# Πειραματική Μελέτη του Διδιάστατου Διχαλκογενιδίου Μεταπτωτικού Μετάλλου: MoTe<sub>2</sub>

## ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ - Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

### ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ





Διπλωματική Εργασία του

Χρήστου Γάτσιου

Επιβλέπων Καθηγητής

Ερευνητικός Υπεύθυνος

Ράπτης Ιωάννης

Αθανάσιος Δημουλάς

Σεπτέμβριος 2018

Στους γονείς μου, Ελένη και Γιάννη, και την αγαπημένη μου αδερφή Χριστιάνα.

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Καθηγητή και Δρ. Αθανάσιο Δημουλά, Ερευνητή του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Εθνικού Κέντρου Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος». Η δυνατότητα που μου έδωσε να ερευνήσω και να καλλιεργήσω πειραματικές ικανότητες ήταν πολύτιμη, ενώ η καθοδήγησή του στις φυσικές έννοιες και τις πειραματικές μεθόδους ήταν σημαντική για την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ιωάννη Ράπτη, Καθηγητή της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την έμπρακτη υποστήριξη που μου παρείχε στη διάρκεια αυτής της διπλωματικής εργασίας, καθώς επίσης και τον κύριο Λιαροκάπη Ευθύμιο ομότιμο καθηγητή της ίδιας Σχολής, για τις συμβουλές και τη βοήθεια του σε επιστημονικά θέματα.

Ευχαριστώ ακόμα την ερευνητική ομάδα για την βοήθεια στην κατανόηση, διεξαγωγή και ερμηνεία των δεδομένων και συγκεκριμένα τους: Δρ. Πολυχρόνη Τσίπα για το ενδιαφέρον και τη βοήθεια του στην διεξαγωγή των πειραμάτων και χαρακτηρισμών στο εργαστήριο, Σωτήρη Φράγκο για το ενδιαφέρον και το χρόνο που αφιέρωνε για την κατανόηση και εκπαίδευση μου στις θεωρητικές και υπολογιστικές μεθόδους DFT, Δρ. Δήμητρα Τσούτσου για την σημαντική βοήθεια στην τεχνική XPS, αλλά και τους Δρ. Στέφανο Χαίτογλου, Δρ. Χριστίνα Ζαχαράκη για την βοήθεια στην εκτέλεση πειραμάτων και την υπέροχη συνεργασία μας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τον πατέρα μου Γάτσιο Ιωάννη Δάσκαλο Φυσικής που μου εντρύφησε την αξία της Πειραματικής Φυσικής από μικρό παιδί, τον θείο και μέντορά μου Γεράσιμο Κουρούκλη, καθηγητή Φυσικής στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, τον εξάδελφο μου Κουρούκλη Ανδρέα και την αδερφή μου Γάτσιου Χριστιάνα για την εμψύχωση που μου έδιναν όλα αυτά τα χρόνια αλλά και τους υπέροχους συμφοιτητές, φίλους και συνοδοιπόρους για την υποστήριξη και αγάπη τους καθ' όλη τη διάρκεια των οπουδών μου και την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής.

# Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια έχει καταστεί σημαντικό πεδίο μελέτης και έρευνας η περιοχή των διδιάστατων υλικών. Με αφετηρία το γραφένιο ένα επίπεδο υλικό πάχους ενός ατόμου και τις μοναδικές του ιδιότητες, ηλεκτρονικές, χημικές, οπτικές και μηχανικής αντοχής, έχουν βρεθεί και άλλες κλάσεις διδιάστατων υλικών με εξίσου καινοφανείς ιδιότητες.

Τα Διδιάστατα Διχαλκογενίδια Μεταπτωτικών Μεταλλων (ΔΜΜ) είναι μια ανθηρή επιστημονική περιοχή που υπόσχεται όχι μόνο επαναστατικές τεχνολογικές εφαρμογές όπως πάνω στη περιοχή των κβαντικών υπολογιστών, της ηλεκτρονικής και σπιντρονικής αλλά και ενδιαφέρουσα Φυσική λόγω των ιδιαίτερων τοπολογικών ιδιοτήτων τους που επιτρέπουν τη παρουσία των σωματιδίων Dirac, Weyl. Γίνεται λόγος δηλαδή για φυσική υψηλών ενεργειών σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία γίνεται μια πειραματική μελέτη στο κομμάτι της παρασκευής και χαρακτηρισμού ενός υποψήφιου καινοτόμου υλικού αυτής της κατηγορίας, του διδιάστατου διτελλουριδίου του Μολυβδαινίου (MoTe<sub>2</sub>). Συγκεκριμένα η παρασκευή του γίνεται με τη μέθοδο επιταξίας με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy) σημαντική τεχνική, που δίνει τη δυνατότητα της παρασκευής ορισμένων δομών αυτών των υλικών που είναι υπεύθυνες για τις πρωτότυπές τους ιδιότητες. Ο χαρακτηρισμός αυτού του υλικού είναι επίσης ένα σημαντικό κεφάλαιο αυτής της διπλωματικής που αποτελείται από την παρουσία σύγχρονων τεχνικών, όπως των μεθόδων ARPES STM, που δίνουν αντίστοιχα μια άμεση πληροφόρηση των ενεργειακών ζωνών του υλικού και της μορφολογίας της επιφάνειας, αλλά και βασικών τεχνικών RHEED XPS, που πληροφορούν για την ποιότητα της επιφάνειας και τη στοιχειομετρία. Αυτές οι τεχνικές μπορούν να μας δώσουν ένα σημαντικό σύνολο πληροφοριών για την χημική, ηλεκτρονιακή και δομική κατάσταση του υλικού MoTe<sub>2</sub>, τα οποία θα αναφερθούν σχολαστικά και θα απασχολήσουν αυτή τη διπλωματική εργασία.

Αυτή η διπλωματική εργασία αποτελείται από δύο μέρη. Το πρώτο μέρος αποτελεί μια βιβλιογραφική μελέτη πάνω σε αυτά τα υλικά που πραγματεύεται τις κρυσταλλικές τους δομές, αλλά και τους λόγους για τους οποίους μπορούν να σχηματίσουν διδιάστατες κρυσταλλικές δομές. Γίνεται λόγος για τις συμμετρίες αλλά και τις ιδιότητες που παρουσιάζουν. Επίσης στο πρώτο μέρος σχολιάζεται η μέθοδος παρασκευής MBE και οι παράμετροι που λαμβάνονται υπόψιν για την παρασκευή όσο γίνεται πιο καθαρών και επίπεδων επιφανειών χωρίς ατέλειες. Σχολαστικά αναφέρεται το σύνολο των μεθόδων χαρακτηρισμού, οι οποίες υπάρχουν στο Εργαστήριο Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών και οι οποίες γίνονται in situ, δηλαδή χωρίς την απομάκρυνση του υλικού από το θάλαμο υπερυψηλού κενού που πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση.

Στο δεύτερο μέρος αναφέρονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αποκτήθηκαν. Ξεκινώντας από την κατεργασία του υποστρώματος, προχωράμε στην ανάπτυξη του υλικού που παρακολουθείται και ελέγχεται με τη βοήθεια της μεθόδου RHEED. Στη συνέχεια ακολουθεί η τεχνική XPS για έναν χημικό χαρακτηρισμό που θα μας βοηθήσει να επιβεβαιώσουμε τη παρασκευή ενός καθαρού χωρίς οξείδια δείγματος, αλλά και τον χημικό σχηματισμό της αναμενόμενης δομής. Παρουσιάζονται επίσης αποτελέσματα για την μορφολογία της σχηματισμένης επιφάνειας με την τεχνική STM, αλλά και αποτελέσματα από την ηλεκτρονιακή δομή του υλικού MoTe<sub>2</sub> με την βοήθεια της τεχνικής ARPES.

Τέλος, τα πειραματικά μας αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την παρουσία του MoTe<sub>2</sub> και της παραμορφωμένης δομής του 1Τ'. Οπωσδήποτε όμως περαιτέρω χαρακτηρισμοί και μελέτη είναι αναγκαία για έναν πιο ολοκληρωμένο δομικό και ηλεκτρονιακό χαρακτηρισμό του σχηματισμένου MoTe<sub>2</sub>. Όπως επίσης λόγω χαμηλής διακριτικής ικανότητας της μεθόδου ARPES είναι δύσκολη μια περιγραφική μελέτη των όποιων τοπολογικών ιδιοτήτων της σχηματισμένης δομής MoTe<sub>2</sub>.

## Abstract

In the recent years two dimensional materials have become an important field of scientific research. Starting with the discovery of graphene, a material which has the thickness of an atom and novel electronic, chemical, optical and mechanical properties, more classes of two dimensional materials have been discovered with equally important properties.

Two-dimensional transition metal dichalcogenides (2D TMDCs) is a rising scientific area promising not only revolutionary technological applications in the areas of electronic, spintronics or Quantum Computing but also interesting Physics due to their topological properties that allow the presence of Dirac and Weyl fermions which are important particles of High Energy Physics.

This diploma dissertation is an experimental study in the manufacturing and characterization process of an innovative candidate of 2D TMDCs, 2D Molybdenum Ditelluride (MoTe<sub>2</sub>). Specifically, the fabrication method being followed is Molecular Beam Epitaxy (MBE). MBE is an important method that gives the possibility of fabrication of particular structures leading to the referred novel properties. Characterization of this material is also an important chapter of this diploma thesis. For the characterization, contemporary techniques like STM for the morphology of the surface and ARPES for the electronic structure of the material were carried out, as well as more basic techniques for a structural and chemical characterization like RHEED and XPS. All the above techniques will give us a great insight about the formed MoTe<sub>2</sub> and they will be commented in detail.

There are two main parts that constitute this diploma thesis. The first part is mainly a bibliographic study of the TMDCs, their crystalline structures, the reasons why they can form 2D structures, as well as the variety of properties which they show. The first part contains also the theoretical description of the different fabrication and characterization methods that were used. Beginning from the MBE fabrication method and the parameters that have to be concerned in order to make clean and smooth surfaces, one continues with the description of

the in-situ characterization techniques, RHEED, XPS, STM, ARPES provided at the Laboratory of Molecular Beam Epitaxy and Surface Science of "Demokritos".

Experimental results are presented in the second part, where the procedure of the fabrication and characterization of MoTe<sub>2</sub> is shown. At first the process of the substrate treatment and the growth are described, while experimental results from the monitoring of the process with RHEED are presented. Subsequently a chemical characterization with XPS is followed in order to confirm the absence of contaminants and the chemical formation of the expected structure. Pictures with the morphology of the formed surface were acquired with the STM technique whereas the electronic structure of the formed material obtained with the in situ ARPES technique.

In conclusion, although the results confirm the presence of MoTe<sub>2</sub> and its distorted 1T' phase, further characterization and research is needed in order to get a complete structural and electronic characterization of the formed MoTe<sub>2</sub>, as well as the low resolution of ARPES makes it difficult for any conclusion of a topological feature.

# Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή		11	
	1.1	Transition Metals Dichalcogenides - Διχαλκά	ογενίδια	
	μετα	ιπτωτικών μετάλλων (ΔΜΜ)		
	1.1.1	Στοιχεία της 16 <sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα (Χαλκογόνα)	12	
	1.1.2	Μεταπτωτικά μέταλλα	12	
	1.1.3	Διχαλκογενίδια μεταπτωτικών μετάλλων	12	
	1.1.4	Κρυσταλλικές δομές και ΜοΤe2	16	
	1.1.5	Ιδιότητες	18	
2	Πει	ραματικές Μέθοδοι	26	
	2.1	Μέθοδος παρασκευής: Επιταξία με μοριακές	δέσμες –	
	Molecular Beam Epitaxy (MBE)			
	2.2	Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	32	
	2.2.1	Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED	32	
	2.2.2	X-ray Photoemission Spectroscopy: XPS	36	
	2.2.3	Scanning Tunneling Microscopy (STM)	40	
	2.2.4	Angle Resolved Photoemission Spectroscopy	46	
3	Πει	ραματικά Αποτελέσματα	54	
	3.1	Κατεργασία Υποστρώματος και InAs(111)A	54	
	3.1.1	Αναδόμηση (Reconstruction)	56	
	3.2	Σύστημα ΜΒΕ & Παρασκευή ΔΜΜ	58	
	3.2.1	Εξάχνωση	60	
	3.2.2	Διαδικασία εναπόθεσης	61	
	3.3	Τεχνικές Χαρακτηρισμού	62	
	3.3.1	Χαρακτηρισμός με RHEED	62	
	3.3.2	Φασματοσκοπία Φωτοεκπομπής στο εργαστήριο MBE	64	
	3.3.3	Χαρακτηρισμός με ΧΡS	65	

	3.3.4	Χαρακτηρισμός με STM	73
	3.3.5	Χαρακτηρισμός με ARPES	76
4	Συμι	τεράσματα	79
<b>5</b>	Βιβλ	ιογραφία	81

## 1 Εισαγωγή

 Transition Metals Dichalcogenides - Διχαλκογενίδια μεταπτωτικών μετάλλων (ΔΜΜ)



Εικόνα 1.1.1-1: Περιοδικός πίνακας. Με πράσινο υποδεικνύονται τα μέταλλα μετάπτωσης και με πορτοκαλί τα χαλκογενίδια.

Διχαλκογενίδια μεταπτωτικών μετάλλων είναι κατηγορία των υλικών με γενικό τύπο MX<sub>2</sub>, όπου το M αναπαριστά το μεταπτωτικό μέταλλο (τομέας-d περιοδικού πίνακα) και X το χαλκογενίδιο (6<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα). Το μέταλλο σε αυτή τη περίπτωση δίνει 4 ηλεκτρόνια για να καλύψει τις δέσμιες καταστάσεις και έτσι το μέταλλο και το χαλκογενίδιο χαρακτηρίζονται από φορτία +4 και -2 αντίστοιχα. Τα ζευγαρωμένα ηλεκτρόνια του ενός p τροχιακού, εντοπίζονται σε υβριδικά sp<sup>3</sup> τροχιακά που υπάρχουν στην επιφάνεια. Αποτέλεσμα αυτού είναι οι καλές ιδιότητες διαχωρισμού των παράλληλων επιπέδων που χαρακτηρίζονται από τριγωνική συμμετρία, ενώ στην απουσία των αζευγάρωτων ηλεκτρονίων ευθύνονται η σταθερότητα και μη δραστικότητα των επιφανειών.<sup>1</sup>

#### 1.1.1 Στοιχεία της 16<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα (Χαλκογόνα)

Η ηλεκτρονιακή δομή των χαλκογόνων στην ψηλότερη ενεργειακή στάθμη (στάθμη σθένους) είναι ns<sup>2</sup>p<sup>4</sup> η εναλλακτικά ns<sup>2</sup>p<sub>x</sub><sup>1</sup>p<sub>y</sub><sup>1</sup>p<sub>z</sub><sup>2</sup>, άρα υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια εντοπισμένα στην ατομικό τροχιακό s, και δύο από τα τρία τροχιακά p έχουν αζευγάρωτα ηλεκτρόνια ενώ το τρίτο τροχιακό έχει ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων το οποίο συχνά δεν συμμετέχει στο σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού, όπως επίσης και το ζευγάρι των ηλεκτρονίων στο s τροχιακό. Ανάλογα την ένωση και το χημικό περιβάλλον, όταν κάποιο χαλκογόνο συμμετέχει στο σχηματισμό χημικού δεσμού, μπορεί να αλλάξει την ατομική ηλεκτρονιακή δομή με την απόκτηση υβριδικών ατομικών τροχιακών, συνδυασμών του ενός s, με τα τρία p τροχιακά.

#### 1.1.2 Μεταπτωτικά μέταλλα

Τα μεταπτωτικά μέταλλα αναφέρονται στον d-τομέα του περιοδικού πίνακα και έχουν την ακόλουθη γενική ηλεκτρονιακή δομή: (n-1)d<sup>1-10</sup>ns<sup>2</sup>. Από τα αριστερά στα δεξιά του τομέα-d η υποστοιβάδα (n-1)d γεμίζει με ηλεκτρόνια σύμφωνα με τις αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης (aufbau principle). Τα μεταπτωτικά μέταλλα του τομέα d έχουν ηλεκτρόνια σε s, p και d τα οποία είναι και υπεύθυνα για τους διάφορους δεσμούς που σχηματίζουν.

#### 1.1.3 Διχαλκογενίδια μεταπτωτικών μετάλλων

Τα ΔΜΜ αποκτούν κρυσταλλική δομή ανάλογη με αυτή του γραφίτη κατά την οποία πολλά στρώματα ενώνονται για να αποκτήσουν την πολύ-στρωματική κρυσταλλική δομή (bulk). Το κάθε στρώμα αποτελείται από τρία επίπεδα, στο μεσαίο επίπεδο καταλαμβάνουν τα άτομα του μεταπτωτικού μετάλλου ενώ αυτό παρεμβάλλεται σε δύο επίπεδα που υπάρχουν τα άτομα του χαλκογόνου. Στο στρώμα επικρατούν ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ M-X, ενώ οι μεταξύ των στρωμάτων δυνάμεις είναι κατά πολύ ασθενέστερες van der Waals, και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο μπορούμε με διαφορετικές τεχνικές αποφλοίωσης να απομονώσουμε τα στρώματα και να πάρουμε τη διοδιάστατη δομή τους. Τα άτομα του μετάλλου παρέχουν 4 ηλεκτρόνια για την συμπλήρωση των δεσμικών καταστάσεων των ΔΜΜ με αποτέλεσμα τα άτομα του μετάλλου και χαλκογόνου να χαρακτηρίζονται από αριθμούς οξείδωσης +4 και -2 αντίστοιχα. Τα άτομα των χαλκογόνων στην επιφάνεια έχουν κορεσμένους δεσμούς και για αυτό οι επιφάνειες είναι αδρανείς.

Μελέτες δείχνουν ότι τα μέταλλα στα κρυσταλλικά ΔΜΜ κάνουν έξι δεσμούς με τα χαλκογόνα και η συμμετρία που τα χαρακτηρίζει μπορεί να είναι είτε οκταεδρική είτε τριγωνική πρισματική.<sup>2</sup>



Εικόνα 1.1.3-1 Στα αριστερά αναπαράσταση τριγωνικής πρισματικής δομής όπως φαίνεται από τα πλάγια και από διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια. Στα δεξιά παρόμοια αναπαράσταση της οκταεδρικής δομής

Σε αντίθεση με τον γραφίτη στα bulk ΔΜΜ υπάρχει μεγάλη ποικιλία στη πολυμορφία και στους διαφορετικούς τρόπους στοίβαξης που μπορούν να εμφανίσουν, καθώς ένα στρώμα MX<sub>2</sub> αποτελείται από τρία επίπεδα ατόμων (X-M-X) και κάθε στρώμα μπορεί να βρίσκεται να έχει μια από τις παραπάνω συμμετρίες. Οι πιο διαδεδομένες πολυμορφικές φάσεις είναι οι 1T, 2H, 3R όπου τα γράμματα προέρχονται από τη τριγωνική (trigonal), εξαγωνική (hexagonal), ρομβοεδρική (rhombohedral) φάση, ενώ οι αριθμοί δηλώνουν τον αριθμό των στοιβαζόμενων στρωμάτων. Έτσι η 2H αφορά δύο στρώματα στοιβαγμένα με σειρά AbA BaB (κεφαλαία χαλκογόνα, μικρά μέταλλο), 3R αφορα 3 στρώματα με σειρά AbA CaC BcB ενώ για την 1T η στοίβαξη γίνεται AbC AbC. Κάθε τρόπος στοίβαξης εξαρτάται τόσο από τα άτομα που συμμετέχουν στην ένωση όσο και από τον τρόπο με τον οποίο έχει γίνει η Παρασκευή τους.

