



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ  
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ  
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ  
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών  
«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

Δομικός και μαγνητο-ηλεκτρικός χαρακτηρισμός  
τοπολογικών λεπτών υμενίων  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της Αλεξάνδρας Πηλίδη

Επιβλέπων: Αθανάσιος Σπηλιώτης

Αθήνα, Απρίλιος, 2021





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ  
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ  
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ  
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

## Δομικός και μαγνητο-ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τοπολογικών λεπτών υμενίων $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της Αλεξάνδρας Πηλίδη

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή στις 27/04/2021.

Τριμελής εξεταστική επιτροπή:

1. Αθανάσιος Σπηλιώτης  
Ειδικός Λειτουργικός Επιστήμονας Β΄  
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»
2. Κωνσταντίνα Κόλλια  
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
3. Καλλιόπη Τροχίδου  
Ερευνήτρια Α΄ Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Αθήνα, Απρίλιος, 2021



## Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», στα πλαίσια της εργασίας μου στο πρόγραμμα «Thin Films with 2D Behavior and Linear Galvanomagnetic Response», το οποίο χρηματοδοτήθηκε από το Air Force Office of Scientific Research, USA. Ολοκληρώνοντας τον κύκλο των μεταπτυχιακών μου σπουδών, επομένως, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην θετική έκβαση αυτής μου της προσπάθειας.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Αθανάσιο Σπηλιώτη, επιβλέποντα της παρούσας εργασίας, που μου έδωσε τη δυνατότητα να εργαστώ πάνω στο συγκεκριμένο αντικείμενο καθώς και για την καλή συνεργασία που είχαμε τα τελευταία χρόνια. Οι συνεχείς συμβουλές και υποδείξεις του όσον αφορά την οργάνωση των πειραματικών διαδικασιών, αλλά και οι αμέτρητες επιστημονικές γνώσεις του στο πεδίο των τοπολογικών μονωτών, αποδείχθηκαν πολύτιμες και με καθοδήγησαν στην ολοκληρωμένη μελέτη του παρόντος θέματος.

Ευχαριστίες, επιπλέον, οφείλω στον κ. Βασίλειο Ψυχάρη για τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X, και στους κ. Κωνσταντίνο Μισιακό και κα. Μαρία-Χριστίνα Σκουλικίδου για τη συνεισφορά τους στις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες κ. Αθανάσιο Τζάνη και κ. Νικόλαο Κουτσοκόστα για τη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών τους σπουδών.

Τις ευχαριστίες μου εκφράζω, επίσης, στον κ. Κωνσταντίνο Παρασκευαΐδη για τις υποδείξεις και τις διορθώσεις που πρότεινε όσον αφορά το κείμενο της παρούσας εργασίας. Επιπλέον, ευχαριστώ όλα τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής για τη συμμετοχή τους και συγκεκριμένα τους κ. Αθανάσιο Σπηλιώτη, κ. Κωνσταντίνα Κόλλια και κα. Καλλιόπη Τροχίδου.

Τέλος, θα ήταν παράλειψη μου να μην αναφερθώ στη διαρκή βοήθεια και υποστήριξη που δέχθηκα από τα άτομα του οικογενειακού μου περιβάλλοντος, χωρίς την οποία δε θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση των σπουδών μου. Τους ευχαριστώ όλους θερμά.



## Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχει σκοπό τη σύνθεση και το δομικό, μορφολογικό και μαγνητο-ηλεκτρικό χαρακτηρισμό λεπτών υμενίων  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Τόσο το βισμούθιο (Bi) όσο και το αντιμόνιο (Sb) είναι μεταλλοειδή στοιχεία της ομάδας 15 του περιοδικού πίνακα και εμφανίζουν ημιμεταλλική συμπεριφορά ως προς την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα. Στο στοιχειακό Bi οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας έχουν μικρή επικάλυψη, και συγκεκριμένα 38 meV στους 77 K,<sup>1</sup> με αποτέλεσμα να αλλάζουν σημαντικά οι ιδιότητές του όταν προστίθενται στοιχεία όπως το Sb. Τα κράματα  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  εμφανίζουν έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς αποτελούν τους πρώτους τοπολογικούς μονωτές που είχαν ανακαλυφθεί και διαπιστωθεί πειραματικά μέσω της χαρτογράφησης των ασυνήθιστων επιφανειακών καταστάσεων τους με την τεχνική ARPES (Angle-resolved photoemission spectroscopy).<sup>2</sup>

Με στόχο την μελέτη των κραμάτων αυτών παρασκευάστηκε μια σειρά δειγμάτων, λεπτών υμενίων, με διαφορετικές συγκεντρώσεις Sb. Τα λεπτά υμένια συντέθηκαν με την τεχνική της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής (magnetron sputtering) επάνω σε υποστρώματα Si με προσανατολισμό (111). Η σύνθεση επιτεύχθηκε με δέκα εναλλασσόμενες εναποθέσεις Bi και Sb σε θερμοκρασία δωματίου. Στα δείγματα πραγματοποιήθηκε *ex situ* ανόπτηση (annealing) στους 80 °C με αποτέλεσμα να αναμιγνύονται τα επιμέρους στρώματα και κατά συνέπεια να σχηματίζεται το κράμα  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , όπου  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$  και 1.

Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν δομικά με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-X, όπου διαπιστώθηκε η κρυστάλλωση του Bi στο ρομβοεδρικό σύστημα. Το Sb βρέθηκε ότι κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα, όταν περιέχεται σε κράματα Bi, αλλά και στο εξαγωνικό για την περίπτωση του λεπτού υμενίου καθαρού Sb. Επιπλέον, για τα δείγματα πραγματοποιήθηκε μορφολογικός χαρακτηρισμός με τις μεθόδους μικροσκοπίας ατομικής δύναμης και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Οι αντίστοιχες μετρήσεις κατέδειξαν τη μείωση της επιφανειακής τραχύτητας, με αύξηση του ποσοστού νόθευσης, ως αποτέλεσμα της μείωσης του πλήθους και του μεγέθους των δομών τύπου νησίδων, που αναπτύσσονται σύμφωνα με το μηχανισμό Stranski-Krastanov, κατά την εναπόθεση Bi.

Τελικώς, για τα δείγματα κραμάτων πραγματοποιήθηκε μαγνητο-ηλεκτρικός χαρακτηρισμός με μέτρηση της διαμήκουσ αντίστασης,  $R_{xx}$ , και της αντίστασης Hall,  $R_{xy}$ , για μαγνητικά πεδία εντάσεως έως και 7 T και θερμοκρασίες από 7 K έως 100 K. Με βάση τις μετρήσεις αυτές επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του φαινομένου ασθενούς απεντοπισμού στους 7 K για το οποίο πραγματοποιείται προσαρμογή στην εξίσωση Hikami-Larkin-Nagaoka. Ακόμη, από τις μετρήσεις αντίστασης Hall

προκύπτει ότι τα δείγματα εμφανίζουν γραμμική απόκριση με αρνητική κλίση, οπότε οι κυρίαρχοι φορείς αγωγιμότητας είναι τα ηλεκτρόνια. Από τις μετρήσεις  $R_{xy}$  υπολογίζεται η επιφανειακή πυκνότητα φορέων. Η νόθευση με Sb οδηγεί σε αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας των ηλεκτρονίων οπότε συμπεραίνεται ότι το Sb δρα σαν δότης ηλεκτρονίων.

## Abstract

The present master thesis deals with the fabrication and structural, morphological and magneto-transport characterization of thin films of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Both bismuth (Bi) and antimony (Sb) are metalloid elements of the group 15 of the periodic table and show semimetal behavior in terms of their electrical conductivity. In elemental Bi the valence and conduction bands exhibit a small overlap, in particular equal to 38 meV at 77 K,<sup>1</sup> and consequently its properties change dramatically when elements such Sb are added to form alloys.  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys are systems of great research interest since these systems were the first topological insulators to be discovered and experimentally realized through mapping of their distinct surface states by ARPES (Angle-resolved photoemission spectroscopy) experiments.<sup>2</sup>

With the aim to examine these alloys, a series of thin film samples with different Sb compositions was prepared. The thin films were fabricated by the magnetron sputtering technique onto Si(111) substrates. The fabrication of the samples was achieved by ten alternating depositions of Bi and Sb at room temperature. Subsequently, the samples were *ex situ* annealed at 80 °C and as a result the distinct layers were mixed leading to the formation of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys, with  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$  and 1.

The samples were structurally characterized by X-ray diffraction that revealed the crystallization of Bi according to the rhombohedral crystal system. As it was shown, Sb also crystallizes in the rhombohedral system, in case it is alloyed with Bi, but also in the hexagonal lattice as for the thin film of pure Sb. In addition, the samples were morphologically characterized by means of atomic force microscopy and scanning electron microscopy. The corresponding measurements revealed a decrease in the surface roughness, with increasing Sb concentration, as a result of the decrease in the number and the size of island-like structures that form, due to the Stranski-Krastanov growth mode, during Bi deposition.

Finally, for the alloyed samples magneto-transport characterization was carried out with measurements of longitudinal resistance,  $R_{xx}$ , and Hall resistance,  $R_{xy}$ , for magnetic fields up to 7 T and for temperatures ranging from 7 K to 100 K. The measurements revealed the existence of weak antilocalization effect at 7 K, and the corresponding data were fitted to the Hikami-Larkin-Nagaoka equation. Also, the Hall resistance measurements showed a linear response to magnetic field with negative slope, indicating that the dominant charge carriers are electrons. The surface charge carriers' density was extracted from the  $R_{xy}$  data. Doping with Sb leads to an increase of the electrons' surface density, and thus it can be assumed that Sb acts an electron donor.



## Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό Μέρος.....	1
1.1 Περί τοπολογικών μονωτών .....	1
1.1.1 Εισαγωγή στους τοπολογικούς μονωτές.....	1
1.1.2 Αναζήτηση Τρισδιάστατων τοπολογικών μονωτών .....	3
1.1.3 Το $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ως τρισδιάστατος τοπολογικός μονωτής.....	5
1.1 Φαινόμενα Μαγνητο-μεταφοράς.....	10
1.1.1 Μαγνητοαντίσταση.....	10
1.1.2 Φαινόμενο Hall.....	14
1.1.3 Φαινόμενα Ασθενούς Εντοπισμού και Απεντοπισμού .....	16
Κεφάλαιο 2. Πειραματικές Τεχνικές .....	19
2.1 Μαγνητικά Υποβοηθούμενη Καθοδική Ιοντοβολή .....	19
2.2 Περίθλαση Ακτίνων-Χ.....	22
2.2.1 Παραγωγή Ακτίνων-Χ.....	22
2.2.2 Περίθλαση Ακτίνων-Χ και Νόμος του Bragg.....	23
2.2.3 Διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ.....	25
2.3 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης.....	26
2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	27
2.5 Μαγνητο-ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός.....	31
Κεφάλαιο 3. Σύνθεση, δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός .....	33
3.1 Σύνθεση λεπτών υμενίων $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ .....	33
3.2 Δομικός Χαρακτηρισμός .....	35
3.2.1 Αποτελέσματα XRD .....	35
3.2.2 Ανάλυση Αποτελεσμάτων XRD .....	39
3.3 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός.....	44

3.3.1 Ατομική Μικροσκοπία Δύναμης.....	44
3.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	52
Κεφάλαιο 4. Μαγνητο-ηλεκτρικός χαρακτηρισμός.....	59
4.1 Μαγνητοαντίσταση .....	59
4.2 Αντίσταση Hall .....	64
Κεφάλαιο 5. Σύνοψη και συμπεράσματα .....	71
Βιβλιογραφία .....	73

---

## Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό Μέρος

---

### 1.1 Περί τοπολογικών μονωτών

#### 1.1.1 Εισαγωγή στους τοπολογικούς μονωτές

Οι τοπολογικοί μονωτές αποτελούν μια νέα κατηγορία υλικών, η οποία έχει προσελκύσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια στο πεδίο της φυσικής συμπτυκνωμένης ύλης, τόσο για τη θεμελιώδη σημασία τους όσο και για τις πιθανές εφαρμογές που μπορούν να έχουν στην τεχνολογία του μέλλοντος. Η βασική τους ιδιότητα, η οποία τους διακρίνει από τα κοινά υλικά, είναι η δυνατότητα τους να συμπεριφέρονται σαν μονωτές στο εσωτερικό τους αλλά ταυτόχρονα να είναι αγώγιμοι κατά μήκος των ορίων τους (για παράδειγμα, στα άκρα τους για συστήματα δύο διαστάσεων και στις επιφάνειές τους για τριδιάστατα συστήματα), λόγω των τοπολογικά μη αναπόφευκτων οριακών καταστάσεών τους. Η ύπαρξη των μεταλλικών οριακών καταστάσεων είναι ιδιαίτερα ισχυρή καθώς αυτές προστατεύονται από τοπολογική αμεταβλητότητα.

Η ιδιότητα αυτή βρίσκεται σε οξεία αντίθεση με την υπάρχουσα γνώση, τόσο για τους τυπικούς μονωτές όσο και για τα απλά μέταλλα. Εντούτοις, παρόμοια φαινόμενα είχαν παρατηρηθεί και είναι ευρέως γνωστά από το 1980 με την ανακάλυψη του κβαντικού φαινομένου Hall.<sup>3</sup> Σύμφωνα με το κβαντικό φαινόμενο Hall, τα ηλεκτρόνια ενός διδιάστατου (2D) υλικού εξαναγκάζονται στο να αλλάξουν την κβαντική τους κατάσταση σε κάποια άλλη, το αποκαλούμενο ενεργειακό επίπεδο Landau, όταν υπόκεινται σε ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Τα σχεδόν ελεύθερα ηλεκτρόνια του υλικού διαγράφουν κυκλικές τροχιές λόγω της επίδρασης της δύναμης Lorentz από το μαγνητικό πεδίο. Είναι ευνόητο ότι, στο εσωτερικό του υλικού, αυτού του είδους η πλήρης κυκλική κίνηση θα οδηγούσε απλώς σε εντοπισμό των ηλεκτρονίων, με συνέπεια τη μονωτική συμπεριφορά. Κατά μήκος των άκρων του διδιάστατου συστήματος, όμως, η κυκλική κίνηση των ηλεκτρονίων που οφείλεται στην παρουσία μαγνητικού πεδίου δε μπορεί να πραγματοποιηθεί, λόγω της παρουσίας του άκρου, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να μετακινούνται σχηματίζοντας μια κατάσταση άκρου (edge state). Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε τέτοιες καταστάσεις δύνανται να προσπερνούν έξυπνα τυχόν ατέλειες του υλικού, λόγω απουσίας της οπισθοσκέδασης. Όπως προκύπτει, το ρεύμα από μια τέτοια κίνηση ηλεκτρονίων είναι δίχως απώλειες και η αγωγιμότητα εί-

να κβαντισμένη σε μονάδες  $e^2/h$ , με κβαντικό αριθμό που αναφέρεται στις καταστάσεις των άκρων. Τέτοιες κβαντικές καταστάσεις και φυσικά φαινόμενα εμφανίζουν έντονο ενδιαφέρον καθώς επηρεάζουν ολόκληρο το πεδίο της φυσικής συμπεκνωμένης ύλης. Αυτές οι καταστάσεις αποτελούν νέα κατάσταση της κβαντικής ύλης και πρέπει να χαρακτηρίζονται από την τοπολογία των αντίστοιχων κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων. Ένας χαρακτηριστικός τοπολογικός αριθμός μπορεί να εκτιμηθεί από τον τύπο των D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale και M. Den Nijs.<sup>4</sup> Ο αριθμός αυτός καλείται αριθμός TKNN ή εναλλακτικά πρώτος αριθμός του Chern. Αυτός ο τοπολογικός αριθμός έχει άμεση φυσική σημασία και μπορεί να παρατηρηθεί πειραματικά επειδή είναι ίδιος με τον αριθμό των καταστάσεων στα άκρα ή με τον κβαντικό αριθμό της αγωγιμότητας Hall.

Προφανώς, για την ύπαρξη του κβαντικού φαινομένου Hall απαιτείται ισχυρό μαγνητικό πεδίο και χαμηλές θερμοκρασίες. Το 1988, ο F. D. M. Haldane πρότεινε ένα καινοτόμο μοντέλο για την παρατήρηση των κβαντικών καταστάσεων Hall στα υλικά στερεάς κατάστασης, χωρίς τη θεώρηση των επιπέδων Landau.<sup>5</sup> Το μοντέλο του βασίζεται σε πλέγματα με δομή κυψελών (honeycomb) τύπου γραφενίου τα οποία έχουν δύο υποπλέγματα. Αν ίσες και αντίθετες μαγνητικές ροές μπορούν να περάσουν από τα δύο υποπλέγματα, αντίστοιχα, τα ηλεκτρόνια που διαπηδούν κατ'ελάχιστο στον πλησιέστερο «γείτονα» εντός ενός τέτοιου πλέγματος θα βρίσκονται σε μια κβαντική κατάσταση παρόμοια με αυτή της κβαντικής κατάστασης Hall. Τα πιθανά υλικά για την παρατήρηση της υπόθεσης του Haldane ερευνώνται εντατικά έως σήμερα. Το 2005, οι C. L. Kane και E. J. Mele έκαναν ένα μεγάλο βήμα για να προσεγγίσουν το όραμα του Haldane.<sup>6,7</sup> Έδειξαν ότι η σύζευξη σπιν-τροχιακής στροφορμής, η οποία είναι εγγενής σε οποιοδήποτε υλικό, μπορεί αποτελεσματικά να τελέσει το ρόλο του υποτιθέμενου μαγνητικού πεδίου στο μοντέλο πλέγματος του Haldane. Αντίθετα με την κβαντική κατάσταση Hall, όμως, η συμμετρία αντιστροφής στο χρόνο διατηρείται στην περίπτωση αυτή. Όπως έδειξαν οι C.L. Kane και E. J. Mele, τα ηλεκτρόνια ενός τέτοιου μοντέλου γραφενίου βρίσκονται σε μια άλλη κβαντική κατάσταση και χαρακτηρίζονται από έναν άλλον αριθμό τοπολογικής αμεταβλητότητας  $Z_2$ , ο οποίος καθορίζεται από την τοπολογία των κυματοσυναρτήσεων που περιγράφουν την κατάσταση. Τα ηλεκτρόνια σε αυτή την κατάσταση συμπεριφέρονται όπως στο κβαντικό φαινόμενο Hall, δηλαδή είναι εντοπισμένα στο εσωτερικό του υλικού (μονωτική συμπεριφορά) αλλά κινούνται και κατά μήκος των άκρων τους (αγώγιμη συμπεριφορά). Οι μονωτές που περιέχουν αυτού του είδους τις κβαντικές καταστάσεις κατονομάστηκαν «τοπολογικοί μονωτές» από τους J. Moore και L. Balents.<sup>8</sup> Με βάση την εικόνα του μη αλληλεπιδρώντος μονήρους σωματιδίου στο εσωτερικό των τοπολογικών μονωτών, οι κατελιμμένες ενεργειακές ζώνες είναι πλήρως διαχωρισμένες από τις κενές ενεργειακές ζώνες ενός ενεργειακού χάσματος στο επίπεδο Fermi. Λόγω της αντιστροφής των ζωνών, οι κατελιμμένες καταστάσεις είναι τοπολογικά μη-τετριμμένες, και συνεισφέρουν σε μη μηδενικό  $Z_2$  ακέραιο αριθμό. Εάν υπάρχουν άκρα ή επιφάνειες που σχηματίζονται μεταξύ δύο μονωτών με διαφορετι-

κούς αριθμούς  $Z_2$ , τότε πρέπει να εμφανιστούν στα άκρα αγωγίμες καταστάσεις. Οι μονωτές των οποίων οι ζώνες έχουν αντιστραφεί είναι, συνεπώς, πολύ διαφορετικοί από τους τυπικούς μονωτές ή το κενό. Σε σχέση με το κβαντικό φαινόμενο Hall, οι 2D τοπολογικοί μονωτές έχουν τουλάχιστον δύο καταστάσεις άκρων για κάθε άκρο, λόγω της συμμετρίας αντιστροφής στο χρόνο. Τα ηλεκτρόνια των δύο καταστάσεων έχουν αντίθετα σπιν και κινούνται σε αντίθετες διευθύνσεις. Αυτό είναι ακριβώς το κβαντισμένο φαινόμενο σπιν Hall<sup>9</sup> και γι' αυτό οι 2D τοπολογικοί μονωτές καλούνται επίσης και κβαντικοί σπιν Hall μονωτές.

