Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται σε υλικά με δύο ή περισσότερα μαγνητικά είδη να καταλαμβάνουν θέσεις σε διαφορετικά υποπλέγματα και να κατέχουν διαφορετικές μαγνητικές ροπές, όπως γίνεται τυπικά με τα μικτά οξειδία (π.χ. φερρίτες) [3].

### 1.1.3.5. Διαμαγνητισμός (Diamagnetism) – Υπεραγωγιμότητα (Superconductivity)

Τα στοιχεία που δεν διαθέτουν μόνιμη ατομική ηλεκτρονιακή μαγνητική ροπή δεν μπορούν να εμφανίσουν ούτε παραμαγνητικό ούτε φερρομαγνητικό χαρακτήρα. Αυτά τα άτομα χαρακτηρίζονται από συμπληρωμένες ηλεκτρονιακές στιβάδες και ως εκ τούτου δεν εμφανίζουν μαγνητική ροπή. Όταν υπόκεινται σε μαγνητικό πεδίο, η επαγόμενη μαγνήτισή τους αντιτίθεται στο επιβαλλόμενο πεδίο, όπως περιγράφεται και από το νόμο του Lenz [1].

Τα διαμαγνητικά υλικά χαρακτηρίζονται από μικρή και αρνητική επιδεκτικότητα ( $\chi$ ) της τάξης του  $-10^{-5}$  και εμφανίζουν μαγνήτιση που αντιτίθεται στο επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Η εμφάνιση διαμαγνητικής επιδεκτικότητας προκαλείται λόγω της αλλαγής των τροχιακών κινήσεων των ηλεκτρονίων κατά την εφαρμογή του πεδίου. Έχει βρεθεί επίσης ότι είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας [1].

Αποδεικνύεται σύμφωνα με το μοντέλο του Langevin [8] ότι η αλλαγή της μαγνητικής ροπής η οποία προκύπτει από την εφαρμογή ενός επιβαλλόμενου πεδίου είναι αρνητική, δηλαδή  $\Delta M < 0$ . Αυτό δηλώνει ότι σε ένα διαμαγνητικό υλικό, που δεν εμφανίζει ατομική μαγνητική ροπή κατά την απουσία πεδίου, η εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου προκαλεί αλλαγή στην ταχύτητα των ηλεκτρονίων στο άτομο τέτοια ώστε η επαγόμενη μαγνητική ροπή να αντιτίθεται στο πεδίο που την δημιουργεί [1].

Παραδείγματα διαμαγνητικών υλικών είναι ο χαλκός, ο χρυσός, το βισμούθιο, ο άργυρος και το βηρύλλιο [1].

Μία ειδική κατηγορία διαμαγνητικών υλικών είναι οι υπεραγωγοί, οι οποίοι εμφανίζουν επιδεκτικότητα  $\chi = -1$ . Η επιδεκτικότητα στους υπεραγωγούς δεν προκαλείται από αλλαγές στην κίνηση των ηλεκτρονίων αλλά από μακροσκοπικά ρεύματα που κυκλώνουν μέσα στο υλικό και αντιτίθενται στο επιβαλλόμενο πεδίο [1].

### 1.1.4. Τύποι Φερρομαγνητικών Υλικών

Η κύρια παράμετρος που χρησιμοποιείται για να γίνει ο διαχωρισμός μεταξύ μαλακών και σκληρών μαγνητικών υλικών είναι το συνεκτικό πεδίο. Ένα μαγνητικό υλικό με συνεκτικό πεδίο μικρότερο των 1000 A/m (12,5 Oe,  $\mathbf{B}=0,00125$  T) θεωρείται μαλακό, ενώ όταν το συνεκτικό πεδίο είναι μεγαλύτερο των 100 kA/m (1250 Oe,  $\mathbf{B}=0,125$  T) θεωρείται σκληρό [3].

#### 1.1.4.1. Μαλακά Μαγνητικά Υλικά

Κύρια χαρακτηριστικά των μαλακών μαγνητικών υλικών είναι η υψηλή μαγνήτιση κόρου, η υψηλή τιμή επιδεκτικότητας, το μικρό συνεκτικό πεδίο και οι μικρές απώλειες υστέρησης [9].

Τα μαλακά φερρομαγνητικά υλικά βρίσκουν εφαρμογή λόγω της ικανότητάς τους να ενισχύουν τη ροή που παράγεται από ένα ηλεκτρικό σήμα. Συναντώνται συνήθως σε διατάξεις

παραγωγής, μεταφοράς και μετατροπής ηλεκτρικής ισχύος, λήψης ραδιοσυχνοτήτων, σε πηνία, ρελέ και ως ηλεκτρομαγνήτες. Σε όλες τις αναφερόμενες εφαρμογές είναι απαραίτητη η υψηλή επιδεκτικότητα και το χαμηλό συνεκτικό πεδίο που επιδεικνύουν τα μαλακά μαγνητικά υλικά [1].

### 1.1.4.2. Σκληρά Μαγνητικά Υλικά

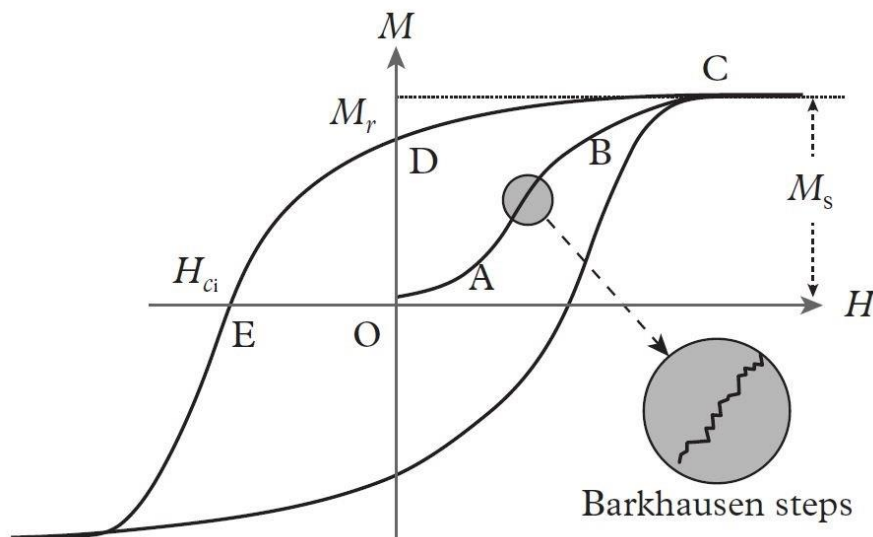
Με τον όρο σκληρά μαγνητικά υλικά νοούνται οι μόνιμοι μαγνήτες, δηλαδή αυτά που λειτουργούν παθητικά και συγκρατούν τη μαγνήτιση. Κύριο χαρακτηριστικό τους είναι το υψηλό συνεκτικό πεδίο, καθώς δεν θα πρέπει να απομαγνητίζονται εύκολα [3].

## 1.1.5. Ιδιότητες Μαγνητικών Υλικών

### 1.1.5.1. Υστέρηση (Hysteresis)

Ο πιο κοινός τρόπος αναπαράστασης των μαγνητικών ιδιοτήτων ενός υλικού είναι μέσω διαγράμματος υστέρησης της μαγνητικής επαγωγής  $\mathbf{B}$  ή της μαγνήτισης  $\mathbf{M}$  σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο πεδίο  $\mathbf{H}$ . Η καταλληλότητα φερρομαγνητικών υλικών για τις διάφορες εφαρμογές καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά που φανερώνει ο βρόχος υστέρησης που σχηματίζουν [1].

Βέβαια υπάρχουν και χαρακτηριστικά των μαγνητικών υλικών που δεν αποτυπώνονται στο διάγραμμα υστέρησης, όπως είναι η μαγνητοσυστολή, δηλαδή η αλλαγή που προκαλείται στο μήκος ενός υλικού λόγω της μαγνητικής τάξης (αυθόρμητη μαγνητοσυστολή) ή λόγω της επιβολής μαγνητικού πεδίου (επαγωγική μαγνητοσυστολή) [1].



Σχήμα 1.9: Χαρακτηριστική καμπύλη υστέρησης για ένα φερρομαγνητικό υλικό με προσημειωμένα τα σημεία ενδιαφέροντος. Ανάκτηση από [3].

Ένα μαγνητικό υλικό μπορεί να υπάρξει σε απομαγνητισμένη κατάσταση λόγω της παρουσίας των μαγνητικών τομέων. Κάθε μαγνητικός τομέας είναι μία περιοχή όγκου του υλικού, που στην αρχική κατάσταση είναι αυθόρμητα μαγνητισμένη, με τιμή μαγνήτισης  $\mathbf{M}_s$  αλλά

έχοντας διαφορετική διεύθυνση μαγνήτισης, τέτοια ώστε η συνολική μαγνήτιση του υλικού να είναι η ελάχιστη. Πρακτικά, σε περίπτωση εφαρμογής πεδίου στο υλικό και εν συνεχεία σταδιακής μείωσης αυτού, η μαγνήτιση του δείγματος δεν θα λάβει την αρχική της τιμή. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται υστέρηση και ένας πλήρης κύκλος μαγνήτισης ενός φερρομαγνητικού υλικού μέχρι τον κορεσμό φαίνεται στο Σχήμα 1.9 [3].

Σε αυτήν την τυπική καμπύλη υστέρησης, το τμήμα (OA) κατά την αρχική μαγνήτιση του υλικού είναι αντιστρεπτό. Κατά τη μετάβαση στο τμήμα (AB) παρατηρείται μη αντιστρεπτή μετακίνηση των τοιχωμάτων των μαγνητικών τομέων (domain walls), ενώ στο τμήμα (BC) οι τομείς περιστρέφονται προκειμένου να ευθυγραμμιστούν με τη διεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου, οδηγώντας το υλικό στην πλήρη μαγνήτισή του (ή κορεσμό ή μαγνήτιση κόρου) (σημείο C, με τιμή  $\mathbf{M}_s$ ), όπως αναλύεται στο ακόλουθο υποκεφάλαιο. Μετά την πλήρη μαγνήτιση προς οποιαδήποτε διεύθυνση και μειώνοντας το πεδίο σταδιακά μέχρι το μηδενισμό του, παρατηρείται ότι η μαγνήτιση του δείγματος δεν μηδενίζεται αλλά έχει τιμή  $\mathbf{M}_r$  (σημείο D) και ονομάζεται παραμένουσα μαγνήτιση (Κεφ. 1.1.4.3). Σε περίπτωση που το εφαρμοζόμενο πεδίο αναστραφεί και σταδιακά αυξηθεί, η μαγνήτιση θα μηδενιστεί. Το σημείο αυτό είναι το E και ονομάζεται ενδογενής συνεκτικότητα  $\mathbf{H}_{ci}$  (η διαφορά μεταξύ συνεκτικότητας  $\mathbf{H}_c$  και ενδογενούς συνεκτικότητας  $\mathbf{H}_{ci}$  αναλύεται στο υποκεφάλαιο 1.1.5.4). Το τμήμα (DE) ονομάζεται καμπύλη απομαγνήτισης και κατέχει μείζονα ρόλο στους μόνιμους/σκληρούς μαγνήτες [3].

Τα φερρομαγνητικά υλικά έχουν κατακτήσει το ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω του ότι κατέχουν ιδιότητες που εξαρτώνται από τη δομή του υλικού, ως εκ τούτου δεν είναι ενδογενείς και δύναται να ελεγχθούν από τη φυσική και τη χημεία της μικροδομής που διαθέτουν. Σε αυτές τις μη ενδογενείς ιδιότητες ανήκουν η μαγνητική επαγωγή και η προσέγγιση στον κόρο, η επιδεκτικότητα (susceptibility)  $\chi$ , η διαπερατότητα (permeability)  $\mu$ , το ολικό σχήμα της καμπύλης υστέρησης καθώς και η ενέργεια απωλειών (energy loss), που ορίζεται ως το εμβαδόν που περικλείεται εσωτερικά των  $\mathbf{B-H}$  ή  $\mathbf{M-H}$  καμπύλων υστέρησης [3].

Οι μόνες ενδογενείς ιδιότητες ενός υλικού είναι η μαγνήτιση κόρου  $\mathbf{M}_s$  και η θερμοκρασία Curie  $T_c$ .

Το φαινόμενο Barkhausen, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9, αναλύεται στο υποκεφάλαιο περί μαγνητικών τομέων 1.1.2.

Επιπρόσθετα, άλλη μία σημαντική παράμετρος αποτελεί το ενεργειακό γινόμενο (energy product)  $\mathbf{BH}_{max}$ . Ο υπολογισμός του γίνεται μέσω εύρεσης του μέγιστου γινομένου  $|\mathbf{BH}|$  στο δεύτερο τεταρτημόριο της καμπύλης υστέρησης, δηλαδή κατά την απομαγνήτιση του υλικού. Το γινόμενο αυτό αναπαριστά τη μαγνητική ενέργεια που έχει αποθηκευτεί σε έναν μόνιμο μαγνήτη.

Έχει αποδειχθεί ότι η υστέρηση πηγάζει από ποικίλους παράγοντες. Αρχικά, οι ατέλειες σε ένα υλικό, όπως για παράδειγμα η προσθήκη ατόμων παρεμβολής ή οι κρυσταλλογραφικές ατέλειες (dislocations), προκαλούν μία αύξηση της ενέργειας που χάνεται λόγω τριβών στη μικροδομή του υλικού κατά τη διαδικασία της μαγνήτισης. Ένας άλλος μηχανισμός εμφάνισης υστέρησης αποτελεί η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία (αναλύεται εκτενέστερα στο κεφάλαιο 1.1.5.2.), λόγω του ότι οι μαγνητικές ροπές τείνουν να προσανατολιστούν κατά μήκος συγκεκριμένων κρυσταλλογραφικών αξόνων, ώστε να επιτυγχάνεται η συνθήκη της ελαχιστοποίησης της ενέργειας [1].

Για παράδειγμα αναφέρεται ότι υλικά που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές μετατροπής ενέργειας πρέπει να έχουν υψηλή επιδεκτικότητα και χαμηλές απώλειες υστέρησης. Υλικά για ηλεκτρομαγνήτες οφείλουν να παρουσιάζουν μικρή παραμένουσα μαγνήτιση και συνεκτικό πεδίο, προκειμένου η μαγνήτιση να μπορεί να μηδενιστεί εύκολα. Τα υλικά που είναι επιθυμητό να έχουν χαρακτηριστικά μόνιμου μαγνήτη πρέπει να παρουσιάζουν υψηλή παραμένουσα μαγνήτιση και συνεκτικό πεδίο, ώστε να συγκρατούν τη μαγνήτιση όσο περισσότερο είναι δυνατό [1].

### 1.1.5.2. Μαγνήτιση Κόρου (Saturation Magnetization)

Από το διάγραμμα υστέρησης είναι εμφανές ότι τα φερρομαγνητικά υλικά στην αρχική τους κατάσταση δεν είναι μαγνητισμένα. Η εφαρμογή ενός πεδίου  $\mathbf{H}$  προκαλεί την μαγνητική επαγωγή στο υλικό κατά τη διεύθυνση του πεδίου. Εάν το πεδίο  $\mathbf{H}$  αυξάνεται συνεχώς παρατηρείται η σταθεροποίηση της μαγνήτισης σε μία τιμή ( $\mathbf{M}_s$ ), στην οποία και παραμένει ασχέτως περαιτέρω αύξησης του πεδίου, φτάνοντας σε κορεσμό. Σε αυτή την κατάσταση εσωτερικά του υλικού όλα τα μαγνητικά δίπολα έχουν ευθυγραμμιστεί με την κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου. Η μαγνήτιση κόρου εξαρτάται μόνο από το μέγεθος των ατομικών μαγνητικών ροπών και από τον αριθμό των ατόμων ανά μονάδα όγκου  $n$  [1].

$$\mathbf{M}_s = n \cdot \mathbf{m} \quad (1-5)$$

Η μεγαλύτερη τιμή που έχει επιτευχθεί για μαγνήτιση κόρου είναι περίπου 2,5 T.

### 1.1.5.3. Παραμένουσα Μαγνήτιση (Remanence Magnetization)

Η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα των φερρομαγνητικών υλικών είναι η ικανότητά τους να διατηρούν τη μαγνήτισή τους ακόμη και μετά την αφαίρεση του μαγνητικού πεδίου. Αυτή η ιδιότητα δεν παρατηρείται στα παραμαγνητικά υλικά. Σε αυτό το σημείο, όπου το πεδίο μηδενίζεται, εντοπίζονται η παραμένουσα επαγωγική μαγνήτιση (remanent induction)  $\mathbf{B}_r$  και η παραμένουσα μαγνήτιση (remanent magnetization)  $\mathbf{M}_r$  [1].

$$\mathbf{B}_r = \mu_0 \cdot \mathbf{M}_r \quad (1-6)$$

όπου  $\mu_0$  είναι η διαπερατότητα στο κενό.

Προκειμένου να γίνει διαχωρισμός των αγγλικών εννοιών τονίζεται ότι με τον όρο remanence νοείται η τιμή της μαγνήτισης ή της επαγωγικής μαγνήτισης που κατέχει το υλικό όταν απομακρυνθεί από το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, αφού πρωτίστως έχει μαγνητιστεί μέχρι τον κορεσμό. Ενώ με τους όρους remanent induction ή magnetization νοείται η παραμένουσα μαγνήτιση που κατέχει το υλικό όταν απομακρυνθεί από το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, αφού έχει μαγνητιστεί ως ένα αυθαίρετο βαθμό.

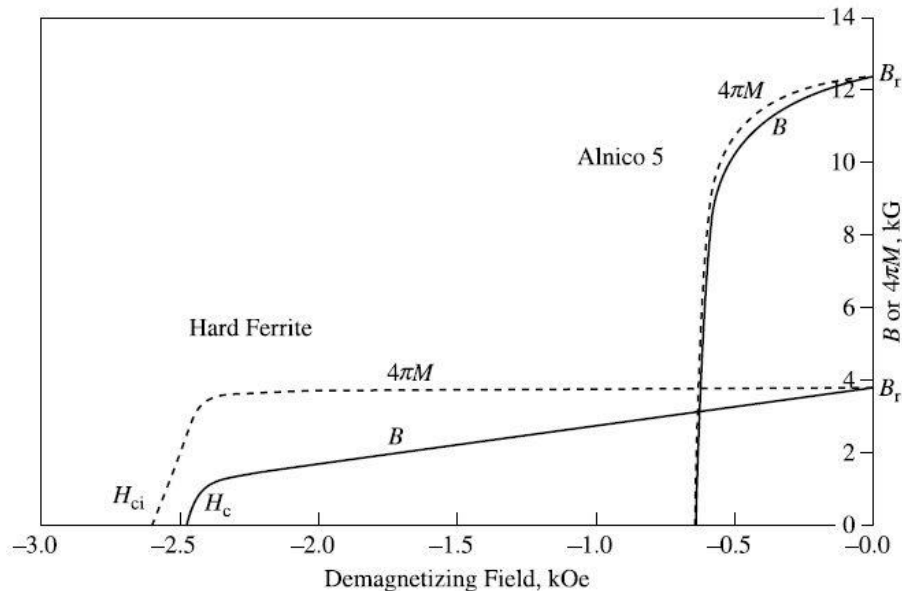
### 1.1.5.4. Συνεκτικό Πεδίο (Coercive Field)

Η μαγνητική επαγωγή  $\mathbf{B}$  είναι δυνατό να μηδενιστεί επιβάλλοντας ένα αντίστροφο μαγνητικό πεδίο έντασης  $\mathbf{H}_c$ , γνωστό υπό την ονομασία ως συνεκτικότητα ή συνεκτικό πεδίο.



Αυτό το μέγεθος συνδέεται άμεσα με την κατάσταση του δείγματος και επηρεάζεται από παράγοντες όπως θερμική κατεργασία ή παραμόρφωση, στην οποία έχει υποβληθεί το υλικό [1].

Το ενδογενές συνεκτικό πεδίο (intrinsic coercivity)  $H_{ci}$  είναι η ένταση του πεδίου που απαιτείται ώστε να μηδενιστεί η μαγνήτιση  $M$  του υλικού. Στα μαλακά μαγνητικά υλικά οι τιμές  $H_c$  και  $H_{ci}$  είναι πολύ κοντά αλλά στα σκληρά η  $H_c$  είναι σημαντικά μικρότερη της  $H_{ci}$  [4].



**Σχήμα 1.10:** Καμπύλες απομαγνήτισης του Alnico και σκληρού φερρίτη. Οι συμπαγείς γραμμές παριστάνουν το  $B$  συναρτήσει του  $H$ , ενώ οι διακεκομμένες το  $4\pi M$  συναρτήσει του  $H$ . Διακρίνεται η έντονη διαφορά μεταξύ  $H_c$  και  $H_{ci}$  στην περίπτωση του σκληρού φερρίτη. Ανάκτηση από [4].

### 1.1.5.5. Θερμοκρασία Curie

Όλα τα φερρομαγνητικά υλικά όταν υποστούν θέρμανση σε ικανές θερμοκρασίες γίνονται παραμαγνητικά. Αυτή η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η μετάβαση από φερρομαγνητικό υλικό σε παραμαγνητικό ονομάζεται θερμοκρασία Curie ( $T_c$ ). Σε αυτή τη θερμοκρασία επικρατεί αταξία των μαγνητικών διπολικών ροπών [2] καθώς η θερμική ενέργεια υπερκαλύπτει την επίδραση της ευθυγράμμισης λόγω της ενέργειας αλληλεπίδρασης. Η επιδεικτικότητα του υλικού πέφτει και το συνεκτικό πεδίο και η παραμένουσα μαγνήτιση μηδενίζονται [1]. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται οι θερμοκρασίες  $T_c$  για τα τρία φερρομαγνητικά στοιχεία μετάπτωσης καθώς και ορισμένων σπάνιων γαιών που εμφανίζουν φερρομαγνητικό χαρακτήρα κάτω από την  $T_c$ .

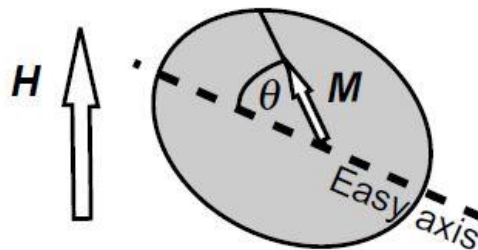
Η σταθερότητα ενός μόνιμου μαγνήτη εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία Curie. Τα μαγνητικά υλικά παρέχουν ασφαλή λειτουργία μακριά από τη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Αναλυτικότερα, η αυθόρμητη μαγνήτισή τους μειώνεται δραστικά όταν η θερμοκρασία κατά την οποία λειτουργούν ξεπεράσει το 75% της θερμοκρασίας Curie [1].

Πίνακας 1.1: Θερμοκρασία Curie διαφόρων στοιχείων. Ανάκτηση δεδομένων από [1].

Στοιχείο	Θερμοκρασία Curie ( $T_c$ )
Κοβάλτιο (Co)	1130 °C
Σίδηρος (Fe)	770 °C
Νικέλιο (Ni)	358 °C
Γαδολίνιο (Gd)	20 °C (293 K)
Τέρβιο (Tb)	-54 °C (219 K)
Δυσπρόσιο (Dy)	-188 °C (85 K)
Θάλλιο (Tl)	-241 °C (32 K)
Έρβιο (Er)	-253,5 °C (19,5 K)
Όλμιο (Ho)	-254 °C (19 K)

### 1.1.6. Μαγνητική Ανισοτροπία

Με τον όρο μαγνητική ανισοτροπία νοείται ότι ο σιδηρομαγνητικός (ή αντισιδηρομαγνητικός) άξονας σε ένα δείγμα βρίσκεται κατά μήκος συγκεκριμένης διεύθυνσης (ή/και διευθύνσεων) [2] και αποτελεί μία αιτία για την μεταβολή του σχήματος του βρόχου υστέρησης [4]. Ως αποτέλεσμα, η φυσική διεύθυνση της μαγνήτισης ενός μικροσκοπικού φερρομαγνητικού τομέα προσανατολίζεται κατά μήκος ενός ή περισσότερων εύκολων αξόνων (easy axis) [2].



Σχήμα 1.11: Αναπαράσταση μαγνητικού τομέα όπου η μαγνήτιση  $M$  δεν είναι απαραίτητα παράλληλη με το εφαρμοζόμενο πεδίο  $H$ . Ανάκτηση από [2].

Η τάση της μαγνήτισης  $M$  να προσανατολίζεται κατά μήκος ενός εύκολου άξονα εκφράζεται από την ενέργεια ανισοτροπίας,  $E_a$  (J/m<sup>3</sup>):

$$E_a = K_u \cdot \sin^2 \theta \quad (1-7)$$

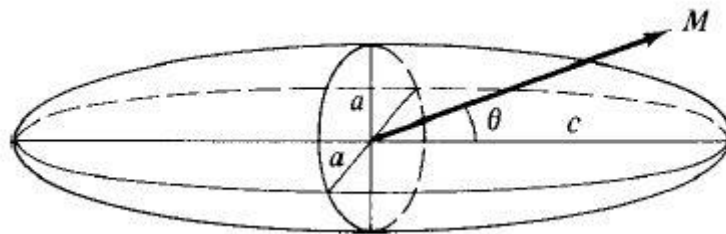
όπου  $\theta$  η γωνία που σχηματίζει η  $M$  με τον άξονα ανισοτροπίας (εύκολος άξονας) και  $K_u$  η σταθερά ανισοτροπίας [2]. Η διεύθυνση της εύκολης μαγνήτισης ενός κρυστάλλου είναι αυτή της αυθόρμητης μαγνήτισης των τομέων, όταν ο κρύσταλλος βρίσκεται σε απομαγνητισμένη κατάσταση [4].

Η ισχυρή μονοαξονική ανισοτροπία είναι προαπαιτούμενο για τους σκληρούς μαγνήτες, ενώ για τους μαλακούς μαγνήτες απαιτείται σχεδόν μηδενική ανισοτροπία. Η ανισοτροπία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και στην  $T_c$  τείνει στο μηδέν όταν δεν υφίσταται η επίδραση εξωτερικού πεδίου. Δύο κύριες πηγές ανισοτροπίας αναλύονται στη συνέχεια, αυτές του σχήματος και της μαγνητοκρυσταλλικής, αλλά υπάρχουν και άλλες όπως αυτή λόγω επιβολής

τάσης, η ανισοτροπία ανταλλαγής, η επαγόμενη ανισοτροπία και άλλες μορφές [2], [4], [10] που δεν αναλύονται περαιτέρω λόγω της εκτενέστερης αναφοράς που θα έπρεπε να γίνει.

### 1.1.6.1. Ανισοτροπία Σχήματος

Στην περίπτωση που ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα δεν διαθέτει προτιμώμενο κρυσταλλικό προσανατολισμό των κόκκων του, και ως εκ τούτου κρυσταλλική ανισοτροπία, εξετάζεται με βάση το σχήμα που διαθέτει υπό την επιβολή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Εάν διαθέτει σφαιρικό σχήμα, η εφαρμογή πεδίου θα προκαλέσει την ισοδύναμη μαγνήτιση του δοκιμίου προς οποιαδήποτε κατεύθυνση και αν εφαρμοστεί. Αλλά για μη σφαιρικό σχήμα θα είναι πιο εύκολο να μαγνητιστεί κατά μήκος του άξονα εκείνου που το δείγμα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διάστασή του. Επομένως, προκειμένου να προκληθεί η ίδια μαγνήτιση εσωτερικά του υλικού κατά τον πιο μικρό σε μήκος άξονα, το εφαρμοζόμενο πεδίο πρέπει να είναι ισχυρότερο. Συμπερασματικά το σχήμα και μόνο μπορεί να αποτελέσει πηγή ανισοτροπίας [4].



Σχήμα 1.12: Παράδειγμα ανισοτροπίας σχήματος που εμφανίζεται σε ωσειδές ελλειψοειδές. Ανάκτηση από [4].

Η ανισοτροπία σχήματος πηγάζει από το απομαγνητίζον πεδίο που παρατηρείται όταν ένα μαγνητικό υλικό τοποθετηθεί σε ένα εξωτερικά επιβαλλόμενο πεδίο [2]. Σε αυτή την περίπτωση η επίδραση του απομαγνητίζοντος πεδίου εξαρτάται από τη μαγνήτιση του υλικού και το σχήμα του δείγματος [1]. Το απομαγνητίζον πεδίο  $\mathbf{H}_d$  είναι ανάλογο της μαγνήτισης  $\mathbf{M}$  που το προκαλεί σύμφωνα με την εξίσωση [4]:

$$\mathbf{H}_d = -N_d \cdot \mathbf{M} \quad (1-8)$$

όπου  $N_d$  είναι ο παράγοντας απομαγνήτισης που εξαρτάται κυρίως από το σχήμα του δείγματος και εξάγεται από ορισμένους μαθηματικούς τύπους ή πίνακες ή γραφήματα [1], [2], [4]. Για παράδειγμα αναφέρεται ότι ένα λεπτό υμένιο παρουσιάζει  $N_d$  ίσο με 1 κάθετα στο επίπεδο, ενώ ίσο με 0 παράλληλα στο επίπεδο [2]. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι εάν δεν υπάρχει άλλη μορφή ανισοτροπίας σε ένα δείγμα ή υπερισχύει η ανισοτροπία σχήματος, θα είναι πιο εύκολο να μαγνητιστεί όταν το πεδίο εφαρμόζεται παράλληλα με το επίπεδο του δείγματος [4].

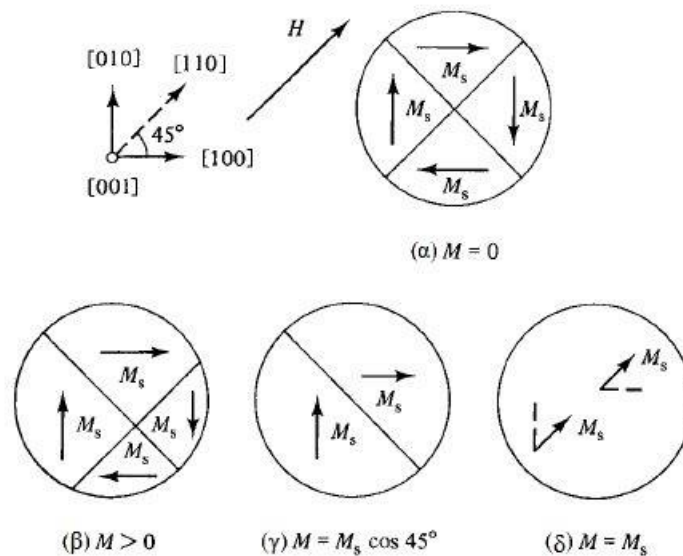
Εκ των ανωτέρω, συμπεραίνεται ότι η ανισοτροπία σχήματος δεν είναι ενδογενής ιδιότητα του υλικού [2].

Ως μέτρο σύγκρισης, ο μακρύς άξονας του πολυκρυσταλλικού δείγματος έχει το ρόλο του εύκολου άξονα στον κρύσταλλο, αποτελώντας έναν άλλο σημαντικό τύπο ανισοτροπίας, όπως θα αναπτυχθεί στη συνέχεια.

### 1.1.6.2. Μαγνητοκρυσταλλική Ανισοτροπία

Η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία (crystal ή magnetocrystalline anisotropy) μπορεί να θεωρηθεί ως μία «δύναμη» η οποία τείνει να διατηρήσει τη μαγνήτιση σε συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικά ισοδύναμες διευθύνσεις εντός ενός κρυστάλλου [4].

Προκειμένου να στραφεί η διεύθυνση της μαγνήτισης εκτός κάποιου εύκολου άξονα, το επιβαλλόμενο πεδίο ουσιαστικά πρέπει να ασκήσει αντίθετο έργο αυτής της «δύναμης» ανισοτροπίας. Με αυτόν τον τρόπο ενέργεια αποθηκεύεται σε κάθε κρύσταλλο ώστε η συνολική  $\mathbf{M}_s$  να ευθυγραμμίζεται με έναν μη εύκολο άξονα και αυτή η ενέργεια να ονομάζεται ενέργεια κρυσταλλικής ανισοτροπίας [4].



Σχήμα 1.13: Παράδειγμα κρυσταλλικής ανισοτροπίας σε έναν μονοκρύσταλλο Fe. Το πεδίο  $H$  εφαρμόζεται στη διεύθυνση  $[110]$ . (α) Η αρχική απεικόνιση της μαγνήτισης των τομέων, (β), (γ) στάδια μετακίνησης των μαγνητικών τομέων και (δ) περιστροφή των μαγνητικών τομέων. Ανάκτηση από [4].

Η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία είναι η μόνη πηγή ανισοτροπίας που αποτελεί ενδογενή ιδιότητα ενός υλικού και η προέλευσή της βρίσκεται στη σύζευξη ή αλλιώς αλληλεπίδραση σπιν και τροχιάς των ηλεκτρονίων (spin-orbit coupling) [2]. Η ενέργεια που απαιτείται προκειμένου να περιστραφεί η διεύθυνση του σπιν ενός μαγνητικού τομέα μακριά από τον άξονα εύκολης μαγνήτισης του υλικού, η ανωτέρω αναφερόμενη ως ενέργεια κρυσταλλικής ανισοτροπίας, είναι η ενέργεια που απαιτείται για να σπάσει η σύζευξη σπιν-τροχιάς [4].

Η δύναμη της ανισοτροπίας μετριέται σύμφωνα με το μέγεθος των σταθερών ανισοτροπίας  $K_1$ ,  $K_2$ , κλπ. [4], οι οποίες υπολογίζονται από το διάγραμμα Sucksmith - Thomson ( $\mathbf{H}/\mathbf{M}$  συναρτήσει του  $\mathbf{M}^2$ ) [2].

## 1.2. Φλεξομαγνητισμός

Οι εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις έχουν κατακτήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια, λόγω των συναρπαστικών νέων ιδιοτήτων που προσφέρει η μεταβλητή γεωμετρία της επιφάνειάς τους. Η μελέτη της επίδρασης της παραμόρφωσης στις μαγνητικές ιδιότητες δύναται να προσφέρει έλεγχο πάνω στη μαγνητική ανισοτροπία και στην

αναστροφή της μαγνήτισης σε ένα υλικό μέσω ρύθμισης της εντατικής κατάστασης στην οποία υπόκειται.

Υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις που έχουν διερευνηθεί και μπορούν να φέρουν το επιθυμητό αποτέλεσμα. Μία εξ αυτών είναι η παραμόρφωση που προκαλείται λόγω διαφοράς πλεγματικών σταθερών μεταξύ υποστρώματος και επίστρωσης [11], [12], μία άλλη μέθοδος είναι η απόθεση μαγνητικών λεπτών υμενίων πάνω σε πιεζοηλεκτρικά υλικά [13]–[17] και τέλος η ανάπτυξη λεπτών υμενίων πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα [18]–[21]. Στην τελευταία προσέγγιση επαφίεται και το αντικείμενο της παρούσης εργασίας καθώς μέσω των μεγάλων παραμορφώσεων, κάμπτοντας τα εύκαμπτα υποστρώματα, είναι εφικτός ο έλεγχος των μαγνητικών ιδιοτήτων των μαγνητικών υμενίων.

Η πρόοδος που έχει πραγματοποιηθεί από τον κλάδο της επιστήμης των υλικών έχει επιτρέψει την παραγωγή εύκαμπτων (stretchable, flexible) [22] και τυλιγόμενων (rolled-up) [23], [24] μαγνητικών μεμβρανών. Τα εύκαμπτα υποστρώματα έχουν συνήθως πιο τραχιά επιφάνεια, είναι ελαφρύτερα, έχουν λιγότερο κοστοβόρα παραγωγική διαδικασία και παρέχουν μεγαλύτερη ευελιξία στη χρήση τους [25] συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα άκαμπτα, όπως π.χ. το υπόστρωμα πυριτίου ή χάλυβα.

Ο όρος φλεξομαγνητισμός (flexomagnetism) δεν έχει εδραιωθεί ακόμη στη βιβλιογραφία. Ως εκ τούτου ένας ορισμός του φαινομένου αυτού θα μπορούσε να είναι κάθε επίδραση που μπορεί να περιγράψει μία διαφορά στις μαγνητικές ιδιότητες ενός καμπύλου υμενίου συγκρινόμενη με την αντίστοιχη περίπτωση ενός επίπεδου υμενίου. Όλες οι υποπεριπτώσεις που αναφέρονται ακολούθως μπορούν να θεωρηθούν ως υποκατηγορίες του φλεξομαγνητισμού. Το κοινό χαρακτηριστικό όλων είναι η ύπαρξη καμπυλότητας ή η απουσία συμμετρίας αναστροφής [26].

Υπάρχουν τέσσερις θεμελιώδεις λόγοι οι οποίοι προκαλούν την εμφάνιση των διαφορών φαινομένων στα κυρτά μαγνητικά φιλμ.

