



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Εφαρμοσμένων
Μαθηματικών και
Φυσικών Επιστημών



Ε.ΚΕ.Φ.Ε
ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ
Ινστιτούτο
Νανοεπιστήμης και
Νανοτεχνολογίας

Δ.Π.Μ.Σ.
Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές

ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΑΦΝΙΟΥ

Μεταπτυχιακή Εργασία

του

Αθανάσιου Χουσιάδα

Επιβλέπων:

Δημήτριος Τσουκαλάς
Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, 2019

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στην εκπόνηση αυτής της εργασίας οφείλω να ευχαριστήσω τον κ. Δημήτριο Τσουκαλά, καθηγητής της Σ.Ε.Μ.Φ.Ε., για την εργασία που μου εμπιστεύθηκε. Επίσης, θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Μενέλαο-Χαράλαμπο Τσιγκουράκο, για την προετοιμασία των δειγμάτων και την καθοδήγηση του, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Λάμπρο Πατσιαούρα για τις βοήθειες που μου έδωσε στο εργαστήριο.

Περίληψη

Σκοπός αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας είναι ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός άμορφων και νανοκρυσταλλικών λεπτών υμενίων αφνίου που φτιάξαμε στο εργαστήριο.

Συγκεκριμένα εφαρμόσαμε την τεχνική Van der Pauw για την εύρεση της επιφανειακής αντίστασης των υμενίων, καθώς επίσης πήραμε μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών με την χρήση υγρού αζώτου.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται χαρακτηριστικές μέθοδοι σύνθεσης υμενίων, καθώς επίσης και διάφορα μοντέλα αγωγιμότητας. Επίσης αναφέρουμε και την θεωρία οξείδωσης που παρουσιάζουν τα μεταλλικά στρώματα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, δείχνουμε την τεχνική Van der Pauw που χρησιμοποιήσαμε για την εύρεση της ειδικής αντίστασης, καθώς επίσης και τα πειράματα χαμηλών θερμοκρασιών.

Στο τρίτο κεφάλαιο, αναλύουμε τους μηχανισμούς αγωγιμότητας των κοκκώδων μεταλλικών υμενίων (*granular metal thin films*), που έχουν διαφορετική ηλεκτρική συμπεριφορά από τα μακροσκοπικά μέταλλα με την θερμοκρασία.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζουμε τις μετρήσεις για τα δείγματα που φτιάξαμε, καθώς επίσης και την ταυτοποίηση του μηχανισμού αγωγιμότητας αυτών.

Στο τελευταίο κεφάλαιο ανακεφαλαιώνουμε τα συμπεράσματα που βγάλαμε από την μελέτη τέτοιων δομών.

Abstract

The subject of this master's thesis is referred to electrical characterization of amorphous and nanocrystalline thin films of Hafnium, which we had prepared in our lab.

Especially, we used Van der Pauw method in order to specify the sheet resistance of those films and we performed low temperature measurements using liquid nitrogen.

In the first chapter, basic methods for thin film grown are demonstrated and different models of conductivity are presented. In addition, few words are written for the theory of oxidation for the metallic films.

In the second chapter, we present the method of Van der Pauw for sheet resistance and the techniques for low temperature measurements.

Chapter three is referred to conduction mechanisms for granular metal thin films, which shows a different electrical behaviour from bulk metals with temperature.

Regarding chapter four, we present the measurements we have conducted and we reveal the conduction mechanism for our samples.

Last chapter is about the main conclusions we have made from the study of such structures.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	Μέθοδοι ανάπτυξης λεπτών υμενίων	3
1.1	Εισαγωγή	3
1.2	Τεχνικές εναπόθεσης	3
1.3	Σύνθεση υμενίων αφνίου	5
1.4	Θεωρία αγωγιμότητας μετάλλων	6
1.4.1	Κρυσταλλικά μέταλλα	6
1.4.2	Πολυκρυσταλλικά μέταλλα	8
1.4.3	Άμορφα μέταλλα	9
1.4.4	Υπεραγωγιμότητα	9
1.4.5	Υμένια και φαινόμενα μεγέθους (size effects)	10
1.5	Οξείδωση υμενίων και νανοσωματιδίων	11
2	Μέθοδοι ηλεκτρικού χαρακτηρισμού και μέθοδος Van der Pauw	17
2.1	Εισαγωγή	17
2.2	Πηγές σφαλμάτων σε μετρήσεις χαμηλής τάσης και ειδικής αντίστασης	17
2.3	Τεχνικές μέτρησης ειδικής αντίστασης	19
2.4	Μέθοδος Van der Pauw για ειδική αντίσταση	21
2.5	Μέθοδος Van der Pauw για το φαινόμενο Hall	30
2.6	Μετρήσεις $I-V$ σε χαμηλές θερμοκρασίες	33
3	Ηλεκτρική αγωγιμότητα κοκκώδων μεταλλικών υμενίων	36
3.1	Εισαγωγή	36
3.2	Θεωρία Neugebauer - Webb	36
3.3	Μοντέλο Abeles - Sheng	42
3.3.1	Μοντέλο $T^{1/2}$	42
3.3.2	Επισκόπηση	44
4	Ανάλυση αποτελεσμάτων	47
4.1	Εισαγωγή	47
4.2	Δείγματα χωρίς θέρμανση του υποστρώματος	49
4.3	Νανοκρυσταλλικά υμένια αφνίου	50
4.3.1	Εικόνες ηλεκτρονιοακής μικροσκοπίας HRTEM	50
4.3.2	Εικόνες HRTEM εγκάρσια τομής	52
4.4	Επιφανειακή αντίσταση νανοκρυσταλλικών υμενίων	55
4.4.1	Δείγμα πάχους 20 nm, θερμοκρασία 300°C	55

4.4.2	Δείγμα πάχους 10 nm, θερμοκρασία 300°C . . .	57
4.4.3	Δείγμα πάχους 5 nm, θερμοκρασία 300°C . . .	58
4.4.4	Δείγμα πάχους 20 nm, θερμοκρασία 200°C . . .	58
4.4.5	Δείγμα πάχους 10 nm, θερμοκρασία 200°C . . .	60
4.4.6	Δείγμα πάχους 5 nm, θερμοκρασία 200°C	61
4.5	Μέτρησεις R-T σε χαμηλές θερμοκρασίες	66
4.5.1	Συμπεριφορά $R - T$ για δείγματα ανόπτηση στους 300°C	67
4.5.2	Συμπεριφορά $R - T$ για δείγματα με ανόπτηση στους 200°C	69
4.6	I-V χαρακτηριστικές	70
4.7	Ανάλυση $R - T$ γραφικών και ταυτοποίηση μοντέλου ηλεκτρικής αγωγιμότητας	72
4.7.1	Φάσματα ενεργειών ενεργοποίησης	77
4.7.2	Μηχανισμός αγωγιμότητας νανοκρυσταλλικών υμενίων	81
4.8	Λεπτά υμένια από νανοσωματίδια αφνίου	81
4.8.1	Δομικός χαρακτηρισμός	81
4.8.2	Επιφανειακή αντίσταση	82
4.8.3	R-T συμπεριφορά για το υμένιο από NPs Hf	83
5	Συμπεράσματα	88
5.1	Συμπεράσματα στις τεχνικές ηλεκτρικού χαρακτηρισμού	88
5.2	Συμπεράσματα για τα νανοκρυσταλλικά υμένια αφνίου	88

Μέθοδοι ανάπτυξης λεπτών υμενίων

§1.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα περιγράψουμε τις βασικές μεθόδους και τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την εναπόθεση λεπτών υμενίων ή φιλμ (thin film deposition), κυρίως μεταλλικών, καθώς επίσης και νανοσωματιδίων (NPs)[1]. Επίσης θα παρουσιάσουμε συνοπτικά τα μοντέλα αγωγιμότητας για τα μέταλλα. Η ανάπτυξη υμενίων κατέχει σημαντικό ρόλο στην σύγχρονη βιομηχανία των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, των αισθητήρων κ.α. Εκτός όμως από τις σύγχρονες εφαρμογές, μπορούμε να βρούμε φυσικά συστήματα για την μελέτη θεωριών όπως η υπεραγωγιμότητα και να εφαρμόσουμε καινούργιες μαθηματικές θεωρίες για την περιγραφή τους. Επίσης, στα συστήματα αυτά μία τουλάχιστον διάσταση είναι νανοσκοπική ($< 100 \text{ nm}$), εμφανίζονται καινούργια φαινόμενα, νέες ιδιότητες αναδεικνύονται και άλλες χάνονται.

§1.2 Τεχνικές εναπόθεσης

Οι δύο κύριες κατηγορίες σύνθεσης υμενίων είναι η φυσική εναπόθεση ατμών (physical vapor deposition) και η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition). Στις φυσικές διεργασίες, ένα υλικό εναποτίθεται στο υπόστρωμα, όπου μπορούν να λάβουν μέρος απλές χημικές αντιδράσεις, όπως οξείδωση. Στις χημικές διεργασίες ένα μίγμα από υλικά εναποτίθεται και πιο πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα. Μερικές χαρακτηριστικές τεχνικές των φυσικών διεργασιών είναι:

- Μέθοδοι εξάχνωσης
 1. Θερμική εξάχνωση (thermal evaporation): Το υλικό προς εναπόθεση εξατμίζεται μέσω της θέρμανσης του σε κενό πάνω στο υπόστρωμα.
 2. Εξάχνωση μέσω της χρήσης δέσμης ηλεκτρονίων (E-beam evaporation): Σε αυτήν την περίπτωση η εξάχνωση γίνεται

με την χρήση δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής κινητικής ενέργειας (~ 15kV).

- Μέθοδοι ιοντοβολής

1. DC Magnetron sputtering: Τεχνική που χρησιμοποιεί πλάσμα από ευγενές αέριο, τυπικά άργο ($Ar^+ + e^-$). Για την δημιουργία πλάσματος εφαρμόζουμε διαφορά τάσης σε θάλαμο υπό υψηλό κενό ($P \approx 10 - 100mTorr$), όπου πετυχαίνουμε τον ιονισμό του αργού. Το πλάσμα για συγκεκριμένη πίεση και διαφορά τάσης είναι αυτοσυντηρούμενο. Τα θετικά σωματίδια του αργού προσκρούουν στον στόχο, όπου έχουμε το υλικό προς εναπόθεση και έτσι σωματίδια με μεγάλη κινητική ενέργεια αποκολλούνται και κατευθύνονται στο υπόστρωμα, απέναντι από τον στόχο. Το υπόστρωμα βρίσκεται σε διαφορετικό θάλαμο με ακόμα χαμηλότερη πίεση. Για μεγαλύτερους ρυθμούς εναπόθεσης, χρησιμοποιείται πίσω από τον στόχο ένας μαγνήτης. Το μαγνητικό πεδίο παγιδεύει τα ηλεκτρόνια για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα κοντά στο στόχο και έτσι έχουμε περισσότερα ιονισμένα ιόντα αργού που προσκύπτουν στον στόχο. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται μόνο σε μέταλλα όπως ταντάλιο (Ta), πλατίνα (Pt), άφνιο (Hf) κ.α.
2. RF sputtering: Ομοίως, και αυτή η τεχνική στηρίζεται στο πλάσμα, με την διαφορά ότι τώρα εφαρμόζουμε ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο (ραδιοσυχνότητες - RF). Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλα τα υλικά, αλλά κατά κόρον εφαρμόζεται στα διηλεκτρικά και κεραμικά, γι' αυτό και εφευρέθηκε.
3. Reactive sputtering: Παραλλάγη της dc magnetron sputtering, όπου στο θάλαμο του πλάσματος κάνουμε χρήση ενός αντιδραστικού αερίου O, N, C κ.α. τα αέρια αυτά αντιδρούν με το υλικό προς εναπόθεση και μπορούμε να πάρουμε διάφορα οξείδια, νιτρίδια και καρβίδια.

Η κατηγορία που αφορά τις χημικές διεργασίες (CVD) έχει μεγάλη εφαρμογή σε πολλά στάδια της κατασκευής των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Οι χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κυρίως στην επιφάνεια του υποστρώματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ανάπτυξη SiO_2 σε υπόστρωμα πυριτίου (Si) που χρησιμοποιείται κατά κόρον ως οξειδίο πύλης στα MOSFET. Μερικές χαρακτηριστικές τεχνικές της κατηγορίας CVD:

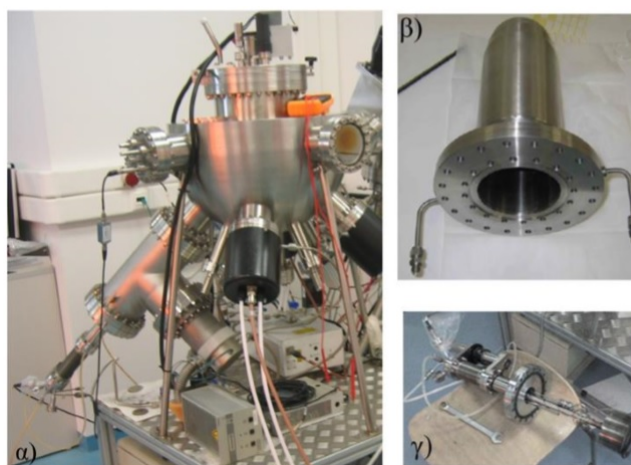
- Atomic Layer Deposition: Σε αυτήν την τεχνική, στρώμα δημιουργείται στην επιφάνεια του υποστρώματος με την διαδοχική έκθεση της σε αέρια που καλούνται πρόδρομοι (precursors).

- Atmosphere pressure CVD (APCVD): Η εναπόθεση του μίγματος αερίων γίνεται σε ατμοσφαιρική πίεση.
- CVD χαμηλής πίεσης (LPCVD): Με χαμηλότερη πίεση μειώνονται ανεπιθύμητες αντιδράσεις των αερίων που οδηγούν σε μεγαλύτερης ομοιομορφίας υμένιο. Υπάρχει και η Ultrahigh vacuum CVD (UHVCVD).
- Plasma-enhanced CVD (PECVD): Χρησιμοποιείται πλάσμα για την αύξηση του ρυθμού των χημικών αντιδράσεων. Η διαδικασία απαιτεί λιγότερη θερμοκρασία, άρα και ενέργεια.
- Metal - Organic vapour-phase epitaxy: Χρησιμοποιείται για την παραγωγή μονοκρυσταλλικών ή πολυκρυσταλλικών υμενίων.

§1.3 Σύνθεση υμενίων αφνίου

Για την ανάπτυξη των υμενίων αφνίου (Hf), χρησιμοποιήσαμε την τεχνική RF sputtering. Για την επίτευξη ναοκρυσταλλικών υμενίων εφαρμόσαμε υψηλή θερμοκρασία (200°C και 300°C) στο υπόστρωμα. Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήσαμε για την σύνθεση των υμενίων είναι, SiO_2 (πάχος 150 nm) στην περίπτωση των δειγμάτων για $T = 300^{\circ}\text{C}$ και $\text{Si}(100)$ για τα δείγματα των $T = 200^{\circ}\text{C}$.

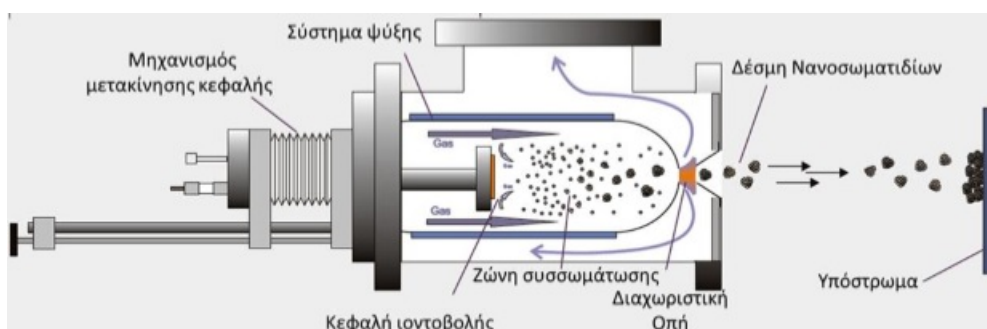
Όσον αφορά την σύνθεση υμενίων από NPs, εφαρμόσαμε την τεχνική dc magnetron sputtering με ενεργητική εναπόθεση, υπό εξαιρετικά χαμηλή πίεση ($\sim 8 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$) πριν την έναρξη της διαδικασίας. Στην ενεργητική εναπόθεση χρησιμοποιούμε μεγάλη τάση στο υπόστρωμα έτσι ώστε να αυξήσουμε τον αριθμό των σωματιδίων που εναποτίθενται. Σε αυτήν την περίπτωση το υπόστρωμα ήταν από $\text{Si}(100)$.



Σχήμα 1.1: (α) Το σύστημα εναπόθεσης του εργαστηρίου. Το μαύρο περίβλημα είναι το σύστημα για RF sputtering. (β) Ο θάλαμος συσσωμάτωσης των NPs και (γ) η βάση του DC magnetron sputtering [2].

Στο σχήμα 1.1 φαίνεται η πειραματική συσκευή του εργαστηρίου η οποία υποστηρίζει και τις παραπάνω δύο μεθόδους. Στην αριστερή γωνία της εικόνας (α) φαίνεται το περίβλημα του magnetron sputtering και στην εικόνα (β) ο θάλαμος σύνθεσης των NPs. Στην εικόνα (γ) φαίνεται η βάση του στόχου της οποίας μπορεί να ρυθμιστεί και η απόσταση από το υπόστρωμα.

Τα σωματίδια αφνίου καθώς διασχίζουν τον θάλαμο, συσσωματώνονται μεταξύ τους μέχρι να εξέλθουν στο κεντρικό θάλαμο όπου βρίσκεται το υπόστρωμα, σχήμα 1.2. Στους δύο θαλάμους υπάρχει βαθμίδα πίεσης που οδηγεί τα σωματίδια.



Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση του θαλάμου συσσωμάτωσης των NPs [2].

Επίσης, η συσκευή έχει τρεις διατάξεις για RF sputtering. Στην εικόνα 1.1 φαίνονται οι δύο με το μαύρο περίβλημα. Το υπόστρωμα το είχαμε και σε αυτήν την περίπτωση στον κεντρικό θάλαμο.

§1.4 Θεωρία αγωγιμότητας μετάλλων

Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιάσουμε τα μοντέλα αγωγιμότητας για διάφορες δομές μετάλλων. Συγκεκριμένα, η ειδική αντίσταση είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο σκέδασης και βάσει αυτού σημαντικό είναι να καθορίσουμε την μέση ελεύθερη διαδρομή (mean free path) ή τον χρόνο ηρεμίας (mean free time) μεταξύ δύο σκεδάσεων.

Επίσης, για την εξήγηση της συμπεριφοράς της αντίστασης με την θερμοκρασία θα χρησιμοποιούμε τους όρους, θετικό TCR (temperature coefficient of resistivity) και αρνητικό TCR. Για θετικό TCR η αντίσταση μειώνεται με την θερμοκρασία, ενώ για αρνητικό αυξάνει.

1.4.1 Κρυσταλλικά μέταλλα

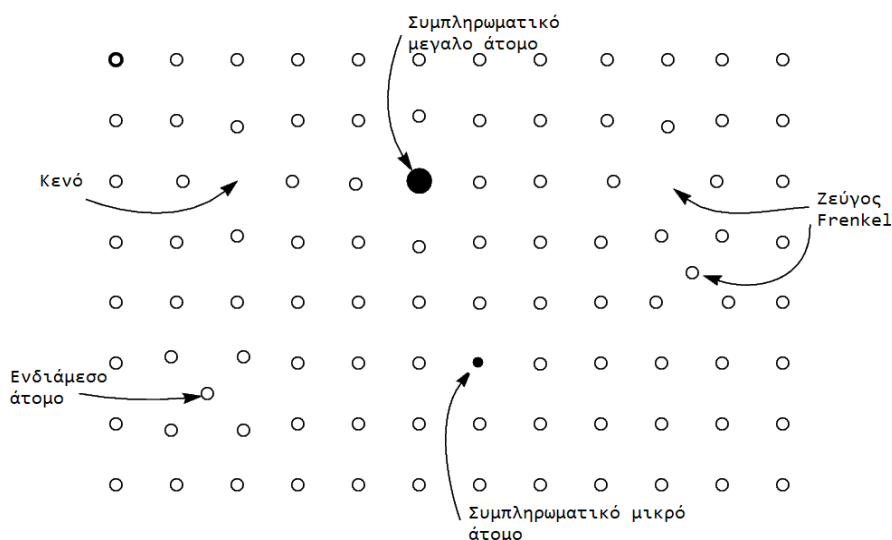
Τα ηλεκτρόνια που είναι οι φορείς αγωγιμότητας σε ένα μέταλλο, θεωρούνται ως ένα ελεύθερο αέριο (δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους),

περιορισμένο στον όγκο ενός μονοκρυστάλλου. Η ηλεκτρική αντίσταση προκύπτει από δύο ειδών σκεδάσεις. Το πρώτο είδος αναφέρεται στις σκεδάσεις των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας με τα φωνόνια (θερμικά διεργεμένες συλλογικές κινήσεις του πλέγματος).

Το δεύτερο είδος σκεδάσεων, οφείλεται στις ατέλειες του πλέγματος (defects). Αυτές είναι ουσιαστικά άλλα άτομα ή κενές θέσεις του πλέγματος που καταστρέφουν την περιοδική δομή του κρυστάλλου. Τα είδη των ατελειών είναι 1.σημειακές, 2.γραμμικές και 3.επίπεδες. Στο σχήμα 1.3 φαίνονται οι πιθανότερες σημειακές ατέλειες.

Η ειδική αντίσταση δίνεται από τον τύπο 1.1 (μοντέλο Drude-Lorentz) παίρνοντας αντίστοιχα δύο διαφορετικούς χρόνους ηρεμίας.

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{m}{ne^2} \left[\frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_d} \right] \quad (1.1)$$



Σχήμα 1.3: Τα είδη των σημειακών ατελειών.

Ο χρόνος τ_{ph} αναφέρεται στις σκεδάσεις με τα φωνόνια και ο χρόνος τ_d με τις ατέλειες. Όπως φαίνεται και από την παραπάνω εξίσωση, η εξάρτηση της συνολικής αντίστασης από τους δύο μηχανισμούς είναι της μορφής $\rho = \rho_0 + \rho(T)$ (κανόνας Matthiessen).

Το προηγούμενο μοντέλο δεν λαμβάνει υπ' όψιν τις αρχές της κβαντικής θεωρίας. Το μοντέλο Drude-Sommerfeld θεωρεί το ελεύθερο αέριο ηλεκτρονίων να υπακούει στην κατανομή Fermi-Dirac. Βάσει αυτού, η ειδική αντίσταση συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνεται,

$$\rho(T) = \rho_0 + A \left(\frac{T}{\Theta} \right)^n \int_0^{\Theta/T} \frac{x^n}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (1.2)$$

όπου, ρ_0 είναι η αντίσταση από τις ατέλειες, A μία σταθερά που

εξαρτάται από την ταχύτητα των e και Θ η θερμοκρασία Debye. Ο αριθμός n παίρνει τις παρακάτω τιμές ανάλογα με το είδος των σκεδάσεων,

1. $n=5$, σκέδαση ηλεκτρονίων-φωονίων (για τα απλά μέταλλα)
2. $n=3$, σκέδαση $s-d$ ηλεκτρονίων (για τα μεταβατικά μέταλλα)
3. $n=2$, αλληλεπίδραση $e-e$

Συνοψίζοντας, το κύριο συμπέρασμα είναι ότι η μέση ελεύθερη διαδρομή σχετίζεται με την δομή του πλέγματος και τις ατέλειες του υλικού, και ότι η ειδική αντίσταση έχει θετικό TCR. Επίσης, στο απόλυτο μηδέν υπάρχει μία εναπομείνουσα αντίσταση.

1.4.2 Πολυκρυσταλλικά μέταλλα

Εν αντιθέσει με τα μονοκρυσταλλικά μέταλλα, τα πολυκρυσταλλικά παρουσιάζουν πολλές κρυσταλλικές περιοχές (κρυσταλλίτες) με διαφορετικό προσανατολισμό. Στην επιφάνεια που εφάπτονται δύο τέτοιες περιοχές δημιουργείται μία $2D$ ατέλεια και ονομάζεται grain boundary.

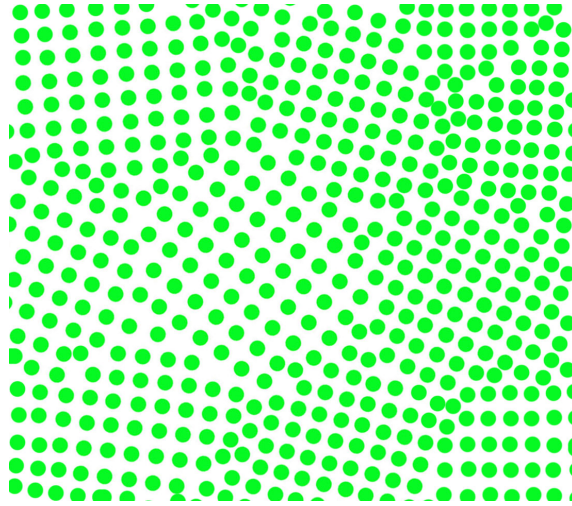
Αυτό σημαίνει ότι θα έχουμε μία επιπλέον μέση ελεύθερη διαδρομή μεταξύ των σκεδάσεων από τις $2D$ ατέλειες στην ειδική αγωγιμότητα.

Παρόλο αυτά, η εμφάνιση των κρυσταλλιτών δεν αλλάζει τη γενική συμπεριφορά που θα έχει η ειδική αντίσταση με την θερμοκρασία. Αναμένουμε να υπάρχει ένας θετικός συντελεστής θερμοκρασίας για την ειδική αντίσταση.

Βασικό χαρακτηριστικό των κρυσταλλικών κόκκων (grains) είναι η μετακίνηση των διαχωριστικών επιφανειών τους (boundary migration) χωρίς να έχουμε συσσωμάτωση (coalescence), μέσω θέρμανσης που καλείται annealing. Η κινητικότητα (grain boundary mobility - M) ακολουθεί μία Arrhenius εξάρτηση που δίνεται από την σχέση,

$$M = M_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1.3)$$

όπου Q είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού και R η σταθερά των αερίων. Στο παρακάτω σχήμα 1.4 φαίνεται η δομή ενός πολυκρυστάλλου.



Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλικών περιοχών με διαφορετικό προσανατολισμό.

1.4.3 Άμορφα μέταλλα

Τα άμορφα μέταλλα (amorphous or glassy metals) παρουσιάζουν την μεγαλύτερη ειδική αντίσταση από τις περιπτώσεις που αναλύσαμε παραπάνω. Αυτό διαπιστώσαμε και από τις μετρήσεις που κάναμε για τα λεπτά υμένια, όπως θα αναλυθεί στα επόμενα κεφάλαια. Η αντίσταση τους είναι σχεδόν ανεξάρτητη από την θερμοκρασία.

Αυτό δείχνει ότι κυριαρχεί απευθείας η σκέδαση των ηλεκτρονίων με τα άτομα, έχοντας μέση ελεύθερη διαδρομή την ενδοατομική απόσταση των ατόμων. Στην περίπτωση που έχουμε αρνητικό θερμοκρασιακό συντελεστή, δηλαδή η ειδική αντίσταση αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας, η ειδική αντίσταση δίνεται από τον τύπο του Ziman που περιγράφει τέτοιου είδους συστήματα που βρίσκονται σε αταξία [3].

$$\rho = \frac{3\pi}{e^2 \hbar v_F^2} \left(\frac{N}{V}\right) \frac{1}{4k_F^4} \int_0^{2k_F} Q^3 S(Q, T) |u(Q)|^2 dQ \quad (1.4)$$

όπου, v_F η ταχύτητα των ηλεκτρονίων, k_F η ορμή Fermi των ηλεκτρονίων, $\frac{N}{V}$ η πυκνότητα των ηλεκτρονίων, $S(Q, T)$ παράγοντας δομής, Q το διάνυσμα μεταφοράς ορμής και $|u(Q)|^2$ στοιχεία του πίνακα σκέδασης.

1.4.4 Υπεραγωγιμότητα

Η υπεραγωγιμότητα είναι ένα ευρύ ερευνητικό πεδίο που ακόμα βρίσκεται σε εξέλιξη, εδώ θα αναφερθούμε στα πολύ βασικά που

χρειάζονται για το μεταβατικό μέταλλο άφνιο, που χρησιμοποιήσαμε στο εργαστήριο. Η υπεραγώγιμη κατάσταση είναι μία επιπλέον φάση ενός μετάλλου, όταν η θερμοκρασία του μειώνεται κάτω από μία κρίσιμη τιμή (T_c), η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε μέταλλο.

Αρχικά είχε διαπιστωθεί ότι ένα μαγνητικό πεδίο δεν είναι δυνατόν να διαπεράσει έναν υπεραγωγό, παρα μόνο σε ένα λεπτό εξωτερικό στρώμα. Το πάχος του στρώματος καλείται μήκος διείσδυσης λ . Τέτοιου τύπου υπεραγωγοί καλούνται τύπου-I. Ωστόσο, αργότερα ανακαλύφθηκαν οι υπεραγωγοί τύπου-II όπου το μαγνητικό πεδίο μπορούσε να διέλθει εντός του όγκου. Η βασική θεωρία που περιγράφει τους υπεραγωγούς είναι το μοντέλο BCS και η διαπίστωση ότι δύο ηλεκτρόνια μπορούν να αναπτύξουν μία ασθενή ελκτική αλληλεπίδραση, με την δημιουργία ενός ζεύγους Cooper.

Το άφνιο που χρησιμοποιήσαμε στο εργαστήριο εμφανίζει υπεραγωγιμότητα σε θερμοκρασίες κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία $T_c = 0.165K$ και είναι υπεραγωγός τύπου-I [4].

1.4.5 Υμένια και φαινόμενα μεγέθους (size effects)

Στην περίπτωση που έχουμε μία μεταλλική δομή/διάταξη όπου μία ή περισσότερες διαστάσεις είναι συγκρίσιμες με την μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων για κρύσταλλο, τότε οι ηλεκτρικές ιδιότητες του δείγματος εξαρτώνται από τις σκεδάσεις των ηλεκτρονίων με τις επιφάνειες του μετάλλου (βαλιστική μεταφορά-ballistic transport). Τέτοια φαινόμενα ονομάζονται φαινόμενα μεγέθους (size effects). Πρακτικά, για λεπτά φιλμ κάτω από 50 nm , παρατηρούνται τέτοια φαινόμενα.

Οι δύο θεωρίες που περιγράφουν την αγωγιμότητα όταν έχουμε φαινόμενα μεγέθους είναι οι παρακάτω:

1. Θεωρία Fuchs - Sondheimer (FS): Ημικλασική θεωρία, κάνει χρήση της εξίσωσης Boltzmann για την εύρεση της κατανομής των ταχυτήτων των ηλεκτρονίων. Χρησιμοποιείται σε σχετικά μεγάλου πάχους δείγματα [5], [6].
2. Θεωρία Fishman - Calecki: Τροποποίηση της θεωρίας FS χρησιμοποιώντας την κβαντομηχανική. Εφαρμόζεται σε καθαρά (χωρίς ατέλειες) υπέρλεπτα υμένια [7].

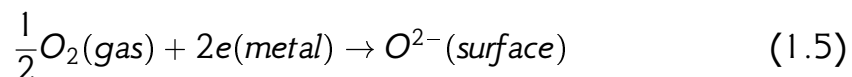
Σημαντικό ρόλο παίζει η τραχύτητα της επιφάνειας σε αυτές τις περιπτώσεις. Επίσης έχει παρατηρηθεί η αύξηση της ειδικής αντίστασης με την μείωση του πάχους, καθώς και φαινόμενα ταλάντωσης [7]. Ωστόσο, τα παραπάνω δεν έχουν καμία επίδραση στην συμπεριφορά της αντίστασης με την θερμοκρασία.

§1.5 Οξείδωση υμενίων και νανοσωματιδίων

Σε αυτήν την ενότητα θα αναλύσουμε το μοντέλο Cabrera-Mott, που είναι το κύριο μοντέλο που περιγράφει την οξείδωση λεπτών υμενίων, καθώς και μία τροποποίηση αυτού για την περιγραφή των NPs. Η οξείδωση επηρεάζει άμεσα τις ηλεκτρικές ιδιότητες ενός υμενίου, καθώς η πλήρη οξείδωση του οδηγεί σε ένα διηλεκτρικό. Συγκεκριμένα, το οξείδιο του αφνίου θεωρείται καλό διηλεκτρικό (high- κ dielectric) και χρησιμοποιείται ως διηλεκτρικό πύλης στα MOSFET.

Μοντέλο Cabrera-Mott (CM model)

Το μοντέλο CM περιγράφει την οξείδωση ενός μεταλλικού στρώματος [8]. Η διαδικασία ξεκινάει με την αντίδραση των εξωτερικών ατόμων του μετάλλου και στην συνέχεια ηλεκτρόνια από την ζώνη αγωγιμότητας του μετάλλου μπορούν να διασχίσουν το στρώμα οξειδίου, μέσω του φαινομένου σήραγγας, και να φτάσουν στην επιφάνεια του οξειδίου, όπου εκεί ιονίζουν το ατομικό και μοριακό οξυγόνο του αέρα μέσω μιας αντίδρασης απορρόφησης (adsorption reaction).