Αν και το γραφένιο προβλέπεται ότι είναι ένα πρότυπο 2D τοπολογικού μονωτή, οι Y. Yao *et al.* έδειξαν ότι η σύζευξη σπιν-τροχιάς στο γραφένιο είναι αμελητέα μικρή με αποτέλεσμα το ενεργειακό χάσμα των δύο μονωτικών καταστάσεων του κύριου όγκου να είναι μικρό για να παρατηρηθεί το κβαντικό φαινόμενο σπιν Hall.<sup>10</sup> Το 2006, οι B. A. Bernevig, T. A. Hughes και S. C. Zhang προέβλεψαν θεωρητικά ότι ένα κβαντικό πηγάδι HgTe μπορεί να μετατραπεί σε τοπολογικά μονωτική φάση και οι καταστάσεις των άκρων μπορούν να δώσουν κβαντικό σπιν Hall φαινόμενο.<sup>11</sup> Επίσης, καθιέρωσαν ένα διαισθητικό μοντέλο Χαμιλτονιανής για να περιγράψουν τη μετάπτωση τοπολογικής φάσης που οφείλεται στην «αντιστροφή ζωνών». Σύντομα, το 2007, το κβαντικό φαινόμενο σπιν Hall παρατηρήθηκε πειραματικά σε κβαντικό πηγάδι HgTe, όπως ήταν αναμενόμενο, από τους M. König *et al.*<sup>12</sup> Μια εκτενής μελέτη μέσω του μοντέλου ισχυρής σύζευξης για το HgTe έγινε επίσης από τους X. Dai *et al.*<sup>13</sup> Πρόσφατα, οι C. C. Liu *et al.* πρότειναν ότι το Πυριτένιο<sup>14</sup> με δομή λεπτού λυγισμένου φύλλου και ενισχυμένη σύζευξη σπιν-τροχιάς μπορεί να δείξει ανιχνεύσιμο κβαντικό φαινόμενο σπιν Hall, το οποίο μπορεί να είναι κατάλληλο για εφαρμογές σε συσκευές σπιντρονικής, δεδομένου ότι είναι συμβατό και με τη παρούσα βασισμένη στο πυρίτιο βιομηχανία μικροηλεκτρονικής.

### 1.1.2 Αναζήτηση Τρισδιάστατων τοπολογικών μονωτών

Την ίδια περίπου χρονική περίοδο το 2006, οι L. Fu *et al.*,<sup>15</sup> J. Moore *et al.*,<sup>8</sup> καθώς και ο R. Roy<sup>16</sup> επέκτειναν την έννοια των τοπολογικών μονωτών στα τριδιάστατα (3D) υλικά. Όπως και το 2D HgTe κβαντικό πηγάδι, το 3D κράμα  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  είχε προβλεφθεί αρχικά μέσω θεωρητικών υπολογισμών<sup>15,17,18</sup> ότι έχει τοπολογικά μη-τετριμμένη αγωγή επιφανειακή κατάσταση, η οποία εξαρτάται από την τιμή του  $x$ . Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε έπειτα μέσω πειραματικών αποτελεσμάτων.<sup>19</sup> Εντούτοις, για το υλικό αυτό η τοπολογικά προστατευμένη επιφανειακή κατάσταση είναι περίπλοκη και το ενεργειακό χάσμα στις καταστάσεις του κύριου όγκου σχετικά μικρό για πιθανή εφαρμογή. Μια σημαντική ανακάλυψη για τους 3D τοπολογικούς μονωτές αποτελεί η τοπολογική συμπεριφορά των τετραδυμίτων ημιαγωγών  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  και  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , για τους οποίους υπήρξε θεωρητική πρόβλεψη μέσω θεωρητικών υπολογισμών<sup>20</sup> και έπειτα πειραματική επιβεβαίωση.<sup>21,22</sup> Η νέα αυτή οικογένεια 3D τοπολογικών μονωτών διαθέτει επιφανειακές καταστάσεις σε σχήμα κώνου Dirac, και ενεργειακό χάσμα στις καταστάσεις του κύριου όγκου περίπου 0.3 eV, γεγονός που απλοποιεί την περαιτέρω μελέτη των επιφανειακών καταστάσεων και υπόσχεται πι-

θανές εφαρμογές ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου.<sup>23</sup> Έπειτα από αυτά έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για να βρεθούν και άλλοι 3D τοπολογικοί μονωτές. Οι B. Yan *et al.*<sup>24</sup> και K. Kuroda *et al.*<sup>25</sup> είχαν ανεξάρτητα προβλέψει ότι ενώσεις III-V-VI<sub>2</sub>, τριαδικά χαλκονίδια βασισμένα στο TI, μπορεί να είναι 3D τοπολογικοί μονωτές, ενώ μεταγενέστερη πειραματική έρευνα από τους T. Sato *et al.*<sup>26</sup> και K. Kuroda *et al.*<sup>27</sup> επιβεβαίωσε τις προβλέψεις αυτές. Άλλες ενώσεις, όπως τριαδικές ημι-Heusler ενώσεις,<sup>28,29,30</sup> ενώσεις χαλκοπυριτίου<sup>31</sup> και υλικά με δομή αντιπεροσβκίτη,<sup>32</sup> όπως και ενώσεις με πλέγμα κηρήθρας,<sup>33</sup> έχει προβλεφθεί ότι αποτελούν 3D τοπολογικούς μονωτές με ή χωρίς επιπλέον μονοαξονική τάση (uniaxial strain). Πρόσφατα, άλλος ένας δυαδικός τοπολογικός μονωτής, το Ag<sub>2</sub>Te, έχει προταθεί από τον W. Zhang *et al.*,<sup>34</sup> ο οποίος εμφανίζει έντονα ανισοτροπική επιφανειακή κατάσταση σε σχήμα κώνου Dirac, σε σχέση με άλλα γνωστά παραδείγματα. Συνεπώς, υπάρχει μια πληθώρα υλικών με μη-τετριμμένες τοπολογικές καταστάσεις. Τα υλικά αυτά αποτελούν τη βάση για τη μελέτη διαφόρων φυσικών ιδιοτήτων των επιφανειακών καταστάσεων, όπως και πιθανών εφαρμογών. Θεωρητικές προβλέψεις που βασίζονται σε υπολογισμούς επί των αρχών έχουν συνεισφέρει ουσιαστικά στην αναζήτηση για νέους τοπολογικούς μονωτές, γεγονός που επιταχύνει τη μελέτη αυτού του πεδίου σημαντικά.

Η ιδιότητα που διακρίνει τους τοπολογικούς μονωτές είναι η τοπολογικά προστατευμένη επιφανειακή κατάσταση, για την οποία ισχύει το κλειδίωμα των διευθύνσεων σπιν-ορμής, και μια  $\pi$  φάση Berry που αποκτούν οι κυματοσυναρτήσεις που περικλείουν τον κώνο Dirac. Η γωνιακώς εξαρτώμενη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (Angle-resolved photoemission spectroscopy: ARPES) είναι η πιο κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται για άμεση διάκριση των επιφανειακών καταστάσεων.<sup>19,21,22,26,27</sup> Για να ανιχνευθεί η χειραλική υφή σπιν της επιφανειακής κατάστασης, καθώς και η  $\pi$  φάση Berry, μια χρήσιμη τεχνική είναι επίσης η σπιν εξαρτώμενη ARPES, η οποία εφαρμόστηκε πρώτα στα κράματα Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub><sup>35</sup> και έπειτα στις ενώσεις Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,<sup>36</sup> Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub><sup>37,38</sup> και TlBiSe<sub>2</sub>.<sup>37</sup> Όταν οι επιφανειακές καταστάσεις είναι κοντά στις καταστάσεις του κύριου όγκου, ξεκινούν να παραμορφώνονται από τον κυκλοειδή κώνο Dirac και ακολουθούν την κρυσταλλική συμμετρία του εσωτερικού. Η υφή του σπιν θα τροποποιηθεί επίσης. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί με πειράματα ARPES ή σπιν-εξαρτώμενης ARPES για το Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>,<sup>22,37,38,39</sup> όπου το επίπεδο Fermi συστηματικά τροποποιείται από νόθευση με φορείς φορτίου. Το φαινόμενο αυτό έχει ερμηνευτεί ικανοποιητικά μέσω ενός αποτελεσματικού μοντέλου<sup>40</sup> ενώ έχει αναπαραχθεί και από υπολογισμούς πρώτων αρχών.<sup>18,34,41</sup>

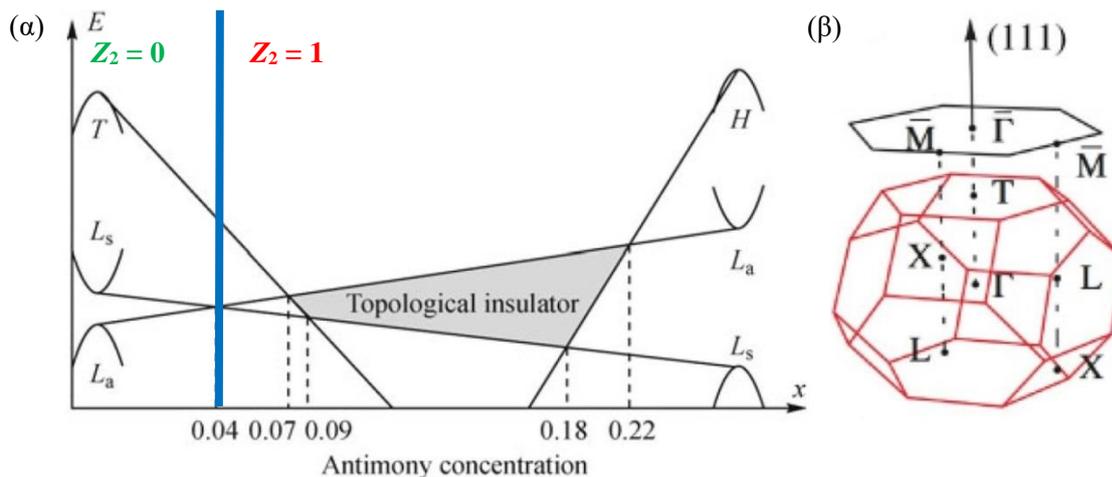
Η αγώγιμη επιφανειακή κατάσταση με κλειδωμένες τις διευθύνσεις σπιν και ορμής προβλέπεται ότι διαθέτει ένα σημαντικό χαρακτηριστικό. Τα αγώγιμα ηλεκτρόνια φαίνεται ότι δε μπορούν να οπισθοσκεδαστούν ή να εντοπιστούν από μη μαγνητικά (συμμετρικά ως προς την αντιστροφή στο χρόνο) δυναμικά σκέδασης. Μια απόδειξη αυτής της ιδιότητας προκύπτει από μετρήσεις προτύπων συμβολής στην επιφάνεια ενός τοπολογικού μονωτή μέσω φασματοσκοπίας σάρωσης σήραγγας. Οι T. Zhang *et al.*<sup>42</sup> επιβεβαίωσαν ότι η οπισθοσκέδαση στις επιφανειακές κατα-

στάσεις απαγορεύεται στην επιφάνεια (111) του  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  που έχει γίνει νόθευση με Ag (μη μαγνητικό). Οι P. Roushan *et al.*<sup>43</sup> έδειξαν ότι η ατομική διαταραχή στο  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  δε προκαλεί οπισθοσκέδαση των επιφανειακών καταστάσεων. Από την άλλη μεριά οι Y. Okada *et al.*<sup>44</sup> έδειξαν ότι μαγνητικές ατέλειες όπως στην περίπτωση που έχει γίνει νόθευση του  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  με Fe αίρουν τη συμμετρία αντιστροφής στο χρόνο με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η οπισθοσκέδαση. Παρόλα αυτά, οι άμεσες μετρήσεις μεταφοράς των επιφανειακά αγωγίμων καταστάσεων παρεμποδίζονται, καθώς η υπολειπόμενη αγωγιμότητα του κύριου όγκου λόγω των ατελειών στο δείγμα μπορεί πολύ εύκολα να προσπεράσει την επιφανειακή συνεισφορά. Οι H. Peng *et al.*<sup>45</sup> κατάφεραν να προσπεράσουν αυτό το πρόβλημα συνθέτοντας νανοταινίες  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , οι οποίες έχουν μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας/όγκου. Παρατήρησαν συμβολή Aharonov-Bohm για τα ρεύματα αγωγιμότητας, μέσω της επιφάνειας της νανοταινίας τοπολογικού μονωτή. Οι J. Chen *et al.*<sup>46</sup> κατάφεραν να αναπτύξουν  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  σε υπόστρωμα  $\text{SrTiO}_3$ , το οποίο επιδέχεται μεγάλης ρύθμισης στη συγκέντρωση φορέων μέσω εφαρμογής τάσης πύλης (back gating). Παρατήρησαν φαινόμενα ασθενούς απεντοπισμού (Weak anti-localization: WAL) στις μετρήσεις μαγνητοαντίστασης, τα οποία πηγάζουν από την πφάση Berry που αποκτούν τα επιφανειακά ηλεκτρόνια που περιστρέφονται στον κώνο Dirac. Επίσης, οι H.-T. He *et al.*<sup>47</sup> έδειξαν ότι οι μη μαγνητικές ατέλειες δεν επηρεάζουν το φαινόμενο WAL, ενώ οι μαγνητικές καταστέλλουν το φαινόμενο αυτό στο  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Ένα παρόμοιο πείραμα πραγματοποιήθηκε από τους M. Liu *et al.*<sup>48</sup> σε  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  που έχει γίνει νόθευση με Cr. Η άμεση, όμως, απόδειξη ότι οι επιφανειακές καταστάσεις δεν επηρεάζονται από μη μαγνητικές ατέλειες του πλέγματος δόθηκε από τους J. Seo *et al.*<sup>49</sup> στην επιφάνεια Sb, όπου παρατήρησαν ότι οι τοπολογικές επιφανειακές καταστάσεις μπορούν να προσπεράσουν τα ατομικά εμπόδια αντί να ανακλαστούν<sup>50</sup> ή να απορροφηθούν όπως στην περίπτωση των κοινών μετάλλων.

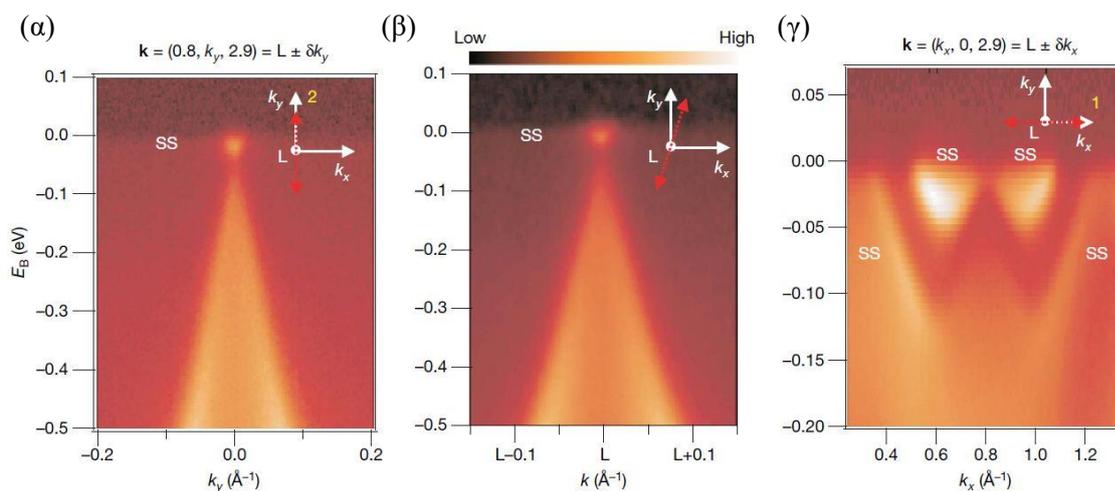
### 1.1.3 Το $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ως τρισδιάστατος τοπολογικός μονωτής

Τα κράματα  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ήταν τα πρώτα υλικά που προτάθηκαν για 3D τοπολογικοί μονωτές και συγκεκριμένα για συγκεντρώσεις Sb,  $x$ ,  $0.07 < x < 0.22$ .<sup>51</sup> Στο Σχήμα 1.1 συνοψίζεται η μεταβολή της δομής ζωνών για το  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  ως συνάρτηση της συγκέντρωσης Sb,  $x$ . Το καθαρό Bi είναι ημιμέταλλο και διαθέτει ισχυρή σύζευξη σπιν-τροχιάς, με αποτέλεσμα η επικάλυψη των ζωνών γύρω από τα σημεία  $L$  και  $T$  να οδηγεί στην ταυτόχρονη ύπαρξη ηλεκτρονίων και οπών στο επίπεδο της ενέργειας Fermi (αριστερός άξονας του Σχήματος 1.1). Η υποκατάσταση του Bi από Sb έχει ως αποτέλεσμα τα σημεία  $T$  και  $L_s$  να μεταβαίνουν σε χαμηλότερη ενέργεια ενώ το σημείο  $L_a$  σε υψηλότερη ενέργεια. Συνεπώς, το ενεργειακό χάσμα του εσωτερικού μεταξύ των σημείων  $L$  ελαττώνεται και, τελικώς, εξαφανίζεται όταν η συγκέντρωση Sb γίνει  $x = 0.04$ , γεγονός που συνεπάγεται αλλαγή της τιμής του  $Z_2$  από 0 σε 1. Επιπλέον, η νόθευση με Sb κάνει το ενεργειακό χάσμα αρνητικό αλλά η ημιμεταλλική συμπεριφορά του εσωτερικού παραμένει εφόσον η ζώνη  $T$  βρίσκεται ακόμη υψηλότερα των ζωνών  $L$ . Όταν η συγκέντρωση Sb γίνει  $x \geq 0.07$ , η ζώνη  $T$  μεταπίπτει χαμηλότερα ενεργειακά από την  $L_s$  και έτσι το σύστημα μετατρέπεται σε ημιαγωγό με ανεστραμμένο

ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών  $L_s$  και  $L_a$ . Η ημιαγώγιμη κατάσταση παραμένει έως και για συγκέντρωση Sb  $x \approx 0.22$ , όπου μια άλλη ζώνη γύρω από το σημείο  $H$  διασχίζει την  $L_s$ , οπότε το σύστημα μετατρέπεται ξανά σε ημιμέταλλο. Λόγω των ανεστραμμένων ζωνών δομής επειδή επάγεται άνοιγμα του ενεργειακού χάσματος στο εσωτερικό, το  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  προβλέφθηκε ότι θα είναι ισχυρός τοπολογικός μονωτής στην ημιαγώγιμη περιοχή ( $0.07 < x < 0.22$ ) με περιττό αριθμό τομών του επιπέδου Fermi στην επιφανειακή κατάσταση μεταξύ των δύο χρονικώς αμετάβλητων σημείων  $\Gamma$  και  $M$ .