Για τα μονοστρωματικά ΔΜΜ παρατηρούνται μόνο δύο πολύμορφα: της τριγωνικής πρισματικής με συμμετρία σημείου  $D_{3h}$  και της οκταεδρικής με  $D_{3d}$ . Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να κατανοηθεί καλύτερα ο χημικός δεσμός που σχηματίζουν τα μεταπτωτικά μέταλλα με τα χαλκογόνα. Όπως γνωρίζουμε ο ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ των ατόμων σχηματίζεται λόγω επικάλυψης ατομικών τροχιακών, ενώ η ισχύς του δεσμού καθορίζεται από τον βαθμό επικάλυψης. Λόγω διαφορετικής συμμετρίας των διαφόρων ατομικών τροχιακών δεν μπορεί να υπάρξει επικάλυψη ανάμεσα σε συγκεκριμένα τροχιακά. Για παραδείγματα δεν υπάρχει επικάλυψη στην περίπτωση που συνδυάζεται ένα  $d_{xy}$  με τα sp2 υβριδικά τροχιακά του χαλκογόνου που είναι προσανατολισμένα κατά τους άξονες x, y, z.<sup>3</sup>



Εικόνα 1.1.3-2 Μηδενική επικάλυψη d τροχιακών xy, yz, xz με τα αντίστοιχα στις διευθύνσεις x, y, z.

Με αυτό τον τρόπο καταλαβαίνουμε ότι εξαιτίας του ηλεκτρονιακού περιβάλλοντος που δημιουργούν τα χαλκογόνα γύρω από τα ατομικά τροχιακά του μεταπτωτικού μετάλλου μπορούμε να έχουμε διαφορετικές επικαλύψεις για τις διαφορετικές συμμετρίες (τριγωνική πρισματική, οκταεδρική). Στην περίπτωση της οκταεδρικής επειδή μόνο τα τροχιακά  $d_{z^2,x^2-y^2}(e_g)$  παρουσιάζουν επικάλυψη αίρεται επομένως ο ενεργειακός εκφυλισμός των πέντε d τροχιακών με αποτέλεσμα να προκύπτουν μία δεσμική και μια αντιδεσμική ζώνη στο ενεργειακό διάγραμμα ενώ τα τρία  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}(t_{2g})$  (non-bonding orbitals) δεν παραμένουν στην ίδια ενέργεια και μπορεί κανείς να τα βρεί ανάμεσα στο χάσμα της δεσμικής και της αντιδεσμικής ζώνης. Στην τριγωνική πρισματική συμμετρία τα πέντε εκφυλισμένα d τροχιακά διαχωρίζονται σε τρείς ομάδες  $d_{z^2}(a_1), d_{xy,x^2-y^2}(e), d_{xz}, d_{yz}(e')$ . Έτσι οι διαφορετικές ηλεκτρονιακές ιδιότητες εμφανίζονται από τη σταδιακή συμπλήρωση των non-bonding τροχιακών από την ομάδα 4 έως την ομάδα 10 του περιοδικού πίνακα.<sup>2,4</sup>



Εικόνα 1.1.3-3 Τα πέντε ενεργειακά εκφυλισμένα d τροχιακά.

Έτσι όταν τα τροχιακά αυτά είναι ημισυμπληρωμένα (2H-NbSe<sub>2</sub>, 1T-ReS<sub>2</sub>) τα αντίστοιχα ΔΜΜ εμφανίζουν μεταλλική αγωγιμότητα. Όταν τα τροχιακά αυτά είναι συμπληρωμένα (1T-HfS<sub>2</sub>, 2H-MoS<sub>2</sub>) τα υλικά είναι ημιαγωγοί. Η επίδραση των χαλκογόνων στην ηλεκτρονιακή δομή είναι μικρή σε σχέση με αυτή των μεταπτωτικών μετάλλων, ωστόσο κάτι που παρατηρείται είναι διεύρυνση των d ζωνών και η αντίστοιχη μείωση του ενεργειακού χάσματος με την αύξηση του ατομικού αριθμού του χαλκογόνου.<sup>5</sup>

#### 1.1.4 Κρυσταλλικές δομές και ΜοΤε2

Όπως ειπώθηκε παραπάνω τα περισσότερα ΔΜΜ εμφανίζονται σε δύο μορφές, τη τριγωνική πρισματική 2H και την οκταεδρική φάση 1T. Συγκεκριμένα τα διχαλκογενίδια με τύπο MX<sub>2</sub> όπου M=(Mo, W) και X=(S, Se) σταθεροποιούνται συνήθως στη 2H πρισματική δομή και είναι ημιαγώγιμα<sup>6</sup> ωστόσο τα διτελλουρίδια του μολυβδαινίου και του βολφραμίου αποτελούν εξαιρέσεις καθώς παρατηρούνται να αποκτούν και διαφορετικές δομές, ενώ μάλιστα η 1T είναι εντελώς ασταθής για αυτά.

Λόγος γίνεται για τις δομές 1Τ' (μονοκλινική,  $P2_1/m$  spacegroup) και Td (ορθορομβική,  $Pmn2_1$ ) αλλιώς αποκαλούμενες β- και γ-φάση. Αυτές οι δύο δομές θεωρούνται παραμορφώσης της 1T οκταεδρικής δομής. Το WTe<sub>2</sub> σε θερμοκρασία δωματίου είναι σταθερό στην Td ορθορομβική δομή<sup>7</sup>. Για το MoTe<sub>2</sub> πιθανές δομές σε θερμοκρασία δωματίου είναι τόσο η 2H όσο και η 1T', ενώ επειδή οι δύο δομές είναι πολύ κοντά σε ενέργεια, το πια θα προκύψει εξαρτάται από τις συνθήκες παρασκευής<sup>8</sup>. Ο λόγος για τον οποίο το MoTe<sub>2</sub> εμφανίζεται στην παραμορφωμένη 1T' δομή υπάγεται πιθανόν στις παραμορφώσεις Peierls<sup>9</sup> όπου τα άτομα του Μο πλησιάζουν ανά δύο και σχηματίζουν δεσμό. Επίσης το MoTe<sub>2</sub> για θερμοκρασίες μικρότερες των 250 ή 150K παρουσιάζει αλλαγή φάσης και μεταβαίνει στην ορθορομβική δομή, μάλιστα πρόσφατα παρατηρήθηκε ότι η ορθορομβική δομή μπορεί να εμφανισθεί ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου<sup>10</sup>.



Εικόνα 1.1.4-1 Κρυσταλλική δομή και οι θέσεις των διάφορων τελεστών συμμετρίας της (a) 1στρώμα T-MoTe<sub>2</sub>, (b) bulk  $T'_{mo}$ -MoTe<sub>2</sub> (μονοκλινική δομή) (c) bulk  $T'_{or}$ -MoTe<sub>2</sub> (ορθορομβική Td δομή), (d) bulk H-MoTe<sub>2</sub>. Οι συμβολισμοι συμμετρίας είναι συνεπείς με του διεθνείς πίνακες για κρυσταλλογραφία. Οι σκιασμένες περιοχές υποδεικνύουν τη μοναδιαία κυψελίδα κάθε φάσης. Τα κέντρα συμμετρίας εντοπίζονται μέσα στα ατομικά επίπεδα για τις παραμορφωμένες T δομές, και ανάμεσα από τα στρώματα στη bulk H-MoTe<sub>2</sub> δομή.<sup>11</sup>

Η κεντροσυμμετρική 1Τ' και η μη κεντροσυμμετρική Τd είναι δύο δομές που συνδέονται με σημαντικά φυσικά φαινόμενα. Συγκεκριμένα στη πρώτη για τη περίπτωση του MoTe<sup>2</sup> παρατηρείται μια αλλαγή φάσης που σχετίζεται με την ηλεκτρονιακή δομή του υλικού, καθώς μεταβαίνει από ημιμέταλλο σε ημιαγωγό όσο το πάχος του υλικού μικραίνει και φτάνει στη διδιάστατη μορφή<sup>9</sup>. Αυτό το χάσμα που ανοίγει οφείλεται στην ισχυρή σύζευξη σπιν-τροχιακού στη διδιαστατη μορφή<sup>9</sup> του ενώ εξαιτίας της μη τετριμμένης τοπολογίας του χάσματος αυτού η δομή συνδέεται με τοπολογικά φαινόμενα όπως το κβαντικό σπιν φαινόμενο Hall (Quantum Spin Hall Effect) και την ύπαρξη χειραλικών καταστάσεων μέσα στο χάσμα. Η Td δομή είναι και αυτή άξια προσοχής καθώς μετατρέπει το υλικό σε ημιμέταλλο Weyl.<sup>10,12,13</sup>

#### 1.1.5 Ιδιότητες



#### 1.1.5.1 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

Εικόνα 1.1.5-1 Ποιοτική σχηματική αναπαράσταση που δείχνει τη σταδιακή συμπλήρωση με ηλεκτρόνια των d τροχιακών που εντοπίζονται μέσα στο χάσμα της δεσμικής (σ) και της αντιδεσμικής κατάστασης σ<sup>\*</sup> στις ομάδες 4, 5, 6, 7 και 10 των ΔΜΜ. Τα D<sub>3h</sub> και D<sub>ed</sub> αναφέρονται στις συμμετρίες σημείου που σχετίζονται με τον τριγωνικόπρισματικό η οκταεδρικό προσανατολισμό των μεταπτωτικών μετάλλων.<sup>2</sup>

Όπως γνωρίζουμε οι περισσότερες ηλεκτρικές, οπτικές ιδιότητες ενός υλικού καθορίζονται από την ηλεκτρονική δομή του υλικού κοντά στην επιφάνεια Fermi. Τα περισσότερα ΔΜΜ παρουσιάζουν ποικιλομορφία στη συμπεριφορά των ενεργειακών ζωνών κοντά στην επιφάνεια Fermi, ενώ η στενή σύνδεση της ηλεκτρονικής συμπεριφοράς με τη δομή και τη διάσταση του υλικού κάνει τα συγκεκριμένα υλικά ακόμα πιο ενδιαφέροντα.

Συγκεκριμένα, ένα πρώτο χαρακτηριστικό που παρουσιάζουν κάποια από τα ΔΜΜ όπως το MoS<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub> είναι ότι κατά τη μετάβαση από τη bulk στη δισδιάστατη μορφή τα ΔΜΜ μετατρέπονται από ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού χάσματος σε ημιαγωγούς άμεσου<sup>14,15</sup>. Αυτό μπορεί να έχει σημαντικές συνέπειες στις οπτικές ιδιότητες των υλικών παρουσιάζοντας έντονη φωτοφωταύγεια (photoluminescence)<sup>2</sup>. Ένα άλλο χαρακτηριστικό των εξαγωνικών δομών των ΔΔΜΜ (π.χ MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>), οι ηλεκτρονικές ιδιότητες στα μέγιστα και ελάχιστα των ενεργειακών ζωνών κυριαρχούνται από τα δύο μη-ισοδύναμα ακρότατα στα σημεία +K και –K στα άκρα της πρώτης ζώνης Brillouin<sup>16</sup>. Κάθε ένα από αυτά τα ακρότατα μπορεί να χαρακτηριστεί από ένα διαφορετικό ψεύτοσπιν που λειτουργεί ακριβώς το ίδιο με τα συνηθισμένα 1/2-σπινοριακά συστήματα. Με αποτέλεσμα σε ένα σύστημα που έχουμε εισχωρήσει προσμίξεις, η συγκέντρωση φορέων τα οποία είναι «πολωμένα/κινούνται/υπάρχουν» σε ένα συγκεκριμένο ακρότατο +K ή –K μπορεί να αποθηκεύσει πληροφορία σε δυαδική μορφή όπως ακριβώς ένα σπινοριακό σύστημα. Η διαφορά αυτών των δύο ακροτάτων οφείλεται στην απουσία της συμμετρίας αντιστροφής που χαρακτηρίζει τις δομές με τριγωνική πρισματική συμμετρία. Η απουσία αυτής της ιδιότητας υποβάλλει τους φορείς στα +K και –K σε αντίθετη καμπυλότητα Berry  $\Omega$ , η οποία λειτουργεί σαν ένα δραστικό μαγνητικό πεδίο στον ανάστροφο χώρο των ορμών<sup>16</sup>.

#### 1.1.5.2 Τοπολογικές Ιδιότητες

Αυτά τα υλικά δίνουν την ευκαιρία για την μελέτη νέων φάσεων της συμπυκνωμένης ύλης, οι οποίες παρουσιάζουν τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον με αποτέλεσμα η έρευνα τους να είναι διεπιστημονικής απήχησης. Λόγος γίνεται για τις τοπολογικές φάσεις αυτών των υλικών. Συγκεκριμένα όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι 1Τ' και Td δομές προτείνονται ότι φιλοξενούν εξωτικά κβαντικά φαινόμενα όπως το κβαντικό σπιν φαινόμενο Hall και τα φερμιόνια Weyl.<sup>10,17–19</sup>

#### 1.1.5.3 Τοπολογικοί Μονωτές (Topological Insulators)



Εικόνα 1.1.5-2 Εικονική αναπαράσταση των επιφανειακών αγώγιμων καταστάσεων στο 1T'-MoTe<sub>2</sub> που εντοπίζονται μέσα στο ενεργειακό χάσμα με αποτέλεσμα να προσδίδουν στο υλικό την ιδιότητα ενός τοπολογικού μονωτή.

Οι τοπολογικοί μονωτές (TM) είναι υλικά τα οποία αν και έχουν μονωτικό bulk στην επιφάνεια τους εμφανίζονται ενεργειακές καταστάσεις που επιτρέπουν αγωγιμότητα. Οι φορείς φορτίου σε αυτές τις επιφανειακές καταστάσεις χαρακτηρίζονται από χειραλικά<sup>\*</sup> φερμιόνια Dirac, διαφορετικά από τα τυπικά φερμιόνια Dirac, τα οποία συμπεριφέρονται σαν άμαζα σχετικιστικά σωματίδια έχοντας επιπλέον ένα εσωτερικό σπιν συνδεδεμένο με την ορμή που τα μεταφέρει μέσα στο κρύσταλλο.

Αυτές οι επιφανειακές καταστάσεις λοιπόν που χαρακτηρίζονται από φορείς συγκεκριμένης χειραλικότητας δίνουν τη δυνατότητα μεταφοράς σπιν χωρίς απώλειες ενέργειας (εμφάνιση θερμότητας)<sup>20</sup>. Συγκεκριμένα στα διδιάστατα υλικά τα ηλεκτρόνια στα άκρα μπορούν να κινηθούν μόνο σε δύο διευθύνσεις με αντίθετο σπιν, και επειδή δεν

<sup>\*</sup> Για την απλότητα του όρου χειραλικά σημαίνει ότι οι φορείς φορτίου κινούνται στο υλικό προς μια κατεύθυνση, ενώ δεν παρατηρούνται φαινόμενα οπισθοσκέδασης από ατέλειες του κρυστάλλου.

επηρεάζονται από κάποια χημική ή δομική ατέλεια των άκρων με αποτέλεσμα φαινόμενα οπισθοσκέδασης, καθιστούν τους ΔΤΜ σημαντικούς για την κατασκευή συσκευών (TFET: Topological Field Effect Transistors), με χαρακτηριστική την αξιοποίηση αυτών των ιδιοτήτων από την τεχνολογία των spintronics<sup>21,22</sup>. Τα ΔΔΜΜ, οπώς τα MX<sub>2</sub> με M=(Mo, W) και X=(S, Se, Te), παρουσιάζουν μεγάλη απήχηση σε τέτοιες εφαρμογές εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων τους. Αυτά τα υλικά χαρακτηρίζονται από ισχυρή σύζευξη σπιν-τροχιακού, ενώ προβλέπεται ότι μπορούν να παρουσιάσουν το κβαντικό φαινόμενο Hall για το σπιν σε θερμοκρασία δωματίου<sup>20</sup>. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω αυτά τα φαινόμενα εμφανίζονται όταν τα υλικά αποκτούν την 1Τ' δομή, σε αντιδιαστολή με την 1Τ', στις 1Η η 1Τ δομές τα τροχιακά αυτά δείχνουν κανονική συμπεριφορά στα διαγράμματα ενεργειακών ζωνών με αποτέλεσμα να μην ευθύνονται για κάποια ιδιαίτερη τοπολογική φάση.

Από την άλλη στην 1Τ' δομή παρατηρείται ένα φαινόμενο γνωστό ως εναλλαγή ζωνών (band inversion). Οι καταστάσεις γύρω από την επιφάνεια Fermi προέρχονται κυρίως από τα p και d, αυτές οι δομικές αλλαγές οδηγούν σε μια εσωτερική αντιστροφή μεταξύ των X-p και Md ζωνών ενώ λόγω της σύζευξης σπιν-τροχιακού ανοίγει ένα ενεργειακό χάσμα, του οποίου η μη τετριμμένη τοπολογία είναι και ο λόγος για την εμφάνιση αυτών των τοπολογικών καταστάσεων<sup>23,24</sup>.



Εικόνα 1.1.5-3 Band Inversion. Εναλλαγή μεταξύ της d-ζώνης σθένους με τη p-ζώνη αγωγιμότητας.



Εικόνα 1.1.5-4 Eg Χάσμα που ανοίγει αφού λάβουμε υπόψην τη σύζευξη οπίν-τροχιακού.

