

#### ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

### Εναπόθεση και Χαρακτηρισμός μαγνητο-ηλεκτρικών υμενίων

ΣΙΑΔΟΥ Γ. ΝΙΚΟΛΕΤΤΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

IΩANNINA 2014

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2».

#### Ημερομηνία αίτησης της κα. Σιάδου Νικολέττα: 06/03/2009

#### Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 06/03/2009

#### Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Παναγιωτόπουλος Ιωάννης, Καθηγητής ΤΜΕΥ της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη

**Μπάκας Θωμάς**, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**Μεργιά Κωνσταντίνα**, Ερευνήτρια Β΄ Ινστιτούτου Πυρηνικής Τεχνολογίας και Ακτινοπροστασίας ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

#### Ημερομηνία ορισμού θέματος: 06/03/2009

Εναπόθεση και χαρακτηρισμός μαγνητο-ηλεκτρικών υμενίων

#### ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ: 17/01/2014

**Παναγιωτόπουλος Ιωάννης**, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μπάκας Θωμάς, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**Μεργιά Κωνσταντίνα**, Ερευνήτρια Β΄ Ινστιτούτου Πυρηνικής Τεχνολογίας και Ακτινοπροστασίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Καρακασίδης Μιχαήλ, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μπλέτσιος Κωνσταντίνος, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**Χατζηκακού Σωτήρης**, Καθηγητής του Τμήματος Χημείας της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Κουρκουμέλης Νικόλαος, Λέκτορας του Τμήματος Ιατρικής Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 25/02/2014

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Καρακασίδης Μιχαήλ Καθηγητής





Το παρόν κείμενο αποτελεί αντικείμενο διδακτορικής διατριβής με τίτλο: «Εναπόθεση και χαρακτηρισμός μαγνητο-ηλεκτρικών υμενίων», που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Φυσικής Υλικών του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Θα ήθελα πρώτα απ'όλα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ιωάννη Παναγιωτόπουλο, καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με το να μου αναθέσει τη διατριβή αυτή και για την άμεση βοήθεια, συμπαράσταση και κατανόηση που έδειξε σε όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής της μέχρι και την ολοκλήρωση της.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής κ. Θωμά Μπάκα, καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και κα Κωνσταντίνα Μεργιά, Ερευνήτρια Β΄ του Ινστιτούτου Πυρηνικής Τεχνολογίας και Ακτινοπροστασίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών (ΕΚΕΦΕ) «Δημόκριτος» για την άμεση ανταπόκριση, την βοήθεια και τις συμβουλές τους.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. Κωνσταντίνο Μπέλτσιο, καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Μιχαήλ Καρακασίδη, καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Σωτήρη Χατζηκακού, καθηγητή Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για την άριστη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον κ. Νικόλαο Κουρκουμέλη, Λέκτορα του Τμήματος Ιατρικής Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την ευχάριστη συνεργασία μας στη διεξαγωγή των μετρήσεων SEM καθώς και τους κ. Αλέξιο Δούβαλη, Επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Αθανάσιο Μπουρλίνο, Επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για τη βοήθεια τους και τη συμπαράσταση τους.

Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστήσω το κ. Αλέξανδρο Λάππα, Ερευνητή του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (IESL) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ITE) και τον κ. Κωνσταντίνο Μπριντάκη, του Τμήματος Φυσικής της Φ.Σ.Κ. του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και ερευνητή του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ (IESL) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ITE), για τη βοήθεια τους στις μετρήσεις SQUID και την ανάλυση των αποτελεσμάτων περίθλασης νετρονίων.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τη κα. Χριστίνα Παπαχριστοδούλου, του εργαστήριου Φυσικής Υλικών του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την άψογη συνεργασία μας στις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD), το κ. Αλέκο Πολύμερο και τον κ. Παναγιώτη Τριανταφύλλου για τη βοήθεια τους σε κάθε τεχνικό πρόβλημα του εργαστηρίου.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δίκτυο Διατμηματικών Εργαστηρίων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (μονάδες XRD και VSM) για την προσφορά των οργάνων. Δε θα μπορούσα να παραλείψω τους συναδέλφους μου Τόμου Αφροδίτη, Μάρκου Αναστάσιο, Σκοτινιώτη Στέλλα, Νάσιου Χαρά και Μουζουράκη Λευτέρη για το ωραίο κλίμα συνεργασίας που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια σε επιστημονικό αλλά και φιλικό επίπεδο.

Τέλος το διδακτορικό αυτό δε θα μπορούσε να ολοκληρωθεί χωρίς την αμέριστη κατανόηση και υποστήριξη των γονιών μου, Γιώργο και Ελένη, που είναι πάντα δίπλα μου και στηρίζουν κάθε επιλογή μου.

Σας ευχαριστώ

### Περίληψη

Πρόσφατα υπάρχει μια αναβίωση ενδιαφέροντος για μαγνητοηλεκτρικά υλικά για σπιντρονικές εφαρμογές που αναμένονται να έχουν μεγάλη σημασία για την επίτευξη μιας νέας γενιάς μνημών υψηλής πυκνότητας που θα συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα της μαγνητικής αποθήκευσης με ηλεκτρικά ελεγχόμενη διαδικασία ανάγνωσης / εγγραφής χαμηλής κατανάλωσης ισχύος.

Το BiFeO<sub>3</sub> είναι πολύ ελπιδοφόρο για τέτοιες εφαρμογές εφόσον είναι από τα λίγα μαγνητοηλεκτρικά υλικά σε θερμοκρασία δωματίου όντας ταυτόχρονα σιδηροηλεκτρικό (με Tc=1100K) και αντισιδηρομαγνητικό (με T<sub>N</sub>=670K). Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μια μελέτη εναπόθεσης υμενίων φερρίτη του βισμουθίου και υποκαταστάσεων της μορφής Bi<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (A=Ba, Sr, Ca, La) τόσο σε μορφή λεπτών υμενίων όσο και σε μαζική μορφή.

Συγκεκριμένα πολυκρυσταλλικά υμένια BiFeO3 έχουν εναποτεθεί με magnetron sputtering σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια υπέστησαν θερμική επεξεργασία ex-situ σε θερμοκρασίες 400 και 700°C. Η εναπόθεση έγινε σε καθαρή ατμόσφαιρα Ar καθώς η χρήση μίγματος Ar-O<sub>2</sub> βρέθηκε να οδηγεί σε μη στοιχειομετρικά υμένια λόγω resputtering του αναπτυσσόμενου υμενίου από τα ανιόντα. Σε απόσταση στόχου-υποστρώματος d=2" η δομή του BiFeO<sub>3</sub> μπορεί να ληφθεί σε μεγάλο εύρος πίεσης αερίου (2-7mTorr) με βέλτιστη τα 3.5mTorr αλλά τα υμένια δεν παρουσιάζουν συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Για απόσταση στόχου-υποστρώματος d=6΄΄ έγινε συνεξάχνωση από στόχους BiFeO3 και Bi<sub>2</sub>O<sub>3.</sub> Σε χαμηλού ρυθμού εναπόθεση υμενίων εμφανίζεται η φάση του BiFeO<sub>3</sub> με προτιμητέο προσανατολισμό κατά μήκος της (001) της ψευδοκυβικής μοναδιαίας κυψελίδας η οποία αντιστοιχεί στη (012) της ρομβοεδρικής φάσης R3c αλλά η ποιότητα των υμενίων εξαρτάται πολύ έντονα από τη πίεση του αέριου μίγματος εργασίας και από τις συνθήκες της θερμικής επεξεργασίας. Καθώς η δομή των υμενίων δεν εξαρτάται από την επιταξία παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται σε υάλους, wafer πυριτίου και στρώματα λευκόχρυσου. Ο σχηματισμός της φάσης του πυριτικού βισμουθίου Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> περιορίζεται στη πλευρά του υποστρώματος και έτσι δεν αναμένεται να επηρεάσει τις ιδιότητες της κύριας φάσης. Παρά την εναπόθεση σε άμορφα οξειδωμένα υποστρώματα Si παρατηρήθηκαν φαινόμενα ασθενούς σιδηρομαγνητισμού και μετατοπισμένων βρόγων σε γαμηλές θερμοκρασίες και η προέλευσή τους δεν οφείλεται στη τάση όπως συνήθως πιστεύεται.

Η νόθευση με Ba, Sr, La, και Ca καταστέλλει το σχηματισμό των φάσεων πρόσμιξης και του ρεύματος διαρροής. Μια μελέτη περίθλασης νετρονίων της σειράς Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> σε μαζική μορφή έδειξε ότι για x $\leq$ 0.08 η δομή παραμένει ρομβοεδρική R3c όπως της αρχικής ένωσης, ενώ σε υψηλότερες νοθεύσεις μια ορθορομβική δομή Cmmm χαρακτηρίζεται μερικώς από τη χημική τάξη των ιόντων Bi/Ba κατά μήκος του άξονα c. Ο αριθμός κενών θέσεων οξυγόνου και οι μικροεπιμηκύνσεις μεγιστοποιούνται κοντά στη μετάβαση R3c/Cmmm. Η μαγνητική δομή παραμένει G-τύπου σε όλη τη σειρά αλλά μόνο δείγματα με x  $\leq$ 0.04 παρουσιάζουν ενδείξεις διαμόρφωσης κυκλοειδούς σπιν που καταστέλλεται σε υψηλότερες νοθεύσεις. Για σταθερό επίπεδο νόθευσης x=0.04 η περίοδος κυκλοειδούς σπιν δείχνει να εξαρτάται από την αναντιστοιχία των ιοντικών ακτίνων των προσμίξεων (Ba, Sr, La, και Ca).

### Abstract

Recently there is a revival of the interest in magnetoelectric materials for spintronic applications that are expected to have great impact through the development of a new generation of non-volatile memory devices which will combine the advantages of magnetic storage with a low power electrically controlled read-write process.

BiFeO<sub>3</sub> is one a the few magnetoelectric materials at room temperature being both ferroelectric ( $T_C$ =1100K) and antiferromagnetic ( $T_N$ =670K) and thus it is very promising for such applications. Here we present a study of BiFeO<sub>3</sub> and Bi<sub>1-X</sub>A<sub>X</sub>FeO<sub>3</sub> (A=Ba, Sr, Ca, La) substitutions in both thin film and bulk form.

Specifically, polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> films have been magnetron sputter deposited at room temperature and subsequently heat-treated ex-situ at temperatures between 400 and 700°C. The deposition was done in pure Ar atmosphere, as the use of oxygen-argon mixture was found to lead to non-stoichiometric films due to resputtering of the growing film by the anions. At a target-to-substrate distance d=2" the BiFeO<sub>3</sub> structure can be obtained in larger range process gas pressures (2-7 mTorr) with optimal 3.5 mTorr but he films do not show a specific texture. At d=6" co-deposition from BiFeO<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been used. Thin Films sputtered at low rate tend to grow with the (001) texture of the pseudo-cubic BiFeO<sub>3</sub> structure which is the (012) of the rhombohedral R3c but the film quality depends very sensitively on the sputtering pressure and heat-treatment conditions. As the film structure does not depend on epitaxy similar results are obtained on either glass substrates, oxidized silicon wafers and Pt covered wafers. A Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> impurity phase forms on the substrate side, and does not affect the properties of the main phase. Despite the deposition on amorphous silicon oxide substrate weak ferromagnetism phenomena and displaced loops have been observed at low temperatures showing that their origin is not strain as usually believed.

Ba, La, Ca and Sr doping suppress the formation of impurity phases and leakage currents. A neutron diffraction study of the  $Bi_{1-x}Ba_xFeO_3$  series reveals that for x $\leq$ 0.08 the structure remains the rhombohedral R3c of the parent compound while at higher doping an orthorhombic Cmmm structure characterized by partial chemical ordering of the Bi/Ba ions along the c-axis is stabilized. The amount of oxygen vacancies and microstrain is maximized near the R3c/Cmmm transition. The magnetic structure remains G-type antiferromagnetic throughout the series but only x $\leq$ 0.04 samples show evidence of the spin-cycloid modulation that is suppressed at higher doping. For fixed doping level x=0.04 the spin cycloid period is shown to depend on the ionic radius mismatch of the dopant (Ba, Sr, Ca and La).



Η παρούσα έρευνα με τίτλο «Εναπόθεση και χαρακτηρισμός μαγνητοηλκετρικών υμενίων» που εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικής Υλικών του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο-ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ)–Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



# Περιεχόμενα

Πεοίληψη 1	)
110/Wviμψη	1
Abstract1	3

# Κεφάλαιο 1

1. Πρόλογος – Εισαγωγή	21
Βιβλιογραφία	24

# Κεφάλαιο 2

2. Θεωρητικό Μέρος	25
2.1 Μαγνητισμός – Μαγνητικά Υλικά	25
2.1.1 Είδη μαγνητικής τάξης	25
Βιβλιογραφία	29
2.2 Διηλεκτρικά και Σιδηροηλεκτρικά Υλικά	30
<b>2.2.1</b> Ηλεκτροστατική	30
2.2.2 Πηγές ηλεκτρικής πόλωσης	31
2.2.3 Κρυσταλλική δομή και σιδηροηλεκτρισμός	32
2.2.4 Προέλευση της αυθόρμητης πόλωσης	34
<b>2.2.5</b> Το ΒiTiO <sub>3</sub> ως παράδειγμα σιδηροηλεκτρικού υλικού	37
Βιβλιογραφία	40
2.3 Μαγνητοηλεκτρικά υλικά	41
2.3.1 Τι είναι τα μαγνητοηλεκτρικά υλικά	41
2.3.2 Μαγνητοηλεκτρικά υλικά και θεμελιώδεις συμμετρίες	42
2.3.3 Καινοτόμες εφαρμογές	45
Βιβλιογραφία	47
2.4 Περοβσκιτικές Δομές	48
2.4.1 Συντελεστής ανοχής	49
<b>2.4.2</b> Η ρομβοεδρική δομή R3c	50
2.4.3 Τετραγωνικές ορθορομβικές και χαμηλότερης συμμετρίας δομές	51
<b>2.4.4</b> Κρυσταλλική δομή BiFeO <sub>3</sub>	52
2.4.5 Τύποι μαγνητικών δομών	53
Βιβλιογραφία	55
<b>2.5</b> Φυσική και εφαρμογές του BiFeO <sub>3</sub>	56
2.5.1 Διάγραμμα φάσεων του BiFeO3 – Ανάλυση φάσεων και προσμίξεις	56
<b>2.5.2</b> Κρυσταλλική δομή	58
<b>2.5.3</b> Ειδική αντίσταση του BiFeO <sub>3</sub>	58
2.5.4 Σιδηροηλεκτρισμός	59
<b>2.5.4.1</b> Μαζικό υλικό	59
2.5.4.2 Λεπτά υμένια και επίδραση μηχανικών τάσεων /	
παραμορφώσεων	60
2.5.5 Διηλεκτρικές ιδιότητες	61
2.5.5.1 Διηλεκτρικές ανωμαλίες στις μαγνητικές μεταβάσεις	61
<b>2.5.6</b> Μαγνητισμός	62

<b>2.5.6.1</b> Μαγνητική δομή και κυκλοειδές	
<b>2.5.6.2</b> Συμπεριφορά τύπου υάλου σπιν (spin-glass)	
2.5.6.3 Σιδηροηλεκτρισμός χαμηλής θερμοκρασίας	64
2.5.6.4 Σιδηροηλεκτρικός έλεγχος του μαγνητισμού	65
<b>2.5.7</b> Εφαρμογές	
2.5.7.1 Σιδηροηλεκτρισμός και Πιεζοηλεκτρισμός	
2.5.7.2 Spintronics	66
Βιβλιογραφία	69

<b>3</b> .Τεχνικές	
3.1 Τεχνικές παρασκευής δειγμάτων	73
<b>3.1.1</b> Το φαινόμενο sputtering – Εισαγωγή	
<b>3.1.1.1</b> Απόδοση sputtering (sputtering yield)	74
3.1.1.2 Σύσταση στόχου – Επιλεκτικό sputtering	74
3.1.2 Εισαγωγή στις τεχνικές sputtering	75
<b>3.1.2.1</b> DC – Diode sputtering	
<b>3.1.2.1.1</b> Εύρος τάσης ρεύματος	
3.1.2.2 Radio Frequency (RF) sputtering	77
<b>3.1.2.3</b> Magnetron sputtering	77
3.1.3 Solid state reaction – Μέθοδος αντίδρασης στερεάς κατάστασης	81
Βιβλιογραφία	83
3.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού δειγμάτων	84
3.2.1 Μαγνητόμετρο παλλόμενου δείγματος (VSM)	84
3.2.2 Μαγνητόμετρο υπεραγώγιμης συσκευής κβαντικής	
συμβολής (SQUID)	85
<b>3.2.3</b> Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)	86
<b>3.2.3.1</b> Είδη σάρωσης	88
3.2.3.2 Ανακλαστικότητα ακτίνων-Χ	
<b>3.2.4</b> Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)	
3.2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	
3.2.6 Σκέδαση και περίθλαση νετρονίων	
Βιβλιογραφία	102

# Κεφάλαιο 4

4. Πειραματικό Μέρος	103
4.1 Εναπόθεση και χαρακτηρισμός υμενίων BiFeO <sub>3</sub> – Εισαγωγή	103
4.1.1 Βελτιστοποίηση των συνθηκών εναπόθεσης	103
4.1.1.1 Εναπόθεση από στόχο (2΄΄) σε απόσταση στόχου-υποσ	τρώματος
d=2	104
4.1.1.2 Χαμηλού ρυθμού εναπόθεση (0.33nm/min) από στόχο	BFO (2'')
σε απόσταση στόχου – υποστρώματος d=6	108
4.1.1.3 Συνεξάχνωση από στόχους BFO (3΄΄) και BiO (2΄΄) από	ό απόσταση
d=6	110
4.1.2 Μορφή και μέγεθος σιδηροηλεκτρικών περιοχών	
4.1.2.1 Επίδραση των σιδηροηλεκτρικών περιοχών στις ιδιότη	τες των
υμενίων	

4.1.2.2 Μελέτη μικροδομής και σιδηροηλεκτρικών περιοχών με	
μικροσκοπία SEM	115
4.1.3 Φαινόμενα ασθενούς σιδηρομαγνητισμού	118
<b>4.1.4</b> Συστηματική νόθευση με αλκαλικές γαίες στη θέση του Bi που	
επιτρέπουν τον ηλεκτρικό έλεγχο της μαγνητικής κατάστασης	121
<b>4.1.5</b> Συμπεράσματα	131
Βιβλιογραφία	132
<b>4.2</b> Σύγκριση με τη σειρά $Bi_{1-x}Ba_xFeO_3$ σε μαζική μορφή	134
<b>4.2.1</b> Κρυσταλλική δομή	135
<b>4.2.2</b> Μαγνητική δομή	144
4.2.3 Συμπεράσματα και σύγκριση με λεπτά υμένια	147
Βιβλιογραφία	151

5. Συμπεράσματα – Προοπτικές	
Βιβλιογραφία	
Παρουσιάσεις σε συνέδρια – Δημοσιεύσεις	

#### 1. Πρόλογος - Εισαγωγή

Η παρούσα διατριβή εστιάζεται σε υλικά τα οποία εμφανίζουν σύνδεση μαγνητικής και ηλεκτρικής πόλωσης βάσει των οποίων μπορεί να αναπτυγθεί μια νέα γενιά ηλεκτρονικών διατάξεων και ειδικότερα μόνιμων μνημών. Πάντα κατά την μελέτη των υλικών ενδιαφερόμαστε για την απόκριση τους σε διάφορες εξωτερικές επιδράσεις. Συνήθως μελετάμε ζεύγη μεγεθών με προφανή συσχέτιση (όπως π.χ. μηγανική τάση με παραμόρφωση, ηλεκτρική τάση με ηλεκτρικό ρεύμα, μαγνητικό πεδίο με μαγνήτιση, ηλεκτρικό πεδίο με ηλεκτρική πόλωση, κ.λ.π.). Όμως συνδέσεις διαφορετικών μεγεθών μπορούν να έχουν πολύ σημαντικές καινοτόμες εφαρμογές σε αυτά που σήμερα αναφερόμαστε ως «έξυπνα» υλικά. Πολλές φορές αποκαλούνται και ως «λειτουργικά», «αυτοπροσαρμοζόμενα» ή «ευφυή» υλικά [1]. Για παράδειγμα τα αγώγιμα και ελαστικά υλικά στα οποία δημιουργούνται ρεύματα και ελαστικές παραμορφώσεις όταν εφαρμοστεί ηλεκτρική ή μηχανική τάση αντίστοιχα είναι κατά κάποιο τρόπο «συνηθισμένα υλικά». Από την άλλη πυροηλεκτρικά και πιεζοηλεκτρικά υλικά που παράγουν ηλεκτρικό πεδίο με την εισαγωγή θερμότητας και μηγανικής τάσης αντίστοιχα καλούνται «έξυπνα υλικά» εφόσον δημιουργούν κάποιες, θα λέγαμε, μη-προφανείς συνδέσεις [2]. Αυτά λοιπόν τα υλικά που συνδυάζουν διαφορετικές ιδιότητες οι οποίες μπορούν να αλλάξουν από εξωτερικά ερεθίσματα όπως η τάση, το pH, η θερμοκρασία, ένα ηλεκτρικό ή και μαγνητικό πεδίο ακόμα να επηρεαστούν και το ίδιο το φως [3]. Δηλαδή υλικά που διαμορφώνουν μέρος ενός έξυπνου συστήματος που έχει τη δυνατότητα να έχει την αίσθηση του περιβάλλοντα χώρου και τις επιδράσεις αυτού και, αν είναι πραγματικά έξυπνο, να αποκρίνεται σε αυτό τον εξωτερικό παράγοντα μέσω κατάλληλου μηχανισμού ελέγχου [4].

Τα έξυπνα υλικά μπορεί να είναι είτε ενεργητικά είτε παθητικά. Τα ενεργητικά υλικά ορίζονται ως τα υλικά που έχουν την ικανότητα να τροποποιούν τις γεωμετρικές και υλικές τους ιδιότητες υπό την εφαρμογή ηλεκτρικών, θερμικών ή μαγνητικών πεδίων π.χ. πιεζοηλεκτρικά υλικά, κράματα με μνήμη σχήματος. Όντας ενεργητικά έξυπνα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενεργοποιητές. Τα έξυπνα υλικά που δεν είναι ενεργητικά είναι παθητικά έξυπνα υλικά. Παρότι έξυπνα στερούνται της έμφυτης ικανότητας να μετάγουν ενέργεια. Τέτοια υλικά μπορούν να δρουν ως αισθητήρες π.χ. οπτικές ίνες [4].



Σχήμα 1.1: Το σημείο τομής των τριών κύκλων ορίζει την ύπαρξη των έξυπνων υλικών.

Σε γενικές γραμμές υπάρχουν διάφορα είδη έξυπνων υλικών, μερικά από τα οποία είναι ήδη γνωστά. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι [4-5]:

- πιεζοηλεκτρικά υλικά (υλικά που παράγουν ηλεκτρική τάση όταν δέχονται κάποια μηχανική τάση/πίεση αλλά ισχύει και το αντίστροφο φαινόμενο δηλαδή υλικά που παραμορφώνονται μηχανικά όταν βρεθούν κάτω από ηλεκτρική τάση π.χ. χαλαζίας SiO<sub>2</sub>, το αλάτι Rochelle ή Seignette (τρυγικό καλιονάτριο, NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O)),
- μαγνητοσυστολικά και ηλεκτροσυστολικά υλικά (υλικά που παρουσιάζουν αλλαγή στο σχήμα υπό την επίδραση μαγνητικού/ηλεκτρικού πεδίου),
- κράματα με μνήμη σχήματος (είναι κράματα που μπορεί να "θυμούνται" το αρχικό τους σχήμα ακόμα και μετά από εκτεταμένες παραμορφώσεις),
- οπτικές ίνες (μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παντός είδους αισθητήρες κυρίως σε δίκτυα επικοινωνιών που επιτρέπουν τη μετάδοση σε μεγαλύτερες αποστάσεις και σε υψηλότερου εύρους ζώνες (ταχύτητα μετάδοσης δεδομένων) σε σχέση με άλλες μορφές επικοινωνίας, όπως ο χαλκός),
- ηλεκτρορεολογικά και μαγνητορεολογικά υλικά (είναι έξυπνα υγρά, τα οποία μπορούν να βιώσουν μια δραματική αλλαγή του ιξώδους τους όταν εκτεθούν σε μαγνητικό ή ηλεκτρικό πεδίο. Το αποτέλεσμα μπορεί να αντιστραφεί πλήρως αμέσως μόλις το πεδίο αφαιρεθεί),
- αλοχρωμικά υλικά (halochromic) (υλικά που αλλάζουν το χρώμα τους ως αποτέλεσμα αλλαγής της οξύτητας π.χ. αλλαγή χρώματος στα μέταλλα όταν διαβρώνονται),
- σιδηρορευστά (ferrofluid) (υγρό που γίνεται έντονα μαγνητισμένο με τη παρουσία μαγνητικού πεδίου),

- φωτομηχανικά υλικά (υλικά που αλλάζει το σχήμα τους σύμφωνα με την έκθεση του φωτός),
- υλικά με ικανότητα «αυτό-ίασης» (self-healing materials) (υλικά που έχουν την εγγενή ικανότητα να επιδιορθώνουν βλάβες που προκαλούνται από μηχανική χρήση επεκτείνοντας έτσι το χρόνο ζωής του υλικού),
- διηλεκτρικά ελαστομερή (είναι έξυπνα συστήματα υλικών τα οποία παράγουν παραμορφώσεις (έως 300%) υπό την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου),
- μαγνητοθερμικά υλικά (υλικά που υφίστανται μια αναστρέψιμη αλλαγή με τη θερμοκρασία όταν εκτίθενται σε ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο),
- θερμοηλεκτρικά υλικά (χρησιμοποιούνται για τη κατασκευή συσκευών που μετατρέπουν διάφορες θερμοκρασίες σε ηλεκτρική ενέργεια και το αντίστροφο).

Οι εφαρμογές τους επεκτείνονται όλο και περισσότερο σε πολλούς κλάδους λόγω των πολλών δυνατοτήτων που προσφέρουν όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία (π.χ. ενεργές επιφάνειες οχημάτων, όπως σπόιλερ και εισαγωγές αέρα που προσαρμόζονται για τη διαχείριση της ροής αέρα), στην ναυσιπλοΐα (π.χ. μέτρηση της τάνυσης σε μεγάλη ίνα άνθρακα σύνθετου καταρτιού ενός γιωτ για τη μείωση της δόνησης σε πλοίο), στη σιδηροδρομική (π.χ. έλεγχος στα τακάκια των φρένων, ο έλεγχος της κεραίας ρευματοληψίας της ηλεκτράμαξας), στην αεροπορική βιομηχανία (π.χ. χρήση έξυπνων υλικών για να μειώνεται ο θόρυβος του κινητήρα του αεροπλάνου), στον κατασκευαστικό κλάδο (π.χ. έλεγχος της δόνησης και έλεγχος του περιβάλλοντος του χρήστη (οπτικό, θερμικό, ηλεκτρο-μαγνητικό, ακουστικό κ.λ.π.)), στη βιομηγανία παραγωγής σωλήνων (π.χ. σωλήνες για δίκτυο πετρελαίου για εφαρμογή σε βιομηγανίες, καθώς και σωλήνες μεταφοράς νερού που χρησιμοποιούνται σε καταναλωτικές και εμπορικές εφαρμογές), στον αθλητισμό και στο τομέα αναψυχής (π.χ. ρακέτα από πιεζοηλεκτρικό υλικό ώστε να μειώνονται οι κραδασμοί κατά το ήμισυ σε σγέση με τις συμβατικές ρακέτες), καθώς και στην ιατρική (π.χ. ανάπτυξη πρωτοποριακών ρομποτικών συστημάτων για τη χειρουργική) [4].

Ιδίως όσον αφορά την μικροηλεκτρονική και πληροφορική η τεχνολογική εξέλιξη βρίσκεται σε ένα κρίσιμο σημείο που απαιτεί ριζικά διαφορετικές λύσεις και χρήση υλικών με νέες λειτουργικότητες. Η σύνδεση μαγνητικής και ηλεκτρικής λειτουργικότητας μπορεί να δώσει πολύ σημαντικά νέα πεδία εφαρμογών που να συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των μαγνητικών συστημάτων uε την ολοκληρωσιμότητα των ηλεκτρικών. Αυτή η απαίτηση εμφανίζεται στον οδικό χάρτη της εξέλιξης των ηλεκτρονικών υλικών που έχει τεθεί από τις βιομηχανίες πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών σαν μελλοντικές τεχνολογίες που θα επιτρέψουν την κλιμάκωση πέρα από την τεχνολογία CMOS σε σχέση με την πυκνότητα, απόδοση και κατανάλωση ισχύος. Αυτό αποτέλεσε και το βασικό κίνητρο της παρούσας διατριβής.

#### 🕮 Βιβλιογραφία

- 1. «Εφαρμογές έξυπνων υλικών», Θ. Καλογερόπουλος, 2010.
- 2. «Ferroelectric Devices», Kenji Uchino, Marcel Dekker, Inc. 2000.
- 3. «Smart materials and its uses», Coimbatore Institute of Technology (CIT), 2013.
- 4. «Από τα σύνθετα στα έξυπνα υλικά και στις εφαρμογές τους», Μ. Γιαννού, 2012.
- 5. http://en.wikipedia.org/wiki/Smart\_material

#### 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 2.1. ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ – ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

#### Εισαγωγή

Οι ιδιαίτερες ιδιότητες των μαγνητικών υλικών έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον του ανθρώπου εδώ και πολλούς αιώνες. Από την αρχαιότητα ήταν γνωστό ότι κάποια υλικά είχαν τη δυνατότητα να έλκουν μικρά κομμάτια σιδήρου. Λέγεται μάλιστα ότι ο μαγνητισμός, και κάθε συναφής όρος, οφείλει την ονομασία του στη Μαγνησία της Μικράς Ασίας στην οποία ο μαγνητίτης, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, είχε παρατηρηθεί σαν συστατικό πετρωμάτων.

Οι πρώτες επιστημονικές μελέτες για το μαγνητισμό έγιναν το 16° αιώνα από το William Gilbert [3] ο οποίος μετά από μακροχρόνια έρευνα κατάφερε να συλλάβει την έννοια του μαγνητικού πεδίου της γης, λέγοντας ότι η γη έχει ένα μαγνητικό πεδίο το οποίο πηγάζει στο κέντρο του άξονα της. Τη θεωρία του αυτή διατύπωσε στη διατριβή του «De Magnete». Οι επόμενοι αιώνες που ακολούθησαν ήταν πολύ ελπιδοφόροι περίοδοι για την ανάπτυξη του μαγνητισμού, σε συνδυασμό με τον ηλεκτρισμό (οι δύο κλάδοι αναπτύχθηκαν ξεχωριστά μέχρι το 1820)<sup>1</sup>.

Τα μαγνητικά υλικά είναι πλέον ένα σημαντικό μέρος της καθημερινής ζωής και αποτελούν βασικό συστατικό διατάξεων όπως οι ηλεκτρικοί κινητήρες, τα μεγάφωνα, οι υπολογιστές καθώς και οι φούρνοι μικροκυμάτων. Δίχως την εξέλιξη της τεχνολογίας των μαγνητικών υλικών το τηλέφωνο δεν θα μπορούσε να λειτουργήσει, η εγγραφή ήχου και εικόνας θα ήταν πολύ πιο πολύπλοκη διαδικασία και τα μικροσκοπικά ακουστικά ενός στερεοφωνικού θα ήταν ακόμη τόσο μεγάλα όσο το ίδιο το στερεοφωνικό. Παρατηρούμε λοιπόν ότι τα μαγνητικά υλικά έχουν διεισδύσει σε όλες τις πτυχές της βιομηχανίας και της καθημερινότητας.

Ο μαγνητισμός όμως παρά την μεγάλη ιστορία του παραμένει ακόμα ένας από τους συνεχώς αναπτυσσόμενους κλάδους. Τα χρήσιμα μαγνητικά φαινόμενα απαιτούν μια ευαιασθησία της μαγνητικής κατάστασης στο εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο που είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατομικών ροπών.

Ας δούμε λοιπόν συνοπτικά ποια είναι τα βασικά είδη μαγνητικής τάξης που προκύπτουν ανάλογα με το είδος των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής [5-6].

#### 2.1.1 Είδη μαγνητικής τάξης

Η κατάταξη των υλικών σε κατηγορίες με βάση τη μαγνητική συμπεριφορά τους, καθώς και τα αντίστοιχα είδη μαγνητισμού καθορίζονται από το αν υπάρχουν ή όχι μόνιμες ατομικές μαγνητικές ροπές και από τη διάταξη των ατομικών μαγνητικών

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Μία πραγματικά μεγάλη επιστημονική έρευνα ξεκίνησε μόλις τον 19ο αιώνα. Ο Coulomb μελέτησε τις δυνάμεις μεταξύ των δύο πόλων. Ο Oersted διαπίστωσε τη σχέση του μαγνητισμού με τη παρουσία ενός ηλεκτρικού ρεύματος και η εργασία του επιβεβαιώθηκε πειραματικά από τον Faraday. Ο James Clerk Maxwell (1833) ένωσε τη ηλεκτρική και τη μαγνητική δύναμη, διαμόρφωσε τους νόμους, δηλαδή τις εξισώσεις του ηλεκτρομαγνητισμού που είναι γνωστές με την ονομασία εξισώσεις του Maxwell.

ροπών η οποία, με τη σειρά της, εξαρτάται από το πόσο ισχυρές είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους.

Σύμφωνα και με το παρακάτω διάγραμμα το υλικό που δεν έχει μόνιμες ατομικές μαγνητικές ροπές, λέγεται διαμαγνητικό. Όταν υπάρχουν μόνιμες ατομικές μαγνητικές ροπές το υλικό κατά κανόνα είναι παραμαγνητικό. Σε ένα παραμαγνητικό υλικό η ισχύς της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατομικών ροπών είναι αμελητέα και οι ατομικές ροπές έχουν τυχαία διάταξη. Αντιθέτως, όταν η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατομικών μαγνητικών ροπών είναι θετική οι μαγνητικές ροπές διατάσσονται παράλληλα, το υλικό εμφανίζει, μακροσκοπικά μαγνήτιση και λέγεται σιδηρομαγνητικό. Εάν η αλληλεπίδραση των ροπών είναι αρνητική και οι γειτονικές ροπές είναι αντιπαράλληλες και ίσες σε μέγεθος το υλικό δεν έχει αυθόρμητη μαγνήτιση και λέγεται αντισιδηρομαγνητικό. Στην περίπτωση που οι γειτονικές μαγνητικές ροπές είναι αντιπαράλληλες και άνισες τότε το υλικό είναι σιδηριμαγνητικό. Τέλος υπάρχει και η μη– συγγραμμική μαγνητική τάξη που προκύπτει σαν αποτέλεσμα ανταγωνιστικών ή ανισοτροπικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής και μαγνητοκρυσταλλικής ανισοτροπίας.



Εικόνα 2.1.1.1: Σύνοψη των κυριότερων περιπτώσεων μαγνητικής τάξης.

Ας δούμε τα χαρακτηριστικά της κάθε μιας μαγνητικής κατάστασης ξεχωριστά. Ο διαμαγνητισμός είναι μια πολύ ασθενής μορφή μαγνητισμού η οποία δεν είναι μόνιμη και διαρκεί μόνο όσο εφαρμόζεται ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Ο διαμαγνητισμός βρίσκεται σε όλα τα υλικά αλλά επειδή είναι τόσο ασθενής μπορεί να παρατηρηθεί μόνο όταν δεν υπάρχουν άλλοι τύποι μαγνητισμού. Προκαλείται από την αλλαγή της τροχιακής κίνησης των ηλεκτρονίων εξαιτίας του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Το μέτρο της επαγόμενης μαγνητικής ροπής είναι εξαιρετικά μικρό και σε κατεύθυνση αντίθετη εκείνης του εφαρμοζόμενου πεδίου. Έτσι η σχετική μαγνητική διαπερατότητα είναι μικρότερη της μονάδας και η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι αρνητική που σημαίνει πως το μέτρο του πεδίου **Β** μέσα σε ένα διαμαγνητικά στερεά υλικά είναι της τάξης του 10<sup>-5</sup>. Όταν τα διαμαγνητικά υλικά τοποθετούνται ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού ηλεκτρομαγνήτι έλκονται προς περιοχές όπου το πεδίο είναι ασθενές. Επιπλέον ο διαμαγνητισμός είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας.

Από την άλλη ο παραμαγνητισμός εμφανίζεται σε στερεά υλικά των οποίων τα άτομα έχουν μόνιμη διπολική ροπή λόγω ημιτελούς εξουδετέρωσης των τροχιακών μαγνητικών ροπών ή και των ροπών λόγω σπιν, αλλά στα οποία οι μαγνητικές ροπές δεν αλληλεπιδρούν. Δηλαδή τα μαγνητικά δίπολα δρουν ανεξάρτητα και δεν υφίστανται αμοιβαία αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών διπόλων. Έτσι απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου οι διευθετήσεις αυτών των ατομικών μαγνητικών ροπών έίναι τυχαίες και δεν εμφανίζεται συνολική μακροσκοπική μαγνητικών ροπών είναι τυχαίες και δεν εμφανίζεται συνολική μακροσκοπική μαγνητικής επιδεκτικότητας για παραμαγνητικά υλικά κυμαίνονται από περίπου 10<sup>-5</sup>.

Εκτός από τη θερμική ενέργεια και το μαγνητικό πεδίο, υπάρχει και ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει τη διάταξη των ατομικών μαγνητικών ροπών. Πρόκειται για την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων, που έχει ως αποτέλεσμα οι γειτονικές μαγνητικές ροπές να ευθυγραμμίζονται, είτε παράλληλα είτε αντιπαράλληλα. Η λεγόμενη "αλληλεπίδραση ανταλλαγής"<sup>2</sup>, είναι υπεύθυνη για την όπως παρατηρείται περιπτώσεις ύπαρξη μαγνητικής τάξης στις του σιδηρομαγνητισμού, αντισιδηρομαγνητισμού και σιδηριμαγνητισμού διαφορετικά όλα τα μαγνητικά υλικά θα ήταν παραμαγνητικά και δεν θα μπορούσαν να έχουν καμία εφαρμογή όπως προαναφέραμε.

Αν σε ένα στερεό τα γειτονικά άτομα αλληλεπιδρούν με θετικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής που ευνοούν τον παράλληλο προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών προκύπτει η λεγόμενη σιδηρομαγνητική τάξη. Αν όμως σε ένα στερεό τα γειτονικά άτομα αλληλεπιδρούν με αρνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής ευνοείται ενεργειακά μια κατάσταση στην οποία το κάθε σπιν έχει γύρω του αντιπαράλληλα διατεταγμένα σπιν. Αυτή είναι η αντισιδηρομαγνητική τάξη. Το οξείδιο του Μαγγανίου (MnO) είναι ένα υλικό που παρουσιάζει αυτή τη συμπεριφορά.

Ο σιδηριμαγνητισμός (ferrimagnetism) από την άλλη χρησιμοποιήθηκε από το Neel για να περιγράψει τη μαγνητική τάξη των φερριτών αλλά σε αυτή τη κατηγορία ανήκουν και πολλά άλλα υλικά. Αυτά χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη δύο διαφορετικών υποπλεγμάτων έστω Α και Β με αντιπαράλληλες ροπές. Αφού ο

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μπορούν να εξηγηθούν σαν αποτέλεσμα της ηλεκτροστατικής άπωσης Coulomb (e<sup>2</sup>/r) μεταξύ των ηλεκτρονίων και της απαγορευτικής αρχής του Pauli η οποία απαιτεί η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει ένα αριθμό ηλεκτρονίων να είναι αντισυμμετρική στην εναλλαγή των χωρικών και σπιν συντεταγμένων ενός οποιουδήποτε ζεύγους από αυτά  $\Psi(1,2)$ =- $\Psi(2,1)$ .

αριθμός των κρυσταλλογραφικών θέσεων αλλά και το μέγεθος των μαγνητικών ροπών διαφέρει μεταξύ των Α και Β αυτή η μαγνητική τάξη δίνει αυθόρμητη μαγνήτιση και διατηρείται για θερμοκρασίες χαμηλότερες της Curie [1-2].



Εικόνα 2.1.1.2: Καταστάσεις της ύλης ως προς τις μαγνητικές ιδιότητες.

#### 🕮 Βιβλιογραφία

- **1.** «Μαγνητικά Υλικά» , Ι. Παναγιωτόπουλος, Τυπογραφείο Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2009.
- 2. «Επιστήμη και τεχνολογία υλικών», William D. Callister, Jr., Εκδόσεις Τζιόλα, 2004.
- **3.** «De Magnete», William Gilbert, 1958, translation published 1893 by Fleury Mottelay.
- 4. «An outline of the prehistory of Magnetism», U. Russo, F. Capolongo 1991.
- 5. «Ιστορία του μαγνητισμού», Δ. Παπαδοπούλου, Ε. Πουσπουρίκα 2001.
- «Εισαγωγή στη τεχνολογία των μαγνητικών υλικών», σημειώσεις στα πλαίσια του μαθήματος «Εφαρμοσμένος μαγνητισμός», Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2004.
- 7. «Magnetism and magnetic materials», J.M.D. Coey, Cambridge University press, 2010.

#### 2.2 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΚΑΙ ΣΙΔΗΡΟΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

#### 2.2.1 Ηλεκτροστατική

Οι ηλεκτροστατικές διαδικασίες στο κενό (και σε καλή προσέγγιση στον αέρα) περιγράφονται από τις εξισώσεις του Maxwell:

$$\nabla \mathbf{E} = \frac{Q}{\varepsilon_0}, \quad \nabla \times \mathbf{E} = 0$$

Η διηλεκτρική σταθερά του κενού είναι ε<sub>o</sub> =8,854×10<sup>-12</sup> F/m. Στην περίπτωση διηλεκτρικού η σταθερά ε οφείλεται όχι μόνο στα «φανερά φορτία» Q αλλά και στα επαγόμενα φορτία λόγω της πόλωσης του διηλεκτρικού και μπορούμε να γράψουμε:

$$\nabla \mathbf{D} = \frac{Q}{\varepsilon_0}, \quad \nabla \times \mathbf{D} = 0$$

όπου η διηλεκτρική μετατόπιση **D** συνδέεται με το ηλεκτρικό πεδίο **E** και την διηλεκτρική πόλωση **P** (διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου) με την σχέση:

#### $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E}$

Έτσι σε σύγκριση με ένα πυκνωτή που λειτουργεί στον αέρα, όταν ο χώρος μεταξύ των οπλισμών καταλαμβάνεται από ένα διηλεκτρικό υλικό τα επαγόμενα φορτία της επιφάνεια του διηλεκτρικού μειώνουν το ηλεκτρικό πεδίο και κατά συνέπεια την διαφορά δυναμικού μεταξύ των οπλισμών κατά παράγοντα ε<sub>r</sub> που ονομάζεται σχετική διαπερατότητα η διηλεκτρική σταθερά του υλικού. Κατά συνέπεια και η χωρητικότητα του πυκνωτή αυξάνεται κατά ε<sub>r</sub>:

$$C_r = \frac{Q}{V} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} = \varepsilon_r C$$

Σε σύγκριση με την σχέση  $D = \varepsilon_0 E + P$  για ένα πυκνωτή μπορούμε να γράψουμε:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_f - \sigma_b}{\varepsilon_0} = \frac{Q_f - Q_b}{\varepsilon_0 A} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left( D - \frac{Q_b d}{V} \right) = \frac{1}{\varepsilon_0} (D - P) \Longrightarrow D = \varepsilon_0 E + P$$



Σχήμα 2.1.1.1: Συσσώρευση φορτίων σε ένα διηλεκτρικό πυκνωτή.

