

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ



**University of Crete
Department of Physics**



**Institute of Electronic
Structure and Laser**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΑΦΩΝ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΗΣ
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΝΑΝΟΝΗΜΑΤΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Μανασή Αποστολία
Επιβλέπων : Δρ. Γεώργιος Δεληγεώργης
Ηράκλειο, Οκτώβριος 2020

Πίνακας περιεχομένων

1. Περίληψη.....	4
2. Εισαγωγή.....	5
2.1. Εισαγωγή στους αισθητήρες θερμοκρασίας.....	5
2.2. Περίληψη του πεδίου.....	7
2.3. Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα.....	7
3. Θεωρία.....	8
3.1. Άνθρακας, δομή.....	8
3.2. Νανοσωλήνες άνθρακα.....	10
3.3. Τύποι CNT.....	12
3.3.1. Μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα.....	12
3.3.2. Πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα.....	13
3.4. Μέθοδοι ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα.....	13
3.4.1. Μέθοδος εκκένωσης τόξου(arc-discharge).....	14
3.4.2. Εξάχνωση με laser (laser ablation).....	15
3.4.3. Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD).....	16
3.5. Ηλεκτρικές ιδιότητες των CNTs.....	17
3.5.1. Επαφές Μετάλλου - CNT.....	19
3.5.2. Επαφές Schottky.....	20
3.5.3. Ωμικές επαφές.....	22
4. Μεθοδολογία.....	24
4.1. Τεχνικές κατασκευής ολοκληρωμένων.....	24
4.1.1. Λιθογραφία.....	24
4.1.2. Επιμεταλλωση.....	25
4.1.3. Απόξεση με χημεία πλασματος RIE (Reactive Ion Etching).....	26
4.1.4. Θερμική ανόπτηση (Thermal annealing).....	27
4.1.5. Προεργασία με πλάσμα (Plasma pre-treatment).....	29
4.2. Διαδικασία κατασκευής δειγμάτων μελέτης επαφών.....	29
4.3. Τεχνικές μέτρησης.....	31
4.3.1. Μέθοδος χαρακτηρισμού επαφών (TLM).....	31
5. Πειραματικές μετρήσεις.....	33
5.1. Ποιότητα ωμικών επαφών με φωτορητίνη.....	33
5.1.1. Αντίσταση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ανόπτησης.....	36
5.1.2. Αντίσταση σε συνάρτηση με την προεργασία.....	38
5.2. Ποιότητα ωμικών επαφών με ρητίνη ηλεκτρονίων.....	42
5.2.1. Αντίσταση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ανόπτησης.....	43
5.2.2. Αντίσταση σε συνάρτηση με την προεργασία.....	45
5.3. Αντίσταση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.....	49
5.3.1. Αντίσταση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ημιαγωγικά CNT.....	50
5.3.2. Αντίσταση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία μεταλλικά CNT.....	52
5.3.3. Σύγκριση εξάρτησης με τη θερμοκρασία / ευαισθησία αισθητήρα.....	54
6. Συμπεράσματα – μελλοντικά βήματα.....	56
6.1. Σύνοψη αποτελεσμάτων.....	56
6.2. Μελλοντικά βήματα.....	57

7. Βιβλιογραφία.....59

1. Περίληψη

1. Στην παρούσα εργασία σκοπός είναι η μελέτη και η βελτιστοποίηση της ευαισθησίας στις μεταβολές θερμοκρασιών, διατάξεων που αποτελούνται από ανθρακικούς νανοσωλήνες (Carbon nanotubes, CNTs). Αρχικά μελετήσαμε τις ωμικές επαφές μετάλλου-CNTs (σε αυτό το στάδιο τα CNTs που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ημιαγώγιμα). Κατασκευάστηκαν δείγματα με διαφορετικά είδη λιθογραφίας (φωτολιθογραφία και λιθογραφία με δέσμη ηλεκτρονίων) στα οποία εφαρμόστηκαν τεχνικές καθαρισμού προκειμένου να απομακρυνθούν ρύποι από την επιφάνεια των CNTs. Μελετήθηκε η επίδραση της εφαρμογής πλάσματος οξυγόνου πριν την εναπόθεση του μετάλλου καθώς επίσης και η επίδραση της θερμικής ανόπτησης υπο συνθήκες ατμόσφαιρας αργού/υδρογόνου (Ar/H₂) σε θερμοκρασίες 100°C, 200°C, 300°C, 400°C και 500°C, μετά την ολοκλήρωση της κατασκευής των δειγμάτων. Τα μεγέθη που εξάγαμε από τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό ήταν η αντίσταση επαφής και η επιφανειακή αντίσταση των CNTs. Έπειτα από την ολοκλήρωση της διερεύνησης της καλύτερης μεθόδου κατασκευής και τεχνικής καθαρισμού των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα για την δημιουργία νέων δειγμάτων. Τα δείγματα διέφεραν μεταξύ τους ως προς το είδος CNTs που διέθεταν. Σε αυτό το στάδιο κατασκευάστηκαν δείγματα με μεταλλικά CNTs καθώς επίσης και δείγματα με ημιαγώγιμα CNTs. Έπειτα ακολούθησε ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων σε θερμοκρασίες 15°C – 55°C και μετά τα δείγματα ανοπτήθηκαν στην βέλτιστη θερμοκρασία που προέκυψε από το προηγούμενο στάδιο. Μετά την θερμική ανόπτηση στην επιθυμητή θερμοκρασία έγινε πάλι ηλεκτρικός χαρακτηρισμός και των δυο δειγμάτων σε θερμοκρασίες 15°C – 55°C. Τέλος προκειμένου να προσδιοριστεί η ευαισθησία των CNTs στις θερμοκρασιακές μεταβολές κατασκευάστηκαν διαγράμματα $\Delta R/R_0-T$ για πριν και μετά την ανόπτηση. Με αυτόν τον τρόπο μαζί με τον προσδιορισμό της ευαισθησίας σε θερμοκρασιακές μεταβολές ελέγχθηκε και η αποδοτικότητα των τεχνικών καθαρισμού που ακολούθηθηκαν.

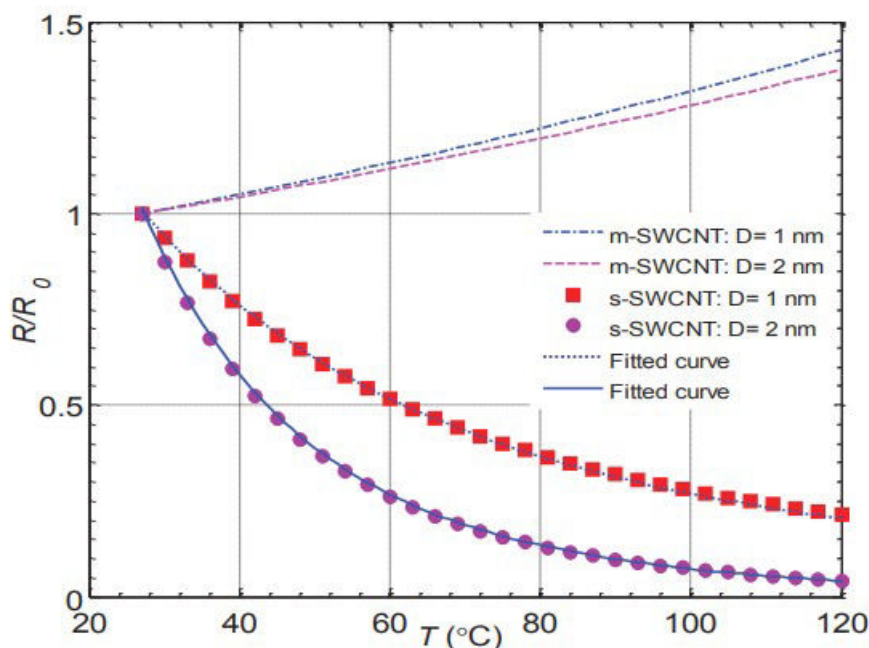
2. Εισαγωγή

2.1. Εισαγωγή στους αισθητήρες θερμοκρασίας

Έπειτα από την εφεύρεση τους τα CNTs έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή λόγω των μηχανικών, ηλεκτρικών και οπτικών τους ιδιοτήτων. Έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές όπως αισθητήρες αερίων, βιοαισθητήρες, ως κανάλια τρανζίστορ κ.ά. Στις περισσότερες δημοσιεύσεις οι αναφορές για την ηλεκτρική συμπεριφορά των CNTs περιορίζονται στην ανάλυση της, σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο σε κάποιες εφαρμογές είναι απαραίτητη η γνώση της εξάρτησης της ηλεκτρικής συμπεριφοράς σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Προκειμένου να καλυφθούν αυτές οι τεχνολογικές ανάγκες έγινε απαραίτητη η μελέτη της εξάρτησης της αντίστασης από την θερμοκρασία¹.

Η εξάρτηση της αντίστασης ενός CNT από την θερμοκρασία ποικίλει ανάλογα με τον τύπο του CNT (armchair, chiral, zig zag), τις διαστάσεις του (μήκος, διάμετρος), τα δομικά του ελαττώματα και τις προσμίξεις που έχει υποστεί.

Η σημαντικότερη διάκριση για την μελέτη εξάρτησης θερμοκρασίας – αντίστασης είναι ο διαχωρισμός τους σε μεταλλικά και ημιαγωγικά. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές η αντίσταση των μεταλλικών CNTs αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ στα ημιαγωγικά η αντίστασή τους μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η συμπεριφορά αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με την θεωρητική συμπεριφορά μετάλλων και ημιαγωγών όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Η συμπεριφορά αυτή γίνεται εμφανής στο ακόλουθο διάγραμμα όπου οι τιμές των αντιστάσεων σε διάφορες θερμοκρασίες έχουν κανονικοποιηθεί με την αντίσταση σε θερμοκρασία δωματίου (R_0).



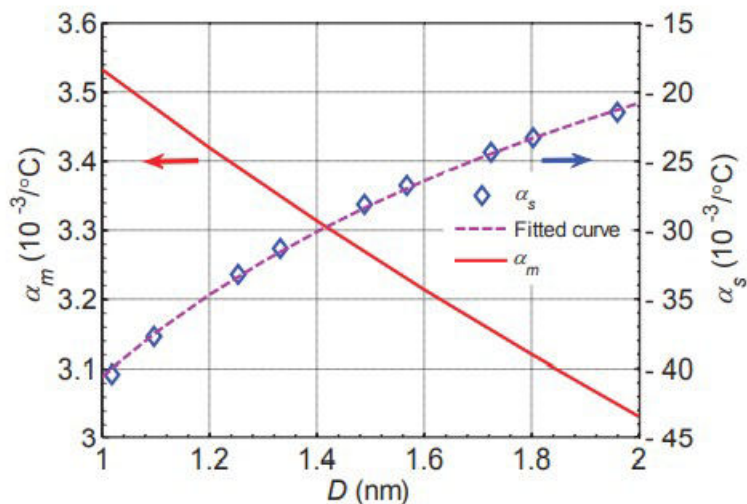
Εικόνα 1 Μεταβολή αντίστασης semi-SWCNTs και metallic-SWCNTs μήκους 10μm συναρτήσει της θερμοκρασίας¹

Για τον προσδιορισμό της ευαισθησίας ενός υλικού στην αύξηση της θερμοκρασίας ορίζεται ένας συντελεστής α , συντελεστής αντίστασης θερμοκρασίας (resistance temperature coefficient (RTC)), ο οποίος δηλώνει την σχετική

μεταβολή της αντίστασης όταν αλλάζει η θερμοκρασία κατά ένα βαθμό. Ο τύπος του α δίνεται από: $\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$ [$1^\circ K^{-1}$] (Εξίσωση 1)

Επομένως σύμφωνα με τα δεδομένα του προηγούμενου διαγράμματος προκύπτει ότι ο συντελεστής α για τα ημιαγώγιμα CNTs έχει την τιμή $\alpha_s \approx -18 \cdot 10^{-3} / ^\circ C$ ενώ για τα μεταλλικά $\alpha_m \approx 5 \cdot 10^{-3} / ^\circ C$

Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι η απόλυτη τιμή του α μειώνεται με την μείωση της διαμέτρου των CNTs τόσο στα μεταλλικά όσο και στα ημιαγώγιμα.



Εικόνα 2 Ο συντελεστής α για semi-SWCNTs και metallic-SWCNTs μήκους 10um ως συνάρτηση της διαμέτρου.¹

Παρατηρώντας τις διαφορετικές τιμές στην θερμοκρασιακή ευαισθησία (RTC) των CNTs διαφορετικής διαμέτρου, γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σε τεχνολογικές εφαρμογές η επιθυμητή τιμή ευαισθησίας.

Οι πιο διαδεδομένοι αισθητήρες θερμοκρασίας σήμερα είναι οι Pt 100. Ο τρόπος προσδιορισμού της θερμοκρασίας αυτού του αισθητήρα βασίζεται στην μεταβολή της τιμής της αντίστασης με την μεταβολή της θερμοκρασίας. Κατασκευάζονται από μέταλλο που έχει συγκεκριμένο μήκος, καλά καθορισμένο, ώστε στους $0^\circ C$ η αντίσταση να είναι 100Ω. Έχουν βαθμονομηθεί κατάλληλα ώστε όταν μετριοούνται οι μεταβολές στην αντίσταση να γίνεται αντιστοίχιση με την θερμοκρασιακή μεταβολή και τελικά να ανιχνεύεται η θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Ο συντελεστής α σε αυτούς τους αισθητήρες έχει τιμή $\alpha_{Pt} = 3 \cdot 10^{-3} / ^\circ C$. Συγκρίνοντας την τιμή του α_{Pt} με τις τιμές $\alpha_s \approx -18 \cdot 10^{-3} / ^\circ C$ και $\alpha_m \approx 5 \cdot 10^{-3} / ^\circ C$ που αναφέρθηκαν προηγουμένως φαίνεται ότι ο συνδυασμός διατάξεων που αποτελούνται από ημιαγώγιμα και μεταλλικά CNTs μπορούν να πετύχουν μέχρι 10 φορές μεγαλύτερη ευαισθησία από τους πλέον διαδεδομένους. Το γεγονός αυτό καθιστά τα CNTs κατάλληλα για την κατασκευή αισθητήρων μεγάλης ακρίβειας.

2.2. Περίληψη του πεδίου

Η αναζήτηση νέων προηγμένων υλικών είναι ένα σημαντικό ερευνητικό πεδίο με στόχο την ανάπτυξη της τεχνολογίας. Μεγάλη προσοχή έχει στραφεί από την επιστημονική κοινότητα στα

υλικά νανοδομών, όπου με όμοια χημική σύνθεση μπορεί να παράγονται διαφορετικά υλικά ως νανοσωμάτια, νανοσωλήνες ή νανοϊνες και να έχουν διαφορετικές ιδιότητες.

Μεγάλο μέρος αυτής της συστηματικής έρευνας έχει ασχοληθεί με τους νανοσωλήνες από άνθρακα (C) οι οποίοι αποτελούν κύριο μέρος της παρούσας εργασίας.

Ο άνθρακας έχει πολλές διαφορετικές ιδιότητες οι οποίες οφείλονται στον τρόπο που είναι διατεταγμένα τα άτομα. Για περισσότερα από 6000 χρόνια ο άνθρακας χρησιμοποιούνταν για την μείωση της οξείδωσης των μετάλλων. Ο άνθρακας στην μορφή του γραφίτη ανακαλύφθηκε το 1779 και 10 χρόνια αργότερα στην μορφή του διαμαντιού. Τότε καθορίστηκε ότι και οι δυο αυτές δομές ανήκουν στην ίδια οικογένεια χημικών στοιχείων. Το γεγονός ότι είναι το ίδιο χημικό στοιχείο εξακριβώθηκε 200 χρόνια αργότερα που μελετήθηκαν τα πλεονεκτήματα του άνθρακα. Το 1985 οι Kroto, Smalley και Curl ανακάλυψαν τα φουλερένια και λόγω αυτής της ανακάλυψης κέρδισαν το βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1996².

Η ανακάλυψη ότι ο άνθρακας μπορεί να έχει σταθερή δομή διαφορετική από τον γραφίτη και το διαμάντι ώθησε τους ερευνητές να ψάξουν για άλλες ανθρακικές δομές. Η έρευνα απέδωσε το 1990 όταν το φουλερένιο C₆₀ παράχθηκε με μια απλή συσκευή τόξου εξάτμισης (arc-evaporation) που υπάρχει σε πολλά εργαστήρια. Το μηχάνημα αυτό χρησιμοποιήθηκε από τον Ιάπωνα Iijima ο οποίος ανακάλυψε την συσχέτιση των φουλερενίων με τους νανοσωλήνες άνθρακα το 1991. Οι νανοσωλήνες που παρατήρησε αποτελούνταν από 2 φλοιούς [πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες, multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)] και κάποιοι είχαν και παραπάνω φλοιούς με αποτέλεσμα η διάμετρος τους να ποικίλει από 3nm μέχρι 30nm.

Το 1993 η μελέτη κάποιων CNTs ανέδειξε μια κατηγορία ανθρακικών νανοσωλήνων οι οποίοι αποτελούνταν από ένα μόνο φύλλο γραφενίου τυλιγμένο και έχουν διάμετρο 1-2nm.

Το μεγάλο τους μήκος (έως και μερικά μm) σε σχέση με την μικρή διάμετρό τους (της τάξης του nm) αποτελούν παράγοντα που επιτρέπει να χαρακτηριστούν οι νανοσωλήνες αυτοί ως μονοδιάστατη ή σχεδόν μονοδιάστατη μορφή φουλερενίων.

Γρήγορα έγινε αντιληπτό ότι αυτές οι νέες δομές διαθέτουν ποικιλία εξαιρετικών χαρακτηριστικών, γεγονός που οδήγησε σε περαιτέρω έρευνα τους.

2.3. Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα

Οι περισσότερες θεωρητικές μελέτες για τα CNTs που έγιναν στην αρχή εστίασαν στην επίδραση της σχεδόν μονοδιάστατης δομής τους, στις μοριακές, τις μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Κατά την διάρκεια της μελέτης των CNTs παρατηρήθηκαν πολλές ιδιότητες οι οποίες μπορούν να συμβάλλουν σημαντικά στην ανάπτυξη της τεχνολογίας.

Οι κυριότερες από τις ιδιότητες αυτές είναι :

- παρουσιάζουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- έχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- είναι πολύ ελαστικά (μπορούν να επιμηκυνθούν μέχρι 18% μέχρι να σπάσουν)
- είναι πολύ ευέλικτα (κάμπτονται σημαντικά χωρίς ζημιές)

- έχουν χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής
- έχουν μεγάλη επιφάνεια ($1000\text{m}^2/\text{g}$)
- έχουν πολύ καλή χημική σταθερότητα

Οι παραπάνω ιδιότητες καθιστούν τα CNTs ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για μεγάλο πλήθος εφαρμογών.. Κάποιες σημαντικές για τις οποίες έχουν γίνει διάφορες αναφορές σε επιστημονικά άρθρα είναι οι ακόλουθες³:

- Ηλεκτρόδια μπαταριών
- Ηλεκτροχημικοί υπερ-πυκνωτές (electrochemical supercapacitors)
- Συσκευές εκπομπής πεδίου (Field emitting devices - FEDs)
- Τρανζίστορ εκπομπής πεδίου (Field effect transistors – FETs)
- Νανο-ακίδες (nanoprobes)
- Αισθητήρες αερίου
- Επίπεδες οθόνες
- Αποθήκευση υδρογόνου
- Βιοαισθητήρες
- Συστήματα διανομής φαρμάκων στο ανθρώπινο σώμα

Τα CNTs έχουν συμβάλει στην νανοτεχνολογία παρέχοντας στις αντίστοιχες συσκευές δυνατότητες τις οποίες δεν είχαν στο παρελθόν.

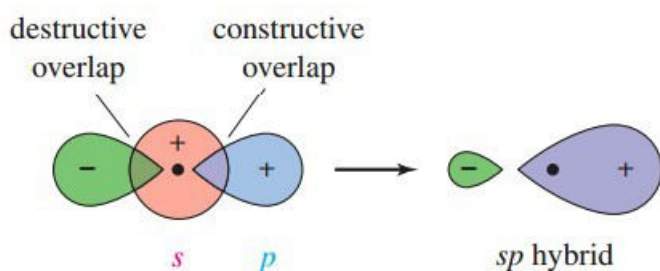
3. Θεωρία

3.1. Άνθρακας, δομή

Ο άνθρακας είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 6 και χημικό σύμβολο C. Βρίσκεται στην δεύτερη περίοδο της IV στήλης του περιοδικού πίνακα και είναι το στοιχείο με τον μικρότερο ατομικό αριθμό σε αυτή την στήλη. Η ηλεκτρονική διάταξη του ατόμου του άνθρακα είναι: $1s^2 2s^2 2p^2$. Στο άτομο του άνθρακα οι καταστάσεις 2s και 2p έχουν πολύ μικρή ενεργειακή διαφορά (σχεδόν εκφυλισμένες) επομένως συμφέρει σε κάποιες περιπτώσεις το ένα από τα 2 ηλεκτρόνια της στάθμης 2s να μεταβεί στην στάθμη 2p. Δηλαδή οι κατειλημμένες στάθμες διαμορφώνονται ως εξής: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Με αυτόν τον τρόπο δίνεται στο άτομο η δυνατότητα συνδυασμού των εξωτερικών τροχιακών ώστε να κάνει καλύτερης ποιότητας δεσμούς. Αυτός ο συνδυασμός τροχιακών ονομάζεται υβριδισμός.

Η συνολική ενέργεια των υβριδικών τροχιακών είναι μικρότερη από το άθροισμα των ενεργειών των ατομικών τροχιακών που συγχωνεύονται. Για αυτόν τον λόγο ευνοείται ο σχηματισμός τους.

Όλα τα υβριδικά τροχιακά έχουν ίδιο σχήμα μεταξύ τους, το οποίο προκύπτει από τον σχηματικό συνδυασμό s και p τροχιακού, όμως έχουν διαφορετικές κατευθύνσεις στον χώρο (Εικόνα 1). Κάθε υβριδικό τροχιακό περιέχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο διαθέσιμο για την δημιουργία δεσμού.

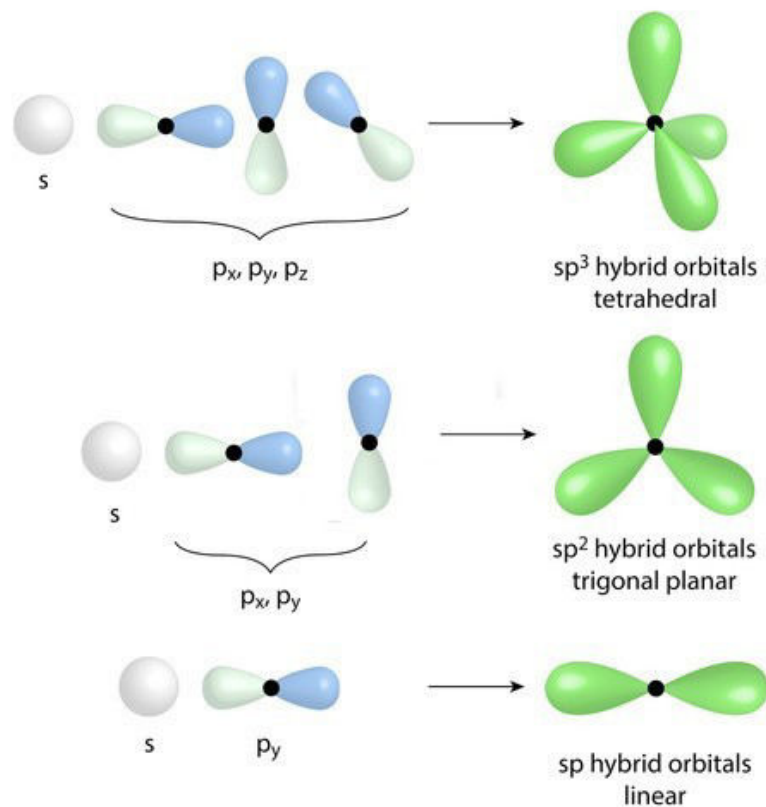


Εικόνα 3 sp υβριδισμού⁴

Υπάρχουν 3 ειδών υβριδισμοί:

- 1 sp^1 υβριδισμός: Σε αυτόν τον τύπο υβριδισμού στο άτομο του άνθρακα δημιουργούνται $2sp$ υβριδικά τροχιακά (από τον συνδυασμό ενός s και ενός p τροχιακού). Στον sp^1 υβριδισμό τα ενωμένα άτομα άνθρακα σχηματίζουν μια μονοδιάστατη αλυσίδα (γραμμική δομή).
- 2 sp^2 υβριδισμός: Σε αυτόν τον τύπο υβριδισμού στο άτομο του άνθρακα δημιουργούνται $3sp$ ισότιμα υβριδικά τροχιακά. Ο συμβολισμός sp^2 δείχνει ότι αυτά τα τροχιακά προέρχονται από τον συνδυασμό ενός s και $2p$ τροχιακών. Τα τροχιακά αυτά έχουν επίπεδη τριγωνική διεύθυνση σχηματίζοντας 120° . Όταν δημιουργηθούν δεσμοί ανάμεσα σε άτομα άνθρακα με sp^2 υβριδισμό σχηματίζεται επίπεδη δομή (2D). Χαρακτηριστικό παράδειγμα sp^2 υβριδισμού είναι το γραφένιο.
- 3 sp^3 υβριδισμός: Σε αυτόν τον τύπο υβριδισμού η λογική σχηματισμού είναι όμοια με τις προηγούμενες περιπτώσεις. Το ένα s τροχιακό συνδυάζεται με τρία p τροχιακά και σχηματίζονται $4sp$ υβριδικά τροχιακά. Σε αυτή την περίπτωση η διεύθυνση ηλεκτρονιακών ζευγών είναι τετρα-εδρική και επομένως σχηματίζεται χωρική δομή (3D). Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το διαμάντι.

Στην ακόλουθη εικόνα υπάρχει σχηματική απεικόνιση των sp υβριδισμών.