Μια απλή εξήγηση της εναλλαγής των ζωνών (band inversion) που παρατηρείται στο σημείο  $\Gamma$ , μπορεί να γίνει αν λάβουμε υπόψιν τα τροχιακά που αποτελούν κάθε ζώνη. Έτσι η ζώνη σθένους κυρίως αποτελείται από d-τροχιακά του μεταπτωτικού μετάλλου, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας με τα p-τροχιακά του χαλκογόνου. Το band inversion προκύπτει από τον διπλασιασμό της περιοδικότητας της αλυσίδας των μεταλλικών ατόμων (Μο πλησιάζουν και κάνουν δεσμό) της δομής 1Τ'. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χαμηλώνει την ενέργεια των dτροχιακών κάτω από την ενέργεια των p-τροχιακών στην περιοχή Γ. Αυτό αποτελεί ένα εσωτερικό χαρακτηριστικό της δομής 1Τ' και μπορεί να συμβεί χωρίς απαραίτητα την μεσολάβηση της ισχυρής σύζευξης σπιν-τροχιακού. Ωστόσο απουσία της σύζευξης σπιντροχιακού, η εναλλαγή ζωνών οδηγεί στην εμφάνιση δυο κώνων Dirac κατά τη διεύθυνση Υ-Γ-Υ. Αν λάβουμε υπόψιν και τη σύζευξη σπίν τροχιακού τότε ανοίγει ένα χάσμα ~0.08 eV στα σημεία Dirac, και οδηγεί στην μετατροπή του υλικού σε ένα κβαντικό σπιν Hall μονωτή (τοπολογικό μονωτή). Αυτή η πρωτότυπη φάση οδηγεί στη διδιάστατη μορφή του MoTe2 οδηγεί στην εμφάνιση χειραλικών καταστάσεων τα οποία είναι προστατευμένα από φαινόμενα τοπικότητας και οπισθοσκέδασης των ηλεκτρονίων/οπών από την συμμετρία αντιστροφής χρόνου.<sup>25,26</sup>

#### 1.1.5.4 Ημιμέταλλα Weyl



Εικόνα 1.1.5-5 Αναπαράσταση των δύο τύπων ημιετάλλων Weyl. Αριστερά πρώτη κατηγορία (Type I Weyl semimetals). Δεξιά δεύτερη κατηγορία (Type II Weyl semimetals)

Τα φερμιόνια Weyl αποτελούν άμαζες σχετικιστικές λύσεις της εξίσωσης Dirac. Πολλά υλικά των οποίων οι δομές σπάνε τις συμμετρίες αντιστροφής χώρου και συμμετρία αντιστροφής χρόνου<sup>27–32</sup> έχουν προβλεφθεί και παρατηρηθεί<sup>12,33–36</sup> ότι φιλοξενούν διεγέρσεις ψευτοσωματιδίων τα οποία μιμούνται τη συμπεριφορά ελεύθερων φερμιόνιων Weyl. Προφανώς τα στοιχειώδη φερμιόνια Weyl κινούνται με την ταχύτητα του φωτός ωστόσο μέσα στα υλικά η ταχύτητα τους καθορίζεται από τις ενεργειακές ζώνες του κάθε υλικού.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες ημιμετάλλων Weyl, η πρώτη κατηγορία (type I Weyl semimetals) υπακούει στους μετασχηματισμούς Lorentz, ενώ στο ενεργειακό διάγραμμα ζωνών η ζώνη σθένους ακουμπάει τη ζώνη αγωγιμότητας σε ένα σημείο σε συγκεκριμένη ενέργεια, για αυτό το λόγο τα ψευτοσωματίδια μιμούνται ακριβώς τη συμπεριφορά των ελεύθερων φερμιονίων Weyl. Στη δεύτερη κατηγορία ημιμετάλλων Weyl (type II Weyl semimetals)<sup>31,36,37</sup>, ο κώνος είναι γυρτός. Εν αντιθέσει με την πρώτη περίπτωση αν θεωρήσουμε το επίπεδο Fermi στο σημείο που η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας τέμνονται τότε δεξιά και αριστερά της τομής θα υπάρχουν καταστάσεις γνωστές ως electron and hole pockets. Αυτό το σύστημα δεν υπακούει στους μετασχηματισμούς Lorentz. Ένα άλλο χαρακτηριστικό που έχει εγείρει το ενδιαφέρον είναι ότι στην επιφάνεια ενός ημιμετάλλου Weyl εμφανίζονται κάποιες τοπολογικά προστατευμένες καταστάσεις που ονομάζονται Fermi Arcs και συνδέουν τα δυο σημεία Weyl, σχηματίζοντας ανοιχτούς βρόχους στην επιφάνεια Fermi<sup>10,27,33</sup>. Τα Fermi Arcs αποτελούν το «σήμα κατατεθέν» των φερμιονίων Weyl και μπορούν να παρατηρηθούν και να μελετηθούν με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (ARPES):



Εικόνα 1.1.5-6 Φαίνονται τα δύο σημεία Weyl του Td-MoTe<sub>2</sub>μαζί με το Fermi Arc που τα συνδέει στη διαδρομή HJ (τυχαία διαδρομή που διέρχεται από τα δύο σημεία Weyl) στη πρώτη ζώνη Brillouin.<sup>10</sup>

Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τα ημιμέταλλα Weyl και συγκεκριμένα τα σημεία Weyl που παρατηρούνται στο διάγραμμα ενεργειακών ζωνών αυτών των υλικών προκύπτουν από ένα ημιμέταλλο Dirac. Τα ημιμέταλλα Weyl χαρακτηρίζονται από τριδιάστατους κώνους Dirac με γραμμική συμπεριφορά και στις τρείς διαστάσεις του αντίστροφου χώρου<sup>\*</sup> προσιδιάζοντας την συμπεριφορά σωματιδίων χωρίς μάζα όπως π.χ. τα φωτόνια. Αυτά τα σημεία χαρακτηρίζονται από ενεργειακό εκφυλισμό ο οποίος αίρεται σπάζοντας είτε τη συμμετρία αντιστροφής χώρου είτε τη συμμετρία αντιστροφής/εξέλιξης χρόνου με αποτέλεσμα να εμφανίζονται δυο σημεία, τα

<sup>\*</sup> Σε αντιδιαστολή με τους κώνους Dirac του γραφενίου που είναι σε δύο διαστάσεις στον αντίστροφο χώρο

σημεία Weyl, στα οποία η καμπυλότητα Berry παίρνει πεπερασμένη τιμή ±1 [Εικόνα 1.1.5-7]και των οποίων οι φορείς χαρακτηρίζονται από διαφορετική χειραλικότητα<sup>38</sup>. Αυτός είναι και ο λόγος που τα σημεία Weyl συναντώνται πάντα σε ζευγάρια.



Εικόνα 1.1.5-7 Εικονική αναπαράσταση του πεδίου καμπυλότητας Berry γύρω από τα σημεία Weyl. Παρατηρούμε ότι τα κόκκινα σημεία Weyl δρουν ως πηγές (sources) καμπυλότητας με πεπερασμένη τιμή, ενώ τα μπλέ σημεία Weyl ως πηγάδια (sinks).

# 2 Πειραματικές Μέθοδοι

## Εναπόθεση λεπτών υμενίων

Η παρασκευή λεπτών υμενίων αλλά και γενικά υλικών των οποίων το πάχος μπορεί να είναι είτε κάποια νανόμετρα ή και να φτάνει το πάχος ενός ατόμου είναι μια τεχνολογία που βρίσκει σημαντική εξέλιξη και ακολουθεί την ανάγκη τόσο της ελαχιστοποίησης των διαστάσεων των ηλεκτρονικών αλλά και την ανάγκη για την περαιτέρω κατανόηση των σύνθετων κβαντικής φύσεως φαινομένων που λαμβάνουν χώρα με την ελαχιστοποίηση αυτής της διάστασης (συγκεκριμένα τη μίκρυνση του λόγου όγκου προς επιφάνεια του υλικού). Υπάρχουν πολλές και διαφορετικές τεχνικές κατά τις οποίες κανείς μπορεί να φτιάξει λεπτά υμένια, άλλες εξυπηρετούν μια πιο μαζική σύνθεση δίνοντας χαμηλότερης ποιότητας προιόντα, άλλες συνθήκες παρασκευής προκειμένου να υπάρξει ένα καλό αποτέλεσμα.

## Ultra High Vacuum (UHV): Υπερυψηλό Κενό

Το υπερηψυλό κενό αποτελεί πολλές φορές απαραίτητη προϋπόθεση στην επιστήμη επιφανειών. Δεν θα μπορούσαν να φτιαχτούν καθαρές επιφάνειες, δηλαδή επιφάνειες οι οποίες να μην περιέχουν ενώσεις με οξυγόνο η άλλο στοιχείο, ούτε θα μπορούσαν στη συνέχεια να μελετηθούν αν δεν ίσχυε κατά τις συνθήκες παρασκευής χαμηλή πίεση της τάξης των 10<sup>-10</sup> Torr (=10<sup>-10</sup> mbar η προσεγγιστικά 10<sup>-8</sup> Pa). Αυτές οι συνθήκες πίεσης επιτυγχάνονται συνήθως σε έναν κλειστό θάλαμο από ανοξείδωτο ατσάλι στον οποίο λαμβάνουν χώρα όλες οι απαραίτητες διαδικασίες για τη παρασκευή και διεργασία του υλικού (επιταξία, ιοντοβολή-sputtering, ανόπτηση κ.α.). Συγκεκριμένα απαραίτητα για την απόκτηση αυτών των συνθηκών είναι η ύπαρξη ενός συνδυασμού από αντλίες και μετρητές πίεσης.<sup>39</sup>

# 2.1 Μέθοδος παρασκευής: Επιταξία με μοριακές δέσμες – Molecular Beam Epitaxy (MBE)

Η μοριακή επιταξία με δέσμες ( Molecular Beam Epitaxy – MBE ) είναι πλέον μια ευρέως γνωστή μέθοδος επίταξης την οποία μπορεί κανείς να παρασκευάσει μονοκρυσταλλικά λεπτά υμένια. Η τεχνική αυτή προσφέρει πολύ ακριβή έλεγχο της ανάπτυξης και συγκεκριμένα της ροής των δέσμων, αλλά και διευκολύνει τη μελέτη και καλύτερη κατανόηση που λαμβάνουν χώρα κατά την ανάπτυξη. Η μέθοδος αυτή επινοήθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1960 στα εργαστήρια της Bell Telephone από τους J.R. Arthur A.Y Cho<sup>40</sup>. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε κυρίως για την ανάπτυξη ημιαγωγών αλλά τα επόμενα χρόνια αξιοποιήθηκε και στην ανάπτυξη άλλων λεπτών επιταξιακών δομών αποτελούμενων από μονωτές, μέταλλα και ημιαγωγούς και γενικότερα αποτελεί σημαντικό εργαλείο στην ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας<sup>41</sup>.

Η MBE απαιτεί συνθήκες υπερηψηλού κενού, συγκεκριμένα πιέσεις χαμηλότερες από 10<sup>-9</sup> torr. Αυτό επιβάλλεται για την παρασκευή δειγμάτων χωρίς ανεπιθύμητες προσμίξεις όπως ενώσεις με οξυγόνο η άνθρακα. Εξαιτίας του υπερυψηλού κενού, η μέθοδος δεν διέπεται πλέον από συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας αλλά κυρίως από την κινητικές διεργασίες στην επιφάνεια καθώς η δέσμη προσκρούει και αντιδρά με τα ανώτερα ατομικά στρώματα του υποστρώματος<sup>42</sup>.

Ένα βασικό στοιχείο της μεθόδου είναι η δημιουργία της δέσμης των ατόμων και ο προσανατολισμός αυτής πρός το υπόστρωμα. Βασική απαίτηση αυτού είναι η πίεση που ασκεί το υπολειπόμενο αέριο στο θάλαμο αλλά και διατήρηση της ούτως ώστε να διασφαλιστεί η ροή της δέσμης και μεταφορά των ατόμων στο υπόστρωμα. Η υψηλότερη τιμή της πίεσης του υπολειπόμενου αερίου εξαρτάται από την μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων της δραστικής δέσμης που διασχίζει το περιβάλλον του θαλάμου και η οποία πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την απόσταση της πηγής της δέσμης και της κρυσταλλικής επιφάνειας του υποστρώματος. Μάλιστα θεωρώντας ότι το υπολειπόμενο αέριο και η δέσμη μορίων σχηματίζουν ένα μείγμα δύο αερίων, στο οποίο η ταχύτητα του υπολειπόμενου αερίου είναι πολύ μικρότερη της ταχύτητας των μορίων της δέσμης, μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει τον ακόλουθο τύπο για να αποκτήσει μια ποσοτική ιδέα της πίεσης που ασκεί το υπολειπόμενο αέριο

$$p_{g} = k_{B}TL_{b}^{-1} - \frac{\sqrt{2}\pi n_{b}d_{b}^{2}}{\frac{\pi}{4}(d_{b} + d_{g})^{2}}$$

Όπου  $n_b$  και  $d_g$  είναι η συγκέντρωση και η διάμετρος των μορίων της δέσμης αντίστοιχα, ενώ  $d_g$  είναι η συγκέντρωση των μορίων του εναπομένοντος αερίου στο θάλαμο. Αυτός ο τύπος δίνει μια πρώτη προσέγγιση για το τι κενό πρέπει να αποκτηθεί ούτως ώστε να επιτευχθεί η επιταξιακή ανάπτυξη, και πράγματι για το GaAs δίνει μια μέγιστη τιμή στα 7.7 ×  $10^{-2}Pa$ . Αυτή η τιμή είναι μικρή ενώ για τους σχετικά μικρούς ρυθμούς ανάπτυξης που χρησιμοποιούνται απαιτείται πολύ μεγαλύτερο κενό αφού μέσα σε αυτό το χρόνο μπορεί να ενσωματωθούν στο υλικό ανεπιθύμητα άτομα.

Опо́те ἀλλη μια συνθήκη για την αποτελεσματική ανἀπτυξη καθαρών δομών μπορεί να εκφρασθεί από την σχέση του χρόνου εναπόθεσης της δέσμης  $t_1(b)$  και του χρόνου που απαιτείται για την εναπόθεση ενός στρώματος από ανεπιθύμητες ουσίες που μπορεί να υπὰρχουν στο θάλαμο  $t_1(v)$ . Συγκεκριμένα η συνθήκη είναι  $t_1(b) \leq 10^{-5} \cdot t_1(v)$ .<sup>42</sup>

Υπάρχουν αρκετές μεταβλητές οι οποίες σε ένα σύστημα MBE μπορούν να ρυθμιστούν και παρακολουθούνται ούτως ώστε να επιτευχθεί το καλύτερο αποτέλεσμα ανάπτυξης, αυτές είναι:

- Ο ρυθμός ροής( ρυθμός ατόμων που φτάνουν την επιφάνεια του υποστρώματος )
- Η θερμοκρασία του υποστρώματος (επηρεάζει τις ιδιότητες διάχυσης των προσπιπτόντων ατόμων)
- Η θερμοκρασία της πηγής (η ταχύτητα άφιξης των ατόμων και ο ρυθμός ροής)

Ο ρυθμός της ροής μπορεί να ελεγχθεί με την ρύθμιση του ρυθμού εξάχνωσης των υλικών των πηγών, η θερμοκρασία των πηγών σε σχέση με την θερμοκρασία του υποστρώματος ρυθμίζεται άμεσα και εξαρτάται από την μέθοδο αύξησης θερμοκρασίας που χρησιμοποιείται. Ο ρυθμός των ροών και η θερμοκρασία των πηγών επηρεάζουν τον ρυθμό ανάπτυξης καθώς επηρεάζουν το ρυθμό άφιξης των μορίων στην επιφάνεια<sup>43</sup>. Η ομοιομορφία στο πάχος και στη σύσταση των δομών που αναπτύσσονται με MBE εξαρτάται από την ομοιομορφία των ροών στις μοριακές δέσμες, καθώς και στη γεωμετρίκη συνύπαρξη μεταξύ της κατανομής των πηγών και του υποστρώματος. Μια τεχνική βελτιστοποίησης της ομοιομορφίας είναι η ταυτόχρονη περιστροφή του υποστρώματος κατά την ανάπτυξη με σταθερή γωνιακή ταχύτητα παράλληλη στον άξονα κάθετο στην επιφάνεια.

Η εξάχνωση των προς εναπόθεση υλικών μπορεί να γίνει με δύο τρόπους είτε σε κελιά Knudsen τα οποία μπορούν αποκτήσουν θερμοκρασία μέχρι 2000°C, όπου στη παρασκευή ΔΜΜ χρησιμοποιούνται για την εξάχνωση των χαλκογόνων, είτε από κανόνι ηλεκτρονίων (electron gun) που μπορεί να πετύχει μεγαλύτερες θερμοκρασίες και τα οποία συνήθως

28

χρησιμοποιούνται για την εξάχνωση μετάλλων υψηλότερης θερμοκρασίας τήξης όπως το βολφράμιο η ο μολυβδαίνιο.

Επειδή σε συνθήκες κενού η ελεύθερη διαδρομή των μορίων είναι πολύ μεγαλύτερη από την πραγματική απόσταση της πηγής της δέσμης από το υπόστρωμα, οι διαφορετικές δέσμες αλληλεπιδρούν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η ανάπτυξη γίνεται σε δύο στάδια για τα προσπίπτοντα μόρια

- 1. Προσρόφηση η άμεση επανεξάτμηση των αφιχθέντων μορίων από της πηγές εξάχνωσης
- Για τα προσροφημένα μόρια: διάχυση στην επιφάνεια, ενσωμάτωση στο αναπτυσσόμενο υμένιο, εκρόφηση στο κενό<sup>44</sup>

Οι κινητικές διεργασίες που συμμετέχουν στην ΜΒΕ-ανάπτυξη ξεκινούν από τα προσπίπτοντα μόρια που εξαχνώνονται από τις αντίστοιχες πηγές. Συνήθως η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι πολύ χαμηλότερη από την θερμοκρασία των πηγών, με αποτέλεσμα τα μόρια που καταφτάνουν να επανεξατμίζονται ταυτόχρονα χωρίς καμία ανταλλαγή ενέργειας με το υπόστρωμα. Άλλα μόρια θα φτάσουν σε θερμική ισορροπία αφού χάσουν ένα ποσό της κινητική στους ενέργειας από την κρούση με την επιφάνεια του υποστρώματος. Τα περισσότερα άτομα που προσδένονται στην επιφάνεια σε αυτή τη φάση είναι προσροφημένα με φυσικό τρόπο, λόγω των ελκτικών δυνάμεων van der Waals. Αυτά τα μόρια, αναφέρονται ως adatoms, και μπορούν να διαχυθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Κάποια από αυτά τα adatoms στο τέλος θα συναντήσουν κάποια κρυσταλλική ατέλεια της επιφάνειας και θα προσδεθούν σε αυτήν με χημικό τρόπο, ανταλλάσσοντας ηλεκτρονιακό φορτίο. Οι δυνατές θέσεις πρόσδεσης μπορεί να είναι είτε ακόρεστοι δεσμοί (dangling bonds), είτε κενές θέσεις, είτε σκαλοπάτια άκρων (step edges) που εμφανίζονται είτε στο υπόστρωμα είτε στο αναπτυσσόμενο επίστρωμα. Για ένα υπόστρωμα χωρίς ατέλειες η ανάπτυξη του επιστρώματος εξαρτάται από συσσωματώσεις συγκεκριμένου αριθμού κινητών adatoms σε ένα μεγαλύτερο σχηματισμό. Όπου η σταθερότητα του σχηματισμού εξαρτάται από τον αριθμό και το μέγεθος των ατόμων.<sup>45</sup>



Εικόνα 1.1.5-1 Προσωμοίωσης χημικών διεργασιών που συμβαίνουν πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος κατά την εναπόθεση με MBE

Για την περιγραφή της επίταξης μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει τέσσερα βασικά θεωρητικά εργαλεία

- 1. Θερμοδυναμική για τις αλλαγές φάσεις και τον σχηματισμό της διεπιφάνειας
- 2. Ρευστομηχανική για τη μεταφορά μάζας
- 3. Στατιστική μηχανική για τις διεργασίες της ανάπτυξης των κρυσταλλικών δομών
- 4. Κβαντομηχανική για τον σχηματισμό του χημικού δεσμού

Ενώ για την θεωρητική ερμηνεία της ανάπτυξης των δεσμών στα επιταξιακά στρωμάτα και της σταθεροποίησης της κρυσταλλικής δομής τους μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει τρείς προσεγγίσεις

- Φαινομενολογική/Μακροσκοπική προσέγγιση για τις αλλαγές φάσης, τον σχηματισμό της διεπιφάνειας και για φαινόμενα μεταφοράς μάζας
- 2. Ατομιστική προσέγγιση
- 3. Κβαντομηχανική προσέγγιση

Η ουσιαστική μελέτη των παραπάνω φαινομένων δεν αποτελεί αντικείμενο αυτής της διπλωματικής εργασίας, ωστόσο για μια φαινομενολογική ερμηνεία της επίταξης μπορούμε να

πούμε ότι η επιταξιακή ανάπτυξη κρυστάλλων είναι ένα παράδειγμα μιας δυναμικής αλλαγής φάσης. Υπάρχουν δύο φάσεις, η μετασταθής φάση που χαρακτηρίζει το άμορφο στερεό και η σταθερή κρυσταλλική φάση. Η κινητήρια δύναμη για την μετάβαση φάσης από τη μία κατάσταση στην άλλη είναι η διαφορά χημικού δυναμικού μεταξύ της σταθερής και της μετασταθούς φάσης.<sup>39,42</sup>

#### 2.2 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

#### 2.2.1 Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED

Η περίθλαση ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας είναι μια τεχνική περίθλασης ηλεκτρονίων που χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει την επιφάνεια κρυσταλλικών υλικών αλλά και για τον έλεγχο της κρυσταλλικής δομής κατά τη διαδικασία της ανάπτυξης. Σαν διαδικασία απαιτεί συνθήκες κενού, οπότε μπορεί εύκολα να ενσωματωθεί σε ένα σύστημα MBE. Τα ηλεκτρόνια σε αυτή τη μέθοδο πρέπει να έχουν ενέργεια 5-50 keV και προκειμένου η πληροφορία που παίρνουμε να έρχεται από την επιφάνεια του υλικού και όχι από το εσωτερικό του, χρησιμοποιούνται πολύ μικρές γωνίες πρόσπτωσης για δέσμη των ηλεκτρονίων μεταξύ 0.5 - 5°. Μια κάμερα CCD καταγράφει τις εικόνες από τη περίθλαση των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια από μια φθορίζουσα οθόνη που πέφτουν οι περιθλώμενες ακτίνες ενισχυτικής η καταστροφικής συμβολής. Μια σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης για RHEED φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.<sup>46</sup>



Εικόνα 2.2.1-1 Εικόνική αναπαράσταση μιας διάταξης RHEED

Η εικόνα που παίρνουμε προκύπτει από δύο έιδη σκεδάσεων των ηλεκτρονίων, μια ελαστική που καλείται και κινηματική σκέδαση και αποτελεί την επικρατούσα εικόνα, και μιά ανελαστική διαδικασία σκέδασης.<sup>39,46,47</sup> Για την κινηματική περίπτωση σκέδασης μια χρήσιμη έννοια για την ερμήνεια των πειραματικών αποτελεσμάτων είναι η κατασκευή Ewald. Σε αυτή την κατασκευή περιέχεται η σχέση μεταξύ ορθού και ανάστροφου χώρου.