#### 2.2.2 Πηγές ηλεκτρικής πόλωσης

Στα διηλεκτρικά υλικά τα άτομα μπορούν να θεωρηθούν, ως ένα βαθμό, ιονισμένα και μπορεί να είναι είτε θετικά είτε αρνητικά φορτισμένα. Σε ένα τέτοιο ιοντικό κρύσταλλο όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο τα κατιόντα έλκονται προς την στη κάθοδο και τα ανιόντα προς την άνοδο λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Το ηλεκτρονιακό νέφος παραμορφώνεται προκαλώντας ηλεκτρικά δίπολα. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως <u>ηλεκτρική πόλωση</u> του διηλεκτρικού και η πόλωση εκφράζεται ποσοτικά ως το ποσό των ηλεκτρικών διπόλων ανά μονάδα όγκου [C/m<sup>2</sup>]. Το σχήμα 2.1.2.1 που ακολουθεί δείχνει σχηματικά τους πιθανούς μηχανισμούς προέλευσης της ηλεκτρικής πόλωσης. Υπάρχουν τρεις βασικές συνεισφορές:

- <u>ηλεκτρονιακή πόλωση</u>: Προκύπτει από τη μετατόπιση του κέντρου του αρνητικά φορτισμένου ηλεκτρονιακού νέφους σε σχέση με τον θετικό πυρήνα του ατόμου λόγω του ηλεκτρικού πεδίου. Επάγεται σε έναν βαθμό σε όλα τα άτομα και διατηρείται μόνο όσο το ηλεκτρικό πεδίο είναι παρόν.
- <u>ιοντική πόλωση</u>: όπως δηλώνει το όνομα της εμφανίζεται σε ιοντικά υλικά όταν το εφαρμοζόμενο πεδίο επενεργεί ώστε να μετατοπίζονται τα κατιόντα και τα ανιόντα σε αντίθετες κατευθύνσεις.
- 3. <u>πόλωση προσανατολισμού</u>: απαντάται σε στερεά υλικά που διαθέτουν μόρια με μόνιμη διπολική ροπή, τα οποία είναι τυχαία προσανατολισμένα σε μηδενικό πεδίο. Η πόλωση προκύπτει από την περιστροφή των μόνιμων ροπών προς στην κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Στην τάση για ευθυγράμμιση αντιτίθεται η θερμική ενέργεια.

Η συνολική πόλωση P του υλικού είναι ίση με το άθροισμα της ηλεκτρονιακής πόλωσης της ιοντικής πόλωσης και της πόλωσης προσανατολισμού. Ο βαθμός στον οποίο κάθε μηχανισμός συμβάλλει στη γενική πόλωση του υλικού εξαρτάται από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου. Η ηλεκτρονιακή πόλωση μπορεί να ακολουθήσει τα εναλλασσόμενα πεδία με τις συχνότητες THz έως PHz (υψηλότερες από αυτές που αντιστοιχούν στο ορατό) η ιοντική πόλωση μέχρι GHz έως THz (περιοχή μικροκυμάτων) και προσανατολισμός μόνιμων διπόλων στην περιοχή συχνοντήτων MHz-GHz. Γι΄αυτό τα σιδηροηλεκτρικά υλικά με μόνιμα δίπολα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μικροκύματα: η διαπερατότητα τους είναι υψηλή σε χαμηλές συχνότητες αλλά μειώνεται σημαντικά με την συχνότητα.



**Σχήμα 2.1.2.1:** Σχηματική προέλευση της πόλωσης. (α) Ηλεκτρονική πόλωση (β) Ιοντική πόλωση και (γ) Πόλωση προσανατολισμού ή Διπολική πόλωση.

#### 2.2.3 Κρυσταλλική δομή και σιδηροηλεκτρισμός

Υπάρχουν κρύσταλλοι στους οποίους τα κέντρα των θετικών και αρνητικών φορτίων δεν συμπίπτουν ακόμη και απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι λέμε ότι οι κρύσταλλοι αυτοί παρουσιάζουν «αυθόρμητη πόλωση». Όταν η αυθόρμητη πόλωση του διηλεκτρικού μπορεί να αντιστραφεί από ένα ηλεκτρικό πεδίο τότε αυτοί καλούνται σιδηροηλεκτρικοί. Κάθε διηλεκτρικό δεν είναι σιδηροηλεκτρικό. Οι κρύσταλλοι, σύμφωνα με τη κρυσταλλογραφική τους συμμετρία, μπορούν να ταξινομηθούν σε 32 ομάδες σημείου. Αυτές διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: σε αυτές που έχουν κέντρο συμμετρίας και αυτές χωρίς κέντρο συμμετρίας. Υπάρχουν 21 μη κεντροσυμμετρικές ομάδες από τις οποίες στις 20 (όλες δηλαδή εκτός της κυβικής 432) όταν εφαρμόζονται οι κατάλληλες πιέσεις επάγονται στις επιφάνειες του κρυστάλλου θετικά και αρνητικά φορτία. Αυτά τα υλικά είναι γνωστά ως πιεζοηλεκτρικά. Το γεγονός ότι η ύπαρξη συγκεκριμένης κρυσταλλικής δομής χωρίς κέντρο συμμετρίας είναι προϋπόθεση για την εμφάνιση του πιεζοηλεκτρισμού μπορεί να γίνει κατανοητό από το παρακάτω απλοϊκό παράδειγμα όπου έχουμε μια εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα χωρίς κέντρο συμμετρίας. Απουσία εφαρμοζόμενης δύναμης το κέντρο «μάζας» θετικών και αρνητικών ιόντων βρίσκεται στο ίδιο σημείο ενώ αν εφαρμόσουμε δύναμη στη διεύθυνση **y** τα κέντα μάζας θετικών και αρνητικών ιόντων ματατοπίζονται και δημιουργείται μια διπολική ροπή **P** παράλληλα στη διεύθυνση **y**. Αντίθετα αν η δύναμη ασκηθεί παράλληλα στη διεύθυνση αλλά μπορεί να μην δημιουργηθεί μια διπολική ροπή στη διεύθυνση **y**.



Σχήμα 2.1.3.1: Εξαγωνική μοναδιαία κυψελίδα που δεν έχει κέντρο συμμετρίας.

Από τις 20 πιεζοηλεκτρικές δομές οι 10 είναι πυροηλεκτρικές, δηλαδή λόγω της θερμοκρασιακής εξάρτησης της αυθόρμητης πόλωσης, ηλεκτρικά φορτία που αντιστοιχούν στην αλλαγή της αυθόρμητης πόλωσης εμφανίζονται στην επιφάνεια του κρυστάλλου καθώς η θερμοκρασία του κρυστάλλου αλλάζει. Τέλος εκείνοι οι πυροηλεκτρικοί κρύσταλλοι των οποίων η αυθόρμητη πόλωση μπορεί να αντιστραφεί από ένα ηλεκτρικό πεδίο καλούνται σιδηροηλεκτρικοί. Δηλαδή όλοι οι σιδηροηλεκτρικοί κρύσταλλοι είναι και πιεζοηλεκτρικοί χωρίς όμως να ισχύει πάντοτε και το αντίθετο. Κάτω από τη θερμοκρασία Curie ο κρύσταλλος πολώνεται αυθόρμητα και η εμφάνιση της αυθόρμητης πόλωσης συνεπάγεται και παραμόρφωση της κρυσταλλικής δομής. Ο άξονας παράλληλα με τον οποίο δημιουργείται η πόλωση είναι γνωστός και ως σιδηροηλεκτρικός άξονας. Τα σιδηροηλεκτρικά αποτελούν το διηλεκτρικό ανάλογο των σιδηρομαγνητικών υλικών τα οποία επιδεικνύουν μόνιμη μαγνητική συμπεριφορά κάτω από μια θερμοκρασία που επίσης αναφέρεται ως θερμοκρασία Curie.

		Κρυσταλλικό Σύστημα										
Πόλωση	Συμμετρία	Κυβι	ĸó	Εξαγω	VIKÓ	Τετράγ	ωνο	Ροι εδρ	μβο- οικό	Όρθο- ρομβικό	Μονο -κλινές	Τρι- κλινές
Μη- πολικό	κέντρο (11)	m 8m	<b>m</b> 3	6/mnm	6/m	4/mmm	4/m	8m	8		2/m	
(22)		482	29	622	10	422	-	82		999		
A	Мη-	<b>78</b> m		ēm2	0	742m	4			CLE		
Πολικό (πυρο- ηλεκτρικο) <b>(10)</b>	κεντρικό (21)			Gmm	8	4	4	8m	8	.um2	2 m	1

Μέσα στην έντονη γραμμή είναι τα πιεζοηλεκτρικά

Πίνακας 2.1.3.1: Ταζινόμηση κρυστάλλων σύμφωνα με την κεντροσυμμετρικότητα κρύσταλλο και τη πολικότητα.

#### 2.2.4 Προέλευση της αυθόρμητης πόλωσης

Θεωρούμε, για λόγους απλότητας, ότι η διπολική ροπή οφείλεται στην μετατόπιση ενός τύπου ιόντων Α (με ηλεκτρικό φορτίο q) σε σχέση με το κρυσταλλικό πλέγμα. Ας υποθέσουμε ότι έχουμε πόλωση προκαλείται από ίση μετατόπιση όλων των ιόντων Α στο πλέγμα. Αυτό το είδος της ιοντικής μετατόπισης μπορεί να αναμένεται μέσω δονήσεων πλέγματος σε πεπερασμένη θερμοκρασία. Το σχήμα που ακολουθεί δείχνει μερικές από τις πιθανές δονήσεις πλέγματος σε ένα κρύσταλλο τύπου περοβσκίτη. Τα (α) δείχνει την αρχική κυβική (συμμετρική) δομή, το (β) συμμετρική επιμήκυνση, το (γ) τη σιδηροηλεκτρική μετατόπιση του κεντρικού κατιόντος και το (δ) αντι-σιδηροηλεκτρική μετατόπιση κεντρικού κατιόντος. Εάν μια συγκεκριμένη δόνηση πλέγματος μειώνει τη κρυσταλλική ενέργεια των ιόντων θα μετατοπίσει και θα σταθεροποιήσει τη κρυσταλλική δομή έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια. Ξεκινώντας από την αρχική κυβική δομή (α) αν η (β) σταθεροποιηθεί, μόνο τα οκτάεδρα οξυγόνου είναι παραμορφωμένα χωρίς τη δημιουργία διπολικών στιγμών (οπτική μέθοδος). Οι τελικές σταθεροποιημένες καταστάσεις (γ) και (δ) αντιστοιχούν σε σιδηροηλεκτρικές και αντισιδηροηλεκτρικές καταστάσεις αντίστοιγα. Σαν αποτέλεσμα των διπολικών αλληλεπιδράσεων στην θέση κάθε ιόντος Α υπάρχει ένα δρων τοπικό πεδίο ανάλογο της περιβάλλουσας πόλωσης (P) ακόμα και απουσία εξωτερικού πεδίου:

$$E^{ioc} = E_o + \frac{\sum_i [3(p_i r_i)r_i - r_i^2 p_i]}{4\pi\varepsilon_o r_i^5} = \left(\frac{\gamma}{3\varepsilon_o}\right)P$$



**Σχήμα 2.1.4.1:** Μερικοί πιθανοί τρόποι ιδιο-δονήσεων πλέγματος ενός περοβσκιτικού κρυστάλλου.

Αυτό το τοπικό πεδίο είναι η οδηγούσα δύναμη για την μετατόπιση ιόντων. Το γ καλείται η σταθερά Lorentz και για ένα ισοτροπικό κυβικό σύστημα γ=1. Εάν η ιοντική πολωσιμότητα του ιόντος Α είναι α τότε η διπολική ροπή της μοναδιαίας κυψελίδας αυτού του κρυστάλλου είναι:

$$\mu = \left(\frac{\alpha\gamma}{3\varepsilon_o}\right)P$$

Η ενέργεια αυτής της διπολικής ροπής (σύζευξη διπόλου – διπόλου) είναι:

$$w_{dip} = -\mu E^{ioc} = -\left(\frac{a\gamma^2}{9\varepsilon_o}\right)P^2$$

Ορίζοντας ως Ν τον αριθμό των ατόμων ανά μονάδα όγκου, η συνολική είναι:

$$W_{dip} = N w_{dip} = -\left(\frac{Na\gamma^2}{9\varepsilon_o^2}\right) P^2$$

Επιπλέον όταν τα ιόντα Α μετατοπίζονται από την πολική θέση ισορροπίας τους η ελαστική ενέργεια αυξάνεται επίσης. Εάν η μετατόπιση είναι το u και οι σταθερές ελατηρίου Κ και Κ΄ τότε η αύξηση της ελαστικής ενέργειας ανά μονάδα όγκου μπορεί να εκφραστεί ως:

$$W_{elas} = N\left[\left(\frac{K}{2}\right)u^2 + \left(\frac{K'}{4}\right)u^4\right]$$

Εδώ Κ΄ (>0) είναι η υψηλότερου βαθμού σταθερά δύναμης. Πρέπει να σημειωθεί ότι στα πυροηλεκτρικά υλικά το Κ΄ διαδραματίζει ένα σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του μεγέθους της διπολικής ροπής. Με τη χρήση της σχέσης:

$$P = Nqu$$

όπου το q είναι το ηλεκτρικό φορτίο που αν συνδυαστεί με τη παραπάνω σχέση η ολική ενέργεια μπορεί να εκφραστεί ως:

$$W_{tot} = W_{dip} + W_{elas} = \left[ \left( \frac{K}{2Nq^2} \right) - \left( \frac{Na\gamma^2}{9\varepsilon_o^2} \right) \right] P^2 + \left[ \frac{K'}{4N^3q^4} \right] P^4$$

Η εξίσωση που παράχθηκε είναι αυτή μιας μετάβασης Landau με παράμετρο τάξης την πόλωση P: Εάν ο συντελεστής του αρμονικού όρου της είναι ίσος η μεγαλύτερος από το συντελεστή της σύζευξης διπόλου-διπόλου τότε ο συντελεστής του P<sup>2</sup>,

$$C_{2} = \left\lfloor \left( \frac{K}{2Nq^{2}} \right) - \left( \frac{Na\gamma^{2}}{9\varepsilon_{o}^{2}} \right) \right\rfloor > 0 \quad \text{kal} \quad \text{efform} \quad C_{4} = \left\lfloor \frac{K'}{4N^{3}q^{4}} \right\rfloor > 0 \quad , \quad \eta \quad \text{entropyeight}$$

ελαχιστοποιείται για P=0, δηλαδή τα ιόντα Α παραμένουν στις μη πολικές θέσεις ισορροπίας. Αντίθετα όταν  $C_2 < 0$  το ελάχιστο αντιστοιχεί σε μια μόνιμη μετατόπιση από τη θέση ισορροπίας με πόλωση:

$$P^{2} = \frac{\left[\left(\frac{2Na\gamma^{2}}{9\varepsilon_{0}}\right) - \left(\frac{K}{Nq^{2}}\right)\right]}{\left[\frac{K'}{N^{3}q^{4}}\right]}$$

Η αυθόρμητη πόλωση μπορεί να εμφανιστεί πιο εύκολα σε μια κρυσταλλική δομή τύπου περοβσκίτη (π.χ. τιτανιούχο βάριο) λόγω της υψηλότερης τιμής της σταθεράς Lorentz ( $\gamma$ =10) απ'ότι διαπιστώθηκε σε άλλες κρυσταλλικές δομές. Να σημειώσουμε ακόμα ότι το γεγονός ότι η πολωσιμότητα είναι ευαίσθητη στη θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει σε μεταβάσεις φάσης. Αν η ιοντική πολωσιμότητα των ιόντων Α αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας ακόμα και αν ένα υλικό είναι παραηλεκτρικό  $C_2 > 0$  σε υψηλή θερμοκρασία, η τιμή αυτή μπορεί να γίνει αρνητική με μείωση της θερμοκρασίας οδηγώντας σε σιδηροηλεκτρική μετάβαση φάσης.


Σχήμα 2.1.4.2: Ενεργειακή εξήγηση της προέλευσης της αυθόρμητης πόλωσης.

# 2.2.5 Το BaTiO3 ως παράδειγμα σιδηροηλεκτρικού υλικού

Τα σιδηροηλεκτρικά υλικά κυρίως πολυκρυσταλλικά κεραμικά είναι πολύ ελπιδοφόρα για ποικίλες εφαρμογές όπως οι υψηλοί διηλεκτρικοί πυκνωτές, οι σιδηροηλεκτρικές μνήμες, οι πυροηλεκτρικοί αισθητήρες, οι πιεζοηλεκτρικοί/ ηλεκτροσυστολικοί μετατροπείς, οι ηλεκτροοπτικές συσκευές και θερμίστορ. Για τους διηλεκτρικούς πυκνωτές χρησιμοποιείται η μέγιστη διηλεκτρική σταθερά γύρω από τη θερμοκρασία μετάβασης (Curie) ενώ για τις εφαρμογές μνήμης το υλικό πρέπει να είναι σιδηροηλεκτρικό στη θερμοκρασια ζαισθητήρες επιδιώκεται ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση της αυθόρμητης πόλωσης κάτω από τη  $T_c$ . Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά χρησιμοποιούνται ως αισθητήρες και ενεργοποιητές όπου το  $T_c$  πρέπει να είναι πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου.

Ένα τυπικό παράδειγμα σιδηροηλεκτρικού κεραμικού είναι το τιτανιούχο βάριο. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1.5.1 το BaTiO<sub>3</sub> έχει δομή περοβσκιτικού κρυστάλλου. Στην υψηλής θερμοκρασίας παραελαστική (μη–πολική φάση, με συμμετρία είναι O<sub>h</sub> ή m3m) δεν υπάρχει αυθόρμητη πόλωση. Κάτω από τη θερμοκρασία μετάβασης T<sub>C</sub> που ονομάζεται θερμοκρασία Curie (περίπου 130°C) εμφανίζεται αυθόρμητη πόλωση και η κρυσταλλική δομή αποκτά ελαφρά τετραγωνική παραμόρφωση (C4v, 4mm). Η αυθόρμητη πόλωση P<sub>S</sub> μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας Curie ενώ η ε (διηλεκτρική σταθερά) αποκλίνει κοντά στη T<sub>C</sub>. Επίσης η αντίστροφη (σχετική) διηλεκτρική σταθερά 1/ε είναι γνωστό ότι είναι γραμμική σε σχέση με τη θερμοκρασία σε ένα ευρύ φάσμα στη παραελαστική φάση (Νόμος Curie – Weiss).

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_o}$$

Όπου C είναι η σταθερά Curie – Weiss και T<sub>0</sub> είναι η θερμοκρασία Curie – Weiss. Η θερμοκρασία T<sub>0</sub> είναι ελαφρώς χαμηλότερη από την θερμοκρασία μετάβασης T<sub>C</sub>.

Είναι επίσης γνωστό ότι η αυθόρμητη πόλωση  $P_S$  και η αυθόρμητη ελαστική τάση  $x_S$  συνδέονται με τη σχέση:

$$x_s = QP_s^2$$

και η  $x_s$  μειώνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στη περίπτωση του BaTiO<sub>3</sub> εμφανίζεται το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο στη σιδηροηλεκτρική φάση ενώ η παραελαστική φάση είναι μη-πιεζοηλεκτρική και παρουσιάζει μόνο ηλεκτροσυστολικά φαινόμενα. Με μείωση της θερμοκρασίας από τη θερμοκρασία δωματίου το BaTiO<sub>3</sub> ακολουθεί μια σειρά από πολύπλοκες μεταβάσεις φάσης. Το σχήμα 2.1.5.3 απεικονίζει αυτές τις διαδοχικές μεταβάσεις φάσης.



Σχήμα 2.1.5.1: Κρυσταλλική δομή του BaTiO<sub>3</sub>.



Σχήμα 2.1.5.2: Διάφορες μεταβάσεις φάσης στο  $BaTiO_3$ .

# 🕮 Βιβλιογραφία

- «Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων», S.O. Kasap, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2004.
- 2. «Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών», William D. Callister. Jr. Εκδόσεις Τζιόλα, 2004.
- 3. «Micromechatronics», Kenji Uchino, Jayne R. Giniewicz, 2005.
- 4. «Ferroelectric devices», Kenji Uchino, Marcel Dekker, Inc. 2000.
- «Ανάπτυξη υμενίων ZrO<sub>2</sub> σε υποστρώματα p-Ge με τη μέθοδο ALD: Μελέτη διεπιφανειακών ιδιοτήτων και μηχανισμών αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας», Κερασίδου Α., 2011.
- 6. «Θεωρητική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων μαγνητοηλεκτρικών υλικών και ετεροδομών», Κουμπούρας Κ., 2012
- «Διηλεκτρική απόκριση σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης ZnO», Σουλιτζής Α., 2008.

# 2.3 ΜΑΓΝΗΤΟΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

### 2.3.1 Τι είναι τα μαγνητοηλεκτρικά υλικά

Μαγνητοηλεκτρικά υλικά είναι αυτά που εμφανίζουν σύνδεση μεταξύ μαγνητικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων [1]. Προφανώς πρόκειται για υλικά που μπορούν να πολωθούν τόσο ηλεκτρικά όσο και μαγνητικά [2]. Αυτό βέβαια είναι μια αναγκαία αλλά όχι και ικανή συνθήκη για την επίτευξη μαγνητοηλεκτρικής σύζευξης όπως παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα που ακολουθεί. Το υποσύνολο των υλικών που είναι ταυτόχρονα σιδηροηλεκτρικά και σιδηρομαγνητικά ονομάζονται πολυφερροϊκά. Σε αυτά η πιθανότητα να έχουμε ισχυρή μαγνητοηλεκτρική σύζευξη είναι αυξημένη. Βέβαια ο αριθμός αυτών των υλικών είναι περιορισμένος μια και οι συνθήκες για την δημιουργία μόνιμης ηλεκτρικής και μαγνητικής πόζευξη μπορεί να επιτευχθεί μέσω των ελαστικών τάσεων σε τεχνητές υπερδομές που περιλαμβάνουν πιεζοηλεκτρικά (ή μαγνητοσυστολικά υλικά) [4-5].



Η χρήση μαγνητοηλεκτρικών και πολυφερροϊκών υλικών προσφέρει καινοτόμες λειτουργικότητες και ανοίγει δρόμους για να νέες λύσεις όσον αφορά την δημιουργία μιας καθολικής τεχνολογίας μνήμης που να συνδυάζει πλεονεκτήματα διαφόρων υλικών.

(a) Τα πολυφερροϊκά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην δημιουργία εξαρτώμενων από το σπιν επαφών σήραγγας για την επίτευξη του λεγόμενου «φιλτραρίσματος σπιν» [6-7]. Μπορούμε δηλαδή να έχουμε επαφή σήραγγας μεταξύ δύο σιδηρομαγνητικών ηλεκτροδίων της οποίας η ηλεκτρική αντίσταση εξαρτάται όχι μόνο από την μαγνητική κατάσταση των ηλεκτροδίων αλλά και από την μαγνητική κατάσταση του πολυφερροϊκού μονωτή που παρεμβάλλεται. Έτσι μπορούμε να έχουμε μνήμες με τέσσερεις καταστάσεις που αντιστοιχούν στις (+M,+P), (+M,-P), (-M,+P), (-M,-P)[8].

(β) Μαγνητοηλεκτρικά υλικά μπορούν να επιτρέψουν τον έλεγχο της μαγνητικής κατάστασης μέσω ηλεκτρικού πεδίου. Μια τέτοια δυνατότητα μπορεί να έχει πολύ σημαντικές εφαρμογές σε μνήμες τυχαίας προσπέλασης. Οι ωμικές απώλειες αποτελούν ένα βασικό εμπόδιο που δεν επέτρεψε την ευρεία εμπορική χρήση των MRAM μέχρι τώρα. Αντίθετα η μαγνητοηλεκτρική αντιστροφή της μαγνήτισης βασίζεται σε χρήση ηλεκτρικών τάσεων και όχι ρευμάτων. Ο σιδηροηλεκτρικός

αντισιδηρομαγνήτης ( $T_N$ =307 K),  $Cr_2O_3$  έχει χρησιμοποιηθεί ώστε να επιτευχθεί μαγνητοηλεκτρικός έλεγχος της πόλωσης ανταλλαγής σε πολυστρωματικά μαγνητικά υμένια Co/Pt κάθετης ανισοτροπίας [10]. Το BiFeO<sub>3</sub> είναι σιδηροηλεκτρικό ( $T_C$ =1100K) και αντισιδηρομαγνητικό ( $T_N$ =670K) σε θερμοκρασία δωματίου και φαίνεται επίσης κατάλληλο για εφαρμογές σε μαγνητοηλεκτρική αντιστροφή [10-12].

Η NicollaHill (τώρα Spaldin) αναρωτήθηκε γιατί υπάρχουν τόσο λίγα οξείδια μετάλλων μετάβασης, (κυρίως περοβσκιτικά υλικά του τύπου ABO<sub>3</sub>) που είναι παράλληλα μαγνητικά και σιδηροηλεκτρικά [3]. Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι ο σιδηροηλεκτρισμός (π.χ. οξείδια τιτανίου) έχει ιόντα B θέσης με d8 ηλεκτρόνια ενώ ο μαγνητισμός απαιτεί dj ηλεκτρόνια με το j  $\neq$  0. Από την άλλη πλευρά, οξείδια περοβσκιτών δεν έχουν όλα το ίδιο μηχανισμό σιδηροηλεκτρισμού: το κεντρικό ιόν Τi παίζει βασικό ρόλο στο BaTiO<sub>3</sub> αλλά το μονήρες ζεύγος ιόντος Pb έχει κατέχει κυρίαρχη θέση στο PbTiO<sub>3</sub>. Πράγματι αυτό φαίνεται να ισχύει στη περίπτωση του BFO όπου η πόλωση προκαλείται κυρίως από το μονήρες ζεύγος Bi<sup>3+</sup> (τροχιακό s<sup>2</sup>) έτσι ώστε η πόλωση να προέρχεται κυρίως από την θέση Α ενώ η μαγνήτιση από τη B θέσης Fe<sup>3+</sup>. Αυτή η ιδέα οδήγησε τη Spaldin και τους συνεργάτες της να προτείνουν μια σειρά διαφορετικών περοβσκιτών με πιθανό σιδηροηλεκτρισμό Α θέσης και μαγνητισμό B θέσης όπως το Bi(Cr,Fe)O<sub>3</sub> και το BiMnO<sub>3</sub>. Η έρευνα τους έχει αποτελέσει κινητήριο μοχλό στην αναζήτηση και άλλων τρόπων για την επίτευξη συνύπαρξης σιδηροηλεκτρισμού και μαγνητισμού σε οξείδια.

### 2.3.2 Μαγνητοηλεκτρικά υλικά και θεμελιώδεις συμμετρίες

Όλα τα φυσικά μεγέθη μπορούν να χαρακτηριστούν από την συμμετρία τους ως προς δύο θεμελιώδεις μεταχηματισμούς [14]:

Την αντιστροφή χωρικών συντεταγμένων σε σχέση με ένα συγκεκριμένο σημείο δηλαδή:

$$\begin{array}{l} x \longrightarrow -x \\ y \longrightarrow -y \\ z \longrightarrow -z \end{array}$$

ή πιο σύντομα  $r \rightarrow -r$  που αναφέρεται ως κατοπτρική συμμετρία ή συμμετρία ομοτιμίας. Με βάση την εισαγωγή του τελεστή ομοτιμίας P λέμε ότι μια ποσότητα A για την οποία ισχύει PA = +A είναι άρτια ή έχει ομοτιμία g (gerade). Όταν η αλλάζει πρόσημο PB = -B λέμε ότι η B έχει περιττή ή έχει ομοτιμία p (ungerade). Συνεπώς ο τελεστής της ομοτιμίας P έχει ιδιοτιμές ±1.

Την αντιστροφή του χρόνου (αντιστροφή της κατεύθυνσης της κίνησης).

t→-t

Με βάση τον τελεστή χρονικής αντιστροφής Τ λέμε ότι η ποσότητα Α με TA=+A είναι άρτια χρονικά και η ποσότητα Β με TB=-B είναι ο περιττή χρονικά. Το T έχει ιδιοτιμές  $\pm 1$ .

Αυτές οι δυο συμμετρίες δίνουν σημαντικές βασικές κατευθυντήριες γραμμές για τη πρόβλεψη των πειραματικών αποτελεσμάτων και αποτελούν βάση για την ανίχνευση σφαλμάτων. Είναι ιδιαίτερα σημαντικές στα πλαίσια των ηλεκτρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων, διότι τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία συμπεριφέρονται σαφώς διαφορετικά σε σχέση με τις χωρικές και χρονικές συντεταγμένες. Με βάση τους παραπάνω ματασχηματισμούς μπορούμε να βρούμε την συμμετρία κάθε μεγέθους. Για παράδειγμα η επιτάχυνση είναι περιττή ως προς την αντιστροφή του χώρου αλλά άρτια ως προς την αντίστροφη του χρόνου λόγω της διπλής παραγώγισης.

<b>r=</b> θέση	Χωρικά Άρτιο	Χωρικά Περιττό
<b>t=</b> χρόνος		
<b>m</b> =μάζα		
<b>q</b> =φορτίο		
Χρονικά Άρτιο	m, q (αναλλοίωτα)	r,a=d <sup>2</sup> r/dt <sup>2</sup> , F=ma, E=F/q
Χρονικά Περιττό	t, I=dq/dt, L=r×p, H, B, M	<b>∪</b> =d <b>r</b> /dt, <b>p</b> =m <b>∪,j</b> =q <b>∪</b> ,

Με τον ίδιο τρόπο μπορούν να προκύψουν οι συμμετρίες των ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων Ε και Η. Οι ιδιότητες των Ε και Η σε αντιστροφή μπορούν να γίνουν πιο άμεσα κατανοητές και από την προέλευση τους και την αντιστροφή του εκάστοτε συστήματος παραγωγής πεδίου, δηλαδή δύο αντίθετα φορτισμένες πλάκες για το Ε και ένα περιστρεφόμενο φορτίο για το Η. Όταν δύο φορτισμένες πλάκες αντιστρέφονται σε σχέση με το σημείο Ο, το ηλεκτρικό πεδίο Ε, το οποίο από τα σημεία ορισμού από την θετική στην αρνητική πλάκα, φαίνεται σημειακά να αντιστρέφεται. Δεδομένου ότι τα μαγνητικά μονόπολα δεν υπάρχουν δεν είναι σωστό να χρησιμοποιήσουμε κάποιο υποθετικό μαγνητικό φορτίο για να δημιουργηθεί το Η αλλά βασιζόμαστε στο γεγονός ότι ένα περιστρεφόμενο θετικό φορτίο q παράγει ένα μαγνητικό πεδίο Η σύμφωνα με το κανόνα του δεξιού χεριού.



Σχήμα 2.3.2.1: Απεικόνιση της έννοιας αζονικών και πολικών διανυσμάτων. Το διάνυσμα ηλεκτρικού πεδίου Ε, όπως και τα περισσότερα κοινά διανύσματα, αλλάζει σημειακά με την αντιστροφή χωρικών συντεταγμένων. Αυτό απεικονίζεται εδώ με αντιστροφή του συστήματος των φορτισμένων πλακών που δημιουργεί το Ε σχετικά με τη προέλευση του σημείου Ο στο σύστημα συντεταγμένων. Το Ε είναι ένα πολικό διάνυσμα. Το διάνυσμα μαγνητικού πεδίου Η προέρχεται από ένα περιστρεφόμενο θετικό φορτίο q, που παραμένει αναλλοίωτο κάτω από την ίδια τη πράζη της αντιστροφής δεδομένου ότι η κατεύθυνση περιστροφής διατηρείται. Το Η είναι ένα χωρικό διάνυσμα.

Βλέπουμε ότι η φορά περιστροφής του φορτίου παραμένει η ίδια κατά την αντιστροφή του χώρου και ως εκ τούτου το πεδίο Η είναι αμετάβλητο σε κατεύθυνση σχετική με ένα μετασχηματισμό ομοτιμίας δηλαδή έχει άρτια ομοτιμία. Η διαφορετική συμπεριφορά των Η και Ε οδηγεί στην έννοια πολικών και χωρικών διανυσμάτων. Αυτό συνοψίζεται ως εξής:

Το διάνυσμα ηλεκτρικού πεδίου Ε είναι περιττής ομοτιμίας και ονομάζεται πολικό διάνυσμα. Τα μαγνητικά διανύσματα Η, Β και Μ είναι όλα άρτιας ομοτιμίας. Αυτά ονομάζονται αξονικά διανύσματα.

Όπως το διάνυσμα ηλεκτρικού πεδίου Ε, τα πιο κοινά διανύσματα είναι πολικά διανύσματα, έτσι και το διάνυσμα ακτίνας r, το διάνυσμα κλίσης  $\nabla$ , η δύναμη F, η ταχύτητα v, η σχετική ορμή p και το διάνυσμα κύματος K. Διανύσματα που σχετίζονται με μια περιστροφή όπως τα μαγνητικά διανύσματα, η γωνιακή ταχύτητα ω, η ροπή στρέψης T, η τροχιακή στροφορμή I και η στροφορμή spins καθώς και η στροφορμή φωτονίου είναι αξονικά διανύσματα.

Γενικά το εξωτερικό γινόμενο μεταξύ δυο όμοιων διανυσμάτων είναι αξονικό διάνυσμα ενώ το εξωτερικό γινόμενο μεταξύ δυο ανόμοιων διανυσμάτων είναι ένα πολικό διάνυσμα.

Σύμφωνα με τις συμμετρίες των ανυσμάτων της μαγνήτισης και της ηλεκτρικής πόλωσης μπορούμε να κατατάξουμε τα σιδηρομαγνητικά και σιδηροηλεκτρικά αντιστοίχως. Έτσι μπορούμε να πούμε ότι ένα πολυσιδηρικό υλικό που είναι ταυτόχρονα σιδηροηλεκτρικό και σιδηρομαγνητικό παραβιάζει και τις δύο συμμετρίες χωρικής και χρονικής αντιστροφής.

ΥΛΙΚΑ	Χωρικά Άρτιο	Χωρικά Περιττό	
Χρονικά Άρτιο	Σιδηροελαστικό	Σιδηροηλεκτρικό	
Χρονικά Περιττό	Σιδηρομαγνητικό	Πολυσιδηρικό	

# 2.3.3 Καινοτόμες εφαρμογές

Η δυνατότητα ηλεκτρικού χειρισμού της μαγνητικής κατάστασης μέσω τάσεων (και όχι ρευμάτων ή μαγνητικών πεδίων) ανοίγει νέες δυνατότητες σε εφαρμογές μόνιμων μνημών υψηλής πυκνότητας και χαμηλής κατανάλωσης. Στην σημερινή συγκυρία η τεχνολογική εξέλιξη των μόνιμων μνημών βρίσκεται σε ένα κρίσιμο σημείο το οποίο απαιτεί ριζικά διαφορετικές λύσεις. Η χρήση μαγνητοηλεκτρικών υλικών προσφέρει καινοτόμες λειτουργικότητες και ανοίγει δρόμους για να νέες λύσεις όσον αφορά την δημιουργία μιας καθολικής τεχνολογίας μνήμης που να συνδυάζει πλεονεκτήματα διαφόρων συμβατικών υλικών.

Σήμερα η δραματική αύξηση της αγοράς των ηλεκτρονικών υπολογιστών και φορητών συστημάτων (όπως palmtop, φορητοί υπολογιστές, φορητές συσκευές αναπαραγωγής ήχου και εικόνας, ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές) έχει εντείνει το ενδιαφέρον για εφαρμογές σε μόνιμες μνήμες. Ας σημειωθεί ότι η λειτουργία των ηλεκτρονικών υπολογιστών βασίζεται σε μη-μόνιμες μνήμες (DRAM, SRAM). Έτσι προκειμένου να αποθηκευτούν αρχεία δεδομένων χρησιμοποιούνται μαγνητικοί σκληροί δίσκοι που είναι πολύ πιο αργοί και λιγότερο αξιόπιστοι από τις SRAM. Προς το παρόν όμως δεν έχει αναδειχθεί κάποια εναλλακτική καθολικά αποδεχτή τεχνολογία μνήμης αλλά βρίσκονται σε χρήση διάφορες ανταγωνιστικές τεχνολογίες που ικανοποιούν σε διαφορετικούς βαθμούς τις απαιτήσεις σχετικά με το χρόνο πρόσβασης, τη διάρκεια ζωής, την κατανάλωση ισχύος, και τη θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας, δυνατότητα ολοκλήρωσης σε τσιπ Si κλπ.

Η τεχνολογική εξέλιξη βρίσκεται σε ένα κρίσιμο σημείο που απαιτεί ριζικά διαφορετικές λύσεις και η χρήση υλικών με νέες λειτουργικότητες. Αυτή η απαίτηση

εμφανίζεται στον οδικό χάρτη της εξέλιξης των ηλεκτρονικών υλικών που έχει τεθεί από τις βιομηχανίες πληροφορικής και τηλεπικοινωνιών [1] σαν μελλοντικές τεχνολογίες που θα επιτρέψουν την κλιμάκωση πέρα από την τεχνολογία CMOS σε σχέση με την πυκνότητα, απόδοση και κατανάλωση ισχύος. Σε σχέση με την ανάπτυξη κατά τον νόμο του Moore αναφέρονται αναμενόμενη σαν "MoreThanMoore" αντιδιαστολή με το "MoreMoore". Τα οξείδια των στοιχείων μετάπτωσης είναι μια κατηγορία υλικών που μπορεί να προσφέρει ένα μεγάλο εύρος πολλαπλών λειτουργικοτήτων. Λόγω του πολικού τους χαρακτήρα μπορούν να παρουσιάζουν ισχυρή μαγνητοηλεκτρική, μαγνητομεταφορική και μαγνητοελαστική σύζευξη. Παράλληλα ο υβριδισμός των ηλεκτρονικών ζωνών μπορεί να προσαρμοσθεί ώστε να συμπεριφέρονται σαν μέταλλα, μονωτές ή ημιαγωγοί ευρέος χάσματος μέσω χημικής (αντικαταστάσεις-νόθευση), επιφανειακής (λεπτά υμένια) και εξωτερικής πίεσης.

Η μελέτη των μηχανισμών αντιστροφής της μαγνήτισης μέχρι σήμερα βασίζεται στην αντιμετώπισή τους στα πλαίσια εύρεσης συλλογικών ή μη τρόπων μέσω των οποίων το σύστημα μεταβαίνει από κάποιο τοπικό ελάχιστο στο ολικό καθώς η μεταβολή του μαγνητικού πεδίου και της θερμοκρασίας αλλάζει το ενεργειακό τοπίο. Οι μελέτες αυτές πρέπει να επεκταθούν ώστε να περιλάβουν και το ηλεκτρικό πεδίο καθώς και την συνδυασμένη δράση με το μαγνητικό. Για παράδειγμα πρέπει να αναζητηθούν κάποια γενικευμένα διαγράμματα καμπύλων αντιστροφής πρώτης τάξης [2] και να εκφραστεί η εξάρτηση της κατανομής μαγνητικών πεδίων αντιστροφής από το ηλεκτρικό.

Τα υλικά που εμφανίζουν υστέρηση προσφέρονται για αποθήκευση πληροφορίας. Υλικά με μόνιμη σιδηροηλεκτρική πόλωση μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σιδηροηλεκτρικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης χρήσης FeRAMs, και αντίστοιχα τα σιδηρομαγνητικά σε μαγνητικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης MRAMs.

Η πρόσφατη ιστορία της εξέλιξης των μέσων αποθήκευσης πληροφορίας δείχνει ότι δραστικές αλλαγές βασίστηκαν στην εισαγωγή υλικών με νέες λειτουργικότητες. Η συμβατική κεφαλή εγγραφής ενός σκληρού δίσκου ήταν ένας αισθητήρας που βασιζόταν στον νόμο της επαγωγής του Faraday. Η βαλβίδα σπιν εκτόπισε την συμβατική κεφαλή ανάγνωσης στα μαγνητικά μέσα εγγραφής και επέτρεψε την ταχύτατη εξέλιξη τους (πέρα από τον νόμο Moore-διπλασιασμός ανά διετία) και την δημιουργία μιας νέας γενιάς μέσων υπερ-υψηλής πυκνότητας μαγνητικής εγγραφής. Αντίστοιχα το επόμενο βήμα αναμένεται να είναι η εισαγωγή τρόπου εγγραφής που να μην βασίζεται σε μαγνητικά πεδία. Η αντικατάσταση συνεπώς της συμβατικής κεφαλής εγγραφής, που είναι κατά βάση ένας μικροσκοπικός ηλεκτρομαγνήτης. Για παράδειγμα στις μαγνητικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης (MRAM) η εγγραφή βασίζεται στην αντιστροφή της μαγνήτισης με ηλεκτρικό ρεύμα που όμως απαιτεί μεγάλη κατανάλωση ισχύος. Είμαστε σε ένα σημείο που απαιτούνται ριζικά διαφορετικές λύσεις και χρήση υλικών με νέες λειτουργικότητες.

#### Βιβλιογραφία

- 1. M. Fiebig, "Revival of the magnetoelectric effect", J. Phys. D: Appl. Phys. 38, R123, 2005.
- **2.** W. Eerenstein et al., "Multiferroic and magnetoelectric materials", Nature 442, 759, 2006.
- **3.** N.A. Hill, "Why are there so few magnetic ferroelectrics?", J. Phys. Chem. B 104, 6694–6709, 2000.
- S. Dong, et al., "Enhanced magnetoelectric effects in laminate composites of Therfenol-D/Pd (Zr,Ti)O<sub>3</sub> under resonant drive", Appl. Phys. Lett. 83, 2265, 2003.
- **5.** Toshiyuki Ueno et al., "Dynamic response in magnetic force control using a laminate composite of megnetostrictive and piezoelectric materials", IEEE Trans. Mag. 41, 2005.
- 6. Gajek, Phys. et al., "Multiferroic tunnel juctions", Rev. B 72, 020406(R), 2005.
- 7. U. Lüders et al., "NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: A versatile spinel material brings new opportunities for spintronics", Appl. Phys. Lett 88, 082505, 2006.
- 8. J. F. Scott, "Data storage: Multiferroic memories", Nature Materials 6, 256, 2007.
- **9.** Xi Chen et al., "Magnetoelectric exchange bias systems in spintronics", Appl. Phys. Lett. 89, 202508, 2006.
- **10.** T. Zhao et al., "Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films at room temperature", Nature Materials 5, 823, 2006.
- **11.** H. Bea et al., "Related exchange bias and ferroic domains with multiferroic BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films", Phys. Rev. Lett. 100, 017204, 2008.
- **12.** Ying-Hao Chu et al., "Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic", Nature Materials 7, 478, 2008.
- 13. J. Stohr et al., "Magnetism-From Fundamentals to Nanoscale Dynamics", Springer, 2006.

### 2.4 ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ

Οι περοβσκίτες γενικότερα περιλαμβάνουν ενώσεις του γενικού μοριακού τύπου AMX<sub>3</sub> όπου το κατιόν A είναι μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας από το κατιόν M και το ανιόν X είναι συνήθως οξυγόνο ή και αλογόνο σε μερικές συνθετικές ενώσεις. Το όνομα τους προέρχεται από το ορυκτό CaTiO<sub>3</sub> που ανακαλύφθηκε από τον Gustav Roseto 1839 σε δείγματα που βρέθηκαν στα Ουράλια Όρη και ονομάστηκε προς τιμήν του ρώσου μεταλλειολόγου Levvon Perovski (1792-1856).

Τα περισσότερα από τα ιόντα στοιχείων μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα μπορούν να αποτελέσουν τα δομικά στοιχεία ενώσεων τέτοιου τύπου. Το πλήθος των ενώσεων περοβσκιτών προσφέρει αντίστοιχα τεράστια ποικιλία φυσικών ιδιοτήτων, μαγνητικών, ηλεκτρικών, οπτικών και καταλυτικών γεγονός που τα καθιστά υπολογίσιμα σε σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές. Το τεχνολογικό ενδιαφέρον των περοβσκιτών συνίσταται στην ανάπτυξη διηλεκτρικών π.χ. BaTiO<sub>3</sub>, για την παρασκευή πυκνωτών, σε διατάξεις υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών π.χ. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, ενώ υπάρχουν προοπτικές αξιοποίησης των περοβσκιτών του μαγγανίου σαν σπιντρονικά υλικά.

Η δομή ενός ιδανικού περοβσκίτη περιγράφεται από την κυβική ομάδα συμμετρίας χώρου Pm3m. Αν φανταστούμε ότι το κατιόν Α βρίσκεται στο κέντρο του κύβου τότε το κατιόν Μ βρίσκεται στις κορυφές και τα ανιόντα Ο στα μέσα των ακμών του κύβου μεταξύ των Μ. Ισοδύναμα αν φανταστούμε ότι το κατιόν Α βρίσκεται στις κορυφές του κύβου τότε το κατιόν Μ βρίσκεται στο κέντρο και τα ανιόντα Ο στα κέντρα των εδρών του κύβου της στοιχειώδους κυψελίδας. Είναι φανερό ότι το κατιόν Μ βρίσκεται στο κέντρο βάσης του οκταέδρου οι κορυφές του οποίου καταλαμβάνονται από ανιόντα Ο (Εικόνα 2.4.1).