Εικόνα 4 Τύποι υβριδισμού⁵

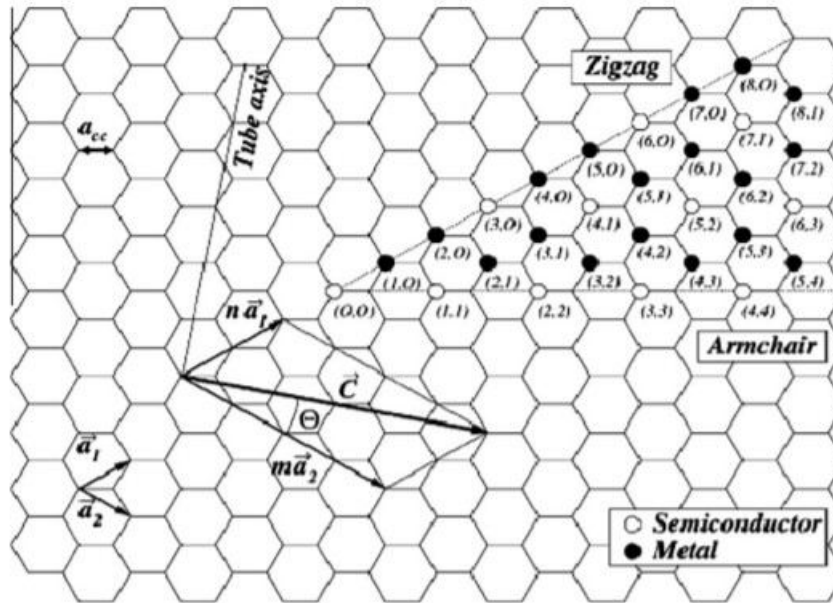
3.2. Νανοσωλήνες άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes – CNTs) σχηματίζονται από άτομα άνθρακα με sp² υβριδισμό. Μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζονται από ένα φύλλο γραφενίου γυρισμένο έτσι ώστε το δομικό τους σχήμα να μοιάζει με σωλήνα. Αν και αυτή η περιγραφή δεν αφορά τον τρόπο κατασκευής τους. Το φύλλο του γραφενίου μπορεί να τυλιχτεί με περισσότερους από έναν τρόπους, παράγοντας διαφορετικούς τύπους CNT. Ο τύπος στον οποίο ανήκει κάθε CNT προσδιορίζεται από ένα διάνυσμα το οποίο ονομάζεται διάνυσμα χειρομορφίας (chiral vector) το οποίο καθορίζεται από τον τρόπο που έχει τυλιχτεί το φύλλο γραφενίου⁶.

Το διάνυσμα εξαρτάται από 2 ακεραίους (n,m) επιλέγονται 2 άτομα από ένα επίπεδο φύλλο γραφενίου και το ένα χρησιμοποιείται ως η αρχή των αξόνων. Το διάνυσμα χειρομορφίας (chiral vector) ορίζεται ως⁷:

$$C = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

όπου n,m είναι ακέραιοι και a_1, a_2 είναι τα διανύσματα της μοναδιαίας κυψελίδας του διδιάστατου πλέγματος που σχηματίζεται από τα φύλλα γραφενίου⁸ (Εικ.5).



Εικόνα 5 Το διάγραμμα δείχνει ένα φύλλο γραφενίου το οποίο περιέχει τα μοναδιαία διανύσματα που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της δομής των CNTs⁸

Το μήκος του chiral vector C είναι η περίμετρος του CNT και δίνεται από την ακόλουθη σχέση²:

$$c = |C| = a \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

όπου η τιμή του a είναι το μήκος του διανύσματος της μοναδιαίας κυψελίδας $a_1 \sim a_2$.

Το μήκος του a σχετίζεται με το μήκος του δεσμού μεταξύ άνθρακα- άνθρακα (a_{c-c}) σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$a = |a_1| = |a_2| = a_{c-c} \sqrt{3} \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

Για το γραφένιο το μήκος $a_{c-c} = 0.1421$ nm και αυτή η τιμή συχνά χρησιμοποιείται και για τα CNTs. Εξαιτίας την καμπυλότητας του νανοσωλήνα μια ελαφρώς αυξημένη τιμή όπως :

$a_{c-c} = 0.144$ nm αποτελεί καλύτερη προσέγγιση.

Χρησιμοποιώντας το μήκος της περιφέρειας c , η διάμετρος του CNT μας δίνεται από την σχέση:

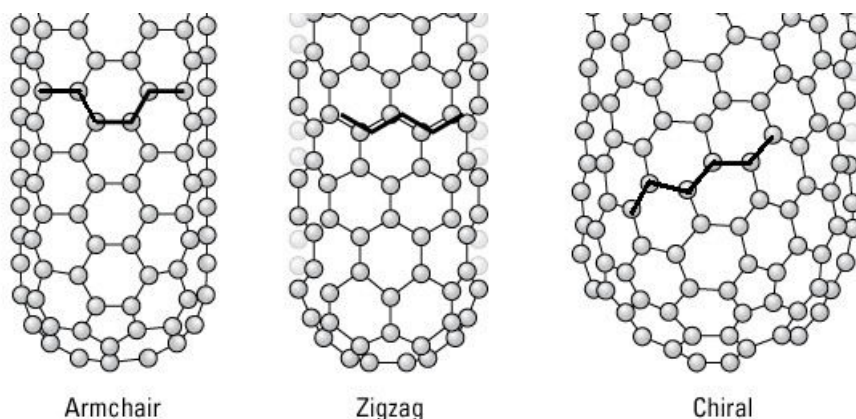
$$d = \frac{c}{\pi} \quad (\text{Εξίσωση 5})$$

Η γωνία που σχηματίζει το chiral vector και το a_2 διάνυσμα ονομάζεται χειρολική γωνία Θ . Η γωνία αυτή μπορεί να οριστεί ως:

$$\Theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{m+2n} \right] \quad (\text{Εξίσωση 6})$$

Τα CNTs χαρακτηρίζονται από το ζεύγος ακεραίων (n,m) και από την γωνία που μόλις περιγράφηκε. Από τον συνδυασμό αυτών μπορούν να υπάρξουν 3 είδη CNT (Εικόνα 4):

- 1 $n=m$ και $\Theta=0^\circ$ το CNT ανήκει στην κατηγορία armchair
- 2 $n=0$ ή $m=0$ ανήκει στην κατηγορία zig zag
- 3 $n \neq m$ και $0 < \Theta < 30^\circ$ ανήκει στην κατηγορία chiral



Εικόνα 6 Είδη CNT που προκύπτουν από το *chiral vector*⁹

Εξαιτίας της συμμετρίας και της ηλεκτρονικής δομής του γραφενίου (sp^2 υβριδισμός), η δομή του νανοσωλήνα επηρεάζει σημαντικά και τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Ο γενικός κανόνας έχει ως εξής: όλοι οι νανοσωλήνες τύπου armchair εμφανίζουν μεταλλική συμπεριφορά. Από τους υπόλοιπους, αν $|n-m| = 3j$ όπου j είναι ακέραιος εκτός του 0, τότε είναι ημιαγωγοί πολύ μικρού ενεργειακού χάσματος (ή ημιμέταλλα). Όλοι οι υπόλοιποι είναι ημιαγωγοί. Οι ημιαγωγοί νανοσωλήνες παίρνουν τιμές ενεργειακού χάσματος αντιστρόφως ανάλογα με τη διάμετρό τους. Έτσι, έχουμε ενεργειακό χάσμα περίπου 1.8 eV για σωλήνες μικρής διαμέτρου, και 0.18 eV για αυτούς με μεγαλύτερη διάμετρο.

3.3. Τύποι CNT

Υπάρχουν δυο κύριοι δομικοί τύποι CNT, οι μονοφλοϊικοί και οι πολυφλοϊικοί. Ωστόσο υπάρχουν και άλλες πιο σπάνιες δομές όπως οι φουλερίτες (fullerite), τα τοροειδή (torus) και οι νανοκόμποι (nanoknot)¹⁰.

3.3.1. Μονοφλοϊικοί νανοσωλήνες άνθρακα

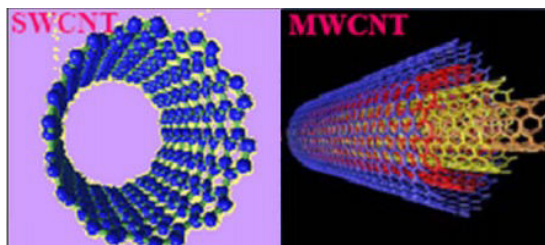
Οι μονοφλοϊικοί ανθρακικοί νανοσωλήνες (single-walled carbon nanotubes -SWCNTs) μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζονται από ένα φύλλο γραφίτη γυρισμένο ώστε το δομικό τους σχήμα να μοιάζει με σωλήνα¹¹. Η αναλογία διαστάσεων των CNTs (μήκος/διάμετρος) είναι περίπου 1000 και για αυτόν τον λόγο μπορούν να θεωρηθούν ως μονοδιάστατες δομές. Τα πιο πολλά SWCNTs έχουν διάμετρο περίπου 1nm. Τα SWCNTs αποτελούνται από δυο περιοχές οι οποίες παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Η μία περιοχή είναι η πλευρική επιφάνεια και η άλλη είναι τα άκρα τους.

Τα SWCNTs διαθέτουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες που δεν τις έχουν οι πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες. Η πιο σημαντική είναι ότι κάποιες δομές τους είναι εξαιρετικοί αγωγοί.

Η παραγωγή των SWCNTs είναι πολλή ακριβή και είναι απαραίτητη η δημιουργία πιο φτηνού εξοπλισμού για την παραγωγή τους. Αν δεν αναπτυχθούν φθηνότερες τεχνικές σύνθεσης θα είναι οικονομικά αδύνατο να εφαρμοστεί αυτή η τεχνολογία σε εφαρμογές εμπορικής κλίμακας.

3.3.2. Πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα

Οι πολυφλοιϊκοί ανθρακικοί νανοσωλήνες (Multi-walled carbon nanotubes- MWCNTs) μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελούνται από έναν κεντρικό νανοσωλήνα γύρω από τον οποίο υπάρχουν ομόκεντροι νανοσωλήνες με μεγαλύτερες διαμέτρους. Το μήκος και η διάμετρος τους διαφέρει από των SWCNTs. Η διάμετρός τους ποικίλει ανάλογα με το από πόσα στρώματα αποτελείται το MWCNT. Η απόσταση των στρωμάτων είναι περίπου 3.3\AA , σχεδόν όση είναι η απόσταση ανάμεσα στα φύλλα του γραφίτη, ελαφρώς μεγαλύτερη λόγω καμπυλότητας.



Εικόνα 7 (a) SWCNT στην αριστερή εικόνα, (b) MWCNT στην δεξιά εικόνα. Εικόνα από ⁸

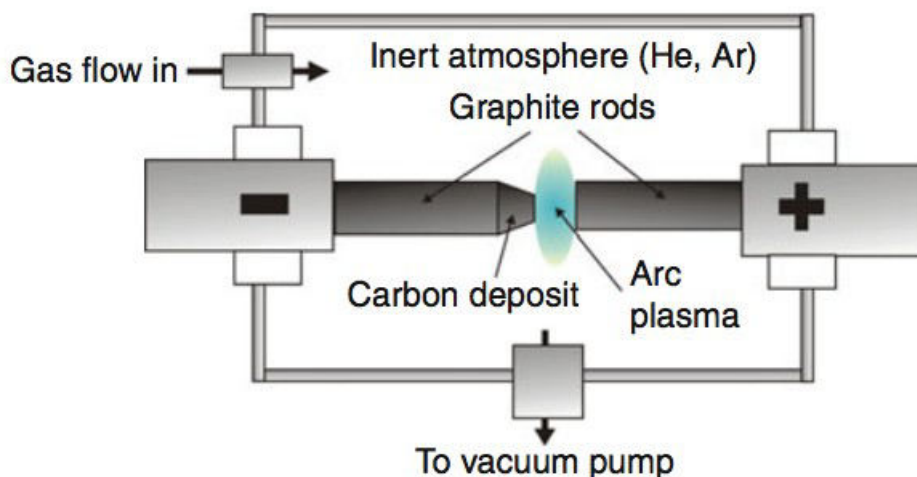
3.4. Μέθοδοι ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα

Από όταν ανακαλύφθηκαν οι ανθρακικοί νανοσωλήνες το 1991 από τον Iijima έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές για την παραγωγή τους. Η πρώτη μέθοδος που οδήγησε στην παραγωγή τόσο μονοφλοιϊκών όσο και πολυφλοιϊκών CNTs ήταν η μέθοδος τόξου εκκένωσης. Αργότερα αναπτύχθηκαν και άλλες τεχνικές. Οι ακόλουθες είναι οι τρεις πιο διαδεδομένες και θα σχολιαστούν αναλυτικότερα στην συνέχεια¹²:

1. Τόξου εκκένωσης (arc-discharge)
2. Εξάχνωση με laser (laser ablation)
3. Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD)

3.4.1. Μέθοδος εκκένωσης τόξου(arc-discharge)

Για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου για την παραγωγή CNTs χρησιμοποιείται μια διάταξη της ακόλουθης μορφής:



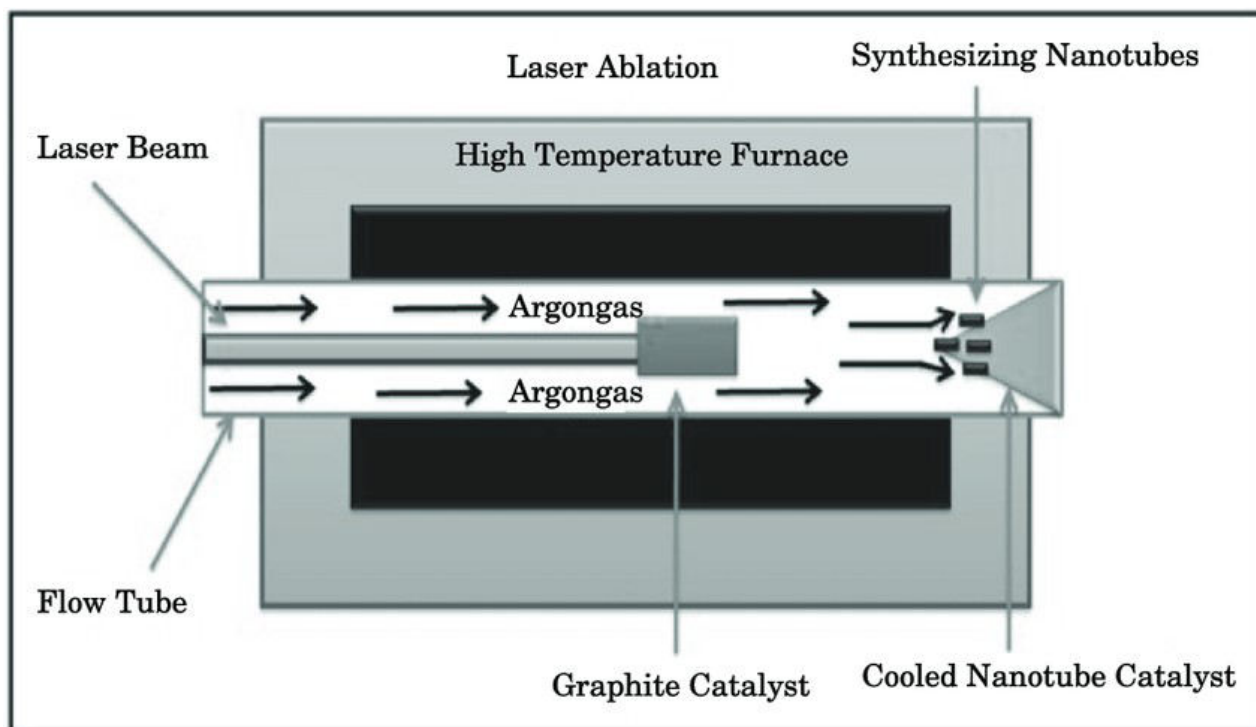
Εικόνα 8 Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου arc-discharge¹³.

Στην παραπάνω διάταξη χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια 2 ράβδοι από γραφίτη όπου η μία λειτουργεί ως άνοδος και η άλλη ως κάθοδος¹⁴. Τα δυο ηλεκτρόδια απέχουν μεταξύ τους περίπου 1mm και τα διαπερνά συνεχές ρεύμα 50-100A. Η εφαρμοζόμενη τάση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια είναι περίπου 20V. Στην διάταξη υπάρχει μία παροχή αδρανούς αερίου (Ηλιο ή Αργό) που γεμίζει το θάλαμο σε χαμηλές πιέσεις (50-700mbar). Μπορούν να προστεθούν και άλλα αέρια όπως υδρογόνο ή μεθάνιο. Με την προσθήκη διάφορων συνδιασμών αερίων στοχεύεται η τροποποίηση συνθηκών σύνθεσης και τελικά η παραγωγή διαφορετικών προϊόντων στο τέλος της διαδικασίας. Κατά την εκτέλεση αυτής της μεθόδου παραγωγής, τα ηλεκτρόδια αρχικά είναι απομακρυσμένα και εφαρμόζεται σε αυτά τάση. Επειδή βρίσκονται μακριά δεν υπάρχει ροή ρεύματος. Όταν τα ηλεκτρόδια φτάσουν σε απόσταση 1mm η εφαρμοζόμενη τάση είναι αρκετή ώστε να γίνεται ηλεκτρική εκκένωση ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια. Σε αυτές τις ακραίες συνθήκες δημιουργείται σταθερό τόξο και το αέριο μετατρέπεται σε πλάσμα – υγρό που αποτελείται από θετικά και αρνητικά σωματίδια – δημιουργώντας υψηλή θερμοκρασία (μέχρι 4000K)¹⁵ ώστε να προκαλείται εξάχνωση του υλικού. Η άνοδος είναι θερμότερη από την κάθοδο λόγω συγκρούσεων των ηλεκτρονίων και γι'αυτό η εξάχνωση πραγματοποιείται από την άνοδο. Το παραγόμενο υλικό εναποτίθεται στην κάθοδο μετά την εξάχνωση της ανόδου. Επειδή η εξάχνωση μεταβάλλει τις διαστάσεις της ανόδου απαιτείται συνεχής προσαρμογή ώστε να διασφαλίζεται ότι η απόσταση ανόδου-καθόδου διατηρείται σταθερή. Τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων CNTs και οι δομικές τους αναλογίες μπορούν να τροποποιηθούν με αλλαγές στις συνθήκες σύνθεσης όπως αλλαγή στην αναλογία αερίων, στην πίεση και στις διαστάσεις των ράβδων. Με αυτές τις αλλαγές αυξήθηκε ο αρχικά μικρός αριθμός των παραγόμενων CNTs. Επίσης με αυτή την μέθοδο για αρκετό καιρό παράγονταν μόνο MWCNTs αλλά με την προσθήκη υλικών ως καταλύτες τελικά επιτεύχθηκε και η παραγωγή SWCNTs. Το κύριο πρόβλημα της μεθόδου είναι ό,τι μαζί με τα CNTs δημιουργούνται και άλλα ανθρακικά παράγωγα από τα οποία πρέπει να διαχωριστεί το επιθυμητό υλικό. Ωστόσο η μέθοδος χρησιμοποιείται γιατί παράγει καλής ποιότητας CNTs.

3.4.2. Εξάχνωση με laser (laser ablation)

Η Εξάχνωση με laser (laser ablation) ήταν η δεύτερη μέθοδος που εφαρμόστηκε για την σύνθεση CNTs. Η διαδικασία αναπτύχθηκε από τον Smalley το 1995 με σκοπό να βελτιωθεί η καθαρότητα του τελικού προϊόντος. Εν συντομία, η μέθοδος αυτή βασίζεται στην εστίαση μιας δέσμης laser πάνω σε υλικό με σκοπό να προκαλέσει την εξάχνωση του. Το υλικό αποτελείται κυρίως από άνθρακα και περιέχει μικρές ποσότητες μετάλλων μεταπτώσεως.

Η διάταξη που χρησιμοποιείται είναι της ακόλουθης μορφής:

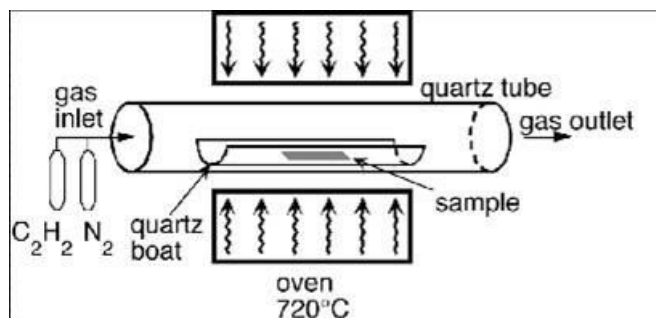


Εικόνα 9 Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου laser ablation. ¹⁶

Στην παραπάνω διάταξη μέσα στον θάλαμο τοποθετείται ο γραφίτης. Υπάρχει μια αντλία η οποία γεμίζει το θάλαμο με αδρανές αέριο - συνήθως χρησιμοποιείται Αργό - και η θερμοκρασία του θαλάμου ρυθμίζεται στους 1500K. Το laser εστιάζει πάνω στον γραφίτη και προκαλεί την εξάχνωσή του. Τα υλικά της εξάχνωσης μεταφέρονται με τη βοήθεια της ροής του αδρανούς αερίου σε ψυχρότερες περιοχές, όπου και δημιουργούνται τα συσσωματώματα άνθρακα. Με την ψύξη συμπυκνώνονται τα μόρια του άνθρακα και σχηματίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα. Τα προϊόντα που θα παραχθούν κατά την διαδικασία εξαρτώνται από το είδος του laser, την διάμετρο της δέσμης, την ισχύ του laser, τις συνθήκες πίεσης καθώς επίσης και από τον συνδυασμό αδρανών αερίων που θα χρησιμοποιηθούν. Τα παραγόμενα υλικά μπορεί να είναι είτε MWCNT είτε SWCNT ανάλογα με την καθαρότητα του γραφίτη.

3.4.3. Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD)

Η μέθοδος χημικής απόθεσης ατμών είναι από τις πιο διαδεδομένες για την παραγωγή CNTs γιατί δίνει την δυνατότητα μαζικής παραγωγής. Η διάταξη που χρησιμοποιείται για αυτή την μέθοδο είναι της ακόλουθης μορφής¹⁷:



Εικόνα 10 Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου Χημική απόθεση ατμών (CVD)¹⁸.

Στην Χημική απόθεση ατμών (CVD) ως ανθρακική πηγή δεν χρησιμοποιούμε γραφίτη όπως στις προηγούμενες μεθόδους αλλά κάποια αέρια οργανική ένωση όπως μεθάνιο (CH_4) αιθυλένο (C_2H_4) ή μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Απαραίτητη επίσης είναι η παρουσία καταλύτη που συνήθως είναι κάποιο μέταλλο όπως σίδηρος (Fe), κοβάλτιο (Co) ή νικέλιο (Ni). Τα αέρια οδεύουν προς τον καταλύτη μέσα σε έναν σωλήνα χαλαζία οδηγούμενα από τη ροή αζώτου, ενώ ο σωλήνας θερμαίνεται. Στην επιφάνεια του καταλύτη τα αέρια αποικοδομούνται, με διάσπαση του δεσμού άνθρακα-υδρογόνου. Ο καθαρός άνθρακας ο οποίος εναποτίθεται τελικά στην επιφάνεια του καταλύτη οδηγεί στον σχηματισμό CNT. Καθώς σε αυτή την μέθοδο δεν χρειάζεται να επιτευχθεί εξάχνωση στερεάς ανθρακικής πηγής οι αναπτυσσόμενες θερμοκρασίες είναι χαμηλότερες σε σχέση με τις άλλες μεθόδους και κυμαίνονται στους 900-1200K.

Όταν η διαδικασία ολοκληρωθεί το δείγμα είναι έτοιμο για χαρακτηρισμό. Τεχνικές όπως σκεδάση Ramman, θερμική βαρομετρική ανάλυση (thermal gravimetric analysis - TGA), ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electronic microscopy - SEM), μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (atomic force microscopy – AFM) μπορούν να συμβάλουν στον χαρακτηρισμό.

Τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων CNTs με αυτή την μέθοδο εξαρτώνται από τις συνθήκες κατά τις οποίες γίνεται η σύνθεση. Η πίεση, η θερμοκρασία, η ποσότητα και η συγκέντρωση μεθανίου, το μέγεθος και η θερμοκρασία του καταλύτη καθώς επίσης και ο χρόνος της αντίδρασης διαμορφώνουν διαφορετικά είδη CNTs. Πολλές φορές προστίθεται καταλύτης ώστε να μειωθεί το υψηλό κόστος παραγωγής και να βελτιωθεί η ποιότητα του τελικού προϊόντος μειώνοντας όμως την καθαρότητα του τελικού προϊόντος αφού ο καταλύτης είναι δύσκολο να αφαιρεθεί.

3.5. Ηλεκτρικές ιδιότητες των CNTs

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των CNTs καθορίζονται από τον τύπο στον οποίο ανήκουν (MWCNT, SWCNT), από την δομή τους (η οποία καθορίζεται από το chiral vector με τους δείκτες (n,m) που προσδιορίστηκαν σε προηγούμενη παράγραφο) άρα και από την διάμετρό τους. Σύμφωνα με αυτά ένα CNT μπορεί να χαρακτηριστεί ως μεταλλικό ή ημιαγώγιμο¹².

Πολύ μεγάλο ενδιαφέρον έχει στραφεί στα SWCNTs για την εφαρμογή τους σε ηλεκτρικά κυκλώματα και ηλεκτρικές συσκευές. Για τα μεταλλικά SWCNTs [τύπου armchair (n,n)] η αντίσταση έχει βρεθεί να ποικίλει ανάλογα με την θερμοκρασία από 12KΩ (στους 2K) στα 20KΩ (στους 300K).

Όμοια έχει μελετηθεί η ευκινησία των ηλεκτρονίων (mobility) στα ημιαγώγιμα SWCNTs (τύπου chiral ($n-m \neq 3 \cdot k$ όπου k ακέραιος)). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι σε θερμοκρασία δωματίου η αντίσταση των ημιαγώγιμων SWCNTs κυμαίνεται από 200KΩ μέχρι 500KΩ για CNTs μεγάλης διαμέτρου ($d \geq 2\text{nm}$) ενώ για CNTs μικρής διαμέτρου ($d \leq 1.5\text{nm}$) η αντίσταση σε θερμοκρασία δωματίου είναι της τάξεως MΩ ή και παραπάνω¹¹.