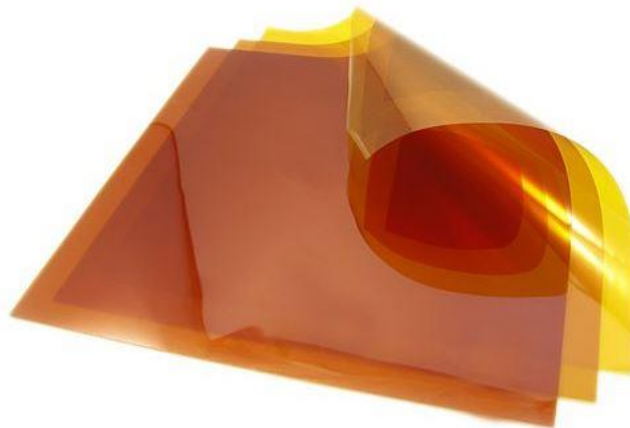
- i. Παραμόρφωση: Εξ ορισμού, η ελαστική παραμόρφωση που επιβάλλεται σε ένα υλικό συνεπάγεται την εμφάνιση εσωτερικής εντατικής κατάστασης. Στα φερρομαγνητικά υλικά η εμφάνιση παραμόρφωσης μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα σημαντικές αλλαγές στην τοπική ανισοτροπία του υλικού μέσω της μαγνητοελαστικής σύζευξης [27]. Η κάμψη στο υλικό είναι μία εκ των πολλών και διαφορετικών διαταραχών που δύναται να εφαρμοστούν στο υλικό προκειμένου να δημιουργηθεί αυτή η σύζευξη [26].
- ii. Απόκλιση: Εισαγάγοντας καμπυλότητα σε μία προηγουμένως επίπεδη επιφάνεια μπορεί να οδηγήσει σε μαγνητοστατικές αποκλίσεις και αλλαγή της μαγνητοστατικής ενέργειας. Με αυτόν τον τρόπο η μαγνητική δομή του υλικού θα προσαρμοστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να μειωθεί η συνολική ενέργεια κάτι που πολύ πιθανόν να οδηγεί στην επίτευξη μίας διαφορετικής κατάστασης ισορροπίας.
- iii. Συμμετρία: Η απουσία συμμετρίας κατά την αναστροφή σε μικροσκοπικό επίπεδο, ή λόγω αλλαγής της γεωμετρίας (π.χ. κάμψη) σε ένα φερρομαγνητικό υλικό, είναι ικανή για την εμφάνιση μη συμμετρικών μαγνητικών φαινομένων (Dzyaloshinskii–Moriya interaction, (DMI) [28]–[30]) [26].
- iv. Φαινόμενα μεταφοράς: Φορτία, κύματα και σπιν τα οποία κινούνται κατά μήκος καμπύλων τμημάτων μπορούν να είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση φαινομένων που δεν

θα παρατηρούνταν στην περίπτωση κίνησης σε ευθύγραμμα τμήματα (π.χ. φαινόμενο Aharonov–Bohm) [31].

### 1.3. Kapton Φιλμ

Ως υποψήφιο υπόστρωμα δύναται να χρησιμοποιηθούν πολλά υλικά, από σκληρά μεταλλικά έως μαλακά και εύκαμπτα πολυμερή. Τα μεταλλικά υποστρώματα, όπως αλουμινίου ή χαλύβδινα, έχουν υποστεί κατάλληλη επεξεργασία ώστε να γίνουν πολύ λεπτά και ως εκ τούτου εύκαμπτα. Όμως, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή ευκαμψία και να μελετηθεί το φαινόμενο του φλεξομαγνητισμού (flexomagnetism), η χρήση των εύκαμπτων πολυμερών είναι μονόδρομος. Τα πολυμερή παρουσιάζουν ποικίλες ιδιότητες που υστερούν τα μεταλλικά, όπως εύκολη κατεργασιμότητα, είναι βιοδιασπώμενα και έχουν χαμηλό κόστος [32].

Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ανήκουν κυρίως στην κατηγορία των θερμοπλαστικών με υψηλή θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ). Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα είναι τα βασισμένα στο πολυαιθυλένιο (PET, PEN), τα πολυκαρβονικά (polycarbonates, PCs) και τα πολυιμίδια (polyimides, PIs) [33]–[35]. Αυτά τα πολυμερή είναι ικανά να αντικαταστήσουν τα μεταλλικά υποστρώματα και επιπλέον παρουσιάζουν υψηλότερο βαθμό ευκαμψίας (bendability) και εφελκυστικής παραμόρφωσης (stretchability).



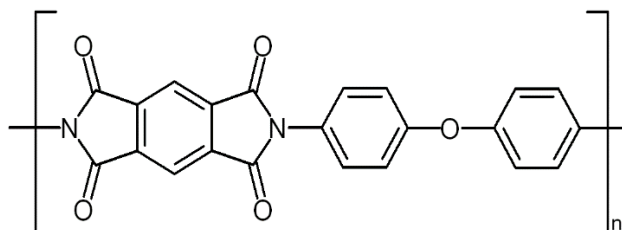
Σχήμα 1.14: Κάπτον φιλμ.

Το πολυμερές Kapton που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα, αποτελεί μία ευρεσιτεχνία της εταιρείας Dupont και ανήκει στην οικογένεια των πολυιμιδίων. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ο τύπος Kapton HN (4,4'-oxydiphenylene-pyromellitimide) που το βασικό του πλεονέκτημα είναι η θερμοανθεκτικότητά του, καθώς δύναται να χρησιμοποιηθεί σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες περί των  $-269\text{ }^\circ\text{C}$  και παρουσιάζει σταθερότητα χωρίς υποβάθμιση των ιδιοτήτων του μέχρι τους  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Επίσης είναι ανθεκτικό στην έκθεση σε ακτινοβολία (ακτίνες X). Βρίσκει ποικίλες εφαρμογές σε τομείς όπως η αεροδιαστημική, η αυτοκινητοβιομηχανία, σε εκτυπωτές 3D, ως ηλεκτρικός μονωτής σε παράθυρα διατάξεων XRD, σε αισθητήρες κ.ά. [36].

Ακόμη ένα σημαντικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει είναι ο χαμηλός βαθμός απελευθέρωσης αερίων (outgassing). Αυτό το χαρακτηριστικό είναι ιδιαίτερος σημαντικό σε

διεργασίες που λαμβάνουν χώρα υπό κενό καθώς επηρεάζεται άμεσα η υπάρχουσα υποπίεση και ειδικά όταν χρησιμοποιείται θέρμανση του υποστρώματος.

Το Karton βρίσκεται υπό μορφή λεπτών φύλλων (sheets) μεγέθους A4 σε διάφορα πάχη από 25 έως 125  $\mu\text{m}$ . Η αποκοπή του επιθυμητού μεγέθους υποστρώματος είναι εύκολη και πραγματοποιείται με απλό ψαλίδι.

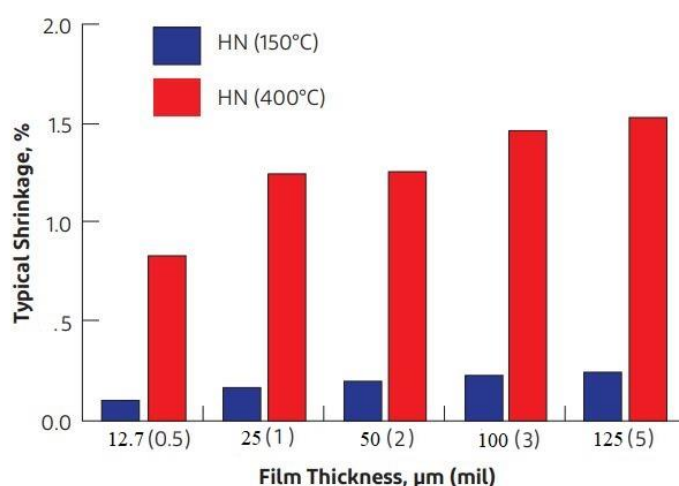


Σχήμα 1.15: Χημικός τύπος Karton.

Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται τα χαρακτηριστικά του φιλμ Karton HN πάχους 50  $\mu\text{m}$  που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα.

Πίνακας 1.2: Ιδιότητες Karton. Ανάκτηση από [37].

Ιδιότητα	50 $\mu\text{m}$	Μέθοδος δοκιμής
Ultimate Tensile Strength at 23°C, Mpa	231	ASTM D-882-91, Method A
Ultimate Tensile Strength at 200°C, Mpa	139	ASTM D-882-91, Method A
Ultimate Elongation at 23°C, %	82	ASTM D-882-91, Method A
Ultimate Elongation at 200°C, %	83	ASTM D-882-91, Method A
Density, g/cc	1.42	ASTM D-1505-90
Tensile Modulus at 23°C, GPa	2.5	ASTM D-882-91, Method A
Tensile Modulus at 200°C, GPa	2.0	ASTM D-882-91, Method A



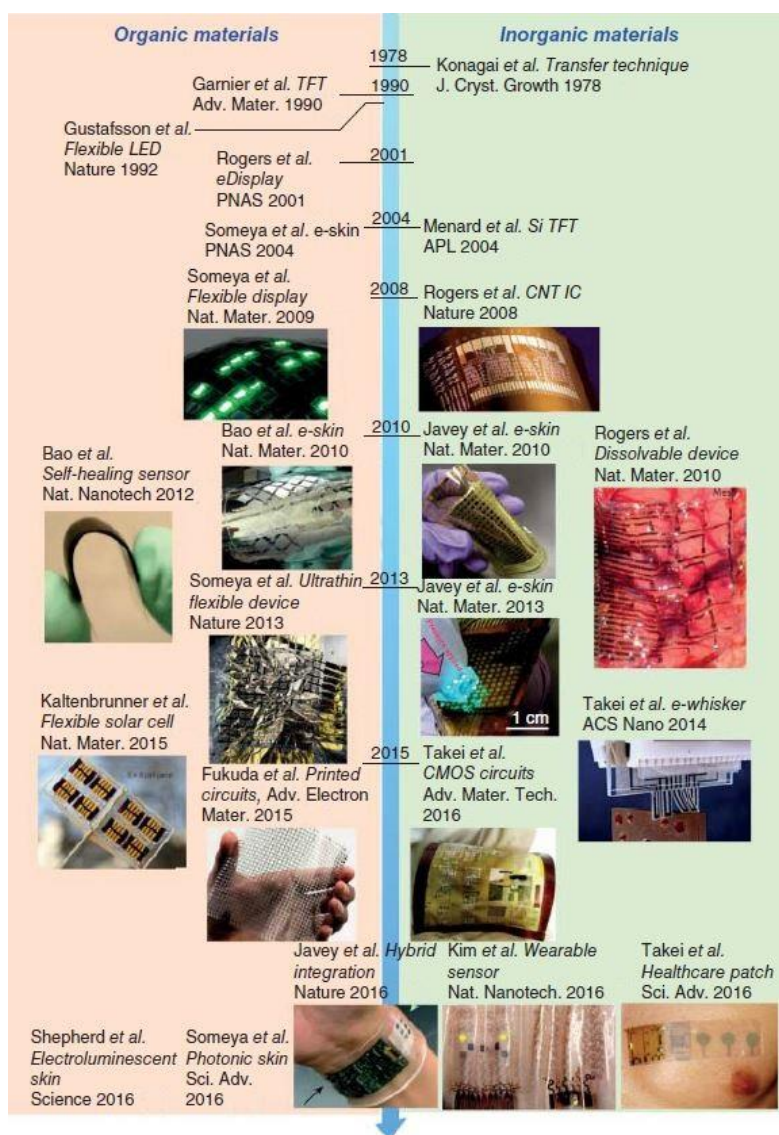
Σχήμα 1.16: Θερμική σταθερότητα – συρρίκνωση Karton συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ανάκτηση από [37].



## 1.4. Εφαρμογές

Ως φυσικό επακόλουθο της στροφής ή της εστίασης της έρευνας προς τα εύκαμπτα υλικά είναι οι ποικίλες εφαρμογές στις οποίες πλέον αξιοποιούνται.

Στον τομέα της μικροηλεκτρονικής παράγονται εύκαμπτες λεπτές [38] και έγχρωμες οθόνες [39], [40], διαμορφώσιμες νανοηλεκτρονικές διατάξεις [31] και ακόμη εκτυπώσιμες spintronic\* συσκευές [41]. Επίσης, εύκαμπτα ολοκληρωμένα κυκλώματα [42] αλλά και φωτο-δίοδοι (LEDs) [25], [43] βρίσκονται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος. Ακόμη, πρόσφατες έρευνες έχουν γίνει πάνω σε εύκαμπτα ηλεκτρονικά [44], [45], οπτοηλεκτρονικά [46] αλλά και μαγνητικούς αισθητήρες [47] που επιδέχονται ελαστικές παραμορφώσεις και βρίσκουν εφαρμογή ακόμη και στον κλάδο της ιατρικής.



Σχήμα 1.17: Ιστορική ανασκόπηση εφαρμογών των εύκαμπτων ηλεκτρονικών χρησιμοποιώντας οργανικά και ανόργανα υλικά. Ανάκτηση από [32].

\* Ο όρος "spintronics" προέρχεται από σύζευξη των λέξεων "spin", "transport" και "electronics" και αφορά τη μελέτη της ενδογενούς ιδιότητας του spin που παρουσιάζουν τα ηλεκτρόνια και της συσχετιζόμενης μαγνητικής ροπής [3].



Όσον αφορά τον τομέα της ενέργειας, τα τελευταία χρόνια γίνονται έρευνες πάνω σε εύκαμπτα φωτοβολταϊκά συστήματα [25]. Η στροφή προς αναδιπλούμενα ή εύκαμπτα και ελαφριά φωτοβολταϊκά φαίνεται ότι βρίσκει ολοένα και μεγαλύτερο αντίκτυπο λόγω του χαμηλότερου κόστους των εύκαμπτων υποστρωμάτων και των ποικίλων εφαρμογών λόγω του μικρού βάρους και της ικανότητας απόδοσης οποιοδήποτε σχήματος [32].

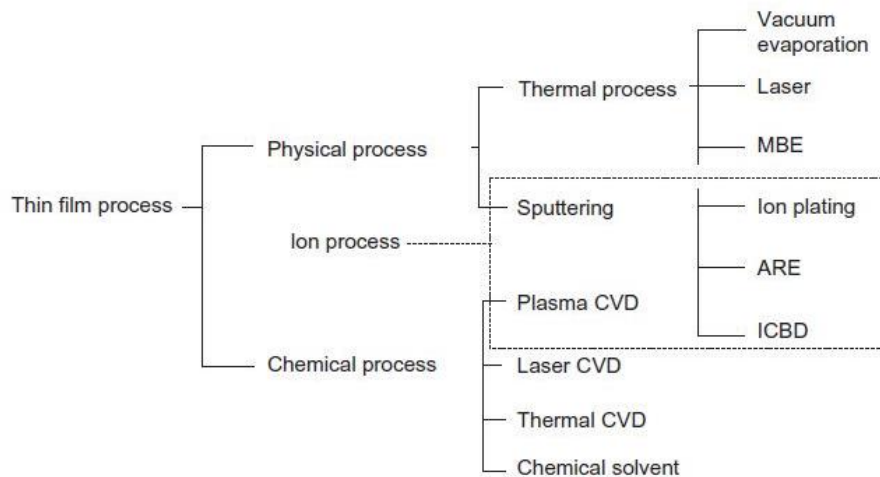
Η πρόοδος που έχει σημειωθεί στον τομέα της βιοϊατρικής έχει οδηγήσει σε ποικίλες εφαρμογές νέων αισθητήρων που τοποθετούνται πάνω στο δέρμα ή εμφυτεύονται, όπως η διάγνωση και θεραπεία [48]–[50], η χαρτογράφηση της εγκεφαλικής λειτουργίας [51], [52], η χαρτογράφηση της καρδιακής λειτουργίας και θεραπεία αυτής [45], [53] καθώς και η μέτρηση του καρδιακού σφυγμού [54]–[56].



## 2.1. Magnetron Sputtering

### 2.1.1. Εισαγωγή

Για τις περισσότερες μεθόδους ανάπτυξης λεπτών υμενίων απαιτείται ένα περιβάλλον που θα βρίσκεται υπό κενό ή το ελάχιστο υπό μειωμένη πίεση. Οι δύο μεγαλύτερες κατηγορίες τεχνικών ανάπτυξης είναι είτε με φυσικό τρόπο (Physical Vapor Deposition, PVD) είτε με χημικό (Chemical Vapor Deposition, CVD) [57]. Η τεχνική της καθοδικής ιοντοβολής ή sputtering, μαζί με την τεχνική της εξάχνωσης, ανήκει στην κατηγορία PVD [58] και αναλύεται ακολούθως εκτενέστερα λόγω της χρήσης της για την παραγωγή των δειγμάτων της παρούσης εργασίας.



Σχήμα 2.1: Μέθοδοι ανάπτυξης λεπτών υμενίων. Ανάκτηση από [59].

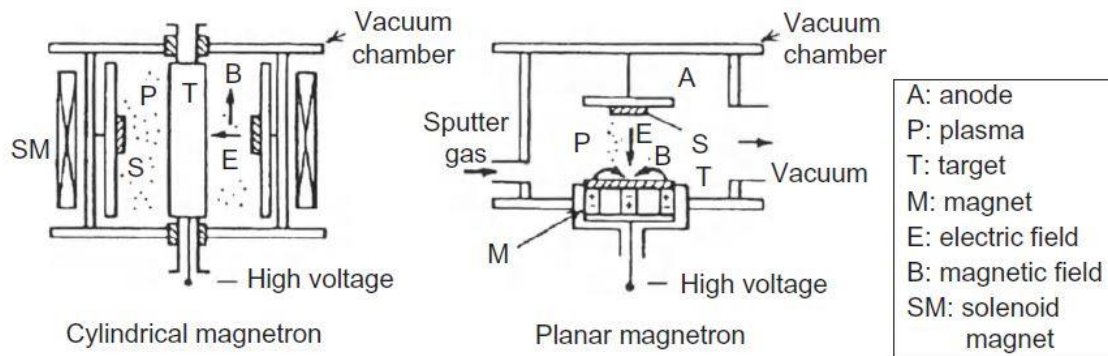
### 2.1.2. Αρχή Λειτουργίας

Στην πιο απλή περίπτωση της απόθεσης με sputtering, ιονισμένα άτομα επιταχύνονται προς μία επιφάνεια με σκοπό να εκδιώξουν άτομα από αυτήν. Τα εκδιωγμένα άτομα της επιφάνειας στη συνέχεια συμπυκνώνονται πάνω σε ένα δείγμα προς σχηματισμό λεπτού υμενίου αποτελούμενου από αυτά τα άτομα [58].

### 2.1.3. Magnetron Sputtering

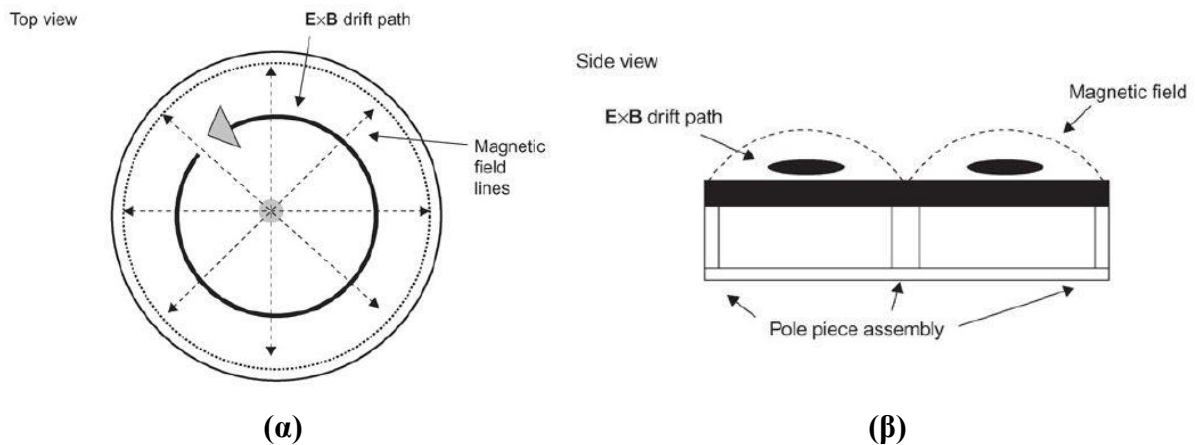
Μία πιο σύγχρονη εκδοχή του sputtering είναι το magnetron sputtering. Σε αυτή την περίπτωση η πηγή (gun), δηλαδή το μέρος όπου είναι τοποθετημένος ο στόχος, είναι εφοδιασμένη με μόνιμους μαγνήτες με σκοπό την ανάπτυξη ισχυρού μαγνητικού πεδίου, ώστε τα ηλεκτρόνια να συγκρατούνται περιορισμένα στην περιοχή της επιφάνειας του στόχου. Με αυτόν τον τρόπο, περιορίζοντας τα ηλεκτρόνια, αυξάνεται ο χρόνος παραμονής τους στο πλάσμα,

κάτι που οδηγεί σε καλύτερο βαθμό ιονισμού των ατόμων του αερίου, υψηλότερες εντάσεις ρεύματος στο πλάσμα και υψηλότερους ρυθμούς εναπόθεσης [58].



Σχήμα 2.2: Σύστημα απόθεσης καθοδικής ιοντοβολής (sputtering). Ανάκτηση από [59].

Σε αυτού του τύπου τις πηγές, το υψηλό ηλεκτρικό πεδίο που αναπτύσσεται επιταχύνει τα δευτερογενή ηλεκτρόνια σε διεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια του στόχου. Το μαγνητικό πεδίο είναι σχεδιασμένο ώστε να είναι παράλληλο προς την επιφάνεια, δημιουργώντας μία δύναμη στα ηλεκτρόνια  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ , εξαναγκάζοντας αυτά να κινούνται σε κυκλικές τροχιές παράλληλες προς την επιφάνεια του στόχου (Σχήμα 2.3) [58].



Σχήμα 2.3: Τομές της διάταξης sputtering. (α) Κάτοψη και (β) Πλάγια όψη. Ανάκτηση από [58].

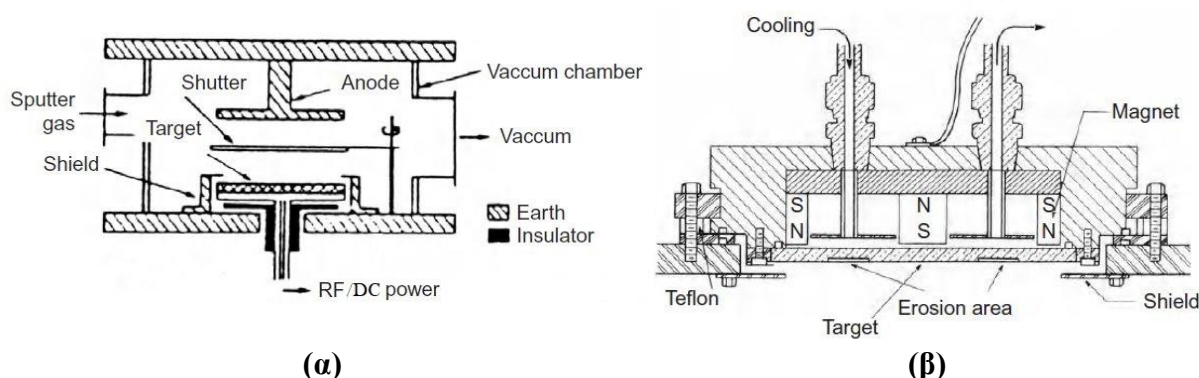
Το magnetron sputtering λειτουργεί σε πιέσεις μικρότερες του 1 mTorr έως και μεγαλύτερες των 10 mTorr, άνω των οποίων οι ταχύτητες των ατόμων που εκδιώχνονται από τον στόχο γίνονται τυχαίες και τα άτομα θερμαίνονται λόγω των συγκρούσεων με τα άτομα του αερίου.

#### 2.1.4. Διάταξη Sputtering

Μία διάταξη sputtering περιλαμβάνει το θάλαμο εναπόθεσης, το σύστημα δημιουργίας κενού, το τροφοδοτικό, το σύστημα ψύξης και το αέριο ιοντοβολής.

Εσωτερικά του θαλάμου εναπόθεσης βρίσκεται η πηγή (gun) πάνω στην οποία τοποθετείται ο στόχος που πρόκειται να ιοντοβοληθεί και αποτελεί την κάθοδο. Στην άνω πλευρά του στόχου βρίσκεται ένα κλείστρο (shutter), το οποίο περιστρέφεται και συμβάλλει στην

απομόνωση του υποστρώματος κατά τη διαδικασία του pre-sputtering<sup>†</sup>. Πάνω από το στόχο βρίσκεται επίσης η άνοδος, που κλείνει το κύκλωμα. Το gun είναι μονωμένο σε σχέση με το θάλαμο, ενώ ο τελευταίος είναι γειωμένος.



Σχήμα 2.4: (α) Διάταξη magnetron sputtering και (β) Τυπική κάθοδος κυλινδρικού τύπου. Ανάκτηση από [59].

Ο θάλαμος εναπόθεσης είναι εφοδιασμένος με είσοδο για το αέριο που θα χρησιμοποιηθεί για το sputtering. Το πιο σύνηθες αέριο είναι το καθαρό Ar, καθαρότητας 4N ή 6N, η πίεση του οποίου εντός του θαλάμου υπολογίζεται από συγκεκριμένο μετρητή. Πιο σπάνια, και όχι στο πλαίσιο της παρούσης εργασίας, χρησιμοποιείται O<sub>2</sub> σε μία τεχνική ιοντοβολής, το reactive sputtering.

Οι πηγές, δηλαδή τα guns, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται είναι εφοδιασμένες με σύστημα ψύξης. Συνήθως χρησιμοποιείται υδρόψυξη με έναν εναλλάκτη θερμότητας που κρατάει τη θερμοκρασία σταθερή στους 8 έως 18 °C. Ο τρόπος σύνδεσης του συστήματος ψύξης με το gun φαίνεται στο Σχήμα 2.4.

Λόγω της σπουδαιότητας του συστήματος δημιουργίας κενού αλλά και των τροφοδοτικών, παρατίθενται στη συνέχεια δύο υποκεφάλαια όπου επεξηγούνται αναλυτικότερα.

#### 2.1.4.1. Αντλίες Κενού

Από όλα τα συστήματα που απαρτίζουν τη διάταξη του sputtering, το σημαντικότερο είναι το σύστημα δημιουργίας κενού, δηλαδή οι αντλίες και οι διατάξεις μέτρησής του. Οι αντλίες κενού χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες. Η πρώτη αφορά τις αντλίες μεταφοράς αερίου (gas-transfer pumps) ενώ η δεύτερη τις αντλίες παγίδευσης (entrapment pumps). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αντλίες δεν αφαιρούν τα μόρια του αερίου μέσω άσκησης κάποιας δύναμης, αλλά μέσω της διαφοράς πίεσης που δημιουργείται, αφού τα αέρια μόρια μεταφέρονται από χαμηλές πιέσεις προς υψηλές – ατμοσφαιρικές [57].

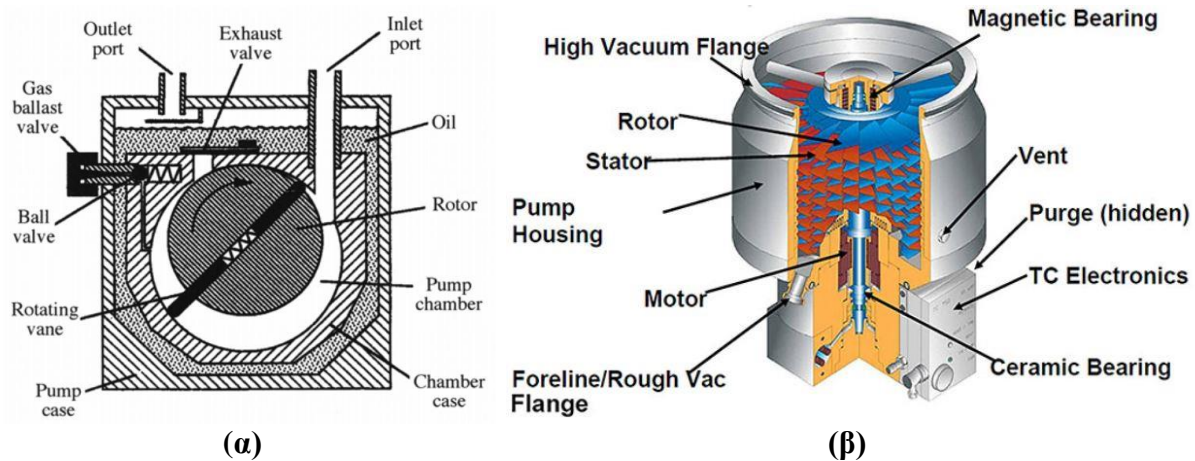
Η αρχή λειτουργίας των αντλιών μεταφοράς αερίου βασίζεται στην αφαίρεση αέριων μορίων από τον αντλούμενο όγκο και στη μεταφορά προς το περιβάλλον μέσω ενός ή περισσοτέρων σταδίων συμπίεσης. Διαχωρίζονται περαιτέρω σε θετικού εκτοπίσματος (positive displacement) και κινητικές (kinetic). Χαρακτηριστικά παραδείγματα θετικού εκτοπίσματος αντλιών είναι οι περιστροφικές μηχανικές αντλίες (rotary mechanical pumps) και οι αντλίες

<sup>†</sup> Πρόκειται ουσιαστικά για ένα αρχικό sputtering, σε χαμηλότερη συνήθως ισχύ, ώστε να εκδιωχθούν από την επιφάνεια του στόχου τυχόν οξειδία.

τύπου roots. Στη δεύτερη υποκατηγορία ανήκουν οι αντλίες διάχυσης (diffusion pumps) και οι τουρμπο-μοριακές (turbomolecular pumps) [57].

Όσον αφορά τις αντλίες παγίδευσης οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες είναι οι αντλίες απορρόφησης (absorption), οι sputter-ion και οι κρυογενικές (cryogenic) [57].

Αναλόγως του επιθυμητού κενού που πρόκειται να επιτευχθεί, κάθε φορά χρησιμοποιείται είτε κάποιος μεμονωμένος τύπος αντλίας είτε συνδυασμός αυτών. Η διάταξη επίτευξης κενού της παρούσης διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιεί συνδυασμό αντλιών και πιο συγκεκριμένα μία μηχανική σε σειρά συνδεδεμένη με μία τουρμπομοριακή αντλία και αυτές αναλύονται εκτενέστερα.



Σχήμα 2.5: (α) Τομή μηχανικής αντλίας και (β) τουρμπομοριακή αντλία.

Στις μηχανικές αντλίες, η περιστροφή του κεντρικού άξονα οδηγεί στην κίνηση του έκκεντρου κάτι που έχει ως αποτέλεσμα το αέριο να απομονωθεί σε αυτόν τον χώρο από το υπόλοιπο σώμα της αντλίας. Λόγω της γεωμετρίας του χώρου αυτού, το αέριο συμπιέζεται και στη συνέχεια διαφεύγει προς το περιβάλλον από τη βαλβίδα αποτόνωσης. Ο βαθμός συμπίεσης που επιτυγχάνεται είναι της τάξης του  $10^6$ , ενώ το κενό που επιτυγχάνεται είναι της τάξης του  $10^{-2}$  Torr για αντλίες μίας βαθμίδας και  $10^{-4}$  Torr για δύο βαθμίδων. Συνηθέστερα, οι μηχανικές αντλίες χρησιμοποιούνται ως υποβοηθητικές, ώστε να επιτευχθεί το ελάχιστο δυνατό κενό που απαιτείται για να λειτουργήσουν άλλες αντλίες που μειώνουν ακόμη περισσότερο την πίεση, όπως είναι οι αντλίες διάχυσης και οι τουρμπομοριακές [57].

Οι τουρμπομοριακές αντλίες προσδίδουν μία προτιμητέα μοριακή διεύθυνση στο αέριο, μέσω ενός συστήματος περιστρεφόμενων περυγίων (ρότορας) με ταχύτητες από 20000 έως 60000 στροφών το λεπτό. Περιλαμβάνει πολλές βαθμίδες ρότορα - στάτορα συνδεδεμένων σε σειρά. Το αέριο συμπιέζεται καθώς μεταφέρεται από τις αρχικές προς τις τελευταίες βαθμίδες του συμπιεστή και το επιτεύξιμο κενό είναι της τάξης του  $10^{-10}$  Torr.

#### 2.1.4.2. Τύποι Τροφοδοτικών

Οι βασικοί τρόποι δημιουργίας πλάσματος είναι με διόδους συνεχούς ρεύματος (DC diode source) και με εναλλασσόμενη ένταση ραδιο-συχνότητας (Alternating-current RF source). Βεβαίως, υπάρχουν και άλλες τεχνικές, όπως το sputtering δέσμης ιόντων (Ion Beam Sputtering, IBS), οι οποίες ξεφεύγουν από το πλαίσιο της παρούσης εργασίας και ως εκ τούτου δεν αναλύονται.

Το σύστημα sputtering με DC αποτελεί το βασικό μοντέλο εναπόθεσης, με τους υπόλοιπους τύπους να αποτελούν βελτιωμένες εκδοχές του. Η εκκένωση αίγλης, ή πλάσμα, παράγεται με την εφαρμογή συνεχούς τάσης μεταξύ ανόδου και καθόδου. Τα ιόντα του αερίου ιοντοβολής, συνήθεστερα  $Ar^+$ , επιταχύνονται προς την κάθοδο, δηλαδή τον στόχο, και συγκρούονται με τα επιφανειακά άτομα. Τα εκδιωγμένα εκ της επιφάνειας άτομα επιταχύνονται προς την άνοδο, όπου βρίσκεται το υπόστρωμα και σχηματίζουν υμένιο. Οι στόχοι σε αυτή την περίπτωση πρέπει να είναι καλοί αγωγοί, δηλαδή μεταλλικά υλικά, ώστε να υπάρχει ροή ηλεκτρικού ρεύματος για να παραχθεί το πλάσμα [59].

Με το RF sputtering γίνεται ουσιαστικά αλλαγή της πηγής DC με μία που παρέχει εναλλασσόμενη τάση με συχνότητα 13,56 MHz, ή κάποιο πολλαπλάσιο αυτής, στα δύο ηλεκτρόδια. Τα πλεονεκτήματα του RF sputtering είναι ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής των ηλεκτρονίων στο πλάσμα, ο υψηλότερος βαθμός ιονισμού και οι υψηλότερες πυκνότητες πλάσματος. Ένας επιπλέον λόγος χρήσης του είναι η δυνατότητα εναπόθεσης μονωτικών υλικών, όπως  $SiO_2$  και  $Al_2O_3$  [58].

## 2.2. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

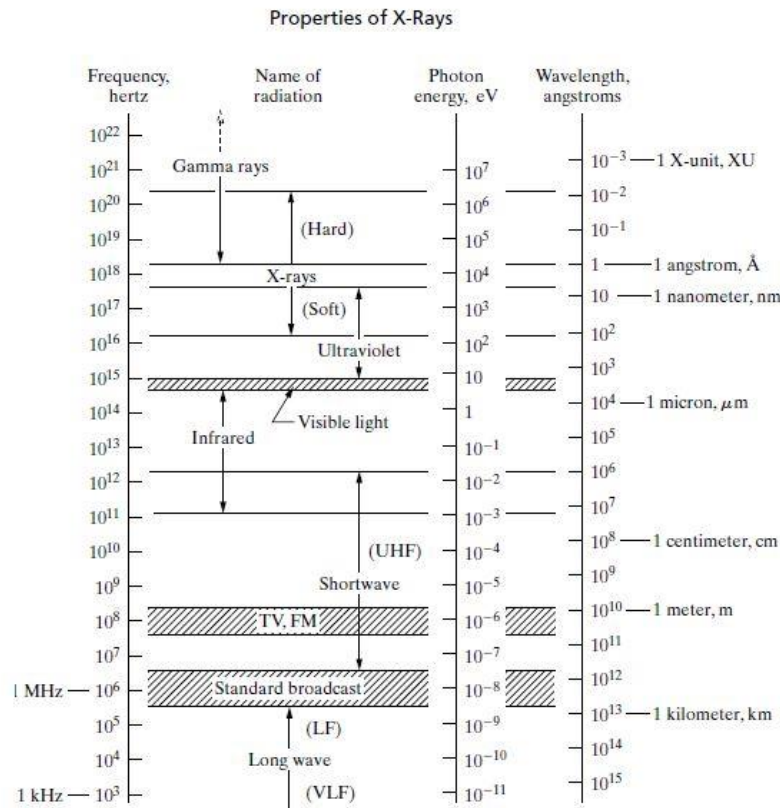
### 2.2.1. Εισαγωγή

Η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) αποτελεί τεχνική δομικού χαρακτηρισμού στερεών. Πιο αναλυτικά προσδιορίζονται κύριες και δευτερεύοντες φάσεις, σχηματισμένα οξείδια, το ποσοστό των φάσεων καθώς το μέγεθος και η παραμόρφωση των κρυσταλλιτών. Βασίζεται στο γεγονός ότι το φάσμα περίθλασης κάθε κρυσταλλικού στερεού είναι μοναδικό. Προκειμένου να ταυτοποιηθεί ένα δείγμα πρέπει να υπάρξει πλήρης αντιστοιχία με ένα πρότυπο φάσμα.

