



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»
Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας

Διπλωματική Εργασία

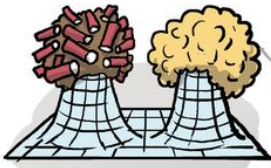
Παρασκευή με την Τεχνική της Καθοδικής Ιοντοβολής και
Χαρακτηρισμός Νανοδομικών Λεπτών Υμενίων των Ενώσεων
 Bi_2Te_3 και Bi_2Se_3 με Ιδιότητες Τοπολογικών Μονωτών

Μπιδινάκης Κωνσταντίνος

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Χαριτίδης
Ερευνητικός Επιβλέπων: Αθανάσιος Σπηλιώτης

Αθήνα, Φεβρουάριος 2016

Top 10 Physics DISCOVERIES of the last 10 Years



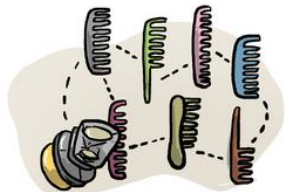
Majorana Fermions



Parity-Time Symmetry in Optics



Magnetic Monopoles
...on (Spin) ICE!



Planck's
COMB Map



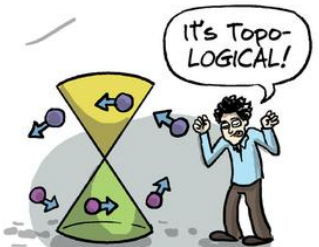
Scotch Tape, Nobel
Prize Edition



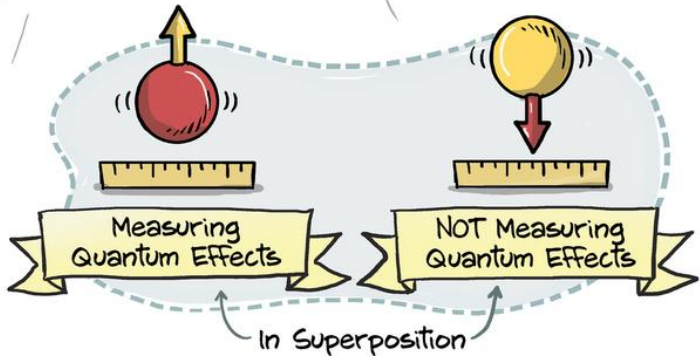
The Higgs Bison



~~Faster Than
Light Neutrinos~~
oops!



Topographical
Insulators



Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της καθοδικής ιοντοβολής και χαρακτηρίστηκαν, μονοστρωματικά και πολυστρωματικά λεπτά υμένα των ενώσεων Bi_2Te_3 και Bi_2Se_3 , σε υποστρώματα πυριτίου και οξειδίου του μαγνησίου. Οι παραπάνω ενώσεις βρίσκονται στο επίκεντρο της έρευνας Φυσικών Επιστημών, γιατί επιδεικνύουν ιδιότητες τοπολογικών μονωτών. Οι τοπολογικοί μονωτές παρουσιάζουν την εξής ενδιαφέρουσα ιδιομορφία: είναι μονωτές στο εσωτερικό τους, αλλά εμφανίζουν μεταλλικές - αγώγιμες καταστάσεις στην επιφάνειά τους. Ο κυριότερος λόγος γι' αυτή την 'παράξενη' συμπεριφορά τους, είναι η ιδιοστροφορμή - το γνωστό spin - των ηλεκτρονίων. Οι τοπολογικοί μονωτές είναι πολλά υποσχόμενοι για την πρόοδο της νανοηλεκτρονικής και του θερμοηλεκτρισμού και επίσης πιθανώς να μπορούν να δώσουν απαντήσεις σε δύσκολα ερωτήματα της Φυσικής, που αφορούν σε Φυσική Υψηλών Ενεργειών και Φυσική Στοιχειωδών Σωματιδίων, καθώς ήδη υπάρχουν υποψίες ότι κάποια 'σωματίδια' όπως τα φερμιόνια Majorana ή τα αξιόνια μπορούν να ανιχνευθούν στους τοπολογικούς μονωτές. Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι εξής διατάξεις: ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM), περίθλαση ακτίνων X (XRD), προφίλομετρο και σύστημα μέτρησης φυσικών ιδιοτήτων (PPMS). Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, μπορέσαμε να προβούμε σε έναν πλήρη χαρακτηρισμό των δειγμάτων μας ως προς την επιφανειακή τους τοπογραφία, την κατανομή του μεγέθους των κόκκων τους, τον ρυθμό απόθεσής τους, την κρυσταλλογραφική δομή τους και την μαγνητοαντίστασή τους υπό σταθερή θερμοκρασία ή σταθερό μαγνητικό πεδίο. Τέλος, για την περαιτέρω μελέτη της δομής τους, κάποια δείγματα υποβλήθηκαν σε κατεργασία ανόπτησης στους 300°C . Τα πειράματά μας αποτελούν μια πλήρη πηγή πληροφοριών της δομής και των ιδιοτήτων των ενώσεων Bi_2Te_3 και Bi_2Se_3 , που αποτελούν δομές που δίνουν την δυνατότητα ανάπτυξης διατάξεων και μελλοντικών εφαρμογών, που θα κάνουν χρήση των αξιόλογων θερμοηλεκτρικών τους ιδιοτήτων.

Λέξεις Κλειδιά: Τοπολογικοί Μονωτές, Λεπτά Υμένα, Καθοδική Ιοντοβολή, Τελλουριούχο Βισμούθιο Bi_2Te_3 , Σεληνιούχο Βισμούθιο Bi_2Se_3

Abstract

For this diploma thesis, we prepared (using the sputtering technique) and characterized monolayer and multilayer thin films of the compounds Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 , in silicon and magnesium oxide substrates. These compounds are at the forefront of Natural Science research, because they exhibit topological insulator properties. Topological insulators display the following interesting peculiarity: they are insulators in their interior, but demonstrate metal - conductive states on their surface. The main reason for this 'strange' behavior is the spin of the electrons. Topological insulators are promising for the progress of nanoelectronics and thermoelectricity, while also possibly being able to provide answers to difficult questions, regarding High Energy Physics and Particle Physics, as it is already suspected that some 'particles' such as the Majorana fermions or the axions can be detected in topological insulators. For the characterization of our samples, we used the following equipments: a scanning electron microscope (SEM), an atomic force microscope (AFM), X-ray diffraction technique (XRD), a profilometer and the physical property measurement system (PPMS). From our results, we were able to make a full characterization of our samples as of their surface topography, the size distribution of their grains, their deposition rate, their crystal structure and their magnetoresistance and Hall resistance at a constant temperature or at a constant magnetic field. Finally, for further study of their structure, some samples were subjected to an annealing treatment at 300°C . Our experiments are a complete source of information for the structural and magnetic properties of the compounds of Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 , which could be used for future devices and applications that will make use of their novel thermoelectric properties.

Key Words: Topological Insulators, Thin Films, Sputtering, Bismuth Telluride Bi_2Te_3 , Bismuth Selenide Bi_2Se_3

[] That for science to carry on at all, it must look for a less narrow, a less...sterile set of assumptions.

Thomas Pynchon, Gravity's Rainbow (1973)

Πίνακας περιεχομένων

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1	Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων	1
1.1	Εισαγωγή	1
1.2	Ιστορικά.....	1
1.3	Απόθεση λεπτών υμενίων	3
1.3.1	Εισαγωγικές έννοιες.....	3
1.3.2	Ατομικοί μηχανισμοί ανάπτυξης λεπτών υμενίων	4
1.4	Εφαρμογές.....	11
2	Μια εισαγωγή στους τοπολογικούς μονωτές.....	13
2.1	Η έννοια του μονωτή.....	13
2.1.1	Εισαγωγικά	13
2.1.2	Θεώρημα Bloch	14
2.1.3	Δομή ζωνών	14
2.2	Η έλευση των τοπολογικών μονωτών	17
2.2.1	Εισαγωγή	17
2.2.2	Μια απλή περιγραφή των τοπολογικών μονωτών	17
2.2.3	Διδάγματα από το παρελθόν	22
2.2.4	Μετάβαση στις τρεις διαστάσεις	23
2.2.5	Πειραματικά επιτεύγματα	24
2.2.6	Ομοιότητα με το γραφένιο	25
2.3	Εμβάθυνση I: Η Φυσική των τοπολογικών μονωτών	26
2.3.1	Εισαγωγή	26
2.3.2	Η απόκριση Hall	27
2.3.3	Τοπολογία	28
2.3.4	Η εμφάνιση των φερμιονίων Dirac.....	31
2.4	Εμβάθυνση II: Η επικοινωνία μεταξύ bulk και επιφάνειας	33
2.4.1	Ηλεκτρόνια σε μαγνητικό πεδίο και κβαντικό φαινόμενο Hall.....	33
2.4.2	Το κλασικό φαινόμενο Hall.....	34
2.4.3	Το κβαντικό φαινόμενο Hall.....	37
2.4.4	Επίπεδα (στάθμες) Landau	39
2.4.5	Η εμφάνιση των οριακών καταστάσεων-τρόπων (boundary modes)	41
2.4.6	Το κβαντικό φαινόμενο Hall χωρίς εξωτερικό πεδίο: Μονωτής Chern	45

2.4.7	Ο μονωτής Hall κβαντικού σπιν	51
2.5	Εφαρμογές των τοπολογικών μονωτών – Προκλήσεις στον τομέα των υλικών	52
2.5.1	Εισαγωγή	52
2.5.2	Εκκολαπτόμενο πεδίο	52
2.5.3	Με το βλέμμα στο μέλλον	55
3	Τεχνολογία κενού	56
3.1	Ιστορική αναδρομή	56
3.2	Εισαγωγή	57
3.3	Κινητική θεωρία των αερίων	59
3.4	Η διαδικασία της άντλησης	61
4	Απόθεση υμενίων με καθοδική ιοντοβολή (sputtering).....	63
4.1	Εισαγωγή	63
4.2	Συστήματα ιοντοβολής.....	66
4.2.1	DC sputtering	66
4.2.2	RF sputtering.....	68
4.2.3	Magnetron sputtering	68
5	Πειραματικές διατάξεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων	71
5.1	Εισαγωγή.....	71
5.2	Ανάλυση κρυσταλλικών δομών με περίθλαση ακτίνων X (XRD)	71
5.2.1	Θεμελιώδεις αρχές	71
5.2.2	Εκπομπή ακτίνων X.....	71
5.2.3	Περίθλαση ακτίνων X.....	72
5.2.4	Νόμος του Bragg.....	73
5.2.5	Τεχνικές ανάλυσης και οργανολογία της περίθλασης ακτίνων X	74
5.2.6	Εφαρμογές της XRD.....	75
5.3	Σαρωτική μικροσκοπία δειγματολήπτη (SPM).....	76
5.3.1	Εισαγωγή	76
5.3.2	Μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM).....	77
5.3.3	Μερικές εφαρμογές των SPM.....	81
5.4	Σαρωτική ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM)	82
5.4.1	Βασικές γνώσεις περί του μικροσκοπίου SEM	82
5.4.2	Εφαρμογές του SEM.....	84
5.5	Σύστημα μετρήσεων φυσικών ιδιοτήτων (PPMS)	85

5.5.1	Εισαγωγή	85
5.5.2	Μαγνητοαντίσταση.....	86
5.5.3	Αντίσταση Hall	88
5.5.4	Τεχνική van der Pauw για μέτρηση αντίστασης.....	90

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6	Παρασκευή λεπτών υμενίων των ενώσεων Bi_2Te_3 και Bi_2Se_3 με την τεχνική της καθοδικής ιοντοβολής.....	94
7	Μορφολογικός χαρακτηρισμός με χρήση μικροσκοπίου SEM και ανάλυση κατανομής μεγέθους κόκκων	100
7.1	Μετρήσεις για τα υμένια της ένωσης Bi_2Te_2	100
7.2	Μετρήσεις για τα υμένια της ένωσης Bi_2Se_2	102
7.3	Μετρήσεις για τα πολυστρωματικά υμένια των ενώσεων Bi_2Te_2 & Bi_2Se_2	104
7.4	Μετρήσεις για τα δείγματα που έχουν υποστεί ανόπτηση στους 300°C	106
8	Κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός με χρήση XRD	108
8.1	Μετρήσεις για τα υμένια της ένωσης Bi_2Te_2	108
8.2	Μετρήσεις για τα υμένια της ένωσης Bi_2Se_2	109
8.3	Μετρήσεις για τα πολυστρωματικά υμένια των ενώσεων Bi_2Te_2 & Bi_2Se_2	110
8.4	Μελέτη των παραμέτρων πλέγματος a, c του εξαγωνικού συστήματος στα λεπτά υμένια του Bi_2Te_3 (500 nm, 200 nm w/ annealing at 300°C) και του Bi_2Se_3 (200 nm, 200 nm w/ annealing at 300°C)	111
8.5	Συμπεράσματα	113
9	Χαρακτηρισμός τοπογραφίας επιφάνειας με χρήση μικροσκοπίου AFM.....	114
9.1	Μετρήσεις για τα υμένια της ένωσης Bi_2Te_2	114
9.2	Μετρήσεις για τα υμένια της ένωσης Bi_2Se_3	116
9.3	Μετρήσεις για τα δείγματα που έχουν υποστεί ανόπτηση στους 300°C	118
9.4	Συμπεράσματα	119
10	Μέτρηση μαγνητοαντίστασης, R_i και αντίστασης Hall, R_H των λεπτών υμενίων	125
10.1	Μέτρηση μαγνητοαντίστασης	125
10.1.1	Μετρήσεις για τα υμένια πάχους 100 nm υπό σταθερή θερμοκρασία	126
10.1.2	Μετρήσεις για τα υμένια πάχους 100 nm υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο	129
10.1.3	Μετρήσεις για τα υμένια πάχους 200 nm υπό σταθερή θερμοκρασία	131
10.1.4	Μετρήσεις για τα υμένια πάχους 200 nm υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο	132

10.2	Μέτρηση αντίστασης Hall.....	133
10.2.1	Μετρήσεις για τα υμένα πάχους 200 nm υπό σταθερή θερμοκρασία	134
10.2.2	Μετρήσεις για τα υμένα πάχους 200 nm υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο	135
11	Συμπεράσματα – Σχεδιασμός μελλοντικών πειραμάτων.....	137
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		
12	Βιβλιογραφία	139

1 Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων

1.1 Εισαγωγή

Τα λεπτά υμένια είναι μικροδομές ατομικών στρωμάτων κάποιου υλικού – εναποθέτη πάνω σε επιφάνειες στερεών υποστρωμάτων (bulk substrates). Βασικό χαρακτηριστικό ενός λεπτού υμενίου είναι ότι η διάσταση του πάχους του είναι πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο διαστάσεις του [1]. Το πάχος δηλαδή ενός λεπτού υμενίου φτάνει, για τα μονοστρωματικά υμένια, μέχρι λιγότερο του ενός νανομέτρου, ενώ μπορεί να φτάσει έως και μερικά μικρόμετρα [2]. Ως κλάδος της νανοεπιστήμης, η τεχνολογία των λεπτών υμενίων αποτελεί ένα σημαντικό αντικείμενο της σύγχρονης έρευνας που σημειώνει διαρκώς σημαντική πρόοδο και συγκεντρώνει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον.

Δισδιάστατες επιφάνειες, τρισδιάστατα bulk υλικά και λεπτά υμένια ως είδη (κατά το λογικό πλάτος της έννοιας) [3] υλικών παρουσιάζουν ομοιότητες και διαφορές. Η ειδοποιός διαφορά των λεπτών υμενίων σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά, έγκειται στις εν γένει διαφορετικές και πολλές φορές βελτιωμένες ιδιότητές τους, ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις των εφαρμογών για τις οποίες δημιουργήθηκαν. Οι φυσικές και οι μηχανικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων παρουσιάζουν μεγάλη ανομοιογένεια σε σχέση με τις αντίστοιχες ιδιότητες των στερεών bulk υλικών. Μάλιστα, η διαφοροποίηση αυτή εντείνεται για μικρότερα πάχη υμενίου ή ακόμα και στα αρχικά στάδια ανάπτυξής του. Η μικροδομή και η συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα κατά το μετασχηματισμό των ελεύθερων ατόμων μιας αέριας φάσης σε στερεή, είναι η κύρια αιτία για αυτές τις προκύπτουσες διαφορετικές ιδιότητες των υμενίων. Η χωροταξική τοποθέτηση των ατόμων δημιουργεί τις πυκνές ή τις λιγότερο πυκνές δομές και διαφοροποιεί τις ιδιότητές τους [4].



Σχήμα 1.1: Πεδία ενδιαφέροντος για την έρευνα των λεπτών υμενίων.

1.2 Ιστορικά

Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων αποτελεί μία από τις παλαιότερες τέχνες, αλλά ταυτόχρονα και μια σύγχρονη επιστήμη. Η ενασχόληση με τα λεπτά υμένια χρονολογείται από την εποχή των μετάλλων. Αρκεί να αναλογιστούμε την αρχαία τέχνη της σφυρηλάτησης του χρυσού, για να διαπιστώσουμε ότι χρησιμοποιούνται για τουλάχιστον τέσσερις χιλιετίες. Η μεγάλη ελατότητα του χρυσού του επιτρέπει να σφυρηλατηθεί σε πολύ λεπτά φύλλα ενώ η ομορφιά και η αντίστασή του σε χημική

υποβάθμιση, τον καθιστούν ως ένα ιδανικό υλικό για χρήση στη διακόσμηση, αλλά και ως προστατευτικό μέσο. Οι Αιγύπτιοι εμφανίζονται ως οι πρώτοι επαγγελματίες τεχνίτες της σφυρηλάτησης του χρυσού καθώς και της επιχρύσωσης. Υπάρχουν πολλά παραδείγματα αγαλμάτων, βασιλικών κορωνών, ακόμα και φέρετρων που έχουν μείνει άθικτα κυρίως λόγω του επιπέδου της ικανότητας που κατείχαν. Η διαδικασία περιλαμβάνει την αρχική μηχανική φυλλοποίηση, τα στάδια σφυρηλάτησης καθώς και τον τεμαχισμό των σύνθετων δομών που αποτελούνται από χρυσό. Ο χρυσός εισάγεται μεταξύ στρωμάτων χαρτιού (vellum) ή περγαμηνής ή ακόμα και διάφορων δερμάτων από ζώα. Δείγματα φύλλων από το Luxor χρονολογούνται στη δέκατη όγδοη δυναστεία (1567-1320 π.Χ.) και ύστερα από μετρήσεις βρέθηκε ότι το πάχος τους ήταν περίπου 0.3 μικρά (microns). (Για σύγκριση, η διάμετρος μιας ανθρώπινης τρίχας είναι ίση περίπου με 75 μικρά). Τέτοια φύλλα χρησιμοποιήθηκαν με μια μηχανική διαδικασία επιχρύσωσης καθώς συγκολλούνταν με επιφάνειες ξύλου που είχαν επιστρωθεί με κερί ή ρητίνη. Έτσι, από την Αίγυπτο διαδόθηκε η τέχνη της χρήσης λεπτών φύλλων του χρυσού στην αρχαιότητα.

Σήμερα, τα φύλλα χρυσού μπορεί να φτάσουν σε πάχος τα 0.1 έως 0.05 μικρά μέσω μηχανικής σφυρηλάτησης, με τα μικρότερα πάχη να επιτυγχάνονται μόνο από ικανούς τεχνίτες. Με αυτήν την μορφή τα φύλλα είναι αόρατα στην πλάγια όψη και απορροφώνται εύκολα από το δέρμα. Δεν πρέπει λοιπόν να μας εκπλήσσει το γεγονός ότι οι πρώτοι που κλήθηκαν να παρέχουν δείγματα για παρατήρηση σε ηλεκτρονικά μικροσκόπια μετάδοσης (transmission electron microscope) ήταν βρετανοί σφυρηλάτες χρυσού. Επί του παρόντος, φύλλα χρυσού χρησιμοποιούνται για να διακοσμούν αγάλματα, εκκλησίες, δημόσια κτίρια, επιτύμβιους λίθους, έπιπλα, κορνίζες, κλπ.

Νεότερες τεχνολογίες λεπτών υμενίων που σχετίζονται με τη σφυρηλάτηση του χρυσού, είναι η επιχρύσωση με υδράργυρο και η θερμή επιχρύσωση. Με τη χρησιμοποίηση του υδραργύρου (cold mercury process), η επίστρωσή του γινόταν μετά από προσεκτική λείανση και γυάλισμα της μεταλλικής επιφάνειας. Παρατηρήθηκε ότι μια μικρή ποσότητα χαλκού διαλύεται στον υδράργυρο και έτσι δημιουργείται ένα λεπτό υμένιο που καθιστά την εξωτερική επιφάνεια λαμπρή και ομαλή σαν κάτοπτρο. Το φύλλο χρυσού πιέζεται έπειτα επάνω στην κρύα επιφάνεια και συγκολλείται με την πλούσια σε υδράργυρο “κόλλα”. Αμέσως μετά, ο χρυσός φτιάχνει αμάλαμα με τον υδράργυρο, ενώ η περίσσια υδραργύρου απομακρύνεται με θέρμανση, αφήνοντας πίσω ένα λεπτό υμένιο χρυσού. Η θερμή επιχρύσωση (fire gilding) χρησιμοποιήθηκε ευρέως τον 19^ο αιώνα παρά τους σοβαρούς κίνδυνους υγείας που ελλοχεύουν εξαιτίας των τοξικών ατμών του υδραργύρου. Για αυτό το λόγο, η παραπάνω διαδικασία αντικαταστάθηκε από εναλλακτικές, λιγότερο βλαβερές μεθόδους, όπως η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση [5].

Εκτός από τις φυσικές μεθόδους επεξεργασίας μεταλλικών αντικειμένων (gold beating), υπάρχουν και χημικές μέθοδοι για τη διακόσμηση χάλκινων αντικειμένων

με επιστρώσεις χρυσού. Μια τέτοια τεχνική είναι η επιχρύσωση μείωσης (depletion gilding), που βασίζεται στο ότι ο χαλκός οξειδώνεται ευκολότερα από το χρυσό. Ξεκινώντας με ένα κράμα χαλκού - χρυσού (tumbaga), και προκαλώντας διαδοχικές οξειδώσεις, που η κάθε μία ακολουθείται από διάλυση των παραγόμενων οξειδίων του χαλκού, η επιφάνεια σταδιακά εμπλουτίζεται με χρυσό. Η τεχνική αυτή της επιχρύσωσης μείωσης φύλλων μετάλλου ασκήθηκε από τους μεταλλουργούς των Άνδεων για περίπου δύο χιλιετίες, πολύ πριν από την κατάκτηση των Ίνκας από τους Ισπανούς. Οι Ισπανοί κατακτητές όταν έλιωσαν τους θησαυρούς των Ίνκας, διαπίστωσαν ότι περιείχαν πολύ λιγότερο χρυσό από ότι πίστευαν.

Τέλος, είναι φανερό ότι τόσο η σφυρηλάτηση, όσο η επιχρύσωση του χρυσού, αναπτύχθηκαν λόγω της πρακτικής ενασχόλησης των ανθρώπων της αρχαιότητας με αυτές τις δραστηριότητες. Οι μεταλλουργοί ενδιαφέρονταν για την καθαρότητα και το κόστος του χρυσού, καθώς και για την προετοιμασία της επιφάνειας, την ομοιομορφία των υμενίων, την κόλληση τους στο υπόστρωμα, τις αντιδράσεις του χρυσού με τον υδράργυρο και τον χαλκό, την ασφάλεια της επεξεργασίας, το χρώμα, την εξωτερική εμφάνιση και την αντοχή του τελικού επιστρώματος στο χρόνο. Η λογική των σημερινών προβλημάτων και προκλήσεων του τομέα της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων που καλούμαστε να λύσουμε, είναι απολύτως αντίστοιχη [6,7].

1.3 Απόθεση λεπτών υμενίων

1.3.1 Εισαγωγικές έννοιες

Η διαδικασία και ο μηχανισμός εναπόθεσης ενός υλικού στην επιφάνεια ενός άλλου υλικού αποτελεί τη βάση της επιστήμης και της τεχνολογίας των λεπτών υμενίων (thin films). Λεπτό υμένιο ονομάζουμε τη μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα του εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού και που η μία διάστασή του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. Αυτές οι μικροδομές (λεπτά υμένια) έχουν ιδιαίτερο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, έχουν ιδιότητες που είναι εν γένει διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Από αυτή την άποψη μπορούμε να πούμε ότι τα λεπτά υμένια δεν είναι ούτε δισδιάστατες, ούτε τρισδιάστατες δομές αλλά κάτι ενδιάμεσο. Τα πάχη των λεπτών υμενίων κυμαίνονται από μερικά Å ως μερικά μm. Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων είναι πολύ διαφορετικές από τις αντίστοιχες των στερεών (bulk) υλικών. Οι διαφοροποιήσεις αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές όταν τα πάχη των υμενίων είναι πολύ μικρά ή κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης των υμενίων. Θυμίζουμε ότι οι διαφορές οφείλονται κυρίως στη μικροδομική συγκρότηση και συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελευθέρων ατόμων που εναποτίθενται σε μια στερεά φάση. Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από το μισό της θερμοκρασίας τήξεως του αντίστοιχου στερεού υλικού, ενώ η ανάπτυξη των υμενίων γίνεται κάτω από συνθήκες πολύ μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Αυτές ακριβώς οι συνθήκες είναι υπεύθυνες για το

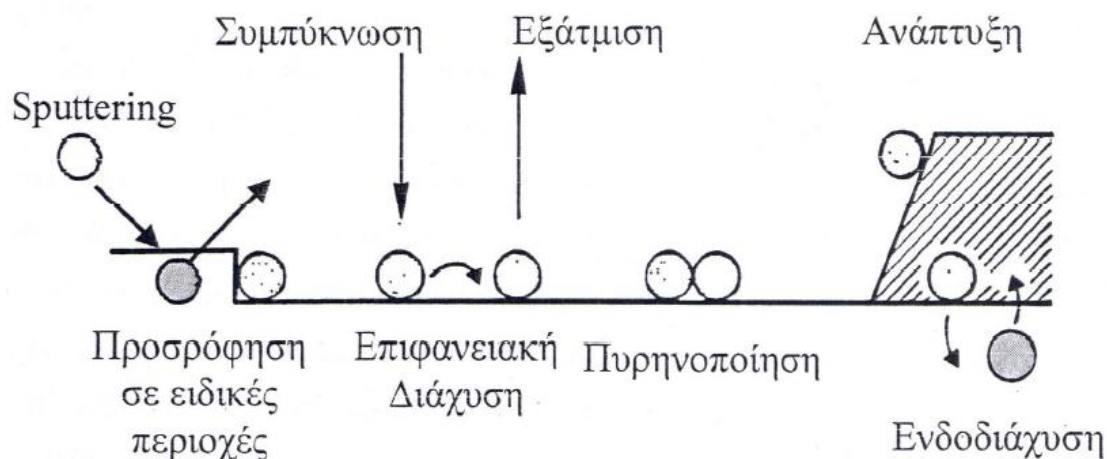
σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομικών (nanostructured) υλικών, το σχηματισμό πόρων, πλεγματικών ατελειών, κλπ.

Οι πιο σημαντικές κατηγορίες τεχνικών που χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή και ανάπτυξη λεπτών υμενίων μπορούν να διακριθούν στις ακόλουθες : Φυσική Εναπόθεση Ατμών (PVD), Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD), Μοριακή Επιταξία (MBE), Θερμικό Σπρέι (Thermal Spraying), κλπ. Μερικά από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που αναζητούνται για την επιλογή και την κατάλληλη χρήση μιας τεχνικής εναπόθεσης λεπτών υμενίων είναι τα ακόλουθα: Ο μηχανισμός της παραγωγής των εναποτιθέμενων σωματιδίων (θερμική ενέργεια, μεταφορά ορμής, χημική αντίδραση, εναπόθεση από διάλυμα ή από φλόγα και πλάσμα), το είδος των εναποτιθέμενων σωματιδίων (άτομα και ιόντα, άτομα, ιόντα, συσσωμάτωμα ατόμων, σταγονίδια), η ενέργεια των εναποτιθέμενων σωματιδίων, κλπ.

Οι ευρύτερα διαδεδομένες τροποποιήσεις της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) είναι: Atmospheric pressure CVD (APCVD), Low-pressure CVD (LPCVD), Plasma enhanced CVD (PECVD), Laser assisted CVD (LACVD) και Metalorganic CVD (MOCVD). Αντίστοιχα, οι μέθοδοι ανάπτυξης που εμπίπτουν στην κατηγορία της φυσικής εναπόθεσης ατμών (PVD) είναι: επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy - MBE) και τροποποιημένες τεχνικές MBE (MOMBE, ECR-MBE κλπ.), ιοντοβολή (sputtering) και τροποποιημένες τεχνικές sputtering (magnetron, reactive, κλπ.), εξάχνωση (evaporation) και τροποποιημένες τεχνικές εξάχνωσης (θερμική, με ηλεκτρόνια, κλπ).

1.3.2 Ατομικοί μηχανισμοί ανάπτυξης λεπτών υμενίων

Κατά την εναπόθεση των λεπτών υμενίων στις επιφάνειες των στερεών λαμβάνουν χώρα μια σειρά από ατομικές διεργασίες (atomic processes). Στο Σχ. 1.2 παρουσιάζονται οι κυριότερες ατομικές διεργασίες κατά την εναπόθεση των λεπτών υμενίων. Η συμπύκνωση και η προσρόφηση των εναποτιθέμενων ατόμων συμβαίνουν όταν αυτά συνδέονται με τα άτομα της επιφάνειας του υποστρώματος. Η προσρόφηση κατά κανόνα ευνοείται και προάγεται από τις επιφανειακές ανωμαλίες του υποστρώματος όπως σκαλοπάτια (steps), οπές (voids), νησίδες (islands), κλπ.



Σχήμα 1.2: Οι βασικοί ατομικοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την εναπόθεση ενός υμενίου από την αέρια φάση [8].

Η προσρόφηση των ατόμων από την αέρια φάση σε μια καθαρή επιφάνεια και η αλληλεπίδραση και σύνδεση των ατόμων του εναποθέτη με τα άτομα της καθαρής επιφάνειας μπορούν να περιγραφούν με δύο μηχανισμούς προσρόφησης, τη Φυσική και τη Χημική προσρόφηση. Η Φυσική προσρόφηση είναι ο μηχανισμός προσρόφησης κατά τον οποίο δεν έχουμε δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των προσροφημένων ατόμων και της επιφάνειας. Σε αυτή την περίπτωση οι δυνάμεις που διέπουν το φαινόμενο είναι οι ασθενείς δυνάμεις van der Waals (ενέργεια δεσμών: ≤ 0.5 eV). Από την άλλη μεριά, όταν κατά την προσρόφηση έχουμε τη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των προσροφημένων ατόμων και της επιφάνειας (ενέργεια δεσμών >1 eV), τότε αναφερόμαστε στο μηχανισμό της Χημικής προσρόφησης. Η υψηλή ενέργεια των δεσμών κατά τη χημική προσρόφηση συνεπάγεται μεγάλους συντελεστές προσκόλλησης ($S \sim 1$) άρα και μεγάλους ρυθμούς προσρόφησης.

Όταν προσροφώνται συγχρόνως δύο ή περισσότεροι τύποι ατόμων (π.χ. ταυτόχρονη προσρόφηση ατόμων υδρογόνου και άνθρακα) μπορούν να εμφανιστούν νέα φαινόμενα. Το τελικό αποτέλεσμα μιας διαδικασίας ταυτόχρονης προσρόφησης εξαρτάται από το βαθμό διαλυτότητας των διαφόρων τύπων προσροφημένων ατόμων και από τη φύση των δεσμών που δημιουργούνται με την επιφάνεια. Μια ακραία περίπτωση ταυτόχρονης προσρόφησης είναι η εποικοδομητική ταυτόχρονη προσρόφηση κατά την οποία τα άτομα των δύο προσροφημένων υλικών αναμιγνύονται ή διαλύονται μεταξύ τους κι έτσι σχηματίζουν μια νέα μικτή φάση. Η εποικοδομητική ταυτόχρονη προσρόφηση είναι ο μηχανισμός που κυριαρχεί κατά την ετερογενή κατάλυση. Μια άλλη ακραία περίπτωση ταυτόχρονης προσρόφησης είναι η ανταγωνιστική ταυτόχρονη προσρόφηση κατά την οποία τα εναποτιθέμενα άτομα δεν αντιδρούν χημικά και δεν διαλύονται κι έτσι τελικά εμφανίζονται περιοχές όπου έχει εναποτεθεί μόνο το ένα υλικό και περιοχές όπου έχει εναποτεθεί μόνο το άλλο (διαχωρισμός φάσεων).

Η εξάχνωση (evaporation) συμβαίνει όταν για λόγους θερμικούς, ορισμένα προσροφημένα άτομα επιστρέφουν στην αέρια φάση, σπάζοντας τους δεσμούς τους με τα άτομα του υποστρώματος. Κατά την επιφανειακή διάχυση (surface diffusion), τα εναποτιθέμενα άτομα μετακινούνται στην επιφάνεια με ένα μέσο μήκος διάχυσης που εξαρτάται από την κινητική τους ενέργεια κατά την εναπόθεση. Ανάλογα με τις τοπικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στην επιφάνεια του υποστρώματος, μπορούν να σχηματιστούν πυρήνες (nuclei) διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων του εναποτιθέμενου υλικού (διαδικασία πυρηνοποίησης – nucleation). Η ανάπτυξη των κρυσταλλιτών μετά το στάδιο της πυρηνοποίησης απαιτεί τη δημιουργία μιας κρίσιμης διάστασης πυρήνων. Κατά τη διαδικασία του sputtering, ενεργητικά άτομα από την αέρια φάση προσπίπτουν στην επιφάνεια και αποκολλούν επιφανειακά άτομα (sputtered atoms, εναποτιθέμενα ή του υποστρώματος). Στην ενδοδιάχυση (interdiffusion) έχουμε αμοιβαία διάχυση από το υπόστρωμα στο υμένιο και αντίστροφα. Η ενδοδιάχυση εξαρτάται από τα χημικά δυναμικά του υμενίου και του υποστρώματος και από τη θερμοκρασία εναπόθεσης. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ευκινησίας των ατόμων της διεπιφάνειας υμενίου/υποστρώματος που προκαλεί τη λείανση των διεπιφανειών. Τέλος, η διαδικασία της ανάπτυξης του υμενίου συνίσταται στην προσρόφηση των εναποτιθέμενων ατόμων στους πυρήνες και τις νησίδες του εναποτιθέμενου υλικού και όχι στο υπόστρωμα.

Η συμπύκνωση (condensation) του εναποτιθέμενου υλικού από την αέρια φάση καθορίζεται από το ρυθμό πρόσπτωσης των ατόμων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ο ρυθμός αυτός εκφράζεται σε μονάδες άτομα/cm² sec:

$$R = p(2\pi MkT)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

όπου p η μερική πίεση των ατμών του εναποτιθέμενου υλικού, M το μοριακό βάρος, k η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Όταν ένα άτομο προσροφηθεί μπορεί να εξαχνωθεί κατ' ευθείαν ή να υποστεί επιφανειακή διάχυση. Αυτή η επιφανειακή διάχυση περιορίζεται από την κινητική ενέργεια των εναποτιθέμενων ατόμων ή από τους υπόλοιπους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν παραπάνω. Για όλους τους παραπάνω μηχανισμούς υπάρχει ένα χαρακτηριστικό κατώφλι ενέργειας (activation or threshold energy), δηλαδή για να λάβει χώρα κάποιος μηχανισμός, θα πρέπει τα άτομα να έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από το αντίστοιχο κατώφλι. Η συχνότητα εμφάνισης ν κάθε μηχανισμού ακολουθεί το νόμο του Arrhenius:

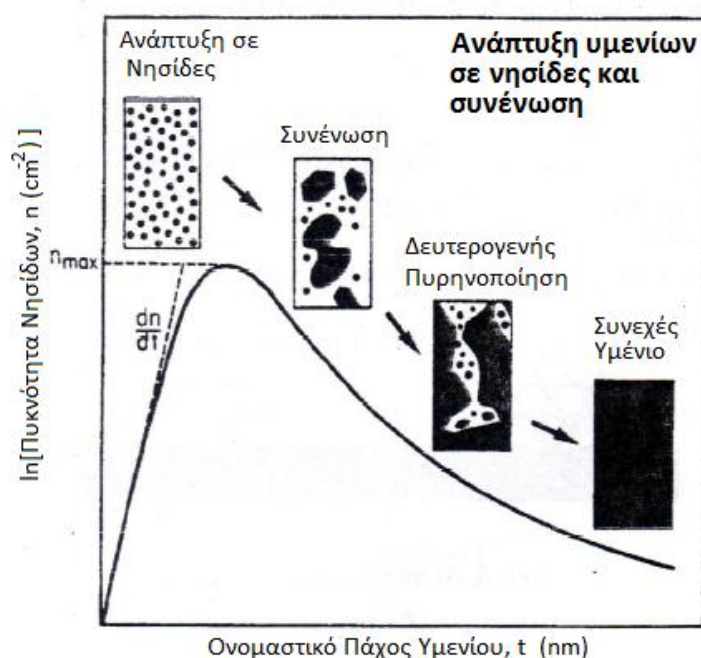
$$\nu \sim e^{-\frac{E}{kT}} \quad (1.2)$$

όπου E είναι το κατώφλι ενέργειας του αντίστοιχου μηχανισμού.

Σε συνθήκες ισορροπίας όλοι οι μηχανισμοί είναι διπλής κατεύθυνσης, δηλαδή έχουμε δημιουργία και καταστροφή πυρήνων, προσρόφηση και εξάχνωση, κοκ. και οι

συχνότητές τους είναι ίσες και στις δύο κατευθύνσεις. Όμως κάτω από συνθήκες ισορροπίας δεν είναι δυνατή η ανάπτυξη, εξ' αιτίας της διπλής κατεύθυνσης των ατομικών μηχανισμών. Έτσι λέμε ότι η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων είναι μια διαδικασία μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία.

Η τελική, μακροσκοπική μορφή του υμενίου εξαρτάται από τη σχετική συχνότητα εμφάνισης των παραπάνω μηχανισμών και πολλές φορές είναι πολύ μακριά από την σταθερή κατάσταση του αντίστοιχου στερεού υλικού. Η ανάπτυξη των υμενίων εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή μετασταθών φάσεων και υλικών. Η περιγραφή συνεπώς της ανάπτυξης των λεπτών υμενίων δε μπορεί να γίνει με βάση μακροσκοπικά κριτήρια και θερμοδυναμικούς συλλογισμούς και απαιτεί τη μελέτη των ατομικών μηχανισμών υπό μορφή διαφορικών εξισώσεων (rate equation). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο με υπολογιστικές μεθόδους όπως φαινομενολογικά μοντέλα, προσομοίωση Monte - Carlo και μοριακή δυναμική.

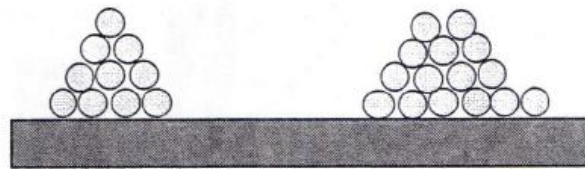


Σχήμα 1.3: Σχηματική παράσταση της εξέλιξης της πυκνότητας των νησίδων κατά την ανάπτυξη των λεπτών υμενίων. Σε ένθετα εμφανίζεται η μορφολογία του υμενίου σε κάθε στάδιο [8].

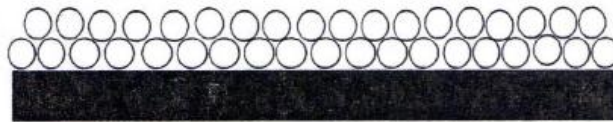
Μια φαινομενολογική περιγραφή της ανάπτυξης των λεπτών υμενίων, είναι αυτή που περιγράφεται στο Σχ. 1.3 κατά τα αρχικά στάδια του σχηματισμού ενός υμενίου πάνω σε μια επιφάνεια, ένας σημαντικά μεγάλος αριθμός από άτομα, μόρια ή και ιόντα σε κατάσταση αμού συμπυκνώνονται και σχηματίζουν μια ομοιόμορφη κατανομή από μικρά, αλλά με μεγάλη ευκινησία συσσωματώματα (clusters) ή νησίδες (islands). Αυτό το γεγονός αναφέρεται σαν κατάσταση πυρηνοποίησης (nucleation stage). Τα συσσωματώματα ή οι νησίδες αυξάνουν μέχρι ένα οριακό μέγεθος και πυκνότητα, οπότε το επόμενο βήμα είναι η εμφάνιση του φαινομένου της συνένωσης

(coalescence). Αυτό το φαινόμενο επιφέρει ελάττωση της πυκνότητας των νησίδων και δευτερογενή πυρηνοποίηση (secondary nucleation), με αποτέλεσμα όλοι οι ανοικτοί διάυλοι και τα κενά να πληρούνται και το υμένιο να συμπεριφέρεται πλέον ως συνεχές μέσο. Οι κυρίαρχες μεταβλητές που καθορίζουν την πυρηνοποίηση, την κινητική της ανάπτυξης, τη μικροδομή κι επομένως όλες τις φυσικές ιδιότητες του αναπτυσσόμενου υμενίου καθορίζονται από: το υλικό του υμενίου και του υποστρώματος, τη ροή του εναποτιθέμενου υμενίου, την κινητική ενέργεια των εναποτιθέμενων σωματιδίων, τη θερμοκρασία και καθαρότητα του υποστρώματος και την καθαρότητα του χώρου εναπόθεσης. Δηλαδή, ένας αριθμός από αυτές τις μεταβλητές εξαρτάται από το είδος του υμενίου και πάνω σε ποιο υλικό θέλουμε να το εναποθέσουμε, ένας άλλος από το συγκεκριμένο σύστημα εναπόθεσης και την καθαρότητά του και ένας τρίτος από τη συγκεκριμένη τεχνική και διαδικασία που ακολουθούμε.

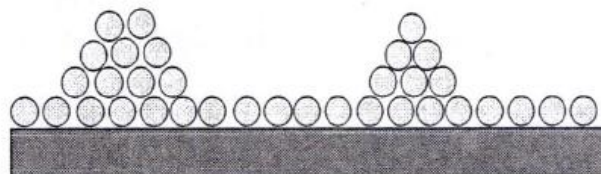
Η ανάπτυξη λεπτών υμενίων μπορεί να γίνει με τρεις διαφορετικούς τρόπους-μηχανισμούς (Σχ. 1.4):



(α) Ανάπτυξη σε νησίδες



(β) Ανάπτυξη σε στρώματα

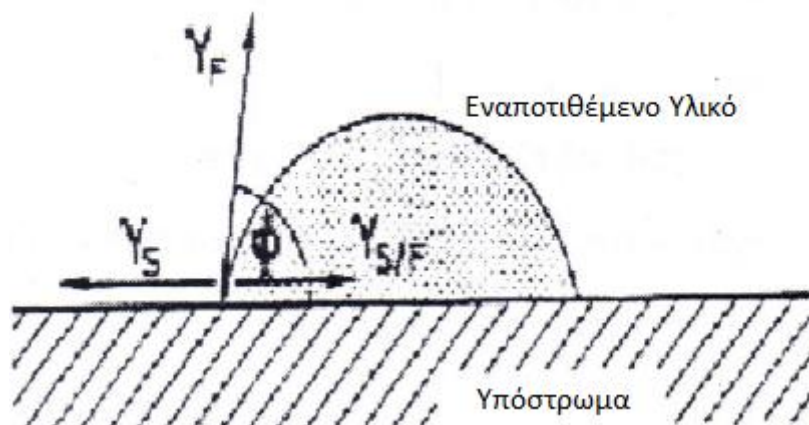


(γ) Ανάπτυξη τύπου Stranski-Krastanov

Σχήμα 1.4: Οι τρεις τύποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων επί μιας καθαρής επιφάνειας [8].

- Ανάπτυξη σε νησίδες (ανάπτυξη τύπου Volmer - Weber). Σε αυτή την περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα μεταξύ τους από ότι με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται νησίδες (islands) ατόμων του εναποθέτη οι οποίες καθώς περνά ο χρόνος μεγαλώνουν μέχρι που αρχίζει η συνένωσή τους.
- Ανάπτυξη σε στρώματα (ανάπτυξη τύπου Franck - Van der Merwe). Σε αυτή την περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος από ότι μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ομογενή στρώματα του εναποθέτη πάνω στο υπόστρωμα.
- Ανάπτυξη τύπου Stranski - Krastanov. Σε αυτή την ενδιάμεση περίπτωση, τα εναποτιθέμενα άτομα αρχικά αλληλεπιδρούν εντονότερα με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος από ότι μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ομοιογενές ατομικό στρώμα (monolayer) του εναποθέτη και στη συνέχεια πάνω του δημιουργούνται νησίδες που εξελίσσονται όπως την πρώτη περίπτωση.

Ο τύπος - μηχανισμός ανάπτυξης που θα ακολουθηθεί εξαρτάται τόσο από το εναποτιθέμενο υλικό, όσο κι από το υπόστρωμα. Στο Σχ. 1.5 παρουσιάζεται η γεωμετρία και οι επιφανειακές τάσεις (γ) που αναπτύσσονται μεταξύ μιας εναποτιθέμενης νησίδας και του υποστρώματος.



Σχήμα 1.5: Μια απλουστευμένη εικόνα της εναπόθεσης μιας νησίδας στο υπόστρωμα. γ_S , $\gamma_{S/F}$ και γ_F είναι οι επιφανειακές τάσεις μεταξύ υποστρώματος-κενού, υποστρώματος-υμενίου και υμενίου-κενού, αντίστοιχα [8].

Οι τάσεις που αναπτύσσονται σχετίζονται με την απαιτούμενη ελεύθερη ενέργεια (ανά μονάδα επιφάνειας) για το σχηματισμό νέας επιφάνειας. Εφόσον η ποσότητα γ μπορεί να θεωρηθεί ως δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας σε κατάσταση ισορροπίας, θα πρέπει μεταξύ των τάσεων στην επιφάνεια και τη διεπιφάνεια να ισχύει:

$$\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cdot \cos\varphi \quad (1.3)$$

όπου γ_S είναι η τάση της επιφάνειας υποστρώματος - κενού, $\gamma_{S/F}$ είναι η τάση της διεπιφάνειας υμενίου - υποστρώματος και γ_F η τάση της επιφάνειας του υμενίου. Η γωνία φ καθορίζει τον τύπο ανάπτυξης. Συγκεκριμένα έχουμε:

- $\varphi=0$ *Ανάπτυξη σε στρώματα* $\gamma_S > \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos\varphi$ (1.4)

- $\varphi>0$ *Ανάπτυξη σε νησίδες* $\gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos\varphi$ (1.5)

Σύμφωνα με τους παραπάνω συλλογισμούς η ανάπτυξη τύπου Stranski - Krastanov συμβαίνει όταν υπάρχουν μεγάλες διαφορές στις πλεγματικές σταθερές του υμενίου και του υποστρώματος. Σε αυτή την περίπτωση, το πλέγμα του υμενίου προσπαθεί να προσαρμοστεί στο πλέγμα του υποστρώματος απαιτώντας ενέργεια πλαστικής παραμόρφωσης. Η μετάβαση από την ανάπτυξη σε στρώματα σε ανάπτυξη σε νησίδες γίνεται όταν η ελαστική παραμόρφωση ξεπεράσει το όριο που επιβάλλουν οι δυνάμεις πρόσφυσης (adhesion forces) μεταξύ υμενίου και υποστρώματος.

Στην παραπάνω περιγραφή δεν λάβαμε υπόψη την ύπαρξη των ατμών του εναποτιθέμενου υλικού. Εάν λάβουμε υπόψη και τους ατμούς, τότε θα πρέπει να υπολογίσουμε τη μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος που συμβαίνει εξαιτίας της μετατροπής μέρους των ατμών (αέρια φάση) στη στερεά κατάσταση. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ΔG για τη στερεοποίηση n ατόμων ατμού υπολογίζεται και είναι:

$$\Delta G = nkT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (1.6)$$

όπου p_0 είναι η πίεση στερεοποίησης (για τη δεδομένη θερμοκρασία T) και p είναι η πίεση του θαλάμου κενού. Για να συμβεί στερεοποίηση, ο λόγος $\frac{p}{p_0}$ που ονομάζεται βαθμός υπέρτηξης (degree of supersaturation), θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος ή ίσος με τη μονάδα. Λαμβάνοντας υπόψη και την ελεύθερη ενέργεια, οι *Ανισ. 1.4* και *1.5* τροποποιούνται αντίστοιχα στις παρακάτω:

- $\varphi=0$ *Ανάπτυξη σε στρώματα* $\gamma_S > \gamma_{S/F} + \gamma_F + \alpha kT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$ (1.7)

- $\varphi>0$ *Ανάπτυξη σε νησίδες* $\gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F + \alpha kT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$ (1.8)

Όπως φαίνεται από τις *Ανισ. 1.7* και *1.8*, ο τύπος ανάπτυξης δεν εξαρτάται μόνο από τα υλικά του υμενίου και του υποστρώματος, αλλά και από το βαθμό υπέρτηξης,

δηλαδή από τις συνθήκες εναπόθεσης. Η αύξηση του βαθμού υπέρτηξης ευνοεί την ανάπτυξη σε στρώματα [8].

1.4 Εφαρμογές

Τα λεπτά υμένα διαδραματίζουν σήμερα ένα πολύ αξιόλογο ρόλο σε ένα μεγάλο και ποικίλο εύρος εφαρμογών σε τεχνολογίες όπως η μικροηλεκτρονική, η οπτική, η επιφανειακή κατεργασία και προστασία, κλπ. Η τεχνολογία των λεπτών υμενίων έχει γίνει ένα χρήσιμο εργαλείο για τη δημιουργία καινούργιων τεχνολογικών υλικών και συστημάτων, που εμφανίζουν νέες και ως επί το πλείστον άγνωστες ιδιότητες και συμπεριφορά, αλλά σε πολλές περιπτώσεις δίνουν τη δυνατότητα να αναδειχθούν και να παρατηρηθούν νέα φαινόμενα. Αυτές οι νέες ιδιότητες βρίσκουν σήμερα επιστημονικές και τεχνολογικές εφαρμογές.

Μερικοί από τους τομείς που βρίσκουν εφαρμογές τα λεπτά υμένα είναι οι εξής:

- Μικροηλεκτρονική
- Ηλεκτρονικοί υπολογιστές
- Επιστρώσεις σκληρής επιφάνειας (hard surface coatings).
- Τηλεπικοινωνίες
- Αισθητήρες (sensors, π.χ. πίεσης, θερμοκρασίας)
- Αντιστατικές επιστρώσεις (antistatic coatings).
- Βιοϋλικά (βιοσυμβατές, αντι-μικροβιακές επικαλύψεις)
- Οπτοηλεκτρονική (κυματοδηγοί, μικροκαθρέφτες)
- Ηλεκτρονικά στοιχεία (electronic devices)
- Οπτική (ανακλαστικές, οπτικές επιστρώσεις, αντι-ανακλαστικές επικαλύψεις, απορροφητικές επικαλύψεις, κτλ.)
- Ηλεκτρονικές οθόνες (electronic displays).
- Επιφανειακή κατεργασία - προστασία υλικών (surface engineering-materials protection, επικάλυψη εργαλείων κοπής με σκοπό τη σημαντική αύξηση της διάρκειας ζωής τους)
- Μαγνητικά υμένα για αποθήκευση πληροφοριών (magnetic films for data storage)
- Χημικώς ενεργά υλικά (επιφανειακή κατεργασία – προστασία υλικών (surface engineering – materials protection), καταλυτικές επικαλύψεις, corrosion resistant coatings, κτλ.)

- Κεραμικά λεπτά υμένια (επικάλυψη υλικών – υποστρωμάτων με σκοπό τη προστασία τους από διάβρωση και οξείδωση)
- MEMS (microelectromechanical devices and systems), αισθητήρες (π.χ. πίεσης, θερμοκρασίας)

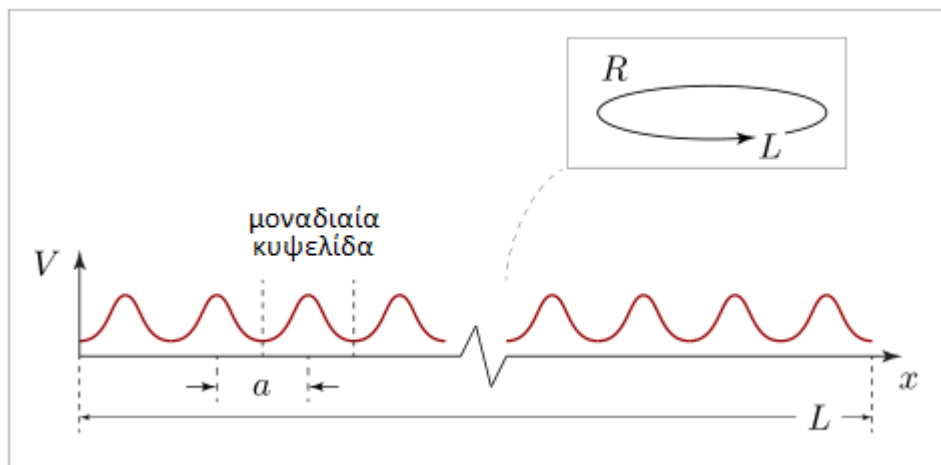
Επίσης η τεχνολογία των λεπτών υμενίων χρησιμοποιείται εκτενώς και σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, όπως στις:

- Συσκευασία τροφίμων (food packaging),
- Κατασκευή επίπεδων οθονών (flat panel displays)
- Γυάλινες κατασκευές (glass buildings)
- Διακόσμηση (decoration) κλπ. [7]

2 Μια εισαγωγή στους τοπολογικούς μονωτές

2.1 Η έννοια του μονωτή

Όπως φαίνεται και από το όνομα, ένας ‘τοπολογικός μονωτής’ είναι μια συγκεκριμένη παραλλαγή ενός (κρυσταλλικού) ‘μονωτή’. Άρα, πριν προβούμε σε οποιαδήποτε ανάλυση, θα πρέπει πρώτα να καταλάβουμε τι είναι ένας μονωτής.



Σχήμα 2.1: Απεικόνιση ενός μονοδιάστατου κρυσταλλικού στερεού [35].

2.1.1 Εισαγωγικά

Φράσσοντας επιπλοκές όπως η στατική διαταραχή και οι σωματιδιακές αλληλεπιδράσεις, μπορούμε να σκεφτούμε ένα μονωτή ως ένα περιοδικά εκτεταμένο κβαντικό σύστημα. Ένα μονοδιάστατο σκίτσο ενός τέτοιου συστήματος φαίνεται στο Σχ. 2.1: φανταστείτε ένα μονοδιάστατο κβαντικό σύστημα μήκους L . Για ευκολία, και χωρίς μεγάλες φυσικές συνέπειες, συμπαγοποιούμε το σύστημά μας, δηλαδή το φανταζόμαστε ως ένα δαχτυλίδι, ακτίνας R και περιφέρειας L (βλ. Σχ. 2.1, ένθετο). Τώρα, ας υποθέσουμε ότι έχουμε βάλει ένα περιοδικό δυναμικό στο δαχτυλίδι μας. Μαθηματικά, αυτό θα περιγραφεί από μια συνάρτηση $V: R \rightarrow \mathbb{R}, x \mapsto V(x)$, όπου $V(x+a) = V(x)$, με το $a \equiv L/N$ να ορίζει το περιοδικό διάστημα που διαιρεί το δαχτυλίδι μας σε $N \gg 1$ μοναδιαίες κυψελίδες. Στη συνέχεια, υποθέτουμε ότι στο δαχτυλίδι μας να υπάρχουν σωματίδια (ηλεκτρόνια) μάζας m . Η κβαντομηχανική αυτών των σωματιδίων θα περιγραφεί από έναν τελεστή Hamilton: $\hat{H} \equiv \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + V(\hat{x})$, όπου \hat{x} και \hat{p} είναι οι τελεστές συντεταγμένων και θέσης αντίστοιχα, υπακούοντας σε κανονικές σχέσεις μετατροπής: $[\hat{p}, \hat{x}] = -i^2$. Αναπαριστώντας τον τελεστή ορμής σε μια αναπαράσταση συντεταγμένων, $\hat{p} \rightarrow -i\partial_x$, μπορούμε να ερμηνεύσουμε τον \hat{H} ως έναν γραμμικό τελεστή στον χώρο Hilbert: $\mathcal{H}_L \equiv L^2(R, \mathbb{C})$, ολοκληρώσιμων συναρτήσεων μιγαδικών τιμών στο δαχτυλίδι.

2.1.2 Θεώρημα Bloch

Στην περιοδικότητα του δυναμικού οφείλεται η αναγωγή του τελεστή Hamilton σε (ουσιαστικά) πεπερασμένων διαστάσεων τελεστές, που δρουν σε χώρους Hilbert πολύ πιο απλούς από τον πλήρη H_L . Για να το δούμε αυτό, παρατηρούμε ότι η περιοδικότητα του \hat{H} καθιστά απαραίτητη τη διακριτή συμμετρία :

$$[\hat{H}, \hat{T}_a] = 0 \quad (2.1)$$

όπου \hat{T}_a είναι ο τελεστής μετάφρασης κατά a , δηλαδή: $(\hat{T}_a f)(x) = f(x + a)$ για συναρτήσεις $f \in H_L$. Αυτό σημαίνει ότι οι \hat{H} και \hat{T}_a μπορεί ταυτόχρονα να διαγωνιοποιηθούν. Ένα πλήρες σύνολο ιδιοσυναρτήσεων του \hat{T}_a δίνεται από τις συναρτήσεις Bloch:

$$\psi_{k,n}(x) \equiv e^{ikx} \varphi_{k,n}(x) \quad (2.2)$$

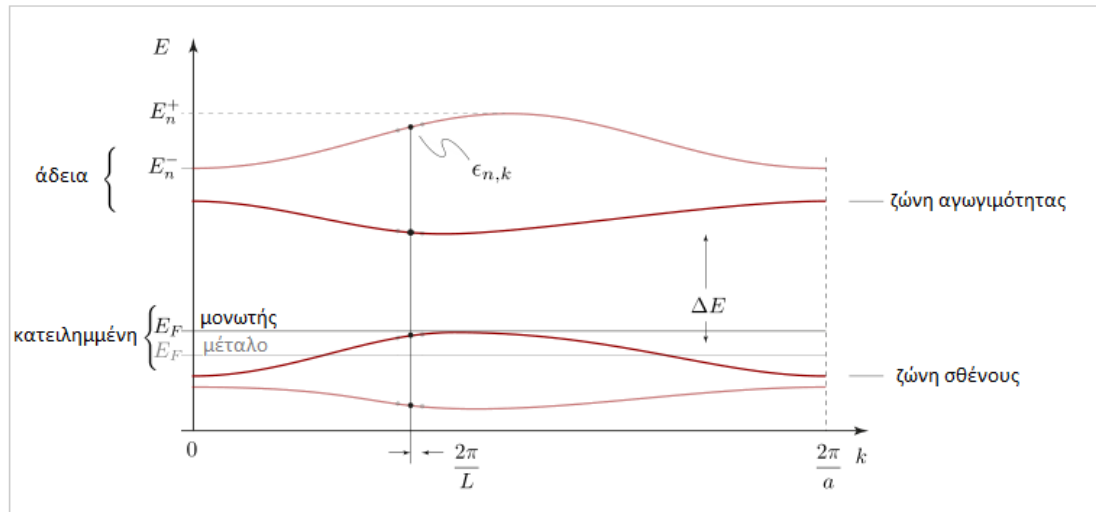
όπου $k = \frac{2\pi}{L}, 2\frac{2\pi}{L}, \dots, N\frac{2\pi}{L} = \frac{2\pi}{a}$ είναι ένα κυματόνυμα περιορισμένο στην πρώτη ζώνη Brillouin, $\varphi_{k,n}(x) = \varphi_{k,n}(x + a)$ είναι συναρτήσεις, περιοδικές στη μοναδιαία κυψελίδα $[0, a]$ και για κάθε τιμή του k , ο δείκτης n χαρακτηρίζει ένα πλήρες σύνολο των συναρτήσεων $\{\varphi_{k,n} | n = 0, 1, 2, \dots\}$ του ανηγμένου χώρου Hilbert $H_a \equiv L^2([0, a], \mathbb{C})$.

Ο ορισμός αυτός (Εξ. 2.2) υποδηλώνει μια εξίσωση ιδιοτιμής $\hat{T}_a \psi_{k,n} = e^{ika} \psi_{k,n}$ και ένα σύνολο ανηγμένων τελεστών Hamilton: $\hat{H}_k \equiv \frac{1}{2m} (\hat{p} + k)^2 + V: H_a \rightarrow H_a$, ενεργώντας στους ιδιοχώρους H_a των τελεστών μετάφρασης \hat{T}_a . Είναι βολικό να επιλέξουμε συναρτήσεις $\varphi_{k,n}$ που να είναι ιδιοσυναρτήσεις του \hat{H}_k (το σύνολο όλων αυτών των ιδιοσυναρτήσεων, $\{\varphi_{k,n}\}$ είναι πλήρες στον H_a .)

2.1.3 Δομή ζωνών

Αναγάγαμε το γραμμικό τελεστή \hat{H} (έναν πίνακα (ή αλλιώς: μήτρα) απείρων διαστάσεων), σε μια αλυσίδα μιας παραμέτρου με N μπλοκ μήτρες \hat{H}_k . Ας υποθέσουμε ότι έχουμε καταφέρει να διαγωνιοποιήσουμε τους τελεστές \hat{H}_k , για να βρούμε ένα φάσμα ιδιοτιμών $\{\epsilon_{k,n}\}$ (μαζί με τις ιδιοσυναρτήσεις Bloch $\{\varphi_{k,n}\}$). Τότε καταλήγουμε με την κατάσταση που απεικονίζεται στο Σχ. 2.2, όπου μπορούμε να φανταστούμε το φάσμα $\{\epsilon_{k,n}\}$ να απεικονίζεται ως γραφική παράσταση για κάθε τιμή του k . Στο όριο του $\frac{L}{a} \rightarrow \infty$, η απόσταση μεταξύ διαδοχικών τιμών του k , $2\pi/L$, συρρικνώνεται στο μηδέν και μπορούμε να σκεφτούμε τη θεώρηση: $\left[\frac{0, 2\pi}{a}\right] \rightarrow \mathbb{R}, k \mapsto \epsilon_{k,n}$, ως ομαλές συναρτήσεις, η καθεμία με το δικό της n . Αυτές οι συναρτήσεις είναι γνωστές ως (ενεργειακές) ζώνες, και η ύπαρξη όλων των ζωνών ορίζει τη δομή ζωνών (band structure) του στερεού. Το φάσμα των Χαμιλτονιανών \hat{H}_k εκτείνεται απεριόριστα προς τα επάνω, άρα θα μπορούσε κανείς να υποπτευθεί την ύπαρξη απεριόριστων ζωνών. Αυτό, ωστόσο, είναι μια συνέπεια της μοντελοποίησης που χρησιμοποιούμε για τα πλεγματικά συστήματα (του στερεού) από την άποψη μιας

συνεχούς Χαμιλτονιανής. Σε κάθε περίπτωση, μόνο ένας πεπερασμένος και μικρός αριθμός ζωνών φέρει φυσική σημασία, όπως θα δείξουμε στη συνέχεια. Παρατηρήστε ότι η περιοδικότητα $2\pi / a$ των 'φάσεων' Bloch $\exp(ika)$ σημαίνει ότι μπορούμε να σκεφτούμε τις ζώνες ως αντιστοιχίσεις σε έναν κύκλο ($[0, 2\pi / a]$ + περιοδικές συνοριακές συνθήκες).

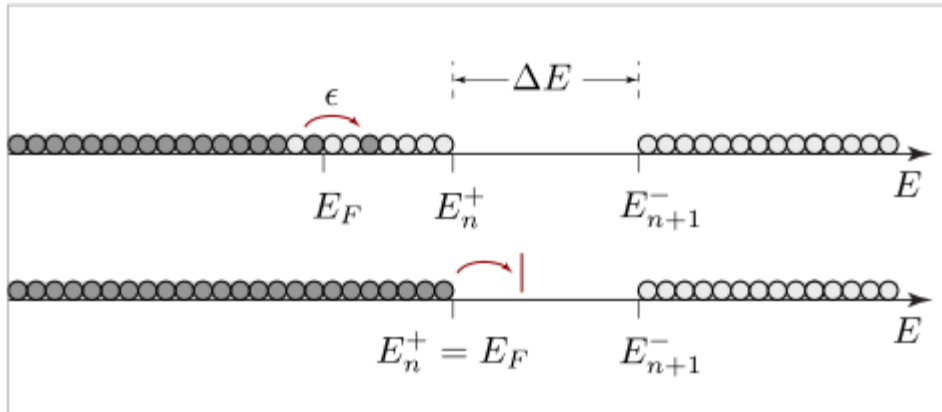


Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση δομής ζωνών μονοδιάστατου στερεού [35].

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, μόνο ένας πεπερασμένος και μικρός αριθμός ζωνών φέρει φυσική σημασία και αυτός είναι ο λόγος που η εισαγωγή των Χαμιλτονιανών Bloch \hat{H}_k απλουστεύει σημαντικά το πρόβλημα αυτό. Σε ένα στερεό, οι ιδιοκαταστάσεις ενός σωματιδίου $\psi_{k,n}$, θα καλυφθούν από φερμιόνια (ένα ανά κατάσταση). Η θεμελιώδης κατάσταση του συστήματος σχηματίζεται από τη διαδοχική πλήρωση των καταστάσεων, αρχίζοντας με τις καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας και καταλήγοντας στην κατάσταση υπ' αριθμόν N , ξεκινώντας την αρίθμηση από τις χαμηλότερες ενέργειες και όπου N είναι ο αριθμός των σωματιδίων. Η ενέργεια της υψηλότερης κατειλημμένης κατάστασης λέγεται ενέργεια Fermi. Η ενέργεια Fermi μπορεί να βρίσκεται κάπου ανάμεσα στις τιμές $[E_n^-, E_n^+]$ της συνάρτησης ζώνης για κάποια τιμή του n , ή μπορεί να συμπίπτει με τη μέγιστη ενέργεια μιας ζώνης, $E_F = E_n^+$. Στην πρώτη περίπτωση, μιλάμε για ένα μέταλλο, στην τελευταία για έναν μονωτή.