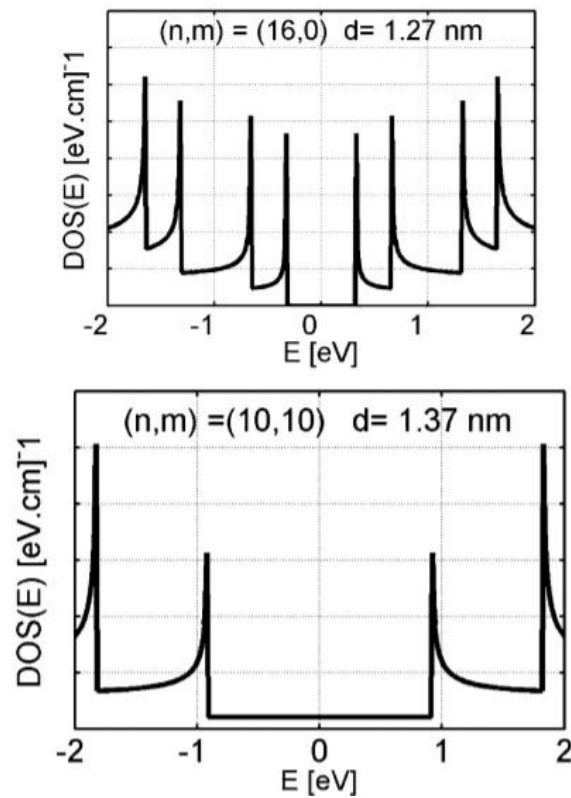
Φυσικά σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητη η αναφορά στην πυκνότητα καταστάσεων των διαφορετικών τύπων SWCNTs. Τα ενεργειακά επίπεδα των ηλεκτρονίων διαιρούνται σε υπο-ζώνες λόγω της περιορισμένης γεωμετρίας κάθετα στον άξονα του νανοσωλήνα.

Σημαντικό ρόλο ως προς το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος (E_g) των ημιαγώγιμων SWCNTs έχει και η διάμετρος του CNT. Πιο συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί ό,τι το E_g μειώνεται με την αύξηση της διαμέτρου. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση⁷:

$$E_g = \frac{2\gamma_0 a_{c-c}}{d} \quad (\text{Εξίσωση 7})$$

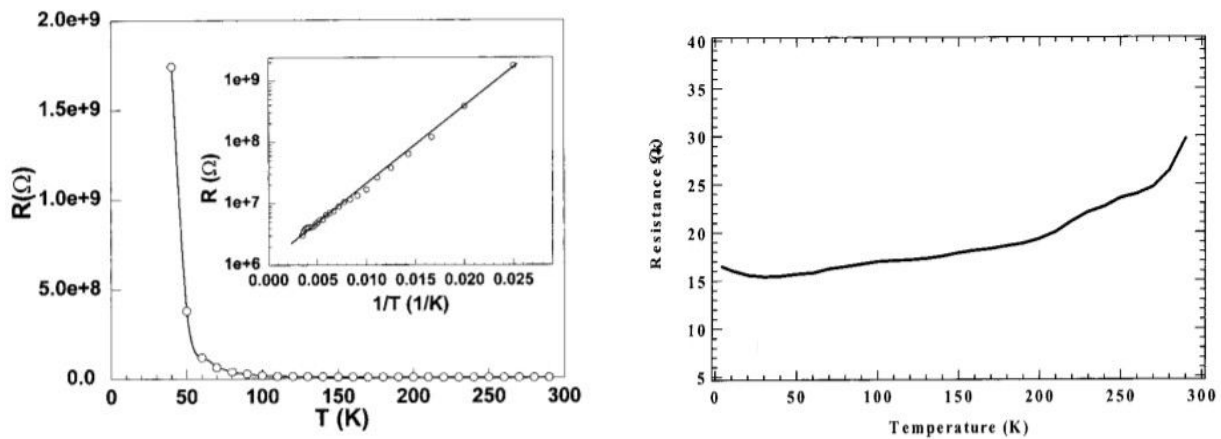
όπου :

- d = διάμετρος του CNT
- a_{c-c} = η απόσταση άνθρακα – άνθρακα
- $\gamma_0 = 2.45 \text{ eV}$.



Εικόνα 11 Υπολογισμός της πυκνότητας των καταστάσεων για ένα ημιαγώγιμο (πάνω) και ένα μεταλλικό (κάτω) CNT. Εικόνα από ¹⁹

Πολύ σημαντικό ρόλο για τον καθορισμό της αντίστασης έχει και η θερμοκρασία τόσο σε ημιαγώγιμα όσο και σε μεταλλικά SWCNTs¹¹. Η γενική συμπεριφορά τους συμπίπτει με την αναμενόμενη θεωρητική. Σε ένα μέταλλο όσο αυξάνεται η θερμοκρασία μειώνεται η ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων επομένως μειώνεται η αγωγιμότητα του, άρα αυξάνεται η αντίστασή του. Αντίθετα σε έναν ημιαγωγό με την αύξηση της θερμοκρασίας οι φορείς λαμβάνουν ενέργεια και περνάνε από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας και επομένως μειώνεται η αντίσταση του υλικού. Αυτή την συμπεριφορά ακολουθούν και τα CNTs. Στα ακόλουθα διαγράμματα (Εικ.12) φαίνεται η εξάρτηση της αντίστασης για μεταλλικά και ημιαγώγιμα CNTs που υπάρχουν σε βιβλιογραφικές αναφορές:



Εικόνα 12 Εξάρτηση R - T για ένα ημιαγώγιμο (αριστερά) και ένα μεταλλικό (δεξιά) CNT. ¹¹

Συνοψίζοντας τα παραπάνω γίνεται εύκολα αντιληπτό γιατί τα CNTs αποτελούν δολεαστικό υλικό για την χρήση τους στην μικροηλεκτρονική. Τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά τους είναι¹⁹ :

- η βαλλιστική κίνηση των ηλεκτρονίων(χωρίς σκεδάσεις) κατά μήκος του σωλήνα
- η ικανότητα τους να είναι είτε μεταλλικά είτε αγώγιμα με βάση την δομή τους
- η δυνατότητα χρήσης CNTs με επιθυμητό E_g ανάλογα με την διάμετρο
- η απουσία χημικών αλληλεπιδράσεων για μικρότερες απώλειες ρεύματος που ρυθμίζεται απο την κλειστη χημική τους δομή

3.5.1. Επαφές Μετάλλου - CNT

Για την δημιουργία επαφής ενός μετάλλου με έναν ημιαγωγό η διαδικασία είναι η εξής: σε συνθήκες κενού γίνεται εξάχνωση του επιθυμητού μετάλλου προς την επιφάνεια του ημιαγωγικού υλικού. Η επαφή που θα δημιουργηθεί μπορεί να είναι δίοδος Schottky ή ωμική επαφή, οι οποίες θα αναλυθούν εκτενέστερα παρακάτω. Το είδος της επαφής εξαρτάται από δυο σημαντικές παραμέτρους²⁰ :

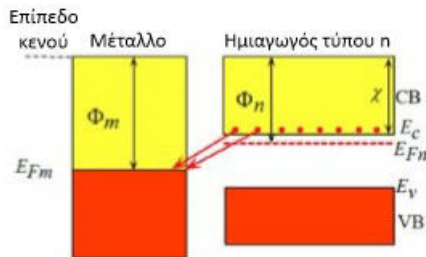
- από το έργο εξόδου (Φ) του κάθε υλικού (τόσο του μετάλλου όσο και του ημιαγωγού) που συμμετέχει στην επαφή
- από τον τύπο του ημιαγωγού (n-type ή p-type)

Το έργο εξόδου είναι η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στο επίπεδο Fermi και το επίπεδο του κενού. Το επίπεδο του κενού ορίζεται ως η ενέργεια που απαιτείται να έχει ένα ηλεκτρόνιο ώστε να μη δεσμεύεται στο στερεό και ταυτόχρονα να έχει μηδενική κινητική ενέργεια.

Η θεωρητική ανάλυση που θα γίνει για τις δυο ειδών επαφές που μπορούν να προκύψουν ανάμεσα σε μέταλλα και ημιαγωγούς υποθέτει ότι ο ημιαγωγός είναι n-type.

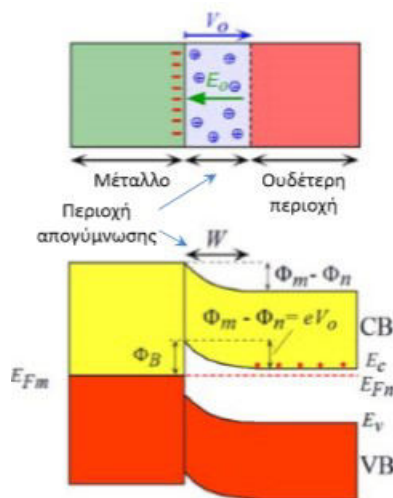
3.5.2. Επαφές Schottky

Για την δίοδο Schottky πρέπει το έργο εξόδου του μετάλλου να είναι μεγαλύτερο από το έργο εξόδου του ημιαγωγού, $\Phi_m > \Phi_n$. (Εικόνα 13)



Εικόνα 13 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών πριν την επαφή. ²¹

Όταν τα δυο στερεά έρθουν σε επαφή τότε τα πιο ενεργητικά ηλεκτρόνια του ημιαγωγού από την ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) μπορούν εύκολα να μεταβούν στο μέταλλο με το φαινόμενο σήραγγας. Με αυτόν τον τρόπο θα καταλάβουν ενεργειακά επίπεδα με χαμηλότερη ενέργεια ακριβώς πάνω από την E_{Fm} . Τα ηλεκτρόνια που εγκαταλείπουν τον ημιαγωγό δημιουργούν μια ζώνη απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια η οποία έχει πάχος W και ονομάζεται περιοχή απογύμνωσης. Στη ζώνη αυτή παραμένουν εκτεθειμένοι οι θετικοί δότες, δημιουργείτε δηλαδή ένα θετικό χωρικό φορτίο. Ανάμεσα στο μέταλλο και τον ημιαγωγό επομένως δημιουργείται ένα δυναμικό ένωσης το οποίο ονομάζεται εσωτερικό δυναμικό, V_0 . Κάποια στιγμή το εσωτερικό δυναμικό αποκτά τέτοια τιμή ώστε να αποτρέπεται η επιπλέον συσσώρευση ηλεκτρονίων στην μεταλλική επιφάνεια. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η ισορροπία. Ακολουθεί μια σχηματική απεικόνιση για την διαμόρφωση των ενεργειακών ζωνών μετά την επαφή:



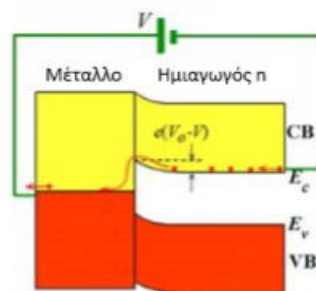
Εικόνα 14 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών χωρίς πόλωση. ²¹

Σε συνθήκες ισορροπίας θα πρέπει το επίπεδο Fermi να είναι ενιαίο σε ολόκληρο τον κρύσταλλο και επομένως θα πρέπει η E_{Fn} και η E_{Fm} να ευθυγραμμίζονται. Η κάμψη των ζωνών είναι τέτοια ώστε το επίπεδο του κενού να είναι συνεχές και να μεταβάλλεται κατά $\Phi_m - \Phi_n = eV_0$ κατά την μετάβαση από τον ημιαγωγό στον κρύσταλλο. Η μεταβολή αυτή αντιστοιχεί στην ενέργεια που χρειάζεται το ηλεκτρόνιο για να μεταβεί από τον ημιαγωγό στο μέταλλο. Αντίθετα το φράγμα που συναντούν τα ηλεκτρόνια κατά την μετάβαση τους από το μέταλλο στον ημιαγωγό ονομάζεται φράγμα Schottky και δίνεται από τον τύπο :

$$\Phi_B = \Phi_m - \chi = eV_0 + (E_c - E_{Fn})$$

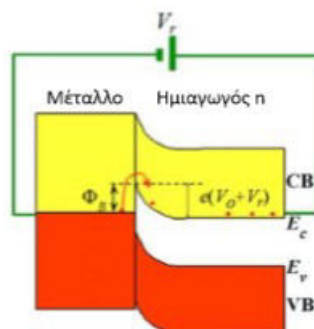
και είναι μεγαλύτερο από eV_0 .

Υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος δεν υπάρχει ροή ρεύματος δια μέσου της επαφής μετάλλου-ημιαγωγού. Όταν η επαφή συνδεθεί σε κύκλωμα ορθής πόλωσης η ημιαγωγίμη πλευρά συνδέεται με τον αρνητικό πόλο. Η εφαρμοζόμενη τάση έχει αντίθετη φορά από το εσωτερικό δυναμικό V_0 επομένως το εσωτερικό δυναμικό μειώνεται και γίνεται $V - V_0$. Τα ηλεκτρόνια της ΖΑ μπορούν πλέον να περάσουν εύκολα το φράγμα δυναμικού και να μεταβούν στο μέταλλο. (Εικόνα 15)



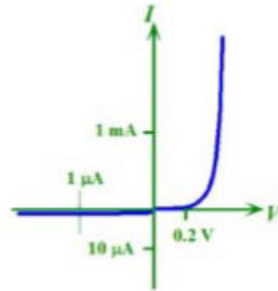
Εικόνα 15 Ορθή πόλωση ένωσης Schottky .²¹

Για να πολώσουμε την δίοδο Schottky ανάστροφα πρέπει να συνδεθεί η ημιαγωγίμη πλευρά με τον θετικό ακροδέκτη. Η εφαρμοζόμενη τάση $V_{ανασ}$ πέφτει κατα μήκος της περιοχής απογύμνωσης αφού η περιοχή αυτή έχει πολύ λίγους φορείς και για τον λόγο αυτό έχει εξαιρετικά μεγάλη αντίσταση. Το εσωτερικό δυναμικό αυξάνεται και γίνεται $V_0 + V_{ανασ}$. Το διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του ημιαγωγού μετατοπίζεται προς τα κάτω σε σχέση με αυτό του μετάλλου και παίρνει την ακόλουθη μορφή:



Εικόνα 16 Ανάστροφη πόλωση ένωσης Schottky.

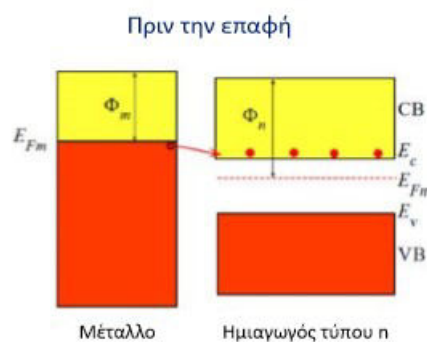
Από τα παραπάνω προκύπτει η χαρακτηριστική I-V μιας συνηθισμένης ένωσης Schottky η οποία έχει την ακόλουθη μορφή.



Εικόνα 17 χαρακτηριστική I-V ένωσης Schottky. ²¹

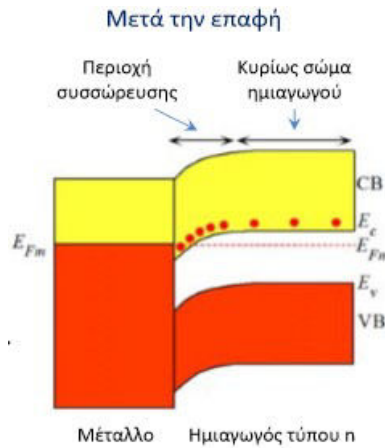
3.5.3. Ωμικές επαφές

Μια ωμική επαφή είναι μια ένωση μετάλλου-ημιαγωγού η οποία δεν περιορίζει την ροή του ρεύματος. Για την ωμική επαφή πρέπει το έργο εξόδου του μετάλλου να είναι μικρότερο από το έργο εξόδου του ημιαγωγού, $\Phi_m < \Phi_n$.



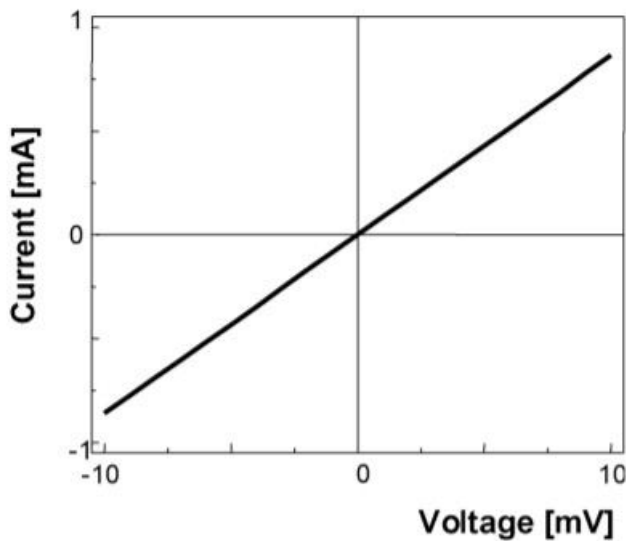
Εικόνα 18 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών πριν την επαφή ²¹

Υπάρχουν περισσότερα ενεργητικά ηλεκτρόνια στο μέταλλο παρά στην ΖΑ γεγονός που σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια (που βρίσκονται κοντά στην E_{Fm}) θα μεταβούν στον ημιαγωγό για να καταλάβουν χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Με αυτόν τον τρόπο τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν στάθμες γύρω από το επίπεδο E_c και τελικά δημιουργείται περιοχή συσσώρευσης ηλεκτρονίων κοντά στην επαφή. Όταν το επίπεδο Fermi είναι ενιαίο σε όλο το σύστημα, αποκαθίσταται η ισορροπία και εμποδίζεται η περαιτέρω συσσώρευση ηλεκτρονίων στην ΖΑ του ημιαγωγού.



Εικόνα 19 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών μετά την επαφή²¹

Σε αντίθεση με την περίπτωση επαφής Schottky που υπάρχει περιοχή απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια, στις ωμικές επαφές τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας υπάρχουν από την μεταλλική μέχρι την ημιαγωγική πλευρά. Τα ηλεκτρόνια κοντά στο σημείο επαφής έχουν περίπου ίδια ενέργεια επομένως υπό τη επίδραση ενός πεδίου δεν χρειάζεται να περάσουν κάποιο (σημαντικό) φράγμα δυναμικού (είτε διασχίζουν την επαφή από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό είτε αντίθετα). Τα επιπλέον ηλεκτρόνια στην περιοχή συσσώρευσης αυξάνουν την αγωγιμότητα της περιοχής αυτής του ημιαγωγού. Όταν στη διάταξη εφαρμοστεί μια τάση, τότε η πτώση τάσης γίνεται στην περιοχή υψηλής αντίστασης, δηλαδή στην ημιαγωγική περιοχή (εκτός της περιοχής συσσώρευσης). Τόσο το μέταλλα όσο και η περιοχή συσσώρευσης έχουν μεγάλη συγκέντρωση ηλεκτρονίων σε σύγκριση με το κύριο σώμα του ημιαγωγού, επομένως το ρεύμα καθορίζεται από την αντίσταση του κυρίως σώματος του ημιαγωγού. Η χαρακτηριστική I-V μιας ωμικής επαφής είναι κυρίως γραμμική εκτός από τις περιοχές που τα ρευματα είναι πολύ χαμηλά ή υψηλά.



Εικόνα 20 χαρακτηριστική I-V ωμικής επαφής

Σε αυτό το σημείο θα ήταν χρήσιμο να τονιστεί ότι όλη η ανάλυση των επαφών μετάλλου-ημιαγωγού είναι αντίστοιχη και για την περίπτωση που θα είχαμε χρησιμοποιήσει p-type ημιαγωγό με την διαφοροποίηση ότι για $\Phi_m > \Phi_p$ θα προέκυπτε ωμική επαφή αντί για Schottky και για $\Phi_m < \Phi_p$ θα προέκυπτε Schottky αντί για ωμική επαφή.

Εφόσον είναι γνωστό πλέον το είδος της επαφής είναι εφικτό συγκρίνοντας το έργο εξόδου να προσδιοριστεί το είδος του ημιαγωγού.

Το έργο εξόδου υπολογίστηκε ως εξής:

$$\Phi = \frac{E_g}{2} + E_{ea} \quad (\text{Εξίσωση 8})$$

όπου το $E_g = 0.497 \text{ eV}$ και υπολογίστηκε από την Εξίσωση 8 και το $E_{ea} = 4.4 \text{ eV}$ βρέθηκε βιβλιογραφικά²².

Το έργο εξόδου για τα CNT από τα παραπάνω υπολογίζεται τελικά $\Phi = 4.65 \text{ eV}$

4. Μεθοδολογία

4.1. Τεχνικές κατασκευής ολοκληρωμένων

4.1.1. Λιθογραφία

Λιθογραφία ονομάζεται η διεργασία αποτύπωσης διάφορων σχεδίων από διαφορετικά υλικά πάνω στην επιφάνεια του ημιαγωγού ώστε να κατασκευαστούν ημιαγωγικές διατάξεις και ολοκληρωμένα κυκλώματα. Όλες οι τεχνικές λιθογραφίας στους ημιαγωγούς χρησιμοποιούν ορισμένες χημικές ουσίες που είναι ευαίσθητες στην ενέργεια που απορροφούν και ονομάζονται ρητίνες (resist). Το resist απλώνεται ομοιόμορφα πάνω στα ημιαγωγικά στρώματα και στην συνέχεια εκτίθεται επιλεκτικά σε ενέργεια (φως, ηλεκτρόνια κ.ά.). Μετά το resist υφίσταται μια διεργασία εμφάνισης και αφαιρείται επιλεκτικά από κάποιες περιοχές. Το απομένον ανάγλυφο σχέδιο μπορεί στη συνέχεια να μεταφερθεί σε άλλα υλικά χρησιμοποιώντας τεχνικές όπως η χημική απόξεση, η εξάχνωση και η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση.

Το resist μπορεί να είναι θετικού ή αρνητικού τύπου. Θετικό resist είναι αυτό που η διεργασία της εμφάνισης αφαιρεί το εκτεθειμένο resist, ενώ αρνητικό είναι αυτό που κατά την εμφάνιση αφαιρείται το μη εκτεθειμένο.

Ανάλογα με το είδος ενέργειας που πρέπει να εκτεθεί το resist για την αφαίρεσή εντάσσεται σε διαφορετικό είδος λιθογραφίας.

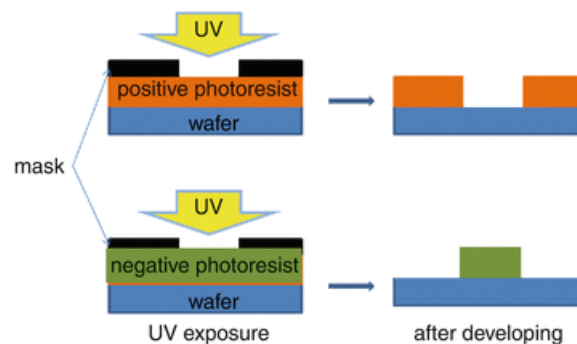
Είδη λιθογραφίας:

- φωτολιθογραφία
- λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων
- λιθογραφία ακτίνων-X
- λιθογραφία ιοντικών δεσμών.

Η πιο διαδεδομένη από της παραπάνω είναι η φωτολιθογραφία καθώς οι υπόλοιπες έχουν μεγαλύτερο κόστος και χρησιμοποιούνται όταν αυτή δεν είναι αρκετή²³. Η φωτολιθογραφία χρησιμοποιήθηκε και για την κατασκευή των δειγμάτων για αυτό θα δοθεί μια εκτενέστερη περιγραφή.

Στην φωτολιθογραφία τοποθετείται μια μάσκα πάνω από το resist η οποία είναι φτιαγμένη από ένα στρώμα γυαλιού ή χαλαζία και πάνω της υπάρχουν τα σχέδια που θα αποτυπωθούν στο δείγμα. Μετά την τοποθέτηση της μάσκας εκτίθεται το δείγμα σε UV και απομακρύνεται το resist από συγκεκριμένα σημεία που είναι επιθυμητή η τοποθέτηση ή η απομάκρυνση άλλων υλικών σε επόμενα στάδια.

Σχηματική απεικόνιση μεθόδου:



Εικόνα 21 Θετικό και αρνητικό resist: έκθεση, ανάπτυξη και μεταφορά υλικού σε πιθυμητούς σχηματισμούς

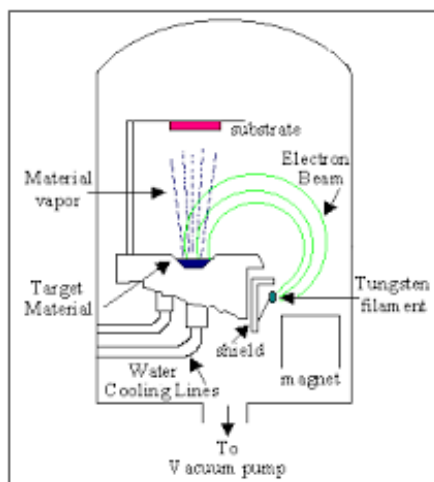
23

4.1.2. Επιμεταλλωση

Για την δημιουργία μεταλλικών επαφών ακολούθησε η επιμετάλλωση του δείγματος. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι απόθεσης φυσικών ατμών (physical-vapor deposition PVD) μετάλλων είναι η εξάχνωση, η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων, η απόθεση με βομβαρδισμό πλάσματος (sputtering)²⁴. Μέταλλα και ενώσεις μετάλλων όπως Ti, Al, Pd, Cu, TiN και TaN μπορούν να εναποτεθούν από PVD. Για την κατασκευή του δείγματος η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων.

Η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam evaporation) επιτυγχάνεται οδηγώντας μια δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται από διάπυρο νήμα βολφραμίου, στο στόχο. Ο στόχος βρίσκεται τοποθετημένος στην επιφάνεια μιας υδρόψυκτης θήκης από επινικελωμένο χαλκό και αποτελείται από το υλικό που πρόκειται να εξαχνωθεί (Εικόνα 20). Σε περίπτωση που ο στόχος έχει πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, τοποθετείται μέσα σε πυρίμαχο σκεύος ώστε να μονώνεται θερμικά από την υδρόψυκτη θήκη.