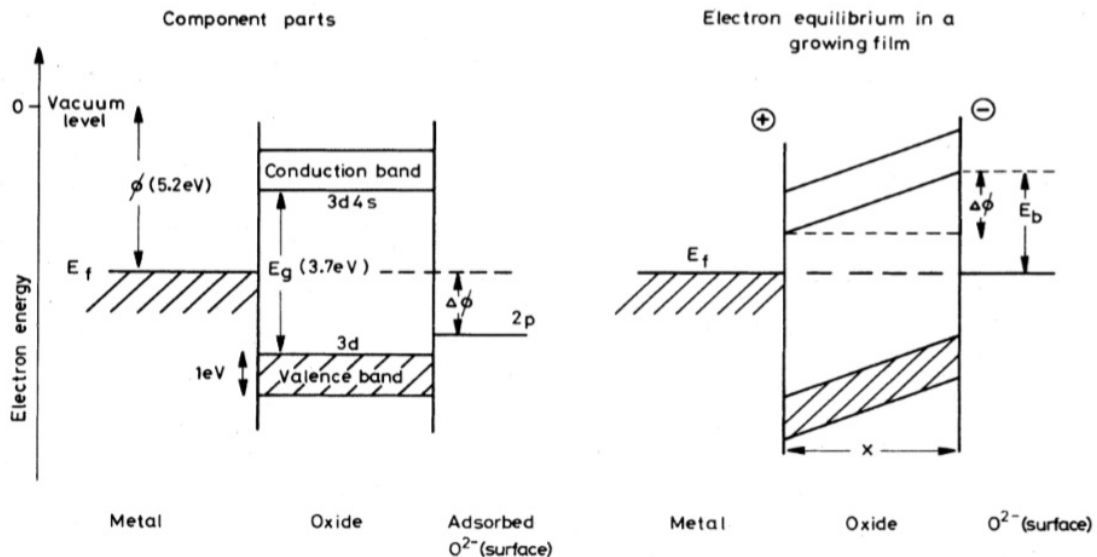


Η μετακίνηση αυτή των e^- , εκτός από ότι έχουμε ροή ρεύματος, έχει ως αποτέλεσμα την συσσώρευση θετικού φορτίου στην επιφάνεια του μετάλλου με το οξείδιο και αρνητικό (O^{2-}) στην επιφάνεια του οξειδίου με τον αέρα. Αυτό φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 1.5. Στο εσωτερικό του στρώματος οξειδίου δημιουργείται ένα ομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο. Το ηλεκτρικό πεδίο ονομάζεται πεδίο Mott (E_b) και είναι υπεύθυνο για την ιοντική μεταφορά ατόμων (οξυγόνου-μετάλλου) μέσα στο οξείδιο και στην αύξηση του στρώματος.

Η θεωρία αυτή προβλέπει και τον ρυθμό ανάπτυξης του στρώματος οξειδίου. Οι Cabrera και Mott θεώρησαν την έγχυση ατελειών, (defect injection) μέσω των δύο επιφανειών, μετάλλου-οξειδίου και οξειδίου-οξυγόνου (αέρα). Στις δύο περιπτώσεις οι ατέλειες είναι διαφορετικές. Στην μεν πρώτη εισάγονται άτομα μετάλλου ή εξάγονται ιόντα οξυγόνου, ενώ στην δεύτερη εισάγονται κενές θέσεις (vacancies).

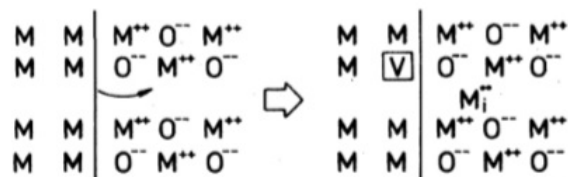
Ατέλειες που εισάγονται από την επιφάνεια του μετάλλου-οξειδίου.

Στην περίπτωση αυτή μπορεί να εισαχθεί είτε ένα ενδοπλεγματοειδές ιόν μετάλλου (interstitial metal ion) από το μέταλλο (το άτομο μετάλλου)



Σχήμα 1.5: Στο σχήμα φαίνεται η τροποποίηση των ενεργειακών ζωνών στο στρώμα του οξειδίου. Οι ενέργειες αναφέρονται για το μέταλλο *Ni* και οξείδιο το *NiO* [9].

λου ιονίζεται κατά την διάρκεια της μετάβασης), ή να δημιουργηθεί κενή θέση στο οξείδιο (oxygen vacancy) από την μετάβαση ιονισμένου ατόμου οξυγόνου στο μέταλλο. Το σχήμα 1.6 δείχνει την πρώτη περίπτωση.



Σχήμα 1.6: Εισαγωγή των ατελειών από το μέταλλο. Δημιουργία κενής θέσης στο μέταλλο και εισαγωγή ενδοπλεγματού ατόμου στο οξείδιο [9].

Ουσιαστικά, η αντίδραση είναι της μορφής,

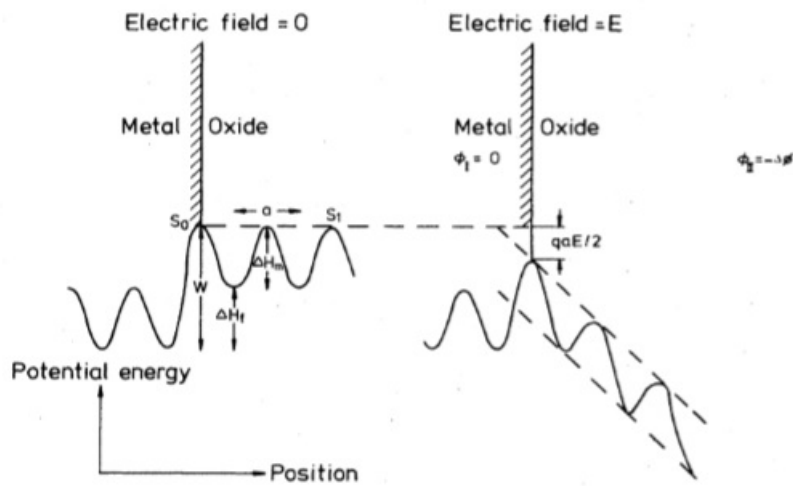
$$M(\text{metal}) \rightarrow M_i''(\text{oxide}) + 2e(\text{metal}) + V(\text{metal}) \quad (1.6)$$

Το άτομο του μετάλλου υπερπηδά ένα δυναμικό *W* στην επιφάνεια και κατευθύνεται προς το οξείδιο. Μπορεί να συμβεί και η αντίστροφη διαδικασία. Άλλες θεωρίες θεωρούν αυτό το φαινόμενο σε θερμοδυναμική ισορροπία. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή δεν θεωρείται από το CM model να είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία. Η έγχυση ατόμων μετάλλου προς το οξείδιο υπερτερεί. Βάση αυτών, ο ρυθμός που υ-

περπηδούν τα άτομα μετάλλου το φράγμα, καθορίζει και τον ρυθμό αύξησης του οξειδίου. Αυτό μπορούμε να το δούμε στην εικόνα 1.7. Μπορεί να δειχθεί ότι ο ρυθμός μεταβολής της αύξησης (growth rate) μπορεί να γραφτεί,

$$\frac{dX}{dt} = \frac{D_i}{a} \exp\left[-\frac{X_i}{X}\right] \quad (1.7)$$

όπου D_i είναι η διάχυση που εξαρτάται από το ύψος του φράγματος (W), από την συχνότητα που ταλαντώνονται τα άτομα στην επιφάνεια, καθώς επίσης και από την απόσταση a που έχουν στο οξείδιο. Το X_i είναι μία σταθερά χαρακτηριστική για κάθε μεταλλικό στρώμα.



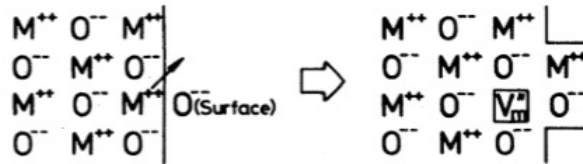
Σχήμα 1.7: Αριστερά το δυναμικό στην επαφή μετάλλου-οξειδίου. Δεξιά η μείωση του φράγματος λόγω του εσωτερικού πεδίου του οξειδίου [9].

Ατέλειες που εισάγονται από την επιφάνεια οξειδίου-αέριου οξυγόνου

Στην δεύτερη περίπτωση, οι ατέλειες μπορεί να είναι, είτε ένα ενδοπλεγματικό άτομο οξυγόνου (oxygen interstitial), είτε ένα κενό από άτομο μετάλλου (metal vacancy) στο οξείδιο. Στο παρακάτω σχήμα 1.8 φαίνεται η δεύτερη περίπτωση.

Η αντίδραση είναι της παρακάτω μορφής:





Σχήμα 1.8: Oxide defects

Η διαφορά αυτής της περίπτωσης με την προηγούμενη είναι ότι τα άτομα μετάλλου που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια και μπορούν να υπερπηδήσουν το φράγμα με ένα άλμα και να συμμετέχουν στην διαδικασία. Μπορεί να αποδειχθεί ότι ο ρυθμός αύξησης εξαρτάται από την συγκέντρωση O^{2-} στην επιφάνεια. Συγκρίνοντας τις δύο διαδικασίες αύξησης του στρώματος οξείδωσης, αυτή εμφανίζει να έχει πιο μικρό οριακό πάχος από την προηγούμενη περίπτωση (μετάλλου-οξειδίου) και συνεπώς δεν συνεισφέρει όσο η πρώτη. Το πάχος αυτών, δεν υπερβαίνει τα 100 nm και το πάχος του οξειδίου εκτιμάται να μην υπερβαίνει τα 20 nm . Βρίσκεται δηλαδή στην περιοχή που ισχύει το μοντέλο CM. Για μεγαλύτερα οξείδια παύει να ισχύει η θεωρία που αναπτύξαμε και μπορεί να εφαρμοστεί η θεωρία Wagner.

Οξείδωση νανοσωματιδίων

Η οξείδωση των NPs είναι πιο έντονη από αυτή των λεπτών υμενίων. Ο λόγος είναι ότι η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου ακολουθεί το σχήμα του NPs και αυτό έχει επίδραση στον ρυθμό αύξησης του φίλμ οξειδίου.

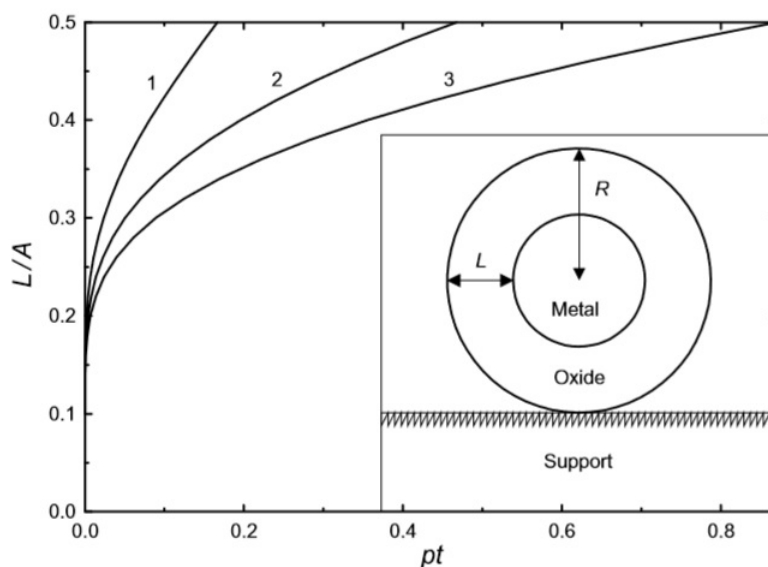
Για την επέκταση της θεωρίας οξείδωσης πρέπει να λάβει κανείς το σχήμα των NPs. Ο κανόνας του Wulff δηλώνει ότι το υπόψιν σχήμα των NPs είναι τέτοιο, ώστε να ελαττώνεται η συνολική επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια. Σε θερμοδυναμική ισορροπία αυτό σημαίνει ότι το σχήμα τους θα είναι μία σφαίρα. Όσον αφορά τα NPs αφνίου που κατασκευάσαμε στο εργαστήριο, η δομή τους είναι εξαγωνικό πρίσμα με hcp κρυστάλλους. Οι Zhadnov και Kasemo τροποποίησαν το μοντέλο των Cabrera - Mott, χρησιμοποιώντας σε πρώτη προσέγγιση σφαιρικά σωματίδια [10]. Ο ρυθμός αύξησης δίνεται,

$$\frac{dL}{dt} = u \cdot \exp\left(\frac{AR}{(R-L)L}\right) \quad (1.9)$$

όπου u σταθερά που εξαρτάται από την απόσταση των ατόμων μετάλλου στα NPs, A είναι συναρτήσε της θερμοκρασίας, χαρακτηριστική για κάθε υλικό.

Στο εκθετικό ο όρος $R/(R-L)$ που εμφανίζεται μεγαλώνει τον ρυθμό αύξησης σε σχέση με αυτό που έχουμε σε λεπτό φιλμ. Στο σχήμα 1.9 φαίνεται η αύξηση του οξειδίου με τον χρόνο για $R/A = 1, 2, \infty$. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της καμπύλης μπορούν να φανούν αν κάνουμε το ανάπτυγμα $R/(R-L) \equiv 1 + L/R$. Η εξίσωση 1.9 γίνεται,

$$\frac{dL}{dt} = u \cdot \exp\left(\frac{A}{R} + \frac{A}{L}\right) \quad (1.10)$$



Σχήμα 1.9: Το μήκος οξείδωσης L με τον χρόνο για τρεις διαφορετικές τιμές του λόγου R/A [10].

Από αυτή την εξίσωση όπως και στην γραφική παράσταση φαίνεται ότι καθώς μειώνεται το R αυξάνει ο ρυθμός. Στην περίπτωση που έχουμε $R/A \rightarrow \infty$ τότε η 1.10 είναι ίδια με την 1.7.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Wasa K. **Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMs 2nd Edition**. Elsevier, 2012.
- [2] I. Michelakaki. **Deposition of nanoparticles and compact thin films of nanoparticles with applications in electronic devices**. National Technical University of Athens, 2015.
- [3] J.M. Ziman. **Models of disorder: The theoretical physics of homogeneously disordered systems**. Cambridge University Press, 1976.
- [4] B. T. Matthias, T. H. Geballe, and V. B. Compton. **Superconductivity**. *Rev. Mod. Phys.*, 35:1–22, Jan 1963. DOI: [10.1103/RevModPhys.35.1](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.35.1).
- [5] E. H. Sondheimer. **The Influence of a Transverse Magnetic Field on the Conductivity of Thin Metallic Films**. *Phys. Rev.*, 80:401–406, Nov 1950. DOI: [10.1103/PhysRev.80.401](https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.401).
- [6] E.H. Sondheimer. **The mean free path of electrons in metals**. *Advances in Physics*, 1(1):1–42, 1952. DOI: [10.1080/00018735200101151](https://doi.org/10.1080/00018735200101151).
- [7] Fert A. **Transport Properties of Thin Metallic Films and Multilayers**. In: Hadjipanayis G.C., Prinz G.A. (eds) *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*. NATO ASI Series (Series B: Physics), 259:221–237, 1991. DOI: [10.1007/978-1-4899-2590-9_29](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2590-9_29).
- [8] N. F. Cabrera, N. , Mott. **Theory of the Oxidation of Metals**. *Rep. Prog. Phys. (12)* 163, 1949.
- [9] A. Atkinson. **Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature**. *Rev. Mod. Phys.*, 57:437–470, Apr 1985. DOI: [10.1103/RevModPhys.57.437](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.437).
- [10] Vladimir P. Zhdanov and Bengt Kasemo. **Cabrera{Mott kinetics of oxidation of nm-sized metal particles**. *Chemical Physics Letters*, 452(4):285 – 288, 2008. ISSN 0009-2614. DOI: [10.1016/j.cplett.2008.01.006](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.01.006).

Μέθοδοι ηλεκτρικού χαρακτηρισμού και μέθοδος Van der Pauw

§2.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσουμε τις διάφορες μεθόδους ηλεκτρικού χαρακτηρισμού και κυρίως την μέθοδο Van der Pauw.

§2.2 Πηγές σφαλμάτων σε μετρήσεις χαμηλής τάσης και ειδικής αντίστασης

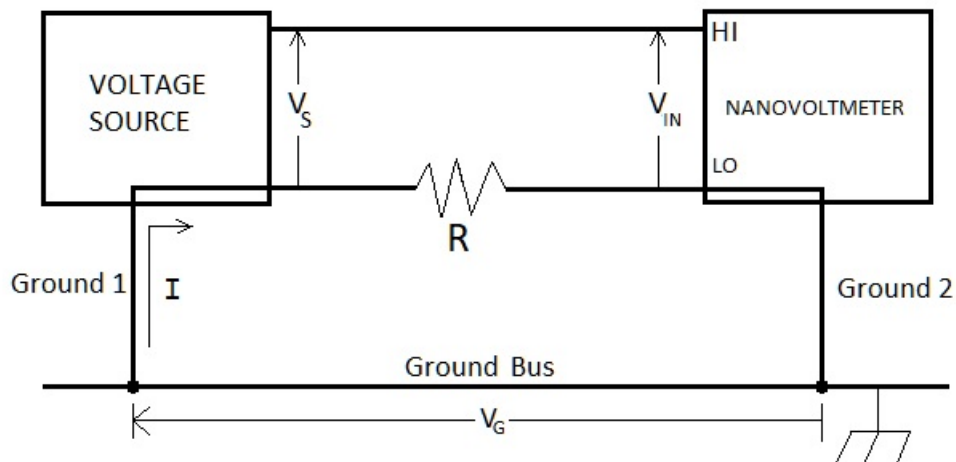
Συνοπτικά παρουσιάζουμε τις πιο σημαντικές πηγές σφάλματος που υπεισέρχονται στις μετρήσεις νανοδιατάξεων.

1. *Θερμοηλεκτρικές Τάσεις (Thermoelectric EMFs)*: Οι θερμοηλεκτρικές ΗΕΔ είναι απόρροια του φαινομένου Seebeck. Δηλαδή, όταν δύο διαφορετικά μέταλλα έρθουν σε επαφή με διαφορετική θερμοκρασία, τότε δημιουργείται ΗΕΔ στην επαφή τους. Η θερμοηλεκτρική ΗΕΔ δίνεται:

$$E_{ab} = Q_{ab} \cdot (T_1 - T_2) \quad (2.1)$$

Το Q_{ab} ονομάζεται συντελεστής Seebeck και εξαρτάται από τα υλικά που έρχονται σε επαφή. Για την αποφυγή θερμοηλεκτρικής ΗΕΔ είναι αναγκαίο να έχουμε σταθερή θερμοκρασιακή βαθμίδα σε όλο το δείγμα. Ωστόσο, παρόλο που η διαφορά θερμοκρασίας μπορεί να μην είναι πολύ μεγάλη, ο συντελεστής Seebeck διαφέρει για κάθε υλικό. Για παράδειγμα, για επαφή $Cu - Cu$ είναι της τάξης $0.2 \mu V/^{\circ}C$. Ενώ για επαφή $Cu - Si$ φτάνει $400 \mu V/^{\circ}C$. Σε μετρήσεις χαμηλών τάσεων οι θερμοηλεκτρικές ΗΕΔ μπορεί να συνεισφέρουν πολύ και να έχουμε μεγάλη απόκλιση από την πραγματική τιμή.

2. *Ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές (Electromagnetic Inteference)*: Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα από εκπομπές ραδιοφώνου (ραδιοκύματα), τηλεοράσεως και γενικά οποιεσδήποτε πηγές Η/Μ κυμάτων επηρεάζουν τις μετρήσεις χαμηλών τάσεων. Αυτό γίνεται είτε με ανόρθωση της τάσης (DC rectification), είτε με υπερφόρτωση του ενισχυτή (amplifier overlaod). Στο εργαστήριο χρησιμοποιούμε μεταλλικό κλωβό που τον γειώνουμε μαζί με τα αλλά μετρητικά όργανα. Επίσης, η αίθουσα μετρήσεων βρίσκεται στο υπόγειο για την επιπλέον ελάττωση της επίδρασης των ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών.
3. *Θόρυβος Johnson (Johnson Noise)*: Με το θόρυβο Johnson καλείται η τάση που δημιουργείται από την κίνηση των ηλεκτρονίων λόγω θερμικής ενέργειας. Ο θόρυβος αυτός ελαττώνεται με την πτώση της θερμοκρασίας.
4. *1/f θόρυβος*: Παρόμοιος με τον θόρυβο Johnson αλλά αλλάζει διαφορετικά με την συχνότητα. Σημαντικός κυρίως σε ημιαγωγούς.
5. *Βρόχοι μεταξύ γειώσεων - (Ground Loops)*: Σημαντική πηγή σφαλμάτων, δημιουργείται όταν δεν έχουμε γειώσει το κάθε όργανο σε μία κοινή γείωση αλλά το κάθε ένα χρησιμοποιεί την δικιά του. Με αυτό το τρόπο δημιουργούνται βρόχοι, κλειστό κύκλωμα και συνεπώς διαρροή ρεύματος. Για την αντιμετώπιση τους γειώνουμε σε ένα κόμβο όλα τα όργανα που χρησιμοποιούμε στην διάταξη μας.



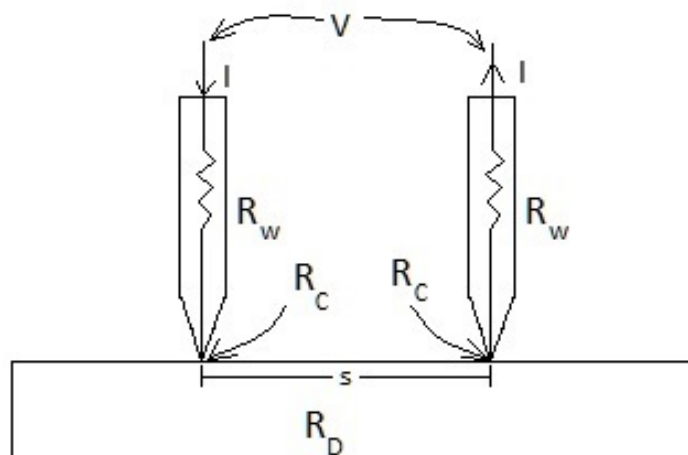
Σχήμα 2.1: Σχηματισμός βρόχου μεταξύ διαφορετικών γειώσεων

§2.3 Τεχνικές μέτρησης ειδικής αντίστασης

Σε αυτήν την ενότητα θα αναφέρουμε συνοπτικά τις διάφορες τεχνικές για την μέτρηση της ειδικής αντίστασης που έχουν αναπτυχθεί [1].

Γενικά οι μέθοδοι χωρίζονται σε 2-ακίδων (two-point probe) και 4-ακίδων (four-point probe). Η αρχή λειτουργίας της πρώτης μεθόδου είναι απλή και εύκολα υλοποιήσιμη στο εργαστήριο. Εφαρμόζουμε ρεύμα και μετράμε την τάση στα δύο σημεία, σχήμα 2.2. Η μετρούμενη αντίσταση (\mathcal{R}_T) θα είναι το άθροισμα των αντιστάσεων των καλωδίων (\mathcal{R}_w), των επαφών (\mathcal{R}_c) και της διάταξης (DUT- Device under test) (\mathcal{R}_D), όπως φαίνεται και στην παρακάτω σχέση,

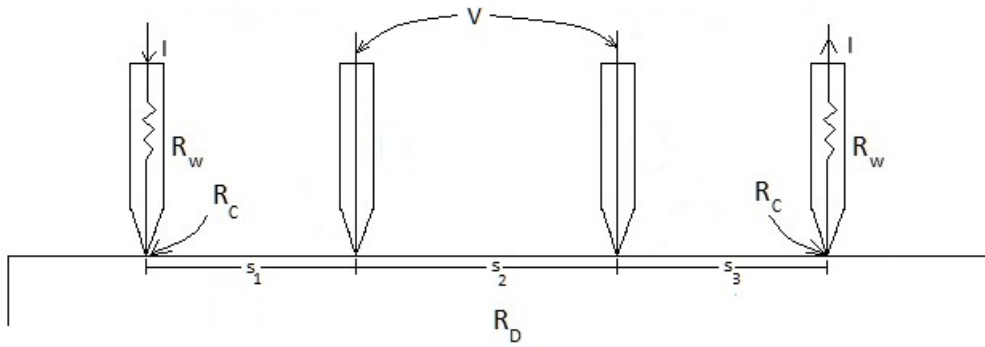
$$\mathcal{R}_T = V/I = 2\mathcal{R}_w + 2\mathcal{R}_c + \mathcal{R}_D \quad (2.2)$$



Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής δύο ακίδων

Από τον τύπο 2.2 βλέπουμε ότι υπάρχουν πολλές αντιστάσεις που προστίθενται στην ζητούμενη αντίσταση της διάταξης. Το μέγεθος των μη χρήσιμων αντιστάσεων δεν είναι μεγάλο, ωστόσο, όταν θέλουμε να έχουμε πιο ακριβείς μετρήσεις και ειδικά στην περίπτωση που μετράμε χαμηλές τάσεις ($< 10mV$), η χρησιμοποίηση της μεθόδου των 4-ακίδων είναι αναγκαία. Τέτοιου είδους μετρήσεις καλούνται και μετρήσεις Kelvin.

Στην περίπτωση αυτή η μέτρηση της τάσης γίνεται από δύο επιπλέον ακίδες, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3. Επειδή το βολτόμετρο έχει μεγάλη εμπέδηση, το ρεύμα που διέρχεται θα είναι αμελητέο, δηλαδή δεν θα υπάρξει η συνεισφορά των \mathcal{R}_w και \mathcal{R}_c .



Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής τεσσάρων ακίδων

Όσον αφορά την μεθολογία, οι ακίδες τοποθετούνται στην ίδια ευθεία σε ίση απόσταση έτσι ώστε να απλοποιηθούν οι υπολογισμοί. Για παράδειγμα αν η απόσταση μεταξύ των ακίδων είναι s , τότε η ειδική αντίσταση υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση,

$$\rho = 2\pi \cdot s \cdot \frac{V}{I} \quad (2.3)$$

Ο παραπάνω τύπος έχει εξαχθεί για ημιάπειρο επίπεδο. Στην πραγματικότητα αυτό δεν ισχύει, δεν έχουμε υμένιο που να είναι άπειρο στις δύο διαστάσεις του. Επίσης, παράμετροι, όπως η απόσταση των ακίδων από την άκρη του δείγματος, αλλάζουν την σχέση $\rho - V$. Στην περίπτωση αυτή, για να αντιμετωπίσουμε το πρόβλημα εισάγουμε έναν παράγοντα διόρθωσης F (correction factor), έτσι έχουμε,

$$\rho = 2\pi \cdot s \cdot F \cdot \frac{V}{I} \quad (2.4)$$

Ο παράγοντας διόρθωσης μπορεί να γίνει μία εξαιρετικά επίπονη διαδικασία υπολογισμού. Αρχικά, μπορούμε να τον γράψουμε ως γινόμενο επιπλέον παραγόντων και από το κάθε ένα να υπολογίσουμε με διαφορετικούς τρόπους την συνεισφορά τους. Παρόλο όμως που σπάμε το πρόβλημα σε κομμάτια και αντιμετωπίζουμε το κάθε ένα ξεχωριστά, δεν μας δίνει μεγάλο πλεονέκτημα και δεν κερδίζουμε χρόνο.

Σημειώνουμε εδώ ότι η τεχνική των τεσσάρων ακίδων σε ευθεία και να απέχουν ίσες αποστάσεις βρίσκει μεγάλη χρήση στον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δισκιδίων (wafer). Εκεί, επειδή το δισκίδιο έχει μεγάλη διάμετρο 6-inches, 12-inches μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον τύπο 2.3.

Ωστόσο, η καθιερωμένη μέθοδος ηλεκτρικού χαρακτηρισμού καλείται μέθοδος Van der Pauw. Αυτή η μέθοδος μας παρέχει όλα όσα

χρειάζομαστε για την εύρεση της ειδικής αντίστασης καθώς και του συντελεστή Hall, με ένα κομψό και εύκολα υλοποιήσιμο τρόπο. Γι' αυτό άλλωστε και έχει καταστεί πλέον μία τυπική διαδικασία ηλεκτρικού χαρακτηρισμού ημιαγωγών και μετάλλων.

§2.4 Μέθοδος Van der Pauw για ειδική αντίσταση

Το 1958 ο Van der Pauw δημοσίευσε δύο εργασίες [2], [3] για την εύρεση της ειδικής αντίστασης και του συντελεστή Hall (από το ομόνυμο φαινόμενο Hall) λεπτών επίπεδων υμενίων (lamellae). Η μέθοδος αυτή δεν περιορίζει τα υμένια για κάποιο συγκεκριμένο υλικό αλλά αναφέρεται σε ημιαγώγιμα υλικά, μέταλλα ή κράματα μετάλλων.

Φυσικά, η ανάπτυξη των ηλεκτρονικών στερεάς καταστάσεως και της φυσικής των ημιαγωγών έπαιξε ρόλο για την ανάπτυξη της μεθόδου και την άμεση εφαρμογή της στην βιομηχανία και στην έρευνα.

Η μέθοδος Van der Pauw, μας δίνει την δυνατότητα να υπολογίσουμε την αντίσταση για ένα δείγμα τυχαίου σχήματος και χωρίς να γνωρίζουμε την ροή του ρεύματος μέσα σε αυτό, μετρώντας μόνο 8 τάσεις, με την προϋπόθεση να τηρούνται οι παρακάτω προϋποθέσεις:

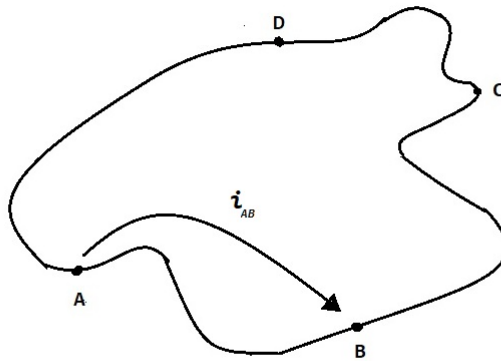
1. Οι ακίδες πρέπει να είναι τοποθετημένες στην περιφέρεια του δείγματος.
2. Οι ακίδες να είναι επαρκώς μικρές (για να έχουμε χαμηλή ωμική αντίσταση).
3. Το δείγμα να είναι ομοιογενές στο πάχος.
4. Το δείγμα να μην διαθέτει κενά (τρύπες).

Από τις παραπάνω παραδοχές ο Van der Pauw χρησιμοποιώντας στοιχειώδη θεωρία ηλεκτροστατικής και μιγαδικής ανάλυσης, κατέληξε στην σχέση

$$\exp(-\pi R_{AB,CD}d/\rho) + \exp(-\pi R_{BC,DA}d/\rho) = 1 \quad (2.5)$$

όπου ρ η ειδική αντίσταση του υλικού, d το πάχος του υλικού, καθώς και $R_{AB,CD}$ η αντίσταση που παίρνουμε εάν εφαρμόσουμε ρεύμα από το A στο B και μετρήσουμε την τάση $V_D - V_C$ όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4. Ομοίως και για το $R_{BC,DA}$. Από την παραπάνω σχέση όπως βλέπουμε μετρώντας τις αντιστάσεις και γνωρίζοντας το πάχος του υμενίου μπορούμε να προσδιορίσουμε την ειδική αντίσταση.

Για την εξαγωγή της προηγούμενης σχέσης, ο Van der Pauw είχε την έμπνευση να εισάγει μία απλή επιφάνεια. Συγκεκριμένα αφού



Σχήμα 2.4: Ένα τυχαίο σχήμα με τυχαία σημεία στην περιφέρεια του δείγματος. Σε αυτό το υποθετικό λεπτό υμένιο, η τεχνική Van der Pauw μπορεί να δώσει μία ειδική αντίσταση.

η σχέση 2.5 είναι καθολική και ανεξάρτητη του σχήματος, αρκεί να ικανοποιούνται οι παραπάνω συνθήκες, ο Van der Pauw διάλεξε ως σχήμα το ημιάπειρο επίπεδο, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.5. Αυτή η επιλογή βοηθάει κατά πολύ τους υπολογισμούς.

Η καθολική ισχύ της σχέσης καθώς και η απαίτηση να μην έχει κενά το υμένιο, προέρχονται από θεωρήματα της μιγαδικής ανάλυσης.

Η πυκνότητα ρεύματος που διέρχεται από την ημικυκλική λωρίδα πάχους d , όπως φαίνεται στο σχήμα είναι

$$J = \frac{I}{\pi r d} \quad (2.6)$$

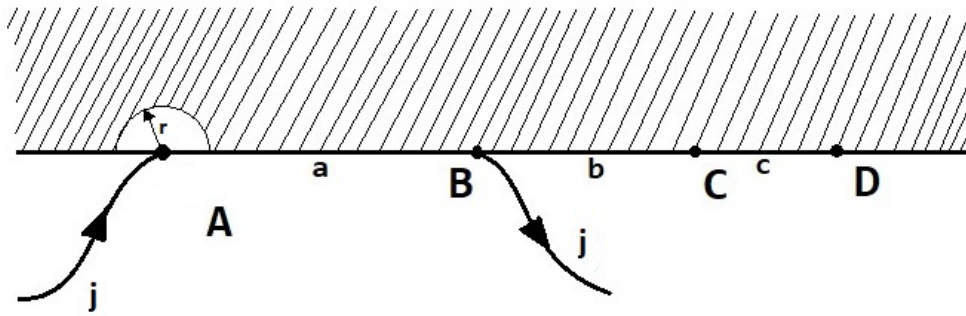
χρησιμοποιώντας τον νόμο του Ohm παίρνουμε,

$$E = \rho J = \frac{I \rho}{\pi r d} \quad (2.7)$$

Η διαφορά τάσης μεταξύ των σημείων C και D που δημιουργείται από την ροή ρεύματος στο σημείο A δίνεται,

$$V_D - V_C = - \int_C^D E dr = - \frac{I \rho}{\pi d} \int_C^D \frac{1}{r} dr = - \frac{I \rho}{\pi d} \ln \frac{a+b+c}{a+b} \quad (2.8)$$

κατά τον ίδιο τρόπο, η διαφορά τάσης που δημιουργείται από την



Σχήμα 2.5: Ημιάπειρο επίπεδο με τις τέσσερις επαφές στην περιφέρεια του και την απόσταση που τις χωρίζει. Βάσει αυτού υπολογίζουμε το $R_{AB,DC}$.