### 2.2.2. Ακτίνες X

Οι ακτίνες X είναι ουσιαστικά υψηλής ενέργειας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, στο φάσμα των 200 eV έως 1 MeV και εντάσσονται μεταξύ της υπεριώδους ακτινοβολίας και των ακτίνων  $\gamma$ . Δεν υπάρχουν αυστηρά κριτήρια για το διαχωρισμό των φασμάτων, με τις ακτίνες X και  $\gamma$  να είναι σχεδόν όμοιες. Η ουσιαστική τους διαφορά έγκειται στον τρόπο παραγωγής τους, με τις ακτίνες X να είναι το αποτέλεσμα αλληλεπιδράσεων μεταξύ μιας εξωτερικής δέσμης ηλεκτρονίων και ηλεκτρονίων εντός στιβάδων ενός ατόμου, ενώ οι ακτίνες  $\gamma$  να παράγονται λόγω μεταβολών εντός του πυρήνα ενός ατόμου [60].





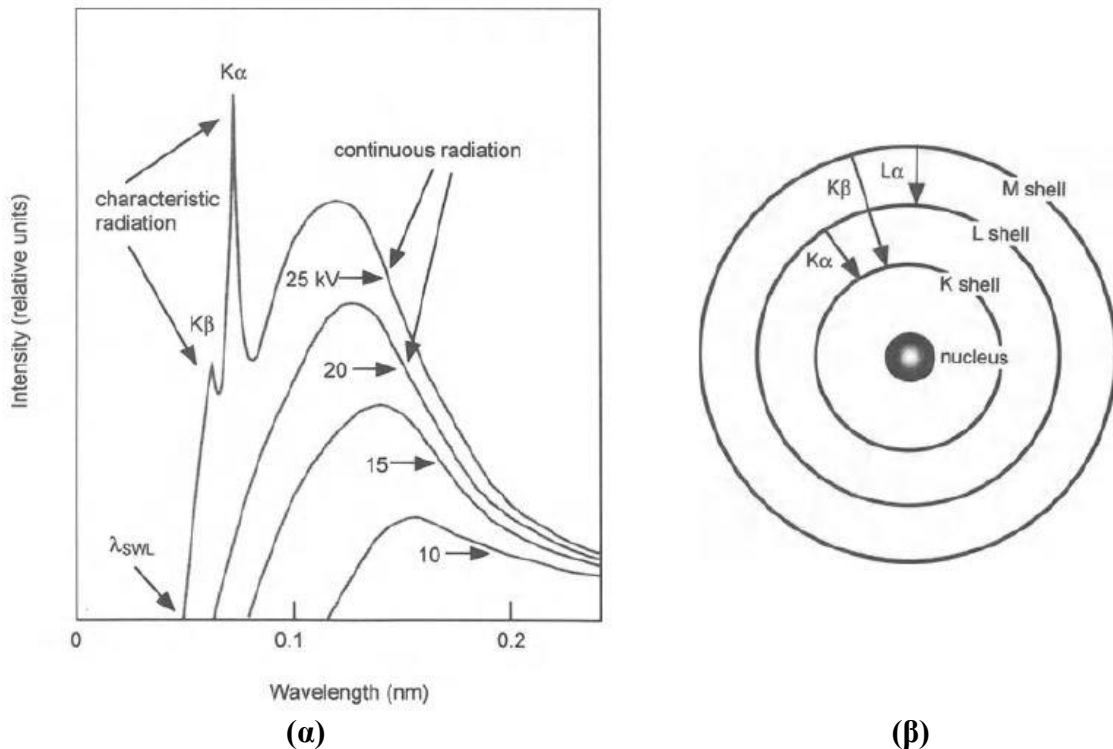
Σχήμα 2.6: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα [4].

### 2.2.3. Παραγωγή Ακτίνων X

Η παραγωγή των ακτίνων X λαμβάνει χώρα μέσα σε θάλαμο υπό κενό, όπου εσωτερικά βρίσκονται δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Ηλεκτρόνια παράγονται με τη θέρμανση ενός νήματος βολφραμίου που αποτελεί την κάθοδο και βρίσκεται σε υψηλό αρνητικό δυναμικό (25 – 50 kV). Στη συνέχεια αυτά επιταχύνονται προς την υδρόψυκτη μεταλλική άνοδο, η οποία συνήθως είναι γειωμένη (μηδενικό δυναμικό) και προσκρούουν επ’ αυτής τα ηλεκτρόνια που έχουν υψηλή ταχύτητα. Αυτή η απώλεια ενέργειας που υφίστανται τα ηλεκτρόνια από την σύγκρουση με την άνοδο εκδηλώνεται με τις ακτίνες X [60].

Κατά την παραγωγή ακτίνων X εκπέμπεται ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος, που διαχωρίζεται στο συνεχές και στο χαρακτηριστικό φάσμα. Το συνεχές φάσμα διαφέρει ανάλογα με το επιβαλλόμενο δυναμικό και αποτελείται από πολλά διαφορετικά μήκη κύματος, λόγω του διαφορετικού τρόπου σύγκρουσης των ηλεκτρονίων. Εάν ηλεκτρόνιο της προσπίπτουσας δέσμης έχει αρκετή ενέργεια για να διώξει ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής στιβάδας του μετάλλου, τότε ένα άλλο ηλεκτρόνιο από εξωτερική στιβάδα θα καλύψει το κενό και εκπέμπεται ένα φωτόνιο ακτίνας X. Αυτή η ενέργεια του φωτονίου είναι χαρακτηριστική του μετάλλου στόχου και αυτή είναι που χρησιμοποιείται στην τεχνική XRD. Τέλος, εάν ένα προσπίπτον ηλεκτρόνιο χάσει όλη του την ενέργεια κατά τη σύγκρουση με ένα άτομο, τότε παράγεται ένα φωτόνιο με τη μέγιστη ενέργεια, δηλαδή το μικρότερο μήκος κύματος ( $\lambda_{SWL}$ ) [60].





Σχήμα 2.7: (α) Το φάσμα ακτίνων X του μολυβδαινίου (μέταλλο στόχος) και (β) οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων εντός ενός ατόμου που παράγουν τις χαρακτηριστικές ακτίνες X. Ανάκτηση από [60].

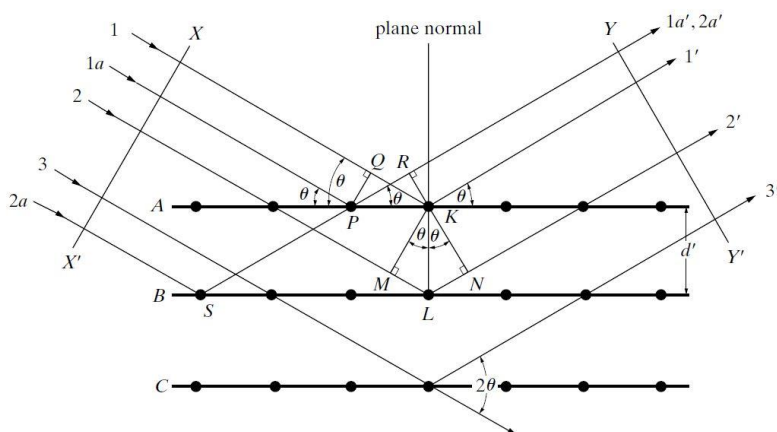
#### 2.2.4. Περίθλαση – Νόμος του Bragg

Με τον όρο περίθλαση νοείται το φαινόμενο διάχυσης των κυμάτων προς όλες τις κατευθύνσεις όταν συναντάται ένα εμπόδιο ή μια οπή με διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος. Πάνω σε αυτή την αρχή, βασίζεται ο νόμος του Bragg ο οποίος συνδέει το μήκος κύματος  $\lambda$  των εκπεμπόμενων προς μία κρυσταλλική επιφάνεια ακτίνων X με την απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων  $d'$ . Όπως φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα, που ουσιαστικά απεικονίζει το νόμο του Bragg, η ακτίνα X σχηματίζει με τα κρυσταλλικά επίπεδα γωνία  $\theta$ . Το κριτήριο για την ύπαρξη κύματος περίθλασης είναι πως οι ακτίνες X πρέπει να είναι σε φάση κατά την έξοδο από το δείγμα, κάτι που επαληθεύεται μόνο εάν οι προσπίπτουσες ακτίνες και οι περιθλώμενες διαφέρουν κατά ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος, δηλαδή  $n \cdot \lambda$  [60].

Έπειτα από γεωμετρικούς υπολογισμούς στο κάτωθι Σχήμα 2.8, προκύπτει ο νόμος του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d' \cdot \sin\theta \quad (2-1)$$

Το  $n$  καλείται και τάξη ανάκλασης. Για  $n = 1$  προκύπτει η ανάκλαση πρώτης τάξης με το  $d'$  να είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (hkl), ενώ για  $n > 1$  προκύπτουν οι ανακλάσεις μεγαλύτερης τάξης με το  $d'$  να αντιπροσωπεύει την απόσταση μεταξύ των επιπέδων  $n \cdot (hkl)$ .

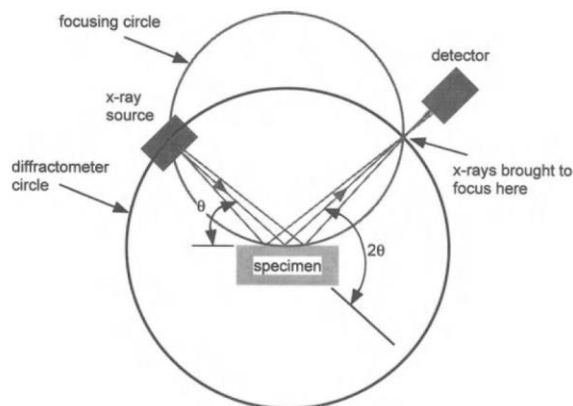


Σχήμα 2.8: Απεικόνιση του νόμου του Bragg - περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο. Ανάκτηση από [4].

### 2.2.5. Διάταξη Περιθλασίμετρου Ακτίνων X

Τα τρία βασικά μέρη ενός περιθλασίμετρου ακτίνων X είναι η πηγή ακτίνων X, το ίδιο το δοκίμιο και ο ανιχνευτής ακτίνων X. Η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ του δοκιμίου και της πηγής ονομάζεται  $\theta$ , γνωστή και ως γωνία Bragg. Η γωνία μεταξύ της προβαλλόμενης ευθείας, της πηγής και του ανιχνευτή είναι  $2\theta$  [60].

Υπάρχουν διάφορες πηγές ακτίνων X ανάλογα με το είδος της μεταλλικής ανόδου που χρησιμοποιείται, όπως μολυβδαίνιο, χαλκός, χρώμιο και σίδηρος. Ανάλογα με την άνοδο καθορίζεται και το εφαρμοζόμενο δυναμικό, το οποίο πρέπει να υπερβαίνει το κρίσιμο δυναμικό που απαιτείται για την εκδίωξη ηλεκτρονίων της K στιβάδας. Τα δοκίμια που μπορούν να μετρηθούν στο περιθλασίμετρο δύναται να είναι είτε σκόνη (συνήθως μερικά mg) είτε λεπτά υμένια εναποτεθειμένα σε κάποιο υπόστρωμα. Οι τρεις διαφορετικοί τύποι ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται στα περιθλασίμετρα είναι οι αναλογικοί (proportional), «σπινθήρα» (scintillation) και στερεάς κατάστασης (solid-state). Στις περισσότερες περιπτώσεις, και ιδιαίτερα για χαρακτηρισμό κόνεων, χρησιμοποιείται αναλογικός ανιχνευτής. Ο ανιχνευτής στερεάς κατάστασης, αν και παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, δεν προτιμάται λόγω υψηλού κόστους. Επιπροσθέτως των τριών βασικών μερών που αναφέρθηκαν, υπάρχουν και φακοί των οποίων η χρησιμότητα έγκειται στην εστίαση και την αφαίρεση του θορύβου (σήμα υποβάθρου) [60].



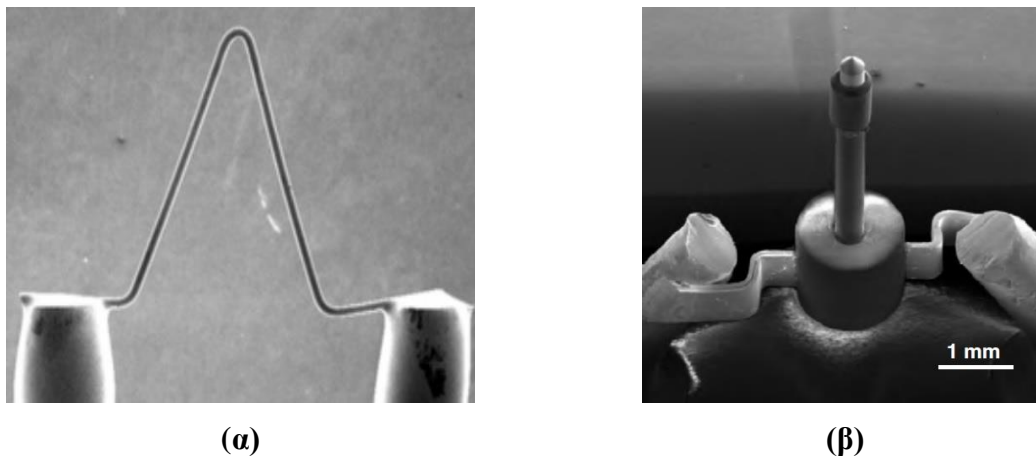
Σχήμα 2.9: Διάταξη περιθλασίμετρου. Ανάκτηση από [60].

## 2.3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

### 2.3.1. Εισαγωγή

Ένα από τα πιο χρήσιμα και αναγκαία όργανα για την πραγματοποίηση μικροδομικής παρατήρησης και έρευνας είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM). Το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων είναι  $10^3 - 10^5$  φορές μικρότερο από αυτό του οπτικού μικροσκοπίου και με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται τελική μεγέθυνση της τάξης των  $\times 500.000$  και διακριτική ικανότητα που φτάνει τα  $1 - 5$  nm.

Προσφέρει μια σειρά από δυνατότητες σχηματισμού εικόνας οι οποίες είναι εύκολο να ερμηνευτούν και να αποκαλυφθεί μια σαφής εικόνα επίπεδων διατομών καθώς και τρισδιάστατων επιφανειών όπως για παράδειγμα, επιφάνειες θραύσης, διαβρωμένες επιφάνειες και επιφάνειες από πορώδη υλικά. Ακόμη ένα πλεονέκτημα που προσφέρει το SEM είναι η στοιχειακή ανάλυση περιοχής του δοκιμίου μέσω των ακτίνων X που παράγονται από τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του δοκιμίου. Με αυτόν τον τρόπο, συνολικά το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν τη μορφολογία, τη μικροδομή αλλά και τη σύσταση της επιφάνειας στερεών δειγμάτων.



Σχήμα 2.10: Νήμα (α) βολφραμίου και (β) LaB<sub>6</sub>. Ανάκτηση από [61].

Μία κατηγοριοποίηση που γίνεται μεταξύ των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων έγκειται στον τρόπο παραγωγής της δέσμης ηλεκτρονίων (electron gun). Αυτή μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι με θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων, όπου ουσιαστικά η εκπομπή προκαλείται με την αύξηση της θερμοκρασίας και περιλαμβάνει τη χρήση πολύ λεπτού νήματος βολφραμίου (Tungsten electron gun) σχήματος «V» ή νήματος LaB<sub>6</sub> (Lanthanum hexaboride gun). Ο άλλος τρόπος είναι μέσω της εκπομπής πεδίου (field emission gun) [61].

Τα δείγματα της παρούσης εργασίας εξετάστηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) και γι' αυτό το λόγο αυτή η τεχνική αναλύεται εκτενέστερα. Βέβαια, εκτός από το σύστημα παραγωγής της δέσμης ηλεκτρονίων, τα λοιπά τμήματα είναι κοινά στους δύο τύπους μικροσκοπίων που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο.

### 2.3.2. Αρχή Λειτουργίας SEM

Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν, όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλοεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως τη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

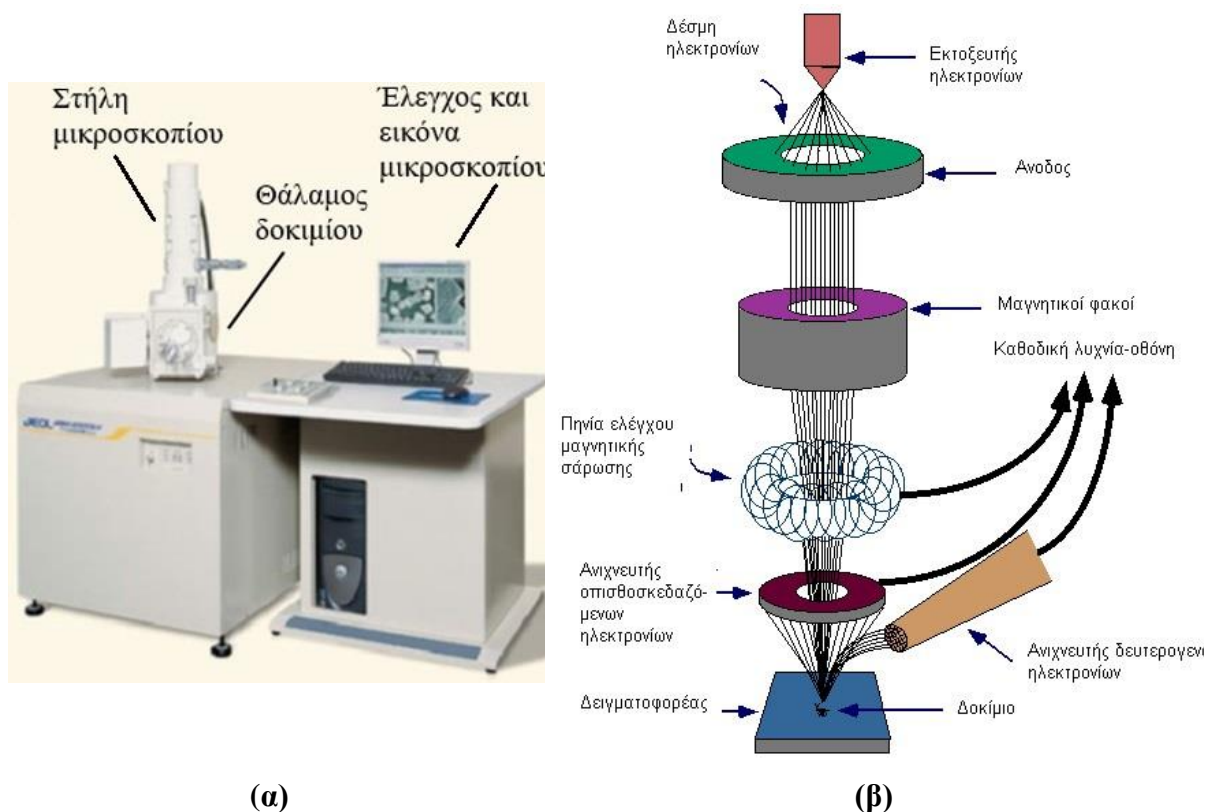
Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου συνοψίζονται στα ακόλουθα τρία. Αρχικά σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού. Κατόπιν, χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Τέλος, οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

### 2.3.3. Περιγραφή της Διάταξης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από τα κάτωθι τμήματα:

- i. Τη στήλη του μικροσκοπίου
- ii. Το θάλαμο του δοκιμίου
- iii. Το σύστημα δημιουργίας κενού
- iv. Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου και εικόνας

Μία τυπική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα. Διακρίνονται τα βασικά μέρη που αναφέρθηκαν παραπάνω εκτός από το σύστημα δημιουργίας κενού, που ουσιαστικά αποτελείται από αντλίες για την επίτευξη ικανού κενού, η χρησιμότητα του οποίου αναφέρεται σε επόμενη παράγραφο. Στις επόμενες υποενότητες αναλύονται εκτενέστερα τα ανωτέρω τμήματα της διάταξης SEM και ειδικότερα για τη στήλη του μικροσκοπίου θα γίνει αναφορά σε δύο βασικά μέρη, τα οποία είναι η διάταξη παραγωγής της δέσμης ηλεκτρονίων και η διάταξη κατεύθυνσης της δέσμης.



Σχήμα 2.11: (α) Διάταξη SEM και (β) η στήλη του μικροσκοπίου. Ανάκτηση από [62].

### 2.3.3.1. Διάταξη Παραγωγής Δέσμης Ηλεκτρονίων

Οι θερμονικές πηγές ηλεκτρονίων (νήματα W ή LaB<sub>6</sub>) βασίζονται κυρίως στην ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών (~2800 K), ώστε τα ηλεκτρόνια να είναι ικανά να διαφύγουν από το μέταλλο – κάθοδο. Παρ' όλο που είναι σχετικά φθηνά και οι απαιτήσεις σε κενό είναι μικρές, μειονεκτήματα όπως μικρή διάρκεια ζωής, χαμηλή φωτεινότητα και μεγάλη διασπορά ενέργειας, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη των διατάξεων εκπομπής πεδίου (Field Emission electron Guns, FEGs) [61].

Στις πηγές τύπου FEG χρησιμοποιείται μονοκρυσταλλικό νήμα βολφραμίου που σχηματίζει πολύ λεπτή μύτη και παράγεται με ηλεκτρολυτική διάβρωση. Σε αυτά τα συστήματα, εφαρμόζεται ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο στη μύτη και ως εκ τούτου τα ηλεκτρόνια διαφεύγουν προς τις ανόδους (Σχήμα 2.12γ). Το νήμα σε αυτή την περίπτωση δεν υπόκειται σε θέρμανση. Όπως φαίνεται και στην εικόνα, συνήθως χρησιμοποιούνται δύο άνοδοι, με την πρώτη ( $V_0$ ) να αποτελεί το δυναμικό επιτάχυνσης (accelerating voltage) και τη δεύτερη ( $V_1$ ) να χρησιμοποιείται για την εξαγωγή των ηλεκτρονίων από το μέταλλο [61].

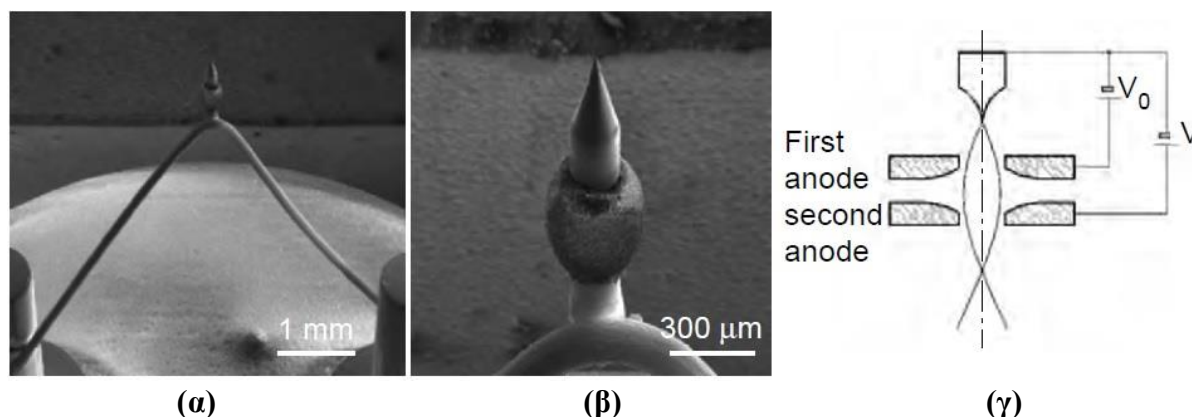
Οι τρεις τύποι FEG που χρησιμοποιούνται είναι οι ψυχρές πηγές εκπομπής πεδίου (Cold Field Emission sources, CFE), οι θερμές πηγές (Thermal Field Emission sources, TFE) και οι πηγές εκπομπής Schottky (Schottky Emitters, SE) [61].

Οι πηγές CFE λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου και η εκπομπή ηλεκτρονίων βασίζεται εξ ολοκλήρου στην εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδων και καθόδου. Παρόλο που η ένταση του ρεύματος της δέσμης είναι πολύ μικρή, η υψηλή φωτεινότητα επιτυγχάνεται λόγω της πολύ μικρής περιοχής εκπομπής από το μέταλλο και της διαμέτρου της

δέσμης. Προκειμένου να καθαριστεί η μύτη του νήματος από προσροφημένα αέρια θερμαίνεται για μερικά δευτερόλεπτα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 2000 K (λειτουργία γνωστή ως «flashing») [61].

Η δεύτερη κατηγορία πηγών, TFE, λειτουργεί σε αυξημένες θερμοκρασίες με σκοπό τη μείωση της απορρόφησης αερίων και τη σταθεροποίηση της δέσμης ακόμη και με υποβαθμισμένο κενό [61].

Ενδιάμεσα στις δύο ανωτέρω κατηγορίες βρίσκονται οι πηγές SE, που προσφέρουν υψηλότερη σταθερότητα και ευκολότερη λειτουργία, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας εκπομπής ηλεκτρονίων που οδηγεί σε υψηλότερο ρεύμα εκπομπής [61].



Σχήμα 2.12: (α) Πηγή ηλεκτρονίων εκπομπή πεδίου, (β) μεγέθυνση μύτης και (γ) σχηματική απεικόνιση της πηγής με τα εφαρμοζόμενα δυναμικά. Ανάκτηση από [61].

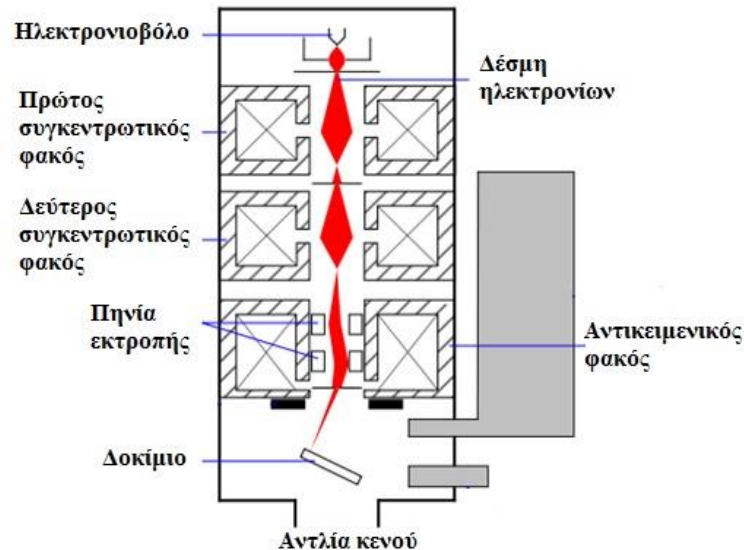
Σε σύγκριση με τις θερμιοτικές μεθόδους, με τις πηγές εκπομπής πεδίου επιτυγχάνεται υψηλότερη φωτεινότητα (100 φορές μεγαλύτερη), μικρότερες χρωματικές διακυμάνσεις και υψηλότερη ανάλυση εικόνων (εστίαση δέσμης μικρότερη των 2 nm). Όμως, προκειμένου να σταθεροποιηθεί η εκπομπή ηλεκτρονίων και να αποφευχθεί η μόλυνση του νήματος απαιτείται υψηλό κενό της τάξης των  $10^{-9}$  Torr [61].

### 2.3.3.2. Διάταξη Κατεύθυνσης Δέσμης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαθέτει δύο συστήματα εστίασης και κατεύθυνσης της δέσμης. Η πρώτη εστίαση γίνεται όταν τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από συγκεντρωτικούς ηλεκτρομαγνητικούς φακούς (condenser lens) που τα μετατρέπουν σε δέσμη. Η ισχύς των συγκεντρωτικών φακών, που συνήθως είναι δύο, καθορίζουν την διάμετρο της δέσμης (spot size). Οι συγκεντρωτικοί φακοί αποτελούνται ουσιαστικά σωληνοειδή πηνία, τα οποία διαρρέονται από ρεύμα, και ως αποτέλεσμα δημιουργείται εσωτερικά τους μαγνητικό πεδίο το οποίο ασκεί δύναμη Lorentz στα ηλεκτρόνια και συμπιέζει την κίνησή τους προς ένα σημείο. Σε αυτό το σημείο, η δέσμη έχει μέγεθος περίπου 0,5 μm. Σε δεύτερο επίπεδο, υπάρχει ο αντικειμενικός ηλεκτρομαγνητικός φακός, ο οποίος βρίσκεται ακριβώς πάνω από το δείγμα και ελέγχει την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνειά του. [61].

Η μείωση του ρεύματος του φακού αυξάνει το μήκος εστίασης  $f$  των φακών, με αποτέλεσμα τη μείωση της διακριτικής ικανότητας. Αντίθετα, αυξάνεται το βάθος πεδίου, όταν αυξάνεται η απόσταση εργασίας, επειδή η γωνία απόκλισης είναι μικρότερη [61].





Σχήμα 2.13: Τομή στήλης SEM που διακρίνονται οι φακοί εστίασης. Ανάκτηση από [63].

### 2.3.3.3. Διάταξη Δημιουργίας Κενού

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων.

Αρχικά το κενό συνεισφέρει στη μη οξείδωση του νήματος του βολφραμίου, λόγω της απουσίας οξυγόνου, το οποίο, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, δρα ακόμη πιο οξειδωτικά. Επιπλέον, εάν δεν υπήρχε κενό, τα ηλεκτρόνια θα συγκρούονταν με τα μόρια του αέρα και θα σκεδάζονταν, με αποτέλεσμα αφενός την αδυναμία σχηματισμού της δέσμης και αφετέρου αν σχηματιζόταν δέσμη, μόνο μικρό μέρος της να κατέληγε στο δείγμα. Το κενό επιτυγχάνεται με τη χρήση αρχικά μίας αντλίας (κομπρεσέρ) και στη συνέχεια αυξάνεται στη βάση του SEM με τη βοήθεια της διαφοράς θερμοκρασίας. Το τελικό κενό που επιτυγχάνεται στη στήλη είναι της τάξης του  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  Pa και χρειάζονται περίπου 20 min [61].

### 2.3.3.4. Ηλεκτρονικό Σύστημα Ελέγχου και Εικόνας

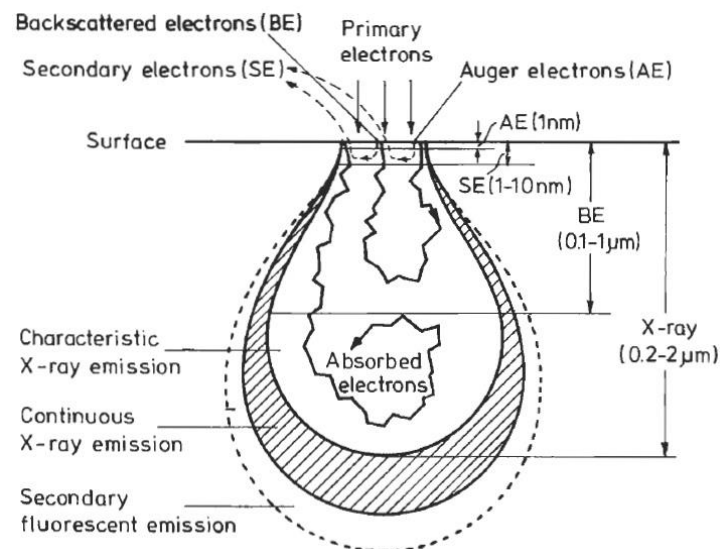
Περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή).

Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτινών - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) [61].

### 2.3.4. Αλληλεπίδραση Δέσμης-Δείγματος

Σε αυτό το σημείο γίνεται αναφορά στην αλληλεπίδραση της παραγόμενης δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα. Μέσω της αλληλεπίδρασης παράγονται διαφόρου τύπου ηλεκτρόνια, από τα οποία λαμβάνονται διαφορετικές πληροφορίες κάθε φορά.

Η πρωτογενής δέσμη ηλεκτρονίων (incident beam), με ενέργεια περίπου 50 keV, χτυπά το δοκίμιο με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια της να διεισδύουν μέσα σε αυτό και να σκεδάζονται ελαστικά ή ανελαστικά με τα άτομα του. Από τις συγκρούσεις παράγονται οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons), δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons), ηλεκτρόνια Auger και ακτίνες X (X-rays), ενώ το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας της πρωτογενούς δέσμης μετατρέπεται σε θερμότητα στο δοκίμιο. Ο όγκος μέσω του οποίου διέρχεται το μεγαλύτερο τμήμα της δέσμης ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης, απεικονίζεται στο Σχήμα 2.14 και είναι γνωστός και ως «αχλάδι» λόγω του σχήματός του. Ο όγκος που δημιουργείται υπολογίζεται περίπου στα  $3 - 5 \mu\text{m}^3$  [61].

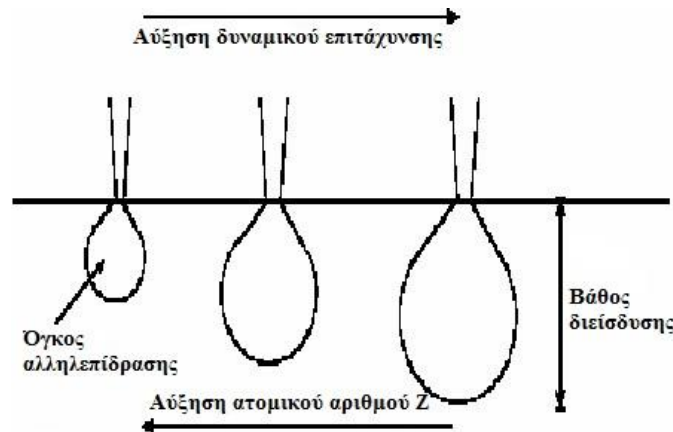


Σχήμα 2.14: Αλληλεπίδραση δέσμης με δοκίμιο. Ανάκτηση από [61].

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο πρώτες [61]:

- i. Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- ii. Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)
- iii. Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στη δέσμη (emission current)
- iv. Διάμετρο της δέσμης (spot size)





Σχήμα 2.15: Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης και στο βάθος διείσδυσης. Ανάκτηση από [61].

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν [61]:

- i. Φόρτιση (Charging): Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα. Για να μην συμβαίνει αυτό, το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης.
- ii. Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας). Μέσω της ελαστικής σκέδασης των ηλεκτρονίων παράγονται ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης, τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons).
- iii. Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας). Μέσω της μη ελαστικής σκέδασης των ηλεκτρονίων παράγονται μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης, τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα, και δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons).
- iv. Θέρμανση του δείγματος

Τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το δοκίμιο, καθώς και η ανάλυση της απεικόνισής τους στη φθορίζουσα οθόνη παρουσιάζονται παρακάτω.

### 2.3.4.1. Οπισθοσκεδαζόμενα Ηλεκτρόνια

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης, με ενέργεια περίπου 50 keV, φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδαζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας), δηλαδή έχουν ενέργεια περίπου 25 – 30 keV. Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδαζονται προς τα πίσω με γωνία  $180^\circ$  λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered electrons, BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος εσωτερικά του δείγματος [61].

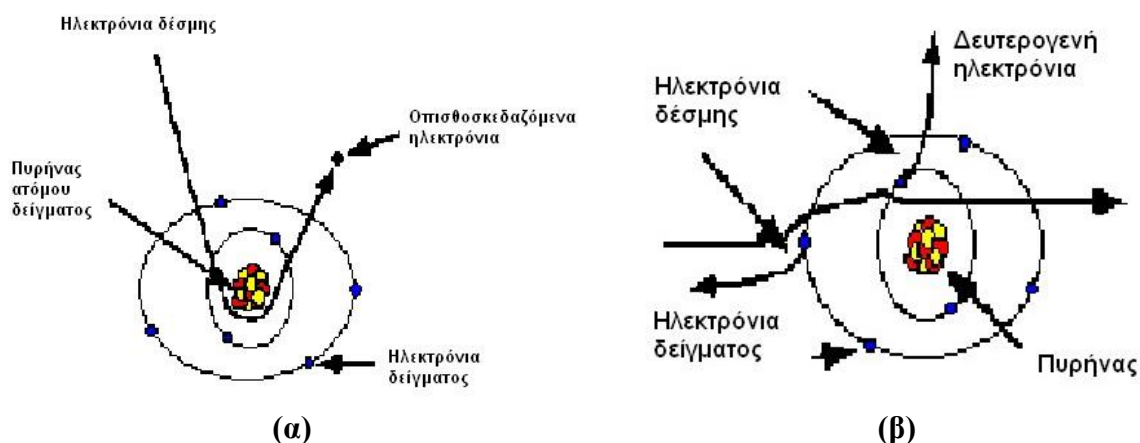
Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι ~6% ενώ για τα βαρύτερα ~50%. Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Τα βαριά στοιχεία φαίνονται λαμπερότερα, ενώ τα ελαφριά πιο σκουρόχρωμα. Έτσι έχουμε πληροφορίες για την μορφολογία, τη μικροδομή και την κατανομή των φάσεων (κρυσταλλικό πλέγμα και προσανατολισμός) [61].

