

ΔΟΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΛΕΠΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΒΙΣΜΟΥΘΙΟΥ ΠΑΝΩ ΣΕ ΕΥΚΑΜΠΤΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΚΑΡΤΟΝ

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

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

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

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

*(nikos.koutsokostas@yahoo.gr, n.koutsokostas@inn.demokritos.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με την τεχνική της καθοδικής ιοντοβολής (DC sputtering) παρασκευάστηκαν κοκκώδη (granular) λεπτά υμένα βισμούθιου (Bi) πάχους 50 nm πάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα karton^[1], σε θερμοκρασίες 20, 80, 120, 200 και 270 °C. Η εξέταση των δειγμάτων με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X (XRD) έδειξε ότι οι κύριες κορυφές περίθλασης που παρατηρήθηκαν είναι η (003) στη θέση $2\theta = 22.468^\circ$ και η (012) στη θέση $2\theta = 27.165^\circ$. Ο μορφολογικός και δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω ατομικής μικροσκοπίας δύναμης (AFM) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (FESEM), αποκάλυψαν μια νανοκοκκώδη δομή, με προοδευτική μεταβολή της μορφολογίας των κόκκων και της υφής των δειγμάτων. Οι μετρήσεις της αντίστασης (R) και της μαγνητοαντίστασης (MR) με χρήση του οργάνου PPMS της Quantum Design αποδεικνύουν συμπεριφορά ημιαγωγού και συστηματικές μεταβολές στη γωνιακή εξάρτηση της MR .

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο σκοπός του χαρακτηρισμού ενός υλικού είναι ο συσχετισμός των μικροσκοπικών του ιδιοτήτων με τις συνθήκες παρασκευής του έτσι ώστε να είναι εφικτή η ανάπτυξη ενός υλικού με τις ζητούμενες μακροσκοπικές ιδιότητες.

Το Βισμούθιο είναι ένα ημιμέταλλο σε συμπαγή κατάσταση, με μία ανισοτροπική επιφάνεια Fermi και μικρή επικάλυψη (38 meV) ανάμεσα στην ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας. Έχει μεγάλο φυσικό ενδιαφέρον, λόγω των ασυνήθιστων ιδιοτήτων αγωγιμότητας, όπως: η μικρή ενεργός μάζα, η χαμηλή συγκέντρωση και η μεγάλη μέση ελεύθερη διαδρομή των φορέων αγωγιμότητας (1.35 nm). Είναι επίσης ισχυρό διαμαγνητικό υλικό και παρουσιάζει μεγάλη μαγνητοαντίσταση. Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών εμφανίζονται κβαντικές ιδιότητες αγωγιμότητας και φαινόμενα κβαντικού εντοπισμού, πράγμα που το καθιστά ένα υλικό για την μελέτη αυτών των φαινομένων.^[1]

Το karton^[2] είναι ένα εύκαμπτο θερμοανθεκτικό μηχανολογικό πλαστικό, το οποίο παραμένει σταθερό σε θερμοκρασίες από -269 έως 400 °C. Έχει πολύ υψηλή διηλεκτρική αντοχή και χαμηλό outgassing, χαρακτηριστικά που το καθιστούν το καταλληλότερο σε περιβάλλοντα κενού. Η ευκαμψία, το μικρό του πάχος, η μικρή του μάζα και η ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας στο σώμα του το καθιστούν μια εξαιρετική επιλογή για κυκλώματα. Εύκαμπτα ηλεκτρονικά συστήματα, χρησιμοποιούμενα κυρίως ως υποστρώματα σε διάφορους τομείς, θα αποτελέσουν το μέλλον της τεχνολογίας^[9].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευάστηκαν λεπτά υμένα βισμούθιου ^[1] πάχους 50 nm με την τεχνική του DC Sputtering χρησιμοποιώντας εύκαμπτο υπόστρωμα kapton ^[2] σε θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από RT έως 271 °C (Πίνακας 1).