Η δέσμη ηλεκτρονίων διαγράφει καμπύλη τροχιά, λόγω της ύπαρξης μαγνητικού πεδίου (Εικόνα 22), και προσπίπτει στην επιφάνεια του στόχου. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική κατά την πρόσκρουση των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του στόχου. Έτσι δημιουργεί τοπικά σε μια επιφάνεια διαμέτρου 1-2 mm, μια περιοχή πολύ υψηλής θερμοκρασίας ώστε το υλικό να εξατμίζεται. Οι ατμοί συγκεντρώνονται και συμπυκνώνονται στο δείγμα, όπου σχηματίζεται το λεπτό υμένιο. Η εντοπισμένη θέρμανση του υλικού σε συνδυασμό με την απαγωγή θερμότητας λόγω της συνεχούς υδρόψυξης ελαττώνουν σημαντικά τις ανεπιθύμητες εκροές αερίων από τα περιβάλλοντα εξαρτήματα. Τα περισσότερα μέταλλα μπορούν να εξαχνωθούν με τον τρόπο αυτό, ενώ σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η επιτυχής εξάτμιση ακόμα και πολύ δύσπηκτων μετάλλων, όπως το βολφράμιο. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ο σχετικά μικρός κόνος εκπομπής και η έντονη εξάρτηση του ρυθμού εξάτμισης από το ρεύμα της δέσμης ηλεκτρονίων. Τυπικές τιμές τάσης είναι 2 – 5 kVolts, και ρεύματος δέσμης ηλεκτρονίων 50 – 500 mA.



Εικόνα 22 Σχηματικό διάγραμμα εξάτμισης με δέσμη ηλεκτρονίων.²⁵

4.1.3. Απόξεση με χημεία πλάσματος RIE (Reactive Ion Etching)

Η κύρια χρήση της μεθόδου είναι για να χαράζει το υλικό σε επιθυμητά σημεία. Αρχικά τοποθετείται resist πάνω στο δείγμα με την μέθοδο της λιθογραφίας στα σημεία που δεν είναι επιθυμητή η χάραξη. Έπειτα τοποθετείται το δείγμα μέσα σε θάλαμο που είναι γεμάτος με ένα κατάλληλο αέριο ανάλογα με την επιθυμητή επίδραση στο δείγμα και το υλικό του δείγματος. Όταν εφαρμοστεί εναλλασσόμενη τάση στην διάταξη το αέριο θα ιονιστεί και θα δημιουργηθεί πλάσμα. Με αυτόν τον τρόπο το αέριο θα διασπαστεί σε ηλεκτρόνια, ιόντα και ρίζες από τα άτομα που περιέχει το μοριακό αέριο. Στο δείγμα εφαρμόζεται R.F. (Radio frequency) και η τάση δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο κάθετο στην επιφάνεια του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια που έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα (mobility) από τα ιόντα, έλκονται από το δείγμα και συγκρούονται με την επιφάνεια του. Με αυτόν τον τρόπο το δείγμα αποκτά αρνητικό φορτίο, D.c. bias. Καθώς η επιφάνεια του δείγματος έχει πλέον αρνητικό φορτίο, έλκει τα ιόντα από την περιοχή του πλάσματος. Εξαιτίας της μεγάλης ενέργειας των ιόντων που έχουν επιταχυνθεί, όταν συγκρουστούν με την επιφάνεια του δείγματος θα σκάσουν το υλικό στο σημείο κρούσης. Πάνω στην επιφάνεια του δείγματος υπάρχουν πλέον ρίζες των ατόμων του αερίου και ιόντα τα οποία αντιδρούν με το υλικό. Τα παράγωγα της αντίδρασης πρέπει να είναι αέρια και να αντλούνται απευθείας από τον θάλαμο ώστε να μην διασπαστούν και εναποθετηθούν εκ νέου στην επιφάνεια του δείγματος.²⁶

Η αποδοτικότητα της τεχνικής εξαρτάται από:

- το αέριο (ροή εισόδου στον θάλαμο και είδος)
- την πίεση του θαλάμου
- την ισχύ της γεννήτριας πλάσματος
- το χρόνο της διαδικασίας

4.1.4. Θερμική ανόπτηση (Thermal annealing)

Η θερμική ανόπτηση αποτελεί συνηθισμένη διαδικασία που χρησιμοποιείται για την δομική βελτίωση και τον έλεγχο της τραχύτητας των υλικών²⁷. Κατά την διαδικασία αυτή το δείγμα εκτίθεται σε ατμόσφαιρα που αποτελείται από (Ar, H₂, H₂/Ar,) και αυξάνεται η θερμοκρασία. Στόχος της τεχνικής είναι τόσο η απομάκρυνση ρύπων (όπως πολυμερών και οξειδίων) που υπάρχουν στην επιφάνεια των CNTs όσο και η ανάμιξη μετάλλων ή η διάχυση τους προς το ημιαγώγιμο υλικό. Η απομάκρυνση των ρύπων με αυτή την τεχνική μπορεί να επιτευχθεί με κάποιον από τους ακόλουθους μηχανισμούς:

- η προσλαμβάνουσα ενέργεια να διασπάσει τα μόρια σε μικρότερα πιο πτητικά μόρια
- να διαχυθούν τα μέταλλα προς την μεριά των CNTs ώστε τα υπολείμματα να μην μειώνουν τόσο την αντίσταση επαφής

Ποιοτικά η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται από την θερμοκρασία και τον χρόνο που το δείγμα θα εκτεθεί σε αυτή. Είναι πολύ σημαντική η διερεύνηση τόσο του χρόνου όσο και της θερμοκρασίας που θα ανοπτηθεί το δείγμα. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές έπειτα από κάποια θερμοκρασία είναι πιθανό να επιτευχθεί υψηλότερη καθαρότητα αλλά να παρουσιαστούν προβλήματα σταθερότητας της διάταξης²⁸.

Η ανόπτηση μπορεί να επιτευχθεί με δυο τρόπους ανάλογα με την διάταξη που θα χρησιμοποιηθεί. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν και οι δυο τρόποι.

1ος τρόπος

Για τον πρώτο τρόπο θερμικής ανόπτησης χρησιμοποιήθηκε το BioRad της ακόλουθης εικόνας:



Εικόνα 23 : Σύστημα ανοπτησης σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα της BioRad

Σε αυτή την περίπτωση αρχικά το δείγμα τοποθετήθηκε στον θάλαμο. Στη συνέχεια ρυθμίστηκε η παροχή αερίου σε 5sccm . Ακολούθησε αναμονή 20 λεπτών ώστε να απομακρυνθούν με την ροή τα μόρια της ατμόσφαιρας και τελικά να υπάρχουν μόνο τα αέρια που παρέχονταν. Η ατμόσφαιρα του θαλάμου αποτελούνταν από Ar: 95% και H₂:5%. Έπειτα ξεκίνησε η θερμική ανόπτηση. Η θερμοκρασία του θαλάμου αυξανόταν κατά 10°C/min ώστε να αποφευχθούν θερμικά στρες που θα μπορούσαν να καταστρέψουν τη κρυσταλλική δομή του υλικού. Όταν η θερμοκρασία έφτανε στο επιθυμητό σημείο το δείγμα παρέμενε εκτεθειμένο σε αυτή για 5 λεπτά. Μετά την ανόπτηση του δείγματος στην επιθυμητή θερμοκρασία, για τον ίδιο λόγο με την αργή άνοδο το δείγμα επέστρεφε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με μείωση θερμοκρασίας 10°C/min.

2ος τρόπος

Για τον δεύτερο τρόπο θερμικής ανόπτησης χρησιμοποιήθηκε το Jipelec FAV4 Rapid thermal annealing furnace της ακόλουθης εικόνας :



Εικόνα 24 Σύστημα ταχείας θερμικής ανοπτησης

Αρχικά τοποθετήθηκε το δείγμα στον θάλαμο και άρχισε η άντληση κενού. Η διαδικασία αντλησης διήρκεσε περίπου μια ώρα και το κενό που επιτεύχθηκε πριν την ανόπτηση ήταν της τάξεως 10^{-5} mbar. Ακολούθησε η εισαγωγή αερίων στον θάλαμο και διαμορφώθηκε ατμόσφαιρα που αποτελούνταν από Ar: 95% και H_2 : 5% πίεσεως 1atm. Χρειάστηκαν περίπου 2 λεπτά για την διαμόρφωση αυτής της ατμόσφαιρας. Έπειτα έγινε θερμική ανόπτηση από τους $20^{\circ}C$ στην επιθυμητή θερμοκρασία σε 150 δευτερόλεπτα. Το δείγμα εκτέθηκε σε αυτήν την θερμοκρασία για 5 λεπτά και μετά άρχισε η ψύξη του δείγματος μέχρι τους $20^{\circ}C$ σε 150 δευτερόλεπτα. Η θερμική ανόπτηση με αυτόν τον τρόπο ονομάζεται Rapid Thermal Annealing-RTA διότι το δείγμα θερμαίνεται πολύ πιο γρήγορα από την θερμοκρασία που βρίσκεται στην επιθυμητή. Απαιτεί πιο ακριβό εργαστηριακό εξοπλισμό όμως αποδίδει πολύ καλύτερα από τον προηγούμενο τρόπο διότι αφαιρούνται τα μόρια της ατμόσφαιρας.

4.1.5. Προεργασία με πλάσμα (Plasma pre-treatment)

Η απόδοση μιας διάταξης εξαρτάται άμεσα από τον τρόπο κατασκευής της. Από τις πιο συνηθισμένες τεχνικές που ακολουθούνται για την δημιουργία διατάξεων είναι η φωτολιθογραφία. Κατά το στάδιο κατασκευής ωμικών επαφών τα CNTs επικαλύπτονται με φωτορητίνη (PR) το οποίο αφαιρείται από τα σημεία που θα τοποθετηθούν τα μέταλλα. Το κύριο πρόβλημα αυτής της διαδικασίας είναι ότι παραμένουν υπολείμματα PR στην επιφάνεια του ημιαγωγού τα οποία αυξάνουν την αντίσταση ανάμεσα στο μέταλλο και τον ημιαγωγό. Μια από τις τεχνικές που προτείνονται για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων είναι η τεχνική πλάσματος. Η τεχνική βασίζεται κυρίως στην αντίδραση των ιόντων με

τις πολυμερικές αλυσίδες και τους ρύπους ώστε να σπάσουν σε μικρότερα πιο πτητικά προϊόντα. Έπειτα από την απέλευθέρωσή τους οι οργανικοί ρύποι απομακρύνονται από τον θάλαμο στον αέρα μέσω μιας αντλίας ώστε να μην εναποθεθούν εκ νέου στην επιφάνεια του δείγματος. Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη για την απομάκρυνση υδρογονανθράκων από την επιφάνεια του δείγματος, ωστόσο συνίσταται ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή κατάλληλου αερίου για την δημιουργία πλάσματος. Διαφορετικά αέρια αντιδρούν και λειτουργούν με διαφορετικούς τρόπους για την απομάκρυνση ρύπων. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε πλάσμα O_2 το οποίο στόχευε στην μηχανική διάσπαση των δεσμών των μορίων που είχαν προσδεθεί στην επιφάνεια καθώς επίσης και στην αντίδραση του οξυγόνου με τους επιφανειακούς ρύπους ώστε να διασπαστούν σε μικρότερα πιο πτητικά κομμάτια και να απομακρυνθούν πιο εύκολα.

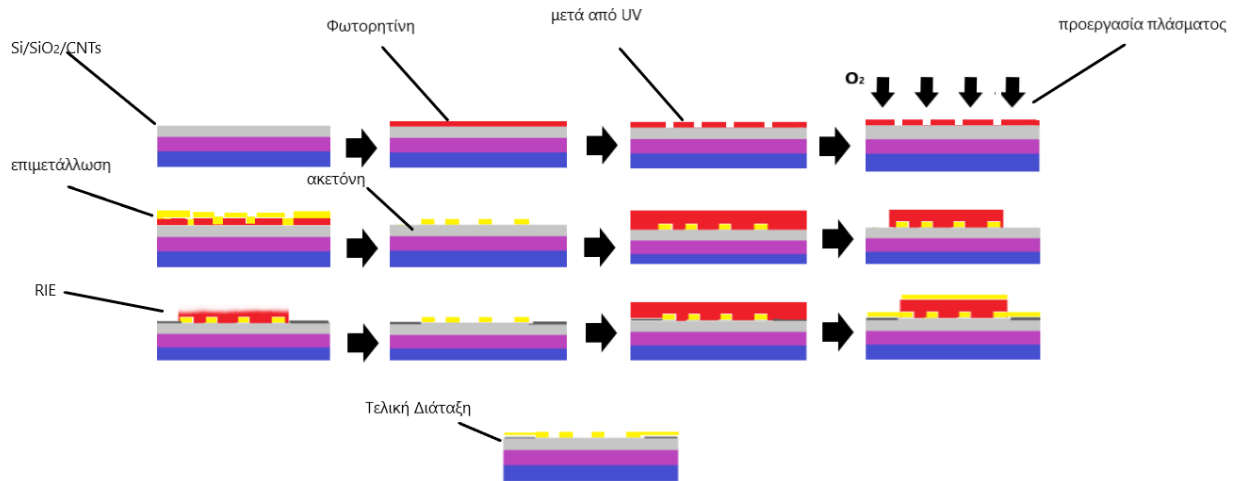
Λόγω της συγγένειας του γραφενίου με τα CNTs οι παραπάνω λόγοι για την εφαρμογή της τεχνικής ήταν γνωστοί από βιβλιογραφικές αναφορές²⁹.

4.2. Διαδικασία κατασκευής δειγμάτων μελέτης επαφών

Τα δείγματα δημιουργήθηκαν με την μέθοδο της λιθογραφίας. Η κατασκευή δειγμάτων έγινε με τα ακόλουθα βήματα:

- 1 Αρχικά τοποθετήθηκαν πάνω στο υπόστρωμα Si/SiO₂ τα ημιαγώγιμα SWCNT
- 2 πάνω στα CNTs απλώθηκε ομοιόμορφα η φωτορητίνη
- 3 τοποθετήθηκε η μάσκα πάνω στο δείγμα και εκτέθηκε σε UV
- 4 με το κατάλληλο χημικό απομακρύνθηκε η φωτορητίνη από τα σημεία τοποθετήθηκαν οι μεταλλικές επαφές
- 5 ακολούθησε η μέθοδος καθαρισμού με plasma pre-treatment στα σημεία που θα τοποθετηθούν τα μέταλλα σε επόμενο. Η τεχνική πλάσματος έγινε με τα ακόλουθα βήματα:
 - 5.1 Το δείγμα εκτέθηκε σε πλάσμα O_2 για χρόνο 5s εντάσεως 15W σε πίεση 100 mTorr με 20 sccm
 - 5.2 Το δείγμα εκτέθηκε σε πλάσμα Ar για χρόνο 5s εντάσεως 15W σε πίεση 100 mTorr με 20 sccm
- 6 έπειτα έγινε η επιμετάλλωση δείγματος με e-beam evaporation για την δημιουργία επαφών.
- 7 απομακρύνθηκε η φωτορητίνη από τα σημεία που είχε παραμείνει με ακετόνη
- 8 απλώθηκε ομοιόμορφα φωτορητίνη σε όλο το δείγμα
- 9 τοποθετήθηκε η κατάλληλη μάσκα πάνω στο δείγμα και εκτέθηκε σε UV
- 10 με το κατάλληλο χημικό (Ακετόνη) απομακρύνθηκε η φωτορητίνη. Σε αυτό το στάδιο παρέμειναν καλυμμένες με φωτορητίνη οι επαφές καθώς και τα CNTs που βρίσκονταν ανάμεσα τους ενώ ήταν εκτεθειμένα τα CNTs έξω από μια περίμετρο που περιέχει τα προηγούμενα.
- 11 το δείγμα εκτέθηκε σε έντονο plasma O_2 και τα CNTs που δεν ήταν καλυμμένα με resist κάηκαν (RIE)
- 12 απομακρύνθηκε η φωτορητίνη από τα σημεία που υπήρχε ακόμη
- 13 απλώθηκε ξανά ομοιόμορφα φωτορητίνη σε όλο το δείγμα
- 14 τοποθετήθηκε η κατάλληλη μάσκα πάνω στο δείγμα και εκτέθηκε σε UV
- 15 με ακετόνη απομακρύνθηκε η φωτορητίνη από τα σημεία που στο επόμενο στάδιο θα τοποθετηθούν τα μέταλλα διασύνδεσης (μεταλλικά pads που συνδέονται με τις μεταλλικές επαφές)

- 16 έγινε η επιμετάλλωση δείγματος με e-beam evaporation
- 17 Τέλος απομακρύνθηκε η φωτορητίνη από όλα τα σημεία του δείγματος



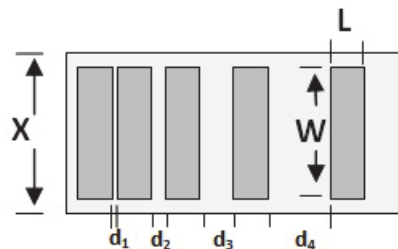
Εικόνα 25 Σχηματική απεικόνιση των σταδίων κατασκευής δείγματος

4.3. Τεχνικές μέτρησης

4.3.1. Μέθοδος χαρακτηρισμού επαφών (TLM)

Η μέθοδος Transmission line measurement (TLM) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται στην φυσική ημιαγωγών για τον προσδιορισμό της αντίστασης ανάμεσα στο μέταλλο και τον ημιαγωγό³⁰. Η τεχνική αυτή αποτελεί βασική τεχνική ηλεκτρικού χαρακτηρισμού διατάξεων,

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιείται μια διάταξη της ακόλουθης μορφής:



Εικόνα 26 Δυο μέταλλα τα οποία ενώνονται με έναν ημιαγωγό 31

Στην παραπάνω διάταξη έχουν τοποθετηθεί πάνω σε έναν ημιαγωγό (CNTs στην προκειμένη περίπτωση) μεταλλικές επαφές οι οποίες είναι πανομοιότυπες, δηλαδή αποτελούνται από τα ίδια

μέταλλα και έχουν ίδια γεωμετρικά χαρακτηριστικά (πλάτος και μήκος) με μόνη διαφοροποίηση τους την απόσταση της κάθε επαφής από την προηγούμενή της. Σε αυτή την διάταξη είναι εφικτή η μέτρηση της συνολικής αντίστασης (R_{tot}) ανάμεσα σε δυο επαφές. Η R_{tot} ισούται με την ακόλουθη έκφραση:

$$R_{tot} = 2R_m + 2R_c + R_{semi} \quad (\text{Εξίσωση 9})$$

όπου R_m είναι η αντίσταση του μετάλλου, R_c είναι η αντίσταση στο σημείο επαφής μετάλλου-ημιαγωγού και R_{semi} είναι η αντίσταση του ημιαγωγού.

Επειδή στις περισσότερες περιπτώσεις $R_m \ll R_c$ η R_m μπορεί να αγνοηθεί. Για μεγαλύτερη ακρίβεια στην παρούσα εργασία η R_m μετρήθηκε και αφαιρέθηκε από την R_{tot} σε όλη την ανάλυση των μετρήσεων.

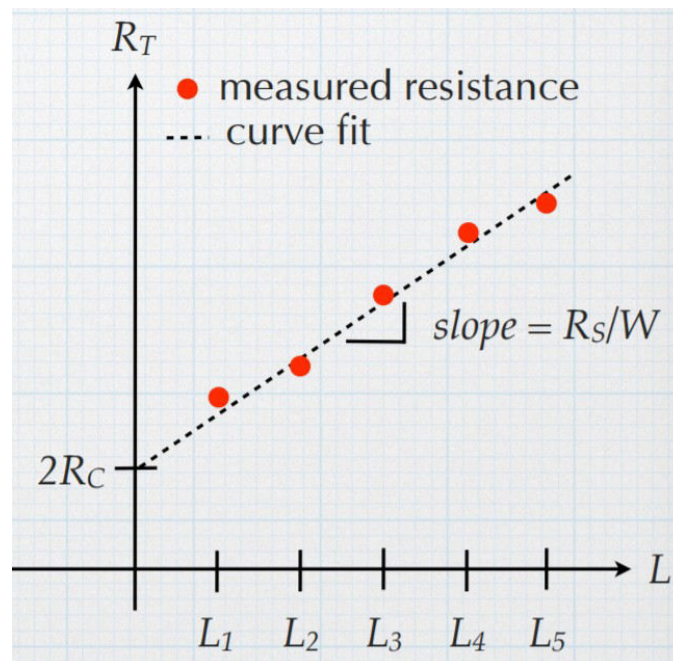
Η αντίσταση του ημιαγωγού ορίζεται ως:

$$R_{semi} = \frac{R_{sh} \cdot L}{W} \quad (\text{Εξίσωση 10})$$

Και έτσι η προηγούμενη (Εξίσωση 8) διαμορφώνεται ως εξής:

$$R_{tot} = \frac{R_{sh} \cdot L}{W} + 2R_c \quad (\text{Εξίσωση 11})$$

Στην παραπάνω εξίσωση ως R_{sh} ορίζεται η επιφανειακή αντίσταση του ημιαγωγού. Έχοντας πλέον φτάσει σε αυτή την μορφή προτείνεται η ακόλουθη μεθοδολογία για τον προσδιορισμό της αντίστασης της ωμικής επαφής. Αρχικά να μετρηθεί η R_{tot} για όλα τα ζεύγη επαφών κάθε διάταξης TLM του δείγματος. Έπειτα πρέπει να δημιουργηθεί ένα διάγραμμα $R_{tot} - L$ της ακόλουθης μορφής:



Εικόνα 27 Διάγραμμα $R_{tot} - L$

Στο παραπάνω διάγραμμα στο όριο που η απόσταση μεταξύ των δύο επαφών γίνεται μηδενική αντιστοιχεί στην τομή της ευθείας με τον y άξονα (τεταγμένη επί της αρχής). Η τιμή αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της αντιστάσης επαφής αφού είναι ίση με $2R_c$. Επίσης με αυτή την μέθοδο μπορεί να προσδιοριστεί η επιφανειακή αντίσταση του ημιαγωγού. Η κλίση της ευθείας αντιστοιχεί στο γινόμενο R_{sh}/W , όπου το W είναι το πλάτος της ωμικής επαφής και είναι γνωστό για κάθε δείγμα από τον κατασκευαστή.

5. Πειραματικές μετρήσεις

Προκειμένου να κατασκευαστεί ο αισθητήρας θερμοκρασίας με την μεγαλύτερη δυνατή ευαισθησία ήταν σημαντικό να διερευνηθούν οι τεχνικές που οδηγούν στην δημιουργία καλύτερων ωμικών επαφών.

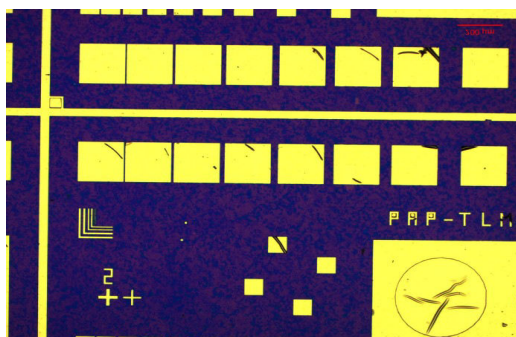
5.1. Ποιότητα ωμικών επαφών με φωτορητινή

Σε πρώτο στάδιο μελετήθηκε η επίδραση των μεθόδων καθαρισμού με πλάσμα O_2 πριν την εναπόθεση μετάλλων και η επίδραση της θερμικής ανόπτησης, στην αντίσταση R_c και R_{sh} . Για να επιτευχθεί η σύγκριση των μεθόδων αυτών κατασκευάστηκαν δείγματα με διατάξεις TLM.

Αρχικά κατασκευάστηκε ένα δείγμα με την μέθοδο της φωτολιθογραφίας σύμφωνα με την περιγραφή που προηγήθηκε στην προηγούμενη ενότητα. Προκειμένου να είναι πιο ακριβής η σύγκριση των μεθόδων καθαρισμού, το μισό δείγμα εκτέθηκε σε τεχνική καθαρισμού με πλάσμα ενώ στο άλλο μισό παραλείψαμε αυτή την διαδικασία.

Το δείγμα διέθετε TLM διατάξεις οι οποίες διαμορφώνονταν από ζεύγη πανομοιότυπων ηλεκτροδίων (ίδια σε διαστάσεις και σύνθεση) διαφορετικής ενδιάμεσης απόστασης. Ανάμεσα στα ηλεκτρόδια παρεμβάλλονταν ημιαγώγιμα SWCNTs διαμέτρου $1.2\text{nm}-1.7\text{nm}^{32}$. Το δείγμα διέθετε πολλά σετ TLM διατάξεων κάθε ένα από τα οποία είχε τα εξής χαρακτηριστικά:

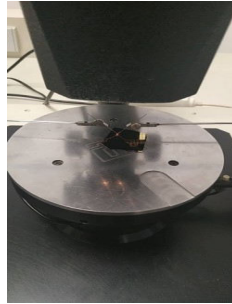
Τεχνική κατασκευής δείγματος	Αποστάσεις μεταξύ ηλεκτροδίων (um)	Πλάτος ηλεκτροδίων (um)	Σύνθεση ηλεκτροδίων
Φωτολιθογραφία	5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200	200	Pd 30nm / Pt 20nm / Au 50 nm



Εικόνα 28 δείγμα που κατασκευάστηκε με φωτολιθογραφία.

Μετά την κατασκευή του δείγματος χωρίς να γίνει θερμική ανόπτηση προσδιορίστηκε η αντίσταση R_c και R_{sh} (επιφανειακή αντίσταση) κάθε διάταξης του δείγματος.