Σχήμα 1.1: (α) Σχηματική αναπαράσταση της δομής ζωνών για το σύστημα  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης Sb,  $x$ .<sup>52</sup> Για  $x < 0.04$  το σύστημα χαρακτηρίζεται από  $Z_2 = 0$  ενώ για  $x > 0.04$  το σύστημα χαρακτηρίζεται από  $Z_2 = 1$ . Εντός της γκριζας περιοχής το υλικό συμπεριφέρεται ως τοπολογικός μονωτής. (β) 3D αναπαράσταση της ζώνης Brillouin του  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  με ρομβοεδρική δομή και προβολή της επιφάνειας της ζώνης Brillouin στο επίπεδο  $(111)$ .<sup>53</sup>

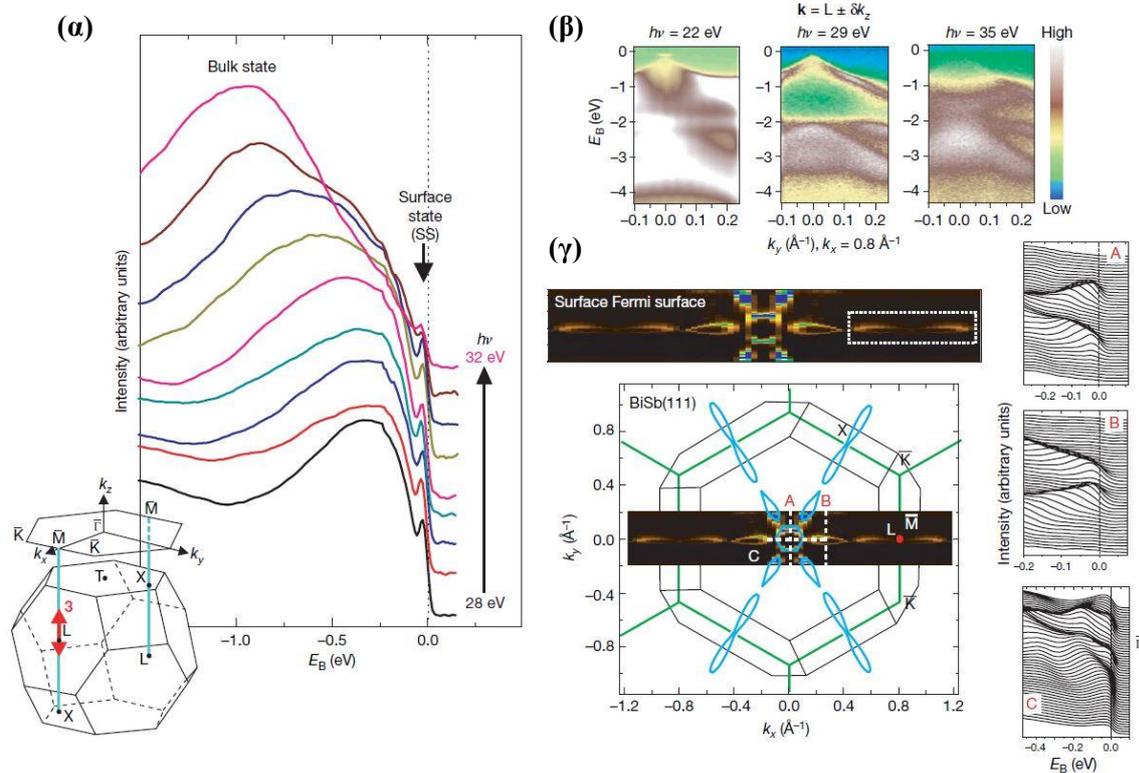


Σχήμα 1.2: Διασπορά τύπου Dirac κοντά στο σημείο  $L$  της ζώνης Brillouin του κύριου όγκου. Αποτόπωμα χαρτογράφησης έντασης ARPES για το  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  κατά μήκος τριών τομών στον  $k$ -χώρο διαμέσου του σημείου  $L$  της ζώνης Brillouin κύριου όγκου. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται έχουν προκύψει από την τρίτη ζώνη Brillouin με  $L_z = 2.9 \text{ \AA}^{-1}$  και ενέργεια φωτονίου 29 eV. Οι τομές είναι (α) κατά τη διεύθυνση  $k_y$ , (β) κατά διεύθυνση περιστρεμμένη κατά  $10^\circ$  από τη διεύθυνση  $k_y$ , και (γ) κατά τη διεύθυνση  $k_x$ . Με  $\delta$  συμβολίζεται η αλλαγή κατά μήκος μιας δεδομένης  $k$ -διεύθυνσης. Για κάθε τομή φαίνεται μια σχήματος  $\Lambda$  ζώνη κύριου όγκου της οποίας το άκρο βρίσκεται κάτω από την ενέργεια Fermi,  $E_F$ , σηματοδοτώντας την ύπαρξη ενεργειακού χάσματος στη ζώνη κύριου όγκου. Οι επιφανειακές καταστάσεις συμβολίζονται με SS.<sup>19</sup>

Τα πειράματα ARPES πραγματοποιήθηκαν σύντομα<sup>19</sup>, και οι καταστάσεις των αντίστοιχων επιφανειακών ζωνών του  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  βρέθηκε ότι τέμνουν το ενεργειακό επίπεδο  $E_F$  πέντε φορές. Συγκεκριμένα, στη σχετική δημοσίευση τους οι Hsieh *et al.* παρουσιάζουν φάσματα ARPES για μονοκρυστάλλο  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  που εμφανίζει διασπορά τύπου-Dirac κοντά στο σημείο  $L$ . Τα φάσματα ARPES προέκυψαν από δυο ορθογωνικές τομές διαμέσου του σημείου  $L$  της ζώνης Brillouin του κύριου όγκου και απεικονίζονται στο Σχήμα 1.2α-γ. Μια διασπορά τύπου  $\Lambda$  της οποίας το άκρο απέχει λιγότερο από 50 meV από το επίπεδο της ενέργειας Fermi,  $E_F$ , παρατηρείται κατά μήκος και των δύο διευθύνσεων (Σχήμα 1.2). Επιπρόσθετα, χαρακτηριστικά τα οποία προέρχονται από επιφανειακές καταστάσεις οι οποίες δεν εμφανίζουν διασπορά λόγω της ενέργειας των προσπιπτόντων φωτονίων είναι επίσης εμφανή.

Επιπλέον, μελέτησαν τη διασπορά κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος καθώς παρέχει έναν τρόπο διαχωρισμού των καταστάσεων του κυρίως όγκου από τις επιφανειακές καταστάσεις του 3D υλικού. Για τη διασπορά κοντά στην ενέργεια Fermi κατά μήκος της 3D  $L$ - $X$  τομής ( $X$  είναι το σημείο το οποίο μετατοπίζεται από το  $L$  κατά  $3\pi/c$  κατά μήκος της  $k_z$ -διεύθυνσης, όπου  $c$  είναι η πλεγματική σταθερά) παριστάνονται οι καμπύλες κατανομής της ενέργειας (energy distribution curves: EDCs) για τις οποίες τα ηλεκτρόνια στην  $E_F$  έχουν δεδομένες στο επίπεδο ορμές,  $(k_x, k_y) = (L_x, L_y) = (0.8 \text{ \AA}^{-1}, 0.0 \text{ \AA}^{-1})$ , σαν συνάρτηση της ενέργειας φωτονίων  $h\nu$ . Υπάρχουν τρία προεξέχοντα χαρακτηριστικά στην EDCs: i) μια κορυφή που δεν εμφανίζει διασπορά και είναι  $k_z$ -ανεξάρτητη τοποθετημένη ακριβώς κάτω από την  $E_F$ , περίπου στα -0.02 eV, ii) ένας ευρύς ώμος που δεν εμφανίζει επίσης διασπορά με κέντρο κοντά στα -0.3 eV και iii) ένας ώμος με έντονη διασπορά ο οποίος συμπίπτει με τον προηγούμενο στα  $h\nu = 29$  eV. Για να γίνει σαφές από ποιες ζώνες προέρχονται τα χαρακτηριστικά αυτά, παρουσιάζουν αποτύπωμα της έντασης ARPES κατά μήκος μιας τομής εντός του επιπέδου και συγκεκριμένα την  $\bar{K}\bar{M}\bar{K}$  (παράλληλα στη  $k_y$ -διεύθυνση) με το  $h\nu$  να λαμβάνει τις τιμές για 22 eV, 29 eV και 35 eV, που αντιστοιχούν σε τιμές  $k_z$  περίπου  $(L_z - 0.3 \text{ \AA}^{-1}, L_z, L_z + 0.3 \text{ \AA}^{-1})$ , αντίστοιχα, (Σχήμα 1.3β). Για την ενέργεια  $h\nu = 29$  eV, η χαμηλής ενέργειας απεικόνιση ARPES δείχνει ξεκάθαρα μια σχήματος  $\Lambda$  ζώνη κοντά στην  $E_F$ . Καθώς η ενέργεια του φωτονίου μεταβάλλεται (είτε αυξάνεται είτε μειώνεται) από την τιμή των 29 eV, η ένταση μετατοπίζεται σε υψηλότερες ενέργειες δέσμευσης (binding energy,  $E_B$ ) δεδομένου ότι η φασματική απεικόνιση μετασχηματίζεται από τύπου  $\Lambda$  σε τύπου  $U$  ζώνη. Επομένως, η κορυφή που εμφανίζει διασπορά στο Σχήμα 1.3α προέρχεται από τη ζώνη σθένους του κύριου όγκου, και για  $h\nu = 29$  eV το υψηλής συμμετρίας σημείο  $L = (0.8, 0, 2.9)$  εμφανίζεται στην τρίτη ζώνη Brillouin. Στις απεικονίσεις του Σχήματος 1.3β, με αντίστοιχες τιμές  $h\nu$  22 eV και 35 eV, τα συνολικά ασθενή χαρακτηριστικά κοντά στην  $E_F$ , τα οποία έχουν μεταβαλλόμενη ένταση, παραμένουν ακόμμη και αν η ζώνη σθένους μετακινείται πολύ πιο κάτω από την  $E_F$ . Το γεγονός ότι αυτά τα ασθενή χαρακτηριστικά επιζούν για μεγάλο εύρος ενέργειας φωτονίων (17-55 eV) συνεπάγεται ότι προέρχονται από επιφανειακές καταστάσεις. Το χαρακτηριστικό που δεν εμφανίζει διασπορά με κέντρο

κοντά στα  $-0.3$  eV στο Σχήμα 1.3α προέρχεται από το υψηλότερης ενέργειας δεσμεύσεως (ζώνης σθένους) κομμάτι του πλήρους φάσματος των επιφανειακών καταστάσεων, και η ασθενής, χωρίς διασπορά, κορυφή στα  $-0.02$  eV αναφέρεται στο χαμηλής ενέργειας κομμάτι των επιφανειακών καταστάσεων που τέμνει το επίπεδο της  $E_F$  μακριά από το σημείο  $\bar{M}$  και σχηματίζει την επιφάνεια Fermi (Σχήμα 1.3γ).



Σχήμα 1.3: Διασπορά κατά μήκος τομής της  $k_z$ -διεύθυνσης. Οι επιφανειακές καταστάσεις αναγνωρίζονται πειραματικά από τη μελέτη της διασποράς της εκτός επιπέδου ορμής τους διαμέσου της συστηματικής μεταβολής της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου. (α) EDCs για το  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , με τα ηλεκτρόνια στο επίπεδο Fermi ( $E_F$ ) να διατηρούνται σε δεδομένες εντός επιπέδου ορμές ( $k_x = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $k_y = 0.0 \text{ \AA}^{-1}$ ). Λαμβάνονται σαν συνάρτηση της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου προκειμένου να αναγνωρισθούν οι καταστάσεις που δεν εμφανίζουν διασπορά κάθετα στο επίπεδο (111) και κατά μήκος της διεύθυνσης που υποδεικνύεται από το διπλό βέλος στο ένθετο με το χαρακτηρισμό «3». Επιλεγμένα σύνολα δεδομένων EDCs με ενέργειες φωτονίων από  $28$  eV έως  $32$  eV και αντίστοιχο βήμα μεταβολής τα  $0.5$  eV παρουσιάζονται για σαφήνεια. Οι κορυφές άνευ διασποράς κοντά στην  $E_F$  αντιστοιχούν σε επιφανειακές καταστάσεις. (β) Απεικονίσεις ARPES κατά μήκος τομών παράλληλων στην  $k_y$ -διεύθυνση για τις οποίες τα ηλεκτρόνια της  $E_F$  έχουν σταθερές ορμές  $k_x = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  και αντίστοιχες ενέργειες φωτονίων  $22$  eV,  $29$  eV και  $35$  eV. Η ασθενής ζώνη σχήματος-A στα  $22$  eV και  $35$  eV δείχνει κάποια επικάλυψη με τη ζώνης σθένους του κύριου όγκου στο L ( $h\nu = 29$  eV), δείχνοντας ότι υπάρχει ένας σημαντικός εκφυλισμός της επιφανειακής κατάστασης με κατάσταση του κύριου όγκου για ένα περιορισμένο εύρος ορμών κοντά στην  $E_F$ . (γ) Πρόβολή της ζώνης Brillouin του κύριου όγκου (μαύρες γραμμές) πάνω στην επιφάνεια (111) της ζώνης Brillouin (πράσινες γραμμές). Η επικάλυψη (μεγεθυμένη στο ένθετο) δείχνει την υψηλής ανάλυσης επιφάνεια Fermi των μεταλλικών επιφανειακών καταστάσεων και η οποία προέκυψε από ολοκλήρωση της έντασης ARPES (με  $h\nu = 20$  eV) από  $-15$  eV έως  $10$  eV ως προς την  $E_F$ . Οι έξι λοβοί της επιφάνειας Fermi κοντά στο σημείο  $\bar{\Gamma}$  (κέντρο της ζώνης Brillouin) δείχνουν να έχουν σχετικές μεταβολές στην έντασή τους εξαιτίας του σχετικού προσανατολισμού μεταξύ των αξόνων των λοβών και του άξονα της σχισμής του ανιχνευτή. Παρόλα αυτά η εξαπλή συμμετρία επιβεβαιώνεται με περιστροφή του δείγματος στο επίπεδο  $k_x$ - $k_y$ . Οι EDCs που αντιστοιχούν στις τομές A, B και C επιβεβαιώνουν επίσης τον χαρακτήρα των επιφανειακών καταστάσεων χωρίς χάσμα στον όγκο του μονοτέ  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ .<sup>19</sup>

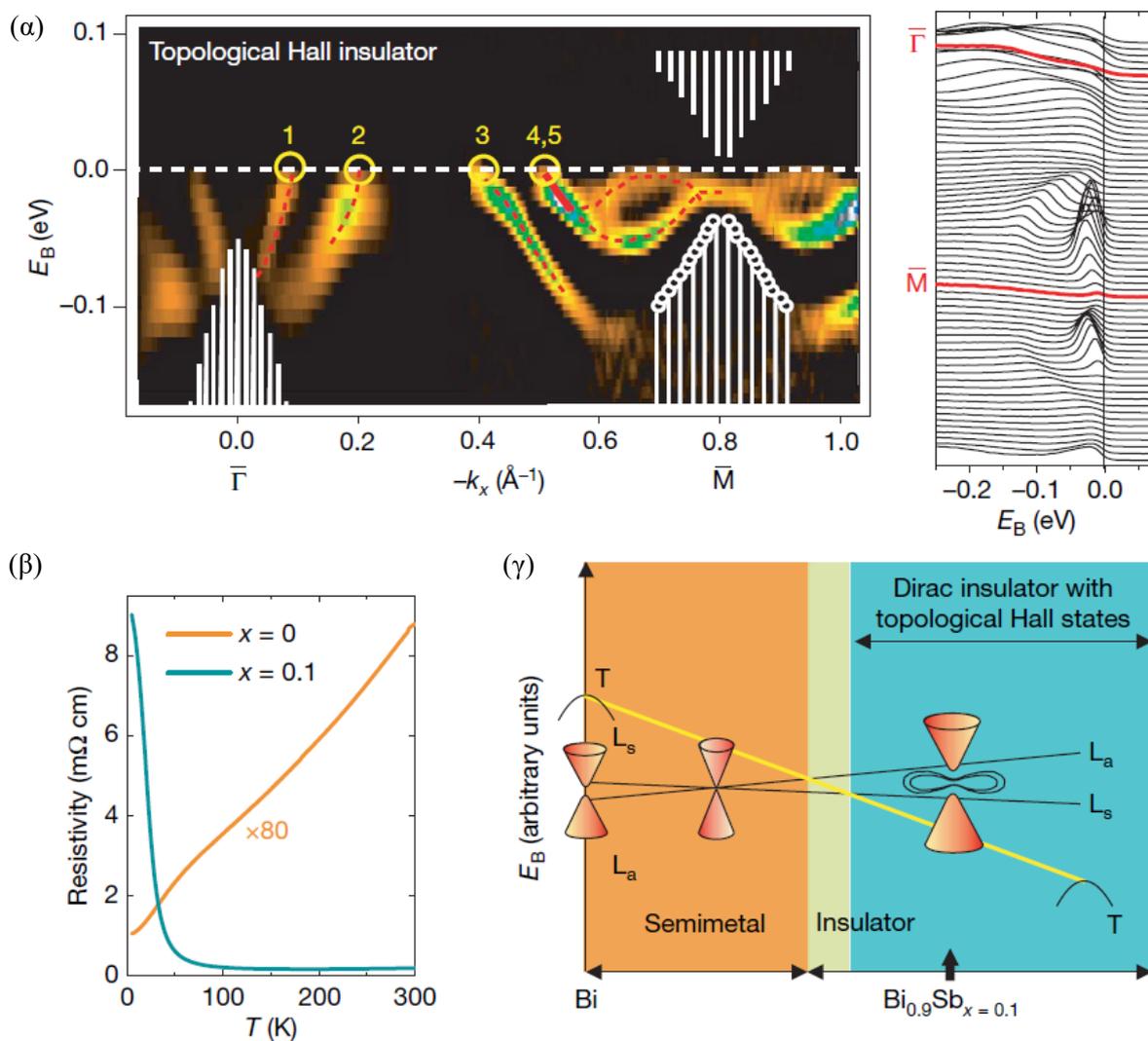
Οι επιφανειακές καταστάσεις του  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  δεν έχουν ενεργειακό χάσμα όπως φαίνεται από το Σχήμα 1.3γ. Επιπλέον, κατά μήκος ενός διαστήματος που συνδέει δυο ορμές αμετάβλητες ως προς την αντιστροφή του χρόνου, εντός της ίδιας ζώνης Brillouin, η ενέργεια Fermi εντός του ε-

νεργειακού χάσματος των ζωνών του κύριου όγκου μπορεί να τέμνει τις μονά εκφυλισμένες επιφανειακές καταστάσεις  $n$  φορές, όπου το  $n$  μπορεί να είναι είτε άρτιο είτε περιττό. Στην περίπτωση όπου έχουμε άρτιο αριθμό διασχίσεων των επιφανειακών καταστάσεων, οι επιφανειακές καταστάσεις είναι τοπολογικά τετριμμένες καθώς μια ασθενής διαταραχή (όπως στην περίπτωση της δημιουργίας κραμάτων) ή μια συσχέτιση μπορεί να αφαιρεί ζεύγη τέτοιων διασχίσεων μετατοπίζοντας τις επιφανειακές ζώνες, είτε επάνω είτε κάτω από την ενέργεια Fermi. Όταν όμως υπάρχει περιττός αριθμός διασχίσεων τουλάχιστον μια επιφανειακή κατάσταση θα παραμείνει χωρίς ενεργειακό χάσμα καθιστώντας το σύστημα αυτό τοπολογικά μη-τετριμμένο.<sup>15,17,51</sup> Τα παραπάνω μπορούν να εκφραστούν και μέσω της  $Z_2$ -αμεταβλητότητας ( $Z_2$ -invariant). Τα υλικά με δομή ζωνών με  $Z_2 = +1$  είναι τυπικοί μονωτές με ζώνες Bloch και είναι τοπολογικά ισοδύναμοι με τους ατομικούς μονωτές με πλήρεις φλοιούς, και προβλέπεται ότι έχουν άρτιο αριθμό (συμπεριλαμβανομένου του μηδενός) διασχίσεων των επιφανειακών καταστάσεων. Αντίθετα, τα υλικά με δομή ζωνών κύριου όγκου  $Z_2 = -1$  είναι συνήθως σπάνια συστήματα με έντονη σύζευξη σπιν-τροχιάς, η οποία συμπεριφέρεται σαν ένα εσωτερικό μαγνητικό πεδίο που κβαντίζει το σύστημα ηλεκτρονίων, και με αναστραμμένες ζώνες σε ένα περιττό αριθμό υψηλής συμμετρίας σημείων στις 3D ζώνες Brillouin κύριου όγκου. Τα συστήματα αυτά προβλέπεται ότι εμφανίζουν περιττό αριθμό διασχίσεων των επιφανειακών καταστάσεων, αποκλείοντας την αδιαβατική τους μετάπτωση σε ατομικούς μονωτές.