Η ανίχνευση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων γίνεται χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτή έναν ημιαγωγό στερεάς κατάστασης (solid state semiconductor) σχήματος «donut» όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.11, 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 τελική εικόνα που προβάλλεται στον H/Y [61].

### 2.3.4.2. Δευτερογενή Ηλεκτρόνια

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου, μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή. Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο [61].

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (της τάξης των 50 eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος απορροφώνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Γι' αυτό, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται και καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια και καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια [61].



Σχήμα 2.16: (α) Οπισθοσκεδαζόμενα και (β) δευτερογενή ηλεκτρόνια. Ανάκτηση από [64].

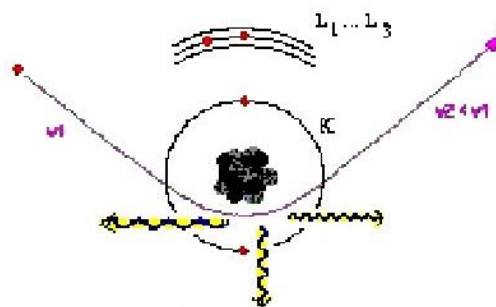
Ο δεύτερος μηχανισμός είναι δέκα φορές πιο πιθανός από τον πρώτο. Επομένως είναι αναμενόμενο να υπάρχει μεγαλύτερη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων εκεί που είναι μεγάλη και η εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων. Γι' αυτό οι εικόνες των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων δεν διαφέρουν πολύ [61].

Η συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων γίνεται με την βοήθεια ενός «συλλέκτη», ο οποίος είναι ένας καθοδικός σωλήνας με θετικό δυναμικό (+100 V) που βρίσκεται μπροστά από τον ανιχνευτή και έλκει τα αρνητικά ηλεκτρόνια όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.11, τα οποία μετρούνται από τους κτύπους που παράγουν στον ανιχνευτή. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Η διακύμανση στην ένταση των ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα του καθοδικού σωλήνα (CRT), ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την δέσμη ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια δίνουν εικόνες μικροδομής και μορφολογίας (μέγεθος κόκκων, θραυσίγγεις επιφάνειες). Η επιφάνεια που ενεργοποιείται με τη χρήση του SEM είναι της τάξης των 1,2  $\mu\text{m}$  [61].

### 2.3.4.3. Ακτίνες X

Κατά τον βομβαρδισμό του δείγματος με πρωτογενή ηλεκτρόνια από την κύρια δέσμη, εκπέμπονται επίσης και ακτίνες X, οι οποίες ανήκουν είτε στο συνεχές φάσμα, είτε στο χαρακτηριστικό.

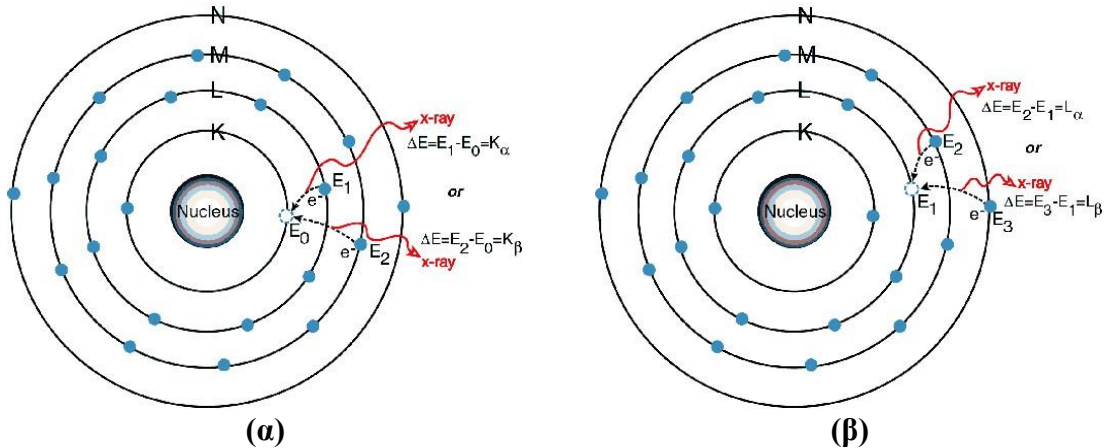
Όταν ένα ηλεκτρόνιο σκεδάζεται μη ελαστικά σε αλληλεπίδραση με τον πυρήνα ενός ατόμου επιβραδύνεται και μέρος (έως και το σύνολο) της ενέργειάς του αποδίδεται σαν ακτίνες X που ονομάζονται Bremsstrahlung. Αποτέλεσμα αυτού είναι ένα ευρύ φάσμα ακτίνων X με μέγιστη ενέργεια εκείνη του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου. Το φάσμα αυτό δεν χρησιμεύει στη στοιχειακή ανάλυση γιατί δεν είναι χαρακτηριστικό του στοιχείου [60].



Σχήμα 2.17: Συνεχές φάσμα ακτίνων X. Ανάκτηση από [65].

Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X δημιουργούνται με έναν τελείως διαφορετικό μηχανισμό. Όταν φεύγει ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα καλύπτει το κενό πέφτοντας στην χαμηλότερη στοιβάδα και εκπέμποντας την διαφορά ενέργειας σαν ακτίνες X. Η ενέργεια αυτών των ακτίνων είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης και κατά συνέπεια του ατόμου. Αυτό είναι το φάσμα των ακτίνων X που μας ενδιαφέρει, καθώς με τη συλλογή αυτών των ακτίνων X μπορεί να πραγματοποιηθεί επιφανειακή στοιχειακή ανάλυση [61].

Υπάρχουν δύο τύποι ανιχνευτών των παραγόμενων ακτίνων X, από τους οποίους προκύπτουν αντίστοιχα δύο πειραματικές τεχνικές: η μικροανάλυση με διάκριση της ενέργειας (energy dispersive spectroscopy - EDS) και η μικροανάλυση με διάκριση του μήκους κύματος (wavelength dispersive spectroscopy - WDS). Στην EDS καταγράφεται η ενέργεια  $E$  των φωτονίων ενώ στην WDS καταγράφεται το μήκος κύματος  $\lambda$ . Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης πειραματικής άσκησης γίνεται χρήση της τεχνικής EDS [61].

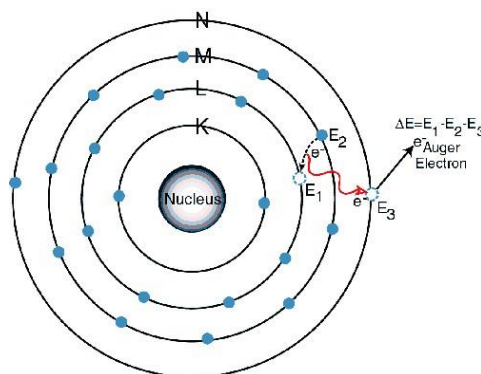


Σχήμα 2.18: (α) K και (β) L γραμμές χαρακτηριστικών ακτίνων X. Ανάκτηση από [65].

Ο ανιχνευτής ακτίνων X είναι ένα κρύσταλλος πυριτίου (με λίθιο), ο οποίος αλλάζει την αντίστασή του ανάλογα με την απορρόφηση της ενέργειας των ακτίνων X. Αυτό καταγράφεται σαν μέτρηση της ακτίνας, το μέγεθος της οποίας μετράται σε eV από έναν πολυκάναλο αναλυτή (Multi-Channel Analyzer). Ο ανιχνευτής χρησιμοποιεί έναν πίνακα (Look-Up Table) για να προσδιορίσει την προέλευση [61].

Ο ανιχνευτής δεν μετρά μόνον την χαρακτηριστική ενέργεια των ακτίνων, αλλά παρόμοια με τον ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων, μπορεί να «φανταστεί» την θέση των ατόμων προέλευσης και να δημιουργήσει ένα χάρτη ακτίνων X. Όσο μεγαλύτερο πλήθος ακτίνων X συλλέγεται, είναι εφικτή η ποσόστωση των στοιχείων από τα οποία αποτελείται το δοκίμιο. Όλοι οι ανιχνευτές παρουσιάζουν θερμική απώλεια ρεύματος και για τον λόγο αυτό πρέπει να ψύχονται με υγρό άζωτο [61].

Ακόμη ένας τύπος ηλεκτρονίων είναι τα ηλεκτρόνια Auger, τα οποία παράγονται όταν οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X εκδιώξουν ηλεκτρόνια από άλλη στιβάδα κατά την έξοδό τους από το δείγμα.



Σχήμα 2.19: Ηλεκτρόνια Auger. Ανάκτηση από [65].

## 2.4. Μαγνητόμετρο Δονούμενου Δείγματος (VSM)

### 2.4.1. Εισαγωγή

Υπάρχουν πολλές διαθέσιμες μέθοδοι για τη μέτρηση της μαγνήτισης και χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες. Σε αυτές που βασίζονται στη μαγνητική επαγωγή χρησιμοποιώντας πηνία και σε αυτές που μετρούν αλλαγές σε διάφορες ιδιότητες του μαγνητικού υλικού που προκαλούνται από το μαγνητικό πεδίο [1].

Οι μέθοδοι επαγωγής βασίζονται στο νόμο του Faraday περί ηλεκτρομαγνητικής επαγωγής:

$$\mathbf{E} = -N \cdot \frac{d\Phi}{dt} \quad (2-2)$$

όπου  $N$  ο αριθμός των περιελίξεων του πηνίου [1].

Σε αυτές τις μεθόδους εντάσσονται οι τεχνικές σταθερού πηνίου (stationary coil), κινούμενου πηνίου (moving coil ή extraction), περιστρεφόμενου πηνίου (rotating coil), δονούμενου πηνίου (vibrating coil), δονούμενου δείγματος (vibrating sample magnetometer) και μέτρησης μαγνητικής ροής (fluxgate magnetometer) [1].

Στις μεθόδους που βασίζονται στις αλλαγές που προκαλούνται στις ιδιότητες του υλικού εντάσσονται τα μαγνητόμετρα Hall effect, οι διατάξεις μαγνητοσυστολής (magnetostrictive devices), μαγνητο-οπτικές μέθοδοι (Faraday και Kerr effect) και μέθοδοι μαγνητικού συντονισμού (magnetic resonance) [1].

Επιπλέον, υπάρχουν και άλλες μέθοδοι, όπως με μαγνητόμετρα ροπής ή με διατάξεις SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) [1].

Για την υλοποίηση της πειραματικής διαδικασίας και τον υπολογισμό της μαγνήτισης των δειγμάτων στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του δονούμενου δείγματος. Ακολούθως, αναλύεται εκτενέστερα η προκειμένη μέθοδος.

### 2.4.2. Αρχή Λειτουργίας Μαγνητόμετρου Δονούμενου Δείγματος

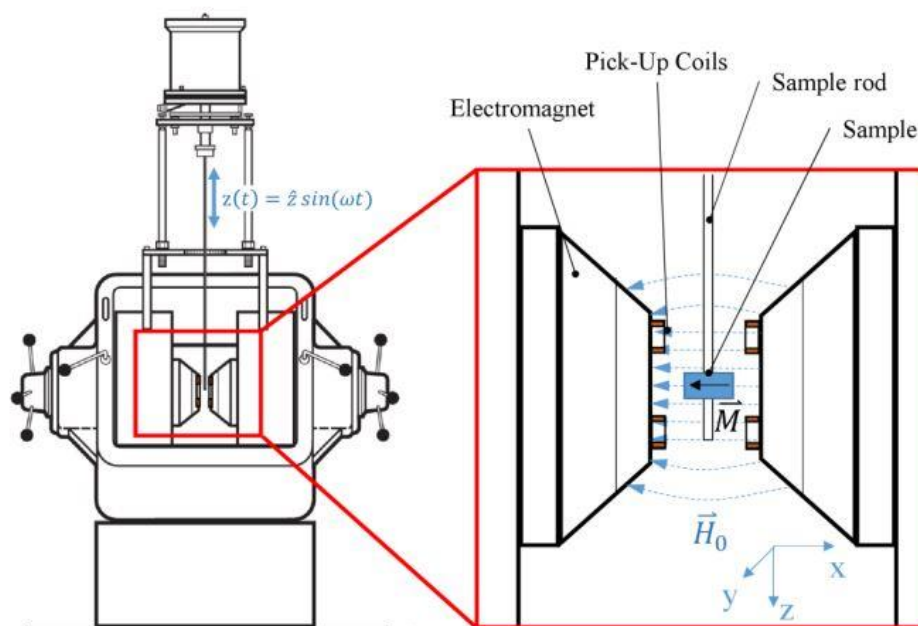
Το μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος (εν συντομία VSM) αρχικά περιγράφηκε από τον S. Foner [66] και πλέον χρησιμοποιείται εκτενώς για μετρήσεις μαγνήτισης.

Η λειτουργία του VSM βασίζεται στο νόμο του Faraday περί ηλεκτρομαγνητικής επαγωγής, με την ανάπτυξη ηλεκτρομαγνητικής δύναμης σε ένα πηνίο κάθε φορά που υπάρχει αλλαγή στη μαγνητική ροή, όταν ένα μαγνητισμένο υλικό δονείται σε κοντινή απόσταση [4].

Όσον αφορά τα δείγματα που δύναται να μετρηθούν, πρέπει να είναι σχετικά μικρά σε μέγεθος, ώστε να χωρούν μεταξύ των πόλων του ηλεκτρομαγνήτη. Γι' αυτό το λόγο, πολλές φορές, αυτή η μέθοδος δεν ενδείκνυται για τον προσδιορισμό του βρόγχου υστέρησης καθώς λαμβάνουν χώρα φαινόμενα απομαγνήτισης του δείγματος, που σχετίζονται με τις μικρές διαστάσεις [1], [4]. Στην περίπτωση όμως που το δείγμα είναι πολύ λεπτό, τα φαινόμενα απομαγνήτισης είναι ελάχιστα ή μηδαμινά [4]. Παρ' όλα αυτά, ο προσδιορισμός της μαγνήτισης κόρου ( $M_s$ ) γίνεται με μεγάλη ακρίβεια [1], [4].

### 2.4.3. Περιγραφή της Διάταξης VSM

Το δείγμα τοποθετείται στο άκρο μίας μη μαγνητικής ράβδου, της οποίας η άλλη πλευρά συνδέεται με ένα μέσο παραγωγής δόνησης. Στη συνέχεια υπόκειται σε εξωτερικά επιβαλλόμενο σταθερό και ομοιόμορφο μαγνητικό πεδίο, με σκοπό τη μαγνήτισή του. Το μαγνητισμένο πλέον δονούμενο δείγμα λειτουργεί ως δίπολο, προκαλώντας διαταραχές στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Το μαγνητικό πεδίο του δονούμενου δείγματος επάγει μία εναλλασσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη (Electro-Magnetic Force, EMF) στα πηνία ανίχνευσης (pick-up coils), της οποίας το πλάτος είναι ανάλογο με τη μαγνητική ροπή του δείγματος [4]. Τα πηνία ανίχνευσης, τοποθετούνται εκατέρωθεν του δείγματος (Σχήμα 2.20) και έχουν αντίθετες περιελίξεις, έτσι ώστε να αθροίζονται οι επαγόμενες ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις [2].



Σχήμα 2.20: Σχηματική απεικόνιση διάταξης VSM. Ανάκτηση από [67].

Κατόπιν, λόγω του ασθενούς σήματος της δύναμης αυτής, παρεμβάλλεται ένας ενισχυτής (lock-in amplifier), ο οποίος είναι ευαίσθητος μόνο στα σήματα που έχουν συχνότητα όμοια με της δόνησης του δείγματος. Για να επιτευχθεί ο συντονισμός του ενισχυτή στη σωστή συχνότητα, τροφοδοτείται με ένα σήμα αναφοράς από έναν οπτικό, μαγνητικό ή χωρικό αισθητήρα [4].

Η παραγωγή των δονήσεων μπορεί να γίνεται είτε με μηχανικό μέσο, όπως κινητήρες με επιτεύξιμες συχνότητες δόνησης δείγματος περίπου στα 40 Hz και πλάτος ταλάντωσης μερικά χιλιοστά, είτε μέσω μεγάρων, με επιτεύξιμες συχνότητες περίπου στα 100 Hz και πλάτος ταλάντωσης περίπου 0,1 mm [4].

### 2.4.4. Ράβδος Μετρήσεων VSM

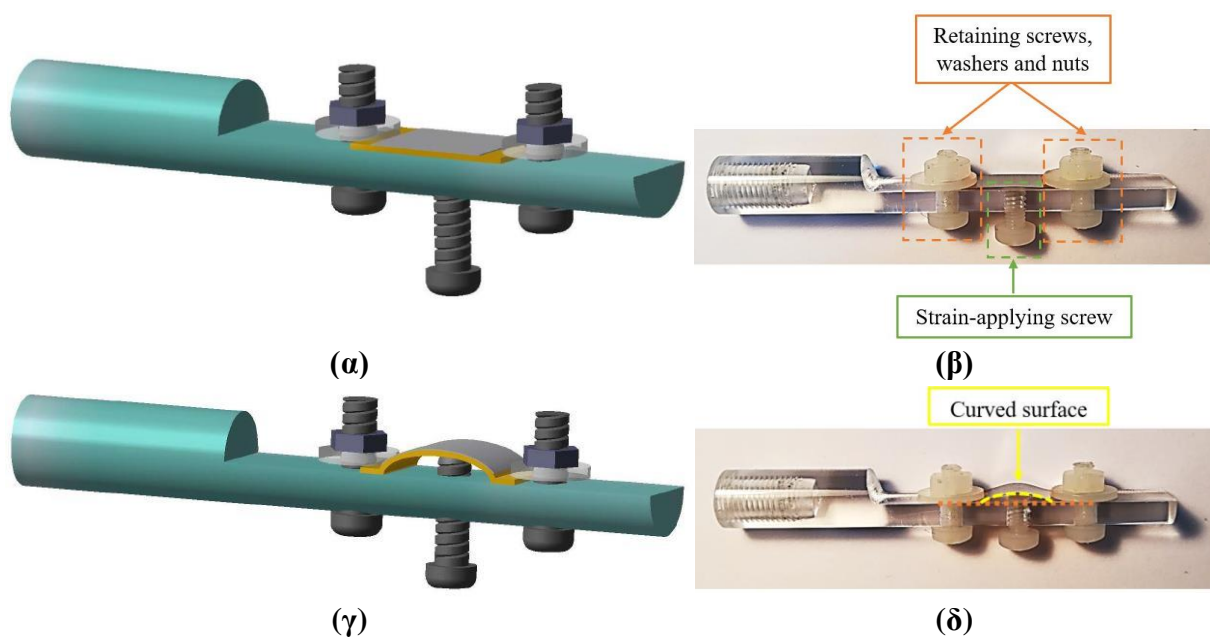
Προκειμένου να επιτευχθούν μαγνητικές μετρήσεις με παράλληλη επιβολή τάσης στα λεπτά υμένια, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε μία νέα απόληξη για τη ράβδο του



μαγνητόμετρου VSM. Οι έως πρότινος χρησιμοποιούμενες είχαν απόληξη κατάλληλη για μέτρηση κόνεων ή άκαμπτων επιφανειών, όπως π.χ. λεπτά υμένα εναποτεθειμένα σε wafer πυριτίου.

Αναλυτικότερα, λόγω του ότι η απόληξη βρίσκεται εντός μαγνητικού πεδίου, όλα τα τμήματά της αποτελούνται από μη μαγνητικά υλικά. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικό τμήμα Plexiglas διαμέτρου 8 mm, κατάλληλο για τη μικρή απόσταση που βρίσκονται τα pick-up coils του μαγνητόμετρου. Επιπλέον, για τη στήριξη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν βίδες, ροδέλες και παξιμάδια κατασκευασμένα από Teflon. Όλα τα επιμέρους τμήματα αγοράστηκαν από το εμπόριο.

Κατόπιν, με κατάλληλη επεξεργασία, η κυλινδρική ράβδος προσαρμόστηκε στις ανάγκες του πειράματος σύμφωνα με το σχέδιο που βρίσκεται στο Παράρτημα Α. Στις ακόλουθες εικόνες απεικονίζεται το σχέδιο της απόληξης της ράβδου με το δείγμα χωρίς, και με την επιβολή τάσης. Η επιβολή τάσης επιτυγχάνεται συγκρατώντας το δείγμα με τις δύο βίδες και τις ροδέλες εκατέρωθεν αυτού. Η χρήση των ροδελών ήταν για τη μη συστολή του δείγματος κατά τη στερέωση του δείγματος καθώς και για την εφαρμογή ομοιόμορφης πίεσης στις άκρες συγκράτησης. Η άκρη της κεντρικής βίδας που έρχεται σε επαφή με το δείγμα λειάνθηκε κατάλληλα ώστε να μην το αλλοιώνει. Σε αυτή τη μελέτη, τα δείγματα υπεβλήθησαν σε παραμορφώσεις έως 7%.



Σχήμα 2.21: Απόληξη ράβδου VSM με το δείγμα: (α) σχέδιο CAD, (β) πραγματική φωτογραφία χωρίς την επιβολή τάσης, (γ) σχέδιο CAD και (δ) πραγματική φωτογραφία με την επιβολή τάσης.

Προκειμένου κάθε φορά να υπολογίζεται η εφαρμοζόμενη παραμόρφωση στο δείγμα αυτό επιτεύχθηκε μέσω της εξίσωσης:

$$\varepsilon(\%) = \frac{dL}{L} \cdot 100 = \frac{L_{\text{final}} - L_{\text{initial}}}{L_{\text{initial}}} \cdot 100 \quad (2-3)$$

όπου το  $L_{\text{initial}}$  είναι το αρχικό μήκος της περιοχής που έχει εναποτεθεί υλικό και το  $L_{\text{final}}$  είναι το μήκος της κυρτής επιφάνειας μετά την επιβολή τάσης και δίνεται από:

$$L_{\text{final}} = \frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot \varphi}{360^\circ} \quad (2-4)$$

Στην ανωτέρω εξίσωση, το  $R$  (σε μοίρες) αναπαριστά την ακτίνα μέχρι το μέσο του εναποτιθέμενου υμενίου και το  $\varphi$  (σε μοίρες) είναι η γωνία όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.22. Τα μεγέθη  $R$  και  $\varphi$  μπορούν να υπολογιστούν μέσω των εξισώσεων:

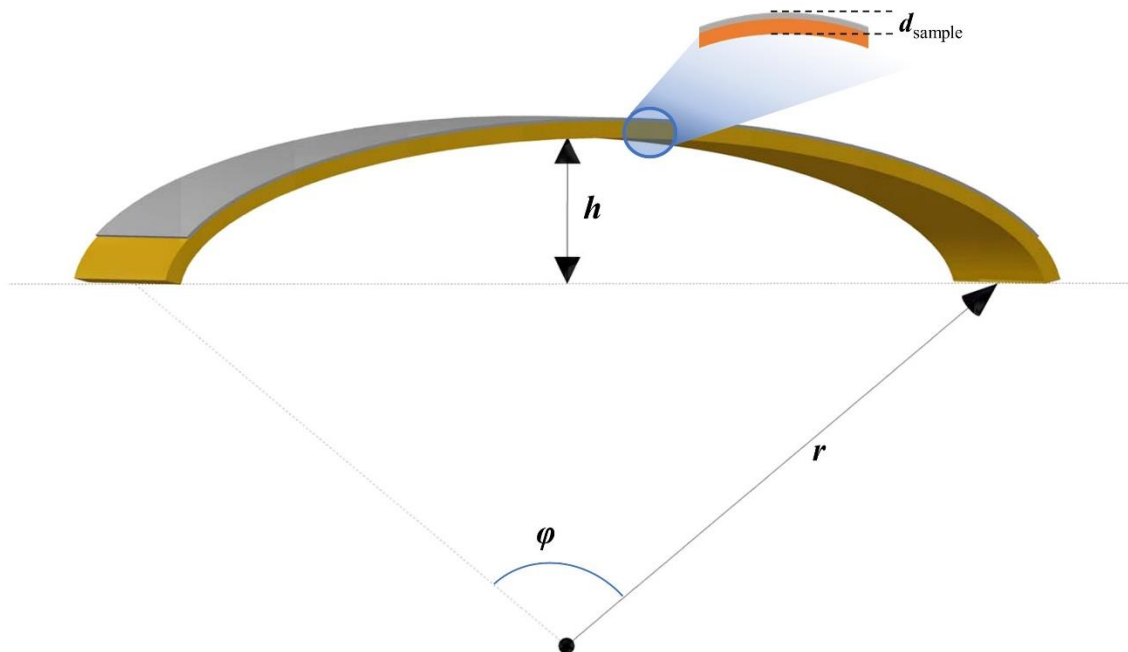
$$R = r + \frac{d_{\text{sample}}}{2} \quad (2-5)$$

$$\varphi = 2 \cdot \arcsin\left(\frac{L_{\text{initial}}}{2r}\right) \quad (2-6)$$

Όπου  $r$  είναι η ακτίνα μέχρι το κάτω μέρος του Karton και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση και  $d_{\text{sample}}$  το άθροισμα των παχών του Karton και εναποτιθέμενων στρώσεων.

$$r = \frac{\left(\frac{L_{\text{initial}}}{2}\right)^2 + h^2}{2 \cdot h} \quad (2-7)$$

Με  $h$  να συμβολίζεται η απόσταση μεταξύ της επιφάνειας επαφής με τη ράβδο VSM και της κάτω πλευράς του Karton. Με αυτόν τον τρόπο, μετρώντας τα μεγέθη  $h$ ,  $d_{\text{sample}}$  και  $L_{\text{initial}}$  είναι γνωστή η παραμόρφωση  $\varepsilon$ .



Σχήμα 2.22: Το δείγμα υπό την επιβολή τάσης και τα προκύπτοντας μεγέθη για τον υπολογισμό της παραμόρφωσης.



### 3.1. Σύνθεση Δειγμάτων

Το πειραματικό μέρος της παρούσης εργασίας περιλαμβάνει αρχικά την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων πάνω στο εύκαμπτο υπόστρωμα Karton. Η παρασκευή αυτών πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του DC magnetron sputtering.

Η εναπόθεση έγινε στη διάταξη sputtering της Cooke (CVE 401), στην οποία έχει αντικατασταθεί το σύστημα κενού, προσθέτοντας νέα μηχανική και τουρμπομοριακή αντλία, το τροφοδοτικό λειτουργίας καθώς και τα guns.



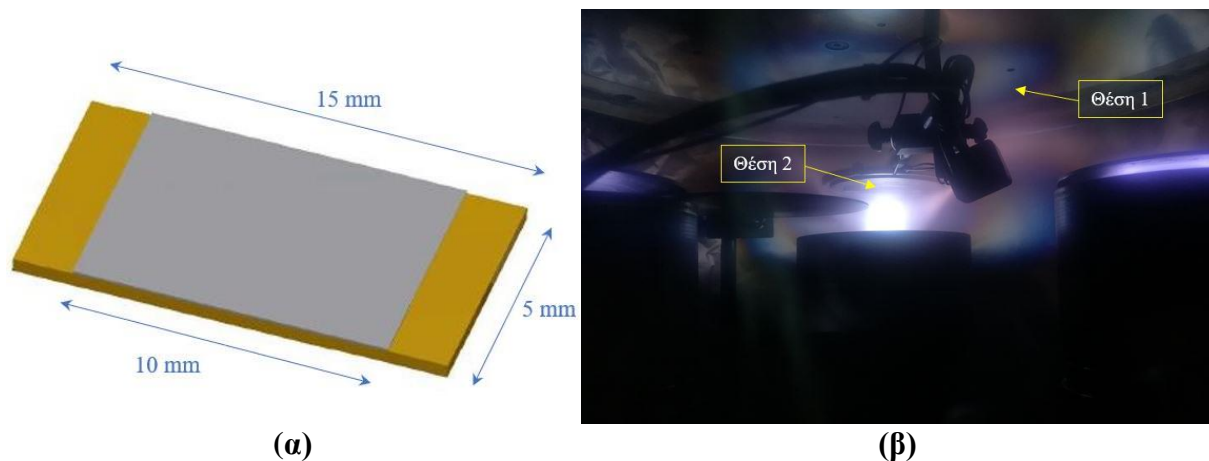
Σχήμα 3.1: Η διάταξη sputtering και το εσωτερικό του θαλάμου κενού.

Όσον αφορά το υπόστρωμα, χρησιμοποιήθηκε Karton τύπου 200 HN πάχους 50  $\mu\text{m}$  της εταιρείας Dupont, που βρίσκεται διαθέσιμο στο εμπόριο (Σχήμα 1.14).

Για την ανάπτυξη των υμενίων χρησιμοποιήθηκαν στόχοι κοβαλτίου (Co), αργύρου (Ag) και τιτανίου (Ti) υψηλής καθαρότητας (99,99%). Παρασκευάστηκαν λεπτά υμένια Co απευθείας πάνω στο Karton με πάχη που κυμαίνονται από 50 έως 200 nm αλλά και λεπτά υμένια τριών στρώσεων, που αποτελούνταν αρχικά από Ag 12 nm, Ti 50 nm και Co με πάχη από 75 έως 200 nm. Όλα τα δείγματα παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

### 3.1.1. Παρασκευή Δειγμάτων

Τα υποστρώματα Karton αρχικά κόβονται σε ορθογώνια κομμάτια διαστάσεων  $15 \times 5 \times 0,05 \text{ mm}^3$  και στερεώνονται πάνω σε αντικειμενοφόρο πλάκα μικροσκοπίου με ταινία Karton. Εν συνεχεία, για την περίπτωση των τριστρωματικών συστημάτων Ag/Ti/Co, οι τέσσερις πλάκες στερεώνονται με ταινία Karton στο εσωτερικό και άνω μέρος του θαλάμου κενού (θέση 1), το οποίο είχε τη δυνατότητα περιστροφής, έτσι ώστε με κατάλληλο χειρισμό να είναι εφικτή η ανάπτυξη τεσσάρων διαφορετικών παχών, χωρίς να χρειαστεί να ανοίξει ο θάλαμος και να χαλάσει το κενό. Αυτό είναι επίσης εφικτό, καθώς η διάταξη sputtering διαθέτει τρία guns που δύναται να φέρουν διαφορετικούς στόχους το καθένα, όπως φαίνεται στη μεγέθυνση στο Σχήμα 3.1. Οι αποθέσεις μόνο Co σε Karton έγιναν σε άλλη θέση (θέση 2), πιο κοντά στο στόχο. Σε αυτή την περίπτωση το μόνο που αλλάζει είναι ο χρόνος εναπόθεσης, όπως φαίνεται ακολούθως στις συνθήκες εναπόθεσης. Η τοποθέτηση των πλακών σε κάθε περίπτωση γινόταν προσεκτικά ώστε οι πλάκες να βρίσκονται κεντραρισμένες ακριβώς πάνω από τους στόχους.



Σχήμα 3.2: (α) Διαστάσεις υποστρώματος και υμενίου εναπόθεσης και (β) οι θέσεις (1 και 2) στερέωσης των δειγμάτων εντός του θαλάμου sputtering.

Κατόπιν, τοποθετούνταν οι τρεις στόχοι Ag, Ti και Co στα τρία guns, μετρούνταν ώστε να είναι μονωμένα σε σχέση με την άνοδο με ένα κοινό βολτόμετρο και έκλειναν τα shutters που βρίσκονταν πάνω από τους στόχους, ώστε μόλις ανάψουν τα guns να μην γίνει απευθείας εναπόθεση. Ο θάλαμος κενού έκλεινε και ενεργοποιούνταν με σειρά πρώτα η μηχανική αντλία, κατάλληλη να ρίξει την αρχικά υψηλή ατμοσφαιρική πίεση ( $\sim 750 \text{ Torr}$ ), και έπειτα από 30 δευτερόλεπτα, όταν η πίεση έχει φτάσει περίπου στα  $50 \text{ Torr}$ , ενεργοποιούνταν και η τουρμπομοριακή αντλία, η οποία επιτυγχάνει τις πολύ χαμηλές πιέσεις. Προκειμένου το κενό εντός του θαλάμου να φτάσει την επιθυμητή τιμή, της τάξης του  $10^{-7} \text{ Torr}$ , το σύστημα αφηνόταν σε διαρκή λειτουργία άντλησης για περίπου 12 ώρες.

Αφού το κενό είχε φτάσει εντός επιθυμητών ορίων, η διαδικασία ξεκινούσε με το pre-sputtering. Αυτό το ενδιάμεσο στάδιο πριν την ανάπτυξη των υμενίων πραγματοποιείται με σκοπό τον καθαρισμό των στόχων από τυχόν οξειδία ή άλλα σωματίδια που μπορεί να έχουν σχηματιστεί ή επικαθήσει πάνω στην επιφάνειά τους. Γι' αυτό το λόγο τα shutters αρχικά παραμένουν κλειστά ώστε το πλάσμα να μην έρχεται σε επαφή με το δείγμα.

Για να δημιουργηθεί το πλάσμα, αρχικά ανοίγονταν η παροχή αργού (Ar), που είχε το ρόλο του αδρανούς αερίου και χρησιμοποιούνταν για τον βομβαρδισμό των στόχων. Έπειτα ρυθμιζόταν η ροή του Ar μέχρις ότου η πίεση εντός του θαλάμου να φτάσει στα επιθυμητά επίπεδα που ευνοούνταν η δημιουργία του πλάσματος για τους στόχους που τοποθετήθηκαν. Τέλος, εφαρμόζοταν διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου.

Η διαδικασία του pre-sputtering διαρκούσε σε όλες τις περιπτώσεις εναποθέσεων περίπου 10 min και γινόταν σε τάση ελαφρώς μικρότερη της τάσης εναπόθεσης.

Στη συνέχεια ακολουθούσε η διαδικασία του sputtering. Αφού τελείωνε, κλείνονταν τα ανάλογα shutters, μηδενιζόταν η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου και σταματούσε η ροή Ar εντός του θαλάμου κενού. Τέλος, τερματιζόταν η λειτουργία αρχικά της τουρμπομοριακής και κατόπιν της μηχανικής αντλίας. Ο θάλαμος ανοίγονταν περίπου μια ώρα μετά το κλείσιμο των αντλιών ώστε η πίεση εντός του θαλάμου να έχει φτάσει την ατμοσφαιρική.

Τα δείγματα αφαιρούνταν από το θάλαμο και τοποθετούνταν σε ξηραντήρα κενού (vacuum desiccator) μέχρι να υποβληθεί σε κάποια μέθοδο εξέτασης XRD, SEM ή VSM.

### 3.1.2. Συνθήκες Εναπόθεσης

Για να ξεκινήσει η διαδικασία του sputtering, το μόνο που χρειαζόταν ήταν το άνοιγμα του shutter πάνω από τον ανάλογο στόχο. Το άνοιγμα του shutter συνοδευόταν και από την αντίστροφη έναρξη ενός χρονομέτρου, αφού ήταν γνωστός ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί το πάχος κάθε υμενίου. Το υλικό κάθε στόχου έχει διαφορετικό βαθμό ανάπτυξης και ως εκ τούτου διαφορετικές αναλογίες χρόνων. Διευκρινίζεται επίσης ότι όλες οι εναποθέσεις έγιναν με DC sputtering. Ακολούθως φαίνονται οι συνθήκες εναπόθεσης.

Πίνακας 3.1: Συνθήκες εναπόθεσης υλικών sputtering.

	Ag Θέση 2	Ti Θέση 2	Co Θέση 2	Co Θέση 1
Θερμοκρασία		23 °C		
Αρχικό κενό		10 <sup>-7</sup> Torr		
Απόσταση εναπόθεσης		7,5 cm		3,5 cm
Πίεση εναπόθεσης	3 mTorr	3 mTorr	3 mTorr	3 mTorr
Τάση	5 VDC	60 VDC	20 VDC	20 VDC
Ρυθμός ανάπτυξης	0,612 Å/sec	0,833 Å/sec	0,588 Å/sec	1,667 Å/sec

Διευκρινίζεται ότι, καθ' όλη τη διαδικασία του sputtering, ο στόχος του Ti ήταν ενεργοποιημένος (με κλειστό shutter όταν δεν χρησιμοποιούνταν) επειδή το Ti αντιδράει πολύ εύκολα και κατακρατεί ακαθαρσίες ή αέρια στοιχεία [58], με αποτέλεσμα την αυξημένη καθαρότητα του θαλάμου και των επικαλύψεων.