Για να κατανοήσουμε τη θεμελιώδη διαφορά μεταξύ των δύο αυτών περιπτώσεων, αρκεί να φανταστούμε ότι το σύστημά μας είναι εκτεθειμένο σε μια 'μικρή' διαταραχή, όπως ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, μια πηγή θερμότητας, εξωτερική ακτινοβολία, ή κάτι παρόμοιο. Φορμαλιστικά, μπορούμε να εκφράσουμε αυτή την διαταραχή με την προσθήκη κάποιου τελεστή διαταραχής $\delta\hat{H}$ στον φυσικό τελεστή Hamilton του συστήματος. 'Μικρή' διαταραχή, σημαίνει ότι η ιδιοτιμή του $\delta\hat{H}$, δηλαδή οι ενέργειες που παρέχονται από την διαταραχή, είναι συνήθως πολύ μικρότερες από τα κενά ΔE μεταξύ διαδοχικών ζωνών. Σε ένα μέταλλο, υπάρχουν

διαθέσιμες κενές καταστάσεις ϵ στο $[E_n^-, E_n^+]$, ακριβώς πάνω από την ενέργεια Fermi, (βλ. Σχ. 2.3, επάνω). Αυτό σημαίνει ότι οι ενέργειες που προσφέρονται από την διαταραχή αρκούν για να αλλάξουν την κατάσταση των κατειλημμένων καταστάσεων του συστήματος – δηλαδή ένα μέταλλο αποκρίνεται σε εξωτερικές διαταραχές. Αντίθετα, η εξωτερική ενέργεια γενικά δεν αρκεί για να αλλάξει η κατάσταση ενός μονωτή (για να επιτευχθεί αυτό, θα απαιτούνταν ενέργεια $\sim \Delta E$). Ο μονωτής παραμένει αδρανής, κάτι που εκδηλώνεται ως κακές ιδιότητες αγωγιμότητας της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.



Σχήμα 2.3: Επάνω: Σε ένα μέταλλο, η ενέργεια Fermi βρίσκεται εντός μιας ζώνης. Μικρές ποσότητες ενέργειας μπορεί να κατατεθούν στο σύστημα για να αλλάξει η κατάσταση κατάληψής του από σωματίδια - το σύστημα αποκρίνεται σε διαταραχή. Κάτω: Σε ένα μονωτικό υλικό, μια ελάχιστη ενέργεια ίση με το χάσμα ζωνών, ΔE , μεταξύ διαδοχικών ζωνών, πρέπει να παρέχεται για να αλλάξει η κατάσταση του συστήματος. Το μονωτικό υλικό είναι αδρανές σε μεγάλο βαθμό σε διαταραχές [35].

Γενικά, ένας μονωτής θα περιέχει N_- κατειλημμένες και N_+ άδειες ζώνες. Η υψηλότερη κατειλημμένη ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους, ενώ η χαμηλότερη κενή ζώνη, ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας. Από τα παραπάνω, καθίσταται προφανές ότι αυτές οι δύο ζώνες παίζουν κυρίαρχο ρόλο στη φυσική του μονωτικού υλικού. Μάλιστα, πολλές φυσικές ιδιότητες του μονωτή μπορεί να γίνουν κατανοητές, εστιάζοντας στην υπόθεση $N_- = N_+ = 1$.

Ενώ η μέχρι τώρα συζήτηση έχει περιοριστεί σε μία χωρική διάσταση, η γενίκευση σε υψηλότερων διαστάσεων συστήματα είναι απλή. Σε γενικές γραμμές, ένα κρυσταλλικό σύστημα διάστασης d , έχει d ανεξάρτητες μεταφραστικές συμμετρίες. Κατά συνέπεια, θα πρέπει να εισαγάγουμε d κυματανύσματα, $k \equiv \{k_a\}$, $a = 1, \dots, d$ και οι ζώνες θα γίνουν συναρτήσεις πάνω σε Τόρο- d , $\mathbb{T}^d = \underbrace{S^1 \times \dots \times S^1}_d$, δηλαδή $\epsilon_n: \mathbb{T}^d \rightarrow \mathbb{R}, k \mapsto \epsilon_{n,k}$.

Ο τόρος \mathbb{T}^d είναι ένα παράδειγμα μιας ζώνης Brillouin d -διαστάσεων.

2.2 Η έλευση των τοπολογικών μονωτών

2.2.1 Εισαγωγή

Πολλές πτυχές της φυσικής συμπεκνωμένης ύλης ασχολούνται με την κατανόηση του πώς προκύπτει τάξη όταν ένας πολύ μεγάλος αριθμός απλών συστατικών, όπως ιόντα, μαγνητικές ροπές ή ηλεκτρόνια, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Σε φάσεις που χαρακτηρίζονται από τάξη, όπως οι κρύσταλλοι και οι μαγνήτες, η τάξη αυτή περιγράφεται μέσω της ρήξης της συμμετρίας: σε ένα κρύσταλλο, τα ιόντα είναι τοποθετημένα περιοδικά, λόγω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων τους, σπάζοντας έτσι τη συνεχή συμμετρία του χώρου με τις περιστροφές τους. Στους τυπικούς μαγνήτες, κάποιοι από τους χώρους περιστροφικής συμμετρίας ρηγνύονται, μαζί με την συμμετρία αντιστροφής χρόνου.

Μια σημαντική ανακάλυψη από τη δεκαετία του 1980, ήταν ότι τα ηλεκτρόνια που περιορίζονται σε δύο διαστάσεις και υπόκεινται σε ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο, δείχνουν μια εντελώς διαφορετική, τοπολογική στο είδος, τάξη, η οποία αποτελεί τη βάση του Κβαντικού Φαινόμενου Hall. Συνέπειες αυτής της τάξης περιλαμβάνουν τη μεταφορά χωρίς διασπορά και τη δημιουργία σωματιδίων με κλασματικά φορτία και στατιστική. Μία από τις σημαντικές ανακαλύψεις των τελευταίων ετών είναι ότι τοπολογική τάξη επίσης συμβαίνει σε μερικά τρισδιάστατα υλικά (3D). Σε αυτά τα υλικά, ο ρόλος του μαγνητικού πεδίου αποτίθεται στο μηχανισμό της σύζευξης σπιν - τροχιάς, που είναι μια εγγενής ιδιότητα όλων των στερεών. Αυτά τα υλικά έχουν ονομαστεί τοπολογικοί μονωτές επειδή είναι μονωτές στο 'bulk' κομμάτι τους, αλλά έχουν εξωτικές μεταλλικές καταστάσεις στην επιφάνειά τους, χάριν της τοπολογικής τάξης.

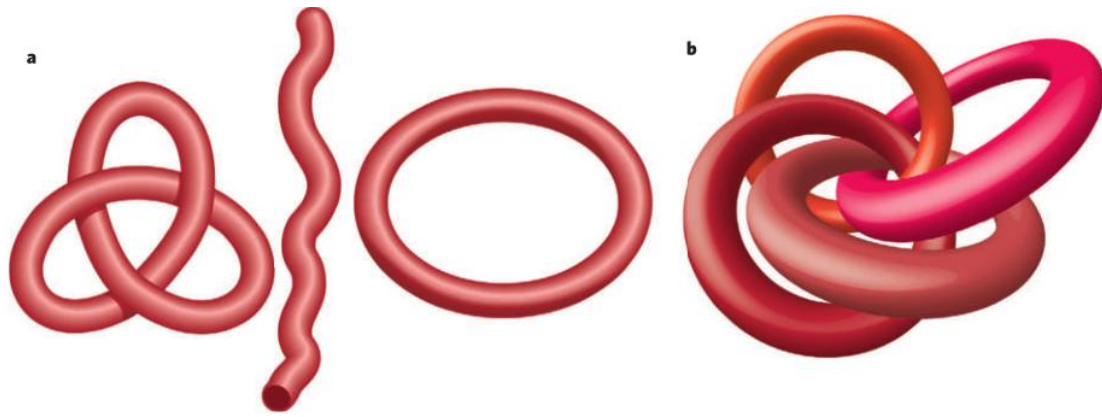
Στη συνέχεια του κεφαλαίου, θα παρέχουμε μια επισκόπηση των βασικών αρχών που διέπουν τους τοπολογικούς μονωτές και των προσφάτων μελετών για αυτά τα νέα υλικά. Μετά από μια εξήγηση του τι κάνει κάποιους μονωτές 'τοπολογικούς' και μια σύντομη ιστορική αναδρομή αυτού του συνεχώς αναπτυσσόμενου πεδίου, θα αναφερθούμε σε πρόσφατες προόδους από πειράματα με τοπολογικούς μονωτές – τόσο για bulk όσο και για νανοδομημένα υλικά - και στο θεωρητικό υπόβαθρο των υλικών αυτών. Καταλήγουμε εξηγώντας γιατί πολλές ερευνητικές ομάδες επιδιώκουν να χρησιμοποιήσουν τοπολογικούς μονωτές για την παραγωγή νέων σωματιδίων και φάσεων, που πιθανώς μπορεί να έχουν εφαρμογές σε κβαντικούς υπολογιστές.

2.2.2 Μια απλή περιγραφή των τοπολογικών μονωτών

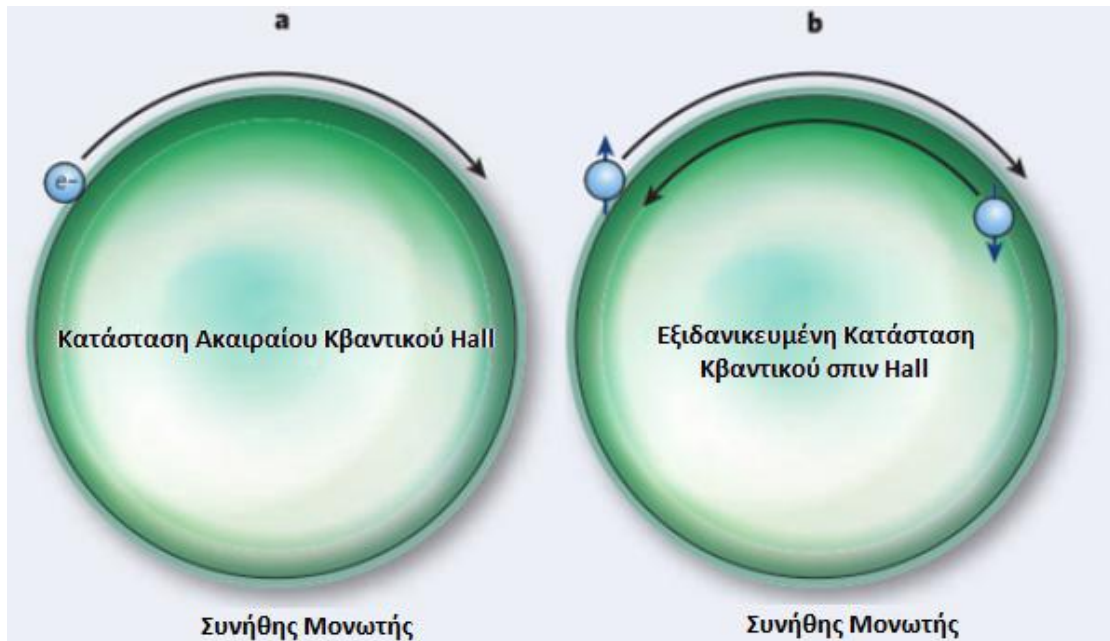
Ο ευκολότερος τρόπος για να περιγράψει κάποιος έναν τοπολογικό μονωτή, θα ήταν σαν έναν μονωτή, μεταλλικό όμως στα όριά του, όταν τοποθετείται σε κενό ή δίπλα σε έναν 'συνηθισμένο' μονωτή. Αυτά τα μεταλλικά όρια προέρχονται από τοπολογικές σταθερές, οι οποίες δεν αλλάζουν όσο το υλικό παραμένει μονωτικό. Μια ενστικτώδης απεικόνιση που δείχνει γιατί οι μεταλλικές επιφάνειες υπάρχουν παρουσιάζεται στο Σχ. 2.4α, όπου ένας κόμπος σε σχήμα τριφυλλιού χρησιμοποιείται για να αντιπροσωπεύσει έναν τοπολογικό μονωτή και ένας κλειστός βρόχος για να συμβολίσει έναν συνηθισμένο μονωτή. Η Τοπολογία είναι ένας κλάδος των

μαθηματικών που μελετά τις ιδιότητες αντικειμένων που παραμένουν αμετάβλητες κάτω από ομαλές παραμορφώσεις, με κλασικό παράδειγμα το μετασχηματισμό της μορφής ενός αντικειμένου σχήματος ντόνατ (τόρος), στο σχήμα μιας κούπας καφέ. Σε αντίθεση με το ζευγάρι ντόνατ/κούπα, ο κόμπος τριφυλλιού με τον κλειστό βρόχο έχουν διαφορετικές τοπολογικές σταθερές και επομένως δεν μπορεί ο ένας να παραμορφωθεί προς τον άλλο, ανεξάρτητα από το πόσο τους συστρέψουμε ή τους τεντώσουμε. Παρ' όλα αυτά, οι σταθερές αυτές μπορεί να αλλάξουν καθώς διασχίζουμε τη διεπαφή μεταξύ τοπολογικού και συνηθισμένου μονωτή.

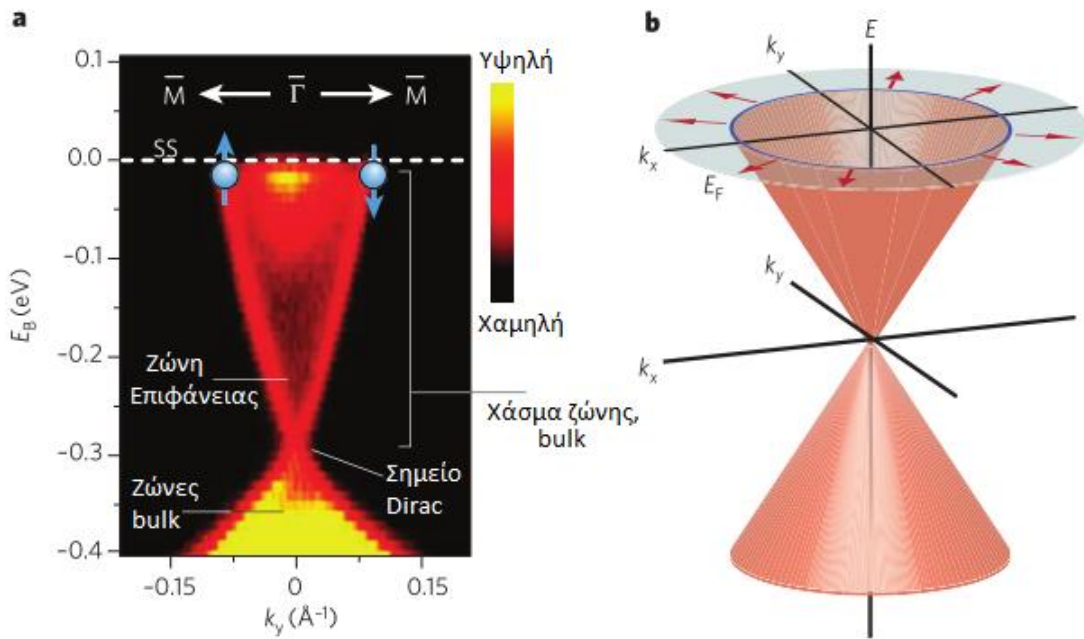
Σε έναν τοπολογικό μονωτή, το στοιχείο του που είναι (κατ' αναλογία) 'δεμένο κόμπο' είναι η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου καθώς κινείται μέσα στο χώρο-ορμής (momentum space). Συσχετιζόμενες με αυτό το δέσιμο είναι κάποιες τοπολογικές σταθερές (που συνήθως εκφράζονται ως ολοκληρώματα που περιέχουν την κυματοσυνάρτηση), που δεν είναι δυνατόν να αλλάξουν όσο το υλικό παραμένει μονωτικό. Ακόμα και όταν το όριο μεταξύ απλών μονωτών και τοπολογικών μονωτών είναι ατομικών διαστάσεων και η περιγραφή χρήσει τοπολογίας μπορεί να μην φαίνεται να έχει εφαρμογή, εντούτοις υπάρχουν μεταλλικές απεντοπισμένες κυματοσυναρτήσεις σε αυτό όριο. Στο Σχ. 2.4b, απεικονίζεται η απλούστερη περίπτωση δεσίματος κόμπου σε μία τρισδιάστατη ηλεκτρονιακή δομή: για μία κατελιημμένη ηλεκτρονιακή ζώνη και μία άδεια, κάθε σημείο στον τρισδιάστατο χώρο-ορμής σχετίζεται με ένα μοναδιαίο διάνυσμα που εκπροσωπεί την κατελιημμένη κατάσταση και η δέσμη Hopf που φαίνεται στο Σχ. 2.4b, είναι ένα τοπολογικώς μη - τετριμμένο παράδειγμα.



Σχήμα 2.4: Οι μεταλλικές καταστάσεις γεννούνται όταν μια επιφάνεια λύνει τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων που είναι δεμένες 'κόμπο'. (a) Μια απεικόνιση τοπολογικής αλλαγής και η προκύπτουσα επιφανειακή κατάσταση. Ο κόμπος σε σχήμα τριφυλλιού (αριστερά) και ο απλός βρόχος (δεξιά) αντιπροσωπεύουν διαφορετικά είδη μονωτικών υλικών: ο κόμπος είναι ένας τοπολογικός μονωτής και ο βρόχος είναι ένας συνηθισμένος μονωτής. Επειδή δεν υπάρχει συνεχής παραμόρφωση, με την οποία θα μπορούσε να μετατραπεί ο ένας στον άλλο, θα πρέπει να υπάρξει μία επιφάνεια όπου η χορδή κόβεται, κάτι που εμφανίζεται ως κορδόνι με ανοικτά άκρα (κέντρο), για να περάσει μεταξύ των δύο κόμπων. Πιο τυπικά, οι τοπολογικές σταθερές δεν παραμένουν ορισμένες. Αν οι τοπολογικές σταθερές είναι πάντα ορισμένες για ένα μονωτικό υλικό, τότε η επιφάνειά του πρέπει να είναι μεταλλική. (b) Το πιο απλό παράδειγμα μιας 3D ηλεκτρονικής δομής ζωνών δεμένης 'κόμπο' (με δύο λωρίδες) [9], που είναι γνωστό στους μαθηματικούς ως η συνάρτηση Hopf (Hopf map). Η πλήρης τοπολογική δομή θα είχε επίσης συνδέσει ίνες σε κάθε δακτύλιο, εκτός από τη σύνδεση των δακτυλίων που φαίνεται στο σχήμα. Το 'δέσιμο κόμπο' στους πραγματικούς τοπολογικούς μονωτές είναι πιο σύνθετο, καθώς αυτοί απαιτούν ένα ελάχιστο τεσσάρων ηλεκτρονικών ζωνών, αλλά η δομή της επιφάνειας που εμφανίζεται είναι σχετικά απλή [68] (βλ. Σχ. 2.6).



Σχήμα 2.5: Τοπολογική τάξη σε δύο διαστάσεις. (a) Η άκρη μιας κατάστασης ακεραίου κβαντικού Hall. Τα ηλεκτρόνια (e^-) περιορίζονται σε ένα 2D μονωτικό σταγονίδιο με μεταλλική άκρη. Κατά μήκος της άκρης, τα ηλεκτρόνια διαδίδονται μόνο προς μία κατεύθυνση, η οποία καθορίζεται από το πρόσημο του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου που δρα κάθετα προς το σταγονίδιο. Ένας ακέραιος αριθμός n , δηλαδή η τοπολογική σταθερά, καθορίζει την αγωγιμότητα Hall και τον αριθμό των πολλαπλασιαζόμενων επιφανειακών καταστάσεων (*edge modes*). (b) Η επιφάνεια μιας ιδανικής κατάστασης κβαντικού Hall σπιν (δηλαδή, ένας 2D τοπολογικός μονωτής). Κατά μήκος της άκρης, τα ηλεκτρόνια με σπιν - επάνω κινούνται δεξιόστροφα, ενώ τα ηλεκτρόνια με σπιν - κάτω κινούνται αριστερόστροφα. Τα ηλεκτρόνια με σπιν - επάνω και σπιν - κάτω είναι ανεξάρτητα και βρίσκονται σε αντιθέτως κατευθυνόμενες καταστάσεις κβαντικού Hall. Ένα εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο θα δημιουργήσει ένα ρεύμα σπιν, αλλά όχι ρεύμα φορτίου. Κάθε σταγονίδιο περιβάλλεται από έναν συνηθισμένο μονωτή [68].



Σχήμα 2.6: Οι υπογραφές των εξωτικών μεταλλικών επιφανειακών καταστάσεων των τοπολογικών μονωτών. (a) Η ηλεκτρονική δομή του Bi_2Se_3 , όπως μετρήθηκε με την φασματοσκοπική τεχνική ARPES (Angle-resolved photoemission spectroscopy). Η μετρούμενη ενέργεια ηλεκτρονίων, E_B , σχεδιάζεται γραφικά με την ορμή των ηλεκτρονίων, k_y . Η υψηλή ένταση (ερυθρές και κίτρινες περιοχές), δείχνει μια μη-μηδενική ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (density of states). Οι επιφανειακές ζώνες που διαπερνούν το χάσμα ζώνης του bulk, εγκλείουν ένα σημείο Dirac στο κέντρο της ζώνης Brillouin ($\bar{\Gamma}$), το οποίο είναι και η υπογραφή του ότι το υλικό αυτό είναι ένας τοπολογικός μονωτής. Το \bar{M} υποδεικνύει το κέντρο ενός άκρου της ζώνης Brillouin και η διαδρομή στη ζώνη Brillouin υποδεικνύεται με λευκά βέλη. Η κατεύθυνση του σπιν των ηλεκτρονίων υποδεικνύεται με μπλε βέλη. (b) Θεωρητική εξιδανίκευση της ηλεκτρονικής δομής του Bi_2Se_3 , που δείχνει την περιστροφή του βαθμού ελευθερίας (κόκκινα βέλη) του σπιν, καθώς ένα ηλεκτρόνιο (με ενέργεια E) κινείται γύρω από την επιφάνεια Fermi (με ενέργεια Fermi E_F). Σκέδαση των επιφανειακών ηλεκτρονίων από κάποια μη - μαγνητική διαταραχή θα τροποποιήσει τις λεπτομέρειες των ηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων, αλλά δεν θα εξαλείψει την μεταλλική επιφάνεια [68].

2.2.3 Διδάγματα από το παρελθόν

Η όψη του ασυνήθιστου αυτού μετάλλου όταν η τοπολογία αλλάζει σε μία επιφάνεια είναι η κύρια πειραματική υπογραφή ότι ένα μονωτικό υλικό είναι πράγματι τοπολογικό. Για να εξηγήσουμε τις ιδιότητές τους, θα ξεκινήσουμε με μια σύντομη ανασκόπηση των ιστορικών εξελίξεων που οδήγησαν στη θεωρητική πρόβλεψη του ότι υπάρχουν τοπολογικοί μονωτές. Μια απλούστερη μορφή αυτού του μετάλλου συμβαίνει στην άκρη (edge) ενός σταγονιδίου κβαντικού Hall, που είναι το πρώτο αναφερόμενο παράδειγμα διδιάστατης (2D) τοπολογικής τάξης. Οι 'άκρες του κβαντικού Hall' είναι τέλεια κβαντικά σύρματα περιτυλιγμένα γύρω από το μονωτικό σταγονίδιο (Σχ. 2.5a) και προκύπτουν από τις τοπολογικές ιδιότητες των ηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων όταν τα ηλεκτρόνια περιορίζονται σε δύο διαστάσεις και υπόκεινται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο κάθετο με το επίπεδο στο οποίο περιορίζονται.

Οι εργασίες για τους τοπολογικούς μονωτές αναπτύχθηκαν από την ιδέα ότι το κβαντικό φαινόμενο Hall που προκύπτει σε τέτοια 2D συστήματα, παρουσία ενός μαγνητικού πεδίου, θα μπορούσε να συμβεί ακόμη και για ηλεκτρόνια που κινούνται σε ένα πλέγμα με απουσία ενός μακροσκοπικού μαγνητικού πεδίου. Αντί να οδηγούνται από ένα τέτοιο μαγνητικό πεδίο, έγινε πρόβλεψη στα τέλη του 1980 ότι τα ηλεκτρόνια θα μπορούσαν, κατ' αρχήν, να σχηματίζουν μια κατάσταση κβαντικού Hall καθοδηγούμενα από τις δυνάμεις που προκύπτουν από την κίνησή τους δια μέσω του κρυσταλλικού πλέγματος. Οι πρόσφατες εξελίξεις βασίζονται στη σύζευξη σπιν - τροχιάς, ένα σχετικιστικό φαινόμενο στο οποίο οι βαθμοί ελευθερίας του σπιν και της στροφορμής τροχιακού των ηλεκτρονίων υπόκεινται σύζευξη. Αυτή η σύζευξη αναγκάζει τα ηλεκτρόνια που κινούνται δια μέσω ενός κρυστάλλου να αισθάνονται μια δύναμη εξαρτώμενη από το σπιν, ακόμα και σε μη μαγνητικά υλικά.

Αν και η σύζευξη σπιν - τροχιάς δεν έχει τη συμμετρία που απαιτείται για να επάγει το κβαντικό φαινόμενο Hall (αυτό σημαίνει ότι δεν αίρει τη συμμετρία αντιστροφής χρόνου όπως θα έκανε ένα μαγνητικό πεδίο), σε απλοποιημένα μοντέλα (που προτάθηκαν το 2003), μπορεί να οδηγήσει στο φαινόμενο Hall κβαντικού σπιν, κατά το οποίο ηλεκτρόνια με αντίθετη στροφορμή - σπιν (κάτι που συνήθως αποκαλούμε απλά σπιν - επάνω (spin up) και σπιν - κάτω (spin down)), κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις γύρω από την άκρη του σταγονιδίου, εν απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου [10] (Σχ. 2.5b). Αυτά τα απλοποιημένα μοντέλα αποτέλεσαν τα πρώτα βήματα προς την κατανόηση των τοπολογικών μονωτών, χωρίς όμως να ήταν σαφές το πόσο ρεαλιστικά αντιπροσώπευαν την πραγματικότητα: στα πραγματικά υλικά, υπάρχει ανάμειξη των ηλεκτρονίων με σπιν - επάνω με αυτά που έχουν σπιν - κάτω και έτσι δεν υπάρχει διατηρούμενο ρεύμα σπιν. Επίσης ήταν ασαφές το αν η επιφανειακή κατάσταση στην άκρη του σταγονιδίου (Σχ. 2.5b) θα 'επιβίωνε' με την προσθήκη ακόμη και λίγων μόνο προσμίξεων.

Το 2005, μια σημαντική θεωρητική πρόοδος έγινε από τους Kane και Mele [11], οι οποίοι χρησιμοποίησαν πιο ρεαλιστικά μοντέλα, χωρίς διατηρούμενο ρεύμα σπιν και έδειξαν πώς ορισμένα στοιχεία της φυσικής του φαινομένου Hall κβαντικού σπιν

μπορούν να επιβιώσουν. Βρήκαν ένα νέο είδος τοπολογικής σταθεράς, που θα μπορούσε να υπολογίζεται για κάθε 2D υλικό και θα επέτρεπε την πρόβλεψη του αν το υλικό αυτό είχε μια σταθερή κατάσταση στην άκρη του. Αυτό τους επέτρεψε να δείξουν ότι παρόλο που η άκρη αυτή δεν ήταν σταθερή σε πολλά προηγούμενα μοντέλα, στην πραγματικότητα υπάρχουν ρεαλιστικά 2D υλικά που θα μπορούσαν να έχουν μια σταθερή κατάσταση στην άκρη τους, ελλείψει ενός μαγνητικού πεδίου και η προκύπτουσα 2D κατάσταση ήταν ο πρώτος τοπολογικός μονωτής που έγινε κατανοητός. Αυτός ο μη μαγνητικός μονωτής έχει άκρα που δρουν σαν τέλεια αγωγά, μονοδιάστατα, ηλεκτρονικά καλώδια σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρόμοιες με εκείνες του κβαντικού φαινομένου Hall.

Στη συνέχεια, οι Bernevig, Hughes και Zhang έκαναν μια θεωρητική πρόβλεψη ότι ένα 2D τοπολογικά μονωτικό υλικό με κβαντισμένη αγωγιμότητα φορτίου κατά μήκος των ακρών του, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί σε κβαντικά πηγάδια (Hg,Cd) Te [12]. Η κβαντισμένη αγωγιμότητα φορτίου πράγματι παρατηρήθηκε σε αυτό το σύστημα, ως ένα (τύπου κβαντικού - Hall) επίπεδο 'πλατό' σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο, το 2007 [13]. Αυτά τα πειράματα είναι παρόμοια με εκείνα που έγιναν πάνω στο κβαντικό φαινόμενο Hall, υπό την έννοια ότι απαιτούν, τουλάχιστον μέχρι στιγμής, χαμηλή θερμοκρασία και τεχνητά 2D υλικά (κβαντικά πηγάδια), αλλά διαφέρουν στο ότι δεν απαιτείται μαγνητικό πεδίο.

2.2.4 Μετάβαση στις τρεις διαστάσεις

Η επόμενη σημαντική θεωρητική ανάπτυξη, το 2006, ήταν η διαπίστωση [14-16] ότι ακόμη και αν το κβαντικό φαινόμενο Hall δεν γενικεύεται σε μια γνησίως τρισδιάστατη κατάσταση, οι τοπολογικοί μονωτές μπορούν να γενικευθούν με έναν διακριτικό τρόπο. Παρά το γεγονός ότι ένας 'αδύναμος' τοπολογικός μονωτής μπορεί να σχηματιστεί από διαστρωμάτωση 2D εκδόσεων του, παρόμοια με τις πολυεπίπεδες καταστάσεις κβαντικού φαινομένου Hall, η προκύπτουσα κατάσταση δεν είναι σταθερή σε διαταραχές και η φυσική της είναι γενικά παρόμοια με εκείνη της 2D κατάστασης. Σε αδύναμους τοπολογικούς μονωτές, μια διαταραχή / εξάρθρωση (στην έννοια: γραμμική ατέλεια στον κρύσταλλο), πάντα θα περιέχει ένα κβαντικό καλώδιο όπως εκείνο στην άκρη του φαινομένου Hall κβαντικού σπιν, (για το οποίο συζητήσαμε νωρίτερα) και το οποίο μπορεί να επιτρέψει την παρατήρηση της φυσικής ενός 2D τοπολογικού μονωτή, σε ένα 3D υλικό [17].

Υπάρχει ωστόσο, ένας 'ισχυρός' τοπολογικός μονωτής, ο οποίος έχει μια πιο διακριτική σχέση με την περίπτωση των 2D υλικών. Η σχέση είναι ότι στις δύο διαστάσεις είναι δυνατόν να συνδεθούν απλοί μονωτές με τοπολογικούς, ομαλά, με την άρση της συμμετρίας αντιστροφής χρόνου [15]. Μια τόσο συνεχής παρεμβολή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μιας 3D δομής ζωνών που να υπακούει στη συμμετρία αντιστροφής χρόνου, να μην είναι πολυεπίπεδη και να είναι τοπολογικά μη τετριμμένη. Αυτά είναι τα χαρακτηριστικά του 'ισχυρού' τοπολογικού μονωτή, που έχει προστατευμένες μεταλλικές επιφάνειες και βρίσκεται στο επίκεντρο της πειραματικής δραστηριότητας.

Η σύζευξη σπιν - τροχιάς είναι και πάλι απαιτούμενη και θα πρέπει να αναμειγνύει όλα τα συστατικά του σπιν. Με άλλα λόγια, δεν υπάρχει τρόπος για να ληφθεί ένας 3D ισχυρός τοπολογικός μονωτής ξεχωριστά από σπιν - επάνω και σπιν - κάτω ηλεκτρόνια, εν αντιθέσει με την περίπτωση των δύο διαστάσεων. Αν και αυτό καθιστά δύσκολη την κατανόηση της φυσικής του 'bulk' κομματιού ενός 3D τοπολογικού μονωτή, είναι απλό το να φανταστούμε την κατάσταση της μεταλλικής του επιφάνειας [14].

Το ασυνήθιστο μέταλλο που σχηματίζει ένα επίπεδο στην επιφάνεια των τοπολογικών μονωτών 'κληρονομεί' ιδιότητες από το μονωτικό bulk κομμάτι. Η απλούστερη εκδήλωση αυτής της σύνδεσης μεταξύ bulk και επιφάνειας, συμβαίνει σε μια λεία επιφάνεια, όπου η ορμή κατά το μήκος της, παραμένει καλώς ορισμένη: κάθε ορμή κατά μήκος της επιφάνειας έχει μόνο μία κατάσταση σπιν στο επίπεδο Fermi και η κατεύθυνση του σπιν περιστρέφεται καθώς η ορμή κινείται γύρω από την επιφάνεια Fermi (Σχ. 2.6). Όταν προστεθούν διαταραχές ή προσμίξεις στην επιφάνεια, θα υπάρξει σκέδαση μεταξύ αυτών των επιφανειακών καταστάσεων, αλλά τελικώς, οι τοπολογικές ιδιότητες του bulk μονωτή δεν θα επιτρέψουν στη μεταλλική επιφανειακή κατάσταση να εξαφανιστεί – δηλαδή δεν θα ρηγματωθεί ή αποκτήσει χάσματα / κενά. Αυτές οι δύο θεωρητικές προβλέψεις σχετικά με την ηλεκτρονική δομή της επιφανειακής κατάστασης και την ανθεκτικότητα της μεταλλικής της συμπεριφοράς σε διαταραχές, έχουν οδηγήσει σε μια πλειάδα πειραματικών εργασιών, σχετικών με 3D τοπολογικούς μονωτές τα τελευταία χρόνια.

2.2.5 Πειραματικά επιτεύγματα

Ο πρώτος τοπολογικός μονωτής που ανακαλύφθηκε ήταν το κράμα $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$, οι ασυνήθιστες επιφανειακές ζώνες του οποίου είχαν χαρτογραφηθεί με πειράματα χρήσει φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής (ARPES – Angle-resolved photoemission spectroscopy) [18,19]. Στα πειράματα με ARPES, ένα υψηλής ενέργειας φωτόνιο χρησιμοποιείται για την εξαγωγή ενός ηλεκτρονίου από ένα κρύσταλλο, και στη συνέχεια η επιφανειακή ή η bulk ηλεκτρονική δομή προσδιορίζεται μέσω ανάλυσης της ορμής του εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου. Αν και η επιφανειακή δομή αυτού του κράματος βρέθηκε ότι είναι πολύπλοκη, η εργασία αυτή έδωσε εκκίνηση σε μια σειρά ερευνητικών προσπαθειών, με σκοπό την αναζήτηση άλλων τοπολογικών μονωτών.

Για να σχηματιστεί ένας τοπολογικός μονωτής, η σύζευξη σπιν - τροχιάς πρέπει να είναι αρκετά ισχυρή ώστε να τροποποιήσει σημαντικά την ηλεκτρονική δομή, γεγονός που υποδηλώνει πως οι ημιαγωγοί που είναι βαρέα στοιχεία με μικρό χάσμα ζωνών είναι πολλά υποσχόμενοι υποψήφιοι για κάτι τέτοιο. Αυτή η πρόταση προέρχεται από δύο σημεία. Πρώτον, η σύζευξη σπιν - τροχιάς είναι ένα σχετικιστικό φαινόμενο που είναι ισχυρό μόνο για βαρέα στοιχεία. Έπειτα, εάν το χάσμα ζωνών είναι πολύ μεγαλύτερο από την ενεργειακή κλίμακα της σύζευξης σπιν - τροχιάς, τότε η σύζευξη σπιν - τροχιάς δεν θα είναι σε θέση να αλλάξει τη φάση. Η αναζήτηση για τοπολογικούς μονωτές κορυφώθηκε με την σχετικά πρόσφατη ανακάλυψη συμπεριφοράς τοπολογικού μονωτή στις ενώσεις Bi_2Se_3 και Bi_2Te_3 [20-22]. Και τα δύο αυτά υλικά 'επόμενης γενιάς', παρουσιάζουν συμπεριφορά τοπολογικού μονωτή

μέχρι υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι το αρχικό υλικό ($\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$), με χάσματα ζωνών στο bulk, άνω των 0.1eV και επίσης έχουν την πιο απλή επιτρεπόμενη επιφανειακή κατάσταση. Πέρα του ότι υπήρξε μια περαιτέρω απόδειξη της θεωρίας των τοπολογικών μονωτών, αυτή η απλότητα της επιφανειακής κατάστασης σε αυτά τα υλικά διευρύνει τις δυνατότητες για περισσότερα πειράματα, μερικά από τα οποία περιγράφονται παρακάτω. Επιπλέον, το μεγάλο χάσμα ζωνών σημαίνει ότι αυτά τα πειράματα δεν χρειάζεται να διεξαχθούν σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Η κύρια επιπλοκή που απομένει για αυτά τα υλικά, ειδικά όταν γίνεται χρήση πειραματικών τεχνικών που δεν μπορούν να παρέχουν άμεση διάκριση μεταξύ επιφανειακών και bulk καταστάσεων (σε αντίθεση με την ARPES), είναι ότι στο bulk κομμάτι τους υπάρχει υπολειμματική αγωγιμότητα που προκύπτει από προσμίξεις.

2.2.6 Ομοιότητα με το γραφένιο

Το Σχ.2.6 δείχνει τη μετρούμενη επιφανειακή κατάσταση του Bi_2Se_3 και μια θεωρητική εξιδανίκευση της κατάστασης, συμπεριλαμβανομένου και του σπιν των ηλεκτρονίων. Η επιφανειακή κατάσταση της επόμενης γενιάς τοπολογικών μονωτών είναι στενά συνδεδεμένη με την ηλεκτρονική δομή Dirac του γραφενίου, η οποία παρουσιάζει μια γραμμική εξάρτηση ενέργειας - ορμής, όπως αυτή ενός σχετικιστικού σωματιδίου (και είναι γνωστή ως κώνος Dirac). Το γραφένιο, το οποίο αποτελείται από ένα μοναδικό και ενιαίο στρώμα ατόμων άνθρακα, έχει αποτελέσει ένα εξαιρετικά ενεργό αντικείμενο της έρευνας τα τελευταία έτη [23]: είναι ενδιαφέρον τόσο δομικά, επειδή είναι το πιο δισδιάστατο υλικό που είναι δυνατόν να δημιουργηθεί, αλλά και ηλεκτρονικά, λόγω της γραμμικής σχέσης ενέργειας - ορμής που το χαρακτηρίζει. Η κύρια διαφορά μεταξύ της επιφάνειας ενός τοπολογικού μονωτή και του γραφενίου, είναι ότι ο τοπολογικός μονωτής έχει μόνο ένα σημείο (ή κοιλιάδα) Dirac και όχι εκφυλισμό του σπιν, ενώ το γραφένιο έχει δύο σημεία Dirac και εκφυλισμένο σπιν. Αυτή η διαφορά έχει εκτεταμένες συνέπειες, συμπεριλαμβανομένης της δυνατότητας δημιουργίας νέων σωματιδίων που έχουν εφαρμογές σε κβαντικούς υπολογιστές.

Μία άλλη αξιοσημείωτη συνέπεια της απουσίας των επιπλέον εκφυλισμών εντοπίστηκε από πειράματα σε μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (STM) [24-26]: τα μοτίβα παρεμβολής κοντά σε ατέλειες ή υψώματα στην επιφάνεια, δείχνουν ότι τα ηλεκτρόνια δεν ανακλώνται πλήρως όταν σκεδάζονται. Ακόμη και αν η διαταραχή γίνει πολύ ισχυρότερη, ώστε μία περιγραφή από την άποψη φαινομένων σκέδασης να μην έχει ισχύ, η επιφάνεια παραμένει μεταλλική [27]. Αυτή η προστασία της μεταλλικής επιφάνειας από εντοπισμό Anderson (Anderson localization, δηλαδή το σχηματισμό μιας μονωτικής κατάστασης ως αποτέλεσμα μιας ισχυρής διαταραχής [28]) είναι μια από τις βασικές διαφορές μεταξύ της επιφάνειας ενός τοπολογικού μονωτή και των 'τυχαίων' επιφανειακών καταστάσεων που μπορεί να καταστούν παρούσες σε άλλα υλικά, όπως τα ευγενή μέταλλα. Πέρα από το να έχουν ιδιότητες σταθερές στις διαταραχές, είναι πλέον κατανοητό ότι οι τοπολογικοί μονωτές, τουλάχιστον σε ορισμένα 2D μοντέλα τους, σχηματίζονται ως αποτέλεσμα διαταραχών [29,30]. Στο γραφένιο, υπάρχει μια προσεγγιστική εκδοχή αυτής της

προστασίας, εάν η σκέδαση έχει ένα πολύ ομαλό δυναμικό, αλλά το πραγματικό γραφένιο πιθανότατα να υποστεί εντοπισμό με κάποια ισχυρή τοπική διαταραχή.

Υπήρχε, ωστόσο, αρχικά ένα μειονέκτημα στη χρήση ενός τοπολογικού μονωτή για ορισμένους σκοπούς, σε αντίθεση με τη χρήση γραφενίου. Στο γραφένιο, η χημεία των ατόμων του άνθρακα τοποθετεί φυσικώς το επίπεδο Fermi στα σημεία Dirac (δηλαδή, το σημείο στο οποίο οι δύο κώνοι διασταυρώνονται), όπου η πυκνότητα των καταστάσεων (density of states) μηδενίζεται. Αυτό σημαίνει ότι η πυκνότητα των φορέων στο γραφένιο είναι μεταβλητή με πολύ ελεγχόμενο τρόπο, δηλαδή χρησιμοποιώντας ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η παραπάνω ιδιότητα επιτρέπει εφαρμογές του γραφενίου, τόσο σε βασικές επιστήμες, όσο και τομείς της μικροηλεκτρονικής. Το επιφανειακό επίπεδο Fermi ενός τοπολογικού μονωτή δεν έχει κάποιο ιδιαίτερο λόγο για να 'καθίσει' στο σημείο Dirac, ωστόσο μέσα από έναν συνδυασμό χημικών τροποποιήσεων τόσο της επιφάνειας, όσο και του bulk, επιστήμονες κατάφεραν πρόσφατα να κινήσουν το σημείο Dirac της ένωσης Bi_2Se_3 [31]. Αυτός ο έλεγχος του χημικού δυναμικού είναι σημαντικός για εφαρμογές, καθώς και για την πρόταση της δημιουργίας ενός συμπυκνώματος τοπολογικών εξιτονίων, από την πόλωση ενός λεπτού υμενίου τοπολογικού μονωτή [32]. Αυτό το συμπύκνωμα είναι μια υπερρευστή κατάσταση ζευγών ηλεκτρονίων - οπών που θα έχουν μια δέσμια ηλεκτρονιακή κατάσταση (bound electronic state) γύρω από υπερρευστές δίνες (superfluid vortices).

2.3 Εμβάθυνση I: Η Φυσική των τοπολογικών μονωτών

2.3.1 Εισαγωγή

Στρέφοντας τη συζήτηση για ακόμη μια φορά στους τετριμμένους μονωτές (και για να εμβαθύνουμε σε αυτά που ειπώθηκαν παραπάνω), μόλις πρόσφατα εκτιμήθηκε ότι, εκτός της διαβόητης αδράνειάς τους σε διαταραχές, οι μονωτές μπορεί να εμφανίσουν μια ενδιαφέρουσα φυσική συμπεριφορά. Σε γενικές γραμμές, η ανακάλυψη αυτής της συμπεριφοράς βασίζεται σε τρεις παρατηρήσεις:

- Η δομή ζωνών κάποιων μονωτών φανερώνει μια μη τετριμμένη τοπολογική δομή.
- Κάθε πραγματικός μονωτής έχει μια επιφάνεια.
- Σε περιπτώσεις όπου η τοπολογία στο bulk του συστήματος είναι μη - τετριμμένη, η επιφάνεια πράγματι δείχνει μεταλλική συμπεριφορά, και μάλιστα κάπως ασυνήθιστη.

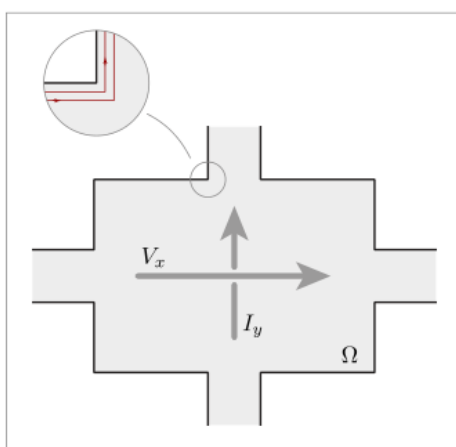
Εκ των υστέρων, φαίνεται περίεργο το γεγονός ότι μας πήρε τόσο καιρό να συνειδητοποιήσουμε αυτά τα σημεία: τρεις δεκαετίες στο παρελθόν, ανακαλύφθηκε ο κβαντικός μονωτής Hall. Σύντομα μετά την πειραματική ανακάλυψη του κβαντικού φαινομένου Hall, έγινε κατανοητό ότι το φαινόμενο αυτό στηρίζεται σε μια αλληλεπίδραση της μονωτικής συμπεριφοράς του bulk κομματιού, που χαρακτηρίζεται από την παρουσία ενός τοπολογικού δείκτη και μίας μεταλλικής

επιφάνειας. Χρειάστηκαν σχεδόν τρεις δεκαετίες για να γενικευθεί αυτή η σχέση bulk/επιφάνειας σε άλλες κατηγορίες συστημάτων.

Φυσικά, αυτές οι παρατηρήσεις εγείρουν περισσότερες ερωτήσεις, παρά παρέχουν απαντήσεις. Ειδικότερα, κάποιος θα μπορούσε να ρωτήσει (i) τι εννοούμε όταν λέμε ‘μεταλλική επιφάνεια’ και ποιες είναι οι συνέπειες αυτής της μεταλλικής συμπεριφοράς, (ii) τι εννοούμε με τον όρο ‘μη τετριμμένη τοπολογία’ και (iii) τον τρόπο με τον οποίο τα σημεία (i) και (ii) συνδέονται.

2.3.2 Η απόκριση Hall

Η λεπτομερής εξέταση της σχέσης bulk/επιφάνειας που αναφέρθηκε παραπάνω, θα αποτελέσει το αντικείμενο αυτής της παραγράφου. Αυτή η σχέση είναι άλλωστε υπεύθυνη για τον μη μηδενισμό του παρατηρήσιμου μεγέθους της αγωγιμότητας Hall. Ας υποθέσουμε ότι έχουμε υποβάλει ένα δείγμα του υπό εξέταση μονωτή σε μια ‘διαφορά δυναμικού’ σε μια διεύθυνση που θα αποκαλούμε στο εξής ως x - διεύθυνση. Αυτή η ‘διαφορά’ μπορεί να αναφέρεται σε μια ηλεκτρική πτώση τάσης κατά μήκος του δείγματος, μια ‘θερμική διαφορά’ (που πραγματοποιείται με τη θέρμανση του ενός άκρου του συστήματος και την ψύξη του άλλου), ή μια ‘μαγνητική διαφορά’ (προσάρτηση των απέναντι άκρων του δείγματος σε συστήματα διαφορετικής μαγνήτισης). Ένα μεταλλικό σύστημα θα ανταποκρινόταν σε αυτή τη διαταραχή με ροή ρεύματος, κυρίως προς την διεύθυνση που θα ευθυγραμμιζόταν με τη διαφορά δυναμικού. Αντίθετα, το μονωτικό υλικό δεν έχει αυτή την επιλογή, γιατί διαφορετικά θα έπαινε να αποτελεί έναν μονωτή. Ωστόσο, ορισμένοι - τοπολογικοί - μονωτές ανταποκρίνονται με ροή ρεύματος, I_y , σε μια διεύθυνση, y , εγκάρσια στη x . Ανάλογα με τον τύπο της εφαρμοσμένης τάσης (δυναμικού), το ρεύμα αυτό μπορεί να είναι ηλεκτρικό ρεύμα, ρεύμα θερμότητας, ή ρεύμα σπιν. Η φαινομενική αντίφαση της ροής ρεύματος σε ένα μονωτικό σύστημα αίρεται από την παρατήρηση ότι το ρεύμα που μεταφέρεται έχει ως φορέα κάποιες επιφανειακές καταστάσεις που δημιουργούνται στα – ουσιαστικά - μεταλλικά όρια του bulk μονωτικού υλικού (βλ. Σχ. 2.7).



Σχήμα 2.7: Σχηματική απεικόνιση των διευθύνσεων της διαφοράς δυναμικού και της ροής ρεύματος που λαμβάνει χώρα στα όρια του υλικού [35].

Η αγωγιμότητα Hall $G_{xy} = I_y/V_x$ μετρά την αναλογία του εφαρμοζόμενου ρεύματος προς την κινητήρια τάση. Και το ρεύμα και η τάση σχετίζονται με μη καθολικούς (γεωμετρικά εξαρτώμενους) τρόπους με τα μικροσκοπικά μεγέθη της πυκνότητας ρεύματος, j_y , και του ηλεκτρικού πεδίου, E_x , που διέπουν αυτή την μεταφορά. Οι φυσικοί συχνά προτιμούν να χρησιμοποιούν μικροσκοπικές ποσότητες και για τον χαρακτηρισμό της εγκάρσιας ροής ρεύματος χρησιμοποιείται το μέγεθος της ειδικής αγωγιμότητας Hall (Hall conductivity):

$$\sigma_{xy} \equiv \frac{j_y}{E_x} \quad (2.3)$$

Αποδεικνύεται ότι η ειδική αγωγιμότητα Hall δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma_{xy} = \frac{ie^2}{h} \frac{1}{\Omega m^2} \sum_{\substack{\epsilon_a < E_F \\ \epsilon_b < E_F}} \frac{\langle \alpha | \hat{p}_x | b \rangle \langle b | \hat{p}_y | \alpha \rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_b)^2} - (x \leftrightarrow y) \quad (2.4)$$

όπου $\{|\alpha\rangle\}$ είναι ένα πλήρες σύστημα ιδιοκαταστάσεων του τελεστή Hamilton του bulk \hat{H} , ϵ_a είναι οι ιδιο-ενέργειες και Ω είναι ο όγκος του συστήματος [33].

2.3.3 Τοπολογία

Σε μια σημαντική ανακάλυψη, ο Thouless με τους συνεργάτες του [34], κατάφεραν να δείξουν ότι η ειδική αγωγιμότητα Hall σ_{xy} είναι μια τοπολογική σταθερά. Για να καταλάβουμε πως η τοπολογία εισέρχεται στη συζήτηση, ας εξετάσουμε την απλούστερη μη-τετριμμένη διάταξη, δηλαδή έναν μονωτή διαστάσεων $d = 2$, με μία μόλις κατειλημμένη και μια κενή ζώνη, $N_+ = N_- = 1$. Ο ανηγμένος χώρος Hilbert δίνεται τότε από τον τύπο: $H_\alpha = \mathbb{C}^2$ και η εξίσωση ιδιοτιμής: $\hat{H}_k |\psi_n(\mathbf{k})\rangle = \epsilon_n(\mathbf{k}) |\psi_n(\mathbf{k})\rangle$ ορίζει μια θεμελιώδη κατάσταση ζώνης σθένους $|\psi_0(\mathbf{k})\rangle$ και μια διεγερμένη κατάσταση ζώνης αγωγιμότητας $|\psi_1(\mathbf{k})\rangle$, μαζί με τις ιδιοτιμές τους: $\epsilon_0(\mathbf{k}) < \epsilon_1(\mathbf{k})$. Όλα αυτά τα στοιχεία ορίζονται πάνω στους δύο τόρους $\mathbb{T}^2 \ni \mathbf{k}$.

Ας θεωρήσουμε τώρα τις θεμελιώδεις καταστάσεις της ζώνης σθένους $|\mathbf{k}\rangle \equiv |\psi_0(\mathbf{k})\rangle$ ως κανονικοποιημένες $\langle \mathbf{k} | \mathbf{k} \rangle = 1$, χάριν ευκολίας. Ως συνήθως, στην κβαντική μηχανική, αυτές οι καταστάσεις ορίζονται μόνο μέχρι μιας συνολικής φάσης, δηλαδή για οποιαδήποτε $\varphi(\mathbf{k}) \in [0, 2\pi]$, η κατάσταση $e^{i\varphi(\mathbf{k})} |\mathbf{k}\rangle$ είναι μια εξίσου έγκυρη θεμελιώδης κατάσταση. Έτσι, μπορούμε να σκεφτούμε τη θεμελιώδη κατάσταση σε σχέση με την κλάση ισοδυναμίας των χωρικών καταστάσεων Hilbert:

$$[|\mathbf{k}\rangle] = \{g|\mathbf{k}\rangle g \in U(1)\} \quad (2.5)$$

Αντίστοιχα, μπορούμε να πούμε ότι οι θεμελιώδεις καταστάσεις ορίζουν μια $U(1)$ κύρια δέσμη P . Για κάθε σημείο, $\mathbf{k} \in \mathbb{T}^2$, η ‘δομική ομάδα’ $U(1)$ δρα με πολλαπλασιασμό μιας θεμελιώδους κατάστασης αναφοράς $|\mathbf{k}\rangle$ με μια φάση $g \in U(1)$ (δηλαδή στο \mathbf{k} , συνδέουμε μια ‘ίνα’ $\{g|\mathbf{k}\rangle g \in U(1)\}$, ισομορφική με την $U(1)$). Η

$U(1)$ κύρια δέσμη P έρχεται με μια κανονική σύνδεση a γνωστή ως σύνδεση Berry. Αυτή η σύνδεση ορίζεται από τη διαφορική μορφή 1^{ου} βαθμού (one – form):

$$a(\mathbf{k}) \equiv i\langle \mathbf{k} | d\mathbf{k} \rangle \quad (2.6)$$

Για μια πιο σαφή εκπροσώπηση συνιστωσών έχουμε: $a = a_\mu(\mathbf{k})dk^\mu$, όπου οι συνιστώσες έχουν τιμές: $a_\mu(\mathbf{k}) = i\langle \mathbf{k} | \partial_\mu \mathbf{k} \rangle = i\langle \psi_0(\mathbf{k}) | \partial_\mu \psi_0(\mathbf{k}) \rangle \in \mathbb{R}$ και $\partial_\mu \equiv \frac{\partial}{\partial k_\mu}$ αντίστοιχα. Οι φυσικοί θεωρούν το $a_\mu(\mathbf{k})$ σαν ένα ‘διανυσματικό δυναμικό’ (vector potential). Υπό την δράση της δομικής ομάδας $|\mathbf{k}\rangle \rightarrow g(\mathbf{k})|\mathbf{k}\rangle \equiv \exp(i\varphi(\mathbf{k}))|\mathbf{k}\rangle$, η μορφή σύνδεσης μετασχηματίζεται ως:

$$a(\mathbf{k}) \rightarrow a(\mathbf{k}) + ig(\mathbf{k})^{-1}dg(\mathbf{k}) = a(\mathbf{k}) - d\varphi(\mathbf{k}) \quad (2.7)$$

η οποία είναι η συμπεριφορά μετασχηματισμού που απαιτείται για μια μορφή σύνδεσης σε μια αβελιανή (abelian) κύρια δέσμη. Τα στοιχεία αλλάζουν: $a_\mu \rightarrow a_\mu - \partial_\mu \varphi$, σαν τα στοιχεία ενός διανυσματικού δυναμικού, όπως ήταν αναμενόμενο.

Σημειώνουμε εδώ ότι η σύνδεση Berry ‘γνωρίζει’ σχετικά με την καθολική δομή της θεμελιώδους κατάστασης, ιδίως για την ‘τοπολογική δομή’ της, όπως θα δούμε και στη συνέχεια. Εμείς ορίζουμε την καμπυλότητα Berry, $f = da = i\langle d\mathbf{k} | \wedge d\mathbf{k} \rangle$, ή:

$$f = f_{\mu\nu} dk^\mu \wedge dk^\nu, \quad f_{\mu\nu} = i\langle \partial_\mu \mathbf{k} | \partial_\nu \mathbf{k} \rangle \quad (2.8)$$

Το ολοκλήρωμα της f κατά τον τόρο, ορίζει τον πρώτο αριθμό Chern του συστήματος:

$$C_1 \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{T}^2} f \in \mathbb{Z} \quad (2.9)$$

Ο ακέραιος αριθμός Chern είναι μια τοπολογική υπογραφή της θεμελιώδους κατάστασης. Δύο θεμελιώδεις καταστάσεις $|\mathbf{k}\rangle$ και $|\mathbf{k}'\rangle$ δύο τελεστών Hamilton \hat{H} και \hat{H}' αντίστοιχα, δεν μπορούν συνεχώς να παραμορφώνονται η μία μέσα στην άλλη αν φέρουν διαφορετικούς αριθμούς Chern. Σε αυτή την περίπτωση, οι δύο μονωτές που περιγράφονται από τους \hat{H} και \hat{H}' , είναι τοπολογικά διακριτοί. Ο μόνος τρόπος για να παραμορφώσουμε δύο συστήματα διαφορετικών τοπολογικών υπογραφών το ένα μέσα στο άλλο, είναι με το κλείσιμο του χάσματος ζωνών, δηλαδή μέσω μιας ενδιάμεσης μεταλλικής διάταξης. Οι μονωτές με μη μηδενική υπογραφή Chern είναι οι γνωστοί μας τοπολογικοί μονωτές, ενώ όλοι οι υπόλοιποι αναφέρονται απλά ως ‘τετριμμένοι μονωτές’. Κατά κύριο λόγο, ο πρώτος αριθμός Chern του συστήματος καθορίζει την ειδική αγωγιμότητα Hall ως:

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2}{h} C_1 \quad (2.10)$$

Η σημασία αυτής της σχέσης δύσκολα μπορεί να αγνοηθεί. Αναφέρει ότι αυτή η μετρήσιμη και φυσικώς παρατηρήσιμη ειδική αγωγιμότητα Hall, απολαμβάνει ισχυρή τοπολογική προστασία. Συνεπώς, η παρατήρηση μιας μη μηδενικής και καθολικής αγωγιμότητας Hall, υποδηλώνει την παρουσία μιας μη τετριμμένης θεμελιώδους κατάστασης [35].

2.3.3.1 Επιπλέον πληροφορίες – Συμπλήρωμα

Η απόδειξη της εξίσωσης (2.10) βασίζεται στην απλή θεωρία περί κβαντομηχανικών διαταραχών. Εδώ θα εξετάσουμε την περίπτωση $N_+ = N_- = 1$. Ξεκινάμε εκφράζοντας την Εξ. 2.4 σε μία βάση Bloch, $|a\rangle = e^{ik\hat{x}}|\psi_0(\mathbf{k})\rangle$ και $|b\rangle = e^{ik\hat{x}}|\psi_1(\mathbf{k})\rangle$ για $|a\rangle$ και $|b\rangle$ στη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας, αντίστοιχα, όπου $\hat{x} = \{\hat{x}_\mu\}^{12}$ είναι ο τελεστής θέσης δύο συνιστωσών, που υπακούει στις κανονικές σχέσεις μετατροπής: $[\hat{x}_\mu, \hat{p}^\nu] = i\delta_\nu^\mu$. Χρησιμοποιώντας την ισότητα: $e^{-kx}\hat{p}e^{ikx} = \hat{p} + k = m\partial_\mu \hat{H}_k$, γράφουμε την Εξ. 2.4 ως:

$$\sigma_{xy} = \frac{ie^2}{h} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mu\nu} \frac{\langle \psi_1(\mathbf{k}) | \partial_\mu \hat{H}_k | \psi_0(\mathbf{k}) \rangle \langle \psi_0(\mathbf{k}) | \partial_\nu \hat{H}_k | \psi_1(\mathbf{k}) \rangle}{(\epsilon_1 - \epsilon_0)^2} \quad (2.11)$$

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε τη σύνδεση με την καμπυλότητα Berry. Για το σκοπό αυτό, παίρνουμε ένα σημείο $\mathbf{k} \in \mathbb{T}^2$ και θεωρούμε ένα διάνυσμα $\mathbf{q} \in \mathbb{R}^2$ ‘εφαπτόμενο’ στη διδιάστατη ζώνη Brillouin. Η διαφορική μορφή με τιμή \mathbb{C}^2 , $|d\mathbf{k}\rangle \equiv |d\psi_0(\mathbf{k})\rangle$ στη συνέχεια παίρνει την τιμή $|d\psi_0(\mathbf{k})\rangle(\mathbf{q}) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon^{-1} |\psi_0(\mathbf{k} + \epsilon\mathbf{q})\rangle - |\psi_0(\mathbf{k})\rangle$. Η κατάσταση $|\psi_0(\mathbf{k} + \epsilon\mathbf{q})\rangle$ επιλύει την εξίσωση Schrödinger:

$$\hat{H}_{\mathbf{k}+\epsilon\mathbf{q}}|\psi_0(\mathbf{k} + \epsilon\mathbf{q})\rangle = \epsilon_{0,\mathbf{k}+\epsilon\mathbf{q}}|\psi_0(\mathbf{k} + \epsilon\mathbf{q})\rangle$$

Είναι εύκολο να επαληθεύσουμε ότι για την πρώτη τάξη του $\hat{H}_{\mathbf{k}+\epsilon\mathbf{q}} - \hat{H}_{\mathbf{k}} = \epsilon\partial_q \hat{H}_{\mathbf{k}} + \mathcal{O}(\epsilon^2)$ αυτή η εξίσωση λύνεται:

$$|\psi_0(\mathbf{k} + \epsilon\mathbf{q})\rangle = |\psi_0(\mathbf{k})\rangle + \epsilon \frac{\langle \psi_1(\mathbf{k}) | \partial_q \hat{H}_{\mathbf{k}} | \psi_0(\mathbf{k}) \rangle}{\epsilon_1 - \epsilon_0} |\psi_1(\mathbf{k})\rangle + \mathcal{O}(\epsilon^2)$$

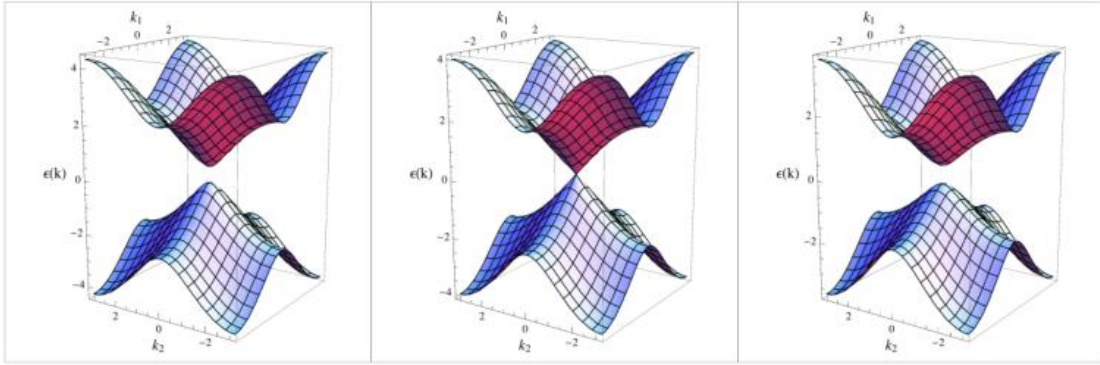
όπου $\partial_q \hat{H}_{\mathbf{k}} \equiv \partial_{\mathbf{k}}|_{\mathbf{q}=\mathbf{k}} \hat{H}_{\mathbf{k}}$. Από εδώ, μπορούμε εύκολα να πάρουμε: $|d\psi_0(\mathbf{k})\rangle = \langle \psi_1(\mathbf{k}) | \partial_\mu \hat{H}_{\mathbf{k}} | \psi_0(\mathbf{k}) \rangle |\psi_1(\mathbf{k})\rangle dk^\mu$ και έτσι να έχουμε:

$$f = i \langle d\psi_0(\mathbf{k}) | \wedge d\psi_0(\mathbf{k}) \rangle = \frac{\langle \psi_0(\mathbf{k}) | \partial_\mu \hat{H}_{\mathbf{k}} | \psi_1(\mathbf{k}) \rangle \langle \psi_1(\mathbf{k}) | \partial_\nu \hat{H}_{\mathbf{k}} | \psi_0(\mathbf{k}) \rangle}{(\epsilon_1 - \epsilon_0)^2} dk^\mu \wedge dk^\nu$$

Ολοκληρώνοντας αυτή την έκφραση στο \mathbb{T}^2 και μετατρέποντας το ολοκλήρωμα σε ένα άθροισμα (Riemann) ως εξής: $\int \mathbb{T}^2 \rightarrow \frac{(2\pi)^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}}$, διαπιστώνουμε την ισότητα μεταξύ των σχέσεων (2.10) και (2.11) [35].

2.3.3.2 Σύνοψη

Παραπάνω, συζητήσαμε για την ιδιαίτερη περίπτωση ενός δισδιάστατου τοπολογικού μονωτή, που διέπεται από μια Χαμιλτονιανή χωρίς συγκεκριμένες συμμετρίες. Βρήκαμε μια κατάταξη με τιμή \mathbb{Z} σε όρους του πρώτου αριθμού Chern, που υπολογίστηκε για τη σύνδεση Berry. Μονωτές σε διαφορετικές διαστάσεις και με διαφορετική συμμετρία μπορούν να ταξινομηθούν με διαφορετικούς, αν και συναφείς εννοιολογικά, τρόπους. Αυτοί περιλαμβάνουν την \mathbb{Z}_2 ταξινόμηση, \mathbb{Z} -ταξινόμησης σε όρους υψηλότερων κατηγοριών Chern, ή την απουσία μη τετριμμένης τοπολογίας. Η ταξινόμηση των τοπολογικών περιεχομένων των μονωτών, σε συμφωνία με τη συμμετρία και τη φυσική διάσταση, αποτελεί το αντικείμενο του ‘περιοδικού πίνακα’ των τοπολογικών μονωτών.



Σχήμα 2.8: Η δομή ζωνών της Χαμιλτονιανής που ορίζεται από τις (2.10) και (2.12) στην περιοχή της μετάβασης χάσματος κλεισίματος στο $m = 2$. Αριστερό σχήμα: $r = 1,6$, Μεσαίο σχήμα: $r = 2$, το κρίσιμο σημείο, Δεξιό σχήμα: $r = 2.3$ [35].