Όλες οι λεπτομέρειες της διασποράς των επιφανειακών καταστάσεων που παρατηρήθηκαν στην πειραματική αυτή εργασία παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.4α, κατά μήκος της διεύθυνσης που συνδέει τα σημεία  $\bar{\Gamma}$  και  $\bar{M}$ . Η ανάκτηση των πληροφοριών αυτών βασίστηκε στο διαχωρισμό των καταστάσεων κύριου όγκου και επιφάνειας. Με βάση το Σχήμα 1.4α όπου παρατηρείται περιττός αριθμός διασχίσεων και συγκεκριμένα πέντε, το σύστημα  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  είναι ένας μη-τετριμμένος τοπολογικός μονωτής.

Στο ημιμεταλλικό μονοκρυσταλλικό Bi, μόνο μια ζώνη επιφάνειας σχηματίζει θέσεις ηλεκτρονίων γύρω από το σημείο  $\bar{M}$ .<sup>54,55</sup> Επιπλέον, αυτή η επιφανειακή κατάσταση έχει επικάλυψη, και συνεπώς είναι εκφυλισμένη, με την ζώνη αγωγιμότητας του κυρίου όγκου στο  $L$ , αποδίδοντας ημιμεταλλικό χαρακτήρα στο  $\bar{M}$  (Σχήμα 1.4β). Στο  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ , αντιθέτως, οι καταστάσεις κοντά στο  $\bar{M}$  εμπίπτουν ακριβώς στο ενεργειακό χάσμα των ζωνών του κυρίου όγκου, διατηρώντας αμιγώς επιφανειακό χαρακτήρα στο  $\bar{M}$ .

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι το  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  αντιπροσωπεύει μια νέα μορφή κβαντικής ύλης και είναι ένας τοπολογικός μονωτής με ισχυρή σύζευξη σπιν-τροχιάς, περιττό αριθμό σημείων Dirac και αρνητική  $Z_2$  τοπολογική Hall φάση.



Σχήμα 1.4: Οι τοπολογικές δίχως χάσμα επιφανειακές καταστάσεις στο μονωτικό κύριο όγκο του  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ . (α) Δεύτερη παράγωγος της διασποράς επιφανειακής ζώνης του  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  κατά μήκος της διεύθυνσης  $\bar{\Gamma}$  και  $\bar{M}$ . Η σκιασμένη λευκή περιοχή παριστάνει την προβολή των ζωνών του κύριου όγκου βασισμένη σε δεδομένα ARPES, καθώς επίσης και σε μια μετατόπιση των ζωνών ισχυρής σύζευξης για το σχεδιασμό των μη κατηλειμμένων ζωνών πάνω από το επίπεδο Fermi. Οι διασχίσεις των επιφανειακών καταστάσεων από το επίπεδο Fermi υποδηλώνεται με κίτρινους κύκλους, όπου η ζώνη κοντά στο  $-k_x \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  έχει μετρηθεί δύο φορές λόγω του διπλού εκφυλισμού που τη χαρακτηρίζει. Η περιστροφή εντός επιπέδου κατά  $60^\circ$  παράγει την ίδια διασπορά επιφανειακών καταστάσεων. Οι EDCs κατά μήκος της διεύθυνσης  $\bar{\Gamma}$  και  $\bar{M}$  παριστάνονται στο διάγραμμα δεξιά. Υπάρχουν συνολικά πέντε διασχίσεις στο διάστημα που ορίζεται από τις σημεία  $\bar{\Gamma}$  και  $\bar{M}$ , γεγονός που υποδηλώνει ότι οι επιφανειακές καταστάσεις είναι τοπολογικά μη-τετριμμένες. (β) Η ειδική αγωγιμότητα για το Bi και το  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  αντανακλά τις αντιτιθέμενες συμπεριφορές των φαινομένων μεταφοράς. Η ειδική αντίσταση που παρουσιάζεται για το καθαρό Bi έχει πολλαπλασιασθεί με 80 για λόγους συγκρισιμότητας. (γ) Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών όγκου του  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  σαν συνάρτηση του  $x$ . Το  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  είναι ένας τοπολογικός μονωτής στην ανεστραμμένη περιοχή ζωνών, και η επιφάνεια του ομοιάζει ένα «τοπολογικό μέταλλο» - το 2D ανάλογο της μονοδιάστατης κατάστασης άκρου κβαντικού σπιν Hall συστήματος.

## 1.1 Φαινόμενα Μαγνητο-μεταφοράς

### 1.1.1 Μαγνητοαντίσταση<sup>56</sup>

Η ροή του ρεύματος σε ένα σύστημα υπακούει σε ημικλασικούς νόμους αρκεί το σύστημα που περιγράφουμε να μη βρίσκεται σε πολύ μικρή κλίμακα μεγέθους. Ένα μοντέλο που περιγράφει, με καλή προσέγγιση, το κλασικό όριο είναι το μοντέλο Drude. Σε ένα σύστημα απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου η εξίσωση κίνησης των ηλεκτρονίων θα είναι:

$$m^* \left( \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) = -e\mathbf{E}, \quad (1.1)$$

όπου  $m^*$  είναι η δραστική μάζα ενός ηλεκτρονίου,  $\mathbf{r}$  είναι το διάνυσμα θέσης του ηλεκτρονίου υπό θεώρηση,  $e$  το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο ( $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ ),  $\mathbf{E}$  είναι το επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο, και  $\tau$  είναι ο χρόνος χαλάρωσης (μέσος χρόνος μεταξύ της σύγκρουσης δύο ηλεκτρονίων). Ο όρος  $\frac{m^*}{\tau} \frac{d\mathbf{r}}{dt}$  καλείται επίσης και ως όρος χαλάρωσης επειδή αντισταθμίζει τη δύναμη λόγω του ηλεκτρικού πεδίου. Καθώς το φορτίο επιταχύνεται και αποκτά ταχύτητα αυτός ο όρος αυξάνεται έως ότου εξισωθεί με το όρο  $\mathbf{E}$ . Σε αυτή την περίπτωση το σύστημα βρίσκεται στην αποκαλούμενη σταθερή κατάσταση και η ταχύτητα που έχει αναφέρεται ως ταχύτητα ολίσθησης (drift velocity),  $\mathbf{v}_d$ . Σε αυτή την κατάσταση η επιτάχυνση  $\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2}$  είναι μηδενική και η εξίσωση κίνησης αποκτά την εξής μορφή:

$$\mathbf{v}_d = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m^*}. \quad (1.2)$$

Η πυκνότητα ρεύματος  $\mathbf{J}$ , σχετίζεται με την ταχύτητα ολίσθησης από την:

$$\mathbf{J} = -nev_d, \quad (1.3)$$

όπου  $n$  είναι η συγκέντρωση φορέων (αριθμός των φορέων φορτίου ανά μονάδα όγκου). Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (1.2) και (1.3) λαμβάνεται μια έκφραση για την πυκνότητα ρεύματος

$$\mathbf{J} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \mathbf{E}. \quad (1.4)$$

Η πυκνότητα ρεύματος δίνεται επίσης από το νόμο του Ohm ως εξής

$$\mathbf{J} = \hat{\sigma} \cdot \mathbf{E}, \quad (1.5)$$

όπου  $\hat{\sigma}$  είναι ο τανυστής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Για ένα ιστροπικό υλικό ο τανυστής  $\hat{\sigma}$  είναι διαγώνιος και έχει τη μορφή

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_0 \end{pmatrix}, \quad (1.6)$$

όπου χρησιμοποιώντας την (1.4) τα διαγώνια στοιχεία θα δίνονται από την

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m^*}. \quad (1.7)$$

Στην περίπτωση των ημιαγωγών η πυκνότητα φορέων μπορεί να μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία ή τη συγκέντρωση προσμείξεων, οπότε κρίνεται χρήσιμο να εκφράσουμε τη μηδενικού πεδίου αγωγιμότητα ορίζοντας την κινητικότητα των φορέων, η οποία αποτελεί μέτρο της ευκολίας των φορτισμένων σωματιδίων να κινούνται μέσα σε ένα μέσο ως απόκριση σε ένα εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Η ταχύτητα ολίσθησης, συνεπώς, μπορεί να σχετίζεται με το ηλεκτρικό πεδίο μέσω ενός συντελεστή κινητικότητας σύμφωνα με την

$$\mathbf{v}_d = \mu \mathbf{E}. \quad (1.8)$$

Συνδυάζοντας τις (1.8) και (1.2) η κινητικότητα των φορέων εκφράζεται ως

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}. \quad (1.9)$$

Από αυτή την εξίσωση, μπορεί να εξαχθεί εύκολα μια έκφραση για την αγωγιμότητα ηλεκτρονίων και οπών,

$$\sigma_0 = e(n_e\mu_e + n_h\mu_h), \quad (1.10)$$

όπου οι δείκτες  $e$  και  $h$  αναφέρονται στα ηλεκτρόνια και τις οπές, αντίστοιχα.

Επιπλέον, θεωρείται ότι η παρουσία ενός μαγνητικού πεδίου μπορεί να αλλάξει τις ηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού, με αποτέλεσμα ο τανυστής της αγωγιμότητας να μην είναι πλέον διαγώνιος. Η δύναμη Lorentz,

$$\mathbf{F}_L = -e(\mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (1.11)$$

αλλάζει τον τρόπο με τον οποίο ρέει το ρεύμα με αποτέλεσμα η εξίσωση κίνησης με επιβολή μαγνητικού πεδίου,  $\mathbf{B}$ , να είναι:

$$m^* \left( \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) = -e[\mathbf{E} + (\mathbf{v} \times \mathbf{B})]. \quad (1.12)$$

Και πάλι θεωρείται μια συνθήκη σταθερής κατάστασης, οπότε:

$$\left( \frac{m^*}{\tau} \right) \mathbf{v}_d = -e[\mathbf{E} + (\mathbf{v}_d \times \mathbf{B})]. \quad (1.13)$$

Η σχέση αυτή μπορεί να εκφρασθεί ως προς τις τρεις συνιστώσες  $x$ ,  $y$  και  $z$  ως εξής:

$$\left( \frac{m^*}{\tau} \right) v_{d,x} = -e[E_x + (v_{d,y} B_z)], \quad (1.14\alpha)$$

$$\left( \frac{m^*}{\tau} \right) v_{d,y} = -e[E_y + (v_{d,x} B_z)], \quad (1.14\beta)$$

$$\left(\frac{m^*}{\tau}\right)v_{d,z} = -eE_z. \quad (1.14\gamma)$$

Επιπλέον, εάν οι παραπάνω εξισώσεις πολλαπλασιασθούν με  $-ne$  προκύπτουν οι εξισώσεις για την πυκνότητα ρεύματος:

$$J_x = \left(\frac{ne^2\tau}{m^*}\right)E_x - \left(\frac{eB_z}{m^*}\right)\tau J_y, \quad (1.15\alpha)$$

$$J_y = \left(\frac{ne^2\tau}{m^*}\right)E_y - \left(\frac{eB_z}{m^*}\right)\tau J_x, \quad (1.15\beta)$$

$$J_z = \left(\frac{ne^2\tau}{m^*}\right)E_z. \quad (1.15\gamma)$$

Σύμφωνα με τον ορισμό της κλασικής κυκλικής συχνότητας

$$\omega_c = \frac{eB_z}{m^*}. \quad (1.16)$$

Χρησιμοποιώντας αυτή την εξίσωση και την (1.8), οι σχέσεις για την πυκνότητα ρεύματος μπορούν να απλοποιηθούν

$$J_x = \sigma_0 E_x - \omega_c \tau J_y, \quad (1.17\alpha)$$

$$J_y = \sigma_0 E_y - \omega_c \tau J_x, \quad (1.17\beta)$$

$$J_z = \sigma_0 E_z. \quad (1.17\gamma)$$

Η επίλυση αυτού του συστήματος αποδίδει τις τρεις συνιστώσες της πυκνότητας ρεύματος

$$J_x = \frac{1}{1+(\omega_c\tau)^2} \sigma_0 (E_x - \omega_c\tau E_y), \quad (1.18\alpha)$$

$$J_y = \frac{1}{1+(\omega_c\tau)^2} \sigma_0 (E_y - \omega_c\tau E_x), \quad (1.18\beta)$$

$$J_z = \sigma_0 E_z. \quad (1.18\gamma)$$

Από αυτές μπορούμε να ορίσουμε ένα γενικευμένο τανυστή μαγνητο-αγωγιμότητας για τα ηλεκτρόνια:

$$\hat{\sigma}(\mathbf{B}) = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_c\tau)^2} \begin{pmatrix} 1 & -\omega_c\tau & 0 \\ \omega_c\tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+(\omega_c\tau)^2 \end{pmatrix} \quad (1.19)$$

Το πρόσημο των μη-διαγώνιων στοιχείων εξαρτάται από το πρόσημο του φορτίου των φορέων. Στην περίπτωση που εξετάστηκε οι κύριοι φορείς ρεύματος ήταν τα ηλεκτρόνια, αλλά αν οι φορείς ήταν οπές, τότε τα πρόσημα θα είναι αντίθετα. Η ύπαρξη αυτών των μη-διαγώνιων στοιχείων που παράγονται από την παρουσία μαγνητικού πεδίου είναι υπεύθυνη για το φαινόμενο Hall που θα περιγραφεί στην επόμενη υποενότητα.

Εισάγοντας την έννοια του αδιάστατου μαγνητικού πεδίου,

$$\beta = \mu B_z = \omega_c \tau \quad (1.20)$$

ο τανυστή της αγωγιμότητας μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\hat{\sigma}(\mathbf{B}) = \frac{\sigma_0}{1 + \beta^2} \begin{pmatrix} 1 & -\beta & 0 \\ \beta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \beta^2 \end{pmatrix}. \quad (1.21)$$

Στην περίπτωση όπου έχουμε δύο διαστάσεις η παραπάνω ανάγεται στην

$$\hat{\sigma}(\mathbf{B}) = \frac{\sigma_0}{1 + \beta^2} \begin{pmatrix} 1 & -\beta \\ \beta & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.22)$$

Ο τανυστής της ειδικής αντίστασης θα είναι ο αντίστροφος του τανυστή ειδικής αγωγιμότητας και ορίζεται ως εξής

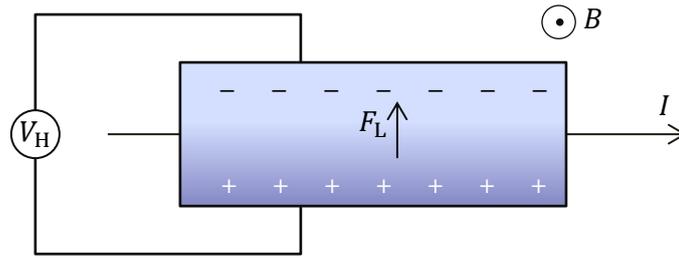
$$\mathbf{E} = \hat{\rho} \cdot \mathbf{J}. \quad (1.23)$$

Υπολογίζοντας απευθείας τον αντίστροφο του τανυστή ειδικής αγωγιμότητας και γνωρίζοντας ότι  $\rho_0 = 1/\sigma_0$  ο τανυστής της ειδικής αντίστασης θα είναι

$$\hat{\rho}(\mathbf{B}) = \rho_0 \begin{pmatrix} 1 & -\beta & 0 \\ \beta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.24)$$

### 1.1.2 Φαινόμενο Hall<sup>56</sup>

Η επιβολή ενός μαγνητικού πεδίου κάθετα σε ένα κανάλι ρεύματος επηρεάζει τη ροή του ρεύματος. Συγκεκριμένα, λόγω της δύναμης Lorentz που περιγράφεται από την εξίσωση (1.11) ασκείται δύναμη στους φορείς με διεύθυνση κάθετη σε αυτή του ρεύματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση φορέων στα άκρα του συστήματος και, κατά συνέπεια, τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως φαινόμενο Hall και ανακαλύφθηκε το 1879.<sup>57</sup>



Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου Hall για την περίπτωση όπου οι φορείς αγωγιμότητας είναι ηλεκτρόνια.

Το επαγόμενο ηλεκτρικό πεδίο αναφέρεται ως ηλεκτρικό πεδίο Hall,  $\mathbf{E}_H$ , και η τάση ως τάση Hall,  $V_H$ . Η συνολική δύναμη που ασκείται πλέον στους φορείς είναι ένας συνδυασμός της δύναμης Lorentz και του ηλεκτρικού πεδίου Hall. Το γεγονός αυτό ισοδυναμεί με την έκφραση

$$\mathbf{F} = -e (\mathbf{E}_H + \mathbf{v}_d \times \mathbf{B}). \quad (1.25)$$

Οι φορείς φορτίου βρίσκονται σε ισορροπία όταν η δύναμη από το ηλεκτρικό πεδίο Hall είναι ίση με τη δύναμη Lorentz. Το συνολικό ηλεκτρικό πεδίο του συστήματος είναι ένας συνδυασμός του ηλεκτρικού πεδίου Hall και του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Όταν υπάρχει δυναμικό Hall το συνολικό ηλεκτρικό πεδίο βρίσκεται υπό γωνία σε σχέση με το επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η πυκνότητα ρεύματος,  $\mathbf{J}$ , παραμένει παράλληλη στο συνολικό ηλεκτρικό πεδίο με αποτέλεσμα να σχηματίζει επίσης γωνία με το επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Αυτή η γωνία αναφέρεται ως γωνία Hall και εκφράζεται ως εξής

$$\theta_H = \arctan|\mu\mathbf{B}|. \quad (1.26)$$

Αυτή η γωνία είναι σημαντική για το φαινόμενο της ασυνήθους μαγνητοαντίστασης (Extraordinary Magnetoresistance: EMR) σε υβριδικά συστήματα ημιαγωγού – μετάλλου όπου το φαινόμενο Hall αποτελεί τον πρωταρχικό μηχανισμό συνεισφοράς στη μαγνητοαντίσταση. Σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο η δύναμη Lorentz δεν υφίσταται και επομένως η πυκνότητα ρεύματος,  $\mathbf{J}$ , έχει την ίδια διεύθυνση με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, οπότε η γωνία Hall είναι μηδέν. Επιπλέον, η μεταλλική περιοχή είναι σχεδόν ισοδυναμική λόγω υψηλής αγωγιμότητας, επομένως το ηλεκτρικό πεδίο είναι κάθετο στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – μετάλλου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η πυκνότητα ρεύματος να ρέει επίσης κάθετα στη διεπιφάνεια και το ρεύμα που συγκεντρώνεται μέσω της μεταλλικής περιοχής να δημιουργεί ένα κύκλωμα χαμηλής αντίστασης. Όσο αυξάνεται η ένταση του μαγνητικού πεδίου αυξάνεται και η γωνία Hall λόγω της δύναμης Lorentz που εκτρέπει τους φορείς αγωγιμότητας. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το ρεύμα ρέει σε διαφορετική διεύθυνση από αυτήν του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου, κάμπτεται διαμέσου της μεταλλικής περιοχής στον ημιαγωγό και δημιουργεί ένα κύκλωμα υψηλής αντίστασης. Σε μεγάλης έντασης μαγνητικά πεδία η γωνία Hall προσεγγίζει τις 90 μοίρες που συνεπάγεται ότι το ρεύμα ρέει κάθετο στο όριο ημιαγωγού – μετάλλου.