### 3.1.3. Σειρές Δειγμάτων

Οι δύο σειρές δειγμάτων που παρασκευάστηκαν φαίνονται στους κάτωθι πίνακες. Επίσης, παρασκευάστηκαν και τρία δείγματα με τα υλικά των ενδιάμεσων, δηλαδή Karton/Ag

(12 nm), Kapton/Ti (50 nm) και Kapton/Ag (12 nm)/Ti (50 nm), με σκοπό να χαρακτηρισθούν με XRD. Επίσης, παρασκευάστηκαν και άλλα, διάφορα πάχη Co, όπως αυτά εμφανίζονται στις αναλύσεις XRD με σκοπό να φανερωθεί ο τρόπος ανάπτυξης των υμενίων. Οι κάτωθι πίνακες περιλαμβάνουν τα δείγματα εκείνα που φτιάχτηκαν και μελετήθηκαν με όλες τις μεθόδους ανάλυσης.

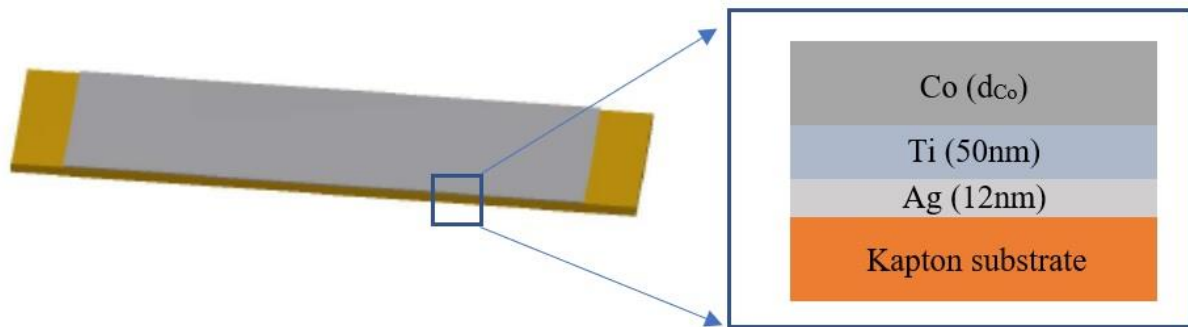
**Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά δειγμάτων με στρώση Co απευθείας πάνω στο Kapton.**

A/A	Κωδικός δείγματος	Υπόστρωμα	Υλικό απόθεσης	Πάχος (nm)	Χρόνος εναπόθεσης (sec)
1	Co50	Kapton	Co	50	300 [5 min]
2	Co100	Kapton	Co	100	600 [10 min]
3	Co150	Kapton	Co	150	900 [15 min]
4	Co200	Kapton	Co	200	1200 [20 min]

**Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικά των τριστρωματικών δειγμάτων Ag/Ti/Co.**

A/A	Κωδικός δείγματος	Υπόστρωμα	Υλικό απόθεσης	Πάχος (nm)	Χρόνος εναπόθεσης (sec)
1	ATC75	Kapton	Ag	12	196 [3 min 16 sec]
			Ti	50	600 [10 min]
			Co	75	1275 [21 min 15 sec]
2	ATC100	Kapton	Ag	12	196
			Ti	50	600
			Co	100	1700 [28 min 20 sec]
3	ATC125	Kapton	Ag	12	196
			Ti	50	600
			Co	125	2125 [35 min 25 sec]
4	ATC150	Kapton	Ag	12	196
			Ti	50	600
			Co	150	2550 [42 min 30 sec]
5	ATC175	Kapton	Ag	12	196
			Ti	50	600
			Co	175	2975 [49 min 35 sec]
6	ATC200	Kapton	Ag	12	196
			Ti	50	600
			Co	200	3400 [56 min 40 sec]

Η δομή των τριστρωματικών δειγμάτων Kapton/Ag (12 nm)/Ti (50 nm)/Co ( $d_{Co}$ ) έχει όπως φαίνεται στο κάτωθι Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3: Η τριστρωματική δομή Ag, Ti και Co που έχουν αποτεθεί πάνω στο Kapton.

### 3.2. Δομικός Χαρακτηρισμός

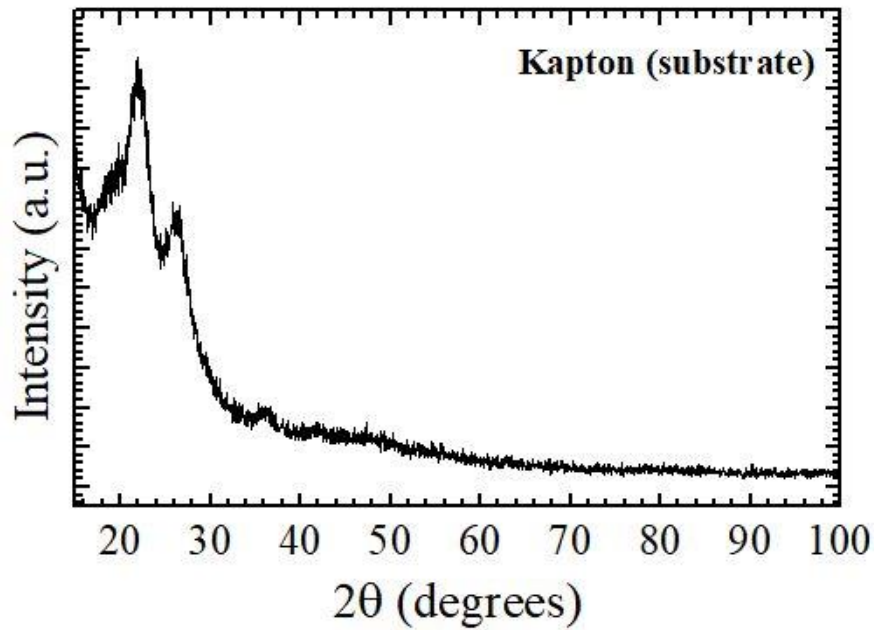
Προκειμένου να χαρακτηριστεί η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων και να διαπιστωθεί σε ποιο κρυσταλλικό πλέγμα ανήκουν, υπεβλήθησαν σε δομικό χαρακτηρισμό ακτίνων X (XRD). Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σε περιθλασίμετρο Siemens D500. Οι γωνίες μέτρησης  $2\theta$  ήταν  $20^\circ - 90^\circ$  και ο ρυθμός σάρωσης ήταν  $0,03^\circ$  ανά  $3''$ . Τα διαγράμματα περίθλασης που λήφθηκαν συγκρίθηκαν και ταυτοποιήθηκαν με πρότυπα διαγράμματα των υλικών μέσω του λογισμικού Match! της εταιρείας Crystal Impact<sup>®</sup>.



Σχήμα 3.4: Διάταξη XRD Siemens D500.

#### 3.2.1. Διαγράμματα XRD

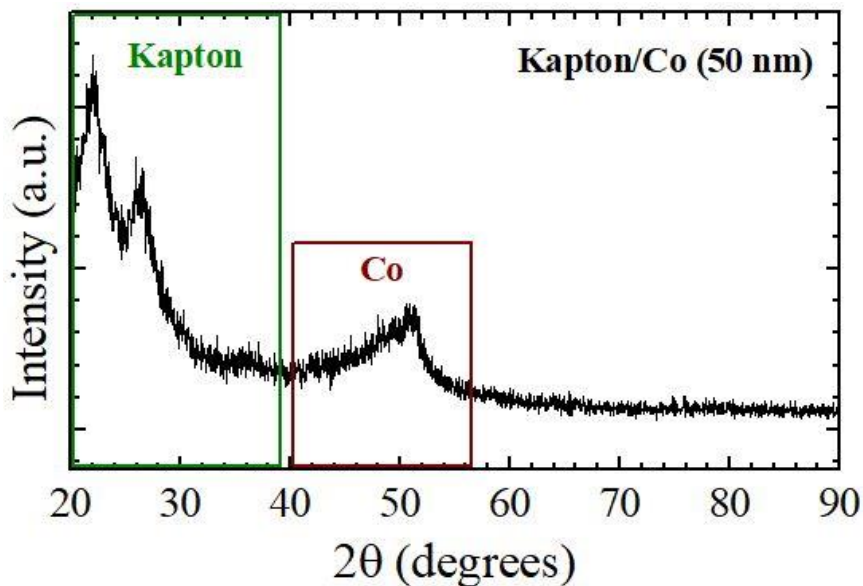
Αρχικά, παρατίθεται το διάγραμμα XRD του υποστρώματος Kapton. Για αυτήν, και για κάποιες ακόμη μεμονωμένες περιπτώσεις, εξετάζεται ένα μεγαλύτερο εύρος γωνιών, με τις γωνίες  $2\theta$  να κυμαίνονται από  $15^\circ$  έως  $100^\circ$ .



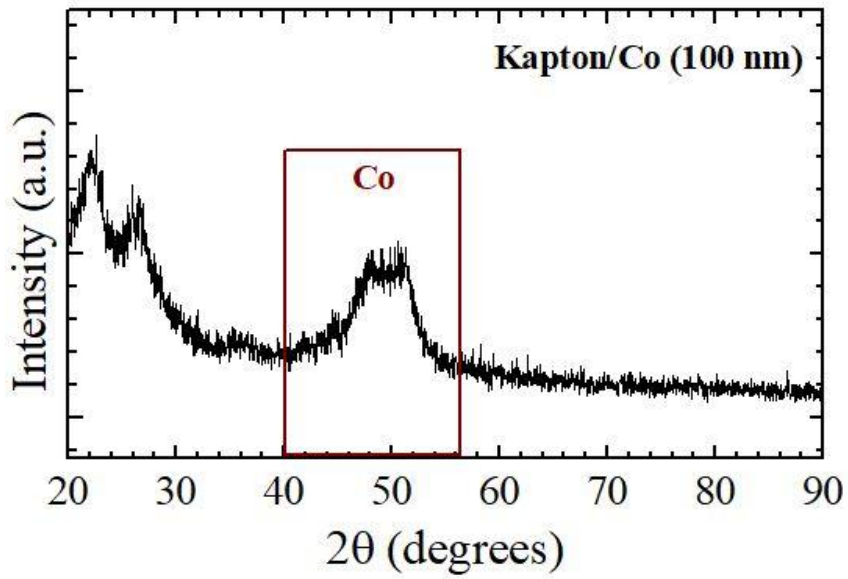
Σχήμα 3.5: Περιθλασίγραμμα XRD υποστρώματος Kapton.

Από την ανωτέρω ανάλυση XRD φαίνεται ότι το Kapton κάτω από τις  $35^\circ$  εμφανίζει ένα αποτύπωμα που θα πρέπει σε κάθε περίπτωση να λαμβάνεται υπόψιν και να μη συγχέεται με των υλικών που αποτίθενται άνωθεν αυτού.

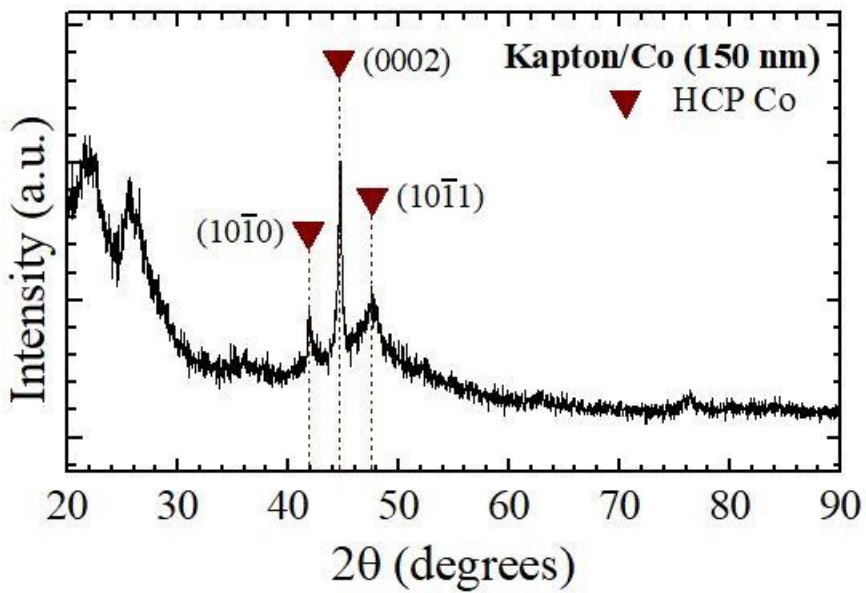
Στη συνέχεια παρατίθενται τα περιθλασιγράμματα για το Co που εναποτέθηκε απευθείας πάνω στο Kapton.



Σχήμα 3.6: Περιθλασίγραμμα XRD δείγματος Kapton/Co (50nm).

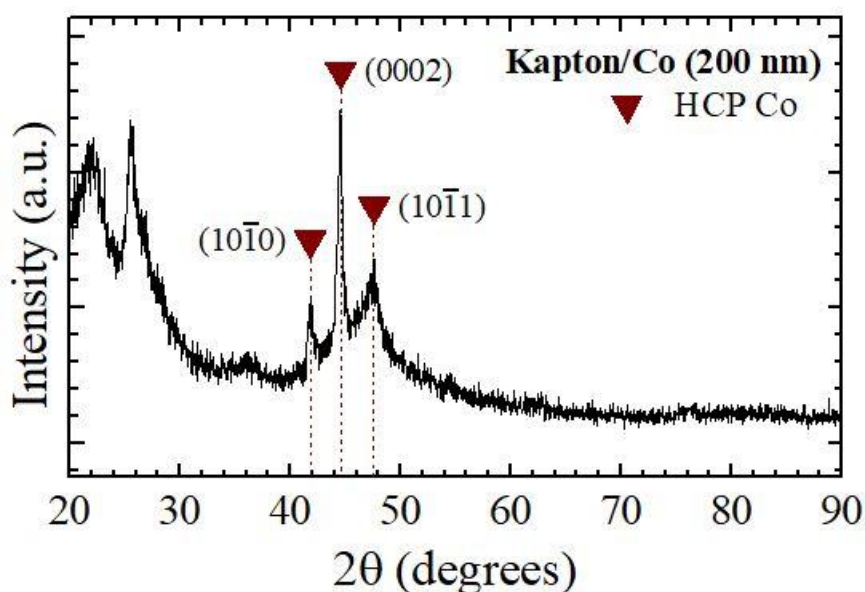


Σχήμα 3.7: Περιθλασίγραμμα XRD δείγματος Kapton/Co (100nm).



Σχήμα 3.8: Περιθλασίγραμμα XRD δείγματος Kapton/Co (150nm).



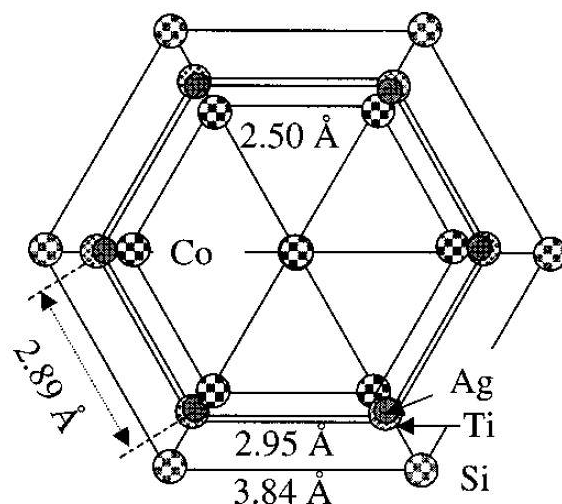


Σχήμα 3.9: Περιθλασίγραμμα XRD δείγματος Kapton/Co (200nm).

Από τα περιθλασιγράμματα XRD εναποθέσεων Co σε Kapton για πάχη Co από 50 έως 100 nm παρατηρείται ότι αυτά τα υμένια παρουσιάζουν μία μικτή και μη προτιμητέα διεύθυνση, πιθανόν άμορφης φάσης Co [68] και κρυσταλλικής Co. Κάτω από τις γωνίες  $2\theta$   $35^\circ$ , φαίνεται το αποτύπωμα του υποστρώματος Kapton. Στα 150 nm Co, φαίνεται η κρυσταλλική ανάπτυξη του στο εξαγωνικό σύστημα HCP (space group  $P6_3/mmc$ ). Οι κορυφές που παρουσιάζονται βρίσκονται στις γωνίες  $2\theta$   $41,82^\circ$ ,  $44,57^\circ$  και  $47,58^\circ$  αντιπροσωπεύοντας τα επίπεδα  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$  και  $(10\bar{1}1)$  αντίστοιχα. Η ένταση των κορυφών εντείνεται καθώς αυξάνει το πάχος των υμενίων Co.

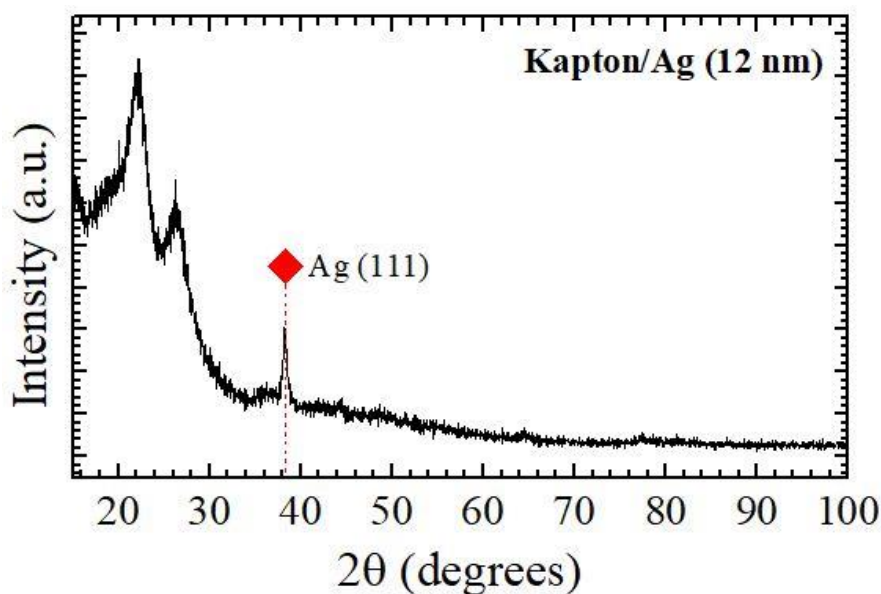
Προκειμένου να μελετηθούν και μικρότερα πάχη Co τα οποία θα παρουσιάζουν όμως κρυσταλλικότητα και δεν θα είναι άμορφα, εισήχθησαν μεταξύ του υποστρώματος Kapton και του υμενίου Co ενδιάμεσες στρώσεις υλικών. Στόχο έχουν την ανάπτυξη κρυσταλλικής δομής Co πάνω σε ήδη υπάρχουσες κρυσταλλικές δομές λόγω της μικρής απόκλισης των πλεγματοκτών σταθερών που παρουσιάζουν αυτές οι στρώσεις. Με αυτόν τον τρόπο και βασιζόμενοι σε προηγούμενες μελέτες για την επιταξιακή ανάπτυξη του Co [69] πάνω σε Ag και Ti επιτυγχάνεται η κρυσταλλική ανάπτυξη Co και για μικρότερα πάχη υμενίων πάνω στο Kapton. Χρησιμοποιήθηκαν πάχη ενδιάμεσων στρώσεων 12 nm για τον Ag και 50 nm για το Ti. Αυτές, όμως, οι μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με πυρίτιο (Si) ως υπόστρωμα όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.10.



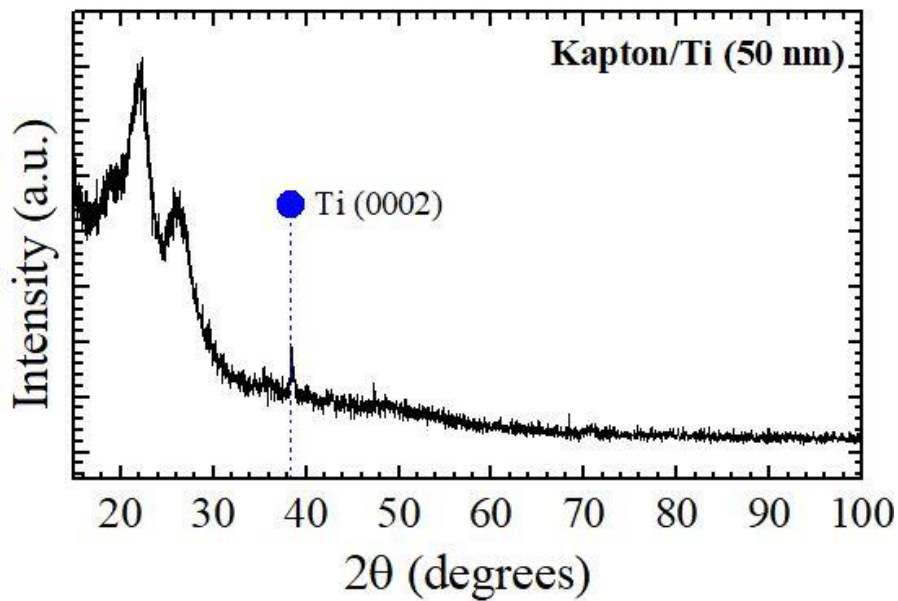


Σχήμα 3.10: Σχηματική αναπαράσταση πλεγματικών παραμέτρων και επιπέδων του Ag(111), Ti(0001) και Co(0001). Ανάκτηση από [69].

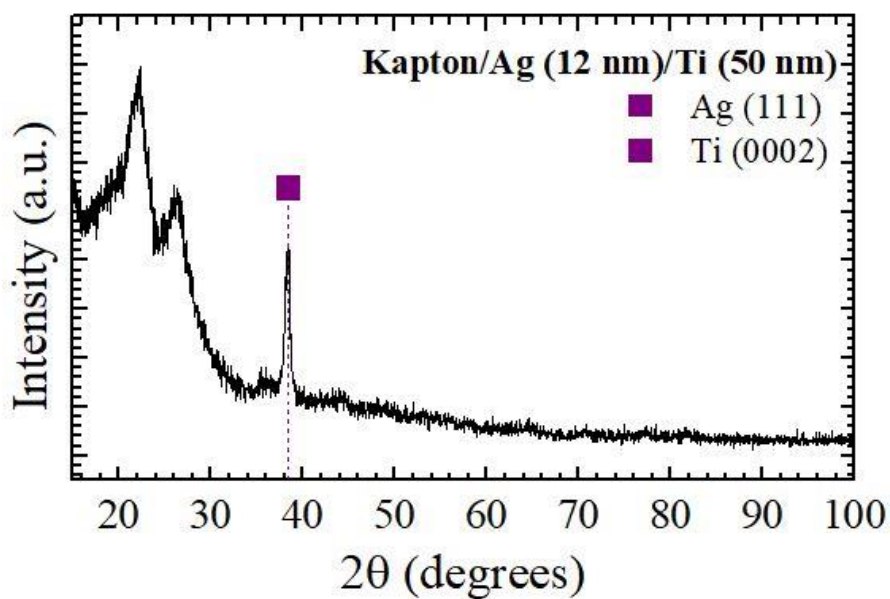
Αρχικά, προκειμένου να εξεταστεί η κρυσταλλικότητα των δύο ενδιάμεσων στρώσεων Ag και Ti πάνω στο Kapton για τα τριστρωματικά δείγματα, παρουσιάζονται ακολούθως οι μετρήσεις XRD για αποθέσεις Ag (12 nm), Ti (50 nm) και Ag (12 nm)/Ti (50 nm) πάνω στο Kapton. Ειδικά για αυτά τα διαγράμματα και με σκοπό να εξεταστεί ένα μεγαλύτερο εύρος γωνιών, οι γωνίες  $2\theta$  κυμαίνονταν από  $15^\circ$  έως  $100^\circ$ .



Σχήμα 3.11: Περιθλασίγραμμα XRD Ag (12 nm) σε Kapton.



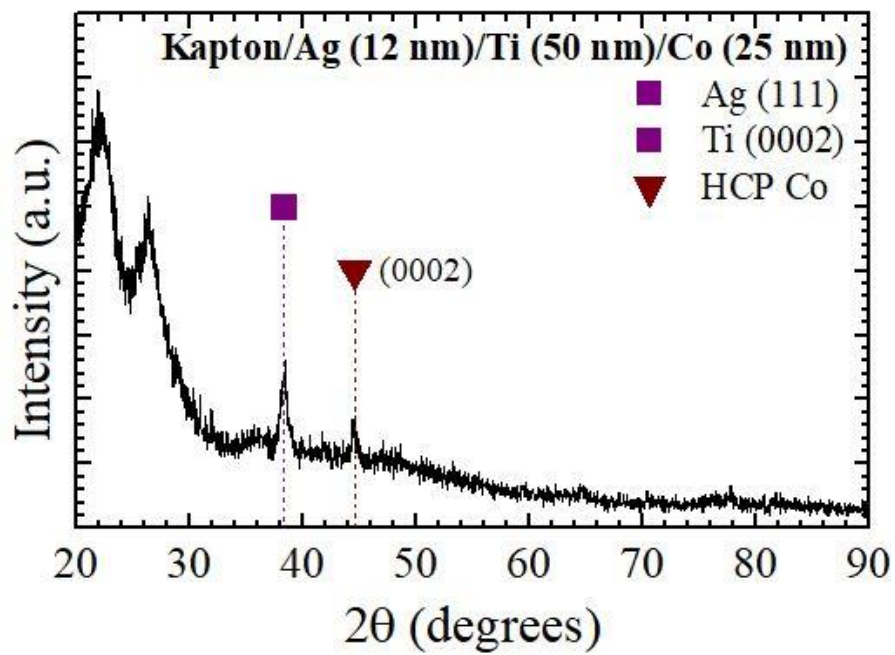
Σχήμα 3.12: Περιθλασίγραμμα XRD Ti (50 nm) σε Kapton.



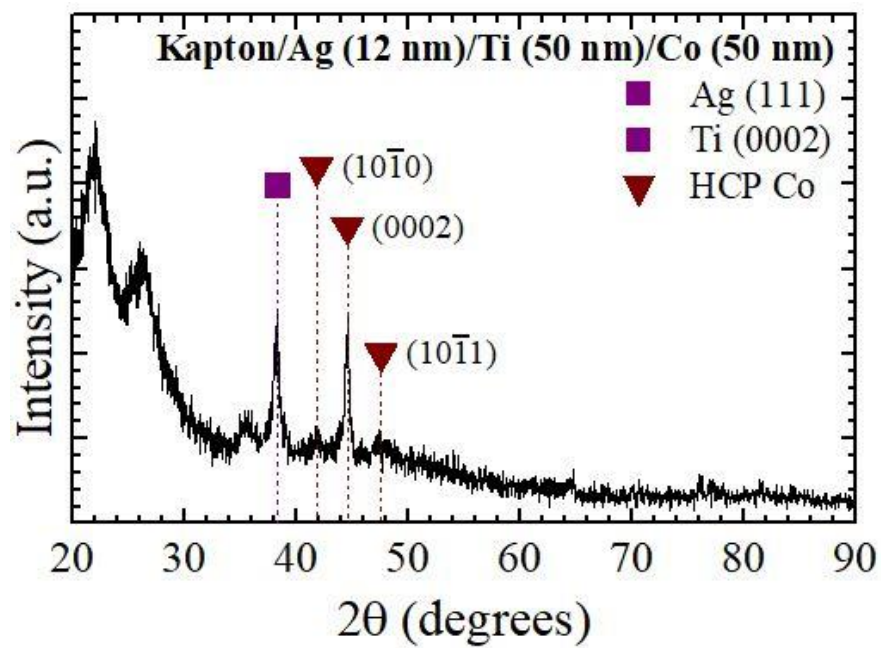
Σχήμα 3.13: Περιθλασίγραμμα Ag (12 nm)/Ti (50 nm) σε Kapton.

Με την ταυτοποίηση των διαγραμμάτων με πρότυπα, προκύπτει ότι ο Ag κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα (space group  $Fm\bar{3}m$ ) ενώ το Ti στο εξαγωνικό (space group  $P6_3/mmc$ ). Η ανάπτυξη τους γίνεται στα προτιμητέα επίπεδα (111) για τον Ag και (0002) για το Ti. Από τα ανωτέρω περιθλασιγράμματα XRD φαίνεται ότι οι δύο κορυφές των Ag και Ti συμπίπτουν στις  $38,26^\circ$ . Τόσο ο Ag όσο και το Ti εμφανίζουν κρυσταλλικότητα κατά την απευθείας εναπόθεσή τους πάνω στο Kapton αλλά και όταν αποτεθεί το Ti πάνω από τον Ag, κάτι που φαίνεται από την αυξημένη ένταση της κορυφής στις  $38,26^\circ$ .

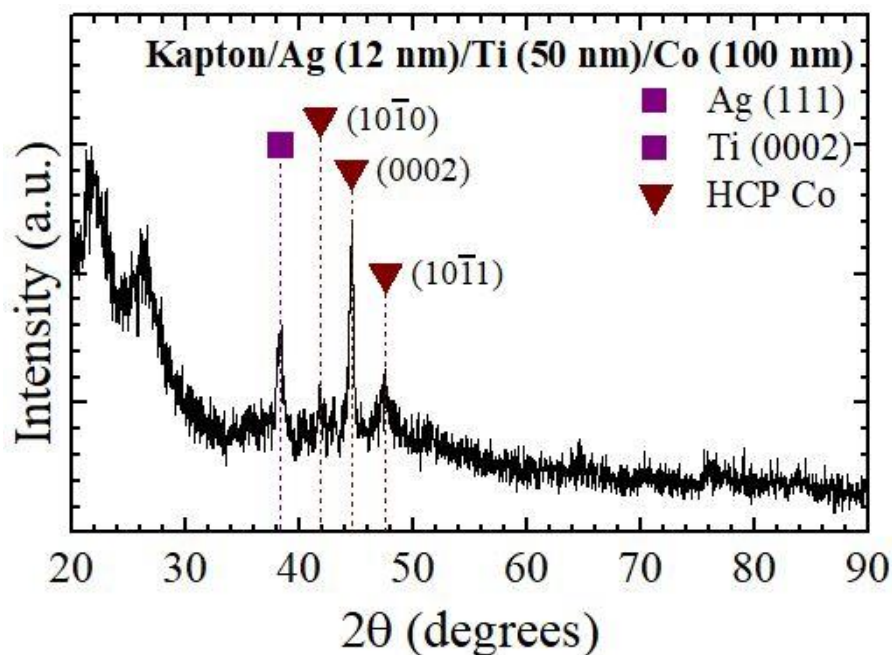
Εν συνεχεία, παρατίθενται οι ακόλουθες αναλύσεις XRD των τριστρωματικών δειγμάτων σε τέσσερα δείγματα με διακριτά πάχη Co 25, 50, 100 και 200 nm, προκειμένου να μειωθεί ο όγκος των αποτελεσμάτων καθώς τα ενδιάμεσα πάχη που παρασκευάστηκαν είναι αρκετά.



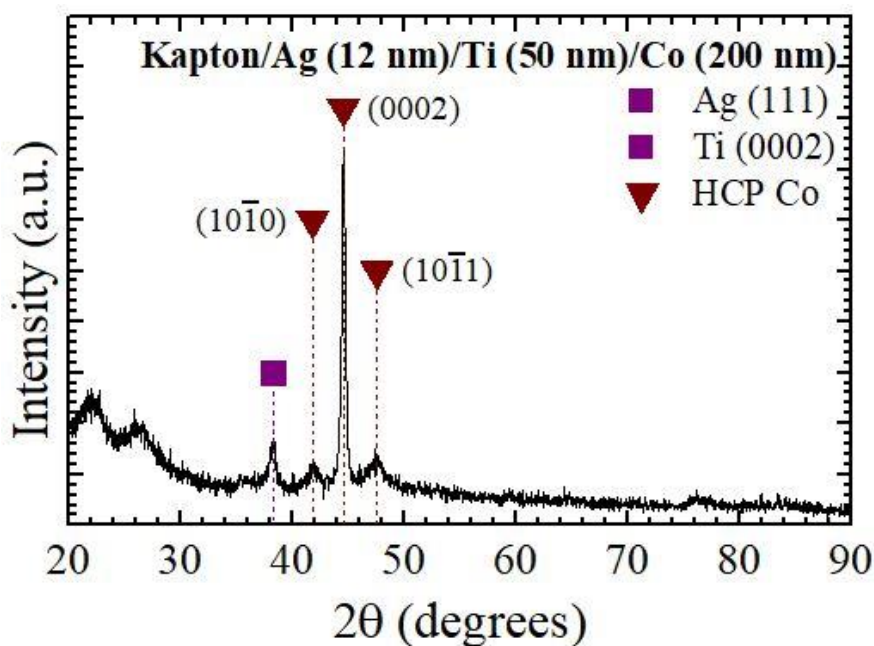
Σχήμα 3.14: Περιθλασίγραμμα Ag (12 nm)/Ti (50 nm)/Co (25 nm) σε Kapton.



Σχήμα 3.15: Περιθλασίγραμμα Ag (12 nm)/Ti (50 nm)/Co (50 nm) σε Kapton.



Σχήμα 3.16: Περιθλασίγραμμα Ag (12 nm)/Ti (50 nm)/Co (100 nm) σε Kapton.



Σχήμα 3.17: Περιθλασίγραμμα Ag (12 nm)/Ti (50 nm)/Co (200 nm) σε Kapton.

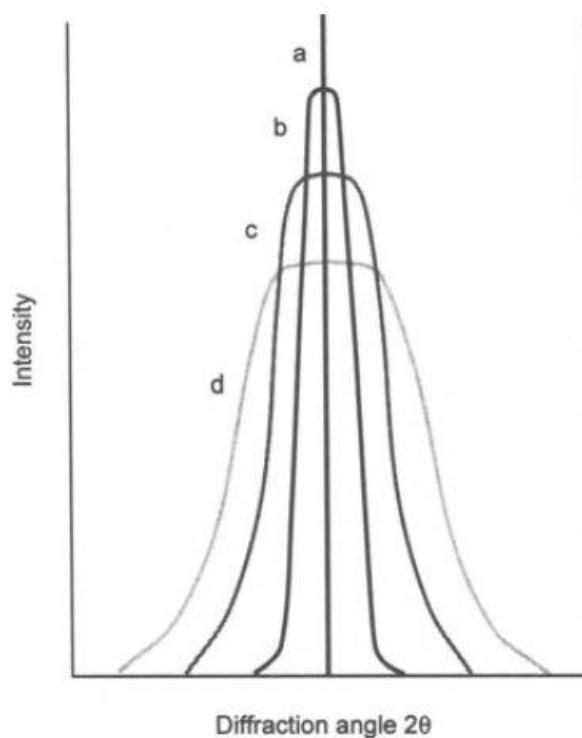
Σε αυτήν την περίπτωση, δηλαδή με τα ενδιάμεσα στρώματα Ag και Ti, φαίνεται ότι η κρυσταλλικότητα του Co αναπτύσσεται και από τα 25 nm, ενώ διατηρείται έως το πάχος των 200 nm που μελετήθηκε.

Απ' ότι φαίνεται, και στις δύο αποθέσεις Co (απευθείας στο Kapton και με ενδιάμεσες στρώσεις), παρουσιάζεται προτιμητέα διεύθυνση ανάπτυξης η [0001] με τα επίπεδα (0002).

### 3.2.2. Επεξεργασία Περιθλασιγραμμάτων XRD

Τα περιθλασιγράμματα XRD δύναται να χρησιμοποιηθούν επίσης και για τον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών αλλά και της μικρο-παραμόρφωσης (microstrain) που μπορεί να εμφανίζεται στο δείγμα λόγω της διαδικασίας της εναπόθεσης. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για τον υπολογισμό αυτών των μεγεθών σε θεωρητικό επίπεδο, όπως είναι η εξίσωση Scherrer ή οι μέθοδοι Williamson – Hall, Halder – Wagner, Warren – Averbach, Rietveld refinement κ.ά. [60], [70]–[73]. Σε όλες τις περιπτώσεις γίνεται χρήση των κορυφών από τα διαγράμματα XRD προκειμένου να υπολογιστούν το μέγεθος των κρυσταλλιτών και η παραμόρφωση.

Η διαπλάτυνση των κορυφών στο περιθλασίγραμμα XRD,  $\beta_{\text{measured}}$  (σε rad), σε σχέση με πρότυπα δείγματα, συμβαίνει λόγω οργανολογικών επιδράσεων (π.χ. μη καλή εστίαση) αλλά και λόγω χαρακτηριστικών του δείγματος. Όσον αφορά την επίδραση του δείγματος, παρατηρείται διαπλάτυνση των κορυφών σε δείγματα με μικρά μεγέθη κρυσταλλιτών αλλά και λόγω παραμόρφωσης που προκαλείται κατά την ανάπτυξη των υμενίων [60].