2.3.4 Η εμφάνιση των φερμιονίων Dirac

Παραπάνω, υποστηρίξαμε ότι ο τοπολογικός δείκτης ενός μονωτή μπορεί να αλλάξει μόνο μέσω ενός μεταβατικού κλεισίματος του χάσματος στο bulk. Θα ήταν χρήσιμο να παρατηρήσουμε αυτό το φαινόμενο σε ένα συγκεκριμένο παράδειγμα. Θεωρούμε την Χαμιλτονιανή δύο ζωνών που χαρακτηρίζεται από τις Χαμιλτονιανές Bloch:

$$\hat{H}_k = \sum_i \sigma_i d_i(\mathbf{k}) \quad (2.12)$$

όπου $d(\mathbf{k}) \equiv \{d_i(\mathbf{k})\}$ είναι ένα τρισδιάστατο διάνυσμα πραγματικών συντελεστών. Οι ιδιοτιμές του \hat{H}_k δίνονται από τον τύπο: $\epsilon_{0/1,k} = \pm |\mathbf{d}(\mathbf{k})|$. Σε ενέργεια Fermi ίση με μηδέν, $E_F = 0$, το σύστημα συμπεριφέρεται ως μονωτής, υπό την προϋπόθεση ότι $|\mathbf{d}(\mathbf{k})| \neq 0$.

Τώρα, ας υποθέσουμε ότι ισχύει καθολικά $|\mathbf{d}(\mathbf{k})| > 0$, μπορούμε να ορίσουμε:

$$\varphi: \mathbb{T}^2 \rightarrow S^2,$$

$$\mathbf{k} \mapsto \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{k}) \equiv \frac{\mathbf{d}(\mathbf{k})}{|\mathbf{d}(\mathbf{k})|}$$

Στη συνέχεια, δε θα ήταν δύσκολο να επαληθεύσουμε ότι ο αριθμός Chern υπολογίζει τον αριθμό των φορών, $\hat{\mathbf{d}}(\mathbf{k})$, που τυλίγεται γύρω από τη σφαίρα ως:

$$C_1 = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbb{T}^2} \varphi^* \omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} dk^1 dk^2 \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{k}) \cdot (\partial_1 \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{k})) \times (\partial_2 \hat{\mathbf{d}}(\mathbf{k})) \quad (2.13)$$

όπου ω είναι η επιφανειακή διαφορική μορφή 2^{ov} βαθμού (area two-form) της σφαίρας. Τώρα, ας ρίξουμε μια ματιά στη σταθερή αναπαράσταση:

$$\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \sin(k_1) \\ \sin(k_2) \\ r + \cos(k_1) + \cos(k_2) \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

όπου το r είναι μια πραγματική παράμετρος. Για μεγάλες τιμές $|r| \gg 1$, το διάνυσμα $\hat{\mathbf{d}}(\mathbf{k})$ είναι κατά προσέγγιση ευθυγραμμισμένο κατά την διεύθυνση $\pm e_3$ και δεν καλύπτει το σύνολο της σφαίρας, δηλαδή $C_1|_{|r| \gg 1} = 0$. Το κλείσιμο της ζώνης συμβαίνει στα σημεία $r=2$, $r=0$ και $r=-2$, όπου $|\mathbf{d}(\mathbf{k})|=0$ για $\mathbf{k}=(\pi, \pi)$, $\mathbf{k}=(0, \pi)$, $(\pi, 0)$ και $\mathbf{k}=(0, 0)$ αντίστοιχα. Κάποιος θα μπορούσε να ελέγξει με άμεσους υπολογισμούς ότι ο αριθμός Chern αλλάζει τιμές ως εξής: $0 \xrightarrow{r=-2} 1 \xrightarrow{r=0} -1 \xrightarrow{r=2} 0$ (κατά το r), περνώντας από την αλληλουχία των κρίσιμων σημείων. Σε ένα κρίσιμο σημείο, η ζώνη Brillouin περιέχει ένα ή περισσότερα 'κομβικά σημεία', όπου το χάσμα μεταξύ της άνω και της κάτω ζώνης κλείνει με γραμμικό τρόπο. Αυτό απεικονίζεται στο Σχ. 2.8 για $m=2$. Στην περιοχή γύρω από το σημείο $\mathbf{k}=(0, 0)$, η Χαμιλτονιανή μπορεί να γραμμικοποιηθεί ως:

$$\hat{H} \approx k_1 \sigma_1 + k_2 \sigma_2 + m \sigma_3$$

όπου $m = r + 2$. Αυτό είναι μια *δισδιάστατη Χαμιλτονιανή Dirac*. Ορίζοντας το ευθυγραμμισθέν διάνυσμα, $\mathbf{d}(\mathbf{k}) = (k_1, k_2, m)$, το ολοκλήρωμα της Εξ. 2.13 μπορεί να υπολογιστεί σε γραμμικοποιημένη προσέγγιση και τότε παρατηρείτε ένα άλμα $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ καθώς η 'μάζα Dirac' m πηγαίνει από αρνητικές σε θετικές τιμές. Από αυτό, καταλήγουμε στο ότι οι περιοχές μια ζώνης Brillouin εκτός του γραμμικοποιημένου τομέα $\mathbf{k} \approx (0, 0)$, συνεισφέρουν κατά $\frac{1}{2}$ στο ολοκλήρωμα, έτσι ώστε η τιμή του C_1 να δίνεται από τις πράξεις: $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ και $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, για $m < 0$ και $m > 0$, αντίστοιχα.

Αυτά που θα πρέπει να αποκομίσουμε από την παραπάνω συζήτηση, είναι τα εξής:

- Οι αριθμοί Chern αλλάζουν στις μεταβάσεις κλεισίματος του bulk χάσματος.
- Η περιοχή γύρω από ένα μεταβατικό σημείο της ζώνης Brillouin μπορεί να προσεγγιστεί από μια Χαμιλτονιανή Dirac.
- Ενώ η τιμή του αριθμού Chern μπορεί να επιτευχθεί μόνο με ένα ολοκλήρωμα πάνω σε όλη τη ζώνη Brillouin, το ακέραιο άλμα της τοπολογικής σταθεράς μπορεί να περιγραφεί εντός της τοπικής προσέγγισης Dirac.

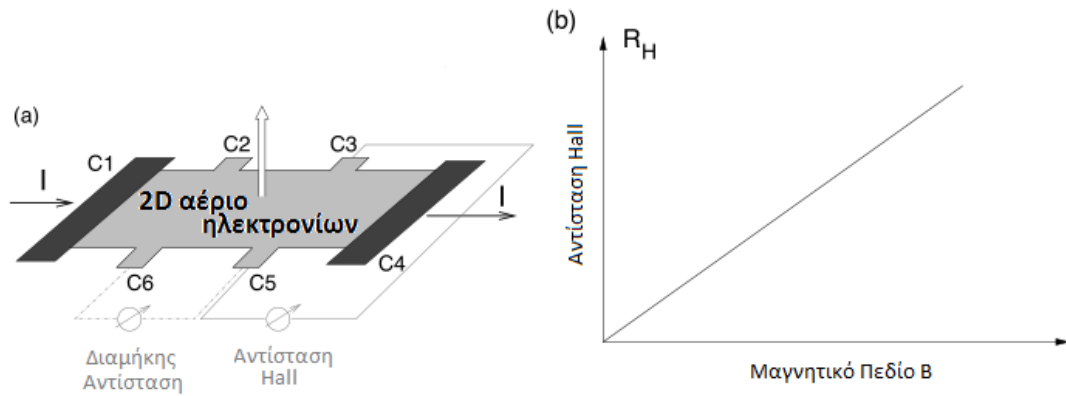
- Δεν μπορούμε να πούμε εάν ένας μονωτής είναι ‘τετριμμένος’ ή όχι μόνο κοιτώντας τη δομή ζωνών του, ούτε από την εξέταση του όρου της μάζας σε μια Χαμιλτονιανή Dirac. Μόνο αλλαγές στον τοπολογικό δείκτη μπορεί να διαγνωστούν με αυτόν τον τρόπο.

2.4 Εμβάθυνση II: Η επικοινωνία μεταξύ bulk και επιφάνειας

Το κεφάλαιο αυτό είναι αφιερωμένο στην αποκαλούμενη ‘επικοινωνία’ μεταξύ bulk και επιφάνειας του υλικού. Ο κύριος στόχος του κεφαλαίου αυτού είναι να δείξει ότι αν μια δομή ζωνών ενός μονωτή κωδικοποιεί μια μη τετριμμένη τοπολογία, υπάρχουν προστατευμένες επιφανειακές καταστάσεις που καθιστούν την επιφάνεια του υλικού ως μεταλλική. Αυτές οι επιφανειακές καταστάσεις προστατεύονται από την ύπαρξη ενός χάσματος διέγερσης στο bulk και έτσι δεν μπορούν να εξαφανισθούν, εκτός εάν αρθεί κάποια συμμετρία ή κλείσει το χάσμα στο bulk. Το κύριο εργαλείο μας για να δείξουμε αυτές τις επιφανειακές καταστάσεις, είναι με απλοποιημένα μοντέλα και ακριβείς λύσεις συστημάτων με καθορισμένα όρια, οι λεγόμενες και (συν)οριακές συνθήκες.

2.4.1 Ηλεκτρόνια σε μαγνητικό πεδίο και κβαντικό φαινόμενο Hall

Το κβαντικό φαινόμενο Hall είναι η βάση της τοπολογικής τάξης των ηλεκτρονικών συστημάτων και άρα αξίζει μια ιδιαίτερη θέση σε οποιαδήποτε συζήτηση σχετικά με την τοπολογική τάξη. Ανακαλύφθηκε πειραματικώς στις αρχές της δεκαετίας του 1980 [36,37] και από τότε δεν έχει χάσει την αξία του ως μια εντυπωσιακή εκδήλωση της τοπολογίας και μια σύνδεση ανάμεσα σε φυσικώς παρατηρήσιμα μεγέθη και τοπολογικές σταθερές. Θα ξεκινήσουμε με μια ανασκόπηση των κύριων πειραματικών παρατηρήσεων και με μια θεωρητική περιγραφή της συμπεριφοράς των ηλεκτρονίων που υπόκεινται σε ένα μαγνητικό πεδίο, αρχίζοντας από μία κλασική περιγραφή με όρους της θεωρίας μεταφοράς Drude, μέχρι την πλήρη κβαντομηχανική ερμηνεία. Το (κβαντικό) φαινόμενο Hall παρατηρείται σε δισδιάστατα ηλεκτρονικά συστήματα και η πρότυπη διάταξη αφορά σε ένα δείγμα, όπως απεικονίζεται στο Σχ. 2.9(a), όπου ένα ρεύμα οδηγείται μέσα σε ένα δείγμα (εγγέεται στο C_1 και αφήνει το δείγμα στο C_4) και τελικώς μετρώνται τάσεις στις επαφές $C_2 - C_3$ και $C_5 - C_6$. Σε μια τέτοια διάταξη, ένα δισδιάστατο σύστημα ηλεκτρονίων υπόκειται σε ένα κάθετο μαγνητικό πεδίο. Αυτό το μαγνητικό πεδίο αίρει τη συμμετρία αντιστροφής χρόνου και ακυρώνει τη διατήρηση της ορμής. Η παρουσία του μαγνητικού πεδίου έχει κάποιες σημαντικές συνέπειες που θα διερευνήσουμε στη συνέχεια. Αρχίζουμε με μια συζήτηση περί κλασικής φυσικής και στη συνέχεια θα μεταβούμε σε κβαντομηχανικές ερμηνείες.



Σχήμα 2.9: (a) Πρότυπη διάταξη για τη μέτρηση κβαντικού φαινομένου Hall. Ένα δισδιάστατο αέριο ηλεκτρονίων υπόκειται σε κάθετο μαγνητικό πεδίο. Ένα ρεύμα I ρέει δια μέσου του δείγματος. Οι διάφορες επαφές $C_1 \rightarrow C_6$, επιτρέπουν τη μέτρηση κατά μήκος και εγκάρσια των τάσεων Hall, οι οποίες μπορεί να σχετίζονται με αντιστάσεις. (b) Η κλασική απεικόνιση (σε χαμηλό πεδίο) του φαινομένου Hall. Η εγκάρσια αντίσταση μεταβάλλεται γραμμικά με το μαγνητικό πεδίο, κάτι που μας παρέχει πληροφορίες για τη φύση των φορέων φορτίου, καθώς και για την πυκνότητά τους [35].

2.4.2 Το κλασικό φαινόμενο Hall

Ως συνήθως, όταν υπάρχει μια κβαντική εκδοχή ενός φαινομένου, είναι ασφαλές να υποθέσουμε πως υπάρχει και μια κλασική εκδοχή. Το φαινόμενο Hall δεν αποτελεί εξαίρεση και μάλιστα το 1879 ο Hall [38] έδειξε ότι η εγκάρσια αντίσταση R_H ενός λεπτού μεταλλικού ελάσματος μεταβάλλεται γραμμικά με την ένταση του εφαρμοζόμενου κάθετου μαγνητικού πεδίου B (Σχ. 2.9 (b)):

$$R_H = \frac{B}{qn_{el}} \quad (2.15)$$

όπου q είναι το φορτίο του φορέα φορτίου ($q = -e$ για τα ηλεκτρόνια, σε μονάδες του στοιχειώδους φορτίου) και n_{el} είναι η πυκνότητα των φορέων φορτίου σε δύο διαστάσεις. Διαισθητικά, μπορεί κανείς να κατανοήσει ότι το φαινόμενο αυτό επικαλείται το νόμο του Νεύτωνα και την δύναμη Lorentz, η οποία εκτρέπει την τροχιά ενός φορτισμένου σωματιδίου ακυρώνοντας με αυτόν τον τρόπο τη διατήρηση της ορμής. Αυτό οδηγεί σε μια διαβάθμιση της πυκνότητας, η οποία αναπτύσσεται ανάμεσα στις δύο αντίθετες πλευρές του δείγματος και οδηγεί σε μια διαφορά δυναμικού η οποία μπορεί να μετρηθεί, για παράδειγμα, μεταξύ των επαφών C_5 και C_3 (βλ. Σχ. 2.9). Με αυτή τη διάταξη, η γραμμική συμπεριφορά αναμένεται να διατηρηθεί για χαμηλά πεδία. Η μέτρηση της αντίστασης Hall στα κλασικά χαμηλά πεδία εξακολουθεί να είναι ένα πολύ χρήσιμο πειραματικό εργαλείο, γιατί η αντίσταση Hall, σε αντίθεση με τη διαμήκη αντίσταση, είναι ανεξάρτητη της διαταραχής και συνεπώς μας παρέχει πληροφορίες για την φύση (ηλεκτρόνια ή οπές) και την πυκνότητα των φορέων φορτίου.

Μια ποιοτική κατανόηση του κλασικού φαινομένου Hall επιτυγχάνεται εντός του μοντέλου του Drude για διαχυτική μεταφορά σε μέταλλα. Θεωρούμε ανεξάρτητους και σημειακούς φορείς φορτίου που υπόκεινται στο Νόμο του Νεύτωνα:

$$\dot{\mathbf{p}} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{m} \times \mathbf{B} \right) - \frac{\mathbf{p}}{\tau}$$

όπου \mathbf{E} και \mathbf{B} είναι το ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο, αντίστοιχα. Θεωρούμε μεταφορά αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων (ηλεκτρόνια με $q = -e$) με μάζα ζώνης m . Ο τελευταίος όρος έχει εισαχθεί φαινομενολογικά και περιγράφει τις διαδικασίες δυναμικής χαλάρωσης λόγω σκέδασης των ηλεκτρονίων από προσμίξεις (σημειώστε ότι για $\mathbf{B} = \mathbf{E} = \vec{0}$ έχουμε $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_0 e^{-t/\tau}$). Ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης τ ονομάζεται χρόνος σκέδασης. Τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά μεταφοράς μπορούν να ληφθούν από την στατική λύση της εξίσωσης κίνησης, δηλαδή για $\dot{\mathbf{p}} = 0$. Για δισδιάστατα ηλεκτρόνια όπου $\mathbf{p} = (p_x, p_y)$ υπάρχει μια σειρά από εξισώσεις:

$$eE_x = -\frac{eB}{m} p_y - \frac{p_x}{\tau}$$

$$eE_y = -\frac{eB}{m} p_x - \frac{p_y}{\tau}$$

που περιγράφουν τις σταθερές λύσεις. Έχουμε επιλέξει το μαγνητικό πεδίο να είναι ευθυγραμμισμένο με τη z -διεύθυνση. Οι παραπάνω εκφράσεις μπορούν πιο συμπαγώς να ξαναγραφούν με τη χρήση μιας χαρακτηριστικής συχνότητας:

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad (2.16)$$

η οποία ονομάζεται *συχνότητα κυκλότρον*. Η ποσότητα αυτή χαρακτηρίζει την κυκλοτρονική κίνηση ενός φορτισμένου σωματιδίου μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο λόγω της δύναμης Lorentz (η οποία θα λάβει μια ελαφρώς διαφορετική, αλλά συναφή έννοια στην πλήρως κβαντομηχανική λύση). Παρουσιάζοντας το αποτέλεσμα του Drude για τη διαμήκη ειδική αγωγιμότητα σε απουσία μαγνητικού πεδίου έχουμε:

$$\sigma_0 = \frac{n_{el} e^2 \tau}{m} \quad (2.17)$$

και καταλήγουμε ότι:

$$\sigma_0 E_x = -en_{el} \frac{p_x}{m} - en_{el} \frac{p_y}{m} \omega_c \tau$$

$$\sigma_0 E_y = -en_{el} \frac{p_x}{m} - en_{el} \frac{p_y}{m}$$

κάτι που μπορεί να συσχετιστεί με την πυκνότητα ρεύματος μέσω του τύπου:

$$\mathbf{j} = -en_{el} \frac{\mathbf{p}}{m} \quad (2.18)$$

Αμέσως αντιλαμβανόμαστε ότι το μαγνητικό πεδίο οδηγεί σε μια δομή πινάκων, που συνδέει το ρεύμα με το ηλεκτρικό πεδίο, $\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$, όπου ρ είναι ο τανυστής τεσσάρων στοιχείων της ειδικής αντίστασης:

$$\rho = \sigma^{-1} = \frac{1}{\sigma_0} \begin{pmatrix} 1 & \omega_c \tau \\ -\omega_c \tau & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sigma_0} \begin{pmatrix} 1 & \mu B \\ -\mu B & 1 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Στο τελευταίο βήμα έχουμε εισαγάγει τον όρο της ευκινησίας:

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (2.20)$$

η οποία είναι ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό του μετάλλου. Κάποιος μπορεί τώρα εύκολα να εξάγει την ειδική αντίσταση Hall (που είναι οι όροι του τανυστή της αντίστασης ρ που δεν ανήκουν στην κύρια διαγώνιο):

$$\rho_H = \frac{\omega_c \tau}{\sigma_0} = \frac{eB}{m} \tau \times \frac{m}{n_{el} e^2 \tau} = \frac{B}{en_{el}} \quad (2.21)$$

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο τ ακυρώνεται και έχουμε άμεση πρόσβαση στο n_{el} και στο πρόσημο του φορέα του φορτίου. Ο τανυστής αγωγιμότητας προκύπτει από την ειδική αντίσταση (Εξ. 2.19) με αντιστροφή του πίνακα:

$$\sigma = \rho^{-1} = \begin{pmatrix} \sigma_L & -\sigma_H \\ \sigma_H & \sigma_L \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

όπου $\sigma_L = \sigma_0 / (1 + \omega_c^2 \tau^2)$ είναι η διαμήκης ειδική αγωγιμότητα και $\sigma_H = \sigma_0 \omega_c \tau / (1 + \omega_c^2 \tau^2)$ η εγκάρσια ειδική αγωγιμότητα Hall. Μια ενδιαφέρουσα ιδιότητα αυτών των εκφράσεων αποκαλύπτεται αν λάβουμε υπόψη το όριο ενός καθαρού συστήματος, δηλαδή $\tau \rightarrow \infty$. Στην περίπτωση αυτή, οι τανυστές της ειδικής αντίστασης και ειδικής αγωγιμότητας είναι αντίστοιχα:

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & \frac{B}{en_{el}} \\ -\frac{B}{en_{el}} & 0 \end{pmatrix} \text{ και } \sigma = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{en_{el}}{B} \\ \frac{en_{el}}{B} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Σε αυτό το όριο, είναι προφανές ότι η δομή του πίνακα είναι σημαντική: αν είχαμε λάβει υπόψη μόνο τα διαμήκη στοιχεία, θα είχαμε καταλήξει στο συμπέρασμα ότι η (διαμήκης) ειδική αντίσταση θα είχε μηδενιστεί, ενώ η (διαμήκης) ειδική αγωγιμότητα θα ήταν άπειρη. Αυτό ωστόσο, δεν είναι αλήθεια. Αποδεικνύεται ότι στο καθαρό όριο $\omega_c \tau \rightarrow \infty$, οι ιδιότητες μεταφοράς καθορίζονται πλήρως, υπό

παρουσία μαγνητικού πεδίου, από τα στοιχεία που δεν βρίσκονται στην κύρια διαγώνιο, δηλαδή από τα εγκάρσια στοιχεία της ειδικής αγωγιμότητας / ειδικής αντίστασης. Αυτό το χαρακτηριστικό των κβαντικών συστημάτων Hall είναι επίσης σημαντικό όταν συζητάμε για το ακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall, όπως θα δούμε παρακάτω.

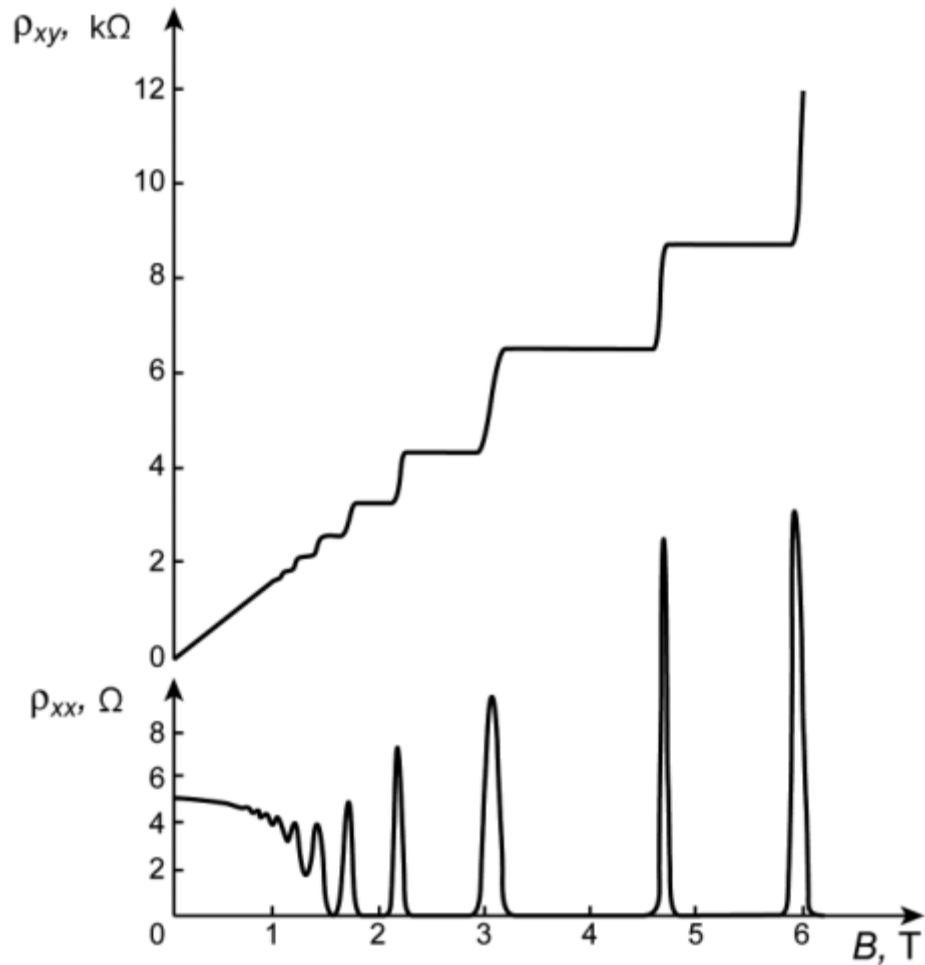
2.4.3 Το κβαντικό φαινόμενο Hall

Η ανακάλυψη του ακεραίου κβαντικού φαινομένου Hall (IQHE) το 1980 από τους ν. Klitzing, Dorda και Pepper αναγνωρίστηκε με το βραβείο Nobel, και όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, εισήγαγε τοπολογικές έννοιες στην περιγραφή των ηλεκτρονικών συστημάτων και κατέστην δυνατό χάριν στις τεράστιες προόδους στην ικανότητα να κατασκευάζουμε υψηλής ευκινησίας, δισδιάστατα ηλεκτρονικά συστήματα.

Το ακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλά μαγνητικά πεδία. Φανερώνεται ως μια κβάντωση της αντίστασης Hall, ακυρώνοντας έτσι τη γραμμική συμπεριφορά ως προς B που συζητήθηκε προηγουμένως. Εμφανίζει ‘πλατό’ σε συγκεκριμένες τιμές του μαγνητικού πεδίου (βλ. Σχ. 2.10). Μέσα στα ‘πλατό’ αυτά, η αντίσταση Hall δίνεται μέσω παγκόσμιων σταθερών και αποτελεί πράγματι ένα κλάσμα του αντίστροφου κβάντου της ειδικής αγωγιμότητας $G_0 = e^2/h$, έτσι παρατηρεί κανείς ότι:

$$R_H = G_0^{-1} \frac{1}{n} \quad (2.24)$$

σε όρους ενός ακεραίου n . Το ‘πλατό’ της αντίστασης Hall συνοδεύεται από μια φθίνουσα διαμήκη αντίσταση. Αυτό μας δίνει ήδη μια πρώτη ένδειξη ότι έχουμε μια περίεργη μορφή ενός μονωτή, με μια μικρή παραμένουσα εγκάρσια ειδική αγωγιμότητα. Θα αναλύσουμε στη συνέχεια το αληθές του παραπάνω συλλογισμού, που αφορά στο γεγονός ότι το μόνο μέρος όπου η αγωγιμότητα λαμβάνει χώρα, είναι στα όρια.



Σχήμα 2.10: Η τυπική ‘υπογραφή’ του κβαντικού φαινομένου Hall (σχηματικό διάγραμμα). Κάθε πλατό στην αντίσταση Hall συνοδεύεται από μία εξαφανιζόμενη διαμήκη αντίσταση. Η κλασική αντίσταση Hall βρίσκεται στο όριο του χαμηλού πεδίου και παρουσιάζει γραμμική συμπεριφορά (σημειώνουμε εδώ ότι η διαμήκης αντίσταση σε αυτή την κατάσταση είναι σχεδόν σταθερή, όπως προτείνεται από τον τύπο του Drude) [35].

Η κβάντωση της αντίστασης Hall (βλ. Εξ. 2.24) είναι ένα καθολικό (universal) φαινόμενο, δηλαδή είναι ανεξάρτητο από τις ιδιότητες του εν λόγω δείγματος, όπως η γεωμετρία του, τα υλικά υποδοχής που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του 2D αερίου ηλεκτρονίων και το σημαντικότερο, απ' τη συγκέντρωση των προσμίξεων ή την κατανομή τους (στην πραγματικότητα, οι διαταραχές είναι ζωτικής σημασίας για την ύπαρξη του φαινομένου). Αυτή η καθολικότητα είναι πάντα ένα ζητούμενο από τους φυσικούς και είναι ο λόγος για τον οποίο - από το 1990 - χρησιμοποιείται ως το πρότυπο των αντιστάσεων:

$$R_{K-90} = h/e^2 = 25\,812.807\ \Omega \quad (2.25)$$

η οποία καλείται επίσης και *σταθερά Klitzing*. Όπως υπονοεί το όνομα, η κατανόηση του κβαντικού φαινομένου Hall απαιτεί μια κβαντομηχανική περιγραφή των ηλεκτρονίων στο σύστημα των δύο διαστάσεων, το οποίο είναι και αυτό που θα προσπαθήσουμε να επιτύχουμε στο επόμενο κεφάλαιο [35].

2.4.4 Επίπεδα (στάθμες) Landau

2.4.4.1 Εισαγωγή

Ξεκινάμε τη συζήτησή μας από ένα ηλεκτρόνιο του οποίου η κίνηση περιορίζεται σε ένα τρισδιάστατο επίπεδο. Αυτό, υπόκειται σε εφαρμοζόμενο (και κάθετο) μαγνητικό πεδίο. Γενικά, για την περιγραφή ηλεκτρονίων σε ένα ομογενές μαγνητικό πεδίο, ξεκινάμε με την έκφραση της Χαμιλτονιανής H για τυχόν διανυσματικό δυναμικό \mathbf{A} στη βαθμίδα Coulomb (Coulomb gauge, $\nabla \cdot \mathbf{A} = \mathbf{0}$):

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \equiv \frac{\pi^2}{2m} \equiv \frac{1}{2m} (\pi_x^2 + \pi_y^2 + \pi_z^2) \quad (2.26)$$

όπου $\boldsymbol{\pi}$ είναι ο διανυσματικός τελεστής που αντικαθιστά την ορμή με την ανεξαρτήτου βαθμίδας μορφή της (gauge invariant form):

$$\mathbf{p} \rightarrow \boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (2.27)$$

Ειδικά τώρα για ένα ομογενές πεδίο \mathbf{B} κατά τον άξονα z ($\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}}$) θα έχουμε:

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{B} = -\frac{1}{2} \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ x & y & z \\ 0 & 0 & B \end{vmatrix} = \left(-\frac{B}{2}y, \frac{B}{2}x, 0 \right) \quad (2.28)$$

οπότε οι συνιστώσες π_x, π_y, π_z του τελεστή $\boldsymbol{\pi}$ θα δίνονται από τις εκφράσεις:

$$\pi_x = p_x - \frac{1}{2} m \omega y \quad (2.30)$$

$$\pi_y = p_y + \frac{1}{2}m\omega x \quad (2.31)$$

$$\pi_z = p_z \quad (2.32)$$

όπου:

$$\omega = \frac{eB}{mc} \quad (2.33)$$

είναι η κλασική συχνότητα της κυκλικής κίνησης του ηλεκτρονίου στο επίπεδο που είναι κάθετο στο μαγνητικό πεδίο. (Δηλαδή το επίπεδο $x - y$ στην περίπτωση μας). Θα είναι λοιπόν:

$$H = \frac{1}{2m}(p_x - \frac{1}{2}m\omega y)^2 + \frac{1}{2m}(p_y - \frac{1}{2}m\omega x)^2 + \frac{p_z^2}{2m} \quad (2.34)$$

ενώ θα ισχύει επίσης η μεταθετική σχέση:

$$\begin{aligned} [\pi_x, \pi_y] &= \left[p_x - \frac{1}{2}m\omega y, p_y + \frac{1}{2}m\omega x \right] \\ &= \frac{1}{2}m\omega [p_x, x] - \frac{1}{2}m\omega [y, p_y] = i\hbar \end{aligned} \quad (2.35)$$

αφού $[p_x, x] = -i\hbar$ και $[y, p_y] = i\hbar$.

Αν λοιπόν στη θέση π_x και π_y εισαγάγουμε τους νέους τελεστές:

$$P = \frac{\pi_x}{\sqrt{m\omega\hbar}} \quad (2.36)$$

$$Q = \frac{\pi_y}{\sqrt{m\omega\hbar}} \quad (2.37)$$

τότε θα είναι:

$$[P, Q] = -i \Rightarrow [Q, P] = i \quad (2.38)$$

και η Χαμιλτονιανή (Εξ. 2.34) θα γράφεται ως:

$$H = \frac{\hbar\omega}{2}(Q^2 + P^2) + \frac{p_z^2}{2m} \quad (2.39)$$

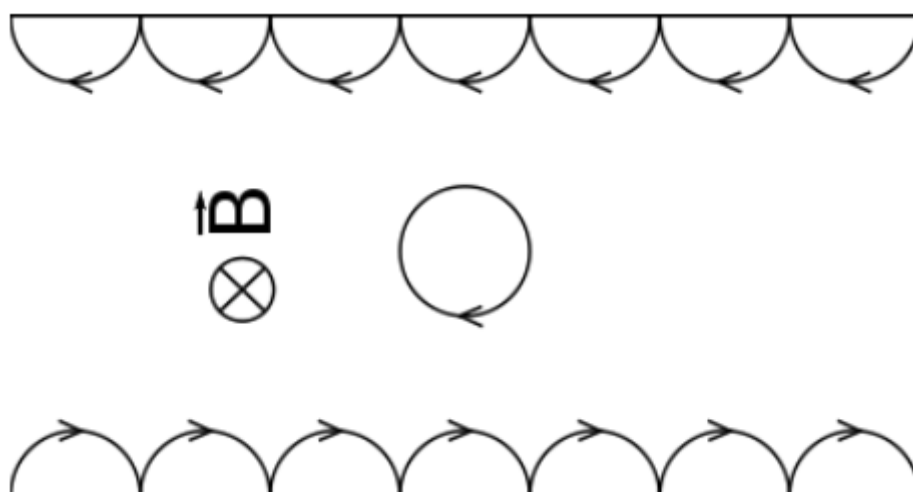
από όπου είναι πλέον φανερό – λαμβανομένου επίσης υπ' όψιν ότι ο τελεστής p_z μετατίθεται με τα Q και P – οι ιδιοτιμές της Χαμιλτονιανής (Εξ. 2.39) θα δίνονται από τον τύπο:

$$E_{n,k} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.40)$$

όπου, βέβαια, το $n + (1/2)$ αντιπροσωπεύει τις ιδιοτιμές του τελεστή $(Q^2 + P^2)/2$, που δεν είναι παρά ένας αρμονικός ταλαντωτής σε αδιάστατη μορφή, αφού: $[Q, P] = i$, ενώ ο όρος $\hbar^2 k^2 / 2m$ αντιστοιχεί στην ιδιοτιμή του τελεστή $p_z^2 / 2m$ ο οποίος αντιπροσωπεύει την ελεύθερη κίνηση του σωματιδίου κατά τον άξονα z . (Το k είναι προφανώς ο κυματαριθμός της αντίστοιχης ιδιοσυνάρτησης $\exp(ikz)$). Η κβάντωση στο επίπεδο της κίνησης xy , είναι και αυτή αναμενόμενη αφού η αντίστοιχη κλασική κίνηση είναι *δέσμια* (κύκλοι στο επίπεδο xy). Οι κβαντωμένες ιδιοτιμές αυτής της εγκάρσιας κίνησης:

$$E_n^\perp = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad \text{με } \omega = \frac{eB}{mc} \quad (2.41)$$

είναι γνωστές ως *στάθμες ή επίπεδα Landau* και είναι σημαντικές για την κατανόηση ορισμένων βασικών φαινομένων σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως το κβαντικό φαινόμενο Hall [39].



Σχήμα 2.11: Κλασική απεικόνιση της 'παράκαμψης της τροχιάς' (skipping-orbit): το όριο εμποδίζει τα ηλεκτρόνια από το να ολοκληρώσουν τις κλασικές τους περιστροφές και εισάγει τα χειρόμορφα κανάλια, λόγω των αναπηδήσεων στο όριο του δείγματος [35].

2.4.5 Η εμφάνιση των οριακών καταστάσεων-τρόπων (boundary modes)

2.4.5.1 Εισαγωγή

Ο σκοπός αυτής της ενότητας είναι διττός: από τη μια πλευρά υπάρχει η πρόθεση να δείξουμε ότι ένα κβαντικό σύστημα Hall είναι ένας μονωτής και από την άλλη πως ταυτόχρονα δεν είναι. Προφανώς, οι δύο αυτές καταστάσεις δεν είναι εκ πρώτης όψεως συμβατές, αλλά θα δείξουμε ότι οι οριακές καταστάσεις του υλικού παρέχουν μία ένδειξη για την επίλυση αυτής της φαινομενικής αντίφασης.

2.4.5.2 Το κβαντικό σύστημα Hall ως μονωτής

Θα ξεκινήσουμε τη συζήτησή μας με τα επίπεδα ενέργειας, που δόθηκαν στην Εξ. 2.41. Βλέπουμε ισαπέχοντα επίπεδα ενέργειας, τα οποία είναι μαζικά εκφυλισμένα. Αποδεικνύεται ότι ο μαζικός εκφυλισμός μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί στη βαθμίδα Landau: $A_L = -yB(1,0,0)$. Σε αυτή τη βαθμίδα μπορούμε ακόμα να χρησιμοποιήσουμε την ορμή k_x ως έναν καλό κβαντικό αριθμό, πράγμα που σημαίνει ότι οι κυματοσυναρτήσεις μπορούν να γραφούν ως: $\Psi_{n,k_x}(x,y) \propto e^{ik_x x} \varphi_{n,k_x}(y)$. Η δομή ζωνών στο bulk κομμάτι του κβαντικού συστήματος Hall θα ήταν επομένως αυτή του Σχ. 2.12 (α), όπου βλέπουμε τελείως επίπεδες, δηλαδή μη διασπειρόμενες ζώνες. Στην περίπτωση όπου το χημικό δυναμικό βρίσκεται ανάμεσα σε επίπεδα Landau, το σύστημα τότε είναι ένας πραγματικός μονωτής στο bulk κομμάτι του και δεν θα περιμέναμε κανενός είδους αγωγιμότητα απολύτως.

Η λεπτή ερώτηση σχετικά με το γιατί το χημικό δυναμικό ευρίσκεται μεταξύ επιπέδων Landau απαιτεί μια συζήτηση η οποία περιλαμβάνει τις διαταραχές. Μπορούμε τώρα να αναλογιστούμε τι θα συμβεί αν λάβουμε υπόψη τα όρια. Μια κλασική προσέγγιση μας δίνει και πάλι μια σημαντική ένδειξη: κλασικά σε ένα μαγνητικό πεδίο περιμένουμε κλειστές τροχιές. Ωστόσο, κοντά στα όρια, τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να ολοκληρώσουν τις περιστροφές τους, γεγονός που οδηγεί σε μία αναπήδησή τους κατά μήκος των ορίων. Κάποιος μπορεί να πειστεί εύκολα ότι αυτό εισάγει μια χειρομορφία (chirality) στο σύστημα, (βλ. Σχ. 2.11). Αυτή η εικόνα του σχήματος, συνήθως αναφέρεται ως ‘εικόνα της παρακαμφθείσας τροχιάς’ και είναι απλά μια συνέπεια του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και της ύπαρξης του ορίου. Μπορούμε τώρα να αναρωτηθούμε πώς αυτή η κλασική εικόνα τροποποιείται, αν λάβουμε υπόψη το πρόβλημα υπό όρους κβαντικής μηχανικής και με ύπαρξη ορίων. Για το σκοπό αυτό θεωρούμε μία μπάρα (ράβδο) δύο διαστάσεων, με περιοδικές οριακές συνθήκες στη x -διεύθυνση και ένα αρμονικό δυναμικό περιορισμού: $V = \frac{1}{2}m\omega^2 y^2$ στην y -διεύθυνση. Αυτό είναι ένα πολύ ακατέργαστο μοντέλο των ορίων μιας ‘κβαντικής μπάρας Hall’, αλλά έχει τη γοητεία του ότι είναι επιλύσιμο με αναλυτικό τρόπο και επίσης δείχνει την ανάδυση των χειρόμορφων κανάλιων στα άκρα. Παραλείπουμε τις λεπτομέρειες των υπολογισμών και αναφέρουμε απλώς τα βασικά βήματα της εξαγωγής. Η Χαμιλτονιανή είναι:

$$H = \frac{1}{2m}(\Pi_x^2 + \Pi_y^2) + \frac{1}{2}m\omega^2 y^2 \quad (2.42)$$

και το σημείο - κλειδί για την λύση της είναι ότι στη βαθμίδα Landau και με την παρουσία του περιοριστικού αρμονικού δυναμικού, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε λύσεις επιπέδου κύματος (plane wave) στη x -διεύθυνση. Αυτό μας επιτρέπει να αντιστοιχίσουμε το πρόβλημα με έναν απλό αρμονικό ταλαντωτή, με επίπεδα ενέργειας που δίνονται από τον τύπο:

$$E(k_x) = \hbar\bar{\omega}_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2m'} k_x^2 \quad (2.43)$$

Εδώ παρατηρούμε ότι οι μέχρι πρότινος επίπεδες στάθμες Landau διασπείρονται, που σημαίνει ότι μπορεί κανείς να ορίσει μια μονοδιάστατη ταχύτητα ομάδας ως:

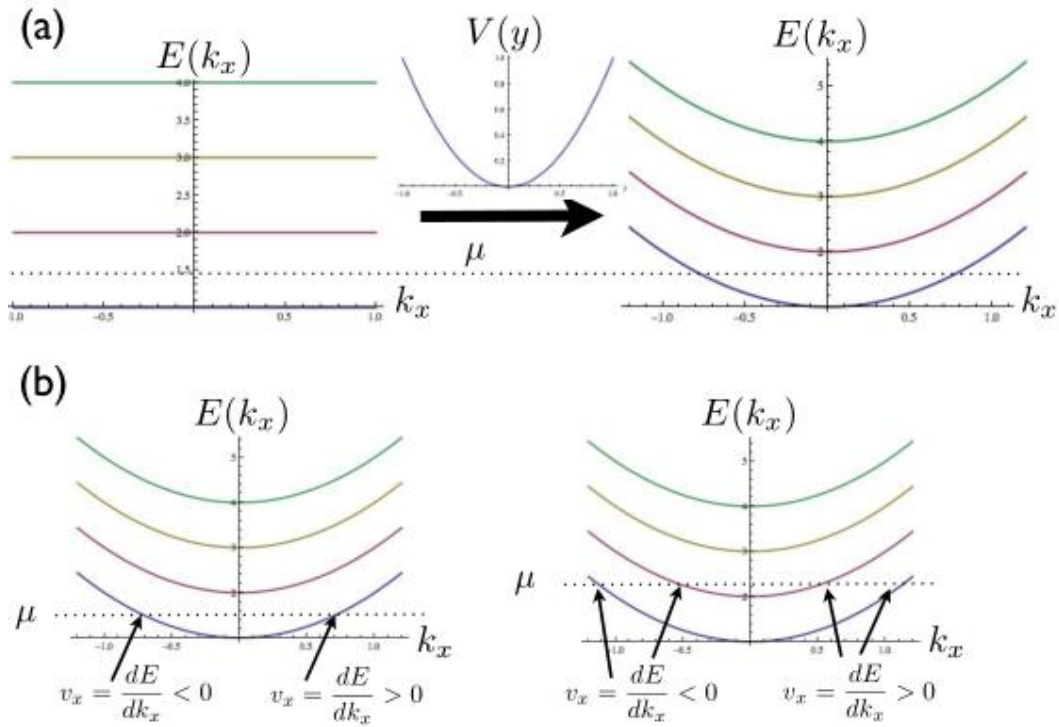
$$u_{n,k_x} = \frac{dE_n}{dk_x} \quad (2.44)$$

Στο Σχ. 2.12(a) ο δεξιός πίνακας δείχνει ότι τα επίπεδα Landau ως συναρτήσεις της ορμής k_x , διασπείρονται αν υποβάλλουμε το επίπεδο σύστημα σε αρμονικό δυναμικό περιορισμού στην y -διεύθυνση. Θα ήταν πλέον πολύ διδακτικό να συζητηθεί ο ρόλος του χημικού δυναμικού σε αυτή την κατάσταση.

Διαπιστώνουμε ότι ανάλογα με το πού βρίσκεται το χημικό δυναμικό, ο αριθμός των τρόπων διασποράς που διαπερνούν το χημικό δυναμικό είναι διαφορετικός, (βλ. Σχ. 2.4 (b)) Πιο συγκεκριμένα, βλέπουμε ότι μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου επιπέδου Landau, υπάρχει ένα τρόπος διασποράς με θετική ταχύτητα ομάδας και ένας άλλος με αρνητική ταχύτητα ομάδας. Αυτοί οι τρόποι αντιστοιχούν στα χειρόμορφα κανάλια, εκ των οποίων το ένα κινείται κατά μήκος μίας ακμής στην x -διεύθυνση με μία θετική ταχύτητα και το άλλο με μια αρνητική ταχύτητα ομάδας κατά μήκος του άλλου άκρου. Εάν τώρα αλλάξουμε το χημικό δυναμικό έτσι ώστε να βρίσκεται μεταξύ του δεύτερου και του τρίτου επιπέδου Landau, βλέπουμε ότι δύο κανάλια προστίθενται, πάλι το ένα με μια θετική και το άλλο με αρνητική ταχύτητα ομάδας. Αυτά τα κανάλια περιορίζονται σε κίνηση κατά μήκος αντιθέτων ακμών του δείγματος και έτσι είναι χειρόμορφα. Επαναλαμβάνοντας δοκιμές, βλέπουμε ότι για κάθε επίπεδο Landau που βρίσκεται κάτω από το χημικό δυναμικό, παίρνουμε από ένα χειρόμορφο κανάλι αντίστοιχα στις αντίθετες άκρες. Είναι γνωστό ότι για ένα μη διαχεόμενο κανάλι, παίρνουμε αγωγιμότητα: $G_0 = \frac{e^2}{h}$, η οποία είναι συνέπεια της επαφής αντίστασης / αγωγιμότητας και της μη περαιτέρω διάχυσης εντός του καναλιού. Έτσι συνεπάγεται άμεσα ότι ολόκληρη η αγωγιμότητα / ειδική αγωγιμότητα απλά δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma = nG_0 \quad (2.45)$$

όπου το n συμβολίζει απλώς τον αριθμό των επιπέδων Landau κάτω από το χημικό δυναμικό. Αυτή η εικόνα μας δίνει επίσης μια ιδέα του γιατί το κβαντικό φαινόμενο Hall είναι τόσο 'ανθεκτικό' ενάντια σε κάθε είδους τροποποίηση των ιδιοτήτων του συστήματος. Λόγω του χωρικού διαχωρισμού από το πλάτος του δείγματος W , τα χειρόμορφα κανάλια προστατεύονται από οπισθοσκέδαση, δεδομένου ότι στις δύο αντίστοιχες ακμές δεν υπάρχει ανοιχτό κανάλι οπισθοσκέδασης. Η παρατήρηση αυτή είναι η αιτία της ευρωστίας του κβαντισμού. Θα διαπιστώσουμε ότι στην περίπτωση του *μονωτή Hall κβαντικού σπιν*, θα υπάρχει μετακίνηση καναλιών σε κάθε άκρο (το ένα προς τα εμπρός και το άλλο προς τα πίσω), τα οποία όμως προστατεύονται έναντι οπισθοσκέδασης εξ' αιτίας της παρουσίας της συμμετρίας αντιστροφής χρόνου. Σε αυτή την περίπτωση η προστασία είναι λιγότερο ισχυρή, δεδομένου ότι οι τοπικές διαταραχές σε κάθε πλευρά μπορεί να ανοίξουν κανάλια οπισθοσκέδασης.



Σχήμα 2.12: (α) Σε ένα ομογενές σύστημα βαθμίδας Landau, οι στάθμες Landau είναι τελείως επίπεδες ως συναρτήσεις της k_x και σχετίζονται με την έννοια των μη διασπειρόμενων επιπέδων. Εάν προστεθεί ένα αρμονικό περιοριστικό δυναμικό, οι επίπεδες ζώνες παίρνουν την παραβολική μορφή που φαίνεται στο σχήμα. (β) Παρατηρούμε ότι καθώς το χημικό δυναμικό βρίσκεται μεταξύ των επιπέδων Landau, υπάρχει πάντοτε ο ίδιος αριθμός διασπειρόμενων καναλιών με θετική (και αντίστοιχα αρνητική) ομάδα ταχύτητας που διαπερνούν το χημικό δυναμικό, καθώς υπάρχουν βαθμίδες Landau κάτω από το χημικό δυναμικό. Τα κανάλια με το ίδιο πρόσημο ταχύτητας βρίσκονται στο ίδιο άκρο, ενώ αυτά με το αντίθετο πρόσημο, εδράζονται στο απέναντι άκρο [35].

Τώρα θα δείξουμε ότι η ανωτέρω εικόνα των καναλιών στις άκρες δεν εξαρτάται από οριακές συνθήκες, επιλύοντας μια Χαμιλτονιανή ισχυρού δεσμού (tight binding) σε ένα πλέγμα, το οποίο έχει περιοδικές οριακές συνθήκες στη x -διεύθυνση και ανοιχτά όρια στην y -διεύθυνση. Με αυτό εννοούμε ότι θεωρούμε ένα πεπερασμένο δείγμα στην y -διεύθυνση, ενώ το δείγμα είναι περιοδικό στη x -διεύθυνση. Αποδεικνύεται ότι υπάρχει μια απλή γενίκευση της υποκατάστασης Peierls για Χαμιλτονιανές που περιγράφουν αναπήδηση. Επιλέγουμε την ακόλουθη Χαμιλτονιανή στη δεύτερη κβάντωση, και πάλι σε βαθμίδα Landau:

$$H = -t \sum_{\vec{R}} e^{i\frac{\varphi}{\varphi_0}\vec{R}_y} c_{\vec{R}}^\dagger c_{\vec{R}+x} - t \sum_{\vec{R}} c_{\vec{R}}^\dagger c_{\vec{R}+y} + h.c. \quad (2.46)$$

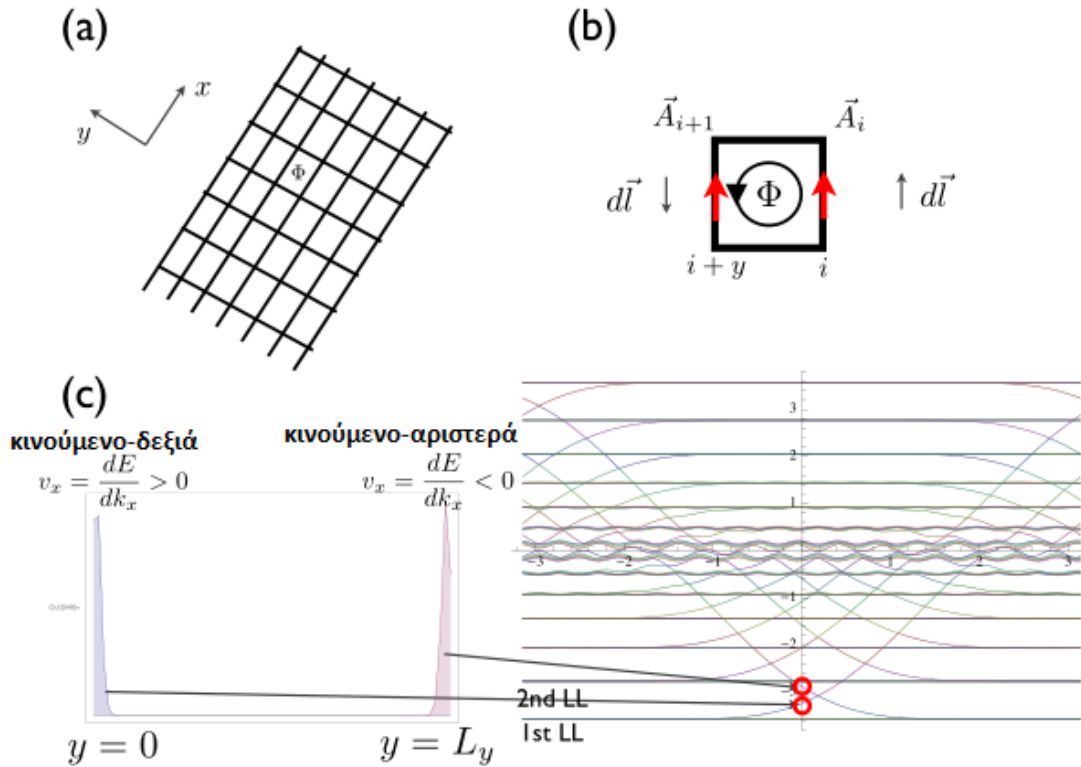
Στην παραπάνω διατύπωση, ο τελεστής $c_{\vec{R}}$ δηλώνει τον τελεστή καταστροφής ενός ηλεκτρονίου, t είναι το πλάτος του άλματος (hopping) που οδηγεί στο εύρος ζώνης

της ζώνης, $\varphi_0 = \frac{h}{e}$ είναι η κβαντική ροή και φ είναι ένα μέτρο του μαγνητικού πεδίου που διαπερνά μια στοιχειώδη πλακέτα. Είναι σημαντικό να σημειωθεί σε αυτό το στάδιο ότι η Χαμιλτονιανή είναι μεταφραστικά αμετάβλητη στη x - διεύθυνση, αλλά όχι στη y - διεύθυνση, λόγω της παρουσίας του παράγοντα Peierls, δηλαδή του $e^{i\frac{\varphi}{\varphi_0}\vec{r}_y}$. Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μετασχηματισμό Fourier για να λύσουμε τη Χαμιλτονιανή, κάτι που είναι σε συμφωνία με την κατεργασία της τετραγωνικής σχέσης διασποράς (quadratic dispersion). Ωστόσο, μπορούμε ακόμα να χρησιμοποιήσουμε το μετασχηματισμό Fourier στη διεύθυνση x . Για κάθε τιμή του k_x πρέπει να διαγωνιοποιήσουμε μια μήτρα με διαστάσεις του συστήματος στην y - διεύθυνση. Αυτό το κάνουμε για ένα πεπερασμένο πλέγμα με $L_y = 800a$, όπου a είναι η σταθερά πλέγματος και $\varphi = 0.15$. Αυτή είναι μια καλή επιλογή για την αντιμετώπιση του λεγόμενου συστήματος κβαντικού φαινομένου Hall για τον εξής λόγο: για να περικλείσουμε μια κβαντική ροή, ένα ηλεκτρόνιο πρέπει να πηδήσει γύρω από 40 πλακίδια, τα οποία αντιστοιχούν σε ένα μονοπάτι πολύ μεγαλύτερο από τη στοιχειώδη μοναδιαία κυψελίδα, αλλά που εξακολουθεί να είναι πολύ μικρότερο από το μέγεθος του συστήματος. Υπό αυτή την έννοια έχουμε στην ιεραρχία $a \ll l_B \ll L_y$. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχ. 2.13. Η κύρια παρατήρηση όπως υπαινιχθήκαμε και πιο πριν, είναι η παρουσία των καταστάσεων ορίου, που είναι χωρισμένες χωρικά.

2.4.6 Το κβαντικό φαινόμενο Hall χωρίς εξωτερικό πεδίο: Μονωτής Chern

2.4.6.1 Εισαγωγή

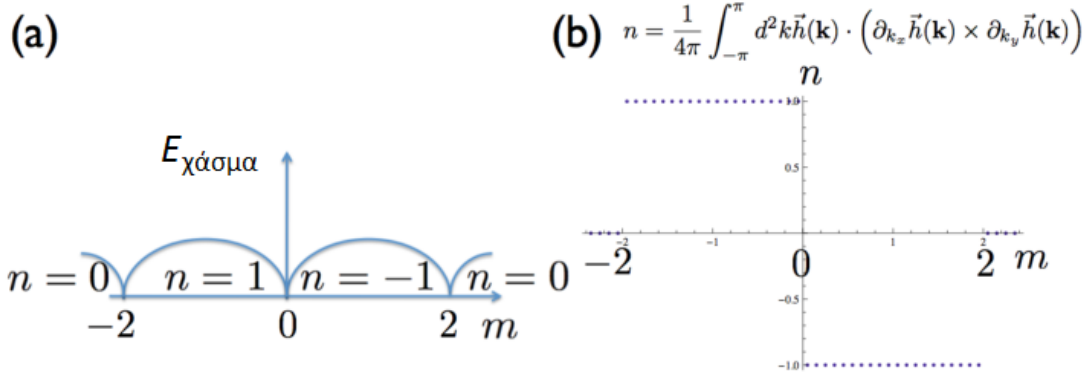
Το κβαντικό φαινόμενο Hall, όπως συζητήθηκε παραπάνω, συμβαίνει σε δισδιάστατο σύστημα ηλεκτρονίων και με εφαρμοζόμενο ένα εγκάρσιο μαγνητικό πεδίο. Όπως φάνηκε στη συζήτησή μας παραπάνω, είναι ζωτικής σημασίας ότι υπάρχουν βαθμίδες Landau στην ηλεκτρονική δομή. Κάποιος μπορεί να αναρωτηθεί τώρα, σε ποιο βαθμό οι βαθμίδες Landau είναι ζωτικής σημασίας για το φαινόμενο Hall και επίσης αν είναι δυνατόν να διαμορφώσουμε ένα μοντέλο ισχυρού δεσμού το οποίο να εμφανίζει το φαινόμενο Hall, ακόμη και σε απουσία των βαθμίδων Landau. Το 1988 ο Haldane [40], κατάφερε να απαντήσει στο ερώτημα αυτό καταφατικά, σε μια εργασία της οποίας η αξία παραμένει μεγάλη για την γενική κατανόηση των τοπολογικών μονωτών. Κατά μία έννοια, όπως θα εξηγηθεί αργότερα, παρέχει επίσης και το στοιχειώδες δομικό στοιχείο του μονωτή Hall κβαντικού σπιν. Το μοντέλο στην εκδοχή του Haldane, διατυπώθηκε αρχικά στο κυψελοειδές πλέγμα, αλλά εμείς θα το μετατρέψουμε σε ένα τετράγωνο πλέγμα για λόγους ευκολίας. Το μοντέλο των δύο ζωνών περιγράφεται από τη Χαμιλτονιανή της Εξ. 2.12 και το διάνυσμα της Εξ. 2.14, που συζητήθηκαν παραπάνω. Είδαμε ότι οι διαφορές 'φάσεις', (εδώ: καταστάσεις που χαρακτηρίζονται από διαφορετικές τιμές ενός τοπολογικού δείκτη) διακρίνονται από μία μη τοπική ιδιότητα της δομής ζωνών. Συγκεκριμένα, η αγωγιμότητα Hall προσδιορίστηκε από τους αριθμούς Chern (βλ. Εξ. 2.13).



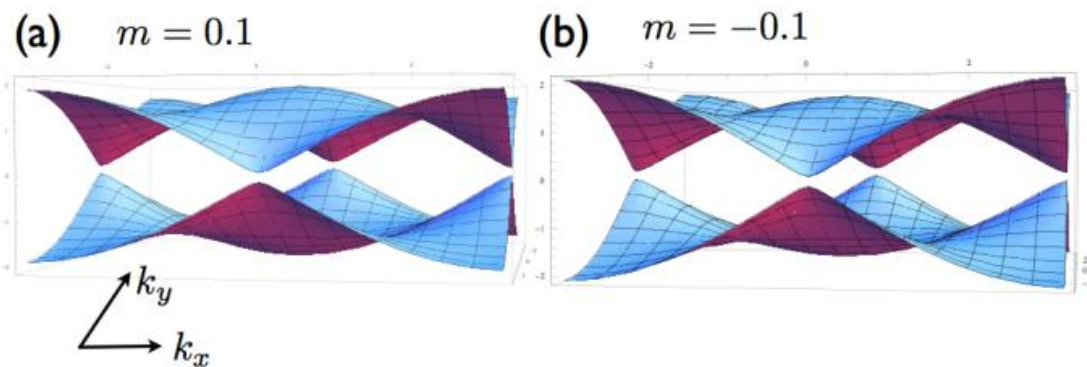
Σχήμα 2.13: (α) Απεικόνιση του προβλήματος ισχυρού δεσμού σε τετραγωνικό σύστημα, που υπόκειται σε μαγνητική ροή μέσα από τις στοιχειώδης πλακέτες. Επιλέγουμε περιοδικές συνοριακές συνθήκες στη x -διεύθυνση και πεπερασμένο μέγεθος για το σύστημα (ανοιχτά όρια στην y -διεύθυνση) (β) Η εφαρμογή της ροής στη Χαμιλτονιανή ισχυρού δεσμού, Εξ. (2.25). (γ) Η ‘δομή ζωνών’ στο πεπερασμένο σύστημα με επίπεδα Landau και τα κανάλια διασποράς να συνδέουν τα επίπεδα Landau. Το αριστερό πλαίσιο δείχνει την κατανομή της πιθανότητας εύρεσης ενός ηλεκτρονίου σε μια δεδομένη τιμή y , για το κινούμενο αριστερά (μπλε) και δεξιά (κόκκινο). Βλέπουμε το σαφή διαχωρισμό των δύο στο χώρο. Η εικόνα εξακολουθεί να υφίσταται αν αυξήσουμε το χημικό δυναμικό [35].

2.4.6.2 Διάγραμμα φάσεων του μονωτή Chern

Παρά τη φαινομενική απλότητα του παραπάνω μοντέλου, αποδεικνύεται ότι αυτό είναι περίπλοκο. Μπορεί να διαπιστώσει κανείς ότι το μοντέλο έχει τέσσερις φάσεις που μπορεί να διακριθούν από τους αντίστοιχους αριθμούς Chern τους εισαγάγαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Αυτό φαίνεται στο Σχ. 2.14 όπου για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου μάζας m , απεικονίζεται ο αριθμός Chern. Σημειώνουμε εδώ, ότι για να αλλάξουμε τον τοπολογικό δείκτη, πρέπει κάποια στιγμή να κλείσουμε το χάσμα στο bulk. Στο συγκεκριμένο μοντέλο αυτό συμβαίνει στο $m = \pm 2$ και στο $m = 0$. Είναι προφανές από τη σύγκριση της δομής ζωνών για το bulk του μοντέλου για τις τιμές $m = 0.1$ με $m = -0.1$, ότι δεν υπάρχει κανένας τρόπος (τουλάχιστον με απλή εποπτεία) για να πούμε ότι υπάρχει σαφής ή έντονη διαφορά μεταξύ των δύο περιπτώσεων. Για λόγους σαφήνειας, έχει προστεθεί ένα διάγραμμα για τις δύο καταστάσεις στο Σχ. 2.15.



Σχήμα 2.14: (a) Ηλεκτρονικό κενό διέγερσης στο σύστημα ως συνάρτηση της παραμέτρου m . Για $|m| > 2$ έχουμε έναν συνηθισμένο μονωτή με αριθμό Chern $n = 0$, ενώ για $-2 < m < 0$ έχουμε ένα μονωτή Chern με $n = 1$ και έναν με $n = -1$ για $0 < m < 2$. (b) Διάγραμμα του αριθμού Chern n , ως συνάρτηση του m . Βλέπουμε καθαρά ότι πρέπει να περάσουμε ένα σημείο χωρίς χάσμα για να αλλάξουμε τον τοπολογικό τομέα [35].



Σχήμα 2.15: (a) Φάσμα του bulk, όπως λαμβάνεται από την διαγωνιοποίηση ενός συστήματος με περιοδικές συνοριακές συνθήκες για $m = -0.1$ (b) Η δομή ζωνών για $m = -0.1$. Παρά την απουσία ορατής διαφοράς, οι δύο καταστάσεις μπορούν να διακριθούν από τον αριθμό Chern ως τοπολογικό δείκτη [35].

2.4.6.3 Οριακές καταστάσεις με ανοιχτές οριακές συνθήκες

Αφού αναλύσαμε τη δομή ζωνών του bulk στο μοντέλο του Haldane, θα εξετάσουμε τώρα τι συμβαίνει στα όρια, αν διαγωνιοποιήσουμε το σύστημα με πεπερασμένη επέκταση στην y - διεύθυνση και περιοδικές οριακές συνθήκες στη x - διεύθυνση. Για να γίνει αυτό, πρέπει να πάμε πίσω στη διατύπωση του ισχυρού δεσμού, που για μεγαλύτερη ευκολία κάνουμε σε ένα απλό τετραγωνικό πλέγμα με δύο τροχιακά σε κάθε θέση. Ξεκινάμε από τον τελεστή Hamilton, ο οποίος στη δεύτερη κβάντωση είναι:

$$H = \sum_{\vec{R}} \left(\Psi_{\vec{R}}^\dagger \frac{\sigma_z + i\sigma_x}{2} \Psi_{\vec{R}+x} + \Psi_{\vec{R}}^\dagger \frac{\sigma_z + i\sigma_y}{2} \Psi_{\vec{R}+y} + h.c. \right) + m \sum_{\vec{R}} \Psi_{\vec{R}}^\dagger \Psi_{\vec{R}} \quad (2.47)$$

Στο επόμενο βήμα, θα προβούμε σε μετασχηματισμό Fourier της Χαμιλτονιανής στη x - διεύθυνση, αφήνοντάς την άθικτη στην y - διεύθυνση. Για κάθε τιμή του k_x έχουμε ένα μονοδιάστατο πρόβλημα αναπήδησης, το οποίο έχει ως εξής:

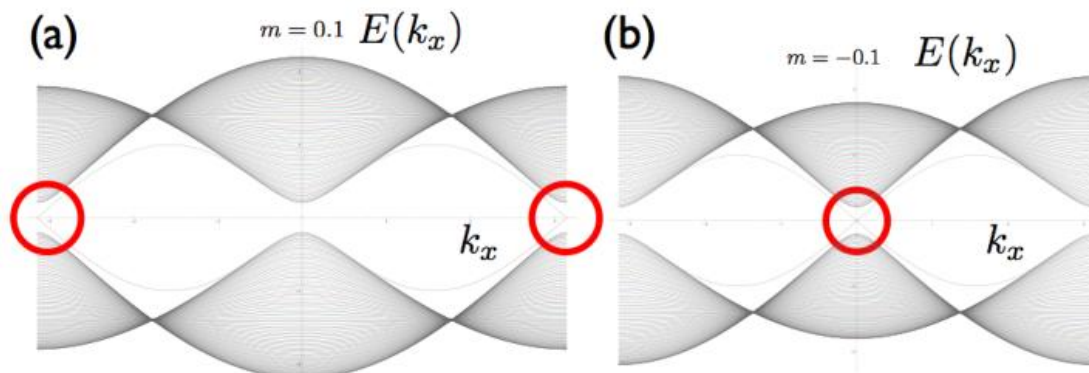
$$H(k_x) = \sum_y \psi_y^\dagger(k_x)(m + \sin k_x + \cos k_x)\psi_y(k_x) + \sum_y \left(\psi_y^\dagger(k_x) \frac{\sigma_z + i\sigma_y}{2} \psi_{y+1}(k_x) + h.c. \right) \quad (2.48)$$

Το παραπάνω τώρα λύνεται με ακριβή διαγωνιοποίηση. Θεωρούμε ότι το φάσμα που παίρνουμε είναι κυρίως μια προβολή του bulk φάσματος επάνω στο k_x στη ζώνη Brillouin, η οποία γίνεται πυκνότερη όσο μεγαλύτερη είναι η αλυσίδα που διαγωνιοποιούμε (ο αριθμός των ζωνών αντιστοιχεί στο μήκος της αλυσίδας). Ωστόσο, αυτό δεν είναι το μοναδικό αποτέλεσμα. Αντ' αυτού διαπιστώνουμε ότι υπάρχουν πρόσθετες καταστάσεις που διαπερνούν το bulk χάσμα και ουσιαστικά ακυρώνουν την εικόνα του μονωτή, εάν $0 < |m| < 2$, (βλ. Σχ. 2.16). Αυτό είναι το εύρος στο οποίο έχουμε αριθμούς Chern, οι οποίοι δεν είναι μηδέν. Στο Σχ. 2.16 παρατηρούμε ότι η θέση των σημείων διέλευσης των επιφανειακών καταστάσεων αλλάζει, καθώς πηγαίνουμε από $m = -0.1$ σε $m = 0.1$. Επιπλέον, η επιφανειακή κατάσταση με θετική ομάδα ταχύτητας, αλλάζει την επιφάνεια και αντίστοιχα συμβαίνει και για την αρνητική ομάδα ταχύτητας. Αυτό είναι σύμφωνο με την αλλαγή του αριθμού Chern από $n = 1$ σε $n = -1$.