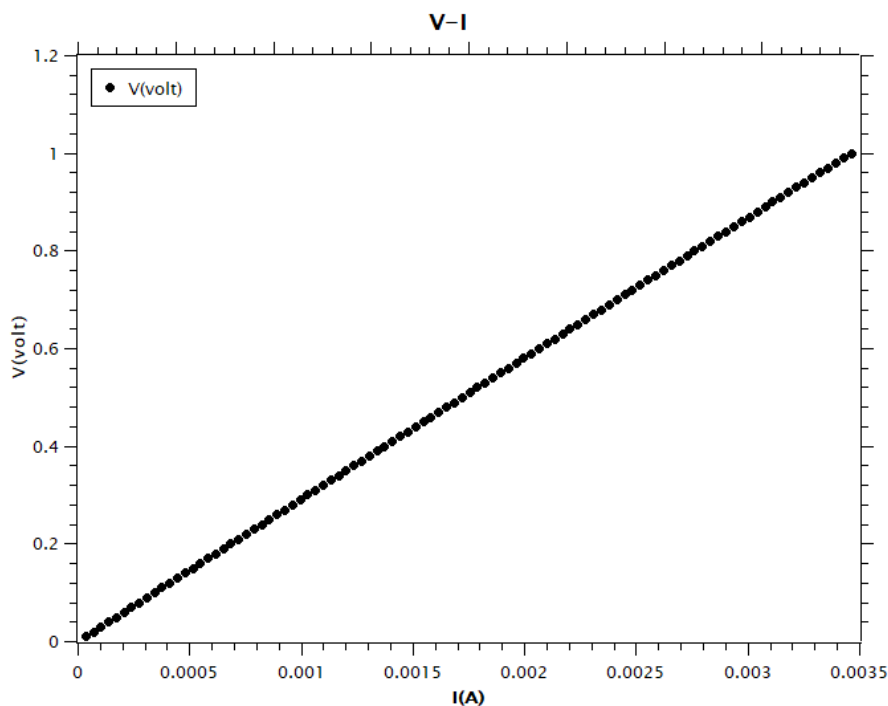
Για να γίνει ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός το δείγμα τοποθετήθηκε στην ακόλουθη διάταξη ενώ ήταν εκτεθειμένο σε συνθήκες δωματίου.



Εικόνα 29 Μέθοδος δυο επαφών

Με την μέθοδο μέτρησης δυο επαφών (2 probe) εφαρμόστηκε τάση με σταθερό βήμα (1mV) για το εύρος 0V μέχρι 1V και μετρήθηκε το ρεύμα που περνούσε από κάθε την διάταξη. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για όλα τα σετ TLM.

Για κάθε ζεύγος επαφών εφαρμόστηκε τάση και μετρήθηκε το ρεύμα που περνούσε με των μέθοδο δυο επαφών. Η μέτρηση επαναλήφθηκε για όλα τα ζεύγη του κάθε σετ με TLM διατάξεις. Από την διαδικασία αυτή για κάθε μέτρηση προέκυπτε ένα διάγραμμα της ακόλουθης μορφής:



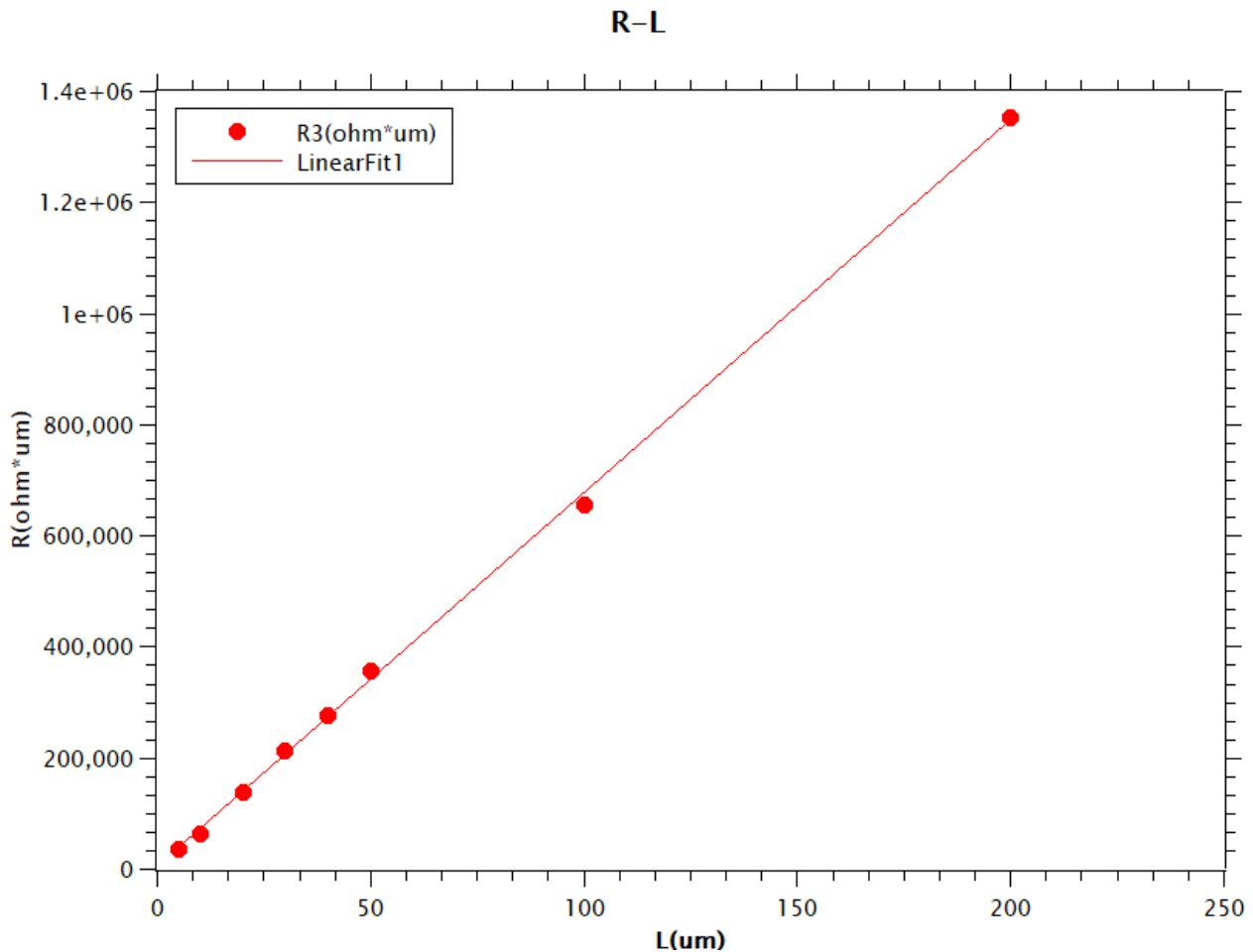
Εικόνα 30 Διάγραμμα V-I

Από την κλίση του διαγράμματος, σύμφωνα με τον νόμο του Ohm ($R = V/I$) υπολόγιστηκε η συνολική αντίσταση R_{tot} για κάθε ζεύγος επαφών. Η ευθεία του παραπάνω διαγράμματος περιγράφεται από την εξίσωση:

$$y=288,9 \cdot x+0.0002$$

Επομένως η τιμή της $R_{tot}=288.9 \Omega$.

Μετά τον υπολογισμό της R_{tot} κατασκευάστηκε για κάθε σετ με TLM διατάξεις ένα διάγραμμα R-L, όπου L η απόσταση των ηλεκτροδίων, ώστε να προσδιοριστούν με την μέθοδο TLM οι αντιστάσεις R_c και R_{sh} . Η μέθοδος ανάλυσης είναι όμοια με αυτήν που περιγράφηκε στη θεωρία ωστόσο ένα παράδειγμα κάνει σαφέστερη την ανάλυση που ακολουθήθηκε.



Εικόνα 31 Δείγμα: cnt_02, as deposited without plasma treatment

Για να γίνει ακριβέστερος ο υπολογισμός των ζητούμενων αντιστάσεων αντί να θεωρηθεί αμελητέα η αντίσταση των μετάλλων όπως προτείνεται συνήθως, μετρήθηκε και αφαιρέθηκε από κάθε R_{tot} . Επίσης για να βγούνε βολικές και συγκρίσιμες οι μονάδες για όλα τα δείγματα η R_{tot} πολλαπλασιάστηκε με το πλάτος της επαφής 200um. Με αυτόν τον τρόπο η εξίσωση που δίνεται στην θεωρία $R_{tot} = \frac{R_{sh} \cdot L}{W} + 2R_c$ μετατρέπεται σε $R_{tot} \cdot W = R_{sh} \cdot L + 2R_c \cdot W$ έτσι οι μονάδες μετατρέπονται σε R_c [ohm*um] και R_{sh} [ohm/sq].

Η ευθεία του διαγράμματος περιγράφεται από την εξίσωση :

- $y = a \cdot x + b$

όπου:

- $a = 6720 \pm 70$

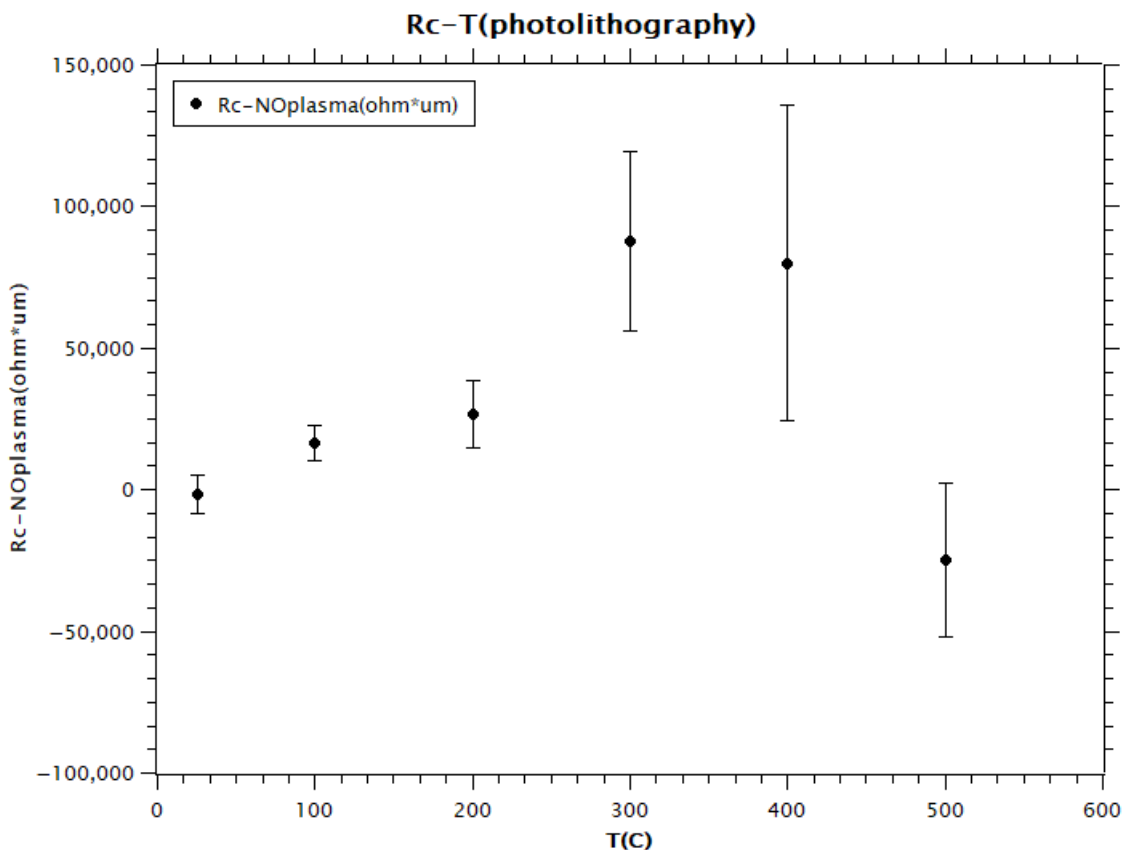
- $b = 5.000 \pm 6.000$

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο και την μετατροπή μονάδων που έγινε, με την μέθοδο TLM μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της εϋθείας η αντίσταση $R_{sh}=6720\pm 70$ [ohm/sq]. Το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα των y ισούται με $2 \cdot R_c$ επομένως η αντίσταση των επαφών υπολογίζεται ως $R_c=3.000 \pm 3.000$ [ohm·um].

5.1.1. Αντίσταση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ανόπτησης

Έπειτα το δείγμα τοποθετήθηκε στην διάταξη ανόπτησης για να γίνει η θερμική ανόπτηση. Σε αυτή την περίπτωση το 1ο σύστημα (BioRad) χρησιμοποιήθηκε. Με την μέθοδο που περιγράφηκε στην αντίστοιχη παράγραφο το δείγμα ανοπτήθηκε σε θερμοκρασίες 100 °C, 200°C, 300°C, 400°C και 500°C.

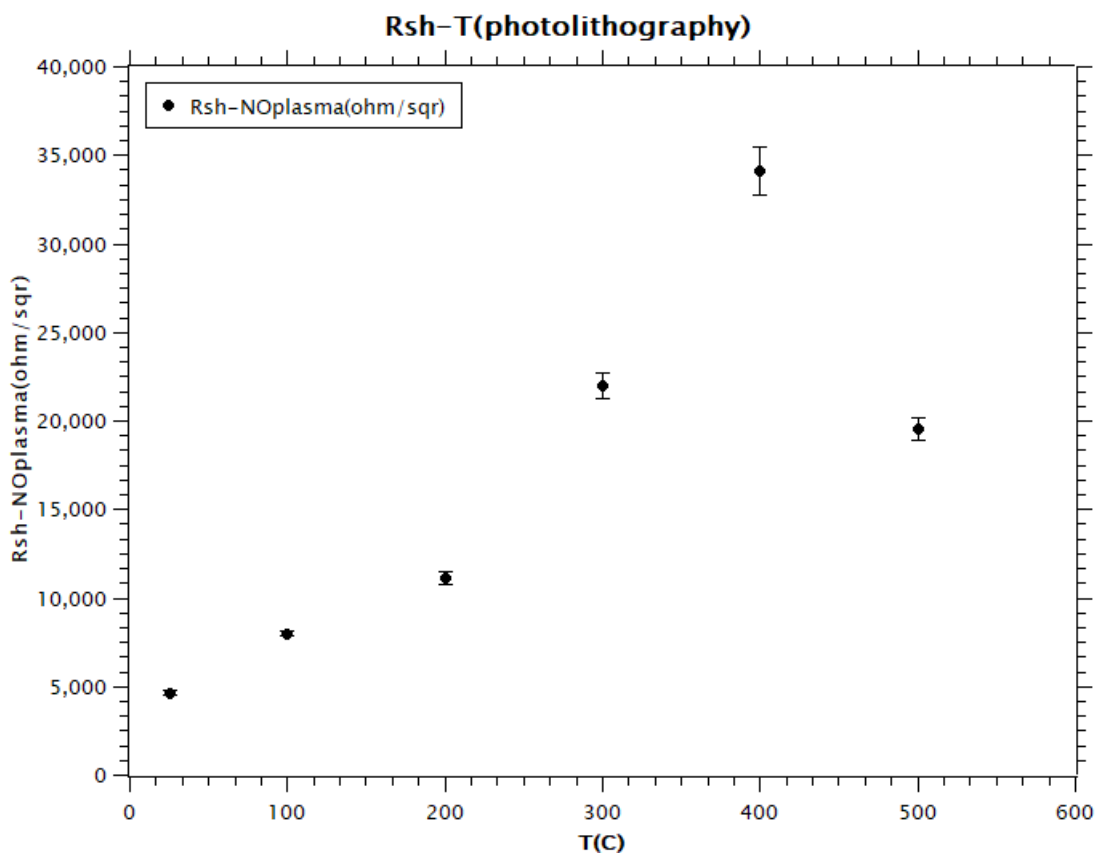
Έπειτα από κάθε θερμική ανόπτηση το δείγμα μετρήθηκε με την μέθοδο μέτρησης 2 επαφών όπως περιγράφηκε προηγουμένως ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση τόσο της αντίστασης επαφής όσο και της αντίστασης επιφανείας. Από τον προσδιορισμό των τιμών των R_c και R_{sh} μετά από κάθε θερμική ανόπτηση, για το δείγμα που χωρίς καθαρισμό με πλάσμα πριν την εναπόθεση των μετάλλων επαφής, κατασκευάστηκαν τα ακόλουθα διαγράμματα ώστε να μελετηθεί η αποδοτικότητα της ανόπτησης.



Εικόνα 32 Διάγραμμα $R_c - T$ για δείγμα που δεν εφαρμόστηκε τεχνική πλάσματος πριν την επιμετάλλωση

Σύμφωνα με το διάγραμμα η τιμή της R_c πριν την θερμική ανόπτηση είναι $R_c = -2.000 \pm 7.000$ [$\text{ohm} \cdot \mu\text{m}$] έπειτα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 300°C όπου αποκτά την μέγιστη τιμή της $R_c = 90.000 \pm 30.000$ [$\text{ohm} \cdot \mu\text{m}$]. Όταν το δείγμα ανοπτύεται στους 500°C η τιμή της R_c γίνεται ελάχιστη και αρνητική $R_c = -20.000 \pm 30.000$ [$\text{ohm} \cdot \mu\text{m}$]. Η αρνητική αντίσταση φαίνεται εκ πρώτης όψεως να μην έχει μια φυσικά αποδεκτή ερμηνεία, ωστόσο έχει μελετηθεί και είναι γνωστή βιβλιογραφικά³⁴. Η αρνητική τιμή της αντιστάσης οφείλεται σε φαινόμενα εμπλουτισμού από την περιοχή των μεταλλικών επαφών.

Αντίστοιχα στο ακόλουθο διάγραμμα φαίνεται η εξέλιξη της τιμής της αντίστασης επιφανείας με την θερμοκρασία ανόπτησης



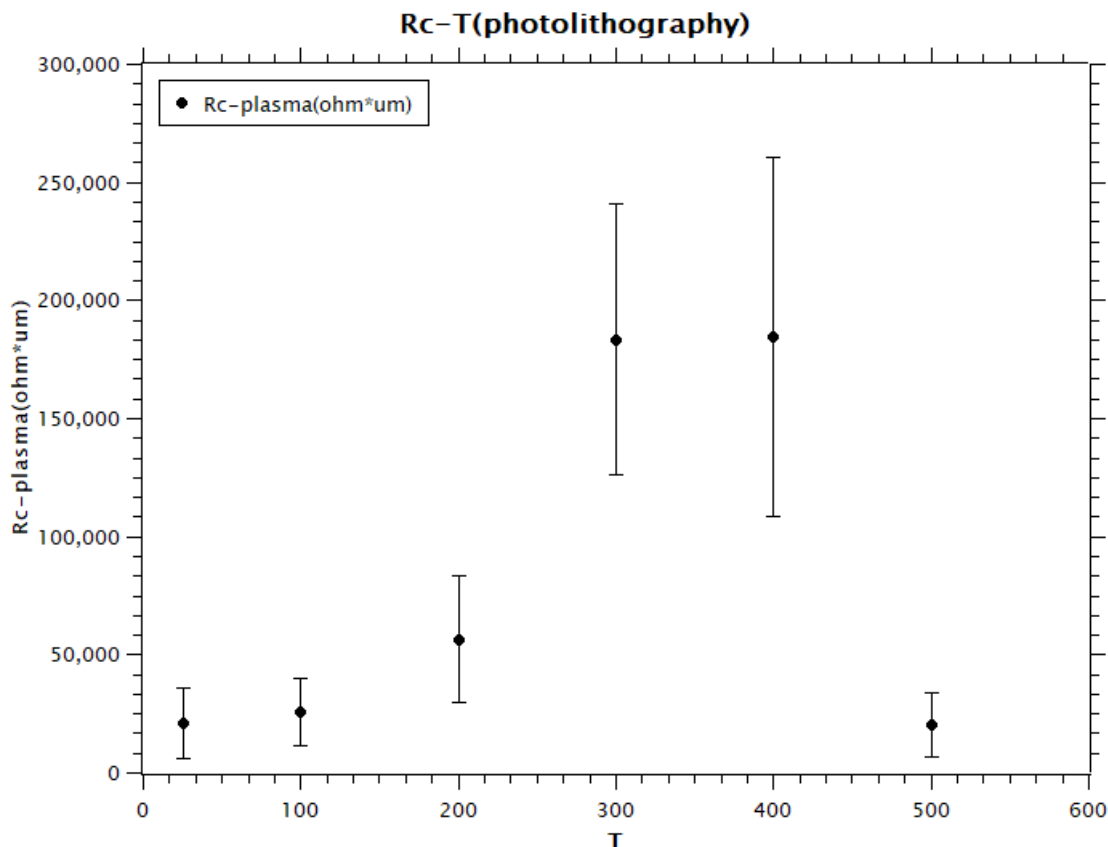
Εικόνα 33 Διάγραμμα $R_{sh}-T$ για δείγμα που δεν εφαρμόστηκε τεχνική πλάσματος πριν την επιμετάλλωση

Η τιμή της R_{sh} πριν την θερμική ανόπτηση είναι $R_{sh} = 4.700 \pm 200$ [ohm/sq] έπειτα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 400°C όπου αποκτά την μέγιστη τιμή της $R_{sh} = 34.000 \pm 1.300$ [ohm/sq]. Όταν το δείγμα θερμαίνεται στους 500°C η τιμή της R_{sh} αρχίζει και μειώνεται. Το γεγονός ότι η αντίσταση των CNTs αυξάνεται μετά την εφαρμογή της θερμικής ανόπτησης αποτελεί επιτυχία της μεθόδου διότι απομακρύνονται πιθανοί εμπλουτισμοί ή διεπαφές που υπήρχαν και η αύξηση της αντίστασης ερμηνεύεται ως βελτίωση της ημιαγωγικής φύσεως του υλικού.

5.1.2. Αντίσταση σε συνάρτηση με την προεργασία

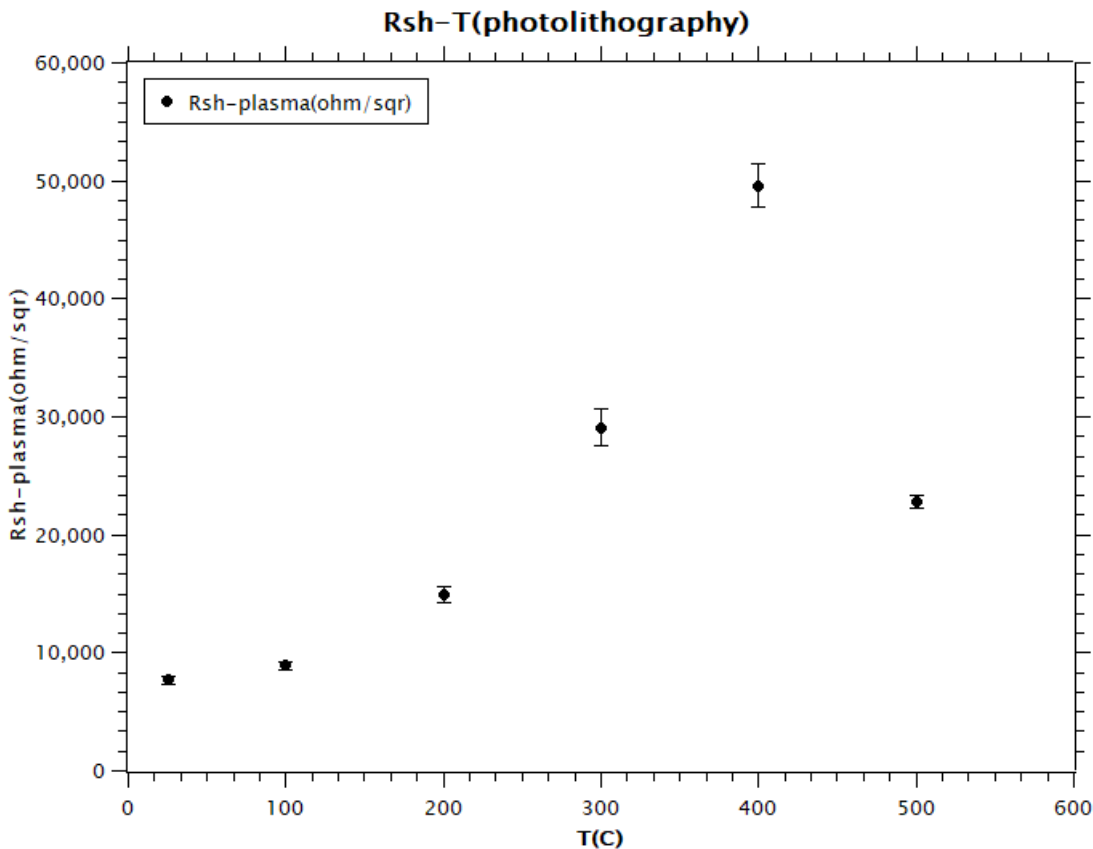
Όμοια με την ανάλυση της προηγούμενης υπο-ενότητας υπολογίστηκαν οι τιμές των R_c και R_{sh} για τη μεριά του δείγματος που μοναδική διαφοροποίηση ήταν η εφαρμογή πλάσματος O_2 πριν την εναπόθεση μετάλλων στις περιοχές των μεταλλικών επαφών.

Έπειτα από τον προσδιορισμό των τιμών των R_c και R_{sh} μετά από κάθε θερμική ανόπτηση κατασκευάστηκαν τα ακόλουθα διαγράμματα.