Μια χρήσιμη παράμετρος που εξάγεται από τα πειραματικά δεδομένα μέτρησης της αντίστασης Hall είναι ο συντελεστής Hall που ορίζεται ως εξής

$$R_H = \frac{E_H}{J_x B_z} = -\frac{1}{ne}. \quad (1.27)$$

Ο συντελεστής Hall εξαρτάται από το είδος του κυρίαρχου φορέα αγωγιμότητας. Συγκεκριμένα, όταν οι φορείς αγωγιμότητας είναι ηλεκτρόνια ο συντελεστής  $R_H$  έχει αρνητικό πρόσημο ενώ όταν οι φορείς αγωγιμότητας είναι οπές τότε έχει θετικό πρόσημο. Επιπλέον, ο συντελεστής  $R_H$  εξαρτάται από τη συγκέντρωση των φορέων,  $n$ . Το φαινόμενο Hall είναι, επομένως, πολύτιμο για την εκτίμηση τόσο του είδους αλλά και της συγκέντρωσης των φορέων αγωγιμότητας σε ένα δείγμα. Στην ειδική περίπτωση όπου έχουμε ίσο αριθμό ηλεκτρονίων και οπών, όπως στους εγγενείς ημιαγωγούς (intrinsic semiconductors) τότε ο συντελεστής Hall ορίζεται ως εξής

$$R_H = \frac{n_h - b^2 n_e}{e(bn_e + n_h)} \quad (1.28)$$

όπου  $n_e$  και  $n_h$  είναι οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και των οπών, και  $b$  είναι ο λόγος της κινητικότητας τους  $\mu_e/\mu_h$ .

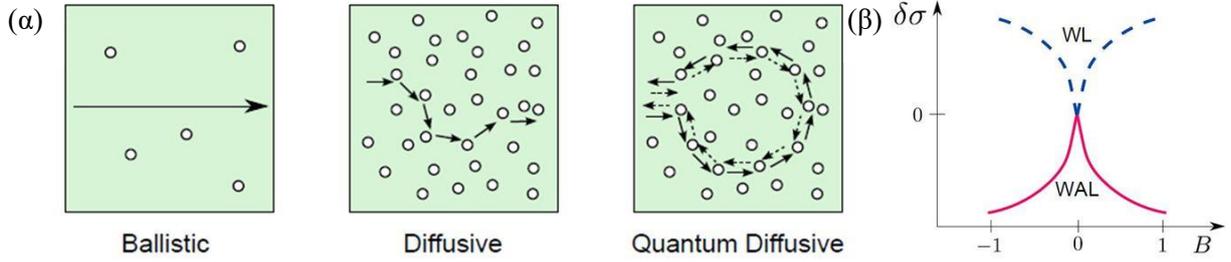
### 1.1.3 Φαινόμενα Ασθενούς Εντοπισμού και Απεντοπισμού<sup>58</sup>

Η ηλεκτρονική μεταφορά στα στερεά μπορεί να διαφοροποιείται με βάση τρία χαρακτηριστικά μήκη:

- i) το μέσο μήκος ελεύθερης διαδρομής  $l$ , που αντιστοιχεί στη μέση απόσταση που διανύει ένα ηλεκτρόνιο προτού αλλάξει η ορμή του μέσω ελαστικής σκέδασης από τα σταθερά κέντρα σκέδασης του μέσου.
- ii) το μήκος συνεκτικότητας φάσης  $l_\varphi$ , που αντιστοιχεί στη μέση απόσταση κατά την οποία ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να διατηρεί τη συνεκτικότητα της φάσης του. Το  $l_\varphi$  συνήθως καθορίζεται από την ανελαστική σκέδαση που προκύπτει από τη σύζευξη ηλεκτρονίου-φωτονίου αλλά και με την αλληλεπίδραση με άλλα ηλεκτρόνια.
- iii) το μήκος του δείγματος  $L$ .

Στην περίπτωση όπου  $l \gg L$ , τα ηλεκτρόνια μπορούν να διαπεράσουν το μέσο χωρίς να σκεδαστούν και αυτού του τύπου η μεταφορά ονομάζεται βαλλιστική μεταφορά. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου  $l \ll L$ , τα ηλεκτρόνια θα υποστούν σκέδαση και διάχυση διαμέσου του μέσου και η μεταφορά θα χαρακτηρίζεται ως διαχυτική μεταφορά. Εδικά σε αυτήν την περίπτωση, εάν  $l_\varphi \gg l$  τα ηλεκτρόνια θα διατηρήσουν τη συνεκτική τους φάση ακόμη και μετά από πολλές σκεδάσεις. Η περίπτωση αυτή αναφέρεται ως κβαντική διάχυση. Η κβαντική παρεμβολή μεταξύ των χρονικά ανεστραμμένων κύκλων σκέδασης προσδίδει μια διόρθωση στην αγωγιμότητα. Το φαινόμενο του ασθενούς εντοπισμού ή απεντοπισμού προκύπτει από αυτή τη διόρθωση της αγωγιμότητας στην

κβαντική διάχυση. Οι διαφορετικοί μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων παριστάνονται στο Σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6: (α) Οι τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων: βαλλιστική, με διάχυση και με κβαντική διάχυση. (β) Η εμφάνιση της μαγνητοαγωγιμότητας στις περιπτώσεις του ασθενούς απεντοπισμού (κόκκινη συνεχής γραμμή) και το κβαντικού εντοπισμού (μπλε διακεκομμένη γραμμή).<sup>58</sup>

Σε ένα σύστημα δύο διαστάσεων η μαγνητοαγωγιμότητα εμφανίζει μια αιχμή (cusp) σε ασθενή μαγνητικά πεδία, όπως φαίνεται από το Σχήμα 1.6β. Στην περιοχή των ασθενών πεδίων μπορεί να γίνει προσαρμογή της μαγνητοαγωγιμότητας με βάση την εξίσωση Hikami-Larkin-Nagaoka<sup>59</sup>:

$$\delta\sigma = \sigma(B) - \sigma(0) = \frac{\alpha e^2}{\pi h} \left[ \psi \left( \frac{B_\phi}{B} + \frac{1}{2} \right) - \ln \left( \frac{B_\phi}{B} \right) \right] \quad (1.29)$$

Στην εξίσωση αυτή ο παράγοντας  $\alpha$  είναι ενδεικτικός για το είδος της κβαντικής διάχυσης και είναι ίσος με +1 για την περίπτωση του ασθενούς εντοπισμού και -1/2 για την περίπτωση του ασθενούς απεντοπισμού για κάθε αγωγίμο κανάλι. Επίσης, το μαγνητικό πεδίο συνεκτικότητας,  $B_\phi$ , σχετίζεται με το μήκος συνεκτικότητας φάσης σύμφωνα με τη σχέση:

$$B_\phi = \frac{\hbar}{4el_\phi^2} \quad (1.30)$$

Η προσαρμογή, συνεπώς, της μαγνητοαγωγιμότητας στην (1.29) μπορεί να μας δώσει πληροφορίες για τα φυσικά μεγέθη του δείγματος. Θα πρέπει να σημειωθεί, όμως, ότι τα φαινόμενα αυτά παρατηρούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες τυπικά κάτω των 30 K.



---

## Κεφάλαιο 2. Πειραματικές Τεχνικές

---

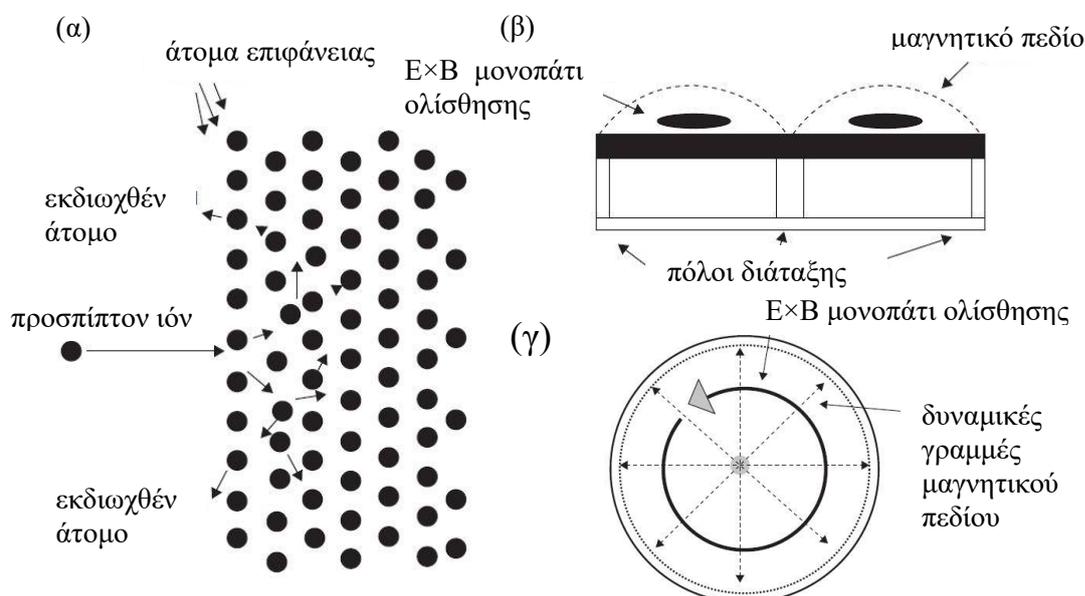
Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση και το δομικό, μορφολογικό και μαγνητο-ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, τα δείγματα παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής (magnetron sputtering), ο δομικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων-X (X-ray diffraction: XRD), ο μορφολογικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης εκπομπής πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscopy: FESEM) και μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy), και τέλος η μαγνητοαντίσταση και η αντίσταση Hall μετρήθηκαν με τη μέθοδο τεσσάρων επαφών σε ένα σύστημα μετρήσεων φυσικών ιδιοτήτων (Physical Property Measurement System: PPMS). Οι τεχνικές περιγράφονται με λεπτομέρεια στις παρακάτω υποενότητες.

### 2.1 Μαγνητικά Υποβοηθούμενη Καθοδική Ιοντοβολή

Η καθοδική ιοντοβολή αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για την παρασκευή λεπτών υμενίων και χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία για την κατασκευή ημιαγωγίων διατάξεων, τις επιστρώσεις επιφανειών, καθώς και την κατασκευή κοσμημάτων. Οι εφαρμογές αυτές αφορούν ως επί το πλείστον επιμεταλλώσεις, αλλά σε κάποιο βαθμό χρησιμοποιείται επίσης και για εναποθέσεις μονωτικών υλικών. Στην πιο βασική μορφή της η καθοδική ιοντοβολή περιλαμβάνει μια διαδικασία κατά την οποία ιοντισμένα άτομα επιταχύνονται πάνω σε μια επιφάνεια με σκοπό να αποσπάσουν άτομα από την επιφάνεια αυτή. Τα άτομα που αποσπώνται μπορούν τότε να συμπυκνωθούν επάνω σε ένα δείγμα και να σχηματίσουν ένα λεπτό υμένιο από το υλικό που έχει αποσπαστεί. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται εναπόθεση με καθοδική ιοντοβολή.<sup>60</sup> Η εναπόθεση με καθοδική ιοντοβολή έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων μεθόδων εναπόθεσης. Ιστορικά, η εναπόθεση καθοδικής ιοντοβολής έχει ταξινομηθεί στις μεθόδους φυσικής εναπόθεσης ατμών (Physical Vapor Deposition: PVD) αλλά πολλές φορές ο όρος PVD είναι συνώνυμος της καθοδικής ιοντοβολής καθώς η καθοδική ιοντοβολή χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά στη βιομηχανία ημιαγωγών. Σε αντίθεση με τις άλλες τεχνικές PVD, κατά την εναπόθεση με καθοδική ιοντοβολή παράγεται υψηλής ενέργειας ροή η οποία οδηγεί σε υψηλή επιφανειακή κινητικότητα,

με αποτέλεσμα κατά τη συμπίκνωση να προκύπτουν περισσότερο ομαλά, πυκνά και συνεχή υμένα. Επίσης, οι αντίστοιχοι ρυθμοί εναπόθεσης είναι περίπου μια τάξη μεγέθους μεγαλύτεροι.

Ο φυσικός μηχανισμός της καθοδικής ιοντοβολής περιγράφεται σχηματικά στο Σχήμα 2.1. Στο θάλαμο όπου γίνεται η ιοντοβολή, τα ιόντα επιταχύνονται, διαμέσου ενός δυναμικού, και βομβαρδίζουν ένα στόχο. Συνήθως το αέριο που χρησιμοποιείται για βομβαρδισμό είναι το Ag, λόγω χημικής αδράνειας και χαμηλού εμπορικού κόστους. Το Ag εμφανίζει επίσης το πλεονέκτημα ότι η ατομική του μάζα είναι σχεδόν όμοια με αυτήν πολλών μετάλλων τα οποία χρησιμοποιούνται τις περισσότερες φορές. Η ενέργεια για την επιτάχυνση των ιόντων παρέχεται συνήθως από την πτώση δυναμικού μεταξύ του ιοντισμένου αερίου πλάσματος και της επιφάνειας του στόχου. Κατά την πρόσκρουση των ιόντων στην επιφάνεια του στόχου, τα άτομα του στόχου αποσπώνται και έπειτα συμπυκνώνονται επάνω σε ένα υπόστρωμα σχηματίζοντας ένα λεπτό υμένιο.



Σχήμα 2.1: (α) Σχηματική αναπαράσταση του φυσικού μηχανισμού καθοδικής ιοντοβολής, (β) Διαμόρφωση μαγνητικού πεδίου σε πλάγια όψη και (γ) διαμόρφωση μαγνητικού πεδίου σε κάτοψη, όπου φαίνεται η τροχιά ολίσθησης των δευτερογενών ηλεκτρονίων στο πλάσμα.<sup>60</sup>

Μια σημαντική βελτίωση όσον αφορά την τεχνική της καθοδικής ιοντοβολής ήταν η ανάπτυξη της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής τη δεκαετία του 1970.<sup>61</sup> Κατά την τεχνική αυτή χρησιμοποιούνται ισχυρά μαγνητικά πεδία, τυπικά από μόνιμους μαγνήτες, για να περιορίζονται γεωμετρικά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια κοντά στην επιφάνεια του στόχου. Με αυτόν τον περιορισμό, η παραμονή των δευτερογενών ηλεκτρονίων, στο πλάσμα που δημιουργείται, παρατείνεται σημαντικά, με συνέπεια να ιοντίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό τα άτομα του αερίου και το πλάσμα να είναι πιο πυκνό, με μεγαλύτερο ρεύμα και μεγαλύτερους ρυθμούς εναπόθεσης. Σε μια διάταξη μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής, το υψηλό ηλεκτρικό πεδίο που παράγεται από την πτώση δυναμικού της καθόδου επιταχύνει τα δευτερογενή ηλεκτρόνια σε διεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια του στόχου. Η διαμόρφωση του μαγνητικού πεδίου καθορίζεται με

τέτοιο τρόπο ώστε οι δυναμικές γραμμές να είναι παράλληλες στην επιφάνεια του στόχου με αποτέλεσμα μια δύναμη ολίσθησης  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$  να δρα στα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια, επομένως, περιορίζονται και κινούνται σε κυκλοειδείς τροχιές ολίσθησης παράλληλα στην επιφάνεια του στόχου, με αποτέλεσμα επιπλέον ιοντισμό του αερίου και υψηλότερα, συνολικά, ρεύματα πλάσματος (Σχήμα 2.1). Διατάξεις μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής μπορούν τυπικά να λειτουργήσουν σε πιέσεις από 1 mTorr έως 10 mTorr. Σε μεγαλύτερες πιέσεις οι ταχύτητες των ατόμων είναι τυχαιοποιημένες και θερμοποιημένες εξαιτίας των συγκρούσεων με τα άτομα του αερίου.



Σχήμα 2.2: Η διάταξη του θαλάμου μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των δειγμάτων απεικονίζεται στο Σχήμα 2.2 και είναι εγκατεστημένη στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Η διάταξη αποτελείται από ένα κυλινδρικό θάλαμο από ανοξείδωτο ατσάλι με διάμετρο περίπου 40 cm και ύψος 40 cm. Το σύστημα διαθέτει δύο αντλίες κενού, μια μηχανική αντλία και μια τουρμποαντλία, και κατάλληλους αισθητήρες πίεσης για να εξασφαλιστούν συνθήκες κενού και η απουσία δραστικών ειδών, όπως το οξυγόνο, κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης.

Επίσης, διαθέτει τρία κανόνια ιοντοβολής (sputtering guns) παρέχοντας τη δυνατότητα χρήσης τριών στόχων. Τα κανόνια ιοντοβολής έχουν κατακόρυφο προσανατολισμό και το υπόστρωμα τοποθετείται στο άνω άκρο του θαλάμου με οριζόντιο προσανατολισμό. Το άνω άκρο έχει δυνατότητα περιστροφής ώστε να βρίσκεται, κάθε φορά, το υπόστρωμα πάνω από το επιθυμητό κανόνι ιοντοβολής. Τέλος, διαθέτει ψυκτικό σύστημα που εξασφαλίζει συνεχή ροή νερού στα κανόνια ιοντοβολής ώστε να μην υπερθερμαίνονται.

### 2.2 Περίθλαση Ακτίνων-Χ<sup>62</sup>

Οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλής ενέργειας. Το εύρος των ενεργειών που περιλαμβάνουν είναι από 200 eV έως 1 MeV, και άρα βρίσκονται στην περιοχή μεταξύ της υπεριώδους ακτινοβολίας και των ακτίνων-γ του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι ακτίνες-γ είναι σχεδόν ταυτόσημες με τις ακτίνες-Χ με τη διαφορά ότι διαθέτουν υψηλότερη ενέργεια και άρα μικρότερο μήκος κύματος. Συχνά διαφέρουν μόνο στο τρόπο με τον οποίο παράγονται. Όπως θα περιγραφεί παρακάτω οι ακτίνες-Χ προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μεταξύ μιας εξωτερικής δέσμης ηλεκτρονίων με τα ηλεκτρόνια των φλοιών των ατόμων. Αντίθετα, οι ακτίνες-γ προέρχονται από αλλαγές στον πυρήνα ενός ατόμου. Το εύρος για τα μήκη κύματος των ακτίνων-Χ που είναι χρήσιμο για μελέτες περίθλασης ακτίνων-Χ είναι μεταξύ 0.05 nm και 0.25 nm δεδομένου ότι η απόσταση μεταξύ των ατόμων σε ένα κρύσταλλο είναι της τάξης των 0.2 nm (2 Å).