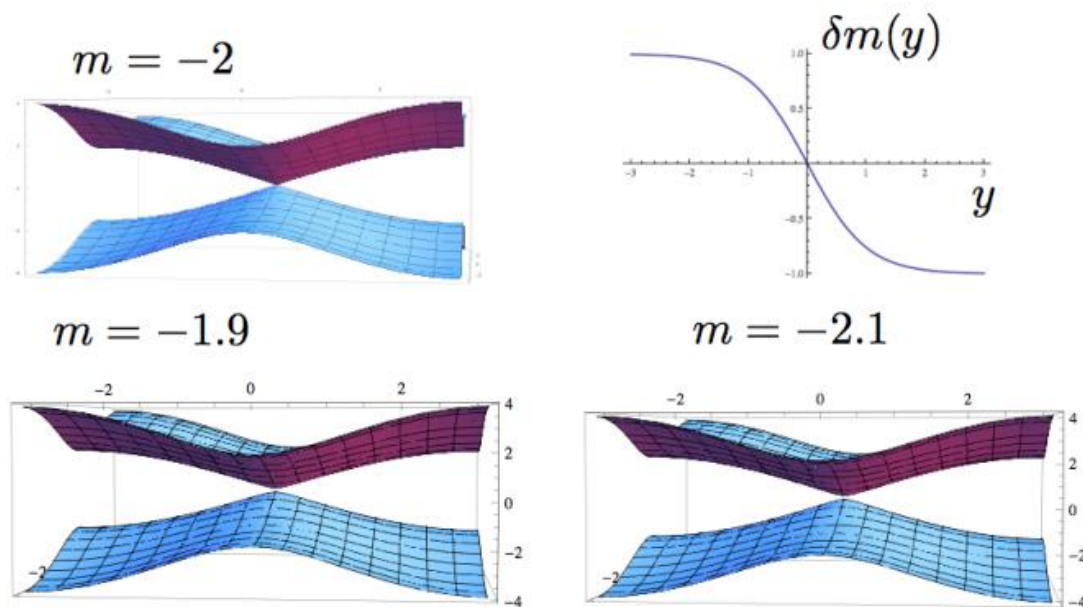
2.4.6.4 Οριακές καταστάσεις - τρόποι: Μια εικόνα του 'συνεχούς'

Μια απλή εικόνα για την εμφάνιση των επιφανειακών καταστάσεων χωρίς χάσματα στη διεπαφή μεταξύ ενός μονωτή Chern και κενού, μπορεί να αποκτηθεί στο πλαίσιο υπολογισμών χρήσει ενός απλοποιημένου μοντέλου. Μοντελοποιούμε τη διεπαφή μεταξύ ενός μονωτή Chern με αριθμό Chern $n \neq 0$ και του κενού, χρησιμοποιώντας τη διεπαφή μεταξύ ενός μονωτή με $n \neq 0$ με έναν με $n = 0$, ο οποίος είναι τοπολογικά ισοδύναμος με το κενό. Στο παραπάνω μοντέλο επιλέγουμε την περιοχή του $m = -2$, όπου η μετάβαση φάσης από $n = 0$ έως $n = 1$ λαμβάνει χώρα. Στο $m = -2$ υπάρχει ένας μονός κώνος Dirac που κάθετα στο σημείο-Γ, δηλαδή: $k_x = k_y = 0$ (βλ. Σχ. 2.17). Αν επεκτείνουμε τον τελεστή Hamilton γύρω από το Γ στο χώρο ορμής στην περιοχή του $m = -2$ βρίσκουμε ότι:

$$H(\mathbf{k}) \approx k_x \sigma_x + k_y \sigma_y + (m + 2)\sigma_z \quad (2.49)$$



Σχήμα 2.16: (a) Ενεργειακό φάσμα του συστήματος με περιοδικές συνοριακές συνθήκες στη x -διεύθυνση και ανοιχτές συνοριακές συνθήκες στην y -διεύθυνση. Βλέπουμε εδώ, ότι ενώ για το φάσμα του *bulk* με περιοδικές οριακές συνθήκες επιτύχαμε έναν τετριμμένο μονωτή, βλ. Σχ. 2.7, εδώ εμφανίζονται συνοριακές καταστάσεις (*boundary modes*), που διασχίζουν το *bulk* χάσμα διέγερσης. Αυτές οι καταστάσεις, όπως και πριν, υπάρχουν στα όρια. (b) Τα ίδια ισχύουν για $m=-0.1$. Η θέση του σημείου διέλευσης έχει αλλάξει και επίσης άλλαξε και η θέση των (δεξιά και αριστερά) κινούμενων φορέων, από (a) σε (b), κάτι που είναι σε συμφωνία με την αλλαγή του αριθμού Chern από -1 σε 1 [35].



Σχήμα 2.17: Για $m = -2$ υπάρχει ένας μόνο κώνος *Dirac*, που κάθετα στο σημείο Γ $(0,0)$. Εάν $m \approx -2$ μπορούμε να προσεγγίσουμε τη θεωρία για το *bulk*, από μία θεωρία χαμηλής ενέργειας για έναν μονό κώνο *Dirac*. Ο άνω δεξιά πίνακας δείχνει ένα πιθανό μαζικό προφίλ $\delta m(y)$ που χρησιμοποιείται για υπολογισμούς με απλοποιημένο μοντέλο [35].

Προβαίνουμε στην παραμετροποίηση $m = -2 + \delta m$, έτσι ώστε το $\delta m > 0$ να αντιστοιχεί στο μονωτή Chern με $n = 1$, και το $\delta m < 0$ να αντιστοιχεί στο μονωτή Chern με $n = 0$. Υποθέτουμε έτσι ένα σύστημα που έχει μεταφραστική σταθερότητα

στη x - διεύθυνση, ενώ στην y - διεύθυνση έχουμε $\delta m > 0$ για $y < 0$ και $\delta m < 0$ για $y > 0$. Αυτό το προφίλ μάζας μιμείται μια διεπαφή μεταξύ ενός μονωτή Chern με έναν τετριμμένο μονωτή και σπάει ρητά τη μεταφραστική σταθερότητα στην y - διεύθυνση. Για το λόγο αυτό η Χαμιλτονιανή θα λάβει την παρακάτω μορφή:

$$H(k_x, y) = k_x \sigma_x - i \partial_y \sigma_y + \delta m(y) \sigma_z \quad (2.50)$$

που τώρα πρόκειται να λύσουμε για το επιλεχθέν προφίλ (για τον σκοπό μας είναι ασήμαντο ποια συνάρτηση $\delta m(y)$ χρησιμοποιείται, το μόνο που έχει σημασία είναι να πάρουμε ένα προφίλ στο οποίο γίνεται η προαναφερθείσα αλλαγή προσήμου, όπως π.χ. στο Σχ. 2.17, στην πάνω δεξιά πλευρά). Στο όριο όπου η ασυμπτωτική τιμή του $\lim_{y \rightarrow \pm\infty} \delta m(y) = \mp \delta m_0$ είναι μεγάλη σε σχέση με άλλες κλίμακες, αναλύουμε την ακόλουθη Χαμιλτονιανή:

$$H(k_x = 0, y) = -i \partial_y \sigma_y + \delta m(y) \sigma_z \quad (2.51)$$

Ψάχνουμε για μια λύση μηδενικής ενέργειας, που προϋποθέτει να λύσουμε την εξίσωση:

$$(-i \partial_y \sigma_y + \delta m(y) \sigma_z) \Phi(y) = 0 \quad (2.52)$$

όπου για το $\Phi(y)$ κάνουμε την προσέγγιση $\Phi(y) \propto \varphi e^{i\lambda(y)}$, όπου φ είναι ένα διάνυσμα δύο στοιχείων, με στοιχεία μιγαδικούς αριθμούς (two component spinor). Χρησιμοποιώντας την παραπάνω προσέγγιση και πολλαπλασιάζοντας την εξίσωση με σ_z , παίρνουμε:

$$-i \lambda'(y) \sigma_x \varphi + \delta m(y) \varphi = 0 \quad (2.53)$$

Το σ_x έχει δύο ιδιοτιμές, ± 1 και δύο ιδιοδιανύσματα, $\frac{1}{\sqrt{2}}(-1, 1)$. Τα δύο αυτά διαφορετικά ιδιοδιανύσματα οδηγούν σε δύο διαφορετικές εξισώσεις:

$$\mp i \lambda'(y) + \delta m(y) = 0 \quad (2.54)$$

οι οποίες λύνονται με το $\lambda(y) = \mp i \int_0^y \delta m(y') dy'$ και άρα:

$$\Phi_{\pm}(y) \propto \varphi_{\pm} e^{\pm \int_0^y \delta m(y') dy'}$$

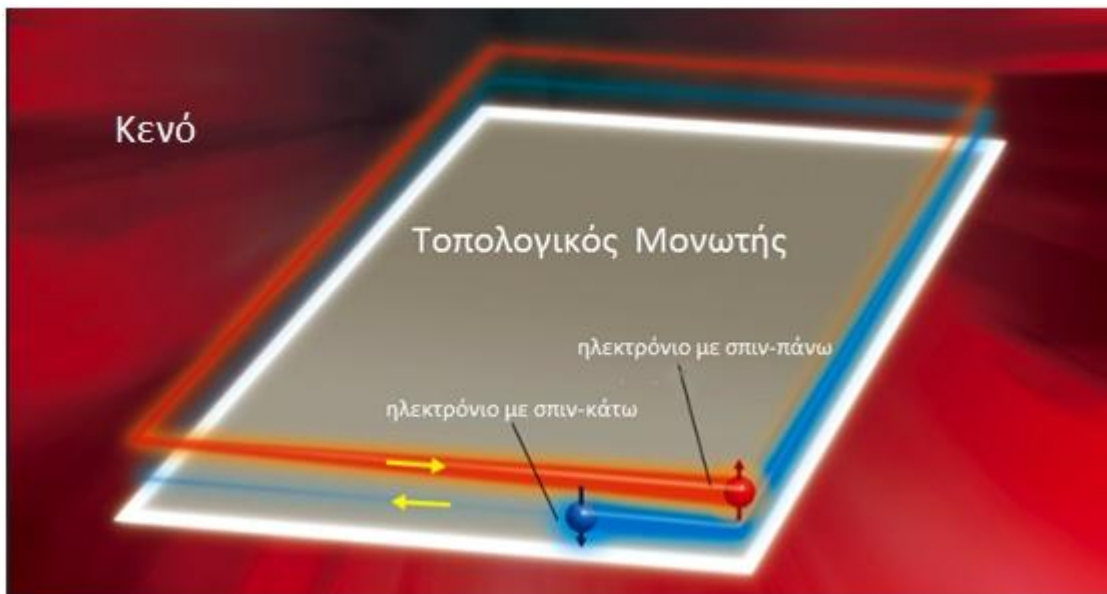
Η ικανότητα κανονικοποίησης της κυματοσυνάρτησης αποκλείει τη λύση Φ_- (είναι μη δέσμια), κάτι που οδηγεί στην ακόλουθη επιτρεπτή κυματοσυνάρτηση:

$$\Phi_+(y) \propto \varphi_+ e^{\int_0^y \delta m(y') dy'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} e^{\int_0^y \delta m(y') dy'} \quad (2.55)$$

Βλέπουμε ότι η παραπάνω σχέση περιγράφει μία λύση η οποία περιορίζεται στην περιοχή του $y = 0$ στην εγκάρσια διεύθυνση. Μπορούμε τώρα να αποδείξουμε ότι υπάρχει μια ‘επαναλαμβανόμενη’ λύση στη x - διεύθυνση, προβάλλοντας τον τελεστή Hamilton του συνόρου στην βάση του Φ_+ , κάτι που οδηγεί σε μια μονοδιάστατη Χαμιλτονιανή που δίνεται από τον τύπο:

$$H^{1d}(k_x) = \varphi_+^T H(k_x, y = 0) \varphi_+ = k_x \quad (2.56)$$

ο οποίος περιγράφει ένα μονό χειρόμορφο κανάλι με θετική ομάδα ταχύτητας που κινείται στη x - διεύθυνση. Λύνεται με χρήση ενός επιπέδου κύματος (plane wave): $e^{ik_x x}$ και ανταποκρίνεται στην κατάσταση χωρίς χάσμα, με θετική ταχύτητα, περιοριζόμενη στη διεπαφή.



Σχήμα 2.18: Σχηματική απεικόνιση ενός μονωτή Hall κβαντικού σπιν. Στα σύνορα με το κενό, εμφανίζονται δύο ανάποδα modes με διαφορετικούς αριθμούς κβαντικού σπιν. Η οπισθοσκέδαση μεταξύ των δύο modes απαγορεύεται λόγω της σύζευξης σπιν-τροχιάς. Με λίγα λόγια, μπορεί κανείς να σκεφτεί αυτό το σύστημα σαν δύο αντίγραφα του μοντέλου του Haldane, το ένα επάνω από το άλλο, όπου ένα μοντέλο για σπιν - επάνω με αριθμό Chern $n = 1$ υπερτίθεται σε ένα άλλο για σπιν - κάτω με αριθμό Chern $n = -1$ [35].

2.4.7 Ο μονωτής Hall κβαντικού σπιν

Ο μονωτής Hall κβαντικού σπιν είναι μια νέα κατηγορία μονωτή, που είναι συγγενής του προαναφερόμενου μονωτή Chern. Ωστόσο, αποτελεί ένα σύστημα με άθικτη συμμετρία αντιστροφής χρόνου, η οποία υφίσταται σε παντελή ανυπαρξία μαγνητικού πεδίου. Αποδεικνύεται ότι σημαντικό ρόλο στο παραπάνω διαδραματίζει η σύζευξη σπιν - τροχιάς. Μέχρι στιγμής έχουμε συζητήσει για φερμιόνια χωρίς σπιν, αλλά τώρα, η σύζευξη σπιν - τροχιάς αποδεικνύεται ότι είναι το χαρακτηριστικό ζωτικής σημασίας. Η πρώτη περιγραφή και πάλι διεξήχθη στο κυψελοειδές πλέγμα,

στο πλαίσιο της μελέτης του γραφενίου και συζητήθηκε σε μια εργασία από τους Kane και Mele [41]. Πειραματικά ωστόσο, αυτός ο μονωτής αποδείχθηκε ότι δεν είναι προσιτός, λόγω της υπερβολικά χαμηλής τιμής της σύζευξης σπιν - τροχιάς στο γραφένιο. Αργότερα διαπιστώθηκε ότι σε κβαντικά πηγάδια HgTe, η φυσική του μονωτή Hall κβαντικού σπιν μπορεί να υφίσταται και η οποία πειραματικά επετεύχθη από τον Köhniig και τους συνεργάτες του το 2007 [42]. Με λίγα λόγια, ο μονωτής Hall κβαντικού σπιν μπορεί να θεωρηθεί ως δύο αντίγραφα του μοντέλου του Haldane: ένα για τα ηλεκτρόνια με σπιν - επάνω και αριθμό Chern $n = 1$ και ένα άλλο για τα ηλεκτρόνια με σπιν - κάτω και με αριθμό Chern $n = -1$. Αυτό απεικονίζεται στο Σχ. 2.18.

2.5 Εφαρμογές των τοπολογικών μονωτών – Προκλήσεις στον τομέα των υλικών

2.5.1 Εισαγωγή

Σε αυτή την ενότητα θα δούμε δύο πρόσφατες εξελίξεις στη νανοδόμηση των τοπολογικών μονωτών που αξίζει να αναφερθούν. Η πρώτη είναι οι νανοκορδέλες (nanoribbons) του Bi₂Se₃ που έχουν συντεθεί, επιτρέποντας την παρατήρηση του φαινομένου Aharonov - Bohm στη μεταλλική επιφανειακή κατάσταση, όταν ένα μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται κατά μήκος της μεγάλης διεύθυνσης της νανοκορδέλας [43]. Η δεύτερη είναι η επιταξία μοριακής δέσμης, που έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων του Bi₂Se₃ με ελεγχόμενο πάχος μέχρι και μιας μοναδιαίας κυψελίδας [44]. Τέτοιες νανοδομές είναι απαραίτητες για πολλές από τις προτεινόμενες εφαρμογές των τοπολογικών μονωτών στο πεδίο της στροφηλεκτρονικής / σπιντρονικής (spintronics), αλλά και για εφαρμογές σε άλλους τομείς.

Για παράδειγμα, η δομή σπιν στο Σχ. 2.6 σημαίνει ότι ένα ρεύμα φόρτισης κατά μήκος της επιφάνειας του τοπολογικού μονωτή, δίδει αυτόματα μια μη μηδενική πυκνότητα σπιν. Μια ετεροδομή που θα συνδύαζε έναν τοπολογικό μονωτή με έναν σιδηρομαγνήτη, θα μπορούσε να επιτρέψει στο σιδηρομαγνήτη να ενεργοποιείται από τη διέλευση ρεύματος στην επιφάνεια ενός τοπολογικού μονωτή και αυτό θα ήταν ένα νέο είδος συσκευής ροπής σπιν για εφαρμογές μαγνητικής μνήμης [45]. Τα επόμενα βήματα που κρίνονται σημαντικά, είναι πειράματα για τη διεξαγωγή απευθείας μεταφοράς και οπτικά πειράματα στη μεταλλική επιφανειακή κατάσταση, με σκοπό τη μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας και των ιδιοτήτων του σπιν. Για αυτά τα πειράματα μπορεί να απαιτηθούν βελτιωμένα υλικά με μειωμένη υπολειπόμενη αγωγιμότητα στο bulk κομμάτι τους.

2.5.2 Εκκολαπτόμενο πεδίο

Αρκετά πειράματα τα οποία βρίσκονται υπό εξέλιξη βασίζονται σε μια διαφορετική εικόνα των βασικών ιδιοτήτων ενός τοπολογικού μονωτή, μια εικόνα που συνδέεται με έρευνα στο πεδίο της σωματιδιακής φυσικής από τη δεκαετία του 1980. Είναι γνωστό εδώ και πολλά χρόνια ότι το μαγνητικό πεδίο και το ηλεκτρικό πεδίο είναι

συζευγμένα στο εσωτερικό μερικών μονωτών. Οι τοπολογικοί μονωτές ενέχουν ένα ειδικό είδος μιας τέτοιας σύζευξης, που είναι κβαντισμένη και αρχικά συζητήθηκε από σωματιδιακούς φυσικούς, οι οποίοι ανέλυσαν τη σύζευξη ενός αξιονίου (axion particle) σε συνήθη ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία.

2.5.2.1 Σωματιδιακή φυσική και υπερρευστότητα

Οι φυσικοί που μελετούν τη συμπυκνωμένη κατάσταση, συχνά επιδιώκουν να ορίσουν μια φάση της ύλης με βάση την ανταπόκρισή της σε κάποια επιρροή. Για παράδειγμα, ένα στερεό είναι ένα υλικό με μη μηδενική ακαμψία σε απόκριση προς εφαρμοζόμενη δύναμη διάτμησης και ένας υπεραγωγός ορίζεται σε όρους του φαινομένου Meissner (δηλαδή με την εκδίωξη των εφαρμοσμένων μαγνητικών πεδίων). Τέτοιοι ορισμοί είναι άμεσα συνδεδεμένοι με πειραματικά δεδομένα και είναι ανεξάρτητοι από λεπτομέρειες στο μικροσκοπικό επίπεδο. Αποδείχθηκε ότι η καθοριστική απόκριση ενός τοπολογικού μονωτή σχεδόν ανακαλύφθηκε τη δεκαετία του 1980, σε μια προσπάθεια για την κατανόηση των ιδιοτήτων της ηλεκτροδυναμικής του αξιονίου, η οποία διαφέρει από την απλή ηλεκτροδυναμική στο ότι απαιτεί την προσθήκη στη Λαγκρανζιανή, ενός όρου που είναι ανάλογος προς το γινόμενο του ηλεκτρικού πεδίου με το μαγνητικό πεδίο, $\mathbf{E} \cdot \mathbf{B}$ [46]. Υπάρχουν μόνο δύο τιμές για το συντελεστή αυτού του όρου που να είναι συμβατές με τη συμμετρία αντιστροφής χρόνου, και αυτές αντιστοιχούν σε συνήθεις μονωτές και τοπολογικούς μονωτές. Άρα, οι τοπολογικοί μονωτές είναι υλικά των οποίων η εσωτερική δομή δημιουργεί τη μη - μηδενική τιμή της σύζευξης τύπου αξιονίου, με τον ίδιο τρόπο που οι μονωτές τροποποιούν τη διηλεκτρική σταθερά, η οποία είναι ο συντελεστής του \mathbf{E}^2 στη Λαγκρανζιανή [47].

Υπάρχουν πολλές προβλεπόμενες συνέπειες αυτού του όρου [48,49], συμπεριλαμβανομένης της (τύπου μονόπολου) συμπεριφοράς και των επιφανειακών καταστάσεων με συνεχώς μεταβλητή αγωγιμότητα Hall. Το πιο σημαντικό γεγονός για εφαρμογές μπορεί να είναι το απλό μαγνητοηλεκτρικό φαινόμενο, στο οποίο ένα επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο παράγει ένα μαγνητικό δίπολο και αντίστροφα. Το δυνητικό πλεονέκτημα του μαγνητοηλεκτρικού φαινομένου στους τοπολογικούς μονωτές, σε αντίθεση με τα σιδηρομαγνητικά υλικά [50], είναι μια αύξηση όχι στην αντοχή, αλλά αντ' αυτού στην ταχύτητα και την αναπαραγωγιμότητα χωρίς κόπωση, γιατί το αποτέλεσμα αυτό προκύπτει καθαρά από την τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων. Το αν ένα δεδομένο υλικό είναι τελικά και τοπολογικός μονωτής, μπορεί να καθοριστεί θεωρητικά μελετώντας απλώς το πόσο η πόλωση στο bulk μέρος του αλλάζει σε ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, και οι μετρήσεις αυτής της μαγνητοηλεκτρικής πολωσιμότητας σε άλλα υλικά, δείχνουν ότι είναι δυνατό να παρατηρηθεί αυτό το φαινόμενο και στους τοπολογικούς μονωτές.

Μια άλλη πρόσφατη θεωρητική πρόοδος ήταν η κατανόηση του πως φάσεις παρόμοιες με 3D τοπολογικούς μονωτές μπορούν να εμφανίζονται σε συστήματα με διαφορετικές συμμετρίες από εκείνες των μη μαγνητικών στερεών που συζητήθηκαν παραπάνω [51-53]. Η εύρεση πειραματικών παραδειγμάτων αυτών των άλλων τύπων τοπολογικών μονωτών και υπεραγωγών, θα ήταν ένα σημαντικό επίτευγμα. Εργασίες

στον τομέα αυτό οδήγησαν επίσης σε μια επανεξέταση των ιδιοτήτων του υπερρευστού ^3He , στο οποίο ουδέτερα φερμιονικά άτομα σχηματίζουν ζεύγη Cooper. Τα οιονεί σωματίδια (quasiparticles) σε αυτό το υπερρευστό έχουν κάποιες αξιοσημείωτες ιδιότητες που συνδέονται στενά με εκείνες των ηλεκτρονίων στους τοπολογικούς μονωτές. Η πειραματική εξεύρεση άμεσων ‘υπογραφών’ για αυτά τα οιονεί σωματίδια είναι μια σημαντική πρόκληση.

2.5.2.2 Αναδύομενα σωματίδια και κβαντικοί υπολογιστές

Η διεπαφή μεταξύ ενός τοπολογικού μονωτή και ενός υπεραγωγού μπορεί να επιτρέψει τη δημιουργία ενός ‘αναδύομενου’ σωματιδίου, που κανένα από τα δύο υλικά δε θα μπορούσε να υποστηρίξει από μόνο του. Όπως και κάθε άλλο μέταλλο, έτσι και η μεταλλική επιφάνεια ενός τοπολογικού μονωτή γίνεται υπεραγώγιμη, μέσω του φαινομένου εγγύτητας (proximity effect), όταν τοποθετείται δίπλα σε ένα συνηθισμένο υπεραγωγό. Ωστόσο, η υπεραγώγιμη επιφάνεια ενός τοπολογικού μονωτή είναι καινοτόμος: αν μια γραμμή περιδίνησης τοποθετηθεί από τον υπεραγωγό στον τοπολογικό μονωτή, τότε ένα μηδενικής ενέργειας φερμιόνιο Majorana θα είναι παγιδευμένο στην περιοχή του πυρήνα της δίνης [54-55]. Σε αντίθεση με τις καταστάσεις του πυρήνα της δίνης σε συνήθεις υπεραγωγούς, το φερμιόνιο Majorana έχει κβαντικούς αριθμούς που διαφέρουν από εκείνους ενός συνηθισμένου ηλεκτρονίου, καθώς αυτό (το φερμιόνιο Majorana) είναι το δικό του αντισωματίδιο, είναι ηλεκτρικά ουδέτερο και είναι, στις περισσότερες περιπτώσεις, το ‘μισό’ ενός απλού ηλεκτρονίου [56]. Υπάρχουν αρκετοί λόγοι για την πρόκληση ενθουσιασμού σχετικά με την πρόταση αυτή, αλλά και για άλλες προτάσεις, παρομοίου πνεύματος [57]. Πρώτον, αυτές οι προτάσεις μπορεί να επιτρέψουν σε ένα φερμιόνιο Majorana να παρατηρηθεί άμεσα, κάτι που αποτελεί έναν πολυπόθητο στόχο για τη Σωματιδιακή Φυσική και τη Φυσική Συμπυκνωμένης Ύλης. Δεύτερον, τα φερμιόνια Majorana είναι ένα βήμα προς την κατεύθυνση της δημιουργίας ενός τοπολογικού κβαντικού υπολογιστή, ο οποίος θα είναι εξαιρετικά καλά προστατευμένος από τυχόν λάθη [58], διότι τα οιονεί σωματίδια υπακούουν σε ένα ιδιαίτερο είδος κβαντικής στατιστικής, που είναι μη - Αβελιανή (non-Abelian). Πιο σύνθετα υλικά θα μπορούσαν ακόμα και να επιτρέψουν στα φερμιόνια Majorana να είναι σημεία διεγέρσης στο bulk κομμάτι του 3D υλικού [59].

Γενικότερα, υπάρχουν διάφορες πτυχές της τοπολογικής τάξης σε καταστάσεις κβαντικού φαινομένου Hall, που δεν έχουν παρατηρηθεί ακόμη στους τοπολογικούς μονωτές και η πιο σημαντική είναι η εμφάνιση οιονεί σωματιδίων με τροποποιημένο φορτίο και τροποποιημένη στατιστική. Η παραδοσιακά ‘ανεξάντλητη πηγή’ τοπολογικής τάξης, δηλαδή το 2D αέριο ηλεκτρονίων σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο, δεν έχει στερέψει ακόμα. Πρόσφατα αποτελέσματα από μελέτες αυτού του αερίου περιλαμβάνουν την πρώτη παρατήρηση του κλασματικού κβαντικού φαινομένου Hall σε γραφένιο και υποδεικνύουν την πιθανή παρατήρηση μιας μη - Αβελιανής στατιστικής σε πειράματα συμβολομετρίας. Τοπολογικές καταστάσεις έχει επίσης προταθεί ότι συμβαίνουν σε καταπονημένα συστήματα σπιν. Η ποικιλία των τοπολογικών φαινομένων που παρατηρήθηκαν σε ετεροδομές ημιαγωγών κατά τρεις

δεκαετίες στο παρελθόν, δείχνει ότι τα υλικά που έχουν ανακαλυφθεί μέχρι τώρα και είναι τοπολογικοί μονωτές, είναι μόνο τα πρώτα δείγματα, και ότι νέοι τύποι τοπολογικής τάξης περιμένουν να ανακαλυφθούν.

2.5.3 Με το βλέμμα στο μέλλον

Η πρόσφατη ανακάλυψη των τοπολογικών μονωτών, καθώς και άλλες πρόοδοι σε βασικά στοιχεία της φυσικής συμπεκνωμένης ύλης, επιτρέπουν την άνθιση νέων εφαρμογών που βασίζονται στην καινούργια κατανόηση που αποκτούμε για την ύλη. Οι ασυνήθιστες μεταλλικές επιφάνειες αυτών των μονωτών, μπορεί να οδηγήσουν σε νέες στροφηλεκτρονικές / σπιντρονικές ή μαγνητοηλεκτρονικές συσκευές. Επιπλέον, σε συνδυασμό με υπεραγωγούς, οι τοπολογικοί μονωτές μπορούν να οδηγήσουν σε μια νέα αρχιτεκτονική για τοπολογικά κβαντικά bits. Αυτοί οι μονωτές έχουν ήδη προκαλέσει έναν σημαντικό αντίκτυπο στην ‘καθαρή’ Φυσική Συμπεκνωμένης Ύλης, καθιστώντας σαφές ότι τοπολογικά φαινόμενα - τα οποία για πολύ καιρό πιστεύαμε πως περιορίζονταν σε χαμηλές θερμοκρασίες, μικρές διαστάσεις και υψηλά μαγνητικά πεδία – μπορεί να καθορίσουν τη φυσική του bulk κομματιού, φαινομενικά συνηθισμένων υλικών και σε συνήθεις συνθήκες.

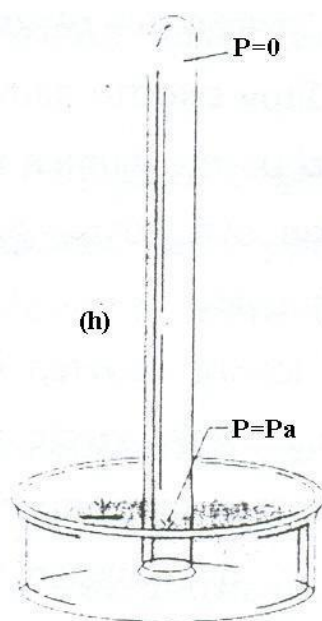
3 Τεχνολογία κενού

Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγράψουμε την τεχνολογία και τα συστήματα κενού που μας αφορούν για τις αποθέσεις λεπτών υμενίων.

3.1 Ιστορική αναδρομή

Η τεχνολογία κενού αποτελεί μία σχετικά καινούργια τεχνολογία, παρόλο που οι προσπάθειες δημιουργίας κενού έχουν αρχίσει εδώ και 2000 χρόνια. Οι αρχαίοι Έλληνες φιλόσοφοι ήταν οι πρώτοι που ασχολήθηκαν με την έννοια του κενού. Πιο συγκεκριμένα, η ύπαρξη του κενού επικρίθηκε ή και ακόμη απορρίφθηκε. Για παράδειγμα, ο Αριστοτέλης υποστήριζε ότι η ιδέα του κενού δεν έχει νόημα γιατί είναι άμεσα συνδεδεμένη με την ιδέα της κίνησης χωρίς αντίσταση (δηλ. κίνηση με άπειρη ταχύτητα). Παρόμοιες απόψεις υποστηρίχθηκαν για πολλά χρόνια από πολλούς γνωστούς διαλογιστές όπως ο Roger Bacon και ο Rene Descartes.

Ο Γαλιλαίος ήταν ο πρώτος που πειραματικά προσπάθησε να υπολογίσει τις δυνάμεις που απαιτούνται για την παραγωγή κενού, με την βοήθεια ενός εμβόλου σε ένα κύλινδρο. Ο συνεργάτης του Γαλιλαίου, Torricelli, ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε υδράργυρο αντί για νερό για τέτοια πειράματα, μειώνοντας έτσι τις διαστάσεις της απαιτούμενης συσκευής. Κατάφερε να δημιουργήσει κενό (P πολύ μικρή $\rightarrow 0$) γεμίζοντας ένα γυάλινο σωλήνα (κλειστό στο ένα άκρο) με υδράργυρο και βυθίζοντας το ανοικτό άκρο σε μια μικρή δεξαμενή υδραργύρου (Σχ. 3.1). Όπως παρατήρησε, η διάταξη αυτή, που ονομάζεται υδραργυρικό βαρόμετρο, καταγράφει την ατμοσφαιρική πίεση P_a κατευθείαν από το ύψος της στήλης του υδραργύρου (αφού $P \rightarrow 0$ στο χώρο πάνω από την στήλη του υδραργύρου).



Σχήμα 3.1: Υδραργυρικό βαρόμετρο [60].

Προς τιμή του Torricelli, η μονάδα μέτρησης για το κενό, δηλ. χιλιοστά στήλης υδραργύρου, ονομάστηκε torr. Επίσης ο διεθνής οργανισμός International Standards Organization, καθιέρωσε μια νέα μονάδα που καλείται Pascal προς τιμή του Blaise Pascal, ο οποίος συνεισέφερε στην θεμελίωση της φυσικής του κενού κάνοντας πολλά πειράματα και πολλές διαλέξεις για την ενημέρωση του κοινού όσον αφορά τα πειραματικά του αποτελέσματα. Επίσης ήταν από τους πρώτους που επινόησε το βαρόμετρο.

Οι αρχικές προσπάθειες για τη δημιουργία κενού έγιναν με την άντληση νερού από κλωβούς χρησιμοποιώντας μία ποικιλία από αντλίες νερού. Η αντλία νερού, που βρίσκει τις ρίζες της τουλάχιστον στην εποχή της αρχαίας Αλεξάνδρειας, χρησιμοποιήθηκε σε αρχαία Ρωμαϊκά ορυχεία. Πολλοί μηχανικοί του 16^{ου} αιώνα παρήγαγαν μερικό κενό 0.3 atm χωρίς να το γνωρίζουν, όταν προσπαθούσαν να αντλήσουν νερό από το υπέδαφος. Ο Otto Von Guericke (1602 – 1686), επιδεικνύοντας τα αποτελέσματα του στο Magdeburg (1654) δημιούργησε τόσο ικανοποιητικό κενό ανάμεσα σε δύο ημισφαίρια από χαλκό, έτσι ώστε δύο άλογα που είχαν προσδεθεί σε καθένα από αυτά τα ημισφαίρια δεν μπορούσαν να τα ξεχωρίσουν. Πολλά παρόμοια πειράματα είχαν γίνει και από τον Robert Boyle (1627 – 1691), ο οποίος δημιούργησε μια βελτιωμένη αντλία κενού.

Η τεχνική του κενού συνδέθηκε με πολλές νέες ενδιαφέρουσες ανακαλύψεις στην φυσική, όπως για παράδειγμα, τις ηλεκτρικές εκκενώσεις σε αέρια, τις ακτίνες X (1895) και την ύπαρξη των ηλεκτρονίων (1897). Στον εικοστό αιώνα η ανάπτυξη της επιστήμης και της τεχνολογίας του κενού έχει συνδεθεί με την φυσική υψηλών ενεργειών, την ατομική ενέργεια, την επίστρωση υλικών (με εφαρμογές στην οπτική και την μικροηλεκτρονική), καθώς επίσης και με την μεταλλουργία. Πολλές μοντέρνες συσκευές και εργαλεία δεν θα μπορούσαν ποτέ να κατασκευαστούν χωρίς τη χρήση του κενού. Παραδείγματα αποτελούν τα σύγχρονα μικροσκόπια, οι φασματογράφοι μάζας, και οι πολύ ευαίσθητοι ανιχνευτές διαρροής. Ακόμη και η επίσκεψη του ανθρώπου στο φεγγάρι δεν θα είχε επιτευχθεί χωρίς την ανάπτυξη της επιστήμης του κενού [60].

3.2 Εισαγωγή

Με τον όρο ‘κενό’ εννοούμε την ύπαρξη σε κάποιο χώρο πίεσης που είναι χαμηλότερη από την ατμοσφαιρική. Ο χώρος στον οποίο με κατάλληλο τρόπο έχουμε καταφέρει να κατεβάσουμε την πίεση και να την διατηρούμε σε τιμές χαμηλότερες από την ατμοσφαιρική αναφέρεται συνήθως ως θάλαμος κενού. Τα τελευταία τριάντα χρόνια η δημιουργία κενού παίζει σημαντικό ρόλο στην τεχνολογία και χρησιμοποιείται ευρύτατα από χημικούς, φυσικούς, βιολόγους και μηχανικούς που εργάζονται στην έρευνα και την βιομηχανική παραγωγή.

Η μονάδα μέτρησης της πίεσης στο διεθνές σύστημα (SI) είναι το Pascal ($1\text{Pa}=1\text{N}/\text{m}^2$). Στην πράξη συνήθως χρησιμοποιείται το mbar που δεν ανήκει στο SI. Σε πολλά εργαστήρια υπάρχουν ακόμη όργανα βαθμολογημένα σε torr. Η σχέση μεταξύ των διάφορων μονάδων πίεσης είναι :

$$100 \text{ Pa} = 1 \text{ mbar} = 0.76 \text{ torr}$$

Το εύρος των πιέσεων που μπορούν να επιτευχθούν στην πράξη σε θάλαμο κενού, που διατηρείται σε θερμοκρασία δωματίου, εκτείνεται σε 18 τουλάχιστον τάξεις μεγέθους και μπορεί να διαιρεθεί σε 5 περιοχές ανάλογα με τις αντίστοιχες εφαρμογές του κενού.

1. Χαμηλό κενό	Ατμοσφαιρική πίεση έως 1 mbar
2. Μέσο κενό	1 mbar έως 10^{-3} mbar
3. Υψηλό κενό	10^{-3} mbar έως 10^{-8} mbar
4. Υπέρυψηλό κενό	10^{-8} mbar έως 10^{-11} mbar
5. Άκρως υψηλό κενό	10^{-11} mbar έως 10^{-15} mbar

Χαμηλό κενό: Σ' αυτή την περιοχή η πίεση είναι ακόμη σημαντικό κλάσμα της ατμοσφαιρικής και η κύρια εφαρμογή του κενού είναι η εκμετάλλευση της δύναμης που εξασκείται από την ατμόσφαιρα. Παραδείγματα εφαρμογών του χαμηλού κενού είναι τα φρένα κενού και η απαερίωση υγρών.

Μέσο κενό: Υπάρχουν πολλές εφαρμογές σ' αυτή την περιοχή όπως η απλή ξήρανση, ξήρανση με ψύξη υπό κενό στη βιομηχανία τροφίμων και φαρμάκων και η απόσταξη υπό κενό στη χημική βιομηχανία.

Υψηλό κενό: Στις εφαρμογές του υψηλού κενού περιλαμβάνονται η παραγωγή ειδικών υλικών για μεταλλουργικές, ηλεκτρονικές, και αεροναυπηγικές βιομηχανίες, καθώς και για ορισμένες άλλες διαδικασίες, όπως συγκόλληση μετάλλων με ηλεκτρονική δέσμη. Στην τηλεόραση, τους σωλήνες εκκένωσης των αερίων, στην ηλεκτρονική μικροσκοπία και στους επιταχυντές σωματιδίων χρειάζεται υψηλό κενό, ενώ η πιο σημαντική ίσως διεργασία είναι η εξάχνωση λεπτών υμενίων για την μικροηλεκτρονική βιομηχανία.

Υπερυψηλό κενό: Η περιοχή αυτή έχει εφαρμογή στη διαστημική έρευνα και στη θερμοπυρηνική σύντηξη, όπου χρειάζονται συνθήκες υψηλής καθαρότητας. Επίσης όλες οι μελέτες επιφανειών γίνονται σε συνθήκες υπερυψηλού κενού.

Άκρως υψηλό κενό: Η επίτευξη εξαιρετικά χαμηλών πιέσεων, ιδιαίτερα κάτω από 10^{-13} mbar, έχει κυρίως ερευνητικό ενδιαφέρον για την τεχνολογία κενού. Όμως πιέσεις στο πάνω όριο της περιοχής αυτής αρχίζουν να έχουν εφαρμογές στην κατασκευή δομών χαμηλών διαστάσεων σε ολοκληρωμένα κυκλώματα, καθώς και στην παραγωγή πολύ λεπτών υπεραγωγίων υμενίων.

Πάντα σε συνάρτηση με τις πειραματικές συνθήκες, όπως ο όγκος του θαλάμου στο εσωτερικό του οποίου θέλουμε να δημιουργήσουμε το κενό, το ποσό του αερίου που αντλείται, καθώς και ο χρόνος της εκκένωσης, μπορούμε να επινοήσουμε ένα συνδυασμό από αντλίες για να εκκενώσουμε ένα θάλαμο φθάνοντας σε μία

επιθυμητή πίεση. Βάσει των χαρακτηριστικών άντλησης των διαφόρων αντλιών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλές διαφορετικές διατάξεις άντλησης, είτε σε σειρά είτε παράλληλα.

Φυσικά για να πετύχουμε το απαιτούμενο κενό δεν αρκεί απλώς να απομακρύνουμε μια σημαντική ποσότητα του αρχικού αέρα από το θάλαμο. Γιατί θα διαπιστώσουμε ότι όταν την απομακρύνουμε υπάρχουν συνεχείς πηγές που τροφοδοτούν αέριο στο χώρο και στην αντλία (διαρροή, εξάτμιση, απαερίωση και άλλες διαδικασίες που παράγουν αέρια). Το τελικό κενό που επιτυγχάνεται σε μόνιμη κατάσταση είναι το αποτέλεσμα μιας δυναμικής ισορροπίας μεταξύ του αερίου που παράγεται και της ικανότητας της αντλίας να το απομακρύνει από τον χώρο [60].

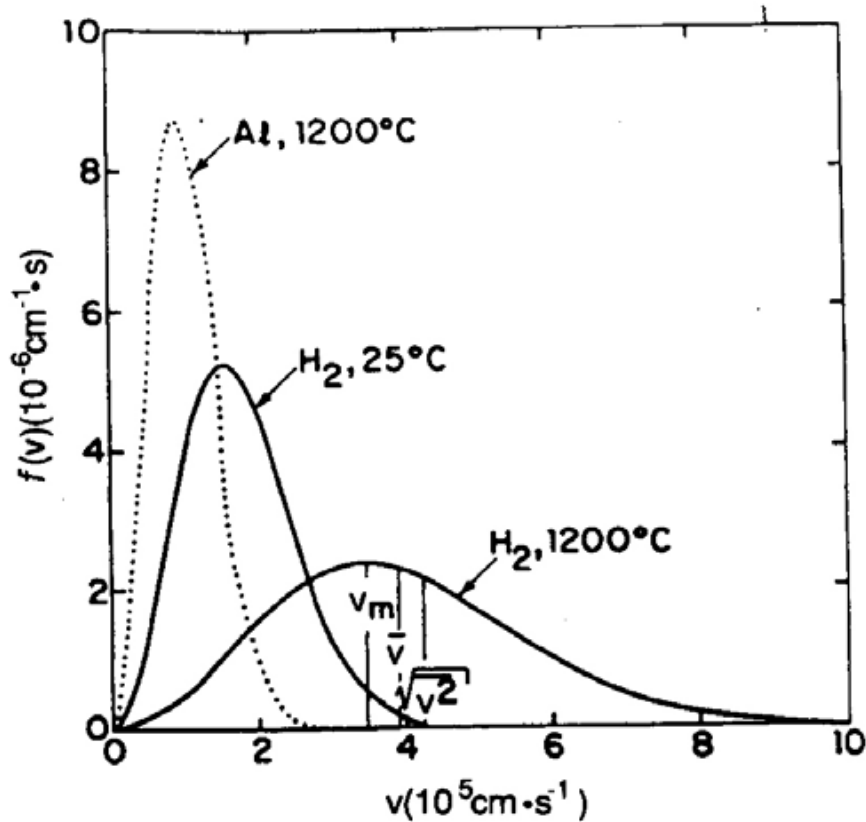
3.3 Κινητική θεωρία των αερίων

Το απλούστερο μοντέλο που μας βοηθά να καταλάβουμε πως σχετίζεται η καταστατική εξίσωση ενός ιδανικού αερίου με τους νόμους του Νεύτωνα είναι ως γνωστόν το κινητικό – μοριακό μοντέλο. Οι υποθέσεις του κινητικού – μοριακού μοντέλου είναι οι παρακάτω: α) Δοχείο με όγκο V περιέχει πολύ μεγάλο αριθμό N πανομοιότυπων μορίων, με μάζα m το καθένα. β) τα μόρια συμπεριφέρονται σαν υλικά σημεία. Το μέγεθος τους είναι μικρό σε σύγκριση με τη μέση απόσταση τους και με τις διαστάσεις του δοχείου και δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις (έλξεις και απώσεις) μεταξύ των ατόμων του αερίου. γ) Τα μόρια βρίσκονται σε συνεχή κίνηση σύμφωνα με τους νόμους του Νεύτωνα και υπάρχουν συχνές συγκρούσεις με τα τοιχώματα του δοχείου. Αυτές οι κρούσεις είναι τελείως ελαστικές. δ) Τα τοιχώματα του δοχείου θεωρούνται τελείως άκαμπτα με άπειρη μάζα και δεν μετακινούνται.

Οι παραπάνω συνθήκες ισχύουν ικανοποιητικά για ένα θάλαμο υψηλού κενού. Εκεί ο αριθμός των συγκρούσεων μεταξύ των ατόμων του αερίου είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον αριθμό των συγκρούσεων των ατόμων με τα τοιχώματα. Η ταχύτητα όλων των ατόμων να είναι ίδια. Αυτό προκύπτει από την κινητική θεωρία, που μας δίνει την πληροφορία ότι οι ταχύτητες των ατόμων του αερίου ακολουθούν την κατανομή Maxwell – Boltzmann:

$$f(v) = \frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{M}{2RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (3.1)$$

Το n είναι ο ανά γραμμομόριο, αριθμός μορίων αερίου με ταχύτητες στο διάστημα από v έως $v+dv$. Η Σχ. 3.1 μπορεί να γραφεί με την ίδια ακριβώς μορφή ανεξάρτητα, για κάθε μία από τις διανυσματικές συνιστώσες v_x, v_y, v_z . Η γραφική παράσταση φαίνεται παρακάτω στο Σχ. 3.2. Οι γνωστές από τη στατιστική μηχανική ταχύτητες v (μέση ταχύτητα), v_m (πιθανότερη ταχύτητα) και v_{rms} (ενεργός ταχύτητα) που έχουν τις τιμές $\sqrt{8RT/\pi M}$, $\sqrt{2RT/M}$ και $\sqrt{3RT/M}$, αντίστοιχα, σημειώνονται στο Σχ. 3.2. T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, M το μοριακό βάρος του αερίου και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.



Σχήμα 3.2: Κατανομές ταχυτήτων ατμών αλουμινίου και αερίου υδρογόνου [60].

Μια ακόμα σημαντική σχέση, είναι αυτή που δίνει την πίεση που ασκούν τα μόρια του αερίου στα τοιχώματα του δοχείου (θαλάμου) που τα περιέχει και προκύπτει από το νόμο των ιδανικών αερίων:

$$P = \frac{nMv^{-2}}{3N_A} = \frac{nRT}{N_A} \quad (3.2)$$

όπου N_A είναι ο αριθμός του Avogadro. Η πίεση συνδέεται με τη μέση ελεύθερη διαδρομή με την πολύ απλή σχέση:

$$\lambda_{mfp} = 5 \times 10^{-3} / P \quad (3.3)$$

Ένα μέτρο της συχνότητας με την οποία τα μόρια προσκρούουν σε μία οποιαδήποτε επιφάνεια, είναι η ροή πρόσκρουσης $\Phi = \int_0^\infty V_x dn_x$. Με τη βοήθεια της Σχ. 3.1 και της μέσης ταχύτητας, μπορούμε να σχετίσουμε τον νόμο των ιδανικών αερίων με τη ροή πρόσκρουσης μέσω της σχέσης:

$$\frac{\Phi}{N_A} = \frac{P}{(2\pi MRT)^{1/2}} \text{ moles/cm}^2\text{sec} \quad (3.4)$$

Μια χρήσιμη μορφή της Σχ. 3.4, όταν η πίεση μετράται σε torr, δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi = 3,513 \times 10^{22} P / (MT)^2 \quad (3.5)$$

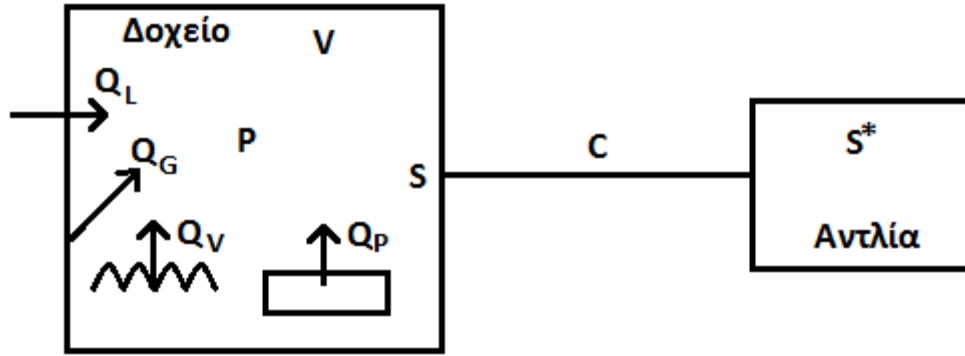
Ένα δεύτερο πρόβλημα είναι αυτό που αφορά στον υπολογισμό του χρόνου που χρειάζεται για να καλυφθεί πλήρως μια επιφάνεια από ένα μονοατομικό επίπεδο αερίου. Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό ζήτημα στην προσπάθεια απόθεσης λεπτών υμενίων σε συνθήκες υπερυψηλού κενού, αλλά και σε πειράματα μελέτης προσρόφησης αερίων από επιφάνειες, μόλυνσης καθαρών επιφανειών από αέρια, κτλ. Προφανώς ο χρόνος αυτός t_c θα είναι αντίστροφος της ροής πρόσκρουσης Φ . Έτσι, αν αναλογιστούμε ότι για πλήρη κάλυψη μιας επιφάνειας χρειάζονται περίπου 10^{15} άτομα/cm³, με τη βοήθεια της Εξ. 3.5, καταλήγουμε στη σχέση:

$$t_c = \frac{10^{15}}{3.513 \times 10^{22}} \frac{(MT)^2}{P} = \frac{2.85 \times 10^{-8}}{P} (MT)^{1/2} \quad (3.6)$$

όπου η πίεση μετράται σε torr. Στον ατμοσφαιρικό αέρα και σε θερμοκρασία δωματίου, ο χρόνος αυτός είναι της τάξης των μερικών nsec. Αντιθέτως, σε υπερυψηλό κενό 10^{-10} torr, χρειάζονται αρκετές ώρες για την ίδια διαδικασία. Η έκθεση επιφανειών σε αέρια, μετράται σε μονάδες *Langmuir* (L), όπου $1 L = 10^{-6}$ torr·sec. Προφανώς, σε πίεση 10^{-6} torr, μια επιφάνεια καλύπτεται από ένα μονοατομικό επίπεδο αερίου σε χρόνο 1 sec, υπό την προϋπόθεση ότι ο συντελεστής προσρόφησης μορίων αερίου στην επιφάνεια ισούται με 1 (δηλ. όσα άτομα προσπίπτουν στην επιφάνεια μένουν προσκολλημένα σε αυτή) [61].

3.4 Η διαδικασία της άντλησης

Για να δημιουργήσουμε κενό σε ένα θάλαμο κενού, πρέπει να ελαττώσουμε την πίεση του αερίου σε μια τιμή ικανοποιητική για την συγκεκριμένη εφαρμογή. Η αντλία ή διώχνει το αέριο στην ατμόσφαιρα ή το αποθηκεύει σε συμπυκνωμένη κατάσταση. Πολλές φορές από τις αντλίες ξαναγυρίζει μέρος του αερίου στο χώρο, γι' αυτό συχνά χρησιμοποιούνται κρυοπαγίδες μεταξύ των αντλιών και του θαλάμου. Για να επιτύχουμε το απαιτούμενο κενό δεν αρκεί απλώς να απομακρύνουμε μία σημαντική ποσότητα του αρχικού αέρα από το θάλαμο, γιατί θα διαπιστώσουμε ότι υπάρχουν πηγές που τροφοδοτούν συνεχώς με αέριο το θάλαμο και την αντλία. Το τελικό κενό που δημιουργείται σε μόνιμη κατάσταση είναι το αποτέλεσμα μιας δυναμικής ισορροπίας μεταξύ της παραγωγής αερίου και της ικανότητας της αντλίας να το απομακρύνει από τον χώρο. Ας περιγράψουμε τις πηγές παραγωγής αερίων που φαίνονται στο Σχ. 3.3.



Σχήμα 3.3: Η διαδικασία της άντλησης [60].

Διαρροή, Q_L : Μπορεί να υπάρχουν ανεπιθύμητες διαρροές από τον έξω χώρο διαμέσου μικροσκοπικών οπών, κυρίως σε συγκολλήσεις στα τοιχώματα του θαλάμου, ή εσωτερικές 'διαρροές' είτε από τις αντλίες είτε από αέριο που έχει παγιδευτεί σε μικροπορώδεις περιοχές από όπου απελευθερώνεται με αργό ρυθμό όταν βρεθεί σε κενό.

Εξάτμιση, Q_V : Πολλές φορές υπάρχουν αναγκαστικά μέσα στον θάλαμο υλικά που εμφανίζουν μεγάλη τάση ατμών, όπως υδρατμοί ή οργανικές ουσίες από υλικά που δεν έχουν ξηρανθεί προσεκτικά. Χρειάζεται μεγάλη προσοχή στον τρόπο που χειρίζεται κανείς υλικά που τοποθετούνται σε υψηλό και υπερυψηλό κενό, γιατί ακόμη και αποτυπώματα των δακτύλων μπορεί να αφήσουν οργανικές επικαθίσεις.

Απαερίωση, Q_G : Απαερίωση είναι η συνεχής απελευθέρωση αερίου από την εσωτερική επιφάνεια των τοιχωμάτων του θαλάμου και από τις επιφάνειες άλλων εξαρτημάτων που υπάρχουν στο εσωτερικό του θαλάμου. Είναι η κύρια πηγή παραγωγής αερίων που περιορίζει το τελικό κενό που μπορεί να επιτευχθεί, ιδιαίτερα στην περιοχή του υπερυψηλού κενού.

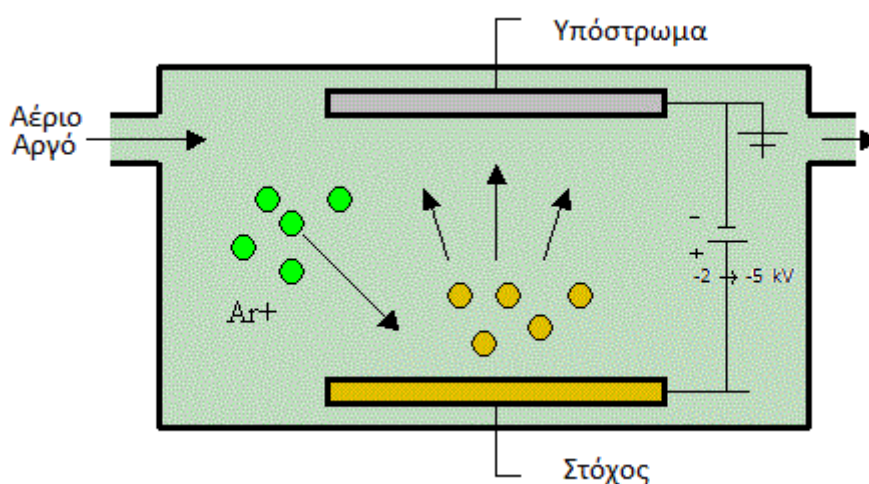
Άλλες διαδικασίες που παράγουν αέρια, Q_P : Πολλές διαδικασίες που γίνονται στο κενό προκαλούν απελευθέρωση αερίων, όπως για παράδειγμα, η θέρμανση μετάλλων για την απομάκρυνση αερίων που υπάρχουν στο εσωτερικό τους. Είναι επίσης δυνατόν να έχουμε για κάποιο συγκεκριμένο σκοπό είσοδο αερίων στο θάλαμο με ελεγχόμενη διαρροή κάποιου αερίου από το εξωτερικό του θαλάμου μέσω ειδικής βαλβίδας διαρροής [60].

4 Απόθεση υμενίων με καθοδική ιοντοβολή (sputtering)

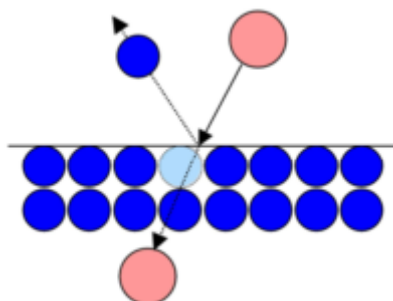
4.1 Εισαγωγή

Η τεχνική της καθοδικής ιοντοβολής (sputtering) αποτελεί μια δημοφιλή και συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδο για την παρασκευή λεπτών υμενίων, αλλά και επιστρωμάτων (coatings) με σχετικά μεγάλο πάχος. Είναι μια απλή και ευκόλως προσαρμόσιμη μέθοδος με αρκετά ευρεία εφαρμογή στην παρασκευή μαγνητικών, ημιαγωγικών και φωτοβολταϊκών υλικών. Υλικά με υψηλό σημείο τήξης, όπως τα κεραμικά και άλλα δύστηκτα υλικά τα οποία δύσκολα εναποτίθενται με την τεχνική της εξάχνωσης, μπορούν εύκολα να εναποτεθούν με την τεχνική της ιοντοβολής [62].

Κατά την ιοντοβολή, η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (π.χ. επιταχυνόμενα ιόντα), με αποτέλεσμα τα άτομα της επιφάνειας του στερεού να οπισθοσκεδάζονται λόγω των κρούσεων με τα προσπίπτοντα ιόντα. (Σχ. 4.1, 4.2).



Σχήμα 4.1: Σχηματικά η διαδικασία εναπόθεσης με ιοντοβολή [63].

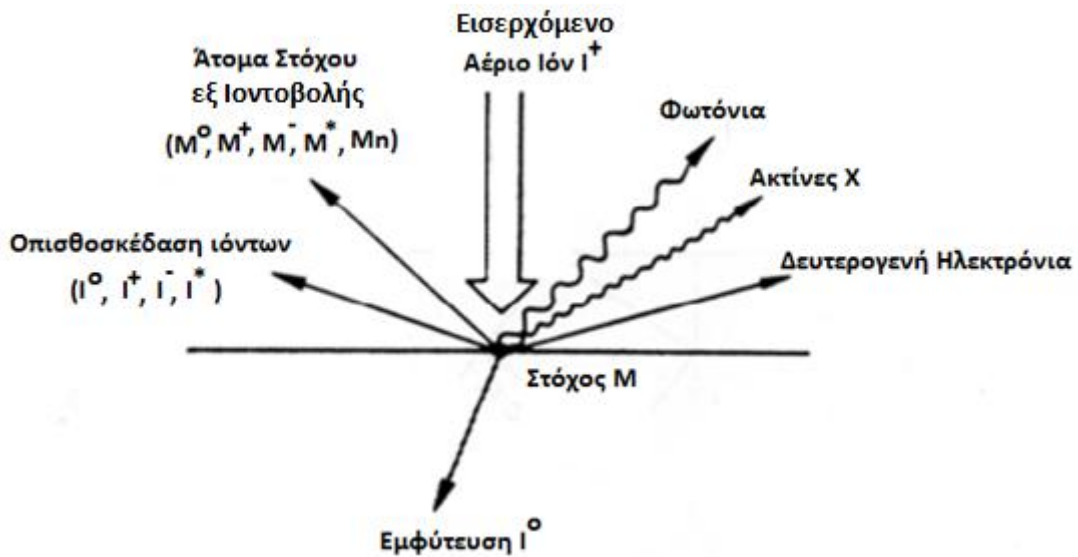


Σχήμα 4.2: Η αποκόλληση ενός ατόμου από την σύγκρουση με ένα άτομο αργού του πλάσματος [63].

Στον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος, δημιουργείται πλάσμα αδρανούς υλικού (συνήθως αργού), το οποίο καθώς συγκρούεται με το στόχο, αποκολλά μόριά του που τελικώς επικάθονται επάνω στο υπόστρωμα. Το σύστημα βρίσκεται μέσα σε θάλαμο κενού, εντός του οποίου διοχετεύεται το αέριο. Ύστερα από εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων (της τάξεως των kV), προξενείται ηλεκτρική εκκένωση (αέριο φορτισμένων σωματιδίων) στο αέριο και δημιουργείται το πλάσμα (δηλ. αέριο που περιέχει ηλεκτρόνια καθώς και θετικά και αρνητικά ιόντα), το οποίο διατηρείται πάνω από το στόχο. Ο στόχος διατηρείται σε μια αρνητική τάση μερικών εκατοντάδων Volts, δηλαδή αποτελεί μια κάθοδο, οπότε και βομβαρδίζεται από τα θετικά ιόντα των αερίων που αποτελούν το πλάσμα. Έτσι, άτομα του στόχου αποκτούν μεγάλη ενέργεια και αποσπώνται από το στόχο είτε αυτούσια είτε υπό μορφή ενώσεως με το αέριο του πλάσματος. Μερικά από αυτά ξανααγυρνάνε στο στόχο, άλλα αποτίθενται στις εσωτερικές επιφάνειες του θαλάμου κενού και άλλα στη πορεία τους συναντούν το υπόστρωμα, όπου συμπυκνώνονται και σχηματίζουν ένα λεπτό υμένιο. Η όλη διαδικασία (καθοδική ιοντοβολή) μπορεί να συγκριθεί με μια λεπτόκοκκη αμμοθύελλα, όπου η ορμή των σωματιδίων άμμου είναι καθοριστικότερη ποσότητα από την ίδια τους την ενέργεια. Στις περισσότερες περιπτώσεις για την παραγωγή πλάσματος χρησιμοποιείται το ευγενές αέριο Αργό, διότι τα άτομά του είναι το ίδιο μεγάλα με τα άτομα των συνηθισμένων μετάλλων και επιπλέον υπάρχει διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες. Επίσης, δεν σχηματίζει ανεπιθύμητες ενώσεις στη επιφάνεια του στόχου επειδή είναι ευγενές αέριο. Όταν τα ιόντα Αργού προσκρούουν στην επιφάνεια του στόχου, ουδετεροποιούνται προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια και μερικά 'θάβονται' στην επιφάνεια του στόχου, ενώ τα περισσότερα εξοστρακίζονται προς τα πίσω, όπου και επαναϊονίζονται με αποτέλεσμα η όλη διαδικασία να είναι αυτοσυντηρούμενη.

Καθώς ο στόχος βομβαρδίζεται με ιόντα, λαμβάνουν χώρα οι εξής διαδικασίες (Σχ. 4.3):

- Απελευθέρωση ουδετέρων ατόμων
- Ουδετεροποίηση και οπισθοσκέδαση των προσπιπτόντων ιόντων (backscattered particles)
- Εκπομπή ακτινών X (X-ray emission)
- Παραγωγή – γένεση φωτονίων (photon generation)
- Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electron emission)
- Διασκορπισμός των ατόμων του αερίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του στόχου (gas desorption)



Σχήμα 4.3: Αλληλεπιδράσεις ιόντων – υλικών στόχων [63].