ροή ρεύματος στο σημείο B είναι,

$$V_D - V_C = + \frac{j\rho}{\pi d} \ln \frac{b+c}{b} \quad (2.9)$$

προσθέτουμε τις δύο παραπάνω σχέσεις και παίρνουμε την αντίσταση,

$$\mathcal{R}_{AB,CD} = \frac{\rho}{\pi d} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{b(a+b+c)} \quad (2.10)$$

με τον ίδιο τρόπο μπορούμε να αποδείξουμε,

$$\mathcal{R}_{BC,DA} = \frac{\rho}{\pi d} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{ca} \quad (2.11)$$

χρησιμοποιώντας την $b(a+b+c) + ca = (a+b)(b+c)$ και από τις προηγούμενες εξισώσεις μπορούμε να καταλήξουμε στην αρχική εξίσωση 2.5

Ο Van der Pauw συνέχισε αποδεικνύοντας ότι η εξίσωση 2.5 είναι γενική (ανεξάρτητη από το σχήμα της επιφάνειας) χρησιμοποιώντας τεχνικές της σύμμορφης απεικόνισης.

Για την επίλυση της εξίσωσης 2.5 ως προς ρ , αρχικά θεώρησε μία συμμετρική επιφάνεια και χρησιμοποιώντας το θεώρημα αμοιβαιότητας, κατέληξε [3]

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \mathcal{R}_{AB,CD} \quad (2.12)$$

Για την γενική περίπτωση η εξίσωση που ισχύει είναι,

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{\mathcal{R}_{AB,CD} + \mathcal{R}_{BC,AD}}{2} \cdot f \quad (2.13)$$

Ορίζουμε την επιφανειακή αντίσταση (sheet resistance), το μέγεθος $\mathcal{R}_{sq} = \rho/d$. Αυτή η φυσική ποσότητα παρόλο που έχει μονάδα μέτρησης το Ω στην βιβλιογραφία χρησιμοποιείται το Ω/\square . Αυτό γίνεται για να το ξεχωρίσουμε από το \mathcal{R} που εμφανίζεται στην σχέση,

$$\mathcal{R} = \rho \cdot \frac{L}{A} = \left(\frac{\rho}{d}\right) \cdot \frac{L}{t} = \mathcal{R}_{sq} \cdot \frac{L}{t}$$

Επίσης, η επιφανειακή αντίσταση μπορεί να γραφεί ως συνάρτηση της αγωγιμότητας ($\sigma = n\mu_i q$), όπου $i = h, e$ οι φορείς αγωγιμότητας του ημιαγωγού.

$$\mathcal{R}_{sq} = \frac{1}{\sigma t} \quad (2.14)$$

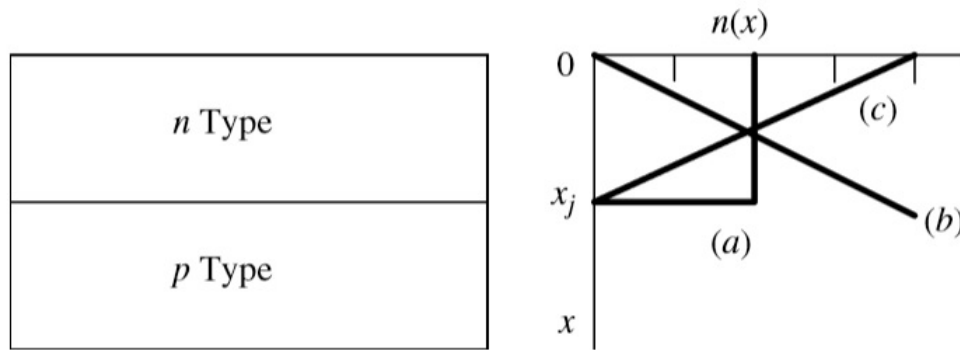
Σημειώνουμε εδώ ότι για σταθερή κινητικότητα η επιφανειακή αντίσταση εξαρτάται αντιστρόφως ανάλογα του πάχους. Δηλαδή θα είναι ανεξάρτητη της κατανομή των φορέων πλειονότητας στο υλικό. Το ολοκλήρωμα σε όλο το πάχος του δείγματος επηρεάζει την επιφανειακή αντίσταση. Στο σχήμα 2.6, φαίνονται τρεις υποθετικές κατανομές.

Στο σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η επιφανειακή αντίσταση που έχει μετρηθεί στα πιο σημαντικά ημιαγωγικά υλικά.

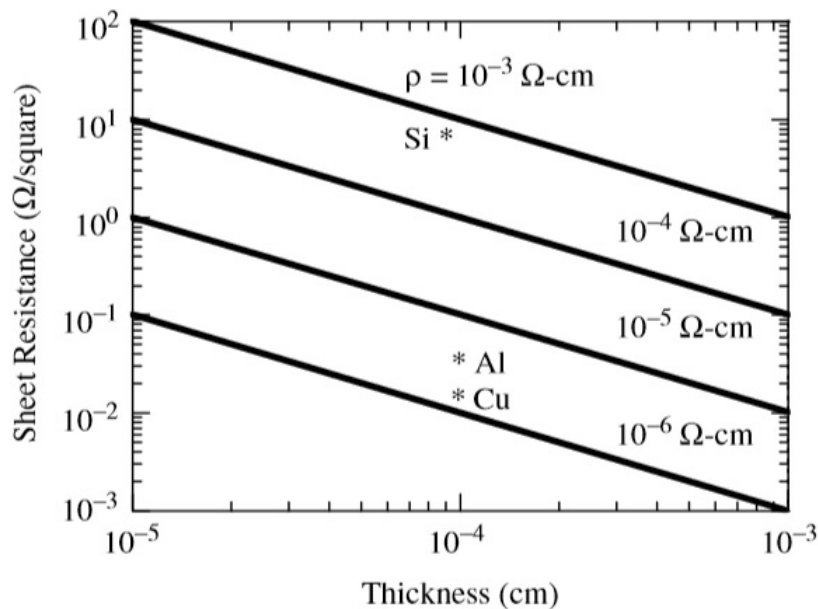
Το f είναι ένας γεωμετρικός παράγοντας που σχετίζεται με την συμμετρία του δείγματος. Σε ένα συμμετρικό δείγμα έχουμε $f = 1$. Για μη συμμετρικά δείγματα υπολογίζεται με αριθμητικές μεθόδους από την σχέση,

$$\frac{(\mathcal{R}_{AB,CD}/\mathcal{R}_{BC,DA}) - 1}{(\mathcal{R}_{AB,CD}/\mathcal{R}_{BC,DA}) + 1} = \frac{f}{\ln 2} \cosh^{-1} \left(\frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right) \right) \quad (2.15)$$

Στην βιβλιογραφία ορίζουν το λόγο $\mathcal{R}_{AB,CD}/\mathcal{R}_{BC,DA} \equiv Q$. Για την παραπάνω σχέση κάναμε την γραφική παράσταση χρησιμοποιώντας την γλώσσα προγραμματισμού Python, και συγκεκριμένα το υπολογιστικό πακέτο scipy.

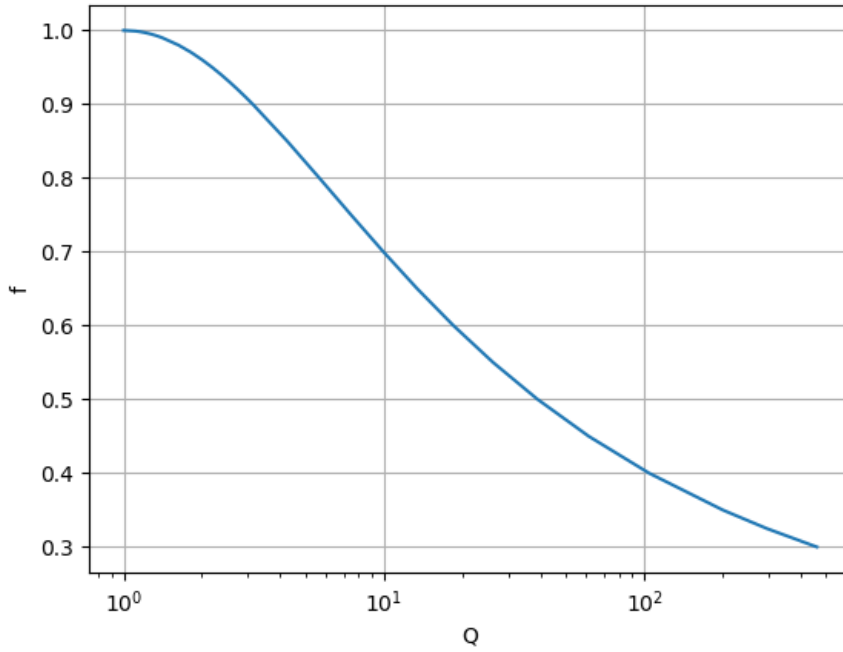


Σχήμα 2.6: Τρεις διαφορετικές κατανομές φορέων πλειονότητας. Και οι τρεις γραφικές ορίζουν το ίδιο εμβαδόν, που μας δείχνει ότι η επιφανειακή αντίσταση θα είναι ίδια [1].



Σχήμα 2.7: Η επιφανειακή αντίσταση μειώνεται με την αύξηση του πάχους. Σε αυτό δεν παίζει μόνο ρόλο ότι είναι αντιστρόφως ανάλογο του πάχους, αλλά το ολοκλήρωμα της κατανομής των φορέων θα αυξάνεται [1].

Στην πραγματικότητα όμως δεν χρησιμοποιούμε μόνο αυτή την σχέση και δεν έχουμε δύο τάσεις να μετρήσουμε αλλά οκτώ. Έτσι αυξάνουμε την ακρίβεια των μετρήσεων και μειώνουμε την πιθανότητα σφάλματος, κάτι που είναι σημαντικό, ιδιαίτερα για μετρήσεις χαμηλών τάσεων και αντιστάσεων. Αρχικά, όπως είπαμε και παραπάνω το θεώρημα αμοιβαιότητας μας δίνει τις εξής ισότητες,



Σχήμα 2.8: Γραφική παράσταση του γεωμετρικού παράγοντα f με τον λόγο των αντιστάσεων Q .

$$\mathcal{R}_{AB,CD} = \mathcal{R}_{CD,PQ} \quad (2.16)$$

$$\mathcal{R}_{BC,DA} = \mathcal{R}_{DA,BC} \quad (2.17)$$

Πειραματικά όμως δεν παίρνουμε την ίδια τιμή για την κάθε μέτρηση. Οι αντιστάσεις που βρίσκονται στο δεξιό μέλος της κάθε εξίσωσης ικανοποιούν και αυτές την εξίσωση 2.13. Αυτό όμως δεν σημαίνει ότι πρέπει να υπάρχει και ο ίδιος γεωμετρικός παράγοντας. Εν αντιθέσει, με αυτό το τρόπο εισάγονται δύο γεωμετρικοί παράγοντες f_1 και f_2 ,

$$\mathcal{R}_{sq.1} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\mathcal{R}_{AB,CD} + \mathcal{R}_{BC,DA}}{2} f_1 \quad (2.18)$$

$$\mathcal{R}_{sq.2} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\mathcal{R}_{CD,PQ} + \mathcal{R}_{DA,BC}}{2} f_2 \quad (2.19)$$

που ο κάθε ένας θα ικανοποιεί την εξίσωση 2.15. Όπως αναλύσαμε και στην προηγούμενη ενότητα, μία σημαντική πηγή σφάλματος είναι οι θερμοηλεκτρικές τάσεις λόγω φαινομένου Seebeck [4].

Η αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος είναι να μην αρκούμαστε μόνο στην εύρεση της αντίστασης $\mathcal{R}_{AB,CD}$ αλλά και στην εύρεση της αντίστασης $\mathcal{R}_{BA,CD}$. Δηλαδή να αντιστρέψουμε το ρεύμα που διέρχεται

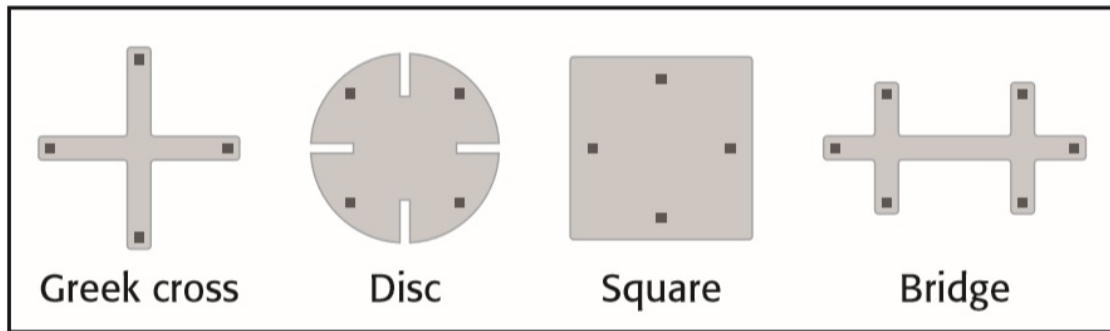
από τα σημεία A και B και να μετράμε την τάση $V_D - V_C$. Με βάση αυτό, οι προηγούμενες εξισώσεις γίνονται,

$$\mathcal{R}_{sq.1} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\mathcal{R}_{AB,CD} + \mathcal{R}_{BA,CD} + \mathcal{R}_{BC,DA} + \mathcal{R}_{CB,DA}}{4} f_1 \quad (2.20)$$

$$\mathcal{R}_{sq.2} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\mathcal{R}_{CD,PQ} + \mathcal{R}_{DC,PQ} + \mathcal{R}_{DA,BC} + \mathcal{R}_{AD,BC}}{4} f_2 \quad (2.21)$$

Τελικά, για να βρούμε την επιφανειακή αντίσταση \mathcal{R} παίρνουμε την μέση τιμή των παραπάνω επιφανειακών αντιστάσεων.

$$\mathcal{R}_{sq} = \frac{\mathcal{R}_{sq.1} + \mathcal{R}_{sq.2}}{2} \quad (2.22)$$



Σχήμα 2.9: Βασικές γεωμετρίες υψηλής συμμετρίας για την μέτρηση της ειδικής αντίστασης με την τεχνική Van der Pauw.

Αναφέρουμε εδώ, ότι απο πειραματικής πλευράς, εφαρμόζουμε ρεύμα και μετράμε τάση. Θεωρητικά, μπορούμε να εφαρμόσουμε την τάση, μέσω μιας πηγής τάσης και να μετράμε το ρεύμα. Επειδή όμως, η τάση που θα έχει ως έξοδο η πηγή θα είναι εξαιρετικά μικρή ($< 10mV$), είναι εξαιρετικά δύσκολο από τεχνικής απόψεως να έχουμε μία τέτοια πηγή τάσης.

Στην περίπτωση που έχουμε συμμετρικό δείγμα η σχέση για την επιφανειακή αντίσταση δίνεται,

$$\mathcal{R}_{sq} = \frac{\pi \mathcal{R}}{\ln 2} \left(\frac{\Omega}{\square} \right) \quad (2.23)$$

Στο σχήμα 2.9 φαίνεται η τοποθέτηση των επαφών έτσι ώστε να είναι μικρές σε σχέση με την όλη δομή αλλά και αρκετά μεγάλες για την τοποθέτηση των ακίδων. Επίσης, μία εφαρμογή της μεθόδου Van der Pauw που αφορά την ειδική αντίσταση είναι η εξής. Στην μικροηλεκτρονική με την χρήση φωτολιθογραφίας, μπορούμε να κατασκευάσουμε διατάξεις τύπου cross-bridge, Σχήμα 2.10. Πάνω σε αυτό

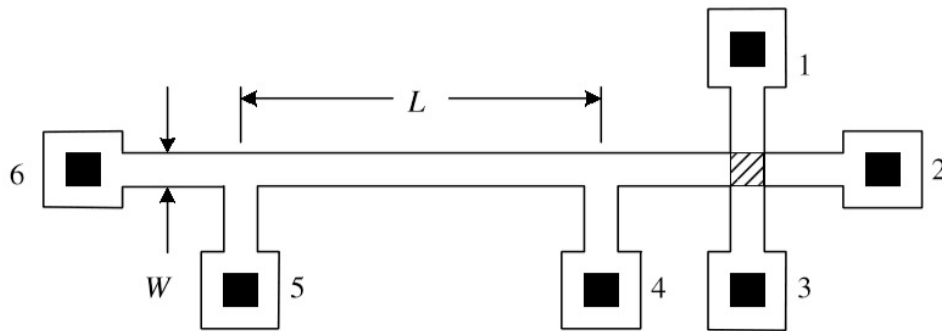
το μοτίβο (pattern) εκτός από την επιφανειακή αντίσταση της διάταξης (η περιοχή που είναι γραμμοσκιασμένη), υπολογίζουμε το πάχος της γραμμής (line width).

Η επιφανειακή αντίσταση \mathcal{R}_{sq} δίνεται από το παρακάτω τύπο:

$$\mathcal{R}_{sq} = \frac{\pi V_{34}}{\ln 2 I_{12}} \quad (2.24)$$

όπου το $V_{34} = V_3 - V_4$ και το ρεύμα ρέει από την $1 \rightarrow 2$. Το αριστερό μέρος της διάταξης ονομάζεται συνήθως bridge resistor και σε αυτό θα υπολογίσουμε το πάχος W . Φυσικά στην προηγούμενη ανάλυση υποθέσαμε ότι η διάταξη έχει την ίδια επιφανειακή αντίσταση σε όλο το εμβαδόν της. Στην πραγματικότητα αυτό μπορεί να μην ισχύει και εξαρτάται από την ακρίβεια της τεχνικής που χρησιμοποιούμε. Βάση αυτών, η τάση $V_{45} = V_4 - V_5$ δίνεται από τον τύπο,

$$V_{45} = \frac{\mathcal{R}_{sq} L I_{26}}{W} \quad (2.25)$$

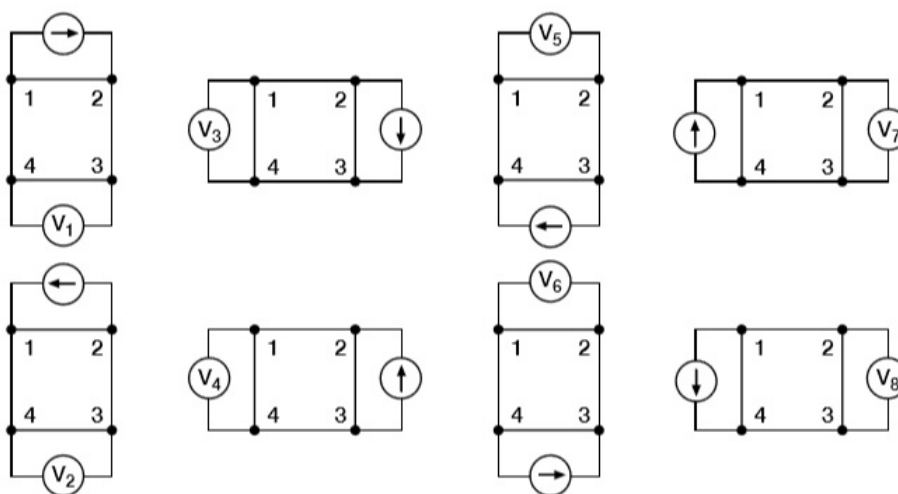


Σχήμα 2.10: Η γεωμετρία της διάταξης. Το γραμμοσκιασμένο τμήμα δείχνει την επιφάνεια που υπολογίζουμε την επιφανειακή αντίσταση. Το πάχος W μπορούμε να το υπολογίσουμε γνωρίζοντας το L και \mathcal{R}_{sq} [1].

Μπορούμε να υπολογίσουμε το W επειδή όλες οι υπόλοιπες ποσότητες είναι γνωστές. Τέτοιου είδους μετρήσεις μας δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τα wafer. Συγκεκριμένα, κατά την λείανση ενός wafer, λωρίδες μετάλλου (συνήθως χαλκού) γίνονται λεπτότερες στο μέσο από ότι στα άκρα. Από τον τύπο 2.26, μπορούμε να υπολογίσουμε πόσο έχει αλλάξει η λωρίδα και είναι ο ίδιος με τον προηγούμενο, με $\mathcal{R} = V_{45}/I_{26}$.

$$W = \mathcal{R}_{sq} \cdot \frac{L}{\mathcal{R}} \quad (2.26)$$

Τέλος αναφέρουμε την διάταξη που είχαμε στο εργαστήριο, για τις μετρήσεις Van der Pauw.



Σχήμα 2.11: Συνδεσμολογία Van der Pauw.

Μετρώντας τις παραπάνω τάσεις όπως φαίνεται στο σχήμα 2.11, μπορούμε εύκολα να πάρουμε τις επιφανειακές αντιστάσεις από τους τύπους,

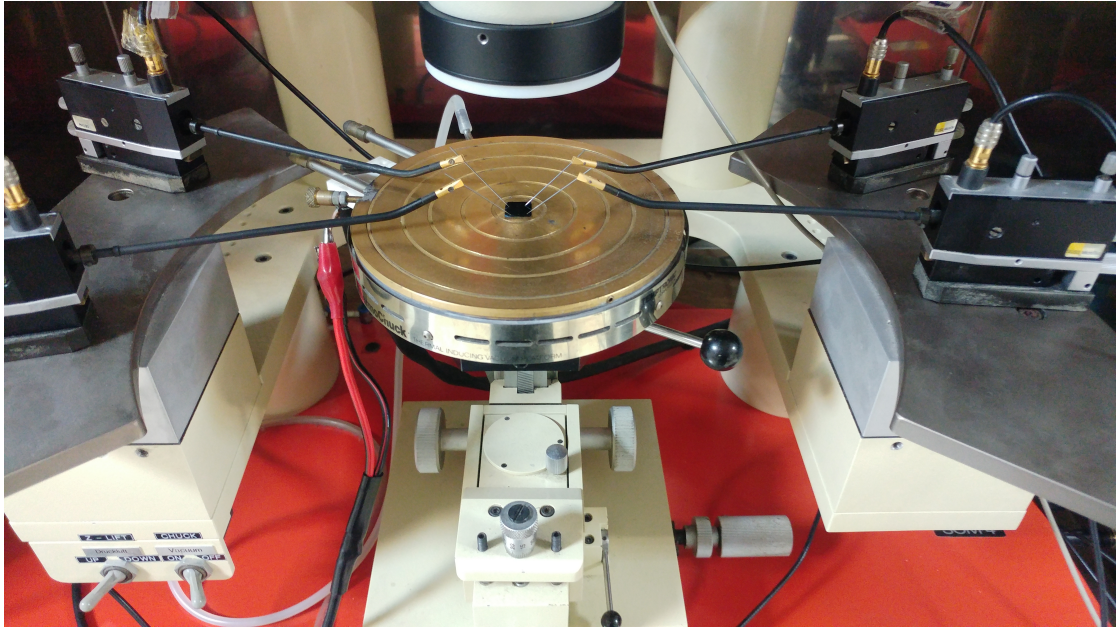
$$R_{sq1} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V_1 - V_2 + V_3 - V_4}{4I} \cdot f_1 \quad (2.27)$$

$$R_{sq2} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V_5 - V_6 + V_7 - V_8}{4I} \cdot f_2 \quad (2.28)$$

Παίρνουμε την μέση τιμή αυτών των επιφανειακών αντιστάσεων, οπότε η ζητούμενη επιφανειακή αντίσταση είναι:

$$R = \frac{R_{sq1} + R_{sq2}}{2} \quad (2.29)$$

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η συσκευή που χρησιμοποιήσαμε στο εργαστήριο για τις μετρήσεις Van der Pauw, στα υμένα αφνίου. Από τεχνική πλευρά αναφέρουμε εδώ ότι οι ακίδες, οι οποίες είναι κατασκευασμένες από βολφράμιο για την μικρότερη οξείδωση τους. Επίσης, αυτές ταξινομούνται με την καμπυλότητα που έχει η μύτη τους. Συγκεκριμένα, στο εργαστήριο χρησιμοποιήσαμε ακίδες των 10 μm και 50 μm καμπυλότητα.



Σχήμα 2.12: Στην εικόνα φαίνονται οι τέσσερες ακίδες που χρησιμοποιήσαμε στο εργαστήριο για τις μετρήσεις Van der Pauw, οι οποίες βρίσκονται μέσα σε μεταλλικό κλωβό για την θωράκιση του δείγματος από εξωτερικές πηγές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

§2.5 Μέθοδος Van der Pauw για το φαινόμενο Hall

Το φαινόμενο Hall είναι σημαντικό για τον χαρακτηρισμό ημιαγωγικών υλικών. Από τις μετρήσεις των τάσεων Hall, μπορούν να βρεθούν τα παρακάτω:

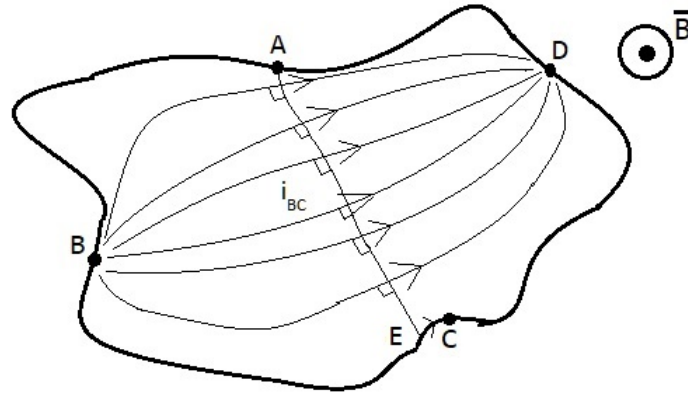
- είδος φορέων πλειονότητας
- πυκνότητα φορέων
- κινητικότητα φορέων (mobility)

Εφαρμόζοντας μία κάθετη και ομοιόμορφη μαγνητική επαγωγή B , σε ένα υμένιο πάχους d , τότε σε αυτή την περίπτωση θα έχουμε μία διαφορά στις αντιστάσεις $\Delta R_{BC,AC}$. Βάσει αυτού η κινητικότητα Hall (Hall mobility) δίνεται από τον τύπο,

$$\mu_H = \frac{d}{B} \cdot \frac{\Delta R_{BC,AC}}{\rho} \quad (2.30)$$

Η ισχύς της προηγούμενης σχέσης βασίζεται στο γεγονός ότι με την εφαρμογή μαγνητικής επαγωγής δεν έχουμε αλλαγή στις διαδρομές που κινούνται τα φορτία. Αυτές οι διαδρομές δεν αντιστοιχούν

σε συγκεκριμένα σωματίδια, αλλά μπορούμε να πούμε ότι αντικατοπτρίζουν τις δυναμικές γραμμές του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, καθώς επίσης και τη δομή του υλικού. Όμως, με την εφαρμογή της μαγνητικής επαγωγής, θα έχουμε αλλαγή του δυναμικού πάνω σε αυτές τις διαδρομές.



Σχήμα 2.13: Οι καμπύλες ρεύματος, με το διάνυσμα ρεύματος σε κάθε σημείο εφαπτόμενο σε αυτές.

Για να εξαχθεί η εξίσωση 2.30 ξεκινάμε από την παρατήρηση ότι καθώς ένα φορτίο q κινείται κατά μήκος μίας διαδρομής, δέχεται μία δύναμη Lorentz μεγέθους,

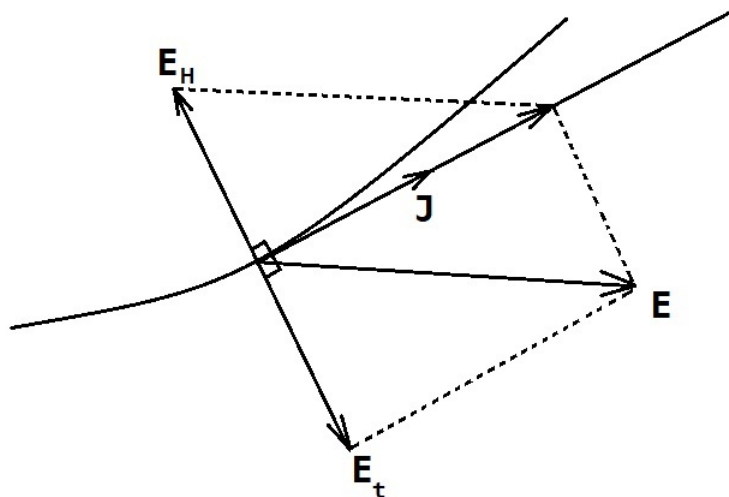
$$F = quB \Rightarrow E_H = \frac{F}{q} = uB \quad (2.31)$$

Η ταχύτητα προκύπτει από το γνωστό νόμο του Ohm, $u = J/nq$. Συνδυάζοντας τις δύο προηγούμενες σχέσεις, προκύπτει:

$$E_H = \frac{1}{nq}JB \quad (2.32)$$

Ο λόγος $1/nq$ καλείται συντελεστής Hall. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η κατεύθυνση του συνολικού ηλεκτρικού πεδίου, έτσι ώστε να εξουδετερώνεται το πεδίο Hall.

Για να υπολογίσουμε την διαφορά δυναμικού $\Delta(V_A - V_C)$ ολοκληρώνουμε το E_t στην καμπύλη που είναι κάθετη σε κάθε διαδρομή του ρεύματος $A \rightarrow E$ και στην συνέχεια πάνω στην διαδρομή $E \rightarrow C$ που είναι παράλληλη στο σύνορο του δείγματος. Ωστόσο, το δεύτερο κομμάτι δεν συνεισφέρει στο ολοκλήρωμα, έτσι έχουμε:

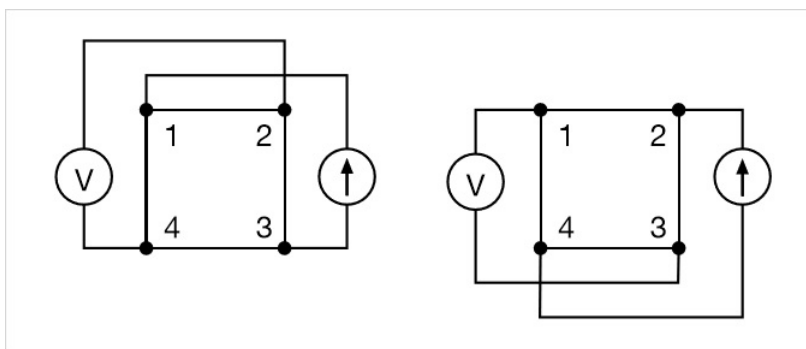


Σχήμα 2.14: Αφού δεν αλλάζει η διαδρομή που ρέει το ρεύμα και υπάρχει το πεδίο Hall θα τροποποιηθεί το συνολικό πεδίο μέσα στο δείγμα έτσι η συνιστώσα E_t θα ακυρώνει το E_H .

$$\Delta(V_A - V_C) = \int_A^E E_H ds = R_H B \int_A^E J ds = R_H B \frac{i_{AC}}{d} \quad (2.33)$$

Από την τελευταία σχέση εύκολα καταλήγουμε στην 2.30.

Από πρακτικής απόψεως, διαφέρει η συνδεσμολογία από την αντίστοιχη για την εύρεση της ειδικής αντίστασης.



Σχήμα 2.15: Συνδεσμολογία διάταξης για μετρήσεις τάσεων Hall.

Ξεκινάμε για θετικό πεδίο (που βγαίνει προς τα έξω) και εφαρμόζοντας ρεύμα από το $1 \rightarrow 3$ μετράμε την τάση V_{24+} . Στην συνέχεια αντιστρέφουμε το ρεύμα και μετράμε την τάση V_{42+} .

Μετά αλλάζοντας τους ακροδέκτες βολτόμετρου και αμπερόμετρου, κάνουμε την ίδια διαδικασία, παίρνοντας τις τάσεις V_{13+} και V_{31+} . Ξεκινάμε από την αρχή και μετράμε τις ίδιες τάσεις για αντίθετη μαγνητική επαγωγή (V_{24-} , V_{42-} , V_{13-} , V_{31-}).

Για δεδομένο ρεύμα παίρνουμε τους συντελεστές Hall από τους παρακάτω τύπους,

$$R_{HU} = \frac{t \cdot (V_{42+} - V_{24+} + V_{24-} - V_{42-})}{4BI} \quad (2.34)$$

$$R_{HD} = \frac{t \cdot (V_{31+} - V_{13+} + V_{13-} - V_{31-})}{4BI} \quad (2.35)$$

και από τα παραπάνω βρίσκουμε την μέση τιμή,

$$R_H = \frac{R_{HU} + R_{HD}}{2} \quad (2.36)$$

Στην πραγματικότητα παίρνουμε ένας εύρος ρευμάτων για να βγάλουμε την τελική τιμή.

Συνδυάζοντας μετρήσεις Hall και ειδικής αντίστασης, μπορεί κάποιος να πάρει την κινητικότητα, σύμφωνα με

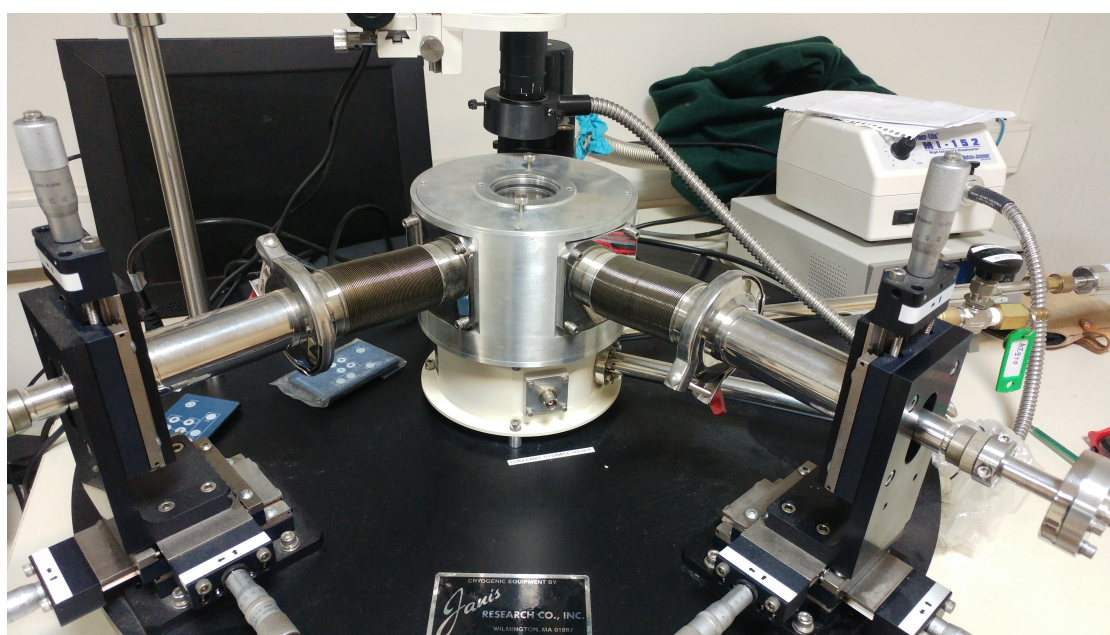
$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (2.37)$$

§2.6 Μετρήσεις $I - V$ σε χαμηλές θερμοκρασίες

Για να κατανοήσουμε την ηλεκτρική συμπεριφορά των νανοκρυσταλλικών υμενίων Hf που αναπτύξαμε στο εργαστήριο, ήταν απαραίτητος ο υπολογισμός της αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Βάσει αυτού, αν έχουμε αρνητικό θερμοκρασιακό συντελεστή, δηλαδή η αντίσταση αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας, τότε η ηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού είναι παρόμοια με ενός ημιαγωγού. Από την άλλη μεριά, αν η αντίσταση μειώνεται με την μείωση της θερμοκρασίας τότε έχουμε ηλεκτρική συμπεριφορά μετάλλου.