Εικόνα 2.2.1-2 Σφαίρα του Ewald

Η προσπίπτουσα δέσμη χαρακτηρίζεται από ένα κυματοδιάνυσμα  $k_0$  τότε τα κυματοδιανύσματα όλων των περιθλώμενων δεσμών θα έχουν ίδιο μέτρο με  $|k_0|$  στα πλαίσια της ελαστικής σκέδασης. Συνεπώς μπορούμε να κατασκευάσουμε μια σφαίρα με κέντρο την πηγή της δέσμης ηλεκτρονίων και ακτίνα  $|k_0|$ . Αυτή η σφαίρα ονομάζεται σφαίρα Ewald. Αυτή η κατασκευή είναι δυνατή εφόσον στην συγκεκριμένη περίπτωση έχουμε να κάνουμε με ηλεκτρόνια και άρα με «κύματα ύλης» όπου είναι γνωστό ότι

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E + \frac{E^2}{c^2}}$$
(2.2.1.1)

Για τις ενέργειες που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο RHEED αυτή η τιμή είναι πολύ μεγαλύτερη από τις συνηθισμένες τιμές μεταξύ δύο σημείων στο ανάστροφο πλέγμα. Σε αυτές

τις ενέργειες το βάθος διείσδυσης των ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρό με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να βλέπουν μόνο τα ανώτερα επίπεδα. Ο ανάστροφος χώρος αποτελείται από ένα διοδιάστατο πλέγμα που περιγράφεται από το διάνυσμα

$$\boldsymbol{G}_{\parallel} = h\boldsymbol{b}_1 + k\boldsymbol{b}_2$$

όπου

$$b_1 = \frac{2\pi a_2 \times \widehat{n_\perp}}{a_1 \cdot a_2 \times \widehat{n_\perp}}$$
$$b_2 = \frac{2\pi a_1 \times \widehat{n_\perp}}{a_1 \cdot a_2 \times \widehat{n_\perp}}$$

Ενώ στη κάθετη διεύθυνση δεν έχουμε περιοδικότητα, αλλά ουσιαστικά έχουμε μια συνιστώσα όχι ακέραια αλλά συνεχή. Επομένως στον ευθύ χώρο τα ηλεκτρόνια λόγω της μικρής τους διεισδυτικής ικανότητας αντιλαμβάνονται την απόσταση με το κάτω επίπεδο ως άπειρη, μη περιοδική και συνεχή. Οπότε μπορούμε να φανταστούμε τον ανάστροφο χώρο ως ένα δισδιάστατο πλέγμα από απειροστά μικρά (αδιάστατα) σημεία, από τα οποία εκτείνονται συνεχείς γραμμές προς την κάθετη σε αυτό διεύθυνση<sup>47</sup>. Αυτό απεικονίζεται στην εικόνα



Εικόνα 0-1 Εικονική αναπαράσταση από υπολογιστικές προσομοιώσεις του ανάστροφου χώρου του πλέγματος της επιφάνειας και της τομής του με την σφαίρα του Ewald.

Η σφαίρα του Ewald με αυτό τον τρόπο είναι μια νοητή γεωμετρική σφαίρα που ορίζεται στον ανάστροφο χώρο, και ουσιαστικά η τομή της με το πλέγμα και τις κάθετες γραμμές σε αυτό είναι η εικόνα που βλέπουμε με τη μέθοδο RHEED.



Εικόνα 0-2 Εικόνα περίθλασης RHEED
#### 2.2.2 X-ray Photoemission Spectroscopy: XPS

Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ είναι μια βασική τεχνική που χρησιμοποιείται στην επιστήμη επιφανειών. Η μέθοδος χρησιμοποιεί μαλακές ακτίνες Χ (1000-1500 eV) για την διέγερση ηλεκτρονίων από τα υλικά και λαμβάνει χώρα σε συνθήκες υπερυψηλού κενού. Αυτή η τεχνική δίνει τη δυνατότητα ταυτοποιήσης της χημικής σύστασης του υπό μελέτη δείγματος καθώς οι ενέργειες σύνδεσης είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο ενώ η ένταση του σήματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων από την περιοχή στην οποία προέρχονται τα φωτοηλεκτρόνια. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, δηλαδή την εκπομπή ηλεκτρονίων από τις εσώτερες ηλεκτρονιακές στιβάδες του υλικού ως αποτέλεσμα της απορρόφησης ακτινοβολίας πολύ μικρού μήκους κύματος. Η ενέργεια των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων καταγράφετε από έναν φασματογράφο ηλεκτρονίων και τα δεδομένα αναπαρίστανται ως γραφική παράσταση της έντασης (εκφράζεται από τα καουντς) με την ενέργεια του ηλεκτρονίου. Η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι η πειραματική ποσότητα που μετράει ο φασματογράφος, αλλά αυτή εξαρτάται προφανώς από την ενέργεια των φωτονίων των ακτίνων-Χ που απορροφούνται από τα ηλεκτρόνια του υλικού.



Εικόνα 2.2.2-1 Απορρόφηση φωτονίου από δέσμη ακτινών Χ και εκπομπή ενός φωτοηλεκτρονίου.

Η ενέργεια σύνδεσης (E<sub>B</sub>) είναι αυτή η παράμετρος που ταυτοποιεί τα ηλεκτρόνια, με βάση το άτομο και το ατομικό ενεργειακό επίπεδο από το οποίο προήλθαν. Η σχέση μεταξύ των διαφορετικών παραμέτρων που συμμετέχουν σε μετρήσεις XPS είναι

$$E_B = h\nu - E_K - W$$

Όπου *hv* είναι η ενέργεια των φωτονίων, *E<sub>K</sub>* η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου και *W* το έργο εξόδου του φασματογράφου. Οι ποσότητες στο δεξιό μέλος της εξίσωσης είναι γνωστές και μπορούν να μετρηθούν.

Το φάσμα των φωτοηλεκτρονίων αναπαράγει την ηλεκτρονιακή δομή ενός ατόμου με αρκετή ακρίβεια, όλα τα ηλεκτρόνια με ενέργεια σύνδεσης χαμηλότερη από την ενέργεια του φωτονίου θα είναι παρόντα στο φάσμα. Συγκεκριμένα τα ηλεκτρόνια τα οποία διεγείρονται και διαφεύγουν χωρίς απώλεια ενέργειας είναι αυτά που ευθύνονται για τις χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος. Αυτά τα οποία υφίστανται ανελαστική σκέδαση χάνουν ένα ποσό ενέργειας και ευθύνονται για το υπόβαθρο στο φάσμα. Από τη στιγμή που το φωτοηλεκτρόνιο εκπέμπεται, το ιονισμένο άτομο πρέπει να ξαναέρθει στη βέλτιστη ενεργειακή κατάσταση. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την εκπομπή ενός φωτονίου ακτίνων-Χ, φαινόμενο γνωστό ως φθορισμός ακτίνων-Χ. Η άλλη δυνατότητα είναι η εκπομπή ενός ηλεκτρονίου Auger. Αυτό



Εικόνα 2.2.2-2 Τυπικό Φάσμα XPS.

μπορεί να συμβεί επειδή κατά την προσπάθεια το άτομο να ξαναέρθει στη βασική κατάσταση, ένα ηλεκτρόνιο από τις εξωτερικές στιβάδες μεταπίπτει στην εσώτερη κενή θέση με αποτέλεσμα την εκπομπή ενός δεύτερου ηλεκτρονίου.<sup>48</sup>



Εικόνα 2.2.2-3 Εικονική αναπαράσταση φαινομένου Auger

Το βάθος της ανάλυσης στην φασματοσκοπία ακτίνων-Χ αλλάζει για διαφορετικές τιμές της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων. Αυτό καθορίζεται από την ποσότητα γνωστή ώς μήκος απόσβεσης (λ) των ηλεκτρονίων, το οποίο σχετίζεται με την ανελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή (IMFP). Ένας εμπειρικός τύπος που έχει προταθεί από τους Seah & Dench (1979) είναι

$$\lambda = \frac{538a_A}{E_A^2} + 0.41a_A(a_A E_A)^{0.5}$$

Όπου  $E_A$  είναι η ενέργεια των ηλεκτρονίων σε eV,  $a_A^3$  είναι ο όγκος του ατόμου σε  $nm^3$  και το λ είναι nm. Ενώ εντάση των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από βάθος μεγαλύτερο από d και σε γώνια  $\theta$  δίνεται από τη σχέση των Beer-Lambert

$$I = I_0 \exp(-\frac{d}{\lambda \cos\theta})$$



Εικόνα 2.2.2-4 Ένταση των ηλεκτρονίων ως συνάρτηση του βάθους, η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το μήκος απόσβεσης λ

## 2.2.3 Scanning Tunneling Microscopy (STM)

Το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας εφευρέθηκε από τους Binnig και Rohrer και ολοκληρώθηκε από τους Binnig, Rohrer, Gerber, και Weibel. Συνήθως μια ακίδα από βολφράμιο (W) η κράμα πλατίνας-ιριδιου (Pt-Ir), προσδένεται σε έναν piezodrive, που αποτελείται από τρείς πιεζοηλεκτρικούς μετατροπείς κατά τους άξονες x, y, z. Με την εφαρμογή μιας τάσης, ο πιεζοηλεκτρικός μετατροπείς κατά τους άξονες x, y η ακίδα σκανάρει το επίπεδο xy. Χρησιμοποιώντας τον coarse ρυθμιστή και τον πιεζοηλεκτρικό μετατροπέα z, η ακίδα και το δείγμα πλησιάζουν σε απόσταση ενός κλάσματος του νανόμετρου. Η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου από την ακίδα αλληλεπιδρά με την κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του δείγματος με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια πεπερασμένη αγωγιμότητα. Με την εφαρμογή μιας τάσης μεταξύ της ακίδας και του δείγματος, παρουσιάζεται ρεύμα που προκαλείται από το φαινόμενο σήραγγας.<sup>49</sup>



Εικόνα 2.2.3-1 Σχηματική αναπαράσταση διάταξης STM. Οι εφαρμοζόμενες κυματομορφές σάρωσης στους x, y πιεζοηλεκτρικούς μετατροπείς, επιτρέπουν στην ακίδα αν σαρώνει την επιφάνεια. Μια τάση μεταξύ ακίδας δείγματος(bias voltage) προκαλεί ένα ρεύμα σήραγγας. Ο πιεζοηλεκτρικός μετατροπέας z ελέγχεται από το ρεύμα ανάδρασης ώστε να διατηρεί το ρεύμα σήραγγας σταθερό. Η τάση στον z μετατροπέα αντιστοιχεί στο τοπικό ύψος μεταξύ ακίδας-δείγματος.

Έτσι κρατώντας την ακίδα γειωμένη και εφαρμόζοντας στο δείγμα μια τάση V τότε αν V > 0 τα ηλεκτρόνια διαπερνούν το ενεργειακό φράγμα και μεταβαίνουν από τις συμπληρωμένες ενεργειακές καταστάσεις της ακίδας στις κενές καταστάσεις του δείγματος, ενώ αν V < 0 τότε τα ηλεκτρόνια κατά τον ίδιο τρόπο μεταβαίνουν από το δείγμα στην ακίδα. Το ρεύμα που προκύπτει από το φαινόμενο σήραγγας μετατρέπεται σε τάση με την βοήθεια ενός ενισχυτή ρεύματος ενώ έπειτα συγκρίνεται με μια τιμή αναφοράς. Η διαφορά ενισχύεται και εφαρμόζεται στον μετατροπέα z. Η φάση του ενισχυτή έχει επιλεχθεί ώστε να παρέχει αρνητικό ρεύμα ανάδρασης (feedback) και έτσι αν η τιμή του ρεύματος σήραγγας είναι μεγαλύτερη από την τιμή αναφοράς, τότε η τάση στον μετατροπέα z απομακρύνει την ακίδα από την επιφάνεια του δείγματος, και αντίστροφα. Με αυτόν τον τρόπο αποκτάται μια θέση ισορροπίας κατά τον z, ενώ όσο η ακίδα σκανάρει την επιφάνεια, καταγράφονται οι διαφορετικές θέσεις ισορροπίας z, αναπαριστώντας ένα δισδιάστατο γράφημα ίσου ρεύματος σήραγγας. Η τοπογραφία της επιφάνειας απεικονίζεται σε μια οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή, όπου τα πιο φωτεινά σημεία αναπαριστούν υψηλές τιμές του z, ενώ τα σκοτεινά χαμηλές τιμές του z. Για να μπορέσουμε να φτάσουμε σε τέτοια κλίμακα ώστε να δούμε άτομα, είναι απαραίτητη η απομόνωση των δονήσεων. Αυτό επιτυγχάνεται κάνοντας όσο γίνεται πιο στέρεη την μονάδα STM αλλά και μειώνοντας την επίδραση δονήσεων από το περιβάλλον.



Εικόνα 2.2.3-2 Εικόνα του μικροσκοπικόύ μηχανισμού της μεθόδου STM. Μια ατομική κατάσταση στην άκρη της ακίδας στη συγκεκριμένη περίπτωση περιγράφεται από  $d_z^2$  τροχιακό αλληλεπιδρά με μια διοδιάσταση σειρά από ατομικές καταστάσεις (εδώ περιγράφονται από sp<sup>3</sup> τροχιακά). Αυτή η αλληλεπίδραση προκαλεί μια κυματοειδή κατανομή ρεύματος σήραγγας.

#### 2.2.3.1 Θεωρία Landauer

Σημαντικές πληροφορίες τόσο στη θεωρητική αλλά και πειραματική μελέτη με STM είναι ο συντελεστής μετάδοσης και η αγωγιμότητα σήραγγας κατά την μεταβολή της απόστασης. Γενικά ο συντελεστής μετάδοσης, Τ, ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ του ρεύματος σήραγγας στην επιφάνεια της ακίδας z και του εισερχόμενου ρεύματος στο z = 0. Σύμφωνα με την ημι-κλασική περιγραφή του προβήματος, γνωστή ως προσέγγιση Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) ο συντελεστής μετάδοσης για γενικά φράγματα δυναμικού δίνεται από την σχέση

$$T = \exp\left(-2\int_{z_1}^{z_2} \kappa(z)dz\right)$$

Όπου η ποσότητα κ είναι σταθερά απόσβεσης στην απαγορευμένη περιοχή και δίνεται από τη σχέση

$$\kappa(z) = \frac{\sqrt{2m[U(z) - E]}}{\hbar}$$

Ωστόσο με αυτές τις θεωρίες δεν μπορούμε να έχουμε ακριβή τιμή για την αγωγιμότητα σήραγγας σε σχέση με την απόσταση μεταξύ ακίδας και δείγματος, πράγμα που είναι σημαντικό τόσο από θεωρητική όσο και από πειραματική σκοπιά. Αν και θεωρητικά αυτήν την απόσταση μπορούμε να την ορίσουμε ως την απόσταση στη διεύθυνση z μεταξύ του πυρήνα στην άκρη της ακίδας με τον πυρήνα του κοντινότερου ατόμου της επιφάνειας του δείγματος, πειραματικά προτιμούμε να θεωρούμε μια τιμή ισορροπίας της απόστασης αυτής που συμβολίζουμε  $z_e$ , και αποτελεί την απόσταση που έχουμε μηδενική συνισταμένη δύναμη. Συγκεκριμένα όταν η ακίδα στη θέση z πλησιάζει το δείγμα, ξεκινάει να ασκείται μια απωστική δύναμη από τους πυρήνες της επιφάνειας. Στην απόσταση  $z = z_e$  η ελκτική δύναμη αντισταθμίζει την απωστική και έτσι η συνισταμένη γίνεται μηδέν. Όταν  $z < z_e$  η δύναμη είναι απωστική. Με αυτόν τον τρόπο καταφέρνουμε να φέρουμε σε επαφή την ακίδα με ένα η λίγα άτομα της επιφάνειας του δείγματος.

Το 1957 ο Landauer ανέπτυξε μια θεωρία για την ακριβή τιμή της αγωγιμότητας σήραγγας βασισμένη σε ένα μονοδιάστατο ημικλασσικό μοντέλο και πρόβλεψε την υπάρξη ενός κβάντου αγωγιμότητας. Στα επόμενα χρόνια επιβεβαιωθηκε ότι το μετρούμενο μέγεθος του κβάντου αγωγιμότητας αντιστοιχεί στην επαφή ενός της ακίδας με ένα άτομο. Ο Landauer κάνοντας την παραδοχή ότι το ηλεκτρόδιο περιγράφεται από ένα μονοδιάστατο αέριο ελεύθερων ηλεκτρονίων σε ένα ιδανικό τετράγωνο πηγάδι δυναμικού κατέληξε ότι το κβάντο αγωγιμότητας είναι  $G_0 = \frac{e^2}{\pi \hbar} \approx 77.48 mS$ , το οποίο επιβεβαιώθηκε πειραματικά χρησιμοποιώντας μεταλλικά ηλεκτρόδια από χρυσό ότι είναι η απόσταση επαφής με ένα άτομο.



Εικόνα 2.2.3-3 Μονοδιάστατη επαφή μετάλλου-κενού-μετάλλου. (a) Το δείγμα στα αριστερά και η ακίδα δεξιά περιγράφονται από ελεύθερα ηλεκτρόνια. Όταν η απόσταση z είναι μικρή η κατάσταση του δείγματος μπορεί να διαπεράσει το φράγμα του κενού και να βρεθεί στη περιοχή του μετάλλου. Εφαρμόζοντας μια τάση μεταξύ δείγματοςακίδας οι καταστάσεις του δείγματος ενέργειας μεταξύ EF-eV και EF περνούν στην περιοχή της ακίδας(φαινόμενο σήραγγας). Το ρεύμα σήραγγας είναι ανάλογο τής εφαρμοζόμενης τάσης (bias voltage). (b) Η απόσταση μεταξύ ακίδας δείγματος ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ του πυρήνα του πιο ακριανού ατόμου της ακίδας και του πυρήνα του ατόμου της επιφάνειας του δείγματος που βρίσκεται πιο κοντά στον πυρήνα της ακίδας. (c) Η απόσταση ισορροπίας ακίδαςδείγματος ορίζεται εκείνη η απόσταση που η συνισταμένη των δυνάμεων είναι 0.