#### 2.2.1 Παραγωγή Ακτίνων-Χ

Οι ακτίνες-Χ παράγονται σε έναν σωλήνα που διαθέτει δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια και βρίσκεται σε θάλαμο κενού. Η κάθοδος νήματος βολφραμίου που διαθέτει το σύστημα θερμαίνεται και παράγει ηλεκτρόνια τα οποία λόγω εφαρμογής υψηλού αρνητικού δυναμικού επιταχύνονται προς την άνοδο που συνήθως είναι γειωμένη. Τα ηλεκτρόνια που διαθέτουν πολύ υψηλή ενέργεια, συγκρούονται με την υδρόψυκτη άνοδο και η απώλεια της ενέργειας των ηλεκτρονίων λόγω αλληλεπίδρασης με τη μεταλλική άνοδο οδηγεί στις ακτίνες-Χ. Στην πραγματικότητα μόνο ένα μικρό ποσοστό (λιγότερο από 1%) της δέσμης των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε ακτίνες-Χ, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό διαχέεται ως θερμότητα στην υδρόψυκτη μεταλλική άνοδο. Συνεπώς, όταν το προσπίπτον ηλεκτρόνιο έχει αρκετή ενέργεια, ώστε να αποσπάσει ένα ηλεκτρόνιο από τον εσωτερικό φλοιό των ατόμων της ανόδου, το άτομο μεταπίπτει σε διεγερμένη κατάσταση. Η κενή θέση ηλεκτρονίου καλύπτεται από ένα ηλεκτρόνιο των εξωτερικών στοιβάδων, με αποτέλεσμα να εκπέμπεται ένα φωτόνιο ακτίνων-Χ με ενέργεια ίση με τη διαφορά των δύο ενεργειακών επιπέδων. Η ενέργεια του φωτονίου ακτίνων-Χ είναι χαρακτηριστική του μεταλλικού στοιχείου της ανόδου-στόχου. Για κάθε στοιχείο υπάρχουν περισσότερα από ένα χαρακτηριστικά μήκη κύματος τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μεταξύ των διαφόρων ενεργειακών επιπέδων. Οι χαρακτηριστικές γραμμές στο φάσμα ταξινομούνται ως K, L, M κλπ από τον χαρακτηρισμό των ενεργειακών επιπέδων κατά Bohr. Για παράδειγμα, αν έχει σχηματιστεί μια οπή ηλεκτρονίου στη στοιβάδα K και η θέση καλύπτεται από ένα ηλεκτρόνιο υψηλότερου ενεργ-

γειακού επιπέδου τότε η γραμμή χαρακτηρίζεται ως K. Ειδικά, αν το ηλεκτρόνιο που καλύπτει τη θέση προέρχεται από τη στοιβάδα L τότε η γραμμή ονομάζεται  $K_{\alpha}$  ενώ αν προέρχεται από τη στοιβάδα M η γραμμή ονομάζεται  $K_{\beta}$ . Για τις μελέτες περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιείται συνήθως η γραμμή  $K_{\alpha}$ , ενώ το υλικό της ανόδου μπορεί να είναι Cr, Fe, Co, Cu ή Mo.

### 2.2.2 Περίθλαση Ακτίνων-X και Νόμος του Bragg

Η περίθλαση είναι ένα γενικό χαρακτηριστικό όλων των κυμάτων και μπορεί να οριστεί ως η τροποποίηση της συμπεριφοράς του φωτός ή κάποιου άλλου κύματος μέσω της αλληλεπίδρασης του με ένα αντικείμενο. Εν προκειμένω, εάν μια δέσμη ακτίνων-X προσπίπτει σε ένα άτομο, τα ηλεκτρόνια του ατόμου ταλαντώνονται γύρω από τη θέση ισορροπίας τους. Όμως, όταν ένα ηλεκτρόνιο επιβραδύνεται τότε εκπέμπει ακτίνες-X. Αυτή η διαδικασία της απορρόφησης και επανεκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας - φωτονίων είναι γνωστή ως σκέδαση. Όταν δεν υπάρχει διαφορά στις ενέργειες των αναρροφούμενων και εκπεμπόμενων φωτονίων τότε η ακτινοβολία σκεδάζεται ελαστικά. Αντίθετα, η ανελαστική σκέδαση περιλαμβάνει απώλεια ενέργειας των φωτονίων. Στα περισσότερα άτομα (εκτός από το υδρογόνο) η σκέδαση πραγματοποιείται από περισσότερα του ενός ηλεκτρόνια. Στην περίπτωση όπου υπάρχουν δυο προσπίπτοντα φωτόνια σε ένα άτομο θα υπάρχει συμβολή (είτε ενισχυτική είτε αποσβεστική) των σκεδαζόμενων φωτονίων και η σκέδαση θα διαφέρει ανάλογα με τη διεύθυνση πρόσπτωσης των φωτονίων.

Εάν θεωρήσουμε ένα σύνολο ατόμων, σε κοντινή απόσταση, καθένα από τα οποία συνεισφέρει πολλές σκεδαζόμενες ακτίνες-X, τα σκεδαζόμενα κύματα για κάθε άτομο συμβάλλουν. Μια δέσμη που έχει υποστεί περίθλαση μπορεί να αποτελείται από μια υπέρθεση ενός μεγάλο αριθμού σκεδαζόμενων κυμάτων. Στις δέσμες που έχουν περιθλαστεί και μετρώνται πειραματικά σε μια ορισμένη διεύθυνση αποκλείεται η περίπτωση της ολικής αποσβεστικής συμβολής. Οι διευθύνσεις αυτές για τις οποίες μετρώνται δέσμες καθορίζονται από το μήκος κύματος,  $\lambda$ , της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και τη φύση του κρυσταλλικού δείγματος που μελετάται.

Ο νόμος του Bragg, ο οποίος διατυπώθηκε από τον W. L. Bragg το 1913, συσχετίζει το μήκος κύματος των ακτίνων-X με την απόσταση των ατομικών πλεγματικών επιπέδων. Για να εξαχθεί ο νόμος του Bragg, θα πρέπει αρχικά να θεωρηθεί ότι κάθε ατομικό επίπεδο ανακλά μερικώς την προσπίπτουσα ακτινοβολία (στην πραγματικότητα οι δέσμες περιθλώνται απλώς η θεώρηση της ανάκλασης διευκολύνει την περιγραφή και την κατανόηση των εννοιών). Η αναλογία με το φαινόμενο της ανάκλασης άλλωστε αποτυπώνεται στο γεγονός ότι οι κορυφές ενός διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X καλούνται ανακλάσεις. Εάν θεωρήσουμε την περίθλαση κυμάτων όπως στο Σχήμα 2.3, τότε οι δέσμες που έχουν περιθλαστεί θα σχηματίζουν γωνία  $\theta$  με το ατομικό επίπεδο ίση με τη γωνία πρόσπτωσης. Το κριτήριο για την ύπαρξη κυμάτων που έχουν περιθλαστεί είναι οι σκεδαζόμενες ακτίνες-X να βρίσκονται όλες σε φάση κατά μήκος μια ευθείας όπως η  $BB'$ . Για να συμβεί αυτό θα πρέπει τα διαστήματα διάδοσης της δέσμης μεταξύ των ευθειών  $AA'$  και

$BB'$  να διαφέρουν κατά ακέραιο πολλαπλάσιο,  $n$ , του μήκους κύματος,  $\lambda$ . Συνεπώς, η διαφορά των διαστημάτων διάδοσης θα είναι

$$\delta = n \lambda, \quad (2.1)$$

όπου το  $n$  είναι ακέραιος αριθμός. Αντίστοιχα, για τα διαστήματα διάδοσης μεταξύ των ευθειών  $CD$  και  $CC'$  θα ισχύει:

$$\delta = DE + EC' = 2EC', \quad (2.2)$$

και με βάση την τριγωνομετρία θα είναι

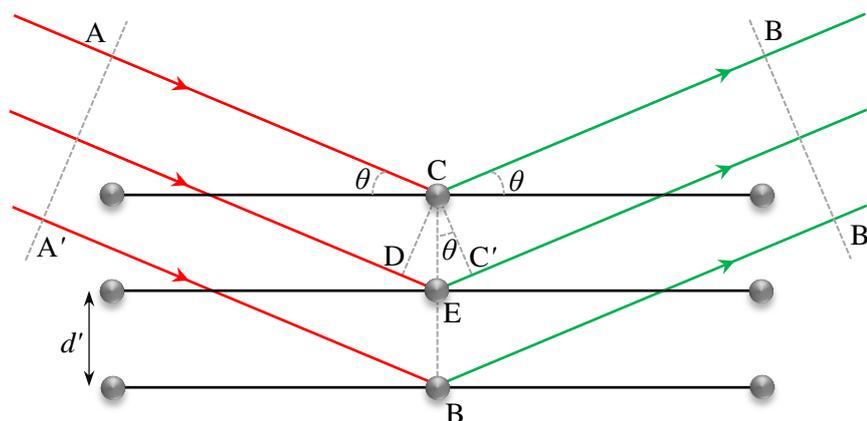
$$\delta = 2CE \sin \theta, \quad (2.3)$$

εφόσον το  $CE$  είναι η διαφορά μεταξύ των ατομικών πλεγματικών επιπέδων,  $d'$ , έχουμε:

$$\delta = 2d' \sin \theta. \quad (2.4)$$

Από το συνδυασμό των (2.1) και (2.4) προκύπτει ότι

$$n \lambda = 2d' \sin \theta. \quad (2.5)$$



Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση της περίθλασης ακτίνων- $X$  σε κρυσταλλικό μέσο.

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως ο νόμος του Bragg και είναι ιδιαίτερα σημαντική για την κατάταξη των κρυσταλλικών επιπέδων στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων- $X$  και, κατά συνέπεια, για την εκτίμηση της κρυσταλλικής δομής του υπό μελέτη υλικού. Η παράμετρος  $n$  αναφέρεται σαν τάξη της ανάκλασης και είναι η διαφορά των διαστημάτων διάδοσης, σε αριθμό μηκών κύματος, μεταξύ των κυμάτων που σκεδαζονται από διαδοχικά επίπεδα ατόμων. Μιας πρώτης τάξης ανάκλαση πραγματοποιείται όταν  $n = 1$  και η σκεδαζόμενη και προσπίπτουσα δέσμη έχουν διαφορά διαστημάτων διάδοσης ενός μήκους κύματος. Για  $n > 1$  οι ανακλάσεις χαρακτηρίζονται ως υψηλότερης τάξης.

Η εξίσωση (2.5) μπορεί να επαναδιατυπωθεί ως εξής

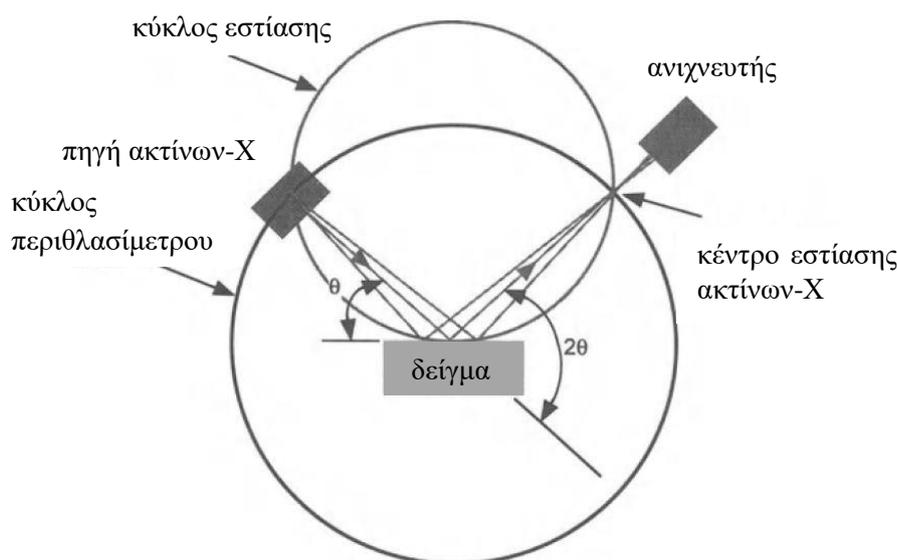
$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \sin \theta, \quad (2.6)$$

όπου το  $d'$  αναφέρεται στην απόσταση μεταξύ των επιπέδων  $(h,k,l)$  και η παράμετρος  $d'/n$  αναφέρεται στην απόσταση των επιπέδων  $(nh,nk,nl)$ . Κατά συνέπεια, μια ανάκλαση υψηλότερης τάξης μπορεί να θεωρηθεί ως πρώτης τάξης ανάκλαση από επίπεδα με απόσταση  $1/n$  της προηγούμενης απόστασης. Εάν θέσουμε  $d = d'/n$  και αντικαταστήσουμε στην (2.6) προκύπτει ο νόμος του Bragg στη συνηθισμένη του μορφή

$$\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.7)$$

### 2.2.3 Διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων-X

Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X αποτελείται από τρία βασικά μέρη: την πηγή ακτίνων-X, το δείγμα με το οποίο αλληλεπιδρά η ακτινοβολία και τον ανιχνευτή ακτίνων-X. Η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της πηγής ακτίνων-X και του δείγματος ονομάζεται γωνία Bragg και συμβολίζεται με  $\theta$ , ενώ η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της προβαλλόμενης ευθείας και του ανιχνευτή είναι ίση με  $2\theta$  (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4: Γεωμετρία της διάταξης ενός περιθλασίμετρου ακτίνων-X.<sup>62</sup>

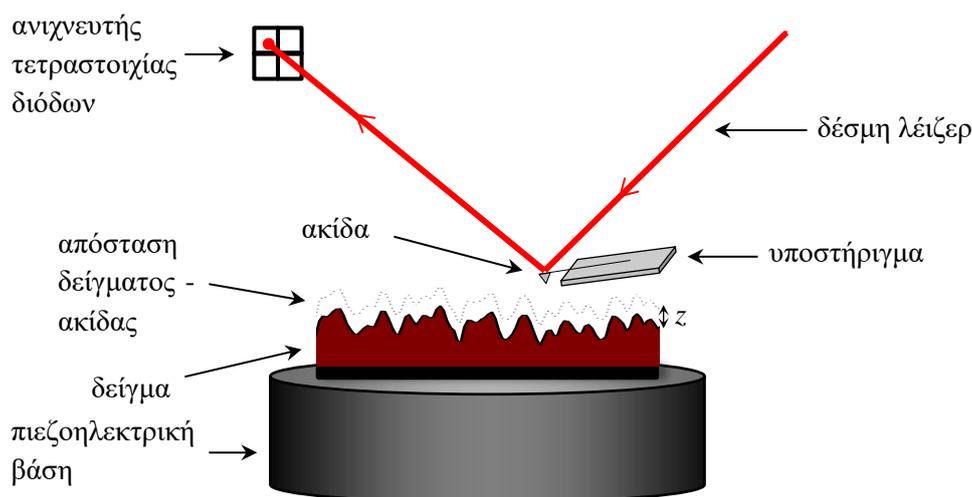
Η πηγή, όπως αναφέρεται και παραπάνω, μπορεί να διαφέρει ως προς το υλικό της ανόδου. Ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιείται εφαρμόζεται και το κατάλληλο δυναμικό για την εκδίωξη ηλεκτρονίων από τη στοιβάδα K. Ως δείγματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε στερεά σε μορφή σκόνης είτε λεπτά υμένια τα οποία έχουν εναποτεθεί σε κάποιο υπόστρωμα. Όσον αφορά τον ανιχνευτή υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι που χρησιμοποιούνται: αναλογικός (proportional), σπινθηρισμού (scintillation) και στερεάς κατάστασης (solid-state).

Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας είναι το Siemens D500 που είναι εγκατεστημένο στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Το περιθλασίμετρο αυτό διαθέτει λυχνία Cu για την παραγωγή των

ακτίνων-X με μήκος κύματος  $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$  που αντιστοιχεί στην ηλεκτρονιακή μετάπτωση  $\text{Cu K}\alpha_1$ .

### 2.3 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης

Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy: AFM) είναι ένα είδος σαρωτικής μικροσκοπίας ανίχνευσης (Scanning Probe Microscopy: SPM) και χρησιμοποιείται για την εξέταση των επιφανειακών ιδιοτήτων και της μορφολογίας δειγμάτων από το μικρο- έως το ατομικό επίπεδο. Επιπλέον, η μικροσκοπία ατομικής δύναμης επιτρέπει τη μελέτη επιφανειών που είναι ελάχιστα αγωγίμες, η οποία δε θα μπορούσε να επιτευχθεί με τις άλλες συνήθεις τεχνικές λόγω της μεγάλης επιφανειακής φόρτωσης. Η σάρωση μιας επιφάνειας με AFM επιτυγχάνεται με τη χρήση μιας ακίδας (tip) με μήκος μερικά  $\mu\text{m}$  και διάμετρο μικρότερη από  $10 \text{ nm}$ . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5, η ακίδα βρίσκεται στο ελεύθερο άκρο ενός υποστηρίγματος (cantilever) με μήκος περίπου  $100\text{-}200 \mu\text{m}$ . Κατά τη διάρκεια της σάρωσης, μια πιεζοηλεκτρική δύναμη εξαναγκάζει το υποστήριγμα να δονείται με συχνότητα κοντά στη συχνότητα συντονισμού του. Οι δυνάμεις από την αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων της επιφάνειας και του άκρου προκαλούν κάμψη του υποστηρίγματος. Η κάμψη αυτή παρακολουθείται μέσω ενός ανιχνευτή που τις περισσότερες φορές είναι ένας οπτικός μοχλός. Η λειτουργία του βασίζεται στην ανάκλαση μιας δέσμης λέιζερ από το υποστήριγμα. Η ανακλώμενη δέσμη χτυπάει έναν φωτο-ανιχνευτή με ευαισθησία στη θέση ο οποίος αποτελείται από μια τετραστοιχία διόδων. Οι διαφορές μεταξύ των επιμέρους φωτο-διόδων υποδηλώνει τη θέση του στίγματος λέιζερ στον ανιχνευτή και άρα τη γωνιακή εκτροπή του υποστηρίγματος. Για την κάμψη του υποστηρίγματος μεσολαβούν διάφορες δυνάμεις εκ των οποίων οι πιο συχνά συσχετιζόμενες είναι οι δυνάμεις Van der Waals.



Σχήμα 2.5: Τυπική διάταξη ατομικής μικροσκοπίας δύναμης

Η λειτουργία του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης μπορεί να γίνει με δύο βασικούς τρόπους, στατικά ή δυναμικά. Συγκεκριμένα, κατά τη σάρωση το υποστήριγμα μπορεί να είναι i) στατικό και άρα το άκρο να είναι σε συνεχή επαφή με την επιφάνεια του δείγματος και ii) να ταλαντώνε-

ται, οπότε το άκρο να βρίσκεται είτε σε στιγμιαία ημι-επαφή με την επιφάνεια του δείγματος (semi-contact mode), είτε να μην εφάπτεται καθόλου της επιφάνειας του δείγματος κατά τον πλήρη κύκλο ταλάντωσης (non-contact mode). Στη δυναμική σάρωση, το υποστήριγμα εξαναγκάζεται σε ταλάντωση κοντά στη συχνότητα συντονισμού του γύρω από μια θέση ισορροπίας στον κατακόρυφο άξονα  $z$  πάνω από την επιφάνεια του δείγματος και με το κατάλληλο πλάτος ταλάντωσης της τάξεως των μερικών nm. Η εξωτερική ημιτονοειδής κινητήρια δύναμη κατάλληλου πλάτους και συχνότητας παράγεται από μια πιεζοηλεκτρική βάση όπου είναι στερεωμένο το συνολικό σύστημα ανίχνευσης.