**Σχήμα 3.18:** Διαπλάτυνση των κορυφών XRD: (a) ιδανική κορυφή, (b) λόγω οργανολογικών επιδράσεων, (c) άθροισμα οργανολογικών επιδράσεων και επιδράσεων λόγω μεγέθους κρυσταλλιτών και (d) σύζευξη επιδράσεων οργάνου, μεγέθους κρυσταλλιτών και διαπλεγματικών παραμορφώσεων. Ανάκτηση από [60].

Προκειμένου να αφαιρεθεί η επίδραση του οργάνου, λαμβάνεται ανάλυση XRD ενός προτυποποιημένου υλικού, σε αυτή την περίπτωση του  $\text{LaB}_6^\ddagger$ . Με βάση την ανάλυση των

<sup>‡</sup> Η προτυποποιημένη σκόνη  $\text{LaB}_6$  χρησιμοποιείται συνηθέστερα για τη μέτρηση της διαπλάτυνση λόγω των οργανολογικών επιδράσεων. Η συγκεκριμένη σκόνη δεν παρουσιάζει καθόλου παραμόρφωση και απαρτίζεται από κόκκους-κρυσταλλίτες με μέγεθος μεγαλύτερο του 1  $\mu\text{m}$ . Ως αποτέλεσμα, ολόκληρη η μετρούμενη διαπλάτυνση οφείλεται στο όργανο που χρησιμοποιείται. Υπάρχουν και άλλου τέτοιου τύπου πρότυπα υλικά, όπως π.χ.  $\text{Si}$  ή  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [84].

κορυφών του LaB<sub>6</sub>, υπολογίζεται το FWHM (Full Width at Half Maximum) που αποτελεί σε αυτή την περίπτωση το  $\beta_{\text{instrumental}}$ . Η διορθωμένη πλέον διαπλάτυνση,  $\beta_{\text{hkl}}$ , υπολογίζεται μέσω της σχέσης [60], [71], [72], [74]:

$$\beta_{\text{hkl}} = [(\beta^2)_{\text{measured}} - (\beta^2)_{\text{instrumental}}]^{1/2} \quad (3-1)$$

Αρχικά, ως μία πρώτη και απλούστερη προσέγγιση χρησιμοποιείται η μέθοδος Williamson – Hall [73] λόγω θεώρησης των κορυφών XRD μόνο ως συναρτήσεις Lorentz. Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση, η διορθωμένη πλέον διαπλάτυνση των κορυφών οφείλεται αποκλειστικά στους παράγοντες μέγεθος και παραμόρφωση και ισχύει η σχέση:

$$\beta_{\text{hkl}} = \beta_{\text{size}} + \beta_{\text{strain}} \quad (3-2)$$

Ο πρώτος όρος,  $\beta_{\text{size}}$ , καθορίζεται μέσω της εξίσωσης Scherrer [60] και δίνεται από την εξίσωση:

$$\beta_{\text{size}} = \frac{k \cdot \lambda}{D \cdot \cos\theta} \quad (3-3)$$

όπου  $k$  μία σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα των κρυσταλλιτών ίση με 0,89<sup>§</sup>,  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας του XRD,  $D$  το μέγεθος των κρυσταλλιτών και  $\theta$  το ήμισυ της γωνίας  $2\theta$  που εμφανίζεται η κορυφή.

Ο δεύτερος όρος,  $\beta_{\text{strain}}$ , υπολογίζεται μέσω της σχέσης των Stokes – Wilson [75]:

$$\beta_{\text{strain}} = 4 \cdot \varepsilon \cdot \tan\theta \quad (3-4)$$

όπου  $\varepsilon$  η παραμόρφωση.

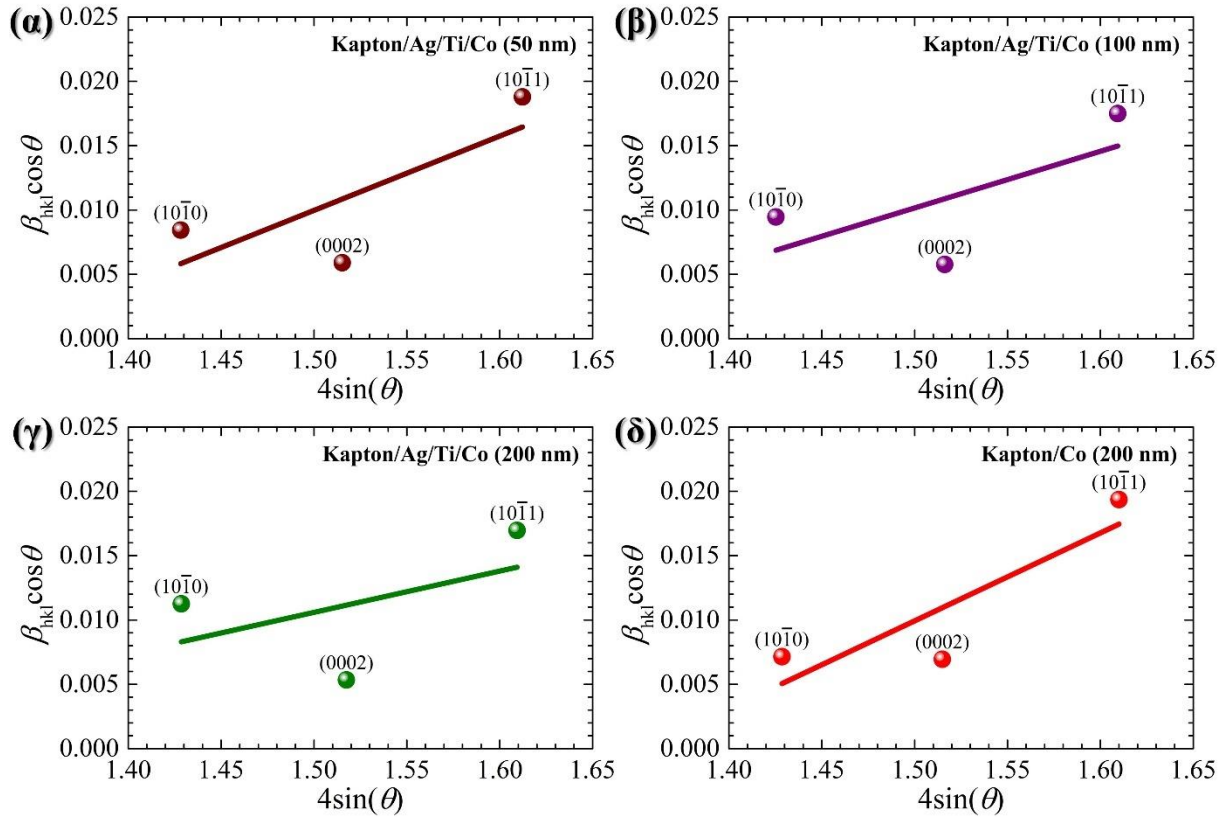
Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (3-2), (3-3) και (3-4) προκύπτει η σχέση:

$$\beta_{\text{hkl}} \cdot \cos\theta = \frac{k \cdot \lambda}{D} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin\theta \quad (3-5)$$

Για να γίνει η ανάλυση Williamson – Hall, φτιάχνεται διάγραμμα του όρου  $\beta_{\text{hkl}} \cdot \cos\theta$  συναρτήσει του όρου  $4 \cdot \sin\theta$  για όλες τις κορυφές του Co. Επειδή στη συνέχεια θα πρέπει να γίνει γραμμική παρεμβολή στα σημεία με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, λαμβάνονται τα διαγράμματα που δίνουν και τις τρεις κορυφές του Co, δηλαδή για τα δείγματα Kapton/Ag/Ti/Co για πάχη Co 50, 100 και 200 καθώς και για το δείγμα Kapton/Co 200 nm.

<sup>§</sup> Η σταθερά  $k$  είναι ίση με 0,89 θεωρώντας σφαιρικούς κρυσταλλίτες χωρίς κυβική συμμετρία όπως ισχύει για το εξαγωνικό Co. Στην περίπτωση της κυβικής συμμετρίας λαμβάνεται ίση με 0,94 [85].





Σχήμα 3.19: Διαγράμματα Williamson – Hall για τα δείγματα (α) Kapton/Ag/Ti/Co (50 nm), (β) Kapton/Ag/Ti/Co (100 nm), (γ) Kapton/Ag/Ti/Co (200 nm) και (δ) Kapton/Co (200 nm).

Τα ανωτέρω διαγράμματα φανερώνουν μία θετική κλίση στις ευθείες και ένα μη μηδενικό σημείο τομής με τον  $y$  άξονα, κάτι που υποδηλώνει ότι οι μικρο-παραμορφώσεις πρέπει να συνυπολογιστούν όπως επίσης και το μέγεθος των κρυσταλλιτών.

Στο πλαίσιο της προκειμένης ανάλυσης, η μέθοδος που υιοθετήθηκε για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με το μέγεθος των κρυσταλλιτών και της παραμόρφωσης είναι μέσω της μεθόδου Halder – Wagner με τη χρήση διαγραμμάτων «μέσου» μεγέθους - παραμόρφωσης (“average” Size – Strain Plot, SSP) σύμφωνα με τον Langford [76]. Σύμφωνα με τους Halder και Wagner [77], αυτή η μέθοδος ουσιαστικά προσεγγίζει τις κορυφές του διαγράμματος XRD μέσω μίας συνάρτησης Voigt η οποία αποτελεί συνέλιξη της συνάρτησης Lorentz, που περιγράφει το μέγεθος των κρυσταλλιτών, και της συνάρτησης Gauss, που περιγράφει την προκληθείσα παραμόρφωση, χρησιμοποιώντας την εξίσωση [74], [78]:

$$(\beta_{hkl}^*)^2 = \beta_L \cdot \beta_{hkl}^* + \beta_G^2 \quad (3-6)$$

Ο όρος  $\beta_{hkl}^*$  δίνεται από:

$$\beta_{hkl}^* = \frac{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta}{\lambda} \quad (3-7)$$

Ο όρος που αναφέρεται στη συνάρτηση Lorentz,  $\beta_L$ , δίνεται από [76]:

$$\beta_L = \frac{4/3}{D} \quad (3-8)$$

θεωρώντας τομείς με σφαιρικό σχήμα. Ο όρος λόγω της συνάρτησης Gauss,  $\beta_G$ , δίνεται από:

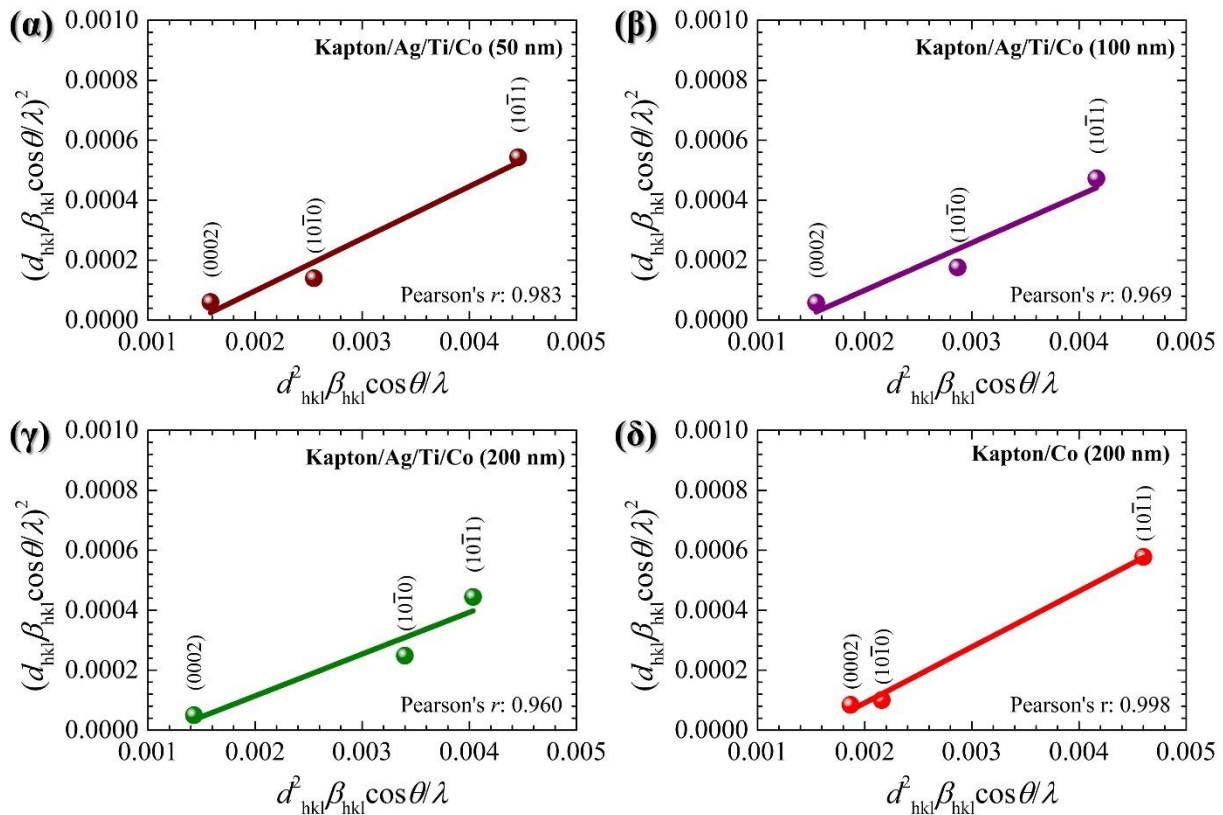
$$\beta_G = \frac{\varepsilon}{2 \cdot d_{hkl}} \quad (3-9)$$

όπου  $d_{hkl}$  η διαπλεγματική απόσταση. Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (3-7), (3-8), και (3-9) στην (3-6) προκύπτει η εξίσωση με τελική μορφή:

$$\left( \frac{d_{hkl} \cdot \beta_{hkl} \cdot \cos\theta}{\lambda} \right)^2 = \frac{4/3}{D} \cdot \left( \frac{d_{hkl}^2 \cdot \beta_{hkl} \cdot \cos\theta}{\lambda} \right) + \left( \frac{\varepsilon}{2} \right)^2 \quad (3-10)$$

Η ανωτέρω εξίσωση προσεγγίζει τους κρυσταλλίτες έχοντας σφαιρικό σχήμα.

Για να γίνει το διάγραμμα SSP, ο όρος  $(d_{hkl} \cdot \beta_{hkl} \cdot \cos\theta/\lambda)^2$  της εξίσωσης (3-10) σχεδιάζεται συναρτήσει του όρου  $(d_{hkl}^2 \cdot \beta_{hkl} \cdot \cos\theta/\lambda^2)$ . Αυτή η διαδικασία γίνεται για τα δείγματα που εφαρμόστηκε και η μέθοδος Williamson - Hall. Εφαρμόζοντας γραμμική παρεμβολή στα διαγράμματα SSP, το μέγεθος των κρυσταλλιτών υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας και η παραμόρφωση από την τομή με τον άξονα  $y'y$ , όπως υποδεικνύεται από την εξίσωση (3-10).

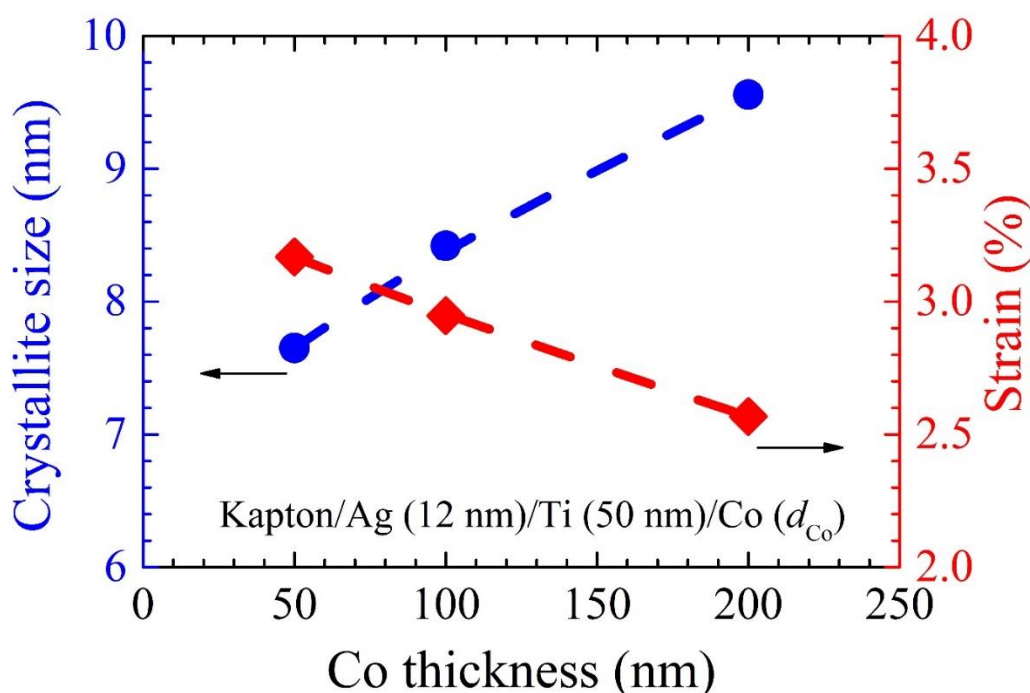


Σχήμα 3.20: Εφαρμογή της μεθόδου Halder-Wagner για δημιουργία των διαγραμμάτων Size – Strain για τον προσδιορισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών και της παραμόρφωσης για τα δείγματα (α) Kapton/Co (200 nm), (β) Kapton/Ag/Ti/Co (200 nm), (γ) Kapton/Ag/Ti/Co (100 nm), (δ) Kapton/Ag/Ti/Co (50 nm).



Η ανάπτυξη τάσεων στα υμένα είναι αναμενόμενη λόγω της διαφοράς στους συντελεστές θερμικής διαστολής μεταξύ υποστρώματος και επιστρώσεων αλλά και λόγω μικρο-τάσεων εσωτερικά του αποτιθέμενου υλικού που προέρχονται από τις διάφορες ατέλειες [4]. Οι τάσεις που αναπτύσσονται στα υμένα κατά τη διαδικασία του sputtering μπορεί να είναι είτε εφελκυστικές είτε θλιπτικές [57].

Οι προκύπτουσες τιμές για τα τριστρωματικά δείγματα φαίνονται στο κάτωθι Σχήμα 3.21. Οι τιμές των παραμορφώσεων είναι κατά απόλυτη τιμή καθώς οι τιμές τομής των ευθειών (Σχήμα 3.20) με τον  $y$  άξονα ήταν αρνητικές και ως εκ τούτου προκύπτουν αρνητικές τάσεις και παραμορφώσεις, υποδηλώνοντας πιθανές θλιπτικές τάσεις και ως εκ τούτου σμίκρυνση του κρυσταλλικού πλέγματος.

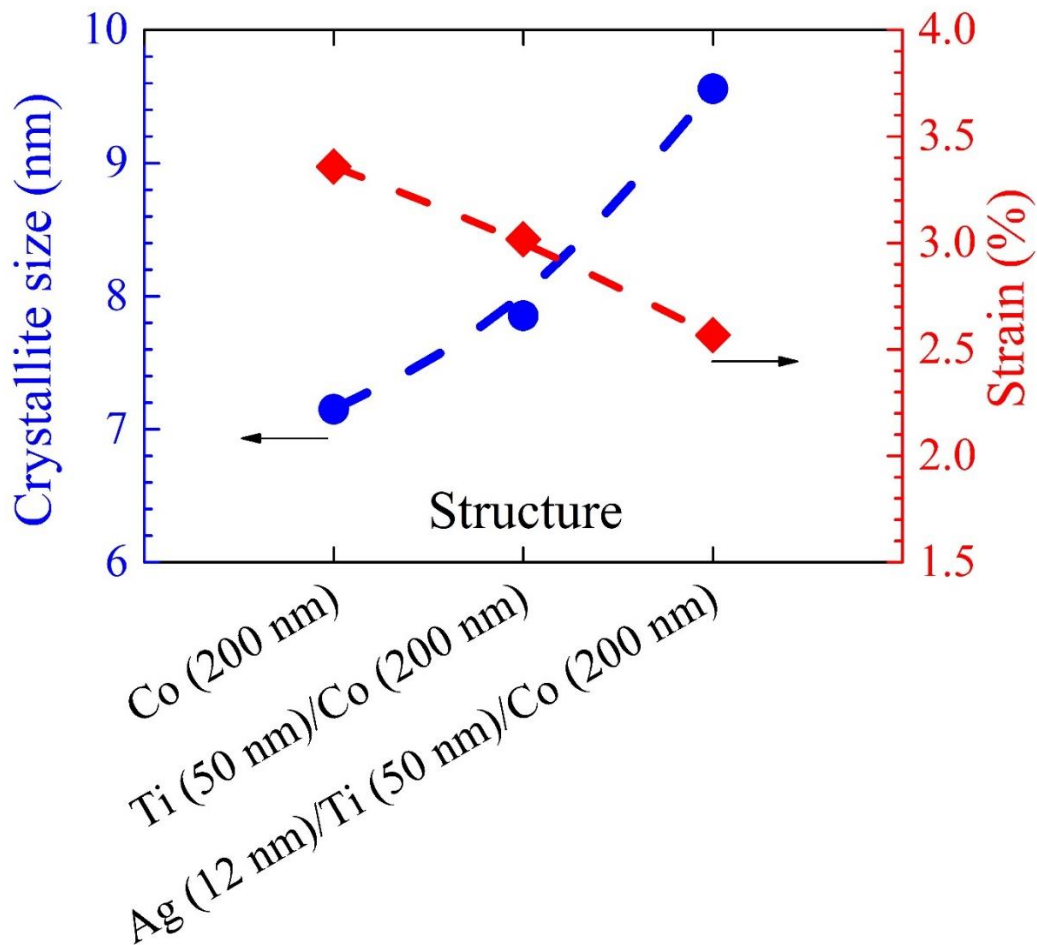


Σχήμα 3.21: Εξέλιξη του μεγέθους των κρυσταλλιτών και της παραμόρφωσης στα τριστρωματικά δείγματα.

Όπως διακρίνεται από τα ανωτέρω δεδομένα, καθώς αυξάνεται το πάχος του υμενίου του Co, το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνεται ενώ η παραμόρφωση μειώνεται. Η αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών είναι αναμενόμενη και αποδίδεται σε συνένωση γειτονικών κρυσταλλιτών. Από την άλλη πλευρά, η παραμόρφωση μειώνεται καθώς η αύξηση του πάχους των υμενίων επιφέρει αποτόνωση της διαφοράς μεταξύ των διαφορετικών μέτρων ελαστικότητας με το υπόστρωμα.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα σύγκρισης ίδιου πάχους υμενίου Co 200 nm, το οποίο όμως έχει αναπτυχθεί σε διαφορετικό, κάθε φορά, υλικό. Οι δύο κύριες περιπτώσεις είναι, αυτές του Co που αναπτύχθηκε απευθείας πάνω στο υπόστρωμα Kapton, και του τριστρωματικού συστήματος Kapton/Ag (12 nm)/Ti (50 nm)/Co (200 nm). Ως ενδιάμεση περίπτωση, για λόγους κατανόησης και συνέχειας των αποτελεσμάτων, δοκιμάστηκε η περίπτωση του Kapton/ Ti (50 nm)/Co (200 nm), το οποίο παρασκευάστηκε στα ίδια πλαίσια και συνθήκες με τα υπόλοιπα δείγματα.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.22, οι ενδιάμεσες στρώσεις συντελούν στην αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και στη μείωση των προκαλούμενων παραμορφώσεων στα δείγματα από θλιπτικές τάσεις.



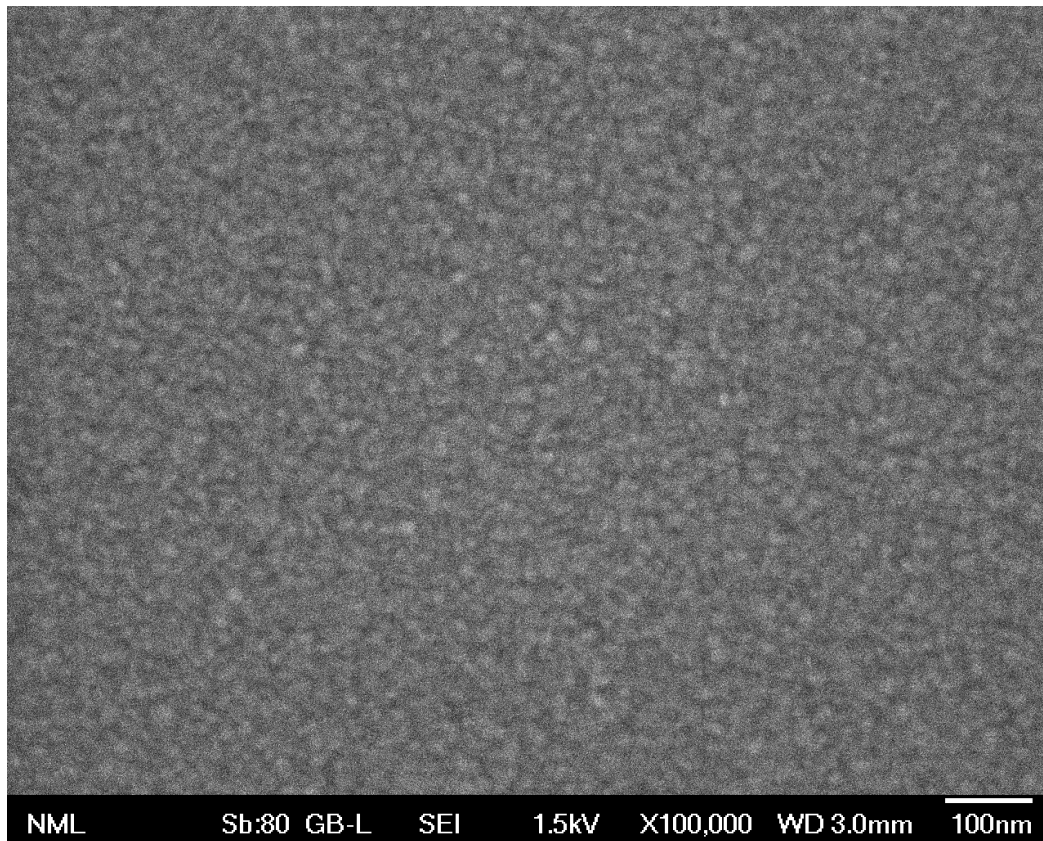
Σχήμα 3.22: Σύγκριση της εξέλιξης του μεγέθους των κρυσταλλιτών και της παραμόρφωσης για τους διαφορετικούς τρόπους δόμησης υμενίων Co πάχους 200 nm, δηλαδή απευθείας πάνω στο Karton [Co (200nm)] ή με ενδιάμεσες στρώσεις υλικών [Ti (50 nm)/Co (200 nm) και Ag (12 nm)/Ti (50 nm)/Co (200 nm)].

### 3.3. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

Η εξέταση της μορφολογίας της επιφάνειας των δειγμάτων έγινε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκπομπής πεδίου (FESEM) JEOL JSM-7401F. Οι εικόνες έχουν ληφθεί από ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Ακολουθώς παρατίθενται εικόνες FESEM των δειγμάτων Co που αναπτύχθηκαν απευθείας στο Karton με πάχη 100 και 200 nm, καθώς και των τριστρωματικών δειγμάτων Karton/Ag/Ti/Co με πάχη Co 100 και 200 nm. Όλες οι εικόνες παρατίθενται σε ίδια μεγέθυνση ( $\times 100000$ ).

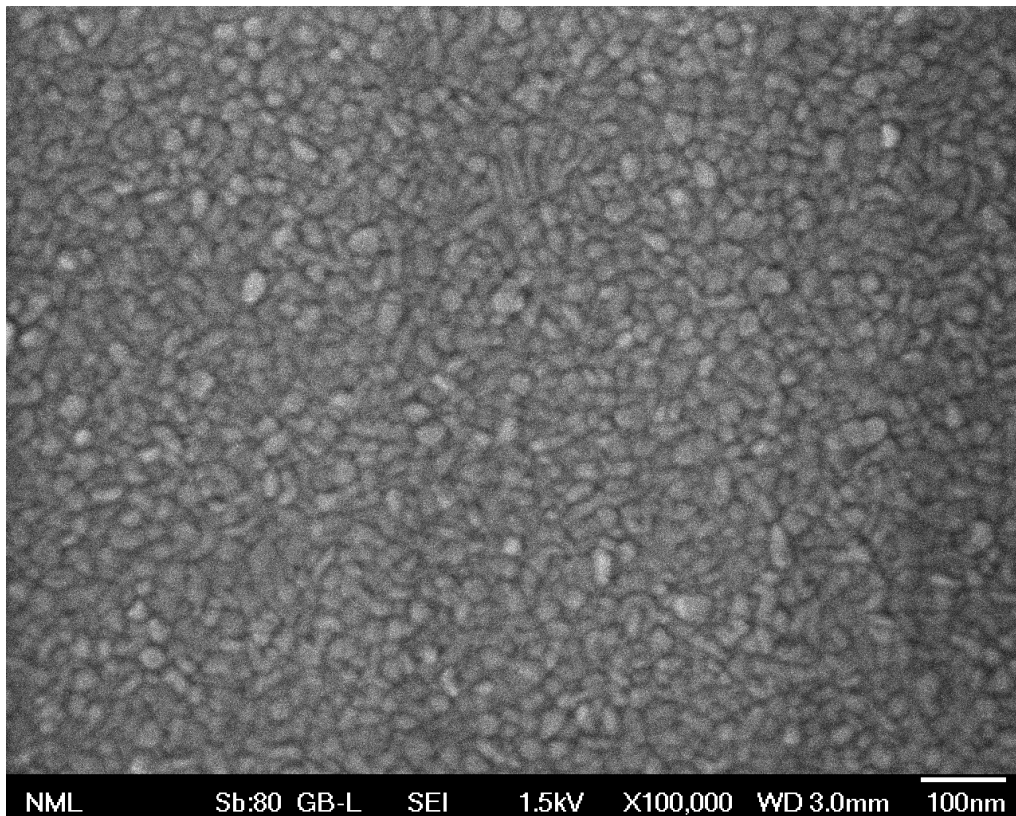


Σχήμα 3.23: Διάταξη FESEM JSM-7401F της JEOL.

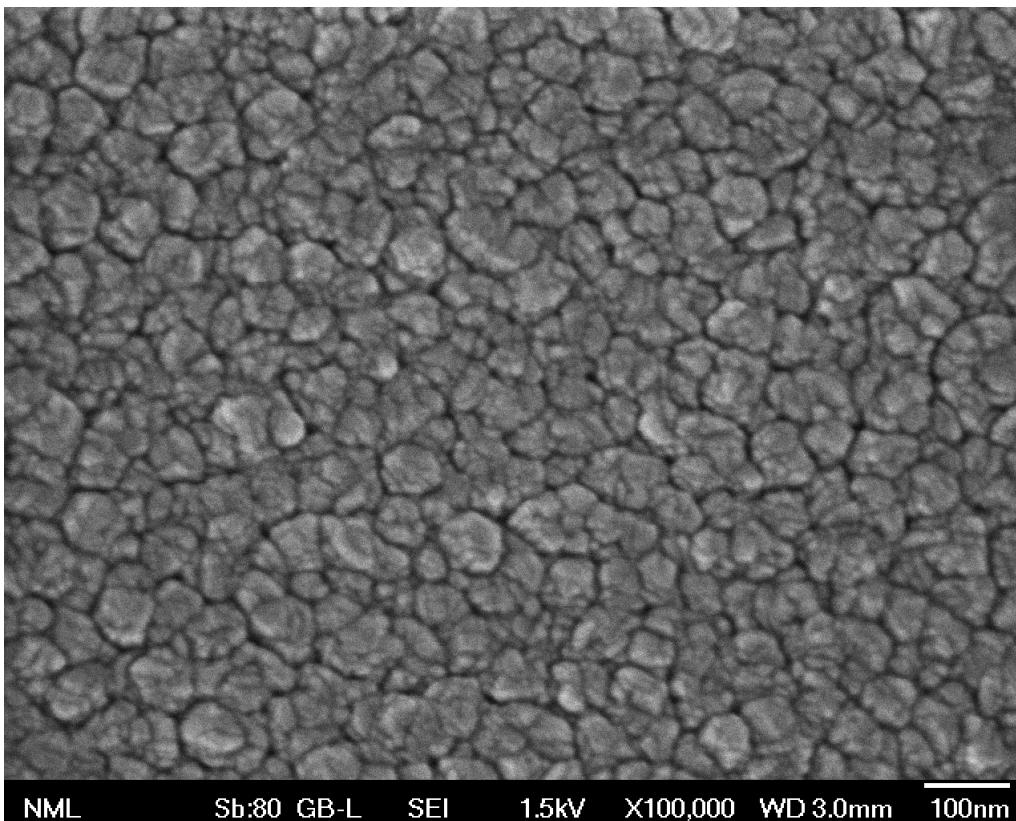


Σχήμα 3.24: Μικρογραφία FESEM δείγματος Καρτον/Co (100 nm).

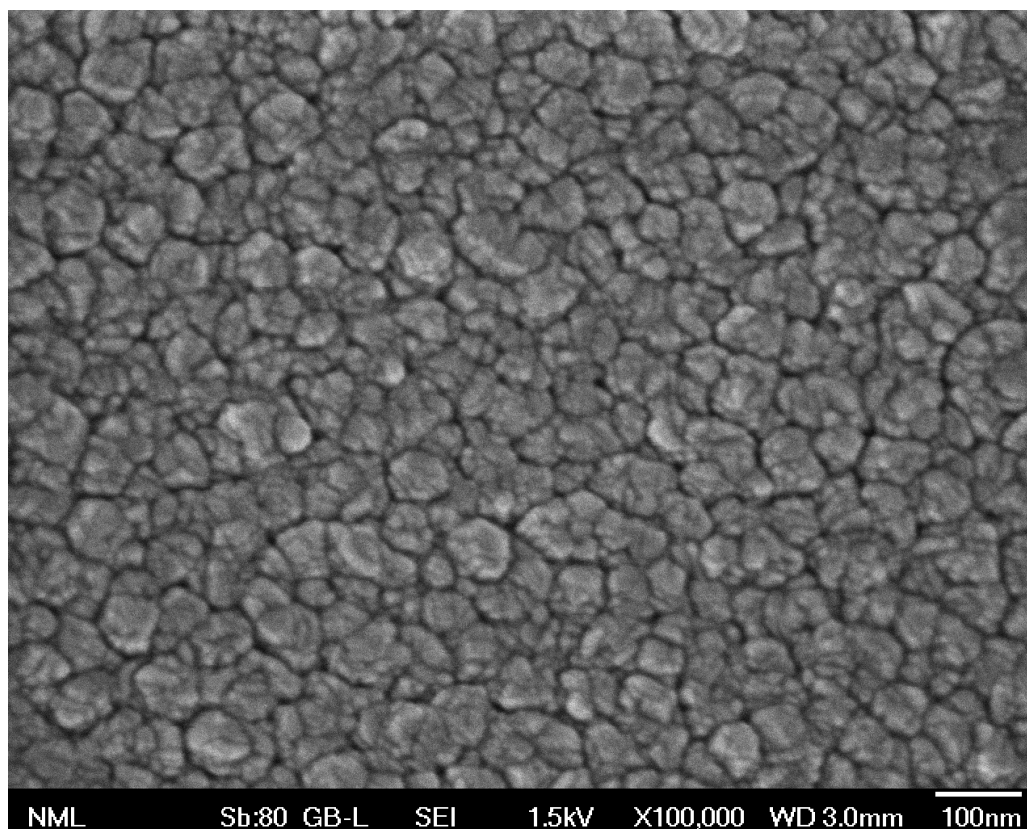




Σχήμα 3.25: Μικρογραφία FESEM δείγματος Kapton/Co (200 nm).



Σχήμα 3.26: Μικρογραφία FESEM δείγματος Kapton/Ag/Ti/Co (100 nm).