Σχήμα 2.4.1: Η μοναδιαία κυψελίδα κυβικού περοβσκίτη του τύπου AMO<sub>3</sub>, όπου (αριστερά) η σπάνια/αλκαλική γαία βρίσκεται στο κέντρο του κύβου, τα ιόντα M στις κορυφές και τα ιόντα οζυγόνου O στα μέσα των ακμών του κύβου. Ισοδύναμα, η κυψελίδα μπορεί να παρασταθεί (δεζιά) με τα ιόντα A στις κορυφές και το ιόν M στο κέντρο του κύβου περιβαλλόμενο οκταεδρικά από τα ιόντα οζυγόνου τα οποία καταλαμβάνουν τα μέσα των εδρών.

#### 2.4.1 Συντελεστής ανοχής

Με βάση την εικόνα 2.4.1 μια τέλεια κυβική δομή συνεπάγεται συγκεκριμένες σχέσεις μεταξύ των ιοντικών ακτίνων των ατόμων που περιλαμβάνονται στην δομή.



Πιο αναλυτικά στα επίπεδα M-O η πλευρά του κύβου πρέπει να είναι ίση με  $2(r_M+r_O)$  ενώ στα επίπεδα A-O θα πρέπει να είναι ίση με  $\sqrt{2}$   $(r_M+r_O)$ .

Το μέτρο της απόκλισης από την ιδανική κυβική δομή για τον περοβσκίτη *A*MO<sub>3</sub>, εκφράζεται με το παράγοντα ανοχής *f* (*tolerance factor*) του Goldschmidt [1] που ορίζεται ως εξής:

$$f = \frac{(r_A + r_0)}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_o)}$$

Έτσι ελάχιστες ενώσεις περοβσκιτών περιγράφονται από την απλή κυβική ομάδα συμμετρίας χώρου. Η ελαφρά παραμόρφωση από την ιδανική κυβική κυψελίδα που παρατηρείται στο μεγαλύτερο ποσοστό των περοβσκιτών, οδηγούν σε κρυσταλλικές δομές μικρότερης συμμετρίας όπως τετραγωνική, ορθορομβική, ρομβοεδρική, μονοκλινή και τρικλινή. Οι αποκλίσεις αυτές παρουσιάζουν ενδιαφέρον τόσο από κρυσταλλογραφική άποψη όσο και για τον τρόπο που επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες των περοβσκιτών.

Οι απόκλιση της κυψελίδας από την ιδεώδη κυβική μπορεί να αναλυθεί με βάση τρείς μετασχηματισμούς:

- **i.** Παραμόρφωση των οκταέδρων MO<sub>6</sub>.
- ii. Μετατόπιση του κατιόντος που περιβάλλεται από το οκτάεδρο.

**iii.** Στρέψη των οκταέδρων.

Σημείο αναφοράς πάνω στις πιθανές αλλοιώσεις της κυβικής δομής των περοβσκιτών, αποτελεί η εργασία του Glazer ο οποίος με κομψό τρόπο συστηματοποίησε όλες τις πιθανές στροφές των οκταέδρων στο χώρο [2]. Στην ιδανική κυβική κυψελίδα ο παράγοντας ανοχής είναι f = 1. Έχει βρεθεί εμπειρικά ότι σταθερή δομή περοβσκιτών μπορεί να επιτευχθεί στα οξείδια που ο συντελεστής ανοχής είναι 0.89 < f < 1.02. Όταν ιόντα μικρότερης ιοντικής ακτίνας καταλάβουν τη θέση A στο κέντρο του κύβου, τα ιόντα του οξυγόνου θα κινηθούν προς το κέντρο του κύβου, αλλοιώνοντας έτσι τις αποστάσεις των δεσμών  $d_{A-O}$  και  $d_{Mn-O}$ . Ο παράγοντας ανοχής γίνεται f < 1 και η γωνία  $\theta = Mn-\hat{O}-Mn$  γίνεται μικρότερη και μετασχηματίζεται σε δομή χαμηλότερης συμμετρίας (Σχήμα 2.4.1.1.) πρώτα στη ρομβοεδρική R3c (0.96 < f < 1) και στη συνέχεια στην ορθορομβική Pnma (f < 0.96).



**Σχήμα 2.4.1.1:** Σύγκριση του απλού κυβικού περοβσκίτη με αυτόν της ορθορομβικής δομής που χαρακτηρίζεται από στρέψη των οκταέδρων Fe-O.

#### 2.4.2 Η Ρομβοεδρική δομή R3c

Οι βασικοί άξονες της ρομβοεδρικής κυψελίδας συμπίπτουν με τις [110], [101] και [011] κατευθύνσεις της κυβικής κυψελίδας [3]. Οι γωνίες μεταξύ αυτών των κατευθύνσεων είναι ίσες με 60° σε ένα τέλειο κυβικό πλέγμα αλλά παρεκκλίνουν από αυτή τη τιμή στη ορθορομβική διάταξη (ομάδα συμμετρίας χώρου R3c). Η σχέση των αξόνων με αυτούς του απλού κυβικού περοβσκίτη είναι:  $a_R=b_R=c_R\approx\sqrt{2}a$ ,  $\alpha\approx60^0$ .

Ο όγκος μιας ρομβοεδρικής μοναδιαίας κυψελίδας είναι:

$$V_{rho} = a_R^3 \sqrt{2\cos[a]^3 - 3\cos[a]^2 + 1}$$

Για την περιγραφή της δομής των ενώσεων με τη ρομβοεδρική ομάδα συμμετρίας χώρου συνήθως επιλέγεται εξαγωνικό σύστημα αξόνων. Σε αυτή την περίπτωση ο εξαγωνικός άξονας c επιλέγεται να είναι κατά μήκος της μεγάλης διαγωνίου του κυβικού σώματος και στην ουσία συμπίπτει με την [222], ενώ οι α και b κατά μήκος των [-110] και [0-11]. Οι σχέσεις των μέτρων των πλεγματικών σταθερών με την σταθερά πλέγματος του απλού κυβικού περοβσκίτη  $a_p$  είναι:  $a_h=b_h\approx\sqrt{2}a, c_h\approx 2\sqrt{3}a.$ 

Ο όγκος μιας εξαγωνικής μοναδιαίας κυψελίδας είναι:

$$V_{hex} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{hex}^{2} c_{hex} = 6a^{3}$$

Η σταθερά της ρομβοεδρικής μοναδιαίας κυψελίδα συνδέεται με αυτές της εξαγωνικής με την σχέση

$$a_{R} \frac{1}{3} \sqrt{3a_{h}^{2} + c_{h}^{2}}$$

και η ρομβοεδρική γωνία από την

$$\sin(a/2) = \frac{2}{3}\sqrt{3 + (c_h/a_h)^2}$$

Γενικότερα οι μετασχηματισμοί μεταξύ των hkl του απλού κυβικού περοβσκίτη, του ρομβοεδρικού, και του ρομβοεδρικού σε εξαγωνικές συντεταγμένες γίνεται μέσω των μητρών:

ΠΡΟΣ/ΑΠΟ	κυβικό	ρομβοεδρικό	εξαγωνικό
κυβικό		$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{6} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 1 \\ 2 & -2 & 1 \\ -4 & -2 & \underline{1} \end{pmatrix}$
ρομβοεδρικό	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$		$\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & -2 & 1 \end{pmatrix}$
εξαγωνικό	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 2 & 2 & 2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	

Σύμφωνα με τα παραπάνω ο όγκος της ρομβοεδρικής μοναδιαίας κυψελίδας περιλαμβάνει 2 μοριακούς τύπους  $AMO_3$  (2 ιόντα A, 2 ιόντα M και 6 ιόντα οξυγόνου  $O^{2-}$ ) ενώ αυτός της εξαγωνικής 6 μοριακούς τύπους  $AMO_3$  (6 ιόντα A, 6 ιόντα M και 18 ιόντα οξυγόνου  $O^{2-}$ ).

### 2.4.3 Τετραγωνικές ορθορομβικές και χαμηλότερης συμμετρίας δομές

Η ακριβής κρυσταλλογραφική ανάλυση των περοβσκιτικών δομών παρουσιάζει δυσκολίες λόγω της ύπαρξης πολλών παρόμοιων δομών με διαφορετικές ομάδες συμμετρίας που στις περισσότερες περιπτώσεις είναι υπερδομή της απλής περοβσκιτικής κυψελίδας με παράμετρο  $a_p \sim 4$ Å. Η κάθε μια από αυτές αντιστοιχεί και σε διαφορετικό τρόπο στροφής των οκταέδρων.

Ομάδα Συμμετρίας	#	Υπερδομή		
		(a x b x c)		
Τετραγωνικές				
Pmmm	47	$a_p \ge a_p \ge 2a_p$		
Pmmn	59	$a_p \ge a_p \ge 2a_p$		
Pnma	62	$\sqrt{2}a_p \ge 2a_p \ge \sqrt{2}a_p$		
P4/mmm, P4mm	123, 99	$a_p \ge a_p \ge a_p \ge a_p$		
Ορθορομβικές				
Cmmm	65	$2a_p \ge 2a_p \ge 2a_p$		
Immm	71	$2a_p \ge 2a_p \ge 2a_p$		
Imma	74	$\sqrt{2}a_p \ge 2a_p \ge \sqrt{2}a_p$		
Μονοκλινής/Τρικλινής				
<b>P2</b> <sub>1</sub> / <b>m</b> , <b>P-1</b> 11, 2		$\sqrt{2a_p} \ge \sqrt{2a_p} \ge 2a_p$		

# 2.4.4 Κρυσταλλική δομή BiFeO3

Στην βάση δεδομένων JCPD αναφέρονται πολλές διαφορετικές δομές για το  $BiFeO_3$  που περιλαμβάνουν διαφορετικές ομάδες συμμετρίας χώρου όπως R-3m, R3, R3m, R3c

Card	Space Group hkl	а	с	Bi	Fe	0
04-012-5107	R-3m (166)			3a	3Ъ	<u>9</u> e
00-014-0181	(101)	5.581	6.907	(0,0,0)	(0,0,0)	(2/3, 5/6, 1/3)
	R3 (146)			3a	3a	9Ъ
04-011-8840	(003)	5.499	13.473	(0,0,0)	(0, 0, 0.228)	(0.925, 0.249, 0.617)
04-009-3445 01-072-7678	R3c (161)			<u>6</u> a	<u>6a</u>	18b
04-009-2327	(012)	5.588	13.867	(0,0,0)	(0, 0, 0.22)	(0.44, 0.012, 0.9543)
04-008-2414 04-006-9939 01-073-4354	R3m (160)			3a	3a	9Ъ
01-073-0548 01-072-2035	(101)	5.58	6.92	(0, 0, 0.0337)	(0, 0, 1/2)	(0.648, 0.824, 0.324)
04-005-9766 04-005-6786 04-002-7178 04-002-6768 04-002-6106 04-002-5474 04-001-8528	R3c (161)			ба	ба	18b
01-070-5668	(012)	5.574	13.868	(0, 0, 0.22)	(0,0,0)	(0.037, 0.323, 0.103)

Συμβατή με την ύπαρξη πόλωσης είναι η μη-κεντροσυμμετρική ρομβοεδρική (R3c). Η μοναδιαία κυψελίδα τύπου περοβσκίτη έχει παράμετρο πλέγματος  $a_{rh}$ =5.6343Å και ρομβοεδρική γωνία  $a_{rh}$ =59.4° [4] σε θερμοκρασία δωματίου με σιδηροηλεκτρική πόλωση κατά μήκος της ψευδοκυβικής [111]. Η μοναδιαία κυψελίδα μπορεί επίσης να περιγραφτεί από ένα εξαγωνικό σύστημα με τον άξονα-с παράλληλο προς τις διαγώνιους του απλού κυβικού περοβσκίτη (δηλαδή εξαγωνικό [001]||<sub>ψευδοκυβικό</sub> [111]). Οι παράμετροι του εξαγωνικού πλέγματος είναι  $a_{hex}$ =5.58Å και  $a_{hex}$ =13.90Å. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής δεν είναι ούτε εντελώς γραμμικός ούτε ισοτροπικός και οι αναφερόμενες τιμές διαφέρουν κυρίως κυμαινόμενες περίπου από 6.5 10<sup>-6</sup> έως 13 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>.

	Κρυσταλλική	Ιοντική		
	$r_{\rm ion}({\rm O}^{2^-}) = 126$	$r_{\rm ion}({\rm O}^{2^-}) = 142$		
Θέση Α, αριθμός σύνταξης 8:				
$\mathrm{Ba}^{2+}$	156	142		
$Pb^{2+}$	143	129		
$\mathrm{Sr}^{2+}$	140	126		
$La^{2+}$	139	116		
Bi <sup>3+</sup>	131	117		
Ca <sup>2+</sup>	126	112		
Θέση Β, αριθμός σύνταξης 6:				
oxygen	126	140		
Fe <sup>3+</sup> high spin	0.785	0.645		
Fe <sup>4+</sup> high spin	0.725	0.585		

Πίνακας 2.4.4.1: Ιοντικές ακτίνες επιλεγμένων στοιχείων (pico-meters).

Μια πολύ σημαντική δομική παράμετρος είναι η γωνία περιστροφής των οκταέδρων οξυγόνου. Η γωνία αυτή είναι 0° για ένα κυβικό περοβσκίτη με το ιδανικό ταίριασμα ιοντικών ακτίνων. Αυτές αναφέρονται στην κλασική εργασία του Shannon [5]. Γιά λόγους συμβατότητας με την ακτίνες Pauling, ο Shannon χρησιμοποίηση  $r_{\rm ion}(O^{2^-}) = 140$  pm, αυτά τα δεδομένα αναφέρονται σαν δρώσες ιοντικές ακτίνες, ενώ αυτά που υπολογίζονται με  $r_{\rm ion}(O^{2^-}) = 126$  pm αναφέρονται σαν κρυσταλλικές ακτίνες. Τα σχετικά με την παρούσα εργασίας συνοψίζονται στον παραπάνω πίνακα. Χρησιμοποιώντας τα παραπάνω (για Bi<sup>3+</sup>με αριθμό σύνταξης 8και υψηλό σπιν) παίρνουμε για το BFO παράγοντα ανοχής Goldschmidt=0.89.

### 2.4.5 Τύποι μαγνητικών δομών

Θεωρώντας μοναδιαία μαγνητική κυψελίδα οι κορυφές της οποίας καταλαμβάνονται από μαγνητικά ιόντα οι πιθανές μαγνητικές διατάξεις μπορούν συνήθως να συστηματοποιούνται με βάση την κλασική εργασία των Wollan και W. C. Koehler [6] σε διάφορους τύπους (A,B,C,D,E,F,G) αλλά και μικτούς (CE,DE,DF) που περιλαμβάνουν μεγαλύτερες κυψελίδες.

Οι πιο απλοί είναι:



**Σχήμα 2.4.5.1:** Μερικοί τύποι μαγνητικών δομών που συναντώνται στη απλή κυβική κυψελίδα ενός περοβσκίτη (μόνο τα μαγνητικά ιόντα σχεδιάζονται).

**Α:** Στρωματική αντισιδηρομαγνητική διάταξη κατά μήκος του άξονα c: Τα σπιν στο επίπεδο *ab* διατάσσονται σιδηρομαγνητικά ενώ κατά μήκος του άξονα *c* τα διαδοχικά επίπεδα έχουν μεταξύ τους αντιπαράλληλα σπίν.

Β: Σιδηρομαγνητική τάξη στις τρείς διαστάσεις.

C: Στρωματική αντισιδηρομαγνητική διάταξη με τα σπιν στο επίπεδο (110) διατάσσονται σιδηρομαγνητικά. Κατά μήκος του άξονα c σχηματίζονται σιδηρομαγνητικές αλυσίδες.

**G:** Τα σπίν διατάσσονται αντισιδηρομαγνητικά στο επίπεδο *ab*, αλλά κατά μήκος του άξονα *c* σχηματίζουν αντισιδηρομαγνητικές αλυσίδες.

Αυτές οι δομές είναι αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων υπέρ-ανταλλαγής μέσω των οξυγόνων. Το είδος της ανταλλαγής μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την γωνία του δεσμού μεταξύ των ατόμων και την ηλεκτρονική τους δομή. Οι διάφορες περιπτώσεις περιγράφονται από τους λεγόμενους κανόνες Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA). Η δομή του BiFeO<sub>3</sub> σε πρώτη προσέγγιση μπορεί να περιγράφει σαν αντισιδηρομαγνητική τύπου-G. Για το BFO η γωνία του δεσμού Fe–O–Fe είναι θ=154-156°. Αυτή είναι σημαντική γιατί καθορίζει την μαγνητική ανταλλαγή όσο και τη τροχιακή επικάλυψη μεταξύ Fe και O και ως εκ τούτου και την αγωγιμότητα.

# 🕮 Βιβλιογραφία

- 1. Goldschmidt V., "Geochemistry", Oxford University Press, 1958.
- Glazer, A. M., "Simple ways to determining perovskite structures", Acta Cryst.B 28, 3384, 1972, "The classification of tilted octahedral in perovskite", Acta Cryst. A 31, 756, 1975.
- **3.** Moreau, J. et al., "Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-ray and neutron diffraction study", Journal of Physics and Chemistry of Solids 32, 1315-1320, 1971.
- **4.** F. Kubel et al., "Structure of a ferroelectric and ferroelestic monodomain crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub>", Acta Cryst. B 46 698, 1990.
- 5. R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Cryst A 32, 751–767, 1976.
- E. O. Wollan et al., "Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite – Type compounts [(1-x)La,xCa]MnO<sub>3</sub>", Phys. Rev. 100, 545, 1955.

#### 2.5 ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ BiFeO<sub>3</sub>

#### 2.5.1 Διάγραμμα φάσεων του BiFeO 3 - Ανάλυση φάσεων και προσμίξεις

Το διάγραμμα φάσεων για το σύστημα  $Bi_2O_3/Fe_2O_3$  παρουσιάζεται στο σχήμα που ακολουθεί όπως έχει χαρτογραφηθεί από τις εργασίες [6-8]. Το  $BiFeO_3$ παρασκευάζεται συνήθως από ίσα μέρη  $Bi_2O_3$  και  $Fe_2O_3$  και σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να αποσυντεθεί ξανά στα αρχικά υλικά, όπως κατά την αντίδραση:



2 BiFeO<sub>3</sub> → Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Σχήμα 2.5.1.1: Διάγραμμα φάσεων του BiFeO<sub>3</sub> [8].

Το BFO είναι πολύ επιρρεπές στην εμφανίση παρασιτικών φάσεων που τείνουν να πυρηνωθούν στα όρια των κόκκων και των προσμίξεων. Στη πραγματικότητα το BFO είναι μετασταθές στον αέρα με εμφανείς ενδείξεις ξένων φάσεων πολύ κάτω από τη θερμοκρασία τήξης [8-10]. Οι προσμίξεις και οι κενές θέσεις οξυγόνου είναι σημαντικές στα λεπτά υμένια επειδή οδηγούν σε τεχνητή αύξηση της παραμένουσας μαγνήτισης [4-5] (σχήμα 2.5.1.2). Η ελαχιστοποίηση τους απαιτεί πολύ προσεκτική ρύθμιση των συνθηκών ανάπτυξης ιδιαίτερα της πίεσης οξυγόνου. Σε θερμοκρασία δωματίου υπό εφαρμοζόμενο πεδίο 200kV/cm (που είναι της τάξεως ενός τυπικού συνεκτικού πεδίου σε λεπτά υμένια) το BFO αποσυντίθεται αποδίδοντας μαγνητίτη Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ως υποπροϊόν. Αυτό είναι κάπως παράξενο και πιθανολογείται ότι συμβαίνει μέσω της ακόλουθης αντίδρασης:

6 BiFeO<sub>3</sub> → 3 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ 2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + O



Σχήμα 2.5.1.2: Παραμένουσα μαγνήτιση λεπτών υμενίων BFO, που αναπτύχθηκαν σε συνθήκες έλλειψης οζυγόνου, συναρτήσει της ποσότητας της παρασιτικής φάσης γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> όπως εξάγεται από το XRD [M. Bibes et al].

Η φάση του μαγνητίτη μπορεί να ταυτοποιηθεί με μελέτη micro-Raman, εφόσον το φάσμα Raman του  $Fe_3O_4$  είναι αρκετά διακριτό σε αντίθεση με εκείνα των διαφόρων φάσεων  $Fe_2O_3$ . Ωστόσο η φάση  $Bi_2O_3$  δεν εντοπίζεται, πιθανόν επειδή σχηματίζει εύκολα υαλώδη μορφή ή ίσως λόγω της εξάτμισης της κατά τη διάρκεια της θερμικής αποσύνθεσης (το  $Bi_2O_3$  λιώνει σε θερμοκρασία λίγο πάνω από τους  $800^\circ$ C).

Στη περίπτωση του BFO αυτός ο μηχανισμός διάσπασης δίνει μια άλλη πιθανή εξήγηση για την εμφάνιση της παραμένουσας μαγνήτισης σε λεπτά υμένια: μπορεί να οφείλεται σε σχηματισμό μαγνητίτη σε εντοπισμένα σημεία του δείγματος. Να επισημάνουμε ότι το Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και η Pt είναι γνωστό ότι αντιδρούν εύκολα και εξωθερμικά το ένα με το άλλο [11-12]. Το Βί έχει χαμηλή θερμοκρασία τήξης (270°C) η οποία σχηματίζει εύκολα ευτηκτικά κράματα με Bi<sub>2</sub>Pt και σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζονται και άλλα κράματα Bi-Pt. Ως εκ τούτου είναι μάλλον καλύτερα να μην χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια Pt κατά την μελέτη των ιδιοτήτων, σε υψηλή θερμοκρασία, υλικών βασισμένα σε Βί συμπεριλαμβανομένου του φερρίτη του βισμουθίου. Να σημειωθεί ότι τα περισσότερα κεραμικά BiFeO3 και οι μονοκρύσταλλοι γίνονται σε χωνευτήρια Pt, όπου λαμβάνοντας υπόψην τη υψηλή αμοιβαία ικανότητα άμεσης αντίδρασης του Bi και της Pt, μπορεί να μην είναι πλέον τα κατάλληλα σκεύη. Όλα τα παραπάνω υπογραμμίζουν επί του παρόντος μια από τις σημαντικότερες δυσκολίες κατά τη χρήση του BiFeO3 σε εφαρμογές δηλαδή την αστάθεια της σύνθεσης του με τη σχετική αστάθεια στη λειτουργική του συμπεριφορά. Η αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος είναι απαραίτητη για να πετύχει το BiFeO3 ως ένα τεχνολογικό υλικό.

# 2.5.2 Κρυσταλλική δομή

Η φάση του BFO σε θερμοκρασία δωματίου έχει χαρακτηριστεί ως ρομβοεδρική (ομάδα συμμετρίας R3c). Η μοναδιαία κυψελίδα τύπου περοβσκίτη έχει παράμετρο πλέγματος  $a_{rh}$ =3.965Å σε θερμοκρασία δωματίου [13-14] με σιδηροηλεκτρική πόλωση κατά μήκος της ψευδοκυβικής διεύθυνσης [111] [14]. Η μοναδιαία κυψελίδα μπορεί επίσης να περιγραφθεί από ένα εξαγωνικό σύστημα αναφοράς με τον εξαγωνικό c-άξονα παράλληλο προς τις διαγώνιους του κυβικού περοβσκίτη δηλαδή [001]<sub>hexagonal</sub>||[111]<sub>pseudocubic</sub>. Οι εξαγωνικοί παράμετροι πλέγματος είναι  $a_{hex}$ =5.58Å και  $C_{hex}$ =13.90Å [13-15]. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής δεν είναι ούτε εντελώς γραμμικός ούτε ισοτροπικός [15-17] και οι αναφερόμενες τιμές [15-16] διαφέρουν κυρίως κυμαινόμενες περίπου από 6.5×10<sup>-6</sup> έως 13×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>.

Μια πολύ σημαντική δομική παράμετρος είναι η γωνία περιστροφής των οκταέδρων οξυγόνου, που είναι 0° για ένα απλό κυβικό περοβσκίτη. Ένα μέτρο του κατά πόσο τα ιόντα χωρούν σε μια μοναδιαία κυψελίδα περοβσκίτη είναι ο λόγος  $(r_{Bi}+r_{O})/l$  όπου r είναι η ιοντική ακτίνα των αντίστοιχων ιόντων και l είναι το μήκος της πλευράς του οκταέδρου. Αυτός ο ορισμός είναι ανάλογος με το συνήθως χρησιμοποιημένο παράγοντα ανοχής Goldschmid [18] ο οποίος ορίζεται ως: (παράγραφος 2.4). BFO παίρνουμε  $t = (r_{Bi} + r_0) / \sqrt{2} (r_{Fe} + r_0)$ Για το t=0.88 χρησιμοποιώντας τις ιοντικές ακτίνες που περιλαμβάνονται στην εργασία του Shannon [19] για Bi<sup>+3</sup> με αριθμό σύνταξης 8 και Fe<sup>+3</sup> με αριθμό σύνταξης 8 και κατάσταση υψηλού σπιν. Όταν αυτός ο λόγος είναι μικρότερος της μονάδας τα οκτάεδρα οξυγόνου πρέπει να διπλωθούν ώστε να ταιριάξουν σε μια κυψελίδα που είναι πάρα πολύ μικρή. Για το BFO το ω είναι 11-14° γύρω από τον πολικό άξονα [111] [14,20,40] σε άμεση σχέση με τη γωνία Fe-O-Fe, θ=154-156° [14,17]. Η γωνία Fe–O–Fe είναι σημαντική γιατί ελέγχει τόσο τη μαγνητική ανταλλαγή όσο και τη τροχιακή επικάλυψη μεταξύ Fe και Ο και ως εκ τούτου θα καθορίζει τη θερμοκρασία της μαγνητικής τάξης και την αγωγιμότητα.

# 2.5.3 Ειδική αντίσταση του BiFeO3

Η ειδική αντίσταση στο συνεχές ρεύμα δειγμάτων BFO μαζικής μορφής καλής ποιότητας υπερβαίνει τη τιμή  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  [8,21]. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει η ειδική αντίσταση μειώνεται κάτι που θα έπρεπε να αναμένεται από οποιοδήποτε ημιαγωγό μεγάλου ενεργειακού χάσματος. Γύρω από τη θερμοκρασία αντισιδηρομαγνητικής μετάβασης T<sub>N</sub> (370°C) δεν υπάρχει καμιά μεταβολή της απόλυτης τιμής της αντίστασης, αλλά καθώς το υλικό θερμαίνεται πάνω από τη T<sub>N</sub> τα διαγράμματα Arrhenius δείχνουν μια μεταβολή στη κλίση (σχήμα 2.5.3.1) με την ενέργεια διέγερσης των φορέων φορτίου να μειώνεται από 1.3 έως περίπου 0.6 eV.



**Σχήμα 2.5.3.1**: Διάγραμμα Arrhenius μετρήσεων ειδικής αντίστασης ενός μονοκρυστάλλου με μέθοδο δύο επαφών που δείχνει μεταβολή της κλίσης στην θερμοκρασία T<sub>N</sub>[8,21].

Αυτό δείχνει ότι η μαγνητική τάξη επηρεάζει το ενεργειακό χάσμα της αγωγιμότητας αυξάνοντας την αντισιδηρομαγνητική φάση. Η συσχέτιση μεταξύ ενέργειας χάσματος και παραμένουσας μαγνήτισης υποδηλώνει ότι το BFO θα μπορούσε να έχει μαγνητοαντίσταση (μετρήσεις Kamba [22]). Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες υπάρχουν περαιτέρω ανωμαλίες στην αντίσταση που σχετίζονται με την a-b (ρομβοεδρική–ορθορομβική) μετάβαση, την b-g (ορθορομβική–κυβική) μετάβαση και τέλος τη θερμοκρασία αποσύνθεσης.

# 2.5.4 Σιδηροηλεκτρισμός

#### **2.5.4.1 Μαζικό υλικό**

Η σιδηροηλεκτρική πόλωση φερρίτη του βισμουθίου μαζικής μορφής είναι κατά μήκος των διαγωνίων της μοναδιαίας κυψελίδας του περοβσκίτη {[111]<sub>pseudocubic</sub>/[001]<sub>hexagonal</sub>}. Αρχικές μετρήσεις από το σιδηροηλεκτρικό μαζικό υλικό το 1960 και το 1970 απέφεραν μόνο μικρές τιμές πόλωσης. Χρειάστηκαν περισσότερα από 30 χρόνια πριν αποδειχθεί άμεσα από μετρήσεις σε υψηλής ποιότητας σε λεπτά υμένια [1], μονοκρυστάλλους [2-3] και κεραμικά υλικά [23]. Η πρωτοφανής μεγάλη πόλωση σε λεπτά υμενίων αρχικά θεωρήθηκε ότι οφειλόταν σε μηχανικές τάσεις αλλά αυτή η θεωρία εγκαταλείφτηκε εφόσον σε υψηλής ποιότητας μονοκρυστάλλους βρέθηκαν τιμές πόλωσης παρόμοιες με εκείνες των υμενίων: 60μC\*cm<sup>-2</sup> κατά στην (001) και ως εκ τούτου περίπου 100μC\*cm<sup>-2</sup> κατά μήκος του ψευδοκυβικού [111] καθώς επίσης και της υψηλής πόλωση σε BFO μαζικής μορφής είναι εγγενώς υψηλή [90-100μC\*cm<sup>-2</sup>] και σχετικά ανεξάρτητη από την μηχανική τάση.

#### 2.5.4.2 Λεπτά υμένια και επίδραση μηχανικών τάσεων/παραμορφώσεων

Πέρα από τις εξαιρετικές σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες τα λεπτά υμένια BFO συχνά έχουν διαφορετικές κρυσταλλογραφικές δομές από τους μονοκρυστάλλους.



Σχήμα 2.5.4.2.1: Πόλωση στο BFO. Πάνω εικόνα μονοκρύσταλλος σε μαζική μορφή. Κάτω εικόνα επιταζιακό λεπτό υμένιο [1-2].

Μεμονωμένα δενδριτικά υμένια, παρασκευάστηκαν αρχικά από το Hans Schmid, Γενεύη 1980, και είναι σαν μονοκρύσταλλοι. Ειδικότερα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι ρομβοεδρικοί. Ωστόσο όταν το BFO αναπτυχθεί επιταξιακά ως ένα λεπτό υμένιο πάνω σε υπόστρωμα SrTiO<sub>3</sub> [001], για παράδειγμα, η προκύπτουσα μορφολογία είναι μονοκλινής και η μειωμένη συμμετρία παραμόρφωσης προκύπτει από τη συρρίκνωση εντός επιπέδου και τη επιμήκυνση εκτός επιπέδου ως αποτέλεσμα της πλεγματικής ασυμφωνίας μεταξύ υμενίου-υποστρώματος. Ένα ακόμα αναπάντητο ζήτημα είναι αν υπάρχει περαιτέρω αλλαγή στη συμμετρία από μονοκλινής σε τετραγωνική κάθως μειώνεται το πάχος του υμενίου.

Δεδομένα από XRD και φασματοσκοπία Raman δείχνουν ότι υμένια BFO που αναπτύσσονται επιταξιακά σε υπόστρωμα SrTiO<sub>3</sub> γίνεται τετραγωνικό [24-25] κάτω από ένα κρίσιμο πάχος υμενίου ~100nm. Από την άλλη πλευρά μελέτες

μικροσκοπίας πιεζοαποκριτικής ατομικής δύναμης (piezoresponse atomic force microscopy PFM) που πραγματοποιήθηκαν σε λεπτά υμένια [26] δείχνουν οκτώ διαφορετικές πολώσεις σύμφωνα με την αναμενόμενο προσανατολισμό της πόλωσης κατά μήκος των διαγωνίων όπως αναμένεται από τη μονοκλινή δομή αντί για δύο διαφορετικές πολώσεις που αναμένονταν από την τετραγωνική φάση. Δηλαδή, ενώ το εξωτερικό σχήμα της μοναδιαίας κυψελίδας μπορεί να είναι τετραγωνικό, οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας που είναι υπεύθυνοι για την πόλωση μπορεί να παραμείνουν μονοκλινείς! Μια τέτοια αποσύζευξη μεταξύ του είδους του κρυστάλλου και της εσωτερική συμμετρίας έχει παρατηρηθεί και σε άλλα επιταξιακά περοβσκιτικά λεπτά υμένια [27-28].

## 2.5.5 Διηλεκτρικές ιδιότητες

#### 2.5.5.1 Διηλεκτρικές ανωμαλίες στις μαγνητικές μεταβάσεις

Επειδή ο φερρίτης του βισμουθίου είναι πιεζοηλεκτρικός σε όλες τις θερμοκρασίες κάτω από τους 1100K, κάθε μαγνητοελαστικό φαινόμενο κοντά σε μαγνητική μετάβαση φάσης είναι ικανό να δημιουργήσει διηλεκτρική απόκριση.



**Σχήμα 2.5.5.1.1**: Ανωμαλίες στη σχετική διηλεκτρική σταθερά (ε) πιθανώς λόγω μαγνητοηλεκτρικής σύζευζης κοντά σε μαγνητικές (ή μαγνητοελαστικές) μεταβάσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι ανωμαλίες δεν φαίνεται να επηρεάζουν την διηλεκτρικές απώλειες (tanδ)[54].

Οι μικρές ανωμαλίες σε χαμηλές θερμοκρασίες (στους 200K και στους 50K) συμπίπτουν με τις θερμοκρασίες όπου έχουν παρατηρηθεί οι μαγνητικές, μαγνητοοπτικές και ελαστικές ανωμαλίες. Καμιά από τις διηλεκτρικές ανωμαλίες δεν είναι ισχυρή και κατά ένα περίεργο τρόπο δεν φαίνεται να επηρεάζει τις διηλεκτρικές απώλειες. Οι ανωμαλίες δείχνουν ότι δεν αντιστοιχούν σε καμία μετάβαση σιδηροηλεκτρικής φάσης αλλά πηγάζουν από ασθενείς συζεύξεις σε μια άλλη σειρά παραμέτρων πιθανόν μαγνητικών. Πρόσθετες διηλεκτρικές ανωμαλίες καθώς και ανωμαλίες αγωγιμότητας είναι αναφερόμενες σε θερμοκρασία  $T_N$  643K (370°C) άμεσα συνδεδεμένες με τη μαγνητοηλεκτρική σύζευξη αλλά και τη μαγνητοδιηλεκτρική. Μια άλλη ανωμαλία αναφέρεται στην μέχρι τώρα «περίεργη» μετάβαση στους 458K (185°C) αν και αυτή η ίδια η διηλεκτρική ανωμαλία μπορεί να είναι τεχνητή και να προκαλείται από τη μεταβολή της αντίστασης.

### 2.5.6 Μαγνητισμός

#### 2.5.6.1 Μαγνητική δομή και κυκλοειδές

Η μικρής εμβέλειας μαγνητική τάξη του BFO είναι αντισιδηρομαγνητική Gτύπου που σημαίνει ότι κάθε spin Fe<sup>+3</sup> περιβάλλεται από 6 αντιπαράλληλα spin γύρω από τα πλησιέστερα γειτονικά άτομα Fe (παράγραφο 2.4). Τα σπιν στη πραγματικότητα δεν είναι πλήρως αντιπαράλληλα καθώς υπάρχει μια ασθενής κάμψη της μαγνητικής ροπής που προκαλείται από τη τοπική μαγνητοηλεκτρική σύζευξη με το άνυσμα της πόλωσης. Αυτή η κάμψη σχηματίζει μια υπερδομή μακράς εμβέλειας αποτελούμενη από κυκλοειδή διαμόρφωση των αντισιδηρομαγνητικών σπιν. To κυκλοειδές έχει μια πολύ μεγάλη απόσταση επανάληψης 62-64nm που δεν αντιστοιχεί αναγκαία σε ρητό πολλαπλάσιο της κρυσταλλικής κυψελίδας [29,44]. Το διάνυσμα διάδοσης του κυκλοειδούς είναι κατά μήκος της κατεύθυνσης [110]. Το εύκολο επίπεδο μαγνήτισης (το επίπεδο εντός του οποίου περιστρέφονται τα σπιν) ορίζεται από το διάνυσμα διάδοσης και το διάνυσμα πόλωσης (εικόνα 2.5.6.1.1). Η μαγνητική θερμοκρασία μετάβασης T<sub>N</sub> είναι περίπου 643K (370°C) και ο εκθέτης β, χαρακτηρίζει την παράμετρο τάξης του μαγνητικού υποπλέγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, υπολογίζεται σε περίπου 0.43 από μετρήσεις διγρωισμού [42] και 0.37 σύμφωνα μετρήσεις φασματοσκοπίας Mossbauer [43].

Το κυκλοειδές μοντέλο διάταξης spin του BFO προτάθηκε πρώτη φορά από το Sosnowska (1982) [44] του οποίου η ομάδα έκανε μια σειρά από λεπτομερείς μελέτες μέσω XRD, σκέδαση νετρονίων, μετρήσεις Mossbauer και άλλες [44-49]. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια ο Zalesskii και οι συνεργάτες του [50-52] υπέδειξαν ότι το απλό κυκλοειδές παραμορφώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Παρ'όλα αυτά καμία ομάδα δεν δημοσίευσε δεδομένα που να αναφέρουν τη θερμοκρασία μετάβασης της φάσης όπου θα έπρεπε να συμβαίνει ο αναπροσανατολισμός μετάβασης του spin.



Σχήμα 2.5.6.1.1: Σχηματική αναπαράσταση του κυκλοειδούς spin. Τα κεκαμένα αντισιδηρομαγνητικά spins (μπλε και πράσινα βέλη) οδηγούν σε μια τελική μαγνητική ροπή (μωβ βέλη) που είναι κυρίως κατά μέσο όρο πέραν του μηδενός λόγω της κυκλοειδούς περιστροφής. Τα spins προέρχονται από το επίπεδο που ορίζεται από το διάνυσμα πόλωσης (κόκκινο) και το κυκλοειδές διάνυσμα διάδοσης (μαύρο)[30].

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε ορισμένα δείγματα μονοκρυστάλλων μονής μαγνητικής περιοχής το κυκλοειδές διαδίδεται κατά μήκος μιας εκ των τριών συμμετριών ισοδύναμων των κατευθύνσεων <110>. Η ύπαρξης αυτής της μοναδικής κατεύθυνσης είναι ενδεικτική ενός φαινομένου χαμηλώματος της μαγνητικής συμμετρίας (από ρομβοεδρική σε μονοκλινική) όπως τονίστηκε από το Lebeugle [29] και τον Schmid [53].

#### 2.5.6.2 Συμπεριφορά τύπου υάλου σπιν (spin-glass)

Η ένδειξη για spin-glass συμπεριφορά στο BFO βασίζεται [31-32] πρώτον στο ότι υπάρχει μια μεγάλη διαφορά μεταξύ της μαγνήτισης μετά από ψύξη υπό πεδίο (FC) και μετά από ψύξη υπό μηδέν πεδίο (ZFC) μαγνητισμού κάτω από 240K (σχήμα 2.5.6.2.1), δεύτερον ότι υπάρχει ένα σημείο καμπής στα 50K στη μαγνητική επιδεκτικότητα [31] και τρίτον ότι η θερμοκρασία του σημείου καμπής εξαρτάται από τη συχνότητα του μαγνητικού πεδίου [31].



Σχήμα 2.5.6.2.1: Μαγνήτιση σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας μετά από ψύζη υπό πεδίο (FC) έναντι ψύζης υπό μηδενικό πεδίο (ZFC) σε μονοκρυστάλλους BFO για διαφορετικά μαγνητικά πεδία (H). Ισχυρή διαφορά μεταζύ των δύο, σύμφωνη όμως με μια spin-glass κατάσταση [M. Singh, University of Puerto Rico].

Όταν τα μαγνητικά σπιν υπόκεινται σε ανταγωνιστικές δυνάμεις και γεωμετρικούς περιορισμούς μπορεί να οδηγήσουν σε μια χαοτική υαλώδη κατάσταση. Το αρχικό μοντέλο spin-glass των Kirkpatrick και Sherrington [33] έδωσε λεπτομερείς προβλέψεις για τέτοια συστήματα στα πλαίσια μιας θεωρίας μέσου πεδίου.

Τα spin-glass χαρακτηρίζονται από την εξάρτηση της κορυφής της μαγνητικής επιδεκτικότητας από την συχνότητα. Καθώς η συχνότητα αυξάνεται η κορυφή της

μαγνητικής επιδεκτικότητας κινείται προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Αν ονομάσουμε  $T_f$  την θερμοκρασία στην οποία η επιδεκτικότητα έχει ένα μέγιστο για μια συχνότητα f και  $T_{SG}$  είναι η επιπλέον τιμή της  $T_f$  σε f=0, τότε ο χρόνος της χαλάρωσης-spin δίνεται από τη σχέση:

$$\tau(T_f) = a[T_{SG}/(T_f - T_{SG})]^{zv}$$

όπου a είναι μια σταθερά ανεξάρτητη από το T και ο εκθέτης zv είναι ένας χαρακτηριστικός κρίσιμος εκθέτης spin-glass που περιγράφει την επιβράδυνση του spin κοντά στο  $T_{SG}$ . Είναι επίσης χρήσιμο να εξεταστεί το απόλυτο μέγεθος της μετατόπισης σε  $T_f$  συναρτήσει το f. Αυτό συνήθως ορίζεται από μια αδιάστατη παράμετρο ευαισθησίας:

K, K=
$$\Delta T_f/(T_f \Delta \log f)$$

Τυπικά σε ένα υπερπαραμαγνητικό κρύσταλλο ισχύει 0.01<K<0.1 λαμβάνοντας υπόψην ότι σε ένα συμβατικό spin-glass ισχύει 0.001<K<0.01. Στο BFO (Singh [31]) βρέθηκε K=0.014 το οποίο βρίσκεται στο όριο μεταξύ των 2 παραμέτρων και ως εκ τούτου συμπεραίνουμε ότι το BFO δεν είναι ένα συμβατικό spin-glass.

## 2.5.6.3 Σιδηρομαγνητισμός χαμηλής θερμοκρασίας

Το BFO σε θερμοκρασία δωματίου έχει αντισιδηρομαγνητική δομή με ελαφρά κάμψη των ροπών με αποτέλεσμα να εμφανίζει απλώς μια ασθενή μαγνητική ροπή που όμως η ύπαρξη της αναιρείται πλήρως λόγω της αναιρετικής επίδρασης του κυκλοειδούς σχηματισμού. Υπάρχουν πολλές αναφορές συμπεριλαμβανομένων των μετρήσεων υστέρησης σε μονοκρυστάλλους (σχήμα 2.5.6.3.1) γεγονός που υποδηλώνει ότι σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες θα μπορούσε να υπάρξει ασθενής σιδηρομαγνητισμός [34-35].



**Σχήμα 2.5.6.3.1**: Μαγνήτιση μονοκρυστάλλων BFO σε χαμηλές θερμοκρασίες [M. Singh, University of Puerto Rico].

Είναι σημαντικό να επιβεβαιωθεί κατά πόσο ή όχι αυτό το φαινόμενο είναι πραγματικό διότι παρόλο που η μαγνητική ροπή είναι μικροσκοπική (10<sup>-6</sup>μ<sub>B</sub>/Fe) έχει σημαντικές επιπτώσεις όσο αφορά τη μαγνητική συμμετρία και κατά συνέπεια το κατά πόσον ή όχι η γραμμική μαγνητική σύζευξη επιτρέπεται. Η ύπαρξη σιδηρομαγνητισμού σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες αντανακλά επίσης ένα υποκείμενο ανταγωνισμό μεταξύ αντισιδηρομαγνητικών και σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων, ο οποίος φυσικά θα είναι συνεπής με τη spin-glass κατάσταση στη ενδιάμεση περιοχή θερμοκρασιών.

## 2.5.6.4 Σιδηροηλεκτρικός έλεγχος του μαγνητισμού

Πολλές μελέτες έχουν γίνει για να διασαφηνιστεί η σχέση μεταξύ σιδηροηλεκτρισμού και αντισιδηρομαγνητισμού στην ένωση BFO. Συγκεκριμένα έδειξαν ότι οι μαγνητικές ροπές κατά το κυκλοειδές περιστρέφονται εντός του επιπέδου που ορίζεται από τη πόλωση (P//[111]<sub>pseudocubic</sub>) και το άνυσμα διάδοσης του κυκλοειδούς (K//[1.0.-1]<sub>pseudocubic</sub>).