Στο βομβαρδισμένο στόχο (υλικό) μπορούν να συμβούν τα ακόλουθα φαινόμενα:

- Αμορφοποίηση του στόχου
- Εμφύτευση του ιόντος
- Ενώσεις στοιχείων
- Δημιουργία διαδοχικών κρούσεων
- Τοπική θέρμανση
- Σημειακές ατέλειες
- Διάδοση κρουστικών κυμάτων

Η καθοδική ιοντοβολή (εφεξής: sputtering), χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον καθαρισμό επιφανειών και την αφαίρεση υλικού από ένα στερεό σώμα (etching), στην εναπόθεση λεπτών υμενίων, στην ανάλυση επιφανειών και επιφανειακών στρώσεων, και σε τεχνικές με πηγές ιόντων. Οι τεχνικές sputtering είναι από τις πιο γνωστές και διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης. Αυτό οφείλεται στην απλότητα των φυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα και στην ευκολία χρήσης, προσαρμογής και τροποποίησης αυτών των τεχνικών. Οι τεχνικές sputtering χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή ημιαγωγών, ημιαγωγικών και φωτοβολταϊκών διατάξεων καθώς και σε διάφορες άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Υλικά με υψηλό σημείο τήξης όπως κεραμικά, πυρίμαχα μέταλλα, τα οποία είναι δύσκολο να εναποτεθούν με τεχνικές εξάχνωσης, μπορούν να εναποτεθούν με την τεχνική sputtering. Οι τεχνικές sputtering εκτείνονται από το απλό DC discharge sputtering που περιορίζεται στο sputtering των αγώγιμων στόχων, στο RF sputtering, όπου οποιοσδήποτε στόχος ανεξάρτητα από την αγωγιμότητά του μπορεί να εναποτεθεί, μέχρι και την πιο εξεζητημένη τεχνική του ion beam sputtering, που είναι μια πολύ καλά ελεγχόμενη διαδικασία εναπόθεσης υλικών. Ένα μειονέκτημα της τεχνικής sputtering είναι ότι απαιτείται συγκεκριμένη διαμόρφωση του συστήματος εναπόθεσης για ορισμένα υλικά στόχου, ενώ οι υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης που επιτυγχάνονται με τη χρήση του

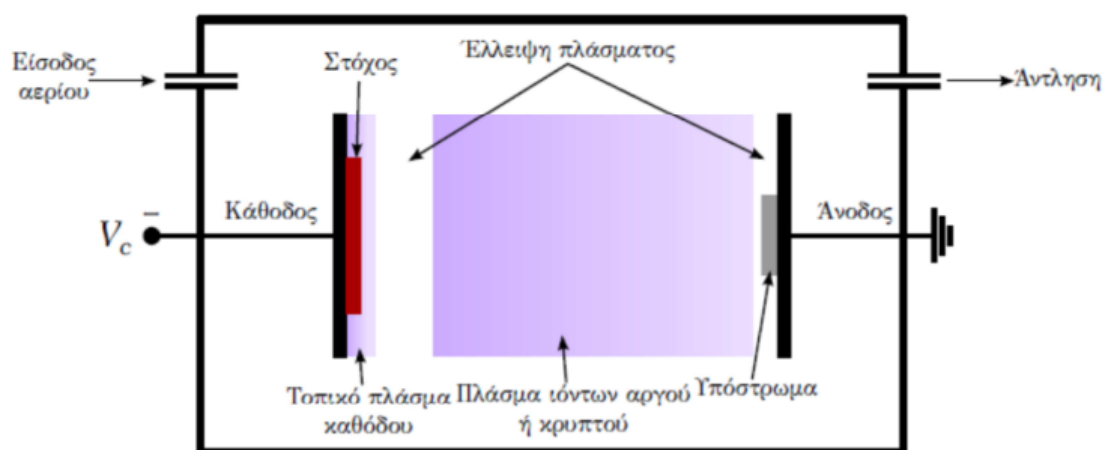
magnetron sputtering, σε ορισμένες περιπτώσεις αναιρούνται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση του πλάσματος δημιουργείται σε μια περιορισμένη περιοχή της συνολικής επιφάνειας του στόχου στην οποία εντοπίζεται η αλληλεπίδραση του μαγνητικού και του ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό ενός κρατήρα στο στόχο, καθώς όλο και περισσότερο υλικό απομακρύνεται από αυτή την συγκεκριμένη περιοχή. Γενικά, σε ένα συμβατικό σύστημα magnetron sputtering, αναμένεται να εναποτεθεί μόνο το 25 – 30% του συνολικού υλικού του στόχου. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος χρησιμοποιείται συνήθως η περιστροφή του στόχου ή η εφαρμογή κατάλληλου μαγνητικού πεδίου με γραμμές όσο το δυνατόν πιο παράλληλες προς την επιφάνεια του στόχου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για την εναπόθεση μονωτικών υλικών απαιτείται η εφαρμογή μιας RF τάσης στο στόχο, περιορίζοντας την χρήση του DC sputtering στα αγώγιμα και μόνον υλικά. Αντιθέτως, η εναπόθεση με δέσμες ιόντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε αγώγιμα και σε μη – αγώγιμα υλικά, όμως απαιτείται ουδετεροποίηση της δέσμης, γιατί το φορτίο που δύναται να αναπυχθεί στην επιφάνεια του στόχου είναι δυνατό να μειώσει ή ακόμη και να σταματήσει την διαδικασία της εναπόθεσης.

4.2 Συστήματα ιοντοβολής

Υπάρχει μία μεγάλη ποικιλία τρόπων και συστημάτων εναπόθεσης που βασίζονται στο sputtering. Σε αυτό το τμήμα θα σταθούμε στα τρία βασικά συστήματα. Το DC sputtering, το RF sputtering και το magnetron sputtering.

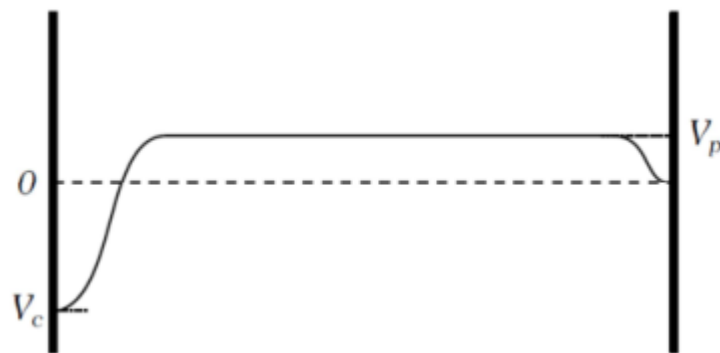
4.2.1 DC sputtering

Το DC sputtering είναι η απλούστερη μορφή εκ των τριών συστημάτων. Στο Σχ. 4.4 μπορούμε να δούμε μια σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας ενός τέτοιου συστήματος.



Σχήμα 4.4: Η αρχή λειτουργίας του DC Sputtering [63].

Ένα αδρανές αέριο, όπως το αργό, τοποθετείται μέσα στο θάλαμο που βρίσκεται ο στόχος. Κατόπιν, μια υψηλή τάση εφαρμόζεται ανάμεσα στην κάθοδο και την άνοδο και δημιουργείται πλάσμα λόγω ιοντισμού των ιόντων του αερίου. Το πλάσμα περιέχει τόσο ουδέτερα άτομα αερίου όσο και ίσες ποσότητες κατιόντων αργού και ελεύθερων ηλεκτρονίων. Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου τοποθετείται ο στόχος του υλικού προς εναπόθεση, ενώ στην άνοδο τοποθετείται το υπόστρωμα στο οποίο θέλουμε να γίνει η εναπόθεση. Τα θετικά ιόντα του πλάσματος επιταχύνονται προς το αρνητικά πολωμένο ηλεκτρόδιο. Η τάση η οποία εφαρμόζεται στην άνοδο μπορεί να φέρει τα ιόντα να έχουν ταχύτητες ακόμα και αρκετές χιλιάδες eV, καθώς προσπίπτουν στον στόχο. Καθώς λοιπόν προσπίπτουν στο στόχο εξάγουν άτομα του στόχου τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να κινηθούν μέσα στο πλάσμα και να συμπυκνωθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Είναι προφανές ότι λόγω της φύσης της διαδικασίας, επιβάλλεται ότι το υλικό του στόχου πρέπει να είναι αγωγίμο. Για την περίπτωση μη αγωγίμων υλικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί η διάταξη του RF sputtering. Η φυσική του πλάσματος που αναπτύσσεται είναι αρκετά ενδιαφέρουσα και παράλληλα αρκετά εκτενής ώστε να αναφερθούμε εδώ, καθώς περιλαμβάνει μια πλειάδα αντιδράσεων οι οποίες συμβαίνουν όπως ιοντισμούς, διεγέρσεις ατόμων, πρόσληψη ηλεκτρονίων, μεταφορά φορτίου, ελαστικές και ανελαστικές σκεδάσεις κλπ. Αυτό που έχει, ενδεχομένως, περισσότερο ενδιαφέρον να δούμε είναι η ανομοιομορφία της κατανομής του πλάσματος που αναπτύσσεται στο θάλαμο. Όπως μπορούμε να δούμε και στο Σχ. 4.5, η κατανομή του πλάσματος δεν είναι συνεχής όπως ενδεχομένως θα περίμενε κανείς, αλλά εμφανίζει δύο σκοτεινές περιοχές, μία κοντά στην άνοδο και μία κοντά στην κάθοδο.



Σχήμα 4.5: Η κατανομή του δυναμικού μέσα στο θάλαμο [63].

Η έλλειψη πλάσματος κοντά στην περιοχή του αρνητικού ηλεκτροδίου καλείται σκοτεινή περιοχή Crookes και έχει έκταση από 100 μm ως 10 mm. Η άλλη σκοτεινή περιοχή που σχηματίζεται κοντά στην άνοδο καλείται σκοτεινή περιοχή Faraday και έχει σημαντικά μικρότερη έκταση, ούτως ώστε να επηρεάσει την εναπόθεση. Κλείνοντας αυτή την παράγραφο, πρέπει να αναφέρουμε ότι δύο παράγοντες καθορίζουν την ομοιομορφία και το ρυθμό της εναπόθεσης. Ο πρώτος είναι η γωνιακή κατανομή των ιόντων αργού που προσπίπτουν στον στόχο. Αν το εύρος των γωνιών είναι μεγάλο, τότε η διαδικασία είναι ισοτροπική και άτομα του στόχου αποκολλώνται από ένα μεγάλο τμήμα αυτού. Σε άλλη περίπτωση η πρόσκρουση είναι

πιο σημειακή, κάτι το οποίο μας φέρνει στον δεύτερο παράγοντα, δηλαδή τα σημεία από τα οποία γίνεται η αφαίρεση των ατόμων του στόχου. Αν μιλάμε για ένα μόνο σημείο (στην περίπτωση μικρής γωνιακής κατανομής) τότε τα εξαγόμενα άτομα θα κατευθύνονται ομοιόμορφα προς όλες τις γωνίες. Αυτό ενδεχομένως θα προκαλέσει ελλiptή κάλυψη του υποστρώματος μακριά από το κέντρο του δείγματος. Σε διαφορετική περίπτωση, όπου η αφαίρεση των ατόμων γίνεται από πολλά σημεία του στόχου, η κάλυψη θα είναι πιο εκτενής, αλλά υπάρχει περίπτωση υπερκάλυψης πολλών σημείων του υποστρώματος.

4.2.2 RF sputtering

Βελτίωση της προηγούμενης τεχνικής, κυρίως ως προς τη δυνατότητα εναπόθεσης υλικών που δεν είναι αγώγιμα, αποτελεί το RF sputtering. Για την παραγωγή νανοσωματιδίων και λεπτών υμενίων από μονωτικά υλικά με τη χρήση του DC sputtering απαιτούνται απαγορευτικά μεγάλες τάσεις ($> 10^9$ V) και μάλιστα με πολύ μικρή προβλεπόμενη απόδοση. Η λογική πίσω από αυτή την τεχνική βρίσκεται στην εφαρμογή ενός μικρού εναλλασσόμενου σήματος στα ηλεκτρόδια. Σε συχνότητες κάτω των 50 kHz τα ιόντα είναι αρκετά ευκίνητα και τα φαινόμενα του DC sputtering υπερτερούν. Σε μεγαλύτερες συχνότητες τα ηλεκτρόνια θα αρχίσουν να ταλαντώνονται υπό την επίδραση του εναλλασσόμενου πεδίου στην περιοχή του πλάσματος και θα έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να ιονίσουν τα άτομα του πλάσματος κοντά στον στόχο επιταχύνοντας έτσι τη διαδικασία. Η συχνότητα η οποία χρησιμοποιείται για αυτές τις διεργασίες είναι τα 13.56 MHz. Οι τάσεις RF μπορούν να συζευχθούν χωρητικά ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, ενώ η συσσώρευση θετικού φορτίου αναιρείται από τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων στον στόχο. Εξαιτίας τις συσσώρευσης ηλεκτρονίων τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο, εγγυάται ότι τα δύο ηλεκτρόδια θα είναι μονίμως πολωμένα. Τέλος, θα αναφέρουμε ότι λόγω της διαφορετικής κινητικότητας των ιόντων από τα ηλεκτρόνια (τα τελευταία είναι πιο δραστήρια), ένα θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο θα τραβάει προς το μέρος του περισσότερο ρεύμα από τα ηλεκτρόνια από ότι ένα αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο θα τραβάει από τα ιόντα. Για αυτόν τον λόγο η εκκένωση του πλάσματος είναι ασύμμετρη. Λόγω αυτής της ασυμμετρίας τα δυναμικά στα δύο ηλεκτρόδια θα εξαρτώνται από τις επιφάνειές τους [63].

4.2.3 Magnetron sputtering

Η τελευταία μέθοδος που θα δούμε, αποτελεί παραλλαγή της μεθόδου του DC sputtering. Το magnetron έρχεται να δώσει λύση στην χαμηλή απόδοση του DC, καθώς στην περίπτωση εκείνη τα περισσότερα ηλεκτρόνια χάνουν την ενέργειά τους προτού ιονίσουν τα άτομα του αερίου. Στην περίπτωση του magnetron, ισχυροί μαγνήτες στην περιοχή του στόχου χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μαγνητικού πεδίου σε γωνία με το ηλεκτρικό, που δημιουργείται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια λόγω της DC τάσης. Όταν ένα μαγνητικό πεδίο, \mathbf{B} , υπερτίθεται στο ηλεκτρικό πεδίο, \mathbf{E} , η δύναμη Lorentz που δέχονται τα ηλεκτρόνια, φορτίου q , μάζας m και ταχύτητας v θα είναι:

$$F = \frac{mdv}{dt} = -q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (4.1)$$

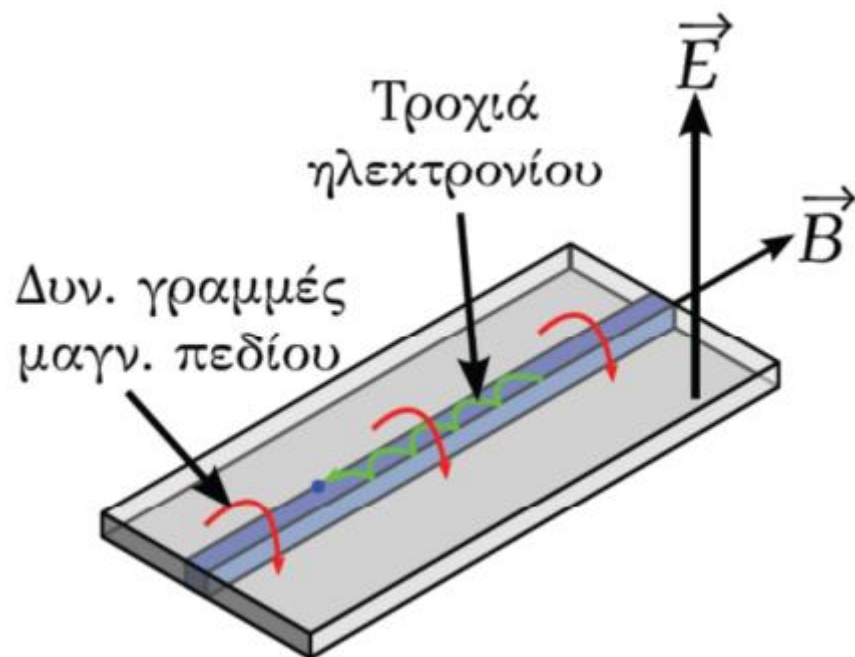
και έστω θ η γωνία που σχηματίζουν τα διανύσματα των δύο πεδίων μεταξύ τους. Αν η γωνία είναι μηδέν (δηλ. $E \parallel B$) και τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται κάθετα στην επιφάνεια του στόχου και παράλληλα στα δύο πεδία, τότε ο όρος $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ εξαφανίζεται, καθώς τα ηλεκτρόνια επηρεάζονται μόνο από το ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο τα επιταχύνει προς την άνοδο. Εν συνεχεία, ας θεωρήσουμε την ύπαρξη μόνο μαγνητικού πεδίου, με διεύθυνση παράλληλη προς την κάθετο που συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια. Αν ένα ηλεκτρόνιο φύγει από την κάθοδο με ταχύτητα μέτρου v και γωνία θ σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο, τότε θα δεχθεί δύναμη $qvB \cdot \sin\theta$ στη διεύθυνση που είναι παράλληλη με το πεδίο και κατ' επέκταση θα τραπεί σε ελικοειδή τροχιά, η ακτίνα της οποίας θα προσδιοριστεί από την ισορροπία της κεντρομόλου δύναμης, $m(v \cdot \sin\theta)^2/r$, με τη δύναμη Lorentz. Αν δεν υπήρχε το μαγνητικό πεδίο, τότε ηλεκτρόνια εκτός του κεντρικού άξονα (δηλαδή με ταχύτητες τέτοιες ώστε $\theta \neq 0$), θα έφευγαν από τον χώρο της εκκένωσης και θα χάνονταν στα τοιχώματα του θαλάμου. Με αυτόν τον τρόπο τα ηλεκτρόνια παραμένουν καθηλωμένα κοντά στην κάθοδο. Στην περίπτωση που έχουμε και ηλεκτρικό πεδίο, αντίρροπο του μαγνητικού, η κίνηση παραμένει ελικοειδής, αλλά λόγω της επιτάχυνσης εξ αιτίας του ηλεκτρικού πεδίου, το βήμα της έλικας αυξάνει με το χρόνο. Σε κάθε περίπτωση το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το ηλεκτρόνιο βρίσκεται κοντά στην κάθοδο, παρατείνεται και συνεπώς αυξάνεται η πιθανότητα να συγκρουστεί με κάποιο άτομο του αερίου. Σε πραγματικές εφαρμογές βέβαια, οι διευθύνσεις των δύο πεδίων είναι κάθετες μεταξύ τους, δηλαδή το ηλεκτρικό πεδίο είναι κάθετο στον στόχο και το μαγνητικό παράλληλο σε αυτόν. Αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας έναν μαγνήτη σε μορφή δακτυλίου ή πλαισίου κάτω από τον στόχο, ούτως ώστε οι μαγνητικές δυναμικές γραμμές να ξεκινάνε κάθετα στο στόχο, στη συνέχεια να κάμπτονται παράλληλα σε αυτόν και τέλος, να επιστρέφουν κάθετα σε αυτόν. Συνεπώς τα ηλεκτρόνια που φεύγουν από την κάθοδο επιταχύνονται προς την άνοδο κάνοντας μια ελικοειδή κίνηση αλλά όταν συναντούν το παράλληλο μαγνητικό πεδίο, η τροχιά τους κάμπτεται, αναγκάζοντάς τα να επιστρέψουν προς τον στόχο, κατά αντιστοιχία με την αρχή του *electron gun*. Αν x και y οι συνιστώσες των θέσεων του ηλεκτρονίου και επίσης $\omega_c = qB/m$ η κυκλοτρονική συχνότητα, τότε μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το ηλεκτρόνιο θα πραγματοποιεί μια κυκλοειδή κίνηση κοντά στην περιοχή που βρίσκεται ο μαγνήτης (βλ. Σχ. 4.6). Οι εξισώσεις αυτής της κυκλοειδούς κίνησης μπορούν να αποδειχθούν ότι είναι:

$$x = \frac{Et}{B} \left(1 - \frac{\sin\omega_c t}{\omega_c t}\right) \quad (4.2)$$

$$y = \frac{qE}{m\omega_c^2} (1 - \cos\omega_c t) \quad (4.3)$$

Η μεγάλη επιτυχία του magnetron, ανάγεται στο γεγονός ότι ένα πολύ μεγάλο ποσοστό των ηλεκτρονίων αξιοποιείται για τον ιονισμό των ατόμων του αερίου. Έτσι

σε έναν συνήθη κύκλο εναπόθεσης, αρχικά, ηλεκτρόνια της καθόδου παγιδεύονται στο μαγνητικό πεδίο. Κατόπιν συγκρούονται με ένα άτομο του αερίου του πλάσματος το οποίο ιοντίζουν. Αυτό με τη σειρά του, λόγω της κρούσης, κινείται προς τον στόχο στην κάθοδο, στον οποίον προσκρούει και αφαιρεί μερικά άτομα από την επιφάνειά του. Στη συνέχεια, το ιόν του αερίου συγκρούεται ξανά με τα προηγούμενα ηλεκτρόνια που έχουν μαζευτεί στην περιοχή του πεδίου και παραλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο ώστε να γίνει ηλεκτρικά ουδέτερο. Μετά συγκρούεται και πάλι με τα άφθονα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στην κάθοδο και η διαδικασία συνεχίζει κατά τα γνωστά. Με αυτόν τον τρόπο, το magnetron μπορεί να δώσει λεπτά υμένια από ελαφριά μέταλλα με ρυθμούς ταχύτερους και από $1 \mu\text{m}/\text{min}$, δηλαδή ρυθμούς που είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτεροι από τους συνήθεις ρυθμούς του DC ή του RF sputtering [69].



Σχήμα 4.6: Η παγίδευση των ηλεκτρονίων σε ένα επίπεδο magnetron [69].

5 Πειραματικές διατάξεις χαρακτηρισμού των δειγμάτων

5.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με το θεωρητικό υπόβαθρο και περιγράψουμε τις αρχές λειτουργίας των χρησιμοποιούμενων πειραματικών διατάξεων για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων μας. Οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας είναι:

- Περίθλαση Ακτίνων X (XRD) με χρήση του περιθλασίμετρου D 500 της SIEMENS
- Σαρωτική Μικροσκοπία Δειγματολήπτη (SPM) και πιο συγκεκριμένα Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)
- Σύστημα Μετρήσεων Φυσικών Ιδιοτήτων (Physical Property Measuring System – PPMS) για μέτρηση ειδικής αντίστασης

5.2 Ανάλυση κρυσταλλικών δομών με περίθλαση ακτίνων X (XRD)

5.2.1 Θεμελιώδεις αρχές

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, που παράγεται από την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Η περιοχή μηκών κύματος των ακτίνων X είναι 10^{-5} έως 100 \AA , αν και η συνήθης φασματομετρία ακτίνων X περιορίζεται στην περιοχή 0.1 έως 25 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$).

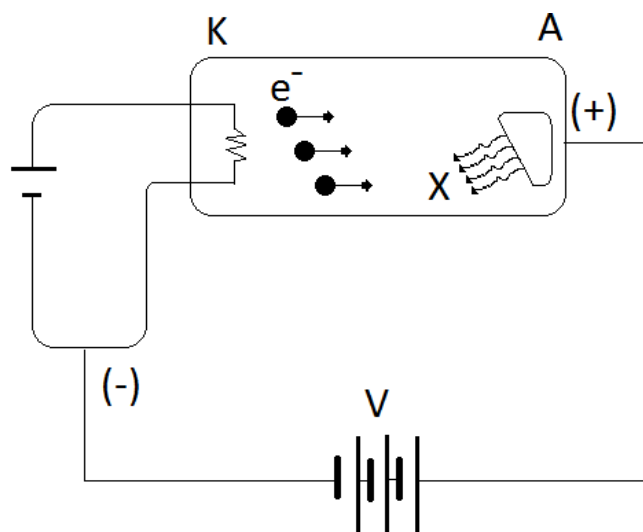
5.2.2 Εκπομπή ακτίνων X

Οι ακτίνες X λαμβάνονται για αναλυτικούς σκοπούς με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους: (1) με βομβαρδισμό ενός μεταλλικού στόχου με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, (2) με έκθεση μιας ουσίας σε πρωτογενή δέσμη ακτίνων X, ώστε να παραχθεί δευτερογενής δέσμη φθορισμού ακτίνων X, (3) με χρήση ραδιενεργού πηγής της οποίας ο μηχανισμός διάσπασης δημιουργεί εκπομπή ακτίνων X και (4) από πηγές ακτινοβολίας συγχροτρονίου. Οι πηγές ακτίνων X μπορεί να εκπέμπουν συνεχή ή γραμμικά φάσματα.

Αναλυτικότερα για την περίπτωση (1), οι ακτίνες X παράγονται όταν υψηλής ενέργειας φορτισμένα σωματίδια (π.χ. επιταχυνόμενα από δυναμικό ηλεκτρόνια) σε σωλήνα με αέριο χαμηλής πίεσης (ώστε να περιορίζονται οι συγκρούσεις των επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων με τα μόρια του αερίου στο εσωτερικό του σωλήνα), συγκρούονται με την ύλη, δηλαδή με κάποιο μεταλλικό στόχο, όπως χαλκό. Τα ηλεκτρόνια προέρχονται δηλαδή από μια θερμαινόμενη κάθοδο (K) και προσκρούουν με υψηλή ταχύτητα σε άνοδο (A).

Το φάσμα των ακτίνων X είναι σύνθετο, δηλαδή αποτελείται από ένα συνεχές φάσμα, επάνω στο οποίο εμφανίζονται κάποιες γραμμές πιο έντονα και αποτελούν ένα

γραμμικό φάσμα. Οι ακτίνες X που χρησιμοποιούνται στα πειράματα περίθλασης είναι μονοχρωματικές ακτίνες X. Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από τη θερμαινόμενη κάθοδο (K), (βλ. Σχ. 5.1), επιταχύνονται από το ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο οφείλεται στη διαφορά δυναμικού, V, η οποία έχει εφαρμοστεί μεταξύ καθόδου (K) και ανόδου (A). Λόγω της υψηλής τιμής της τάσης αυτής (τάξη δεκάδων kV), τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα άτομα του υλικού της ανόδου με πολύ μεγάλη ταχύτητα, άρα και με πολύ μεγάλη κινητική ενέργεια. Εξ αιτίας της σφοδρής αυτής σύγκρουσης, τα άτομα του υλικού της ανόδου διεγείρονται με τον εξής τρόπο: Ένα ηλεκτρόνιο από τις εσωτερικές στιβάδες του ατόμου (1s, στιβάδα K) του υλικού της ανόδου μεταπηδά σε μια ανώτερη επιτρεπόμενη τροχιά, στην οποία υπάρχει κενή θέση. Η κενή θέση της εσωτερικής στιβάδας συμπληρώνεται από ένα ηλεκτρόνιο του ατόμου, το οποίο βρίσκεται σε μια στιβάδα υψηλότερης ενέργειας (υποστιβάδας 2p ή 3s), οπότε θα γίνει εκπομπή ενός φωτονίου κατά τη διάρκεια του άλματος. Αυτές οι ενέργειες μετάβασης έχουν σταθερές τιμές και συνεπώς παρουσιάζουν γραμμικό φάσμα. Για το χαλκό, η μετάβαση 2p→1s καλείται K_α και έχει μήκος κύματος 1.5418 Å ενώ η μετάβαση 3p→1s, δηλαδή η K_β, έχει λ=1.3922 Å. Η μετάβαση K_α εμφανίζεται περισσότερο συχνά από την K_β και έτσι η αντίστοιχη χαρακτηριστική ακτινοβολία είναι εντονότερη.



Σχήμα 5.1: Συσκευή παραγωγής ακτίνων X, όπου:
K: θερμαινόμενη κάθοδος, A= άνοδος (αντικάθοδος), X= ακτίνες X [70].

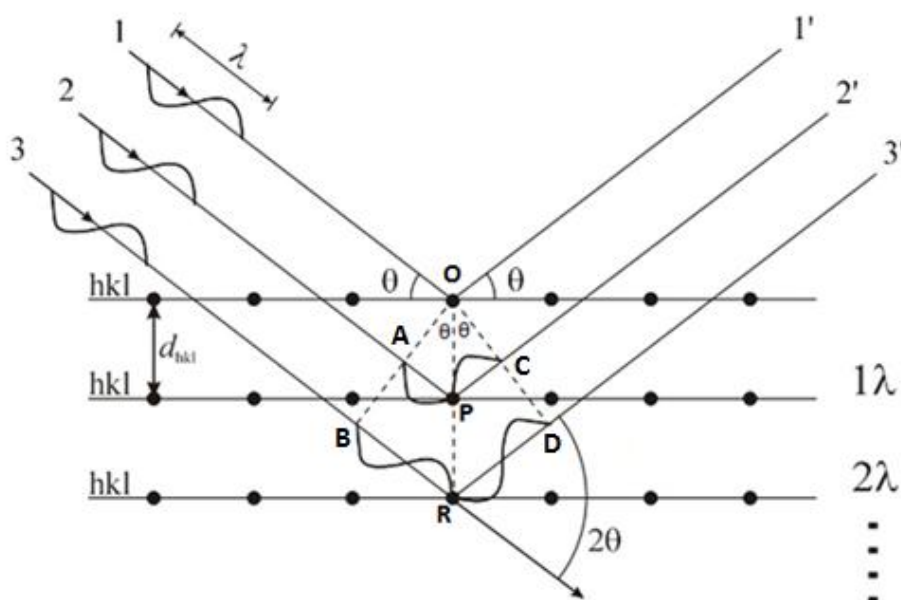
5.2.3 Περίθλαση ακτίνων X

Όπως συμβαίνει και με τους άλλους τύπους ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτρικού διανύσματος της ακτινοβολίας X και των ηλεκτρονίων της ύλης, μέσω της οποίας διέρχεται, προκαλεί σκέδαση. Όταν οι ακτίνες X σκεδάζονται στο οργανωμένο περιβάλλον του κρυστάλλου, συμβαίνει συμβολή (ενισχυτική ή καταστρεπτική) των σκεδαζόμενων ακτίνων, επειδή οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος

κύματος της ακτινοβολίας. Αποτέλεσμα αυτού του τύπου σκέδασης είναι η περίθλαση της ακτινοβολίας.

5.2.4 Νόμος του Bragg

Όταν μια δέσμη ακτίνων X προσκρούει στη επιφάνεια ενός κρυστάλλου με κάποια γωνία θ , ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα (βλ. Σχ. 5.2). Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης, όπως περίπου συμβαίνει κατά την πρόσπτωση ορατής ακτινοβολίας σε ένα περιθλαστικό φράγμα. Οι προϋποθέσεις για περίθλαση ακτίνων X είναι: (1) οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων πρέπει να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και (2) τα κέντρα σκέδασης πρέπει να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα.



Σχήμα 5.2: Περίθλαση Ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [70].

Το 1912 ο W. L. Bragg παρουσίασε την περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους με τον τρόπο που φαίνεται στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 5.2). Εδώ, η στενή δέσμη της ακτινοβολίας προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου με γωνία θ . Η σκέδαση είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία O , P και R .

Εάν ισχύει ότι:

$$AP + PC = n\lambda \quad (5.1)$$

όπου n είναι ένας ακέραιος, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα βρίσκεται σε φάση στα σημεία O, C, D και ο κρύσταλλος θα φαίνεται ότι ανακλά την ακτινοβολία X. Ισχύει όμως η σχέση:

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (5.2)$$

όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (στρωμάτων) του κρυστάλλου. Έτσι, η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για τη γωνία θ δίνεται από τη σχέση:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.3)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως *εξίσωση Bragg* και είναι θεμελιώδους σημασίας. Σημειώνεται ότι οι ακτίνες X εμφανίζονται σαν να ανακλώνται από τον κρύσταλλο, μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί τη σχέση:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (5.4)$$

5.2.5 Τεχνικές ανάλυσης και οργανολογία της περίθλασης ακτίνων X

Υπάρχουν 2 τεχνικές ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X:

- Η τεχνική της περίθλασης σε σκόνη δείγματος ή πολυκρυσταλλίτες (Powder diffraction or polycrystalline diffraction).
- Η τεχνική της περίθλασης σε μεμονωμένους κρυστάλλους (Single crystal diffraction).

Στην πρώτη περίπτωση, η οποία χρησιμοποιείται και ευρέως στην πράξη, το δείγμα βρίσκεται σε μορφή σκόνης μικροκρυσταλλικής δομής, με κρυσταλλίτες μεγέθους $0.5 \cdot 10^{-2} - 0.5 \cdot 10^{-3}$ mm και το ακτινοδιάγραμμα που προκύπτει (ένταση έναντι γωνίας περίθλασης) χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση ουσιών, τον προσδιορισμό φυσικών ιδιοτήτων, τη μέτρηση κρυσταλλικών μεγεθών και για τη διασάφηση κρυσταλλικής δομής, ιδιαίτερα μετά την εισαγωγή της μεθόδου αξιολόγησης κατά Rietveld. Για τη δεύτερη μέθοδο απαιτούνται μεμονωμένοι μονοκρύσταλλοι μεγέθους 0.1 – 0.6 mm και η αξιολόγηση γίνεται συνήθως με φωτογραφική καταγραφή.

Τα χρησιμοποιούμενα όργανα για εφαρμογή της XRD αποτελούνται από τμήματα ανάλογα με αντίστοιχα άλλων οπτικών φασματομετρικών τεχνικών. Τα τμήματα αυτά είναι:

- Η πηγή των ακτίνων X,
- Η διάταξη περιορισμού της περιοχής μήκους κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας (μονοχρωμάτορας),
- Ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος (δειγματοφορέας),
- Ο ανιχνευτής,
- Το σύστημα ανάγνωσης και επεξεργασίας του αναλυτικού σήματος.

Για το χαρακτηρισμό των λεπτών υμενίων μπορούμε να αντλήσουμε τις εξής πληροφορίες από ένα διάγραμμα ακτίνων X:

- Η γωνιακή θέση των κορυφών περίθλασης από τις οποίες μπορούμε να προσδιορίσουμε την κρυσταλλική δομή του υλικού.
- Οι εντάσεις των κορυφών περίθλασης από τις οποίες μπορούμε να βρούμε τον προσανατολισμό των σωματιδίων, αλλά και τον τύπο των ατόμων που περιέχονται στη μοναδιαία κυψελίδα.
- Η μορφή των γραμμών περίθλασης, η οποία σχετίζεται με τις διαστάσεις των σωματιδίων. Η γεωμετρία της πειραματικής διάταξης περίθλασης ακτίνων X είναι αυτή των Bragg – Brentano (Σχήμα 5.3).



Σχήμα 5.3: Γεωμετρική διάταξη Bragg – Brentano για περίθλαση ακτίνων X [70].

Η βασική αρχή της γεωμετρίας Bragg – Brentano, συνίσταται στην τοποθέτηση της πηγής ακτίνων X και του ανιχνευτή επάνω σε ένα κοινό νοητό κύκλο, ο οποίος εφάπτεται διαρκώς στην επιφάνεια του δείγματος. Κατ' αυτόν τον τρόπο, όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία σχηματίζει γωνία θ με την επιφάνεια του δείγματος, ο ανιχνευτής βρίσκεται σε γωνία 2θ ως προς τη διεύθυνση της προσπίπτουσας (0°). Η σταθερή συσχέτιση $\theta - 2\theta$ κατά την κίνηση δείγματος – ανιχνευτή, εξασφαλίζει ότι κατά τη γωνιακή σάρωση, οι ανακλάσεις προέρχονται από πλεγματικά επίπεδα (hkl) παράλληλα προς την επιφάνεια του δείγματος. Δηλαδή τα επίπεδα (hkl) που απέχουν απόσταση d_{hkl} μεταξύ τους, θα συμβάλλουν ενισχυτικά στην ανακλώμενη δέσμη μόνο αν σχηματίζουν γωνία θ με τη διεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τέτοια ώστε να ικανοποιείται ο νόμος του Bragg (Εξ. 5.3): $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$, όπου n η τάξη της ανάκλασης και λ το μήκος κύματος της δέσμης ακτίνων X.

5.2.6 Εφαρμογές της XRD

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X είναι μη καταστρεπτική μέθοδος ανάλυσης με πολλές δυνατότητες εφαρμογής τόσο στον ερευνητικό, όσο και στον βιομηχανικό

χώρο, δίνοντας λεπτομερείς πληροφορίες για τη δομική και χημική σύσταση των ενώσεων. Ειδικότερα επιτυγχάνεται:

- Ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) μεμονωμένων ή πολλαπλών κρυσταλλικών φάσεων σε ένα άγνωστο δείγμα.
- Ποσοτική ανάλυση γνωστών κρυσταλλικών φάσεων σε ένα μίγμα.
- Ανάλυση σε μη κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, όπως μεταβολές των κρυσταλλικών φάσεων με τη θερμοκρασία, πίεση ή στην αέρια φάση.
- Ανάλυση επιφανειών και λεπτών υμενίων
- Ανάλυση υφής (texture) ενός υλικού.

Ένα ευρύ φάσμα φυσικών ή βιομηχανικών υλικών ανόργανης ή οργανικής φύσεως μπορεί να χαρακτηριστεί με την XRD, όπως:

- Χημικά αντιδραστήρια
- Φαρμακευτικές ουσίες
- Σωματίδια της ατμόσφαιρας
- Αμίαντος
- Πετρώματα
- Αργιλοπυριτικά ορυκτά
- Ζεόλιθοι
- Πολυμερή
- Μέταλλα
- Τσιμέντο και δομικά υλικά

5.3 Σαρωτική μικροσκοπία δειγματολήπτη (SPM)

5.3.1 Εισαγωγή

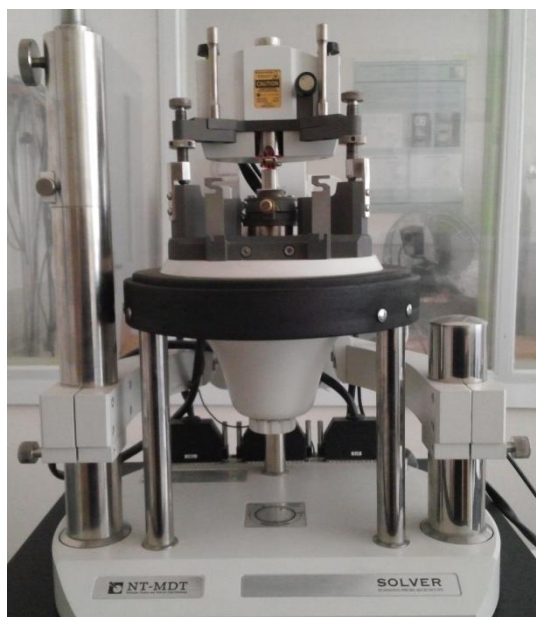
Με τα σαρωτικά μικροσκόπια δειγματολήπτη (scanning probe microscopes, SPM) διακρίνονται λεπτομέρειες επιφανειών σε ατομικό επίπεδο. Το πρώτο παράδειγμα αυτού του είδους μικροσκοπίου, το σαρωτικό μικροσκόπιο (φαινομένου) σύραγγας περιγράφηκε το 1982. Μόλις τέσσερα χρόνια αργότερα, οι εφευρέτες του, G. Binnig και H. Rohrer, τιμήθηκαν για την εργασία τους με το βραβείο Nobel Φυσικής (1986). Σήμερα, η κύρια χρήση των SPM είναι η μελέτη της τοπογραφίας της επιφάνειας δειγμάτων.

Σε αντίθεση με τα οπτικά και τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια, τα SPM αποκαλύπτουν λεπτομέρειες όχι μόνο στους πλευρικούς άξονες x και y ενός δείγματος, αλλά και στον άξονα z , ο οποίος είναι κάθετος στη επιφάνεια. Η τυπική διακρισιμότητα των SPM είναι περίπου 20\AA κατά τις διευθύνσεις x και y , αλλά με ιδανικά δείγματα και με τα καλύτερα όργανα μπορεί να φτάσει έως και 1\AA . Η διακρισιμότητα στον άξονα z είναι καλύτερη από 1\AA , ενώ σε ένα τυπικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι 50\AA .

Δύο σημαντικοί τύποι SPM που χρησιμοποιούνται ευρύτερα σήμερα και διατίθενται από πολλές εμπορικές πηγές είναι: το σαρωτικό μικροσκόπιο σήραγγας (scanning

tunneling microscope, STM) και το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (atomic force microscope, AFM). Και οι δύο τύποι βασίζονται στην παλινδρομική σάρωση της επιφάνειας του δείγματος με μια οξεία ακίδα, η οποία μπορεί να κινείται επάνω-κάτω κατά μήκος του άξονα z, ακολουθώντας την τοπογραφία της επιφάνειας. Η κίνηση αυτή μετρείται και μεταφράζεται από έναν υπολογιστή σε απεικόνιση της τοπογραφίας της επιφάνειας. Η απεικόνιση αυτή αποκαλύπτει συχνά λεπτομέρειες σε ατομική κλίμακα [70].

5.3.2 Μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM)



Σχήμα 5.4: Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM) που χρησιμοποιήθηκε για τα δείγματα της παρούσας εργασίας.

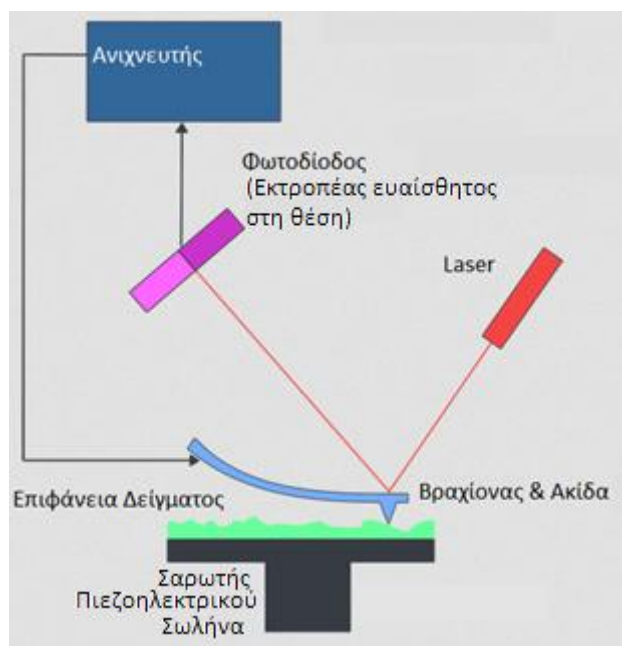
5.3.2.1 Αρχή λειτουργίας

Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων εφευρέθηκε το 1986 και επιτρέπει τη διάκριση μεμονωμένων ατόμων τόσο σε αγώγιμες, όσο και σε μονωτικές επιφάνειες. Ένας εύκαμπτος βραχίονας με μια ακίδα στη μία άκρη (stylus cantilever), πραγματοποιεί παλινδρομική σάρωση της επιφάνειας του δείγματος. Η δύναμη, που δρα μεταξύ βραχίονα και επιφάνειας του δείγματος, προκαλεί πολύ μικρές εκτροπές του βραχίονα, οι οποίες ανιχνεύονται με οπτικά μέσα. Όπως και στο μικροσκόπιο STM, η κίνηση της ακίδας ή (μερικές φορές) του δείγματος, πραγματοποιείται με πιεζοηλεκτρικό σωλήνα. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης η δύναμη στην ακίδα κρατείται σταθερή με μια επάνω-κάτω κίνηση της ακίδας, που παρέχει τις τοπογραφικές πληροφορίες. Το πλεονέκτημα του μικροσκοπίου AFM είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μη αγώγιμα δείγματα.

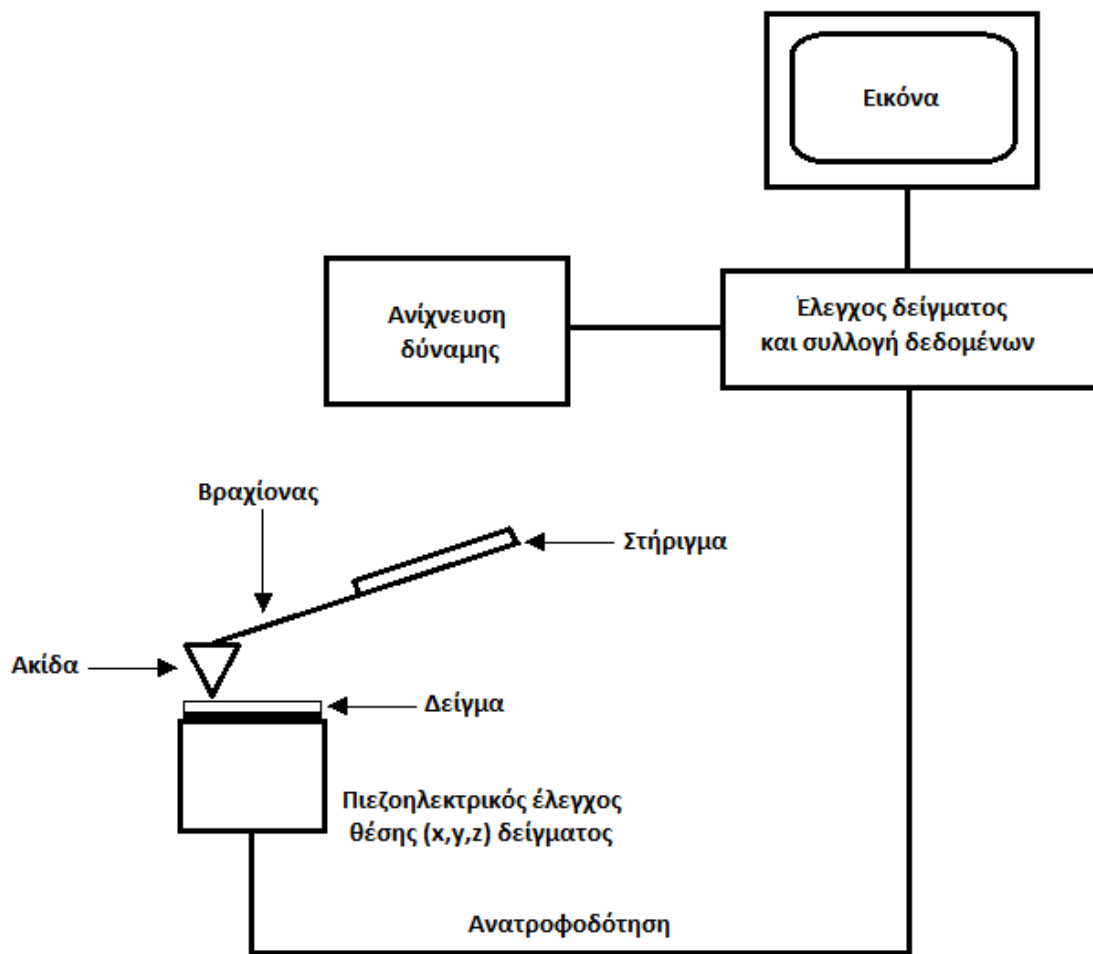
Στο Σχ. 5.5 παρουσιάζεται σχηματικά η συνηθέστερη μέθοδος ανίχνευσης κάμψης του βραχίονα με την ακίδα. Μια δέσμη λέιζερ ανακλάται σε ένα σημείο του βραχίονα σε μια καταμημένη φωτοδίοδο, η οποία ανιχνεύει την κίνηση του ανιχνευτή. Το σήμα εξόδου από τη φωτοδίοδο ελέγχει τη δύναμη που εφαρμόζεται στην ακίδα, έτσι

ώστε αυτή να διατηρείται σταθερή. Αυτό το σύστημα οπτικού ελέγχου είναι ανάλογο με το σύστημα ελέγχου του ρεύματος σύραγγας στο STM.

Στο Σχ. 5.6 Παρουσιάζεται μια κοινή διάταξη ενός AFM. Το σύστημα κίνησης είναι ένας πιεζοηλεκτρικός σωλήνας, ο οποίος κινεί το δείγμα στις διευθύνσεις x , y και z κάτω από την ακίδα. Στη συνέχεια, το σήμα από τον ανιχνευτή ακτινών λέιζερ τροφοδοτεί τον πιεζοηλεκτρικό μεταλλάκτη, ο οποίος κινεί το δείγμα επάνω-κάτω, έτσι ώστε να διατηρείται σταθερή η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος.



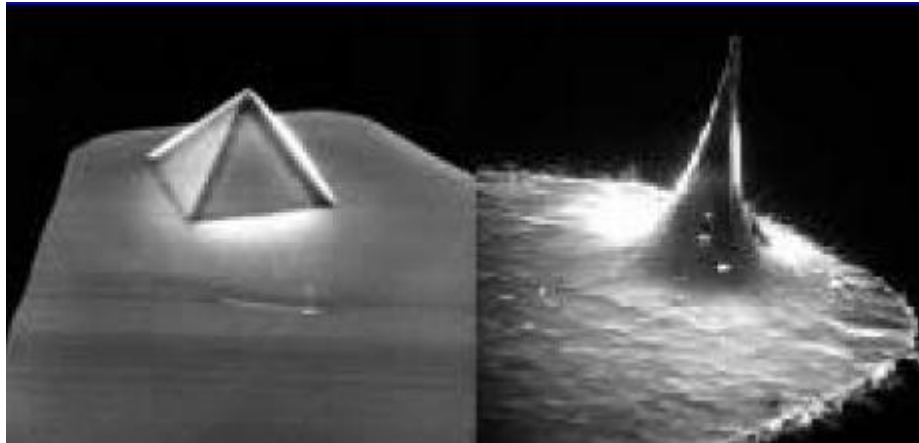
Σχήμα 5.5: Πλευρική άποψη ενός ανιχνευτή εκτροπής οπτικής δέσμης. Τυπικά, το σύστημα είναι ευαίσθητο σε μετατροπές 0.01 nm , καθώς η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος [70].



Σχήμα 5.6: Τυπική διάταξη ενός μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων (AFM) [70].

5.3.2.2 Ακίδα και βραχίονας

Η επίδοση ενός AFM εξαρτάται καθοριστικά από τα φυσικά χαρακτηριστικά του βραχίονα και της ακίδας. Στα πρώτα AFM οι βραχίονες ήταν τμήματα από μεταλλικά ελάσματα και οι ακίδες ήταν μικροσκοπικά θραύσματα από διαμάντια. Οι ακίδες κολλούνταν με μια επίπονη διαδικασία με το χέρι επάνω στο βραχίονα. Η διαδικασία αυτή έχει πλέον αντικατασταθεί με μεθόδους, στις οποίες βασίζεται και η μαζική παραγωγή ημιαγωγών, με τις οποίες ολόκληρη η συναρμολόγηση βραχίονα και ακίδας πραγματοποιείται με διαβρωτική χάραξη απλών επιφανειών πυριτίου, οξειδίου του πυριτίου ή νιτριδίου του πυριτίου. Οι βραχίονες και οι ακίδες είναι εξαιρετικά μικρές και λεπτές, όπως φαίνεται και στο Σχ. 5.7. Χαρακτηριστικά, οι βραχίονες έχουν μήκος μερικών δεκάδων μm , πλάτος μικρότερο από $10 \mu\text{m}$ και πάχος περίπου $1 \mu\text{m}$. Οι πυραμιδοειδείς ή κωνικές ακίδες έχουν ύψος και πλάτος βάσης μερικά μm .



Σχήμα 5.7.: Εικόνες SEM ακίδων AFM (σχήματος πυραμίδας και κώνου). Η διάμετρος των ακίδων είναι της τάξης των μερικών μm [70].

Οι τεχνικές που χρησιμοποιεί το μικροσκόπιο AFM για την πρόβλεψη της επιφανειακής τοπογραφίας είναι οι εξής:

- Η μέθοδος επαφής (contact mode) AFM, κατά την οποία η ακίδα είναι σε επαφή με το δείγμα κατά τη διάρκεια της μέτρησης.
- Η μέθοδος με λειτουργία ‘ελαφρών κτυπημάτων’ (tapping mode) AFM, όπου η τοπογραφία της επιφάνειας επιτυγχάνεται προκαλώντας ελαφρές δονήσεις στην ακίδα κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Η μέθοδος αυτή βρίσκει, όπως θα δούμε και στη συνέχεια, εφαρμογή κυρίως σε υλικά με μαλακές επιφάνειες.
- Η μέθοδος μη επαφής (non-contact) AFM, όπου η ακίδα μετρά την τοπογραφία του δείγματος ανιχνεύοντας ελκτικές δυνάμεις van der Waals μεταξύ της επιφάνειας του δείγματος και της ακίδας.
- Η μέθοδος Lift Mode, όπου γίνεται συνδυασμός της τοπογραφίας και μέτρησης μαγνητικών ή ηλεκτρικών δυνάμεων έτσι ώστε να γίνεται η μέτρηση αυτών των δυνάμεων σε συγκεκριμένη απόσταση από την επιφάνεια του δείγματος.
- Μέθοδος Απεικόνισης Φάσεων (Phase Imaging), με την οποία μπορεί να χαρτογραφηθεί η σύνθεση της επιφάνειας σύμφωνα με τις τοπικές μηχανικές και δομικές διαφοροποιήσεις του δείγματος.
- Μικροσκοπία πλευρικής δύναμης (LFM) με την οποία μπορούν να καταγραφούν οι δυνάμεις τριβής μεταξύ της ακίδας και επιφάνειας δειγμάτων.
- Μικροσκοπία μαγνητικών δυνάμεων (MFM) με την οποία μπορεί να χαρτογραφηθεί η κλίση και η κατανομή των μαγνητικών πεδίων πάνω στην επιφάνεια δειγμάτων χρησιμοποιώντας Lift Mode.
- Μέθοδος διαμόρφωσης δύναμης με την οποία μπορεί να χαρτογραφηθεί η σχετική ακαμψία της επιφάνειας.
- Μικροσκοπία ηλεκτρικής δύναμης (EFM), όπου μπορεί να χαρτογραφηθεί η κλίση και η κατανομή ηλεκτρικών πεδίων επάνω στην επιφάνεια δειγμάτων χρησιμοποιώντας Lift Mode.

- Ηλεκτροχημικό SPM για in-situ καταγραφή τοπογραφικών αλλαγών που προκαλούνται από ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.
- Μικροσκοπία ανίχνευσης ηλεκτροχημικού δυναμικού (SECPM) για την in-situ απεικόνιση ή χαρτογράφηση δυναμικού της επιφάνειας ηλεκτροδίων με τη μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ της ποτενσιομετρικής ακίδας και του δείγματος.
- Μικροσκοπία θερμικής ανίχνευσης κατά την οποία γίνεται καταγραφή της κατανομής θερμότητας στην επιφάνεια του δείγματος (SThM).
- Μέθοδος Tunneling AFM, όπου είναι δυνατό να γίνεται αξιολόγηση της ποιότητας λεπτών υμενίων (π.χ. ανίχνευση ρωγμών, επιφανειακών ατελειών κλπ σε υμένια).
- Μέθοδος TRmode για τον τρισδιάστατο χαρακτηρισμό της επιφάνειας του δείγματος.

5.3.2.3 Λειτουργία με ‘ελαφρά κτυπήματα’

Ένα από τα μειονεκτήματα της σάρωσης με επαφή είναι ότι η ακίδα βρίσκεται σε συνεχή επαφή με την επιφάνεια του δείγματος και η προς τα κάτω δύναμη της ακίδας μπορεί να αλλοιώσει την επιφάνεια του δείγματος και επομένως να παραμορφώσει την απεικόνιση. Το πρόβλημα αυτό είναι ιδιαίτερα σοβαρό σε μαλακά υλικά, όπως βιολογικά δείγματα, πολυμερή ή ακόμη και κάποια φαινομενικώς σκληρά υλικά, όπως οι λεπτοί δίσκοι πυριτίου.

Έχει βρεθεί ότι η καταστροφή της επιφάνειας περιορίζεται σημαντικά με μια διαδικασία κατά την οποία η ακίδα έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια περιοδικά και για σύντομο χρονικό διάστημα.

Στη μέθοδο αυτή των ‘ελαφρών κτυπημάτων’ (tapping mode), ο βραχίονας ταλαντώνεται σε συχνότητα μερικών εκατοντάδων kHz. Η ταλάντωση προκαλείται με μια σταθερή δύναμη οδήγησης και το πλάτος παρακολουθείται συνεχώς. Ο βραχίονας τοποθετείται έτσι, ώστε η ακίδα να αγγίζει την επιφάνεια μόνο στο κατώτατο μέρος του κύκλου ταλάντωσης. Η τεχνική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την απεικόνιση μεγάλης ποικιλίας υλικών τα οποία είναι δύσκολο έως ακατόρθωτο να απεικονισθούν με την τεχνική της συνεχούς επαφής [70].

5.3.3 Μερικές εφαρμογές των SPM

Τα SPM έχουν επιτρέψει στους επιστήμονες και τους μηχανικούς να παρατηρούν τις δομές επιφανειών με πρωτοφανή διακρισιμότητα. Κατά συνέπεια, τα SPM έχουν βρει ευρεία χρήση σε πολλά πεδία. Για παράδειγμα, στο πεδίο των ημιαγωγών, έχουν χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό των επιφανειών πυριτίου και των ατελιών τους, όπως επίσης και για την απεικόνιση των μαγνητικών περιοχών σε μαγνητικά υλικά. Στη βιοτεχνολογία για την απεικόνιση υλικών, όπως το DNA, η χρωματίνη, οι πρωτεϊνικές/ενζυμικές αλληλεπιδράσεις, οι μεμβρανώδεις ιοί κλπ. Ένα πλεονέκτημα του AFM είναι ότι επιτρέπει την απεικόνιση βιολογικών δειγμάτων στο νερό, κάτω από συνθήκες που οδηγούν σε μικρότερη παραμόρφωση της απεικόνισης. Για

μαλακότερα δείγματα, η παραμόρφωση συχνά οφείλεται σε μικροσταγόνα ύδατος που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια ακίδας-δείγματος. Οι τριχοειδείς δυνάμεις από τη σταγόνα αυτή συχνά ξεπερνούν την κανονική δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος και αποκρύπτουν τις λεπτομέρειες της επιφάνειας. Εντυπωσιάζει το γεγονός ότι, εάν το δείγμα βρίσκεται στο σύνολό του στο νερό, δεν παρατηρείται παραμόρφωση, επειδή αντισταθμίζονται οι τριχοειδείς δυνάμεις επάνω και κάτω από την ακίδα.

5.4 Σαρωτική ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM)

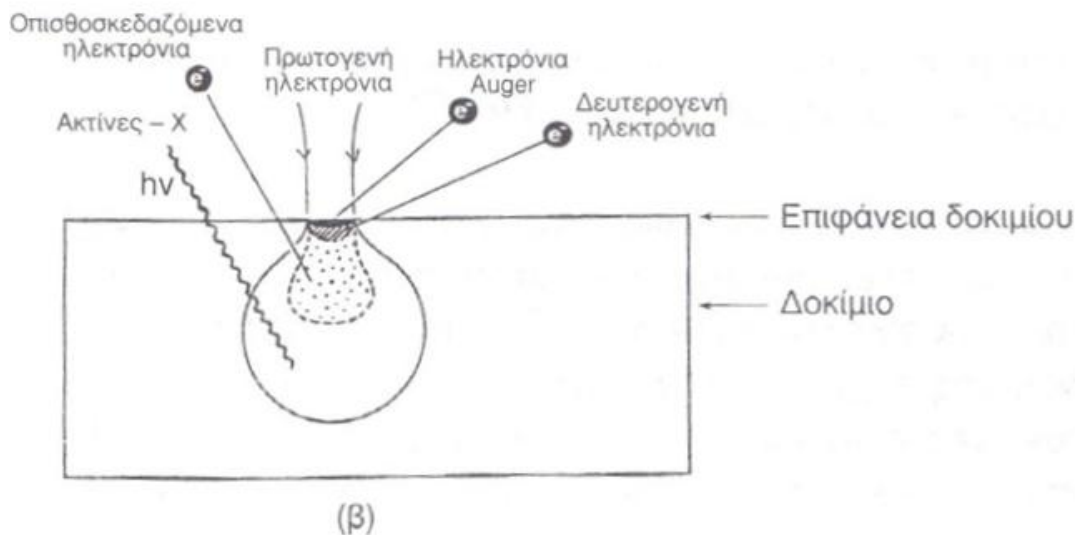
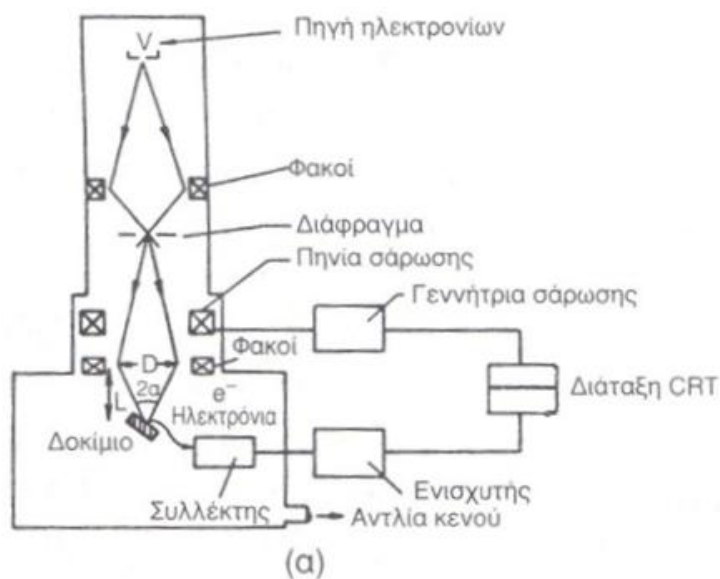
5.4.1 Βασικές γνώσεις περί του μικροσκοπίου SEM



Σχήμα 5.8: Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) που χρησιμοποιήθηκε για τα δείγματα της εργασίας.

Στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο η επιφάνεια του στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Όλα αυτά τα σήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για μελέτες επιφανειών, όμως τα πιο συνηθισμένα είναι: (1) τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής SEM και (2) η εκπομπή ακτίνων X, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροδειγματολήπτη.

Ένα σχηματικό διάγραμμα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) φαίνεται στο Σχ. 5.9. Η στήλη παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων, λειτουργεί σε μια περιοχή τάσεων από 0 – 30 kV, δημιουργεί δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), η οποία διέρχόμενη μέσω μιας σειράς μαγνητικών φακών, επιτυγχάνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το υπό εξέταση δοκίμιο σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και τα εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του δοκιμίου ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα.



Σχήμα 5.9: (α) Σχηματικό διάγραμμα SEM. (β) Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων – ύλης [70].

Το είδος της εκπεμπόμενης από την επιφάνεια του δοκιμίου ακτινοβολίας, εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού, και μπορεί να είναι (βλ. Σχ. 5.9 β):

5.4.1.1 Ηλεκτρόνια Auger

Είναι τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστιβάδων των επιφανειακών ατόμων (σε βάθος έως 1 nm). Το φάσμα που προκύπτει είναι κατάλληλο για στοιχειακές χημικές αναλύσεις της επιφάνειας του υλικού.

5.4.1.2 Δευτερογενή ηλεκτρόνια

Είναι τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων (βάθους έως και 10 nm). Έχουν ενέργεια 50 eV και προέρχονται από την αμέσως επόμενη βαθμίδα

της επιφάνειας. Η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις ανωμαλίες της επιφάνειας. Οι πληροφορίες που συλλέγονται από τη δέσμη των δευτερογενών ηλεκτρονίων αφορούν κυρίως την τοπογραφία της επιφάνειας.

5.4.1.3 Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια

Είναι τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων (βάθος έως 100 nm). Η ενέργειά τους κυμαίνεται από 5 – 50 keV και η ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό (Z) των στοιχείων της επιφάνειας και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, ενώ η αντίθεση που δημιουργείται είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν που επιτυγχάνεται με τη χρήση των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Οι πληροφορίες, άρα, που συλλέγονται από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια αφορούν τη χημική σύσταση, την κρυσταλλογραφία και την τοπογραφία της αναλυόμενης επιφάνειας.

5.4.1.4 Ακτίνες X

Οι ακτίνες X παράγονται από το επιφανειακό στρώμα του δοκιμίου μέχρι βάθους 1 μm και εξαρτώνται από το είδος των ατόμων της επιφάνειας. Η ανάλυση των εκπεμπόμενων ακτίνων X οδηγεί σε χημική ανάλυση της επιφάνειας (γνωστή ως μικροανάλυση ακτίνων X), η οποία γίνεται συνήθως παράλληλα με την παρατήρηση στο SEM.

Το βάθος πεδίου και η διακριτική ικανότητα – μεγέθυνση του SEM, είναι πολύ μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα μεγέθη του οπτικού – μεταλλογραφικού μικροσκοπίου. Έτσι, σε μια μεγέθυνση $\times 200$, το αντίστοιχο βάθος πεδίου του SEM είναι 100 μm , ενώ του οπτικού μικροσκοπίου είναι 0.7 μm . Μεγεθύνσεις της τάξης $\times 10000-30000$ είναι στις δυνατότητες ενός συνηθισμένου SEM. Συνήθως, οι μεγεθύνσεις που χρησιμοποιούνται στις περισσότερες εφαρμογές κυμαίνονται από $\times 1000$ έως $\times 5000$.

Λόγω του μεγάλου βάθους πεδίου, η προετοιμασία των δοκιμίων προς εξέταση στο SEM είναι η ελάχιστη δυνατή. Δοκίμια, έπειτα από θραύση, κοπή ή λείανση και χημική προσβολή είναι δυνατόν να παρατηρηθούν στο SEM. Η λείανση ακολουθείται συχνά από έντονη χημική προσβολή για την αύξηση του αναγλύφου της επιφάνειας και κατά συνέπεια και της έντασης του σήματος που προέρχεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Μη αγώγιμα υλικά (π.χ. πολυμερή) επικαλύπτονται με λεπτά επιστρώματα Au, Cu ή γραφίτη για την επίτευξη αγωγιμότητας στην επιφάνεια.

5.4.2 Εφαρμογές του SEM

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η

ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίζουμε φάσεις. Ο συνδυασμός του SEM με το XRD χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση σε ελατές και εύθραυστες φάσεις, για το βάθος των ρηγμάτων, το μέγεθος της ζώνης στη σχισμή, και τον τρόπο δημιουργίας ρωγμών με σκοπό να καθοριστεί ένα ποσοτικό μοντέλο σκληρότητας της δομής.

Η διάβρωση και επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματα του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης και της επικάλυψης και τη κινητική μελέτη των διεργασιών. Οι δομές των προστατευτικών επικαλυπτικών και η αποτελεσματικότητά τους ελέγχονται με τις εικόνες του SEM [70].

5.5 Σύστημα μετρήσεων φυσικών ιδιοτήτων (PPMS)



Σχήμα 5.10: Το Σύστημα Μετρήσεων Φυσικών Ιδιοτήτων που χρησιμοποιήθηκε για τα δείγματα της εργασίας. Αριστερά φαίνεται η κονσόλα ελέγχου και δεξιά το σύστημα του κρυοστάτη που περιλαμβάνει τον υπεραγωγό μαγνήτη και τη ράβδο που φέρει το δείγμα.