Εικόνα 34 Διάγραμμα R_c - T για δείγμα που εφαρμόστηκε προεργασία πλάσματος

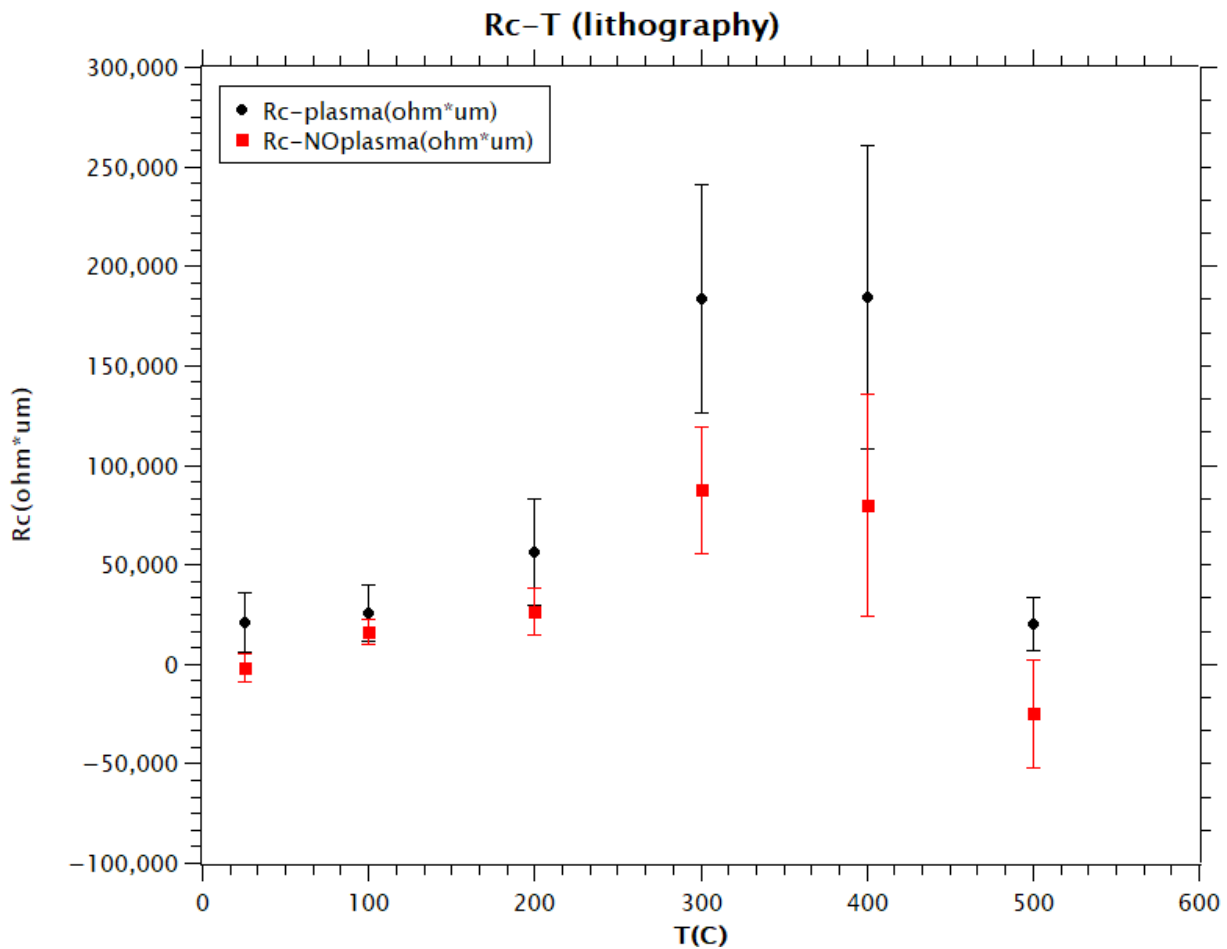
Σύμφωνα με το διάγραμμα η τιμή της R_c πριν την θερμική ανόπτηση είναι $R_c=21.000 \pm 15.000$ [ohm·um] έπειτα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 400°C όπου αποκτά την μέγιστη τιμή της $R_c=180.000 \pm 80.000$ [ohm·um]. Όταν το δείγμα ανοπτύεται στους 500°C η τιμή της R_c γίνεται ελάχιστη $R_c=20.000 \pm 13.000$ [ohm·um].



Εικόνα 35 Διάγραμμα Rsh-T για δείγμα που εφαρμόστηκε προεργασία πλάσματος

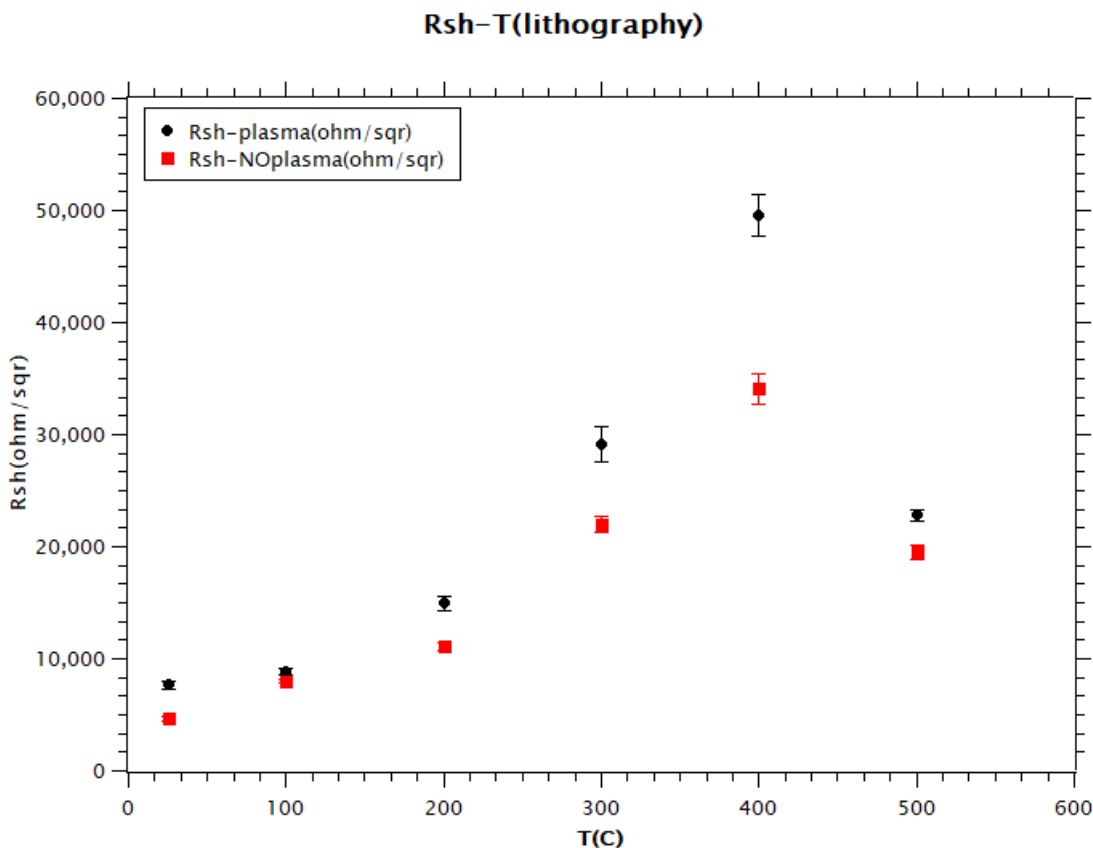
Η τιμή της R_{sh} πριν την θερμική ανόπτηση είναι $R_{sh}=7.700\pm 400$ [ohm/sq] έπειτα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 400°C όπου αποκτά την μέγιστη τιμή της $R_{sh}=50.000\pm 1.000$ [ohm/sq]. Όταν το δείγμα θερμαίνεται στους 500°C η τιμή της R_{sh} αρχίζει και μειώνεται. Το γεγονός ότι η αντίσταση των CNTs αυξάνεται μετά την εφαρμογή της θερμικής ανόπτησης αποτελεί επιτυχία της μεθόδου διότι απομακρύνονται πιθανοί εμπλουτισμοί ή διεπαφές που υπήρχαν και η αύξηση της αντίστασης ερμηνεύεται ως βελτίωση της ημιαγωγικής φύσεως του υλικού.

Σε αυτό το σημείο για να γίνει σύγκριση των τεχνικών παραθετονται δυο συνοπτικά διαγράμματα που περιέχουν τις τιμές των R_c και R_{sh} των δειγμάτων τόσο με όσο και χωρίς προεργασία ώστε να είναι ευδιάκριτες οι μεταβολές στις τιμές συναρτήσει της προεργασίας πλάσματος.



Εικόνα 36 Μεταβολή της R_c μετά από θερμική ανόπτηση σε θερμοκρασίες 100 °C, 200°C, 300°C, 400°C και 500°C σε ατμόσφαιρα Ar:95%-H₂:5% για δείγμα που κατασκευάστηκε με φωτολιθογραφία και στο μισό έγινε προεργασία με πλάσμα O₂

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι οι διατάξεις που εκτέθηκαν σε πλάσμα O₂ πριν την επιμετάλλωση έχουν συστηματικά μεγαλύτερη R_c συγκριτικά με τις διατάξεις που δεν εκτέθηκαν σε αυτή τη μέθοδο καθαρισμού. Αυτή η σύγκριση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προεργασία πλάσματος αποτελεί μάλλον καταστρεπτική τεχνική καθώς έχει τα αντίθετα από τα επιθυμητά αποτελέσματα.



Εικόνα 37 Μεταβολή της R_{sh} μετά από θερμική ανόπτηση σε θερμοκρασίες 100 °C, 200°C, 300°C, 400°C και 500°C σε ατμόσφαιρα Ar:95%-H₂:5% για δείγμα που κατασκευάστηκε με φωτολιθογραφία και στο μισό έγινε προεργασία με πλάσμα O₂

Στο διάγραμμα φαίνεται πως μεταβάλλεται η αντίσταση R_{sh} για δείγμα που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο της φωτολιθογραφίας καθώς ανοπτήθηκε σε 100 °C, 200°C, 300°C, 400°C και 500°C . Όπως αναφέρθηκε στην διαδικασία κατασκευής δειγμάτων, η εφαρμογή πλάσματος O₂ έγινε σε CNTs πάνω στα οποίο τοποθετήθηκαν μέταλλα, επομένως η τεχνική θεωρητικά δεν θα επρεπε να έχει κάποια σημαντική επίδραση στην R_{sh} . Πιθανές διαφοροποιήσεις που υπάρχουν στην R_{sh} οφείλονται σε διαφορετική ποσότητα υπολειμμάτων ρητίνων στην επιφάνεια των CNTs καθώς επίσης σε πιθανό εμπλουτισμό τους από τα μέταλλα επαφών που βρίσκονται στα άκρα τους.

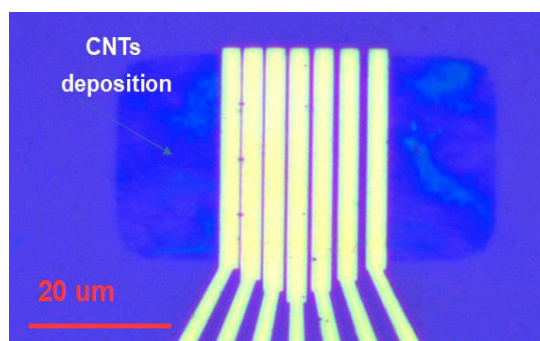
5.2. Ποιότητα ωμικών επαφών με ρητίνη ηλεκτρονίων

Για να διερευνηθεί η επίδραση των υπολειμμάτων ρητίνης από τις μεθόδους κατασκευής στην απόδοση της διάταξης κατασκευάστηκε ένα επιπλέον δείγμα. Η μέθοδος κατασκευής του δείγματος ήταν λιθογραφία με δέσμη e⁻ και μοναδική διαφοροποίηση σε σχέση με τα δείγματα της προηγούμενης παραγράφου είναι ότι αντί για φωτορητίνη χρησιμοποιήθηκε πολυμεθυλακρυλικό (PMMA) το οποίο εκτέθηκε με δέσμη ηλεκτρονίων και αφαιρέθηκε με εμφάνιση σε Μεθυλ-ισοβουτυλ-κετόνη (MIBK). Όμοια με το προηγούμενο δείγμα, έγινε και σε αυτό προεργασία με πλάσμα O₂. Συγκεκριμένα το μισό δείγμα εκτέθηκε σε τεχνική καθαρισμού με πλάσμα πριν την εναπόθεση των μετάλλων, ενώ στο άλλο μισό παραλείψαμε αυτή την διαδικασία.

Το δείγμα, όπως και το προηγούμενο, διέθετε TLM διατάξεις οι οποίες διαμορφώνονταν από ζεύγη πανομοιότυπων ηλεκτροδίων (ίδια σε διαστάσεις και σύνθεση) διαφορετικής ενδιάμεσης απόστασης. Ανάμεσα στα ηλεκτρόδια παρεμβάλλονταν ημιαγώγιμα SWCNTs διαμέτρου 1.2nm-1.7nm³². Το δείγμα διέθετε πολλά σετ TLM διατάξεων κάθε ένα από τα οποία είχε τα εξής χαρακτηριστικά:

Τεχνική κατασκευής δείγματος	Αποστάσεις μεταξύ ηλεκτροδίων (um)	Πλάτος ηλεκτροδίων (um)	Σύνθεση ηλεκτροδίων
Λιθογραφία με δέσμη e ⁻	0.25, 0.6, 0.6, 0.8, 1.3, 1.9	20	Pd 30nm / Pt 20nm /Au 50 nm

Οι διατάξεις του δείγματος είχαν την ακόλουθη μορφή:

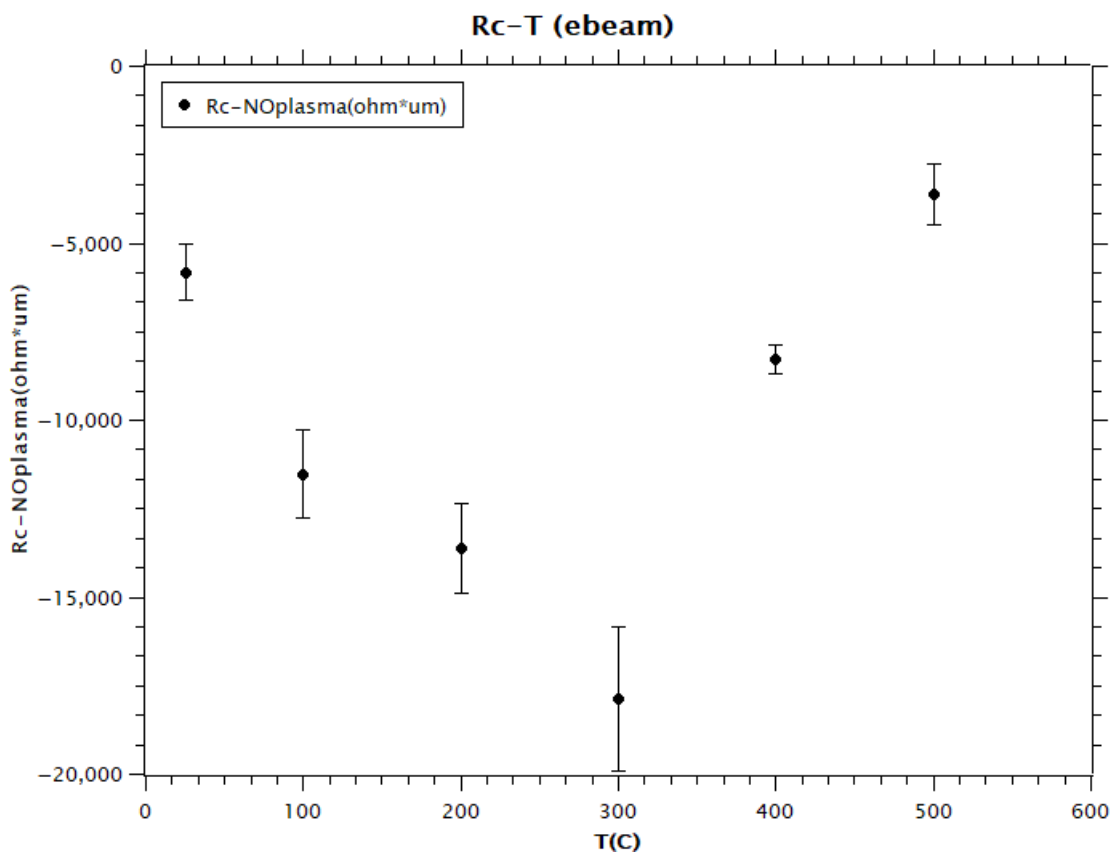


Εικόνα 38 δείγμα που κατασκευάστηκε με λιθογραφία με δέσμη e⁻.

Η πειραματική διαδικασία που εφαρμόστηκε σε αυτό το δείγμα είναι ακριβώς ίδια με την πειραματική εργασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 5.1.

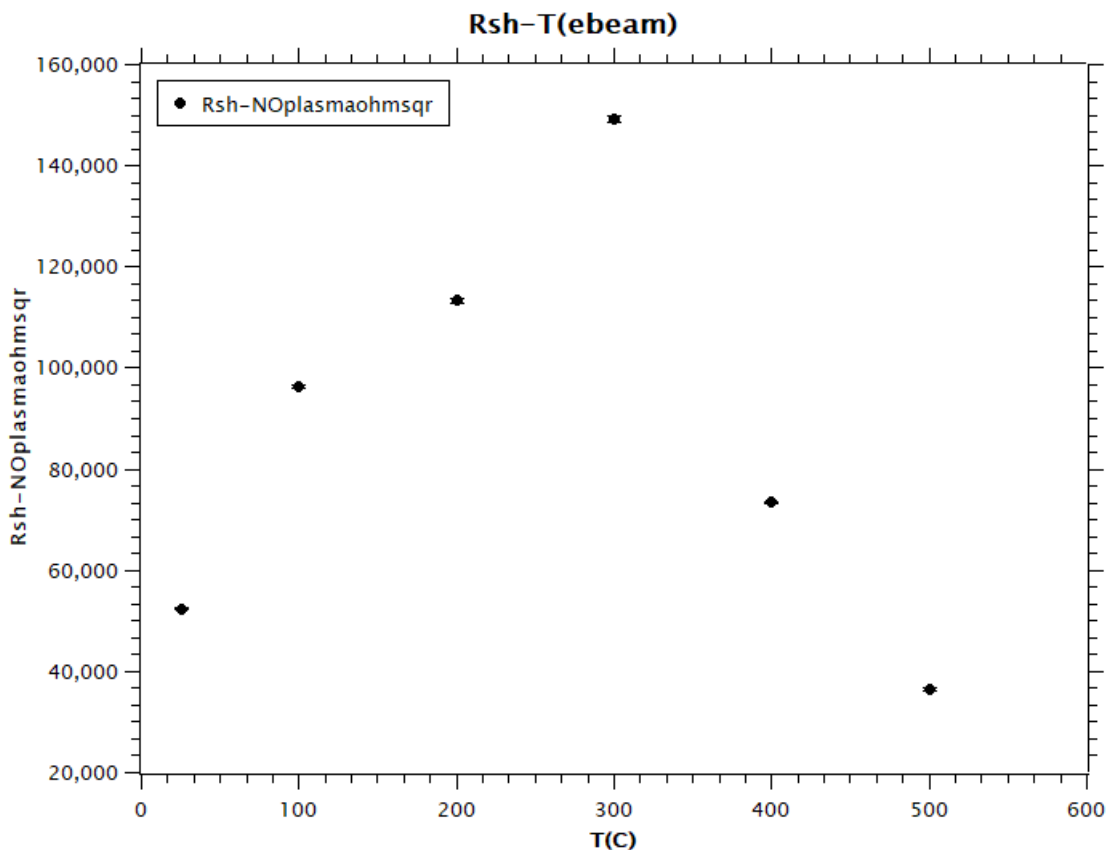
5.2.1. Αντίσταση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ανόπτησης

Αρχικά μετρήθηκε για κάθε ζεύγος ηλεκτροδίων η χαρακτηριστική I-V όπως αναλύθηκε για την περίπτωση του δείγματος που κατασκευάστηκε με φωτολιθογραφία. Από το διάγραμμα I-V υπολογίστηκε σύμφωνα με τον νόμο του Ohm η R_{tot} κάθε ζεύγους και έπειτα κατασκευάστηκαν R_{tot} -L διαγράμματα για κάθε σετ με TLM ώστε να προσδιοριστούν οι R_c και R_{sh} . Έπειτα από τον προσδιορισμό των τιμών των R_c και R_{sh} μετά από κάθε θερμική ανόπτηση, για το δείγμα που δεν εφαρμόστηκε η τεχνική πλάσματος, κατασκευάστηκαν τα ακόλουθα διαγράμματα ώστε να μελετηθεί η αποδοτικότητα της ανόπτησης.



Εικόνα 39 Διάγραμμα $R_c - T$ για δείγμα που δεν εφαρμόστηκε τεχνική προεργασίας πλάσματος οξυγόνου πριν την επιμετάλλωση

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται πως μεταβάλλεται η αντίσταση επαφής R_c για το δείγμα που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο λιθογραφίας με δέσμη e^- καθώς ανοπτήθηκε σε 100 °C, 200°C, 300°C, 400°C και 500°C σε ατμόσφαιρα που αποτελούνταν από Ar:95%-H₂:5%. Σύμφωνα με το διάγραμμα η τιμή της R_c πριν την θερμική ανόπτηση είναι $R_c = -5.800 \pm 800$ [ohm·um] έπειτα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 300°C όπου αποκτά την ελάχιστη τιμή της $R_c = -18.000 \pm 2.000$ [ohm·um]. Όταν το δείγμα ανοπτύεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες 400°C και 500°C η R_c αρχίζει και αυξάνεται όπου στους 500°C αποκτά την μέγιστη αντίσταση $R_c = -3.600 \pm 900$ [ohm·um].



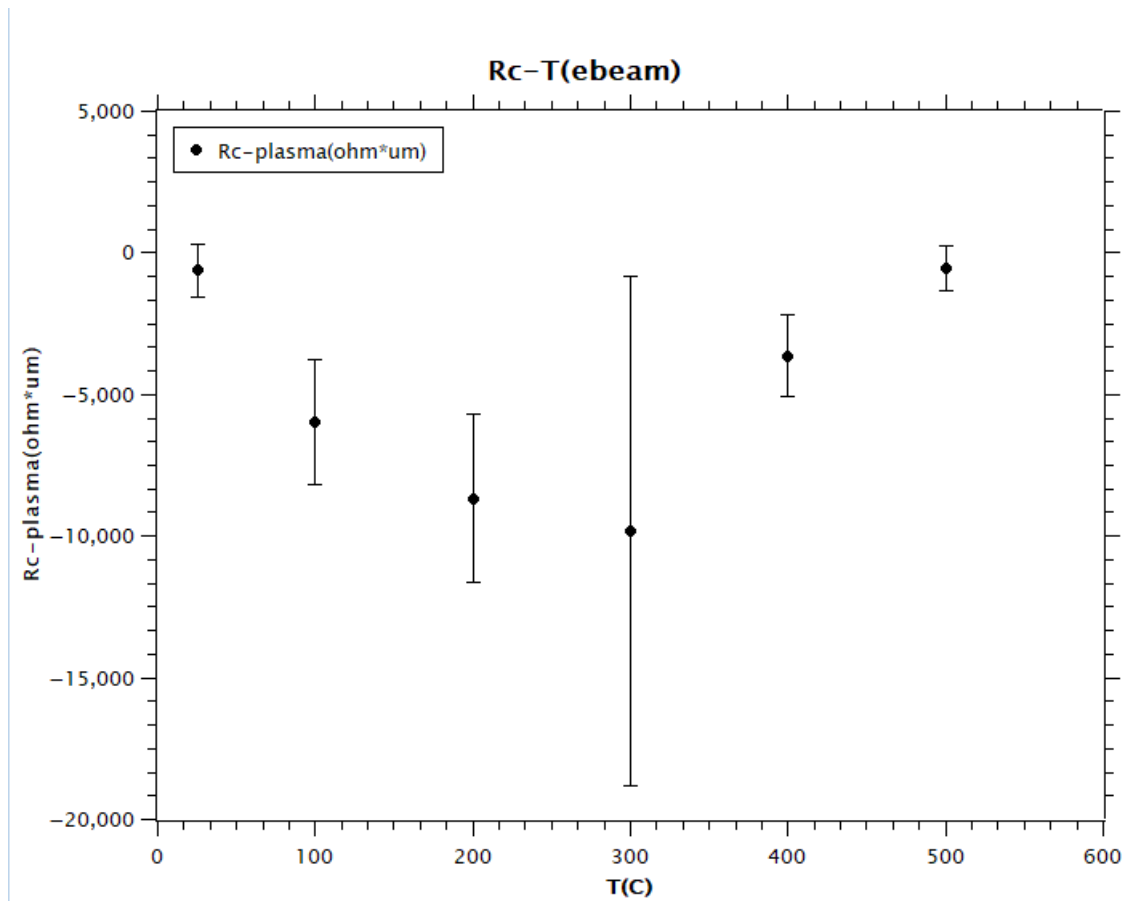
Εικόνα 40 Διάγραμμα Rsh-T για δείγμα που δεν εφαρμόστηκε τεχνική πλάσματος πριν την επιμετάλλωση

Στο τελευταίο διάγραμμα φαίνεται πως μεταβάλλεται η αντίσταση R_{sh} για δείγμα που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο λιθογραφίας με δέσμη e^- καθώς ανοπτήθηκε σε 100 °C, 200°C, 300°C, 400°C και 500°C. Σύμφωνα με το διάγραμμα η τιμή της R_{sh} πριν την θερμική ανόπτηση είναι $R_{sh} = 52.400 \pm 200$ [ohm/sq] έπειτα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 300°C όπου αποκτά την μέγιστη τιμή της $R_{sh} = 149.100 \pm 700$ [ohm/sq]. Μετά την ανόπτηση σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η τιμή της R_{sh} πέφτει ξανά.

5.2.2. Αντίσταση σε συνάρτηση με την προεργασία

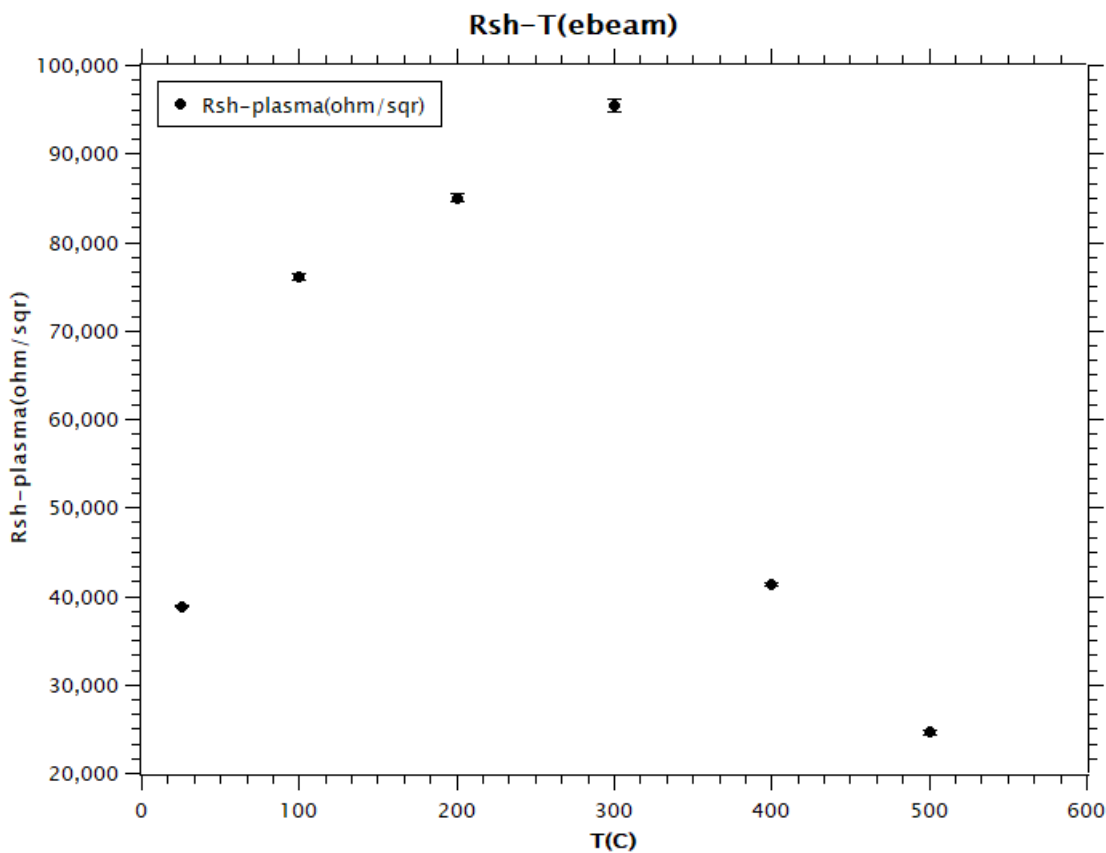
Όμοια με την ανάλυση της προηγούμενης υποενότητας υπολογίστηκαν οι τιμές των R_c και R_{sh} για τη μεριά του δείγματος που όλα του τα χαρακτηριστικά ήταν όμοια με το υπόλοιπο δείγμα με μοναδική διαφοροποίηση ότι εφαρμόστηκε προεργασία πλάσματος O_2 πριν την εναπόθεση μετάλλων στις περιοχές των μεταλλικών επαφών.