Σχήμα 2.5.6.4.1: Σχέση μεταξύ εύκολου επιπέδου μαγνήτισης που περιλαμβάνει τα σπιν, το διάνυσμα σιδηροηλεκτρικής πόλωσης και το και άνυσμα διάδοσης του κυκλοειδούς. Περιστροφή της πόλωσης κατά 71° (δηλαδή αντιστροφή μιας από τις συνιστώσες της πόλωσης) οδηγεί σε μεταβολή του εύκολου επιπέδου μαγνήτισης πράγμα που σημαίνει ότι η μαγνήτιση του υποπλέγματος μπορεί να αντιστραφεί από μια εφαρμοζόμενη τάση [30].

Αυτό έχει μεγάλες συνέπειες διότι αν η κατεύθυνση της πόλωσης αλλάξει, θα αλλάξει και το εύκολο επίπεδο μαγνήτισης. Σημαντικό είναι επίσης ότι το εύκολο επίπεδο μαγνήτισης μπορεί να μεταστραφεί μόνο αν αλλάξει η διεύθυνση της πόλωσης και όχι απλώς να αλλάξει η πολικότητα. Μεταστροφή 180° της πόλωσης δεν πρέπει να επηρεάζει το μαγνητικό προσανατολισμό. Χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό μικροσκοπίας πιεζοηλεκτρικής δύναμης (piezoelectric force microscopy) και μικροσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (X-ray photoelectron microscopy [Catalan, Scott]) έγινε εφικτό να απεικονιστούν ταυτόχρονα σιδηροηλεκτρικές και σιδηρομαγνητικές περιοχές αποδεικνύοντας ότι και οι δυο τύποι περιοχών συσχετίζονται απολύτως μεταξύ τους. Και πάλι η στροφή της πόλωσης κατά μια γωνία πλην των 180° αλλάζει το εύκολο επίπεδο μαγνήτισης. Αυτή η ηλεκτρικά επαγόμενη στροφή του εύκολου επιπέδου μαγνήτισης είναι κύριας σημασίας επειδή ανοίγει νέες δυνατότητες σε μαγνητοηλεκτρικές συσκευές που βασίζονται στο ηλεκτρικό έλεγχο του μαγνητισμού.

# 2.5.7 Εφαρμογές

# 2.5.7.1 Σιδηροηλεκτρισμός και πιεζοηλεκτρισμός

Το BFO, όντας πολυσιδηρικό σε θερμοκρασία δωματίου, είναι ένα από τα προφανή υποψήφια υλικά για εφαρμογές. Η παραμένουσα πόλωση του BFO, κατά μήκος της πολικής διεύθυνσης [111], είναι πολύ μεγάλη και φθάνει τα 100µC/cm<sup>2</sup>. Συγκεκριμένα αυτή είναι η μεγαλύτερη τιμή αναστρέψιμης πόλωσης σε σύγκριση με οποιονδήποτε σιδηροηλεκτρικό περοβσκίτη και είναι σχεδόν διπλάσια από την πόλωση του πιο ευρέως χρησιμοποιούμενου υλικού σε σιδηροηλεκτρικές μνήμες PZT. Λόγω του ότι το BFO είναι σε ικανοποιητικό βαθμό ένα υλικό χωρίς μόλυβδο αυτό είναι ένα θετικό στοιχείο για την υγεία και την ασφάλεια γι΄αυτό και οι κατασκευαστές σιδηροηλεκτρικών μνημών, όπως η Fujitsu, εξετάζουν το BFO ως ένα εν δυνάμει ενεργό υλικό για την επόμενη γενιά μνημών σιδηροηλεκτρικών συσκευών [37]. Θα πρέπει όμως να λυθούν κάποια προβλήματα όπως i) η υψηλή αγωγιμότητα (συνεπώς και διηλεκτρική απώλεια) σε σχέση με τα PZT, ii) η τάση κόπωσης [46] και iii) το ότι αποσυντίθεται θερμικά σε τάσεις πολύ κοντά στο συνεκτικό πεδίο.

# 2.5.7.2 Spintronics

Το μεγαλύτερο μέρος της εφαρμοσμένης έρευνας για το BFO αφορά τις μαγνητοηλεκτρικές και σπιντρονικές εφαρμογές [38]. Κορυφαίες μεταξύ αυτών θα είναι οι μαγνητικές μνήμες που μπορούν να γραφτούν χρησιμοποιώντας ηλεκτρική τάση και να διαβαστούν χρησιμοποιώντας φαινόμενα μαγνητοαντίστασης. Με αυτό τον τρόπο υπάρχουν τρία πλεονεκτήματα: i) μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα κύκλωμα στερεάς κατάστασης χωρίς κινητά μέρη, ii) απαιτεί χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και iii) οι απαιτήσεις τάσεις μειώνονται αυτόματα με τη κλίμακα του πάχους. Σε σύγκριση με την σιδηροηλεκτρική ανάγνωση (η οποία απαιτεί αντιστροφή στη πόλωση) η ανάγνωση μνήμης με μαγνητικό τρόπο έχει το πλεονέκτημα ότι είναι μη καταστρεπτική διαδικασία.

Για να λειτουργήσουν πραγματικά αυτές οι μνήμες θα πρέπει η μαγνητική κατάσταση να είναι i) ηλεκτρικά αναστρέψιμη και ii) μαγνητικά αναγνώσιμη. Η πρώτη προϋπόθεση καλύπτεται από το BFO διότι το εύκολο επίπεδο των αντισιδηρομαγνητικών περιοχών συσχετίζεται με τη πολική κατεύθυνση και η περιστροφή της σιδηροηλεκτρικής πόλωσης έχει σαν αποτέλεσμα τη περιστροφή του υποπλέγματος της μαγνήτισης [29-30,36], δηλαδή η μαγνητική κατάσταση του δείγματος μπορεί να αλλάξει από μια τάση. Από την άλλη η δεύτερη προϋπόθεση δεν πληρείται άμεσα γιατί οι σιδηροηλεκτρικές περιοχές δεν μπορεί να είναι εύκολα αναγνώσιμες.

Λύση σε αυτό το πρόβλημα δίνει η χρήση του μηχανισμού γνωστού ως πόλωση ανταλλαγής (exchange bias)<sup>3</sup>.



**Σχήμα 2.5.7.2.1:** Μαγνητικοί βρόχοι υστέρησης με πόλωση ανταλλαγής λεπτού Co εναποτιθέμενου πάνω σε υμένιο BFO. Οι 4 γραφικές αντιστοιχούν στις μετρήσεις κατά μήκος των 4 εντός επιπέδου διευθύνσεων [100], [010], [0-10], [-100]. [41]

Μια δεύτερη εφαρμογή του BFO στα σπιντρονικά είναι σαν στρώμα φραγμού σήραγγος. Η εισαγωγή στρώματος BFO μεταξύ δυο σιδηρομαγνητικών μετάλλων μπορεί να οδηγήσει σε φαινόμενα μαγνητοαντίστασης σήραγγος [38].



**Σχήμα 2.5.7.2.2:** Μαγνητοαντίσταση σήραγγος (TMR) υμενίου BFO που παρεμβάλλεται (sandwiched) μεταζύ (La,Sr)MnO<sub>3</sub> και Co [39].

Για το σκοπό αυτό η μόνη απαίτηση είναι το στρώμα BFO να είναι επαρκώς μονωτικό για πάχη αρκετά μικρά που να επιτρέπουν φαινόμενο σήραγγος. Επιπλέον το BFO παραμένει ισχυρό και σιδηροηλεκτρικά αναστρέψιμο κάτω από ένα πάχος 2nm [34] και συνεπώς θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μέσω σύνδεσης μιας

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Αυτό το φαινόμενο εμφανίζεται στη διεπιφάνεια ενός σιδηρομαγνητικού και ενός αντισιδηρομαγνητικού υλικού όταν το σύστημα ψύχεται από θερμοκρασία ανώτερη της  $T_N$  κάτω από αυτήν παρουσία πεδίου. Το φαινόμενο γίνεται αισθητό γιατί μετατοπίζεται ο βρόγχος υστέρησης του σιδηρομαγνητικού υλικού κατά μήκος του άξονα του πεδίου (με τρόπο ανάλογο που ένα DC σήμα μετατοπίζει ένα υπερτιθέμενο AC) ενώ συχνά αυξάνεται το συνεκτικό πεδίο.

ηλεκτρικά αναστρέψιμης επαφής σήραγγος μέσω της οποίας η σιδηροηλεκτρική κατάσταση ελέγχει τη μαγνητική κατάσταση των λεπτών σιδηροηλεκτρικών ηλεκτροδίων και έτσι τροποποιείται η μαγνητοαντίσταση σήραγγος.



Σχήμα 2.5.7.2.3: Μαγνητοηλεκτρική μνήμη τυχαίας προσπέλασης (Magnetoelectric Random Access Memory-MERAM) βασισμένη στη σύζευξη της πόλωσης ανταλλαγής μεταξύ ενός πολυσιδηρικού [σιδηροηελκτρικού=FE, αντισιδηρομαγνήτη=AFM (πράσινο στρώμα)] και ένος λεπτού σιδηρομαγνητικού ηλεκτρόδιου (μπλε στρώμα)]. Ένα στρώμα φραγμού σήραγγος μεταξύ των δυο άνω σιδηρομαγνητικών στρωμάτων που παρέχει τις 2 καταστάσεις αντίστασης. Είναι ενδιαφέρον λοιπόν το ότι το BFO θα μπορούσε να λειτουργήσει όχι μόνο ως ενεργό μαγνητοηλεκτρικό στρώμα αλλά επίσης και ως φράγμα σήραγγος [55].

#### 🚇 Βιβλιογραφία

- 1. J. Wang et al., "Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin films heterostructures", Science 2003, 299, 1719.
- a) D. Lebeugle et al., "Electric field induced spin flop in BiFeO<sub>3</sub> single crystals at room temperature", Phys. Rev. B 76, 024 116, 2007. b) D. Lebeugle et al., "Very large spontaneous electric polarization in BiFeO3 single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields", Appl. Phys. Lett. 91, 022 907, 2007.
- **3.** D. Lebeugle, "Groupement de Recherche sur les Nouveaux Etats Electroniques de la Matiere: GdR NEEM", Gif sur Yvette, November 2006.
- **4.** H. Bea et al., "Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films", Appl. Phys. Lett. 87, 072508, 2005.
- 5. E. J. Speranskay et al., "Phase diagram of the system of bismuth oxide-iron oxide", Bull. Acad. Sci. U. S. S. R. 5, 873, 1965.
- **6.** M. I. Morozov et al., "Specific features of BiFeO<sub>3</sub> formation in a mixture of bismuth (III) and Iron (III) oxides", Russ. J. Gen. Chem. 73, 1680, 2003.
- 7. R. Palai et al., " $\beta$  phase and  $\gamma$ - $\beta$  metal-insulation transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>", Phys. Rev. B 77, 014110, 2008.
- 8. N. N. Krainik et al., "Phase transitions in BiFeO<sub>3</sub>", Sov. Phys.-Solid State 8, 654, 1966.
- **9.** G. Garton et al., "Crysta growth and magnetic susceptibility of some rare-earth compounts", J. Cryst. Growth 13, 588, 1971.
- **10.** D. Elwell et al., "The flux system BaO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>", J. Cryst. Growth 16, 67, 1972.
- **11.** a) V.S Filip'ev et al., "Preparation and lattice parameters of BiFeO<sub>3</sub>", Kristallografiya 5, 958, 1960.
- **12.** F. Kubel et al., "Structure of a ferroelectric and ferroelestic monodomain crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub>", Acta Cryst. B 46, 698, 1990.
- **13.** J. D. Bucci et al., "The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of BiFeO<sub>3</sub>", J. Appl. Cryst. 5, 187, 1972.
- **14.** J. R. Chen et al., "X-ray diffraction analysis and specific heat capacity of (Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)FeO<sub>3</sub> perovskites", J. Alloys Compd. 459, 66, 2008.
- **15.** A. Palewicz et al., "Atomic displacement in BiFeO<sub>3</sub> as a function of temperature: neutron diffraction study", Acta Cryst. B 63, 537, 2007.
- V. M. Goldschmidt, "Diegesetze der krystallochemie", Naturwissenschaften 14, 477, 1926.
- 17. R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Cryst. A 32, 751, 1976.
- **18.** H. D. Megaw et al., "Geometrical and structural relations in the rhombohedral perovskites", Acta Cryst. A 31, 161, 1975.

- **19.** T. P. Gujar et al., "Nanocrystalline and highly resistive bismuth ferric oxide films by a simple chemical method", Mater. Chem. Phys. 103, 142, 2007.
- **20.** S. Kamba et al., "Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> ceramics", Phys. Rev. B 75, 024403, 2007.
- **21.** V. V. Shvartsman et al., "Large bulk polarization and regular domain structure in ceramic BiFeO<sub>3</sub>", Appl. Phys. Lett. 90, 172115, 2007.
- 22. a) J. Li, J. Wang et al., "Dramatically enhanced polarization in (001),(101) and (111) BiFeO<sub>3</sub> thin films due to epitaxial induced transitions", Appl. Phys. Lett. 84, 5261, 2004.
  b) G. Xu et al., "Low symmetry phase in (001) BiFeO<sub>3</sub> epitaxial constrained thin films", Appl. Phys. Lett. 86, 182905, 2005. c) S Keisuke et al., "Structural characterization of BiFeO<sub>3</sub> thin films by reciprocal space mapping", Jpn. J. Appl. Phys. 45, 7311, 2006. d) G. Y. Xu et al., "Ground state monoclinic (Mb) phase in (110)c BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films", Appl. Phys. Lett. 89, 222901, 2006.
- **23.** H. Bea et al., "Structural distortion and magnetism of BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films: A Raman spectroscopy and neutron diffraction study", Philos. Mag. Lett. 87, 165, 2007.
- **24.** Y. H. Chu et al., "Ferroelectric size effects in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films", Appl. Phys. Lett. 90, 252906, 2007.
- **25.** F. He et al., "Strain phase diagram and domain orientation in SrTiO<sub>3</sub> thin films", Phys. Rev. Lett. 94, 176101, 2005.
- **26.** G. Catalan et al., "Polar domains in lead titanate films under tensile strain", Phys. Rev. Lett. 96, 127602, 2006.
- **27.** D. Lebeugle et al., "Electric–filed–induced spin flop in BiFeO<sub>3</sub> single crystals at room temperature", Phys. Rev. Lett. 100, 227602, 2008.
- **28.** S. Lee et al., "Electric field control of the magnetic state in BiFeO<sub>3</sub> single crystals", Appl. Phys. Lett. 92, 192 906, 2008.
- **29.** M. K. Singh et al., "Spin-glass transition in single-crystal BiFeO<sub>3</sub>", Phys. Rev. B 77, 144403, 2008.
- **30.** M. K. Singh et al., "The almeida-Thouless line in BiFeO<sub>3</sub>. Is bismuth ferrite a mean field spin glass?", J. Phys.: Condens. Matter 21, 042202, 2009.
- **31.** S. Kirkpatrick et al., "Infinite-ranged models of spin-glasses", Phys. Rev. B 17, 4384, 1978.
- **32.** S. T. Zhang et al., "Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO<sub>3</sub> ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure", Appl. Phys. Lett. 87, 262907, 2005.
- **33.** H. Naganuma et al., "Structural magnetic and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> film fabricated by chemical solution deposition", J. Appl. Phys. 101, 09103, 2007.
- **34.** T. Zhao et al., "Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films at room temperature", Nat. Mater. 5, 823, 2006.

- 35. http://www.fujitsu.com/my/news/pr/fmal20060808
- 36. H. Bea et al., "Spintronics with multiferroics", J. Phys.: Cond. Mat. 20, 434231, 2008.
- **37.** J. Dho et al., "Large electric polarization and exchange bias in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>", Adv. Mater. 18, 1445, 2006.
- **38.** J. M. Moreau et al., "Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-ray and neutron diffraction study", J. Phys. Chem. Solids 32, 1315, 1971.
- **39.** H. W. Jang et al., "Epitaxial (001) BiFeO<sub>3</sub> membranes with substantially reduced fatigue and leakage", Appl. Phys. Lett. 92, 062910, 2008.
- **40.** J.-P. Rivera et al., "On the birefringence of magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub>", Ferroelectrics 204, 23, 1997.
- **41.** C. Blaauw et al., "Magnetic and structural properties of BiFeO<sub>3</sub>", J. Phys. C: Solid State Phys. 6, 1422, 1973.
- **42.** I. Sosnovska et al., "Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite", J. Phys. C 15, 4835, 1982.
- **43.** J. F. Scott et al., "Critical phenomena at the 140 and 200K magnetic phase transitions in BiFeO<sub>3</sub>", J. Phys.: Condens. Matter 20, 322203, 2008.
- **44.** J. F. Scott et al., "Critical slowing down of spin fluctuations in BiFeO<sub>3</sub>", J. Phys.: Condens. Matter 20, 425223, 2008.
- **45.** A. Palewicz et al., "Search for new modulation in the BiFeO<sub>3</sub> structure: SR diffraction and Mossbauer studies", Solid State Commun. 140, 359, 2006.
- **46.** R. Przeniosło et al., "Modulation in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>: Cycloidal and elliptical or SDW?", J. Phys. Soc. Jpn. 75, 084 718, 2006.
- **47.** R. Przeniosło et all., "Does the modulation magnetic structure of BiFeO<sub>3</sub> change at low temperature", J. Phys.: Condens. Matter 18, 2069, 2006.
- **48.** A. A. Bush et al., "209 Bi NMR spectrum of BiFeO<sub>3</sub> in the presence of spatial modulation of hyperfine fields", JETP Lett. 78, 389, 2003.
- **49.** A. V. Zalesskii et al., "Effect of spatial modulation on the relaxation and NMR frequencies of <sup>57</sup>Fe nuclei in a ferroelectric antiferromagnetic BiFeO<sub>3</sub>", JETP 95, 101, 2002.
- **50.** A. V. Zalesskii et al., "<sup>57</sup>Fe NMR study of a spatially modulation magnetic structure in BiFeO<sub>3</sub>", JETP Lett. 71, 465, 2000.
- **51.** H. Schmid, "Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics", J. Phys.: Condens. Matter 20, 434 201, 2008.
- **52.** S. A. T. Redfern et al., "Elastic and electrical anomalies at low temperature phase transitions in BiFeO<sub>3</sub>", J. Phys.: Cond.Mat. 20, 452205, 2008.
- **53.** M. Bibes et al., "Multiferroic: Towards a magnetoelectric memeory", Nat. Mater. 7, 425, 2008.
# Κεφάλαιο 3

## 3.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

#### 3.1.1 Το φαινόμενο sputtering - Εισαγωγή

Όταν μια επιφάνεια ακτινοβολείται ή βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (ιόντα) «διαβρώνεται» και απομακρύνονται επιφανειακά άτομα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «sputtering» στα Αγγλικά και «ιοντοβολή» στα Ελληνικά.

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

Σήμερα η τεχνική sputtering χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον καθαρισμό επιφανειών και την αφαίρεση υλικού από ένα στερεό σώμα (etching), στην εναπόθεση λεπτών υμενίων, στην ανάλυση επιφανειών και επιφανειακών στρώσεων και σε τεχνικές sputtering με πηγές ιόντων.

Όπως αναφέρθηκε όταν επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (π.χ. επιταχυνόμενα ιόντα) τότε τα άτομα της επιφάνειας του στερεού οπισθοσκεδάζονται λόγω κρούσεων μεταξύ προσπίπτοντων ιόντων και επιφανειακών ατόμων όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «back-sputtering» ή απλά «sputtering». Όταν ένα λεπτό φύλλο βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια κάποια από τα σκεδαζόμενα άτομα εισέρχονται μέσα στο φύλλο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «transmission sputering». Στη περίπτωση που το ενεργητικό ιόν εισχωρήσει μέσα στο στερεό τότε έχουμε την εμφύτευσή του.



**Σχήμα 3.1.1.1:** Σχηματικά η διαδικασία μηχανισμού του sputtering.

#### 3.1.1.1 Απόδοση Sputtering (Sputtering Yield)

Η απόδοση του sputtering είναι ο ρυθμός απομάκρυνσης επιφανειακών ατόμων του υλικού του στόχου κατά τον βομβαρδισμό της επιφάνειάς του με ιόντα. Ως απόδοση του sputtering ορίζεται ο λόγος του μέσου αριθμού των ατόμων που απομακρύνονται από την επιφάνεια του στόχου ανά προσπίπτον ιόν και δίνεται από την σχέση:

$$S = \frac{atoms \ removed}{incident \ ions}$$

Η απόδοση του sputtering μπορεί να επηρεάζεται από παράγοντες όπως ενέργεια των προσπιπτόντων ιόντων, υλικό του στόχου, γωνίες πρόσπτωσης των σωματιδίων και η κρυσταλλική δομή της επιφάνειας του στόχου - σύσταση στόχου.

#### 3.1.1.2 Σύσταση στόχου – Επιλεκτικό sputtering

Η χημική σύσταση του εναποτιθέμενου υμενίου είναι παρόμοια με αυτή του στόχου όταν αυτός αποτελείται από ένα υλικό κράματος. Η διατήρηση της στοιχειομετρίας πιστοποιεί για άλλη μια φορά ότι η διαδικασία του sputtering οφείλεται σε μηχανισμούς μεταφοράς ορμής και όχι σε θερμικά φαινόμενα όπως για παράδειγμα στην εξάχνωση.

Οι διαφορές στην απόδοση S του sputtering για τα διαφορετικά συστατικά του στόχου μπορεί να οδηγήσουν σε επιλεκτικό sputtering του ενός στοιχείου προκαλώντας τον εμπλουτισμό του επιφανειακού στρώματος με το συστατικό που έχει μικρότερη απόδοση στο sputtering. Η επιφανειακή συγκέντρωση του στοιχείου που έχει υψηλότερο S μειώνεται σημαντικά. Μετά από λίγο χρόνο, αποκαθίσταται μία σταθερή κατάσταση όπου η επιφανειακή σύσταση ενός σύνθετου στόχου διατηρεί μία ισορροπία στις αποδόσεις του sputtering των διάφορων συστατικών και στην σύσταση του στόχου.

Σε σταθερή κατάσταση ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$\Theta_A S_A C_A = \Theta_B S_B C_B$$

όπου Θείναι το επιφανειακό ποσοστό, Sείναι η απόδοση sputtering, και Cείναι η σύσταση όγκου των A και B συστατικών ενός δυαδικού στόχου.

## 3.1.2 Εισαγωγή στις τεχνικές Sputtering

Σήμερα οι τεχνικές sputtering είναι από τις γνωστές και διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης λεπτών υμενίων. Αυτό οφείλεται στην απλότητα των φυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα, στην ευκολία χρήσης, προσαρμογής και τροποποίησης αυτών των τεχνικών. Οι τεχνικές sputtering χρησιμοποιούνται ευρέως για την παρασκευή ημιαγωγών, ημιαγωγικών και φωτοβολταικών διατάξεων καθώς και σε διάφορες άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Επιπλέον οι τεχνικές sputtering χρησιμοποιούνται σε εξειδικευμένες εφαρμογές στην κατασκευή αισθητήρων, διακοσμητικών γυαλιών, οπτικών διατάξεων κ.α.

Υλικά με υψηλό σημείο τήξης όπως κεραμικά, πυρίμαχα μέταλλα τα οποία είναι πολύ δύσκολο να εναποτεθούν με την τεχνική sputtering. Οι τεχνικές sputtering εκτείνονται από το απλό dc glow discharge sputtering που περιορίζεται στο sputtering των αγώγιμων στόχων, στο rf sputtering όπου οποιοσδήποτε στόχος ανεξάρτητα από την αγωγιμότητα του μπορεί να γίνει sputtered μέχρι και την εξεζητημένη τεχνική ion beam sputtering (IBS) που είναι μια πολύ καλά ελεγχόμενη διαδικασία εναπόθεσης υλικών. Όσον αφορά τους ρυθμούς εναπόθεσης υπάρχουν σήμερα διαθέσιμες τεχνικές sputtering οι οποίες μπορούν να ανταγωνιστούν τις τεχνικές εξάχνωσης ή άλλες τεχνικές με υψηλό ρυθμό ανάπτυξης.

Η φύση της διαδικασίας της τεχνικής sputtering είναι τέτοια που επιτρέπει στα διαθέσιμα ιόντα να χρησιμοποιηθούν με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να διαμορφωθεί η χημεία και η δομή του υμενίου κατά τα επιθυμητά. Για παράδειγμα η τεχνική sputtering στην οποία εφαρμόζεται αρνητική τάση πόλωσης στο υπόστρωμα (bias sputtering) και η τεχνική sputtering με υποβοήθηση δέσμης ιόντων (ion beam sputtering, IBAS) αξιοποιούν τον βομβαρδισμό του υμενίου με ιόντα κατά την ανάπτυξη του. Αυτό οδηγεί σε διάφορα φαινόμενα κατά την διαδικασία ανάπτυξης ενός υμενίου όπως intermixing, αύξηση της ad-atom mobility κ.λ.π. τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν και να ελεγχθούν κατάλληλα. Τα είδη sputtering στα

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

### **3.1.2.1 DC-Diode Sputtering**

Ανάμεσα στις διατάξεις που βασίζονται στο φαινόμενο sputtering και χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων είναι η dc diode sputtering η οποία αποτελείται από ένα ζεύγος επίπεδων ηλεκτροδίων (planar electrodes).

Ένα από τα ηλεκτρόδια αυτά είναι η ψυχρή κάθοδος και το άλλο είναι η άνοδος. Η επιφάνεια της καθόδου αποτελείται από το υλικό ή τον στόχο (target), το οποίο πρόκειται να εναποτεθεί. Τα υποστρώματα πάνω από στα οποία πρόκειται να γίνει εναπόθεση τοποθετούνται στην άνοδο.



**Σχήμα 3.1.2.1.1:** Σχηματικά ένα dc diode sputtering σύστημα.

Στον θάλαμο κενού εισάγεται αδρανές αέριο που είναι συνήθως το Ar με ενδεικτική μερική πίεση 0.1 Torr. Η εκκένωση αίγλης δημιουργείται με την εφαρμογή μιας συνεχής (dc) τάσης μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Τα ιόντα Ar <sup>+</sup> που δημιουργούνται κατά την εκκένωση επιταχύνονται προς τη κάθοδο προσπίπτουν στο στόχο κάνουν sputter στον στόχο με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια ροή από άτομα ή συσσωματώματα από το υλικό του στόχου που κινούνται προς την άνοδο και έτσι επιτυγχάνεται η εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου πάνω στο υπόστρωμα. Στα dc sputtering συστήματα–διατάξεις οι στόχοι αποτελούνται από μεταλλικά υλικά μιας και η εκκένωση αίγλης (π.χ. ροή ηλεκτρικού ρεύματος) δημιουργείται μεταξύ μεταλλικών ηλεκτροδίων.

# 3.1.2.1.1 Εύρος Τάσης - Ρεύματος

Οι τυπικές dc τάσεις που εφαρμόζονται στην κάθοδο είναι από 500–5000 V. Μία αυτοσυντηρούμενη εκκένωση ή πλάσμα επιτυγχάνεται μόνο όταν η τάση είναι αρκετά υψηλή για να επιταχύνει τα ιόντα να προσκρούσουν πάνω στην επιφάνεια του στόχου και να παραχθούν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έτσι ώστε το κάθε ένα από αυτά να παράγει ικανοποιητικό αριθμό νέων ιόντων και με την σειρά τους αυτά να παράγουν νέα ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του στόχου. Ένας άλλος τρόπος για την αύξηση του ρεύματος, δηλ. του ρυθμού sputtering, σε μία δεδομένη τάση είναι η αύξηση της πίεσης. Όμως εάν η πίεση αυξηθεί σημαντικά, τότε ο ρυθμός sputtering μειώνεται καθώς τα ιόντα επιβραδύνονται λόγω των μη-ελαστικών κρούσεων με τα άτομα του αερίου.

Οι τυπικές πιέσεις που χρησιμοποιούνται για dc sputtering είναι 20-100 mTorr. Η κατάλληλη απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ανόδου-καθόδου παρέχει μία αρκετά μεγάλη περιοχή όπου τα δευτερογενή ηλεκτρόνια υποβάλλονται σε συγκρούσεις ιονισμού πριν αυτά φτάσουν στην άνοδο.

Όμως η απόσταση δεν θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη έτσι ώστε τα ιόντα που παράγονται να μη χάσουν την ενέργειά τους λόγω του μεγάλου αριθμού των συγκρούσεων. Αυτό εξασφαλίζει ότι κατά την άφιξη των ιόντων στην κάθοδο η ενέργεια τους είναι ικανοποιητική για την παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (στόχου–υποστρώματος) γενικά πρέπει να είναι μερικά εκατοστά.

# 3.1.2.2 Radio Frequency (RF) Sputtering

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

Έχουμε δύο περιπτώσεις για τη συχνότητα:

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

#### **3.1.2.3 Magnetron Sputtering**

Σε ένα sputtering σύστημα η χρήση ενός μαγνητικού πεδίου κάνει πιο αποδοτική την χρήση των ηλεκτρονίων και τα εξαναγκάζει να προκαλέσουν εντονότερο ιονισμό.

Στα συστήματα magnetron sputtering εκτός του ότι αξιοποιείται η επίδραση του μαγνητικού πεδίου στην κίνηση του ηλεκτρονίου, όπως περιγράφηκε παραπάνω, γίνεται και παγίδευση των ηλεκτρονίων κοντά στο στόχο και την αύξηση της αποτελεσματικότητάς τους στον ιονισμό. Αυτό επιτυγχάνεται με την ταυτόχρονη εφαρμογή ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου κάθετα μεταξύ τους.



### Σχήμα 3.1.2.3.1: Magnetron Sputtering.

Το μαγνητικό πεδίο επομένως αυξάνει με δύο τρόπους. Πρώτον μειώνει την ταχύτητα των ηλεκτρονίων προς τα τοιχώματα στο μηδέν μειώνοντας έτσι τις απώλειες από επανασύνδεση. Δεύτερον το ελικοειδές τροχιακό αυξάνει τη συνολική πορεία που κάνει ένα ηλεκτρόδιο επιτρέποντας το να προκαλέσει μεγαλύτερο ιονισμό και διέγερση.

Στο σχήμα που ακολουθεί βλέπουμε ένα απλό διάγραμμα από ένα planar magnetron στο οποίο η περιοχή που γίνεται το sputtering έχει ημι-ορθογώνιο σχήμα. Το μαγνητικό πεδίο παράγεται από μια συνάθροιση μόνιμων μαγνητών με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε οι γραμμές πεδίου να αναδύονται από την επιφάνεια του στόχου να κάμπτονται πάνω από την επιφάνεια και να εισέρχονται μέσα στη βάση του στόχου. Η θήκη μέσα στην οποία περιέχεται η συστοιχία των μαγνητών συνδέεται με την γείωση και στο συγκεκριμένο σχήμα λειτουργεί ως άνοδος της εκκένωσης.



**Σχήμα 3.1.2.3.2:** Διάγραμμα ενός γενικού planar magnetron.

Στη συνέχεια βλέπουμε μια απλουστευμένη κάθετη διατομή ενός magnetron φαίνονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά τμήματα και η κατανομή των όπου μαγνητικών δυναμικών γραμμών. Το στοιχείο 1 είναι το περίβλημα από ένα μη μαγνητικό μέταλλο το οποίο περιέχει την συστοιχία των μαγνητών. Το στοιχείο 2 είναι ένας μονωτής που μειώνει την συστοιχία των μαγνητών με το περίβλημα. Το στοιχείο 3 είναι το πίσω τμήμα της συστοιχίας των μαγνητών που μπορεί να μαγνητιστεί και είναι κατασκευασμένο από μαλακό σίδηρο ή ελαφρύ ατσάλι. Το στοιχείο 4 περιλαμβάνει τους μόνιμους μαγνήτες που παράγουν το πεδίο και το στοιχείο 5 είναι τα τμήματα των πόλων που μπορούν να μαγνητιστούν. Ο στόχος που πρόκειται να γίνει sputtering βρίσκεται πάνω από τα τμήματα των πόλων. Οι καμπύλες που βρίσκονται πάνω από την επιφάνεια του στόγου αναπαριστούν τις δυναμικές μαγνητικές γραμμές του πεδίου που παράγεται από τους μαγνήτες. Η ισχυρή εκκένωση από τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια μέσα στο τούνελ αναπαρίσταται από τις πυκνές σχεδιασμένες γραμμές πεδίου. Τα κυκλικά στοιχεία με την ονομασία «Α» εικονογραφούν τις ράβδους που αναπαρίστανται ως άνοδοι αν και η πραγματική άνοδος είναι το περίβλημα των μαγνητών. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στην πραγματική επιφάνεια του στόχου ενώ το περίγραμμα με την συνεχή γραμμή είναι το προφίλ του στόχου το οποίο δημιουργείται μετά από παρατεταμένου sputtering.



Σχήμα 3.1.2.3.3: Η κάθετη διατομή ενός γενικού ορθογώνιου planar magnetron.

Για την παρασκευή των υμενίων μας χρησιμοποιήσαμε μια μονάδα καθοδικής ιοντοβολής του οίκου MANTIS, το οποίο λειτουργεί στα πλαίσια του Εργαστηρίου Νανοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.



**Σχήμα 3.1.2.3.4:** Μονάδα DC/RF Magnetron Sputtering που χρησιμοποιήσαμε. Είναι μέρος του εργαστηρίου νανοτεχνολογίας και είναι εγκαταστημένη στο Τμήμα Φυσικής.



Σχήμα 3.1.2.3.5: Εσωτερική απόψη του αργάνου.

#### 3.1.3 Solid State Reaction - Μέθοδος αντίδρασης στερεάς κατάστασης

Η διαδικασία της μεθόδου στερεάς κατάστασης είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιημένη μέθοδος για τη παρασκευή μαζικών (bulk) υλικών από ένα μίγμα στερεών πρώτων υλών.

Λόγω του ότι τα στερεά δεν αντιδρούν σε θερμοκρασία δωματίου είναι απαραίτητη η θέρμανση τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες συχνά μέχρι και τους 1000°C-1500°C προκειμένου η αντίδραση να προχωρήσει με ένα πρακτικά χρήσιμο ρυθμό. Οι παράγοντες που καθορίζουν την εφικτότητα και το ρυθμό της αντίδρασης στερεάς κατάστασης είναι οι συνθήκες αντίδρασης, οι δομικές ιδιότητες των αντιδραστηρίων, το εμβαδόν επιφάνειας των στερεών καθώς και η αντιδραστικότητά τους.

Συγκεκριμένα στη περίπτωση μας το πρώτο βήμα για τη παρασκευή των υλικών μας είναι η ζύγιση των αντιδρώντων η οποία έγινε σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας 0.00001gr (Kern). Αφού ζυγίσουμε τα δείγματά μας σε μορφή σκόνης τα αναμειγνύουμε με το χέρι σε γουδί από αχάτη για 15 λεπτά περίπου μέχρι να γίνουν ένα ομοιογενές μίγμα. Στη συνέχεια πιέζουμε την ομογενοποιημένη σκόνη σε ειδικό καλούπι διαμέτρου 13mm χρησιμοποιώντας πίεση από υδραυλική πρέσα μέχρι του ορίου που αντιστοιχεί σε βάρος 4 τόνων περίπου με σκοπό να κατασκευάσουμε ένα συμπαγές κομμάτι (pellet) από το υλικό μας. Αυτό γίνεται για να φέρουμε πολύ κοντά τις διαφορετικές φάσεις των αντιδρώντων υλικών ώστε να εξασφαλιστεί η καλύτερη διάχυση των στοιχείων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης.



**Εικόνα 3.1.3.1:** Αριστερά ανάμειζη του υλικού σε γουδί από αχάτη για 15min περίπου μέχρι να γίνει το μίγμα ομοιογενές. Δεζιά συμπαγές κομμάτι (pellet) από το υλικό μας.

Για να παρασκευάσουμε το τελικό μας υλικό το δείγμα περνάει από κάποιες διαδικασίες θέρμανσης. Οι διαδικασίες αυτές περιλαμβάνουν την θέρμανση του αρχικού προδρόμου (που παρασκευάστηκε με βάση τη παραπάνω διαδικασία) σε μορφή πελλέτας (pellet) στον αέρα, κατόπιν επαναφορά του δείγματος σε μορφή σκόνης με κονιοποίηση χρησιμοποιώντας το γουδί και ακολουθώντας πάλι την ίδια διαδικασία με πριν, δηλαδή το κάνουμε pellet με άσκηση πίεσης, ακολουθεί και δεύτερη θέρμανση του δείγματος στον αέρα σε μορφή πελλέτας και αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να λάβουμε το επιθυμητό τελικό μας δείγμα, το δείγμα δηλαδή του οποίου η ανάλυση XRD θα μας δώσει τη φάση που θέλουμε.

# 🕮 Βιβλιογραφία

- 1. "Δεπτά υμένια", Π. Πατσαλάς, Τυπογραφείο Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2006.
- **2.** "Σημειώσεις λεπτών υμενίων", Ι. Παναγιωτόπουλος, Τυπογραφείο Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2006.
- "Τεχνολογία λεπτών υμενίων και επιφανειών", Σ. Λογοθετίδης, Τυπογραφείο Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2006.

#### 3.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία για τον χαρακτηρισμό των υλικών:

# 3.2.1 Μαγνητόμετρο Παλλόμενου Δείγματος (VSM-Vibrating Sample Magnetometry)

Οι μαγνητικές μετρήσεις μας πραγματοποιήθηκαν από ένα μαγνητόμετρο δονούμενου δείγματος MODEL 7312 του οίκου Lake Shore Cryotronics, Inc, το οποίο είναι εγκατεστημένο στο τμήμα Φυσικής στο χώρο του εργαστηρίου Φυσικής Υλικών (Φ2-220) και λειτουργεί στα πλαίσια του Δικτύου Εργαστηρίων Υποστήριξης και Έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.



**Εικόνα 3.2.1.1:** Μαγνητόμετρο Παλλόμενου Δείγματος (Vibrating Sample Magnetometer-VSM).

Η αρχή αυτής της μεθόδου μαγνητομετρίας βασίζεται στην μέτρηση της ηλεκτρεγερτικής δύναμης που προκαλείται από ένα δείγμα που φέρει μαγνητική ροπή όταν δονείται σε μια σταθερή συχνότητα παρουσία ενός στατικού και ομοιόμορφου μαγνητικού πεδίου. Σύμφωνα με το νόμο Faraday η ηλεκτρεγερτική δύναμη που προκαλείται σε μια σπείρα πηνίου είναι ανάλογη προς τον ρυθμό μεταβολής της μαγνητικής ροής που το διαπερνά και επομένως ανάλογη προς τη μαγνητική ροπή του δείγματος:

$$V_{fem} = -\frac{d\Phi}{dt}$$

Συγκεκριμένα το δείγμα του υλικού στερεώνεται στην άκρη ράβδου και τοποθετείται σένα ομογενές μαγνητικό πεδίο (στην περίπτωση μας παραγόμενο από

ηλεκτρομαγνήτη με ρύθμιση των 0-2Τ) επάγεται σε αυτό διπολική μαγνητική ροπή ανάλογη με τη μαγνητική επιδεκτικότητα του δείγματος. Αν το δείγμα υποβληθεί σε μια ημιτονοειδή κίνηση επάγει ηλεκτρικό σήμα σε κατάλληλα τοποθετημένα σταθερά πηνία. Αυτό το σήμα που βρίσκεται στη συχνότητα δόνησης είναι ανάλογο της μαγνητικής ροπής, του εύρους δόνησης και της συχνότητας δόνησης. Η ανίχνευση γίνεται με τεχνικές ενίσχυσης lock-in ώστε να λαμβάνεται υπόψη μόνο το σήμα στην συγνότητα δόνησης λαμβάνοντας σήμα αναφοράς από μόνιμο μαγνήτη τοποθετημένο στο πάνω μέρος της ράβδου (εκτός των πόλων του ηλεκτρομαγνήτη). Οι αλλαγές, δηλαδή, που υφίστανται το εύρος δόνησης και η συχνότητα έχουν ακριβώς την ίδια επίδραση και στα δύο σήματα, που εφαρμόζονται σε διαφορικό ενισχυτή που μεταβιβάζει μόνο τις διαφορές μεταξύ των δύο σημάτων και έτσι οι επιδράσεις του εύρους της δόνησης και οι αλλαγές της συχνότητας εξουδετερώνονται. Κατά συνέπεια, από τους τρεις παράγοντες (μαγνητική ροπή, εύρος δόνησης και συχνότητα δόνησης) που επηρεάζουν το εύρος του σήματος των τροφοδοτούμενων εξ επαφής πηνίων, μόνο ο ένας, η μαγνητική ροπή, καθορίζει το εύρος του σήματος στην έξοδο του διαφορικού ενισχυτή. Μετρήσεις σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες μπορούν να γίνουν με κρυοστάτη για την επίτευξη μετρήσεων σε θερμοκρασίες 2-300 Κ και φούρνο για επίτευξη μετρήσεων σε θερμοκρασίες 300-1200 Κ

# 3.2.2 Μαγνητόμετρο Υπεραγώγιμης Συσκευής Κβαντικής Συμβολής (SQUID, Superconducting Quantum Interference Device)

Η μαγνητομετρία κβαντικής συμβολής είναι μία από τις πιο ευαίσθητες τεχνικές μαγνητομετρίας. Βασίζεται στην χρήση φαινόμενων κβαντικής συμβολής σε επαφές Jojephson υπεραγώγιμων υλικών<sup>4</sup>. Σήμερα στη διεθνή βιβλιογραφία η συντριπτική πλειονότητα του δημοσιευμένου έργου που αφορά την μελέτη μαγνητικών υλικών (όπως και μοριακών υλικών με μαγνητικά κέντρα) και ειδικότερα σε περιοδικά με υψηλό δείκτη απήχησης βασίζεται σε μαγνητομετρία κβαντικής συμβολής (SQUID). Αυτό οφείλεται βέβαια στην υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια που μπορεί να επιτευχθεί σε τέτοιες συσκευές. Τα SQUID είναι οι πλέον ευαίσθητοι ανιχνευτές μαγνητικών σημάτων παγκοσμίως. Πέρα από την εργαστηριακή τους χρήση, έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε τομείς όπως η γεωφυσική, ο βιομαγνητισμός και ο μη καταστρεπτικός έλεγχος υλικών.

Τα βασικά φαινόμενα στα οποία βασίζεται η λειτουργία των SQUID είναι η κβάντωση ροής σε υπεραγώγιμους βρόχους και το φαινόμενο Josephson. Αυτές συνίστανται από αρκετά λεπτό στρώμα κανονικού υλικού (λιγότερο από 3nm για μονωτή, μερικά μm για αγωγό) που παρεμβάλλεται μεταξύ δυο στρωμάτων υπεραγωγού τέτοιο ώστε οι υπεραγώγιμοι φορείς (ζεύγη ηλεκτρονίων) να μπορούν να διέρχονται από αυτό με βάση το φαινόμενο σήραγγας. Όπως προέβλεψε ο Brian Josephson το 1962 οι χαρακτηριστικές I-V αυτών των υλικών είναι εξαιρετικά μηγραμμικές και δίνουν παρουσία υπερ-ρεύματος σε μηδενική εφαρμοζόμενη τάση. Η μέγιστη τιμή του υπερ-ρεύματος αντιστοιχεί στο κρίσιμο ρεύμα Josephson το οποίο επηρεάζεται ισχυρά από την παρουσία μικρών μαγνητικών πεδίων. Όταν μια συνεχής τάση εφαρμόζεται σε μια επαφή Josephson τότε αυτή διαρρέεται από ρεύμα και ταλαντώνεται με συχνότητα  $ω = 2eV/\hbar$ . Με βάση την σύνδεση μεταξύ της τάσης και της συχνότητας που δείχνει αυτή η σχέση, και δεδομένης της εξαιρετικής ακρίβειας με την οποία μπορεί να μετρηθεί η συχνότητα. Στην διάταξη υπεραγώγιμης κβαντικής συμβολής (Superconducting Quantum Interference Device =SQUID) δυο υπεραγωγοί

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> J. Clarke. *Scientific American*, **271(2)**:46, 1994.