Συνδιάζοντας τη θεωρία Landauer με το κβάντο αγωγιμότητας με την σχέση για τον συντελεστή μετάδοσης, μπορεί να βρεθεί μια γενική σχέση για μέταλλα ελεύθερων ηλεκτρονίων μεταξύ της αγωγιμότητας σήραγγας και της απόστασης ακίδας-δείγματος που δίνεται από τον τύπο:\*

 $G = G_0 e^{-2\kappa(z-z_e)}$ 

<sup>\*</sup> Για περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την θεωρητική περιγραφή της μεθόδου μπορεί να ανατρέξει κανείς στη πηγή<sup>49</sup>

#### 2.2.3.2 Probing electronic structure at atomic scale

Όπως γνωρίζουμε το άτομα αποτελείται από έναν αριθμό ηλεκτρονίων σε μια σειρά από σταθερές καταστάσεις που περιβάλλουν έναν πολύ μικρό, θετικά φορτισμένο πυρήνα. Κάθε μία από αυτές τις καταστάσεις έχει μια καλώς ορισμένη ενέργεια. Εκτός από τον αριθμό σπιν τα ηλεκτρόνια κατηγοριοποιούνται κατά τους κβαντικούς αριθμούς l και m. Κάθε ατομική ηλεκτρονική κατάσταση έχει τη δικιά της πιθανότητα κατανομής, η αλλιώς κατανομής ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Στα μόρια και στα στερεά, η ηλεκτρονιακή δομή μπορεί συνήθως να αναπαρασταθεί από μια γραμμική κατανομή ηλετρονικών καταστάσεων. Η τεχνική STM έχει καταστήσει δυνατό την άμεση ανίχνευση της ηλεκτρονιακής δομής πολλών υλικών σε ατομικό επίπεδο (~0.2 nm). Σύμφωνα με την έρευνα των Binnig και Rohrer αν η απόσταση μεταξύ ακίδας και επιφάνειας δείγματος είναι πολύ μικρότερη από το μέγεθος της ακίδας, οι γραμμές ρεύματος είναι σχεδόν κάθετες προς την επιφάνεια του δείγματος. Για ένα σημείο απόστασης Δ*χ* στην ακίδα, η απόσταση ανίχνευσης, Δ*χ*, στην επιφάνεια αυξάνεται κατά

$$\Delta z \approx \frac{\Delta x^2}{2R}$$

Με αυτόν τον τρόπο αν υποθέσουμε ότι το ρεύμα σήραγγας σε κάθε σημείο ακολουθεί τον τύπο για την μονοδιάστατη περίπτωση έχουμε ότι

$$I(\Delta x) = I_0 \exp\left(-2\kappa \left(\frac{\Delta x^2}{2R}\right)\right)$$



Εικόνα 2.2.3-4 Εκτίμηση της διακριτικής ικανότητας της μεθόδου STM. Το ρεύμα σήραγγας συγκεντρώνεται σε μια μικρή περιοχή γύρω από x=0. Το πάχος αυτής της περιοχής είναι προσεγγιστικά  $2\Delta x\approx 0.6nm$ υπολογισμένο από τη σχέση +.

Mia πρώτη εκτίμηση λοιπόν για το όριο ανίχνευσης για τις τυπικές τιμές  $κ ≈ 10 nm^{-1}$ ,  $R ≈ 1nm, \Delta x = 0.3 nm$  το ρεύμα πέφτει κατά έναν παράγοντα  $e^{-2}$ , και η διάμετρος μια τέτοιας στήλης ρεύματος είναι το όριο ανίχνευσης, που είναι κάπου στα 0.6 nm. Βέβαια η μέθοδος STM πετυχαίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα από τα προσδοκώμενα με ένα όριο ανίχνευσης ακόμη και στα 0.2 nm.

## 2.2.4 Angle Resolved Photoemission Spectroscopy

Angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES) είναι μια από τις πιό άμμεσες τεχνικές για την μελέτη της ηλεκτρονιακής δομής των στερεών. Μετρώντας την κινητική ενέργεια και την γωνιακή κατανομή των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται απο ένα δείγμα το οποίο έχει ακτινοβοληθεί με φωτόνια συγκεκριμένης ενέργειας, μπορεί κανείς να λάβει πληροφορία για την ενέργεια και την ορμή των ηλεκτρονίων που διαδίδονται μέσα στο στερεό. Αυτό αποτελεί πληροφορία στοιχειώδους σημασίας για την διευκρίνιση της σχέσης μεταξύ, ηλεκτρονιακής, μαγνητικής και χημικής δομής των στερεών, και είναι ιδιαίτερα σημαντική μέθοδος γενικότερα για την μελέτη συστημάτων πολλών σωμάτων, στα οποία το μοντέλο του ανεξάρτητουελεύθερου ηλεκτρονίου δεν είναι ικανό να ερμηνεύσει τα διάφορα πολύπλοκα συστήματα της στερεάς κατάστασης (π.χ, υπεραγωγιμότητα υψηλών θερμοκρασιών κ.α.).

Arpes είναι μια μέθοδος φωτοεκπομπής η οποία βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Το φωτοηλεκρικό φαινόμενο ανακαλύφθηκε απο τον Hertz το 1887 και εξηγήθηκε αργότερα, 1905, με την κβαντομηχανική φύση του φωτός απο τον Einstein. Ο Einstein παρατήρησε ότι ένα φωτόνιο ορισμένης ενέργειας μπορεί να απορροφηθεί από το ηλεκτρόνιο στο υλικό. Αυτά τα φώτοηλεκτρόνια στην συνέχεια εκπέμπονται από το υλικό με μέγιστη κινητική ενέργεια.

$$E_{kin} = h\nu - \phi$$

Όπου ν είναι η συχνότητα κατωφλιού του φωτονίου,  $\hbar$  η σταθερά του Planck και  $\phi$  είναι το έργο εξόδου (ένα μέτρο του δυναμικού φράγματος που υπάρχει στην επιφάνεια και αποτρέπει την διαφυγή των ηλεκτρονίων σθένους απο το υλικό, αυτό το φράγμα στα μέταλλα είναι περίπου 4-5eV). Η φωτοεκπομπή στα στερεά είναι γενικότερα μια διαδικασία ενός βήματος, κατά την οποία συμβαίνει μια οπτική διέγερση μεταξύ μιας αρχικής και μιας τελικής κατάστασης ενός συστήματος πολλών σωμάτων, όπως είναι τ ηλεκτρόνια σε ένα υλικό, το οποίο υπακούει σε συγκεκριμένες συνοριακές συνθήκες στην επιφάνεια του υλικού. Συγκεκριμένα, η αρχική κατάσταση πρέπει να είναι μια απο τις προσπελάσιμες ιδιοκαταστάσεις του συστήματος Ν ηλεκτρονίων ενός ημιάπειρου κρύσταλλου, ενώ η τελική πρέπει να είναι μια από τις ιδιοκαταστάσεις του αντίστοιχου ιονισμένου συστήματος του κρυστάλλου με (N – 1) ηλεκτρόνια. Η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την τελική κατάσταση πρέπει μάλιστα να έχει και μια συνιστώσα με την διάδοση ενός επίπεδου κύματος στο κενό, που αφορά το εκπεμπόμενο φωτοηλεκτρόνιο. Ωστόσο λόγω της πολυπλοκότητας της διαδικασίας της

φωτοεκπομπής στα στερεά, χαριν απλοποίησης, η ποσοτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων συχνά επιτυγχάνετε θεωρώντας ότι βλέπουμε μια εικόνα ενός ανεξάρτητου σωματιδίου, παραλείποντας τις σύνθετες αλληλεπιδράσεις σε ένα σύστημα πολλών.

Το πρόβλημα μπορεί να απλοποιηθεί παραπάνω σύμφωνα με το μοντέλο τριών βημάτων. Σε αυτό η φωτοεκπομπή αναλύεται σε τρία επιμέρους βήματα (διαδικασίες)

- Την οπτική διέγερση μεταξύ αρχικής και τελικής ιδιοκατάστασης μπλοχ
- Την κίνηση του διεγερμένου ηλεκτρονίου στην επιφάνεια
- Την διαφυγή του φωτοηλεκτρονίου στο κενό μετά την μετάδοση του μέσα από το φράγμα στην επιφάνεια.

Αυτή η θεώρηση αποτελεί και την απλούστερη προσέγγιση που χρησιμοποιείται για την χαρτογράφηση της ηλεκτρονιακής δομής των στερεών. Αυτή είναι και η θεώρηση που θα αναλυθεί περεταίρω στη συνέχεια και θα χρησιμοποιηθεί για την ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων.

#### 2.2.4.1 Κινηματική της φωτοεκπομπής

Όταν μια δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας με ενέργεια μεγαλύτερη από το φράγμα δυναμικού στην επιφάνεια αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια του δείγματος, τότε τα ηλεκτρόνια απορροφούν τα φωτόνια και αποκτουν την απαραίτητη ενέργεια για να δραπετεύσουν από το δείγμα. Μετρώντας την ενέργεια και την ορμή του φωτοηλεκτρονίου έξω από το δείγμα και χρησιμοποιώντας τους νόμους διατήρησης μπορεί κανείς να παράγει τις ιδιότητες του ηλεκτρονίου πριν την εκπομπή. Αυτή η πληροφορία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για την κατασκευή της σχέσης διασποράς ενέργειας-ορμής, και πολλών άλλων ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων. Το κυματάνυσμα η αλλιώς η ορμή του φωτοηλεκτρόνιου στο κενό  $\mathbf{K} = \mathbf{p}/\hbar$  σχετίζεται με την ενέργεια του φωτοηλεκτρονίου, Ε<sub>kin</sub>, με την ακόλουθη εξίσωση

$$K = \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar}$$

Και μπορούμε να την αναλύσουμε σε δύο επιμέρους διευθύνσης, μια παράλληλη στην επιφάνεια ( $\mathbf{K}_{||} = K_x \hat{u}_x + K_y \hat{u}_y$ ) και μια κάθετη σε αυτή ( $\mathbf{K}_{\perp} = K_z \hat{u}_z$ ), των οποίων οι συνιστώσες

εκφράζονται με την βοήθεια της πολικής (θ) και αζιμουθιακής (φ)γωνίας εκπομπής που προκύπτουν από το πείραμα. Ο σκοπός είναι έπειτα να συναχθούν οι σχέσεις διασποράς για το στερεό  $E(\mathbf{k})$ , δηλαδή η σχέση μεταξύ της ενέργειας σύνδεσης  $E_B$  και της ορμής  $\mathbf{k}$  των ηλεκτρονίων που διαδίδονται μέσα στο υλικό, ξεκινώντας από την  $E_{kin}$  και το  $\mathbf{K}$  που μετράμε από τα φωτοηλεκτρόνια στο κενό.

Για να γίνει αυτό δυνατό κανείς πρέπει να εκμεταλλευτεί τους νόμους διατήρησης ενέργειας και ορμής

$$E_f^N - E_i^N = h\nu (2.2.1.2)$$

$$\boldsymbol{k}_f^N - \boldsymbol{k}_i^N = \boldsymbol{k}_{h\nu} \tag{2.2.1.3}$$



Εικόνα 2.2.4-1: Πάνω δεξιά η ηλεκτρονιακή κατανομή ενέργειας των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων που μετράτε σε κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων, και εκφράζεται ως η ενέργεια σύνδεσης Ε<sub>B</sub> όταν κάποιος αναφέρεται στην πυκνότητα καταστάσεων στο στερεό.

Από την διάτηρηση της ενέργειας (2.3.1.13) και θεωρώντας το μοντέλο ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου μπορεί κανείς, με έναν απλό συλλογισμό που φαίνεται στην Εικόνα 1 να πάρει την σχέση μεταξύ κινητικής ενέργειας και ενέργειας σύνδεσης, Ε<sub>B</sub>, του ηλεκτρονίου στο στερεό.

$$E_{kin} = h\nu - \phi - |E_B|$$
 (2.2.1.4)

Όσον αφορά την ορμή τα πράγματα γίνονται πιο πολύπλοκα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση έχουμε διατήρηση μόνο της συνιστώσας της ορμής που είναι παράλληλη στην επιφάνεια. Αυτό συμβαίνει λόγω της συμμετρίας αντιστροφής χώρου του κρυστάλλου, ενώ αντίστοιχα στη διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια η ορμή δεν διατηρείται. Οπότε έχουμε

$$|\mathbf{k}_{||}| = |\mathbf{K}_{||}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_{kin}} \cdot \sin\theta$$
(2.2.1.5)

Για την εύρεση της κάθετης συνιστώσας της ορμής η οποία δεν διατηρείται αλλά είναι εξίσου σημαντική για την εύρεση και αναπαράσταση της σχέσης διασπόρας  $E(\mathbf{k})$  ακολουθείται μια διαφορετική μέθοδο.

Ο προσδιορισμός του **k** μπορεί να γίνει αν γίνει μια a priori υπόθεση για τη διασπορά των τελικών ηλεκτρονιακών καταστάσεων που συμμετέχουν στην διαδικασία της φωτοεκπομπής. Συγκεκριμένα κάποιος μπορεί να υιοθετήσει μια περιγραφή κοντινή σε αυτήν των ελεύθερων ηλεκτρονίων για τις τελικές καταστάσεις Bloch.

$$E_f(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - |E_0| = \frac{\hbar^2 \left(k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2\right)}{2m} - |E_0|$$
(2.2.1.6)

Όπου για μια ακόμη φορά οι ορμές των ηλεκτρονίων ορίζονται σε μια απεικόνιση εκτεταμένης ζώνης και E<sub>0</sub> αντιστοιχεί στην ενέργεια στο ελάχιστο της ζώνης σθένους. (τα E<sub>0</sub> και E<sub>f</sub> αναφέρονται σε σχέση με την ενέργεια Fermi, ενώ E<sub>kin</sub> αναφέρεται σε σχέση με την ενέργεια κενού E<sub>v</sub>). Επειδή E<sub>f</sub> = E<sub>kin</sub> +  $\phi$  και  $\frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m}$  = E<sub>kin</sub> sin<sup>2</sup>  $\theta$  προκύπτει ότι

$$k_{\perp} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{kin} \cos^2 \theta + V_0)}$$
(2.2.1.7)

Εδώ το  $V_0 = |E_0| + \phi$  είναι το εσωτερικό δυναμικό, που αντιστοιχεί στην ενέργεια στο ελάχιστο της ζώνης σθένους ως πρός την ενέργεια  $E_0$  του κενού. Με την παραπάνω εξίσωση και μετρώντας τα  $E_{kin}$  και θ, και γνωρίζοντας επίσης την τιμή του V<sub>0</sub> μπορεί κανείς να προσδιορίσει την τιμή του  $k_{\perp}$ . Συγκεκριμένα για τον προσδιορισμό του V<sub>0</sub> μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει τρείς προσεγγίσεις:

- Βελτιστοποιώνας τη συμφωνία μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών ενεργειακών ζωνών για τις κατειλημένες καταστάσεις.
- Θεωρώντας το ίσο με το θεωρητικό 0
- Συμπεραίνοντας το από τη πειραματικά παρατηρούμεν<br/>η περιοδικότητα της διασποράς  $E(k_{\perp})$  .

Η τελευταία μέθοδος είναι και η πιο βολική καθώς το πείραμα μπορεί να κατανοηθεί απλά ανιχνεύοντας τα φωτοηλεκτρόνια που εκπέμπονται κάθετα της επιφάνειας, ενώ παράλληλα μεταβάλλοντας την ενέργεια των προσπίπτοντων φωτονίων, και έτσι την  $E_{kin}$  των φωτοηλεκτρονίων, προσδιορίζουμε την  $K_{z}$ .<sup>50</sup>

Έτσι μπορεί κάποιος να χαρτογραφήσει με λεπτομέρεια τις ηλεκτρονιακές σχέσεις διασποράς απλά παρακολουθώντας την μεταβολή των κορυφών ενέργειας που μετρούνται για διαφορετικές γωνίες πρόσπτωσής σαν συνάρτηση του  $K_{\parallel}$ . Επιπλέον ως πλεονέκτημα που σχετίζεται με την απουσία διασποράς σε μια διεύθυνση z, κανείς μπορεί άμεσα να ταυτοποιήσει το πάχος μια κορυφής φωτοεκπομπής με τον χρόνο ζωής της φώτο-οπής, ο οποίος περιέχει πληροφορίες για τα εσωτερικά φαινόμενα αλληλοσυσχέτισης στο σύστημα, που εκφράζονται από το φανταστικό μέρος της ενέργειας του ηλεκτρονίου. Αντίθετα σε συστήματα 3<sup>ων</sup> διαστάσεων το πάχος της κορυφής περιέχει πληροφορία τόσο για τον χρόνο ζωής μιας φωτοοπής όσο και για το φωτοηλεκτρόνιο, με το τελευταιό να αντανακλά διαδικασίες σκέδασης τελικών καταστάσεων και έτσι το πεπερασμένο δοκιμαστικό βάθος, ως συνέπεια, η απομόνωση των εσωτερικών φαινομένων από αλληλεπιδράσεις πολλών σωματιδίων είναι πολύ πιο πολύπλοκο πρόβλημα.

#### 2.2.4.2 Ανάλυση και Ανίχνευση των Φωτοηλεκτρονίων



Εικόνα 2.2.4-2 Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ARPES.

Για την πειραματική διεξαγωγή της τεχνικής ARPES απαραίτητα εξαρτήματα είναι ένας αναλυτής και ένας ανιχνευτής ηλεκτρονίων. Αφού βομβαρδίσουμε το υλικό με φωτόνια ενέργειας 20-100 eV (~20 eV για μελέτη επιφανειών)τα ηλεκτρόνια που εξέρχονται από το υλικό μετρούνται και η κινητική τους ενέργεια καθορίζεται από τη γνωστή σχέση (2.2.1.8). Έπειτα με τις σχέσεις (2.2.1.9), (2.2.1.10) μπορούμε εύκολα να προσδιορίσουμε το παράλληλο κυματάνυσμα του φωτοηλεκτρονίου έχοντας ως δεδομένη τη γωνία που σχηματίζει ο αναλυτής με το δείγμα. Μεταβάλλοντας τη γωνία αναλυτή-δείγματος μπορούμε να μετρήσουμε την κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων σε διαφορετικά παράλληλα κυματανύσματα και να αποκτήσουμε μια σχέση διασπορά των ηλεκτρονίων στο στερεό. Ο αναλυτής είναι υπεύθυνος για την μέτρηση και τον προσδιορισμό της κινητικής ενέργειων των εξερχόμενων ηλεκτρονίων. Παρακάτω μπορούμε να δούμε μια σχηματική αναπάρασταση του ανάλυτη. Πιο συγκεκριμένα τα ηλεκτρόνια που εξέρχονται από το δείγμα περνούν από μια διάταξη ηλεκτρομαγνητικών φακών, επιβραδύνονται και εστιάζονται στη σχισμή εισόδου του αναλυτή. Ο αναλυτής είναι ημισφαιρικός, αποτελούμενος από δυο ομόκεντρα ημισφαίρια με ακτίνες R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>. Αυτά βρίσκονται σε σταθερή διαφορά δυναμικού ΔV με σκοπό το ηλεκτρόνια που που εισέρχονται να εξέρχονται χωρίς απώλειες στην κινητική ενέργεια. Τελικό στάδιο είναι η καταμέτρηση των ηλεκτρονίων και της ενέργειας τους από τον ανιχνευτή. Η ενέργεια καθορίζεται τελικά από τη σχέση

$$E_{pass} = \frac{e \cdot \Delta V}{\frac{R_1}{R_2} - \frac{R_2}{R_1}}$$

Η ενεργειακή διακριτική ικανότητα δίνεται από τη σχέση

$$\Delta E_a = E_{pass}(\frac{2 \cdot w}{R_1 + R_2} + \frac{a^2}{2})$$

Όπου w το πλάτος της σχισμής εισόδου και α η γωνία αποδοχής (acceptance angle) που ρυθμίζεται από τη διάταξη των ηλεκτρομαγνητικών φακών. Μεταβάλλοντας το δυναμικό επιβράδυνσης στο σύστημα των ηλεκτρομαγνητικών φακών αλλάζει η τιμή της ενέργειας E<sub>pass</sub> και ηλεκτρόνια με διαφορετικές κινητικές ενέργειες μπορούν να καταμετρηθούν.