Ωστόσο, δεν κάναμε μετρήσεις Van der Pauw σε αυτήν την περίπτωση, αλλά πήραμε τις χαρακτηριστικές $I - V$. Από αυτές υπολογίσαμε την κλίση της ευθείας, η οποία είναι η αντίστροφη τιμή της αντίστασης. Βάσει αυτού, υπολογίσαμε την R για ένα σύνολο θερμοκρασιών από 80 K μέχρι 300 K με βήμα 20 K, περιμένοντας σε κάθε σημείο 25 λεπτά. Αυτό διότι καθώς ανεβάζαμε θερμοκρασία θέλαμε να έχουμε θερμική ισορροπία σε όλη την διάταξη.

Το σύστημα που χρησιμοποιήσαμε για τις μετρήσεις φαίνεται στην εικόνα 2.16. Η ψύξη των δειγμάτων γίνεται μέσω των ατμών του υγρού αζώτου (liquid nitrogen), το οποίο έχει σημείο βρασμού κοντά στα 77K.



Σχήμα 2.16: Η πειραματική διάταξη 2-ακίδων για τις χαμηλές θερμοκρασίες.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] D. K. Schroder. ***Semiconductor Material and Device Characterization, 3rd Edition***. Wiley-IEEE Press, 2015.
- [2] L. J. van der Pauw. **A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape**. *Philips Res. Repts 13*, 1-9, 1958. URL https://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Pauw_method.
- [3] L. J. van der Pauw. **Method for Measuring Electrical Resistivity of Anisotropic Materials**. *J. Appl. Phys. 42*, 2971, 1958. URL https://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Pauw_method.
- [4] Keithley Company. ***Low Level Measurements Handbook - 7th Edition: Precision DC Current, Voltage, and Resistance Measurements***. 2015.

Ηλεκτρική αγωγιμότητα κοκκώδων μεταλλικών υμενίων

§3.1 Εισαγωγή

Στο πρώτο κεφάλαιο, παρουσιάσαμε αναλυτικά τους διάφορους μηχανισμούς αγωγιμότητας στα μέταλλα, καθώς και την μέση ελεύθερη διαδρομή σε κάθε περίπτωση.

Παρόλα αυτά, τα άμορφα, μονοκρυσταλλικά ή πολυκρυσταλλικά μεταλλικά λεπτά φιλμ παρουσιάζουν θετικό TCR. Εν αντιθέσει, έχει παρατηρηθεί ότι υπάρχουν περιπτώσεις υμενίων, που έχουν αναπτυχθεί με διάφορες τεχνικές εναπόθεσης, όπως π.χ. με απλή εξάχνωση ή με RF sputtering, και διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια εναπόθεσης, να δίνουν ένα αρνητικό TCR.

Αυτή η συμπεριφορά που έχει η ειδική αντίσταση εμφανώς δηλώνει μία διαδικασία ενεργοποίησης (activation process) των φορέων αγωγιμότητας με την θερμοκρασία. Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναλύσουμε την βασική θεωρία και τα διαφορετικά μοντέλα που μας δίνουν την αγωγιμότητα σε τέτοιες περιπτώσεις.

Τα υλικά αυτά καλούνται κοκκώδη μεταλλικά υμένια (granular metal thin films). Είναι σύνθετα υλικά που αποτελούνται από μέταλλο και διηλεκτρικό και εντάσσονται στην μεγαλύτερη κατηγορία των υλικών σε αταξία (disorder materials), όπως είναι οι άμορφοι ημιαγωγοί (amorphous semiconductors).

§3.2 Θεωρία Neugebauer - Webb

Τρεις περιοχές με διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες εμφανίζονται στα υμένια από μέταλλο. Ορίζουμε το x με τιμές από 0 έως 1, που αντιστοιχεί στο όγκο του μετάλλου ως προς το συνολικό υλικό. Ανάλογα με πόσο μεταλλικό όγκο έχουμε στο δείγμα σε σχέση με το διηλεκτρικό, δηλαδή την τιμή του x , θα βρισκόμαστε σε μία από τις παρακάτω περιοχές:

1. μεταλλική περιοχή (metallic regime)

2. μεταβατική περιοχή (transition regime)
3. διηλεκτρική περιοχή (dielectric regime)

Στην πρώτη περιοχή που είναι συνήθως για υμένα άνω των 100 nm ή 1000 Angstrom έχουμε τις συνήθεις ηλεκτρικές ιδιότητες που απαντώνται και στα bulk μέταλλα. Ωστόσο, εμφανίζεται μία μειωμένη ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων, λόγω της σκέδασης αυτών με grain boundaries ή διηλεκτρικές περιοχές που εμφανίζονται μέσα στο υλικό. Πολλά άλλα φυσικά φαινόμενα διατηρούνται, όπως είναι ο σιδηρομαγνητισμός και η υπεραγωγιμότητα.

Στην ενδιάμεση ή μεταβατική περιοχή μερικών δεκάδων nm , παρατηρείται μειωμένη αντίσταση των μεταλλικών φιλμ και TCR που τείνει στο μηδέν και σταδιακά αρνητικό.

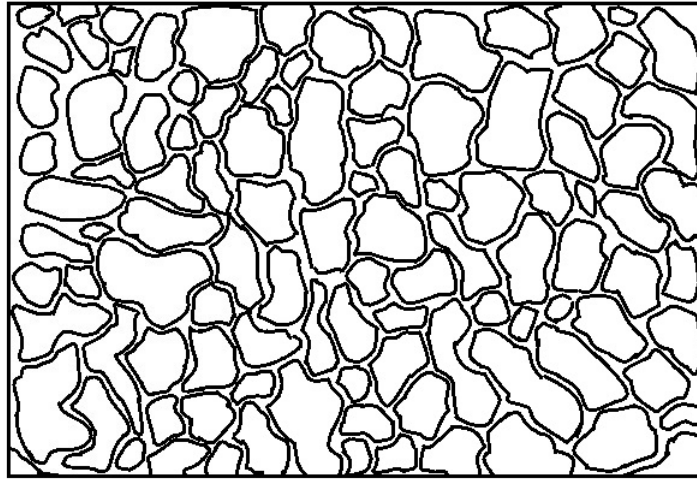
Η τελευταία περίπτωση αφορά τα υπέρλεπτα υμένα, πάχους μερικών nm ή και Angstrom , όπου εκεί έχουμε δραστηκή αύξηση της αντίστασης και αρνητικό συντελεστή αντίστασης TCR. Σε αυτό το σημείο αναφέρουμε ότι τα παραπάνω είναι τελείως χονδρικά και διαφέρουν από υλικό σε υλικό, καθώς και από την μέθοδο που έχει κατασκευαστεί το κάθε φιλμ.

Η πρώτη κύρια προσπάθεια εξήγησης του φαινομένου έγινε από τους Neugebauer, και Webb το 1962 [1]. Από παρατηρήσεις εικόνων TEM, διαπιστώθηκε ότι τα λεπτά φιλμ εμφάνιζαν ακανόνιστες νησίδες υλικού (grains or islands), εδώ θα τα ονομάζουμε σωματίδια, που χωρίζονταν με διηλεκτρικό μερικών Angstrom σχήμα 3.1.

Η θεωρία δηλώνει ότι μπορεί ένα ηλεκτρόνιο να περάσει το φράγμα δυναμικού μέσω φαινομένου σήραγγας στο γειτονικό σωματίδιο, που έτσι γίνεται αρνητικά φορτισμένο.

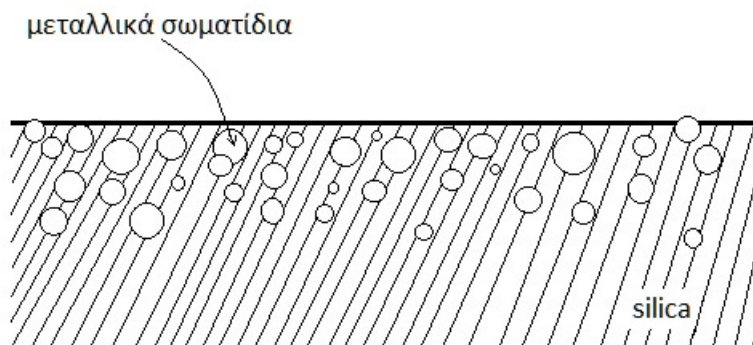
Με αυτό τον τρόπο, έχουμε αρνητικά φορτισμένα σωματίδια που ακολουθούν μία κατανομή (Boltzmann) που εξαρτάται από την θερμοκρασία.

Βάσει αυτών, ο μηχανισμός αγωγιμότητας με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου καθορίζεται από την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από ένα αρνητικό σωματίδιο σε ένα ουδέτερο ή θετικό. Η θεωρία των Neugebauer-Webb θέτει το κβαντικό φαινόμενο σήραγγας ως τον επικρατέστερο μηχανισμό, καθώς έχει προταθεί και η θερμιονική εκπομπή, υπολογίζοντας και την πιθανότητα διέλευσης του ηλεκτρονίου από το φράγμα. Όμως, η θεωρία περιορίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και για μικρά ηλεκτρικά πεδία.



Σχήμα 3.1: Απεικόνιση μεταλλικών νησίδων ακανόνιστου σχήματος. Ανάμεσα σε κάθε νησίδα μπορεί να έχουμε κενό ή διηλεκτρικό.

Στο σημείο αυτό θα κάνουμε μία παρένθεση να αναφέρουμε ότι μπορούν να σχηματιστούν και 3D δομές. Σε αυτήν την περίπτωση έχουμε σωματίδια εμβαπτισμένα σε ένα διηλεκτρικό μέσο. Αυτά στην βιβλιογραφία καλούνται cermets (ceramic - metal mixture)[2]. Δεν θα ασχοληθούμε με αυτές τις δομές σε αυτήν την εργασία. Στο σχήμα 3.2 απεικονίζεται μία 3D δομή.

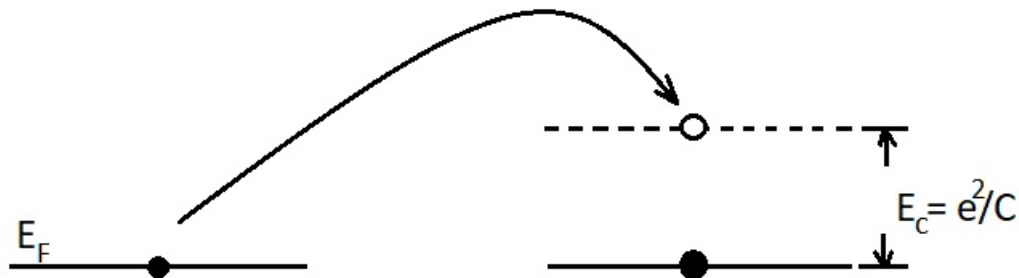


Σχήμα 3.2: Απεικόνιση μιάς δομής cermet. Στην πραγματικότητα παίρνουμε TEM εικόνες, για να διαπιστώσουμε την εγκάρσια δομή του δείγματος. Η εμβάπτιση των νανοσωματιδίων στο διηλεκτρικό γίνεται μέσω της τεχνικής ion implantation χαμηλής ενέργειας [3].

Συνεχίζοντας στους μηχανισμούς μεταφορά, για να βρούμε την αγωγιμότητα πρέπει να υπολογίσουμε την πιθανότητα διέλευσης.

Γενικά, η πιθανότητα για να μεταφερθεί ένα ηλεκτρόνιο καθορίζεται από το πάχος του φράγματος (s) μέσω της σχέσης $\exp(-const \cdot s)$.

Επίσης, μία ενέργεια εμφανίζεται λόγω του φράγματος Coulomb (Coulomb blockade). Η ενέργεια αυτή είναι ηλεκτροστατικής φύσεως και απορρέει από την αλληλεπίδραση δύο ηλεκτρονίων, λόγω της απωστικής δύναμης που δέχεται ένα ηλεκτρόνιο στο πεδίο ενός άλλου. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης Coulomb ή ενέργεια φόρτισης (charging energy) είναι e^2/C .



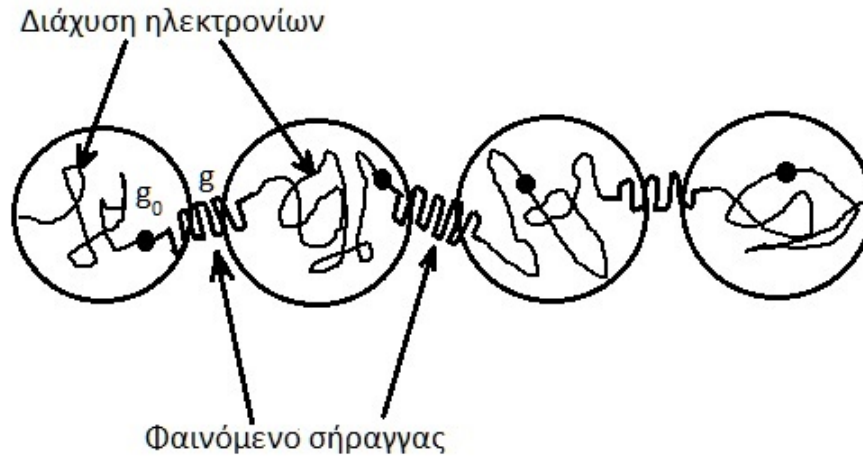
Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση του Coulomb blockade.

Στο σχήμα 3.3 φαίνεται σχηματικά το ενεργειακό επίπεδο που θα έχει το ηλεκτρόνιο στο νέο σωματίδιο (νησίδα).

Πρακτικά η ενέργεια αυτή καθορίζεται από την διάσταση και την μορφή του σωματιδίου. Στην περίπτωση που έχουμε ένα σφαιρικό κέλυφος ακτίνας R και πάχους s , η ενέργεια δίνεται από τον τύπο,

$$E_C \equiv \frac{e^2}{C} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R R + s} \quad (3.1)$$

Βάσει όλων των παραπάνω που είπαμε, τα ηλεκτρόνια θα μεταφέρονται από σωματίδιο σε σωματίδιο φτιάχνοντας ένα αγωγίμο μονοπάτι. Η συνολική αντίσταση θα είναι η αντίσταση που προκύπτει από το φαινόμενο σήραγγας και όχι από την διάχυση των ηλεκτρονίων στα σωματίδια. Στο σχήμα 3.4 φαίνεται η διαδρομή που θα έχει ένα ηλεκτρόνιο σε μία μονοδιάστατη αλυσίδα, με $g \ll g_0$.



Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση του αγωγίμου μονοπατιού.

Το μοντέλο που πρότειναν οι Neugebauer και Webb στηρίζεται σε μία αντιμετώπιση όπου σε θερμοκρασία T θα έχουμε συγκεκριμένο αριθμό σωματιδίων n από το συνολικό N που υπάρχει στο λεπτό υμένιο, όπου θα έχουν χάσει έναν φορέα αγωγιμότητας.

Αυτό είναι παρόμοιο με την θεωρία ημιαγωγών και διαφέρει από την θεωρία Mott. Η θεωρία Mott είναι ένα παρόμοιο μοντέλο αγωγιμότητας που εφαρμόζεται στους άμορφους ημιαγωγούς. Η θεωρία αυτή δίνει μία εκθετική εξάρτηση της αγωγιμότητας με την θερμοκρασία, παρόμοια με την θεωρία των Neugebauer και Webb. Ωστόσο, δεν προβλέπει μία θερμική ενεργοποίηση των φορέων.

Υπολογίζοντας τον αριθμό των ηλεκτρικών σωματιδίων που έχουν πάρει ηλεκτρόνια από τα γειτονικά ουδέτερα σωματίδια, ή έχουν δώσει, καθώς επίσης και την κινητικότητα (mobility) των φορέων αγωγιμότητας, μπορεί να βρεθεί η αγωγιμότητα σ .

Ο αριθμός των σωματιδίων γίνεται από τον παρακάτω τύπο,

$$n = N \cdot e^{-E_C/(k_B T)} = N \cdot e^{-e^2/Ck_B T} \quad (3.2)$$

όπου με N δηλώνουμε το συνολικό πλήθος των σωματιδίων και R την μέση ακτίνα τους.

Στην περίπτωση που έχουμε εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, η πιθανότητα διέλευσης ενός ηλεκτρονίου από ένα σωματίδιο σε ένα άλλο, μπορεί να αποδειχθεί ότι είναι,

$$P \approx DeR^2V = eVR^2e^{-const \cdot s} \text{ transitions} \cdot s^{-1} \quad (3.3)$$

όπου D ο συντελεστής διέλευσης και s το πάχος του φράγματος, δηλαδή η απόσταση μεταξύ των δύο σωματιδίων.

Ο χρόνος του φαινομένου (χρόνος μετάβασης) είναι το αντίστροφο αυτή της πιθανότητας,

$$\tau = \frac{1}{P} \quad (3.4)$$

και η κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητας δίνεται,

$$\mu = s^2 \cdot P = s^2 e V R^2 e^{-const \cdot s} \quad (3.5)$$

Η πυκνότητα των φορέων προκύπτει από την σχέση 3.2, αν θεωρήσουμε τον όγκο του σωματιδίου $V = R^3$.

Συνδυάζοντας τις 3.2 και 3.5 η αγωγιμότητα προκύπτει,

$$\sigma = ne\mu \simeq \frac{1}{R} s^2 e^2 D \cdot \exp\left(-\frac{e^2}{Ck_B T}\right) \Omega^{-1} \cdot cm^{-1} \quad (3.6)$$

Από τον παραπάνω τύπο μπορούμε να δούμε τις φυσικές παραμέτρους της δομής που καθορίζουν την αγωγιμότητα,

$$\sigma \sim \exp\left(-A \cdot s - \frac{e^2}{Ck_B T}\right) \quad (3.7)$$

όπου A μία σταθερά. Βάσει του τύπου 3.7 παρατηρούμε ότι όντως η αγωγιμότητα στηρίζεται σε μία διαδικασία ενεργοποίησης. Παρόλο που το μοντέλο είναι πολύ απλοϊκό, εξηγεί ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα για χαμηλά πεδία και υψηλές θερμοκρασίες.

Αποκλίσεις από το μοντέλο θα γίνονται όταν,

1. Το πλήθος των φορτισμένων σωματιδίων είναι συγκρίσιμο με το συνολικό πλήθος, τότε θα έχουμε αλληλεπίδραση μεταξύ τους,
2. Έχουμε μία κατανομή από μεγέθη σωματιδίων, που σημαίνει ένα φάσμα ενεργειών ενεργοποίησης. Η γραμμική συμπεριφορά $\ln\sigma$ με $1/T$ δεν διατηρείται.
3. Στην εφαρμογή ισχυρών ηλεκτρικών πεδίων.

Παρόλο που ο μηχανισμός αγωγιμότητας μέσω του κβαντικού φαινομένου σήραγγας εξηγεί σε ικανοποιητικό βαθμό τα πειραματικά δεδομένα για τις περισσότερες δομές λεπτών υμενίων, έχουν γίνει και υπολογισμοί για την πυκνότητα ρεύματος στην περίπτωση της θερμοϊονικής εκπομπής, κάνοντας χρήση της εξίσωσης Richardson - Dushman. Υπάρχουν μερικές δομές λεπτών φιλμ στις οποίες ευνοείται αυτού του είδους μεταφοράς φορτίου αλλά δεν θα ασχοληθούμε περαιτέρω [4].

Στην προηγούμενη θεωρία μπορούν γίνουν τροποποιήσεις [4] πάνω στον τρόπο υπολογισμού της ενέργειας ενεργοποίησης, στην επίπτωση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου στο φράγμα δυναμικού, καθώς επίσης και την εισαγωγή μεταφοράς φορτίου μέσω υποστρώματος.

Συγκεκριμένα στην τελευταία περίπτωση τέτοιου είδους αγωγιμα μονοπάτια μέσου του υποστρώματος έχουν παρατηρηθεί πειραματικά σε πολλά ερευνητικά άρθρα [5]. Η μεταφορά γίνεται πάλι μέσω του φαινομένου σήραγγας και εμφανίζεται σε δομές όπου η διαχωριστική περιοχή μεταξύ δύο σωματιδίων είναι το κενό και όχι κάποιο οξείδιο.

§3.3 Μοντέλο Abeles - Sheng

Αρχικά, το μοντέλο Abeles - Sheng προσπάθησε να εξηγήσει το μηχανισμό στην περίπτωση που έχουμε αμελητέο πλήθος φορτισμένων σωματιδίων, όταν δηλαδή $n \ll N$ [6].

Σε αυτήν την περίπτωση η μεταφορά του φορτίου γίνεται με το φαινόμενο σήραγγας υποβοηθούμενο από το ηλεκτρικό πεδίο (field-induced tunneling) ανάμεσα σε δύο ουδέτερα σωματίδια (νησίδες υλικού). Η αγωγιμότητα εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και όχι από την θερμοκρασία σύμφωνα με την σχέση,

$$\sigma_H = \sigma_0 e^{(-\varepsilon_0/\varepsilon)} \quad (3.8)$$

οι σ_0 και ε_0 διαφέρουν για κάθε λεπτό φιλμ. Εξαρτώνται από χαρακτηριστικές παραμέτρους του συστήματος, όπως το μέγεθος των μεταλλικών κόκκων (metal grain size), καθώς επίσης και από το πάχος και το ύψος του φράγματος δυναμικού που δημιουργείται μεταξύ των κόκκων.

3.3.1 Μοντέλο $T^{1/2}$

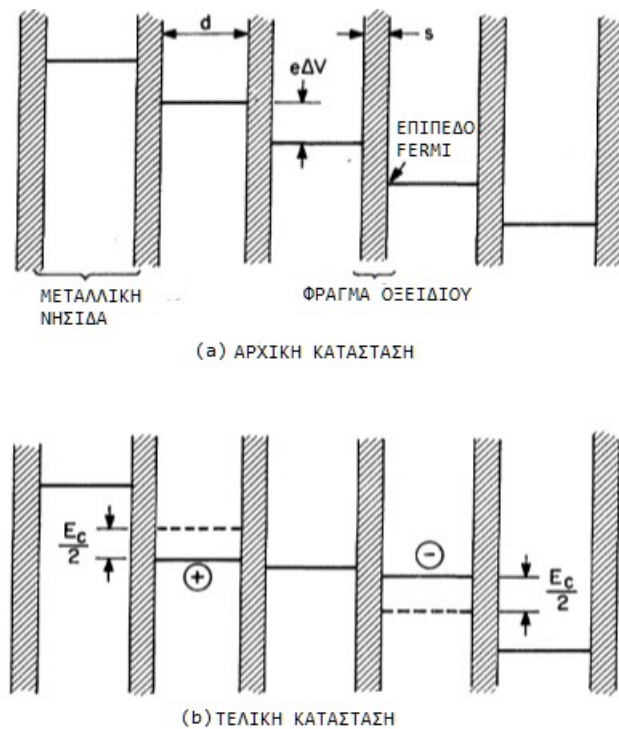
Στην περίπτωση των χαμηλών πεδίων και των υψηλών θερμοκρασιών, οι Abeles - Sheng - Coutts - Arie πρότειναν μία εξάρτηση της αγωγιμότητας διαφορετική από την θεωρία Neugebauer - Webb [7], [8], [9]. Συγκεκριμένα έδειξαν ότι $\sigma_L \sim \exp(-(T_0/T)^{1/2})$, όπου $T_0 = E_C/k_B$, μέσω μίας σειράς παραδοχών.

1. Το σύστημα των σωματιδίων χαρακτηρίζεται από το δ που είναι ο διαχωρισμός των ενεργειακών επιπέδων λόγω του μικρού όγκου των σωματιδίων (quantization of motion) και από την ενέργεια E_C . Η συνθήκη που πρέπει να ικανοποιείται είναι $\delta \ll E_C$.

2. Σε ένα σωματίδιο λαμβάνουν χώρα δύο ειδών μεταβάσεις. Η πρώτη αφορά τις εσωτερικές καταστάσεις του σωματιδίου (inter-grain) και ακολουθούν την στατιστική Fermi-Dirac και οι τελευταίες μεταξύ δύο σωματιδίων (intra-grain) και ακολουθούν την στατιστική Boltzmann.
3. Ο λόγος s/d είναι σταθερός, όπου s η απόσταση μεταξύ δύο σωματιδίων και d η διάμετρος.

Οι παραδοχές (1) και (2) είναι ίδιες με αυτές που χρησιμοποιεί η θεωρία Neugebauer - Webb. Ωστόσο, δεν λαμβάνονται υπόψιν οι εσωτερικές μεταβάσεις των ηλεκτρονίων στα σωματίδια. Το μόνο που αλλάζει ριζικά είναι η (3) παραδοχή. Η απόδειξη της στηρίζεται στην ποιοτική ανάλυση εικόνων TEM καθώς επίσης και στην εφαρμογή περιορισμού (constrain) για την ελαχιστοποίηση της αγωγιμότητας.

Το μοντέλο εξηγεί πάρα πολλά πειραματικά δεδομένα, παρόλο αυτά έχει δεχθεί κριτικές όσον αφορά την ισχύ της συνθήκης (3) [10].



Σχήμα 3.5: Το σχήμα απεικονίζει τον μηχανισμό μεταφοράς φορτίου από δύο ουδέτερα σωματίδια. Το φράγμα που χωρίζει τα σωματίδια είναι από οξείδιο [6].

Συνοψίζοντας

Το μοντέλο Abeles - Sheng - Coutts - Arie περιγράφει την αγωγιμότητα στις τρεις περιοχές

1. Μεταλλική περιοχή μέσω percolation theory [11].
2. Μεταβατική περιοχή θα έχουμε ισοδύναμη συνεισφορά στην αγωγιμότητα μέσω φαινομένου σήραγγας.
3. Διηλεκτρική περιοχή θα έχουμε μόνο αγωγιμότητα μέσω φαινομένου σήραγγας με σ_L και σ_H ανάλογα την θερμοκρασία και το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο.

3.3.2 Επισκόπηση

Υπάρχουν πολλά πειραματικά δεδομένα που το μοντέλο Abeles - Sheng - Coutts - Arie (ASCA) εξηγεί ικανοποιητικά. Ωστόσο, έχει δεχτεί κριτικές, εάν όντως ισχύει η συσχέτιση (correlation) $s/d = \text{σταθερό}$ [12], [10].

Εδώ θα αναφέρουμε ότι γενικά επικρατεί η περιγραφή των πειραματικών δεδομένων με μία σχέση της μορφής $1/T^\gamma$, όπου $1/3 < \gamma < 1$. Η θεωρητική ερμηνεία είναι μάλλον ασαφής και εξαρτάται από την μορφή-σχήμα των νησίδων ή σωματιδίων που τα ονομάζαμε εδώ, καθώς και από την κατανομή της απόστασης και της διαμέτρου αυτών. Μερικά μοντέλα που δίνουν μία διαφορετική περιγραφή του φαινομένου της αγωγιμότητας αναλύονται σε πιο προχωρημένα άρθρα [13].

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] M. B. Neugebauer, C. A.; Webb. **Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films.** *Journal of Applied Physics*, 33, 1962. DOI: [10.1063/1.1728531](https://doi.org/10.1063/1.1728531).
- [2] J.E. Morris, A. Mello, and C.J. Adkins. **Electrical Conduction in Granular Metal Films.** *MRS Proceedings*, 195:181, 1990. DOI: [10.1557/PROC-195-181](https://doi.org/10.1557/PROC-195-181).
- [3] M Bayle, J Grisolia, G Benassayag, B Pecassou, Caroline Bonafos, Patrizio Benzo, Fabrice Gourbilleau, and Robert Carles. **Electron transport through a metallic nanoparticle assembly embedded in SiO₂ and SiN_x by low energy ion implantation.** *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 12:1328–1332, 09 2015. DOI: [10.1002/pssc.201510147](https://doi.org/10.1002/pssc.201510147).
- [4] R. M. Hill. **Electrical Conduction in Ultra Thin Metal Films. I. Theoretical.** *Proceedings Mathematical Physical & Engineering Sciences*, 309, 03 1969. DOI: [10.1098/rspa.1969.0048](https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0048).
- [5] R. M. Hill. **Electrical Conduction in Ultra Thin Metal Films. II. Experimental.** *Proceedings Mathematical Physical & Engineering Sciences*, 309, 03 1969. DOI: [10.1098/rspa.1969.0049](https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0049).
- [6] B. Sheng, Ping; Abeles. **Voltage-Induced Tunneling Conduction in Granular Metals at Low Temperatures.** *Physical Review Letters*, 28, 1 1972. DOI: [10.1103/PhysRevLett.28.34](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.28.34).
- [7] Ping Sheng, B. Abeles, and Arie Y. **Hopping Conductivity in Granular Metals.** *Physical Review Letters*, 31, Jul 1973. DOI: [10,1103/PhysRevLett.31.44](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.31.44).
- [8] B. Abeles, Ping Sheng, M.D. Coutts, and Y. Arie. **Structural and electrical properties of granular metal films.** *Advances in Physics*, 24 (3):407–461, 1975. DOI: [10.1080/00018737500101431](https://doi.org/10.1080/00018737500101431).
- [9] Ping Sheng and Benjamin Abeles. **Temperature dependence of the electrical conductivity of granular metal films.** *Thin Solid Films*, 41(2):L39 – L42, 1977. ISSN 0040-6090. DOI: [10.1016/0040-6090\(77\)90392-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(77)90392-3).

- [10] J.E. Morris, A. Mello, and C.J. Adkins. **Electrical Conduction in Granular Metal Films.** *MRS Proceedings*, 195:181, 1990. DOI: [10.1557/PROC-195-181](https://doi.org/10.1557/PROC-195-181).
- [11] Scott Kirkpatrick. **Percolation and Conduction.** *Rev. Mod. Phys.*, 45: 574–588, Oct 1973. DOI: [10.1103/RevModPhys.45.574](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574).
- [12] C J Adkins. **Microscopic aspects of conduction in discontinuous metal systems.** *Journal of Physics C Solid State Physics*, 15, 12 1982. DOI: [10.1088/0022-3719/15/35/012](https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/35/012).
- [13] C. J. Pollak, M.; Adkins. **Conduction in granular metals.** *Philosophical Magazine B*, 65, 04 1992. DOI: [10.1080/13642819208204926](https://doi.org/10.1080/13642819208204926).

Ανάλυση αποτελεσμάτων

§4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο παραθέτουμε τις μετρήσεις για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των υμενίων αφνίου με την μέθοδο Van der Pauw καθώς επίσης και τις μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε σε χαμηλές θερμοκρασίες με την χρήση του υγρού αζώτου.

Εκτός από τα νανοκρυσταλλικά, συνθέσαμε και άμορφα υμένια για να έχουμε ένα σημείο αναφοράς για την ειδική αντίσταση. Συγκεκριμένα, όπως αναλύσαμε και στο 1ο κεφάλαιο, τα άμορφα υμένια εμφανίζουν μεγαλύτερη ειδική αντίσταση, κάτι που θα το διαπιστώσουμε και από τις μετρήσεις.

Όσον αφορά τις μετρήσεις Van der Pauw, για να βρούμε τους γεωμετρικούς παράγοντες f_a , f_b για κάθε τιμή του ρεύματος και για κάθε δείγμα που μετρήσαμε, χρησιμοποιούμε την εξίσωση 2.15. Αυτή η εξίσωση λύνεται αριθμητικά με την μέθοδο του *Newton – Raphson*.

Η μέθοδο *Newton – Raphson* χρησιμοποιείται για την εύρεση των ριζών της εξίσωσης $f(x) = 0$, δίνοντας μία αρχική εκτίμηση για την τιμή της ρίζας. Για την εύρεση αυτών των ριζών χρησιμοποιήσαμε την γλώσσα προγραμματισμού Python και τις βιβλιοθήκες `numpy` και `scipy`. Το παρακάτω πρόγραμμα είναι αυτό που πήραμε τους παράγοντες f_a, f_b . Η μεταβλητή q που φαίνεται στο παρακάτω πρόγραμμα είναι η αντίστοιχη μεταβλητή Q που ορίσαμε στο 2ο κεφάλαιο.

Για να προσδιορίσουμε την αρχική εκτίμηση για την ρίζα ξέρουμε ότι η μέγιστη τιμή που μπορεί να πάρει ο γεωμετρικός παράγοντας f είναι η μονάδα που αντιστοιχεί στην τέλεια συμμετρική επιφάνεια. Βάσει αυτού φτιάξαμε μία λίστα με τιμές κοντά αλλά κάτω από την μονάδα ως αρχικές εκτιμήσεις για την ρίζα.

Στην περίπτωση που το πρόγραμμα δεν σύγκλινε σε μία ρίζα, εμφανίζε `Runtime error`. Με ένα μπλοκ `try-catch` πιάναμε αυτό το σφάλμα και συνεχίζαμε με την επόμενη εκτίμηση. Για αυτό το λόγο, συγκεντρώσαμε τις εκτιμήσεις σε μία δομή δεδομένων τύπου λίστα.