Έπειτα από τον προσδιορισμό των τιμών των R_c και R_{sh} μετά από κάθε θερμική ανόπτηση κατασκευάστηκαν τα ακόλουθα διαγράμματα ώστε να μελετηθεί η αποδοτικότητα της ανόπτησης.



Εικόνα 41 Διάγραμμα $R_c - T$ για δείγμα που εφαρμόστηκε τεχνική πλάσματος πριν την επιμετάλλωση

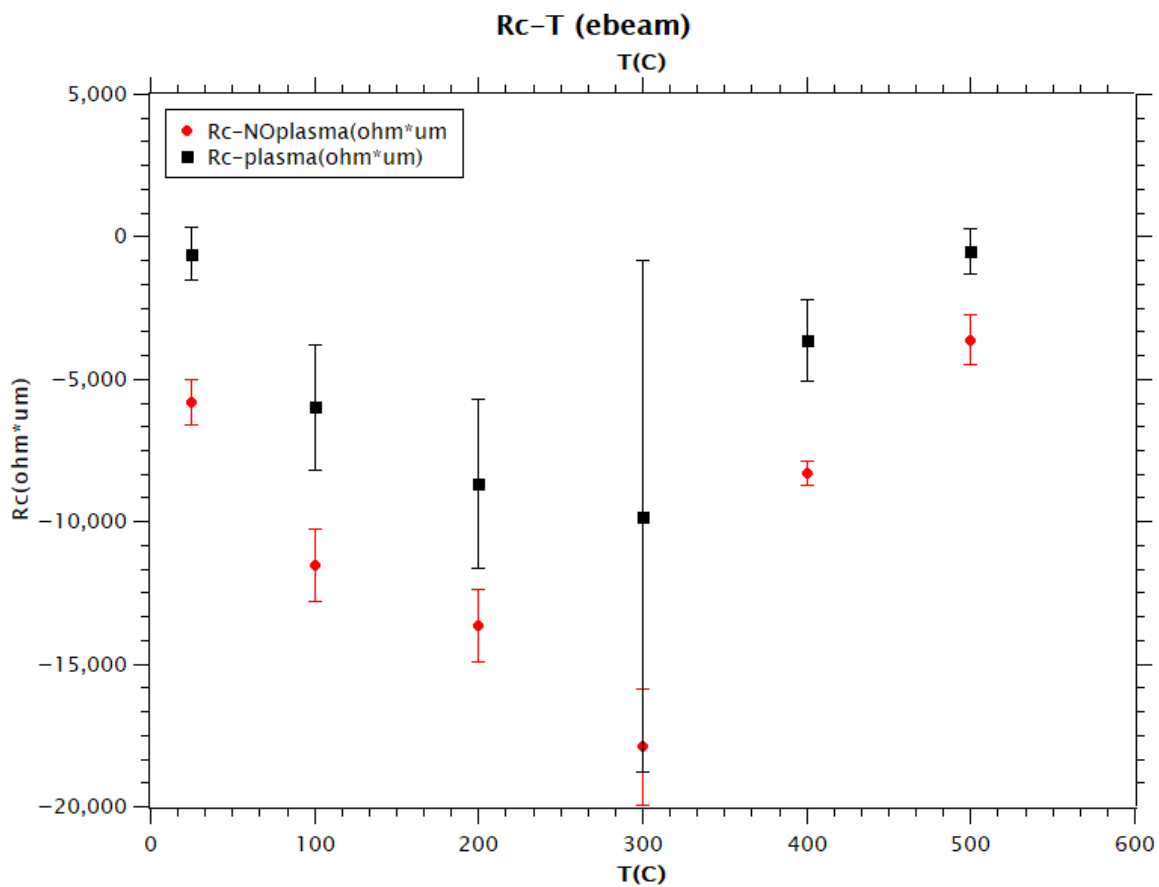
Σύμφωνα με το διάγραμμα η τιμή της R_c πριν την θερμική ανόπτηση είναι $R_c = -600 \pm 900$ [ohm·um] έπειτα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 300°C όπου αποκτά την ελάχιστη τιμή της $R_c = -10.000 \pm 9.000$ [ohm·um]. Παρατηρώντας αυτή την τιμή και το εύρος σφάλματος το αποτέλεσμα δείχνει μεγάλο. Ωστόσο η γενική συμπεριφορά της αντίστασης δείχνει ότι γύρω στους 300°C αποκτά την ελάχιστη τιμή της διότι όταν το δείγμα ανοπτύεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες οι τιμές των αντιστάσεων επαφής είναι σαφέστατα υψηλότερες απ'ότι σε προηγούμενες θερμοκρασίες. Στους 500°C η τιμή της R_c γίνεται μέγιστη $R_c = -500 \pm 800$ [ohm·um].



Εικόνα 42 Διάγραμμα Rsh-T για δείγμα που εφαρμόστηκε τεχνική πλάσματος πριν την επιμετάλλωση

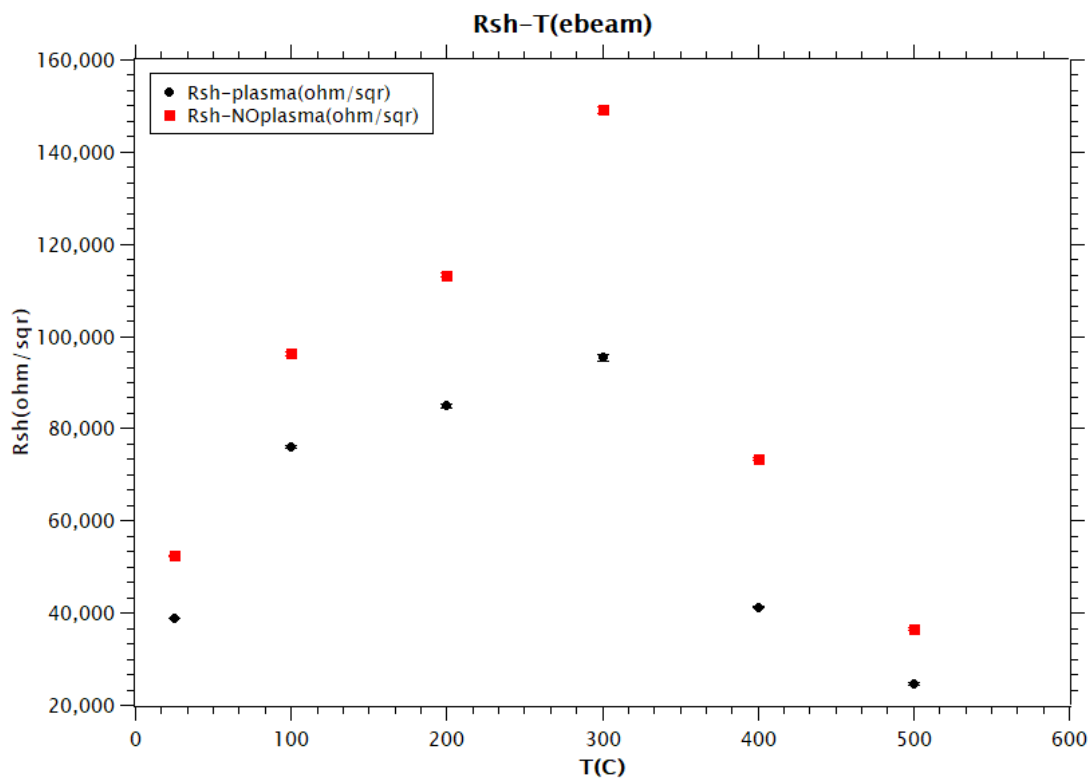
Η τιμή της R_{sh} πριν την θερμική ανόπτηση είναι $R_{sh}=38.900\pm 100$ [ohm/sq] έπειτα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 300°C όπου αποκτά την μέγιστη τιμή της $R_{sh}=95.500\pm 700$ [ohm/sq]. Όταν το δείγμα θερμαίνεται στους 400°C η τιμή της R_{sh} αρχίζει και μειώνεται και στους 500°C αποκτά την ελάχιστη τιμή της $R_{sh}=24.600\pm 200$ [ohm/sq]. Το γεγονός ότι η αντίσταση των CNTs αυξάνεται μετά την εφαρμογή της θερμικής ανόπτησης αποτελεί επιτυχία της μεθόδου διότι απομακρύνονται πιθανοί εμπλουτισμοί ή διεπαφές που υπήρχαν και η αύξηση της αντίστασης ερμηνεύεται ως βελτίωση της ημιαγώγιμης φύσεως του υλικού.

Όπως και για το προηγούμενο δείγμα για να γίνει ολοκληρωμένη σύγκριση των τεχνικών κρίθηκε απαραίτητο να γίνουν δυο συνοπτικά διαγράμματα που περιέχουν τις τιμές των R_c και R_{sh} των παραπάνω διαγραμμάτων ώστε να είναι ευδιάκριτες οι μεταβολές στις τιμές συναρτήσει της προεργασίας πλάσματος.



Εικόνα 43 Μεταβολή της R_c μετά από θερμική ανόπτηση σε θερμοκρασίες 100 °C, 200°C, 300°C, 400°C και 500°C σε ατμόσφαιρα Ar:95%-H₂:5% για δείγμα που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο λιθογραφίας με δέσμη e⁻ και το μισό εκτέθηκε σε πλάσμα O₂

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται πως μεταβάλλεται η αντίσταση επαφής R_c για το δείγμα που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο λιθογραφίας με δέσμη e⁻ καθώς ανοπτήθηκε σε 100 °C, 200°C, 300°C, 400°C και 500°C σε ατμόσφαιρα που αποτελούνταν από Ar:95%-H₂:5%. Οι διατάξεις που εκτέθηκαν σε πλάσμα O₂ πριν την επιμετάλλωση παρατηρείται ότι έχουν συστηματικά μεγαλύτερη R_c συγκριτικά με τις διατάξεις που δεν εκτέθηκαν σε αυτή τη μέθοδο καθαρισμού όπως και στο προηγούμενο δείγμα που κατασκευάστηκε με φωτολιθογραφία.



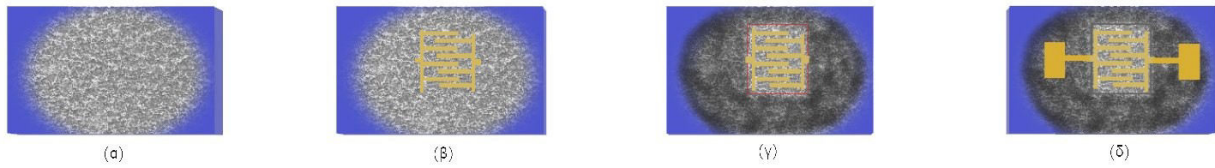
Εικόνα 44 Μεταβολή της R_{sh} μετά από θερμική ανόπτηση σε θερμοκρασίες 100 °C, 200°C, 300°C, 400°C και 500°C σε ατμόσφαιρα Ar:95%-H₂:5% για δείγμα που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο λιθογραφίας με δέσμη e⁻ και το μισό εκτέθηκε σε πλάσμα O₂

Στο τελευταίο διάγραμμα φαίνεται πως μεταβάλλεται η αντίσταση R_{sh} για δείγμα που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο λιθογραφίας με δέσμη e⁻ καθώς ανοπτήθηκε σε 100 °C, 200°C, 300°C, 400°C και 500°C. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο η εφαρμογή πλάσματος O₂ έγινε σε CNTs πάνω στα οποίο τοποθετήθηκαν μέταλλα, επομένως η τεχνική θεωρητικά δεν έχει κάποια σημαντική επίδραση στην R_{sh} . Πιθανές διαφοροποιήσεις που υπάρχουν στην R_{sh} οφείλονται σε διαφορετική ποσότητα υπολειμμάτων ρητίνων στην επιφάνεια των CNTs καθώς επίσης σε πιθανό εμπλουτισμό τους από τα μέταλλα επαφών που βρίσκονται στα άκρα τους.

5.3. Αντίσταση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία

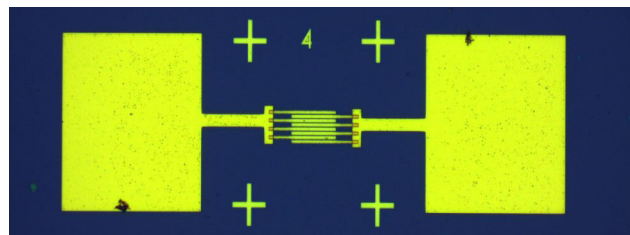
Μετά την διερεύνηση των καλύτερων τεχνικών για την κατασκευή ωμικών επαφών και την βέλτιστη θερμοκρασία ανόπτησης κατασκευάστηκαν με την μέθοδο λιθογραφίας με δέσμη e⁻ δυο νέα δείγματα. Η διαδικασία κατασκευής τους είναι όμοια με αυτή που περιγράφηκε ωστόσο στα δείγματα παραλείφθηκε η μέθοδος καθαρισμού με πλάσμα O₂ διότι αποδείχτηκε στην προηγούμενη ενότητα ότι δεν είναι αποδοτική μέθοδος.

Σχηματική απεικόνιση κατασκευής δειγμάτων:



Εικόνα 45(α) υπόστρωμα Si/SiO₂ και SWCNTs στην επιφάνεια του, (β) Si/SiO₂ / SWCNTs και Pd (30 nm)/Pt (20 nm) /Au (30 nm) μετά από επιμετάλλωση με e-beam evaporation (γ)RIE (δ) μετά την προσθήκη μετάλλων διασύνδεσης

Τα δείγματα που κατασκευάστηκαν είχαν διατάξεις της ακόλουθης μορφής:



Εικόνα 46 Απόσταση ωμικών επαφών: 2μm, πλάτος καναλιού: 30μm

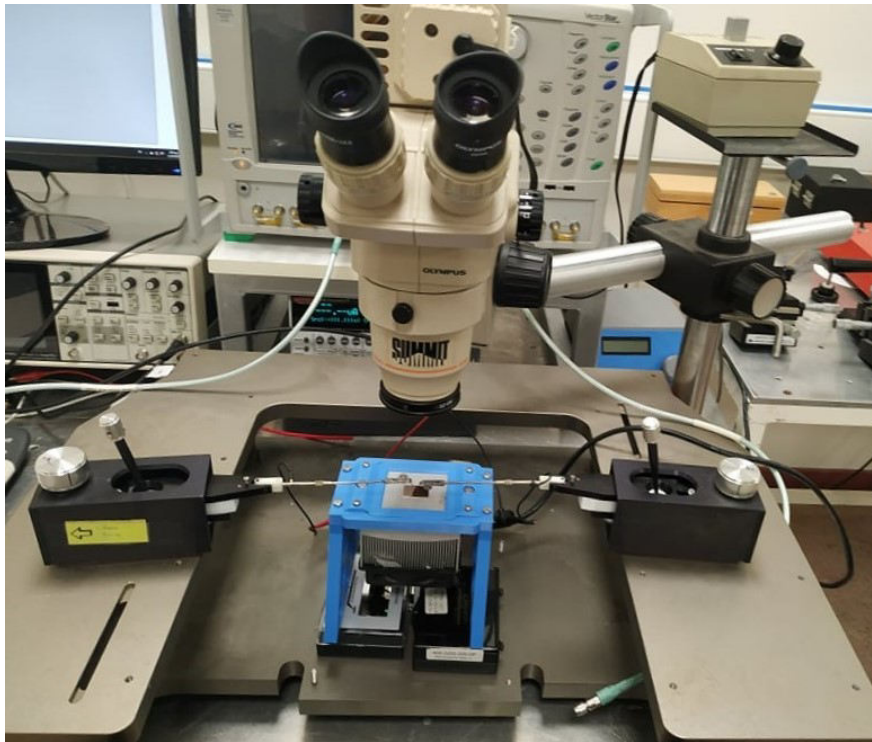
Κάθε διάταξη αποτελούνταν από δυο ηλεκτρόδια τα οποία κατέληγαν σε ακροδέκτες, ο αριθμός των οποίων διέφερε.

5.3.1. Αντίσταση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ημιαγωγιμα CNT

Σε πρώτο στάδιο προκειμένου να προσδιοριστεί η αντίσταση των διατάξεων συναρτήσει της θερμοκρασίας κατασκευάστηκε δείγμα που ανάμεσα στους ακροδέκτες του είχαν τοποθετηθεί ημιαγώγιμα CNTs. Τα χαρακτηριστικά του δείγματος συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Δείγμα	Αριθμός ακροδεκτών που διέθετε κάθε ηλεκτρόδιο	Αποστάσεις μεταξύ ακροδεκτών (um)	Πλάτος ακροδεκτών (um)	Σύνθεση ηλεκτρίδιων
Ημιαγώγιμα SWCNTs. ³²	1, 2, 4, 8 ,16	0.3, 0.5, 1, 2, 4,8	30	Pd 30 nm / Pt 20 nm / Au 30 nm

Αρχικά το δείγμα τοποθετήθηκε σε μία διάταξη (Εικόνα 47) που άλλαζε τη θερμοκρασία του δείγματος. Το εύρος θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 15°C-55°C με βήμα 5°C. Για κάθε θερμοκρασία εφαρμόζοταν τάση με σταθερό βήμα (0.1V) για το εύρος 0V μέχρι 1V στα δύο ηλεκτρόδια και μετρήθηκε το ρεύμα που περνούσε με την μέθοδο δυο επαφών. Στη συνέχεια για κάθε ζεύγος ηλεκτροδίων υπολογίστηκε η αντίσταση της διάταξης από το διάγραμμα I-V σύμφωνα με τον νόμο του Ohm. Αυτή η μεθοδολογία στόχευε στον προσδιορισμό των μεταβολών της αντίστασης με την μεταβολή της θερμοκρασίας.

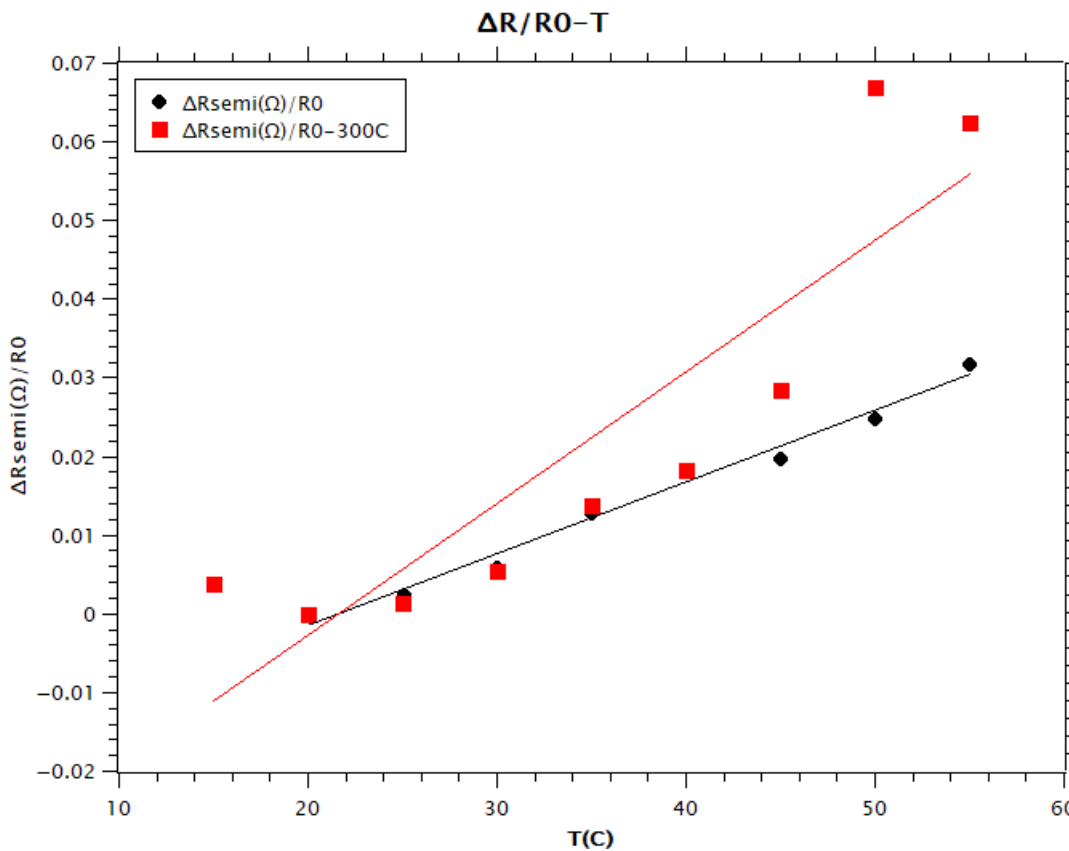


Εικόνα 47 Διάταξη για την μέτρηση την αντίστασης όταν το δείγμα εκτίθεται σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Σύμφωνα με την ανάλυση της προηγούμενης ενότητας, η βέλτιστη θερμοκρασία θερμικής ανόπτησης για τα δείγματα που κατασκευάστηκαν με λιθογραφία με δέσμη ηλεκτρονίων ήταν οι 300°C. Για αυτόν τον λόγο το δείγμα ανοπτήθηκε στους 300°C και η θερμική ανόπτηση (Rapid Thermal Annealing-RTA) έγινε με Jipelec FAV4 Rapid thermal annealing furnace. Οι χρόνοι ανόπτησης και οι σχετικές πληροφορίες της τεχνικής είναι αυτές που περιγράφηκαν στην παράγραφο της θερμικής ανόπτησης.

Όπως και πριν την θερμική ανόπτηση, το δείγμα τοποθετήθηκε στη διάταξη της Εικόνας 47 που άλλαζε την θερμοκρασία του δείγματος. Η θερμοκρασία του δείγματος αυξήθηκε από τους 15°C μέχρι τους 55°C με βήμα 5°C. Για κάθε θερμοκρασία εφαρμοζόταν τάση με σταθερό βήμα (0.1V) για το εύρος 0V μέχρι 1V στα δύο ηλεκτρόδια και μετρήθηκε το ρεύμα που περνούσε. Έπειτα για κάθε ζεύγος ηλεκτροδίων υπολογίστηκε η αντίσταση της διάταξης από το διάγραμμα I-V σύμφωνα με τον νόμο του Ohm. Αυτή η μεθοδολογία στόχευε στον προσδιορισμό των μεταβολών της αντίστασης με την μεταβολή της θερμοκρασίας.

Μετά τον προσδιορισμό των αντιστάσεων για κάθε θερμοκρασία, χρησιμοποιήθηκε για κάθε στάδιο μετρήσεων η αντίσταση των 20°C του αντίστοιχου σετ, για να υπολογιστεί το $\Delta R/R_0$. Αυτός ο υπολογισμός έγινε για όλες τις μετρήσεις (πριν και μετά την ανόπτηση). Τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων για την μεταβολή της αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας πριν και μετά την θερμική ανόπτηση συνοψίζονται στο ακόλουθο διάγραμμα:



Εικόνα 48 Διάγραμμα $\Delta R/R_0-T$ για δείγμα με ημιαγώγιμα CNTs

Από το πάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι οι τιμές του $\Delta R/R_0$ μετά την θερμική ανόπτηση είναι μεγαλύτερες.

	Πριν την ανόπτηση	Μετά την ανόπτηση
$\alpha_{semiconducting}$	$9.1 \pm 0.4 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$

Πίνακας 1: Ευαισθησία αντίστασης με την θερμοκρασία

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η αντίσταση αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό το αποτέλεσμα δεν συμπίπτει με την φύση των ημιαγωγών. Καθώς το δείγμα διαθέτει ημιαγώγιμα CNTs το $\Delta R/R_0$ θα έπρεπε να έχει αρνητική τιμή με την αύξηση της θερμοκρασίας εφόσον ως R_0 ορίστηκε η αντίσταση στους 20°C. Το αποτέλεσμα αυτό πιθανώς οφείλεται στην αντίσταση επαφής. Στην περίπτωση που η αντίσταση επαφής είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίσταση των CNTs η τιμή της R που μετρήθηκε διαμορφώνεται κυρίως από την αντίσταση επαφής και δεν μπορούν να εξαχθούν έγκυρα αποτελέσματα για την ευαισθησία του ημιαγωγού στις θερμοκρασιακές μεταβολές.