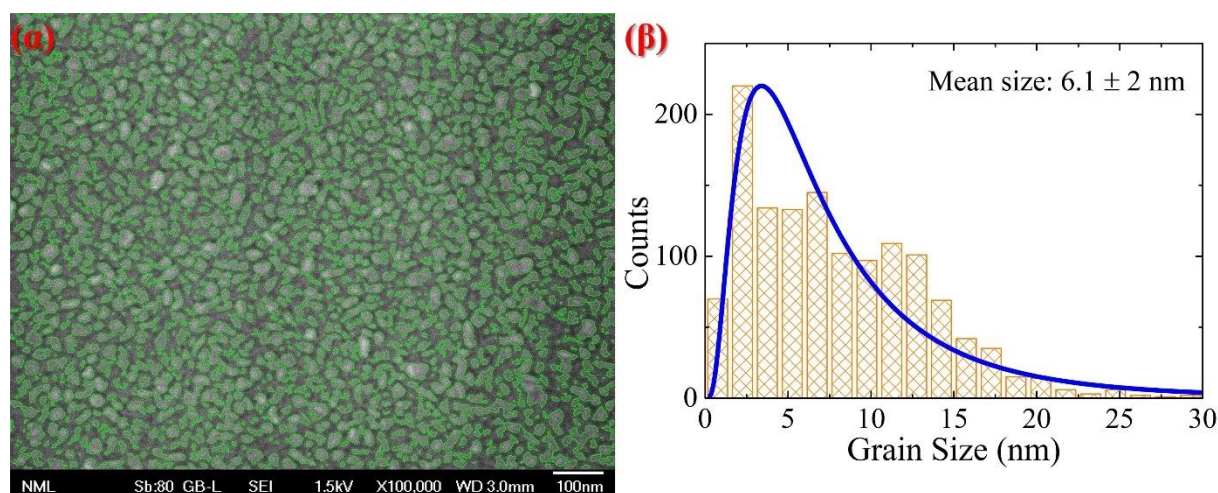
Σχήμα 3.27: Μικρογραφία FESEM δείγματος Kapon/Ag/Ti/Co (200 nm).

Από τις εικόνες FESEM των δειγμάτων Kapon/Co φαίνεται ότι το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται με την αύξηση του πάχους του Co από 100 σε 200 nm. Κάτι που παρατηρείται και στην περίπτωση των τριστρωματικών δειγμάτων Kapon/Ag/Ti/Co. Από τις ανωτέρω εικόνες παρατηρείται ότι τα ενδιάμεσα στρώματα κατέχουν καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη του Co και είναι δυνατό να ελεγχθεί το μέγεθος των κόκκων και η παραμόρφωση.

### 3.3.1. Επεξεργασία Εικόνων FESEM

Η επεξεργασία των μικρογραφιών FESEM πραγματοποιήθηκε με το ελεύθερο λογισμικό *ImageJ*. Τα όρια των κόκκων διακρίνονται με πράσινο χρώμα και έγινε υπολογισμός του εμβαδού αρκετά μεγάλου αριθμού κόκκων. Χρησιμοποιώντας την επιφάνεια που εξήχθη από το *ImageJ*, υπολογίστηκε η μέση διάμετρος των κόκκων. Αυτή η διαδικασία έγινε για το δείγμα Kapon/Co (200 nm) λόγω των πολλαπλών κορυφών που παρουσιάζει το περιθλασίγραμμα XRD. Το αποτέλεσμα φαίνεται στο ιστόγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 3.28β). Η συνάρτηση Lognormal επιλέχθηκε ως η καταλληλότερη για την αναπαράσταση της κατανομής των κόκκων.

Για τα τριστρωματικά δείγματα Kapon/Ag/Ti/Co η αντίστοιχη επεξεργασία δεν ήταν εφικτό να πραγματοποιηθεί λόγω του σχηματισμού νησίδων Co πάνω στα ενδιάμεσα στρώματα Ag και Ti.



Σχήμα 3.28: (α) Μικρογραφία FESEM όπου διακρίνονται τα όρια των κόκκων του δείγματος Kapton/Co (200 nm), (β) το αντίστοιχο ιστόγραμμα μέτρησης της διαμέτρου των κόκκων.

Τα αποτελέσματα από την ανωτέρω ανάλυση βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με αυτά της ανάλυσης Size – Strain Plot (μέθοδος Halder – Wagner) της παραγράφου 3.2.2 και φαίνονται συγκεντρωτικά στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 3.4: Σύγκριση τιμών δείγματος Kapton/Co (200 nm) μέσω διαφορετικών τεχνικών.

Δείγμα	Halder – Wagner method		FESEM
	D (nm)	$\varepsilon$ (%)	D (nm)
Kapton/Co (200 nm)	7,15	3,36	6,1 ± 2

### 3.4. Μαγνητικός Χαρακτηρισμός

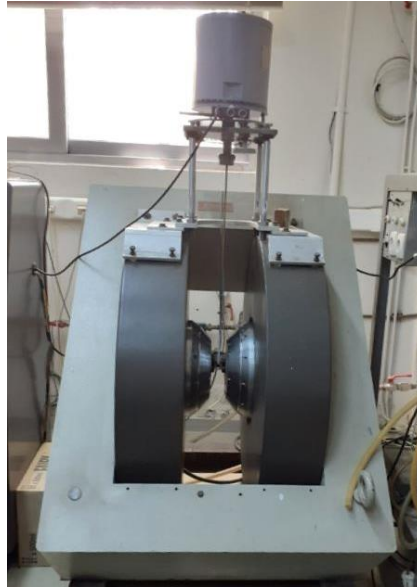
#### 3.4.1. Εισαγωγή

Βασικός στόχος των μαγνητικών μετρήσεων είναι η παρατήρηση και μελέτη του φαινομένου Villari. Το φαινόμενο Villari [27] (inverse magnetostrictive effect ή inverse Joule magnetoelastic effect) είναι η αντίστροφη επίδραση του φαινομένου της μαγνητοσυστολής (Joule magnetoelastic effect), η οποία, όπως συζητήθηκε στο Κεφ. 1.1.5, αποτελεί την αλλαγή των διαστάσεων σε κάποια μαγνητικά υλικά όταν αυτά βρεθούν σε ένα μαγνητικό πεδίο.

Με άλλα λόγια, κατά το φαινόμενο Villari, όταν σε ένα μαγνητικό υλικό επιβάλλεται τάση, και ως εκ τούτου παραμορφώνεται, τότε αναμένεται αλλαγή των μαγνητικών του χαρακτηριστικών. Στην παρούσα εργασία, η τάση επιβάλλεται με μηχανικό τρόπο μέσω της νέας απόληξης της ράβδου VSM, κάμπτοντας το δοκίμιο. Το φαινόμενο Villari έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής και βιομηχανικής κοινότητας λόγω των πολλαπλών εφαρμογών που βρίσκει [79]–[81], προσπαθώντας να εκμεταλλευτεί τις δονήσεις που είναι απόρροια των μηχανικών διεργασιών. Πιο συγκεκριμένα αντικείμενο έρευνας της παρούσας εργασίας αποτελεί η αλλαγή της μαγνήτισης κόρου του κοβαλτίου με την αλλαγή της παραμόρφωσης.

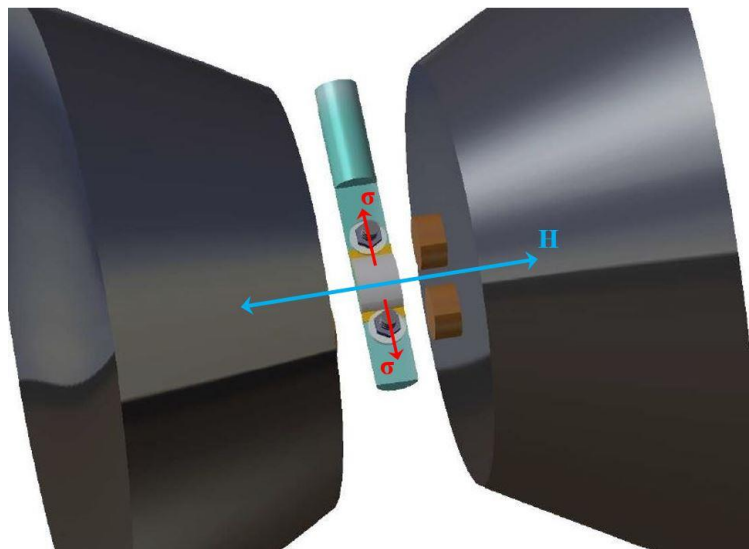
### 3.4.2. Αποτελέσματα Μαγνητικού Χαρακτηρισμού

Ο μαγνητικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων έγινε με τη την τεχνική του δονούμενου δείγματος VSM. Η διάταξη VSM που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην επόμενη εικόνα.



Σχήμα 3.29: Η διάταξη δονούμενου δείγματος.

Το εφαρμοζόμενο πεδίο σε όλες τις περιπτώσεις ήταν από -20 έως 20 kOe. Η διεύθυνση του πεδίου ήταν σε όλες τις περιπτώσεις κάθετη στην επιβαλλόμενη παραμόρφωση και κάθετη στον άξονα της επιφάνειας του δείγματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.30.



Σχήμα 3.30: Διαμόρφωση διάταξης στο VSM.

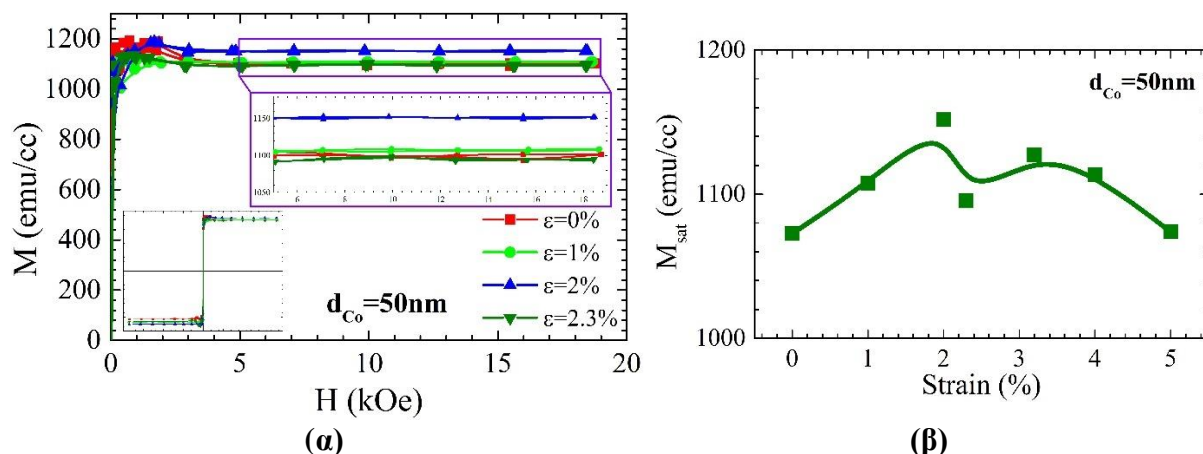
Αρχικά, μετρήθηκε το σύστημα Kαrton/Ag (12 nm)/Ti (50 nm) με σκοπό να διερευνηθεί η μαγνητική του απόκριση και να ληφθεί υπόψιν. Από αυτή τη μέτρηση βρέθηκε ότι δεν παρουσιάζει καμία μαγνητική απόκριση στο εύρος των επιβαλλόμενου πεδίου και ως εκ τούτου οι μετρήσεις με το Co δεν επηρεάζονται.



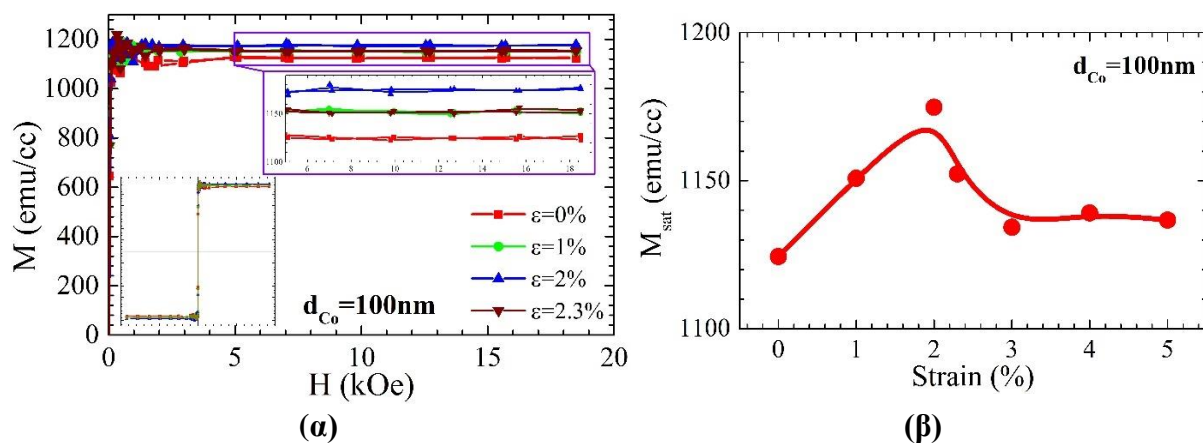
Λόγω της διαμόρφωσης της κατασκευής της νέας ράβδου μετρήσεων για το VSM, ήταν δυνατή μόνο η επιβολή εφελκυστικών τάσεων – παραμορφώσεων. Τα υμένια δέχθηκαν παραμορφώσεις έως 7% με το βίδωμα έως συγκεκριμένη απόσταση της μεσαίας βίδας. Σε κάθε περίπτωση, στόχος ήταν να βρεθούν τα χαρακτηριστικά της καμπύλης υστέρησης που αλλάζουν κατά την παραμόρφωση των υμενίων.

Όπως αναφέρεται και σε προηγούμενες μελέτες [27], [82], [83] με την αύξηση της παραμόρφωσης σε ένα θετικά μαγνητοσυστολικό υλικό, η μαγνήτισή του επίσης αυξάνεται. Αφού επιτευχθεί η μέγιστη τιμή, τότε επέρχεται μείωση λόγω σκλήρυνσης του υλικού.

Αρχικά παρατίθενται τα διαγράμματα  $H - M$  των δειγμάτων Kaption/Co για πάχη Co 50, 100, 150 και 200 nm.

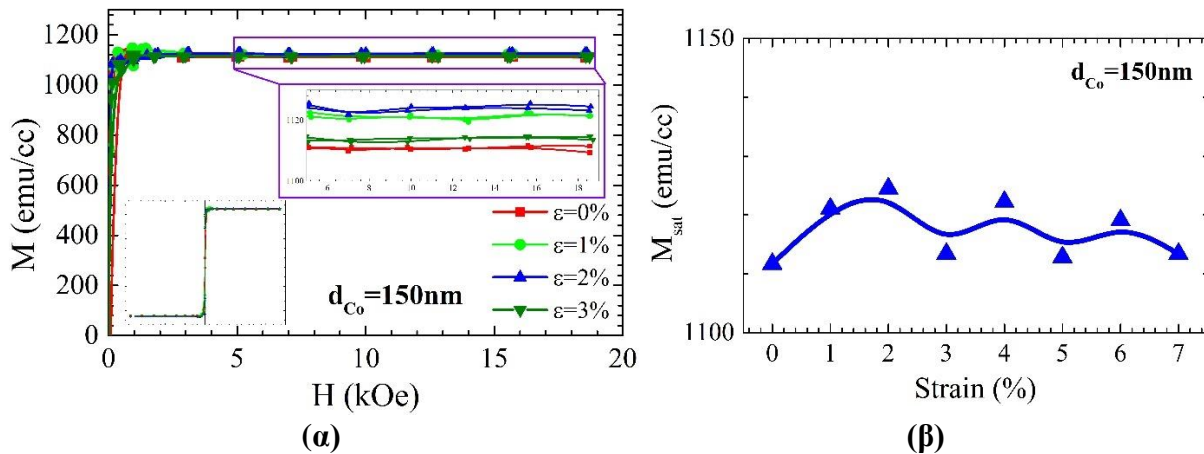


Σχήμα 3.31: Μετρήσεις VSM δείγματος Kaption/Co (50 nm). (α) Διάγραμμα  $H - M$  (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης.

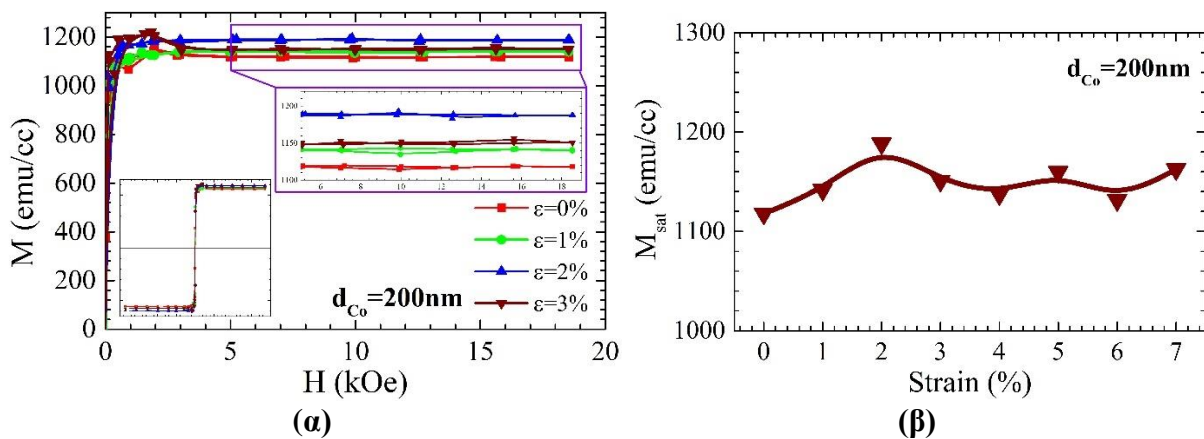


Σχήμα 3.32: Μετρήσεις VSM δείγματος Kaption/Co (100 nm). (α) Διάγραμμα  $H - M$  (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης.





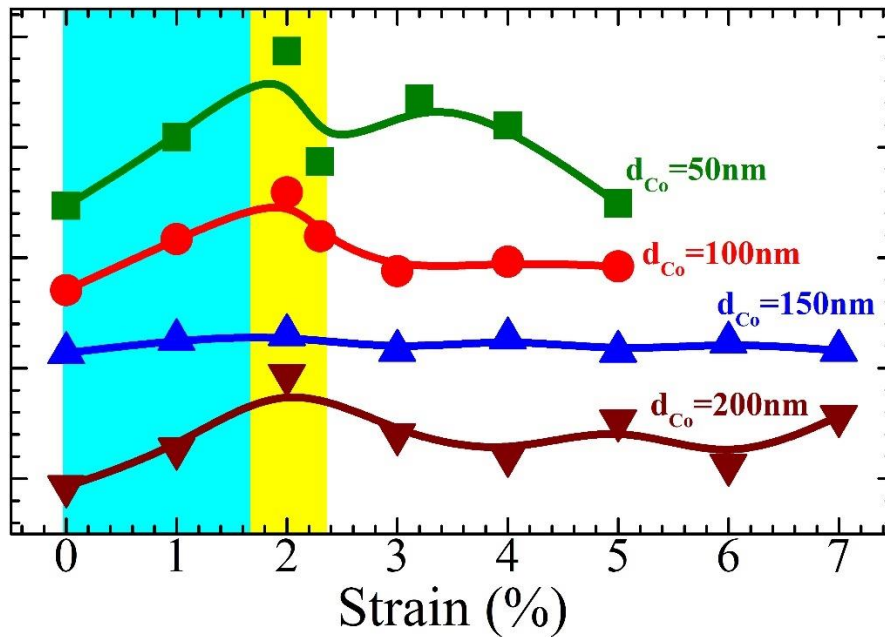
Σχήμα 3.33: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Co (150 nm). (α) Διάγραμμα  $H - M$  (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης.



Σχήμα 3.34: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Co (200 nm). (α) Διάγραμμα  $H - M$  (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης.

Λόγω του πολύ μικρού πάχους των υμενίων, το στοιχείο εκείνο της μαγνήτισης που παρουσίαζε μεγάλη αλλαγή ήταν η μαγνήτιση κόρου ( $M_{sat}$ ). Η παραμένουσα μαγνήτιση και το συνεκτικό πεδίο δεν ήταν ευδιάκριτα και γι' αυτό το λόγο δεν γίνεται αναφορά σε αυτά. Σε κάθε περίπτωση παρατίθεται σε μεγέθυνση το τμήμα από 5 έως 20 kOe κάθε δείγματος, όπου είναι ευδιάκριτη η αλλαγή της μαγνήτισης κόρου.

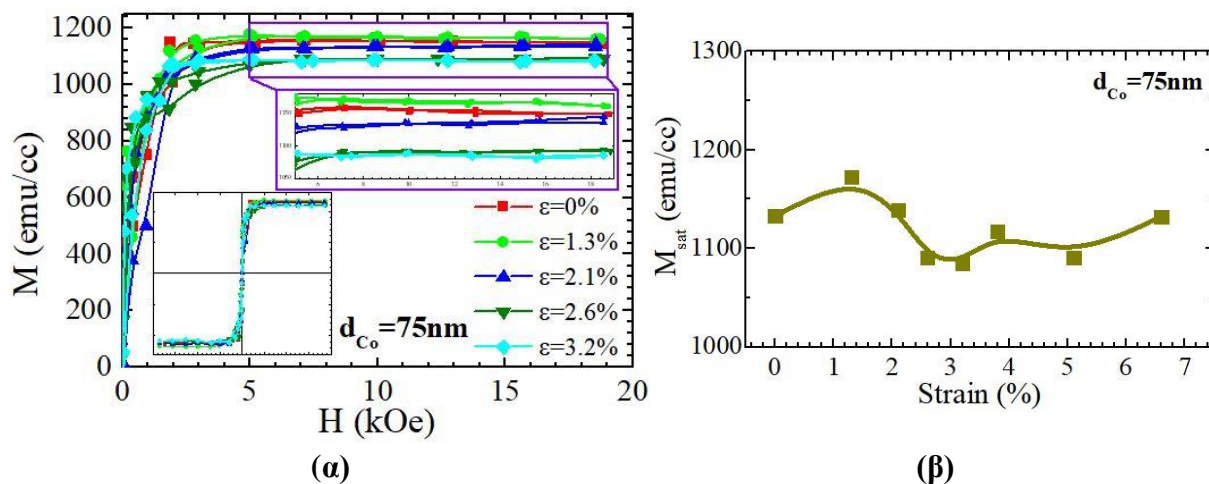
Προκειμένου να γίνει πιο αναλυτική μελέτη της εξέλιξης του  $M_{sat}$  συναρτήσει της επιβαλλόμενης παραμορφωσιακής κατάστασης, κατασκευάστηκε ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα.



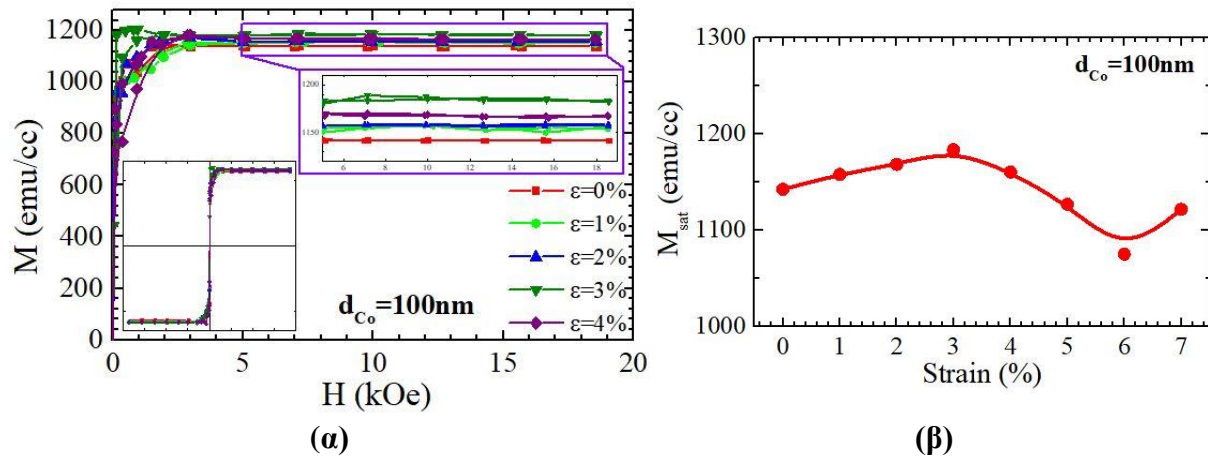
Σχήμα 3.35: Συγκεντρωτικό διάγραμμα εξέλιξης του  $M_{sat}$  συναρτήσει της παραμόρφωσης για τα δείγματα Kapton/Co για πάχη Co 50, 100, 150 και 200 nm.

Όπως φαίνεται στο ανωτέρω διάγραμμα, η εξέλιξη που παρουσιάζεται είναι μη μονότονη, παρουσιάζοντας ένα μέγιστο σε παραμόρφωση 2% σε κάθε περίπτωση. Αυτό το μέγιστο συμπίπτει με την εμφάνιση μικρορωγμών στις επιφάνειες των υμενίων, που φάνηκαν με μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (παρουσιάζονται στη συνέχεια στο Κεφ. 3.5). Η συμπεριφορά των υμενίων όσον αφορά το  $M_{sat}$  είναι σε κάθε περίπτωση αυξητική, χωρίς διακυμάνσεις. Μετά την επίτευξη της μέγιστης τιμής, παρουσιάζονται πολλές διακυμάνσεις στις τιμές του  $M_{sat}$ , πετυχαίνοντας ένα μέσο πλατό σε κάθε περίπτωση. Ως εκ τούτου, φαίνεται ότι στο εύρος 0 έως 2% λαμβάνει χώρα μία ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ μαγνητικών χαρακτηριστικών και επιβαλλόμενης μηχανικής τάσης.

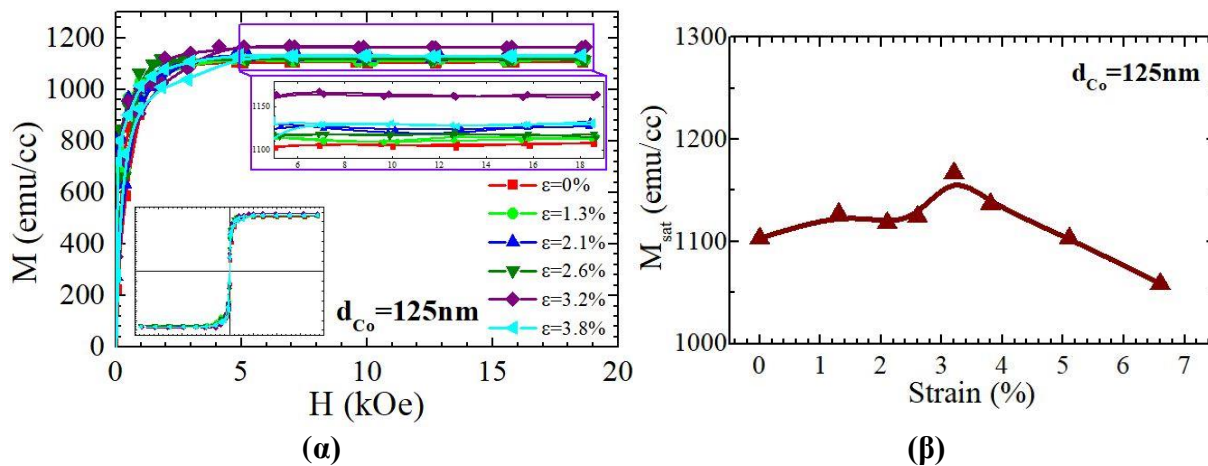
Στη συνέχεια παρατίθενται οι αντίστοιχες μετρήσεις τα τριστρωματικά συστήματα Kapton/Ag/Ti/Co για πάχη Co 75, 100, 125, 150, 175 και 200 nm.



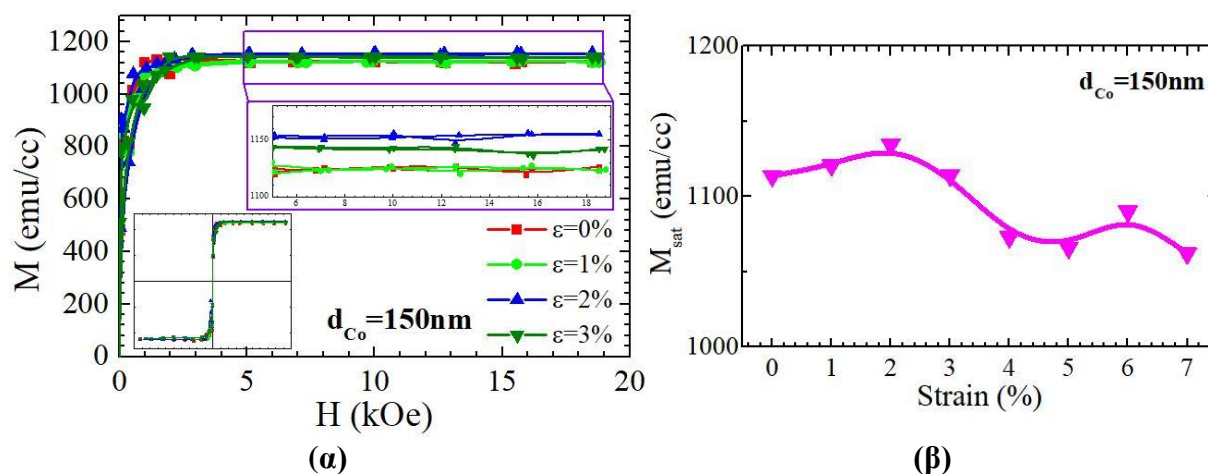
Σχήμα 3.36: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Ag/Ti/Co (75 nm). (α) Διάγραμμα  $H - M$  (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης.



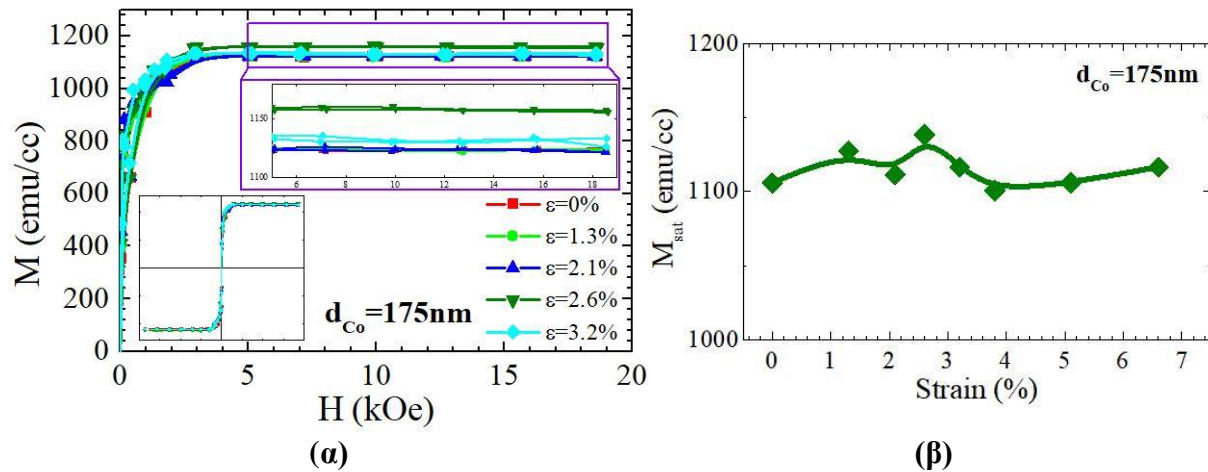
Σχήμα 3.37: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Ag/Ti/Co (100 nm). (α) Διάγραμμα H – M (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης.



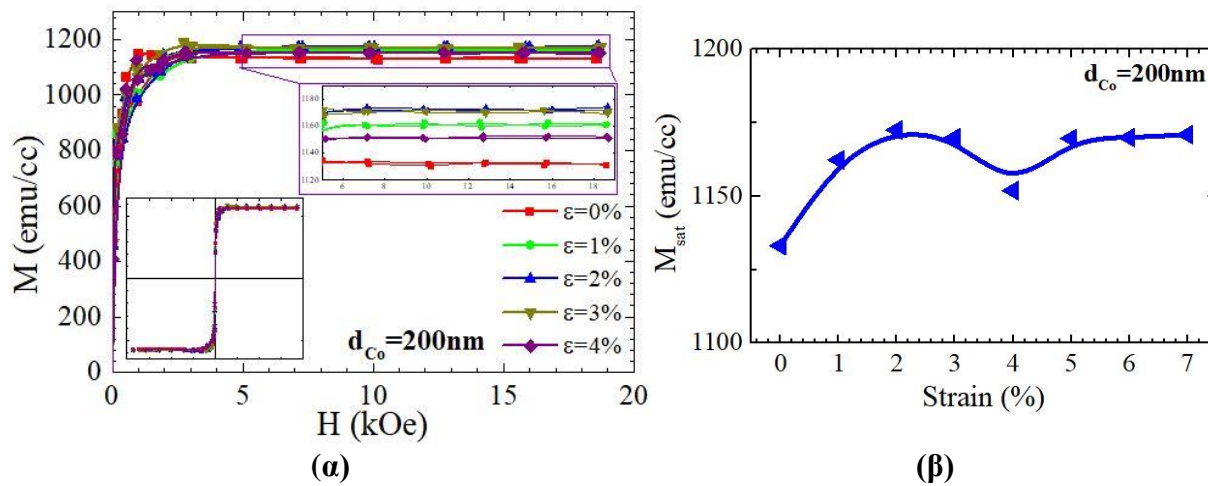
Σχήμα 3.38: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Ag/Ti/Co (125 nm). (α) Διάγραμμα H – M (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης.



Σχήμα 3.39: Μετρήσεις VSM δείγματος Kapton/Ag/Ti/Co (150 nm). (α) Διάγραμμα H – M (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης.



Σχήμα 3.40: Μετρήσεις VSM δείγματος Kaption/Ag/Ti/Co (175 nm). (α) Διάγραμμα  $H - M$  (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης.



Σχήμα 3.41: Μετρήσεις VSM δείγματος Kaption/Ag/Ti/Co (200 nm). (α) Διάγραμμα  $H - M$  (το κάτω εσωτερικό διάγραμμα δείχνει την πλήρη καμπύλη υστέρησης και το πάνω δεξιά αποτελεί μεγέθυνση του τμήματος 5 έως 19 kOe) και (β) η εξέλιξη της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της παραμόρφωσης.

Και για αυτή την περίπτωση παρατίθεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα εξέλιξης του  $M_{sat}$  συναρτήσει της παραμόρφωσης.

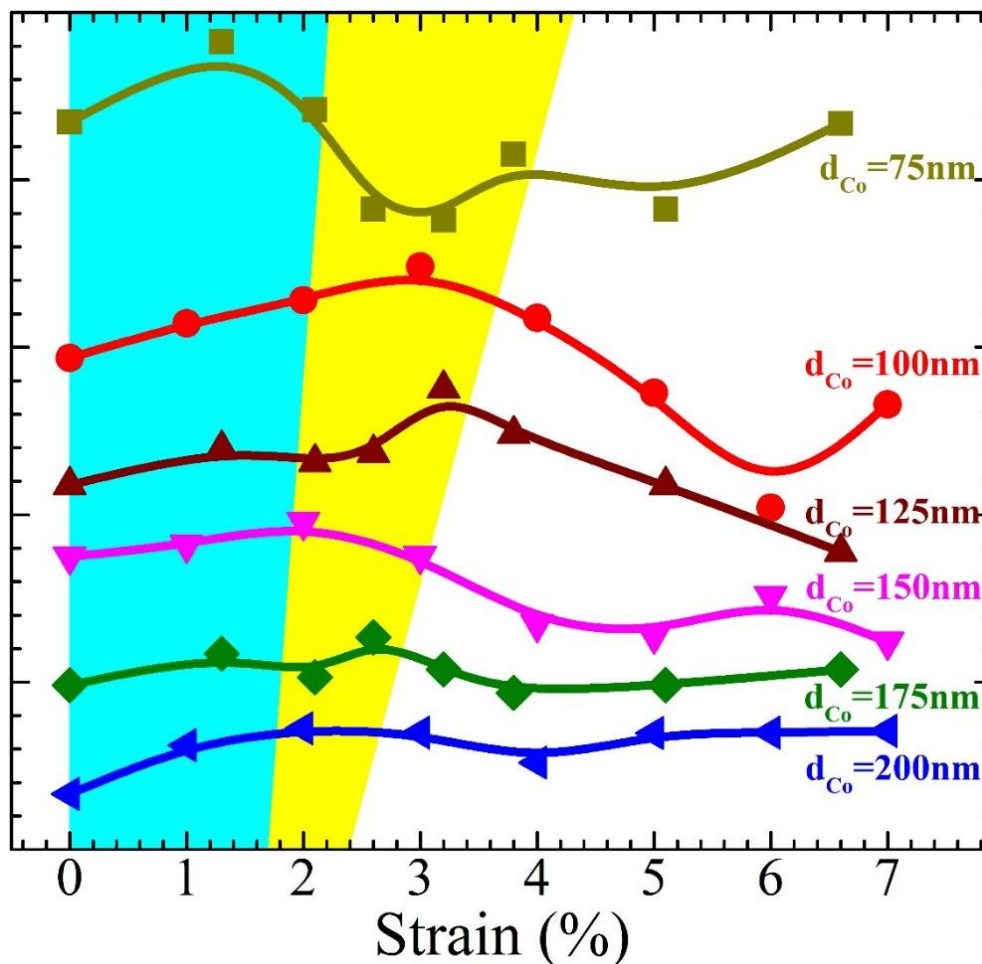
Στην περίπτωση των τριστρωματικών δειγμάτων δεν παρουσιάστηκε μία σταθερή τιμή παραμόρφωσης κατά την οποία εμφανίζεται η μέγιστη τιμή του  $M_{sat}$ . Η τιμή της παραμόρφωσης φαίνεται ότι μειώνεται καθώς το πάχος του Co αυξάνεται. Συγκρίνοντας τις τιμές των παραμορφώσεων όπου παρατηρείται το  $M_{sat}$  με αυτές που προέκυψαν από την ανάλυση των διαγραμμάτων XRD (Size – Strain Plot), φαίνεται ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, η μέγιστη τιμή του  $M_{sat}$  εξαρτάται από τις παραμένουσες τάσεις και ως εκ τούτου από τις μικρο-παραμορφώσεις που επιδέχεται το υλικό κατά την εναπόθεση. Ρόλο σε αυτό το αποτέλεσμα ενδεχομένως να κατέχουν τα ενδιάμεσα στρώματα Ag και Ti τα οποία εξομαλύνουν τη διαφορά μεταξύ των μέτρων ελαστικότητας του Kaption και του Co, με αποτέλεσμα να επέρχεται θραύση μετά το 2% της παραμόρφωσης σε σύγκριση με τα δείγματα Kaption/Co.