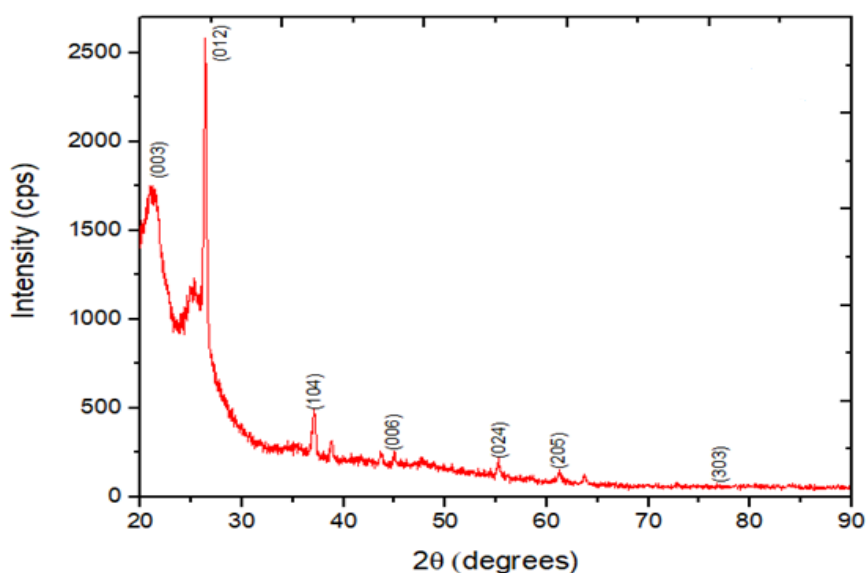
Πίνακας 1. Παρασκευασθέντα δείγματα με DC Sputtering

A/A	Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)
1	Kapton/Bi _(50nm)	25
2	Kapton/Bi _(50nm)	80
3	Kapton/Bi _(50nm)	120
4	Kapton/Bi _(50nm)	200
5	Kapton/Bi _(50nm)	271

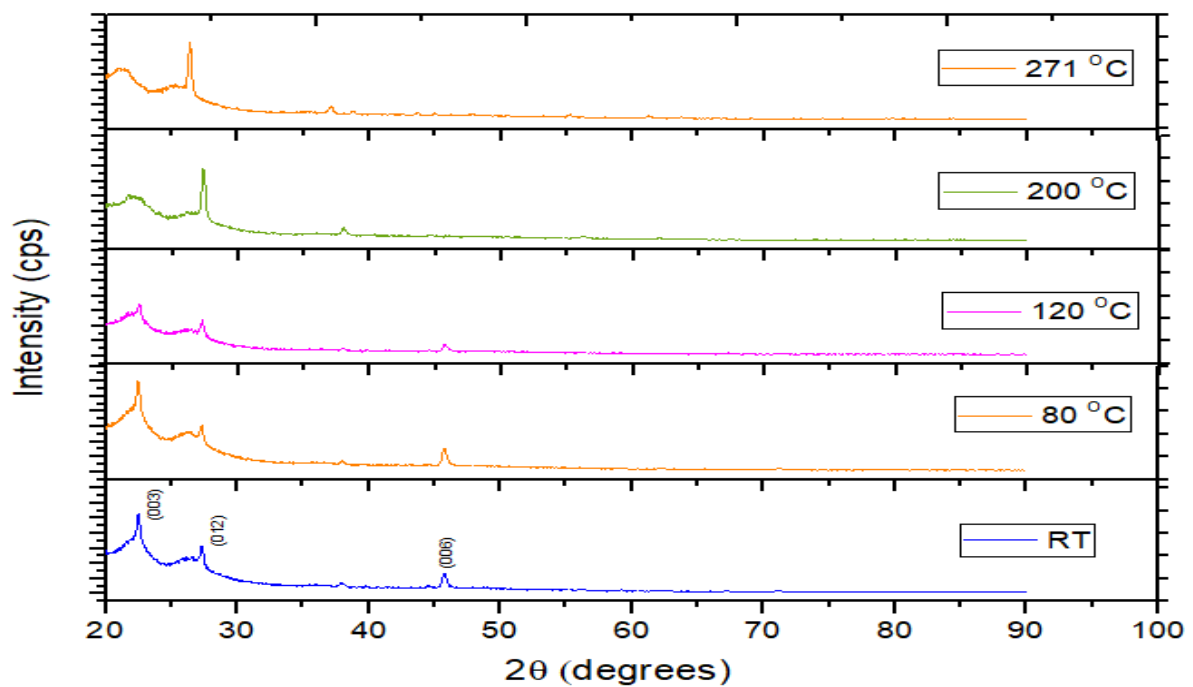
ΕΞΕΤΑΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

α. Ακτίνες Χ (XRD)