Επίσης, στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται το σχηματικό των δειγμάτων καθώς και οι θέσεις των ακιδών στις μετρήσεις Van der Pauw. Αυτές βρίσκονται στην περιφέρεια όπως απαιτείται από την μέθοδο.

```

import numpy as np
from scipy import optimize

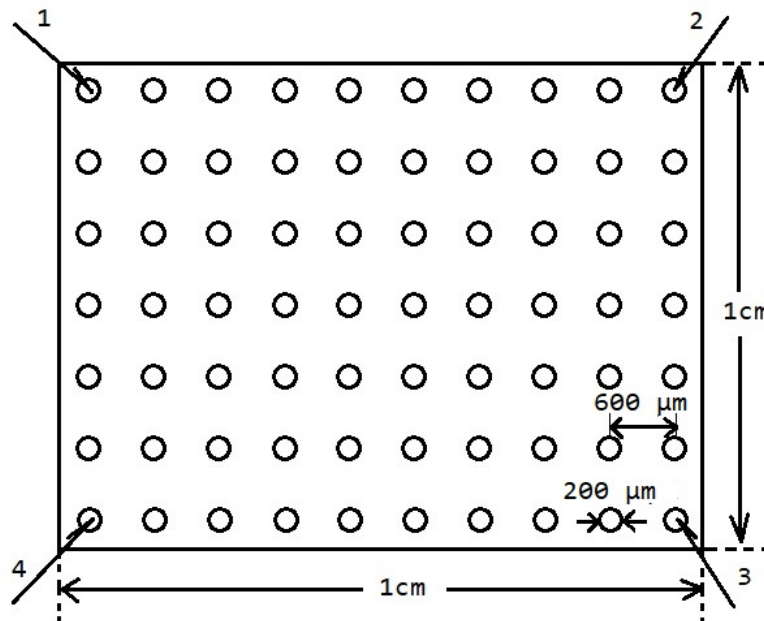
q = 1.05095

def func(x):
    return (q - 1) / (q + 1) - (x / np.log(2)) * np.arccosh(0.5 *
        np.exp(np.log(2) / x))

i = 0
for x0 in [0.99, 0.9991, 0.992, 0.993, 0.9994, 0.9959, 0.996, 0.997,
    0.998, 0.9998, 1.00]:
    try:
        i = i + 1
        root = optimize.newton(func, x0)
    except RuntimeError:
        pass

print(root)

```



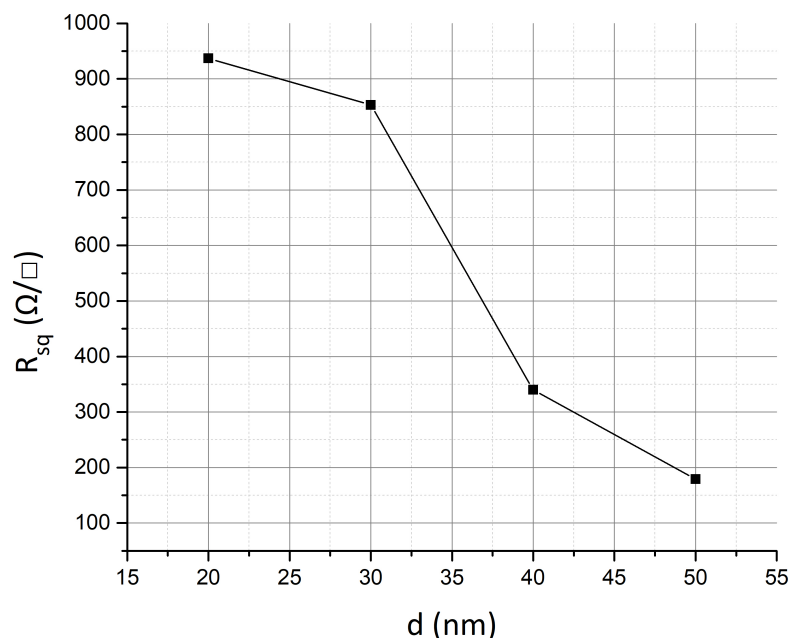
Σχήμα 4.1: Το σχηματικό των δειγμάτων που φτιάξαμε στο εργαστήριο καθώς και οι θέσεις των τεσσάρων ακίδων για μετρήσεις Van der Pauw. Οι κύκλοι αναπαριστούν τις επαφές χρυσού. Στο σχήμα δεν τηρείται η αναλογία μεταξύ του μεγέθους και της απόστασης των επαφών με το συνολικό δείγμα.

§4.2 Δείγματα χωρίς θέρμανση του υποστρώματος

Με αυτή την τεχνική φτιάξαμε 5 δείγματα, ξεκινώντας από τα 10 nm μέχρι τα 50 nm. Για την περίπτωση των 10 nm δεν ήταν δυνατό να μετρήσουμε μία επιφανειακή αντίσταση. Αυτό οφειλόταν στο γεγονός ότι δεν είχε δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο υμένιο σε όλη την επιφάνεια του δείγματος. Όσον αφορά τα άλλα δείγματα, δεν εμφάνιζαν κρυσταλλική δομή όπως είδαμε και στις εικόνες TEM, ήταν άμορφα. Η επιφανειακή αντίσταση μειωνόταν με την αύξηση του πάχους του υμενίου. Αυτό είναι λογικό αν θεωρήσουμε ότι πρέπει να ισχύει η εξίσωση $\rho = R_{sq} \cdot d$, όπου ρ σταθερό στην ιδανική περίπτωση.

Στο σχήμα 4.2 φαίνεται επιφανειακή αντίσταση συναρτήσει του πάχους των δειγμάτων. Οι μέσες τιμές για το εύρος ρεύματος 500 nA–1 mA είναι,

1. Δείγμα πάχους 20 nm, $R_{sq} = 937 \text{ } \Omega/\square$
2. Δείγμα πάχους 30 nm, $R_{sq} = 853 \text{ } \Omega/\square$
3. Δείγμα πάχους 40 nm, $R_{sq} = 340 \text{ } \Omega/\square$
4. Δείγμα πάχους 50 nm, $R_{sq} = 179 \text{ } \Omega/\square$



Σχήμα 4.2: Στην γραφική παράσταση παρουσιάζεται η πτώση της επιφανειακής αντίστασης συναρτήσει του πάχους για τα άμορφα υμένια αφνίου.

Η μέση τιμή της ειδικής αντίστασης που προκύπτει και από τις παραπάνω μετρήσεις είναι $\langle\rho\rangle = 16.7\mu\Omega \cdot m$. Αυτή είναι κατα δύο με τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την τιμή $\rho = 331 n\Omega \cdot m$ για bulk κρύσταλλο.

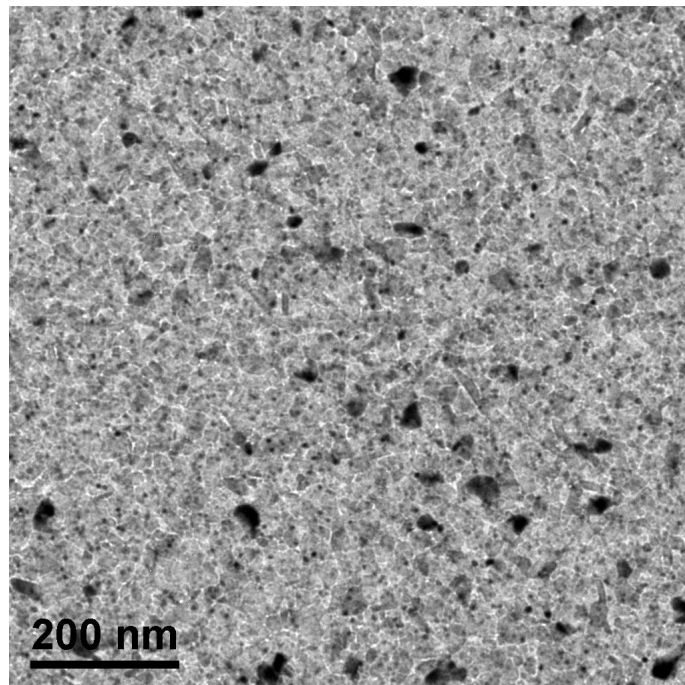
§4.3 Νανοκρυσταλλικά υμένια αφνίου

Στη διάρκεια της εναπόθεσης θερμάναμε το υπόστρωμα σε θερμοκρασίες $T = 300^\circ\text{C}$ και $T = 200^\circ\text{C}$. Σε κάθε περίπτωση φτιάξαμε τρία δείγματα των 20 nm, 10 nm και 5 nm. Με αυτό το τρόπο πετύχαμε την δημιουργία νανοκρυστάλλων στο μέταλλο. Το συμπέρασμα αυτό υποστηρίζεται από τις εικόνες ηλεκτρονιοακής μικροσκοπίας.

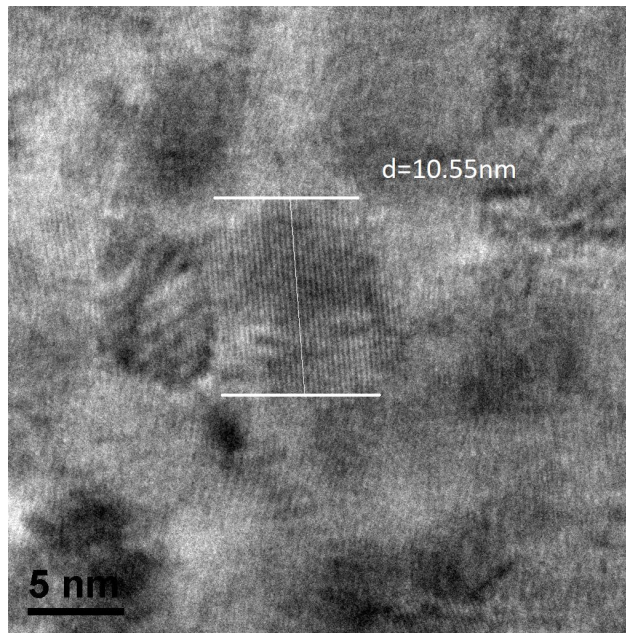
4.3.1 Εικόνες ηλεκτρονιοακής μικροσκοπίας HRTEM

Για τον δομικό χαρακτηρισμό πήραμε εικόνες HRTEM για τα δείγματα των 20 nm, $T = 300^\circ\text{C}$ και 10 nm, $T = 300^\circ\text{C}$, καθώς επίσης και για το δείγμα των 10 nm, $T = 200^\circ\text{C}$.

Δείγμα 20 nm, $T = 300^\circ\text{C}$

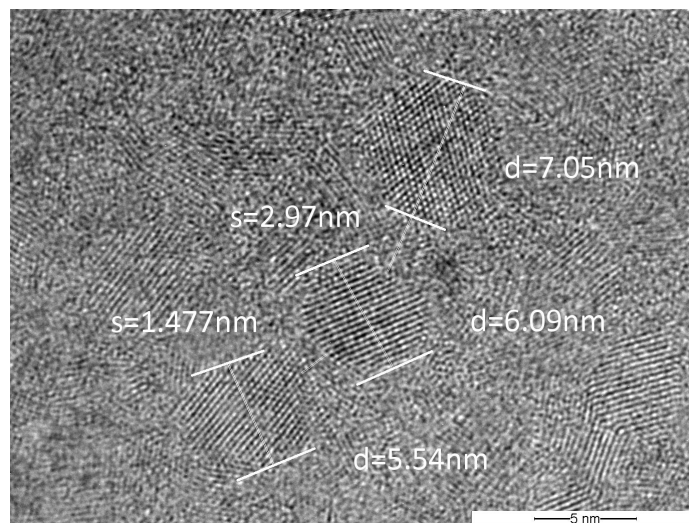


Σχήμα 4.3: Εικόνα HRTEM υπό κάτοψη για το δείγμα 20 nm, $T = 300^\circ\text{C}$. Από αυτήν την εικόνα μπορούμε να καταλάβουμε ότι το υμένιο έχει κρυσταλλωθεί.



Σχήμα 4.4: Εικόνα HRTEM υπό κάτοψη για το δείγμα 20 nm , $T = 300^\circ\text{C}$. Στην εικόνα φαίνεται η διάμετρος $d \approx 10\text{ nm}$ του νανοκρυστάλλου.

Δείγμα 10 nm , $T = 300^\circ\text{C}$



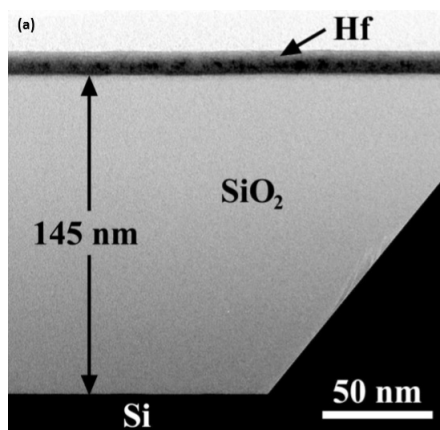
Σχήμα 4.5: Εικόνα HRTEM για το δείγμα 10 nm , $T = 300^\circ\text{C}$. Στην εικόνα φαίνονται η διάσταση d και η διαχωριστή απόσταση s των νανοκρυστάλλων.

Τις τιμές για την διάσταση και την απόσταση των νανοκρυστάλλων από τις εικόνες HRTEM θα χρησιμοποιήσουμε στην συνέχεια να υπολογίσουμε την ενέργεια φόρτισης.

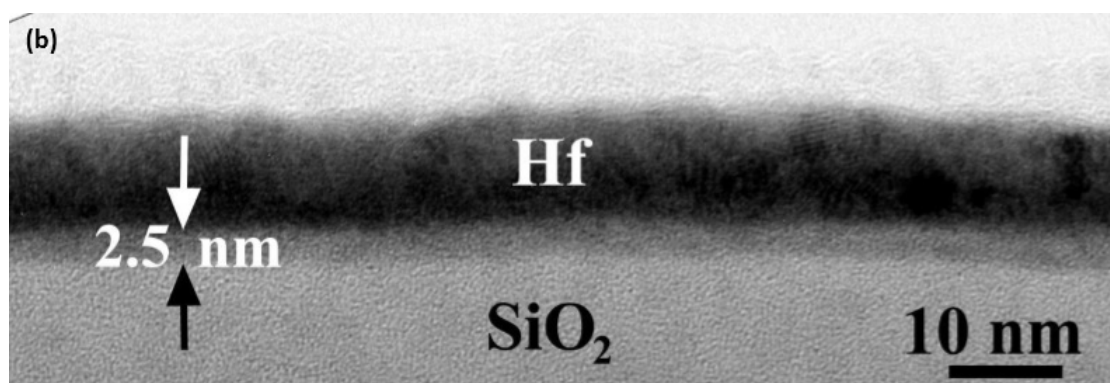
4.3.2 Εικόνες HRTEM εγκάρσια τομής

Εκτός από τις προηγούμενες εικόνες HRTEM που παρουσιάστηκαν, είχαμε και την δυνατότητα να πάρουμε και εικόνες HRTEM εγκάρσια τομής για τα δείγματα των 10 nm , $T = 300^\circ\text{C}$ και 10 nm , $T = 200^\circ\text{C}$. Στις παρακάτω εικόνες θα δούμε ότι τα δείγματα δεν έχουν κρυσταλλωθεί σε όλο το πάχος τους.

Δείγμα 10 nm , $T = 300^\circ\text{C}$



Σχήμα 4.6: Δείγμα 10 nm , $T = 300^\circ\text{C}$: Στην εικόνα παρουσιάζεται το υμένιο αφνίου πάνω στο υπόστρωμα του SiO_2 .

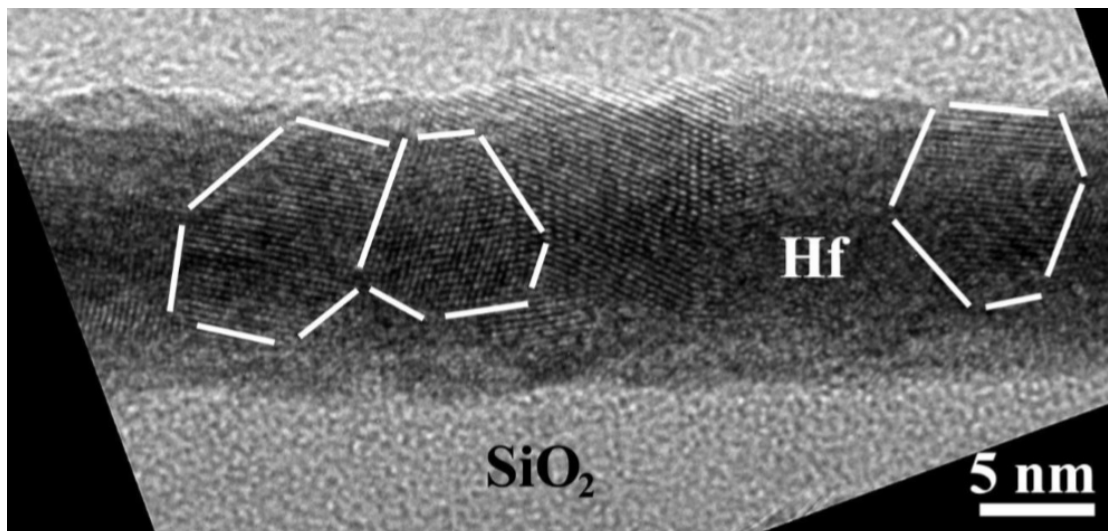


Σχήμα 4.7: Δείγμα 10 nm , $T = 300^\circ\text{C}$: Σε αυτήν την εικόνα μπορούμε να ξεχωρίσουμε το πάχος του στρώματος από άμορφο άφνιο το οποίο είναι πιο ανοιχτόχρωμο, δεικνύεται και με τα βελάκια.

Μία σημαντική πληροφορία που μπορούμε να πάρουμε από την εικόνα 4.7 είναι το ακριβές πάχος του υμενίου. Αυτό είναι $d = (12 \pm 0.43)\text{ nm}$. Στο εργαστήριο, όταν θέλουμε να ξεκινήσουμε μία διαδικασία εναπόθεσης, βλέπουμε από αισθητήρες τον ρυθμό εναπόθεσης και υπολογίζουμε τον χρόνο που θα αφήσουμε το υπόστρωμα εκτεθειμένο στα σωματίδια αφνίου. Στην συνέχεια μπορούμε να κάνουμε

μία καλή εκτίμηση του πάχους με SEM εικόνες μικροσκοπίας (Scanning Electron Microscopy) ή με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης AFM (Atomic Force Microscopy). Από τα παραπάνω ο πιο ακριβής τρόπος προσδιορισμού του πάχους είναι με εικόνες HRTEM εγκάρσιας τομής.

Επίσης, μπορούμε να καθορίσουμε και την τραχύτητα της επιφάνειας. Η rms (root mean square) τραχύτητα είναι $d_{rg} = 0.40 \text{ nm}$. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.7, έχει δημιουργηθεί και ένα στρώμα άμορφου αφνίου. Το πάχος του άμορφου αφνίου είναι $d_{am} = 2.5 \text{ nm}$. Αυτό το στρώμα έχει αναπτυχθεί πριν την κρυσταλλοποίηση του υμενίου και πρόκειται για το στρώμα πυρηνοποίησης (nucleation layer).

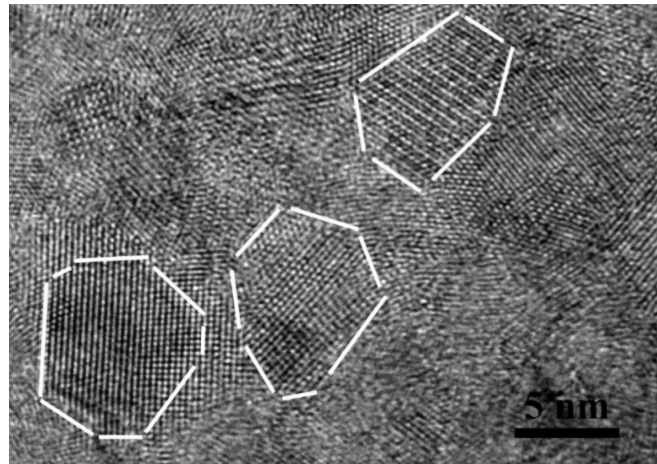


Σχήμα 4.8: Δείγμα 10 nm , $T = 300^\circ\text{C}$: Στην εικόνα αυτή μπορούμε να προσδιορίσουμε την ακτίνα των νανοκρυστάλλων, $R \approx 3.5 \text{ nm}$.

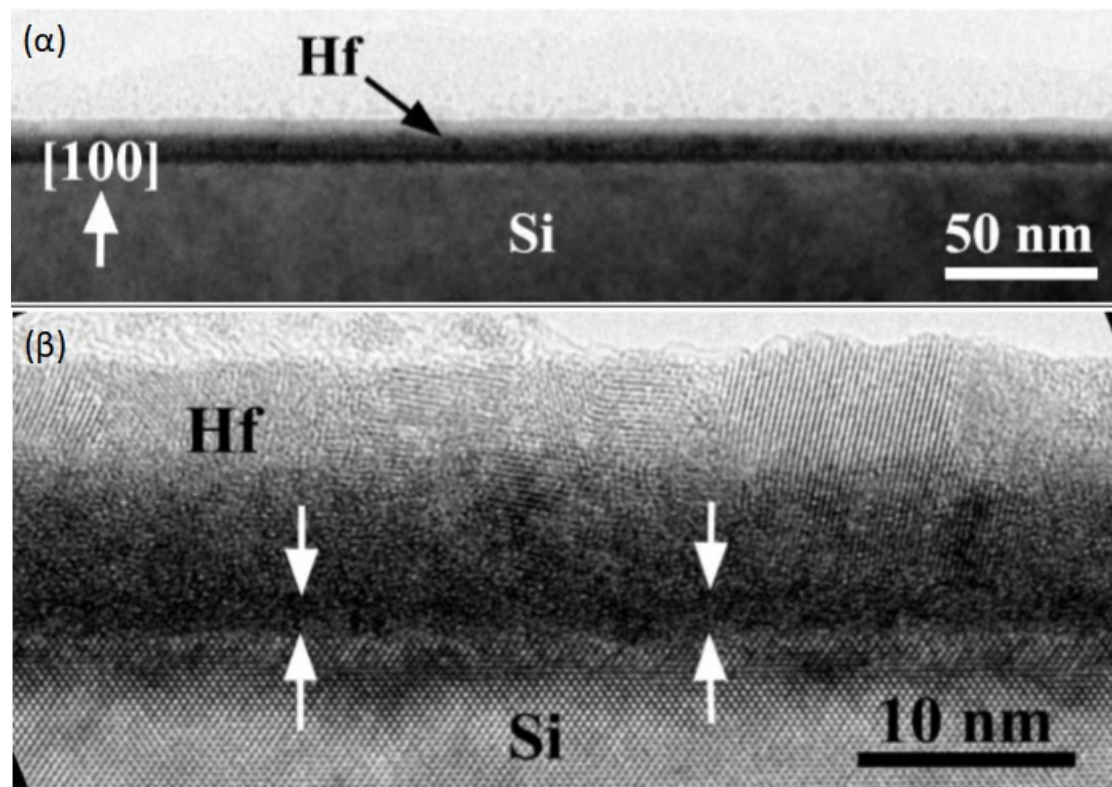
Στην εικόνα 4.8 φαίνονται σε εγκάρσια τομή οι νανοκρύσταλλοι. Αυτοί έχουν διάμετρο περίπου όσο είναι το πάχος του υμενίου. Αυτή η διαπίστωση είναι σημαντική διότι στην περίπτωση των δειγμάτων των 5 nm δεν διαθέτουμε εικόνες HRTEM, ωστόσο είναι αναγκαίο να έχουμε μία εκτίμηση για την ακτίνα των νανοκρυστάλλων. Βάσει των προηγούμενων, αναμένουμε οι νανοκρύσταλλοι των δειγμάτων των 5 nm να έχουν ακτίνα $R \approx 2.5 \text{ nm}$.

Δείγμα 10 nm , $T = 200^\circ\text{C}$

Επιπροσθέτως, διαθέτουμε εικόνες HRTEM για το δείγμα των 10 nm , $T = 200^\circ\text{C}$. Το υμένιο αυτό έχει νανοκρύσταλλους στο ίδιο σχήμα και μέγεθος με το αντίστοιχο στους 300°C . Στην εικόνα 4.11 φαίνονται οι νανοκρύσταλλοι. Το δείγμα των 200°C , είναι πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου Si(100). Στις εικόνες HRTEM δηλώνεται με βελάκι και ο προσανατολισμός των επιπέδων (100) του πυριτίου.



Σχήμα 4.9: Δείγμα 10 nm , $T = 200^\circ\text{C}$: Εικόνα HRTEM υπό κάτοψη. Σε αυτήν έχουν κυκλωθεί οι νανοκρύσταλλοι αφνίου, οι οποίοι έχουν την ίδια διάμετρο με αυτά του δείγματος των 10 nm , $T = 300^\circ\text{C}$.

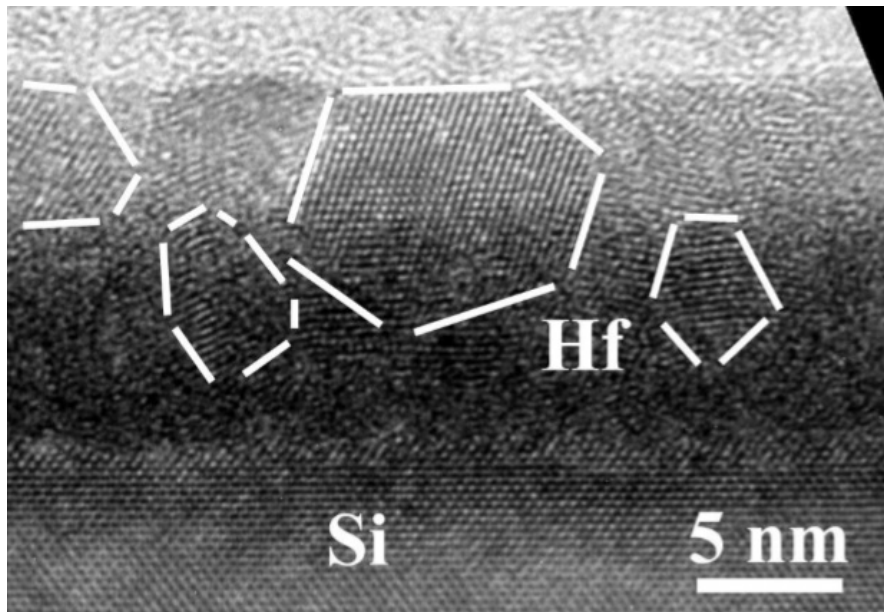


Σχήμα 4.10: Δείγμα 10 nm , $T = 200^\circ\text{C}$: Εικόνα HRTEM εγκάρσιας τομής. Σε αυτήν δεικνύεται με βελάκια το στρώμα άμορφου αφνίου.

Στην εικόνα 4.10 φαίνεται η εγκάρσια τομή του δείγματος. Το πάχος του υμενίου υπολογίζεται $d = (12 \pm 0.25)\text{ nm}$, με rms τραχύτητα $d_{rg} = 0.22\text{ nm}$. Αυτή είναι μικρότερη σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα στους 300°C .

Επίσης, και εδώ παρατηρούμε άμορφο στρώμα αφνίου στην διεπιφάνεια με το Si. Το στρώμα αυτό έχει πάχος $d_{am} = 2.5\text{ nm}$. Στην

εικόνα 4.10 φαίνεται η ομοιότητα που έχουν οι νανοκρύσταλλοι με αυτούς του δείγματος 10 nm , $T = 300^\circ\text{C}$.



Σχήμα 4.11: Δείγμα 10 nm , $T = 200^\circ\text{C}$: Εικόνα HRTEM εγκάρσιας τομής. Στην εικόνα οι μεγαλύτεροι νανοκρύσταλλοι έχουν ακτίνα $R \approx 3.5\text{ nm}$.

§4.4 Επιφανειακή αντίσταση νανοκρυσταλλικών υμενίων

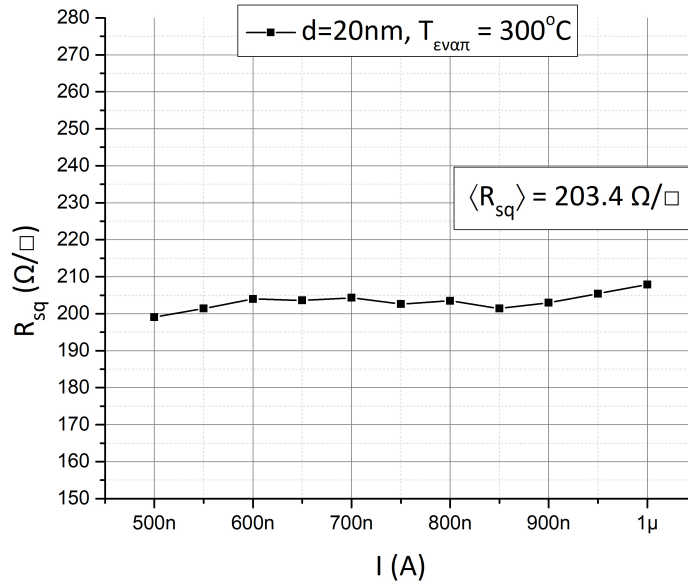
Στην ενότητα αυτή θα παρουσιάσουμε τις μετρήσεις για την επιφανειακή αντίσταση. Από αυτές μπορούμε να καταλάβουμε πόσο αγωγίμο είναι το υλικό και στην περίπτωση των δειγμάτων των 5 nm αν είναι κλειστό το υμένιο. Επίσης, στο τέλος θα συγκρίνουμε την ειδική αντίσταση με αυτήν των άμορφων υμενίων αφνίου και την τιμή του κρυσταλλικού αφνίου από την βιβλιογραφία.

Οι μετρήσεις έγιναν στο εύρος ρευμάτων από 500 nA μέχρι 1 mA και από αυτές υπολογίσαμε την μέση τιμή. Για μετρήσεις κάτω από 500 nA είχαμε παρασιτικό θόρυβο του ίδιου μεγέθους με την μετρούμενη τάση και για ρεύματα μεγαλύτερα των 1 mA είχαμε μεγάλες αποκλίσεις στις μετρούμενες τάσεις.

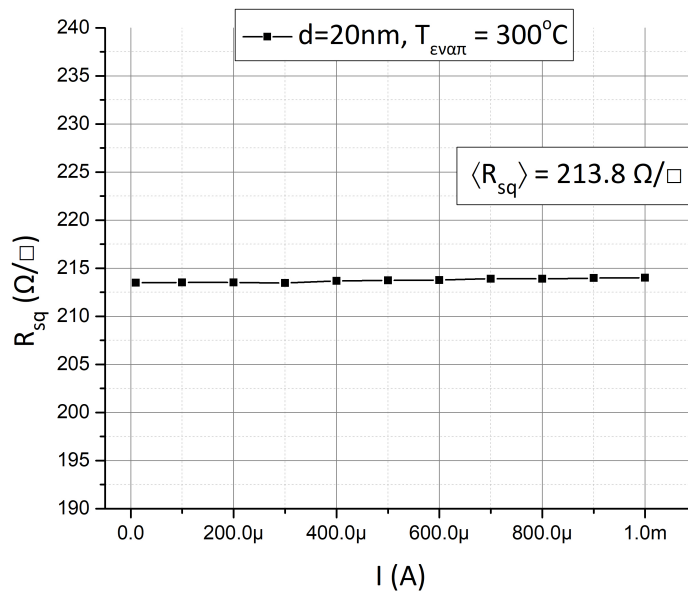
4.4.1 Δείγμα πάχους 20 nm , θερμοκρασία 300°C

Η μέση τιμή της επιφανειακής αντίστασης είναι $\langle R_{sq} \rangle = (208.5 \pm 5.6)\Omega/\square$. Η ειδική αντίσταση είναι $\rho = 2085\text{ n}\Omega \cdot m$, και η ειδική αγωγιμότητα $\sigma = 0.48 \cdot 10^6\text{ S/m}$.

Στις παρακάτω γραφικές παρατηρούμε την διαφορά που έχουν οι δύο αντιστάσεις για ρεύματα στα nA και μA . Η διαφορά οφείλεται ότι στα μικρά ρεύματα, οι μετρούμενες τάσεις περιέχουν σφάλμα (παρασιτικό θόρυβο) από το περιβάλλον το οποίο γίνεται όλο και πιο σημαντικό για χαμηλές τάσεις.



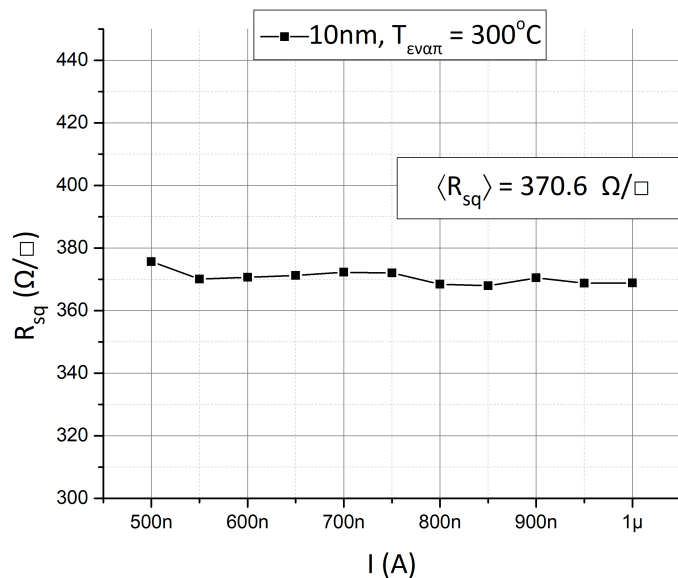
Σχήμα 4.12: Δείγμα πάχους 20 nm, $T = 300^\circ C$. Για nA έχουμε μέση αντίσταση $\langle R_{sq} \rangle = (203.4 \pm 2.3)\Omega/\square$.