5.3.2. Αντίσταση σε συνάρτηση με την θερμοκρασία μεταλλικά CNT

Όμοια με το 5.3 κατασκευάστηκε ένα επιπλέον πανομοιότυπο δείγμα μόνο που σε αυτό αντί για ημιαγώγιμα CNTs τοποθετήθηκαν μεταλλικά. Με αυτό τον τρόπο έγινε δυνατή η διερεύνηση της ευαισθησίας των μεταλλικών CNTs στις θερμοκρασιακές μεταβολές. Τα χαρακτηριστικά του δείγματος συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

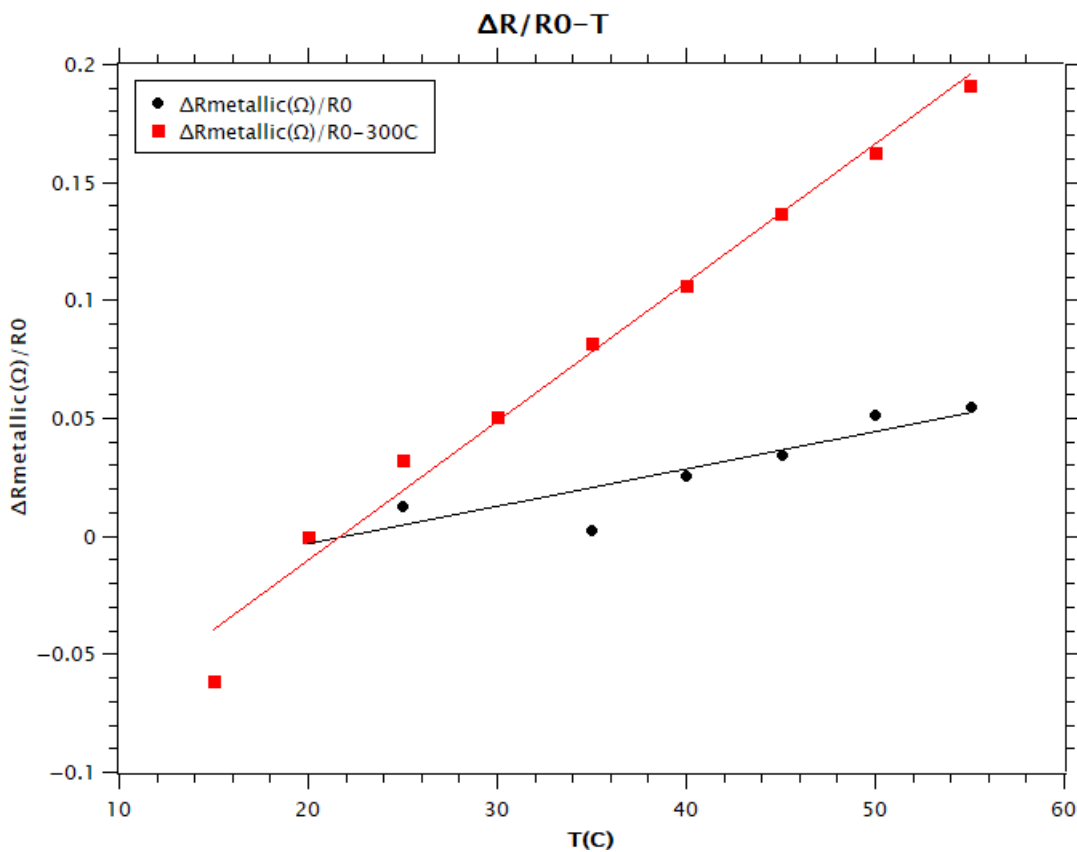
Δείγμα	Αριθμός ακροδεκτών που διέθετε κάθε ηλεκτρόδιο	Αποστάσεις μεταξύ ακροδεκτών (um)	Πλάτος ακροδεκτών (um)	Σύνθεση ηλεκτριδίων
Μεταλλικά SWCNTs ³³	1, 2, 4, 8, 16	0.3, 0.5, 1, 2, 4, 8	30	Pd 30 nm / Pt 20 nm / Au 30 nm

Η πειραματική διαδικασία που εφαρμόστηκε σε αυτό το δείγμα είναι όμοια με αυτή που περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα για το δείγμα με τα ημιαγώγιμα CNTs. Το δείγμα τοποθετήθηκε στη διάταξη (Εικόνα 47) που άλλαζε τη θερμοκρασία του δείγματος. Το εύρος θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 15°C-55°C με βήμα 5°C. Όπως και πριν για κάθε θερμοκρασία έγινε ηλεκτρικός χαρακτηρισμός με την μέθοδο δυο επαφών και υπολογίστηκε η αντίσταση της διάταξης από το διάγραμμα I-V σύμφωνα με τον νόμο του Ohm. Αυτή η μεθοδολογία στόχευε στον προσδιορισμό των μεταβολών της αντίστασης με την μεταβολή της θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με την ανάλυση της προηγούμενης ενότητας, η βέλτιστη θερμοκρασία θερμικής ανόπτησης για τα δείγματα που κατασκευάστηκαν με λιθογραφία με δέσμη ηλεκτρονίων ήταν οι 300°C. Για αυτόν τον λόγο το δείγμα ανοπτήθηκε στους 300°C και η θερμική ανόπτηση (Rapid Thermal Annealing-RTA) έγινε με Jipelec FAV4 Rapid thermal annealing furnace. Οι χρόνοι ανόπτησης και οι σχετικές πληροφορίες της τεχνικής είναι αυτές που περιγράφηκαν στην παράγραφο της θερμικής ανόπτησης.

Στη συνέχεια, όπως και πριν την θερμική ανόπτηση, το δείγμα τοποθετήθηκε στη διάταξη της Εικόνας 47 που άλλαζε την θερμοκρασία του δείγματος ώστε να προσδιοριστεί εκ νέου η τιμή της αντίστασης σε θερμοκρασίες 15°C-55°C με την μέθοδο δυο επαφών .

Μετά τον προσδιορισμό των αντιστάσεων για κάθε θερμοκρασία, χρησιμοποιήθηκε για κάθε στάδιο μετρήσεων η αντίσταση των 20°C του αντίστοιχου σετ, για να υπολογιστεί το $\Delta R/R_0$. Αυτός ο υπολογισμός έγινε για όλες τις μετρήσεις (πριν και μετά την ανόπτηση). Τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων για την μεταβολή της αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας πριν και μετά την θερμική ανόπτηση συνοψίζονται στο ακόλουθο διάγραμμα:



Εικόνα 49 Διάγραμμα ΔR/R₀-T για δείγμα με μεταλλικά CNTs

Από το πάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι οι τιμές του ΔR/R₀, μετά την θερμική ανόπτηση είναι μεγαλύτερες γεγονός που ερμηνεύεται ως βελτίωση της ευαισθησίας στις θερμοκρασιακές μεταβολές.

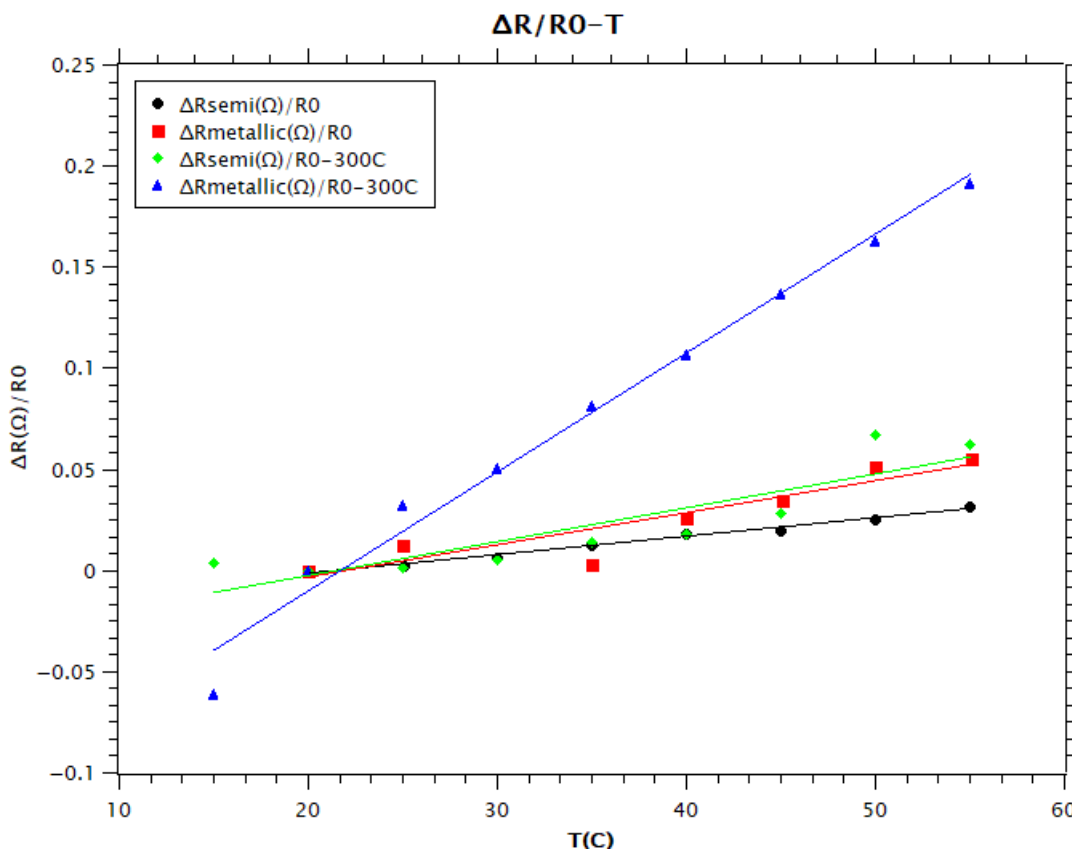
	Πριν την ανόπτηση	Μετά την ανόπτηση
α _{metallic}	1.6 ± 0.3 · 10 ⁻³	5.9 ± 0.3 · 10 ⁻³

Πίνακας 2: Ευαισθησία αντίστασης με την θερμοκρασία

Συγκρίνοντας την ευαισθησία των μεταλλικών CNT με αυτή του αισθητήρα Πλατίνας (PT100) που υπάρχει στο εμπόριο βλέπει κανείς ότι τα CNT είναι σημαντικά πιο ευαίσθητα και άρα καταλληλότερα για την μέτρηση θερμοκρασίας

5.3.3. Σύγκριση εξάρτησης με τη θερμοκρασία / ευαισθησία αισθητήρα

Τέλος κατασκευάστηκε ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα με τα ΔR/R₀-T με όλες τις μετρήσεις που έγιναν σε κάθε δείγμα πριν και μετά την θερμική ανόπτηση. Από τα προηγούμενα κατασκευάστηκε το ακόλουθο διάγραμμα :



Εικόνα 50 Διάγραμμα $\Delta R/R_0-T$ για όλα τα δείγματα

Από την κλίση των ευθειών του διαγράμματος υπολογίστηκε για κάθε στάδιο ο συντελεστής α (RTC)

	Πριν την ανόπτηση	Μετά την ανόπτηση
α_{metallic}	$1.6 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$
$\alpha_{\text{semiconducting}}$	$9.1 \pm 0.4 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \pm 0.3 \cdot 10^{-3}$

Πίνακας 3: Ευαισθησία αντίστασης με την θερμοκρασία

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα παρατηρείται η αύξηση του α μετά την θερμική ανόπτηση για το δείγμα με τα μεταλλικά, ενώ το δείγμα με τα ημιαγωγιμα CNT δείχνει μια ελαφριά αύξηση στην κλίση αντίθετα με το αναμενόμενο. Εδώ να θυμίσουμε οτι το ημιαγωγιμο υλικό περιμένουμε να έχει ανάστροφη εξάρτηση στην αντίσταση με την θερμοκρασία δηλαδή αρνητική κλίση κάτι που δεν είδαμε πειραματικά. Πιθανοί λόγοι για αυτό είναι η επίδραση της αντίστασης επαφής ή / και το γεγονός ότι το μήκος των CNT είναι μικρό όπως συζητήθηκε στην αντίστοιχη παράγραφο.

6. Συμπεράσματα – μελλοντικά βήματα

6.1. Σύνοψη αποτελεσμάτων

Στο πρώτο στάδιο στόχος ήταν η διερεύνηση της πιο αποτελεσματικής μεθόδου για την βελτίωση της αντίστασης επαφής. Από τα συγκεντρωτικά διαγράμματα που κατασκευάστηκαν γίνεται ορατό ότι η μέθοδος καθαρισμού με πλάσμα οδηγεί σε συστηματική αύξηση της R_c . Αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι παραμένουν οξυγόνα στην επιφάνεια των CNTs καθώς επίσης η δραστηριότητα του πλάσματος είναι μεγάλη και καταστρέφει τα CNTs τα οποία βομβαρδίζει. Με αυτόν τον τρόπο ακόμη και να πετυχαίνεται η απομάκρυνση υπολειμμάτων από την επιφάνεια των CNTs το συνολικό αποτέλεσμα είναι αύξηση της αντίστασης.

Η θερμική ανόπτηση φαίνεται να δουλεύει τόσο στο δείγμα που κατασκευάστηκε με φωτολιθογραφία όσο και στο δείγμα που κατασκευάστηκε με λιθογραφία με δέσμη ηλεκτρονίων. Στο δείγμα που κατασκευάστηκε με λιθογραφία με δέσμη ηλεκτρονίων η R_c μειώνεται μετά από κάθε θερμική ανόπτηση μέχρι τους 300°C όπου αποκτά την ελάχιστη τιμή της και έπειτα αυξάνεται ξανά. Στο δείγμα που κατασκευάστηκε με φωτολιθογραφία η βέλτιστη θερμοκρασία ανόπτησης είναι στους 500°C όπου η $R_c = -20.000 \pm 30.000$ [ohm·um]. Το γεγονός ότι εμφανίζεται αρνητική αντίσταση είναι γνωστό βιβλιογραφικά³⁴ και ερμηνεύεται ως εμπλουτισμός από τα μέταλλα της επαφής.

Για την R_{sh} παρατηρείται κάποια διαφορά στις τιμές της για τις περιοχές που εκτέθηκαν σε τεχνική πλάσματος και σε αυτές που δεν εκτέθηκαν. Ωστόσο η διαφορά αυτή αφενός δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική και αφ'ετέρου δεν αποτελεί κύριο στόχο διερεύνησης διότι η τεχνική πλάσματος εφαρμόστηκε στις περιοχές που τοποθετήθηκαν μέταλλα και οι διαφορές στις τιμές της αντίστασης οφείλονται σε εμπλουτισμούς από τα άκρα και όχι στις μεθόδους καθαρισμού. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου καθαρισμού σε αυτό το κομμάτι ανάλυσης γίνεται εμφανής όταν η R_{sh} αυξάνεται. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι τα CNTs είναι ημιαγωγία και όταν απομακρύνονται οι ρύποι από την επιφάνεια τους μειώνονται οι εμπλουτισμοί και τα CNTs γίνονται περισσότερο ημιαγωγία, όπως είναι εκ φύσεως. Επομένως σύμφωνα με τα διαγράμματα, η βέλτιστη θερμοκρασία ανόπτησης για το δείγμα που κατασκευάστηκε με φωτολιθογραφία είναι οι 400°C όπου $R_{sh} = 50.000 \pm 1.000$ [ohm/sq] ενώ για το δείγμα που κατασκευάστηκε με λιθογραφία με δέσμη e^- είναι οι 300°C όπου $R_{sh} = 149.100 \pm 700$ [ohm/sq].

Στην συνέχεια μελετήθηκαν δείγματα τα οποία κατασκευάστηκαν με λιθογραφία με δέσμη ηλεκτρονίων. Με στόχο να προσδιοριστεί ο συντελεστής α έγινε ηλεκτρικός χαρακτηρισμός στις θερμοκρασίες 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, , 35°C, 40°C, 45°C, 50°C και 55°C και υπολογίστηκε η αντίσταση σε κάθε μέτρηση. Έπειτα τα δείγματα ανοπτήθηκαν με ταχεία θερμική ανόπτηση στην βέλτιστη θερμοκρασία που αποφασίστηκε από το προηγούμενο μέρος (300°C) . Εφαρμόστηκε ο ίδιος ηλεκτρικός χαρακτηρισμός στις ίδιες θερμοκρασίες όπως και πριν την ανόπτηση και κατασκευάστηκαν διαγράμματα $\Delta R/R_0-T$. Από την κλίση των διαγραμμάτων προσδιορίστηκε ο συντελεστής α . Παρατηρήθηκε ότι μετά την θερμική ανόπτηση η τιμή του α αυξήθηκε για τα μεταλλικά CNT και τα ημιαγωγία CNT. Η ευαισθησία των μεταλλικών CNT κατω από αυτές τις συνθήκες είναι ($5.9 \cdot 10^{-3}$) μεγαλύτερη από αυτή του αισθητήρα PT100 ($3.9 \cdot 10^{-3}$). Όπως εξηγήθηκε

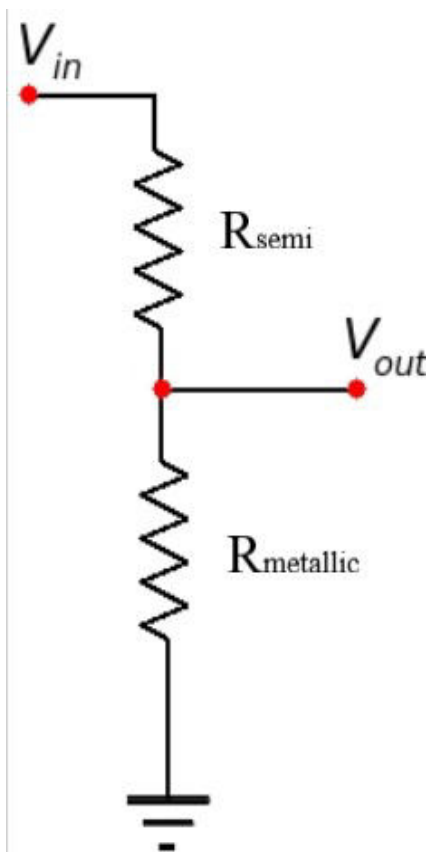
στο αντίστοιχο κομμάτι η τιμή του α για τα ημιαγώγιμα CNT δεν κυμαίνεται σε τιμές που θα περιμέναμε. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι η τιμή της αντίστασης που μετρήθηκε διαμορφώθηκε κυρίως από την αντίσταση επαφής.

6.2. Μελλοντικά βήματα

Ο κύριος στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση του καλύτερου συνδυασμού τεχνικών για την κατασκευή διατάξεων με CNTs ώστε να επιτευχθεί η μεγαλύτερη δυνατή ευαισθησία στις θερμικές μεταβολές.

Σε πρώτο στάδιο προτείνεται να διερευνηθεί με την μέθοδο τεσσάρων επαφών η συμπεριφορά των ημιαγώγιμων CNTs συναρτήσει των μεταβολών στις θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Με την μέθοδο τεσσάρων επαφών είναι εφικτή η μέτρηση της αντίστασης του ημιαγωγού απευθείας. Αντίστοιχα πρέπει να βρεθεί η μεταβολή της R_c των διατάξεων σε αυτές τις θερμοκρασίες ώστε να δοθεί μια σαφέστερη ερμηνεία για την τιμή του συντελεστή αντίστασης στις θερμοκρασιακές μεταβολές.

Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή ενός αισθητήρα θερμοκρασίας. Απομένει να κατασκευαστεί μια δοκιμαστική διάταξη η οποία θα έχει την μορφή ενός διαιρέτη τάσης. Ως αντιστάσεις στον διαιρέτη τάσης θα χρησιμοποιηθούν οι διατάξεις που μετρήθηκαν για τον προσδιορισμό του α . Το κύκλωμα θα έχει την ακόλουθη μορφή



Εικόνα 51 Αισθητήρας θερμοκρασίας³²

Σύμφωνα με την παραπάνω διάταξη, εφαρμόζοντας τάση μπορεί να υπολογιστεί το ρεύμα (I) που περνάει το οποίο είναι κοινό σε όλο το κύκλωμα καθώς οι διατάξεις είναι συνδεδεμένες σε σειρά. Το ρεύμα του κυκλώματος είναι :

$$I = \frac{V_{in}}{R_{metallic} + R_{semi}} \quad (\text{Εξίσωση 12})$$

Με αυτόν τον τρόπο μετρώντας το V_{out} και γνωρίζοντας το I μπορεί να υπολογιστεί η $R_{metallic}$ σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$V_{out} = I \cdot R_{metallic} \quad (\text{Εξίσωση 13})$$

Από τα παραπάνω είναι εύκολο να προσδιοριστεί η αντίσταση που απομένει δηλαδή η R_{semi} . Εφόσον οι αντιστάσεις είναι σε σειρά και το I είναι κοινό η R_{semi} θα δίνεται από τον εξής τύπο:

$$R_{semi} = \frac{V_{in} - V_{out}}{I} \quad (\text{Εξίσωση 14})$$

Έχοντας πλέον προσδιορίσει την αντίσταση και γνωρίζοντας ότι η τιμή της αντιστάσεως εξαρτάται από την θερμοκρασία μπορεί να εξαχθεί μια σχέση ώστε να προσδιορίζεται η θερμοκρασία. Η σχέση θα είναι της ακόλουθης μορφής:

$$V_{out} = I \cdot R_{metallic}(T) \Rightarrow V_{out} \propto T \quad (\text{Εξίσωση 15})$$

Έπειτα εφαρμόζοντας σταθερή γνωστή V_{in} και μετρώντας την V_{out} θα μπορεί να υπολογιστεί το γινόμενο $I \cdot R_{metallic}$. Η τιμή της $R_{metallic}$ εξαρτάται από την θερμοκρασία. Επομένως μπορεί να κατασκευαστεί ένα διάγραμμα βαθμονόμησης $V_{out} - T$ και μετρώντας την τιμή της V_{out} να προσδιορίζεται η θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Είναι σημαντικό επίσης να διερευνηθούν οι καλύτερες τεχνικές για την κατασκευή επαφών μετάλλου - μεταλλικού CNT. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τεχνικές για την βελτιστοποίηση των ωμικών επαφών. Αυτές οι τεχνικές εφαρμόστηκαν και για τα δείγματα με τα μεταλλικά CNTs. Καλό θα ήταν επομένως να εξεταστεί σε ποια θερμοκρασία ανόπτησης επιτυγχάνεται η μικρότερη αντίσταση επαφής όμοια με την μεθοδολογία που εφαρμόστηκε για τα ημιαγώγιμα CNTs στο πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας.

Τέλος παρατηρήθηκε ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τους 15°C συμπυκνώνονταν οι υδρατμοί της ατμόσφαιρας στην επιφάνεια των δειγμάτων με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή η μέτρηση ώστε να επιτευχθεί ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός. Για να υπάρχει πλήρης χαρτογράφηση της συμπεριφοράς των δειγμάτων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες προτείνεται να γίνει η μέτρηση δυο επαφών σε θάλαμο κενού ώστε να έχουν απομακρυνθεί τα μόρια της ατμόσφαιρας.

7. Βιβλιογραφία

- ¹ S. Dehghani, M.K. Moravvej-Farshi, and M.H. Sheikhi, *Mod. Phys. Lett. B* **26**, 1250136 (2012).
- ² A. Aqel, K.M.M.A. El-Nour, R.A.A. Ammar, and A. Al-Warthan, *Arabian Journal of Chemistry* **5**, 1 (2012).
- ³ M. Paradise and T. Goswami, *Materials & Design* **28**, 1477 (2007).
- ⁴(n.d.).
- ⁵Socratic.Org (n.d.).
- ⁶ M. Paradise and T. Goswami, *Materials & Design* **28**, 1477 (2007).
- ⁷ R. Marani and A.G. Perri, ArXiv:1511.01356 [Cond-Mat, Physics:Physics] (2015).
- ⁸ A. Aqel, K.M.M.A. El-Nour, R.A.A. Ammar, and A. Al-Warthan, *Arabian Journal of Chemistry* **5**, 1 (2012).
- ⁹(n.d.).
- ¹⁰ R.H. Baughman, *Science* **297**, 787 (2002).
- ¹¹ H. Dai, J. Kong, C. Zhou, N. Franklin, T. Tomblor, A. Cassell, S. Fan, and M. Chapline, *J. Phys. Chem. B* **103**, 11246 (1999).
- ¹² S.B. Sinnott and R. Andrews, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **26**, 145 (2001).
- ¹³ResearchGate (n.d.).
- ¹⁴ D.A. Gomez-Gualdrón, J.C. Burgos, J. Yu, and P.B. Balbuena, in *Progress in Molecular Biology and Translational Science* (Elsevier, 2011), pp. 175–245.
- ¹⁵ M. Paradise and T. Goswami, *Materials & Design* **28**, 1477 (2007).
- ¹⁶(n.d.).
- ¹⁷ M. Su, B. Zheng, and J. Liu, *Chemical Physics Letters* **322**, 321 (2000).
- ¹⁸ ANUSREE1993, (12:12:11 UTC).
- ¹⁹ W. Hoenlein, F. Kreupl, G.S. Duesberg, A.P. Graham, M. Liebau, R.V. Seidel, and E. Unger, *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.* **27**, 629 (2004).
- ²⁰(n.d.).
- ²¹(n.d.).
- ²² F. Buonocore, F. Trani, D. Ninno, A. Di Matteo, G. Cantele, and G. Iadonisi, *Nanotechnology* **19**, 025711 (2008).
- ²³ P.M. Winter, G.M. Lanza, S.A. Wickline, M. Madou, C. Wang, P.B. Deotare, M. Loncar, Y.K. Yap, J. Rose, M. Auffan, O. Proux, V. Niviere, J.-Y. Bottero, Z.L. Wang, Y. Liu, R.G. Polcawich, J.S. Pulskamp, R.M. Proie, W.-T. Park, S.V. Kalinin, B.J. Rodriguez, A.L. Kholkin, G.L. Liu, J. Lagemaat, L. Valdevit, J.W. Hutchinson, S. Oh, M. Madou, K. Tonisch, E. De Rosa, J. Fernandez-Moure, E. Tasciotti, D. Gebauer, B.E. O'Neill, and K.C. Li, in *Encyclopedia of Nanotechnology*, edited by B. Bhushan (Springer Netherlands, Dordrecht, 2012), pp. 2051–2060.
- ²⁴ S.M. Sze, *Semiconductor Devices, Physics and Technology*, 2nd ed (Wiley, New York, 2002).
- ²⁵(n.d.).
- ²⁶ H. Jansen, H. Gardeniers, M. de Boer, M. Elwenspoek, and J. Fluitman, *J. Micromech. Microeng.* **6**, 14 (1996).
- ²⁷ G.M. Alonzo-Medina, A. González-González, J.L. Sacedón, and A.I. Oliva, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **45**, 012013 (2013).
- ²⁸ C. Chen, Y. Deng, P. He, and M. Zhang, in *2016 IEEE 11th Annual International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)* (IEEE, Sendai, Japan, 2016), pp. 545–548.
- ²⁹ N. Peltekis, S. Kumar, N. McEvoy, K. Lee, A. Weidlich, and G.S. Duesberg, *Carbon* **50**, 395 (2012).
- ³⁰(n.d.).
- ³¹(n.d.).
- ³²Βικιπαίδεια (2020).