Για τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης Solver Pro της NT-MDT Co του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Η λειτουργία που εφαρμόστηκε για τις αντίστοιχες σαρώσεις είναι αυτή της ημι-επαφής.

## **2.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης**

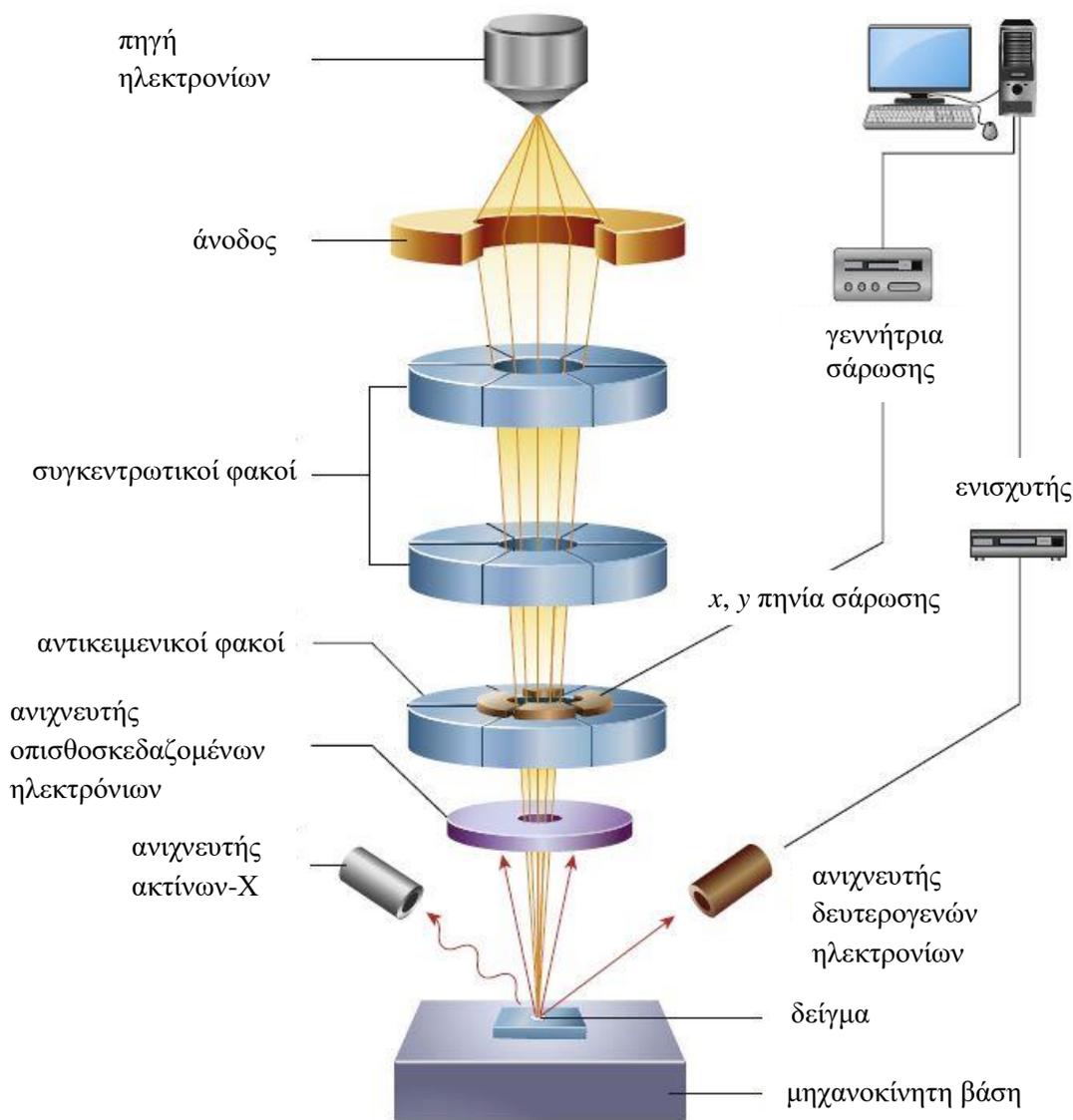
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy: SEM) είναι μια τεχνική μικροσκοπίας που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια παράγονται είτε με θερμοϊονική εκπομπή ενός πυρακτωμένου νήματος βολφραμίου είτε με εκπομπή πεδίου. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται επιταχύνονται με την εφαρμογή υψηλής τάσης ενώ παράλληλα εστιάζονται με σύστημα ηλεκτρομαγνητικών φακών και κατ' αυτόν τον τρόπο κατευθύνονται υπό συνθήκες κενού σε μια πολύ μικρή περιοχή της επιφάνειας του υπό εξέταση δείγματος. Με αυτόν τον τρόπο το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώνει την επιλεγμένη επιφάνεια του δείγματος και δημιουργεί μια αναπαράσταση της μορφολογίας της.

Η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου βασίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από την εξεταζόμενη επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται, λόγω των υψηλής ενέργειας ηλεκτρονίων της δέσμης. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια εμφανίζουν διαφορές στις εντάσεις τους λόγω της διαφοράς στη μορφολογία της αντίστοιχης επιφάνειας από όπου προήλθαν. Η διακύμανση στις εντάσεις των ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα, ο οποίος σαρώνει συγχρονισμένα με την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Εν τέλει, παράγεται μια φωτογραφική αναπαράσταση της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

Για τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (Field Emission Scanning Electron Microscopy: FESEM) το οποίο παρέχει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα σε σχέση με το αντίστοιχο μικροσκόπιο θερμοϊονικής εκπομπής. Το γεγονός αυτό οφείλεται στον τρόπο με το οποίο παράγονται τα ηλεκτρόνια, που στην προκειμένη περίπτωση οδηγούν σε εξαιρετικά εστιασμένες δέσμες ηλεκτρονίων υψηλής αλλά και χαμηλής ενέργειας με αποτέλεσμα να βελτιώνεται σημαντικά η χωρική ανάλυση και να επιτρέπεται η

παρατήρηση με δέσμες χαμηλής ενέργειας (μικρότερες των 5 kV) ελαχιστοποιώντας τα φαινόμενα φόρτισης στα μη αγώγιμα δείγματα.

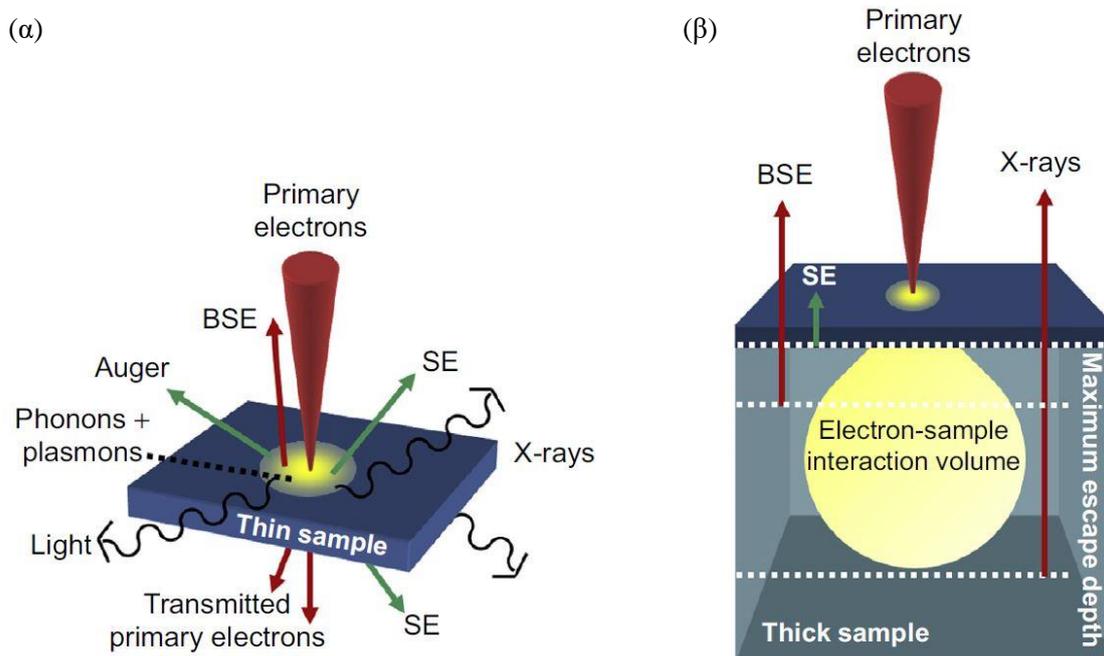
Η διάταξη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου απεικονίζεται στο Σχήμα 2.6. Τα βασικά μέρη που συνθέτουν τη διάταξη είναι: i) η στήλη παραγωγής της δέσμης ηλεκτρονίων, ii) το σύστημα ηλεκτρομαγνητικών φακών που κατευθύνει τη δέσμη προς το δείγμα και iii) το σύστημα ανίχνευσης και παρουσίασης των αποτελεσμάτων. Επίσης, τα παραπάνω μέρη βρίσκονται σε θάλαμο κενού όπου το κενό συντηρείται με τη χρήση αντλιών. Οι συνθήκες κενού είναι απαραίτητες για να μην επιβραδύνονται τα ηλεκτρόνια της δέσμης λόγω προσκρούσεων.



Σχήμα 2.6: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.<sup>63</sup>

Η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου μπορεί να επιμεριστεί σε τρία τμήματα: i) την παραγωγή δέσμης ηλεκτρονίων, ii) την καθοδήγησή της προς το εξεταζόμενο δείγμα και iii) την ανίχνευση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων αλλά και των πιθανών ακτίνων-X από την επιφάνεια του δείγματος που οδηγεί στην τελική απεικόνιση της επιφάνειάς του.

Η παραγόμενη δέσμη ηλεκτρονίων που απαρτίζεται από τα πρωτογενή ηλεκτρόνια, διέρχεται από το σύστημα των ηλεκτρομαγνητικών και συγκεντρωτικών φακών (condenser lens) με αποτέλεσμα την επιτάχυνση αλλά και την εστίαση της δέσμης με καθορισμένη διάμετρο (spot-size). Συνήθως στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια συναντώνται δύο συγκεντρωτικοί φακοί. Κατόπιν, η δέσμη κατευθύνεται προς τον αντικειμενικό φακό (objective lens) ο οποίος βρίσκεται πάνω από το εξεταζόμενο δείγμα και διευκολύνει την εστίαση της δέσμης σε αυτό. Η πλέον εστιασμένη δέσμη περνά μέσα από ζεύγη πηνίων σάρωσης με αποτέλεσμα να εκτρέπεται σε κάθετη και οριζόντια διεύθυνση ώστε τελικά να σαρώνει μια τετραγωνική περιοχή της επιφάνειας του δείγματος. Τα πηνία αυτά είναι τοποθετημένα με τέτοιο τρόπο ώστε το ένα ζεύγος να ελέγχει την κίνηση της δέσμης σε μια διεύθυνση  $x$  και το άλλο σε μια κάθετη διεύθυνση  $y$ , και ελέγχονται μέσω της γεννήτριας σάρωσης, η οποία συνδέεται με την οθόνη και το σύστημα ελέγχου μεγέθυνσης. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από την επιφάνεια ενός δείγματος συλλέγονται και ενισχύονται δημιουργώντας ένα οπτικό σήμα. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία διαφέρει ανάλογα με την αλληλεπίδραση δέσμης-δείγματος και για αυτό υπάρχουν διαφορετικά συστήματα ανίχνευσης για κάθε περίπτωση. Οι πιθανές εκβάσεις από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με το δείγμα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.7 και ακολουθεί σύντομη περιγραφή του εμπλεκόμενου μηχανισμού για κάθε μια.



Σχήμα 2.7: Η αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με το δείγμα. (α) Χρήσιμα αποτελέσματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ύλης σε ένα λεπτό δείγμα. (β) Η απορρόφηση των δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE), των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) αλλά και των ακτίνων-X σε ένα λεπτό δείγμα, μέσω ανελαστικής σκέδασης με τον αλληλεπιδρώντα όγκο, περιορίζει το βάθος του δείγματος από το οποίο μπορούν να διαφύγουν και να παρατηρηθούν.<sup>63</sup>

Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons): Τα ηλεκτρόνια αυτά μπορεί να είναι ηλεκτρόνια τα οποία στο τέλος της τροχιάς που διαγράφουν φτάνουν στην επιφάνεια με ενέργεια μερικά eV. Όμως είναι πιθανότερο να είναι ηλεκτρόνια του δείγματος στα οποία έχει μεταφερθεί μία

μικρή ενέργεια μέσω ενός μηχανισμού ανελαστικής σκέδασης πολύ κοντά στην επιφάνεια σε βάθος έως 10 nm. Η ενέργειά τους εκτιμάται ότι είναι περίπου 50 eV και η ένταση του προκύπτοντος σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό αλλά και τις επιφανειακές ανωμαλίες του δείγματος. Επειδή έχουν μικρή ενέργεια είναι δυνατό να διαφύγουν από το δείγμα μόνο εάν βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια. Συνεπώς, οι πληροφορίες που παρέχονται από την ανίχνευσή τους αφορούν την τοπογραφία της επιφάνειας και τη μικροδομή του δείγματος και χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας του δείγματος.

Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Back-scattered electrons): Τα ηλεκτρόνια αυτά προέρχονται από τις ελαστικές σκεδάσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων που βρίσκονται σε βάθος από 0.1 έως 1 μm. Η ενέργειά τους κυμαίνεται από 5 keV έως 50 keV και η ένταση του σήματος που προκύπτει εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων της επιφάνειας αλλά και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Συγκεκριμένα, ο αριθμός των οπισθοσκεδαζόμενων αυξάνεται με αύξηση του μεγέθους το ατομικού πυρήνα και άρα του αριθμού  $Z$ , οπότε υπάρχει η δυνατότητα διάκρισης διαφορετικών υλικών σε ένα δείγμα. Συνεπώς, οι πληροφορίες που παρέχονται από την ανίχνευσή τους αφορούν επιπλέον και τη χημική σύσταση του δείγματος της εξεταζόμενης επιφάνειας. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων αυτών είναι σχετικά μεγάλη με αποτέλεσμα να υπάρχει δυσκολία στη συλλογή τους η οποία παρακάμπτεται με την τοποθέτηση του ανιχνευτή (ημιαγωγός στερεάς κατάστασης) ακριβώς πάνω από το δείγμα.

Εάν η δέσμη των ηλεκτρονίων ionίζει ένα άτομο, διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο του, τότε το άτομο θα βρεθεί σε διεγερμένη κατάσταση. Μετά από κάποιο χρόνο η άδεια θέση του ηλεκτρονίου θα καταληφθεί από ένα άλλο ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας και η επιπλέον ενέργεια θα αποδοθεί σαν δευτερογενές φαινόμενο. Υπάρχουν τρεις συνηθισμένοι τρόποι αποδιέγερσης αποδίδοντας τα παρακάτω είδη ακτινοβολίας.

Ηλεκτρόνια Auger: Τα ηλεκτρόνια αυτά προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με επιφανειακά άτομα που βρίσκονται σε βάθος έως και 1 nm και είναι αποτέλεσμα του ionτισμού ηλεκτρονίων στις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων του υλικού. Το προκύπτον φάσμα είναι κατάλληλο για στοιχειακές αναλύσεις της επιφάνειας του δείγματος.

Ακτίνες-X: Πέρα από ηλεκτρόνια Auger όταν ionτίζεται ένα ηλεκτρόνιο στις εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων του υλικού σε βάθος έως και 2 μm είναι δυνατό να παραχθούν ακτίνες-X. Ο μηχανισμός που εμπλέκεται είναι αντίστοιχος αυτού που περιγράφεται παραπάνω για την παραγωγή ακτίνων-X στην υποενότητα που αφορά την περίθλαση ακτίνων-X. Επειδή η ενέργεια της ακτινοβολίας που παράγεται είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης, και κατά συνέπεια του ατόμου, η ανίχνευσή της προσφέρεται για στοιχειακή ανάλυση υψηλής ακρίβειας.

Καθοδοφωτάγεια: Η ακτινοβολία αυτή προκύπτει από την κατάληψη της κενής θέσης ηλεκτρονίου όταν αυτή βρίσκεται σε εξωτερική στοιβάδα του ατόμου. Η ακτινοβολία αυτή αντιστοιχεί σε φωτόνια χαμηλής ενέργειας του ορατού φάσματος.

Για τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου JSM 7401F της JEOL του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος». Η μορφολογία των δειγμάτων μελετήθηκε με βάση τα δευτερογενή ηλεκτρόνια.

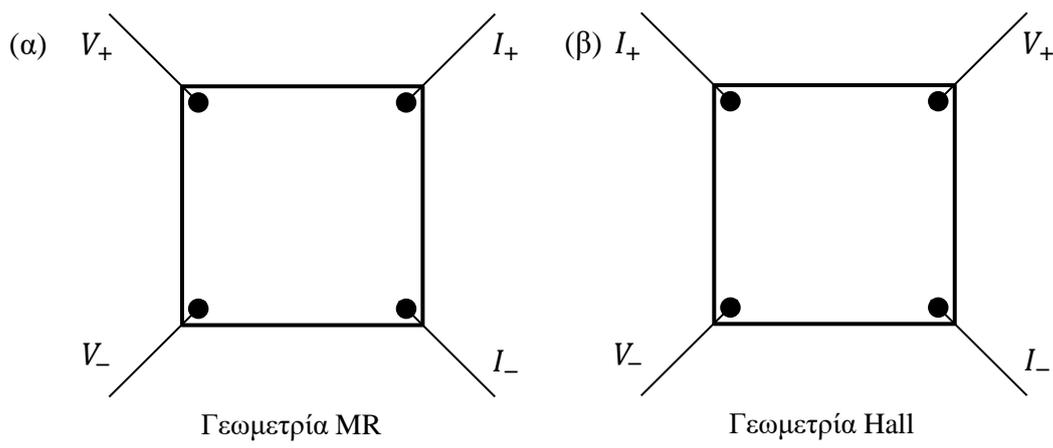
## 2.5 Μαγνητο-ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός

Ο μαγνητο-ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε σύστημα μετρήσεων φυσικών ιδιοτήτων (Physical Property Measurement System: PPMS) το οποίο επιτρέπει την εφαρμογή μαγνητικών πεδίων έως και 9 T και τη σταθεροποίηση του συστήματος μετρήσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες που φτάνουν τα 2.5 K. Το PPMS που είναι εγκατεστημένο στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» απεικονίζεται στο Σχήμα 2.8α όπου φαίνεται η κονσόλα ελέγχου του συστήματος και ο κυλινδρικής συμμετρίας μαγνήτης. Το μαγνητικό πεδίο δημιουργείται από υπεραγώγιμο μαγνήτη και για τη λειτουργία του προϋποθέτει την ψύξη με υγρό ήλιο. Για τη συντήρηση του υγρού ηλίου υπάρχει επίσης ένα δοχείο Dewar που περικλείει αυτό που περιέχει το ήλιο και το οποίο εφοδιάζεται με υγρό άζωτο. Στο εσωτερικό της όλης διάταξης βρίσκεται ο θάλαμος όπου τοποθετείται το δείγμα και κατά τη διάρκεια των μετρήσεων βρίσκεται υπό κενό. Η διάταξη αυτή επιτρέπει τη συλλογή ηλεκτρικών μετρήσεων, είτε μαγνητοαντίστασης είτε αντίστασης Hall, με ταυτόχρονη σάρωση ως προς το μαγνητικό πεδίο, τη θερμοκρασία ή ακόμη και με περιστροφή του δείγματος εάν χρησιμοποιηθεί η κατάλληλη ράβδος. Στην παρούσα εργασία για τις μετρήσεις δε πραγματοποιήθηκε περιστροφή του δείγματος.