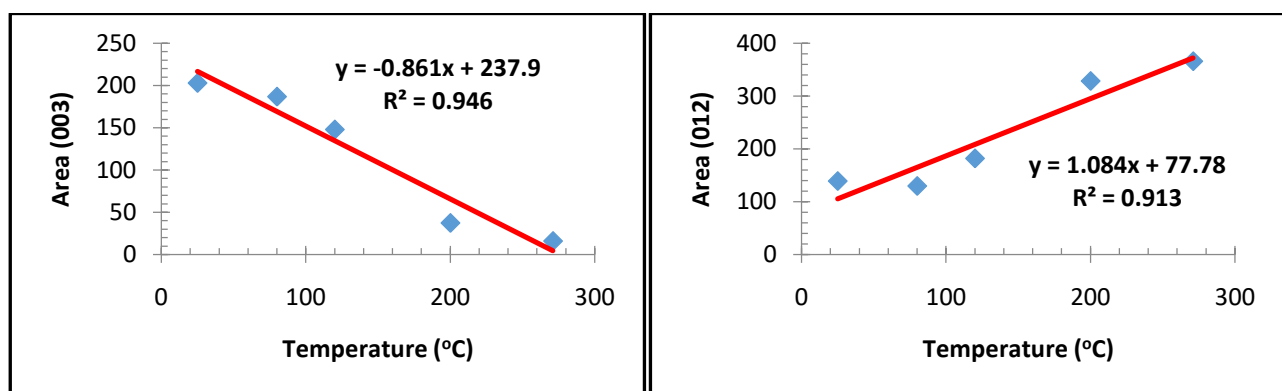
Πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις όλων των δειγμάτων με το περιθλασίμετρο D 500 της SIEMENS. Οι γωνίες μέτρησης ήταν 20° -90° και ο ρυθμός σάρωσης 0.03°/3". Παρατηρήθηκε θόρυβος σε γωνίες κάτω των 30° λόγω του υποστρώματος kapton και του μικρού πάχους εναπόθεσης. Οι κύριες κορυφές περίθλασης που παρατηρήθηκαν είναι η (003) στη θέση 2θ = 22.468° και η (012) στη θέση 2θ = 27.165° (Σχήμα 1). Τα διαγράμματα XRD έδειξαν ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από RT στους 271 °C, παρατηρείται βαθμιαία μείωση της κορυφής (003) και βαθμιαία άνοδος της κορυφής (012) (Σχήμα 2). Επίσης παρατηρείται σταδιακή μείωση της κορυφής (006) καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από RT στους 271 °C. Προτιμητέα κρυσταλλογραφική διεύθυνση των δειγμάτων σε RT είναι η (003), ενώ σταδιακά στους 271 °C είναι η (012) (Σχήμα 3).



Σχήμα 1. Ανάλυση δείγματος kapton/Bi_(50nm) 271 °C μέσω XRD



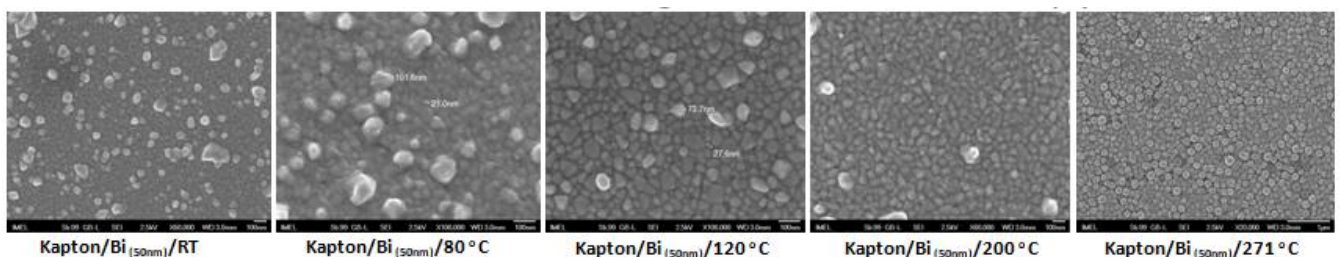
Σχήμα 2. Σύγκριση διαγραμμάτων XRD όλων των δειγμάτων



Σχήμα 3. Συσχέτιση κορυφών (003) - (012) και θερμοκρασίας εναπόθεσης

β. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (FESEM)