χωρίζονται από λεπτά μονωτικά στρώματα ώστε σχηματίζουν δακτύλιο που περιλαμβάνει δυο παράλληλες επαφές Josephson. Το συνολικό ρεύμα εξαρτάται από την διαφορά φάσης στους δύο υπεραγωγούς και επομένως είναι συνάρτηση της συνολικής μαγνητικής ροής που διαρρέει τον δακτύλιο που ορίζουν οι δύο υπεραγωγοί. Η διάταξη αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα πολύ ευαίσθητο μαγνητόμετρο το οποίο μπορεί να μετρά ακόμα και τα μαγνητικά πεδία που δημιουργούνται σε ζωντανούς οργανισμούς. Για παράδειγμα το μαγνητικό πεδίο στον εγκέφαλο είναι 10<sup>-13</sup>T, στην καρδιά 10<sup>-10</sup>T ενώ το SQUID έχει ευαισθησία 10<sup>-14</sup>T. Η ευαισθησία οφείλεται στο ότι μπορεί να μετράει αλλαγές στην μαγνητική ροή που σχετίζονται με ένα κβάντο της  $Φ_0 = h/2e = 2.0679 \times 10^{-15} Wb$  [2-4]. Τα μαγνητόμετρα SQUID χωρίζονται σε δυο κατηγορίες: στα συνεχούς ρεύματος DC-SQUID και στα ραδιοσυγνοτήτων RF-SQUID. Τα DC-SQUID αποτελούνται από δυο επαφές Josephson, οι οποίες συνδέονται παράλληλα με πηγή ρεύματος. Όταν ένα DC-SQUID τροφοδοτείται με ένα εξωτερικό συνεχές ρεύμα Ic, οι 2 επαφές διαρρέονται από ρεύμα Ic/2 και το κρίσιμο ρεύμα θα είναι 2Ic. Αν η διάταξη διαπεραστεί από ένα ρεύμα ελαφρώς μεγαλύτερο από το κρίσιμο ρεύμα, το μέσο δυναμικό θα μεταβάλλεται περιοδικά με τη ροή. Έτσι το DC-SQUID μετατρέπει τη ροή σε μετρούμενο δυναμικό.



**Σχήμα 3.2.2.1:** Αριστερά: σχηματική διάταζη DC-SQUID. Δεζιά: ισοδύναμο κύκλωμα DC-SQUID.

#### 3.2.3 Περίθλαση ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction –XRD)

Η περίθλαση των ακτίνων Χ είναι μια μη καταστροφική τεχνική που μπορεί να δώσει λεπτομερείς πληροφορίες για τη κρυσταλλογραφική δομή αλλά και την μικροδομή φυσικών και συνθετικών υλικών. Αυτό οφείλεται και στο ότι το μήκος κύματος των ακτίνων Χ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος των ενδοατομικών αποστάσεων (απόσταση κρυσταλλικών επιπέδων) ενός κρυστάλλου. Η εικόνα περίθλασης που προκύπτει ακόμα και για τυχαία προσανατολισμένα πολυκρυσταλλικά υλικά χαρακτηρίζει μονοσήμαντα το υλικό και χρησιμοποιείται για τη δομική ταυτοποίηση των δειγμάτων. Έτσι η περίθλαση ακτίνων-Χ συντελεί στη μελέτη της κρυσταλλογραφικής δομής, στην εύρεση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και στην ανίχνευση κρυσταλλικών τάσεων. Από την άλλη μας δίνει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με σύνθεση και το δομικό χαρακτηρισμό ενώσεων, ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της περιεκτικότητας του δείγματος που εξετάζουμε, ανάλυση της σύστασης και της δομής κεραμικών και άλλων σύνθετων υλικών, κρυσταλλικών αλλά και άμορφων καθώς και πληροφορίες για το πάχος των λεπτών υμενίων. Σε ένα τυπικό περιθλασίμετρο η παραγωγή των ακτίνων Χ γίνεται από μια λυχνία, από την οποία μια δέσμη ηλεκτρονίων υπό υψηλή τάση (~40 kV) προσκρούει σε ένα μεταλλικό στόχο, π.χ. χαλκός (άνοδο). Στην περίπτωση μας τα διαγράμματα ακτίνων–Χ συλλέχτηκαν χρησιμοποιώντας περιθλασίμετρα D8 Advance Bruker, το οποίο χρησιμοποιεί ακτινοβολία Cu Ka. Η άνοδος παράγει ένα συνεχές φάσμα λόγω ακτινοβολίας πεδήσεως στο οποίο υπερτίθενται οι χαρακτηριστικές ακτινοβολίες (όπως K<sub>α</sub> και K<sub>β</sub>) του υλικού της ανόδου. Για τον μονοχρωματισμό χρησιμοποιείται μεταλλικό φύλλο που κόβει την ακτινοβολία K<sub>β</sub> καθώς και από πυρολυτικό γραφίτη υψηλού προσανατολισμού για την γεωμετρία Bragg–Brentano και από κάτοπτρο Göbel για την γεωμετρία παράλληλης δέσμης.



Σχήμα 3.2.3.1: Η τυπική (σε περιθλασίμετρα ακτίνων-Χ κόνεως) γεωμετρία περίθλασης Bragg-Brentano. Η αποκλίνουσες δέσμες που αντιστοιχούν στην προσπίπτουσα και περιθλώμενη ακτινοβολία θεωρούμε ότι εστιάζονται σε κύκλο (σε σταθερή απόσταση) από τη θέση δείγματος (κύκλος εστιάσεως). Στην εικονιζόμενη μορφή το δείγμα μένει σε οριζόντια θέση (βολικό για σκόνες) ενώ η πηγή και ο ανιχνευτής κινούνται συμμετρικά σε γωνίες θ. Μια κοινή εναλλακτική λύση είναι η άνοδος μπορεί να είναι σταθερή και το δείγμα και ο ανιχνευτής να περιστρέφονται κατά θ και 2θ, αντίστοιχα.

Η περίθλαση δέσμης ακτίνων-Χ από κρύσταλλο μπορεί σχηματικά να αναλυθεί ως αποτέλεσμα συμβολής της ελαστικά σκαδαζόμενης ακτινοβολλίας ως εξής: Η δέσμη των προσπίπτοντας στην κρυσταλλική επιφάνεια σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα του υλικού στο πρώτο στρώμα ενώ ένα άλλο μέρος της δέσμης σκεδάζεται στο δεύτερο στρώμα του κρυστάλλου και η διαδικασία συνεχίζεται με αποτέλεσμα να εμφανίζονται φαινόμενα συμβολής. Την ανάγκη ύπαρξης φαινομένων συμβολής για την ερμηνεία του φαινομένου διατύπωσε πρώτος ο W.L.Bragg. Σύμφωνα με τη παρακάτω εικόνα ισχύουν οι εξής συνθήκες ότι η γωνία πρόσπτωσης πρέπει να είναι ίση προς τη γωνία σκέδασης και ότι η διαφορά δρόμου για δυο γειτονικές σειρές πρέπει να είναι ίση προς ηλ όπου η ακέραιος αριθμός:

$$AB+BC=n\lambda$$
$$AB=BC=d_{hkl}sin\theta$$
$$n\lambda=2d_{hkl}sin\theta$$

Η τελευταία εξίσωση αποτελεί τη συνθήκη W.L. Bragg όπου λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, n ακεραιος αριθμός, d<sub>hkl</sub> η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών επιπέδων και sin<sub>θ</sub> το ημίτονο της γωνίας πρόσπτωσης και της γωνίας ανάκλασης που είναι ίσα μεταξύ τους. Τέλος οι δείκτες Miller hkl που είναι ακέραιοι αριθμοί συμβολίζουν την κρυσταλλογραφική διεύθυνση των επιπέδων του πλέγματος στα οποία οφείλεται η περίθλαση στην συγκεκριμένη γωνία.



Σχήμα 3.2.3.2: Περιθλαση ακτίνων-Χ από επιφάνεια κρυστάλλου.

# 3.2.3.1 Είδη σάρωσης

Εκτός από την παραπάνω αναφερθείσα σάρωση θ-2θ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα είδη ανάλογα με το είδος της πληροφορίας που θέλουμε να πάρουμε. Με τον όρο σάρωση εδώ εννοούμε την σχέση μεταξύ της γωνιών που σχηματίζουν η λυχνία με τον ανιχνευτή και το δείγμα ο οποίες καθορίζουν και την γωνία σκεδάσεως θ που εισέρχεται στον νόμο Bragg αλλά και την γωνία που σχηματίζει το άνυσμα σκεδάσεως με την κάθετο στο δείγμα. Το είδος της σάρωσης στο περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker επιλέγεται χρησιμοποιώντας τον λογισμικό "XRD Commander". Τα διάφορα είδη σάρωσης αναλύονται παρακάτω [10].



**Σχήμα 3.2.3.1.1:** Γενική περίπτωση γεωμετρίας περίθλασης και ορισμός διαφόρων γωνιών σε σχέση με την επιφάνεια του δείγματος.

Θα χρησιμοποιήσουμε τους παρακάτω συμβολισμούς:

θi	γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα δέσμη (από την λυχνία) με την
	επιφάνεια του δείγματος.
$\theta_d$	γωνία που σχηματίζει η περιθλώμενη δέσμη (στην ουσία ο ανιχνευτής) με το
	δείγμα.
θ	γωνία σκέδασης Bragg
Ψ	γωνία που σχηματίζει το άνυσμα σκέδασης Δk με την κάθετη στο δείγμα

Σύμφωνα με το προηγούμενο σχήμα (Σχήμα 3.2.3.1.1) μπορούμε να δείξουμε ότι:

$$2\theta = \theta_d + \theta_i \quad \Leftrightarrow \quad \theta_d = \theta + \psi$$
$$2\psi = \theta_d - \theta_i \qquad \qquad \theta_i = \theta - \psi$$

Η πρώτη αριστερά προκύπτει κατευθείαν από το σχήμα. Ένας τρόπος να δείξουμε την δεύτερη αριστερά είναι μετρώντας τις γωνίες από αριστερά ξεκινώντας από την παράλληλη στο επίπεδο του δείγματος. Εφόσον το Δk βρίσκεται σε γωνία 90-ψ και πρέπει να είναι στη διχοτόμο της γωνίας που ορίζεται από την προσπίπτουσα (θi) και ανακλώμενη 180-θ<sub>d</sub>:

$$90 - \psi = \frac{\theta_i + (180 - \theta_d)}{2} \Longrightarrow \psi = \frac{\theta_d - \theta_i}{2}$$

**1. Σάρωση 2/20 (Lock coupled**): Ο ανιχνευτής και η λυχνία είναι σε πλήρως συμμετρικές θέσεις σε σχέση με το δείγμα.

$$\theta_i = \theta_d = \theta(t)$$
$$\psi = 0$$

Σε αυτή την περίπτωση ανήκει η τυπική γεωμετρία Bragg-Brentano που αναφέρθηκε προηγουμένως, εφόσον μιλάμε για αποκλίνουσα δέσμη. Όπως βλέπουμε, η συμμετρική τοποθέτηση λυχνίας/ανιχνευτή έχει σαν αποτέλεσμα το άνυσμα σκέδασης να είναι κάθετο στην επιφάνεια του δείγματος. Το ίδιο είδος σάρωσης χρησιμοποιείται και για την μέτρηση ανακλαστικότητας ακτίνων-X (X-ray Reflectivity=XRR). Όμως το είδος της πληροφορίας που παίρνουμε είναι τελείως διαφορετικό εφόσον οι γωνίες θ είναι χαμηλές ώστε να εξετάζονται φαινόμενα συμβολής από κατοπτρική ανάκλαση που προέρχονται από τις διεπιφάνειες του δείγματος. Έτσι παίρνουμε πληροφορίες για πάχος των στρωμάτων και την τραχύτητα διεπιφανειών του δείγματος.

2. Detector Scan: Μεταβάλλεται μόνο η γωνία του ανιχνευτή για δεδομένη σταθερή θ<sub>i</sub>. Αυτή η γεωμετρία χρησιμοποιείται κυρίως στη λεγόμενη περίθλαση ακτίνων-Χ υπό εφαπτομενική πρόσπτωση (με παράλληλη δέσμη) όπου η θi είναι μικρή γωνία συγκρίσιμη με την γωνία ολικής ανάκλασης ώστε να αυξάνεται η επιφανειακή ευαισθησία στην περίπτωση που μελετάμε λεπτά υμένια (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD).

$$\begin{aligned} \theta_i &= \sigma \tau \alpha \theta \varepsilon \rho \phi \\ \theta_d &= 2\theta(t) - \theta_i \\ \psi(t) &= \theta(t) - \theta_i \end{aligned}$$

Ένα πρόβλημα στην ανάλυση των αποτελεσμάτων είναι ότι η γωνία ψ μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της σάρωσης επομένως για δείγματα που δεν έχουν τελείως τυχαίο προσανατολισμό κρυσταλλιτών σε κάθε γωνία Bragg παίρνουμε πληροφορία από διαφορετικά επίπεδα.

**3. Unlock coupled:** Μεταβάλλονται οι γωνίες του ανιχνευτή και της πηγής αλλά με τρόπο ώστε να διατηρείται σταθερή απόκλιση από την συνθήκη  $\theta_i = \theta_d = \theta$  της σάρωσης  $\theta/2\theta$ . Με λίγα λόγια διατηρείται σταθερό το ψ.

$$\begin{aligned} \theta_i &= \theta(t) + \psi \\ \theta_d &= \theta(t) - \psi \\ \psi &= (\theta_d - \theta_i)/2 = \sigma \tau \alpha \theta \varepsilon \rho \delta \end{aligned}$$

4. Rocking Curve: Κατά αντιδιαστολή με την προηγούμενη περίπτωση μεταβάλλονται οι γωνίες του ανιχνευτή και της πηγής αλλά με τρόπο ώστε να ανιχνεύονται διαφορετικές γωνίες ψ υπό σταθερό θ. Κυρίως χρησιμοποιείται ώστε να ανιχνευθεί ο προσανατολισμός συγκεκριμένων κρυσταλλογραφικών επίπεδων που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένη γωνία Bragg θ, αλλά και σε διαδικασίες ευθυγράμμισης.

$$\theta_{i} = \theta + \psi(t)$$
  

$$\theta_{d} = \theta - \psi(t)$$
  

$$\theta = (\theta_{d} + \theta_{i})/2 = \sigma \tau \alpha \theta \varepsilon \rho \phi$$

**5. Tube Scan:** Μεταβάλλεται μόνο η γωνία της λυχνίας για δεδομένη σταθερή  $\theta_d$  κυρίως για διαδικασίες ευθυγράμμισης.

$$\begin{aligned} \theta_{d} &= \sigma \tau \alpha \theta \varepsilon \rho \acute{o} \\ \theta_{i} &= 2\theta(t) - \theta_{d} \\ \psi(t) &= \theta_{d} - \theta(t) \end{aligned}$$



**Σχήμα 3.2.3.3:** XRD : Brucker D8 Δίκτυο Οριζοντίων Δράσεων Π.Ι. το οποίο είναι κατάλληλο για δείγματα σε μορφή σκόνης.



Σχήμα 3.2.3.4: Κοντινή άποψη του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ σκόνης.

Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά συστήματα XRD τύπου Brucker D8 το πρώτο είναι εγκατεστημένο στο δίκτυο οριζοντίων δράσεων του Π.Ι. λειτουργεί σε γεωμετρία Bragg-Brentano και είναι κατάλληλο για δείγματα σε μορφή σκόνης. Το δεύτερο είναι εγκατεστημένο στο κτήριο του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο σε γεωμετρία Bragg-Brentano όσο και σε περίθλαση εφαπτομενικής πρόσπτωσης σε γεωμετρία παράλληλης δέσμης. Περιλαμβάνει διάταξη αποκοπής της απευθείας δέσμης και δίνει τη δυνατότητα προσαρμογής του δείγματος στο κέντρο των γωνιομετρικών κύκλων με ακρίβεια 1 μm και δυνατότητα μικρομετρικών μετρήσεων με τρεις βαθμούς ελευθερίας (μετατόπιση z, γωνίες, θ, ψ).

# 3.2.3.2 Ανακλαστικότητα ακτίνων-Χ

Από την άποψη της γεωμετρίας σάρωσης, δεν υπάρχει καμία διαφορά μεταξύ της ανακλαστικότητας ακτίνων-X (X-ray Reflectrometry =XRR) και της περίθλασης ακτίνων X (XRD) σε σάρωση Θ-2Θ. Απλώς καλύπτουν διαφορετικές περιοχές γωνιών σκέδασης. Η XRD αναφέρεται σε εύρος 2θ≥10° και δίνει γωνίας πληροφορία για την κρυσταλλική ενώ η XRR σε 0°<θ°<10° και μπορεί να δώσει πληροφορία για τα πάχη, τις πυκνότητες και την επιφανειακή τραχύτητα στρωμματικών νανοδομών. Η XRR στην κατοπτρική γεωμετρία, μπορεί να περιγραφεί στα πλαίσια οπτικής θεωρίας, λόγω του ότι η κρυσταλλικότητα του δείγματος μπορεί να αγνοηθεί όταν οι διατομικές αποστάσεις είναι πολύ μικρότερες από το λ/cosθ<sub>i</sub>, όπου το λ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και θ<sub>i</sub> είναι η γωνία πρόσπτωσης. Ο δείκτης διάθλασης ενός υλικού, είναι στην πιο γενική περίπτωση ένας μιγαδικός αριθμός ο οποίος μπορεί να δώσει την πληροφορία για την μετατόπιση φάσης και την μείωση πλάτους εξαιτίας των φαινομένων απορρόφησης:

$$n = 1 - \delta - i\beta = 1 - \frac{N_A r_e \lambda^2 \rho}{2\pi M} (Z + f' + if'') \quad [1]$$

όπου  $N_A$  είναι ο αριθμός του Avogadro,  $r_e$  η κλασσική ακτίνα του ηλεκτρονίου, ρ η πυκνότητα του υλικού, M η ατομική μάζα. Ο όρος στην παρένθεση είναι ο ατομικός παράγοντας σκέδασης που περιλαμβάνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων Z και τους όρους f',f' που περιγράφουν την διασπορά και την απορρόφηση. Προκειμένου για ενώσεις, το M και ο ατομικός παράγοντας σκέδασης λαμβάνονται σαν οι μέσοι όροι των αντίστοιχων τιμών του κάθε ατόμου που υπάρχει στην ένωση με στατιστικό βάρος το ατομικό ποσοστό.

Ας μελετήσουμε την απλή περίπτωση της ανάκλασης ακτινοβολίας μήκους κύματος λ από υμένιο πάχους t και δείκτη διάθλασης n<sub>2</sub>.



Av η γωνία πρόσπτωσης είναι  $\theta_1$  και η γωνία της διαθλώμενης (πάντα ως προς την διεπιφάνεια)  $\theta_2$  ο νόμος του Snell γράφεται:  $n_1 \cos \theta_1 = n_2 \cos \theta_2$ . Ο δείκτης διάθλασης του αέρα είναι σε πολύ καλή προσέγγιση  $n_1 = 1$ . Για το υλικό του υμενίου θεωρούμε  $n_2 = 1 - \delta$ , με  $\delta <<1$ . Η κρίσιμη γωνία ολικής ανάκλασης μπορεί να υπολογιστεί θέτοντας  $\theta_1 = \theta_C, \theta_2 = 0$  στον νόμο του Snell δηλαδή  $\cos \theta_C = n_2 = 1 - \delta$  από το οποίο έχουμε  $1 - \theta_C^2/2 = 1 - \delta \Rightarrow \theta_C = \sqrt{2\delta}$ . Η συνθήκη συμβολής μπορεί να εκφραστεί από την απαίτηση η διαφορά της οπτικής διαδρομής να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος:

$$\Delta = [(AB) + (BC)]n_2 - (AD)n_1 = n\lambda$$

Γνωρίζουμε ότι όταν έχουμε ανάκλαση από οπτικά πυκνότερο υλικό έχουμε πήδημα φάσης π/2. Εδώ ας θεωρήσουμε ότι αυτό συμβαίνει και στις δύο διεπιφάνειες. Από τις γεωμετρικές σχέσεις:

$$(AB) = (BC) = t/\sin\theta_2$$
,  $(AC) = 2(AB)\cos\theta_2$ ,  $(AD) = (AC)\cos\theta_1 \pi \alpha i \rho v o \nu \mu \epsilon$ :

$$\Delta = \frac{2t}{\sin \theta_2} n_2 - \frac{2t}{\sin \theta_2} n_1 \cos \theta_1 \cos \theta_2$$

και από τον νόμο του Snell

$$\Delta = \frac{2t}{\sin \theta_2} n_2 \left( 1 - \cos^2 \theta_2 \right) = 2t n_2 \sin \theta_2$$

Υψώνοντας στο τετράγωνο

$$\Delta^{2} = (2t)^{2} n_{2}^{2} \sin^{2} \theta_{2} = (2t)^{2} n_{2}^{2} (1 - \cos^{2} \theta_{2}) = (2t)^{2} (n_{2}^{2} - n_{2}^{2} \cos^{2} \theta_{2}) = (2t)^{2} (n_{2}^{2} - n_{1}^{2} \cos^{2} \theta_{1})$$

Χρησιμοποιώντας τις  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 1 - \delta$ ,  $\delta << 1 \Rightarrow n_2^2 \approx 1 - 2\delta$  παίρνουμε

$$\Delta^2 = (2t)^2 \left(1 - 2\delta - \cos^2 \theta_1\right) = (2t)^2 \left(\sin^2 \theta_1 - 2\delta\right) = n^2 \lambda^2$$

που είναι ένας νόμος Bragg ( $2t\sin\theta_n = n\lambda$ ) διορθωμένος κατά την κρίσιμη γωνία  $\theta_c = \sqrt{2\delta}$  κατά τον οποίο η n-τάξεως ανάκλαση θα παρατηρείται σε γωνία:

$$\sin^2 \theta_n = \theta_c^2 + n^2 \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2$$

Αυτή η σχέση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση πάχους υμενίου με βάση την θέση των κροσσών. Το  $\sin^2\theta_n$  σαν συνάρτηση του  $n^2$  παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση με κλίση που δίνει το t και η τετμημένη επί την αρχή της κρίσιμης γωνίας που εξαρτάται από την πυκνότητα του υλικού όπως δείχνει η σχέση [1]. Παραδείγματα διαγραμμάτων ανακλαστικότητας με βάση τα οποία υπολογίστηκαν τα πάχη των υμενίων δίνονται παρακάτω:



**Σχήμα 3.2.3.2.1**: Τυπικά παραδείγματα διαγραμμάτων ανακλαστικότητας των υμενίων Fe-O/Bi-O, BFO+BiO και BFO με βάση τα οποία υπολογίστηκαν τα πάχη τους 22.5, 86 και 28nm αντίστοιχα.

#### 3.2.4 Διαφορική θερμική ανάλυση ( DTA)

Κατά την διαδικασία θέρμανσης μιας ουσίας συχνά παρουσιάζεται μεταβολή της κατάστασής της όπως για παράδειγμα αλλαγή φάσεως (τήξη, εξάτμιση κ.λ.π.). Οι μεταβολές αυτές συνοδεύονται συχνά από μεταβολές στη θερμοκρασία ή στη μάζα του δείγματος ή και στα δύο, και μελετώνται χρησιμοποιώντας κάποια τεχνική θερμικής ανάλυσης. Ο όρος «θερμική ανάλυση» περιλαμβάνει τεχνικές με την βοήθεια των οποίων μετρούνται οι φυσικές ιδιότητες ενός υλικού ή των προϊόντων διάσπασής του καθώς θερμαίνεται ή ψύχεται με σταθερό ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης. Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την θερμική ανάλυση ενός δείγματος είναι είτε φυσικά είτε χημικά. Παραδείγματα τέτοιων φαινομένων είναι η κρυσταλλική μετατροπή, η εξάτμιση, η εξάχνωση, η τήξη, η πήξη, μαγνητικές μεταβάσεις, η προσρόφηση, η εκρόφηση, η χημειορόφηση, η διάσπαση με παραγωγή αέριου προϊόντος, η αφυδάτωση, οι αντιδράσεις με υποβάθμιση της οξειδωτικής κατάστασης, οι αντιδράσεις σε στερεά κατάσταση, οι αντιδράσεις στερεού αερίου.

Μία τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης, η οποία και χρησιμοποιήθηκε στο προκειμένω πείραμα είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA). Στην διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) το εξεταζόμενο δείγμα και το υλικό αναφοράς, το οποίο στην προκειμένη περίπτωση είναι αλούμινα (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή ψύξης, το οποίο είναι συνήθως γραμμικό σε σχέση με τον χρόνο. Στην αρχή υπάρχει μια μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στο δείγμα και το υλικό αναφοράς, με την προϋπόθεση ότι το δείγμα δεν υπόκειται σε καμία φυσική ή χημική μεταβολή. Σε περίπτωση όμως που λαμβάνει χώρα οποιαδήποτε διεργασία, τότε ανάμεσα στο υλικό αναφοράς και το δείγμα αναπτύσσεται μια θερμοκρασιακή διαφορά ΔΤ.



Εικόνα 3.2.4.1: Συσκευή της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA).

Συνεπώς, σε μια ενδόθερμη μεταβολή, όταν για παράδειγμα το δείγμα τήκεται ή αφυδατώνεται, η θερμοκρασία του δείγματος είναι κατώτερη από αυτή του υλικού αναφοράς. Η κατάσταση αυτή είναι μεταβατική, γιατί με την ολοκλήρωση της διεργασίας το υπό εξέταση δείγμα θα έχει εκ νέου μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά σε σχέση με το υλικό αναφοράς την αλούμινα.

Έστω ότι λαμβάνει χώρα στο χώρο S μια ενδόθερμη διεργασία, για παράδειγμα το φυσικό φαινόμενο της τήξης (ΔΗ>0). Κατά την διάρκεια, που το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα, η θερμοκρασία του δείγματος  $T_S$  εμφανίζεται μικρότερη από τη θερμοκρασία του υλικού αναφοράς  $T_R$ , που ακολουθεί την προγραμματισμένη θέρμανση. Εάν η διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T=T_S-T_R$ , καταγραφεί

σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας  $T_R$  τότε το διάγραμμα, που λαμβάνεται δίνει μία καμπύλη. Η επιφάνεια Α είναι ανάλογη της διαφοράς της ενθαλπίας ΔΗ της διεργασίας, που έλαβε χώρα. Στα σύγχρονα όργανα θερμικής ανάλυσης το εμβαδόν Α υπολογίζεται απευθείας με ηλεκτρονική ολοκλήρωση. Έπειτα το Α συνδέεται με το ΔΗ με την εξής σχέση :

$$\Delta H = \frac{AK}{m}$$

όπου Κ είναι η σταθερά βαθμονόμησης του οργάνου και m η μάζα του εξεταζόμενου δείγματος. Η σταθερά Κ υπολογίζεται με την χρήση ουσιών, οι οποίες έχουν γνωστό το ΔΗ μετασχηματισμού, που είναι συνήθως το ΔΗ τήξης, με μεγάλη ακρίβεια. Τέτοιες ουσίες είναι το ίνδιο και ο μόλυβδος.

Έτσι, λοιπόν, σε μια ενδόθερμη μεταβολή, όπου πραγματοποιείται απορρόφηση ποσότητας θερμότητας, για παράδειγμα η τήξη ή η αφυδάτωση του εξεταζόμενου υλικού, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία του εξεταζόμενου υλικού είναι μικρότερη από εκείνη του υλικού αναφοράς. Ενώ αντίθετα, σε μια εξώθερμη μεταβολή, όπου πραγματοποιείται έκλυση ποσότητας θερμότητας, για παράδειγμα η καύση του υπό εξέταση δείγματος, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία του εξεταζόμενου υλικού είναι μεγαλύτερη από εκείνη του υλικού αναφοράς. Συμπερασματικά, λοιπόν, η καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) δίνει πληροφορίες για την περιοχή θερμοκρασιών όπου συμβαίνουν τα φυσικά ή τα χημικά φαινόμενα και το ποσό της μεταβολής της ενθαλπίας, ενώ παράλληλα μπορούν να εξαχθούν και χρήσιμα συμπεράσματα για την κινητική αυτών [1].

# 3.2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται ή εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος.



Σχήμα 3.2.5.1: Γενική άποψη του εζοπλισμού της μονάδας SEM. Δίκτυο εργαστηρίων υποστήριζης έρευνας-Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μεγέθους και του σχήματος σωματιδίων. Για την απεικόνιση αυτών των

στοιχείων χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων που συγκρούεται με την επιφάνεια του δείγματος και στη συνέχεια σκεδάζονται ή επανεκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος. Η τεχνική αυτή δημιουργεί «βάθος» στην εστίαση και επειδή η σκέδαση των ηλεκτρονίων είναι συνάρτηση της γωνίας πρόσκρουσης, η τελική εικόνα έχει τρισδιάστατη απεικόνιση. Η μεγέθυνση κυμαίνεται από 100 έως 100000 φορές ανάλογα με το δείγμα. Το μικροσκόπιο είναι επίσης εφοδιασμένο με σύστημα ποσοτικής ανάλυσης (EDX) μιας περιορισμένης περιοχής του δείγματος (διακριτικής ικανότητας 4nm περίπου). Έτσι υπάρχει η δυνατότητα προσδιορισμού της ετερογένειας των δειγμάτων.

Το πεδίο εφαρμογών της μεθόδου εκτείνεται σε μεγάλο εύρος, από τη μελέτη υλικών μέχρι τη βιοιατρική έρευνα. Χρησιμοποιείται ακόμη και στις ανθρωπιστικές επιστήμες για το καθορισμό και την ανάλυση της σύνθεσης αντικειμένων αρχαιολογικού ενδιαφέροντος με σκοπό τη ταυτοποίηση τους.



Εικόνα 3.2.5.2: Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

# 3.2.6 Σκέδαση και περίθλαση νετρονίων

Η περίθλαση νετρονίων έχει μερικές αναλογίες με την προηγούμενη ανάλυση της περίθλασης των ακτίνων-Χ. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι λόγω της αλληλεπίδρασης του σπιν του νετρονίου με το δείγμα μπορεί να δώσει πληροφορίες για την μαγνητική δομή. Πράγματι, ο μαγνητισμός στα στερεά εξαρτάται από την δομή του κρυστάλλου σε ατομική κλίμακα. Η ηλεκτρονική δομή των ατόμων μαζί με τη κρυσταλλική (ή άμορφη) δομή του στερεού καθορίζουν τις ατομικές ροπές, τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής καθώς και τα κρυσταλλικά ηλεκτρικά πεδία τα οποία είναι μέρος της συλλογικής μαγνητικής τάξης [5]. Στην γενικότερη περίπτωση οι ενδογενείς μαγνητικές ιδιότητες εξετάζονται μέσω τεχνικών περίθλασης και φασματοσκοπίας οι οποίες αναφέρονται στην ελαστική και ανελαστική σκέδαση, αντίστοιχα, δέσμης σωματιδίων ή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.



**Σχήμα 3.2.6.1**: Σκέδαση δέσμης ακτινοβολίας από κρύσταλλο: (**a**) ελαστική σκέδαση στη γεωμετρία Bragg K'-K= $\kappa$ = $g_{hkl}$ , (**β**)ανελαστική σκέδαση πλησίον της κορυφής Bragg όπου  $\kappa$ = $g_{hkl}$ +q

Οι μέθοδοι περίθλασης χρησιμοποιούνται για τη μελέτη τόσο των κρυσταλλικών όσο και των μαγνητικών δομών των στερεών. Απαιτείται μια δέσμη ακτινοβολίας της οποίας το μήκος κύματος να είναι συγκρίσιμο με την ενδοατομική απόσταση (~0,2nm). Η ακτινοβολία σκεδάζεται από ατομικά ηλεκτρόνια ή πυρήνες και στη περίπτωση των νετρονίων από τη μαγνητική ροπή των ηλεκτρονίων. Η παρεμβολή διάσπαρτων κυμάτων δημιουργεί ένα αριθμό διαθλασμένων ακτίνων σε καθορισμένες κατευθύνσεις σε σχέση με τους κρυσταλλικούς άξονες. Οι κατευθύνσεις των εν λόγω ανακλάσεων Bragg καθορίζονται από τη παράμετρο πλέγματος σύμφωνα με το γνωστό νόμο του Bragg που αναφέρθηκε ήδη πιο πάνω:

#### $2d_{hkl}sin\theta = n\lambda$

Τόσο οι προσπίπτουσες όσο και οι περιθλώμενες ακτίνες σχηματίζουν γωνία **θ** με τα επίπεδα **hkl**. Η σκέδαση είναι ελαστική έτσι ώστε  $|\mathbf{K}| = |\mathbf{K}'|$  και το άνυσμα σκέδασης κ είναι κάθετο προς τα επίπεδα ανάκλασης. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι 2π/Κ όπου ο ακέραιος αριθμός **n** είναι η τάξη της αντανάκλασης. Η συνθήκη Bragg είναι ισοδύναμη με την απαίτηση ότι το άνυσμα σκέδασης **κ** είναι άνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος g<sub>hkl</sub> όπου  $|g_{hkl}| = 2\pi/d_{hkl}$ .

Οι εντάσεις των ανακλάσεων Bragg εξαρτώνται από τους παράγοντες ατομικής σκέδασης και τη διάταξη των ατόμων εντός της μοναδιαίας κυψελίδας. Μπορεί να δειχθεί ότι είναι ανάλογες του τετραγώνου του μιγαδικού παράγοντα δομής:

$$F_{hkl} = \sum_{i} f_i e^{ik-ri} = \sum_{i} f_i e^{[-2\pi i(hxi+kyi+lzi)]}$$

όπου το άθροισμα είναι πάνω στα i άτομα σε θέσεις  $r_i=x_ia+y_ib+z_ic$  μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα. Ο  $F_i$  είναι ο ατομικός παράγοντας σκέδασης ο οποίος έχει διαστάσεις μήκους και γενικά εξαρτάται από το  $\kappa$  ή το  $\theta$ .

Η μελέτη με ακτίνες-Χ ή περίθλαση νετρονίων γίνεται συχνά σε δείγματα υπό μορφή σκόνης. Μπορούμε να φανταστούμε ότι σε αυτή την περίπτωση η

προσπίπτουσα μονοχρωματική δέσμη θα σκεδάζεται από μια τελείως τυχαία προσανατολισμένη πολυκρυσταλλική σκόνη σε κώνους με άξονα την διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης και γωνία που αντιστοιχεί στην γωνία Bragg της κάθε ανάκλασης. Ένας σημειακός ανιχνευτής ή ένας γραμμικός πολυανιχνευτής χρησιμοποιείται για να μετρηθεί η ένταση της περίθλασης ως συνάρτηση του 2θ στο επίπεδο σκέδασης.

Η περίθλαση νετρονίων είναι η πρότυπη μέθοδος για τη μαγνητική ανάλυση της δομής. Οι δέσμες νετρονίων παράγονται σε ειδικά σχεδιασμένους πυρηνικούς αντιδραστήρες ή σε επιταχυντές. Το νετρόνιο είναι ένα ουδέτερο σωματίδιο με σπίν το οποίο έχει μαγνητική ροπή  $-1.91\mu_N$  Αν νετρόνια ή οποιαδήποτε άλλη ακτινοβολία γενικότερα με κυματικές ιδιότητες πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στη διερεύνηση της διάταξης των ατόμων στα στερεά, είναι αναγκαίο για τη ταχύτητα τους, το μήκος κύματος τους να είναι της ίδιας τάξης με την απόσταση διαχωρισμού των εν λόγω ατόμων. Στην περίπτωση των ακτίνων–X σε αυτή την απαίτηση οφείλεται η ευρεία χρήση ακτινοβολίας–X χαλκού μήκους κύματος 1.54Å.

Η ενέργεια νετρονίων για μήκος κύματος de Broglie  $\Lambda$ =0.20 nm είναι h<sup>2</sup>/2mn $\Lambda$ <sup>2</sup>=0.0204eV η οποία είναι συγκρίσιμη με τη k<sub>B</sub>T σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη περίπτωση των νετρονίων το ισοδύναμο μήκος κύματος λ δίνεται σύμφωνα με τη θεωρία κυμάτων από την εξίσωση:

$$\lambda = h / mu$$

όπου h είναι η σταθερά Planck και m και u είναι η μάζα και η ταχύτητα των νετρονίων αντίστοιχα. Βέβαια τα αρχικά παραγόμενα νετρόνια έχουν ενέργειες της τάξης 10-100 MeV. Επομένως για πειράματα σκέδασης τα νετρόνια αυτά πρέπει να εξασθενίσουν ενεργειακά προτού χρησιμοποιηθούν. Ο τρόπος που επιτυγχάνεται αυτό είναι να περάσουν τα νετρόνια από ένα υλικό με μεγάλη πιθανότητα αλληλεπίδρασης όπως το νερό ή το υγρό υδρογόνο. Αν λάβουμε υπόψην μας ότι τα νετρόνια που υπόκεινται σε ένα μεγάλο αριθμό συγκρούσεων με άτομα σε ένα αντιδραστήρα ώστε να έρχονται σε θερμική ισορροπίας σε συγκεκριμένη θερμοκρασία Τ, πριν την έξοδο τους από αυτόν, τότε η μέση τετραγωνική ρίζα της ταχύτητας u, κατάλληλη για αυτή τη θερμοκρασία, θα δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}kT$$

Όπου k είναι η σταθερά Boltzmann. Από τις παραπάνω δύο εξισώσεις προκύπτει ότι

$$\lambda^2 = h^2 / 3mkT$$

από την οποία μπορεί να αποδειχθεί ότι τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν τετραγωνική ρίζα στη μέσης τιμής του τετραγώνου των ταχυτήτων των νετρονίων, σε ισορροπία, σε θερμοκρασία 0°C και 100°C είναι 1.55Åκαι 1.33Å αντίστοιχα. Είναι σημαντικό το γεγονός ότι αυτά τα μήκη κύματος βρίσκονται κοντά στα επιθυμητά για έρευνες της ατομικής διάταξης δεδομένου ότι τα νετρόνια με θερμοκρασίες αυτής της τάξης είναι εύκολα διαθέσιμες σε ένα αντιδραστήρα [7].

Τα νετρόνια που παράγονται από πυρηνικούς αντιδραστήρες είναι πολυχρωματικά περιλαμβάνουν δηλαδή διαφορετικά μήκη κύματος. Ωστόσο αυτά που χρησιμεύουν στα πειράματα σκέδασης πρέπει να είναι μονοχρωματικά. Ο τρόπος

που συνήθως επιλέγονται για το σκοπό αυτό είναι η ανάκλαση από έναν κρύσταλλο π.χ. πυρολυτικό γραφίτη, γερμάνιο ή χαλκό. Με τη μέθοδο αυτή επιλέγεται μόνο το μήκος κύματος που ικανοποιεί τη συνθήκη Bragg. Μια τυπική ροή σε αντιδραστήρα είναι 10<sup>19</sup>m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>, η οποία ευθυγραμμίζεται και στη συνέχεια να μειώνεται κατά 2-3 τάξεις μεγέθους από το μονοχρωμάτορα.

Τα νετρόνια που παράγονται από επιταχυντές από βομβαρδισμό στόχων βαρών μετάλλων (όπως βολφράμιο ή ουράνιο) από παλμούς ιόντων H<sup>-</sup> με ενέργειες της τάξης του GeV που αντιστοιχούν στο 90% της ταχύτητας του φωτός (neutron spallation sources). Μια σημαντική διαφορά σε σχέση με τα νετρόνια από αντιδραστήρες είναι ότι παράγονται σε παλμούς [6].

Μονοχρωματικές δέσμες νετρονίων από ένα αντιδραστήρα υψηλής ροής είναι περίπου 1000 φορές μικρότερης έντασης από μονοχρωματικές ακτίνες–Χ από μια γεννήτρια ακτίνων–Χ εργαστηρίου. Το παραπάνω καθώς και η σχετικά αδύναμη σκέδαση νετρονίων στα στερεά δείχνει ότι απαιτούνται μεγάλα δείγματα, της τάξης των 1cm<sup>3</sup>, για περίθλαση νετρονίων.

# 🕮 Βιβλιογραφία

- «Μετρήσεις θερμικής ανάλυσης υλικών (Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης), Δ. Γουρνής, Τυπογραφείο Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2002.
- 2. «The SQUID handbook», J. Clarke and A. I. Braginski, Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- 3. "SQUID-Highly sensitive magnetic sensors", M. P. Janawadkar et al., 1999.
- 4. «SQUID Based Nondestructive Evaluation», Nagendran Ramasamy and Madhukar Janawadkar, Indira Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam India, 2012.
- 5. «Magnetism and magnetic materials», J.M.D. Coey, Cambridge University press, 2009.
- «Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών», Σαπαλίδης Α., 2009
- "Neutron Diffraction (Monographs on the physics and chemistry of materials)", Bacon G.E., Oxford University press, 1975.
- 8. «Introduction to Grazing Incidence Diffraction», Bruker AXS, 2004.
- 9. «Thin Film Analysis by X-Ray Scattering», Mario Birkholz, 2005.
- «Bruker D8 HRXRD Basic Operation of the Bruker D8 HRXRD and XRD Commander», Scott A. Speakman.

# Κεφάλαιο 4

# 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 4.1 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΜΕΝΙΩΝ ΒiFeO<sub>3</sub>

### Εισαγωγή

Οι εφαρμογές του BiFeO3 είναι τέτοιας φύσεως που απαιτούν την εναπόθεση του σε μορφή λεπτών υμενίων όπως π.χ. σαν αντισιδηρομαγνητικά να προσδώσουν πόλωση ανταλλαγής σε γειτονικά σιδηρομαγνητικά στρώματα και να χρησιμοποιηθούν σε σιδηροηλεκτρικούς πυκνωτές με μαγνητική λειτουργικότητα. Οι πιο συνήθεις μέθοδοι εναποθέσεως υμενίων BFO είναι παλμική εναπόθεση με λέιζερ [4-6] και ιοντοβολή [7-10]. Η πρώτη είναι σαφώς πιο διαδεδομένη όσον αφορά την εναπόθεση σύνθετων οξειδίων λόγω του υψηλού ρυθμού θέρμανσης (10<sup>8</sup>K/sec) της επιφάνειας του στόχου επιτρέποντας τη σωστή «μεταφορά στοιχειομετρίας» (δηλαδή η στοιγειομετρία του εναποτιθέμενου υμενίου είναι σε μεγάλο βαθμό ίδια με αυτή του στόχου ανεξάρτητα από το σημείο εξάχνωσης του κάθε συστατικού) και τον ακριβή έλεγχο του ρυθμού ανάπτυξης αφού η διαδικασία γίνεται ανά παλμούς. Από την άλλη η διαδικασία sputtering δίνει εύκολα ομοιομορφία πάχους, είναι επαναλήψιμη και εύκολα ελεγγόμενη τεγνική εναπόθεσης και είναι πιο πρόσφορη για βιομηγανική παραγωγή. Στην περίπτωση μας τα υμένια BFO εναποτέθηκαν με magnetron sputtering σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια ex-situ θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες μεταξύ 400 και 700°C. Ωστόσο κατά την διαδικασία εναπόθεσης οξειδίων με sputtering μπορεί να προκύψει σοβαρό πρόβλημα διατήρησης της στοιχειομετρίας λόγω επιλεκτικής επανεκομπής ατόμων από το υπόστρωμα (resputtering) από τα ανιόντα οξυγόνου [11]. Το πρόβλημα επιτείνεται από την πτητικότητα του βισμουθίου. Έτσι η εναπόθεση έγινε σε καθαρή ατμόσφαιρα Ar καθώς η χρήση μίγματος Ar-O2, όπως συζητείται παρακάτω, πράγματι βρέθηκε να οδηγεί σε μη στοιχειομετρικά υμένια.

#### 4.1.1 Βελτιστοποίηση των συνθηκών εναπόθεσης

Η εναπόθεση έγινε από εμπορικούς στόχους BiFeO<sub>3</sub> (2" και 3"), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2") και Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (3") Kurt J. Lesker από το σύστημα MANTIS που περιγράφεται στο γενικό μέρος. Ως αέριο διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε καθαρό Ar (5N). Η εναπόθεση έγινε κατά την λεγόμενη γεωμετρία «επί-του-άξονα» εναπόθεσης (on-axis) κατά την οποία τα υποστρώματα τοποθετούνται απέναντι από τους στόχους. Για να βρεθούν οι συνθήκες που οδηγούν στο σχηματισμό της κρυσταλλικής φάσης BFO δοκιμάστηκαν διαφορετικές αποστάσεις στόχου–υποστρώματος καθώς και πιέσεις αερίου διαδικασίας. Η προσαρμογή των παραμέτρων έγινε με στόχο τη σωστή στοιχειομετρία καθώς και τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των υμενίων και των συνθηκών κάτω από τις οποίες εμφανίζεται η φάση του BFO και αποφεύγεται η εμφάνιση ανεπιθύμητων φάσεων όπως π.χ. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>.