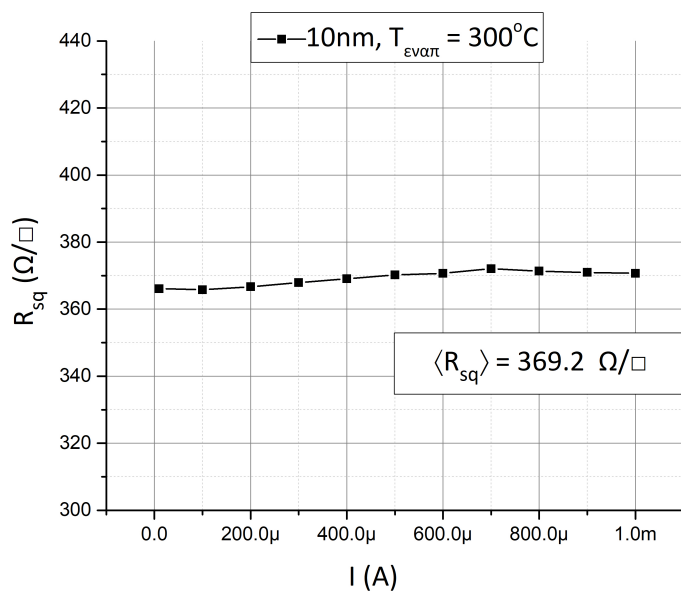
Σχήμα 4.13: Δείγμα πάχους 20 nm, $T = 300^\circ C$. Για μA έχουμε μέση αντίσταση $\langle R_{sq} \rangle = (213.8 \pm 0.2)\Omega/\square$.

4.4.2 Δείγμα πάχους 10 nm, θερμοκρασία 300 °C

Η μέση τιμή της επιφανειακής αντίστασης είναι $\langle R_{sq} \rangle = (369.9 \pm 2.3) \Omega/\square$. Η ειδική αντίσταση είναι $\rho = 3699 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ και ειδική αγωγιμότητα είναι $\sigma = 0.27 \cdot 10^6 \text{ S/m}$.



Σχήμα 4.14: Δείγμα πάχους 10 nm, $T = 300^\circ\text{C}$. Για nA έχουμε μέση αντίσταση $\langle R_{sq} \rangle = (370.6 \pm 2.2) \Omega/\square$.

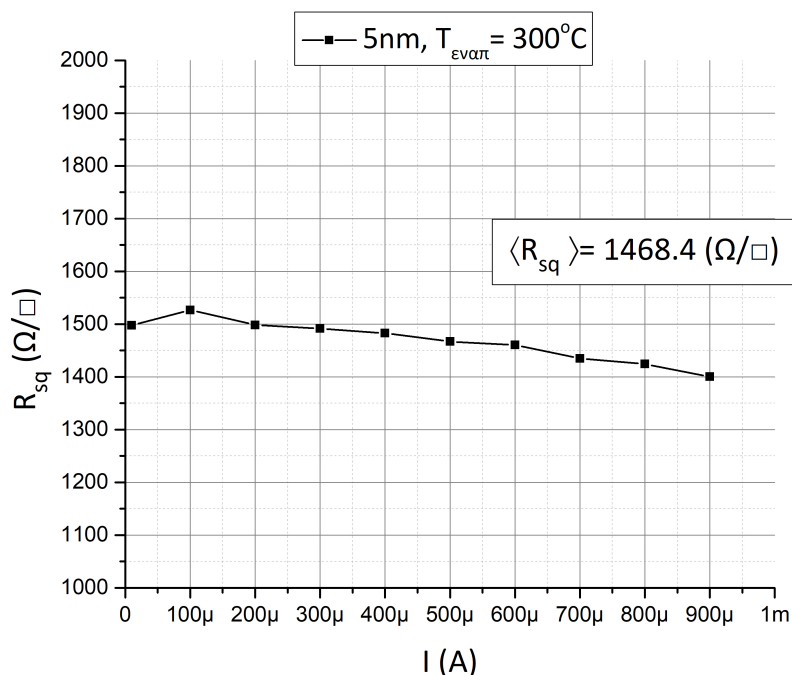


Σχήμα 4.15: Δείγμα πάχους 10 nm, $T = 300^\circ\text{C}$. Για mA έχουμε μέση αντίσταση $\langle R_{sq} \rangle = (369.2 \pm 2.2) \Omega/\square$.

4.4.3 Δείγμα πάχους 5 nm, θερμοκρασία 300 °C

Το ελάχιστο πάχος που μπορούσαμε να πάρουμε με την τεχνική RF sputtering είναι 5 nm. Η μέση τιμή της επιφανειακής αντίστασης είναι $\langle R_{sq} \rangle = (1468.4 \pm 39) \Omega/\square$. Η ειδική αντίσταση είναι $\rho = 7342 \text{ n}\Omega \cdot m$ και η ειδική αγωγιμότητα $\sigma = 0.14 \cdot 10^6 \text{ S/m}$.

Επίσης, σε αυτό το δείγμα δεν καταφέραμε να μετρήσουμε την επιφανειακή αντίσταση για nA, λόγω του μεγάλου παρασιτικού θορύβου.

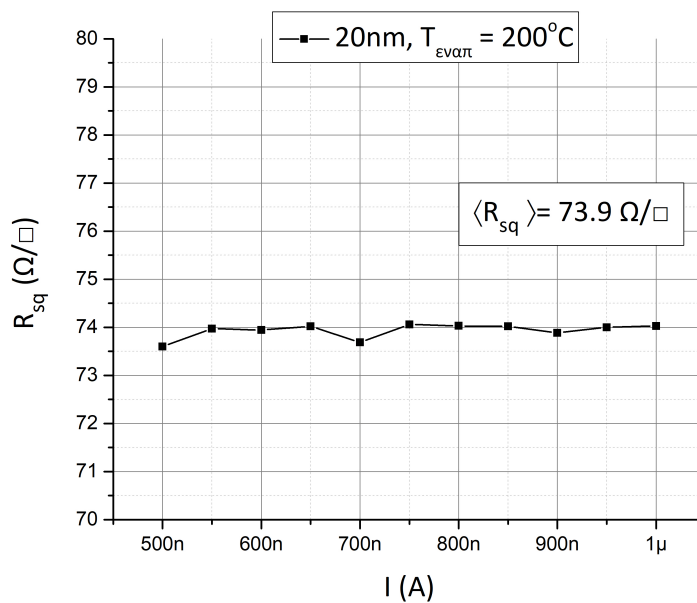


Σχήμα 4.16: Δείγμα πάχους 5 nm, $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Για μA έχουμε μέση αντίσταση $\langle R_{sq} \rangle = (1468.4 \pm 39) \Omega/\square$.

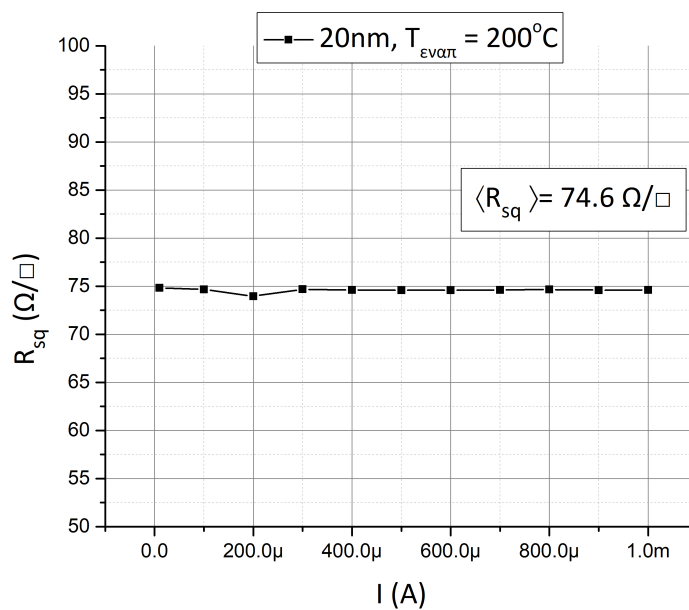
Αυτό που παρατηρούμε είναι η αύξηση της ειδικής αντίστασης. Αυτό είναι λογικό, αν σκεφτούμε ότι το ρ πρέπει να είναι σταθερό για δεδομένο κρυσταλλικό μέταλλο και σε δεδομένη θερμοκρασία. Στην πράξη, η ρ δεν είναι σταθερή επειδή το υμένιο μπορεί να οξειδωθεί κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης. Ακόμα, άλλα μέταλλα που υπάρχουν στο θάλαμο από προηγούμενες εναποθέσεις μπορεί να εισχωρήσουν στο υμένιο ως ακαθαρσίες.

4.4.4 Δείγμα πάχους 20 nm, θερμοκρασία 200 °C

Σε αυτό το δείγμα βρήκαμε μία πολύ χαμηλή επιφανειακή αντίσταση σε σχέση με το αντίστοιχο στους 300 °C. Συγκεκριμένα η μέση τιμή είναι $\langle R_{sq} \rangle = (74.2 \pm 0.4) \Omega/\square$, η ειδική αντίσταση είναι $\rho = 1484 \text{ n}\Omega \cdot m$ και η ειδική αγωγιμότητα είναι $\sigma = 0.67 \cdot 10^6 \text{ S/m}$.



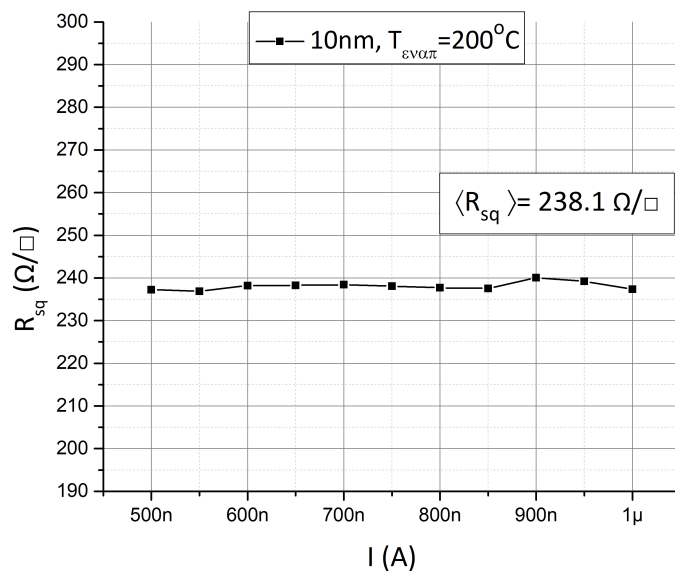
Σχήμα 4.17: Δείγμα πάχους 20 nm, $T = 200^\circ\text{C}$. Για nA έχουμε μέση αντίσταση $\langle R_{sq} \rangle = (73.9 \pm 0.1)\Omega/\square$.



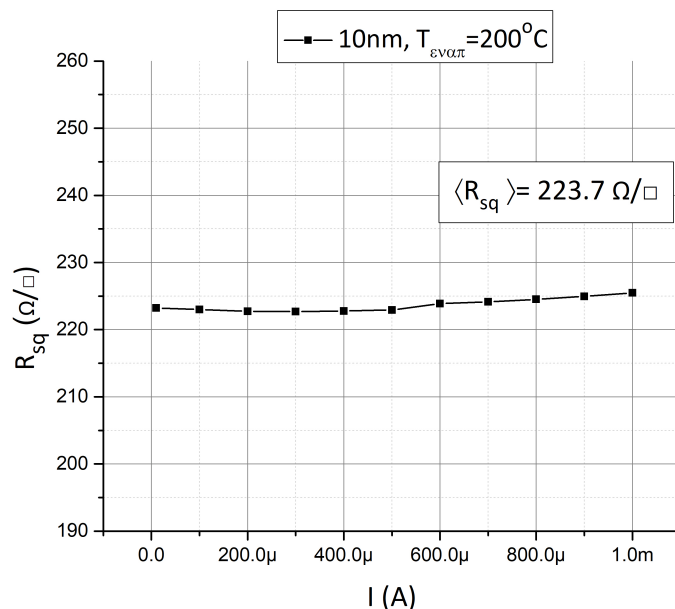
Σχήμα 4.18: Δείγμα πάχους 20 nm, $T = 200^\circ\text{C}$. Για μA έχουμε μέση αντίσταση $\langle R_{sq} \rangle = (74.6 \pm 0.2)\Omega/\square$.

4.4.5 Δείγμα πάχους 10 nm, θερμοκρασία 200 °C

Η μέση επιφανειακή αντίσταση για το δείγμα 10 nm, $T = 200^{\circ}\text{C}$ είναι $\langle R_{sq} \rangle = (230.9 \pm 7.4) \Omega/\square$. Η ειδική αντίσταση είναι $\rho = 2309 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ και η ειδική αγωγιμότητα $\sigma = 0.43 \cdot 10^6 \text{ S/m}$.



Σχήμα 4.19: Δείγμα πάχους 10 nm, $T = 200^{\circ}\text{C}$. Για nA έχουμε μέση αντίσταση $\langle R_{sq} \rangle = (238.1 \pm 0.9) \Omega/\square$.



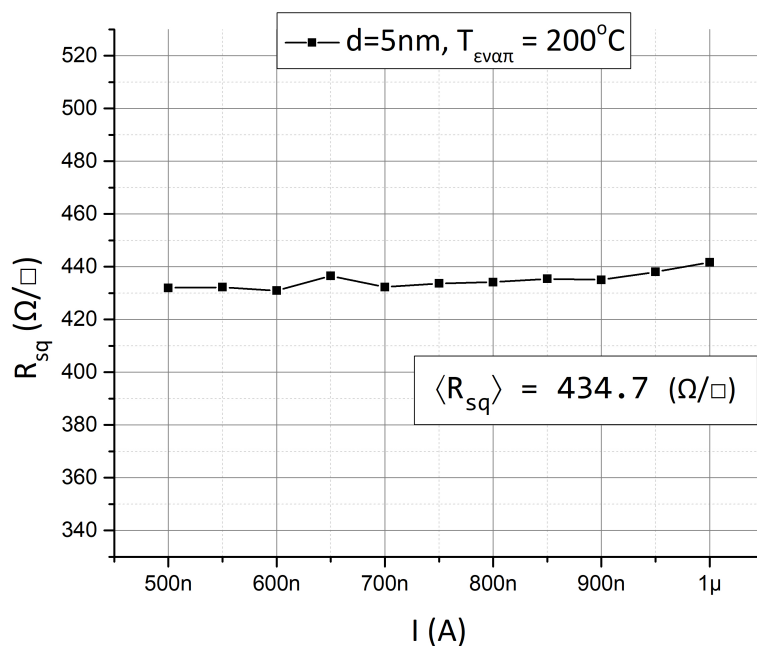
Σχήμα 4.20: Δείγμα πάχους 10 nm, $T = 200^{\circ}\text{C}$. Για μA έχουμε μέση αντίσταση $\langle R_{sq} \rangle = (223.7 \pm 1) \Omega/\square$.

4.4.6 Δείγμα πάχους 5 nm, θερμοκρασία 200 °C

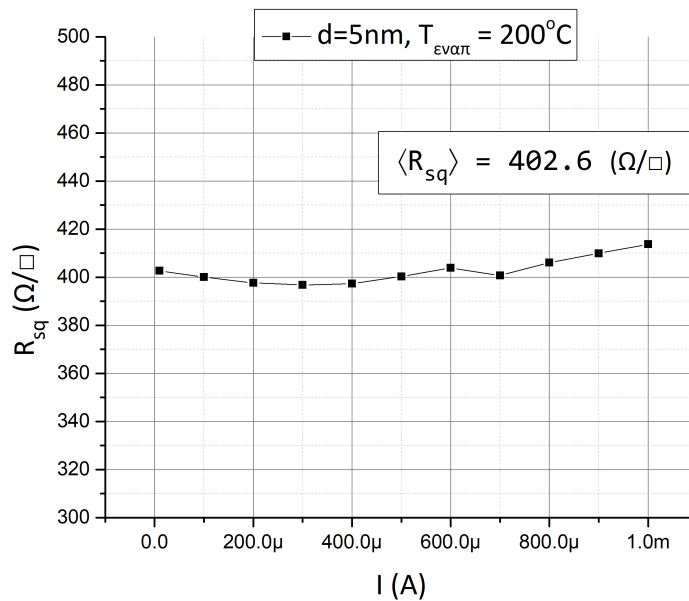
Σε αυτό το δείγμα η μέση επιφανειακή αντίσταση είναι $\langle R_{sq} \rangle = (418.7 \pm 16.9) \Omega/\square$. Η ειδική αντίσταση είναι $\rho = 2093.5 \text{ n}\Omega \cdot m$ και η ειδική αγωγιμότητα $\sigma = 0.48 \cdot 10^6 \text{ S/m}$.

Σε σχέση με τα άλλα δείγματα παρουσιάζει και αυτό αρκετά μεγάλη απόκλιση όπως και των 5 nm στους 300 °C.

Ο λόγος είναι ο ίδιος, δηλαδή το υμένιο δεν είναι ομοιόμορφο σε όλη την επιφάνεια και αυτό επηρεάζει τις μετρήσεις Van der Pauw.

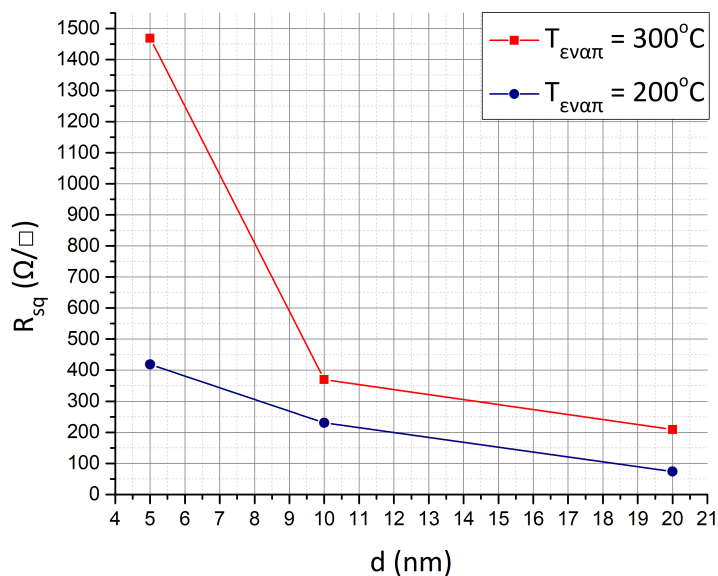


Σχήμα 4.21: Δείγμα πάχους 5 nm, $T = 200^\circ\text{C}$. Για nA έχουμε μέση αντίσταση $\langle R_{sq} \rangle = (434.7 \pm 3.1) \Omega/\square$.



Σχήμα 4.22: Δείγμα πάχους 5 nm, $T = 200^\circ\text{C}$. Για μA έχουμε μέση αντίσταση $\langle R_{sq} \rangle = (402.6 \pm 5.4)\Omega/\square$.

Όπως ήταν αναμενόμενο η επιφανειακή αντίσταση αυξάνεται σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα, αλλά και σε αυτό έχουμε μικρότερη αντίσταση από το αντίστοιχο στους 300°C . Συνοψίζοντας, στην παρακάτω γραφική είναι συγκεντρωμένες όλες οι επιφανειακές αντιστάσεις για όλα τα δείγματα.



Σχήμα 4.23: Οι συνολικές επιφανειακές αντιστάσεις και για τις δύο θερμοκρασίες εναπόθεσης.

Στους παρακάτω πίνακες συνοψίζουμε τις ειδικές αντιστάσεις και αγωγιμότητες των δειγμάτων και τις συγκρίνουμε με την θεωρητική τιμή [1]. Η θερμοκρασία που πήραμε όλες τις μετρήσεις ήταν 28 °C. Η τιμή της ειδικής αντίστασης στην βιβλιογραφία είναι $\rho = 331 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$ (20 °C) και η ειδική αγωγιμότητα $\sigma = 3.02 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ (20 °C) [1].

1. Άμορφα

	ρ (n $\Omega \cdot \text{m}$)[28 °C]	σ (10 ⁶ S/m)[28 °C]
50 nm	18740	0.053
40 nm	25590	0.039
30 nm	13600	0.074
20 nm	8950	0.11

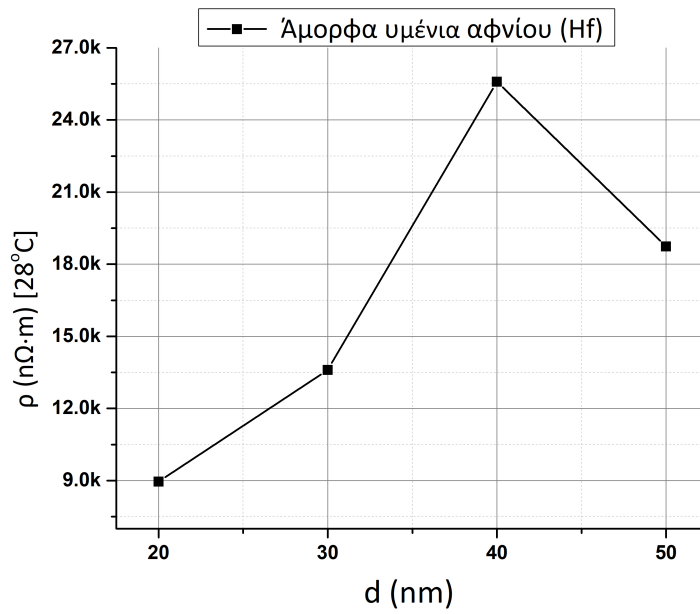
2. $T = 300^\circ\text{C}$

	ρ (n $\Omega \cdot \text{m}$)[28 °C]	σ (10 ⁶ S/m)[28 °C]
20 nm	2085	0.48
10 nm	3699	0.27
5 nm	7342	0.14

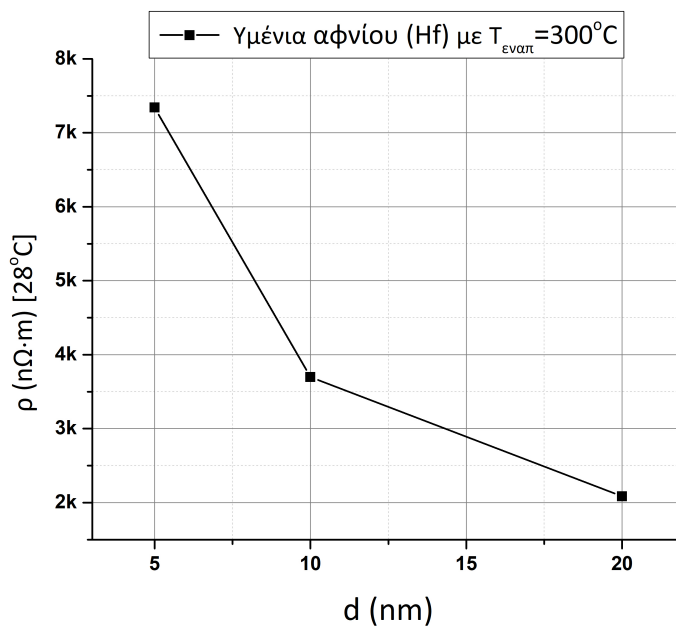
3. $T = 200^\circ\text{C}$

	ρ (n $\Omega \cdot \text{m}$)[28 °C]	σ (10 ⁶ S/m)[28 °C]
20 nm	1484	0.67
10 nm	2309	0.43
5 nm	2093	0.48

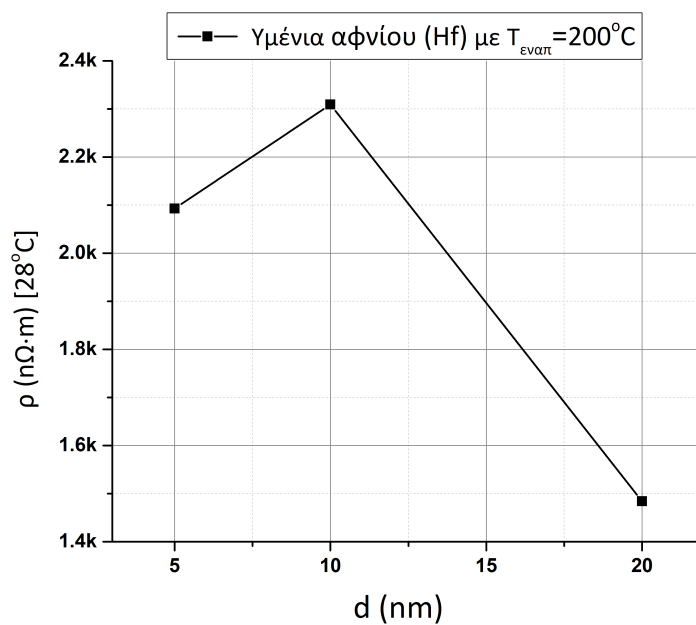
Τις παραπάνω τιμές για τις ειδικές αντιστάσεις μπορούμε να τις δούμε και σε γραφικές για την καλύτερη εξαγωγή συμπερασμάτων. Παρακάτω φαίνονται οι διάφορες γραφικές για τις ειδικές αντιστάσεις.



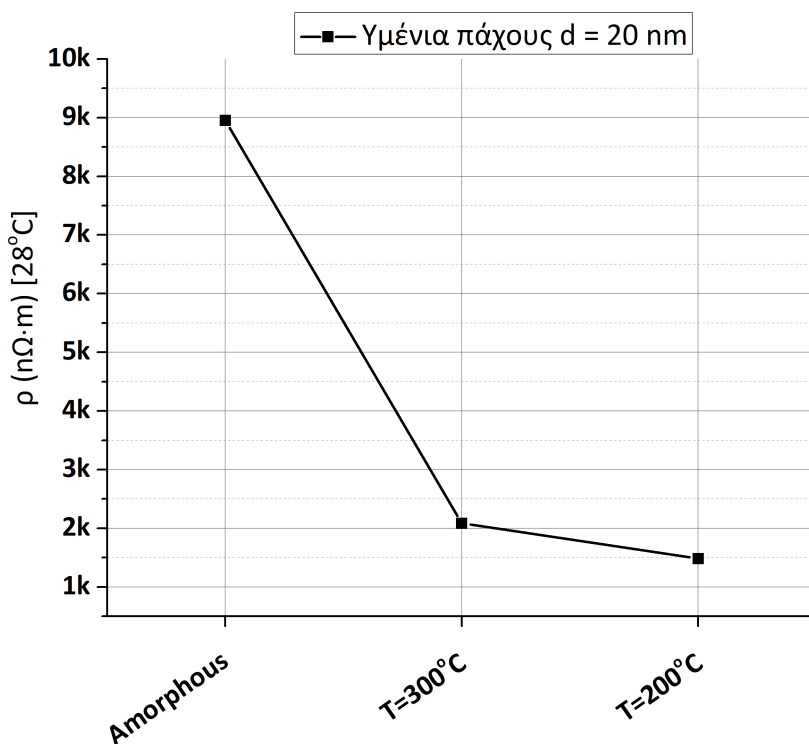
Σχήμα 4.24: Οι ειδικές αντιστάσεις για τα άμορφα υμένια αφνίου.



Σχήμα 4.25: Οι ειδικές αντιστάσεις για τα νανοκρυσταλλικά δείγματα αφνίου με $T = 300^{\circ}\text{C}$.



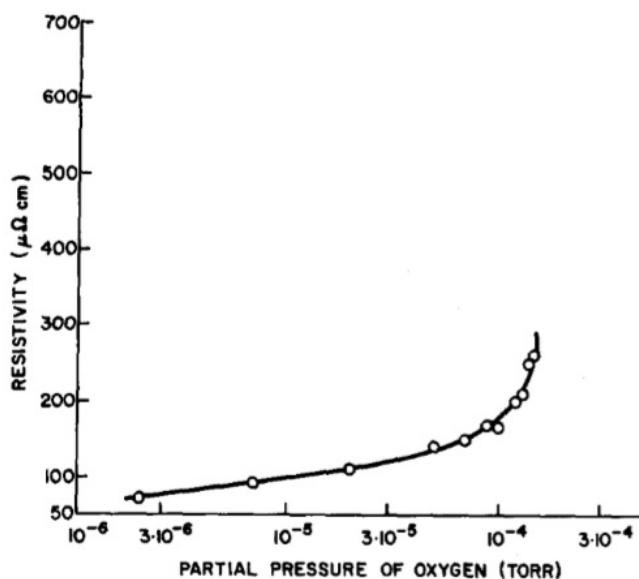
Σχήμα 4.26: Οι ειδικές αντιστάσεις για τα νανοκρυσταλλικά δείγματα αφνίου με $T = 200^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 4.27: Οι ειδικές αντιστάσεις για όλα τα δείγματα με πάχος 20 nm.

Η μεγάλη διαφορά στις ειδικές αντιστάσεις των άμορφων από των νανοκρυσταλλικών υμενίων οφείλεται στις κρυσταλλικές περιοχές, κρυ-

σταλλίτες. Ωστόσο, θα περίμενε κανείς ότι με υψηλότερη θερμοκρασία, αφού πετυχαίνουμε καλύτερη κρυσταλλοποίηση, τα δείγματα στους 300 °C θα είχαν χαμηλότερη ειδική αντίσταση. Ωστόσο, αυτό δεν συμβαίνει γιατί το άφνιο οξειδώνεται στο θάλαμο, στην διάρκεια της εναπόθεσης, δεδομένου ότι η αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει και την οξείδωση. Άλλα μέταλλα δεν επηρεάζονται τόσο, ωστόσο έχει διαπιστωθεί ότι το άφνιο είναι ευάλωτο στο οξυγόνο, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις [2],[3]. Στην εικόνα 4.28 φαίνεται η εξάρτηση που έχει η ειδική αντίσταση του αφνίου με το οξυγόνο. Για μεγάλη σχετική πίεση οξυγόνου η ειδική αντίσταση αυξάνεται πολύ γρήγορα.



Σχήμα 4.28: Γραφική παράσταση για την ειδική αντίσταση του αφνίου συναρτήσει της ποσότητας οξυγόνου [3].

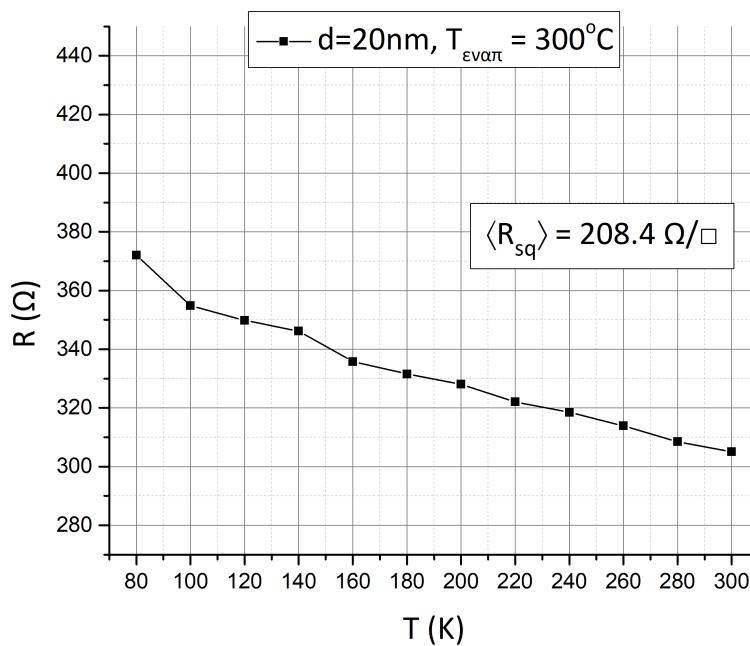
§4.5 Μέτρησεις R-T σε χαμηλές θερμοκρασίες

Σε αυτήν την ενότητα προσπαθήσαμε να προσδιορίσουμε την συμπεριφορά της αντίστασης με την θερμοκρασία.

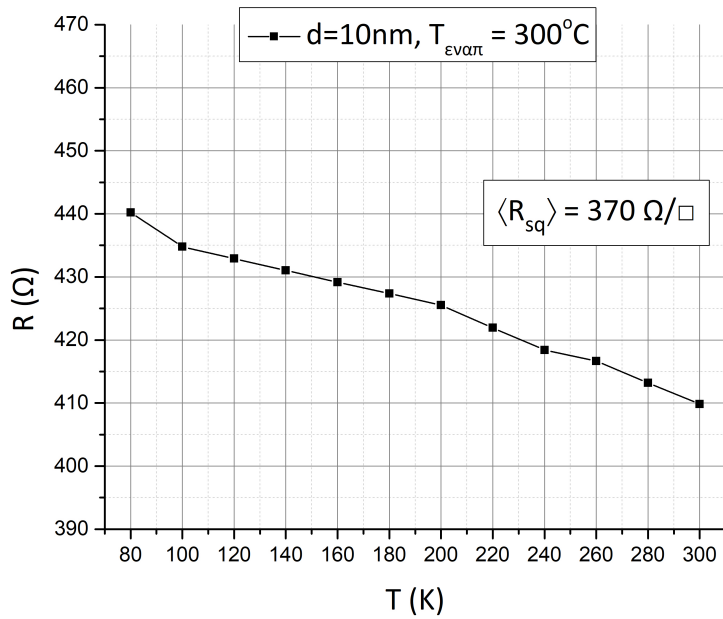
Στο κεφάλαιο 3, εκ των προτέρων αναλύσαμε τον μηχανισμό που οδηγεί σε αρνητικό συντελεστή αντίστασης με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Όλα τα νανοκρυσταλλικά δείγματα εμφάνισαν την ίδια συμπεριφορά, δηλαδή η αντίσταση αυξάνεται με την πτώση της θερμοκρασίας. Επίσης, σε πολλά ερευνητικά άρθρα έχουν αναφερθεί παρόμοιες συμπεριφορές διαφόρων μετάλλων που έχουν φτιαχτεί με ένα σύνολο τεχνικών εναπόθεσης [4], [5]. Αυτή η συμπεριφορά των μεταλλικών υμενίων αποτελεί ένα μεγάλο ερευνητικό πεδίο με πολλά ανοικτά προβλήματα.