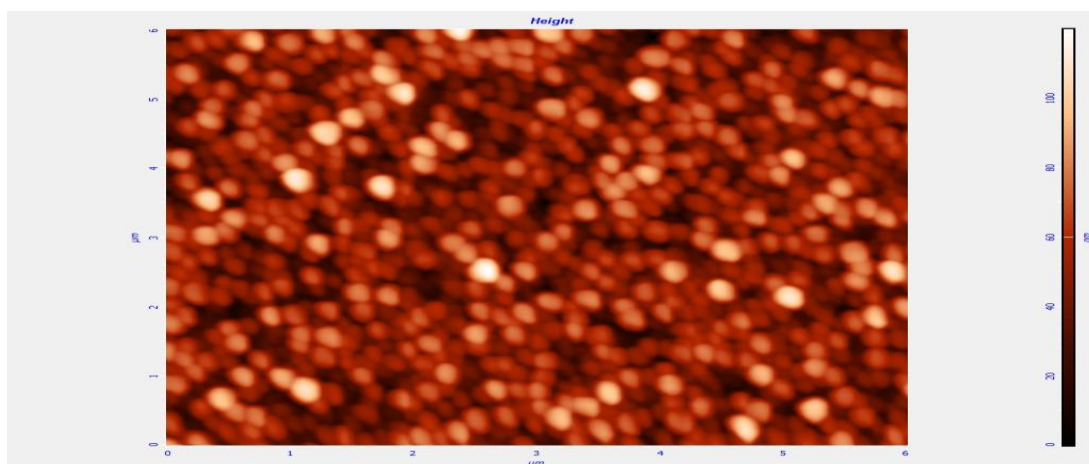
Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (JSM-7401f FESEM της εταιρείας JEOL) αποκάλυψαν μια νανοκοκκώδη δομή, με προσδευτική μεταβολή της μορφολογίας των κόκκων και της υφής των δειγμάτων, τα οποία παρουσιάζουν ένα μίγμα λεπτών κόκκων και λόφων από RT σε 271 °C (Σχήμα 4). Ιδιαίτερα στους 271 °C (σημείο τήξης του βισμούθιου), παρουσιάζονται ομοιόμορφες κρυσταλλικές δομές (equilibrium crystals)^[5].



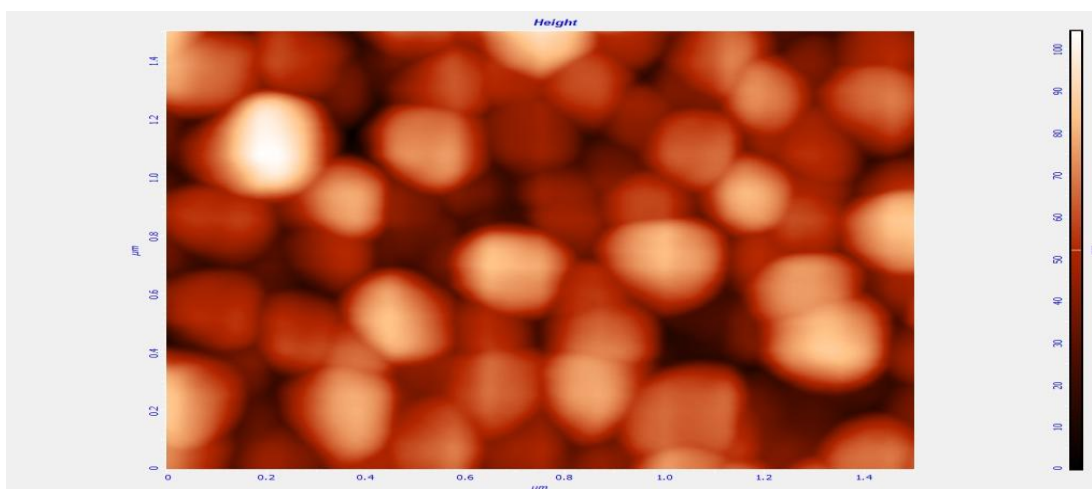
Σχήμα 4. Συγκριτικές εικόνες FESEM όλων των δειγμάτων

γ. Ατομική Μικροσκοπία Δύναμης (AFM)