Τρεις διαφορετικοί μέθοδοι δοκιμάστηκαν: (i) εναπόθεση από στόχο BFO (2") σε απόσταση στόχου-υποστρώματος d=2" σε υψηλό ρυθμό (~2nm/min), (ii) χαμηλού ρυθμού εναπόθεση (0.33nm/min) από στόχο BFO (2") σε απόσταση στόχου

– υποστρώματος d=6", (iii) συνεξάχνωση από διαφορετικούς στόχους (BFO (3"),  $Fe_3O_4(3")$  και BiO (2") και απόσταση στόχου-υποστρώματος d=6".

#### 4.1.1.1 Εναπόθεση από στόχο BFO (2") σε απόσταση στόχου-υποστρώματος d=2".

Για d=2" δοκιμάστηκαν διαφορετικές πιέσεις αερίου sputtering. Η εφαρμοζόμενη ισχύς ήταν 100W RF. Η εναπόθεση έγινε σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια ακολούθησε ex-situ θερμική επεξεργασία στους 600°C για 1h. Σε όλες τις περιπτώσεις η κύρια φάση είναι το BFO και η στοιχειομετρία (όπως προσδιορίσθηκε με EDX) δεν διαφέρει σημαντικά αλλά είναι κοντά στο  $Bi_{47}Fe_{53}O_x$ . Πιο συγκεκριμένα το ατομικό ποσοστό του Bi προσδιορίστηκε να είναι 46.2, 47.5 και 47.1 για πίεση αερίου Ar 2, 3.5 και 7mTorr αντίστοιχα.



Σχήμα 4.1.1.1.1: Διαγράμματα XRD υμενίων BFO που εναποτέθηκαν κάτω από διαφορετικές πιέσεις αερίου sputtering σε απόσταση στόχου - υποστρώματος 2". Η δομή του BFO μπορεί να επιτευχθεί σε μεγάλο εύρος πίεσης αερίου (2-7mTorr) με βέλτιστη τα 3.5mTorr αλλά τα υμένια δεν παρουσιάζουν συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό.

Υπάρχει παρουσία οξειδίου Bi κυρίως σε πίεση Ar 7mTorr και Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> σε πίεση Ar 2mTorr. Τα παραπάνω είναι αποτέλεσμα της αστάθειας του Bi και της αποσύνθεσης της φάσης του BFO. Εάν παράλληλα με το αργό χρησιμοποιηθεί επιπλέον οξυγόνο, ως δραστικό αέριο, τα υμένια παρουσιάζουν έλλειψη Bi (το EDX δείχνει Bi<sub>40</sub>Fe<sub>60</sub>O<sub>x</sub>) και η φάση BFO δεν σχηματίζεται. Αυτό πρέπει να αποδοθεί σε resputtering ως αποτέλεσμα βομβαρδισμού ανιόντων οξυγόνου του υποστρώματος [11]. Ο σχηματισμός της φάσης Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> περιορίζεται στην πλευρά του υποστρώματος και έτσι δεν επηρεάζει τις ιδιότητες της κύριας φάσης. Αυτό μπορεί να αποδειχθεί από την εξέταση των διαγραμμάτων GIXRD που συλλέχθηκαν σε διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης στα οποία φαίνεται ότι η ένταση της κορυφής Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> μειώνεται με τη γωνία πρόσπτωσης.



Σχήμα 4.1.1.1.2: Διαγράμματα GIXRD υμενίων BFO που μετρήθηκαν σε διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσης. Οι κορυφές BFO δείχνονται με (+), οι κορυφές  $Bi_2SiO_5$  με ( | ) γραμμές και οι κορυφές BiO με (\*). Η μείωση της έντασης της κορυφής  $Bi_2SiO_5$  με τη γωνία πρόσπτωσης δείχνει ότι τείνει να σχηματιστεί κοντά στη διεπιφάνεια υμενίου / υποστρώματος.

Εφόσον η διαδικασία εναπόθεσης δεν βασίζεται σε κάποιο είδος επιταξίας και συνάφειας με το υπόστρωμα θεωρητικά μπορεί η ίδια ακριβώς διαδικασία να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη σε οποιοδήποτε είδος υποστρώματος αρκεί να μην υπάρχει σχηματισμός ξένων φάσεων λόγω διάχυσης και αντίδρασης στην επιφάνεια. Έτσι έγινε δοκιμή εναπόθεσης BiFeO<sub>3</sub> σε διάφορα υποστρώματα όπως (Cr, Ni, Pt, ZnO και ύαλοι μικροσκοπίου) κάτω από τις ίδιες συνθήκες ώστε να διαπιστώσουμε ποια από αυτά τα υποστρώματα είναι κατάλληλα για το σχηματισμό της φάσης του BFO. Το κάθε ένα από αυτά παρασκευάστηκε με εναπόθεση Cr, Ni, Pt, και ZnO αντίστοιχα, πάνω σε οξειδωμένο wafer πυριτίου. Οι συνθήκες εναπόθεσης για το καθένα από αυτά ήταν:

**Cr:** 80W RF (Pw=4.1mTorr με ροή 25.6sccm Ar) χρόνο εναπόθεσης 600sec και πάχος = 26nm.

Ni: 65W DC (430Volt×0.15A) Pw=1.5mTorr (με 8.8sccm Ar) χρόνο εναπόθεσης 10min και πάχος = 27nm.

**Pt:** 120W RF (Pw=4mTorr με 7.3sccm Ar) χρόνος εναπόθεσης 1h και πάχος = 90nm. **ZnO:** 80W RF (Pw=4mTorr με 8.6sccm Ar) χρόνος εναπόθεσης 1h και πάχος = 30nm.

Οι συνθήκες εναπόθεσης του BFO για τα υποστρώματα αυτά (Cr, Ni, Pt, ZnO και ύαλοι) ήταν οι ίδιες και ήταν οι εξής: Pw=3.5mTorr με 7.8sccm Ar, εφαρμογή ισχύος 100W RF και χρόνο εναπόθεσης 1h. Ακολούθησε θερμική επεξεργασία όλων των δειγμάτων για 1h στους 600°C και στη συνέχεια έγιναν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD).



**Σχήμα 4.1.1.1.3:** XRD υμενίου BFO πάνω σε υπόστρωμα υάλου. Οι κορυφές αντιστοιχούν στις φάσεις BiSiO<sub>5</sub>, BiFeO<sub>3.</sub>



**Σχήμα 4.1.1.1.4**: XRD υμενίου BFO πάνω σε υπόστρωμα καλυπτόμενο από **Pt**. Οι κορυφές αντιστοιχούν στις φάσεις Pt, BiFeO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>2.3</sub>, Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>.



**Σχήμα 4.1.1.1.5**: BFO πάνω σε υπόστρωμα καλυπτόμενο από Ni. Οι κορυφές αντιστοιχούν στη φάση  $Ni_3Si_2$ .



**Σχήμα 4.1.1.1.6**: XRD υμενίου BFO πάνω σε υπόστρωμα καλυπτόμενο από **Cr**. Οι κορυφές αντιστοιχούν στη φάση CrBi<sub>18</sub>O<sub>30</sub>.



**Σχήμα 4.1.1.1.7:** BFO πάνω σε υπόστρωμα καλυπτόμενο από **ZnO**. Οι κορυφές αντιστοιχούν στις φάσεις ZnO, BiSiO<sub>5</sub> και Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

Συμπερασματικά διαπιστώθηκε ότι η φάση BiFeO<sub>3</sub> λαμβάνεται είτε σε υποστρώματα υάλου, είτε σε οξειδωμένα υποστρώματα Si είτε σε υποστρώματα καλυπτόμενα από Pt. Στα υπόλοιπα υποστρώματα που δοκιμάστηκαν εμφανίστηκαν ανεπιθύμητες φάσεις.

# 4.1.1.2 Χαμηλού ρυθμού εναπόθεση (0.33nm/min) από στόχο BFO (2") σε απόσταση στόχου – υποστρώματος d=6"

Σύμφωνα με τη μέθοδο που εφαρμόστηκε παρασκευάστηκαν υμένια BFO πάχους 20nm που εναποτέθηκαν από απόσταση στόχου – υποστρώματος d=6" με πίεση Ar 5mTorr και με ρυθμό εναπόθεσης 0.33nm/min. Μετά την ex-situ θερμική επεξεργασία στους 500°C εμφανίστηκε η φάση BFO με προτιμητέο προσανατολισμό κατά μήκος της (001) της ψευδοκυβικής μοναδιαίας κυψελίδας. Αυτή αντιστοιχεί στη (012) της ρομβοεδρικής φάσης (ομάδα συμμετρίας R3c, η οποία είναι η μεγαλύτερη μοναδιαία κυψελίδα που προκύπτει από τη μείωση της συμμετρίας λόγω των σιδηροηλεκτρικών και συνοδευτικών παραμορφώσεων). Η βέλτιστη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας είναι 600°C ενώ η θερμική επεξεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγεί στο σχηματισμό ανεπιθύμητων φάσεων όπως πυριτικό βισμούθιο, οξείδιο του βισμουθίου και σε ορισμένες άλλες περιπτώσεις φερριτών όπως Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται για τα υμένια που εναποτέθηκαν σε πίεση Ar 2mTorr (0.25nm/min) και σε απόσταση στόχου – υποστρώματος 6".


Σχήμα 4.1.1.2.1: Διαγράμματα XRD υμενίων BFO που εναποτέθηκαν με πίεση αερίου Ar 5mTorr σε απόσταση d=6'' πάνω σε οξειδωμένα υποστρώματα Si. Τα υμένια έδειξαν δομή (001) ψευδοκυβικής μοναδιαίας κυψελίδας που αντιστοιχεί σε (012) του R3c.



**Σχήμα 4.1.1.2.2:** Διαγράμματα XRD υμενίων BFO που εναποτέθηκαν με πίεση αερίου Ar 2mTorr σε απόσταση d=6" πάνω σε οζειδωμένα υποστρώματα Si.

Ο βαθμός προσανατολισμού εκτιμήθηκε με ανάλυση Rietveld διαγραμμάτων XRD χρησιμοποιώντας το πακέτο WinPLOTR. Για την περιγραφή του προσανατολισμού χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο March. Η παράμετρος March εκτιμάται σε 0.22 που αντιστοιχεί σε μια απόκλιση προσανατολισμού των κόκκων που συμφωνεί με τις rocking-curves που λαμβάνονται γύρω από τη ψευδοκυβική ανάκλαση (001). Σε γενικές γραμμές βρέθηκε ότι υπό αυτές τις συνθήκες η στοιχειομετρία και ο σχηματισμός του BFO εξαρτώνται έντονα από την κατάσταση του στόχου εν μέρει εξαιτίας του χαμηλού μαγνητικού πεδίου της πηγής 2".



Σχήμα 4.1.1.2.3: Προσομοίωση Rietveld διαγράμματος XRD υμενίων BFO που εναποτέθηκε από πίεση Ar 2mTorr από απόσταση 6" και υπέστηκε θερμική επεξεργασία στους 500°C. Η γραμμή στο κάτω μέρος δείχνει τη διαφορά μεταξύ πειραματικής και θεωρητικής γραμμής. Το ένθετο δείχνει την rocking-curve γύρω από την ανάκλαση (001).

## 4.1.1.3 Συνεξάχνωση από διαφορετικούς στόχους (απόσταση d=6").

Γενικά τα υμένια που παρασκευάζονται σε απόσταση στόχου – υποστρώματος d=6" έχουν χαμηλό ποσοστό Bi. Αυτή η μη–στοιχειομετρικότητα επιτείνεται αν χρησιμοποιηθεί μίγμα Ar/O<sub>2</sub> σαν αέριο της διαδικασίας δείχνοντας ότι οφείλεται σε προτιμητέα απομάκρυνση του Bi από το υπόστρωμα (re-sputtering) λόγω βομβαρδισμού από αρνητικά ιόντα. Για να επιτευχθεί η σωστή στοιχειομετρία έγινε συνεξάχνωση από στόχους BiFeO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Οι ρυθμοί εναπόθεσης είναι 1.38 nm/min, 0.25nm/min και 0.48 nm/min αντίστοιχα. Οι συνθήκες εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: Εφαρμογή ισχύος 100W RF, Pw=2.5mTorr με ροή αερίου Ar 20.1 sccm. Αυτή η μικρή διόρθωση στη στοιχειομετρία είναι ζωτικής σημασίας για την επαναλήψιμη επίτευξη της φάσης BFO. Σε παχύτερα υμένια (260nm) που παρασκευάστηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες υπάρχει μια ισχυρή παρουσία της κυβικής φάσης Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub>. Επίσης παρασκευάστηκαν υμένια με διαδοχική εξάχνωση των στρωμάτων της μορφής BiFeO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Σχήμα 4.1.1.3.1**: Διάγραμμα XRD για το δείγμα  $Fe_3O_4/Bi_2O_3$  από συνεξάχνωση στόχων  $Fe_3O_4(3")$  και BiO (2") και δείγματος BiFeO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από συνεξάχνωση στόχων BFO (3") και BiO (2").

Βλέπουμε ότι στο δείγμα  $Fe_3O_4/Bi_2O_3$  που έγινε από συνεξάχνωση στόχων  $Fe_3O_4(3'')$  και BiO (2'') πέρα από τη φάση του BFO εμφανίζεται και η φάση Fe-O. Από την άλλη σε βελτιστοποιημένο δείγμα  $BiFeO_3/Bi_2O_3$  που έγινε από συνεξάχνωση στόχων BFO (3'') και BiO (2'') εμφάνισε μόνο τη φάση του BFO. Παρατηρούμε λοιπόν ότι βασικό ρόλο παίζει η σωστή ρύθμιση του ρυθμού εναπόθεσης του BiO γιατί μια αλλαγή στη στοιχειομετρία του μπορεί να οδηγήσει σε περίσσευμα Fe ή σε φάσεις πλούσιες σε Bi.

Ένας τρόπος για να απομακρυνθεί η ανεπιθύμητη φάση του πυριτικού βισμουθίου Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> είναι με έκπλυση του υμενίου σε 10% αραιωμένο HNO<sub>3</sub> για 10min [21]. Αυτό σε συνδυασμό με προηγούμενη παρατήρηση (βασισμένη σε δεδομένα GID) ότι αυτή η φάση σχηματίζεται μακριά από την επιφάνεια του υμενίου μπορεί να εξηγηθεί μόνο εφόσον αυτή η φάση αναπτύσεται σε νησίδες. Πράγματι μετα την έκλπυση παρατηρείται μια φανερή διαφορά στην επιφάνεια του υμενίου.



Σχήμα 4.1.1.3.2: Πριν την έκπλυση (μαύρη γραφική), μετά την έκπλυση (κόκκινη γραμμή). Βλέπουμε ότι μετά τη παραμονή του δείγματος σε 10% αραιωμένο ΗΝΟ<sub>3</sub> για 10min απομακρύνθηκε η ανεπιθύμητη φάση Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>.

#### 4.1.2 Μορφή και μέγεθος σιδηροηλεκτρικών περιοχών

Στο BiFeO<sub>3</sub> η σιδηροηλεκτρική πόλωση μπορεί να βρίσκεται κατά μήκος οποιασδήποτε από τις 4 διαγωνίους της περοβσκιτικής κυψελίδας, ενώ υπάρχουν δυο αντιπαράλληλες πολικότητες για κάθε διεύθυνση: ως εκ τούτου υπάρχουν οκτώ διαφορετικές πιθανές σιδηροηλεκτρικές περιοχές στο BiFeO<sub>3</sub>. Άρα υπάρχουν τρεις πιθανοί τύποι σιδηροηλεκτρικών τοιχωμάτων περιοχών που χωρίζουν γειτονικές περιοχές οι οποίοι συνήθως επισημαίνονται με τη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των διανυσμάτων πόλωσης σε κάθε πλευρά του τοιχώματος.

Όταν μόνο μια συνιστώσα της διαγώνιας πόλωσης αντιστρέφεται (π.χ. μια περιοχή έχει προσανατολισμό [111]) και μια γειτονική [11-1] τότε τα διανύσματα πόλωσης σχηματίζουν γωνία ~71° και το τοίχωμα που χωρίζει τις δυο πολώσεις ονομάζεται τοίχωμα 71°. Όταν αντιστρέφονται δυο συνιστώσες πόλωσης είναι τοίχωμα 109° και όταν και οι τρεις συνιστώσες πόλωσης είναι αντεστραμμένες τότε είναι τοιχώματα 180°. Τα τρία είδη φαίνονται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 4.1.2.1: Σχηματική αναπαράσταση των τριών τύπων σιδηροηλεκτρικών τοιχωμάτων περιοχών, διαχωρισμός περιοχών με μια, δυο ή τρείς αντεστραμμένες συνιστώσες πόλωσης. Τα τοιχώματα των περιοχών προσδιορίζονται σύμφωνα με τη γωνία μεταξύ των διανυσμάτων πόλωσης και στις δυο πλευρές [3].

Να σημειωθεί ότι στο παραπάνω σχήμα τα τοιχώματα 71° και 180° δεν είναι στις πιο σταθερές διαμορφώσεις τους δεδομένου ότι κεφαλή με κεφαλή πόλωση κάθετη στο τοίχωμα θα οδηγούσε σε μεγάλα ηλεκτρικά πεδία στη διεπιφάνεια. Ελαχιστοποίηση των ηλεκτροστατικών και ελαστικών πεδίων επιβάλλει περιορισμούς σχετικά με το προσανατολισμό των τοιχωμάτων. Τυπικά τα τοιχώματα 71° είναι παράλληλα με το {110} επίπεδο, τα τοιχώματα 109° στο {100} επίπεδο και τα 180° θα πρέπει να είναι σε επίπεδα τα οποία περιλαμβάνουν το [111] διάνυσμα πόλωσης [22]. Φυσικά τα εκτός ισορροπίας τοιχώματα μπορεί να είναι σε διαφορετικά επίπεδα και μπορεί να είναι ακόμη και σε ακανόνιστο σχήμα.

Πρόσφατα εντάθηκαν έρευνες σχετικά με τα χαρακτηριστικά των περιοχών γιατί από τη μια η συμπεριφορά των περιοχών είναι άμεσα υπεύθυνη των χαρακτηριστικών της αντιστροφής και από την άλλη το μέγεθος των περιοχών σχετίζεται με το πάχος του δείγματος δηλαδή λεπτά υμένια μπορεί να έχουν πολύ μικρές περιοχές και κατά συνέπεια μια υψηλή πυκνότητα όγκου τοιχωμάτων περιοχών [3]. Σύμφωνα με τις κλασικές εργασίες από τους Landau και Lifshitz το 1935 [23] και αργότερα από τον Kittel [24] αναμένεται το μέγεθος της περιοχής να είναι ανάλογο με την τετραγωνική ρίζα του πάχους του υμενίου. Αρχικά το μοντέλο αφορούσε σιδηρομαγνητικά υμένια, και αργότερα επεκτάθηκε στα σιδηροηλεκτρικά [25], σιδηροελαστικά [26] και πιο πρόσφατα σε πολυφερροικά [27] και νανοδομές εκτός από λεπτά υμένια [28].

Βασικά το μοντέλο στηρίζεται στα εξής επιχειρήματα: Το μεγέθος των τοιχωμάτων προκύπτει σαν αποτέλεσμα του ανταγωνισμού μεταξύ της επιφανειακής ενέργειας (απομαγνήτιση, αποπόλωση, τάση) η οποία είναι ανάλογη προς το εύρος της περιοχής w και της ενέργειας τοιχώματος περιοχής η οποία είναι ανάλογη προς τη πυκνότητα των τοιχωμάτων και συνεπώς αντιστρόφως ανάλογη με το w. Παράλληλα η ενέργεια του τοιχώματος είναι επίσης ανάλογη με το μέγεθος τους και επομένως ανάλογη του πάχους d του υμενίου. Ελαχιστοποίηση του αθροίσματος αυτών των συνεισφορών οδηγεί στη γνωστή έκφραση  $w = A\sqrt{d}$  όπου Α είναι μια σταθερά. Αυτή η κλιμάκωση έχει επαληθευτεί πειραματικά για τις λεπιδοειδείς περιοχές υμενίων BiFeO<sub>3</sub> [29] αλλά όχι και για υπέρλεπτα υμένια τα οποία παρουσιάζουν μια πολύ διαφορετική μορφολογία περιοχών.



Σχήμα 4.1.2.2: Λωριδοειδείς σιδηροηλεκτρικές περιοχές (αριστερά) και μορφοκλασματικές περιοχές (δεζιά) σε επιταζιακά λεπτά υμένια BiFeO<sub>3</sub>. Οι τελευταίες τείνουν να εμφανίζονται σε πολύ λεπτά υμένια μόνο (PFM εικόνες) [3].

Για υπέρλεπτα υμένια οι περιοχές στο BiFeO<sub>3</sub> δεν είναι μακριές λωρίδες αντίθετα είναι δομές μωσαϊκού ακανόνιστου σχήματος. Τα τοιχώματα των περιοχών είναι τραχιά και περιγράφονται από τη «μορφοκλασματική» διάσταση Hausdorff, h=2.5 (για ένα τέλειο ομαλό τοίχωμα περιοχής θα πρέπει να είναι 2). Η διάσταση Hausdorff περιγράφει τη κλιμάκωση μεταξύ του εμβαδού της περιοχής και των παραμέτρων της δεδομένου ότι τα αποτελέσματα μεγέθους των περιοχών από τον ανταγωνισμό μεταξύ της ενέργειας της περιοχής (ανάλογα με τη περιοχή) και ενέργειας του τοιχώματος (ανάλογη της περιμέτρων), είναι λογικό να αναμένεται ότι ο νόμος Kittel θα πρέπει να τροποποιηθεί προκειμένου να ενσωματωθεί αυτή η «μορφοκλασμάτωση». Αποδεικνύεται ότι η τροποποιημένη εξίσωση είναι  $w = A^{h\perp/(3-h/l)}$  όπου A είναι μια σταθερά και τα h<sub>⊥</sub> και h<sub>l</sub> είναι η διάσταση Hausdorff του τοιχώματος περιοχής σε κατευθύνσεις κάθετες και παράλληλες προς το επίπεδο του υμενίου αντιστοίχως. Ο θεμελιώδης νόμος του Kittel λαμβάνεται όταν h<sub>⊥</sub>=h<sub>l</sub>=1 δηλαδή όταν τα τοιχώματα είναι απόλυτα λεία<sup>5</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Στη γεωμετρία 'φράκταλ' η μορφοκλασματική διάσταση D είναι μια στατιστική ποσότητα που δείχνει μια ένδειξη του πόσο ένα φράκταλ φαίνεται να γεμίζει τον χώρο καθώς εστιαζόμαστε σε όλο και σε πιο λεπτομερείς κλίμακες . Υπάρχουν πολλοί ειδικοί ορισμοί της μορφοκλασματικής διάστασης. Οι πιο σημαντικές θεωρητικές μορφοκλασματικές διαστάσεις είναι η διάσταση Renyi, η διάσταση Hausdoff (που είναι και πιο συνηθισμένη) και η διάσταση Packing.

# 4.1.2.1 Επίδραση σιδηροηλεκτρικών περιοχών στις ιδιότητες των υμενίων

Πρόσφατες εργασίες (Ramesh [30]) δείχνουν ότι ορισμένα τοιχώματα περιοχής υμενίων BiFeO3 είναι πιο αγώγιμα από τις ίδιες τις περιοχές τους. Έτσι η πιθανόν να συνεισφέρει στην ανεπιθύμητη παρουσία τοιγωμάτων για σιδηροηλεκτρικά υμένια αγωγιμότητα που συμβάλλει στην παρουσία ρευμάτων διαρροής. Τα τοιγώματα των περιογών έγουν τη δική τους τοπική συμμετρία και κατά συνέπεια τις δικές τους ιδιότητες που όπως φαίνεται στην περίπτωση του BiFeO3 περιλαμβάνουν αυξημένη τοπική αγωγιμότητα. Επιπλέον η αγωγιμότητα των τοιγωμάτων σγετίζεται άμεσα με το τύπο της περιοχής που διαχωρίζονται. Έτσι τοιγώματα 180° είναι πιο αγώγιμα σε σγέση με τα τοιγώματα 109° και τέλος τα τοιχώματα 71° τα οποία στην πραγματικότητα δεν έχουν καμία μετρήσιμη αύξηση των μεταφορικών ιδιοτήτων. Υποστηρίζεται ότι υπάρχουν τουλάχιστον δύο λόγοι για την αυξημένη αγωγιμότητα των τοιχωμάτων. Πρώτον παρατηρείται ότι η πόλωση κάθετα προς το τοίχωμα της περιοχής δεν είναι σταθερή κατά μήκος του τοιχώματος και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ηλεκτροστατικό πεδίο αποπόλωσης που μπορεί να προσελκύσει φορτία φορέων. Δεύτερον το ηλεκτρονικό ενεργειακό γάσμα είναι αισθητά μειωμένο για τοιγώματα περιογών 180° και 109° αντίστοιγα. Μια πιθανή εξήγηση για τη μείωση του ενεργειακού γάσματος έγει να κάνει με τη τυπική παραμόρφωση της γωνίας δεσμού Fe-O-Fe η οποία καθορίζει την επικάλυψη των τροχιακών. Στη μέση των περιοχών αυτών τα οκτάεδρα είναι αρκετά καμπτώμενα (και επομένως το χάσμα είναι μεγάλο). Αν η μοναδιαία κυψελίδα διαστέλλεται η γωνία καμπής μπορεί να γίνει πιο σταθερή αυξάνοντας έτσι τις τροχιακές επικαλύψεις και μειώνοντας το ενεργειακό χάσμα. Παράλληλα η ύπαρξη τοιχωμάτων πιθανόν να οδηγήσει στην εμφάνιση μαγνητικής ροπής μέσω της μαγνητοηλεκτρικής σύζευξης στο μέσω των αντισιδηρομαγνητικών τοιγωμάτων.

# 4.1.2.2 Μελέτη μικροδομής και σιδηροηλεκτρικών περιοχών με μικροσκοπία SEM

Μελέτες SEM πραγματοποιήθηκαν για υμένια BFO που έχουν ψυχθεί υπό πεδίο 2kOe πάνω από τη θερμοκρασία Neel στην θερμοκρασία δωματίου. Έτσι ο σχηματισμός σιδηροηλεκτρικών περιοχών αναμένεται να επηρεαστεί από τη σύζευξη των υπαρχόντων AF περιοχών λόγω της φύσης των πολυφερροικών BFO που συνεπάγεται σύζευξη μεταξύ των 2 τύπων τάξεων [12]. Η δομή σιδηροηλεκτρικών περιοχών μπορεί να αποκαλυφθεί με SEM χρησιμοποιώντας αντίθεση στη φωτεινότητα μεταξύ αντιπαράλληλων σιδηροηλεκτρικών περιοχών σε μη-μεταλλική πολική επιφάνεια κρυστάλλου [13-15]. Για την παρατήρηση των περιοχών χρησιμοποιήθηκε χαμηλή τάση επιτάχυνσης (2kV) και μικρό ρεύμα δέσμης προκειμένου να αποφευχθεί μεγάλη συσσώρευση φορτίου στη μονωτική επιφάνεια του δείγματος. Όπως αναφέρθηκε στο BFO η σιδηροηλεκτρική πόλωση μπορεί να δειγθεί κατά μήκος οποιοδήποτε από τις 8 κατευθύνσεις που ορίζονται από τις 4 της ψευδοκυβικής μοναδιαίας κυψελίδας περοβσκίτη (με 2 διαγωνίους αντιπαράλληλες πολικότητες για κάθε κατεύθυνση). Ανάμεσα σε αυτές τις 8 διαφορετικές πολικές περιοχές στο BFO [±1±1±1] υπάρχουν τρείς πιθανοί τύποι σιδηροηλεκτρικών περιοχών με τοιχώματα 71°, 109° και 180° τυπικών ρομβοεδρικών κρυστάλλων. Διαφορετικοί τύποι περιοχών μπορούν να ευνοηθούν με τις συνθήκες ανάπτυξης [16]. Αυτές οι περιοχές είναι σαν λωρίδες και η κλίμακα του πάχους εξαρτάται από το πάχος των υμενίων.

Πολύ διαφορετικές ακανόνιστες μορφολογίες περιοχών έχουν αναφερθεί σε λεπτά επιταξιακά υμένια [13]. Στη περίπτωση μας η χρήση οξειδωμένων wafers πυριτίου ως υποστρωμάτων (τα οποία καλύπτονται από άμορφο στρώμα οξειδίου του πυριτίου) αποκλείει τη δυνατότητα εμφάνισης μηχανισμών χαλάρωσης τάσης στη μορφολογία των περιοχών. Αντίθετα η φύση των πολυκρυσταλλικών και τα όρια των κόκκων δημιουργούν πολύπλοκες δομές πολλαπλών περιοχών. Εικόνες SEM υμενίων BFO πάχους 125nm που παρασκευάστηκαν από απόσταση d=2" δείχνουν ότι τα υμένια αποτελούνται από κόκκους σε μορφή μεγάλων νησίδων 20-100μm (εικόνα 4.1.2.2.1). Οι περιοχές είναι νεφοειδής ακανόνιστου μεγέθους 3-7μm. Αυτή η πολύπλοκη δομή περιοχών μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι λόγω της ύπαρξης των απομονωμένων νησίδων είναι δύσκολο να βρεθεί ένα μοναδικό ελάχιστο της ηλεκτροστατικής ενέργειας. Υμένια που παρασκευάστηκαν από απόσταση d=6" εμφανίζουν ομοιογένεια σε μεγαλύτερες περιοχές και επίσης χαρακτηρίζονται από ένα μωσαϊκό όπως η δομή περιοχής εύρους 10μm.





Λόγω αυτής της μικρής απόστασης και του υψηλού ρυθμού εναπόθεσης σε παχύτερα ακόμα υμένια παρατηρήσαμε δενδριτική ανάπτυξη μικρο-κρυστάλλων στην επιφάνεια του υμενίου.



**Σχήμα 4.1.2.2.2:** Εικόνα SEM υμενίου BFO πάχους ~0.5μm που εναποτέθηκε σε απόσταση στόχου – υποστρώματος d=2''.



**Σχήμα 4.1.2.2.3:** Αποτέλεσμα της ηλεκτροστατικής φόρτισης υμενίων BFO από την δέσμη ηλεκτρονίων του SEM.

Αντίθετα σε λεπτότερα υμένια BiFeO<sub>3</sub> πάχους 87nm που εναποτέθηκαν με εφαρμογή ισχύος 100W και απόσταση στόχου – υποστρώματος 6" παρατηρήθηκαν σιδηροηλεκτρικές περιοχές της τάξης των 20μm αλλά ακανόνιστου σχήματος.



**Σχήμα 4.1.2.2.4:** Εικόνες SEM υμενίων BFO πάχους 87nm που παρασκευάστηκαν από απόσταση στόχου – υποστρώματος d=6" (τάση επιτάχυνσης 2.5KV).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [31] ακανόνιστου σχήματος περιοχές έχουν επίσης παρατηρηθεί σε πολύ λεπτότερα υμένια (30nm ή και λιγότερο) κάτι που φαίνεται να είναι μια γενική ιδιότητα των εξαιρετικά λεπτών υμενίων BiFeO<sub>3</sub> με το κρίσιμο πάχος να είναι ανάλογο με την επιλογή του υποστρώματος, του ηλεκτροδίου και των συνθηκών εναπόθεσης.

## 4.1.3 Φαινόμενα ασθενούς σιδηρομαγνητισμού

Φαινόμενα ασθενούς σιδηρομαγνητισμού έχουν παρατηρηθεί εδώ και πολύ καιρό σε αντισιδηρομαγνητικά (AF) λεπτά σωματίδια και έχουν εξηγηθεί ως αποτέλεσμα της μη αντιστάθμισης των μαγνητικών ροπών των δυο μαγνητικών υποπλεγμάτων λόγω του πεπερασμένου μεγέθους τους [17]. Η παρουσία μη ισοσταθμισμένων επιφανειακών σπιν οδηγεί σε ανώμαλες μαγνητικές ιδιότητες όπως μεγάλες ροπές, ανάπτυξη συνεκτικού πεδίου και μετατόπιση των βρόχων υστέρησης. Η αντισιδηρομαγνητική τάξη του BFO είναι τύπου G δηλαδή κάθε μαγνητική ροπή ατόμου Fe περιβάλλεται από 6 αντιπαράλληλες μαγνητικές ροπές από τα πιο κοντινά γειτονικά άτομα Fe. Αυτή η τάξη αναμένεται να οδηγήσει σε μαγνητικά ισοσταθμισμένες διεπιφάνειες που δεν ευνοούν τη πόλωση ανταλλαγής πλην της διεύθυνσης (111). Οι επιφανειακές ετερογένειες, η πολυπλοκότητα της ηλεκτρικής/μαγνητικής δομής των υμενίων BFO και τα χαρακτηριστικά

νανονκλίμακας τοιχωμάτων περιοχών είναι ζωτικής σημασίας για την ανάπτυξη της πόλωσης ανταλλαγής [14]. Σε αρκετά μικρά σωματίδια ο μειωμένη σύνταξη των επιφανειακών σπιν μπορεί να προκαλέσει μια θεμελιώδη αλλαγή στη μαγνητική διάταξη στο σύνολο του σωματιδίου [18]. Σε αυτή τη περίπτωση δεν μπορεί να γίνει μια σαφής διάκριση μεταξύ επιφανειακών και μαζικών συνεισφορών στη συνολική μαγνητική ροπή. Σε AF λεπτά υμένια αυτά τα φαινόμενα αναμένεται να κυριαρχούν σε υμένια χαμηλότερου πάχους λόγω της αυξημένης συνεισφοράς των επιφανειών.

Στην περίπτωση υμενίων που έχουν παρασκευαστεί σύμφωνα με την διαδικασία (iii) που περιγράφηκε παραπάνω, οι βρόχοι υστέρησης σε χαμηλές θερμοκρασίες δείχνουν πράγματι σιδηρομαγνητικές συνεισφορές, συνεκτικό πεδίο 1500e και μια μικρή πόλωση ανταλλαγής καταδεικνύεται από τη οριζόντια μετατόπιση των βρόχων που είναι μέγιστη (1200e) για υμένια 87nm και περίπου 70 Oe για τα άλλα δύο. Αυτά τα φαινόμενα πρέπει να συνδεθούν με την εξάρτηση της δομής των σιδηροηλεκτρικών/μαγνητικών περιοχών από το πάχος. Η κλίση σε υψηλά πεδία, η οποία είναι μέγιστη για λεπτά υμένια πάχους 43nm, αντιστοιχεί στον προσανατολισμό των AF ροπών. Οι τιμές παραμένουσας μαγνήτισης είναι χαμηλές και πρέπει να αποδοθούν τόσο στις μαζικές όσο και στις επιφανειακές συνεισφορές. Η επιφανειακή συνεισφορά και μαγνήτιση γενικότερα αυξάνεται απότομα κάτω από τους 20K. Αυτές οι διαφορετικές συνεισφορές γίνονται ξεκάθαρες στις μετρήσεις μαγνήτισης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.



**Σχήμα 4.1.3.1:** Καμπύλες υστέρησης σε 5Κ μετά από ψύζη υπό πεδίο κάτω από πεδίο 70KOe. Εμφανίζεται μόνο η περιοχή χαμηλών πεδίων.

Η εξάρτηση από το πάχος συνεπάγεται ότι υπάρχει μια επιφανειακή συνεισφορά 6.4μemu/cm<sup>2</sup> και συνεισφορά κατά όγκο 1.16 μemu/cm<sup>3</sup> σε 5K που γίνονται 4.3 μemu/cm<sup>2</sup> και 0.7 μemu/cm<sup>3</sup> σε 300K αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές κυμαίνονται από 0.065 έως 0.04μ<sub>B</sub>/Fe. Δεδομένου ότι οι τιμές μαγνήτισης είναι υψηλότερες για λεπτότερα υμένια πρέπει αυτές να αποδοθούν σε επιφανειακή εισφορά που δεν σχετίζονται με κάποιες πιθανές πιο αδύναμες συνεισφορές λόγω εγγενών μηχανισμών που θα μπορούσαν να αντανακλούν ένα υποκείμενο ανταγωνισμό μεταξύ αντισιδηρομαγνητικών και σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων και την εμφάνιση spin-glass κατάστασης στην ενδιάμεση περιοχή θερμοκρασιών. Παρόμοια εξάρτηση από το πάχος έχει αναφερθεί για spin-glass

καταστάσεις σε υμένια BFO από 19 έως 114nm που αναπτύσσονται επιταξιακά σε LaAlO<sub>3</sub> υπό θλιπτική τάση [19]. Η παρατήρηση παρόμοιας συμπεριφοράς σε υμένια εναποτιθέμενα σε άμορφα στρώματα οξειδίου Si δείχνει ότι ο μηχανισμός τάσης δεν είναι η μόνη δυνατή οδός για την εμφάνιση σιδηρομαγνητικής εισφοράς χαμηλής θερμοκρασίας.

Συμπερασματικά λοιπόν, έγινε μελέτη φαινομένων ασθενούς σιδηρομαγνητισμού σε χαμηλές θερμοκρασίες για υμένια φερρίτη του βισμουθίου που έχουν εναποτεθεί σε ίδιες συνθήκες αλλα με διαφορετικά πάχη. Αυτό το φαινόμενο γενικά εμφανίζεται σε νανοδομημένα αντισιδηρομαγνητικά υλικά όπου ο ρόλος των επιφανειών είναι αυξημένος και αποδίδεται σε μη-αντισταθμισμένα σπιν στην επιφάνεια του αντισιδηρομαγνητικού υλικού τα οποία προσδίδουν σιδηρομαγνητική συμπεριφορά με χαμηλές μαγνητικές ροπές εξ΄ού και ο όρος ασθενής. Έτσι το φαινόμενο αυτό μπορεί να δώσει και φαινόμενα πόλωσης ανταλλαγής καθώς αυτά προϋποθέτουν την ύπαρξη ενός αντισιδηρομαγνητικού /σιδηρομαγνητικού συστήματος.



**Σχήμα 4.1.3.2:** Μαγνήτιση σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για υμένια BFO διαφορετικού πάχους. Οι μετρήσεις έχουν γίνει με θέρμανση από 5K σε 300K σε πεδίο 100Oe μετά από ψύζη υπό πεδίο κάτω από πεδίο 70KOe.

Είναι φανερό ότι υπάρχει μια επιφανειακή συνεισφορά της μαγνήτισης πράγμα που μπορεί να εξηγήσει γιατί τα λεπτότερα υμένια έχουν υψηλότερες φαινόμενες τιμές της μαγνήτισης ανα όγκο. Από τις τιμές μπορούμε να συνάγουμε ότι η επιφανειακή συνεισφορά είναι 6.4μemu /cm<sup>2</sup> και η συνεισφορά όγκου 1.16emu/cm<sup>3</sup>.

#### 4.1.4 Συστηματική νόθευση με αλκαλικές γαίες στην θέση του Bi

Παρασκευάσαμε σειρές πολυκρυσταλλικών υμενίων  $Bi_{1-x}A_xFeO_3$  όπου A=Ba, Ca, Sr και La με συστηματική νόθευση με στοιχεία όπως αλκαλικές γαίες στη θέση του Bi. Η στοιχειομετρία προσαρμόσθηκε κάθε φορά με προσθήκη κόνεων BaCO<sub>3</sub>, CaCo<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> και La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αντίστοιχα πάνω σε στόχο BFO.

Για τη περίπτωση του Ba η στοιχειομετρία προσαρμόστηκε με προσθήκη κόνεως BaCO<sub>3</sub> στη κάθοδο. Οι συνθήκες εναπόθεσης του BFO κάθε φορά ήταν Pw=3.5mTorr με 9.5sccm Ar, εφαρμογή ισχύος 100W και απόσταση στόχου υποστρώματος d=2".

Τα διαγράμματα XRD της σειράς Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> φαίνονται στην εικόνα 4.1.4.1. Η νόθευση με Ba καταστέλλει το σχηματισμό ανεπιθύμητων φάσεων. Στην εικόνα που ακολουθεί εμφανίζεται η μεταβολή της μοναδιαίας κυψελίδας σαν συνάρτηση της νόθευσης με Ba. Τα δεδομένα συγκρίνονται με την πρόβλεψη ενός απλού νόμου Vergard (διακεκομμένη γραμμή), που δίνει μια γραμμική εξάρτησης μεταξύ των δύο ακραίων μελών BiFeO<sub>3</sub> και BaFeO<sub>3</sub>. Η συνεχής γραμμή υπολογίστηκε με βάση σε μια απλή γεωμετρική σχέση για τη περοβσκιτική κυψελίδα με ιοντικές ακτίνες ως ελεύθερες παραμέτρους αποδίδοντας τις τιμές 1.35nm, 1.42nm και 1.45nm για Bi<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup> και στο οξυγόνο αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές διαφέρουν από εκείνες που παρουσιάζονται από το Shannon [20] (1.03nm, 1.35nm, 1.40nm αντίστοιχα ). Η συστηματική αύξηση της σταθεράς της κυψελίδας μετά τη νόθευση δείχνει ότι το Ba εισέρχεται στη κύρια φάση περοβσκίτη.



Σχήμα 4.1.4.1: Διαγράμματα GIXRD υμενίων Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3.</sub>



Σχήμα 4.1.4.2: Ψευδοκυβική παράμετρος μοναδιαίας κυψελίδας υμενίων Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>.

Παρασκευάσαμε όμως και σειρά πολυκρυσταλλικών υμενίων  $Bi_{1-x}A_xFeO_3$  με συστηματική νόθευση με στοιχεία A=Ca,Sr,La στη θέση του Bi αλλά η στοιχειομετρία αυτή τη φορά προσαρμόστηκε με προσθήκη κόνεων CaCo<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> και La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αντίστοιχα πάνω σε στόχο BFO (3´´).

Οι συνθήκες εναπόθεσης σε αυτή τη περίπτωση κάθε φορά και για το BFO και για το BiO ήταν Pw=2.7mTorr με 14.5sccm Ar, εφαρμογή ισχύος 100W και απόσταση στόχου υποστρώματος d=6". Ο χρόνος εναπόθεσης αυτή τη φορά ήταν 30min για το BFO και 7.5min για το BiO. Στη συνέχεια ακολούθησε θερμική επεξεργασία των δειγμάτων σε θερμοκρασία 600°C για 1h καθώς και μετρήσεις περίθλασης υπό μικρή γωνία πρόσπτωσης (GID).



Σχήμα 4.1.4.3: Διάγραμμα XRD σειράς εναποθέσεων με νόθευση Ca. Παρατηρούμε ότι στη πρώτη εναπόθεση (μαύρη γραμμή) εμφανίζεται μόνο η ανεπιθύμητη φάση Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> και με το πέρας των εναποθέσεων καθώς λιγοστεύει η ποσότητα Ca εμφανίζεται η φάση του BFO (πιο εμφανής στην τρίτη κατά σειρά εναπόθεση – πράσινη γραμμή).



**Σχήμα 4.1.4.4:** Διάγραμμα XRD των τριών κατά σειρά εναποθέσεων με νόθευση **Sr**. Και βλέπουμε τα ίδια ότι στη δεύτερη και τρίτη κατά σειρά εναπόθεση με νόθευση Sr εμφανίζεται η φάση του BFO και με ισχυρό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. (πιο εμφανής στην τρίτη κατά σειρά εναπόθεση – πράσινη γραμμή).



**Σχήμα 4.1.4.5**: Διάγραμμα XRD των τριών κατά σειρά εναποθέσεων με νόθευση La. Και παρατηρούμε τα ίδια με τα προηγούμενα.

Η χαμηλή νόθευση είναι περισσότερο ενδιαφέρουσα δεδομένου ότι δεν αναμένεται να επηρεάζει τις σιδηροηλεκτρικές ιδιότητες και ταυτόχρονα είναι επαρκής για να καταστείλει το ρεύμα διαρροής. Στην εικόνα 4.1.4.7 βρίσκεται μια περίληψη των μετρήσεων ρεύματος διαρροής υπό διαφορετικές νοθεύσεις. Πιστεύεται ότι η μείωση διαρροής συμβαίνει λόγω των μειωμένων κενών θέσεων οξυγόνου που σταθεροποιούν οκτάεδρα οξυγόνου. Ωστόσο η απότομη αύξηση ρεύματος πάνω από ένα όριο τάσης μπορεί να αποδοθεί σε ηλεκτρική μετάβαση εντοπισμού/απεντοπισμού αφού η κατανομή κενών θέσεων οξυγόνου θα πρέπει να μεταβάλλεται σαν συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης. Σε γενικές γραμμές η επίδραση των υποκαταστάσεων δεν περιορίζεται στη ΄΄χημική πίεση΄΄ λόγω της διαφοράς της ιοντικής ακτίνας σε σχέση με το Bi (ελάχιστη για τα Ca, La, μέτρια για το Sr και υψηλότερη για το Ba) αλλά και στις επιπτώσεις της ενεργά στερεοχημικής δραστηριότητας (6s<sup>2</sup>) μονού ζεύγους. Στη περίπτωση μας τα καλύτερα αποτελέσματα έχουν ληφθεί για υποκαταστάσεις με Sr και Ca.