Στις περισσότερες σύγχρονες διατάξεις ο ανιχνευτής αποτελείται από μια δισδιάστατη MPC (Multi-Channel Plate) που λειτουργεί σαν δισδιάστατος πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια μετά τον πολλαπλασιασμό τους προσπίπτουν σε μια φωσφορίζουσα οθόνη και το σήμα που εκπέμπεται καταγράφεται από μια κάμερα τύπου CCD (Charged Couple Device). Οι μετρήσεις με τη βοήθεια τέτοιου τύπου ανιχνευτή καταγράφουν την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων σε ένα εύρος ενεργειών (η σχισμή εξόδου δεν χρησιμοποιείται σε αυτή την περίπτωση) δίνοντας μια φωτογραφία από ένα κομμάτι του αντίστροφου χώρου αντί για ένα μοναδικό σημείο k που μετρούν οι συμβατικοί ανιχνευτές.

Το σύστημα ARPES του εργαστηρίου επιταξίας και επιστήμης επιφανειών Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» διαθέτει ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων ακτίνας 100 mm (PHOIBOS 100 της SPECS) και ένα Charged Coupled Device (CCD) ανιχνευτή. Ως κύρια πηγή φωτονίων χρησιμοποιήθηκε ένας λαμπτήρας εκκένωσης με αέριο He (UV 10/35 της εταιρίας SPECS) με ενέργεια φωτονίων (He-I) ίση με 21.22 eV. Για συμπληρωματικές μετρήσεις μπόρουν να χρησιμοποιήθουν επίσης αέριο Ne (Ne-I) και Ar (Ar-I) με ενέργειες φωτονίων ίσες με 16.67 και 11.62 eV αντίστοιχα.



Εικόνα 2.2.4-3 Σχηματική αναπαράσταση αναλυτή ηλεκτρονίων σε διάταξη ARPES

# 3 Πειραματικά Αποτελέσματα

# Παρουσία και Ερμηνεία Πειραματικών Αποτελεσμάτων 3.1 Κατεργασία Υποστρώματος και InAs(111)A

Στις bottom-up διαδικασίες η σωστή κατεργασία και επιλογή υποστρώματος αποτελεί βασική προυπόθεση για την ενός καλού υλικού στην επιφάνεια του. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας και της παρασκευής ΔΜΜ το υποστρώμα που χρησιμοποιηθηκε ήταν το InAs(111)A (Indium Arsenide) το οποίο αποτελεί ημιαγωγό ενεργειακού χάσματος περίπου 0.36 eV.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

- 1. Χημικός καθαρισμός σε διάλυμα HCL σε ισοπροπανόλη για περίπου 5 λεπτά.
- 2. Ξέπλυμα σε ισοπροπυλική αλκοόλη για 30 δευτερόλεπτα
- 3. Εισαγωγή στο θάλαμο κενού και degassing για 5 λεπτά στους 200°C
- 4. Ιοντοβολή (Sputtering) με ιόντα Αργού, Ar<sup>+</sup>, για 40 δευτερόλεπτα.
- 5. Ανόπτηση(Annealing) του δείγματος περίπου στους 400°C για 10 λεπτά.

Αρχικά η επιφάνεια του InAs είναι οξειδωμένη και άρα άμορφη, συνεπώς δεν αποτελεί κατάλληλο έδαφος για την εναπόθεση των δισδιάστατων υλικών που θέλουμε να παρασκευάσουμε. Στο πρώτο βήμα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HCL/HF σε ισοπροπυλική αλκοόλη ούτως ώστε να αντιδράσει και να απομακρύνει τα ανεπιθύμητα οξείδια που είχαν σχηματιστεί στην επιφάνεια, έπειτα ξεπλένεται το δείγμα σε ισοπροπυλική αλκοόλη για 30 δευτερόλεπτα πράγμα που βοηθάει στην αποφυγή της περαιτέρω οξείδωσης.

Στη συνέχεια εισάγουμε το χημικά κατεργασμένο δείγμα στο προθάλαμο του MBE και αφού περιμένουμε την επίτευξη ενός καλού κενού αυξάνουμε τη θερμοκρασία μέχρι τους 200°C για να εξατμιστούν τα υπολείμματα του χημικού καθαρισμού. Μεταφέρουμε το δείγμα στο θάλαμο XPS/UPS/ARPES όπου εκεί μπορούμε να πραγματοποιήσουμε το επόμενο βήμα κατεργασίας την ιοντοβολή η αλλιώς sputtering.

Κατά την ιοντοβολή εισάγουμε στο θάλαμο άτομα Αr μέχρι μια συγκεκριμένη πίεση αυτά τα

μετατρέπουμε στη συνέχεια σε ιόντα με τη βοήθεια ενός ηλεκτροδίου. Τα ιόντα βομβαρδίζουν την επιφάνεια του δείγματος InAs και καθαρίζουν ότι υπολείμματα είχαν κατακάτσει από τον χημικό καθαρισμό (π.χ. Cl). Η ιοντοβολή σε μεγαλύτερους χρόνους είναι επικίνδυνη καθώς μπορεί καταστρέψει ολοκληρωτικά την επιφάνεια του υποστρώματος.



Εικόνα 2.2.4-1 Εικόνες περίθλασης RHEED από το υπόστρωμα InAs(111) πρίν από Ανόπτηση.

Μετά την ιοντοβολή η επιφάνεια του InAs είναι πολύ τραχειά, αυτό μπορούμε να το διορθώσουμε σε ένα επόμενο βήμα την ανόπτηση. Στην ανόπτηση αυξάνουμε τη θερμοκρασία του δείγματος με τη βοήθεια ενός πλακιδίου SiC που βρίσκεται στον υποδοχέα. Η αύξηση της θερμοκρασίας, δίνει ουσιαστικά ενέργεια στην επιφάνεια ούτως ώστε να ξαναγίνει κρυσταλλική και επίπεδη. Παρατηρείται ότι κατά την ανόπτηση η επιφάνεια όχι μόνο βελτιώνεται αλλά και αναδομείται.

## 3.1.1 Αναδόμηση (Reconstruction)

Η ανάδομηση της επιφάνειας των ημιαγωγών με δομή σφαλερίτη[Εικόνα 3.1.1-] (π.χ. InAs, GaAs, InSb, GaSb) είναι ένα συχνό φαινόμενο. Στη δομή αυτή μπορούμε να φανταστούμε τα άτομα να συνδέονται μεταξύ τους σε προσανατολισμό τετραέδρου ενώ ο δεσμός τους είναι κατά ένα μέρος ομοιοπολικός αλλά και κατά ένα άλλο ιοντικός. Κάθε δεσμός αποτελείται από ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων με διαφορετικά σπιν. Όταν σχηματίζεται η επιφάνεια κάποιοι από αυτούς τους δεσμούς σπάνε δημιουργώντας ακόρεστους δεσμούς[Εικόνα 3.1.1-], δηλαδή δεσμούς με αζευγάρωτα ηλεκτρόνια. Οι ακόρεστοι δεσμοί σχετίζονται με μια εντελώς ασταθή κατάσταση για αυτό τα άτομα στην επιφάνεια αναδιατάσσονται με σκοπό να ελαττώσουν την ελεύθερη ενέργεια



Εικόνα 3.1.1-1 Δομή Σφαλερίτη



Εικόνα 3.1.1-2Ακόρεστοι Δεσμοί επιφάνειας GaAs

επιφάνειας και σχηματίζουν νέους δεσμούς.<sup>51–53</sup> Όταν το σύστημα αποκτήσει μια δομή που εμφανίζει τοπικό ελάχιστον στην ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας, σηματοδοτεί την απουσία ύπαρξης ακόρεστων δεσμών και άρα μιας επιφάνειας ουδέτερης και αδρανέστερης η οποία στη συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επιταξιακή ανάπτυξη των υλικών που μας απασχολούν.<sup>10,17,18</sup> Συγκεκριμένα στη περίπτωση του InAs(111)A, η επιφάνεια στη διεύθυνση (111) είναι πολική με την έννοια ότι τελειώνει σε ένα επίπεδο ιόντων Ινδίου. Λόγω των ακόρεστων δεσμών αλλά και λόγω της διπολικής ροπής που εμφανίζεται από την διαφορά φορτίου με το ακριβώς από κάτω επίπεδο ανιόντων Αρσενικού, η επιφάνεια είναι εντελώς ασταθής με αποτέλεσμα τα άτομα να αναδιατάσσονται προς μια ενεργειακά ωφελιμότερη δομή. Έτσι παρατηρείται ότι ένας τρόπος για να ελαττωθεί η επιφανειακή ενέργεια είναι σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα να απομακρυνθεί ένα άτομο Ινδίου, με αποτέλεσμα η περιοδικότητα της δομής της επιφάνειας να αλλάζει σε 2x2.<sup>51,53,54</sup>



Εικόνα 3.1.1-1 Διπλασιασμός μοναδιαίας κυψελίδας επιφάνειας InAs(111) με την απομάκρυνση ενός ατόμου Ινδίου.

Η αλλαγή της περιοδικότητας γίνεται εμφανής στην εικόνα περίθλασης RHEED που παίρνουμε με την εμφάνιση επιπλέον γραμμών ανάμεσα στις κύριες.



Εικόνα 3.1.1-2 Εικόνα περίθλασης RHEED που φαίνεται ο διπλασιασμός της περιοδικότητας της επιφάνειας InAs(111) μετά από ανόπτηση

#### 3.2 Σύστημα ΜΒΕ & Παρασκευή ΔΜΜ

Για την παρασκευή των ΔΔΜΜ όπως συζητήθηκε παραπάνω απαραίτητες είναι οι συνθήκες κενού μέσα στο θάλαμο MBE. Για την επίτευξη υπερυψηλού κενού στο θάλαμο του εργαστηρίου επιταξίας και επιστήμης επιφανειών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος) συμβάλλουν τέσσερα είδη αντλιών, μηχανικές, ιοντικές (ion pumps), στροβιλομοριακές (turbomolecular) και κρυαντλίες (cryogenic pumps). Για να λειτουργήσουν οι ιοντικές και η κρυαντλία πρέπει η πίεση να είναι περίπου  $10^{-2} - 10^{-4}$  Torr. Οι μηχανικές και οι στρόβιλο μοριακές μπορούν να ξεκινήσουν σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Η πρώτη χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει κενό στο προθάλαμο κατά την εισαγωγή του δείγματος και στη συνέχεια απομονώνεται το κύριο σύστημα καθώς προκαλεί διαρροές. Στο σύστημα είναι ενσωματωμένος ένας φασματογράφος μάζας που δίνει πληροφορία για το είδος των υπολειπομένων αερίων που μπορεί να περιέχει ο θάλαμος. Μετρητές πίεσης υπάρχουν σε κάθε θάλαμο όπου μας πληροφορούν για το κενό του συστήματος και κάθε θαλάμου ξεχωριστά. Επίσης ο θάλαμος αποτελείται από κελιά Knudsen και δύο κανόνια ηλεκτρονίων στα οποία γίνεται η εξάχνωση των προς εναπόθεση υλικών. Αυτά είναι τοποθετημένα και προσανατολισμένα κατάλληλα, ενώ ένας υποδοχέας κρατάει το δείγμα και ευθύνεται για τη μεταφορά και ρύθμιση της θερμοκρασίας του.



Εικόνα 3.1.1-1 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης MBE του εργαστηρίου επιταξίας και επιστήμης επιφανειών Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος



Εικόνα 3.1.1-2 Ρεαλιστική απεικόνιση διάταξης MBE του εργαστηρίου επιταξίας και επιστήμης επιφανειών Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος.

- 1. Προθάλαμος
- 2. Κανόνι Ηλεκτρονίων (electron gun)
- 3. Knudsen Cell
- 4. Υποδοχέας, περιστροφέας, θερμαντήρας και ρυθμιστής θέσης του υποστρώματος.
- 5. Θάλαμος STM
- 6. Μετρητές Πίεσης
- 7. Ιοντική Αντλία
- 8. Στρόβιλο-μοριακή αντλία (Turbomolecular pump)
- 9. Μαγνητικός άξονας για την εισαγωγή του υποστρώματος στο θάλαμο ανάπτυξης
- 10. Μαγνητικό Σκέπαστρο (Shutter)

## 3.2.1 Εξάχνωση

## Kελιά Knudsen (Knudsen Cell)

Για στερεά που χρησιμοποιούμε στην επιταξία τα οποία έχουν χαμηλό σημείο τήξης χρησιμοποιούμε κελιά Knudsen. Ένα κελί Knudsen συνήθως αποτελείται από μια χοάνη (κατασκευασμένη από ανθεκτικό στη θερμοκρασία υλικό όπως πυρολιτικό Νιτρίδιο του Βορίου, Χαλαζία, Βολφράμιο ή Γραφίτη) η οποία περιέχει το προς εξάχνωση υλικό. Νημάτια θέρμανσης (κατασκευασμένα από Ταντάλιο) περιβάλουν τη χοάνη ενώ η θερμοκρασία μετράτε με ένα θερμοζεύγος. Ο ρυθμός εναπόθεσης ελέγχεται με τη βοήθεια μαγνητικού σκέπαστρου (shutter). Ένα σύστημα ψύξης με νερό προστατεύει τη διάταξη. Ένα κλείστρο βοηθάει στον έλεγχο της ροής του υλικού.

# Κανόνι Ηλεκτρονίων (Electron Gun)

Για υλικά με υψηλότερο σημείο τήξης η εξάχνωση γίνεται με κανόνι ηλεκτρονίων. Παράγοντας μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και κατευθύνοντας την με τη βοήθεια μαγνητικού πεδίου στα προς εναπόθεση υλικά, επιτυγχάνεται η εξάχνωση υλικών όπως το Μολυβδαίνιο, Βολφράμιο, Τιτάνιο κ.α.



Εικόνα 3.2.1-1 Μεγέθυνση εικόνας 3.1.1-2. Εικονίζονται το κανόνι ηλεκτρονίων(α), το κελί Knudsen(b), το μαγνητικό οκέπαστρο (Shutter)(c), η παροχή νερού(d), το θερμοζεύγος(e)

#### 3.2.2 Διαδικασία εναπόθεσης

Αφού λοιπόν παρατηρηθεί η 2x2 αναδόμηση της επιφάνειας του InAs είναι δυνατή πλέον η έναρξη της εναπόθεσης λεπτών υμενίων MoTe<sub>2</sub>. Η ανάπτυξη γίνεται με το κάθε μονοστρώμα να σχηματίζεται πάνω από το προηγούμενο. Κάθε μονοστρώμα σχηματίζεται πραγματοποιώντας τα ακόλουθα βήματα:

- 1. Ρυθμίζουμε τη θερμοκρασία του υποστρώματος στους 280°C
- 2. Ταυτόχρονη εναπόθεση Μολυβδαινίου και Τελλούριου για 30 δευτερόλεπτα
- Κλείνουμε την παροχή Μολυβδαινίου και συνεχίζουμε να εναποθέτουμε Τελλούριο για 60 δευτερόλεπτα
- 4. Ξανα-ανοίγουμε την παροχή Μολυβδαινίου για άλλα 30 δευτερόλεπτα
- Ανόπτηση του δείγματος στους 400°C και παράλληλη παροχή τελλουρίου με ροή 0.5 Å/s για 30 δευτερόλεπτα.

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να σχηματισθεί ένα μονοστρώμα MoTe<sub>2</sub>. Καθ' όλη τη διάρκεια της εναπόθεσης παρακολουθείται η ανάπτυξη με τη βοήθεια της μεθόδου RHEED όπου βλέπουμε αν έχει επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα, δηλαδή μια εικόνα καθαρή με έντονες και φωτεινές γραμμές περίθλασης. Κατά την εναπόθεση η ροή του τελλουρίου σε σχέση με τη ροή του Μολυβδαινίου (Te/Mo) ήταν 100/1. Αυτή η αναλογία χρησιμοποιείται επειδή το Te έχει πολύ μικρό sticking coefficient ( $s \ll 1$ ) και σε συνδυασμό με τη μικρή διαφορά σε ηλεκτραρνητικότητα μεταξύ Mo και Te ( $\Delta \chi_{Te-Mo} = 0.3$ ) είναι ακόμα πιο δύσκολο για το Te να κολλήσει στην επιφάνεια και να αντιδράσει με το Mo επομένως απαιτείται περίσσεια Te για να επιτυγχάνεται στοιχειομετρικό MoTe<sub>2</sub>. Για την ανάπτυξη ενός μονοστρώματος MoTe<sub>2</sub> με την παραπάνω διαδικασία εκτιμάται ότι ο ρυθμός είναι 1ML/min. Για την εναπόθεση παραπάνω μονοστρωμάτων επαναλαμβάνουμε την παραπάνω διαδικασία όσες φορές χρειαστεί προκειμένου να πάρουμε το επιθυμητό πάχος.

# 3.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού



## 3.3.1 Χαρακτηρισμός με RHEED

Εικόνα 3.3.1-1 Βλέπουμε τις εικόνες περίθλασης για διαφορετικά πάχη στις δύο διαφορετικές διευθύνσεις της επιφάνειας του υποστρώματος InAs(111) και MoTe<sub>2</sub> (a)-(f). Στις εικόνες (g),(h) παρουσιάζεται η γεωμετρία του ανάστροφου χώρου που ευθύνεται για τις εικόνες περίθλασης, ενώ χαρακτηριστικά οι κόκκινες και μαύρες κουκίδες προέρχονται από την συνεισφορά των περιοχών του κρυστάλλου που είναι στραμμένες κατά 60° ή 120°.

Όπως ειπώθηκε παραπάνω η διαδικασία εναπόθεσης παρακολουθείτε με τη βοήθεια της μεθόδου RHEED. Συγκεκριμένα μετά την επιταξία ενός μονοστρώματος MoTe2 στο καθαρό και επεξεργασμένο υποστρωμα InAs(111) παρατηρούνται έντονες (sharp) γραμμές περίθλασης. Η εικόνα περίθλασης σχετίζεται με τον ανάστροφο χώρο της 1Τ' δομής, ενώ μια σωστότερη ερμηνεία της εικόνας περίθλασης γίνεται μόνο αν λάβουμε υπόψιν την ύπαρξη περιεστρεμμένων περιοχών κατά 0, 60 ή 120°. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα έναν διαφορετικό ανάστροφο χώρο ενώ γίνεται εμφανές και στις επόμενες τεχνικές χαρακτηρισμού με STM και ARPES. Οι χαμηλότερης έντασης γραμμές που υπάρχουν είναι ένδειξη παρουσίας της παραμορφωμένης 1Τ' δομής, καθώς η εξαγωνική 2Η ή 1Τ δομές χαρακτηρίζονται από ισχυρότερης έντασης γραμμές. Από την εικόνα RHEED μπορούμε να εξάγουμε ένα πρώτο συμπέρασμα για τις πλεγματικές αποστάσεις του MoTe2. Μετρώντας την απόσταση των δύο γραμμών από την εικόνα για το InAs και συσχετίζοντας τη με τη πλεγματική σταθερά του, 4.284 Å, υπολογίζουμε η σταθερά του πλέγματος στον ανάστροφο χώρο είναι  $\alpha^* = 0.9849$  Å<sup>-1</sup> οπότε η πλεγματική σταθερά στον πραγματικό χώρο θα είναι  $\alpha = \frac{2\pi}{a^*} \approx 6.38$  Å. Παρόμοια διαδικασία ακολουθούμε για την πλεγματική σταθερά b η οποία εκτιμάται στα 3.50 Å. Οι παραπάνω τιμές είναι κοντά σε αυτές που προτείνονται από την βιβλιογραφία.

# 3.3.2 Φασματοσκοπία Φωτοεκπομπής στο εργαστήριο MBE



Εικόνα 3.3.2-1 Διάταξη φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» τύπου SPECS LHC-10 UHV.