4.5.1 Συμπεριφορά $R - T$ για δείγματα ανόπτηση στους 300°C

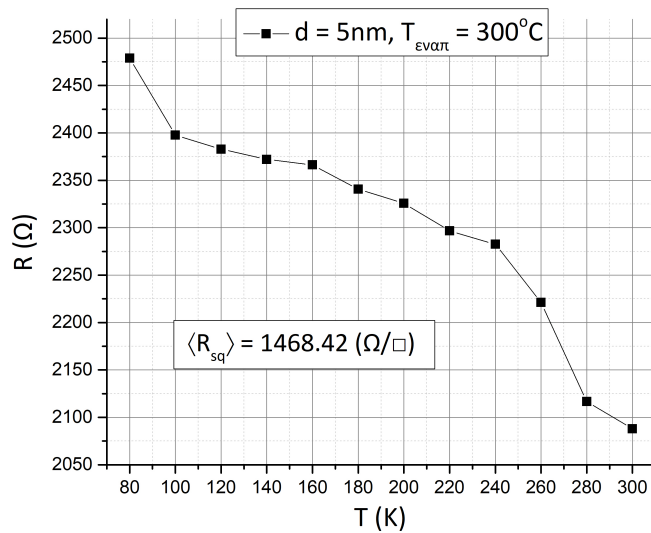
Στις παρακάτω γραφικές, η αντίσταση που εμφανίζεται στην $R - T$ σε θερμοκρασία δωματίου δεν είναι ίδια με την επιφανειακή αντίσταση, συγκεκριμένα είναι μεγαλύτερη. Όπως είχαμε αναφέρει και στο κεφάλαιο 2 οι μετρήσεις της αντίστασης με δύο ακίδες υπόκειται σε πολλές πηγές σφάλματος. Η σημαντικότερη είναι η αντίσταση επαφής που αναπόφευκτα υπεισέρχεται στις μετρήσεις.



Σχήμα 4.29: Δείγμα 20 nm. Στην γραφική παράσταση παρουσιάζονται οι μετρήσεις $R - T$ καθώς και η μέση τιμή της επιφανειακής αντίστασης.



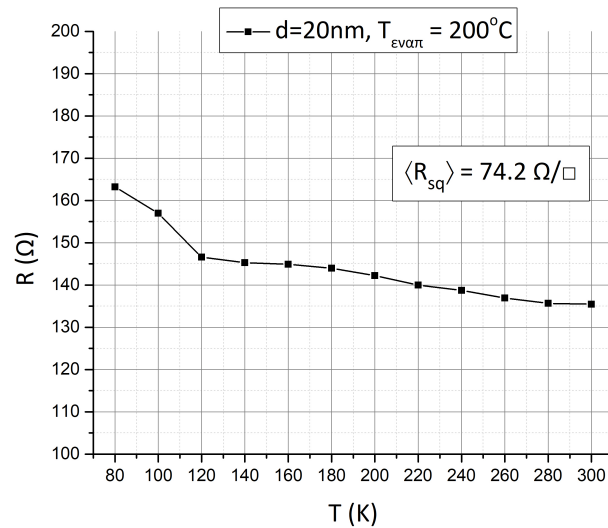
Σχήμα 4.30: Δείγμα 10 nm. Στην γραφική παράσταση παρουσιάζονται οι μετρήσεις $R - T$ καθώς και η μέση τιμή της επιφανειακής αντίστασης.



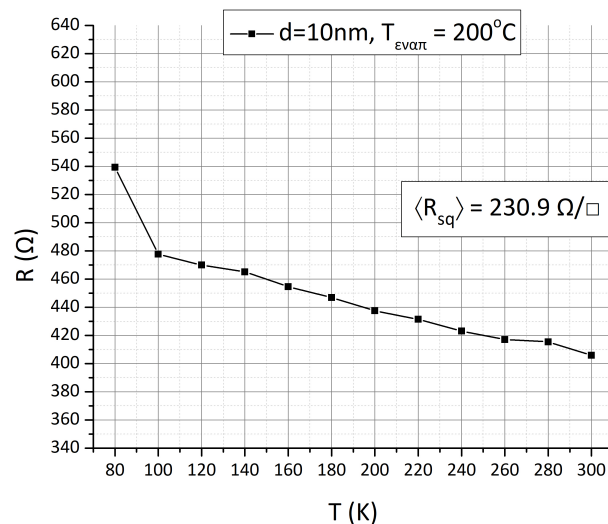
Σχήμα 4.31: Δείγμα 5 nm. Στην γραφική παράσταση παρουσιάζονται οι μετρήσεις $R - T$ καθώς και η μέση τιμή της επιφανειακής αντίστασης.

4.5.2 Συμπεριφορά $R - T$ για δείγματα με ανόπτηση στους $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

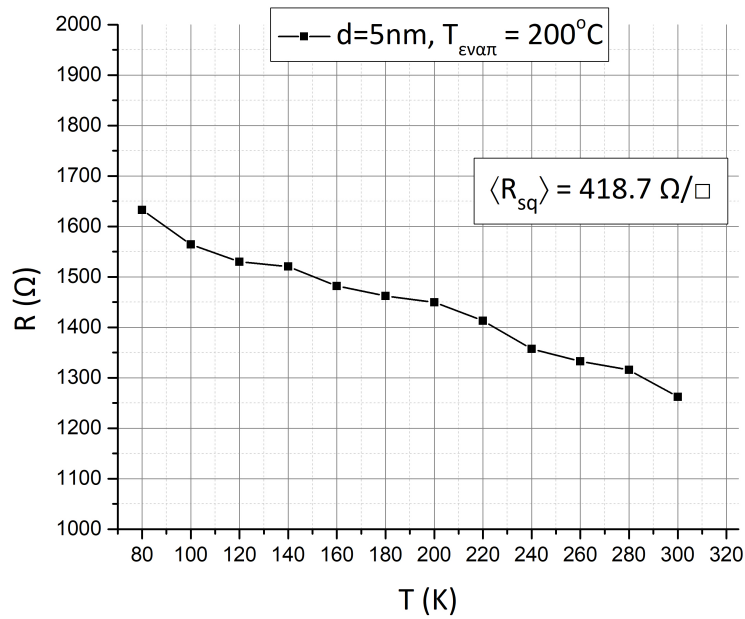
Παρακάτω φαίνονται οι μετρήσεις που έγιναν για τα δείγματα που φτιάξαμε σε θερμοκρασίες εναπόθεσης $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ομοίως, αυτά εμφανίζουν αρνητικό θερμοκρασιακό συντελεστή αντίστασης.



Σχήμα 4.32: Δείγμα 20 nm . Στην γραφική παράσταση παρουσιάζονται οι μετρήσεις $R - T$ καθώς και η μέση τιμή της επιφανειακής αντίστασης.



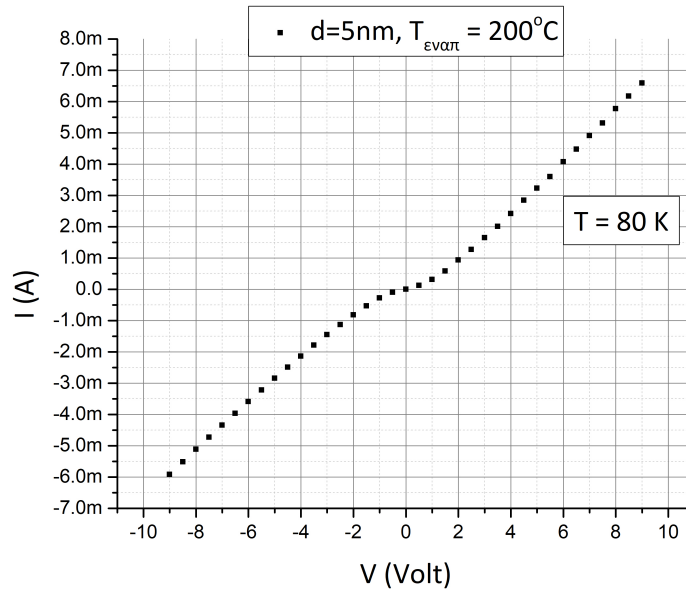
Σχήμα 4.33: Δείγμα 10 nm . Στην γραφική παράσταση παρουσιάζονται οι μετρήσεις $R - T$ καθώς και η μέση τιμή της επιφανειακής αντίστασης.



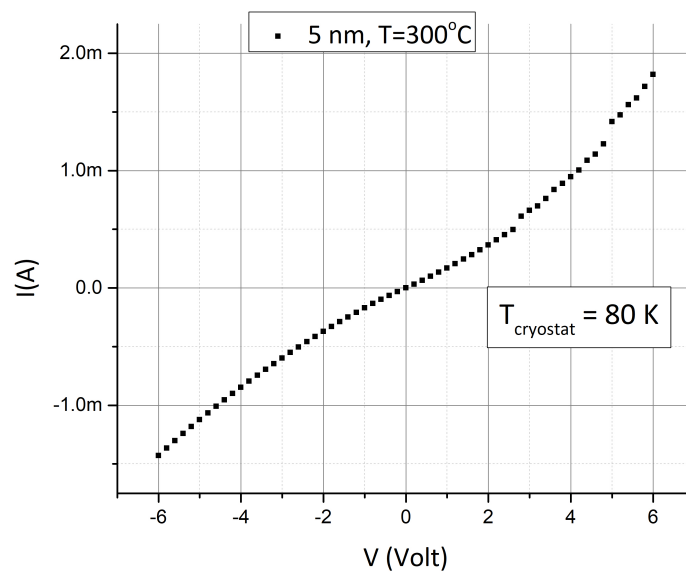
Σχήμα 4.34: Δείγμα 5 nm. Στην γραφική παράσταση παρουσιάζονται οι μετρήσεις $R - T$ καθώς και η μέση τιμή της επιφανειακής αντίστασης.

§4.6 I-V χαρακτηριστικές

Από την θεωρία του τρίτου κεφαλαίου έχουμε διαπιστώσει ότι τα νανοκρυσταλλικά υμένια αφνίου με θέρμανση θα πρέπει να υπακούουν σε ένα από τα μοντέλα αγωγιμότητας. Στα σχήματα 4.35 και 4.36 φαίνονται οι $I - V$ χαρακτηριστικές για τα δείγματα των 5 nm, $T = 300^\circ\text{C}$ και 5 nm, $T = 200^\circ\text{C}$ σε θερμοκρασία 80 K.



Σχήμα 4.35: Δείγμα 5 nm, $T = 200^{\circ}\text{C}$, θερμοκρασία μετρήσεων 80 K.



Σχήμα 4.36: Δείγμα 5 nm, $T = 300^{\circ}\text{C}$, θερμοκρασία μετρήσεων 80 K.

Στις παραπάνω γραφικές φαίνεται η μη ωμική συμπεριφορά, καθώς το κβαντικό φαινόμενο σήραγγας επικρατεί στον μηχανισμό της αγωγιμότητας. Αυτό μπορεί να φανεί μόνο στα δείγματα των 5 nm. Όταν θα υπολογίσουμε παρακάτω τις ενέργειες φόρτισης, θα δούμε ότι οι θερμοκρασίες που δίνουν για την επικράτηση του φαινομένου σήραγγας είναι πάνω από 80 K. Για υψηλότερες θερμοκρασίες κυριαρχεί ο κλασικός μηχανισμός αγωγιμότητας που περιγράφεται από τον νόμο του Ohm. Αυτό οφείλεται στο θερμικό θόρυβο του περιβάλλοντος.

§4.7 Ανάλυση $R-T$ γραφικών και ταυτοποίηση μοντέλου ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Πριν προχωρήσουμε στην προσαρμογή των μοντέλων, είναι αναγκαίο να κάνουμε κάποιους θεωρητικούς υπολογισμούς. Από τις εικόνες TEM που έχουμε πάρει για τα αντίστοιχα δείγματα και από την σχέση 3.1 που δίνει την ενέργεια φόρτισης, προκύπτουν οι παρακάτω θεωρητικές τιμές:

1. Για το δείγμα 20 nm , $T = 300^\circ\text{C}$, εικόνα 4.4, η ακτίνα του σωματιδίου είναι $R = d/2 \approx 5\text{ nm}$ και θεωρούμε μία απόσταση $s = 1\text{ nm}$ τότε το $E_C = 1.92\text{ meV}$ για $\epsilon = 25$ διηλεκτρική σταθερά για το HfO_2 . Από τις εικόνες HRTEM είδαμε για τα δείγματα των 10 nm δεν αλλάζει η διάμετρος των νανοκρυστάλλων, οπότε θεωρούμε ότι για τα δείγματα των 20 nm θα ισχύει το ίδιο.
2. Για το δείγμα 10 nm , $T = 300^\circ\text{C}$, από τις εικόνες 4.5 παίρνουμε μία μέση τιμή για την ακτίνα $R = 3.5\text{ nm}$ και $s = 1.5\text{ nm}$, τότε $E_C = 4.94\text{ meV}$.
3. Για το δείγμα 5 nm , $T = 300^\circ\text{C}$, δεν έχουμε εικόνες TEM, ωστόσο εμπειρικά μπορούμε να πούμε ότι η διάμετρος των σωματιδίων δεν μπορεί να είναι μεγαλύτερη από το πάχος του υμενίου, άρα θεωρούμε την ακτίνα $R = 2.5\text{ nm}$ και το $s = 1.5\text{ nm}$. Όλες οι παραπάνω τιμές είναι συγκεντρωμένες στον παρακάτω πίνακα.

	20 nm	10 nm	5 nm
E_C	1.92 meV	4.94 meV	12.3 meV

Για την εύρεση της ενέργειας φόρτισης ή ενεργοποίησης, θα κάνουμε προσαρμογή (fitting) την παρακάτω εξίσωση. Ουσιαστικά, η ενέργεια ενεργοποίησης δεν αλλάζει με τις εξισώσεις που αναλύσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο για την ειδική αγωγιμότητα.

$$R = R_0 \cdot \exp\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma\right) \quad (4.1)$$

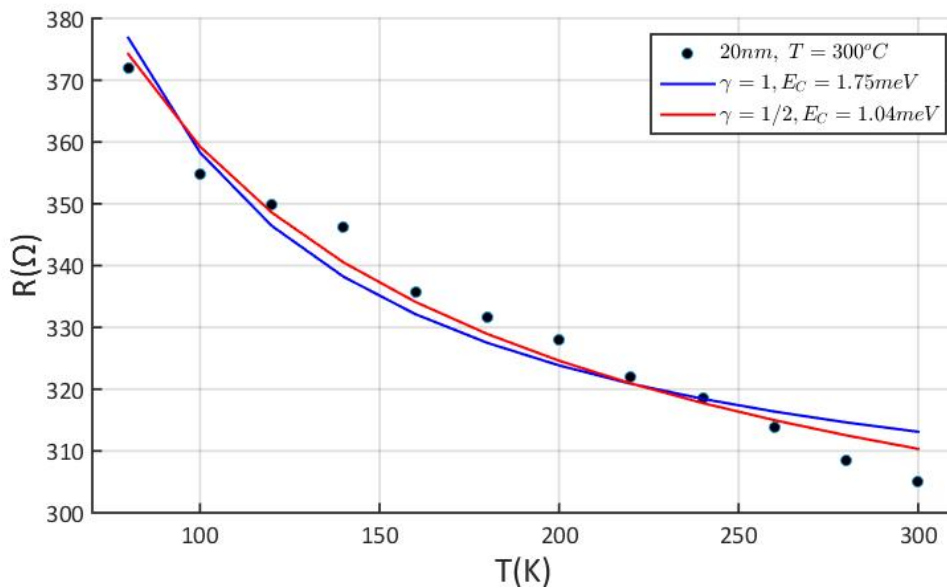
όπου $\gamma = 1, 1/2$ και $T_0 = E_C/k_B$. Η φυσική ερμηνεία των παραπάνω παραμέτρων είναι η εξής. Η θερμοκρασία ενεργοποίησης T_0 σχετίζεται με το κβαντικό φαινόμενο σήραγγας. Συγκεκριμένα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από T_0 θα ισχύει ο νόμος του Ohm, δηλαδή θα έχουμε μία γραμμική $I-V$.

Από την άλλη για $T < T_0$ σημαίνει ότι η θερμική ενέργεια από το περιβάλλον $E_{th} = k_B T$ θα είναι μικρότερη από το E_C . Σε αυτές τις

θερμοκρασίες το κβαντικό φαινόμενο σήραγγας είναι ο κύριος μηχανισμός αγωγιμότητας. Ο θόρυβος από το περιβάλλον δεν επικαλύπτει αυτά τα φαινόμενα. Όπως είδαμε και στην ενότητα 4.6 οι $I - V$ θα παρουσιάζουν μία μη γραμμική συμπεριφορά.

Όσο αφορά την αντίσταση R_0 αυτή δίνει μία κλασική εικόνα για την αντίσταση μεταξύ των σωματιδίων. Σε αυτήν την σταθερά κρύβεται και ο όρος $\exp(-c \cdot s)$ όπου c σταθερά και s το πάχος του φράγματος.

Στην γραφική 4.37 φαίνεται η προσαρμογή των δύο μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 4.37: Δείγμα 20 nm, $T = 300^\circ\text{C}$. Η παράμετρο R_0 είναι για $\gamma = 1$: 292.7 Ω , για $\gamma = 1/2$: 254.1 Ω .

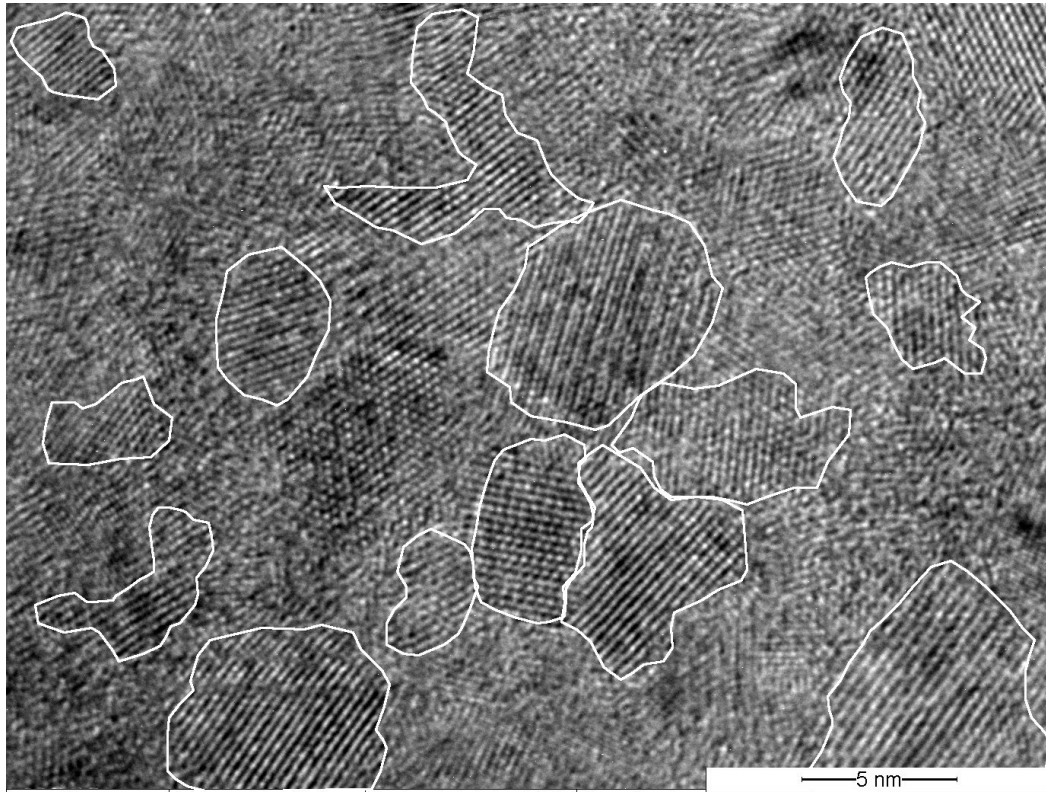
Τα δύο μοντέλα απέχουν στα σημεία κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος, ωστόσο στις άλλες θερμοκρασίες ικανοποιητικά προσεγγίζουν τα πειραματικά δεδομένα. Στα υπόλοιπα δείγματα για 300°C δεν μπορούμε να βρούμε μία ενέργεια φόρτισης για όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Θα έχουμε δηλαδή ένα φάσμα από ενέργειες φόρτισης [6], [4].

Η φυσική ερμηνεία είναι ότι σε θερμοκρασία δωματίου τα ηλεκτρόνια έχουν ενέργεια $E \sim k_B T$ από το περιβάλλον. Αυτή η ενέργεια είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τα φράγματα δυναμικού μεταξύ των νανοκρυστάλλων.

Καθώς μειώνουμε την θερμοκρασία, ηλεκτρόνια αγωγιμότητας με ενέργεια μικρότερη του φράγματος δυναμικού, παγιδεύονται στους νανοκρυστάλλους γι' αυτό έχουμε και την αύξηση της αντίστασης και της μείωσης της αγωγιμότητας.

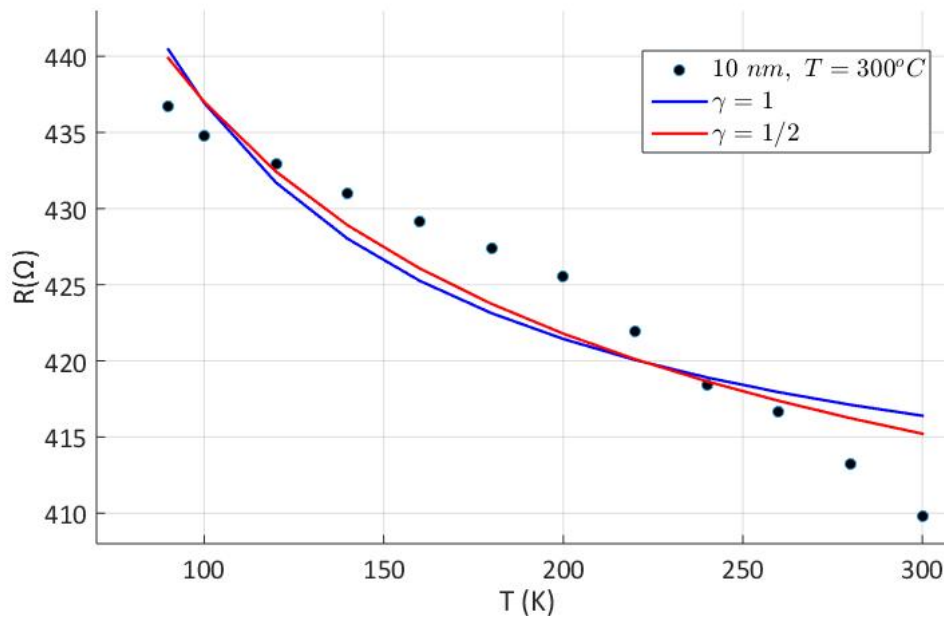
Περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας, όταν $E_{th} < E_{C1}$, αναδεικνύονται δύο επιλογές για την συμπεριφορά των ηλεκτρονίων. Είτε τα ηλεκτρόνια να παγιδευτούν στους νανοκρυστάλλους, είτε να διαλέξουν

γειτονικούς νανοκρυστάλλους με E_{C2} , όπου $E_{C2} < E_{C1}$. Έτσι, ενώ συνυπάρχουν και οι δύο μηχανισμοί για ένα εύρος θερμοκρασιών, με την μείωση της θερμοκρασίας στραγγαλίζεται ο ένας μηχανισμός και αναδεικνύεται ο άλλος. Η ύπαρξη περισσότερων ενεργειών φόρτισης καθορίζεται από την δομή του υμενίου. Στην εικόνα 4.38 φαίνεται η ύπαρξη πολλών τέτοιων νανοκρυστάλλων με διαφορετική απόσταση και διάμετρο.

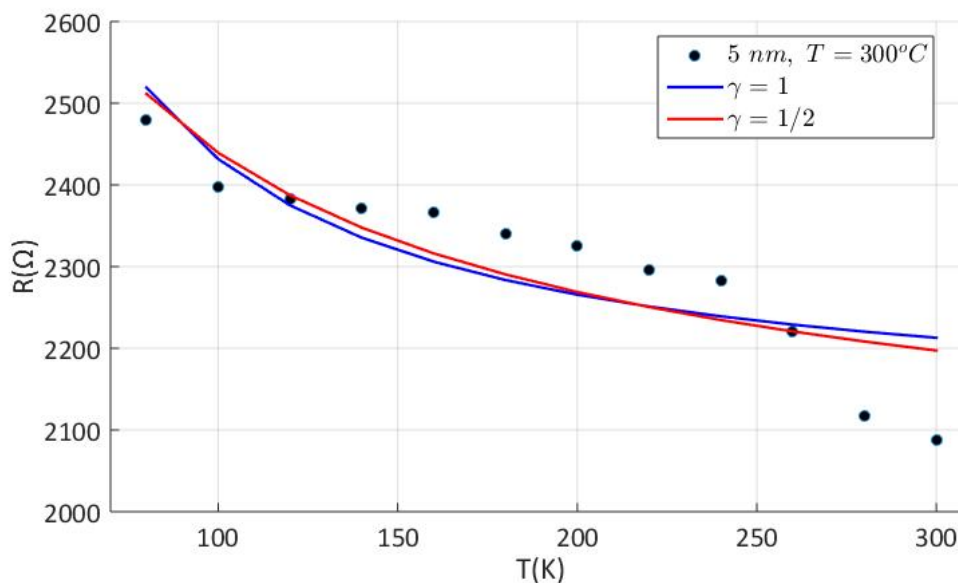


Σχήμα 4.38: Δείγμα 10 nm, $T = 300^{\circ}\text{C}$. Σε αυτήν την εικόνα HRTEM, παρατηρούμε την μεγάλη διασπορά στην ακτίνα και την απόσταση των νανοκρυστάλλων.

Στις παρακάτω γραφικές φαίνεται η αποτυχία περιγραφής του μηχανισμού αγωγιμότητας με μία ενέργεια φόρτισης για όλο το εύρος θερμοκρασιών.

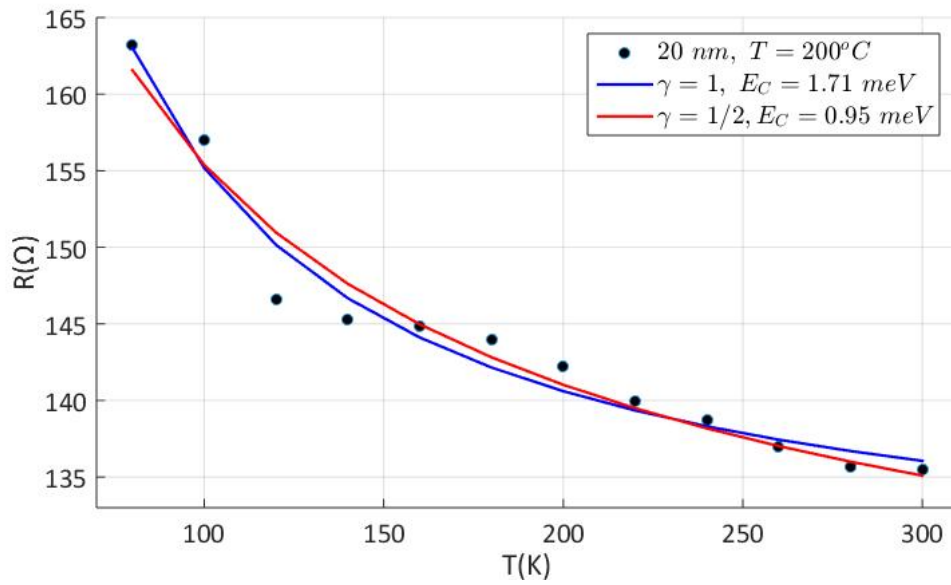


Σχήμα 4.39: Δείγμα 10 nm, $T = 300^{\circ}\text{C}$. Στο σχήμα φαίνεται η αποτυχία προσαρμογής της καμπύλης, χρησιμοποιώντας μία ενέργεια φόρτισης.

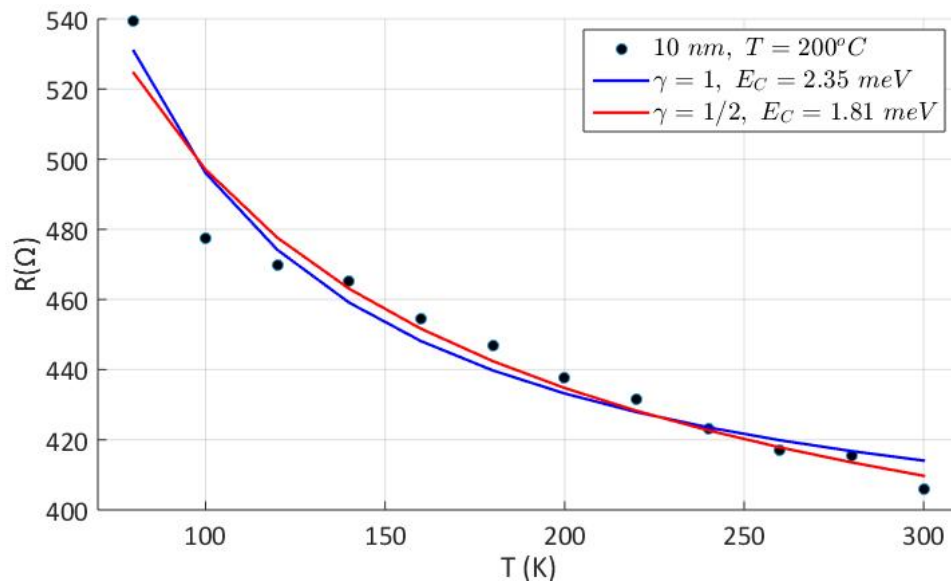


Σχήμα 4.40: Δείγμα 5 nm, $T = 300^{\circ}\text{C}$. Ομοίως και σε αυτό το δείγμα φαίνεται η αποτυχία προσαρμογής της καμπύλης, χρησιμοποιώντας μία ενέργεια φόρτισης.

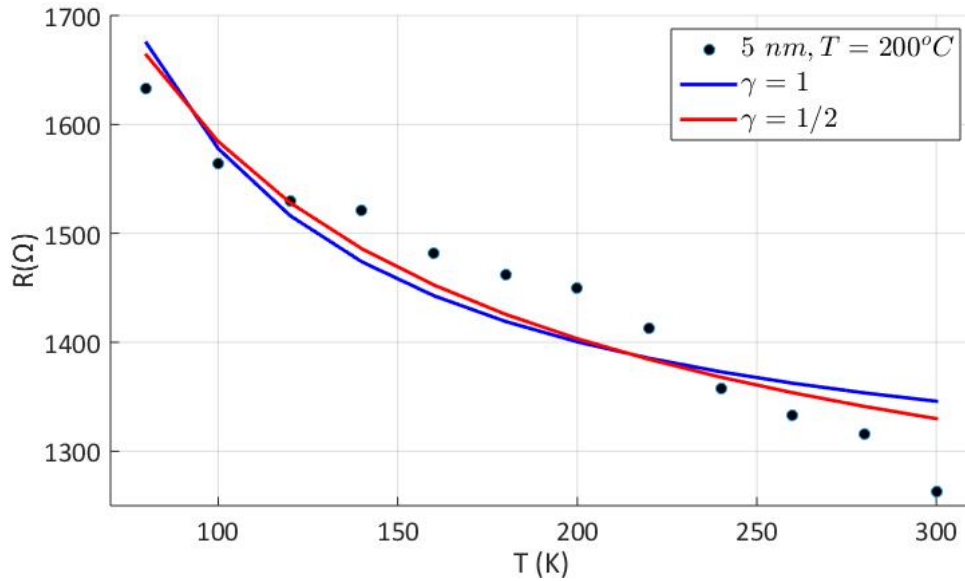
Από τα δείγματα των 200°C , το 5 nm, εμφανίζει την ίδια συμπεριφορά, δηλαδή δεν μπορεί να περιγραφεί η αντίσταση του με μία ενέργεια ενεργοποίησης.



Σχήμα 4.41: Δείγμα 20 nm, $T = 200^{\circ}\text{C}$. Η αντίσταση είναι $R_0 = 127.4 \Omega$ για $\gamma = 1$ και $R_0 = 111.6 \Omega$ για $\gamma = 1/2$.



Σχήμα 4.42: Δείγμα 10 nm, $T = 200^{\circ}\text{C}$. Η αντίσταση είναι $R_0 = 378.3 \Omega$ για $\gamma = 1$ και $R_0 = 314.7 \Omega$ για $\gamma = 1/2$.



Σχήμα 4.43: Δείγμα 5 nm, $T = 200^{\circ}\text{C}$: Σε αυτό το μοντέλο δεν είναι δυνατόν να κάνουμε προσαρμογή καμπύλης με μία ενέργεια ενεργοποίησης.

Στην επόμενη ενότητα θα αναλύσουμε τα μοντέλα που έχουν ένα φάσμα ενεργειών και στο τέλος θα συγκρίνουμε όλα τα αποτελέσματα.