Στην περίπτωση των τριστρωματικών δειγμάτων δεν παρατηρείται η ίδια συνέπεια όπως στα δείγματα Kaption/Co όσον αφορά την περιοχή έως το μέγιστο, καθώς υπάρχουν



αρκετές διακυμάνσεις στις τιμές. Μετά από την επίτευξη του μεγίστου  $M_{\text{sat}}$  και σε αυτή την περίπτωση παρατηρούνται μεγάλες διακυμάνσεις στις τιμές προσομοιώνοντας ένα μέσο πλατό.

Η περίπτωση του δείγματος πάχους Co 75 nm, δεν παρουσιάζει συνέπεια ως προς τη συμπεριφορά στις μαγνητικές μετρήσεις όπως τα υπόλοιπα. Η μέγιστη τιμή  $M_{\text{sat}}$  παρατηρείται σε παραμόρφωση ~1% και κατόπιν εμφανίζονται πολύ μεγάλες διακυμάνσεις. Αυτή η κατάσταση υποδηλώνει ότι επήλθε επιφανειακή θραύση του δείγματος κάτι που επιβεβαιώθηκε με την οπτική παρατήρηση.



Σχήμα 3.42: Συγκεντρωτικό διάγραμμα εξέλιξης του  $M_{\text{sat}}$  συναρτήσει της παραμόρφωσης για τα δείγματα Kapton/Ag/Ti/Co για πάχη Co 75, 100, 125, 150, 175 και 200 nm.

Στη συνέχεια παρατίθεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας με τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Δεν παρατηρείται κάποια συσχέτιση μεταξύ των μεταβολών των  $M_{\text{sat}}$  κατά την αύξηση του πάχους.

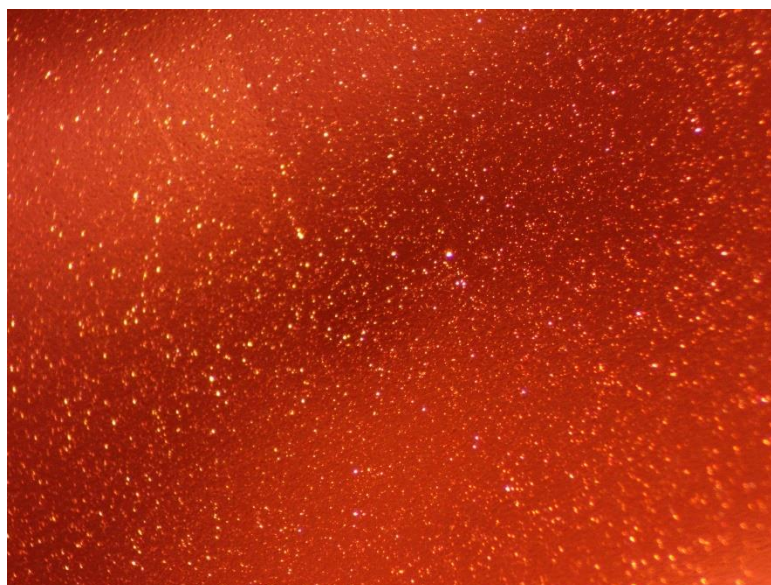
Πίνακας 3.5: Συγκεντρωτικός πίνακας σύγκρισης μετρήσεων VSM και ανάλυσης SSP.

Δείγματα	Μετρήσεις VSM		Ανάλυση Size – Strain plot
	$\varepsilon$ (στο μέγιστο $M_{sat}$ )	Μεταβολή $M_{sat}$	$\varepsilon$
<b>Καπτον/Co</b>			
Co (50 nm)	2%	7,4%	
Co (100 nm)	2%	4,5%	
Co (150 nm)	2%	1,2%	
Co (200 nm)	2%	6,3%	3,36%
<b>Καπτον/Ag/Ti/Co</b>			
Co (100 nm)	3%	3,6%	2,95%
Co (125 nm)	3%	5,8%	
Co (150 nm)	2%	1,9%	
Co (175 nm)	2,6%	2,9%	
Co (200 nm)	2%	3,5%	2,57%

### 3.5. Επιφανειακή Ρωγμάτωση Εύκαμπτων Υμενίων

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί ο μηχανισμός της πτώσης της μαγνήτισης κόρου σε μεγάλες παραμορφώσεις, φωτογραφήθηκε ένα δείγμα Καπτον/Co (150 nm) σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο κατά την επιβολή τάσης στην ίδια διάταξη που γίνονται οι μετρήσεις VSM.

Φαίνεται ότι στην επιφάνεια του υμενίου Co αρχίζουν να σχηματίζονται ρωγμές μετά την επιβολή παραμόρφωσης άνω του 2%. Το χαρακτηριστικό αυτό έρχεται σε πλήρη αντιστοιχία με τα αποτελέσματα των μαγνητικών μετρήσεων κατά τις οποίες η μέγιστη μαγνήτιση κόρου εντοπιζόταν σε παραμόρφωση 2%.



Σχήμα 3.43: Επιφάνεια Καπτον/Co (150 nm) χωρίς εξωτερική επιβολή τάσης (0% παραμόρφωση).



Σχήμα 3.44: Επιφάνεια Krypton/Co (150 nm) με εξωτερική επιβολή τάσης (1% παραμόρφωση).



Σχήμα 3.45: Επιφάνεια Krypton/Co (150 nm) με εξωτερική επιβολή τάσης (2,1% παραμόρφωση).





Σχήμα 3.46: Επιφάνεια Karton/Co (150 nm) με εξωτερική επιβολή τάσης (2,3% παραμόρφωση).



Σχήμα 3.47: Επιφάνεια Karton/Co (150 nm) με εξωτερική επιβολή τάσης (3% παραμόρφωση).



#### 4.1. Συμπεράσματα

Για τις ανάγκες της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας παρασκευάστηκαν δείγματα Co με την τεχνική του DC magnetron sputtering σε θερμοκρασία δωματίου. Ως υπόστρωμα επιλέχθηκε το εύκαμπτο Kapton το οποίο κοβόταν σε διαστάσεις  $15 \times 5 \times 0,05 \text{ mm}^3$ . Τα δείγματα χωρίζονται σε αυτά που αποτέθηκαν απευθείας πάνω στο Kapton (Kapton/Co) και σε αυτά που προστέθηκαν ενδιάμεσες στρώσεις Ag (12 nm) και Ti (50 nm) (Kapton/Ag/Ti/Co). Το πάχος του Co κυμαίνεται μεταξύ 50 και 200 nm και στις δύο περιπτώσεις. Η επιφάνεια που είχε η επίστρωση ήταν διαστάσεων  $10 \times 5 \text{ mm}^2$ .

Η ανάλυση XRD για τα δείγματα Kapton/Co έδειξε ότι σε πάχη μικρότερα των 100 nm παρατηρείται συνδυασμός άμορφης και κρυσταλλικής φάσης του Co χωρίς κάποια ευδιάκριτη κορυφή. Σε μεγαλύτερα πάχη, εμφανίζονται οι τρεις κύριες κορυφές του Co ( $10\bar{1}0$ ), (0002) και ( $10\bar{1}1$ ) στις γωνίες  $2\theta$   $41,82^\circ$ ,  $44,57^\circ$  και  $47,58^\circ$ , με προτιμητέο προσανατολισμό τα επίπεδα (0002). Οι ενδιάμεσες στρώσεις Ag και Ti που προστέθηκαν έδειξαν ότι υπάρχει η δυνατότητα επίτευξης κρυσταλλικού Co και σε μικρότερα πάχη, δηλαδή και από τα 50 nm. Και σε αυτή την περίπτωση προτιμητέος προσανατολισμός ήταν τα επίπεδα (0002). Η ανάλυση των περιθλασιγραμμάτων XRD που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο Halder – Wagner (με τη χρήση διαγραμμάτων Size - Strain) έδειξε για τα δείγματα Kapton/Ag/Ti/Co ότι καθώς αυξάνεται το πάχος του Co επέρχεται αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και παράλληλη μείωση της παραμόρφωσης. Επίσης, η προσθήκη των ενδιάμεσων στρώσεων για ίδιο πάχος Co προκαλεί αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και μείωση της παραμόρφωσης.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων με FESEM έδειξε ότι το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται με την αύξηση του πάχους του Co από 100 σε 200 nm και στις δύο ομάδες δειγμάτων. Το μέσο μέγεθος των κόκκων υπολογίστηκε με λογισμικό *ImageJ* για το δείγμα Kapton/Co (200 nm) στα  $6,1 \pm 2 \text{ nm}$ , που σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα ανάλυσης Halder – Wagner όπου υπολογίστηκε μέγεθος κρυσταλλιτών 7,15 nm, συμπεραίνεται ενδεχόμενη ταύτιση κρυσταλλίτη και κόκκου. Τα δείγματα Kapton/Ag/Ti/Co (200 nm) παρουσιάζουν μέγεθος κρυσταλλιτών 9,56 nm, όπως υπολογίστηκε από την ανάλυση XRD. Όπως διαπιστώνεται, τα ενδιάμεσα στρώματα κατέχουν καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη του Co και είναι δυνατό να ελεγχθεί το μέγεθος των κόκκων και η παραμόρφωση.

Οι μαγνητικές μετρήσεις για τα δείγματα Kapton/Co έδειξαν ότι η αποτελεσματική περιοχή εφαρμογής παραμορφώσεων είναι μέχρι το 2%, καθώς με περαιτέρω επιβολή τάσης επέρχεται επιφανειακή θραύση του Co, όπως προέκυψε ύστερα από εξέταση με μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. Οι μετρήσεις πέραν αυτού του σημείου δεν παρουσιάζουν κάποια συσχέτιση ικανή προς εκμετάλλευση, όπως π.χ. σε κάποια πρακτική εφαρμογή, αλλά πολύ μεγάλη διακύμανση τιμών γύρω από ένα πλατό. Για μεγαλύτερη ασφάλεια προτείνεται η χρήση μέχρι παραμορφώσεις 1 - 1,5 %. Στο τμήμα αυτό παρουσιάζεται αύξηση της μαγνήτισης κόρου με την αύξηση της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης σχεδόν γραμμικά.

Όσον αφορά τα τριστρωματικά δείγματα Kapton/Ag/Ti/Co, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του πάχους του Co επιφέρει μείωση της παραμόρφωσης κατά την οποία εμφανίζεται η μέγιστη τιμή της μαγνήτισης κόρου, από το 3% για τα δείγματα Kapton/Ag/Ti/Co (100 nm) στο 2% για τα δείγματα Kapton/Ag/Ti/Co (200 nm). Αυτό αποδίδεται ενδεχομένως στην εξομάλυνση των μέτρων ελαστικότητας μεταξύ υποστρώματος Kapton και Co μέσω των ενδιάμεσων στρωμάτων Ag και Ti. Το τμήμα μέχρι τη μέγιστη μαγνήτιση κόρου δεν παρουσιάζει την ίδια γραμμικότητα σε σύγκριση με τα δείγματα Kapton/Co αλλά μεγαλύτερη διακύμανση τιμών. Η συμπεριφορά μετά την επίτευξη του μεγίστου είναι κοινή και στις δύο περιπτώσεις και σχετίζεται με την επιφανειακή θραύση του Co. Στα τριστρωματικά δείγματα παρατηρείται συσχέτιση με τα αποτελέσματα της μεθόδου Halder – Wagner, καθώς βρέθηκε ότι η τιμή της παραμόρφωσης κατά την οποία η μαγνήτιση κόρου γίνεται μέγιστη, συμπίπτει με την τιμή της παραμόρφωσης που έχει το δείγμα λόγω της διαδικασίας του sputtering.

Αυτή η μη μονότονη συμπεριφορά που παρουσιάζει η μαγνήτιση κόρου και στις δύο προαναφερόμενες περιπτώσεις, μπορεί να αποδοθεί ως μία πιθανή εναλλαγή μεταξύ δύο κυρίως μηχανισμών. Ο πρώτος μηχανισμός, υπεύθυνος για την αύξηση του  $M_{sat}$  μέχρι το 2% της παραμόρφωσης, εντοπίζεται στην επίδραση της μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας, η οποία προκαλείται από την αύξηση της παραμόρφωσης του πλέγματος. Ύστερα από την επίτευξη της μέγιστης τιμής του  $M_{sat}$ , ένας δεύτερος μηχανισμός επικρατεί πλέον και ενδεχομένως να είναι η μικροκρυσταλλική τροποποίηση των υμενίων Co μέσω των επιφανειακών ρωγματώσεων που παρουσιάζουν αφού ξεπεραστεί μία συγκεκριμένη τιμή παραμόρφωσης.

## 4.2. Μελλοντική Έρευνα

Το αντικείμενο των μαγνητικών υμενίων αποτεθειμένα πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα προσελκύει το ερευνητικό ενδιαφέρον ολοένα και περισσότερο. Γι' αυτό το λόγο, και προκειμένου να διερευνηθούν οι νέες προοπτικές που φαίνεται να παρουσιάζουν αυτά τα συστήματα, προτείνονται τα ακόλουθα ως περαιτέρω έρευνα σε αυτόν τον τομέα.

Αρχικά, θα μπορούσε να διερευνηθεί σε μεγαλύτερο βάθος το εύρος που παρουσιάζεται η γραμμική εξάρτηση της μαγνήτισης κόρου του Co από την παραμόρφωση, δηλαδή 1 με 1,5%. Με τη λήψη περισσότερων τιμών παραμορφώσεων σε αυτό το διάστημα θα φανερωθεί η αξιοπιστία του Co στην ακριβή συσχέτιση των δύο αυτών μεγεθών.

Με την κατάλληλη τροποποίηση της ράβδου του VSM, θα ήταν εφικτή η μέτρηση και θλιπτικών τάσεων με την αντίστροφη κάμψη των υμενίων και να εξαχθούν συμπεράσματα όσον αφορά αυτή την αντίστροφη καταπόνηση των δειγμάτων.

Θα μπορούσε να μελετηθεί άλλη κατηγορία μαγνητικού υλικού, το οποίο θα παρουσιάζει παραμένουσα μαγνήτιση και συνεκτικό πεδίο προκειμένου να διερευνηθεί η απόκριση και αυτών των μεγεθών.

Επίσης, θα μπορούσε να γίνει αντικατάσταση του εύκαμπτου υποστρώματος Kapton με άλλα. Να διερευνηθεί η δυνατότητα ανάπτυξης υμενίων επί αυτών αλλά και να μελετηθούν τα αντίστοιχα μαγνητικά χαρακτηριστικά που θα παρουσιάζουν σε σύγκριση με αυτά της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας.

Τέλος, προκειμένου να αναπτυχθούν πιο προηγμένα συστήματα θα μπορούσε να μελετηθεί η σύζευξη μαγνητικών υμενίων πάνω από τοπολογικούς μονωτές (topological insulators),

σε εύκαμπτα υποστρώματα και η διερεύνηση φαινομένων όπως ο ασθενής απεντοπισμός (weak antilocalization phenomenon), Rashba-Edelstein effect κ.ά.



## Βιβλιογραφία

- [1] D. C. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 1st ed. London, UK: Chapman and Hall, 1991.
- [2] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. London, UK: Cambridge University Press, 2001.
- [3] K. M. Krishnan, *Fundamentals and Applications of Magnetic Materials*. Oxford, UK: Oxford University Press, 2016.
- [4] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [5] H. Barkhausen, “Zwei mit hilfe der neuen verstaerker entdeckte erscheinungen,” *Phys. Z.*, vol. 20, no. 17, pp. 401–403, Jan. 1919.
- [6] R. M. Bozorth, “Barkhausen effect in iron, nickel and permalloy. I. Measurement of discontinuous change in magnetization,” *Phys. Rev.*, vol. 34, no. 5, pp. 772–784, Sep. 1929, doi: 10.1103/PhysRev.34.772.
- [7] S. Tumanski, *Handbook of Magnetic Measurements*, 1st ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011.
- [8] P. Langevin, “Une formule fondamentale de theorie cinetique,” *Ann. Chem. et. Phys.*, vol. 5, pp. 245–288, 1905.
- [9] M. E. McHenry, M. A. Willard, and D. E. Laughlin, “Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 4, pp. 291–433, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0079-6425(99)00002-X.
- [10] F. Hellman, “Magnetic Films: Anisotropy,” in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2nd ed., Elsevier, 2001, pp. 4761–4767.
- [11] C. Du, R. Adur, H. Wang, A. J. Hauser, F. Yang, and P. C. Hammel, “Control of magnetocrystalline anisotropy by epitaxial strain in double perovskite Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 14, p. 147204, Apr. 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.110.147204.
- [12] X. W. Li, A. Gupta, and G. Xiao, “Influence of strain on the magnetic properties of epitaxial (100) chromium dioxide (CrO<sub>2</sub>) films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 5, pp. 713–715, Aug. 1999, doi: 10.1063/1.124491.
- [13] D. Lebeugle, A. Mougin, M. Viret, D. Colson, and L. Ranno, “Electric field switching of the magnetic anisotropy of a ferromagnetic layer exchange coupled to the multiferroic compound BiFeO<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 25, p. 257601, Dec. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.257601.
- [14] N. Moutis, D. Suarez-Sandoval, and D. Niarchos, “Voltage-induced modification in magnetic coercivity of patterned Co<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> thin film on piezoelectric substrate,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 6, pp. 1050–1055, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.jmmm.2007.10.018.
- [15] N. Lei *et al.*, “Strain-controlled magnetic domain wall propagation in hybrid piezoelectric/ferromagnetic structures,” *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, p. 1378, Jun. 2013, doi: 10.1038/ncomms2386.
- [16] A. W. Rushforth *et al.*, “Voltage control of magnetocrystalline anisotropy in

- ferromagnetic-semiconductor-piezoelectric hybrid structures,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 8, p. 085314, Aug. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.085314.
- [17] Y. Li, W. Luo, L. Zhu, J. Zhao, and K. Wang, “Voltage manipulation of the magnetization reversal in Fe/n-GaAs/piezoelectric heterostructure,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 375, pp. 148–152, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.09.074.
- [18] G. Dai *et al.*, “Mechanically tunable magnetic properties of Fe<sub>81</sub>Ga<sub>19</sub> films grown on flexible substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 12, p. 122407, Mar. 2012, doi: 10.1063/1.3696887.
- [19] X. Zhang *et al.*, “Effect of buffer layer and external stress on magnetic properties of flexible FeGa films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 17, p. 17A901, May 2013, doi: 10.1063/1.4793602.
- [20] C. Barraud *et al.*, “Magnetoresistance in magnetic tunnel junctions grown on flexible organic substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 7, p. 072502, Feb. 2010, doi: 10.1063/1.3300717.
- [21] Z. Tang *et al.*, “Magneto-mechanical coupling effect in amorphous Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub> films grown on flexible substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 10, p. 103504, Sep. 2014, doi: 10.1063/1.4895628.
- [22] M. Melzer, G. Lin, D. Makarov, and O. G. Schmidt, “Stretchable spin valves on elastomer membranes by predetermined periodic fracture and random wrinkling,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 48, pp. 6468–6472, Dec. 2012, doi: 10.1002/adma.201201898.
- [23] O. G. Schmidt and K. Eberl, “Thin solid films roll up into nanotubes,” *Nature*, vol. 410, no. 6825, pp. 168–168, Mar. 2001, doi: 10.1038/35065525.
- [24] F. Balhorn *et al.*, “Spin-wave interference in three-dimensional rolled-Up ferromagnetic microtubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 3, p. 037205, Jan. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.104.037205.
- [25] H. Zhang *et al.*, “Tuning the magnetic anisotropy of CoFeB grown on flexible substrates,” *Chinese Phys. B*, vol. 24, no. 7, p. 077501, Jul. 2015, doi: 10.1088/1674-1056/24/7/077501.
- [26] R. Hertel, “Curvature-induced magnetochirality,” *SPIN*, vol. 03, no. 03, p. 1340009, Sep. 2013, doi: 10.1142/S2010324713400092.
- [27] E. D. T. Lacheisserie, *Magnetostriction: Theory and Applications of Magnetoelasticity*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.
- [28] I. E. Dzyaloshinskii, “Theory of helicoidal structures in antiferromagnets. I. nonmetals,” *Sov. Phys. JETP*, vol. 19, no. 4, pp. 960–971, 1964.
- [29] I. E. Dzyaloshinskii, “The Theory of helicoidal structures in antiferromagnets. II. Metals,” *Sov. Phys. JETP*, vol. 20, no. 1, pp. 223–231, 1965.
- [30] T. Moriya, “Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism,” *Phys. Rev.*, vol. 120, no. 1, pp. 91–98, Oct. 1960, doi: 10.1103/PhysRev.120.91.
- [31] M. Ying *et al.*, “Silicon nanomembranes for fingertip electronics,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 34, p. 344004, Aug. 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/34/344004.
- [32] K. Takei, *Flexible and Stretchable Medical Devices*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018.
- [33] D. Simon *et al.*, “A comparison of polymer substrates for photolithographic processing

- of flexible bioelectronics,” *Biomed. Microdevices*, vol. 15, no. 6, pp. 925–939, Dec. 2013, doi: 10.1007/s10544-013-9782-8.
- [34] R. H. Vora, P. S. G. Krishnan, S. H. Goh, and T.-S. Chung, “Synthesis and properties of designed low-k fluoro-copolyetherimides. Part 1,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 11, no. 5, pp. 361–373, Oct. 2001, doi: 10.1002/1616-3028(200110)11:5<361::AID-ADFM361>3.0.CO;2-B.
- [35] M. Kaltenbrunner *et al.*, “An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 458–463, Jul. 2013, doi: 10.1038/nature12314.
- [36] 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, p. 062412, Feb. 2014, doi: 10.1063/1.4865201.
- [37] Dupont, “Dupont Kapton HN,” 2019. [Online]. Available: <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/products/ei-transformation/documents/DEC-Kapton-HN-datasheet.pdf>. [Accessed: 13-Nov-2019].
- [38] J. A. Rogers *et al.*, “Paper-like electronic displays: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 98, no. 9, pp. 4835–4840, Apr. 2001, doi: 10.1073/pnas.091588098.
- [39] L. Zhou, A. Wanga, S.-C. Wu, J. Sun, S. Park, and T. N. Jackson, “All-organic active matrix flexible display,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 8, p. 083502, Feb. 2006, doi: 10.1063/1.2178213.
- [40] I.-J. Chung and I. Kang, “Flexible display technology – opportunity and challenges to new business application,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 507, no. 1, pp. 1–17, Sep. 2009, doi: 10.1080/15421400903047950.
- [41] D. Karnaushenko, D. Makarov, C. Yan, R. Streubel, and O. G. Schmidt, “Printable Giant Magnetoresistive Devices,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 33, pp. 4518–4522, Aug. 2012, doi: 10.1002/adma.201201190.
- [42] T. W. Kelley *et al.*, “Recent progress in organic electronics: materials, devices, and processes,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 23, pp. 4413–4422, Nov. 2004, doi: 10.1021/cm049614j.
- [43] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, “Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers,” *Nature*, vol. 357, no. 6378, pp. 477–479, Jun. 1992, doi: 10.1038/357477a0.
- [44] D.-H. Kim *et al.*, “Stretchable and foldable silicon integrated circuits,” *Science (80-. )*, vol. 320, no. 5875, pp. 507–511, Apr. 2008, doi: 10.1126/science.1154367.
- [45] D.-H. Kim *et al.*, “Materials for multifunctional balloon catheters with capabilities in cardiac electrophysiological mapping and ablation therapy,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 4, pp. 316–323, Apr. 2011, doi: 10.1038/nmat2971.
- [46] R.-H. Kim *et al.*, “Waterproof AllInGaP optoelectronics on stretchable substrates with applications in biomedicine and robotics,” *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 11, pp. 929–937, Nov. 2010, doi: 10.1038/nmat2879.
- [47] M. Melzer *et al.*, “Stretchable magnetoelectronics,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 2522–2526, Jun. 2011, doi: 10.1021/nl201108b.

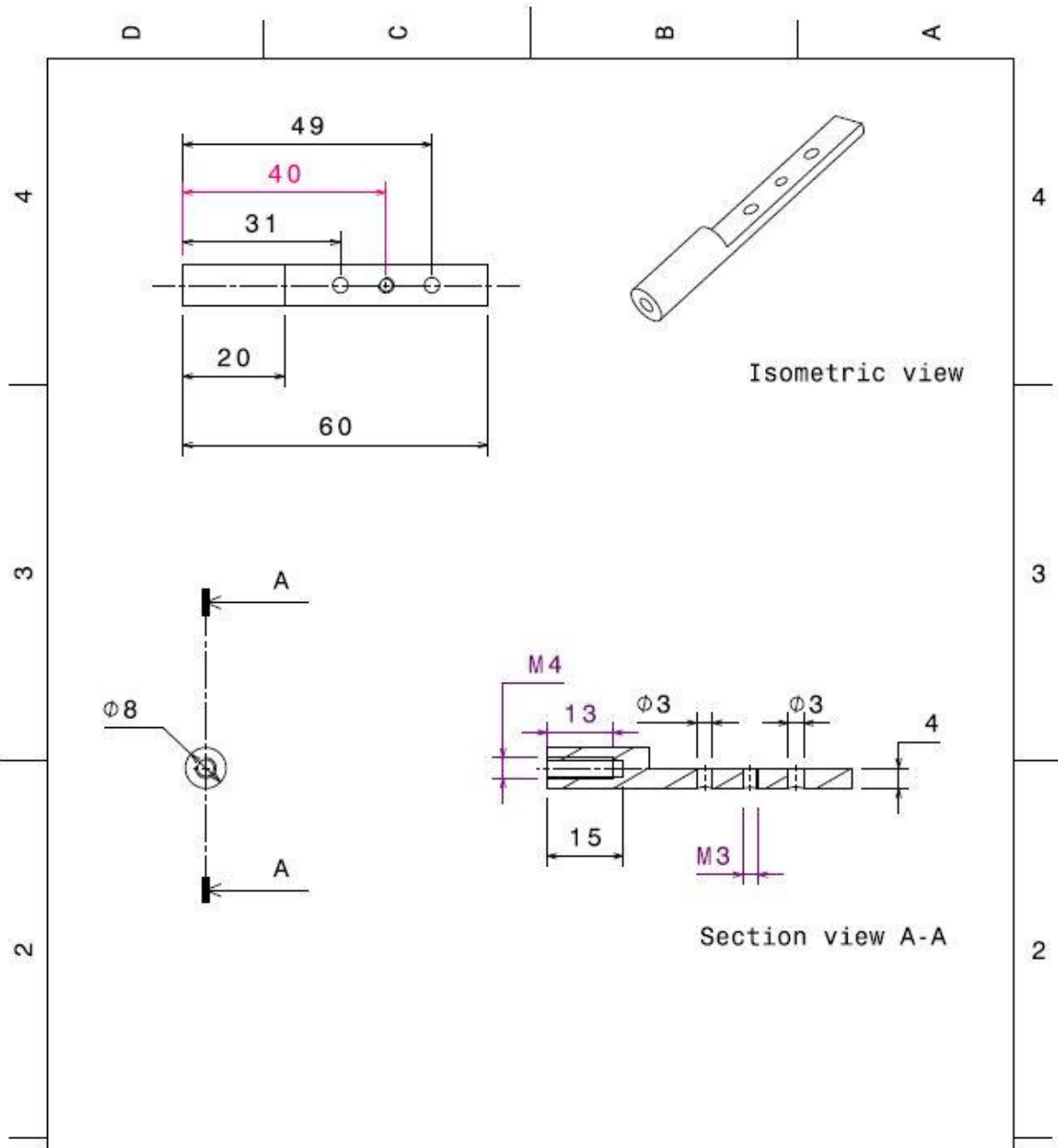
- [48] D.-H. Kim *et al.*, “Epidermal electronics,” *Science* (80-. ), vol. 333, no. 6044, pp. 838–843, Aug. 2011, doi: 10.1126/science.1206157.
- [49] Y. R. Jeong *et al.*, “A skin-attachable, stretchable integrated system based on liquid GaInSn for wireless human motion monitoring with multi-site sensing capabilities,” *NPG Asia Mater.*, vol. 9, no. 10, pp. e443–e443, Oct. 2017, doi: 10.1038/am.2017.189.
- [50] J. Viventi *et al.*, “Flexible, foldable, actively multiplexed, high-density electrode array for mapping brain activity in vivo,” *Nat. Neurosci.*, vol. 14, no. 12, pp. 1599–1605, Dec. 2011, doi: 10.1038/nn.2973.
- [51] A. P. Alivisatos *et al.*, “Nanotools for neuroscience and brain activity mapping,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 3, pp. 1850–1866, Mar. 2013, doi: 10.1021/nn4012847.
- [52] D.-H. Kim *et al.*, “Electronic sensor and actuator webs for large-area complex geometry cardiac mapping and therapy,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 109, no. 49, pp. 19910–19915, Dec. 2012, doi: 10.1073/pnas.1205923109.
- [53] D.-H. Kim, N. Lu, R. Ghaffari, and J. A. Rogers, “Inorganic semiconductor nanomaterials for flexible and stretchable bio-integrated electronics,” *NPG Asia Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. e15–e15, Apr. 2012, doi: 10.1038/am.2012.27.
- [54] D. Kang *et al.*, “Ultrasensitive mechanical crack-based sensor inspired by the spider sensory system,” *Nature*, vol. 516, no. 7530, pp. 222–226, Dec. 2014, doi: 10.1038/nature14002.
- [55] M. Cianchetti, C. Laschi, A. Menciassi, and P. Dario, “Biomedical applications of soft robotics,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 143–153, Jun. 2018, doi: 10.1038/s41578-018-0022-y.
- [56] E. T. Roche *et al.*, “Soft robotic sleeve supports heart function,” *Sci. Transl. Med.*, vol. 9, no. 373, p. eaaf3925, Jan. 2017, doi: 10.1126/scitranslmed.aaf3925.
- [57] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2nd ed. Elsevier, 2002.
- [58] S. Krishna, *Handbook of Thin Film Deposition*. Oxford, UK: Elsevier, 2012.
- [59] K. Wasa, I. Kanno, and H. Kotera, *Handbook of Sputtering Technology*. Oxford, UK: Elsevier, 2012.
- [60] C. Suryanarayana and M. G. Norton, *X-Ray Diffraction*. Boston, MA: Springer US, 1998.
- [61] W. Zhou and Z. L. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. New York, NY: Springer New York, 2007.
- [62] Purdue University, “Scanning Electron Microscope.” [Online]. Available: <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>. [Accessed: 05-Dec-2019].
- [63] Wikipedia, “Schematic of an SEM.” [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope). [Accessed: 05-Dec-2019].
- [64] Iowa State University, “Interaction of Electron Beam with Specimen.” [Online]. Available: <https://www.mse.iastate.edu/research/sem/microscopy/how-does-the-sem-work/>. [Accessed: 08-Dec-2019].
- [65] “X-Ray Interaction.” [Online]. Available: [http://www.bedwani.ch/xrf/xrf\\_1/xrf.htm](http://www.bedwani.ch/xrf/xrf_1/xrf.htm). [Accessed: 07-Dec-2019].
- [66] S. Foner, “Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer,” *Rev. Sci. Instrum.*,



- vol. 30, no. 7, pp. 548–557, Jul. 1959, doi: 10.1063/1.1716679.
- [67] “VSM System.” [Online]. Available: [https://www.lakeshore.com/ObsoleteAndResearchDocs/7300\\_Manual.pdf](https://www.lakeshore.com/ObsoleteAndResearchDocs/7300_Manual.pdf). [Accessed: 10-Jan-2020].
- [68] D. Jiao, J. Li, X. Ni, and X. Zhang, “Microstructures and magnetic properties of cobalt thin films,” *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 22, no. 31, pp. 3079–3086, 2008, doi: 10.1142/S021798490801759X.
- [69] H. Gong, M. Rao, D. E. Laughlin, and D. N. Lambeth, “Highly oriented perpendicular Co-alloy media on Si(111) substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 8, pp. 4699–4701, 1999, doi: 10.1063/1.370452.
- [70] Y. T. Prabhu, K. Venkateswara Rao, V. Sesha Sai Kumar, and B. Siva Kumari, “X-ray Analysis of Fe doped ZnO Nanoparticles by Williamson-Hall and Size-Strain Plot,” *Int. J. Eng. Adv. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. 268–274, 2013.
- [71] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, “X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods,” *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 251–256, 2011, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024.
- [72] K. Venkateswarlu, A. Chandra Bose, and N. Rameshbabu, “X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson-Hall analysis,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 20, pp. 4256–4261, 2010, doi: 10.1016/j.physb.2010.07.020.
- [73] J. K. Williamson and W. H. Hall, “X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram,” *Acta Metall.*, vol. 1, pp. 22–31, 1953.
- [74] M. A. Tagliente and M. Massaro, “Strain-driven (0 0 2) preferred orientation of ZnO nanoparticles in ion-implanted silica,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 7, pp. 1055–1061, 2008, doi: 10.1016/j.nimb.2008.02.036.
- [75] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, “The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I,” *Proc. Phys. Soc.*, vol. 56, no. 3, pp. 174–181, May 1944, doi: 10.1088/0959-5309/56/3/303.
- [76] J. I. Langford, “The Use of the Voigt function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition,” in *Accuracy in Powder Diffraction II, NIST Spec. Publ. 846*, 1992, pp. 110–126.
- [77] N. C. Halder and C. N. J. Wagner, “Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements,” *Acta Crystallogr.*, vol. 20, no. 2, pp. 312–313, Feb. 1966, doi: 10.1107/S0365110X66000628.
- [78] E. Prince and J. K. Stalick, “Accuracy in Powder Diffraction II,” *NIST Spec. Publ.*, vol. 846, 1992.
- [79] V. Apicella, C. S. Clemente, D. Davino, D. Leone, and C. Visone, “Analysis and modeling of a passive force sensor based on Villari effect,” *Math. Comput. Simul.*, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.matcom.2020.01.013.
- [80] A. Yermakov, A. Thompson, C. Coaty, R. Sabo, C. T. Law, and R. Elhajjar, “Flexible Magnetostrictive Nanocellulose Membranes for Actuation, Sensing, and Energy Harvesting Applications,” *Front. Mater.*, vol. 7, Mar. 2020, doi:

- 10.3389/fmats.2020.00038.
- [81] X. Zhao and D. G. Lord, “Application of the Villari effect to electric power harvesting,” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, p. 08M703, Apr. 2006, doi: 10.1063/1.2165133.
- [82] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*. Hoboken, NJ: Wiley-IEEE Press, 1993.
- [83] D. C. Jiles, “Theory of magnetomechanical effect,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 8, pp. 1537–1546, 1995.
- [84] B. B. He, *Two-dimensional X-ray Diffraction*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2018.
- [85] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, “Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, Apr. 1978, doi: 10.1107/S0021889878012844.

# Παράρτημα Α: Σχέδιο Κατασκευής Ράβδου VSM



DESIGNED BY: <b>Thanos Tzanis</b>			I	-
DATE: <b>13-Sep-19</b>			H	-
CHECKED BY: <b>XXX</b>			G	-
DATE: <b>XXX</b>			F	-
SIZE <b>A4</b>		<b>NCSR "Demokritos"</b>	E	-
SCALE <b>1:1</b>	Units <b>mm</b>		D	-
DRAWING NUMBER <b>VSM Holder for Strain</b>		SHEET <b>1/1</b>	C	-
This drawing is our property; it can't be reproduced or communicated without our written agreement.			B	-
			A	-

D  A