- 1. Πηγή ακτίνων-Χ διπλής ανόδου Mg/Al
- 2. Ημισφαιρικός αναλυτής (PHOIBOS 100) για XPS, UPS, ARPES.
- 3. UPS, ARPES
- 4. Κανόνι ηλεκτρονίων RHEED
- 5. Θάλαμος κενού για in-situ XPS, UPS, ARPES
- 6. Ιοντική αντλία
- Χειριστήριο δειγμάτων με δυνατότητα μεταβολής της πολικής γωνίας και της απόστασης του δείγματος από τον αναλυτή
- 8. Απομωνοτής θαλάμου από κεντρικό θάλαμο
- 9. Παροχή Αργού για ιοντοβολή
- Μπουκάλα παροχής αερίου Ηλίου για τη λειτουργία της λάμπας ηλεκτρικής εκκένωσης
- 11. Ανιχνευτής CCD
- 12. Μαγνητικός δειγματοφορέας
- 13. Κεντρική μονάδα ελέγχου

## 3.3.3 Χαρακτηρισμός με XPS

Ένας επόμενος χαρακτηρισμός γίνεται με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτινών Χ, ή XPS, αφού μεταφέρουμε το δείγμα στον θάλαμο που λαμβάνει χώρα η συγκεκριμένη μέθοδος. Σε αυτόν τον θάλαμο εκτός από την τεχνική XPS γίνονται και οι τεχνικές UPS, ARPES. Η μέτρηση έγινε με τη βοήθεια ενός ενσωματωμένου ημισφαιρικού αναλυτή της ενέργειας των φωτοηλεκτρονίων και ενός ανιχνευτή που προσμετρά τα ηλεκτρόνια. Στη τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε μια πηγή ακτινών Χ Μαγνησίου (1253.6 eV) που δουλεύει σε τάση 12 kV και ρεύμα 12.5 mA. Κατά τη διάρκεια του πειράματος ο θάλαμος είχε απομονωθεί από τον κεντρικό θάλαμο ενώ η πίεση συγκρατούνταν με τη βοήθεια της ιοντικής αντλίας και δεν ήταν χαμηλότερη από 10<sup>-8</sup> Pa. Ο αναλυτής είναι βαθμονομημένος με βάση την ενέργει σύνδεσης του άνθρακα (C). ενώ Ο χαρακτηρισμός έγινε σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 3.3.3-1 Συνολικό Φάσμα XPS για μονοστρώμα ΜοΤε2

Στη μέθοδο XPS μπορούμε να πάρουμε δύο φάσματα. Το πρώτο φάσμα είναι ένα ευρύ φάσμα το οποίο δείχνει ποια στοιχεία υπάρχουν στα ανώτερα κρυσταλλικά στρώματα του δείγματος. Στην εικόνα X βλέπουμε κάθε κορυφή που προέρχεται από τις διαφορετικές χαρακτηριστικές ηλεκτρονιακές ενεργειακές στάθμες (τροχιακά) για κάθε διαφορετικό στοιχείο. Συγκεκριμένα ανιχνεύονται οι κορυφές των στοιχείων Ινδίου και Αρσενικού από το υπόστρωμα, και οι κορυφές των στοιχείων του Μολυβδαινίου και του Τελλουρίου που εναποτέθηκαν. Σε αυτό το ευρύ φάσμα δεν παρατηρείται κάποια κορυφή που να οφείλεται σε κάποιο ανεπιθύμητο στοιχείο που μπορεί να κατάκατσε στην επιφάνεια του δείγματος.

Το δεύτερο φάσμα που μπορούμε να πάρουμε από τη μέθοδο XPS είναι ουσιαστικά να κοιτάξουμε σε μια συγκεκριμένη περιοχή ενεργειών σύνδεσης που αναμένουμε να έχουμε κορυφές για το στοιχείο η την ένωση που μελετάμε. Αυτά τα φάσματα είναι μεγαλύτερης ακριβείας και μπορούμε να πάρουμε τόσο για τη χημική σύσταση όσο και για την στοιχειομετρία. Παρακάτω παρατίθενται τα φάσματα μεγάλης ακρίβειας για τις κορυφές 3d<sub>5/2</sub> 3d<sub>3/2</sub> του Μολυβδαινίου και Τελλούριου. Μελετάμε τις συγκεκριμένες κορυφές επειδή όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο της θεωρίας αυτά τα τροχιακά είναι που συμμετέχουν στο δεσμό για το κρυσταλλικό MoTe<sub>2</sub>. Για την καλύτερη ανάλυση η κάθε κορυφή επεξεργάστηκε με έναν συνδυασμό των προγραμμάτων Origin8.5 και XPSPEAK41 . Αφού αφαιρέθηκε το υπόβαθρο σε κάθε κορυφή προσαρμόστηκε ένας συνδυασμός από τις κατανομές Gaussian, Lorentzian. Τα τελικά αποτελέσματα αυτής της επεξεργασίας δίνονται σε πίνακες που αναφέρονται οι βασικές παράμετροι των κατάλληλα προσαρμοσμένων κορυφών πάνω στα φάσματα. Για την προσαρμογή των καμπύλων στις κορυφές παραδεχτήκαμε ότι η τιμή ενέργειας διαχωρισμού των κορυφών του Μολυβδαινίου είναι:

$$BE_{Mo3d_{\frac{3}{2}}} - BE_{Mo3d_{\frac{5}{2}}} = 3.1 \ eV$$

Όπως επίσης και ότι ο λόγος των εμβαδών των δύο κορυφών d είναι 3d<sub>3/2</sub> :3d<sub>5/2</sub> = 2/3. Ακόμη επιβάλλαμε το πλάτος της κορυφής κατά το μισό μέγιστο (Full width at half maximum: FWHM) να είναι το ίδιο και για τις δύο κορυφές. Αυτές οι παραδοχές προβλέπονται από τη βιβλιογραφία και συμβάλλουν σε μια καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων<sup>55</sup>.

Με παρόμοια μεθοδολογία για το Τελλούριο και επιβάλλοντας την ενεργειακή διαφορά των ενεργειών σύνδεσης για τις δυο κορυφές d να είναι:

$$BE_{Te3d_{\frac{3}{2}}} - BE_{Te3d_{\frac{5}{2}}} = 10.4 \ eV$$

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης.



Εικόνα 3.3.3-2 Φάσμα XPS των διπλών κορυφών του Μολυβδαινίου για μονοστρώμα ΜοΤe2. Οι χρωματισμένες καμπύλες είναι οι προσαρμοσμένες καμπύλες για τις παρατηρούμενες κορυφές.

Mo	Θέση	Εμβαδό	FWHM
$3d_{5/2}$	$227.92~{\rm eV}$	23877.74	0.99 eV
$3d_{3/2}$	231.07 eV	15919.29	



Εικόνα 3.3.3-3 Φάσμα XPS των διπλών κορυφών του Τελλουρίου για μονοστρώμα MoTe<sub>2</sub>. Οι χρωματισμένες καμπύλες είναι οι προσαρμοσμένες καμπύλες για τις παρατηρούμενες κορυφές.

Те	Θέση	Εμβαδό	FWHM
$3d_{5/2}$	572.62  eV	256022.0	1.36 eV
$3d_{3/2}$	583.02  eV	170689.9	

Έτσι οι τιμές που παίρνουμε για τη θέση των κορυφών  $3d_{5/2}$  του Μολυβδαινίου και του Τελλούριου που μας ενδιαφέρουν είναι 227.933 eV και 572.614 eV αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές σύμφωνα με τις έρευνες των J.C. Bernede et al.<sup>55</sup>, Vishwanath et al.<sup>56</sup> συμπίπτουν με την παραμορφωμένη δομή 1Τ' του MoTe<sub>2</sub>.

Με τις αντίστοιχες τιμές για τα εμβαδά μπορούμε να υπολογίσουμε τη στοιχειομετρία της ένωσης. Έτσι διαιρώντας το κάθε εμβαδό με έναν συντελεστή διόρθωσης (Te: 5.4, Mo: 1.66) και υπολογίζοντας τον λόγο των εμβαδών της κορυφής του Τελλουρίου προς του Μολυβδαινίου βρίσκουμε:

$$\frac{Te}{Mo} = \frac{N_{Area_{Te}}}{N_{Area_{Mo}}} = \frac{256022:5.4}{23877.74:1.66} \approx 3.3$$

Η μεγάλη διαφορά από την τιμή του 2 που αναμένουμε μπορεί να οφείλεται στον μεγάλο ρυθμό εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε με αποτέλεσμα την συγκέντρωση πλεονάζοντος Te. Eπίσης άλλος ένας σημαντικός παράγοντας που μπορεί να οφείλεται σε αυτή την απόκλιση είναι οι πιθανές ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν στην επιφάνεια. Μάλιστα κανείς μπορεί να παρατηρήσει ότι η διαφορά των ενεργειών σύνδεσης μεταξύ Mo, Te είναι:

$$Te_{3d_{\frac{5}{2}}} - Mo_{3d_{\frac{5}{2}}} = 572.6 - 227.9 = 344.7 \text{ eV}$$

Αυτή η τιμή είναι πολύ κοντά στην αντίστοιχη τιμή που έχουν τα μεταλλικά στοιχεία και σχετίζεται με το γεγονός του ότι η διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα μεταξύ Τε και Μο δεν είναι πολύ μεγάλη ( $\Delta \chi_{Te-Mo} = 0.3$ ), πράγμα που δικαιολογεί και την μικρή μετατόπιση των ενεργειών σύνδεσης. Λόγω αυτού του γεγονότος είναι επίσης και η εύκολη οξείδωση με αντικατάσταση του Τελλούριου από το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο του οξυγόνου ( $\Delta \chi_{o-Te} = 1.4$ ) κατα επαφή του δείγματος με τον αέρα της ατμόσφαιρας<sup>55,57</sup>. Η υπερστοιχειομετρία στη συγκεκριμένη περίπτωση οφείλεται στο ότι καθώς το δείγμα ψύχεται στη θερμοκρασία δωματίου το Τε που βρίσκεται τριγύρω υπό την μορφή ατμών συμπυκνώνεται και επικάθεται στην «κρύα» επιφάνεια.

Παρακάτω παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό με XPS ενός δεύτερου παχύτερου δείγματος MoTe<sub>2</sub> τριών μονοστρωμάτων.



Εικόνα 3.3.3-4 Φάσμα XPS των διπλών κορυφών του Μολυβδαινίου για 3-στρώματα ΜοΤe<sub>2</sub>. Οι χρωματισμένες καμπύλες είναι οι προσαρμοσμένες καμπύλες για τις παρατηρούμενες κορυφές. Ενώ παρατηρείται και η πιθανή ύπαρξη οξειδίου MoO<sub>3</sub>.

Mo	Θέση	Εμβαδό	FWHM
$3d_{5/2}$	227.99 eV	35045.07	0.99 eV
$3d_{3/2}$	231.09 eV	23364.54	
MoO <sub>3</sub>	232.13 eV	2892.019	1.52  eV



Εικόνα 3.3.3-5 Φάσμα XPS των διπλών κορυφών του Τελλουρίου για 3-στρώματα MoTe<sub>2</sub>. Οι χρωματισμένες καμπύλες είναι οι προσαρμοσμένες καμπύλες για τις παρατηρούμενες κορυφές.

Те	Θέση	Εμβαδό	FWHM
$3d_{5/2}$	$572.75 \mathrm{~eV}$	316817.7	1.44 eV
$3d_{3/2}$	583.15 eV	211222.4	

Η στοιχειομετρία στη περίπτωση του παχύτερου δείγματος ΜοΤe2 είναι:

$$\frac{Te}{Mo} = \frac{N_{Area_{Te}}}{N_{Area_{Mo}}} = \frac{316817.7:5.4}{35045.07:1.66} \approx 2.77$$
Στην περίπτωση του πιο παχιού δείγματος παρατηρούμε μια μικρή μετατόπιση της κορυφής του  $3d_{5/2}$  του Te το οποίο μπορεί να σημαίνει την ύπαρξη και κάποιας διαφορετικής φάσης της δομής (π.χ. 2H). Η καλύτερη στοιχειομετρία είναι ένδειξη της καλύτερης εναπόθεσης του Te και της ένωσης του με το Mo, ωστόσο και η διαφορά αυτής από την πρότυπη τιμή σηματοδοτεί την ύπαρξη ατελειών ή πλεονάζοντος μεταλλικού Te τα οποία ευθύνονται για την διευρύνση των κορυφών του. Στην περίπτωση του Mo πιθανή μπορεί να είναι επίσης και η παρουσία μιας κορυφής οξειδίου του Μολυβδαινίου MoO<sub>3</sub> με ενέργεια σύνδεσης 232.1 eV που πιθανόν εξηγεί τη διεύρυνση της κορυφής  $3d_{3/2}$ .

## 3.3.4 Χαρακτηρισμός με STM



Εικόνα 3.3.4-1 In situ χαρακτηρισμός σε θερμοκρασία δωματίου και υπερύψηλό κενό. (a) Φαίνεται η επικάλυψη ενός μονοστρώματος MoTe<sub>2</sub> πάνω σε υπόστρωμα InAs (111). (b) Μορφολογία επιφάνειας MoTe<sub>2</sub> πάνω στην επιφάνεια του InAs(111).

Μετά τον χαρακτηρισμό XPS, πραγματοποιήθηκε και in-situ χαρακτηρισμός σε συνθήκες υπερύψηλού κενού (UHV) και θερμοκρασίας δωματίου (RT) με STM. Σε μια κλίμακα 100 nm όπως βλέπουμε και στην παραπάνω εικόνα παρατηρούμε τον τρόπο με τον οποίο έχει γίνει η επικάλυψη[Εικόνα 3.3.4-1]. Συγκεκριμένα παρατηρούνται νησίδες (islands) MoTe<sub>2</sub> πάχους ~3.5 Å, τιμή που είναι ίδια με το ύψος των μόνο-ατομικών βημάτων (steps) του υποστρώματος InAs. Με αυτόν τον τρόπο συμπεραίνουμε ότι ο σχηματισμός του MoTe<sub>2</sub> ξεκινάει με την βοήθεια αυτών των βηματικών ατελειών στην επιφάνεια του InAs.

Επίσης από την εικόνα επιβεβαιώνεται ο άτακτος σχηματισμός και η παρουσία ατελειών που είχαν υποτεθεί από την κακή στοιχειομετρία που είχε προκύψει από την ανάλυση με XPS.



Εικόνα 3.3.4-2 Χαρακτηρισμός STM παχύτερου δείγματος MoTe<sub>2</sub>. (a) Επικάλυψη 1-2 στρωμάτων MoTe<sub>2</sub> πάνω σε InAs(111) σε κλίμακα 100 nm και η αντίστοιχη μορφολογία της επιφάνειας (b).

Με την εναπόθεση ενός δεύτερου μονοστρώματος παρατηρούμε επίσης των σχηματισμό νησίδων με υψος ~7 Å [Εικόνα 3.3.4-2] τιμή που είναι πολύ κοντά στο πάχος ενός μονοστρώματος 1Τ' ΜοΤe<sub>2</sub> συμπεριλαμβανομένου του χάσματος van der Waals μεταξύ δύο στρωμάτων. Όταν κοιτάμε σε μια συγκεκριμένη περιοχή κοντά στα 10 nm μπορούμε να δούμε και τη δομή του σχηματισμένου MoTe<sub>2</sub> η οποία παρατηρείται στις παρακάτω εικόνες.

Η παραπάνω δομή είναι συμβατή με την παραμορφωμένη 1Τ' δομή του ΜοΤe2 [Εικόνα 3.3.4-3].



Εικόνα 3.3.4-3 Μοναδιαία κυψελίδα της 1Τ' δομής ΜοΤε2 στον κανονικό και ανάστροφο χώρο.

Επίσης δίπλα σε κάθε εικόνα μαζί με την πραγματική δομή φαίνεται και η εικόνα του ανάστροφου χώρου ύστερα από έναν μετασχηματισμό Fourier [Εικόνα 3.3.4-4]. Σημαντική επίσης είναι και η παρατήρηση μιας περιοχής στραμμένης κατά 60° που επιβεβαιώνει τις εικόνες περίθλασης RHEED που παρουσιάζονται σε προηγούμενο κεφάλαιο. Ατέλειες που υπάρχουν στην επιφάνεια και που υποφαίνονται στις περιοχές μετάβασης από τη μια περιοδικότητα στην άλλη στραμμένη κατά 60° μπορεί να ευθύνονται για την κακή στοιχειομετρία των δειγμάτων που προκύπτει από τις μετρήσεις XPS.



Εικόνα 3.3.4-4 Χαρακτηρισμός STM MoTe<sub>2</sub>. (e) Διακρίνεται η μοναδιαία κυψελίδα της επιφάνειας της δομής 1T' του MoTe<sub>2</sub>. (f) Ανάστροφος χώρος δομής εικόνας (e) που προκύπτει από μετασχηματισμό Fourier. (g) Διακρίνονται δύο περιοχές στην επιφάνεια του υλικού των οποίων οι μοναδιαίες κυψελίδες είναι στραμμένες κατά 60°, ενώ αντίστοιχα η (h) δείχνει τις αντίστοιχες στραμμένες κυψελίδες του ανάστροφου χώρου που προκύπτει από μετασχηματισμό Fourier.

## 3.3.5 Χαρακτηρισμός με ARPES

Για τον ηλεκτρονιακό χαρακτηρισμό του MoTe<sub>2</sub> το δείγμα μεταφέρθηκε στο θάλαμο που λαμβάνουν χώρα όλες οι μέθοδοι φασματοσκοπίας φωτοεκπομπής. Ο θάλαμος βρισκόταν σε υπερυψηλό κενό και σε θερμοκρασία δωματίου. Όπως είπωθηκε και παραπάνω ο ημισφαιρικός αναλυτής ηλεκτρονίων είναι ακτίνας 100 mm (PHOIBOS 100 SPECS) και ως ανιχνευτής χρησιμοποιήθηκε ένας CCD (Charged Coupled Device). Πηγή φωτονίων ήταν ένας λαμπτήρας εκκένωση με αέριο Ήλιο (UV 10/35 SPECS) με ενέργεια φωτονίων ίση με 21.22 eV. Η αζιμουθιακή γωνία φ του δείγματος καθορίζει την κατεύθυνση της μέτρησης στον αντίστροφο χώρο. Κατά την μέτρηση, για την χαρτογράφηση της σχέσης διασποράς ως προς μια διεύθυνση υψηλής συμμετρίας μεταβαλλόταν η πολική γωνία θ κατά 1<sup>0</sup> σε ένα εύρος πολικών γωνιών -14<sup>0</sup>-62<sup>0</sup> με το σημείο Γ να βρίσκεται στις 2<sup>0</sup> ενώ το S περίπου στις ~30<sup>0</sup>-35<sup>0</sup>.

Έτσι απεικονίζεται η ηλεκτρονιακή δομή για το μονοστρώμα της 1Τ' δομής του MoTe<sup>2</sup> ενώ με τη βοήθεια της υπολογιστικής μεθόδου της Θεωρίας Συναρτησιακού Πυκνότητας (DFT) η οποία έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος VASP που διαθέτει το εργαστήριο έγινε μια άμεση σύγκριση των πειραματικών και των θεωρητικών αποτελεσμάτων. Όπως παρουσιάστηκε πιο πάνω τα υλικά που κατασκευάστηκαν περιέχουν περιοχές οι οποίες είναι στραμμένες κατά 60° ή 120°. Αυτό επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα των φασμάτων ARPES και δυσκολεύει την ανάλυση τους . Αυτό το χαρακτηριστικό της επιφάνειας οδηγεί σε μια πιο περίπλοκη εκδοχή και παραμορφωμένη της πρώτης ζώνης Brillouin, όπως απεικονίζεται και στο παρακάτω σχήμα [Εικόνα 3.3.5-1]. Κατά αυτόν τον τρόπο παρατηρείται μια επικάλυψη των ηλεκτρονιακών ζωνών σε δύο διαφορετικές διαδρομές όπως για παράδειγμα οι διαδρομές ΓΥ και ΓS.