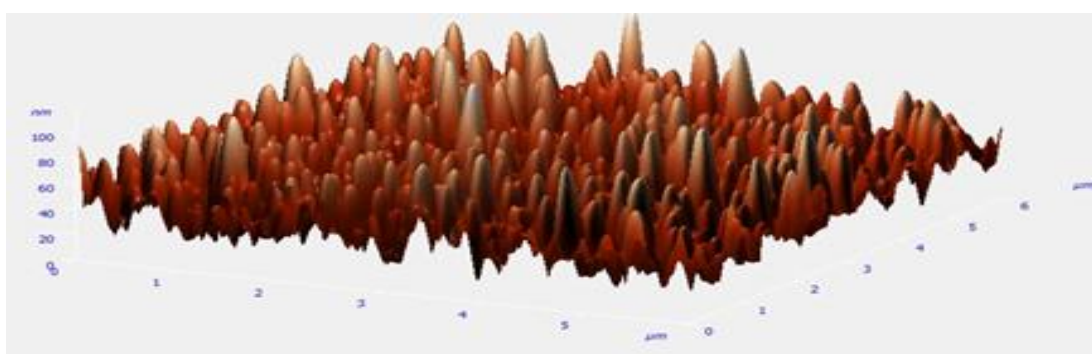
Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) επιβεβαίωσαν την νανοκοκκώδη δομή των αποθέσεων του βισμούθιου, με προσδευτική μεταβολή της μορφολογίας των κόκκων και της υψής των δειγμάτων από RT σε 271 °C. ^[5] Ιδιαίτερα στους 271 °C (σημείο τήξης του βισμούθιου) παρουσιάζονται ομοιόμορφες κρυσταλλικές δομές ^[5](Σχήματα 5, 6, 7). Από την ανάλυση της τραχύτητας των δειγμάτων (roughness analysis) προέκυψε μία αρχική αύξηση των παραμέτρων Root Mean Square (rms), Max και Mean Diameter έως τη θερμοκρασία των 120 °C και στη συνέχεια μία σταδιακή μείωση των εν λόγω παραμέτρων, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της εναπόθεσης.



Σχήμα 5. Σάρωση 6×6 nm του δείγματος Kapton/Bi (50nm)/271 °C



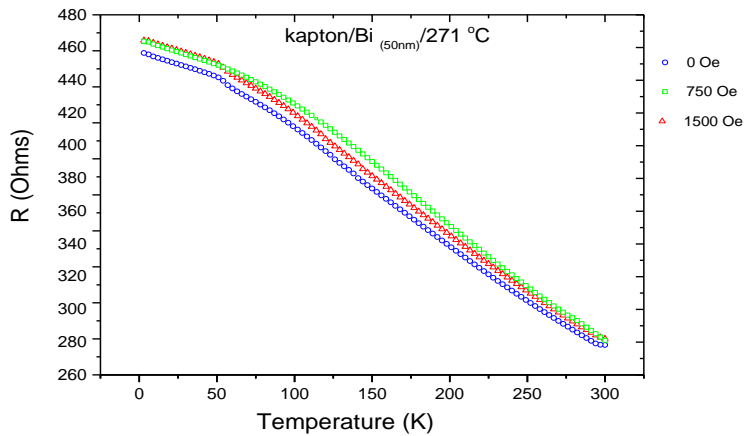
Σχήμα 6. Σάρωση 1.5×1.5 nm του δείγματος Kapton/Bi (50nm)/271 °C



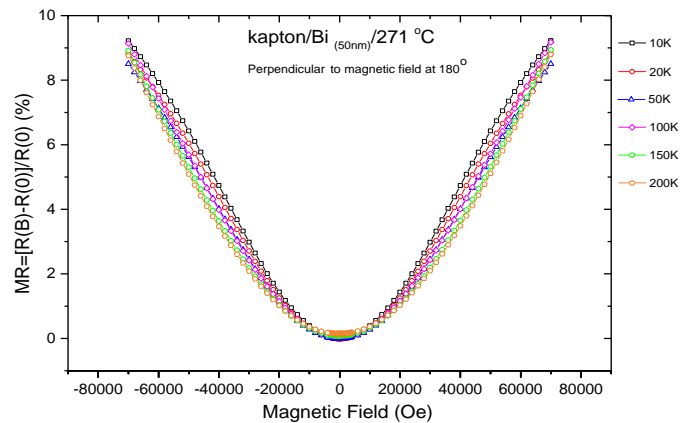
Σχήμα 7. Τρισδιάστατη(3D) σάρωση 6×6 nm του δείγματος Kapton/Bi (50nm)/271 °C