Για τη περίπτωση του Ca οι συνθήκες εναπόθεσης για το BFO και για BiO ήταν Pw=2.7mTorr με 14.6sccm Ar, εφαρμογή ισχύος 100W και απόσταση στόχου υποστρώματος d=6". Ο χρόνος εναπόθεσης ήταν 1h για το BFO και 15min για το BiO. Στη συνέχεια ακολούθησε θερμική επεξεργασία των δειγμάτων σε θερμοκρασία 600°C για 1h καθώς και μετρήσεις περίθλασης υπό μικρή γωνία πρόσπτωσης (GID).

Και στις περιπτώσεις με Sr και La η στοιχειομετρία προσαρμόστηκε με προσθήκη κόνεων SrCO<sub>3</sub> και La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αντίστοιχα, διαμέτρου 1.3cm (0.5") πάνω σε στόχο BiO (2"). Και εδώ οι συνθήκες εναπόθεσης για το BFO και για το BiO ήταν οι ίδιες με αυτές που αναφέραμε στο Ca. Ακολούθησε και σε αυτά τα δείγματα θερμική επεξεργασία για 1h στους 600°C καθώς και μετρήσεις περίθλασης υπό μικρή γωνία πρόσπτωσης (GID).





**Σχήμα 4.1.4.6**: Εμφανίζεται η φάση του BFO καθώς και η ανεπιθύμητη φάση Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. Οι κορυφές είναι πιο έντονες για το Sr και λιγότερο έντονες για το La. Εμφανίζεται όμως και η φάση Bi<sub>25</sub>FeO<sub>40</sub> που όπως έχουμε δει και σε προηγούμενες μετρήσεις οφείλεται στο παχύ στρώμα BFO (1h) που εναποτέθηκε από κάτω. Στα δείγματα που δεν εμφανίζεται αυτή η φάση ίσως να οφείλεται στην παρουσία των παστιλιών (μαύρες γραμμές).



Σχήμα 4.1.4.7: Ρεύμα διαρροής συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης για διαφορετικές νοθεύσεις Ca, Sr και La αντίστοιχα σε υμένια BFO πάχους 90nm (η μέγιστη τάση αντιστοιχεί σε 100KV/cm). Παρατηρούμε ότι η νόθευση που έδωσε το χαμηλότερο ρεύμα διαρροής είναι αυτή με το Sr τόσο για χαμηλή (1-2%) όσο και για υψηλή (10-40%) νόθευση αντίστοιχα.

Παρασκευάσαμε επιπλέον υμένια BFO με διαφορετική στοιχειομετρία και πάχη με σκοπό να βρεθούν οι συνθήκες που ελαχιστοποιείται το ρεύμα διαρροής. Σαν κάτω ηλεκτρόδια χρησιμοποιήθηκαν λωρίδες Pt πλάτους 1mm και ως άνω ηλεκτρόδιο μια λωρίδα Co ίδιου πάχους.

Οι συνθήκες εναποθέσεων κάθε φορά ήταν οι εξής : Για τη Pt Pw=3.5mTorr με 19.3sccm Ar και εφαρμογή ισχύος 120W. Για το BFO Pw=2.5mTorr με 14.8sccm Ar και εφαρμογή ισχύος 100W. Για το **BiO** Pw=2.5mTorr με 14.5sccm Ar και εφαρμογή ισχύος 120W και τέλος για το Co Pw=2.5mTorr με 14.2sccm Ar και DC 0.22A, 378Volt, 0.0815KW. Παρατηρήσαμε ότι η καλύτερη αντίσταση προκύπτει από τα δείγματα που το κάτω στρώμα τους είναι το BFO και σε ορισμένα υπάρχει και νόθευση με Ba ενώ τα αποτελέσματα δεν είναι και τόσο ικανοποιητικά για τα υμένια που το κάτω στρώμα τους είναι το BiO.

Στη συνέχεια ακολούθησε θερμική επεξεργασία των δειγμάτων για 1h στους 600°C καθώς και μετρήσεις περίθλασης υπό γωνία βοσκής (Grazing Incidence Diffraction) σε αντίστοιχα δείγματα που δεν είχαν ως κάτω ηλεκτρόδια Pt και ως άνω ηλεκτρόδιο Co.



Σχήμα 4.1.4.8: Διάγραμμα XRD δείγματος BiO(15min)/BFO(1h)/BiO(15min).



Σχήμα 4.1.4.9: Διάγραμμα XRD δείγματος BFO<sub>(1.5h)</sub>/BiO<sub>(45min)</sub>/BFO<sub>(1.5h)</sub>.

Σύμφωνα με τις παραπάνω 2 γραφικές όταν το κάτω στρώμα είναι  $BiO_{(10min)}$  εμφανίζεται η φάση BFO αλλά εμφανίζεται και η ανεπιθύμητη φάση  $Bi_2SiO_5$ . Από τη άλλη όταν το κάτω στρώμα είναι BFO εμφανίζεται η επιθυμητή φάση του BFO αλλά εμφανίζεται και η φάση  $Bi_{25}SiO_{40}$  που ίσως να οφείλεται στο παχύ στρώμα  $BFO_{(1.5h)}$  που εναποτέθηκε από κάτω.



**Σχήμα 4.1.4.10**: Διάγραμμα XRD δείγματος BFO<sub>(1h)</sub>/BiO<sub>(15min)</sub>/BFO<sub>(1h)</sub>/BiO<sub>(15min)</sub>/ BFO<sub>(1h)</sub>/BiO<sub>(15min)</sub>.



**Σχήμα 4.1.4.11**: Διάγραμμα XRD δείγματος  $BFO_{(1h)}/BiO+B\alpha_{(15min)}/BFO_{(1h)}/BiO+B\alpha_{(15min)}/BFO_{(1h)}/BiO+B\alpha_{(15min)}$ .

Στη περίπτωση που έχουμε νόθευση με Ba στη θέση του Bi (Σχήμα 4.1.4.12) βλέπουμε ότι και στα δύο υμένια εμφανίζεται η φάση του BFO αλλά και η φάση Bi<sub>25</sub>SiO<sub>40</sub> που όπως προαναφέραμε εμφανίζεται όταν το κάτω στρώμα είναι το BFO.



**Σχήμα 4.1.4.12**: Διαγράμματα XRD δειγμάτων sp514 και sp515 μαζί. Οι κορυφές είναι πιο έντονες στο υμένιο (sp515) που του έχει γίνει νόθευση με Ba.



**Σχήμα 4.1.4.13**: Διάγραμμα XRD δείγματος BFO<sub>(1h)</sub>/BiO +La<sub>(15min)</sub>.



**Σχήμα 4.1.4.14**: Διάγραμμα XRD δείγματος BFO<sub>(1h)</sub>/BiO +Ba<sub>(15min)</sub>.



Σχήμα 4.1.4.15: Διάγραμμα XRD δείγματος BFO<sub>(1h)</sub>/BiO<sub>(15min)</sub>.

Σε αυτή τη περίπτωση εμφανίζεται η φάση του BFO και στα τρία δείγματα καθώς και η ανεπιθύμητη φάση του  $Bi_2SiO_5$ . Όσο για τη φάση  $Bi_{25}FeO_{40}$  αυτή εμφανίζεται ελάχιστα στη περίπτωση του υμενίου  $BFO_{(1h)}/BiO_{(15min)}$ χωρίς προσθήκη κάποιου στοιχείου.

# 4.1.5 Συμπεράσματα

Πολυκρυσταλλικά υμένια BFO εναποτέθηκαν με RF magnetron sputtering σε διαφορετικά υποστρώματα. Διαπιστώθηκε ότι η φάση του BFO εμφανίζεται σε υποστρώματα οξειδωμένου πυριτίου, υποστρώματα γυαλιού και υποστρώματα καλυπτόμενα από Pt ενώ στα άλλα υποστρώματα που δοκιμάστηκαν επικράτησαν ανεπιθύμητες φάσεις.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όταν το υπόστρωμα τοποθετείται κοντά στο στόχο d=2" ο σχηματισμός του BFO είναι σταθερός δηλαδή η φάση μπορεί να ληφθεί μέσα σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών αλλά τα υμένια δεν εμφανίζουν συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Σε αντίθεση με εκείνα που εναποτίθενται από απόσταση στόχου – υποστρώματος d=6" όπου σχηματισμός του BFO εξαρτάται πολύ έντονα από τις συνθήκες ιοντοβολής (όπως ρυθμός, θερμοκρασία εναπόθεσης, απόσταση στόχου υποστρώματος, πίεση αέριου μίγματος εργασίας) όσο και από τη θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας. Αυτό είναι αποτέλεσμα της αστάθειας του Bi και της αποσύνθεσης φάσεων πλούσιες σε οξείδιο Bi που εμφανίζονται μετά τη θερμική επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες. Αλλά τα υμένια τείνουν να αναπτυχθούν με τη (001) υφή της ψευδοκυβικής δομής BFO η οποία είναι η (012) της ρομβοεδρικής R3c. Δεδομένου ότι τα υμένια έχουν εναποτεθεί πάνω σε άμορφα δισκία οξειδωμένου Si ο προτιμητέος προσανατολισμός μπορεί να επιτευχθεί χωρίς επιταξία σε υμένια 20nm.

Η ανεπιθύμητη φάση Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> σχηματίζεται από τη πλευρά του υποστρώματος και δεν επηρεάζει τις ιδιότητες της κύριας φάσης. Παρά την εναπόθεση σε άμορφα οξειδωμένα υποστρώματα Si παρατηρήθηκαν φαινόμενα ασθενούς σιδηρομαγνητισμού και μετατοπισμένων βρόχων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αποδοθεί σε ελαστικές τάσεις λόγω πλεγματικής ασυμφωνίας.

Από την έρευνα που πραγματοποιήθηκε στη μικροδομή με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) διαπιστώθηκε ότι σε παχιά υμένια πάχους ~125nm βλέπουμε μεγάλους κόκκους ενώ σε λεπτότερα υμένια πάχους ~87nm παρατηρήθηκαν περιοχές της τάξης των 20μm ακανόνιστου σχήματος.

Τέλος οι αντικαταστάσεις είναι μια μέθοδος για τη μείωση των ρευμάτων διαρροής που αποτελούν ένα περιοριστικό παράγοντα στην εφαρμογή αυτών των υλικών ως σιδηροηλεκτρικά και επιπλέον καταστέλλει το σχηματισμό φάσεων πρόσμιξης. Συγκεκριμένα νόθευση με στοιχεία όπως Ba, La, Ca και Sr εμποδίζουν το σχηματισμό ανεπιθύμητων φάσεων και ρεύματος διαρροής. Προκειμένου να επιτευχθεί νόθευση από στοιχεία όπως Ba, La, Sr και Ca έχουν προστεθεί αντίστοιχες σκόνες οξειδίου είτε στο στόχο του BFO είτε στο στόχο BiO για υψηλή ή χαμηλή νόθευση αντίστοιχα. Τα υμένια BFO στη συνέχεια υπέστησαν θερμική επεξεργασία ex-situ σε θερμοκρασίες μεταξύ 400 και 700°C. Στη περίπτωσή μας τα καλύτερα αποτελέσματα δηλαδή αυτά με το χαμηλότερο ρεύμα διαρροής λήφθησαν για υποκαταστάσεις με Sr και Ca.

#### 🕮 Βιβλιογραφία

- 1. Ce-Wen Nan et al., "Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions", J. Appl. Phys. 103, 031101, 2008.
- 2. Manuel Bibes et al., "Towards a magnetoelectric memory", Nature Materials 7, 2008.
- **3.** Gustau Catalan et al., "Physics and Applications of Bismuth Ferrite", Adv. Mater. 21 2463, 2009.
- **4.** V. R. Palkar et al., "Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO<sub>3</sub> thin films", Appl. Phys. Lett. 80, 1628, 2002.
- **5.** F. Zavaliche et al., "Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films: domain structure and polarization dynamics", Phase Transitions, 79, 991, 2006.
- **6.** H.X. Lu et al., "Ferroelectric domain structure of the BiFeO<sub>3</sub> film grown on different substrates", Physica B, 406, 305, 2011.
- Yibin Li et al., "Multiferroic properties of sputtered BiFeO<sub>3</sub> thin films", Appl. Phys. Lett. 92, 132908, 2008.
- R. Y. Zheng et al., "Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> thin films deposited on SrRuO<sub>3</sub> buffer layer by rf sputtering", J. Appl. Phys. 101, 054104, 2007.
- **9.** Chaodan et al., "Synthesis and Ferroelectric Properties of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Grown by Sputtering", Integrated Ferroelectrics 94, 23, 2007.
- C. Ternon et al., "Structural properties of films grown by magnetron sputtering of a BiFeO<sub>3</sub> target", Thin Solid Films 515, 481, 2006.
- J. M. Grace et al., "The effect of oxidant on resputtering of Bi from Bi-Sr-Ca-Cu-O films", J. Vac. Sci. Technol. 10, 1600, 1991.
- **12.** Ying-Hao Chu et al., "Controlling magnetism with multiferroics", Materials Today 10(10),16 2007.
- **13.** S. Zhu et al., "Imaging of 180 Ferroelectric Domains in LiTaO<sub>3</sub> by Means of Scanning Electron Microscopy", phys. stat. sol. 173, 495, 1999.
- H. Bea et al., "Fractal Dimension and Size Scaling of Domains in Thin Films of Multiferroic BiFeO<sub>3</sub>", Phys. Rev. Lett. 100, 017204, 2008.
- **15.** Lane W. Martin et al., "Nanoscale Control of Exchange Bias with BiFeO<sub>3</sub> Thin Films", Nanoletters 8, 2050-20, 2008.
- **16.** Y. B. Chen et al., "Ferroelectric domain structures of epitaxial (001) BiFeO<sub>3</sub> thin films", Appl. Phys. Lett. 90, 072907, 2007.
- 17. A.H. Morrish, "The Physical Pricniples of Magnetism", John Wiley & Sons Inc., 1965.
- H. Ohldag et al., "Correlation between exchange bias and pinned interfacial spins", Phys. Rev. Lett. 91, 017203, 2003.
- **19.** Ching-Jung Cheng et al., "Thickness-dependent magnetism and spin-glass behaviors in compressively strained BiFeO<sub>3</sub> thin films", Appl. Phys. Lett. 98, 242502, 2011.

- **20.** R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Cryst. A 32, 751, 1976.
- **21.** D.Lebeugle et al., "Electric-filed-induced spin flop in BiFeO<sub>3</sub> single crystals at room temperature", physical review B 76, 024116 2007.
- **22.** S. K. Streiffer et all., "Domain patterns in epitaxial rhombohedral ferroelectric films.", I. Geometry and experiments., J. Appl. Phys. 83, 2742, 1998.
- **23.** L. D. Landau et al., "On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies", Phys. J. Sowjetunion 8, 153, 1935.
- 24. C. Kittel, "Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small perticles", Phys. Rev. 70, 965, 1946.
- T. Mitsui et al., "Domain structure of Rochelle salt and KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>", Phys. Rev. 90, 193, 1953.
- **26.** A. L. Roytburd, "Equilibrium structure of epitaxial layers", Phys. Stat. Sol. A 37, 329, 1976.
- **27.** M. Daraktchiev et al., "Landau theory of ferromagnetic domain walls in magnetoelectrics", Ferroelectrics 375, 122, 2008.
- **28.** G. Catalan et al., "Domains in three-dimensional ferroelectric nanostructures: theory and experiment", J. Phys.: Cond. Mat. 19, 132201, 2007.
- **29.** Y. B. Chen et al., "Ferroelectric domain structures of epitaxial (001) BiFeO<sub>3</sub> thin films", Appl. Phys. Lett. 90, 072907, 2007.
- **30.** J. Privratska et al., "Pyromagnetic domain walls connecting antiferromagnetic non-ferroelastic magnetoelectric domains", Ferroelectrics 204, 321, 1997.
- **31.** G. Catalan et al., "Fractal dimension and size scaling of domains in thin films of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>.", Phys. Rev. Lett. 100, 027602, 2008.

# 4.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΣΕΙΡΑ Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ΣΕ ΜΑΖΙΚΗ ΜΟΡΦΗ

Εφόσον στην βιβλιογραφία δεν υπήρχε συστηματική μελέτη των δομικών και μαγνητικών ιδιοτήτων κατόπιν νόθευσης με ιόντα αλκαλικών γαιών και προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σαν αναφορά έγινε μελέτη της σειράς υμενίων της μορφής  $Bi_{1-x}Ba_xFeO_3$  (αλλά και γενικότερα  $Bi_{1-x}A_xFeO_3$  όπου A=Ba,Ca,Sr,La υπό χαμηλή νόθευση) παρασκευάζοντας παρόμοιες σειρές σε μαζική μορφή. Τα δείγματα της μορφής  $Bi_{1-x}Ba_xFeO_3$  και  $Bi_{0.94}A_{0.04}FeO_3$  παρασκευάστηκαν με τη τυπική μέθοδο της αντίδρασης στερεάς κατάστασης από στοιχειομετρικές ποσότητες σκονών υψηλής καθαρότητας (>99.5%)  $Bi_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$  και  $La_2O_3$  ως πρώτες ύλες. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν και οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 4.2.1: Ποσότητες δειγμάτων της σειράς Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της αντίδρασης στερεάς κατάστασης.

	x=0.02	x=0.04	x=0.06	x=0.08	x=0.16	x=0.26
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1996618	2.16473	2.129479	2.09390	1.94818	1.7580539
BaCO <sub>3</sub>	0.0380239	0.07640	0.1151316	0.15422	0.314317	0.5232048
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.7435617	0.74700	0.7504689	0.75397	0.768312	0.7870235

Πίνακας 4.2.2:	Ποσότητες των	δειγμάτων	$Bi_{0.94}A_{0.04}Fe$	eO3 όπου A=	=Ba, Ca, Sr, La.
----------------	---------------	-----------	-----------------------	-------------	------------------

x=0.04	A=Ba	A=Ca	A=Sr	A=La
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.88631	2.92300	2.88573	2.88573
$ACO_3/A_2O_3$	0.10187	0.05232	0.07619	0.08407
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.99600	1.00865	0.99579	0.99579

Αυτές οι σκόνες αφού ζυγίστηκαν σε ηλεκτρικό ζυγό ακριβείας και αναμείχθηκαν με το χέρι σε γουδί από αχάτι μέχρι να γίνουν ένα ομοιογενές μίγμα, συμπιέστηκαν στη συνέχεια σε ένα συμπαγές δισκίο (pellet) μέσω μιας υδραυλικής πρέσας. Υπέστησαν θερμική επεξεργασία στους 1000°C (ώστε να απομακρυνθούν τα ανθρακικά) και μετά ακολούθησε πυροσσυσωμάτωση στον αέρα στους 850°C επί 5 ημέρες με δύο ενδιάμεσες επανακονιοποιήσεις.

Δεδομένα από μετρήσεις περίθλασης νετρονίων σε θερμοκρασίες 5-300K για το δείγμα  $Bi_{0.94}Ba_{0.04}FeO_{3-\delta}$  και σε θερμοκρασία δωματίου για τα υπόλοιπα δείγματα της σειράς συλλέχθηκαν με υψηλής ανάλυσης περιθλασίμετρα 3T2 (λ=1.225Å) και G4-1 (λ=2.422Å) 3T2 από το κέντρο CEA (Atomic Energy Commission, Laboratoire Leon Brillouin, Saclay, Γαλλία).

Προκαταρκτικές μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD-X Ray Diffractometer) έγιναν χρησιμοποιώντας ένα περιθλασίμετρο Bruker D8 ακτινοβολίας CuKa, οι μαγνητικές μετρήσεις με μαγνητόμετρο παλλόμενου δείγματος (VSM-Vibrating Sample Magnetometer) εξοπλισμένο με υψηλής θερμοκρασίας κλίβανο. Διαφορική θερμική ανάλυση και θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (DTA–Differential thermal analysis / TGA–Thermo-Gravimetric Analysis) έγιναν με ένα Perkin-Elmer Pyris-Diamond. Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των

μαζικών υλικών έγινε με ανάλυση Rietveld των δεδομένων που πήραμε από τις μετρήσεις περίθλασης

# 4.2.1 Κρυσταλλογραφική δομή

Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των μαζικών υλικών έγινε με ανάλυση Rietveld των δεδομένων που συλλέχθηκαν από μετρήσεις περίθλασης νετρονίων με χρήση του λογισμικού FullProf Suite [3] (version July 2011). Σε δείγματα με  $x \le 0.08$  χρησιμοποιήθηκε η ρομβοεδρική δομή R3c του ανόθευτου υλικού. Οι σταθερές της μοναδιαίας κυψελίδας για τη ρομβοεδρική δομή R3c (σε εξαγωνική διάταξη) σχετίζονται με αυτές του απλού ψευδοκυβικού πλέγματος  $a_p$ , με τις σχέσεις  $a \approx b \approx \sqrt{2} a_p$  και  $c \approx \sqrt{12} a_p$ . Τα ιόντα Bi/Ba καταλαμβάνουν την θέση 6a στην αρχή των αξόνων, τα ιόντα Fe την θέση 6a (0.0.z) με z≈0.22 και αυτά του οξυγόνου στην γενική θέση 18e. Η ρομβοεδρική δομή είναι μη κεντροσυμμετρική και συμβατή με την εμφάνιση σιδηροηλεκτρικής πόλωσης, αλλά μόνο δείγματα με  $x \le 0.04$  δείχνουν μια σαφώς ευδιάκριτη κορυφή στις καμπύλες DTA στην θερμοκρασία της σιδηροηλεκτρικής.

Για την ανάλυση των δειγμάτων με x>0.16 χρησιμοποιήθηκε ορθορομβική δομή με σταθερές της μοναδιαίας κυψελίδας διπλάσιες σε σχέση με τη ψευδοκυβική μοναδιαία κυψελίδα ( $a \approx c \approx b \approx 2a_p$ ). Ακόμα και σε μεγαλύτερο ποσοστό νόθευσης οι τιμές των αξόνων a και c είναι πολύ κοντά έτσι ώστε η δομή να μπορεί να θεωρηθεί ως ελαφρώς παραμορφωμένη τετραγωνική (a≈c<b). Η δομή περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας Cmmm με τα ιόντα Bi και Ba να καταλαμβάνουν τις 4i και 4j θέσεις, ο Fe την 8e και τα ιόντα οξυγόνου τις 4g, 4h, 8m, 4k, 4l θέσεις. Οι αποστάσεις των 4g/4h, 8m, 4k/4l θέσεων καθορίζουν τους δεσμούς Fe(8e)-O κατά μήκος των a, b και c αξόνων αντίστοιχα. Η ομάδα συμμετρίας Cmmm έχει χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει τη συμμετρία της τάξης των κατιόντων μαγγανιτικών περοβσκιτών του τύπου RBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> με μια μετάβαση στην υψηλότερη ομάδα συμμετρία P4/mm σε υψηλότερες θερμοκρασίες [4]. Στο περοβσκίτη  $La_{0.64}(Ti_{0.92}Nb_{0.08})O_3$  έχει αναφερθεί σε υψηλή θερμοκρασία μετάβαση φάσης μεταξύ ορθορομβικής (Cmmm) και τετραγωνικής (P4/mmm) δομής [5]. Η συμμετρία Cmmm φαίνεται να σχετίζεται με την τάση των διαφορετικών ιόντων Bi/Ba να καταλαμβάνουν διαφορετικές κρυσταλλογραφικές θέσεις (4i/4j) δημιουργώντας ένα είδος γημικής τάξης κατά αλλεπάλληλα επίπεδα κατά μήκος του άξονα c. Συγκεκριμένα το Ba κατά προτίμηση καταλαμβάνει τις θέσεις 4 σχηματίζοντας μια υπερδομή επίπεδα κατά μήκος του άξονα c. Η διαφορά των ιοντικών ακτίνων των δύο ιόντων συμβιβάζεται με κατάλληλη αντι-συσχετισμένη κίνηση των ιόντων Bi/Ba στα επίπεδα της θέσης 4j. Παρόμοια τάση έχει παρατηρηθεί σε περοβσκίτες με κενά οξυγόνου με σύσταση κοντά στο  $(Ba_2Bi_2)Fe_4O_{11}$  [8] όπου τα κατιόντα Bi και Ba εμφανίζουν μια συγκεκριμένη τάξη η οποία μπορεί να περιγραφτεί από μια διαμόρφωση αντικατάστασης. Θα πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι η χημική τάξη των ιόντων Bi/Ba δεν είναι τέλεια αλλά ένας βαθμός τυχαίας κατανομής εξακολουθεί να υφίστανται όπως συζητείται και παρακάτω.



Σχήμα 4.2.1.1: Δομή του Bi<sub>0.64</sub>Ba<sub>0.36</sub>FeO<sub>3</sub>. Απεικονίζονται τα άτομα Ba με τους γκρι κύκλους, τα άτομα Bi με κρεμ κύκλους, τα άτομα Fe-O με τα τιρκουάζ οκτάεδρα και τα άτομα οζυγόνου με τους κόκκινους κύκλους.



**Σχήμα 4.2.1.2**: Δομή του Bi<sub>0.64</sub>Ba<sub>0.36</sub>FeO<sub>3</sub> κατά μήκος του άζονα c.

Στο σχήμα 4.2.1.3 παρουσιάζονται από ένα τυπικό παράδειγμα διαγράμματος Rietveld ένα για κάθε ομάδα συμμετρίας. Οι παράμετροι αναφέρονται στους Πίνακες 4.2.1.1. και 4.2.1.2.



**Σχήμα 4.2.1.3:** Ανάλυση Rietveld των διαγραμμάτων περίθλασης νετρονίων για τα δείγματα  $Bi_{0.96}Ba_{0.04}FeO_3$  και  $Bi_{0.74}Ba_{0.26}FeO_3$  που συλλέχθηκαν με το υψηλής ευκρίνειας περιθλασίμετρο 3T2 ( $\lambda = 1.225$  Å). Τα πειραματικά σημεία σημειώνονται με μαύρους κύκλους και τα θεωρητικά με τη κόκκινη γραμμή. Οι μπλέ κάθετες γραμμές σημειώνουν τις θέσεις των δομικών (πάνω) και μαγνητικών(κάτω)ανακλάσεων. Η συνεχής γραμμή κάτω παριστά την διαφορά μεταξύ πειραματικού και θεωρητικά υπολογισμένου φάσματος.

	x=0.02	x=0.04	x=0.08				
Παράμετροι Κυψελίδας							
a(Å)	5 58392(3)	5 58424(5)	5 5944(4)				
c(Å)	13.87674(9)	13.8696(2)	13.811(1)				
$\varphi_{\rm rho}$ (deg)	59.364(1)	59.389(2)	59.522(6)				
Θέσεις ατόμων							
Fe(6a) z	0.22071(6)	0.2211(1)	0.2215(3)				
O(18e) x	0.4494(2)	0.4522(3)	0.4613(8)				
V	0.0183(2)	0.01840(3)	0.0205(9)				
Z	0.95198(9)	0.9528(1)	0.9564(4)				
Κατάληψη 18e	1.006(3)	0.995(4)	0.964(8)				
$d\epsilon/\epsilon$ (×10 <sup>-4</sup> )	19.2(3)	16(1)	79(2)				
Παράμετροι πιστότητας ανάλυσης Rietveld							
R <sub>n</sub>	2.67	3.92	6.70				
R <sub>wn</sub>	3.37	5.07	9.24				
$R_{\rm B}({\rm struct})$	2.53	3.21	4.22				
$R_{\rm B}({\rm magn})$	1.65	2.25	3.49				

Πίνακας 4.2.1.1: Δομικές παράμετροι των δειγμάτων με τη ρομβοεδρική δομή R3c.

ΠΙΝΑΚΑΣ	4.2.1.2:	Δομικές	παράμετροι	$\tau \omega v$	δειγμάτων	με	τη	ορθορομβική	δομή
Cmmm.									

	x=0.16	x=0.26	x=0.36			
Παράμετροι Κυψελίδας						
a(Å)	7,9597 (6)	7,9476 (3)	7,9491 (4)			
b(Å)	7.9715 (6)	8.0337 (3)	8.1208 (2)			
c(Å)	7.9651 (7)	7.9634 (3)	7.9579 (4)			
	Θέσεις	ατόμων				
Bi/Ba(4i) y	0.252 (7)	0.239 (3)	0.250 (6)			
Bi/Ba(4i) y	0.253 (7)	0.2846 (9)	0.294 (1)			
Fe(80) x	0.2500 (8)	0.2514 (7)	0.2498 (7)			
Fe(80) z	0.2501 ( 6)	0.2498 (8)	0.2491 (9)			
O(4g) x	0.209 (2)	0.238 (4)	0.243 (3)			
O(4h) x	0.264 (2)	0.234 (3)	0.234 (2)			
O(8m) z	0.261 (1)	0.255(1)	0.257 (2)			
O(4k) z	0.273(6)	0.261 (2)	0.244 (3)			
O(41) z	0.268 (6)	0.275 (2)	0.273 (3)			
Καταλήψεις θέσεων						
Ba in 4i	0.00(4)	0.00(4)	0.05(5)			
Ba in 4j	0.26(3)	0.40(3)	0.50(5)			
O(8m)	0.88(1)	0.95(1)	0.95(1)			
O(41)	1.00(1)	0.79(2)	0.81(3)			
$d\epsilon/\epsilon$ (×10 <sup>-4</sup> )	25(3)	64(2)	25(2)			
Παράμετροι πιστότητας ανάλυσης Rietveld						
R <sub>n</sub>	3.05	3.24	3.22			
R <sub>wp</sub>	4.27	4.19	4.16			
R <sub>B</sub> (struct)	3.36	3.79	4.45			
$R_{\rm R}({\rm magn})$	2.02	1.34	2.45			

Στο σχήμα 4.2.1.4 παρουσιάζεται η εξάρτηση των σταθερών της μοναδιαίας κυψελίδας συναρτήσει της νόθευσης με Ba. Προκειμένου να καταστεί δυνατή η σύγκριση μεταξύ των δυο διαφορετικών δομών (R3c/Cmmm) οι σταθερές της ρομβοεδρικής μοναδιαίας κυψελίδας (σε εξαγωνική διάταξη) πολλαπλασιάζονται με τους κατάλληλους παράγοντες ώστε να είναι άμεσα συγκρίσιμη με εκείνες της ρομβοεδρικής δομής.



Σχήμα 4.2.1.4: Σταθερές μοναδιαίας κυψελίδας συναρτήσει της νόθευσης με Ba της σειράς Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> για ρομβοεδρικές R3c και ορθορομβικές Cmmm δομές. Οι τιμές της ρομβοεδρικής κυψελίδας (για εζαγωνική διάταζη) πολλαπλασιάζονται με τους κατάλληλους παράγοντες για να μπορεί να γίνει η άμεση σύγκριση με εκείνες τις ορθορομβικής δομής.

Το δείγμα με x=0.16 δείχνει να είναι πολύ κοντά στη κυβική δομή. Αυτή η αλλαγή προφανώς σχετίζεται με τις μεγαλύτερες ιοντικές ακτίνες των ιόντων Ba σε σχέση με αυτές του αντικατασταθέντων Bi. Χρησιμοποιώντας τις ιοντικές ακτίνες όπως συνοψίζονται από τον Shannon [6], η μετάβαση από τη ρομβοεδρική στη ορθορομβική δομή εμφανίζεται στη τιμή t=0.91 του συντελεστή ανοχής Goldschmidt [7].

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος, οι τιμές των παραμέτρων κατάληψης των θέσεων Bi από Ba είναι λίγο χαμηλότερες από τις ονομαστικές, προφανώς λόγω του σχηματισμού ξένων φάσεων. Πράγματι στα δείγματα με νόθευση x $\leq$ 0.06 ανιχνεύτηκε μια μικρή ποσότητα παρασιτικής φάσης εξαγωνικού φερρίτη (P6<sub>3</sub>/mmc) με a=b=5.88Å και c=23.07 Å που είναι πολύ κοντά με εκείνα του εξαφερρίτη-Ba

Σε κάθε περίπτωση, η μεγάλη διαφορά της ακτίνας μεταξύ των Bi και Ba φαίνεται να εισάγει ένα υψηλό βαθμό διαπλάτυνσης λόγω μικρο-επιμηκύνσεων στις ανακλάσεις. Σε αναλογία στο στερεό διάλυμα  $BiMn_xFe_{1-x}O_3$  έχει αναφερθεί έντονη ανισοτροπική διεύρυνση των ανακλάσεων και μετάβαση από την ελικοειδή δομή σπιν προς ένα συνευθειακό αντισιδηρομαγνητισμό [9]. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας

ανάλυσης Rietveld, θεωρήθηκε μονοαξονική κατανομή μικροεπιμηκύνσεων ανάλογη με το συνημίτονο της γωνίας μεταξύ του διανύσματος σκέδασης και του άξονα <012> της R3c και <010> της Cmmm αντίστοιχα, προκειμένου να εξηγηθεί η ανισοτροπική διεύρυνση των ανακλάσεων. Η παράμετρος μικροεπιμηκύνσεων είναι μέγιστη για το δείγμα με x=0.08 δηλαδή κοντά στην μετάβαση προς την ορθορομβική δομή.



**Σχήμα 4.2.1.5:** Παράμετρος τάσης και ρομβοεδρική γωνία συναρτήσει της νόθευσης με Ba για τη σειρά Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>.



**Σχήμα 4.2.1.6:** Μήκος του μακρύτερου δεσμού Fe-O, του βραχύτερου δεσμού Fe-O και ο μέσος όρος συναρτήσει της νόθευσης με Ba.

Στο σχήμα 4.2.1.6 φαίνεται το μήκος του μακρύτερου, του βραχύτερου και του μέσου όρου των μηκών του δεσμού Fe-O συναρτήσει της νόθευσης με Ba. Η διαφορά μεταξύ του μεγαλύτερου και του βραχύτερου δεσμού Fe-O μειώνεται γρήγορα με το x υποδηλώνοντας απότομη απώλεια του σιδηροηλεκτρισμού με τη νόθευση. Η μικρή επαύξηση σε μεγαλύτερα x (στην ορθορομβική δομή) πρέπει να αποδοθεί σε τελείως διαφορετική αιτία και συγκεκριμένα στην αύξηση της τετραγωνικότητας της δομής.

Η ρομβοεδρική γωνία (στην αντίστοιχη φάση) ακολουθεί μια τετραγωνική εξάρτηση με το x που τείνει προς τη τιμή των 60° γύρω από τη σύσταση των δειγμάτων με x=0.16 των οποίων η δομή είναι κοντά στη κυβική. Παρόμοια τάση παρατηρείται για τις γωνίες του δεσμού Fe-O-Fe.



**Σχήμα 4.2.1.7:** Η γωνία δεσμού Fe-O-Fe συναρτήσει της νόθευσης με Ba για τη σειρά Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>.

Κατόπιν αντικατάστασης με Ba υπάρχουν δυο οριακές περιπτώσεις: είτε ο  $Fe^{3+}$  γίνεται  $Fe^{4+}$  ή παραμένει  $Fe^{3+}$  και προκύπτουν μερικές κενές θέσεις οξυγόνου [1]. Στην τελευταία περίπτωση η σειρά θα πρέπει να γράφεται ως Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>(3-x/2)</sub>. Για παράδειγμα για το δείγμα x=0.36, η στοιχειομετρία αναμένεται να είναι κοντά στο Bi<sub>0.64</sub>Ba<sub>0.36</sub>FeO<sub>2.88</sub>. Ανάλυση της κατάληψης των θέσεων οξυγόνου σαν συνάρτηση του x οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μια δραστική αύξηση των κενών θέσεων οξυγόνου με το x στη ρομβοεδρική φάση R3c ενώ στην ορθορομβική φάση Cmmm η στοιχειομετρία του οξυγόνου παραμένει κοντά στο 3 άτομα ανά απλή μοναδιαία κυψελίδα τύπου περοβσκίτη. Με λίγα λόγια το σθένος του ιόντος Fe φαίνεται να παραμένει, εντός του πειραματικού σφάλματος, κοντά στο +3 για τα περισσότερα επίπεδα νόθευσης. Αυτό είναι σύμφωνο με μελέτες φασματοσκοπίας Mossbauer σε κεραμικά Bi<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>, που αποκλείει την ύπαρξη τετρασθενούς Fe [10-11], και υποστηρίζει ότι η ετεροσθενής αντικατάσταση στη θέση του Bi δεν δημιουργεί Fe<sup>4+</sup> αλλά μάλλον αντισταθμίζεται από τις κενές θέσεις οξυγόνου που επιβεβαιώνεται από ποσοτική χημική ανάλυση



**Σχήμα 4.2.1.8:** Στοιχειομετρία ατόμων οζυγόνου ανά μονάδα τύπου Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>Z</sub> (κόκκινοι κύκλοι) και υπολογισμένος μέσος όρος σθένους ιόντων Fe (ρόμβοι) συναρτήσει της νόθευσης με Ba.

Ωστόσο κοντά στη μετάβαση δομής από ρομβοεδρική σε ορθορομβική φάση το σθένος του Fe είναι ακόμα χαμηλότερο φτάνοντας τουλάχιστον στη τιμή 2.79±0.04 για τα μέγιστης τάσης δείγματα με x=0.08. Είναι λογικό να αναμένεται ότι η τοπική αταξία που συνδέεται με τις κενές θέσεις οξυγόνου μπορεί να οδηγήσει σε διευρυμένη κατανομή μικροεπιμηκύνσεων. Η ύπαρξη ιόντων Fe<sup>2+</sup> και ενδεχομένως κενών θέσεων Fe<sup>3+</sup> έχουν αναφερθεί για αντικαταστάσεις Ti<sup>4+</sup> και Ni<sup>2+</sup> στο BFO [12].

Οι καμπύλες TGA δείχνουν μεγάλη απώλεια βάρους για τις ενώσεις με μεγάλο βαθμό νόθευσης και ιδίως αυτές που αντιστοιχούν στην ορθορομβική δομή. Η απώλεια βάρους είναι πολύ μεγάλη για να αποδοθεί στην αποδέσμευση οξυγόνου.



**Σχήμα 4.2.1.9:** Διαφορική θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA). Η απώλεια βάρους φαίνεται να σχετίζεται με το ποσοστό του Βα και με την κρυσταλλική δομή (ρομβοεδρική ή όχι).



**Σχήμα 4.2.1.10:** Παρατήρηση της σιδηρομαγνητικής μετάβασης σε καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) σε δείγμα BFO.

## 4.2.2 Μαγνητική δομή

Η ανάλυση Rietveld της μαγνητικής δομής μπορεί να γίνει υποθέτοντας αντισιδηρομαγνητική δομή τύπου-G. Αυτός ο τύπος μαγνητικής τάξης φαίνεται να είναι σταθερός για όλη τη σειρά, όπως είναι αναμενόμενο εφόσον το σθένος του σιδήρου παραμένει το ίδιο και οι γωνίες των δεσμών τείνουν πλησιέστερα στις 180<sup>0</sup>. Η μαγνητική ροπή του κάθε υποπλέγματος κυμαίνεται από ένα μέγιστο (3.81±0.03) μ<sub>B</sub>/Fe στο x=0 έως (3.48±0.03) μ<sub>B</sub>/Fe για μέγιστη νόθευση.



**Σχήμα 4.2.2.1:** Η Αντισιδηρομαγνητική δομή τύπου G του υποπλέγματος των ατόμων σιδήρου. Οι γραμμές ορίζουν την ψευδοκυβική κυψελίδα του περοβσκίτη.

Δεν υπάρχει καμιά ένδειξη διαφοράς στην μαγνητική ροπή μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων που θα αντιστοιχούσε σε μια ασθενή σιδηρομαγνητική συνεισφορά. Όταν κατά την διαδικασία προσαρμογής των δεδομένων Rieveld οι μαγνητικές ροπές δύο υποπλεγμάτων της αντισιδηρομαγνητικής δομής αφήνονται να των μεταβάλλονται ανεξάρτητα η σύγκλιση γίνεται εξαιρετικά ασταθής. Από την άλλη πλευρά, μετρήσεις μαγνητομετρίας έχουν δείξει μια ασθενή μαγνητική συνεισφορά. Η αυθόρμητη μαγνητική ροπή αυξάνεται για νόθευση x=0.04 σε 0.01μ<sub>B</sub>/Fe έως ένα μέγιστο 0.06  $\mu_{\rm B}/{\rm Fe}$  για x=0.36 και στη συνέχεια μειώνεται ξανά στο 0.04  $\mu_{\rm B}/{\rm Fe}$  για x=0.36. Τα διαγράμματα των μαγνητικών βρόχων υστέρησης είναι ανάλογα με εκείνα που έγουν αναφερθεί για παρόμοια συστήματα [13-20]. Αυτές οι τιμές ασθενούς μαγνητισμού είναι συγκρίσιμες με το σφάλμα των τιμών που εξάγονται από την ανάλυση Rietveld και πρέπει πιθανότατα να αποδοθούν στην ύπαρξη παρασιτικής φάσης φερρίτη που έχει παρατηρηθεί σε δείγματα με x<0.06. Εφόσον 1% της παρασιτικής φάσης του σιδηρομαγνητικού εξαφερρίτη Βα θα αρκούσε για να δώσει αυτή την μαγνητική συνεισφορά δεν μπορούμε αποκλείσουμε την πιθανότητα αυτή να προέρχεται από ύπαρξη ξένης φάσης ακόμα και στα δείγματα x≤0.06 σε μη ανιγνεύσιμα στα διαγράμματα περίθλασης ποσοστά. Επιπλέον ενδείξεις που συντείνουν προς αυτή την εξήγηση είναι ότι ί)οι τιμές «ασθενούς σιδηρομαγνητισμού» δεν αυξάνουν μονότονα με το επίπεδο νόθευσης αλλά
μεγιστοποιούνται για x=0.16 για τις οποίες η σχετική ένταση των κορυφών της παρασιτικής φάσης είναι ισχυρότερη και ii)ότι το σημείο Curie κυμαίνεται από 710K για τα χαμηλά σε 743K για όλα τα δείγματα με x>0.16, τιμές που είναι κοντά στη παρασιτική φάση του εξαφερρίτη Ba στα 740K.



Σχήμα 4.2.2.2: Μαγνητική υστέρηση της σειράς Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>.



**Σχήμα 4.2.2.3:** Μαγνήτιση σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για την σειρά Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>. Οι μετρήσεις έγιναν σε πεδίο 500e και η θερμοκρασία αυζανόταν σταδιακά από θερμοκρασία δωματίου έως 650°C. Η χρήση της λογαριθμικής κλίμακας στον άζονα y γίνεται για να αναδεικνύονται οι δευτερεύουσες φάσεις.

Παρατηρούνται δύο μεταβάσεις μία στους 450°C και μία στους 580°C εκ των οποίων η δεύτερη κυρίως κατά την διάρκεια της ψύξης και πρέπει να αποδοθεί στην αποσύνθεση της φάσης BiFeO<sub>3</sub> κατά την διάρκεια του θερμικού κύκλου της

μέτρησης και τον σχηματισμό μαγνητίτη και πιθανότατα οξειδίων του βισμουθίου ή φάσεων όπως  $Bi_3Fe_5O_{12}$  ή  $Bi_3Fe_5O_{12}$ .



**Σχήμα 4.2.2.4:** Μαγνήτιση σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για την σειρά Bi<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>. Οι μετρήσεις έγιναν σε πεδίο 50 Oe και η θερμοκρασία μειωνόταν σταδιακά από 650°C προς την θερμοκρασία δωματίου.



**Σχήμα 4.2.2.5:** Περίοδος κυκλοειδούς σπιν συναρτήσει της διασποράς ιοντικών ακτίνων για δείγματα Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> όπου A=La,Ca,Sr,Ba. Η γραμμή είναι ένας οδηγός για το μάτι.