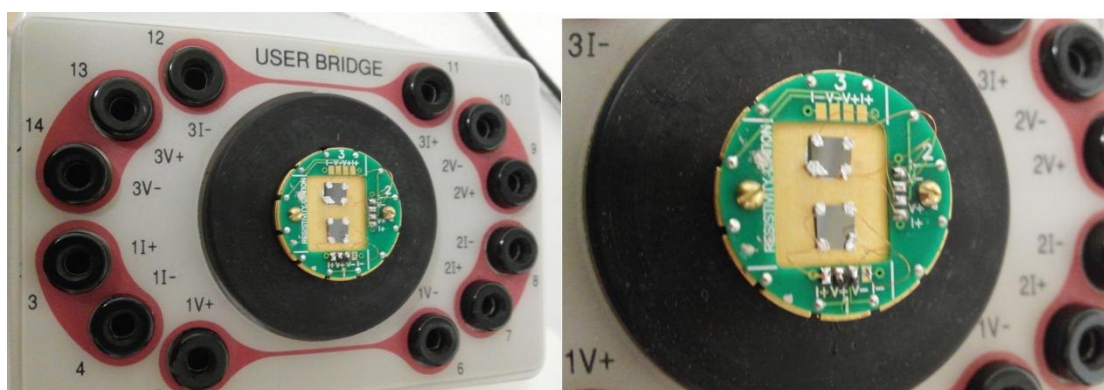
5.5.1 Εισαγωγή

Το Σύστημα Μετρήσεων Φυσικών Ιδιοτήτων (Physical Property Measurement System – PPMS) που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα σε αυτή την εργασία, έχει κατασκευαστεί από την εταιρεία Quantum Design. Αποτελεί έναν εξοπλισμό ανοικτής αρχιτεκτονικής, ένα σύστημα που μεταβάλλει τη θερμοκρασία και το πεδίο και έχει σχεδιαστεί για την εκτέλεση ενός εύρους αυτοματοποιημένων μετρήσεων. Η χρήση του οργάνου, γίνεται με βάση ρυθμίσεις που εύκολα προσαρμόζονται για το εκάστοτε πείραμα. Στο περιβάλλον του δείγματος μπορεί να γίνει εφαρμογή

μαγνητικού πεδίου (**B**) μέχρι ± 9 Tesla και θερμοκρασίες (**T**) με εύρη τιμών από 1.9 μέχρι 400 K. Ο εξοπλισμός που είχαμε στη διάθεσή μας μπορεί να εκτελέσει μετρήσεις για τη θερμοχωρητικότητα, την ειδική θερμότητα, την AC μαγνητική επιδεκτικότητα, την ηλεκτρική αντίσταση, την μαγνητοαντίσταση και την αντίσταση Hall των δειγμάτων που εισάγουμε στο εσωτερικό του, πάνω σε έναν δειγματοφορέα, χρήσει ειδικής ράβδου [64].

Για να εξασφαλίσουμε την καλή επαφή του δείγματος με το δειγματοφορέα, στην κάτω πλευρά του πυριτικού υποστρώματος που φέρει το υμένιο, τοποθετούμε πάστα αργύρου (silver paste) και το αφήνουμε να στεγνώσει, πριν την τοποθέτησή του στο δειγματοφορέα. Οι μετρήσεις μαγνητοαντίστασης και αντίστασης Hall έγιναν με τη διάταξη των επαφών σε τέσσερα σημεία (4 point probe) και με εφαρμογή της γεωμετρίας van der Pauw (2 επαφές για το ρεύμα και δύο για την τάση). Η θέση της κάθε επαφής ήταν σε καθεμία από τις τέσσερις γωνίες των τετραγωνικών δειγμάτων και για ακροδέκτες χρησιμοποιήσαμε χάλκινα σύρματα, τα οποία θερμοκολλήθηκαν με το δείγμα στα σημεία των επαφών, με ταυτόχρονη χρήση Ινδίου (In). Όπως θα δούμε στη συνέχεια, κατά το πειραματικό μέρος της εργασίας, οι μετρήσεις στο PPMS αφορούν στις ιδιότητες μεταφοράς των ηλεκτρονίων στο δείγμα, παρουσία μαγνητικού πεδίου. Για δύο διαφορετικές διαμορφώσεις του συστήματος (δηλαδή για μέτρηση Μαγνητοαντίστασης και αντίστασης Hall), παίρνουμε διαγράμματα της μορφής: $\rho(T, B = \text{const})$ ή $\rho(B, T = \text{const})$.

Ο κρυστάτης του PPMS είναι ένα κυλινδρικού σχήματος δοχείο, το οποίο είναι απαραίτητο για την ψύξη του μαγνήτη, προκειμένου να επιτευχθούν μεταβλητές θερμοκρασίες στο χώρο του δείγματος. Σε αυτόν εισάγεται ο δειγματοφορέας μέσω μιας ράβδου, προκειμένου να γίνουν οι μετρήσεις



Σχήμα 5.11: Φωτογραφία του δειγματοφορέα. Μπορούμε να διακρίνουμε στην επιφάνειά του τα δύο τετραγωνικά δείγματα των υμενίων που κατασκευάσαμε, καθώς και τις τέσσερις επαφές σε κάθε μια από τις γωνίες κάθε δείγματος. Στις επαφές αυτές καταλήγουν τα χάλκινα σύρματα, μέσω του Ινδίου.

5.5.2 Μαγνητοαντίσταση

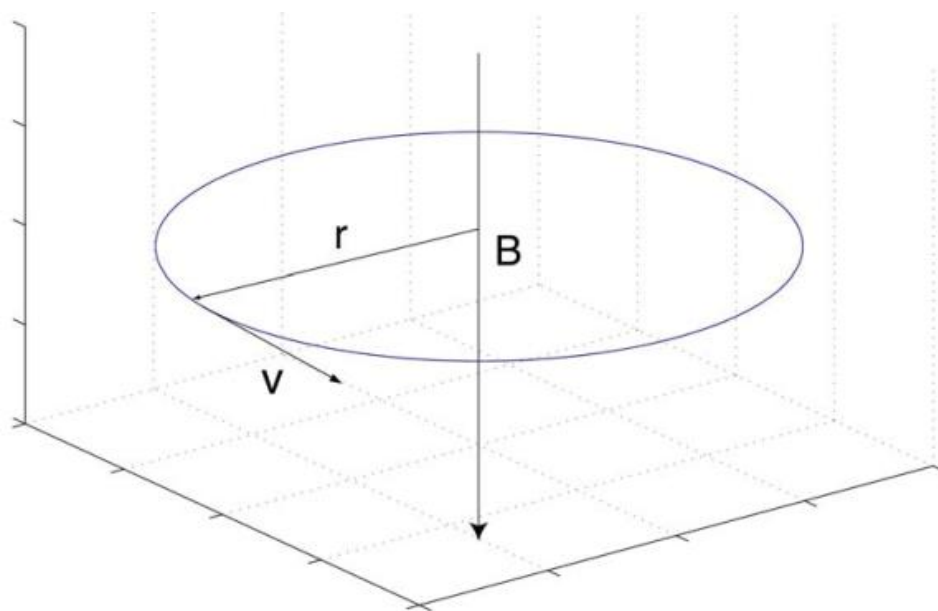
Η αγωγιμότητα και η ηλεκτρική αντίσταση ενός μεταλλικού μαγνητικού υλικού επηρεάζεται όταν αυτό εισαχθεί εντός μαγνητικού πεδίου. Η πρώτη σκέψη που μας

δημιουργείται για την ερμηνεία αυτού του φαινομένου, βασίζεται στη δύναμη Lorentz για ηλεκτρικά σωματίδια που κινούνται σε μαγνητικό πεδίο:

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (5.5)$$

που εκφράζει τη δύναμη που δέχεται ένα σωματίδιο με φορτίο q , όταν αυτό βρίσκεται σε κίνηση μέσα σε ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό πεδίο. Η σημασία της Εξ. 5.5 είναι προφανώς πολύ μεγάλη, για την περιγραφή της κίνησης του ηλεκτρονίου. Αν φορτισμένα σωματίδια με αρχική ταχύτητα v , τοποθετηθούν σε ένα μαγνητικό πεδίο B , με διεύθυνση κάθετη στην φορά κίνησης (βλ. Σχ. 5.12), τότε αυτά θα εκτελέσουν κυκλική κίνηση με ακτίνα r , η οποία προκύπτει με εξίσωση της κεντρομόλου επιτάχυνσης με τη μαγνητική δύναμη:

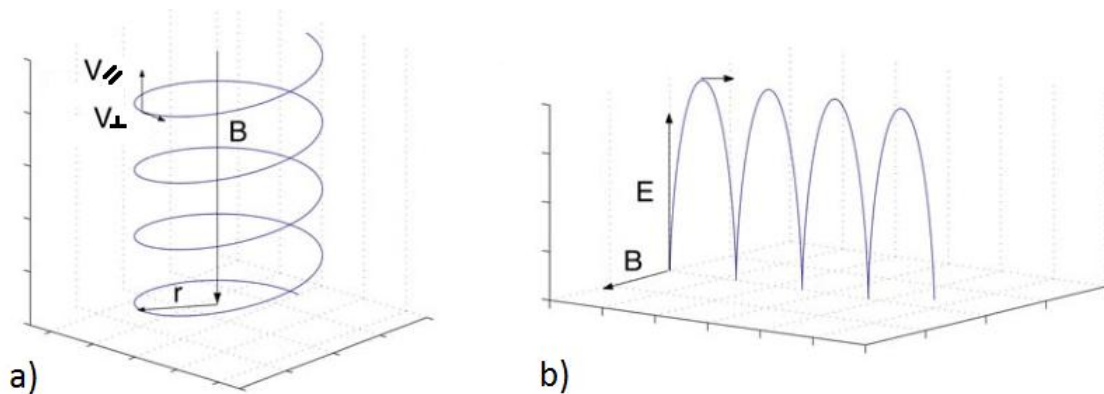
$$r = \frac{mv}{qB} \quad (5.6)$$



Σχήμα 5.12: Φορτισμένο σωματίδιο ταχύτητας v που κινείται μέσα σε κάθετο μαγνητικό πεδίο B [65].

Κάτι εξίσου ενδιαφέρον συμβαίνει όταν μια συνιστώσα της ταχύτητας v είναι κάθετη στο μαγνητικό πεδίο, ή όταν υπάρχει συνύπαρξη μαγνητικού και ηλεκτρικού πεδίου (βλ. Σχ. 5.13). Σε αυτή την περίπτωση, η Εξ. 5.6 θα τροποποιηθεί ως εξής:

$$r = \frac{mv_{\perp}}{qB} \quad (5.7)$$



Σχήμα 5.13: a) Απεικόνιση της κίνησης ενός φορτισμένου σωματιδίου ταχύτητας v , μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο B . Αναλύοντας το διάνυσμα της ταχύτητας σε συνιστώσες, βλέπουμε πως υπάρχουν τόσο κάθετες, όσο και παράλληλες συνιστώσες προς το μαγνητικό πεδίο. b) Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο και ένα μαγνητικό πεδίο συνυπάρχουν κατά τον τρόπο που απεικονίζεται, τότε ένα φορτισμένο σωματίδιο αρχικά θα βρίσκεται σε κατάσταση ηρεμίας και έπειτα θα προβαίνει σε κυκλοειδή κίνηση [65].

Η επιρροή της δύναμης Lorentz που είδαμε παραπάνω, γενικά αναφέρεται ως Συνηθισμένη Μαγνητοαντίσταση (OMR, ordinary magnetoresistance). Υπάρχουν και άλλα είδη μαγνητοαντίστασης, όπως:

- Γιγαντιαία Μαγνητοαντίσταση (GMR, Giant Magnetoresistance)
- Κολοσσιαία Μαγνητοαντίσταση (CMR, Colossal Magnetoresistance)
- Ανισοτροπική Μαγνητοαντίσταση (AMR, Anisotropic Magnetoresistance)
- Μαγνητοαντίσταση Σήραγγας (TMR, Tunneling Magnetoresistance)

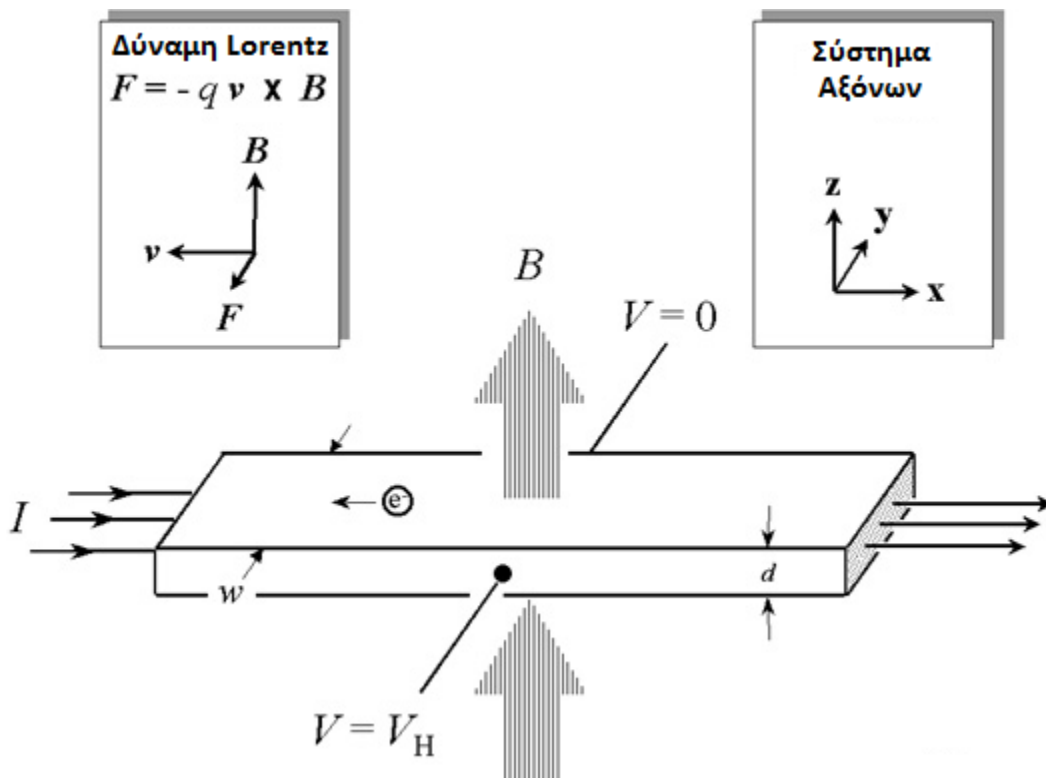
Τα φαινόμενα αυτά εξαρτώνται και επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες του υλικού και τις συνθήκες μαγνήτισης, ώστε να μπορούν αν εξαλείψουν την OMR ή να εξαλειφθούν από αυτή.

Τα δύο βασικότερα φαινόμενα μαγνητοαντίστασης είναι η OMR και η AMR. Τα υπόλοιπα φαινόμενα, παρόλο που είναι πιο επίκαιρα και συζητούνται κατά κόρον στους επιστημονικούς κύκλους που αφορούν τον μαγνητισμό γιατί ανακαλύφθηκαν πιο πρόσφατα και εξετάζονται για πιθανές βιομηχανικές εφαρμογές, απαιτούν πολύπλοκες δομές και συνδιασμούς υλικών (π.χ πολυστρωματικά υμένια) ή ύπαρξη μετασχηματισμών φάσεων. Αντίθετα, η συνηθισμένη και η ανισοτροπική μαγνητοαντίσταση, είναι φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε όλα τα μέταλλα και τα σιδηρομαγνητικά υλικά αντίστοιχα.

5.5.3 Αντίσταση Hall

Η βασική αρχή που διέπει τη φυσική του φαινόμενο Hall, είναι η δύναμη Lorentz, η οποία είναι ένας συνδυασμός δύο ξεχωριστών δυνάμεων: της ηλεκτρικής δύναμης και

της μαγνητικής δύναμης. Όταν ένα ηλεκτρόνιο κινείται κατά μήκος του ηλεκτρικού πεδίου, σε διεύθυνση κάθετη προς ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, δέχεται μια μαγνητική δύναμη $-q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ η οποία ενεργεί και στις δύο κατευθύνσεις. Η κατεύθυνση αυτής της μαγνητικής δύναμης μπορεί να προσδιοριστεί με τη χρήση του ‘κανόνα του δεξιού χεριού’. Η προκύπτουσα δύναμη Lorentz, \mathbf{F} , είναι επομένως ίση με $-q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$, όπου q (1.602×10^{-19} C) είναι το στοιχειώδες φορτίο, \mathbf{E} είναι το ηλεκτρικό πεδίο, \mathbf{v} είναι η ταχύτητα των σωματιδίων, και το \mathbf{B} είναι το μαγνητικό πεδίο. Για έναν τύπου n , σχήματος ράβδου ημιαγωγό, όπως αυτό που φαίνεται στο Σχ. 5.14, οι φορείς είναι κυρίως ηλεκτρόνια του με bulk πυκνότητα n . Υποθέτουμε ότι ένα σταθερό ρεύμα I ρέει κατά μήκος του άξονα x από αριστερά προς τα δεξιά, υπό την παρουσία ενός μαγνητικού πεδίου με κατεύθυνση στον άξονα z . Τα ηλεκτρόνια που υπόκεινται στη δύναμη Lorentz, αρχικά απομακρύνονται από την τρέχουσα κατεύθυνση, προς τον αρνητικό άξονα y , με αποτέλεσμα μία περίσσεια επιφανειακού αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου σε αυτή την πλευρά του δείγματος. Η επιβάρυνση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη της τάσης Hall, δηλαδή μιας πτώσης της τάσης στις δύο πλευρές του δείγματος. Αυτή η εγκάρσια τάση είναι η τάση Hall, V_H , και η τιμή της είναι ίση με IB/qnd , όπου I είναι το ρεύμα, B είναι το μαγνητικό πεδίο, d είναι το πάχος του δείγματος, και q (1.602×10^{-19} C) είναι το στοιχειώδες φορτίο.



Σχήμα 5.14: Σχηματική απεικόνιση του Φαινομένου Hall, σε μια λεπτή ράβδο ημιαγωγού, με τέσσερις ωμικές επαφές. Η κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου, B , είναι στη φορά του z άξονα και το δείγμα έχει πεπερασμένο πάχος d [66].

Σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούμε την πυκνότητα ενός μόνο φύλλου ή στρώματος, ($n_s = nd$), αντί της πυκνότητας του bulk. Έτσι παίρνουμε την εξίσωση:

$$n_s = IB/q|V_H| \quad (5.8)$$

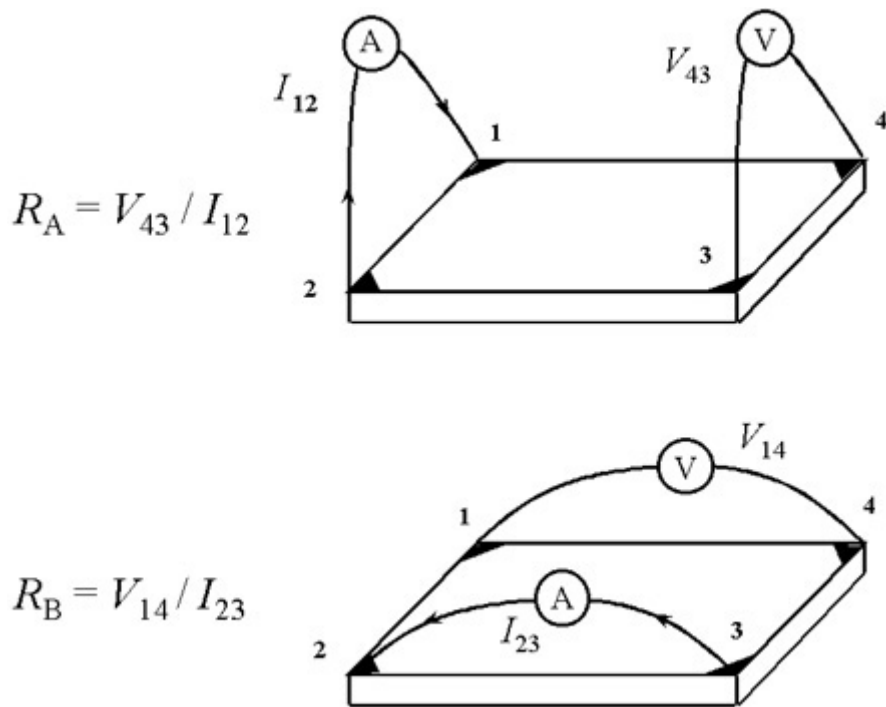
Έτσι, μετρώντας την τάση Hall, V_H , και από τις γνωστές τιμές των I , B , και q , μπορεί κανείς να προσδιορίσει την πυκνότητα φύλλου n_s των φορέων φορτίου σε ημιαγωγούς. Εάν (για μια συσκευή μέτρησης που έχει τη συνήθη διάταξη), η τάση Hall είναι αρνητική, τότε έχουμε τύπου n ημιαγωγό (βλ. Εξ. 5.9) και αντίστοιχα αν η τάση Hall είναι θετική, έχουμε ημιαγωγό τύπου p (βλ. Εξ. 5.10). Η αντίσταση φύλλου R_S του ημιαγωγού μπορεί να προσδιοριστεί εύκολα με χρήση της τεχνικής *van der Pauw* για μέτρηση αντίστασης. Με γνωστό το πάχος του στρώματος, d , μπορούμε να βρούμε την ειδική αντίσταση ($\rho = R_S d$) και την πυκνότητα του bulk ($n = n_s/d$) [66].

$$V_H = R_H \cdot \frac{I_x B_z}{d}, \text{ με } R_H = -\frac{1}{n|e|} < 0 \quad (5.9)$$

$$V_H = R_H \cdot \frac{I_x B_z}{d}, \text{ με } R_H = +\frac{1}{p|e|} > 0 \quad (5.10)$$

5.5.4 Τεχνική *van der Pauw* για μέτρηση αντίστασης

Η τεχνική *van der Pauw*, λόγω της ευκολίας της, χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό της ειδικής αντίστασης (resistivity) όμοιων δειγμάτων. Ο αρχικός αχεσιασμός αυτής της διάταξης από τον *van der Pauw*, απαιτούσε τη χρήση ενός λεπτού δείγματος, με τέσσερις πολύ μικρές ωμικές επαφές τοποθετημένες στην περιφέρειά του, με προτιμότερη θέση στις γωνίες του. Ένα σχηματικό διάγραμμα ορθογώνιου σχηματισμού της μεθόδου *Van der Pauw* φαίνεται στο Σχ. 5.14:



Σχήμα 5.15: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης van der Pauw που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των δύο χαρακτηριστικών αντιστάσεων R_A και R_B [66].

Ο αντικειμενικός στόχος της μέτρησης της ειδικής αντίστασης, είναι ο προσδιορισμός της αντίστασης του φύλλου R_S . Ο van der Pauw απέδειξε την ύπαρξη δύο χαρακτηριστικών αντιστάσεων, R_A και R_B , οι οποίες εξάγονται από τις διατάξεις και τις σχέσεις που φαίνονται στο παραπάνω σχήμα (βλ. Σχ. 5.15). Οι αντιστάσεις R_A και R_B συνδέονται με την αντίσταση του φύλλου, βάσει της εξίσωσης:

$$e^{-\frac{\pi R_A}{R_S}} + e^{-\frac{\pi R_B}{R_S}} = 1 \quad (5.11)$$

η οποία μπορεί να λυθεί ως προς R_S .

Το μέγεθος της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

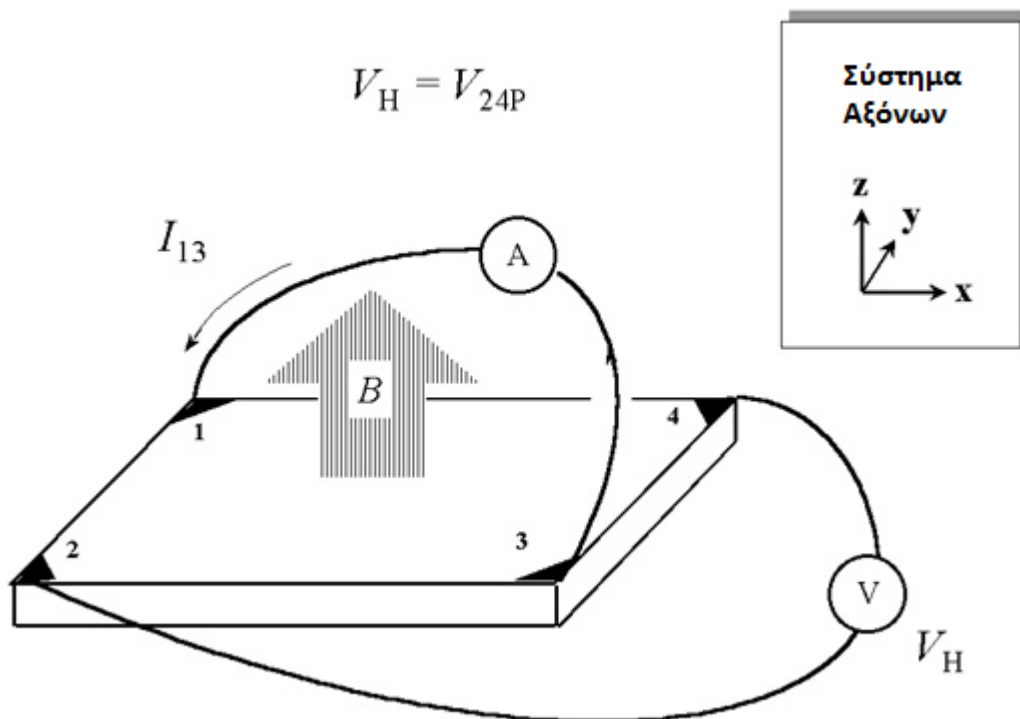
$$\rho = R_S d \quad (5.12)$$

Προκειμένου να εξάγουμε τις δύο χαρακτηριστικές αντιστάσεις, η μία προκύπτει αν εφαρμόσουμε ένα DC ρεύμα να ρέει από την επαφή 1 προς την επαφή 2 και μετρήσουμε την διαφορά τάσης V_{43} από την επαφή 4 στην 3, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα (βλ. Σχ. 5.15). Αντίστοιχα την άλλη αντίσταση, εφαρμόζουμε ένα DC ρεύμα με φορά ροής από την επαφή 2 προς την επαφή 3 και μετράμε την διαφορά τάσης V_{14} από την επαφή 1 στην 4. Οι R_A και R_B υπολογίζονται από τις επόμενες εξισώσεις:

$$R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad (5.13)$$

$$R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (5.14)$$

Ο αντικειμενικός στόχος της μέτρησης σε διάταξη Hall, με την τεχνική Van der Pauw, είναι ο καθορισμός της επιφανειακής πυκνότητας φορέων n_s , μετρώντας την τάση Hall V_H . Η μέτρηση της τάσης Hall πραγματοποιείται από μια σειρά μετρήσεων τάσης υπό σταθερό ρεύμα I και σταθερό μαγνητικό πεδίο B , εφαρμοζόμενο κάθετα στο δείγμα. Παρακάτω παρουσιάζεται το σχηματικό διάγραμμα για τη μέτρηση της τάσης Hall (Σχ. 5.16):



Σχήμα 5.16: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης van der Pauw για μέτρηση Hall, που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της τάσης Hall V_H [66].

Υπάρχουν κάποιοι πρακτικοί παράγοντες που πρέπει να σκεφτούμε όταν εκτελούμε μετρήσεις Hall και ειδικής αντίστασης. Κυριότεροι είναι οι εξής:

- Η ποιότητα και το μέγεθος της ωμικής επαφής
- Η ομοιομορφία και ακριβής προσδιορισμός του πάχους του δείγματος
- Θερμομαγνητικοί παράγοντες
- Φωτοπαραγωγικές και φωτοβολταϊκές επιρροές οι οποίες μπορούν να ελαχιστοποιηθούν κάνοντας τις μετρήσεις σε σκοτεινό περιβάλλον

Επίσης, οι πλευρικές διαστάσεις του δείγματος πρέπει να είναι μεγάλες σε σχέση με το μέγεθος των επαφών και το πάχος του δείγματος. Τέλος, πρέπει να μετρώνται με ακρίβεια η θερμοκρασία του δείγματος, η ένταση του μαγνητικού πεδίου, το ηλεκτρικό ρεύμα και η τάση [67].

6 Παρασκευή λεπτών υμενίων των ενώσεων Bi_2Te_3 και Bi_2Se_3 με την τεχνική της καθοδικής ιοντοβολής



Σχήμα 6.1: Το σύστημα sputtering που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων μας.



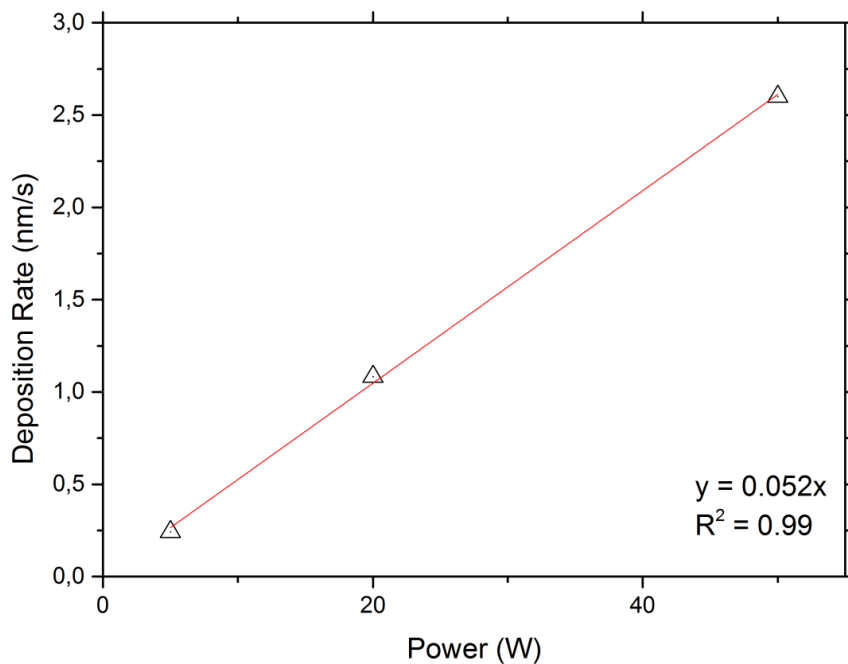
Σχήμα 6.2: (αριστερά) Η τοποθέτηση του δείγματος στο σύστημα του sputtering με χρήση κολλητικής ταινίας. (δεξιά) Εικόνα που λήφθηκε κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης. Στο κάτω μέρος διακρίνεται ο στόχος, στο πάνω μέρος διακρίνεται το υπόστρωμα και στη μέση διακρίνονται τα άτομα που στόχου που έχουν αποκολληθεί και κατευθύνονται στο υπόστρωμα προς απόθεση.

Η εναπόθεση των λεπτών υμενίων για τα πειράματά μας έγινε με την τεχνική του DC magnetron sputtering σε Si(100)SiN_x και MgO υποστρώματα. Η τελική πίεση κενού του συστήματος ήταν κοντά στα 6×10^{-8} Torr. Η θερμοκρασία ήταν μη ελεγχόμενη και ίση με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατά την εναπόθεση, η πίεση του αερίου Ar ήταν 3 mTorr και ροή του ήταν 1.5 sccm. Η απόσταση στόχου – υποστρώματος ήταν περίπου 10 cm και το ρεύμα ήταν 10 - 20 mA.

Αρχικά προέβημεν σε βαθμονόμηση του συστήματος sputtering για την εύρεση του ρυθμού απόθεσης σε διαφορετικές τιμές ισχύος. Για να γίνει αυτό, χρειάστηκε να μετρήσουμε το πάχος διαφόρων υμενίων που αποτέθηκαν σε διαφορετικές τιμές ισχύος και για διαφορετικούς χρόνους απόθεσης. Η μέτρηση του πάχους έγινε με δύο τρόπους: με χρήση προφίλομετρου και με χρήση μικροσκοπίου SEM, σε διάταξη για απεικόνιση διατομής (cross section).

Η μέτρηση που πήραμε από το προφίλομετρο για το Bi₂Te₃ είναι οι εξής:

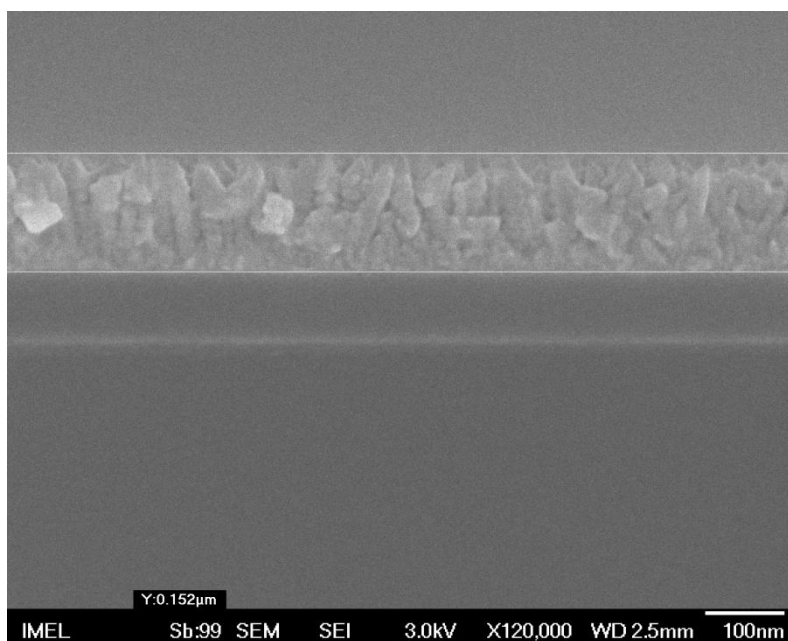
Ισχύς (W)	Χρόνος (s)	Πάχος (nm)	Ρυθμός Απόθεσης (nm/s)
5	1200	290	0.242
20	600	650	1.083
50	200	520	2.600



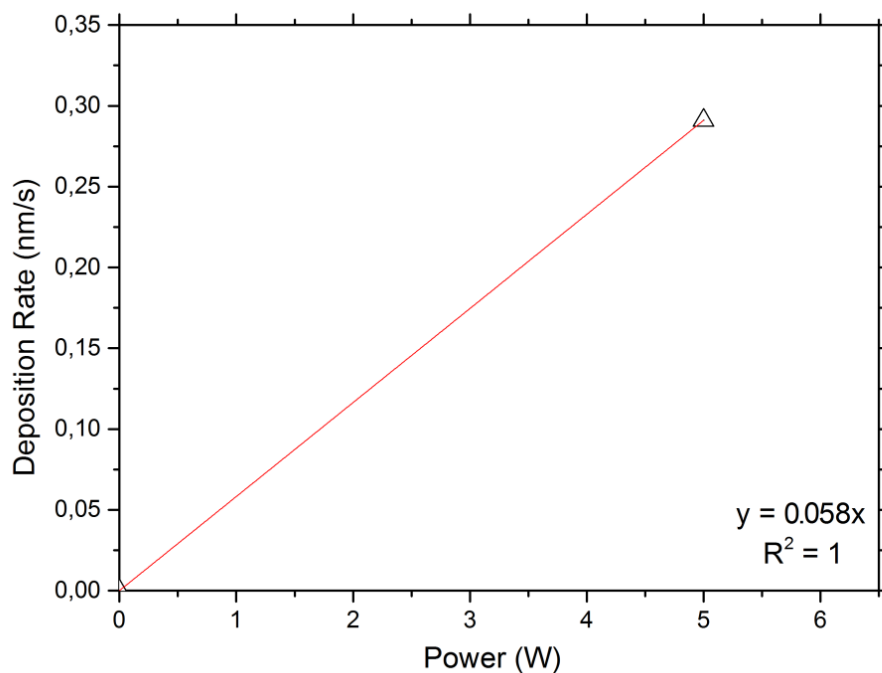
Σχήμα 6.3: Διάγραμμα Ρυθμού Απόθεσης vs Ισχύος, για τα υμένια του Bi₂Te₃ και για μετρήσεις προφίλομετρου. Παρατηρούμε μια γραμμική εξάρτηση μεταξύ των δύο μεγεθών.

Η μετρήσεις που πήραμε από το SEM για το Bi_2Te_3 είναι οι εξής:

Ισχύς (W)	Χρόνος (s)	Πάχος (nm)	Ρυθμός Απόθεσης (nm/s)
5	522	152	0.291



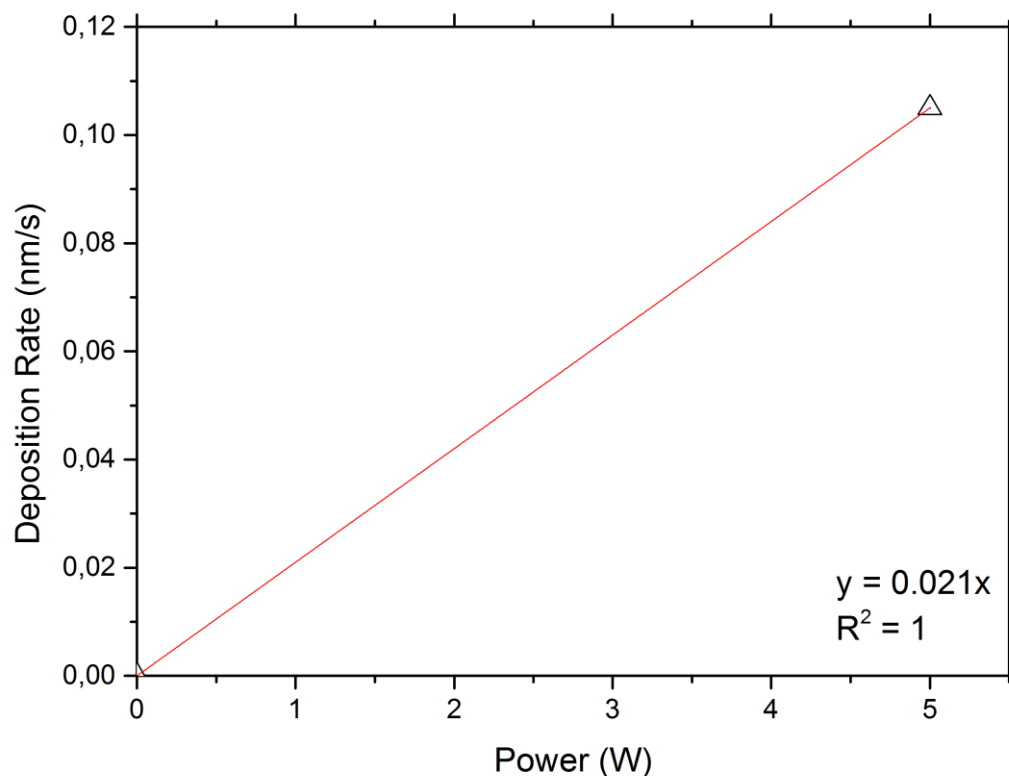
Σχήμα 6.4: Εικόνα που λήφθηκε από το μικροσκόπιο SEM, σε διάταξη cross section για το υμένιο της ένωσης Bi_2Te_3 .



Σχήμα 6.5: Διάγραμμα Ρυθμού Απόθεσης vs Ισχύος, για το υμένιο του Bi_2Te_3 και για μέτρηση SEM.

Η μέτρηση που πήραμε από το προφιλόμετρο για το Bi_2Se_3 είναι η εξής:

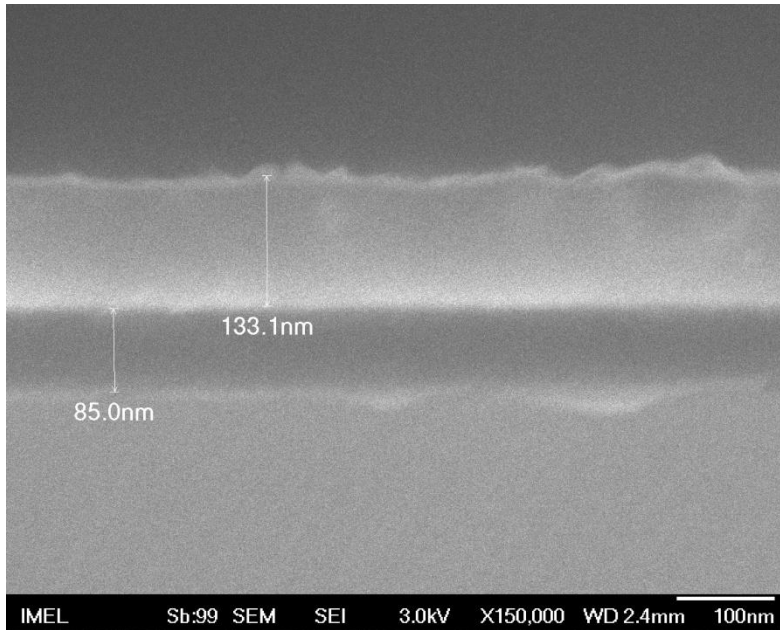
Ισχύς (W)	Χρόνος (s)	Πάχος (nm)	Ρυθμός Απόθεσης (nm/s)
5	1200	126	0.105



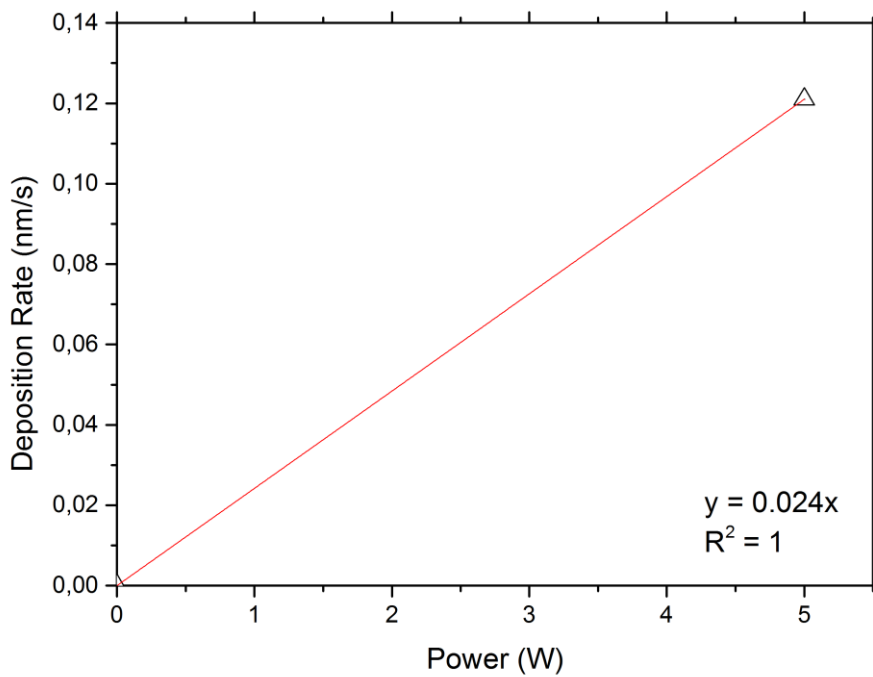
Σχήμα 6.6: Διάγραμμα Ρυθμού Απόθεσης vs Ισχύος, για το υμένιο του Bi_2Se_3 και για μέτρηση προφιλομέτρου.

Η μέτρηση που πήραμε από το SEM για το Bi_2Se_3 είναι οι εξής:

Ισχύς (W)	Χρόνος (s)	Πάχος (nm)	Ρυθμός Απόθεσης (nm/s)
5	1098	133	0.121



Σχήμα 6.7: Εικόνα που λήφθηκε από το μικροσκόπιο SEM, σε διάταξη cross section για το υμένιο της ένωσης Bi₂Se₃.



Σχήμα 6.8: Διάγραμμα Ρυθμού Απόθεσης vs Ισχύος, για το υμένιο του Bi₂Se₃ και για μέτρηση SEM.

Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια απόκλιση της τάξης του 11.5% στην κλίση του διαγράμματος Ρυθμού Απόθεσης vs Ισχύος, στα δείγματα του Bi_2Te_2 , μεταξύ των μετρήσεων προφίλομέτρου και του SEM και μια απόκλιση της τάξης του 14.3% στην αντίστοιχη κλίση στα διαγράμματα των δειγμάτων του Bi_2Se_3 . Αυτή η απόκλιση οφείλεται στη χαμηλότερη ακρίβεια των μετρήσεων του προφίλομέτρου. Για αυτό τον λόγο, για τη δημιουργία των δειγμάτων μας, χρησιμοποιήσαμε τη βαθμονόμηση που εξήχθη από τις εικόνες του SEM. Τέλος, όπου χρειάστηκε, θεωρήσαμε ότι το πρώτο σημείο του διαγράμματος είναι η αρχή των αξόνων, κάτι που προκύπτει από αντίστοιχες βιβλιογραφικές μετρήσεις [71].

Με βάση την παραπάνω βαθμονόμηση αποθέσαμε τα εξής υμένα (με Ισχύ = 5 Watt):

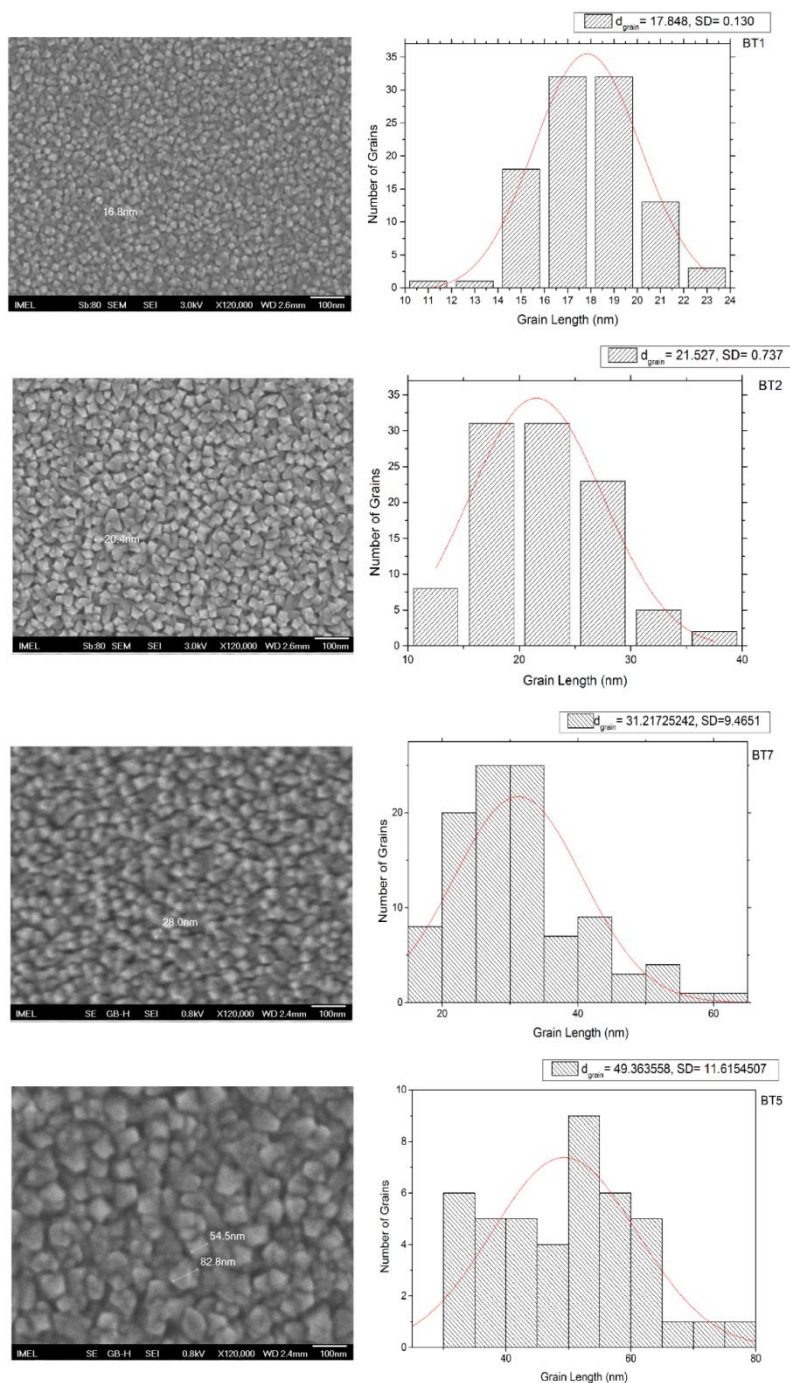
Κωδικός Δείγματος	Ένωση	Υπόστρωμα	Πάχος (nm)
BT1	Bi_2Te_2	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$	50
BT2	Bi_2Te_2	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$	100
BS1	Bi_2Se_3	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$	50
BS2	Bi_2Se_3	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$	100
TS1 (σε 2 υποστρώματα)	Bi_2Te_2 & Bi_2Se_3 (Multilayer)	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$ & MgO	100 (5+5 each layer, 10 bilayers)
TS2 (σε 2 υποστρώματα)	Bi_2Te_2 & Bi_2Se_3 (Multilayer)	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$ & MgO	75 (2.5+5 each layer, 10 bilayers)
TS3 (σε 2 υποστρώματα)	Bi_2Te_2 & Bi_2Se_3 (Multilayer)	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$ & MgO	75 (5+2.5 each layer, 10 bilayers)
BT4	Bi_2Te_2	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$	100
BT5	Bi_2Te_2	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$	500
BT6	Bi_2Te_2	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$	50
BT7	Bi_2Te_2	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$	200
BS3	Bi_2Se_3	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$	50
BS4	Bi_2Se_3	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$	100
BS5	Bi_2Se_3	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$	500
BS7	Bi_2Se_3	$\text{Si}(100)\text{SiN}_x$	200

Στα δείγματα BT7 και BS7 ακολούθησε κατεργασία ανόπτησης (annealing) στους 300°C , προκειμένου να γίνουν περαιτέρω μετρήσεις της τοπογραφίας και της κρυσταλλογραφίας τους.

7 Μορφολογικός χαρακτηρισμός με χρήση μικροσκοπίου SEM και ανάλυση κατανομής μεγέθους κόκκων

7.1 Μετρήσεις για τα υμένια της ένωσης Bi_2Te_2

Για τα δείγματα BT1, BT2, BT7 και BT5 πήραμε τις εξής εικόνες SEM και φτιάξαμε τις ακόλουθες κατανομές κόκκων (Σχ. 7.1).

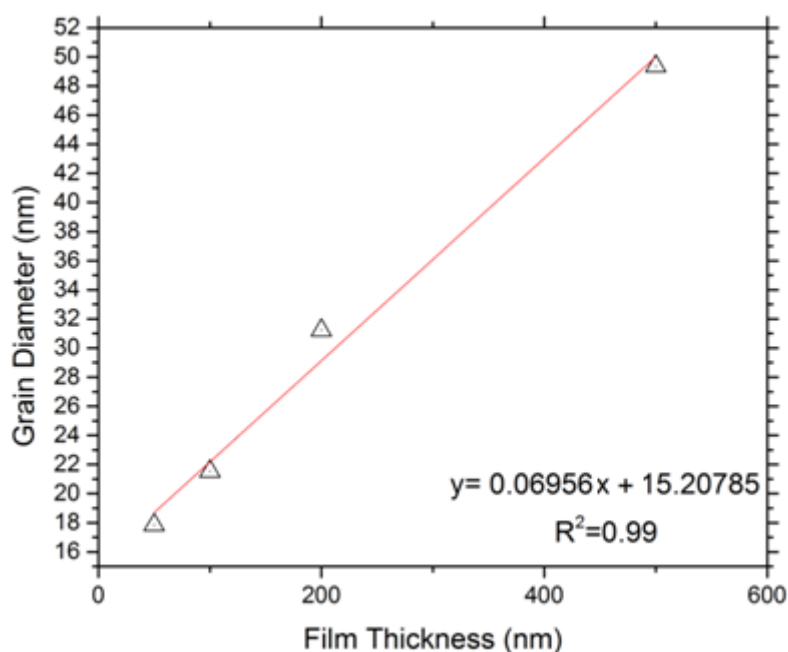


Σχήμα 7.1: (από επάνω προς κάτω) Εικόνες SEM και ιστογράμματα κατανομών κόκκων για τα υμένια της ένωσης Bi_2Te_2 , για πάχη 50, 100, 200 και 500 nm αντίστοιχα.

Η στατιστική ανάλυση των εικόνων του FESEM που φαίνονται παραπάνω, φανερώνουν μια κανονική (Γκαουσιανή) κατανομή του μεγέθους των κόκκων της επιφάνειας των δειγμάτων. Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα έχουν μια δομή κόκκων που αποτελείται από μια φάση πλούσια σε Bi. Στο υμένιο με πάχος 50 nm, παρατηρούμε μια κανονική κατανομή με μέση τιμή μήκους (ή διαμέτρου αν πρόκειται για κυκλική γεωμετρία) 17.85 nm και τυπική απόκλιση 0.13 nm. Στο υμένιο με πάχος 100 nm, παρατηρούμε μια κανονική κατανομή με μέση τιμή μήκους 21.53 nm και τυπική απόκλιση 0.74 nm. Στο υμένιο με πάχος 200 nm, παρατηρούμε μια κανονική κατανομή με μέση τιμή μήκους 31.22 nm και τυπική απόκλιση 9.47 nm. Στο υμένιο με πάχος 500 nm, παρατηρούμε μια κανονική κατανομή με μέση τιμή μήκους 49.36 nm και τυπική απόκλιση 11.62 nm. Σε αυτό το σημείο αναφέρουμε ότι για τη δημιουργία των παραπάνω ιστογραμμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι εικόνες του FESEM με μεγέθυνση x120 000 που φαίνονται παραπάνω.

Από τα αποτελέσματα εξάγουμε τον παρακάτω πίνακα και χαράσσουμε το παρακάτω διάγραμμα βάσει των αποτελεσμάτων:

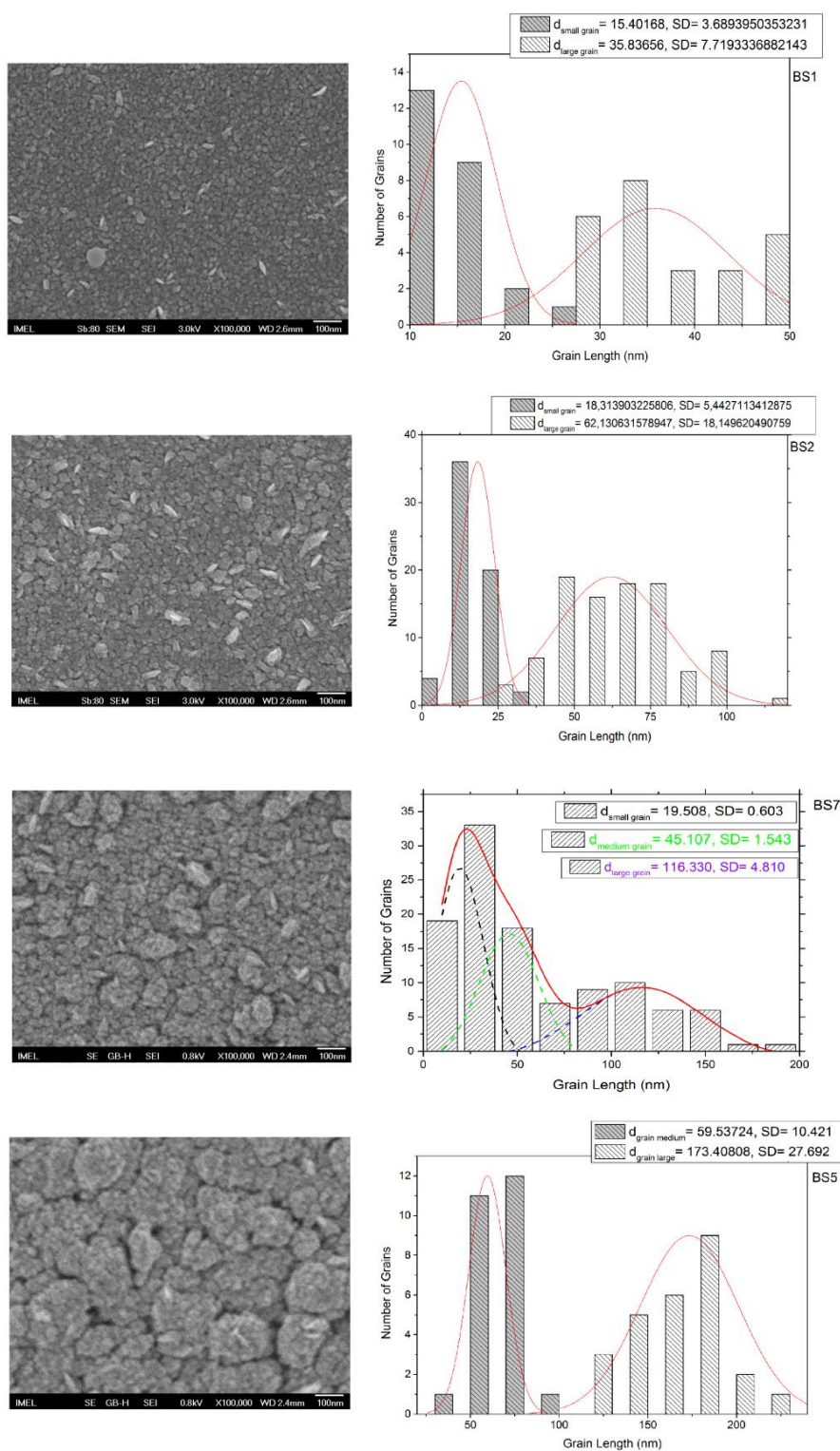
Κωδικός Δείγματος	Πάχος Δείγματος (nm)	Μέση Τιμή Μεγέθους Κόκκων (nm)
BT1	50	17.85
BT2	100	21.53
BT7	200	31.22
BT5	500	49.36



Σχήμα 7.2: Γραφική παράσταση Μέσης Διαμέτρου Κόκκων vs Πάχους Υμενίου. Παρατηρούμε μια γραμμική εξάρτηση μεταξύ των δύο μεγεθών.

7.2 Μετρήσεις για τα υμένα της ένωσης Bi_2Se_2

Για τα δείγματα BS1, BS2, BS7 και BS5 πήραμε τις εξής εικόνες SEM και φτιάξαμε τις ακόλουθες κατανομές κόκκων (Σχ. 7.3):



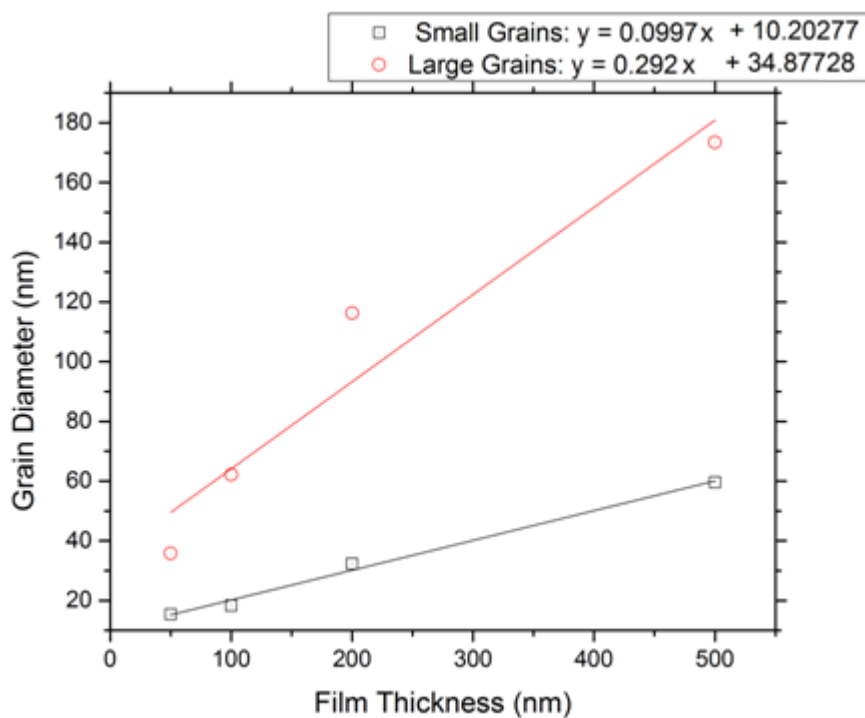
Σχήμα 7.3: (από επάνω προς κάτω) Εικόνες SEM και ιστογράμματα κατανομών κόκκων για τα υμένα της ένωσης Bi_2Se_2 , για πάχη 50, 100, 200 και 500 nm αντίστοιχα.

Η στατιστική ανάλυση των εικόνων του FESEM που φαίνονται παραπάνω, φανερώνουν μια κανονική (Γκαουσιανή) κατανομή (δύο ή τριών κορυφών) του μεγέθους των κόκκων της επιφάνειας των δειγμάτων. Παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα έχουν μια δομή κόκκων που αποτελείται από μια φάση πλούσια σε Bi. Στο υμένιο με πάχος 50 nm, παρατηρούμε μια κανονική κατανομή με δύο κορυφές και μέσες τιμές μήκους (ή διαμέτρου αν πρόκειται για κυκλική γεωμετρία) 15.40 nm και 35.84 nm και τυπική απόκλιση 3.69 nm και 7.72 nm αντίστοιχα. Στο υμένιο με πάχος 100 nm, παρατηρούμε μια κανονική κατανομή με δύο κορυφές και μέσες τιμές μήκους 18.31 nm και 62.13 nm και τυπική απόκλιση 5.44 nm και 18.15 nm αντίστοιχα. Στο υμένιο με πάχος 200 nm, παρατηρούμε μια κανονική κατανομή με τρεις κορυφές και μέσες τιμές μήκους 19.51 nm, 45.11 nm και 116.33 nm και τυπική απόκλιση 0.60 nm, 1.54 nm και 4.81 nm αντίστοιχα. Στο υμένιο με πάχος 500 nm, παρατηρούμε μια κανονική κατανομή με δύο κορυφές και μέσες τιμές μήκους 59.54 nm και 173.41 nm και τυπική απόκλιση 10.42 nm και 27.69 nm αντίστοιχα. Στα δύο πρώτα δείγματα έγινε διαχωρισμός των κόκκων σε μικρούς και μεγάλους. Στο τρίτο δείγμα έγινε διαχωρισμός σε τρία είδη κόκκων (μικροί, μεσαίοι, μεγάλοι). Καθώς αυξάνουμε το μέγεθος του πάχους του υμενίου, οι μικροί κόκκοι αποκτούν πλέον τις διαστάσεις των μεσαίων κόκκων και γι' αυτό στο τελευταίο δείγμα έγινε διαχωρισμός των κόκκων σε μεσαίου και μεγάλου μεγέθους. Σε αυτό το σημείο αναφέρουμε ότι για τη δημιουργία των παραπάνω ιστογραμμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι εικόνες του FESEM με μεγέθυνση x100 000 που φαίνονται παραπάνω.

Από τα αποτελέσματα εξάγουμε τον παρακάτω πίνακα και χαράσσουμε το παρακάτω διάγραμμα βάσει των αποτελεσμάτων:

Κωδικός Δείγματος	Πάχος Δείγματος (nm)	Μέση Τιμή Μικρών Κόκκων (nm)	Μέση Τιμή Μεσαίων Κόκκων (nm)	Μέση Τιμή Μεγάλων Κόκκων (nm)
BS1	50	15.40	-	35.84
BS2	100	18.31	-	62.13
BS7	200	19.51	45.11	116.33
BS5	500	-	59.54	173.41

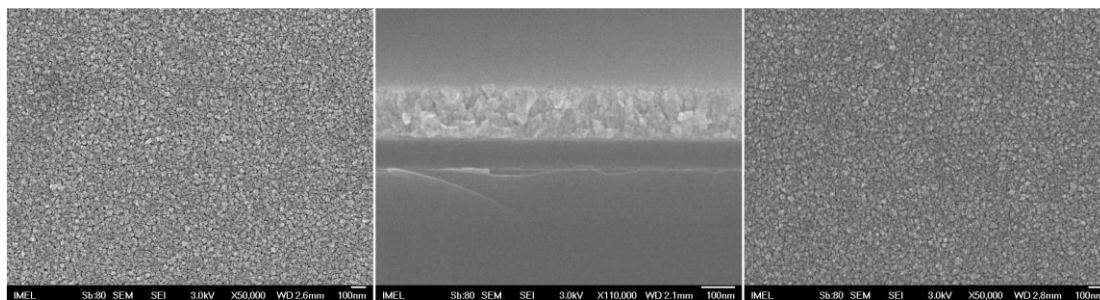
Χάριν ευκολίας θα θεωρήσουμε δύο μεγέθη κόκκων για τη χάραξη του παρακάτω διαγράμματος. Για αυτό το λόγο αυτό, από τη μέση τιμή μεγέθους στους μικρούς και μεσαίους κόκκους, θα πάρουμε το μέσο όρο και θα θεωρήσουμε αυτούς τους κόκκους γενικά ως μικρούς.

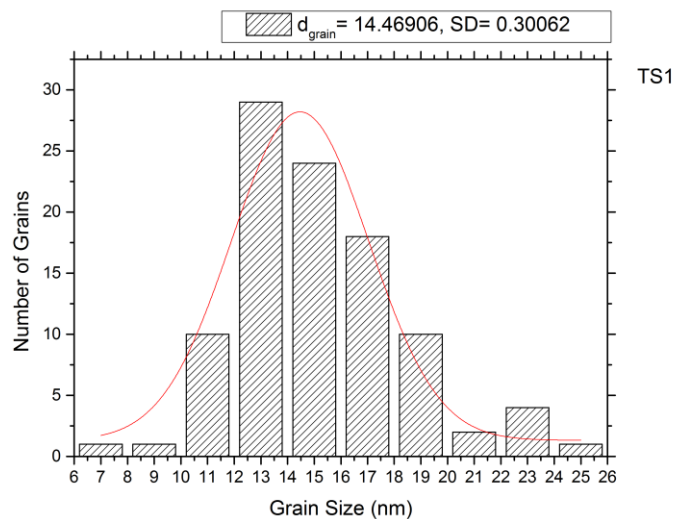


Σχήμα 7.4: Γραφική παράσταση Μέσης Διαμέτρου Κόκκων vs Πάχους Υμενίου για μικρούς και μεγάλους κόκκους. Παρατηρούμε μια γραμμική εξάρτηση μεταξύ των δύο μεγεθών.