δ. Ιδιότητες Μαγνητοαντίστασης

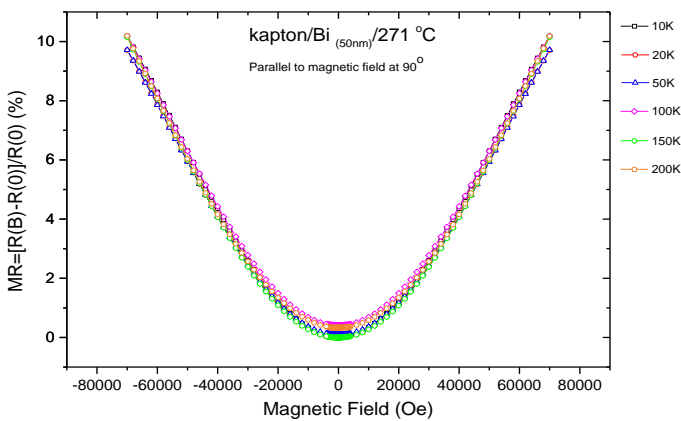
Οι μετρήσεις της αντίστασης (R) με PPMS (Physical Property Measurement System) της Quantum Design υποδεικνύουν συμπεριφορά ημιαγωγού (Σχήμα 8). Οι μετρήσεις της μαγνητοαντίστασης (MR) φανερώνουν συστηματικές μεταβολές στη γωνιακή εξάρτηση του MR ^[8], ενώ παρατηρείται γραμμικότητα στην αντίσταση των δειγμάτων σε πεδία άνω του 0.2 Tesla (Σχήματα 9,10). Οι συσχετίσεις του μαγνητικού πεδίου σε εύκαμπτο υπόστρωμα (kapton) με βάση το βισμούθιο, έχουν το πλεονέκτημα ότι παρουσιάζουν μια γραμμική χαρακτηριστική καμπύλη σε ένα μεγάλο εύρος μαγνητικού πεδίου και έχουν μια σημαντική ευαισθησία κάθετη στο επίπεδο του φιλμ ^[5]. Ειδικότερα στις 180^ο παρατηρούνται έντονες εξάρσεις (Σχήματα 11,12).



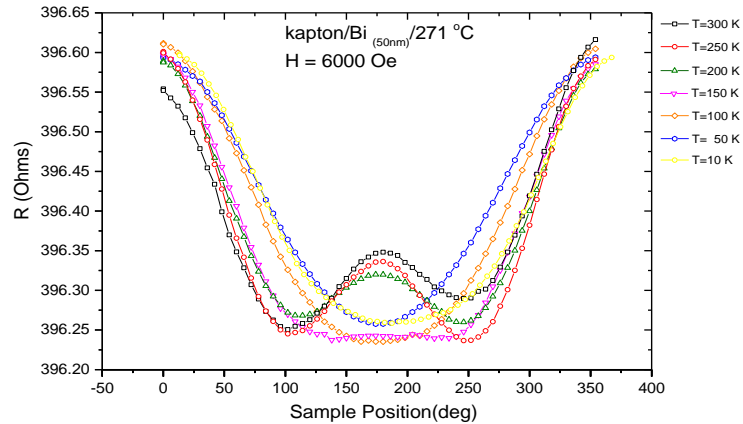
Σχήμα 8. $R_{vs}T$ για το Kapton/Bi (50nm)/271 °C



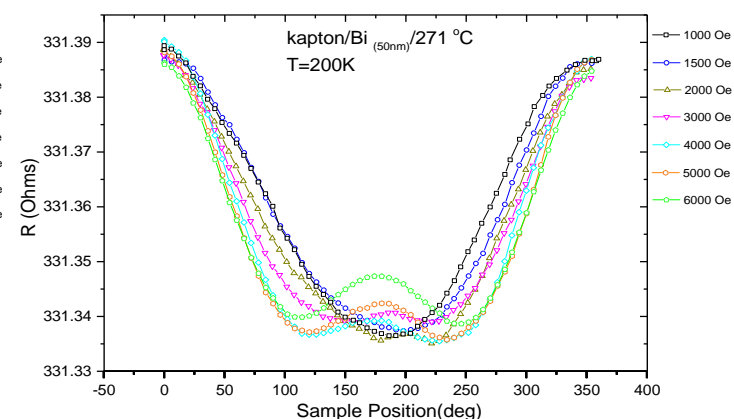
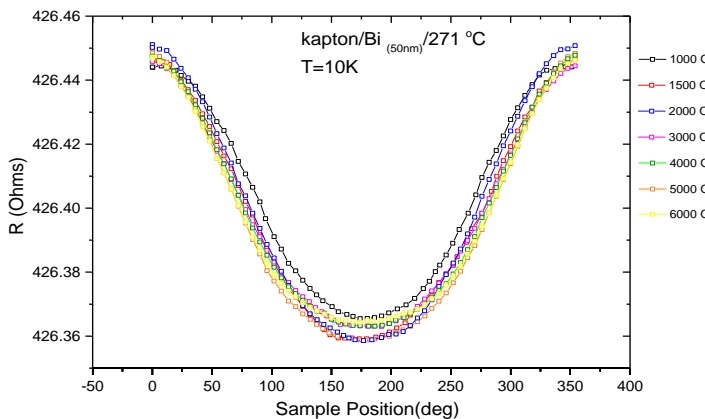
Σχήμα 9. $MR_{vs}H$ στις 180^ο για το δείγμα στους 271 °C