Τέλος, ένας βασικός σκοπός των αντικαταστάσεων διαφορετικού σθένους είναι η καταστολή της εμφάνισης του κυκλοειδούς του σπιν. Είναι λοιπόν ενδιαφέρον να μελετήσει κανείς την εξάρτηση της περιόδου του κυκλοειδούς σαν συνάρτηση της νόθευσης. Η ανάλυση των μαγνητικών δεδομένων δείχνει ότι το κυκλοειδές διατηρείται για τα δείγματα με x≤0.04. Έτσι εκτός από την ακριβή κρυσταλλική δομή και την τάξη μακράς εμβέλειας, η τοπική αταξία φαίνεται επίσης να είναι ζωτικής σημασίας για τη δομή κυκλοειδούς. Η τυπική απόκλιση της ιοντικής ακτίνας μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με το τύπο σ=  $\sqrt{x(1-x)}$  |r<sub>dopant</sub>-r<sub>Bi</sub>| υποθέτοντας μια τοπική διωνυμική κατανομή. Για x=0.04 δίνει μόνο 0.2pm για La σε σύγκριση με 1pm, 8pm και 4.9pm για Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> και Ba<sup>2+</sup> αντίστοιχα. Σύμφωνα με την αναφορά 9 η τροποποίηση της δομής ελικοειδούς σπιν προς μια αντισιδηρομαγνητική συνευθειακή γραμμή συνοδεύεται από ευθυγράμμιση της μαγνήτισης προς τον άξονα c, ενώ το ίδιο έχει αναφερθεί για τετραγωνικές δομές [2], αν και ο τετραγωνικός άξονας c δεν αντιστοιχεί στο c άξονα της ρομβοεδρικής δομής R3c αλλά στη κατεύθυνση (012).

#### 4.2.3 Συμπεράσματα και σύγκριση με λεπτά υμένια

Από την μελέτη των δομικών και μαγνητικών ιδιοτήτων της σειράς Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> σε μαζική μορφή διαπιστώθηκε ότι για συστάσεις με  $x \le 0.08$  η κρυσταλλική δομή παραμένει ρομβοεδρική (R3c) που είναι συμβατή με την εμφάνιση σιδηροηλεκτρικής πόλωσης. Ωστόσο μόνο δείγματα με  $x \le 0.04$  παρουσιάζουν σιδηροηλεκτρική μετάβαση στις καμπύλες DTA και δομή κυκλοειδούς. Για την ανάλυση των δειγμάτων με x>0.16 χρησιμοποιήθηκε ορθορομβική δομή με σταθερές της μοναδιαίας κυψελίδας διπλάσιες σε σχέση με τη ψευδοκυβική μοναδιαία που περιγράφεται από την ομάδα συμμετρίας Cmmm. Η μετάβαση κυψελίδα ποιοτικά μπορεί να ανιχνευθεί από την σταδιακή μείωση του διαχωρισμού μεταξύ της (110) και της (104) ανάκλασης της ρομβοεδρικής δομής R3c. Αυτό όπως τονίστηκε οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της νόθευσης με Ba η δομή τείνει προς το τέλειο κυβικό περοβσκίτη. Εφόσον τα υμένια που παρασκευάσαμε είναι πολυκρυσταλλικά και αναπτύσσονται πάνω σε άμορφα στρώματα οξειδίου του πυριτίου γωρίς καμία μορφή πλεγματικού ταιριάσματος με το υπόστρωμα αναμένεται σε μεγάλο βαθμό οι ιδιότητες τους να προσομοιάζουν με αυτές των μαζικών υλικών. Το μέγεθος των κόκκων στα υμένια (10-100μm, ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής) είναι παρόμοιο με αυτό των μαζικών υλικών τουλάγιστον όσον αφορά την σύγκριση με το μήκος του κυκλοειδούς που, όπως είδαμε, παραμένει κάτω από 0.1μm. Επομένως μόνο το πάχος των υμενίων αναμένεται να επηρεάζει τον σχηματισμό κυκλοειδούς και εφόσον γίνει αρκετά μικρότερο από 100nm.



Σχήμα 4.2.3.1: Εξάρτηση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας από τον βαθμό νόθευσης για την σειρά Bi<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> για πολυκρυσταλλικά υμένια (κόκκινα τετράγωνα) και κόνεων (μαύροι κύκλοι). Ο όγκος αναφέρεται στην ισοδύναμη απλή ψευδοκυβική μοναδιαία κυψελίδα περοβσκίτη (που περιλαμβάνει ένα μοριακό τύπο) ώστε να επιτρέπει σύγκριση μεταξύ διαφορετικών κρυσταλλικών δομών.

Η κυψελίδα των υμενίων εμφανίζεται κατά μέσο όρο 1% μικρότερη από αυτή των μαζικών υλικών με τον αντίστοιχο βαθμό νόθευσης. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι ο βαθμός νόθευσης υπολογίζεται από την στοιχειομετρία όπως προκύπτει από την ανάλυση EDX για τα υμένια, ενώ αντίστοιχα από την στοιχειομετρία των αντιδρώντων για τις σκόνες. Και στις δύο περιπτώσεις μπορεί να υπάρξουν διαφορές που οφείλονται στην δημιουργία παρασιτικών φάσεων. Να σημειώσουμε σε αυτό το σημείο ότι και στα μαζικά υλικά μας έγινε δοκιμή απομάκρυνσης ξένων φάσεων, όπως και στα υμένια BFO, με έκπλυση σε 10% αραιωμένο ΗΝΟ<sub>3</sub>. Η πρώτη προσπάθεια ήταν για 40min σε 10% αραιωμένο ΗΝΟ3 που έδειξε να μην απομακρύνονται οι ξένες φάσεις και για αυτό το λόγο ακολούθησε και δεύτερη παραμονή του δείγματος σε 10% αραιωμένο ΗΝΟ3 αυτή τη φορά για 24h όπου η φάση του οξειδίου του βισμουθίου απομακρύνθηκε αλλά όχι πλήρως (ένθετο). Γενικότερα η απομάκρυνση των ξένων φάσεων είναι πολύ πιο εύκολο να πραγματοποιηθεί σε υμένια σε σχέση με το μαζικό υλικό.



**Σχήμα 4.2.3.2**: BiFeO<sub>3</sub> για 40min (μαύρη γραφική) και για 24h (κόκκινη γραμμή) σε 10% diluted HNO<sub>3</sub>.

Η μαγνητική δομή είναι σταθερά αντισιδηρομαγνητική τύπου-G ανεξάρτητα από το ποσοστό νόθευσης έτσι φαινόμενα πόλωσης ανταλλαγής θα μπορούν κατ' αρχήν να παρατηρηθούν τόσο στο αρχικό υλικό όσο και στα νοθευμένα. Ωστόσο μόνο για χαμηλά ποσοστά νόθευσης όπου διατηρείται ο σιδηροηλεκτρικός χαρακτήρας μπορούμε να έχουμε ταυτόχρονα και ηλεκτρική λειτουργικότητα. Βασική προϋπόθεση είναι να ικανοποιούνται οι συνθήκες για μαγνητική σύζευξη ανταλλαγής στην διεπιφάνεια BFO/σιδηρομαγνήτη.



**Σχήμα 4.2.3.3:** Βρόχοι υστέρησης υμενίου BFO που οφείλονται σε παρουσία παρασιτικής φάσης εξαφερρίτη.

Σε μερικές περιπτώσεις στα υμένια παρατηρήθηκαν παρασιτικές φερριτικές φάσεις με χαρακτηριστικά αυτών που παρατηρούνται και στο μαζικό υλικό, αλλά δεν παρατήθηκαν φαινόμενα πόλωσης ανταλλαγής (κατόπιν ψύξεως υπό πεδίο). Αυτό δείχνει ότι οι παρασιτικές φάσεις αυτές δεν αναπτύσσονται έτσι ώστε να υπάρχει αρκετά μεγάλη διεπιφάνεια με την κύρια φάση BFO, δηλαδή αναπτύσσονται πιθανώς σε νησίδες<sup>6</sup> κατά μήκος του υποστρώματος. Ασθενή φαινόμενα πόλωσης ανταλλαγής λήφθηκαν ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου ενός οξειδωμένου υμενίου σιδήρου πάχους 20nm ανεπτυγμένο πάνω σε υμένιο BFO πάχους 125nm μετά από ψύξη από τους 400°C σε μαγνητικό πεδίο 1kOe, εφόσον σε αυτή την περίπτωση η διεπιφάνεια μεταξύ των δυο φάσεων είναι εκτεταμένη. Συγκεκριμένα επιτεύχθηκε πόλωση ανταλλαγής της τάξης των 50Oe.



**Σχήμα 4.2.3.4:** Βρόχος υστέρησης σε θερμοκρασία δωματίου ενός οζειδωμένου υμενίου Fe πάχους 20nm που έχει εναποτεθεί πάνω σε υμένιο BiFeO<sub>3</sub> πάχους 125nm μετά από ψύζη από τους 400°C σε μαγνητικό πεδίο 1KOe.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Ανάπτυξη σε νησίδες (ανάπτυξη τύπου Volmer-Weber): τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα μεταξύ τους από ότι με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται νησίδες (islands) ατόμων του εναποθέτη οι οποίες καθώς περνά ο χρόνος μεγαλώνουν μέχρι που αρχίζει η συνένωσή τους [22].

#### 🕮 Βιβλιογραφία

- 1. P Fischer et al., "Temperature dependence of the crystal and magnetic structure of BiFeO<sub>3</sub>", Phys. C: Solid St. Phys., 13, 1931-40, 1980.
- I.O. Troyanchuk et al., "Structural and magnetic phases of Bi<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (A=Sr, Pd) perovskites", Phys. J. B 73, 375–381, 2010.
- **3.** J. Rodriguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", Physica B 192, 55-69, 1993.
- Anthony J. Williams et al., "High-temperature orbital, charge and structural phase transitions in the cation-ordered manganites TbBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and YBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>", Phys. Rev. B 72, 184426 2005.
- MasatomoYashima et al., "High-temperature phase transition in lanthanum titanate perovskite La<sub>0.68</sub>(Ti<sub>0.92</sub>,Nb<sub>0.08</sub>)O<sub>3</sub>", Chemical Physics Letters 375, 240–246, 2003.
- **6.** R. D. Shannon, "Thickness dependent magnetism and spin-glass behaviors in compressively strained BiFeO<sub>3</sub> thin films", ActaCryst. A 32, 751, 1976.
- 7. Patrick M. "Octahedral tilting in perovskites II structure stabilizing forces", Woodward ActaCryst. B 53, 44-66, 1997.
- Ph. Boullay et al., "Incommensurate nuclear and magnetic structure of the oxygendeficient perovskites (Ba<sub>2-3x</sub>Bi<sub>3x-1</sub>) (Fe<sub>2x</sub>Bi<sub>1-2x</sub>)O<sub>2+3/2x</sub> (0.43≤x≤0.50)", Journal of Solid State Chemistry 147, 450, 1999.
- **9.** I. Sosnowska et al., "Crystal structure and spiral magnetic ordering of BiFeO<sub>3</sub> doped with manganese", Appl. Phys. A 74, S1040–S1042, 2002.
- L.Y. Wang et al., "The magnetic properties of polycrystalline Bi<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> ceramics", Journal of Alloys and Compounds 469, 1–3, 2009.
- Bohdan Kundys et al., "Magnetic field induced ferroelectric loop in Bi<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>FeO<sub>3-δ</sub>", Appl. Phys. Lett.92, 112905, 2008.
- **12.** Xiaoding Qi et al., "Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO<sub>3</sub>", Appl. Phys. Lett. 86, 062903, 2005.
- V. A. Khomchenko et al., "Synthesis and multiferroic properties of Bi<sub>0.8</sub>A<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> (A=Ca, Sr, Pb) ceramics", Appl. Phys. Lett. 90, 242901, 2007.
- 14. Rajasree Das and KalyanMandal, "Effect of barium substitution on ferroelectric and magnetic properties of bismuth ferrite", IEEE transactions on magnetics 47, 4054, 2011.
- **15.** Woochul Kim et al., "Mossbauer study of a polycrystalline multiferroic Ba-doped BiFeO<sub>3</sub> compound", Journal of the Korean Physical Society 56, 607, 2010.
- **16.** L.Y. Wang et al., "The magnetic properties of polycrystalline Bi<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>", Journal of Alloys and Compounds 469, 1–3, 2009.
- V. A. Khomchenko et al., "Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb and Ba substitution on the crystal structure and multiferroic properties of the BiFeO<sub>3</sub> perovskites", J. Appl. Phys. 103, 024105 2008.

- Pai Li et al., "Effect of nonmagnetic alkaline-earth dopants on magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films", J. Appl. Phys. 110, 033922, 2011.
- V. V. Lazenka et al., Weak ferromagnetism in La-doped BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin films", J. Appl. Phys. 111, 123916, 2012.
- **20.** V.A.Khomchenko et al., "Doping strategies for increased performance in BiFeO<sub>3</sub>", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321, 1692–1698, 2009.
- P Fischer et al., "Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO<sub>3</sub>", Phys. C: Solid St. Phys., 13, 1931-40, 1980.
- **22.** «Τεχνολογία λεπτών υμενίων και επιφανειών», Σ. Λογοθετίδης, Τυπογραφείο Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2006.

# Κεφάλαιο 5

#### 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η μελέτη μας εστιάσθηκε στην σύνθεση και τον χαρακτηρισμό μαγνητοηλεκτρικών υμενίων. Τέτοια υλικά που συνδυάζουν ηλεκτρική με μαγνητική λειτουργικότητα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για χρήση τους σε διατάξεις που θα επιτρέπουν τον ηλεκτρικό έλεγχο της μαγνητικής κατάστασης. Η δυνατότητα ηλεκτρικού χειρισμού της μαγνητικής κατάστασης μέσω τάσεων, και όχι ρευμάτων ή μαγνητικών πεδίων, ανοίγει νέες δυνατότητες σε εφαρμογές μόνιμων μνημών υψηλής πυκνότητας και χαμηλής κατανάλωσης.

Η εναπόθεση έγινε με RF magnetron sputtering. Αυτή η τεχνική έχει το πλεονέκτημα ότι είναι κατάλληλη για βιομηχανική παραγωγή, αλλά από την άλλη πλευρά μπορεί να εμφανίσει πολλά προβλήματα όσον αφορά την στοιχειομετρική μεταφορά υλικών σε μορφή οξειδίων. Αυτό οφείλεται στο ότι η παρουσία αρνητικών ιόντων οξυγόνου στον θάλαμο έχει σαν αποτέλεσμα αυτά να επιταχύνονται προς την άνοδο και επομένως να βομβαρδίζουν το σχηματιζόμενο υμένιο και να αλλοιώνουν την στοιχειομετρία. Αυτό είναι ιδιαίτερα κρίσιμο για υλικά που περιλαμβάνουν πτητικά άτομα (όπως το Bi). Έτσι διαπιστώθηκε ότι δεν ήταν δυνατό να επιτευχθεί η ανάπτυξη υμενίων παρουσία αερίου οξυγόνου (παράλληλα με το αργό) στον θάλαμο, ώστε είναι δυνατή η ανάπτυξη επιταξιακών υμενίων με επιτόπου κρυστάλλωση. Ένα επιπλέον, συνακόλουθο, πρόβλημα ήταν η αλλοίωση της επιφάνειας των στόχων, καθώς και η εμφάνιση ρωγμών μετά από ορισμένους κύκλους ψύξης-θέρμανσης που αντιστοιχούν στην εναπόθεση. Η μέθοδος που ακολουθήσαμε ήταν η μετέπειτα της εναπόθεσης θερμική επεξεργασία των υμενίων σε διάφορες θερμοκρασίες 400-700°C. Το πλεονέκτημα σε αυτή την περίπτωση είναι ότι τα υμένια υπό τις ίδιες συνθήκες μπορούν να εναποτεθούν σε πολλά είδη υποστρωμάτων τεχνολογικής σημασίας (wafers πυριτίου, στρώματα λευκόχρυσου, ύαλοι κλπ) και έτσι η μέθοδος μπορεί να έγει ευρεία εφαρμογή.

Η βέλτιστη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας είναι 600°C ενώ υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν στο σχηματισμό ανεπιθύμητων φάσεων όπως πυριτικό βισμούθιο, οξείδιο του βισμουθίου και σε ορισμένες άλλες περιπτώσεις φερρίτες όπως Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Λεπτά υμένα πάγους 20nm που εναποτέθηκαν με αργό ρυθμό σε μεγάλη απόσταση στόχου-υποστρώματος παρουσιάζουν προτιμητέο προσανατολισμό του άξονα της ψευδικυβικής κυψελίδας κάθετα στο υπόστρωμα αλλά ο σχηματισμός του BFO εξαρτάται πολύ έντονα από τις συνθήκες ιοντοβολής (όπως ρυθμός, θερμοκρασία εναπόθεσης, απόσταση στόχου υποστρώματος, πίεση αέριου μίγματος εργασίας) όσο και από τη θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας. Σε παχύτερα υμένια που σχηματίζονται όταν το υπόστρωμα τοποθετείται κοντά στο στόχο (d=2'') ο σχηματισμός του BFO είναι σταθερός δηλαδή η φάση μπορεί να ληφθεί μέσα σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών αλλά τα υμένια δεν εμφανίζουν συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Μια μέθοδος για την διόρθωση της στοιγειομετρίας είναι εναπόθεση από δύο πηγές BiFeO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Για τη μείωση των ρευμάτων διαρροής που αποτελούν ένα περιοριστικό παράγοντα στην εφαρμογή αυτών των υλικών ως σιδηροηλεκτρικών χρησιμοποιήθηκε νόθευση με ιόντα Ba, Ca, Sr και La. Τα καλύτερα αποτελέσματα, δηλαδή αυτά με το χαμηλότερο ρεύμα διαρροής, λήφθησαν για υποκαταστάσεις με Sr και Ca. Βέβαια η ανάπτυξη πολυκρυσταλλικών υμενίων έχει το πλεονέκτημα της γενικότητας της χρήσης σε

διάφορα υποστρώματα, όμως η ανάπτυξη επιταξιακών δίνει την δυνατότητα της προσαρμογής των ιδιοτήτων τους με βάση την ελαστική παραμόρφωση λόγω του υποστρώματος. Είναι πολύ χαρακτηριστικό το πρόσφατο παράδειγμα της επίτευξης γιγαντιαίας πόλωσης (130 μC/cm<sup>2</sup>) σε υμένια BiFeO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> στα οποία επιτεύχθηκε φάση με υψηλή τετραγωνική παραμόρφωση c/a~1.24 λόγω της θλιπτικής επιταξιακής μηχανικής τάσης λόγω πλεγματικής ασυμφωνίας (4.5%) [J. X. Zhang et al. PRL 107, 147602, 2011]. Τα υμένια αυτά αναπτύχθηκαν με παλμικό Laser μια τεχνική που είναι προσφορότερη για οξείδια σε σχάση με το sputtering.

Από την άλλη πλευρά ενδιαφέροντα φαινόμενα μαγνητοηλεκτρικής σύζευξης έχουν παρατηρηθεί τελευταία και σε μεταλλικά πολυστρωματικά υμένια με εφαρμογές σαν μαγνητικές επαφές σήραγγος (MTJs) κάθετης ανισοτροπίας. Πρόκειται για επαφές σήραγγος (MTJs) με σιδηρομαγνητικά ηλεκτρόδια, που έχουν εύκολο άξονα μαγνήτισης κάθετο στα υποστρώματα. Αυτές παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι έχουν τη δυνατότητα να πραγματοποιήσουν την επόμενη γενιά μόνιμων μη-πτητικών μνημών υψηλής πυκνότητας σε ολοκληρωμένα κυκλώματα με υψηλή θερμική σταθερότητα και χαμηλό κρίσιμο ρεύμα [1-3]. Σαν μόνιμες μνήμες αναφέρονται αυτές που μπορούν να συγκρατούν τα δεδομένα ακόμα και όταν η συσκευή δεν τροφοδοτείται από ηλεκτρική ισχύ [4-5]. Συμβατικά για την επίτευξη κάθετης ανισοτροπίας, ένα πλήθος από συστήματα υλικών έχουν μελετηθεί ως ηλεκτρόδια, τα οποία περιλαμβάνουν σπάνιες γαίες/κράματα μετάλλων μετάβασης [6-7] Co/(Pd/Pt), μέταλλα δομής L1<sub>0</sub> (Co, Fe)-Pt [3,8-9] καθώς και πολυστρωματικά Co/(Pd,Pt) [1,10-12]. O S.Ikeda και συνεργάτες [19] για παράδειγμα χρησιμοποίησαν κάθετη διεπιφανειακή ανισοτροπία ανάμεσα στα σιδηρομαγνητικά ηλεκτρόδια και του υλικού του στρώματος φραγμού σε CoFeB/MgO, ένα σύστημα που υιοθετήθηκε ευρέως για τη παραγωγή γιγαντιαίας μαγνητοαντίστασης σήραγγος σε αναλογία με τις MTJs εντός του επιπέδου ανισοτροπίας [17-18]. Ωστόσο κανένα από αυτά τα συστήματα μέχρι σήμερα δεν είναι ικανό να συνδυάσει υψηλή θερμική σταθερότητα σε νανοδιαστάσεις, χαμηλό ρεύμα αντιστροφής της μαγνήτισης και υψηλή μαγνητοαντίσταση σήραγγος.

Ο Α. Rajanikanth και συνεργάτες [21] μελέτησαν τις μονοκρυσταλλικές μαγνητικές επαφές σήραγγος της μορφής V/Fe<sub>(0.7nm)</sub>/MgO<sub>(1.2Nm)</sub>/Fe<sub>(20nm)</sub>. Στόχος τους ήταν να προσδιοριστεί ποσοτικά η επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου στη διεπιφανειακή μαγνητική ανισοτροπία του συστήματος Fe/MgO/Fe. Τα δυο στρώματα Fe έχουν διαφορετικά πάχη. Το άνω λεπτό στρώμα Fe έχει κάθετη μαγνητική ανισοτροπία (PMA) ενώ το παχύ στρώμα Fe λειτουργεί ως αισθητήρας για τις αλλαγές της μαγνητικής ανισοτροπίας.



**Σχήμα 5.1:** Σχηματική αναπαράσταση σήραγγος της μορφής  $V/Fe_{(0.7nm)}/MgO_{(1.2Nm)}/Fe_{(20nm)}$  με μονοκρυσταλλικές μαγνητικές επαφές [21].



**Σχήμα 5.2:** Ενεργή διεπιφανειακή ανισοτροπία, K<sub>s</sub><sup>eff</sup>, συναρτήσει της τάσης πόλωσης σε μαγνητικές επαφές σήραγγος (MTJ) V/Fe/MgO/Fe [21].

Από -300mV σε +50mV η διεπιφανειακή ανισοτροπία, Ks, μένει σταθερή οπότε η ανισοτροπία δεν επηρεάζεται από τη τάση. Πάνω από +50mV παρατηρείται μια γραμμική μεταβολή της Ks από τα θετικά (\_|\_ στο επίπεδο ανισοτροπίας) στα αρνητικά (// στο επίπεδο ανισοτροπίας).



Σχήμα 5.3: a) Μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει του πεδίου μόνο για το μαλακό στρώμα V/Fe/MgO και εφαρμοζόμενο πεδίο κάθετα και παράλληλα στο επίπεδο του δείγματος. b) Παρόμοια μέτρηση για ολόκληρη τη στοιβάδα συμπεριλαμβανομένου του άνω σκληρού στρώματος Fe/Co [21].

Επιπλέον η μνήμη μαγνητοαντίστασης τυχαίας προσπέλασης (MRAM-Magnetoresistive random access memory) [22] αξιοποιεί την επίδραση μεταφοράς στροφορμής (STT [22-23]) [24-26] η οποία παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον ως μια υποψήφια μόνιμη μνήμη [4-5]. Συνδυάζει πλεονεκτήματα όπως υψηλή ταχύτητα, απουσία αστάθειας (nonvolatility) [27-31], υψηλή πυκνότητα και υψηλή αντοχή σε μια ενιαία τεχνολογία επέκτασης μνήμης. Μαγνητικές επαφές σήραγγος (MTJs) βασισμένες σε MgO έχουν αναδειχθεί ως οι κύριοι υποψήφιοι για STT-MRAM bits [30], προσφέροντας υψηλή μαγνητοαντίσταση σήραγγος TMR και γινόμενο περιοχής-αντίστασης συμβατά με την ανάγνωση και την εγγραφή σε ημιαγωγούς οξειδίου του μετάλλου τεχνολογίας CMOS. Μια σημαντική πρόκληση για την ανάπτυξη των MTJs που πρέπει να ξεπεραστεί για να εξασφαλιστεί βιωσιμότητα καθώς και αύξηση της απόδοσης της τεχνολογίας αυτής είναι η μείωση του ρεύματος εγγραφής που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η επαγόμενη από αυτό αντιστροφή της μαγνήτισης. Ένα μεγάλο ρεύμα αντιστροφής αυξάνει το μέγεθος της κρυσταλλολυχνίας (transistor) που απαιτείται για τη λειτουργία της εγγραφής, περιορίζοντας τη πυκνότητα της μνήμης, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η τάση εγγραφής επηρεάζοντας τις ενεργειακές απώλειες κατά το χρόνο ζωής της συσκευής.

Τα μαγνητοηλεκτρικά φαινόμενα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στη επέκταση των σπιντρονικών εφαρμογών από το πεδίο των αισθητήρων σε αυτό των ενεργοποιητών. Σήμερα παρότι τα σπιντρονικα<sup>7</sup> έχουν αναδειχθεί ως ένα πεδίο επιστήμης και τεχνολογίας στο οποίο το σπιν του ηλεκτρονίου είναι άμεσα αξιοποιήσιμο υπάρχουν πολύ λίγα ενεργά συστήματα (δηλαδή ενεργοποιητές σε αντίθεση με αισθητήρες) που εκμεταλλεύονται τα spintronics. Τέτοια συστήματα λειτουργούν με ηλεκτρικό ρεύμα ενεργοποίησης που απαιτεί μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας από το ηλεκτρικό πεδίο (Ε) που χρησιμοποιείται για την ενεργοποίηση των συνήθη ηλεκτρικών κυκλωμάτων ή ηλεκτρομηχανικών. συστημάτων. Αντίθετα εφαρμογές σαν αισθητήρες έχουν ευρύτατη εμπορική επιτυχία Παραδείγματα αποτελούν η γιγαντιαία μαγνητοαντίσταση και αισθητήρες μαγνητοαντίστασης σήραγγος, που χρησιμοποιούνται σε κεφαλές ανάγνωσης σκληρών δίσκων, αποτελούν και τα δύο παραδείγματα για spintronics εφαρμογές. Ενεργοποίηση μαγνητικών ιδιοτήτων με μαγνητικό πεδίο έχει βρεθεί στο ημιαγώγιμο σύστημα (Ir,Mn)As στο οποίο η θερμοκρασία Curie, T<sub>c</sub>, κυμαίνεται από 1Κ κάτω από τάση 125Volt που αντιστοιχεί σε ηλεκτρικό πεδίο περίπου 1.6×10<sup>8</sup>V/m [32-33]. Ωστόσο οι πιθανές εφαρμογές αυτού του φαινομένου περιορίζονται λόγω της γαμηλής Τ<sub>c</sub> των μαγνητικών ημιαγωγών (<<RT). Η πρόσφατη αναβίωση υλικά ενδιαφέροντος σε πολυσιδηρικά όπου πιεζοηλεκτρισμός και σιδηροηλεκτρισμός μπορούν να συνυπάρχουν αποτελούν επίσης στόχο για πρακτικές εφαρμογές [34-35]. Σε αυτή τη περίπτωση η παραμόρφωση της δομής των υλικών υπό ένα πεδίο Ε οδηγεί σε τροποποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων και το αντίστροφο. Και πάλι αυτή η εφαρμογή είναι περιορισμένη σε μονοφασικά πολυσιδηρικά χαμηλών θερμοκρασιών.

Ο Martin Weisheit και συνεργάτες [36] διαπίστωσαν ότι ένα μεγάλο ηλεκτρικό πεδίο στην επιφάνεια ενός σιδηρομαγνητικού μετάλλου αναμένεται να αλλάξει σημαντικά τη πυκνότητα των ηλεκτρονίων του. Συγκεκριμένα παρατήρησαν ότι οι εγγενείς μαγνητικές ιδιότητες του μετάλλου, οι οποίες θεωρούνται συνήθως ως δεδομένες και σταθερές, θα επηρεαστούν. Ωστόσο αυτό προϋποθέτει ότι η επιφάνεια έχει ισχυρή επίδραση στις ιδιότητες του υλικού όπως π.χ. συμβαίνει στη περίπτωση των πολύ λεπτών υμενίων. Απέδειξαν επίσης ότι η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία των ενδομεταλλικών ενώσεων FePt και FePd μπορεί να τροποποιηθεί αναστρέψιμα από ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο όταν βυθίζεται σε ένα ηλεκτρολύτη. Μια αλλαγή τάσης από -6Volt για πάχος υμενίων 2nm αλλάζει το συνεκτικό πεδίο -4.5 και

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Spintronics είναι μια κατηγορία διατάξεων που χρησιμοποιούν το σπιν και το φορτίο για την επεξεργασία και αποθήκευση πληροφοριών [37].

1% για FePt και FePd αντίστοιχα. Η δομή της συσκευής τους είναι γενική και μπορεί να εφαρμοστεί για το χαρακτηρισμό όλων των συστημάτων λεπτών υμενίων.



Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρολυτικής κυψελίδας, που παρασκεύασαν ο Martin Weisheit και συνεργάτες [36], η οποία περιλαμβάνει υμένιο FePt ή FePd εντός ενός εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου Η. Η πιθανή κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου Ε λόγω του πιθανού δυναμικού U δείχνεται από τη κόκκινη γραμμή. Η πιθανή πτώση του δυναμικού στη πλευρά του ηλεκτροδίου της Pt είναι πολύ χαμηλότερη (σε σύγκριση με εκείνες στην επιφάνεια του δείγματος) ως συνέπεια της μεγάλης επιφάνειας του ηλεκτροδίου Pt.



Σχήμα 5.6: α)αλλαγή συνεκτικού πεδίου υμενίων FePt και FePd με εζωτερική τάση για δεδομένα πάχη και b)αλλαγή περιστροφής Kerr για πάχος υμενίου FePt 2nm σε σχέση με τη τιμή -400mV, οι μπάρες σφάλματος δείχνουν τη στατιστική διακύμανση των μετρήσεων [36].

Σημαντικά ζητήματα για την επίτευξη του επόμενου τεχνολογικού στόχου, στα spintronics, αφορούν την περαιτέρω μείωση στις πλευρικές διαστάσεις για να αυξηθεί η χωρητικότητα αποθήκευσης δεδομένων καθώς επίσης και να μειωθεί η κατανάλωση ενέργειας. Η αύξηση της πυκνότητας του bit [37] στα μέσα εγγραφής απαιτεί τη χρήση υλικών με μαγάλη κάθετη μαγνητική ανισοτροπία (PMA) για να ξεπεραστεί ο υπερπαραμαγνητικός περιορισμός, με αποτέλεσμα το μαγνητικό πεδίο της κεφαλής εγγραφής να πρέπει να αυξηθεί γεγονός που καθιστά τη εγγραφή [38] πιο δύσκολη [39]. Ως εκ τούτου μια αποτελεσματική μέθοδος είναι απαραίτητη για τη μελέτη της αντιστροφής της μαγνήτισης. Με βάση τις spintronics εφαρμογές το ηλεκτρικό πεδίο θα πρέπει να είναι συμβατό με τους περιορισμούς στο μέγεθος και στη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας ώστε να επιτευχθεί μεγάλη επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στις μαγνητικές ιδιότητες. Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι το συνεκτικό πεδίο, Η<sub>c</sub>, η κάθετη μαγνητική ανισοτροπία (PMA), η μαγνητική ροπή μεταλλικών σιδηρομαγνητικών λεπτών υμενίων είναι ευαίσθητα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο σε θερμοκρασία δωματίου [40-45].

Ο F. Bonell και συνεργάτες [46] μελέτησαν τις μαγνητικές ιδιότητες των υπέρλεπτων υμενίων FePd και τις διακυμάνσεις τους κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου με μετρήσεις μαγνητοοπτικού φαινομένου Kerr. Η τάξη της δομής L1<sub>0</sub> των FePd παρουσιάζει μετάβαση αναπροσανατολισμένου σπιν με τις μεταβολές του πάχους. Ο εύκολος άξονας μαγνήτισης βρέθηκε να είναι κάθετα στο επίπεδο για πάχος μονοστρωμάτων (MLs) πάνω από 9nm και παράλληλα στο επίπεδο για πάχος μονοστρώματος (ML) κάτω από 9nm. Το συνεκτικό πεδίο, H<sub>c</sub>, η κάθετη μαγνητική ανισοτροπία (PMA) και το σήμα από το μαγνητοσπτικό φαινόμενο Kerr (MOKE) σε κορεσμό ποικίλουν με το εφαρμοζόμενο πεδίο.



Σχήμα 5.7: Εξάρτηση του γινόμενου  $K_{eff} \times t K_{eff} t$  από το πάχος. Η ευθεία προσαρμογή γραμμή είναι γραμμική εζίσωση στην  $K_{eff} = E_{//} - E_{\perp} = K_V - 2\pi M_S^2 + \left(K_{Pd/FePd} + K_{FePd/MgO}\right). H K_{eff} \lambda \eta \phi \theta \eta \kappa \varepsilon$ ανεζάρτητα από τις μετρήσεις VSM και MOKE υποθέτοντας για τις τελευταίες μια μαγνήτισης κόρου 1060 emu/cm3. Ένθετο: βρόχοι MOKE πολικοί ( | ) και διαμήκεις (//) για πάχη, 6.6 (αριστερό ένθετο) και 9Å (δεζιό ένθετο) υμενίων FePd [κάτω από πάγος ML 9nm o εύκολος άξονας μαγνήτισης είναι παράλληλα (και οι δύο καμπύλες που λήφθησαν παράλληλα και κάθετα στο επίπεδο έχουν αμελητέα υστέρηση) στο επίπεδο και για πάνω από πάχος ML 9nm κάθετα στο επίπεδο] κατά τα οποία ο εύκολος άζονας μαγνήτισης είναι είτε παράλληλα (Keff x t<0) είτε κάθετα στο επίπεδο (Keff x t>0) [46].

Τέλος μια ενδιαφέρουσα ιδέα που βασίζεται σε πρόταση του τιμηθέντος με βραβείο Νόμπελ Fert [13] είναι το φαινόμενο φιλτραρίσματος-σπιν από ένα φαινόμενο σήραγγος μέσω ενός μονωτικού σιδηρομαγνητικού στρώματος [14-15]. Η λειτουργία αυτής της διάταξη βασίζεται στην διέλευση σήραγγος ηλεκτρονίων μέσω ενός μονωτικού στρώματος με ύψος φραγμού εξαρτώμενο του σπιν λόγω της μαγνητικής φύσης του τελευταίου. Πολύ υψηλοί συντελεστές spin filtering έχουν βρεθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ενθαρρυντικά αποτελέσματα λήφθησαν [15] από μονωτικά σιδηρομαγνητικά στρώματα πολύ υψηλότερης θερμοκρασίας Curie. Ορισμένα μαγνητικά στρώματα φραγμού έχουν δοκιμαστεί πρόσφατα σε μαγνητικές επαφές σήραγγος (MTJ) που είναι επίσης σιδηροηλεκτρικές, έτσι ώστε οι MTJ να παρουσιάζουν μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα των 4 καταστάσεων αντίστασης που αντιστοιχούν σε παράλληλες και αντιπαράλληλες μαγνητικές διαμορφώσεις και στους δυο προσανατολισμούς της σιδηροηλεκτρικής πόλωσης [16] όπως φαίνεται και στο σχήμα.



**Σχήμα 5.8:** Τέσσερις καταστάσεις αντίστασης ενός φράγματος σήραγγος αποτελούμενο από πολυσιδηρικό στρώμα φραγμού La<sub>0.1</sub>Bi<sub>0.9</sub>MnO<sub>3</sub> μεταξύ ενός σιδηρομαγνητικού ηλεκτροδίου La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> και ενός μη μαγνητικού στρώματος Au. Οι καταστάσεις 1-4 αντιστοιχούν στις μαγνητικές (λευκά βέλη) και ηλεκτρικές (μαύρα βέλη) πολώσεις αντίστοιχα που παρουσιάζονται στο σχήμα δεξιά [13].

#### 🚇 Βιβλιογραφία

- **1.** Mangin, S. et al., "Current-induced magnetization reversal in nanopillars with perpendicular anisotropy", Nature Mater. 5, 210-215, 2006.
- 2. Meng, H et al., "Spin transfer in nanomagnetic devices with perpendicular anisotropy", Appl. Phys. Lett. 88, 172506, 2006.
- **3.** Kishi T. et al., "Lower-current and fast switching of a perpendicular TMR for high speed and high density spin-transfer-torque MRAM", IEDM Tech. Dig. 309-312, 2008.
- 4. http://el.wikipedia.org/wiki/FPGA
- 5. http://el.wikipedia.org/wiki/EEPROM
- Nishimura N. et al., "Magnetic tunnel junction device with perpendicular magnetization films for high-density magnetic random access memory", J. Appl. Phys. 91, 5246-5249, 2002.
- Ohmori H. et al., "Perpendicular magnetic tunnel junction with tunnelling magnetoresistance ratio of 64% using MgO (100) barrier layer prepared at room temperature", J. Appl. Phys. 103, 07A911, 2008.
- Yoshikawa M. et al., "Tunnel magnetoresistance over 100% in MgO-based magnetic tunnel junction films with perpendicular magnetic L10-FePt electrodes", IEEE Trans. Magn. 44, 2573-2576, 2008.
- **9.** Kim G. et al., "Tunnelling magnetoresistance of magnetic tunnel junctions using perpendicular magnetization L10-CoPt electrodes", Appl. Phys. Lett. 92, 172502, 2008.
- **10.** Carvello B. et al., "Sizable room-temperature magnetoresistance in cobalt based magnetic tunnel junctions with out-of-plane anisotropy", Appl. Phys. Lett. 92, 102508, 2008.
- **11.** Park J-H. et al., "Co/Pt multilayer based magnetic tunnel junctions using perpendicular magnetic anisotropy", J. Appl. Phys. 103, 07A917, 2008.
- **12.** Mizunuma K. et al., "MgO barrier-perpendicular magnetic tunnel junctions with CoFe/Pd multilayers and ferromagnetic insertion layers", Appl. Phys. Lett., 95, 232516, 2009.
- **13.** A. Fert, "The origin development and future of spintronics", Nobel Lecture, 2007.
- 14. P. Leclair et al., "Large magnetoresistance using hydrit spin filter devices", Appl. Phys. Lett. 80, 625, 2002.
- **15.** A. V. Ramos et al., "Room temperature spin filtering in epitaxial cobalt-ferrite tunnel barriers", Appl. Phys. Lett. 91, 122107, 2007.
- 16. M. Gajek et al., "Nature materials", Nature Materials 6, 296, 2007.
- **17.** Parkin S. S. P. et al., "Giant tunnel magnetoresistance at room temperature with MgO(100) tunnel barrier", Nature Mater. 3, 862-867, 2004.
- **18.** Yuasa S. et al., "Giant room-temperature magnetoresistance Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions", Nature Mater. 3, 868-871 2004.
- **19.** S. Ikeda et al., "A perpendicular anisotropy CoFeB-MgO magnetic tunnel junction", Nature Mater. 9, 721, 2010.

- **20.** Pedram et al., "Materials, interfaces and structure design towards a memory testbed", APL 98, 112507, 2011.
- **21.** A. Rajanikanth et al., "Magnetic anisotropy modified by electric filed in V/Fe/MgO(001)/Fe epitaxial magnetic tunnel junction", APL 103, 062402, 2013.
- 22. «Σχεδιασμός και προσομοίωση βασικών ψηφιακών κυψελίδων μνήμης για εφαρμογές πολύ μεγάλης κλίμακας ολοκλήρωσης», Νικολάου Ν., 2007.
- 23. «Η ιστορία της μαγνητικής εγγραφής». Πάσχου Α., Ρέστα Ζ., 2009.
- J. C. Slonczewski et al., "Current driven excitation of magnetic multilayers", J. Magn. Magn. Mater. 159, 1995.
- **25.** L. Berger, "Emission of spin waves by a magnetic multilayers traversed by a current", Phys. Rev. B 54, 9353, 1996.
- **26.** J. A. Katine et al., "Current driven magnetization reversal and spin wave excitations in Co/Cu/Co pillars", Phys. Rev. Lett. 84, 3149, 2000.
- **27.** S. S. P. Parkin et al., "Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers", Nature Mater. 3, 862, 2004.
- **28.** S. Ikeda et al., "Magnetic tunnel junctions for spintronics memories and beyond", IEEE Trans. Electron Devices 54, 991, 2007.
- **29.** S. Assefa et al., "Fabrication and characterization of MgO-based magnetic tunnel sunctions for spin momentum transfer switching", J. Appl. Phys. 102, 063901, 2007.
- **30.** Y. Huai et al., "Observation of spin-transfer switching in deep submicron-sized and low resistance magnetic tunnel junctions", Appl. Phys. Lett. 84, 3118, 2004.
- **31.** E. Chen et al., "Advances and future prospects of SST-RAM", IEEE Trans. Magn. 46, 1873, 2010.
- 32. H. Ohno et al., "A window on the future of spintronics", Nature 9, 952-954, 2010.
- **33.** D. Chiba et al., "Electrical manipulation of magnetization reversal in a ferromagnetic semiconductor", Science 301, 943, 2003.
- **34.** J. Hemberger et al., "Relaxor ferroelectricity and colossal magneto capacitive coupling in ferromagnetic CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>", Nature 434, 364, 2005.
- **35.** N. Hur et al., "Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields", Nature 429, 392, 2004.
- **36.** Martin Weisheit et al., "Electric field-induced modification of magnetism in thin-films ferromagnets", Science 315, 349, 2007.
- **37.** "Spintronics", Ζούλης Γ, 2004.
- 38. <u>www.nanoyou.eu</u>
- **39.** C. Chappert et al., "The emergence of spin electronics in data storage", Nature Mater. 6, 813, 2007.
- **40.** T. Maruyama et al., "Large voltage-induced magnetic anisotropy change in a few atomic layers of iron", Nat. Nanotechnol. 4, 158, 2009.

- **41.** Y. Shiota et al., "Voltage-assisted magnetization switching in ultrathin Fe<sub>80</sub>Co<sub>20</sub> alloy layers", Appl. Phys. Express 2, 063001, 2009.
- **42.** M. Zhernenkov et al., "Electric-field modification of magnetism in a thin CoPd film", Phys. Rev. B 82, 024420, 2010.
- **43.** T. Nozaki et al., "Quantitative evolution of voltage-induced magnetic anisotropy change by magnetoresistance measurement", Appl. Phys. Lett. 96, 022506, 2010.
- M. Endo et al., "Electric-field effect on thinckness dependent magnetic anisotropy of sputtered MgO/Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>/Ta structure", Appl. Phys. Lett. 96, 212503, 2010.
- **45.** T. Zhou et al., "Manipulation of magnetism by electrical field in a real recording system", Appl. Phys. Lett. 96, 012506, 2010.
- **46.** F. Bonell et al., "Large change in perpendicular magnetic anisotropy induced by an electric field in FePd ultrathin films", APL 98, 232510, 2011.

## <u>Παρουσιάσεις σε συνέδρια</u>

- Συμμετοχή στις εργασίες του 8th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN11) που πραγματοποιήθηκε στη Θεσσαλονίκη 12-15 Ιουλίου 2011 με αφίσα: «Sputter Deposited Bismuth Ferrite Films and Their Exchange Biasing Properties», N. Siadou, I. Panagiotopoulos, T. Bakas, N. Kourkoumelis.
- Συμμετοχής στις εργασίες του 20th International Conference on Soft Magnetic Materials (SMM-20) που διεξήχθη στο Kos International Conference Center (KICC) στη νήσο Κω στις 18–22 Σεπτεμβρίου 2011 με αφίσα: «Sputter Deposition of BiFeO<sub>3</sub> Films», N. Siadou, I. Panagiotopoulos, T. Bakas, N. Kourkoumelis.
- Συμμετοχή στις εργασίες του XXVIII Panhellenic Conference on Solid State Physics & Materials Science που πραγματοποιήθηκε στη Πάτρα 23– 26 Σεπτεμβρίου 2012 με αφίσα: «Magnetism and Crystal structure of Badoped BiFeO<sub>3</sub> film and powder samples», N. Siadou, I. Panagiotopoulos, T. Bakas, N. Kourkoumelis, G. Litsardakis.

### Δημοσιεύσεις

- "A simple approach to the First Order Reversal Curves (FORC) of twophase magnetic systems", J. Magn. Magn. Mater. Vol.323 page 2148-2153 (2011).
- "Electric and Magnetic Properties of Sputter Deposition BiFeO3 Films", Hindawi Publishing Corporation, Advances in Materials Science and Engineering, (2013).