7.3 Μετρήσεις για τα πολυστρωματικά υμένια των ενώσεων Bi_2Te_2 & Bi_2Se_2

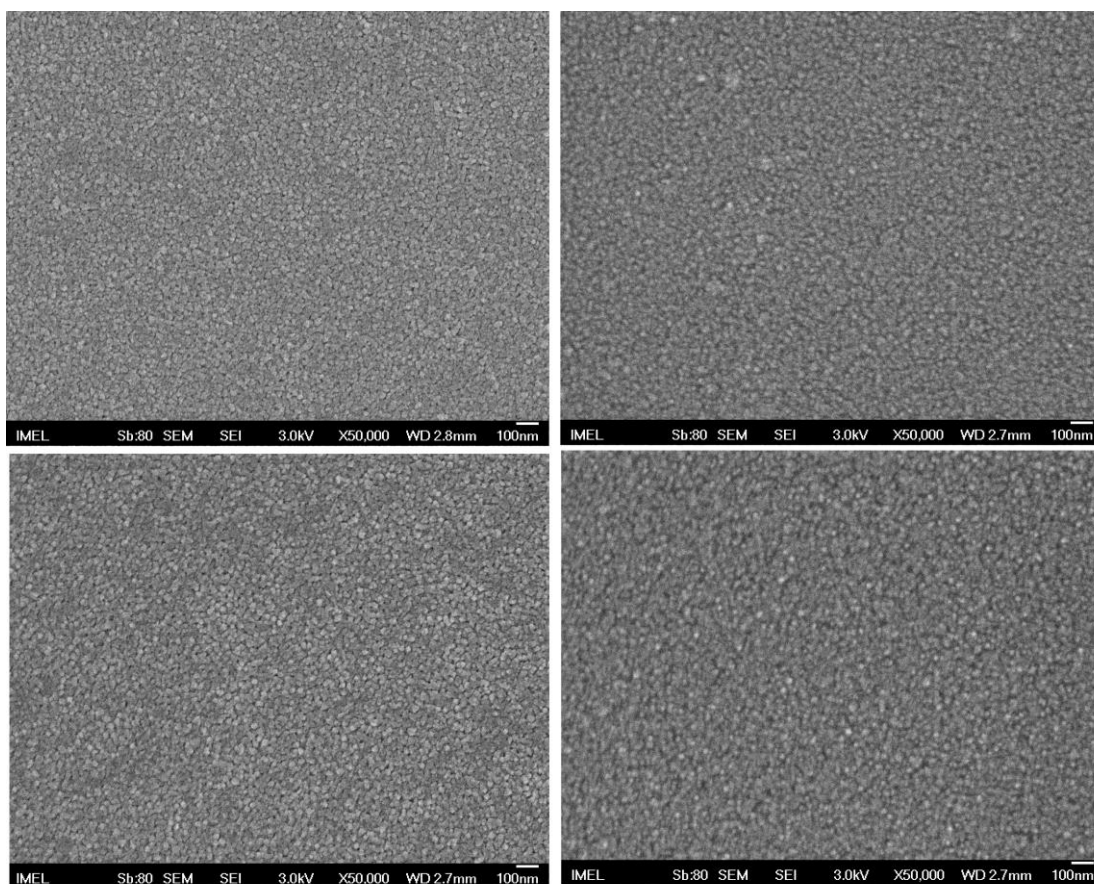
Για τα δείγματα TS1 πήραμε τις εξής εικόνες SEM και φτιάξαμε την ακόλουθη κατανομή κόκκων:

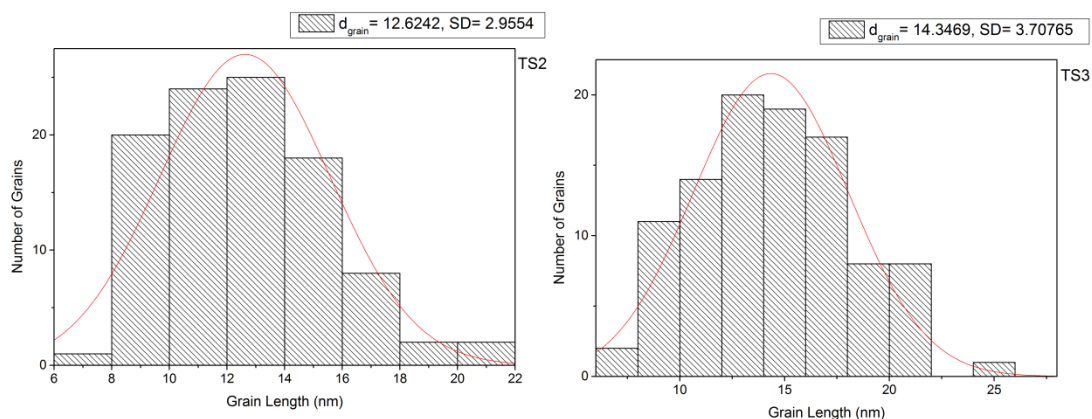




Σχήμα 7.5: (επάνω) Εικόνες από το SEM για υπόστρωμα πυριτίου (δύο πρώτες εικόνες) και για υπόστρωμα MgO (τρίτη εικόνα). (κάτω) Ιστόγραμμα της κατανομής των κόκκων στο πολυστρωματικό υμένιο TS1.

Για τα δείγματα TS2 και TS3 πήραμε τις εξής εικόνες SEM και φτιάξαμε τις ακόλουθες κατανομές κόκκων:





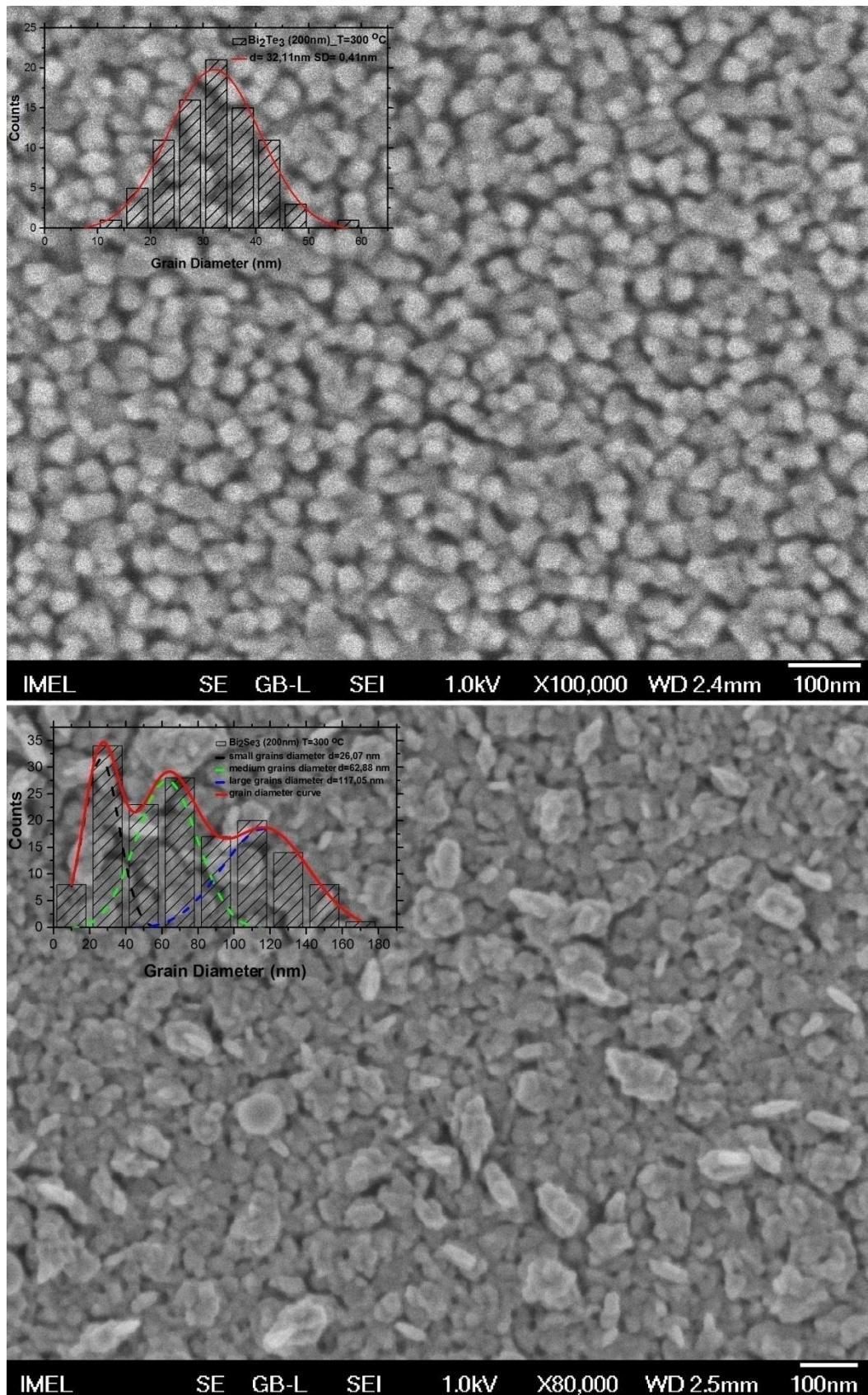
Σχήμα 7.6: (επάνω) Εικόνες από το SEM για υπόστρωμα πυριτίου (εικόνες στα αριστερά) και για υπόστρωμα MgO (εικόνες στα δεξιά). (κάτω) Ιστογράμματα της κατανομής των κόκκων στα πολυστρωματικά υμένια TS2 και TS3.

Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στο μέγεθος των κόκκων για τους διαφορετικούς τρόπους που αποθέσαμε τα πολυστρωματικά υμένια. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο αφενός γιατί αλλάζει μόνο ελάχιστα η διάταξη των στρωμάτων στις διαδοχικές στρώσεις και όχι το είδος των αποτιθέμενων υλικών και αφετέρου γιατί το συνολικό πάχος των τριών υμενίων είναι περίπου το ίδιο. Θυμίζουμε ότι (όπως δείξαμε και παραπάνω) το πάχος του υμενίου είναι μια βασική παράμετρος για τον καθορισμό του μεγέθους των κόκκων του υλικού.

7.4 Μετρήσεις για τα δείγματα που έχουν υποστεί ανόπτηση στους 300°C

Τα δείγματα των 200 nm υποβλήθηκαν σε ανόπτηση για περαιτέρω ανάλυση. Μετά την κατεργασία αυτή, οι εικόνες του SEM παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευκρίνεια και έτσι μπορούμε να εξάγουμε πιο ασφαλή συμπεράσματα για την επιφανειακή όψη των δειγμάτων και το μέγεθος των κόκκων στην επιφάνειά τους. Από τις παρακάτω κατανομές δεν παρατηρούμε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στο μέγεθος των κόκκων μεταξύ των αρχικών δειγμάτων και των δειγμάτων που έχουν υποστεί ανόπτηση. Τέλος, αναφέρουμε ότι όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν, ανεξάρτητα από το πάχος ή οποιαδήποτε επεξεργασία, είχαν μια χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη.

Κωδικός Δείγματος	Πάχος (nm)	Μέση Τιμή Μεγέθους Κόκκων (nm)
BT7 (ann.)	200	32.11
BS7 (ann.)	200	26.07 (small) 62.88 (medium) 117.05 (large)

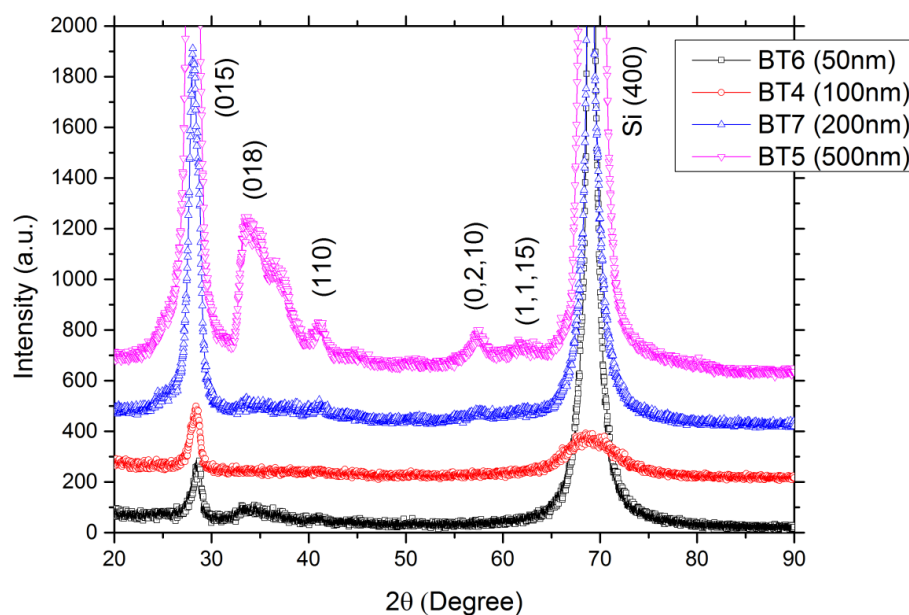


Σχήμα 7.7: Εικόνες SEM και ιστογράμματα κατανομής κόκκων από τα δείγματα BT7 και BS7 (200 nm) μετά από επεξεργασία τους με ανόπτηση στους 300°C.

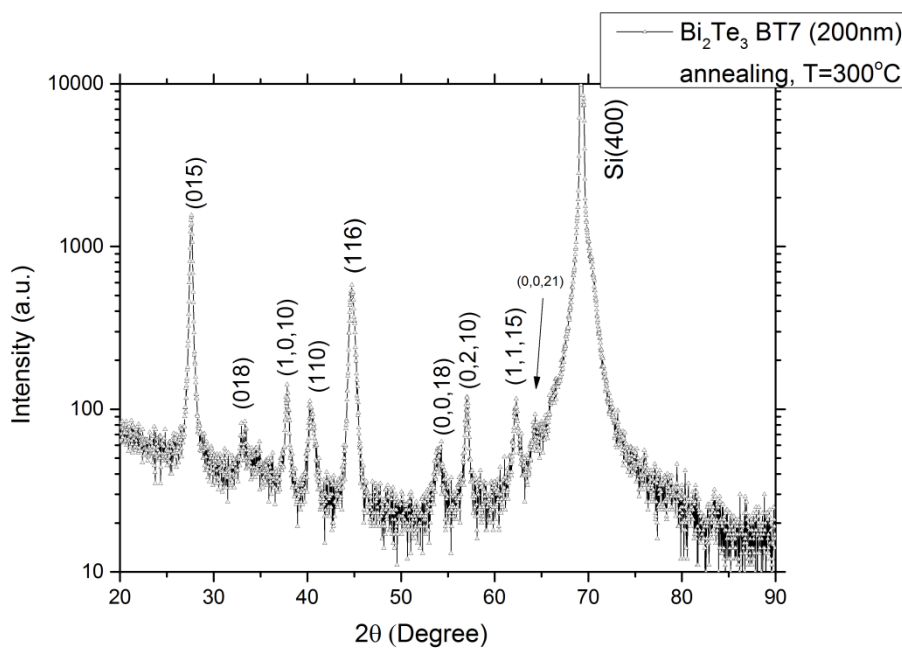
8 Κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός με χρήση XRD

Η κρυσταλλογραφική δομή και οι κρυσταλλικές φάσεις των δειγμάτων μετρήθηκαν με διάταξη περίθλασης ακτίνων X (XRD).

8.1 Μετρήσεις για τα υμένια της ένωσης Bi_2Te_3

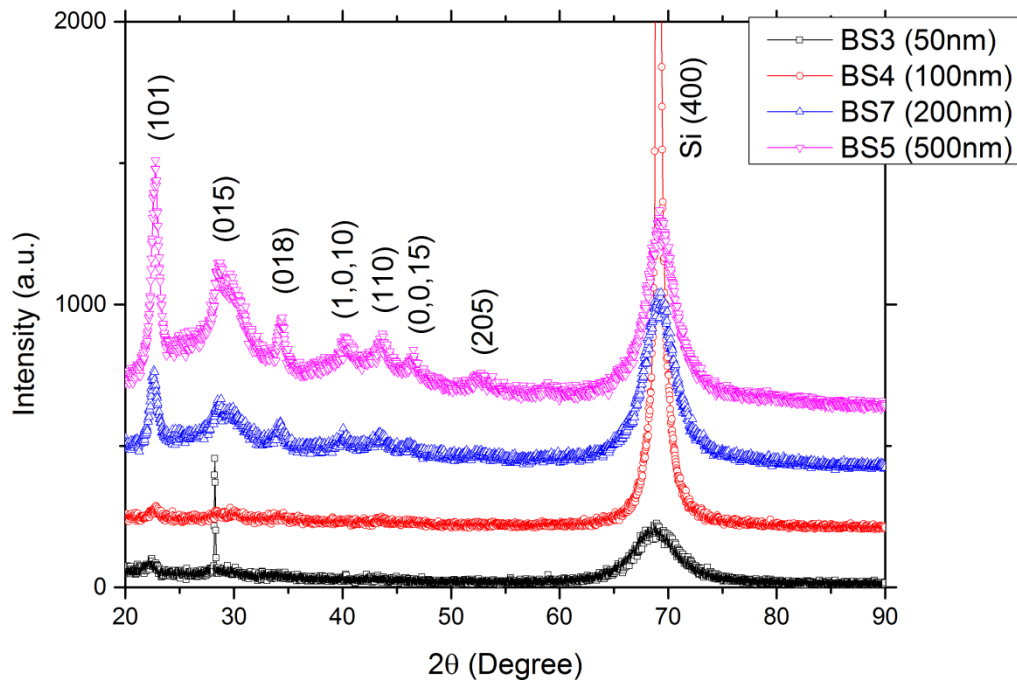


Σχήμα 8.1: Ανάλυση με ακτίνες X στα δείγματα Bi_2Te_3 , για πάχη υμενίου 50, 100, 200 και 500 nm.

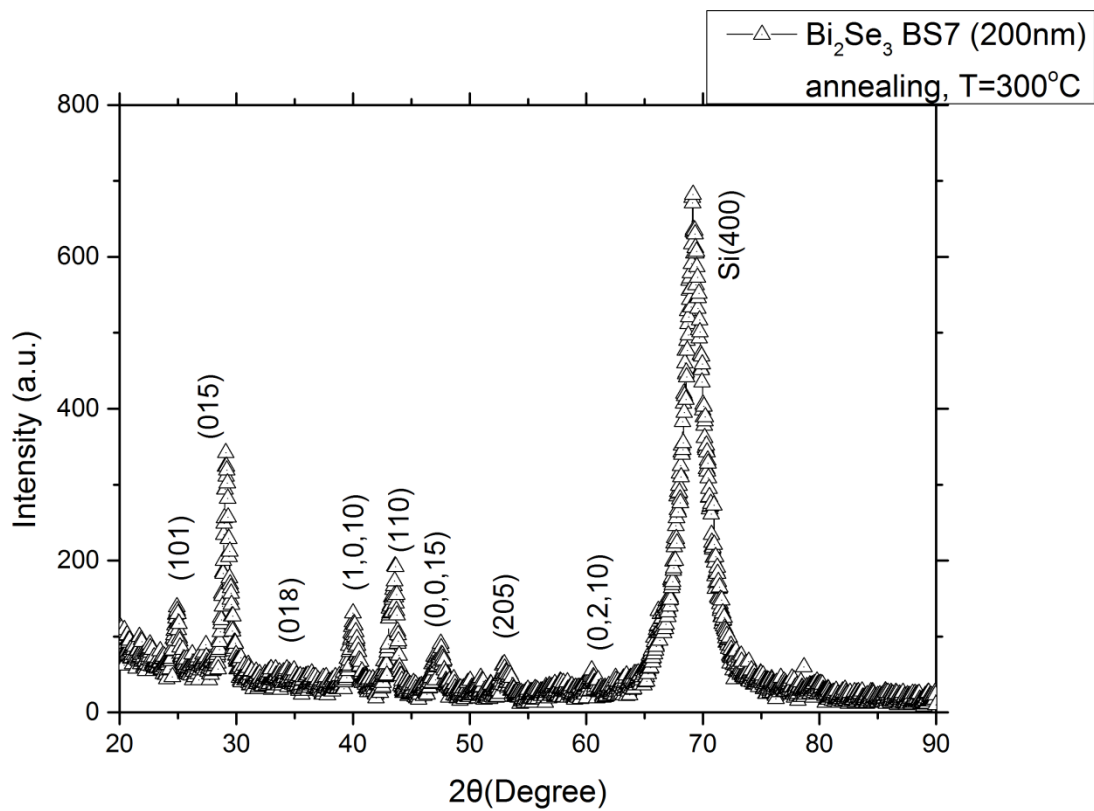


Σχήμα 8.2: Ανάλυση με ακτίνες X στο δείγμα Bi_2Te_3 (200 nm), που έχει υποστεί ανόπτηση στους 300°C .

8.2 Μετρήσεις για τα υμένια της ένωσης Bi_2Se_3

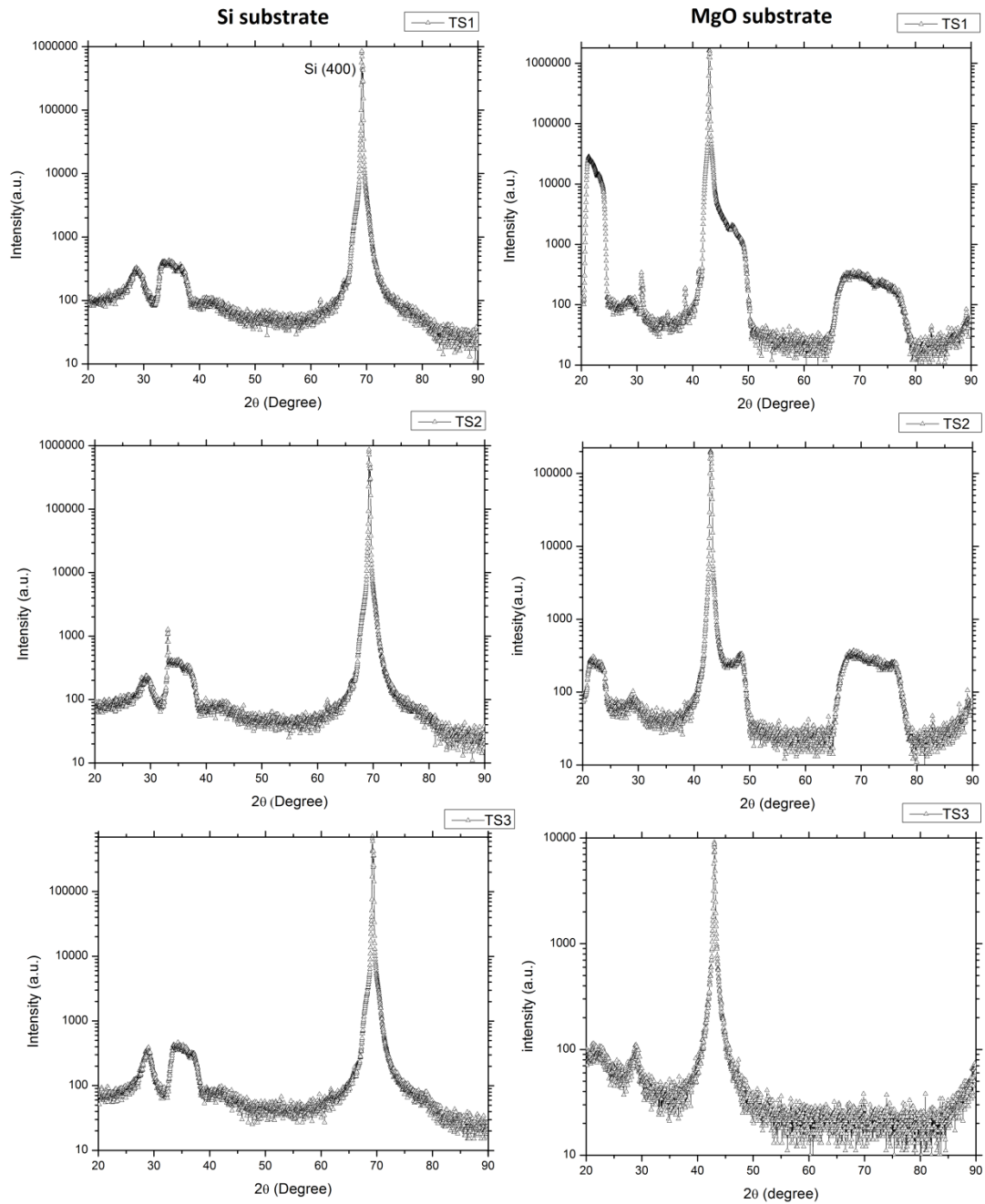


Σχήμα 8.3: Ανάλυση με ακτίνες X στα δείγματα Bi_2Se_3 , για πάχη υμενίου 50, 100, 200 και 500 nm.



Σχήμα 8.4: Ανάλυση με ακτίνες X στο δείγμα Bi_2Se_3 (200 nm), που έχει υποστεί ανόπτηση στους 300°C .

8.3 Μετρήσεις για τα πολυστρωματικά υμένια των ενώσεων Bi_2Te_3 & Bi_2Se_3



Σχήμα 8.5: Ανάλυση με ακτίνες X στα δείγματα πολυστρωματικών υμενίων Bi_2Te_3 / Bi_2Se_3 , σε υπόστρωμα πυριτίου (αριστερά) και υπόστρωμα Οξειδίου του Μαγνησίου (δεξιά).

8.4 Μελέτη των παραμέτρων πλέγματος a , c του εξαγωνικού συστήματος στα λεπτά υμένια του Bi_2Te_3 (500 nm, 200 nm w/ annealing at 300°C) και του Bi_2Se_3 (200 nm, 200 nm w/ annealing at 300°C)

Με δεδομένα από δύο κορυφές του διαγράμματος XRD για το υμένιο BT5 (500 nm) και με χρήση του νόμου του Bragg (για $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), καταστρώνουμε τον παρακάτω πίνακα:

	1 ^η κορυφή	2 ^η κορυφή
2θ	27.910	41.205
(hkl)	(015)	(110)
d_{hkl}	3.1942	2.1891

Για το εξαγωνικό πλέγμα ισχύουν:

$a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ και:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (8.1)$$

Με εφαρμογή του παραπάνω τύπου για τις δύο κορυφές έχουμε:

- 1^η κορυφή

$$\frac{1}{10.2029} = \frac{4}{3} \left(\frac{0 + 0 + 1}{a^2} \right) + \frac{25}{c^2} \quad (8.2)$$

- 2^η κορυφή

$$0.6260 = 4 \cdot \left(\frac{1 + 1 + 1}{a^2} \right) \quad (8.3)$$

Λύνοντας και συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις, καταλήγουμε ότι:

$a = 4.3782 \text{ \AA}$	$c = 29.6477 \text{ \AA}$
--	---

Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν με αντίστοιχα από τη σχετική βιβλιογραφία [72-74] και δείχνουν ότι το Bi_2Te_3 κρυσταλλώνεται σε ένα ρομβοεδρικό κρυσταλλικό σύστημα. Για τον υπολογισμό των σταθερών πλέγματος a και c , έγινε μετασχηματισμός από το ρομβοεδρικό στο εξαγωνικό σύστημα, όπως υποδεικνύεται από τη βιβλιογραφία για περιπτώσεις ενώσεων του βισμούθιου [75,76].

Ομοίως πράττουμε και για το υμένιο BS7 (200 nm). Για το ίδιο μήκος κύματος του οργάνου και χρήσει του νόμου του Bragg, φτιάχνουμε τον πίνακα:

	1 ^η κορυφή	2 ^η κορυφή
2θ	29.2008	40.0391
(hkl)	(015)	(1,0,10)
d_{hkl}	3.0546	2.2492

Με εφαρμογή της Εξ. 8.1 για τις δύο κορυφές, παίρνουμε τις τιμές των πλεγματικών σταθερών:

a = 4.1603 Å	c = 28.7877 Å
---------------------	----------------------

Τώρα θα επαναλάβουμε την ίδια διαδικασία για τα υμένια 200 nm των δύο ενώσεων που έχουν υποστεί ανόπτηση στους 300°C:

Για το υμένιο BT7 (200 nm, annealing at 300°C) φτιάχνουμε τον παρακάτω πίνακα κατά τα γνωστά και υπολογίζουμε τις πλεγματικές σταθερές:

	1 ^η κορυφή	2 ^η κορυφή
2θ	27.6273	37.3211
(hkl)	(015)	(1,0,10)
d_{hkl}	3.2249	2.3759

a = 4.3895 Å	c = 30.4478 Å
---------------------	----------------------

Για το υμένιο BS7 (200 nm, annealing at 300°C) φτιάχνουμε τον παρακάτω πίνακα κατά τα γνωστά και υπολογίζουμε τις πλεγματικές σταθερές:

	1 ^η κορυφή	2 ^η κορυφή
2θ	29.1357	43.3942
(hkl)	(015)	(110)
d_{hkl}	3.0613	2.0828

a = 4.1657 Å	c = 28.9319 Å
---------------------	----------------------

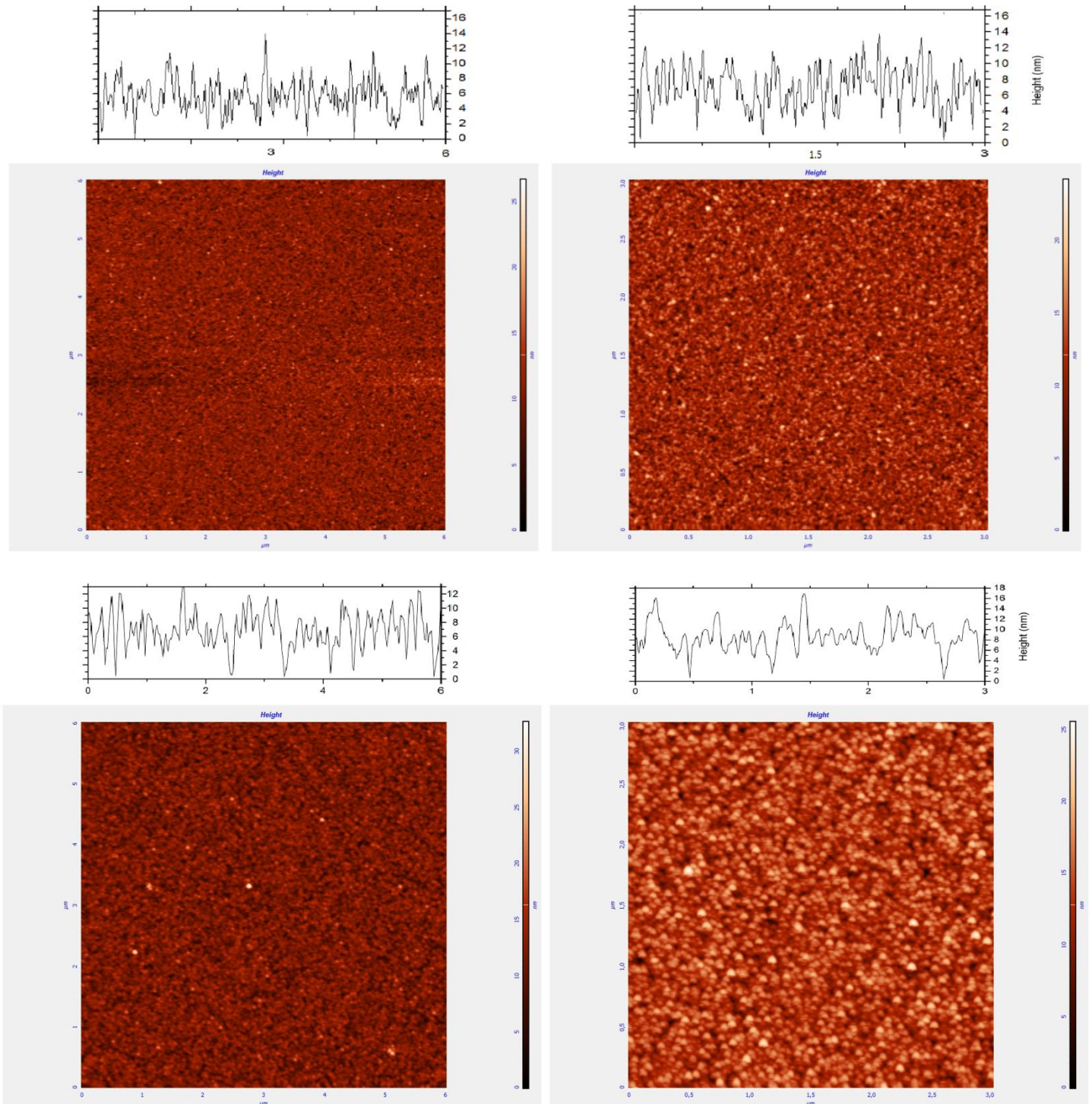
Από την παραπάνω ανάλυση, διαπιστώνουμε ότι, εντός του εύρους του σφάλματος, δεν παρατηρείται κάποια σημαντική μεταβολή στις πλεγματικές σταθερές μεταξύ υμενίων διαφορετικού πάχους και μεταξύ υμενίων που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την κατεργασία τους με ανόπτηση. Οι τιμές που ευρέθησαν είναι κοντινές στις αντίστοιχες τιμές για το bulk.

8.5 Συμπεράσματα

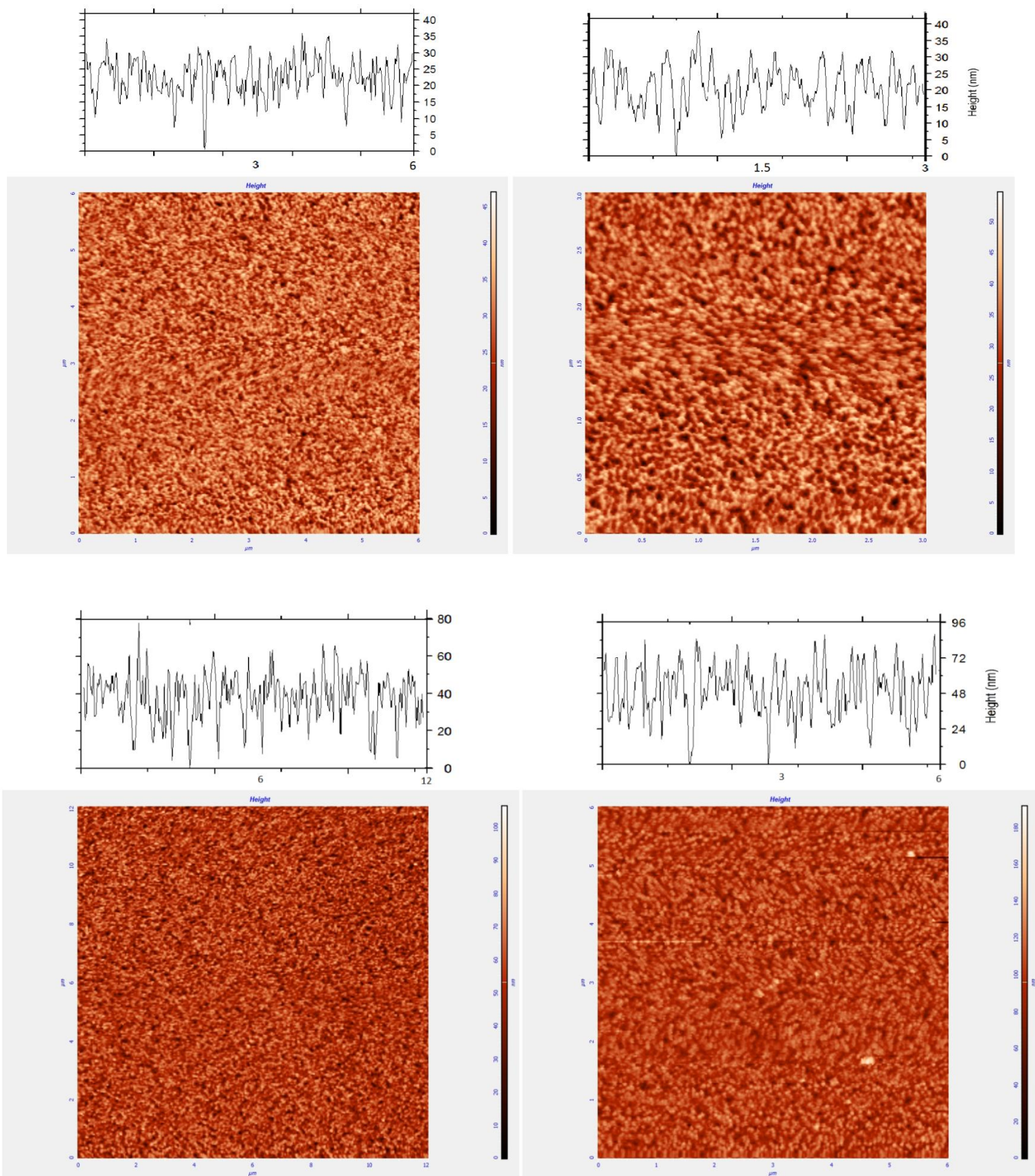
Στις παραπάνω εικόνες παρατηρούμε το προφίλ γωνιών $\theta - 2\theta$ σε γεωμετρία Bragg – Bretano, σε εύρος γωνιών από 20° έως 90° . Από αυτές μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι οι ενώσεις Bi_2Te_3 και Bi_2Se_3 σχηματίζουν πολυκρυσταλλικά υμένια. Σε όλα τα δείγματα που παρήχθησαν, με εξαίρεση ίσως τα δείγματα πάχους 500 nm, παρατηρούμε ότι μετά την απόθεση με καθοδική ιοντοβολή, δεν εμφανίζονται οι κορυφές των ενώσεων Bi_2Te_3 και Bi_2Se_3 . Αυτό συμβαίνει γιατί η δομή του υμενίου αποτελείται από φάσεις του βισμούθιου, με ταυτόχρονη ύπαρξη φάσεων Bi_2Te_3 και Bi_2Se_3 (ανάλογα με τη δομή του δείγματος), όχι όμως πλήρως κρυσταλλωμένων. Προκειμένου να επέλθει ο ζητούμενος πλήρης κρυσταλλογραφικός μετασχηματισμός αυτών των φάσεων (δηλαδή Bi_2Te_3 και Bi_2Se_3) και να εμφανιστούν στα διαγράμματα XRD οι αντίστοιχες κορυφές των ενώσεων, τα δείγματα υπόκεινται σε κατεργασία ανόπτησης στους 300°C . Τελικά, παρατηρούμε ότι τω όντι, στα διαγράμματα XRD των υμενίων που έχουν υποστεί ανόπτηση, διακρίνονται καθαρά οι προαναφερθείσες κορυφές, πράγμα που υποδηλώνει ότι έχει επέλθει ο ζητούμενος σχηματισμός των φάσεων Bi_2Te_3 και Bi_2Se_3 στα δείγματά μας, και ότι οι δύο ενώσεις κρυσταλλώνονται στο ρομβοεδρικό κρυσταλλικό σύστημα που υποδεικνύει η βιβλιογραφία [77].

9 Χαρακτηρισμός τοπογραφίας επιφάνειας με χρήση μικροσκοπίου AFM

9.1 Μετρήσεις για τα υμένα της ένωσης Bi_2Te_2

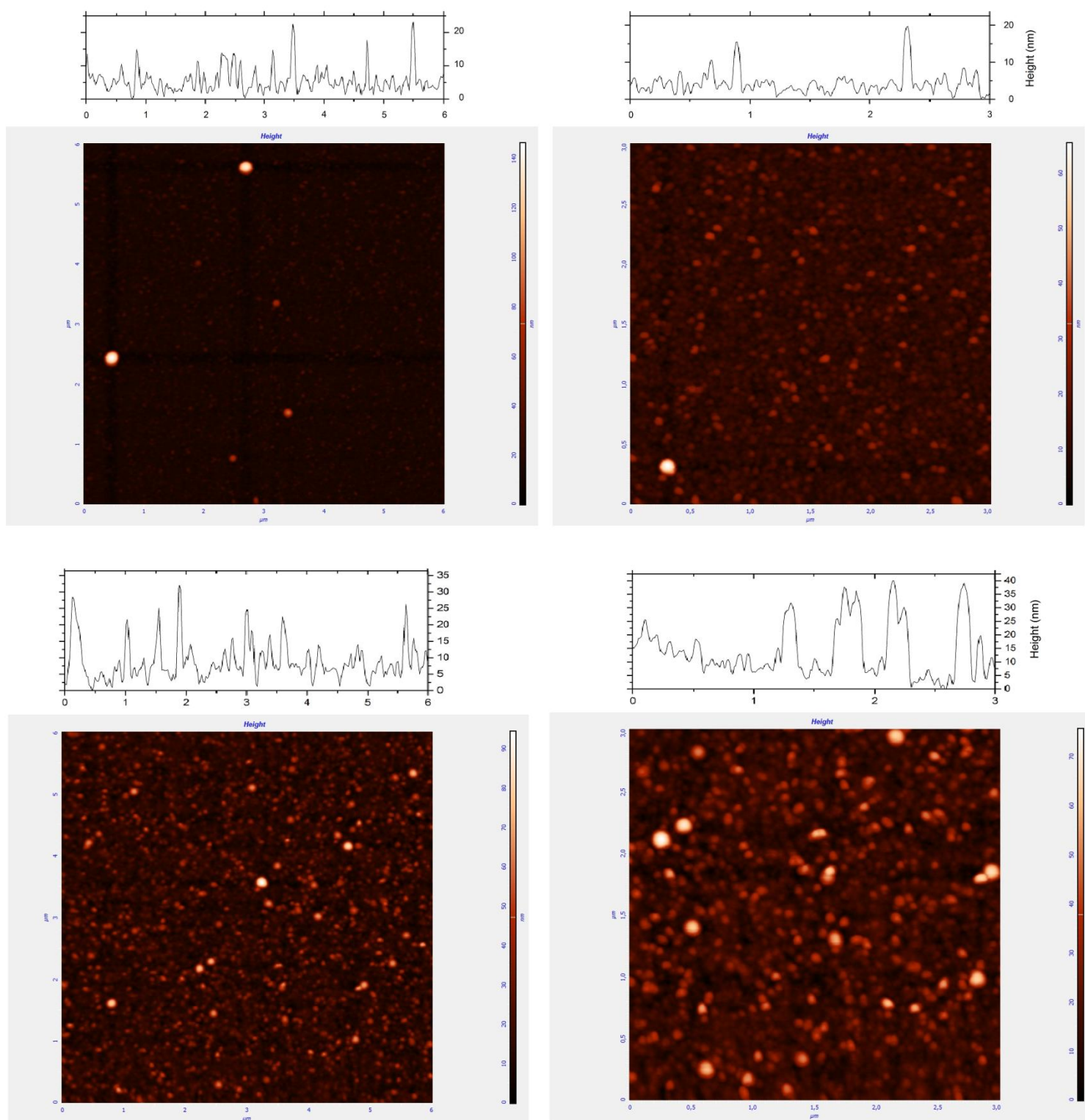


Σχήμα 9.1: Εικόνες της επιφανειακής τοπογραφίας των δειγμάτων BT6 (50nm, επάνω) και BT4 (100nm, κάτω), όπως ελήφθησαν από το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων, για μεγεθύνσεις διαστάσεων 6μm x 6μm (αριστερά) και 3μm x 3μm (δεξιά). Στο πάνω μέρος απεικονίζεται η τοπογραφία της τελευταίας σάρωσης (last scan).

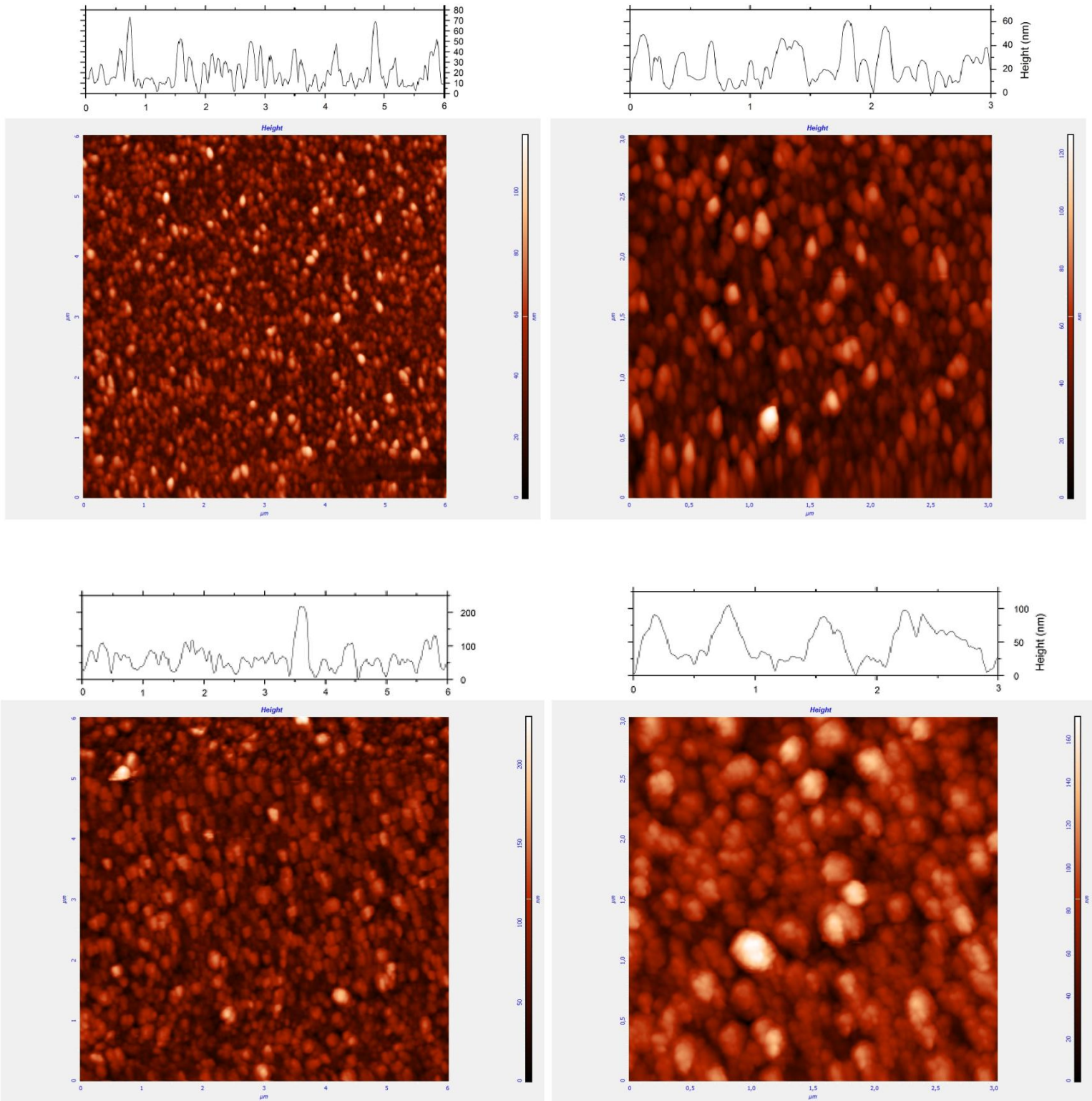


Σχήμα 9.2: (επάνω) Επιφανειακή τοπογραφία του BT7, 200nm για μεγεθύνσεις 6μm x 6μm(αριστερά) και 3μm x 3μm(δεξιά). (κάτω) Επιφανειακή τοπογραφία του BT5, 500nm για μεγεθύνσεις 12μm x 12μm(αριστερά) και 6μm x 6μm(δεξιά). Στο επάνω μέρος των εικόνων βρίσκεται το last scan.

9.2 Μετρήσεις για τα υμένα της ένωσης Bi_2Se_3

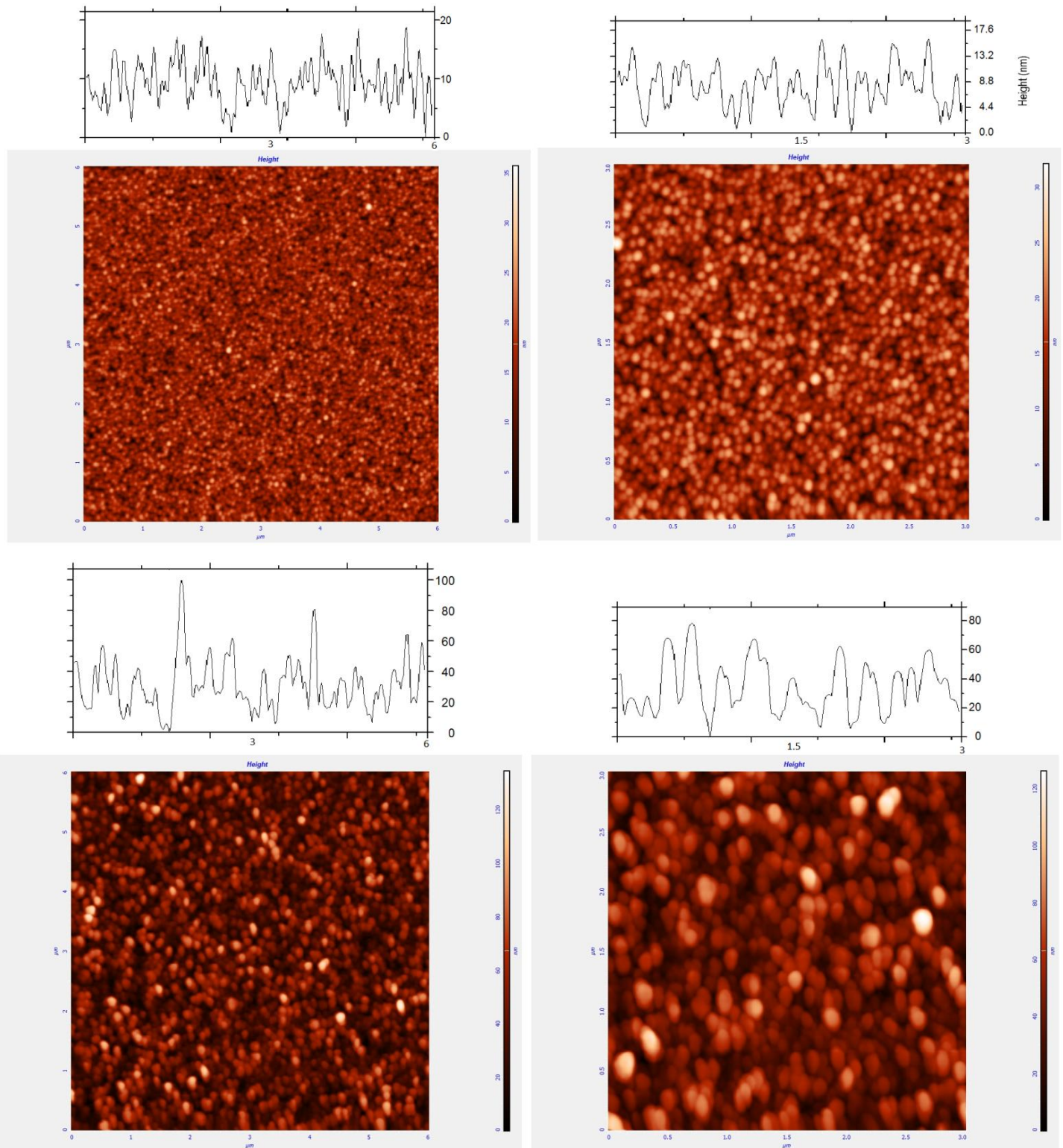


Σχήμα 9.3: Εικόνες της επιφανειακής τοπογραφίας των δειγμάτων BS3 (50nm, επάνω) και BS4 (100nm, κάτω), όπως ελήφθησαν από το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων, για μεγεθύνσεις διαστάσεων 6µm x 6µm (αριστερά) και 3µm x 3µm (δεξιά). Στο πάνω μέρος απεικονίζεται η τοπογραφία της τελευταίας σάρωσης (last scan).



Σχήμα 9.4: Εικόνες της επιφανειακής τοπογραφίας των δειγμάτων BS7 (200nm, επάνω) και BS5 (500nm, κάτω), όπως ελήφθησαν από το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων, για μεγεθύνσεις διαστάσεων 6μm x 6μm (αριστερά) και 3μm x 3μm (δεξιά). Στο πάνω μέρος απεικονίζεται η τοπογραφία της τελευταίας σάρωσης (last scan).

9.3 Μετρήσεις για τα δείγματα που έχουν υποστεί ανόπτηση στους 300°C



Σχήμα 9.5: (επάνω) Δείγμα BT7 (200nm, ανη. 300°C) με μεγεθύνσεις 6μm x 6μm (αριστερά) και 3μm x 3μm (δεξιά). (κάτω) Δείγμα BS7 (200nm, ανη. 300°C) με μεγεθύνσεις 6μm x 6μm (αριστερά) και 3μm x 3μm (δεξιά).

9.4 Συμπεράσματα

Από τις παραπάνω εικόνες που ελήφθησαν από το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων AFM, μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα σχετικά με την επιφανειακή μορφολογία των υμενίων που μετρήθηκαν. Με τη βοήθεια του λογισμικού του οργάνου του AFM, καταστρώνουμε τον παρακάτω πίνακα για τα εξής μεγέθη (οι μετρήσεις αυτές αφορούν τη σάρωση 6 μm x 6 μm):

- Ύψος μεγίστου σημείου (θεωρώντας τη θέση του χαμηλότερου σημείου στο μηδέν).
- Μέσο ύψος
- Μέση τραχύτητα
- Μέση τετραγωνική ρίζα τραχύτητας (rms – root mean square)

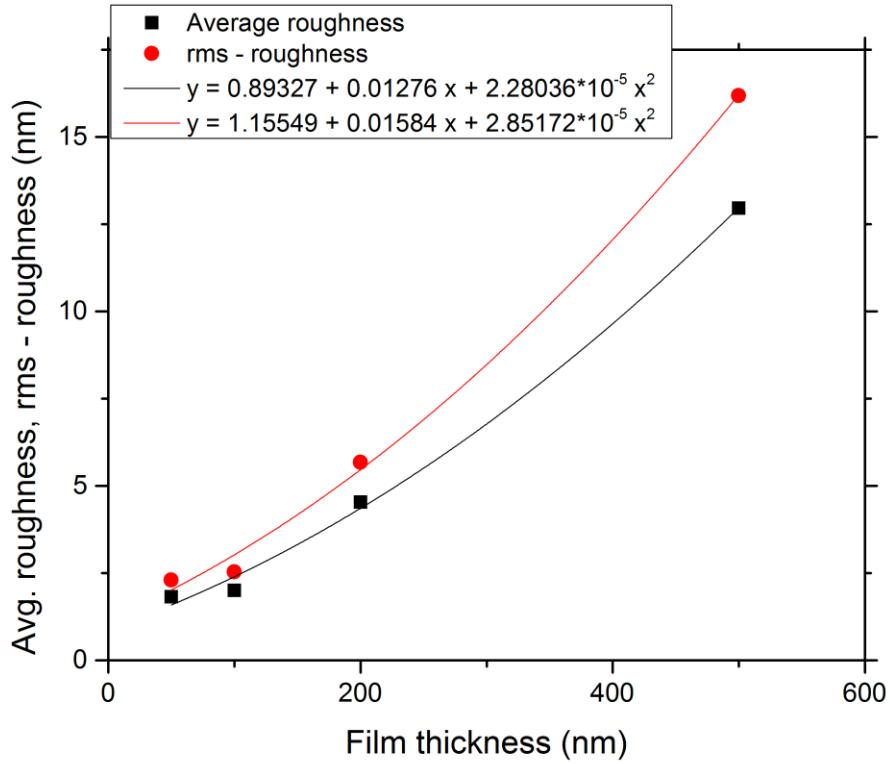
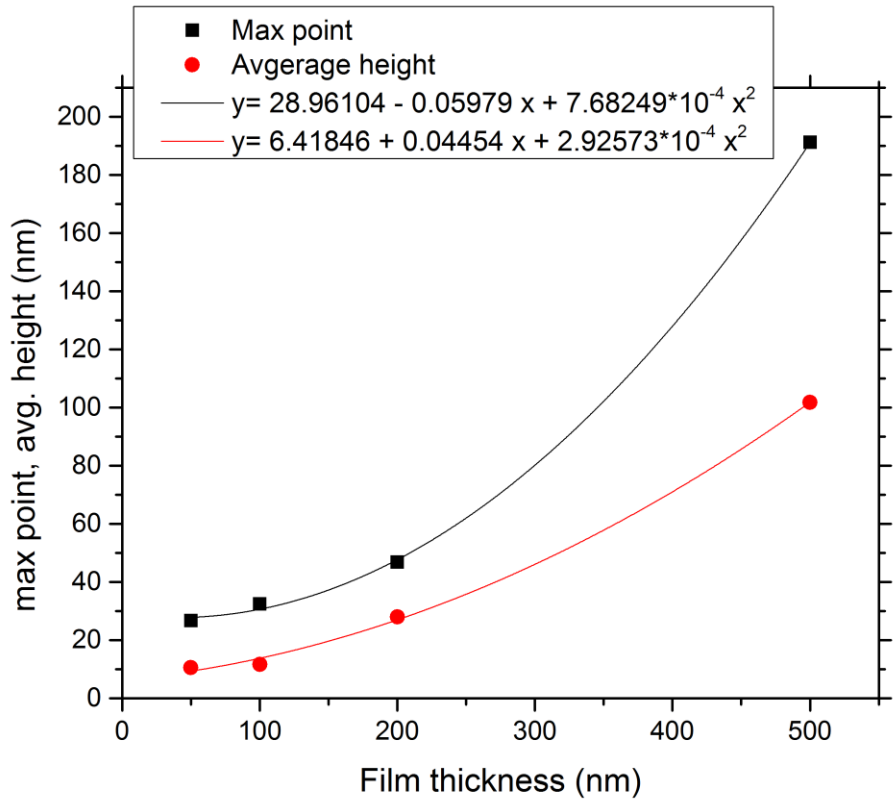
Κωδ. Δείγματος	Πάχος (nm)	Max point (nm)	Average height (nm)	Average roughness (nm)	rms – roughness (nm)
BT6	50	26.79	10.6194	1.82266	2.30841
BT4	100	32.524	11.7022	2.00126	2.53618
BT7	200	46.906	27.9619	4.53274	5.68163
BT5	500	191.196	101.756	12.9581	16.1874
BS3	50	145.888	12.6899	2.80376	6.07392
BS4	100	94.094	15.2723	5.75632	8.37
BS7	200	119.098	39.724	11.013	14.1761
BS5	500	255.116	115.337	19.0634	24.5433
BT7 ann. 300°C	200	35.626	15.2263	2.98624	3.74427
BS7 ann. 300°C	200	134.138	40.1369	14.5541	18.3352

Για τα υμένια της ένωσης Bi_2Te_3 καταστρώνουμε τα παρακάτω διαγράμματα (Σχήμα 9.6).

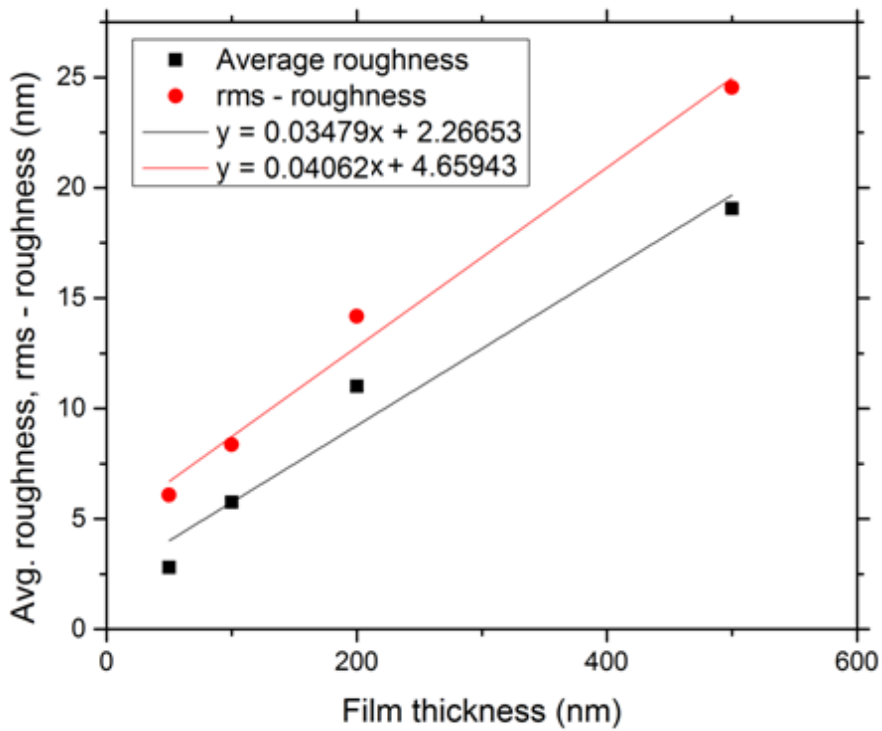
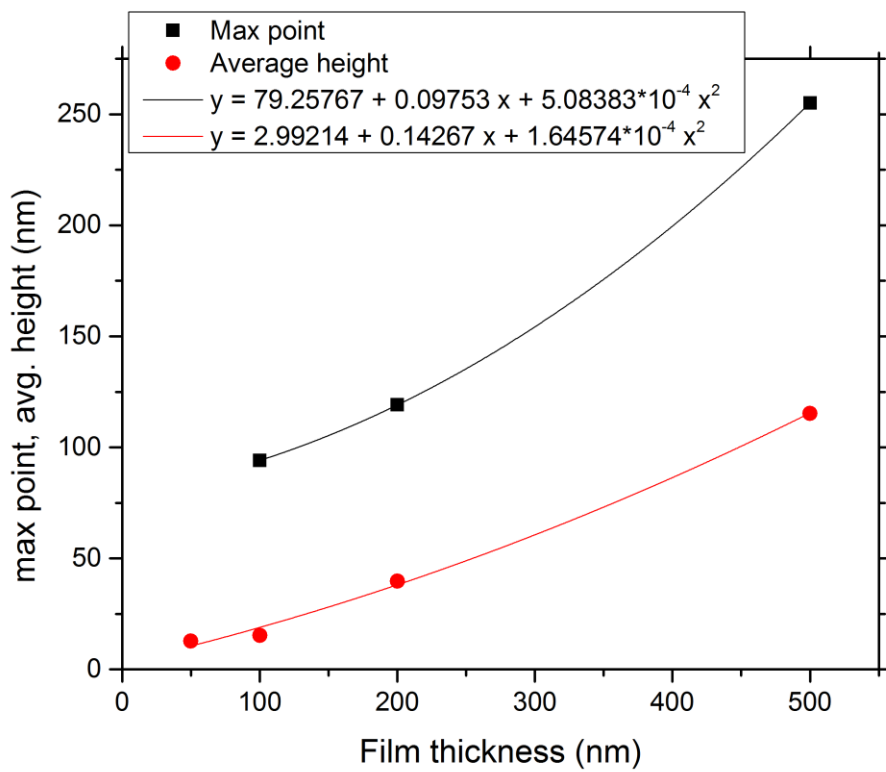
Για τα υμένια της ένωσης Bi_2Se_3 καταστρώνουμε τα παρακάτω διαγράμματα (Σχήμα 9.7).

Για τη σύγκριση των δειγμάτων BT7 (200 nm) και BT7 (200nm, ann.) καταστρώνουμε το παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 9.8).

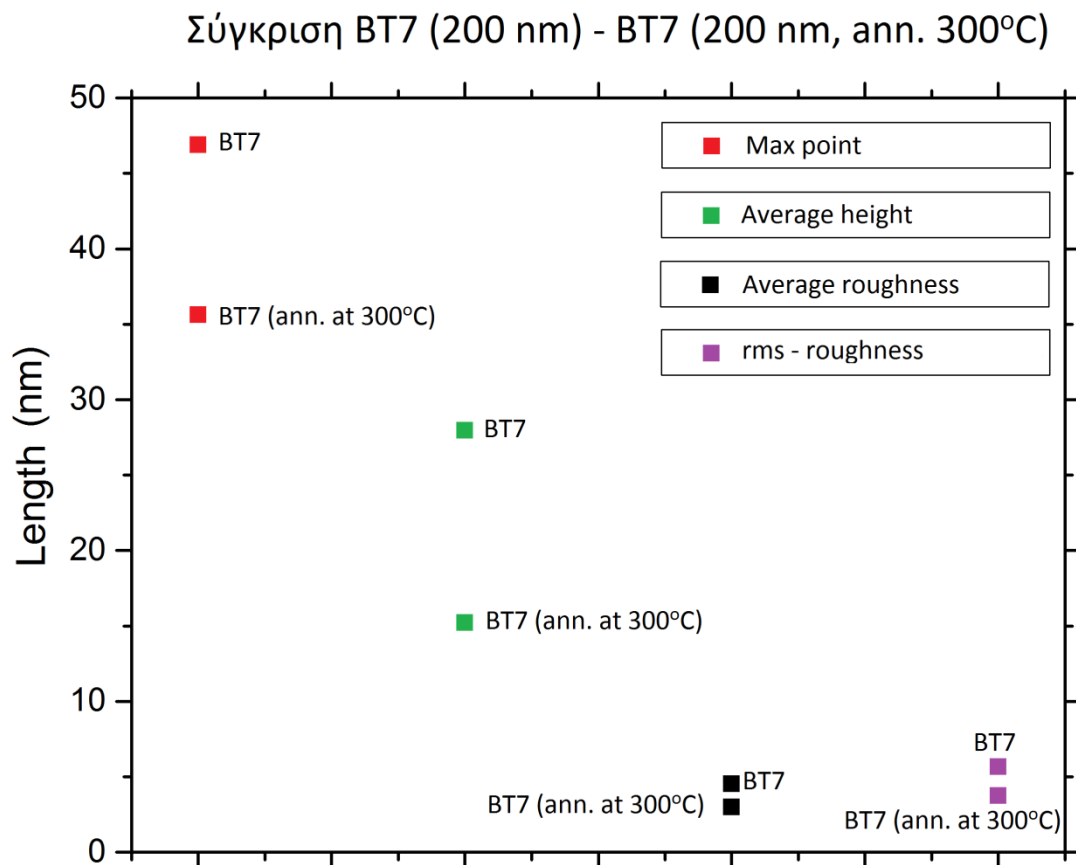
Για τη σύγκριση των δειγμάτων BS7 (200 nm) και BS7 (200nm, ann.) καταστρώνουμε το παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 9.9).



Σχήμα 9.6: Μορφολογική ανάλυση για τα υμένια της ένωσης Bi_2Te_3 .