Σχήμα 10. $MR_{vs}H$ στις 90^ο για το Kapton/Bi (50nm)/271 °C



Σχήμα 11. $R_{vs}\theta$ για το Kapton/Bi (50nm)/271 °C



Σχήμα 12. $R_{vs}\theta$ για $T=10K$ και $T=200K$ για το δείγμα Kapton/Bi (50nm)/271 °C

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

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

Οι μετρήσεις μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης εκπομπής πεδίου (FESEM) καθώς και μέσω του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM)^[6] αποκάλυψαν μια νανοκοκκώδη δομή, με προοδευτική μεταβολή της μορφολογίας των κόκκων και της υφής των δειγμάτων, που παρουσιάζουν ένα μίγμα λεπτών κόκκων και λόφων από RT σε 271°C . Ιδιαίτερα στους 271°C (σημείο τήξης του βισμούθιου), σχηματίζονται κρύσταλλοι σε ισορροπία (equilibrium crystals).^[5]

Οι μετρήσεις της αντίστασης (R) και της μαγνητοαντίστασης (MR) με PPMS υποδεικνύουν συμπεριφορά ημιαγωγού καθώς και συστηματικές μεταβολές στη γωνιακή εξάρτηση του MR.^[8] Επίσης παρατηρείται μία γραμμικότητα στην αντίσταση των δειγμάτων σε πεδία άνω του 0.2 Tesla. Οι συσχετίσεις του μαγνητικού πεδίου σε εύκαμπτο υπόστρωμα (kapton) με βάση το βισμούθιο, έχουν το πλεονέκτημα ότι παρουσιάζουν μια γραμμική χαρακτηριστική καμπύλη σε ένα μεγάλο εύρος μαγνητικού πεδίου και έχουν μια σημαντική ευαισθησία κάθετη στο επίπεδο του υμενίου.^[9]

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Thin films with 2D behavior and linear galvanomagnetic response» – Φορέας Χρηματοδότησης: USA Government, με αριθμ. συμβολαίου: Grant Agreement FA9550-17-1-0178.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Yang. "A Study of Electrical Properties in Bismuth Thin Films" (2008).
- [2] A. Bedoya-Pinto, M. Donolato, M. Gobbi, L. E. Hueso and P. Vavassori. "Flexible spintronic devices on Kapton," Appl. Phys. Lett. (2014).
- [3] A. Nathan *et al.*, "Flexible electronics: The next ubiquitous platform," Proc. IEEE (2012) 1486–1517.
- [4] D. Akinwande, N. Petrone and J. Hone. "Two-dimensional flexible nanoelectronics," Nat. Commun. (2014) 1–12.
- [5] D. Chatain, P. Wynblatt, G. S. Rohrer. "Equilibrium crystal shape of Bi-saturated Cu crystals at 1223K" (2005).
- [6] V. M. Grabov, E. V. Demidov and V. A. Komarov. "Atomic-force microscopy of bismuth films," Phys. Solid State (2008) 1365–1369.
- [7] A. Force and M. Santa. "AFM Characterization of Thin Films: High-Resolution Topography and Functional Properties". Asylum Res. (2008).
- [8] F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson and C. L. Chien. "Large magnetoresistance of electrodeposited single-crystal bismuth thin films". Science (1999) 1335–1337.
- [9] K. Agra *et al.* "Dynamic magnetic behavior in non-magnetostrictive multilayered films grown on glass and flexible substrates". J. Magn. Magn. Mater. (2014) 136–141.