4.7.1 Φάσματα ενεργειών ενεργοποίησης

Για τα δείγματα που δεν μπορούμε να βρούμε μία ενέργεια ενεργοποίησης σε όλο το εύρος θερμοκρασιών, υπολογίζουμε την αγωγιμότητα από τα πειραματικά δεδομένα και φτιάχνουμε τις γραφικές παραστάσεις για

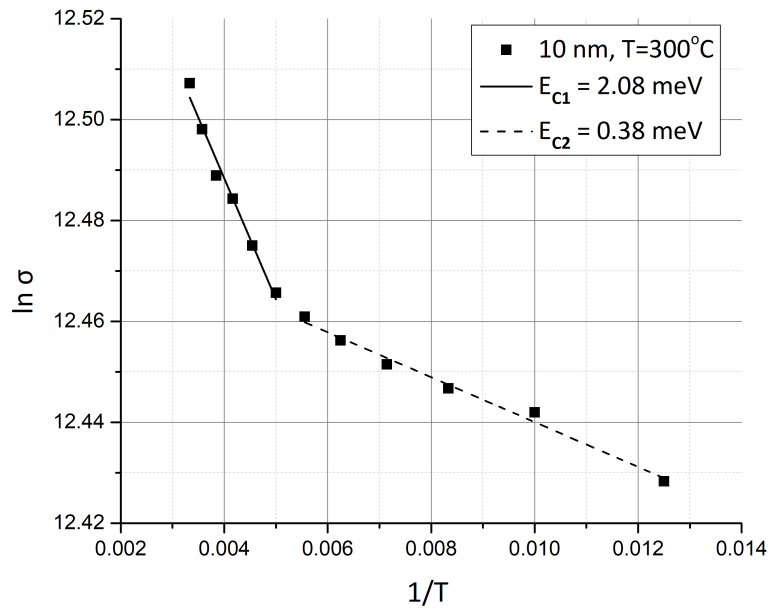
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma\right) \quad (4.2)$$

Λογαριθμίζοντας, προκύπτει η σχέση που θα έχει η κλίση της ευθείας με την $T_0 = E_C/k_B$ (k_B : σταθερά Boltzmann) και θα είναι,

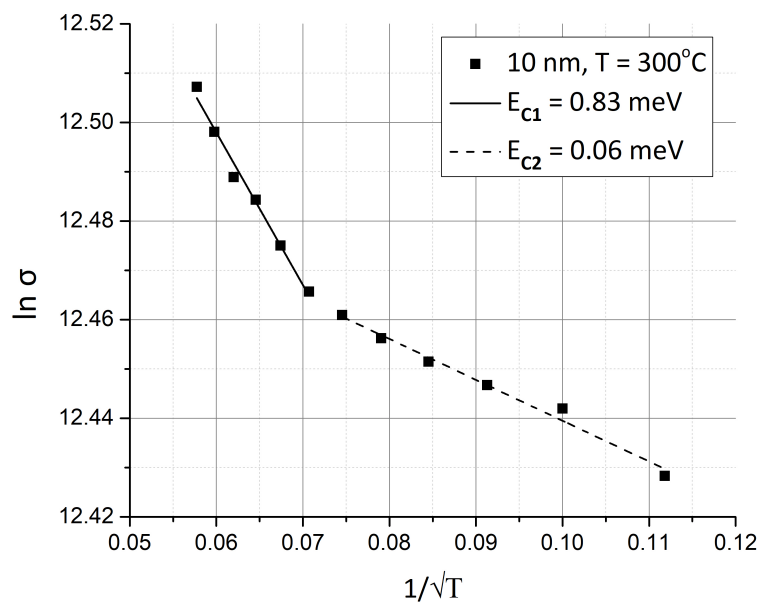
$$E_C = |\text{slope}| \cdot k_B, \quad \text{για } \gamma = 1 \quad (4.3)$$

$$E_C = (\text{slope})^2 \cdot k_B, \quad \text{για } \gamma = 1/2 \quad (4.4)$$

Δείγμα 10 nm, $T = 300^\circ\text{C}$

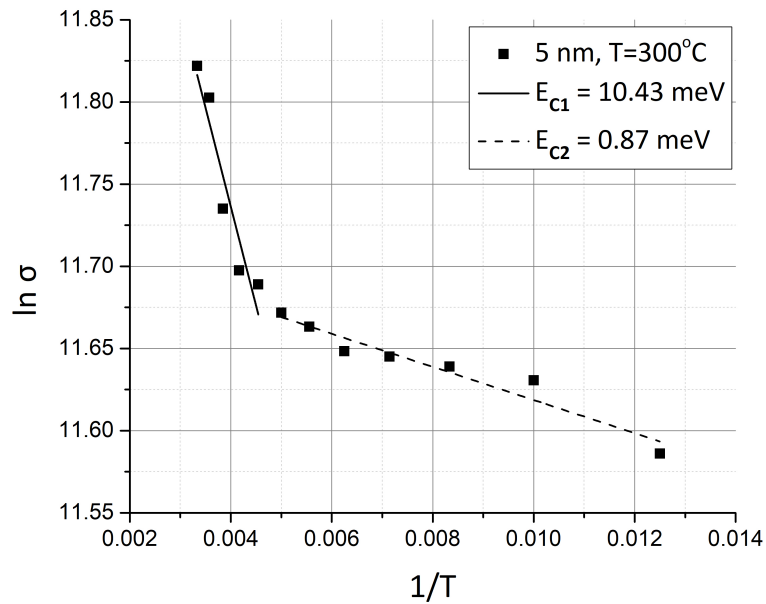


Σχήμα 4.44: Δείγμα 10 nm, $T = 300^\circ\text{C}$. Προσαρμογή με δύο ενέργειες ενεργοποίησης για $\gamma = 1$.

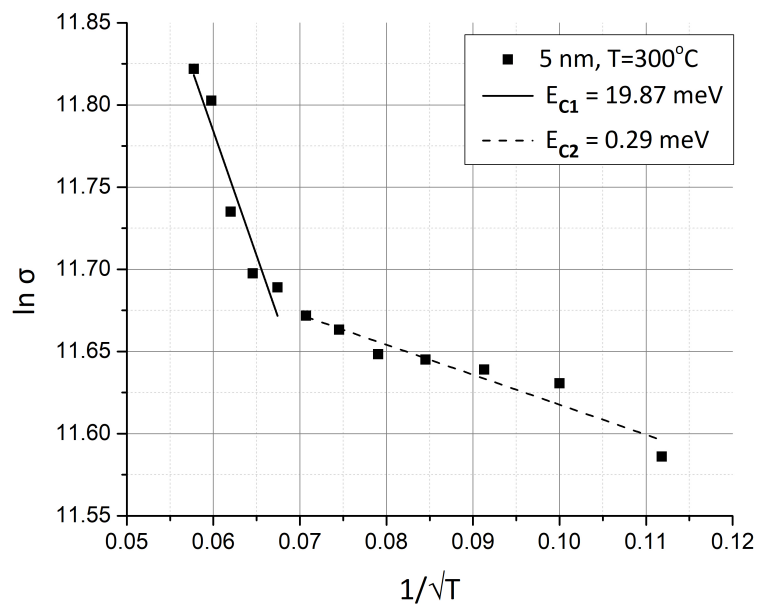


Σχήμα 4.45: Δείγμα 10 nm, $T = 300^\circ\text{C}$. Προσαρμογή με δύο ενέργειες ενεργοποίησης για $\gamma = 1/2$.

Δείγμα 5 nm, $T = 300^\circ\text{C}$

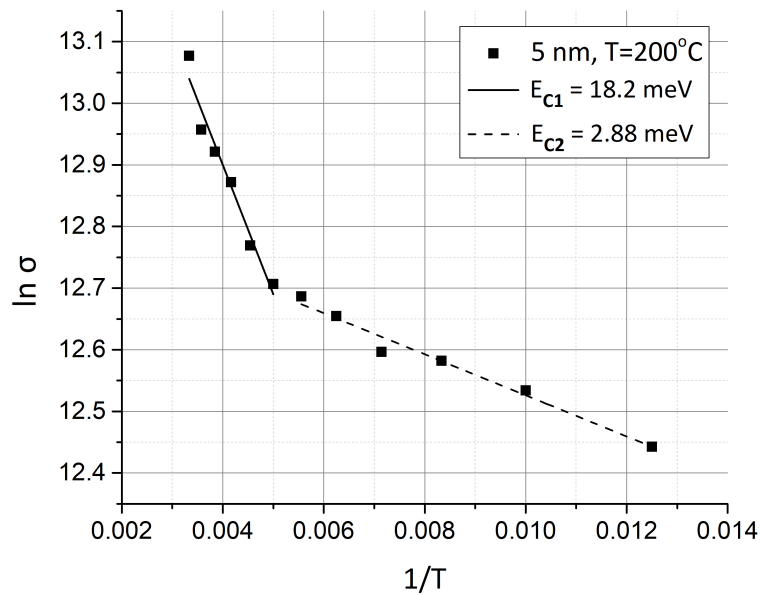


Σχήμα 4.46: Δείγμα 5 nm, $T = 300^\circ\text{C}$. Προσαρμογή με δύο ενέργειες ενεργοποίησης για $\gamma = 1$.

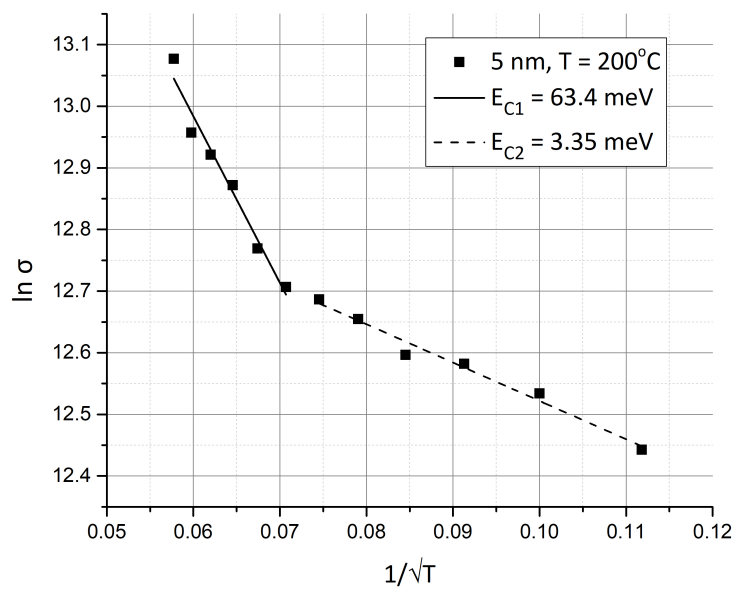


Σχήμα 4.47: Δείγμα 5 nm, $T = 300^\circ\text{C}$. Προσαρμογή με δύο ενέργειες ενεργοποίησης για $\gamma = 1/2$.

Δείγμα 5 nm, $T = 200^\circ\text{C}$



Σχήμα 4.48: Δείγμα 5 nm, $T = 200^\circ\text{C}$. Προσαρμογή με δύο ενέργειες ενεργοποίησης για $\gamma = 1$.



Σχήμα 4.49: Δείγμα 5 nm, $T = 200^\circ\text{C}$. Προσαρμογή με δύο ενέργειες ενεργοποίησης για $\gamma = 1/2$.

4.7.2 Μηχανισμός αγωγιμότητας νανοκρυσταλλικών υμενίων

Από όλες τις παραπάνω ενέργειες ενεργοποίησης που βρήκαμε το μοντέλο για $\gamma = 1$ δίνει τιμές κοντά στις θεωρητικές. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι τιμές. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήσαμε δύο ενέργειες, κρατάμε για σύγκριση αυτές που το εύρος περιλαμβάνει και την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

	300 °C	200 °C	$E_C(\text{theory})$
20 nm	1.75 meV	1.71 meV	1.92 meV
10 nm	2.08 meV	2.35 meV	4.94 meV
5 nm	10.43 meV	18.2 meV	12.3 meV

Οι θεωρητικές τιμές αναφέρονται για τα δείγματα των 300°C. Στην περίπτωση των δειγμάτων των 200°C είχαμε εικόνες *HRTEM* μόνο για 10 nm, το οποίο έχει την ίδια δομή νανοσωματιδίων με το αντίστοιχο των 300°C.

Παρατηρούμε ότι καθώς μειώνεται το πάχος του υμενίου, αυξάνεται και η ενέργεια ενεργοποίησης. Αυτό είναι συμβατό με τις θεωρητικές τιμές, που έχουν την ίδια τάση (trend).

Όπως αναφέραμε και στην ενότητα 4.6 οι θερμοκρασίες που δίνουν οι ενέργειες για τα δείγματα των 5 nm, $T = 300^\circ\text{C}$ και 5 nm, $T = 200^\circ\text{C}$ είναι 120.3 K και 209.9 K αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές είναι πράγματι μεγαλύτερες από 80 K και είναι συμβατές με τις παρατηρήσεις που κάναμε για την εμφάνιση του φαινομένου σήραγγας στις χαρακτηριστικές $I - V$.

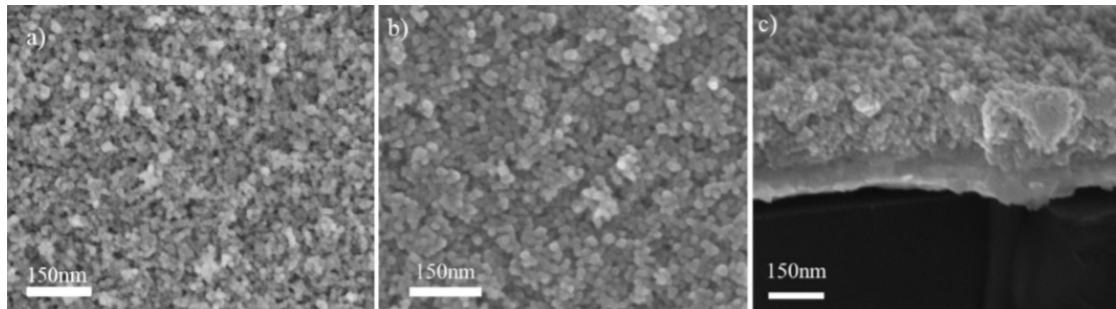
§4.8 Λεπτά υμένια από νανοσωματίδια αφνίου

Στην εργασία αυτή φτιάξαμε και ένα υμένιο από νανοσωματίδια αφνίου πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου *Si(100)*, χρησιμοποιώντας την τεχνική της ενεργετικής εναπόθεσης που περιγράφηκε στο 1ο κεφάλαιο με τάση 4.5 kV, με χρόνο εναπόθεσης $t = 10 \text{ min}$ και πάχος υμενίου $d \approx 215 \text{ nm}$.

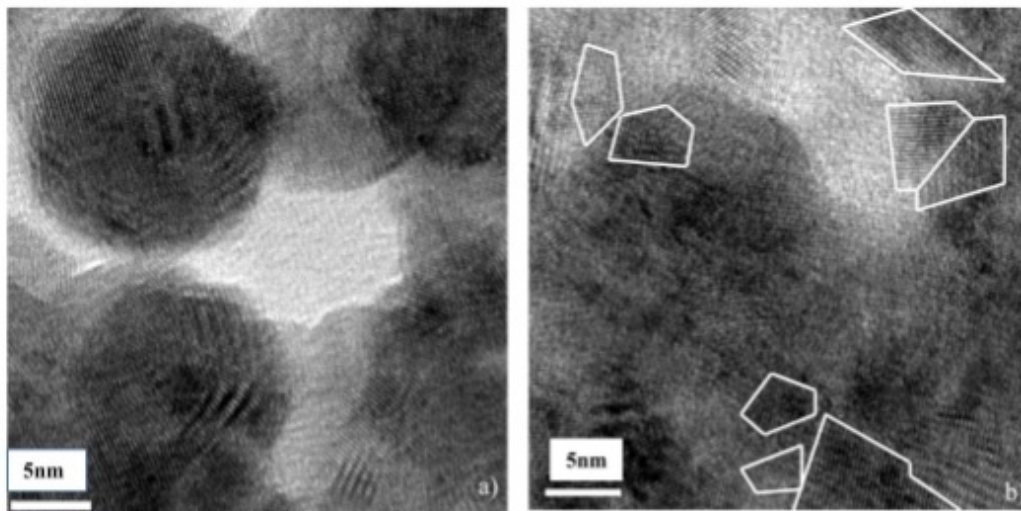
4.8.1 Δομικός χαρακτηρισμός

Ο δομικός χαρακτηρισμός των NPs έχει γίνει σε άλλες εργασίες [2], [7]. Το σχήμα των NPs είναι εξαγωνικό πρίσμα με *hcp* κρυστάλλους, με μέση διάμετρο 9.5 nm.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.50 για τάση 2 kV έχουμε πορώδη υμένιο και για τάση 4.5 kV το υμένιο κλείνει, γίνεται συμπαγές (compact). Βάσει αυτού περιμένουμε και το δικό μας υμένιο να είναι συμπαγές, χωρίς να έχουμε εικόνες HRTEM να το υποστηρίξουν.



Σχήμα 4.50: Εικόνες SEM για NPs Hf. (α) για τάση $V = 2 \text{ kV}$, (β) και (γ) για 4.5 kV [7].

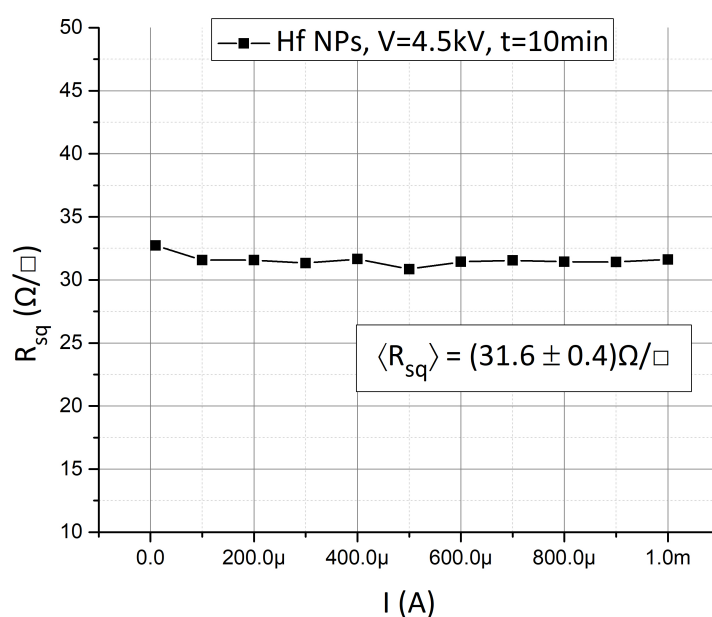


Σχήμα 4.51: Εικόνες HRTEM. Η εικόνα (α) αναφέρεται σε NPs με τάση υποστρώματος $V_s = 2 \text{ keV}$, η εικόνα (β) σε NPs με τάση υποστρώματος $V_s = 4.5 \text{ keV}$ [2].

4.8.2 Επιφανειακή αντίσταση

Η επιφανειακή αντίσταση του δείγματος είναι $\langle R_{sq} \rangle = (31.6 \pm 0.4) \Omega/\square$, η ειδική αντίσταση $\rho = 6794 \text{ n}\Omega \cdot m$ και η ειδική αγωγιμότητα $\sigma = 0.14 \cdot 10^6 \text{ S/m}$. Για ρεύματα μικρότερα των $10 \mu A$ είχαμε παρασιτικό θόρυβο και δεν μπορούσαμε να πάρουμε αξιόπιστες μετρήσεις. Ωστόσο, σε αυτό το δείγμα μπορούσαμε να πάρουμε μετρήσεις και για ρεύματα μεγαλύτερα των 1 mA , σε αντίθεση με τα ναοκρυσταλλικά υμένια της προηγούμενης ενότητας. Παρόλο αυτά περιοριστήκαμε

σε αυτό το εύρος αφού έχουμε και μικρή απόκλιση στις μετρούμενες τιμές.

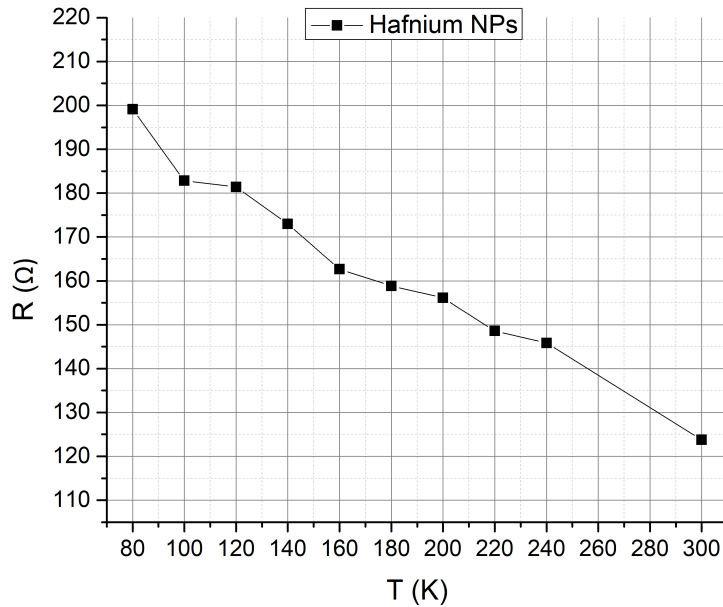


Σχήμα 4.52: Επιφανειακή αντίσταση για υμένιο νανοσωματιδίων που δημιουργήθηκε με dc magnetron sputtering.

4.8.3 R-T συμπεριφορά για το υμένιο από NPs Hf

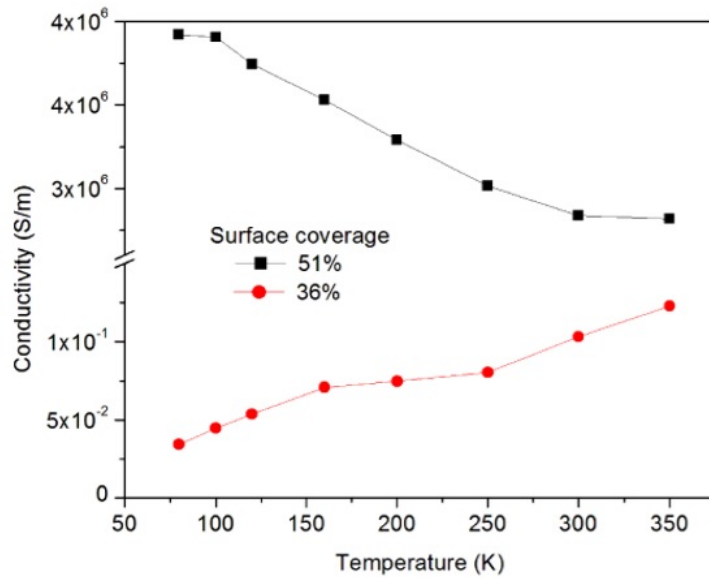
Η συμπεριφορά της αντίστασης με την θερμοκρασία, παρουσιάζει και σε αυτό το δείγμα αρνητικό θερμοκρασιακό συντελεστή αντίστασης. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι καθώς τα NPs προσκρούουν για την σύνθεση του υμενίου, οι κρυσταλλικές περιοχές απομονώνονται μεταξύ τους με ένα λεπτό στρώμα διηλεκτρικού.

Τα NPs έχουν δομή πυρήνα-κέλυφος, με το κέλυφος να είναι το διηλεκτρικό HfO_2 [2], [7]. Έτσι οι κρυσταλλικές περιοχές προέρχονται από το πυρήνα των NPs και το διηλεκτρικό από το κέλυφος. Βάσει αυτού η αγωγιμότητα αυτών των υμενίων, μπορεί να περιγραφεί με κάποιο από τα μοντέλα που αναπτύξαμε παραπάνω, ή από μία άλλη θεωρία που να περιγράφει την ηλεκτρική αγωγιμότητα τέτοιων υλικών σε αταξία (disorder materials). Στην γραφική απεικονίζεται η συμπεριφορά της αντίστασης με την θερμοκρασία.



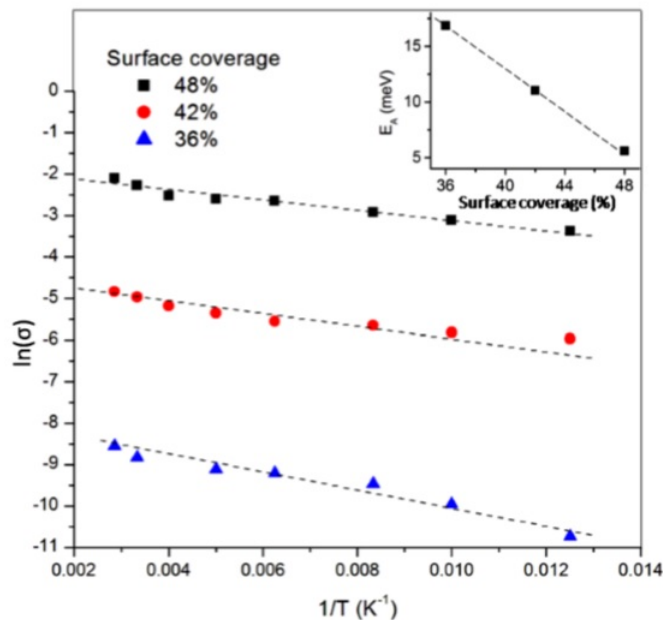
Σχήμα 4.53: R-T για το υμένιο των NPs. Παρατηρούμε ότι και εδώ η αντίσταση είναι διαφορετική από την επιφανειακή στους 300 K, και αυτό οφείλεται στην αντίσταση επαφής, όπως έχουμε αναλύσει σε προηγούμενες ενότητες.

Παρόμοια ηλεκτρική συμπεριφορά έχει διαπιστωθεί και σε NPs από πλατίνα που έχουν φτιαχτεί με την τεχνική dc magnetron sputtering [8]. Σε αυτήν την περίπτωση ανάλογα με την κάλυψη (επιφανειακή πυκνότητα) που είχαν πάνω στο υπόστρωμα, εμφάνιζαν μεταλλική ή ημιαγώγιμη ηλεκτρική συμπεριφορά. Στην γραφική 4.54 φαίνεται η αγωγιμότητα δύο διαφορετικών υμενίων με δύο τιμές τις επικάλυψης, που αντιστοιχούν σε ένα μεταλλικό και σε ένα μη μεταλλικό υμένιο ως προς την ηλεκτρική συμπεριφορά.



Σχήμα 4.54: Διάγραμμα αγωγιμότητας για NPs πλατίνας για δύο διαφορετικές επικαλύψεις της επιφάνειας του υποστρώματος [8].

Στην γραφική 4.55 φαίνεται η συμπεριφορά αυτών των NPs συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αυτά ακολουθούν τον νόμο $1/T$ με μία ενέργεια ενεργοποίησης ή φόρτισης που φαίνεται στο εσωτερικό σχήμα. Η ενέργεια ενεργοποίησης σε αυτήν την περίπτωση είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτήν που έχουμε βγάλει για τα νανοκρυσταλλικά υμένια αφνίου.



Σχήμα 4.55: Συμπεριφορά της αγωγιμότητας με την με την θερμοκρασία για τα NPs πλατίνας με διαφορετική επικάλυψη [8].

Ωστόσο, η διαφορά που έχουν οι δύο περιπτώσεις εντοπίζεται στο σχήμα των NPs. Για τα NPs πλατίνας, το σχήμα τους διατηρείται κατά την σύνθεση του υμενίου. Αυτή είναι η βασική προϋπόθεση να μην έχουμε ένα φάσμα από ενέργειες ενεργοποίησης. Επίσης και η απόσταση αυτών των NPs μεταξύ τους δεν εμφανίζει μεγάλη διασπορά.

Εν αντιθέσει, τα νανοκρυσταλλικά δείγματα που κατασκευάστηκαν με RF sputtering καθώς και το υμένιο με NPs Hf εμφανίζουν μία δομή με κρυσταλλικές περιοχές ακανόνιστου σχήματος ως επι του πλείστου και με μεγάλη διασπορά στην διάμετρο. Βάσει αυτού, πολλές ενέργειες ενεργοποίησης εμφανίζονται στα δείγματα και ανάλογα με την θερμοκρασία διαφορετικές κάθε φορά συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] J. Dean. **Lange's Handbook of Chemistry.**
- [2] I. Michelakaki. **Deposition of nanoparticles and nanoparticles composed thin films and their electronic device application.** National Technical University of Athens, School of Applied Mathematics and Physical Sciences., 2017. URL <http://hdl.handle.net/10442/hedi/41405>.
- [3] F. T. J. Smith. **Structure and Electrical Properties of Sputtered Films of Hafnium and Hafnium Compounds.** *Journal of Applied Physics*, 41 (10):4227–4231, 1970. DOI:10.1063/1.1658440.
- [4] B. Abeles, Ping Sheng, M.D. Coutts, and Y. Arie. **Structural and electrical properties of granular metal films.** *Advances in Physics*, 24 (3):407–461, 1975. DOI:10.1080/00018737500101431.
- [5] C J Adkins. **Microscopic aspects of conduction in discontinuous metal systems.** *Journal of Physics C Solid State Physics*, 15, 12 1982. DOI:10.1088/0022-3719/15/35/012.
- [6] M. B. Neugebauer, C. A.; Webb. **Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films.** *Journal of Applied Physics*, 33, 1962. DOI:10.1063/1.1728531.
- [7] I. Michelakaki, N. Boukos, D. A. Dragatogiannis, S. Stathopoulos, C. A. Charitidis, and Tsoukalas. **Synthesis of hafnium nanoparticles and hafnium nanoparticle films by gas condensation and energetic deposition.** *D. Beilstein J. Nanotechnol.*, 2018. DOI:10.3762/bjnano.9.179.
- [8] J L Tanner, D Mousadakos, K Giannakopoulos, E Skotadis, and D Tsoukalas. **High strain sensitivity controlled by the surface density of platinum nanoparticles.** *Nanotechnology*, 23(28):285501, jun 2012. DOI:10.1088/0957-4484/23/28/285501.

Συμπεράσματα

§5.1 Συμπεράσματα στις τεχνικές ηλεκτρικού χαρακτηρισμού

Στην εργασία αυτή, χρησιμοποιήσαμε την μέθοδο Van der Pauw για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης. Αυτή η τεχνική είναι πράγματι χρήσιμη και μας επιτρέπει την γρήγορη και με ακρίβεια διεξαγωγή των μετρήσεων της επιφανειακής αντίστασης.

Αντίθετα με άλλες τεχνικές, μας προφυλλάσει από πολλές πηγές σφαλμάτων που υπεισέρχονται σε μετρήσεις χαμηλών τάσεων, όπως αναλύσαμε στο δεύτερο κεφάλαιο.

Όσον αφορά τις μετρήσεις χαμηλών θερμοκρασιών, στο εργαστήριο χρησιμοποιήσαμε υγρό άζωτο και περιοριστήκαμε σε θερμοκρασίες κοντά στα 80 K. Σε αυτήν την περίπτωση βρήκαμε την αντίσταση με την μέθοδο 2-ακίδων, υπολογίζοντας την κλίση από την $I - V$ χαρακτηριστική. Όπως έχουμε αναφέρει, το σημαντικότερο σφάλμα που υπεισέρχεται σε αυτή την μέθοδο είναι η αντίσταση επαφής. Η αντίσταση επαφής δεν είναι μεγάλη αλλά παίζει σημαντικό ρόλο στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Εντούτοις, προσδιορίσαμε τις ενέργειες ενεργοποίησης χωρίς να κάνουμε χρήση μιάς μεθόδου 4-ακίδων. Στην τελευταία περίπτωση, αυτή θα μας βοηθούσε σε πιο ακριβείς μετρήσεις.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, για συστήμα νανοκρυσταλλικών υμενίων ή συμπαγών υμενίων από NPs αφνίου, το εύρος θερμοκρασιών που χρησιμοποιήσαμε είναι αρκετό να μας αναδείξει τις ηλεκτρικές ιδιότητες τους.

§5.2 Συμπεράσματα για τα νανοκρυσταλλικά υμένια αφνίου

Τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν από αυτήν την εργασία είναι αρκετά. Κυρίως, αφορούν τον μηχανισμό αγωγιμότητας που παρουσιάζουν τα κοκκώδη (granular) υμένια αφνίου.

Είδαμε ότι, με την τεχνική RF sputtering και με την ανόπτηση του υποστρώματος κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης, μπορούμε να πετύχουμε κρυσταλλοποίηση του υλικού αλλά μαζί με αυτό ένα μέρος του υμενίου οξειδώνεται. Το άφνιο είναι ιδιαίτερα αντιδραστικό με το οξυγόνο ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις οξυγόνου. Επίσης, η θέρμανση αυξάνει τον ρυθμό οξείδωσης. Γι' αυτό το λόγο θεωρούμε ότι τα υμένια που κατασκευάστηκαν με θέρμανση στους 300 °C έχουν περισσότερο διηλεκτρικό (HfO_2).

Αυτή η δομή των υμενίων, η ύπαρξη διηλεκτρικού και μετάλλου, οδηγεί στην μη μεταλλική συμπεριφορά τους με την θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, το μοντέλο I/T εξηγεί ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Αυτό το μοντέλο έχει επιβεβαιωθεί και σε νανοσωματίδια από πλατίνα, όπως αναλύσαμε. Επίσης, διαπιστώσαμε ότι κάτω από ορισμένες θερμοκρασίες, είναι δυνατόν να δούμε το κβαντικό φαινόμενο αγωγιμότητα στις χαρακτηριστικές $I - V$ σε συμφωνία με τις προβλέψεις της θεωρίας.

Ωστόσο, το σημαντικό είναι ότι η μη κανονικότητα αυτών των σωματιδίων, οδηγεί σε περισσότερες από μία ενέργειες ενεργοποίησης. Αυτό το ξέρουμε από την περιγραφή της ενέργειας φόρτισης, για την οποία δείξαμε ότι εξαρτάται από την ακτίνα του σωματιδίου και την απόσταση που τα χωρίζει.

Ομοίως στην περίπτωση του υμενίου από NPs που φτιάξαμε με την τεχνική dc magnetron sputtering είχαμε την ίδια συμπεριφορά της αντίστασης με την θερμοκρασία. Ωστόσο, η επιφανειακή αντίσταση αυτού ήταν κατά πολύ μικρότερη των αντίστοιχων νανοκρυσταλλικών υμενίων με RF sputtering. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα NPs αφνίου εμφανίζουν δομή πυρήνα-κέλυφος, με το κέλυφος να αποτελείται από το HfO_2 . Ωστόσο, το πάχος αυτού του κελύφους είναι μικρό και το συνολικό ποσοστό του διηλεκτρικού δεν είναι μεγάλο.

Τέλος, αναφέρουμε ότι με αυτές τις δομές υμενίων είναι δυνατόν να μελετήσουμε φυσικά συστήματα και μοντέλα αγωγιμότητας που δεν εμφανίζονται σε μακροσκοπικές διαστάσεις. Μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα υπάρχει στην υπεραγωγιμότητα αυτών των δομών, καθώς και στην πληρέστερη εξήγηση της αγωγιμότητας που παρουσιάζουν αυτά τα συστήματα. Όσον αφορά τις τεχνολογικές εφαρμογές, τα νανοσωματίδια που διατηρούν το σχήμα τους παρουσιάζουν έντονο ενδιαφέρον και ανοίγουν νέα πεδία εφαρμογών σε αισθητήρες και νανοδιατάξεις.