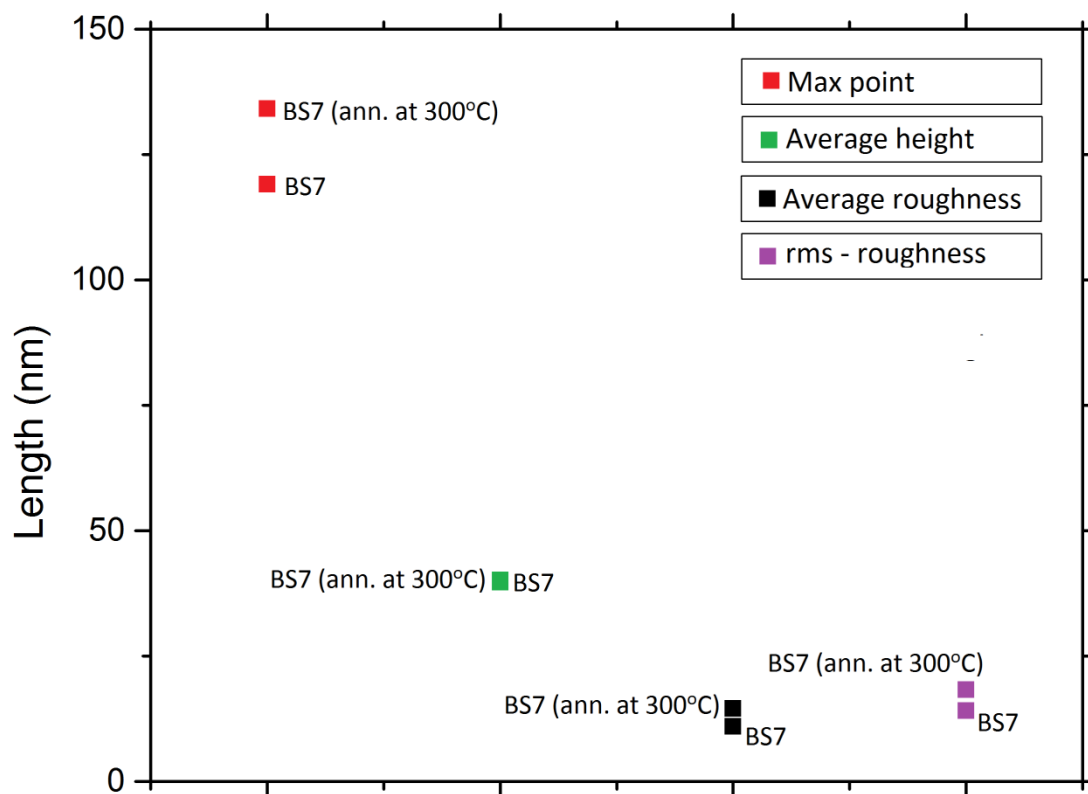


Σχήμα 9.7: Μορφολογική ανάλυση για τα υμένια της ένωσης Bi_2Se_3 .



Σχήμα 9.8: Σύγκριση όλων των μεγεθών για τα υμένια BT7 (200 nm) και BT7 (200 nm, που έχει υποστεί απόπτωση στους 300°C).

Σύγκριση BS7 (200 nm) - BS7 (200 nm, ann. 300°C)



Σχήμα 9.9: Σύγκριση όλων των μεγεθών για τα υμένα BS7 (200 nm) και BS7 (200 nm, που έχει υποστεί ανόπτηση στους 300°C).

Όλα τα παραπάνω διαγράμματα παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία των δειγμάτων. Αρχικά αποδείξαμε ότι τα μεγέθη: ύψος μεγίστου σημείου και μέσο ύψος, αυξάνονται με την αύξηση του πάχους του υμενίου, με πολυωνυμικό τρόπο, τόσο για τα υμένια της ένωσης Bi_2Te_3 , όσο και για αυτά της ένωσης Bi_2Se_3 . Οι εξισώσεις εξάρτησης των δύο αυτών μεγεθών με το πάχος των υμενίων, φαίνονται στα παραπάνω διαγράμματα. Για τα μεγέθη της τραχύτητας της επιφάνειας των υμενίων, βρέθηκε ότι αυξάνονται με πολυωνυμικό τρόπο σε σχέση με το πάχος του υμενίου για τα υμένια της ένωσης Bi_2Te_3 και με γραμμικό τρόπο για τα υμένια της ένωσης Bi_2Se_3 . Επίσης, οι αντίστοιχες εξισώσεις βρίσκονται στα παραπάνω διαγράμματα.

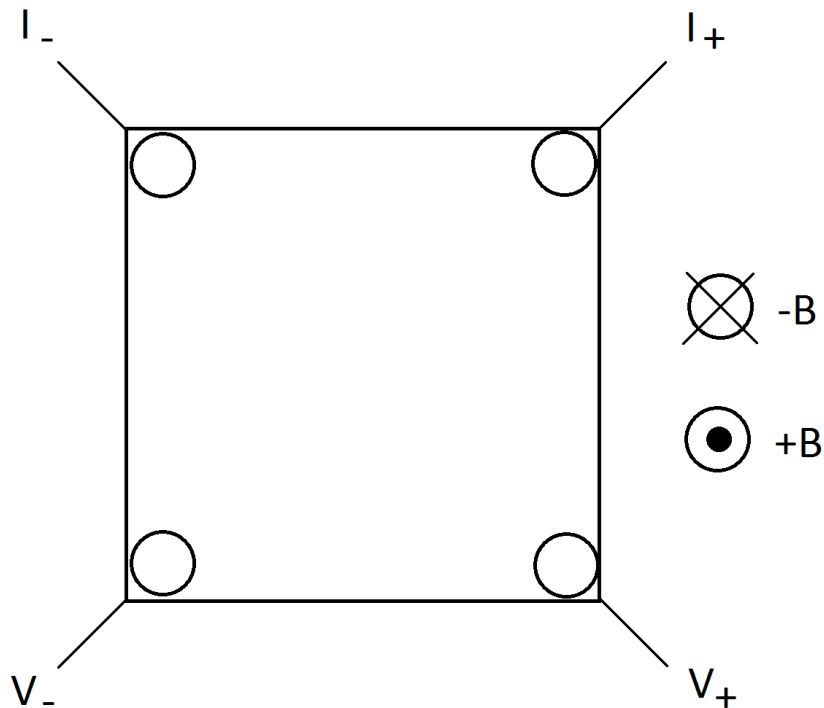
Για τα υμένια πάχους 200 nm της ένωσης Bi_2Te_3 που συγκρίθηκαν ως προς το αν η κατεργασία ανόπτησης επηρέασε τις μορφολογικές τους ιδιότητες, παρατηρήθηκε μικρή μείωση μετά την ανόπτηση, τόσο στις δύο μεταβλητές ύψους τους, όσο και στις δύο μεταβλητές τραχύτητάς τους. Αντίθετα, για τα αντίστοιχα υμένια της ένωσης Bi_2Se_3 , παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά και στις τέσσερις τιμές που μετρήθηκαν, με εξαίρεση ίσως το ύψος του μεγίστου σημείου, που παρουσιάζει μια αύξηση της τάξεως των 15 nm στο υμένιο που έχει υποβληθεί σε ανόπτηση. Σε αντίθεση με τα υμένια της ένωσης Bi_2Te_3 , στα υμένια της ένωσης Bi_2Se_3 παρατηρήθηκε αύξηση των μεταβλητών ύψους και τραχύτητας (και των τεσσάρων) ύστερα από την κατεργασία τους με ανόπτηση.

Ένα τελικό συμπέρασμα που μπορούμε να εξαγάγουμε από την όψη των εικόνων που ελήφθησαν από το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων, είναι ότι το ύψος των σωματιδίων παραμένει σταθερό καθ' όλη σχεδόν την σαρωμένη επιφάνεια, εκτός ίσως από μερικές εικόνες όπου εμφανίζονται κάποια σημεία με μεγάλη διαφορά στη διαβάθμιση της απόχρωσης. Στις περιπτώσεις που το ύψος αυτών των σημείων υπερβαίνει κατά πολύ τον μέσο όρο των υπολοίπων, καθίσταται προφανές ότι πρόκειται για σκόνη, ή για κάποιο σωματίδιο που δεν ανήκει στο δείγμα. Για κάτι τέτοιο μπορούμε επίσης εύκολα να αποφανθούμε κοιτώντας την έτερη εικόνα του δείγματος (δηλαδή την 6 $\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ ή την 3 $\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) και συγκρίνοντας την κλίμακα του ύψους στα δεξιά της εικόνας.

10 Μέτρηση μαγνητοαντίστασης, R_i και αντίστασης Hall, R_H των λεπτών υμενίων

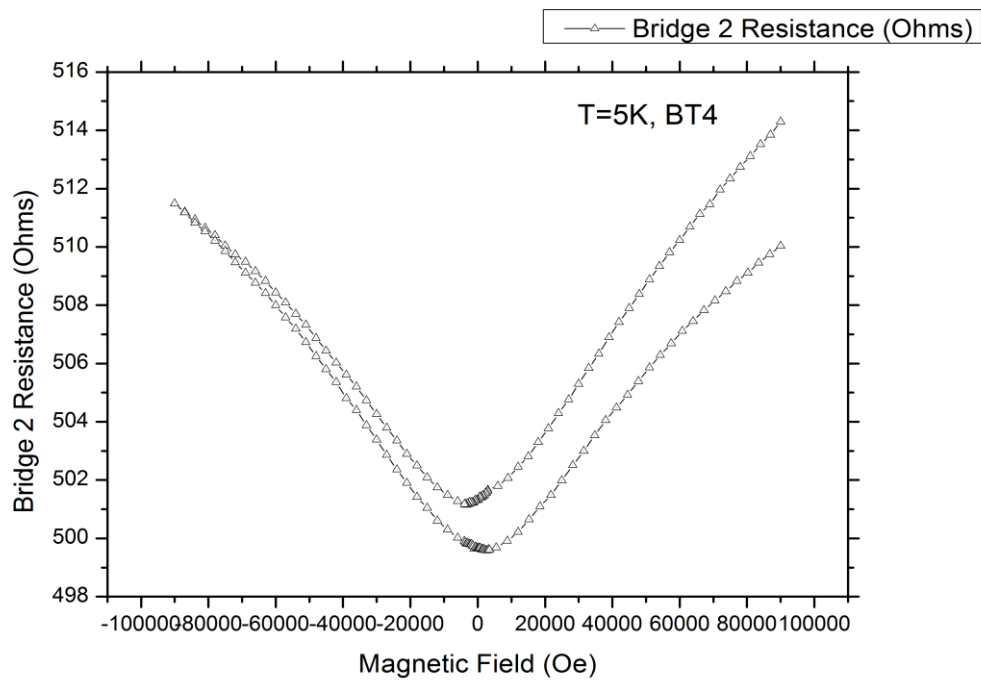
10.1 Μέτρηση μαγνητοαντίστασης

Η μετρήσεις της μαγνητοαντίστασης (MR) διεκπεραιώθηκαν στο σύστημα μέτρησης φυσικών ιδιοτήτων (PPMS) της εταιρίας Quantum Design. Οι μετρήσεις βασίζονται στη μέθοδο Van der Pauw [78] τεσσάρων ακροδεκτών που συνδέονται με τις γωνίες του δείγματος. Στο πρώτο είδος μέτρησης μετρήσαμε την αντίσταση των δειγμάτων υπό σταθερή θερμοκρασία και στο δεύτερο μετρήσαμε την αντίσταση των δειγμάτων υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο. Το μαγνητικό πεδίο εφαρμόστηκε κάθετα στο επίπεδο του λεπτού υμενίου (βλ. Σχ 10.1). Το μέγιστο εφαρμοζόμενο πεδίο είναι ± 10 T και οι θερμοκρασίες από 5K έως 300K.

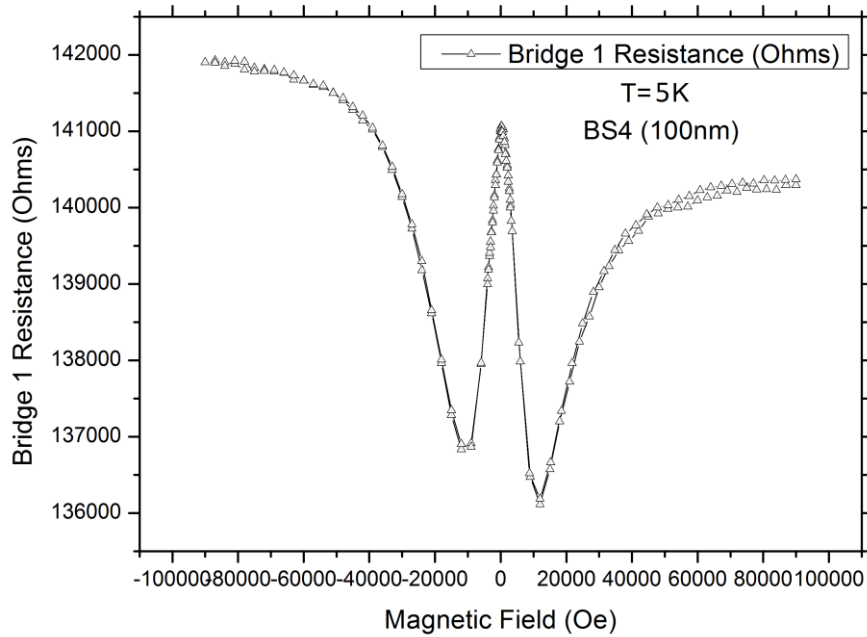


Σχήμα 10.1: Σχεδιάγραμμα του τρόπου μέτρησης της μαγνητοαντίστασης (MR) με τη μέθοδο Van der Pauw, όπου το μαγνητικό πεδίο B εφαρμόζεται κάθετα στο επίπεδο του υμενίου για τη μέτρηση της κάθετης MR, ρ_{\perp} .

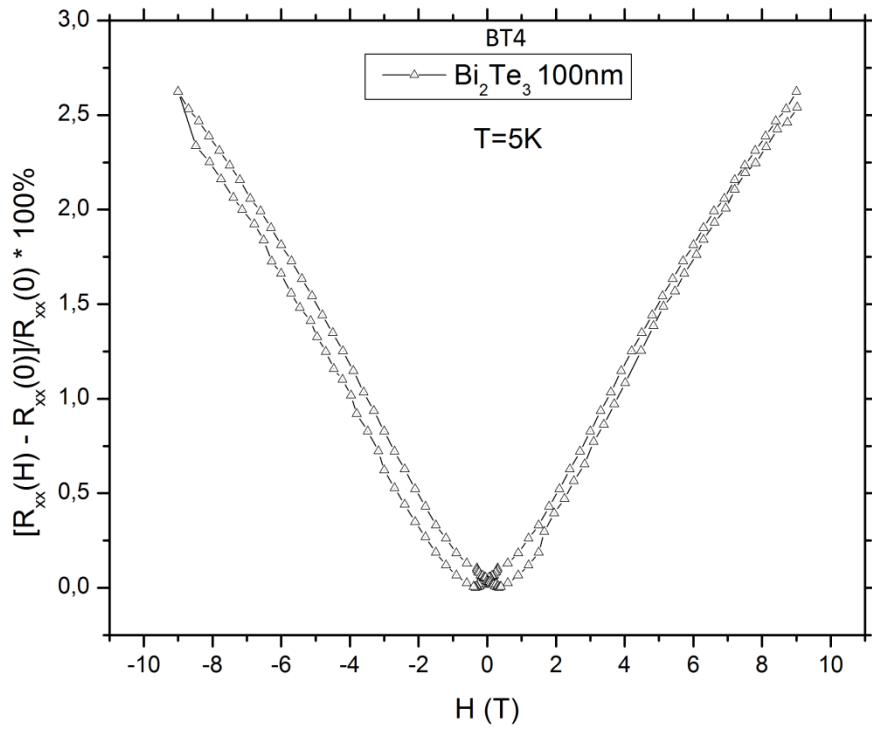
10.1.1 Μετρήσεις για τα υμένα πάχους 100 nm υπό σταθερή θερμοκρασία



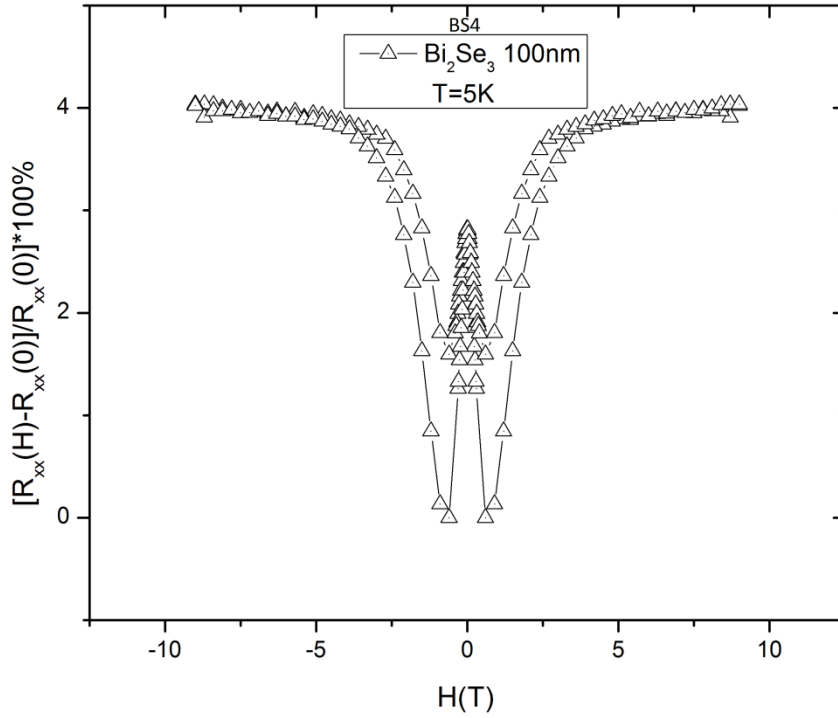
Σχήμα 10.2: Απεικόνιση των δεδομένων της απευθείας μέτρησης της κάθετης MR στους 5K με την μέθοδο Van der Pauw.



Σχήμα 10.3: Απεικόνιση των δεδομένων της απευθείας μέτρησης της κάθετης MR στους 5K με την μέθοδο Van der Pauw.



Σχήμα 10.4: Μέτρηση της κάθετης MR για το υμένιο 100 nm της ένωσης Bi₂Te₃. Η θερμοκρασία κατά τη μέτρηση διατηρήθηκε σταθερή στους 5K. Παρατηρούμε δύο διαφορετικούς κλάδους, που διακρίνονται από το διαφορετικό πρόσημο του μαγνητικού πεδίου. Το παραπάνω διάγραμμα αποτελεί τη διόρθωση του Σχ.10.2.



Σχήμα 10.5: Μέτρηση της κάθετης MR για το υμένιο 100 nm της ένωσης Bi_2Se_3 . Η θερμοκρασία κατά τη μέτρηση διατηρήθηκε σταθερή στους 5K. Παρατηρούμε δύο διαφορετικούς κλάδους, που διακρίνονται από το διαφορετικό πρόσημο του μαγνητικού πεδίου. Το παραπάνω διάγραμμα αποτελεί τη διόρθωση του Σχ.10.3.

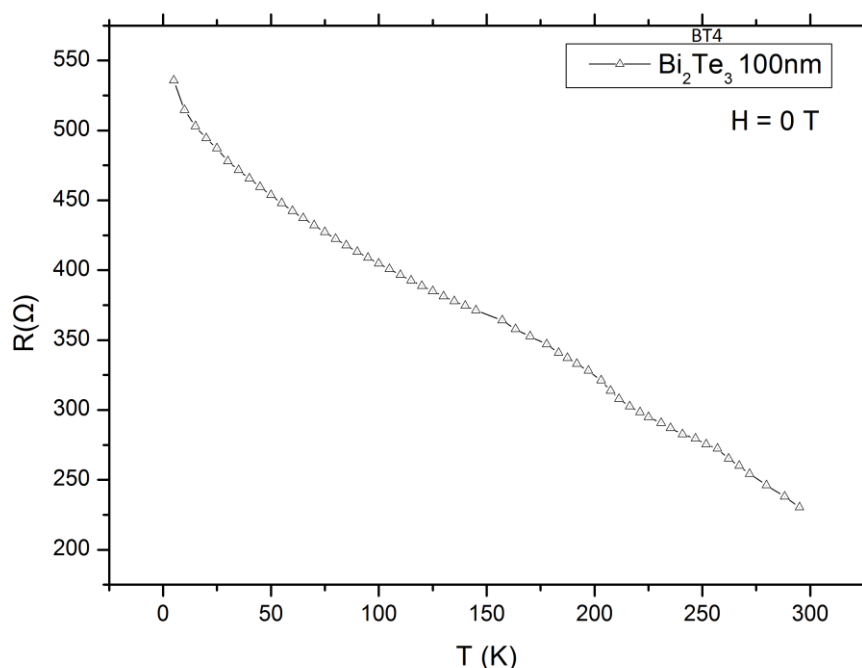
Στα σχήματα 10.2 και 10.3 παρατηρούμε ότι οι δύο κλάδοι κάθε διαγράμματος εμφανίζουν μια ασυμμετρία με το μαγνητικό πεδίο, που πιθανώς οφείλεται σε κακή ευθυγράμμιση των σημείων επαφής των ακροδεκτών στις γωνίες των δειγμάτων. Για να επιλύσουμε αυτό το πρόβλημα, εφαρμόσαμε τη μέθοδο της αναδίπλωσης μεταξύ δύο αντισυμμετρικών κλάδων, σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$R(+B) = \frac{V_1(+B) + V_2(-B)}{2I} \quad (10.1)$$

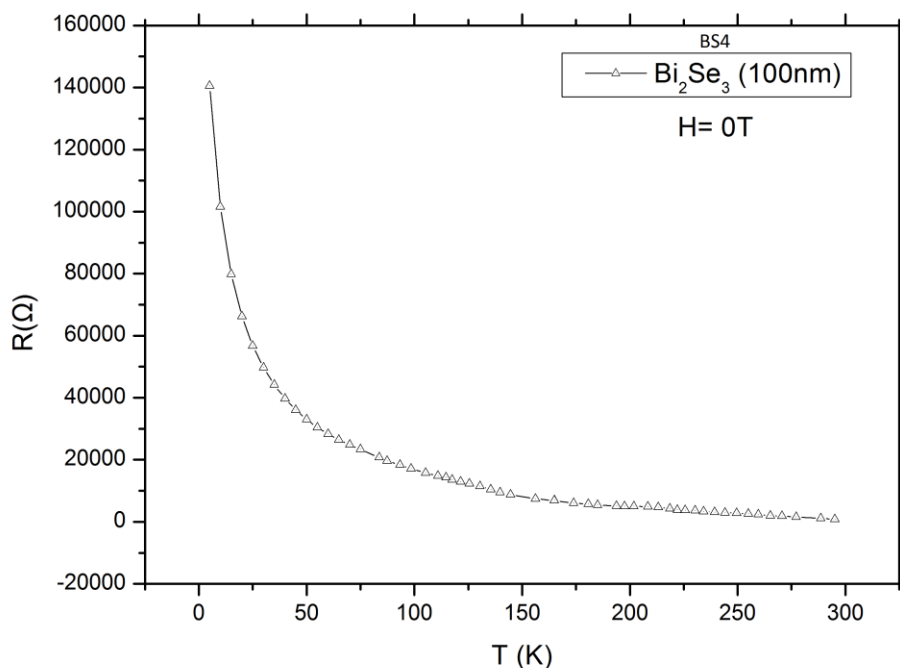
$$R(-B) = \frac{V_2(+B) + V_1(-B)}{2I} \quad (10.2)$$

Στα σχήματα 10.4 και 10.5 παρουσιάζονται οι διορθωμένες καμπύλες της κάθετης MR για τα δύο δείγματα. Στο υμένιο της ένωσης Bi_2Te_3 παρατηρούμε μια γραμμικώς μεταβαλλόμενη μαγνητοαντίσταση για τιμές μαγνητικού πεδίου μεγαλύτερες από 2 Tesla και μικρότερες από -2 Tesla. Στο υμένιο της ένωσης Bi_2Se_3 παρατηρούμε μια συμπεριφορά τύπου ανισοτροπικής MR σε χαμηλές τιμές πεδίου. Η ύπαρξη της οξείας ‘κοιλιάδας’ στην καμπύλη της μαγνητοαντίστασης για χαμηλά πεδία και η γραμμικότητα αυτών των καμπυλών για μεγαλύτερες τιμές πεδίων στα υμένια της ένωσης Bi_2Te_3 , οφείλεται στο φαινόμενο ‘weak anti-localization’ που αποτελεί ένα χαρακτηριστικό των τοπολογικών μονωτών [90].

10.1.2 Μετρήσεις για τα υμένια πάχους 100 nm υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο



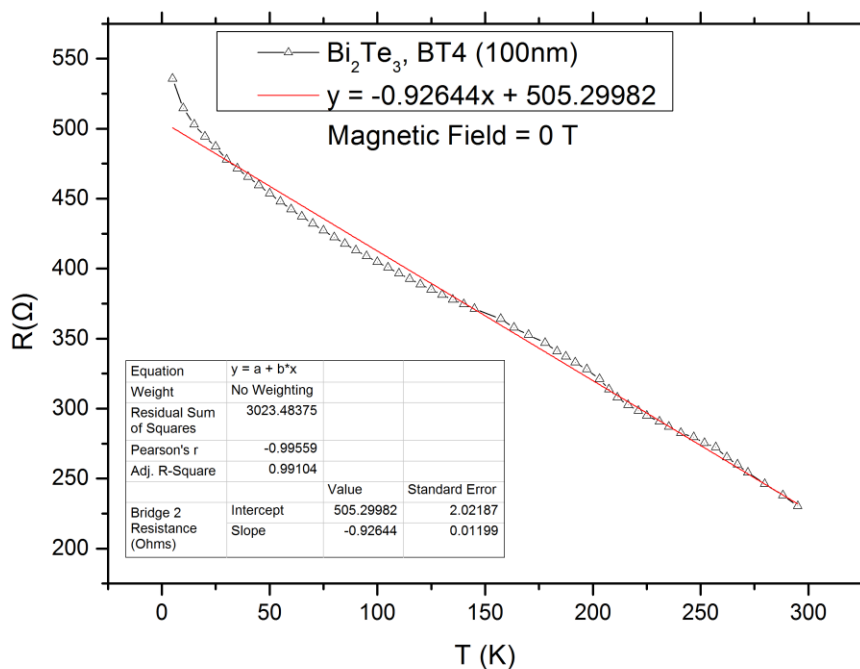
Σχήμα 10.6: Μέτρηση της κάθετης MR για το υμένιο των 100 nm της ένωσης Bi_2Te_3 . Το μαγνητικό πεδίο κατά τη μέτρηση διατηρήθηκε σταθερό στα 0 Tesla και η θερμοκρασία μετεβλήθη από 5K σε 300K.



Σχήμα 10.7: Μέτρηση της κάθετης MR για το υμένιο των 100 nm της ένωσης Bi_2Se_3 . Το μαγνητικό πεδίο κατά τη μέτρηση διατηρήθηκε σταθερό στα 0 Tesla και η θερμοκρασία μετεβλήθη από 5K σε 300K.

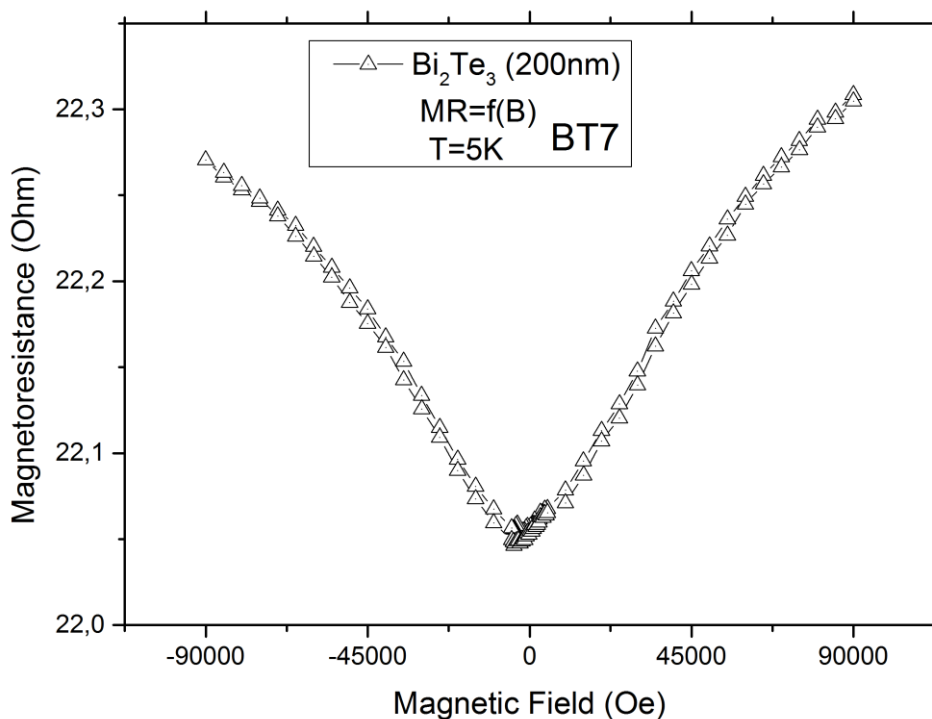
Στο Σχ. 10.6, παρατηρούμε μια γραμμική μείωση της μαγνητοαντίστασης με την αύξηση της θερμοκρασίας από 5K σε 300K υπό σταθερό πεδίο ($H = 0 \text{ Tesla}$), στο υμένιο της ένωσης Bi_2Te_3 . Στο παρακάτω διάγραμμα (βλ. Σχ. 10.8) εξάγαμε τη μαθηματική σχέση που εκφράζει αυτή τη γραμμική εξάρτηση.

Στο Σχ. 10.7, παρατηρούμε τη μορφή του διαγράμματος που εξήχθη για την εξάρτηση της μαγνητοαντίστασης με την αύξηση της θερμοκρασίας από 5K σε 300K υπό σταθερό πεδίο ($H = 0 \text{ Tesla}$), στο υμένιο της ένωσης Bi_2Se_3 . Η μορφή του διαγράμματος ταιριάζει πλήρως με τη χαρακτηριστική αντίστοιχη καμπύλη ‘αντίστασης vs θερμοκρασίας’, που παρουσιάζουν υλικά που χαρακτηρίζονται ως ημιαγώγιμα στη σχετική βιβλιογραφία [79].

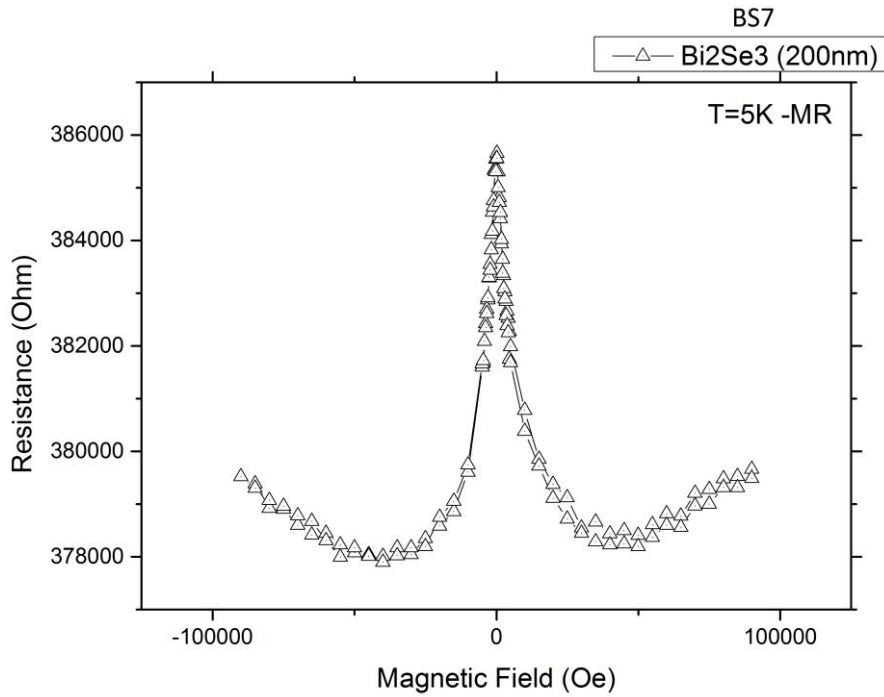


Σχήμα 10.8: Εξαγωγή της γραμμικής σχέσης που εκφράζει τη γραμμική μείωση της μαγνητοαντίστασης με την αύξηση της θερμοκρασίας από 5K σε 300K, υπό σταθερό πεδίο ίσο με μηδέν Tesla, για το υμένιο των 100 nm της ένωσης Bi_2Te_3 .

10.1.3 Μετρήσεις για τα υμένια πάχους 200 nm υπό σταθερή θερμοκρασία

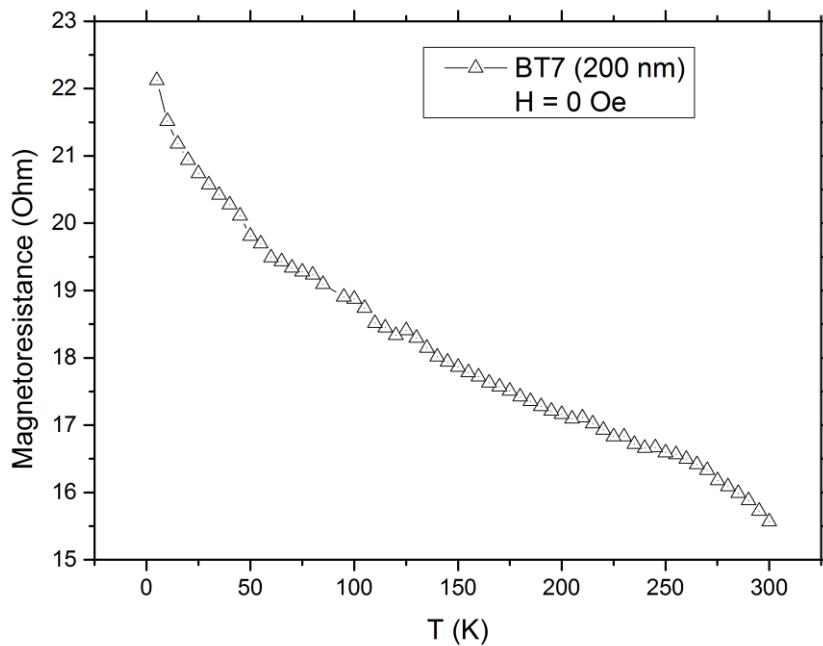


Σχήμα 10.9: Διάγραμμα 'Μαγνητοαντίστασης vs Μαγνητικού Πεδίου' για το λεπτό υμένιο της ένωσης Bi_2Te_3 , BT7 (200 nm).

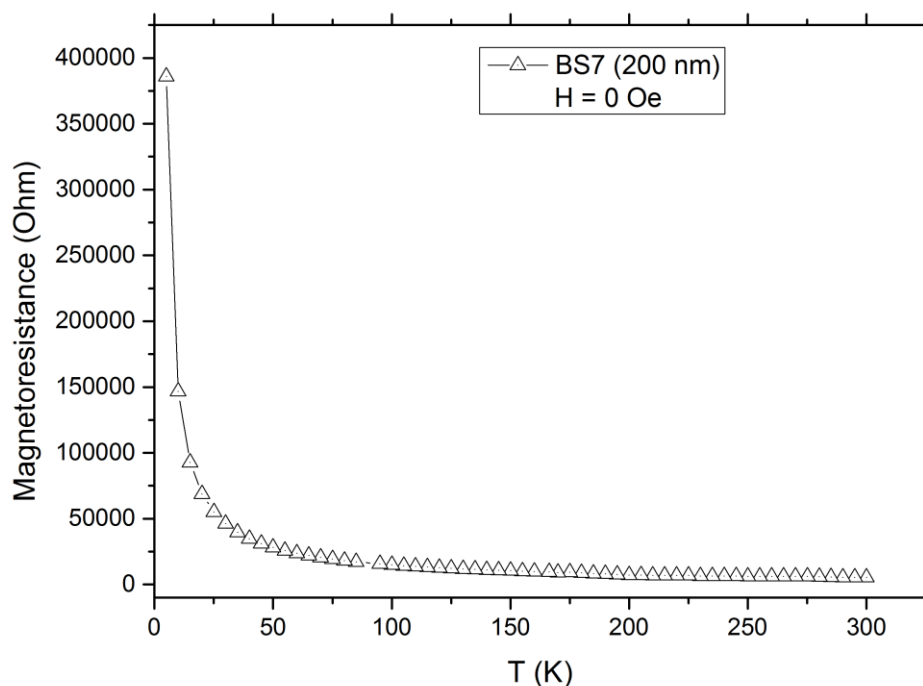


Σχήμα 10.10: Διάγραμμα 'Μαγνητοαντίστασης vs Μαγνητικού Πεδίου' για το λεπτό υμένιο της ένωσης Bi_2Se_3 , BS7 (200 nm).

10.1.4 Μετρήσεις για τα υμένα πάχους 200 nm υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο



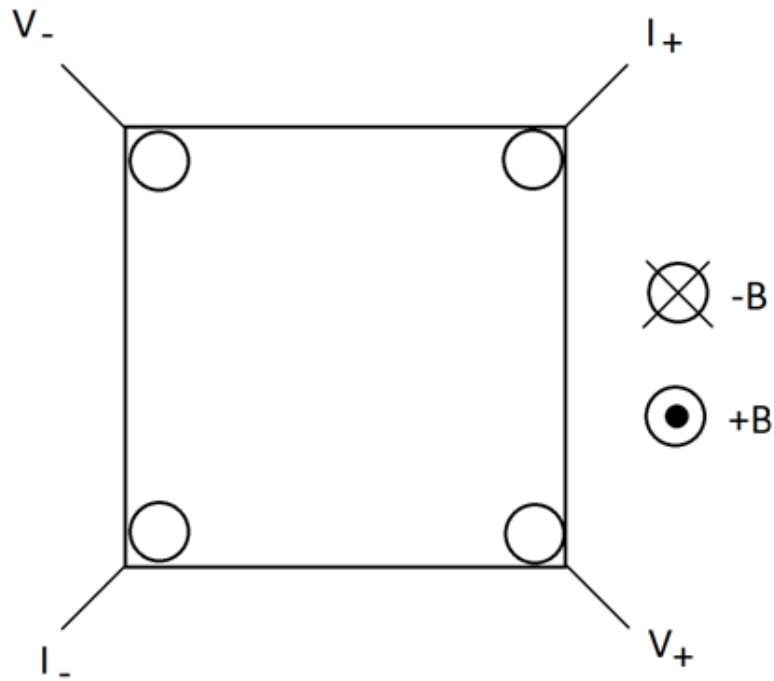
Σχήμα 10.11: Διάγραμμα 'Μαγνητοαντίστασης vs Θερμοκρασίας' για το λεπτό υμένιο της ένωσης Bi_2Te_3 , BT7 (200 nm).



Σχήμα 10.12: Διάγραμμα 'Μαγνητοαντίστασης vs Θερμοκρασίας' για το λεπτό υμένιο της ένωσης Bi_2Se_3 , BS7 (200 nm).

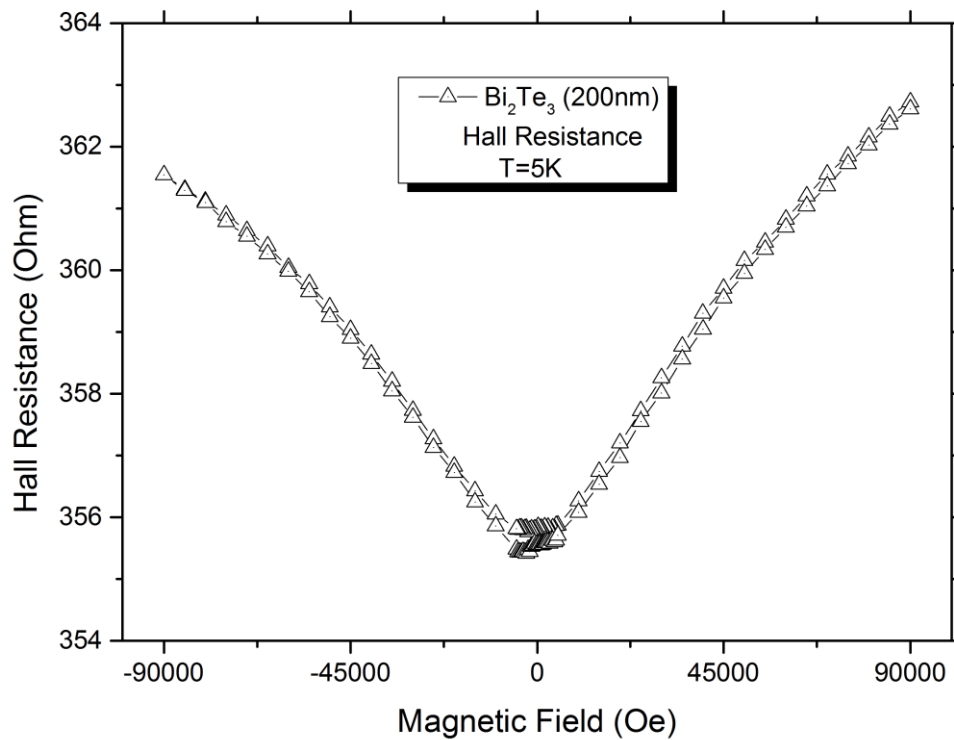
10.2 Μέτρηση αντίστασης Hall

Στα πειράματά μας μετρήσαμε την τάση Hall V_H (άρα και την αντίσταση R_H), με χρήση της μεθόδου Van der Pauw, τεσσάρων ακροδεκτών που συνδέονται στις γωνίες του δείγματος. Κατά το μήκος μιας διαγωνίου διοχετεύεται ρεύμα, ενώ στην άλλη διαγώνιο μετράται η πτώση τάσης ως συνάρτηση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Το μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται κάθετα στο επίπεδο του λεπτού υμενίου και συμβολίζεται με θετικό πρόσημο όταν είναι στην ίδια κατεύθυνση με τον άξονα $-z$ (βλ. Σχ 10.13). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το σύστημα μέτρησης φυσικών ιδιοτήτων (PPMS). Το μέγιστο εφαρμοζόμενο πεδίο είναι ± 10 T και οι θερμοκρασίες από 5K έως 300K.

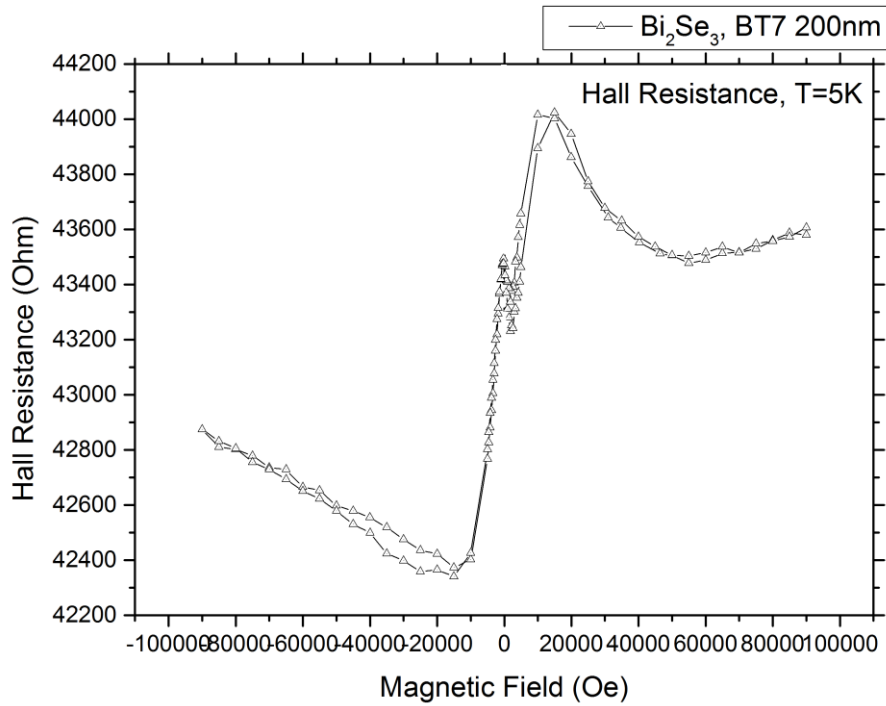


Σχήμα 10.13: Σχεδιάγραμμα του τρόπου μέτρησης της αντίστασης Hall (HR) με τη μέθοδο Van der Pauw, όπου το μαγνητικό πεδίο B εφαρμόζεται κάθετα στο επίπεδο του υμενίου για τη μέτρηση της κάθετης HR , ρ_{\perp} .

10.2.1 Μετρήσεις για τα υμένια πάχους 200 nm υπό σταθερή θερμοκρασία

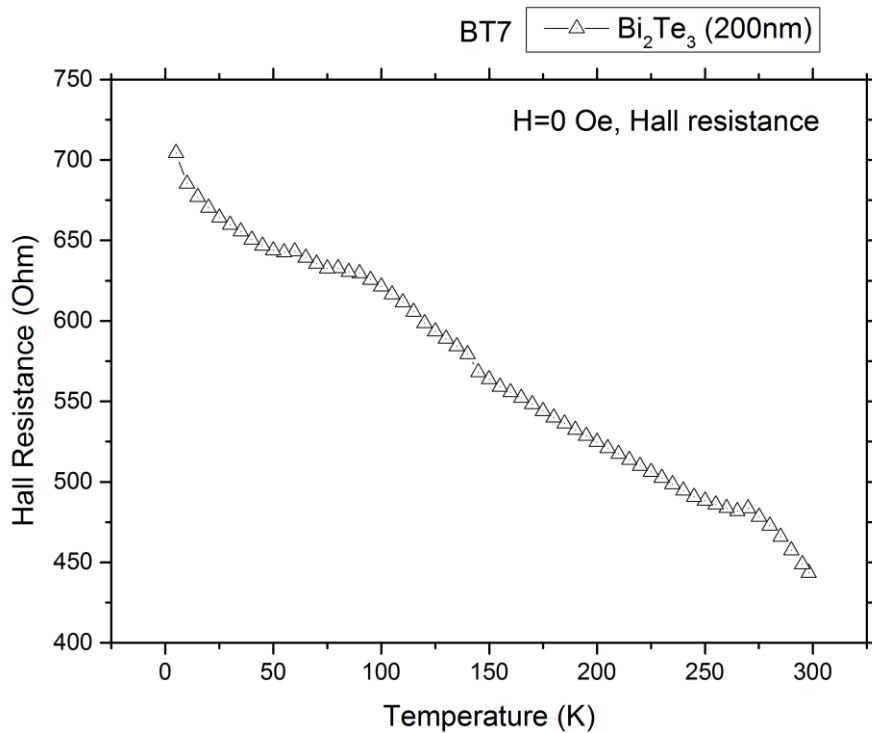


Σχήμα 10.14: Διάγραμμα 'Αντίστασης Hall vs Μαγνητικού Πεδίου' για το λεπτό υμένιο της ένωσης Bi_2Te_3 , BT7 (200 nm).

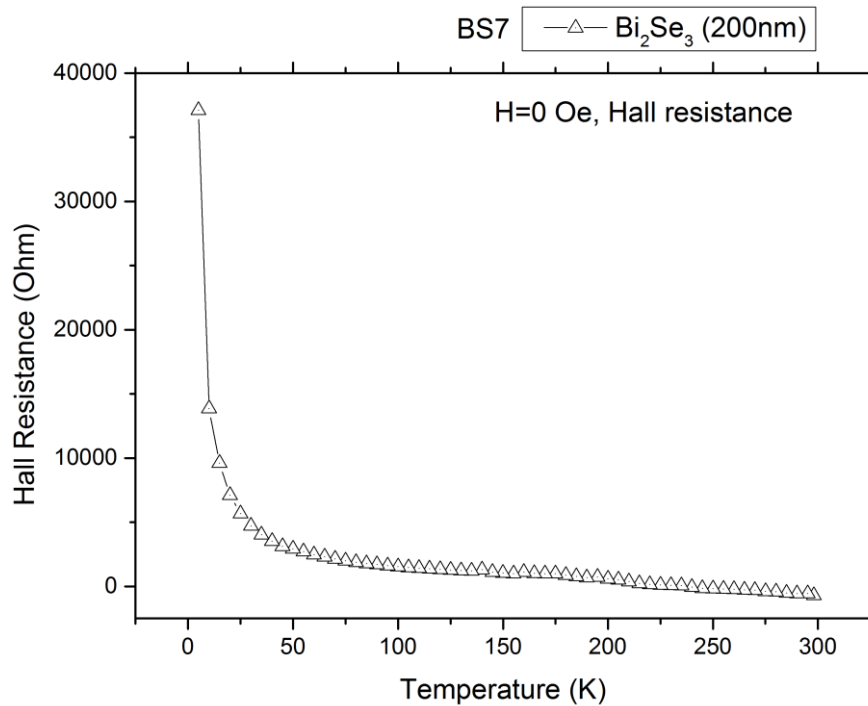


Σχήμα 10.15: Διάγραμμα ‘Αντίστασης Hall vs Μαγνητικού Πεδίου’ για το λεπτό υμένιο της ένωσης Bi_2Se_3 , BS7 (200 nm).

10.2.2 Μετρήσεις για τα υμένια πάχους 200 nm υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο



Σχήμα 10.16: Διάγραμμα ‘Αντίστασης Hall vs Θερμοκρασίας’ για το λεπτό υμένιο της ένωσης Bi_2Te_3 , BT7 (200 nm).



Σχήμα 10.17: Διάγραμμα 'Αντίστασης Hall vs Θερμοκρασίας' για το λεπτό υμένιο της ένωσης Bi_2Se_3 , BS7 (200 nm).

Από τις μετρήσεις της αντίστασης Hall, παρατηρούμε ότι αυτή μεταβάλλεται με τον ίδιο τρόπο που μεταβάλλεται και η μαγνητοαντίσταση και για τα δύο δείγματα, στην περίπτωση που έχουμε σταθερό μαγνητικό πεδίο. Στην περίπτωση της σταθερής θερμοκρασίας, η αντίσταση Hall μεταβάλλεται με τον ίδιο τρόπο με την μαγνητοαντίσταση στην περίπτωση του υμενίου της ένωσης Bi_2Te_3 . Η μη γραμμικότητα της καμπύλης Hall για το υμένιο Bi_2Se_3 (200nm) οφείλεται στην συνύπαρξη καναλιών αγωγιμότητας οπών και ηλεκτρονίων.

11 Συμπεράσματα – Σχεδιασμός μελλοντικών πειραμάτων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάσαμε αρχικά το μαθηματικό υπόβαθρο των τοπολογικών μονωτών και επιχειρήσαμε στη συνέχεια την παρασκευή δύο χαρακτηριστικών ενώσεων που εκπροσωπούν αυτή την ενδιαφέρουσα ομάδα υλικών. Υμένια των ενώσεων Bi_2Te_3 και Bi_2Se_3 αποτέθηκαν σε υποστρώματα πυριτίου και οξειδίου του μαγνησίου, σε ένα μεγάλο εύρος παχών, με σκοπό τον πλήρη χαρακτηρισμό τους. Ο χαρακτηρισμός αυτός αφορούσε:

- Το ρυθμό απόθεσής τους με την τεχνική της καθοδικής ιοντοβολής (sputtering).
- Την επιφανειακή τους μορφολογία.
- Την κατανομή των μεγεθών των κόκκων στην επιφάνειά τους.
- Την κρυσταλλογραφική δομή τους.
- Την επιφανειακή τους τοπογραφία και πιο συγκεκριμένα την τραχύτητα της επιφάνειάς τους.
- Την μεταβολή της μαγνητοαντίστασής τους υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο και θερμοκρασία.
- Την μεταβολή της αντίστασης Hall τους υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο και θερμοκρασία.
- Την μεταβολή όλων των παραπάνω ιδιοτήτων των υμενίων ύστερα από κατεργασία τους με ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων μας ταιριάζουν σε μεγάλο βαθμό με αυτά της βιβλιογραφίας, ενώ ταυτόχρονα παρέχουν μία πιο πλήρη και συγκεντρωμένη πηγή πληροφοριών σχετικά με τις βασικές δομικές και μαγνητικές ιδιότητες των υλικών αυτών.

Τα άτομα του τελλουρίου της ένωσης Bi_2Te_3 αποσχίζονται εύκολα κατά μήκος ενός άξονα λόγω της σύνδεσής τους με δεσμούς van der Waals. Λόγω αυτού, τα υλικά του Bi_2Te_3 που χρησιμοποιούνται για εφαρμογές παραγωγής ενέργειας ή εφαρμογές ψύξης, πρέπει να είναι πολυκρυσταλλικά [91]. Από τη μελέτη μας και συγκεκριμένα από τις μετρήσεις του XRD, εξήχθηκαν οι προϋποθέσεις που θα πρέπει να πληρούνται προκειμένου να συμβαίνει κάτι τέτοιο. Επίσης, η μεγάλη κλίση στις απεικονίσεις των διαγραμμάτων ‘μαγνητοαντίστασης vs μαγνητικού πεδίου’ για τα υμένα της ίδιας ένωσης, φανερώνει ότι μπορεί να γίνει χρήση αυτών των υλικών ως ανιχνευτές για μέτρηση πεδίων.

Μελλοντικά, τα πειράματα μπορούν να συνεχιστούν με τους εξής τρόπους:

- Κατεργασία των υμενίων με ανόπτηση σε περισσότερες θερμοκρασίες.
- Πλήρης εξέταση των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων των υμενίων των ενώσεων αυτών. Ήδη υπάρχουν στη βιβλιογραφία εργασίες που αφορούν σε αντίστοιχα πειράματα [80-86].
- Doping των ενώσεών μας με μαγνητικές ενώσεις (π.χ. Mn), με σκοπό να τους προσδώσουμε και μαγνητικές ιδιότητες [87-89].

Πολλοί επιστήμονες μελετούν το φαινόμενο των τοπολογικών μονωτών ώστε να κατανοηθεί πληρέστερα και να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές, καθώς πιστεύεται πως οι τοπολογικοί μονωτές μπορούν να παίξουν ρόλο στους σύγχρονους υπολογιστές και στις τηλεπικοινωνίες. Τα υλικά αυτά αποτελούν μια κβαντική κατάσταση της ύλης που δε μας είναι ακόμη τελείως γνωστή, γι' αυτό το λόγο πρέπει να γίνει ακόμα ένας μεγάλος αριθμός πειραμάτων προκειμένου να αποκαλυφθούν οι ιδιότητές τους που μπορεί να βρουν κάποια αξιοσημείωτη εφαρμογή. Προς το παρόν, στο επίκεντρο της έρευνας βρίσκονται οι θερμοηλεκτρικές τους ιδιότητες, ωστόσο γίνονται και προσπάθειες εύρεσης περαιτέρω εφαρμογών τους.

12 Βιβλιογραφία

- [1] (ed.) Knoll, W., Advinvula, R.C., Functional Polymer Films, Wiley, (2011).
- [2] Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 28 (2010) 51–70.
- [3] Μασαβέτας, Κ.Α., Εισαγωγή στη Φιλοσοφία της Επιστήμης της Θερμοδυναμικής, Αθήνα: ΕΜΠ, (2000).
- [4] Surface Science 507–510 (2002) 401–405.
- [5] Ohring, M., The materials Science of Thin Films, San Diego: Academic Press (pg: xix-xx), (1992).
- [6] Μανουράς, Θ., Παρασκευή μεταλλικών νανοκρυσταλλικών υμενίων με τη μέθοδο sputtering, Παν. Πατρών: Διπλωματική εργασία. (2004).
- [7] Πουλόπουλος, Π., Σημειώσεις στο μάθημα Επιστήμη Επιφανειών – Λεπτά Υμένια, Πάτρα: Εκδ. Παν. Πατρών, (2004).
- [8] Θεοδώρου, Θ.Ν., Χαριτίδης, Κ.Α., Φροντιστηριακές Ασκήσεις Σχέση Δομής – Ιδιοτήτων Υλικών 7^ο εξάμηνο, Αθήνα: ΕΜΠ, (2012), (pg:12-20).
- [9] Moore, J. E., Ran, Y. & Wen, X.-G. Topological surface states in three-dimensional magnetic insulators. Phys. Rev. Lett. 101, 186805 (2008).
- [10] Murakami, S., Nagaosa, N. & Zhang, S.-C. Spin-Hall insulator. Phys. Rev. Lett. 93, 156804 (2004).
- [11] Kane, C. L. & Mele, E. J. Z₂ topological order and the quantum spin Hall effect. Phys. Rev. Lett. 95, 146802 (2005).
- [12] Bernevig, B. A., Hughes, T. L. & Zhang, S.-C. Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. Science 314, 1757–1761 (2006).
- [13] König, M. *et al.* Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells. Science 318, 766–770 (2007).
- [14] Fu, L., Kane, C. L. & Mele, E. J. Topological insulators in three dimensions. Phys. Rev. Lett. 98, 106803 (2007).

- [15] Moore, J. E. & Balents, L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. *Phys. Rev. B* 75, 121306(R) (2007).
- [16] Roy, R. Topological phases and the quantum spin Hall effect in three dimensions. *Phys. Rev. B* 79, 195322 (2009).
- [17] Ran, Y., Zhang, Y. & Vishwanath, A. One-dimensional topologically protected modes in topological insulators with lattice dislocations. *Nature Phys.* 5, 298–303 (2009).
- [18] Hsieh, D. *et al.* A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature* 452, 970–974 (2008).
- [19] Hsieh, D. *et al.* Observation of unconventional quantum spin textures in topological insulators. *Science* 323, 919–922 (2009).
- [20] Xia, Y. *et al.* Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature Phys.* 5, 398–402 (2009).
- [21] Zhang, H. *et al.* Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nature Phys.* 5, 438–442 (2009).
- [22] Chen, Y. L. *et al.* Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 . *Science* 325, 178–181 (2009).
- [23] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* 81, 109–163 (2009).
- [24] Roushan, P. *et al.* Topological surface states protected from backscattering by chiral spin texture. *Nature* 460, 1106–1109 (2009).
- [25] Alpichshev, Z. *et al.* STM imaging of electronic waves on the surface of Bi_2Te_3 : topologically protected surface states and hexagonal warping effects. Preprint at (<http://arxiv.org/abs/0908.0371>) (2009).
- [26] Zhang, T. *et al.* Experimental demonstration of the topological surface states protected by the time-reversal symmetry. Preprint at (<http://arxiv.org/abs/0908.4136>) (2009).
- [27] Nomura, K., Koshino, M. & Ryu, S. Topological delocalization of two-dimensional massless Dirac fermions. *Phys. Rev. Lett.* 99, 146806 (2007).

- [28] Anderson, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. *Phys. Rev.* 109, 1492–1505 (1958).
- [29] Li, J. et al. Topological Anderson insulator. *Phys. Rev. Lett.* 102, 136806 (2009).
- [30] Groth, C. W. et al. Theory of the topological Anderson insulator. *Phys. Rev. Lett.* 103, 196805 (2009).
- [31] Hsieh, D. et al. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. *Nature* 460, 1101–1105 (2009).
- [32] Seradjeh, B., Moore, J. E. & Franz, M. Exciton condensation and charge fractionalization in a topological insulator film. *Phys. Rev. Lett.* 103, 066402 (2009).
- [33] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, 8th ed. (2013).
- [34] Q. Niu, D.J. Thouless, and Y.-S. Wu, *Phys. Rev. B* 31, 3372 (1985).
- [35] Atland, A., Fritz, L., *Primer on topological insulators*, University of Cologne, available: http://www.sfbtr12.uni-koeln.de/files/top_ins.pdf
- [36] Klitzing, K. v., G. Dorda and M. Pepper, *Phys. Rev. Letters* 45, 494 (1980).
- [37] Klitzing, K. v., *The Quantized Hall Effect*, Nobel lecture, (1985).
- [38] Hall, E. H., *On a New Action of the Magnet on Electric Currents*, *American Journal of Mathematics* Vol.2 No. 3, Johns Hopkins University Press, (Sep. 1879) pp. 287-292.
- [39] Τραχανάς, Σ.Λ., *Κβαντομηχανική II*, Πανεπιστημιακές εκδ. Κρήτης, (2013).
- [40] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2015 – Published 31 October (1988).
- [41] C. L. Kane and E. J. Mele *Phys. Rev. Lett.* 95, 146802 – (2005).
- [42] König, M. *et al*, *Science* Vol. 318 no. 5851, pp. 766-770 (2007).

- [43] Peng, H. *et al.* Aharonov–Bohm interference in topological insulator nanoribbons. Preprint at <http://arxiv.org/abs/0908.3314> (2009).
- [44] Zhang, Y. *et al.* Crossover of three-dimensional topological insulator of Bi₂Se₃ to the two-dimensional limit. Preprint at <http://arxiv.org/abs/0911.3706> (2009).
- [45] Garate, I. & Franz, M. Inverse spin-galvanic effect in a topological-insulator/ferromagnet interface. Preprint at <http://arxiv.org/abs/0911.0106> (2009).
- [46] Wilczek, F. Two applications of axion electrodynamics. *Phys. Rev. Lett.* 58, 1799–1802 (1987).
- [47] Qi, X.-L., Hughes, T. L. & Zhang, S.-C. Topological field theory of time-reversal invariant insulators. *Phys. Rev. B* 78, 195424 (2008).
- [48] Qi, X.-L. *et al.* Inducing a magnetic monopole with topological surface states. *Science* 323, 1184–1187 (2009).
- [49] Essin, A. M., Moore, J. E. & Vanderbilt, D. Magnetoelectric polarizability and axion electrodynamics in crystalline insulators. *Phys. Rev. Lett.* 102, 146805 (2009).
- [50] Ramesh, R. & Spaldin, N. A. Multiferroics: progress and prospects. *Nature Mater.* 6, 21–27 (2007).
- [51] Schnyder, A. P. *et al.* Classification of topological insulators and superconductors in three spatial dimensions. *Phys. Rev. B* 78, 195125 (2008).
- [52] Kitaev, A. Periodic table for topological insulators and superconductors. Preprint at <http://arxiv.org/abs/0901.2686> (2009).
- [53] Moore, J. E., Ran, Y. & Wen, X.-G. Topological surface states in three-dimensional magnetic insulators. *Phys. Rev. Lett.* 101, 186805 (2008).
- [54] Fu, L. & Kane, C. L. Superconducting proximity effect and Majorana fermions at the surface of a topological insulator. *Phys. Rev. Lett.* 100, 096407 (2008).
- [55] Jackiw, R. & Rossi, P. Zero modes of the vortex-fermion system. *Nucl. Phys. B* 190, 681–691 (1980).

- [56] Wilczek, F. Majorana returns. *Nature Physics* 5, 614–618 (2009).
- [57] Nilsson, J., Akhmerov, A. R. & Beenakker, C. W. Splitting of a Cooper pair by a pair of Majorana bound states. *Phys. Rev. Lett.* 101, 120403 (2008).
- [58] Collins, G. P. Computing with quantum knots. *Sci. Am.* 294, 57–63 (2006).
- [59] Teo, J. & Kane, C. L. Majorana fermions and non-Abelian statistics in three dimensions. *Phys. Rev. Lett.* 104, 046401 (2009).
- [60] “Παρασκευή και μέτρηση κενού, Εργαστηριακές ασκήσεις επιστήμης των υλικών ΙΙ, Τμήμα επιστήμης των υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών. (2001).
- [61] M. Ohring, “Vacuum Science And Technology”, in *Materials Science Of Thin Films.* (Academic, San Diego, Calif., pp 57-93 (2002).
- [62] *Nanomaterials: synthesis, properties and applications* A. S. Edelstein, R.C. Camarata, Institute of Physics Publishing, Bristol, U.K., (1996).
- [63] Ζυγούρης, Ν., Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός Οξειδίων του Πυριτίου ανεπτυγμένων είτε θερμικά είτε με τη μέθοδο Ιοντοβολής, Διπλωματική Εργασία για τη Σχολή ΕΜΦΕ, ΕΜΠ, (2012).
- [64] <http://www.ims.demokritos.gr/people/mpissas/TECHNIQUES.htm>.
- [65] http://www.metal.ntua.gr/uploads/3190/225/5th_ex.pdf.
- [66] http://www.nist.gov/pml/div683/hall_fig1.cfm.
- [67] Γεωργίου, Β., Μελέτη λεπτών υμενίων οξειδίων μετάλλων και εφαρμογή οξειδίων Χαλκού ως στοιχεία αίσθησης αερίων, Διπλωματική Εργασία για τη Σχολή ΗΜΜΥ, ΕΜΠ, (2009).
- [68] Moore, J. E., The birth of topological insulators, *Nature*, Vol. 464, March, (2010).
- [69] Σημειώσεις με τίτλο ‘Τεχνικές για την εναπόθεση λεπτών υμενίων’, Τομέας Φυσικής, ΕΜΠ (2009).
- [70] Skoog, D. A., *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*, Εκδ. Κωσταράκης, (2005).

- [71] Nyaiesh, A.R, Holland, L., The dependence of deposition rate on power input for dc and rf magnetron sputtering, *Vaccum*, vol 31/N7/pg 315-317, (1981).
- [72] *Journal of Crystal Growth* 94 (1989) 53—61.
- [73] Hulliger, F., in: *Structural Chemistry of Layer-Type Phases*. Ed. F. Levy (Reidel. Boston, (1976).
- [74] Wells, A.F., *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford (1984).
- [75] Speliotis, Th. *et al.*, Scaling of Magnetotransport properties in granular Co (c=0.8)Bi(1-c) thin films, *Applied Surface Science*, (2014).
- [76] Hofmann, Ph., The surface of Bismuth: Structural and electronic properties, *Prog. Surf. Sci.* 81 (2006) 191-245.
- [77] Powder Diffraction Files of Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃ for XRD System, NCSR ‘Demokritos’, XRD Laboratory.
- [78] *Philips Res. Repts* 13, 1-9, 1958.
- [79] Young, HD., Freedman, R.A., Πανεπιστημιακή Φυσική, Τόμος Β’: Ηλεκτρομαγνητισμός 11^η εκδ., Εκδ. Παπαζήσης, (2010), σελ:949.
- [80] *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010) 1713–1716.
- [81] *Applied Surface Science* 276 (2013) 539–542.
- [82] *Journal of Alloys and Compounds* 552 (2013) 107–110.
- [83] *Applied Surface Science* 279 (2013) 23–30.
- [84] *Materials Science and Engineering B* 131 (2006) 106–110.
- [85] *Applied Surface Science* 280 (2013) 225–228.
- [86] *Microelectronic Engineering* 88 (2011) 541–544.
- [87] *Phys. stat. sol. (b)* 241, No. 7, 1541–1544 (2004).

- [88] Watson, M.D. *et al.* Study of the structural, electric and magnetic properties of Mn-doped Bi₂Te₃ single crystals, New Journal of physics, (2013).
- [89] Current Applied Physics 14 (2014) 1041-1044.
- [90] Zhang, S.X. *et al.* Magneto-resistance up to 60 Tesla in Topological Insulator Bi₂Te₃ Thin Films, Appl. Phys. Lett. (2012).
- [91] Satterthwaite, C.B., Ure, R.W., Electrical and thermal properties of Bi₂Te₃, Phys. Rev., (1957).