Εικόνα 3.3.5-1 Σχηματική αναπαράσταση της πρώτης ζώνης Brillouin στον ανάστροφο χώρο της δομής 1Τ' που περιλαμβάνει περιοχές στραμμένες κατά 60° και 120°. Τα πορτοκαλί σχήματα προέρχονται από τις στραμμένες περιοχές, τα διακεκομμένα είναι διπλανές ζώνες Brillouin.



Εικόνα 3.3.5-2 Χαρακτηρισμός ARPES ΜοΤε<sub>2</sub>. Ηλεκτρονιακή δομή κατά τη διεύθυνση ΓΥ. Με διακεκομμένη γραμμή συμβολίζεται το επίπεδο Fermi.

Ως συνέπεια αυτού, παίρνομε χαμηλότερης ποιότητας φάσματα ARPES και γίνεται πιό δύσκολη η ανάλυσή τους και η εξαγωγή συμπερασμάτων. Επειδή λοιπόν είναι δύσκολο να βγάλουμε κάποιο συμπέρασμα από την παραπάνω εικόνα ARPES [Εικόνα 3.3.5-3], επιχειρούμε μια περαιτέρω επεξεργασία της εικόνας, κάνοντας δηλαδή μια δεύτερη παράγωγο, ώστε να πάρουμε βελτιωμένο σήμα[Εικόνα 3.3.5-3, 4].



Binding Energy E<sub>b</sub> (eV) -3 0.5 -0.5 0.0 1.0 1.5 k<sub>//</sub> (Å<sup>-1</sup>)

2<sup>nd</sup> derivative and DFT along TX

X

Х, S 🔶 Г

0

-1

-2

→ Γ,S

EF

Εικόνα 3.3.5-3 Χαρακτηρισμός ARPES MoTe<sub>2</sub>. Δεύτερη παράγωγος. Ηλεκτρονιακή δομή στη διεύθυνση ΓΥ και σύγκριση με αποτελέσματα DFT.

Εικόνα 3.3.5-4Χαρακτηρισμός ARPES MoTe<sub>2</sub>. Δεύτερη παράγωγος. Ηλεκτρονιακή δομή στη διεύθυνση ΓΧ και σύγκριση με αποτελέσματα DFT.

Από τα παραπάνω σχήματα παρατηρείται καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των θεωρητικών αποτελεσμάτων με προσομοιώσεις DFT κατά τις διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας στην πρώτη ζώνη Brillouin για την 1Τ' δομή του MoTe2. Μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι για  $k_{\parallel} \sim 1 \text{ Å}^{-1}$  έχουμε επανάληψη της ενεργειακής ζώνης που παρατηρείται στο σημείο  $k_{\parallel} \sim 0$  Å<sup>-1</sup>. Αυτό σηματοδοτεί ότι η ζώνη στο  $k_{\parallel} \sim 1$  Å<sup>-1</sup> αντιστοιχεί σε σημείο Γ από γειτονική ζώνη Brillouin. Επίσης υπάρχει ένδειξη για την ύπαρξη ζωνών αγωγιμότητας κοντά στα σημεία Γ κατά τις διευθύνσεις ΓΧ, πράγμα που προβλέπεται από υπολογισμούς με DFT.

## 4 Συμπεράσματα

Με αυτήν την πειραματική μελέτη του ΜοΤε<sup>2</sup> καταφέραμε όχι μόνο να παρασκευάσουμε το εν λόγω υλικό αλλά και να επιβεβαιώσουμε την ύπαρξή του με τις διαφορετικές τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν. Το ενδιαφέρον είναι ότι πετύχαμε σε θερμοκρασία δωματίου την ορθορομβική φάση που είναι ημιμέταλο Weyl παρά το γεγονός ότι σε αυτή τη θερμοκρασία η πιο σταθερή φάση είναι η μονοκλινική που δεν έχει τοπολογικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα τα συμπεράσματα που μπορούμε να εξάγουμε με σιγουριά είναι ότι πράγματι με τη μέθοδο MBE μπορούμε να κατασκευάσουμε καλής ποιότητας δείγματα χωρίς την ύπαρξη οξειδίων η άλλων ανεπιθύμητων ενώσεων όπως και έδειξε ο χαρακτηρισμός XPS. Η ταυτοποίηση του υλικού επιβεβαιώθηκε με το σύνολο των χαρακτηρισμών. Πρώτα η τεχνική RHEED μας έδειξε μια πλεγματική σταθερά πολύ κοντά στην βιβλιογραφική, ενώ οι εικόνες περίθλασης αντιστοιχούσαν σε καθαρές διδιάστατες επιφάνειες με την πιθανότητα ύπαρξη ειριοχών που είναι στραμμένες κατά 60° ή 120°.

Ο χαρακτηρισμός με STM επιβεβαίωσε την υπόθεση της ύπαρξης στραμμένων περιοχών στο δείγμα με την άμεση παρατήρηση τέτοιας περιοχής στραμμένης κατά 60°. Επίσης πήραμε πληροφορίες για τη μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος αλλά και για τον πιθανό τρόπο με τον οποίο γίνεται η επιταξία και ο σχηματισμός του στρώματος MoTe<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα όπως φάνηκε ο σχηματισμός του στρώματος ξεκινάει από τις βηματικές ατέλειες που υπάρχουν στην επιφάνεια του InAs(111). Αυτές οι βηματικές ατέλειες είναι υπεύθυνες για την πρόσδεση και το σχηματισμό του MoTe<sub>2</sub>.

Από το χαρακτηρισμό με την τεχνική XPS επιβεβαιώσαμε τη χημική αλληλεπίδραση των στοιχείων Μολυβδαινίου και Τελλουρίου προς σχηματισμό MoTe<sub>2</sub>, καθώς παρατηρήθηκε ότι η ενέργεια σύνδεσης και στα δύο στοιχεία συμπίπτει με αυτή της βιβλιογραφίας. Η απουσία οξειδίων και άλλων ανεπιθύμητων στοιχείων επιβεβαιώθηκε επίσης από την τεχνική καθώς δεν παρατηρήθηκε κάποια άλλη κορυφή που να υποδηλώνει την αντίδραση με Οξυγόνο, Άνθρακα κτλ. Ωστόσο η ύπαρξη της κακής στοιχειομετρίας προκύπτει τόσο λόγω της παρόμοιας ηλεκτραρνητικότητας των Mo, Te που ευνοεί τον σχηματισμό δεσμών Mo-Mo, όσο και του μικρού sticking coefficient του Te, που αποτρέπουν την καλή ενσωμάτωση του Te στο δείγμα, αλλά την επικάθιση πλεονάζοντος πάνω στην επιφάνεια. Τέλος η τεχνική ARPES μας έδωσε μια εικόνα για την ηλεκτρονιακή δομή του υλικού που κατασκευάσαμε επιβεβαιώνοντας, ενώ τα αποτελέσματά της ήρθαν σε άμεση σύγκριση με αποτελέσματα από υπολογισμούς DFT δείχνοντας την παρουσία της παραμορφωμένης δομής 1Τ'.

Ωστόσο λόγω της χαμηλής διακριτικής ικανότητας της τεχνικής ARPES σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και της ύπαρξης περιοχών με διαφορετική κατεύθυνση που μειώνουν την επιταξιακή/κρυσταλλική ποιότητα του υλικού, δε μπορούμε να ξεχωρίσουμε με ARPES ποια από τις δύο παραμορφωμένες δομές (κεντροσυμμετρική - μονοκλινική  $P2_1/m$  ή μηκεντροσυμμετρική - ορθορομβική  $Pmn2_1$ ) υπάρχει. Περαιτέρω μελέτη με διαφορετικές τεχνικές χαρακτηρισμού όπως φασματοσκοπία Raman θα μπορούσαν να δώσουν απάντηση σε κάποια ερωτήματα δομικής φύσης, ενώ ηλεκτρικές μετρήσεις θα ήταν ικανές να εξακριβώσουν την ηλεκτρική συμπεριφορά των υλικού, όπως επίσης θα μπορούσαν ενδεχομένως να εξακριβώσουν και μια υπεραγώγιμη φάση η οποία προτείνεται από διάφορες ερευνητικές ομάδες. Ακόμη για την μελέτη των τοπολογικών ιδιοτήτων του MoTe<sub>2</sub>, Fermi Arcs, Weyl Points, χρειάζεται μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα στη μέθοδο ARPES η οποία δεν μπορεί να επιτευχθεί στο εργαστήριο καθώς επίσης και υμένια καλύτερης κρυσταλλικής δομής.

Περισσότερη έρευνα για αυτό το υλικό έχει γίνει από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου, όπου έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερες τεχνικές χαρακτηρισμού οι οποίες επιβεβαιώνουν την ύπαρξη της Td δομής του MoTe<sup>2</sup> σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία το καθιστά ημιμέταλλο Weyl<sup>\*</sup>. Πιό συγκεκριμένα, παρατηρώντας την διάταξη των στρωμάτων (layer stacking) με υψηλής ευκρίνειας STEM διαπιστώσαμε ότι τα επιταξιακά στρώματα είχαν την ενδιαφέρουσα ορθορομβική φάση που είναι ημιμέταλλο Weyl σε θερμοκρασία δωματίου.

<sup>&</sup>lt;sup>\* 10</sup> Tsipas, P. *et al.* Direct Observation at Room Temperature of the Orthorhombic Weyl Semimetal Phase in Thin Epitaxial MoTe <sub>2</sub>. *Adv. Funct. Mater.* 1802084 (2018). doi:10.1002/adfm.201802084

## 5 Βιβλιογραφία

- Kolobov, A. V. & Tominaga, J. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. 239, (Springer International Publishing, 2016).
- 2. Chhowalla, M. *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat. Chem.* **5**, 263 (2013).
- 3. Jean, Y. Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes. (OUP Oxford, 2005).
- Li, W.-F., Fang, C. & van Huis, M. A. Giant spin-orbit splitting of point defect states in monolayer WS2. *Phys. Rev. B* 94, (2016).
- Wilson, J. A. & Yoffe, A. D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Adv. Phys.* 18, 193– 335 (1969).
- Tsoutsou, D. *et al.* Epitaxial 2D MoSe <sub>2</sub> (HfSe <sub>2</sub>) Semiconductor/2D TaSe <sub>2</sub> Metal van der Waals Heterostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 1836–1841 (2016).
- 7. Kim, H.-J., Kang, S.-H., Hamada, I. & Son, Y.-W. Origins of the structural phase transitions in MoTe 2 and WTe 2. *Phys. Rev. B* **95**, (2017).
- 8. Duerloo, K.-A. N., Li, Y. & Reed, E. J. Structural phase transitions in two-dimensional Moand W-dichalcogenide monolayers. *Nat. Commun.* **5**, 4214 (2014).
- Keum, D. H. *et al.* Bandgap opening in few-layered monoclinic MoTe 2. *Nat. Phys.* 11, 482–486 (2015).
- Tsipas, P. *et al.* Direct Observation at Room Temperature of the Orthorhombic Weyl Semimetal Phase in Thin Epitaxial MoTe 2. *Adv. Funct. Mater.* 1802084 (2018). doi:10.1002/adfm.201802084

- 11. Hahn, T. International tables for crystallography. ... Brief teaching edition of volume A, *Space-group symmetry*. (John Wiley, 2014).
- Jiang, J. *et al.* Signature of type-II Weyl semimetal phase in MoTe2. *Nat. Commun.* 8, 13973 (2017).
- Φράγκος, Σ. Μελέτη δομής ενεργειακών ζωνών, διδιάστατων υλικών, με συνδυασμό γωνιακώς εξαρτώμενης φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων (ARPES) και θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας (Density Functional Theory). On electronic band structure of 2D materials, combining angle resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) and density functional theory (DFT) (2017).
- Lezama, I. G. *et al.* Indirect-to-Direct Band Gap Crossover in Few-Layer MoTe 2. *Nano Lett.* 15, 2336–2342 (2015).
- Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically Thin
  \${\mathrm{MoS}}\_{2}\$: A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* 105, 136805 (2010).
- 16. Schaibley, J. R. et al. Valleytronics in 2D materials. Nat. Rev. Mater. 1, 16055 (2016).
- Tsipas, P. *et al.* Massless Dirac Fermions in ZrTe <sub>2</sub> Semimetal Grown on InAs(111) by van der Waals Epitaxy. *ACS Nano* 12, 1696–1703 (2018).
- Aminalragia-Giamini, S. *et al.* Molecular beam epitaxy of thin HfTe <sub>2</sub> semimetal films.
   *2D Mater.* 4, 015001 (2016).
- 19. Tsipas, P. *et al.* Observation of Surface Dirac Cone in High-Quality Ultrathin Epitaxial
  Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> Topological Insulator on AlN(0001) Dielectric. *ACS Nano* 8, 6614–6619 (2014).

- Ma, Y., Kou, L., Li, X., Dai, Y. & Heine, T. Two-dimensional transition metal dichalcogenides with a hexagonal lattice: Room-temperature quantum spin Hall insulators. *Phys. Rev. B* 93, 035442 (2016).
- Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J., Giacometti, V. & Kis, A. Single-layer MoS2 transistors. *Nat. Nanotechnol.* 6, 147–150 (2011).
- Xu, X., Yao, W., Xiao, D. & Heinz, T. F. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. *Nat. Phys.* 10, 343–350 (2014).
- 23. Ma, Y. *et al.* Quantum spin Hall effect and topological phase transition in twodimensional square transition-metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B* **92**, 085427 (2015).
- 24. Bawden, L. *et al.* Spin–valley locking in the normal state of a transition-metal dichalcogenide superconductor. *Nat. Commun.* **7**, 11711 (2016).
- Qian, X., Liu, J., Fu, L. & Li, J. Quantum spin Hall effect in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Science* 346, 1344–1347 (2014).
- 26. Yang, H., Kim, S. W., Chhowalla, M. & Lee, Y. H. Structural and quantum-state phase transition in van der Waals layered materials. *Nat. Phys.* **13**, 931–937 (2017).
- 27. Huang, S.-M. *et al.* A Weyl Fermion semimetal with surface Fermi arcs in the transition metal monopnictide TaAs class. *Nat. Commun.* **6**, (2015).
- Huang, S.-M. *et al.* New type of Weyl semimetal with quadratic double Weyl fermions.
   *Proc. Natl. Acad. Sci.* 113, 1180–1185 (2016).
- 29. Weng, H., Fang, C., Fang, Z., Bernevig, B. A. & Dai, X. Weyl Semimetal Phase in Noncentrosymmetric Transition-Metal Monophosphides. *Phys. Rev. X* 5, 011029 (2015).
- Burkov, A. A. & Balents, L. Weyl Semimetal in a Topological Insulator Multilayer. *Phys. Rev. Lett.* 107, 127205 (2011).

- 31. Soluyanov, A. A. et al. Type-II Weyl semimetals. Nature 527, 495–498 (2015).
- 32. Wang, Z. *et al.* MoTe2: A Type-II Weyl Topological Metal. *Phys. Rev. Lett.* **117,** 056805 (2016).
- 33. Deng, K. *et al.* Experimental observation of topological Fermi arcs in type-II Weyl semimetal MoTe<sub>2</sub>. *Nat. Phys.* **12**, 1105–1110 (2016).
- Huang, L. *et al.* Spectroscopic evidence for a type II Weyl semimetallic state in MoTe2.
   *Nat. Mater.* 15, 1155–1160 (2016).
- Jeon, S. *et al.* Landau quantization and quasiparticle interference in the three-dimensional Dirac semimetal Cd3As2. *Nat. Mater.* 13, 851–856 (2014).
- Xu, N. *et al.* Discovery of Weyl semimetal state violating Lorentz invariance in MoTe2.
   *ArXiv160402116 Cond-Mat* (2016).
- 37. Berger, A. N. *et al.* Temperature-driven topological transition in 1T'-MoTe2. *Npj Quantum Mater.* **3**, (2018).
- Baireuther, P. S., Science & Natuurkunde, L. I. O. On transport properties of Weyl semimetals. *urn:isbn:9789085932925* (2017). Available at: https://openaccess.leidenuniv.nl/handle/1887/48876. (Accessed: 21st July 2018)
- Lüth, H. Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. (Springer International Publishing, 2015). doi:10.1007/978-3-319-10756-1
- 40. Cho, A. Y. & Arthur, J. R. Molecular beam epitaxy. *Prog. Solid State Chem.* **10**, 157–191 (1975).
- 41. McCray, W. P. MBE deserves a place in the history books. *Nat. Nanotechnol.* **2**, 259–261 (2007).
- 42. Herman, M. A., Richter, W. & Sitter, H. *Epitaxy*. **62**, (Springer Berlin Heidelberg, 2004).

43. MBE - Molecular Beam Epitaxy. Available at:

https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/growth/pv

d/. (Accessed: 22nd July 2018)

- 44. Herman, M. A. & Sitter, H. *Molecular Beam Epitaxy*. **7**, (Springer Berlin Heidelberg, 1996).
- 45. Yue, R. Molecular Beam Epitaxy Growth of Transition Metal Dichalcogenides. *PhD Thesis* (2017).
- Hasegawa, S. Reflection High-Energy Electron Diffraction. in *Characterization of Materials* (ed. Kaufmann, E. N.) (John Wiley & Sons, Inc., 2012).
   doi:10.1002/0471266965.com139
- Wang, K. & Smith, A. R. Efficient kinematical simulation of reflection high-energy electron diffraction streak patterns for crystal surfaces. *Comput. Phys. Commun.* 182, 2208–2212 (2011).
- Watts, J. F. & Wolstenholme, J. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES.
  (John Wiley & Sons, Ltd, 2003). doi:10.1002/0470867930
- 49. Chen, C. J. *Introduction to scanning tunneling microscopy*. (Oxford University Press, 2015).
- Comin, R. & Damascelli, A. ARPES: A Probe of Electronic Correlations. in *Strongly Correlated Systems* (eds. Avella, A. & Mancini, F.) 180, 31–71 (Springer Berlin Heidelberg, 2015).
- Duke, C. B. Semiconductor Surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds. *Chem. Rev.* 96, 1237–1260 (1996).

- 52. Mönch, W. {111} Surfaces of Compounds with Zincblende Structure. in *Semiconductor Surfaces and Interfaces* **26**, 255–261 (Springer Berlin Heidelberg, 2001).
- Srivastava, G. P. Theory of semiconductor surface reconstruction. *Rep. Prog. Phys.* 60, 561–613 (1997).
- Taguchi, A. & Kanisawa, K. Stable reconstruction and adsorbates of InAs(111)A surface.
   *Appl. Surf. Sci.* 252, 5263–5266 (2006).
- Bernède, J. C., Amory, C., Assmann, L. & Spiesser, M. X-ray photoelectron spectroscopy study of MoTe2 single crystals and thin films. *Appl. Surf. Sci.* 219, 238–248 (2003).
- Vishwanath, S. *et al.* MBE growth of few-layer 2H-MoTe 2 on 3D substrates. *J. Cryst. Growth* 482, 61–69 (2018).
- 57. Walsh, L. A. *et al.* W Te 2 thin films grown by beam-interrupted molecular beam epitaxy.
  2D Mater. 4, 025044 (2017).
- 58. Ευάγγελος, Γ. Δομές ημιαγωγών-διηλεκτρικών για προηγμένες/μετά CMOS ηλεκτρονικές διατάζεις. (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, 2013).
- 59. Marquez-Velasco, J. Growth of Graphene and Combination with Dielectric Materials for New Electronic Devices. (National and Technical University of Athens, Institute of Nanoscience and Nanotechnology NCSR 'DEMOKRITOS', 2016).
- 60. Hauge Hakon, I. Αδρανοποίηση φορέων επιφάνειας αρσενικούχου Γαλλίου (GaAs) από Αλουμίνιο (Al) και Σελήνιο (Se). (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, 2010).