Σχήμα 2.8: (α) Διάταξη PPMS του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» (Quantum Design), (β) Δειγματοφορέας για τη μέτρηση της αντίστασης των δειγμάτων.

Για τις ηλεκτρικές μετρήσεις το δείγμα στερεώνεται επάνω σε ένα δειγματοφορέα (Σχήμα 2.8β) με την εφαρμογή κάποιας ποσότητας πάστας αργύρου (silver paint) και έπειτα πραγματοποιούνται ηλεκτρικές συνδέσεις (επαφές), με σκοπό τη μέτρηση της αντίστασης του δείγματος. Τα δείγματα που μετρήθηκαν είχαν επιφανειακές διαστάσεις  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  με αποτέλεσμα να υπάρχει δυνατότητα μέτρησης δύο δειγμάτων ταυτόχρονα δεδομένου ότι υπάρχουν παραπάνω του ενός διαθέσιμα κανάλια για μέτρηση. Η δημιουργία των επαφών πραγματοποιείται με τη χρήση συρμάτων χαλκού και στοιχειακού In το οποίο πιέζεται στις τέσσερις γωνίες του τετραγωνικού δείγματος με αποτέλεσμα να διατηρεί τα σύρματα σε ωμική επαφή. Το άλλο άκρο των συρμάτων συγκρατείται με κόλληση στους ακροδέκτες (pads) που διαθέτει ο δειγματοφορέας. Για κάθε δείγμα πραγματοποιούνται τέσσερις επαφές σύμφωνα με τη μέθοδο van der Pauw. Η ακριβής γεωμετρία των επαφών παριστάνεται στο Σχήμα 2.9, τόσο για τη μέτρηση της μαγνητοαντίστασης όσο και για τη μέτρηση της αντίστασης Hall. Για τη μέτρηση της μαγνητοαντίστασης μετράται η διαμήκης αντίσταση ενώ για τη μέτρηση της αντίστασης Hall η κάθετη αντίσταση γεγονός που υποδηλώνεται από την τοποθέτηση των ακροδεκτών τάσης και ρεύματος σε διαγώνιες θέσεις. Η διάταξη αυτή αποτελεί μια απλοποιημένη προσέγγιση της γεωμετρίας Hall-bar.



Σχήμα 2.9: Γεωμετρία ωμικών επαφών για μέτρηση (α) της μαγνητοαντίστασης και (β) της αντίστασης Hall.

Η τοποθέτηση του δείγματος στο θάλαμο πραγματοποιείται όταν το σύστημα έχει σταθεροποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα πραγματοποιείται άντληση του θαλάμου για να επιτευχθεί μηχανικό κενό. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων εφαρμόζεται ένα ρεύμα διέγερσης (excitation current) το οποίο έχει σχετικά μικρή τιμή. Για μετρήσεις τέτοιου τύπου σε ημιαγώγιμα υλικά και ημιμέταλλα τυπικά εφαρμόζεται ένα ρεύμα περίπου 2 mA. Το PPMS εν συνεχεία καταγράφει τις τιμές της τάσης παράλληλα με τα άλλα μεγέθη αναφοράς που μεταβάλλονται και παριστάνει γραφικά τη μεταβολή της αντίστασης. Η απεικόνιση αυτή, καθώς και ο έλεγχος και προγραμματισμός των μετρήσεων, πραγματοποιείται με το λογισμικό PPMS-MultiVu.

---

## Κεφάλαιο 3. Σύνθεση, δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός

---

### 3.1 Σύνθεση λεπτών υμενίων $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

Η σύνθεση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής που περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα υμένια συντέθηκαν με την επανάληψη δέκα διαδοχικών εναποθέσεων Bi και Sb, όπου η κατάλληλη μεταβολή του πάχους του στρώματος Sb επιτρέπει την ελεγχόμενη νόθευση του Bi. Συγκεκριμένα, το βασικό κενό του θαλάμου ιοντοβολής ήταν της τάξεως των  $10^{-8}$  Torr. Οι εναποθέσεις πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες ροής Ar με πίεση 3 mTorr. Όλες οι εναποθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου όπου τα υποστρώματα Si(111) ήταν στερεωμένα στο άνω τοίχωμα του θαλάμου σε απόσταση 8 cm περίπου από τους στόχους. Το άνω τοίχωμα του θαλάμου είναι κυκλικής συμμετρίας και μπορεί να περιστρέφεται για να αλλάζει η θέση του υποστρώματος και να βρίσκεται πάνω από το επιθυμητό κανόνι ιοντοβολής.

Ανάλογα με το υλικό που πρόκειται να εναποτεθεί επιλέγεται η ισχύς η οποία εφαρμόζεται για την εναπόθεση. Τα υλικά με υψηλότερο σημείο τήξης συνήθως απαιτούν την εφαρμογή υψηλότερης ισχύος. Γενικά, το πάχος του προκύπτοντος υμενίου εξαρτάται από i) την εφαρμοζόμενη τάση, ii) την πίεση του Ar, iii) την απόσταση στόχου-υποστρώματος και iv) το χρόνο εναπόθεσης. Συνεπώς, για την εναπόθεση συγκεκριμένου πάχους υμενίου επιλέγουμε τον ανάλογο απαιτούμενο χρόνο εναπόθεσης. Ο χρόνος εναπόθεσης καθορίζεται από βαθμονόμηση που έχει προηγηθεί. Ειδικότερα, με δεδομένες τις υπόλοιπες παραμέτρους γίνεται εναπόθεση για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα. Στο υμένιο που προκύπτει γίνεται μέτρηση του πάχους είτε με προφιλόμετρο είτε με μέτρηση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο υπό γωνία 90 μοιρών (cross section), οπότε ο απαιτούμενος χρόνος εναπόθεσης υπολογίζεται αναλογικά.

Για τη σύνθεση ενός δείγματος απαιτείται η ύπαρξη υψηλού κενού όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η προετοιμασία του θαλάμου πρέπει να ξεκινήσει τουλάχιστον μια ημέρα πριν με τη λειτουργία των αντλιών. Αφού πλέον έχει εξασφαλισθεί το βασικό κενό πραγματοποιείται μια προ-εναπόθεση (pre-sputtering) κατά την οποία τα κανόνια ιοντοβολής τροφοδοτούνται με ρεύμα και είναι εμφανής η διαδικασία της ιοντοβολής με τη διαφορά ότι δεν γίνε-

### Σύνθεση, δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός

ται εναπόθεση επί του υποστρώματος, καθώς μεταξύ κανονιού και υποστρώματος παρεμβάλλεται μια μεταλλική επιφάνεια (shutter) που σκοπό έχει την ελεγχόμενη εναπόθεση προς το υπόστρωμα. Η διαδικασία αυτή αποσκοπεί στην απομάκρυνση των σχηματιζόμενων οξειδίων από την επιφάνεια του στόχου που τυχόν έχουν σχηματισθεί κατά την έκθεση του στόχου σε ατμοσφαιρικό αέρα. Τυπικά η διαδικασία αυτή διαρκεί περίπου 15 με 20 min. Αφού έχει προηγηθεί όλη αυτή η προετοιμασία ακολουθεί η σύνθεση του δείγματος. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας συντέθηκαν συνολικά 6 δείγματα. Οι παράμετροι των εναποθέσεων και η ακριβής περιγραφή κάθε δείγματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Επίσης, στο Σχήμα 3.1 απεικονίζεται η διαδικασία της ιοντοβολής.

Πίνακας 3.1: Συνθήκες παρασκευής δειγμάτων  $Si(111)/Bi_{1-x}Sb_x$ .

Κωδικός Δείγματος	Περιγραφή Δείγματος	Υλικό Εναπόθεσης	Ισχύς (W)	Χρόνος (s)	Πάχος (nm)	Παρατηρήσεις
S1	Bi	Bi	5 DC	226	50	
S2	$Bi_{0,9}Sb_{0,1}$	Bi	5 DC	45	10	Επανάληψη εναποθέσεων x10
		Sb	10 DC	3	1	
S3	$Bi_{0,8}Sb_{0,2}$	Bi	5 DC	45	10	Επανάληψη εναποθέσεων x10
		Sb	10 DC	6	2	
S4	$Bi_{0,7}Sb_{0,3}$	Bi	5 DC	45	10	Επανάληψη εναποθέσεων x10
		Sb	10 DC	11	4	
S5	$Bi_{0,5}Sb_{0,5}$	Bi	5 DC	45	10	Επανάληψη εναποθέσεων x10
		Sb	10 DC	22	8	
S6	Sb	Sb	10 DC	138	50	



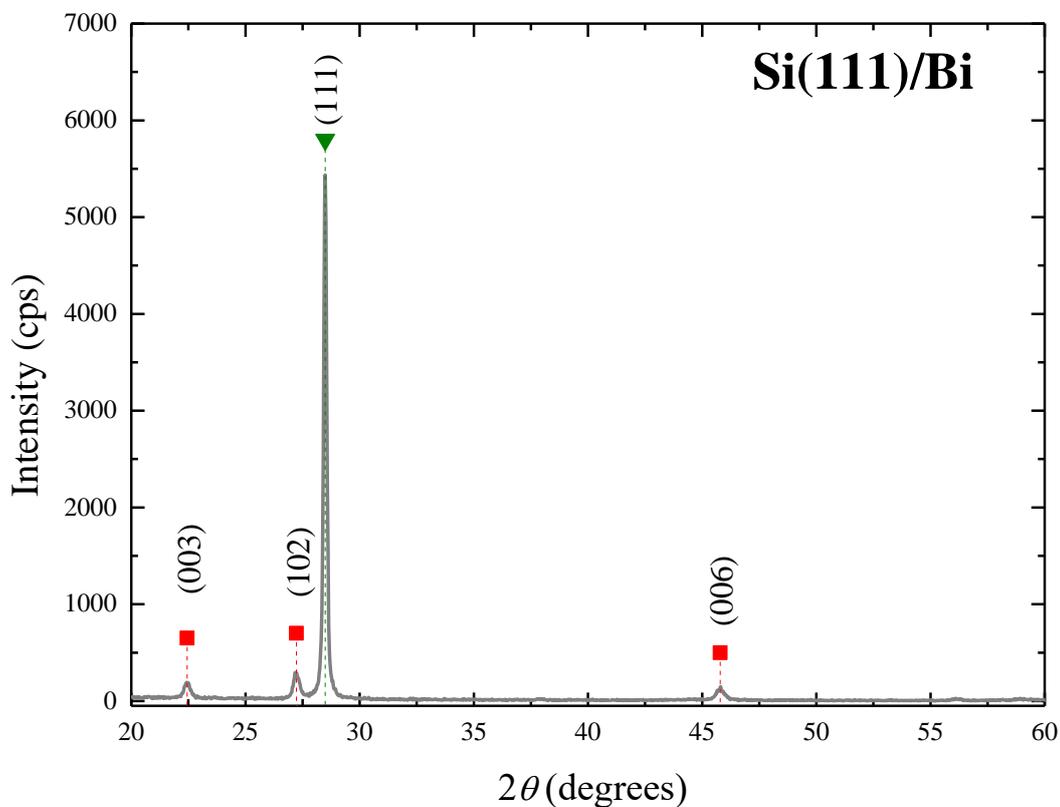
Σχήμα 3.1: Φωτογραφική απεικόνιση της διαδικασίας εναπόθεσης με μαγνητικά υποβοηθούμενη καθοδική ιοντοβολή. Η φωτεινή λάμψη αντιστοιχεί στο πλάσμα που σχηματίζεται από τα ιόντα Ar, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και τα άτομα του μετάλλου. Στο άνω τοίχωμα του θαλάμου είναι στερεωμένο επάνω σε αντικειμενοφόρο πλάκα το υπόστρωμα.

Για τα δείγματα που συντέθηκαν πραγματοποιήθηκε ανόπτηση (annealing) στη θερμοκρασία των 80 °C. Συγκεκριμένα όλα τα δείγματα στερεώθηκαν με τη χρήση πάστας αργύρου επάνω σε ένα θερμαινόμενο δίσκο (heater). Ο δίσκος αυτός διαθέτει ένα σύρμα υψηλής αντίστασης περιελιγμένο ομόκεντρα ως προς την επιφάνειά του με τις δυο απολήξεις του να καταλήγουν σε μια υποδοχή στο κάτω μέρος του θαλάμου. Η τροφοδοσία του σύρματος με ρεύμα οδηγεί σε θέρμανση του δίσκου, η θερμοκρασία του οποίου καταγράφεται από ένα θερμοζεύγος τύπου K. Η διαδικασία της ανόπτησης πραγματοποιείται υπό συνθήκες κενού και έχει διάρκεια 30 min. Ακολούθως, το σύστημα αφήνεται να ψυχθεί παθητικά και όταν η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί στους 25 °C ανοίγεται ο θάλαμος και συλλέγονται τα δείγματα τα οποία φυλάσσονται σε ξηραντήρα συνδεδεμένο με μηχανική αντλία κενού.

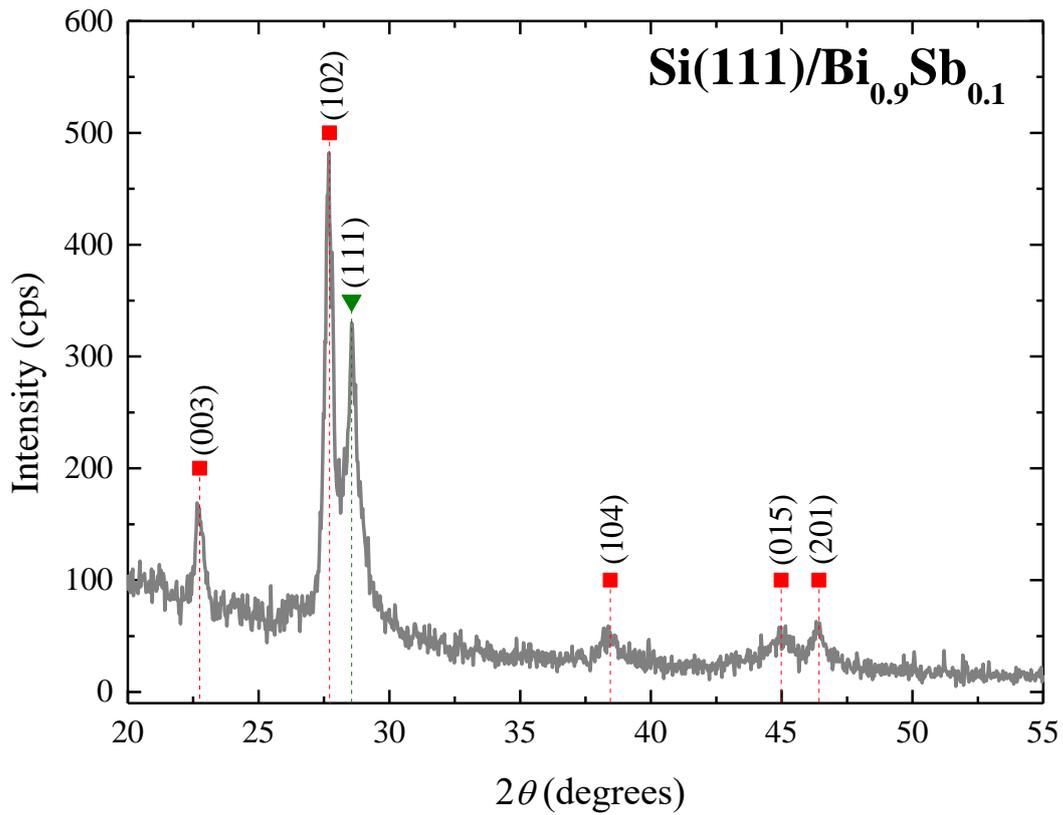
### 3.2 Δομικός Χαρακτηρισμός

#### 3.2.1 Αποτελέσματα XRD

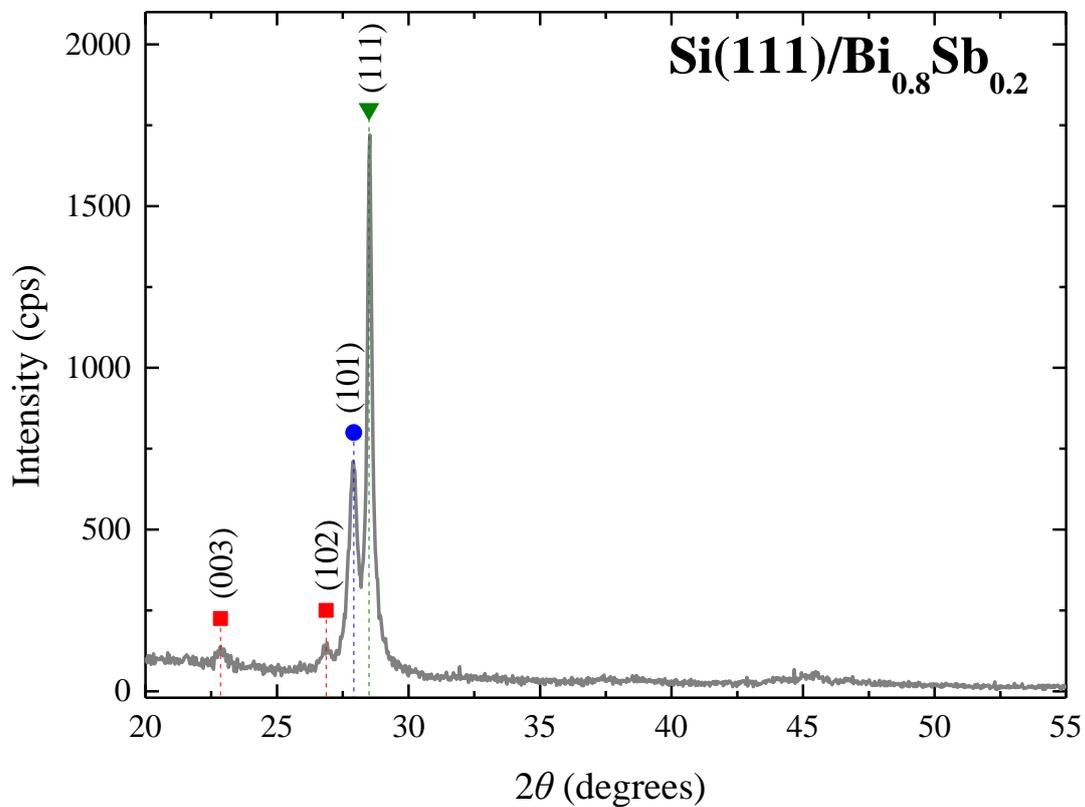
Τα δείγματα που συντέθηκαν με την παραπάνω διαδικασία εξετάστηκαν με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X που περιγράφεται στην προηγούμενη ενότητα. Τα περιθλασιγράμματα για το σύνολο των δειγμάτων παρουσιάζονται παρακάτω στα Σχήματα 3.2 – 3.7. Επίσης, ακολουθεί σχολιασμός και ανάλυση των αποτελεσμάτων.



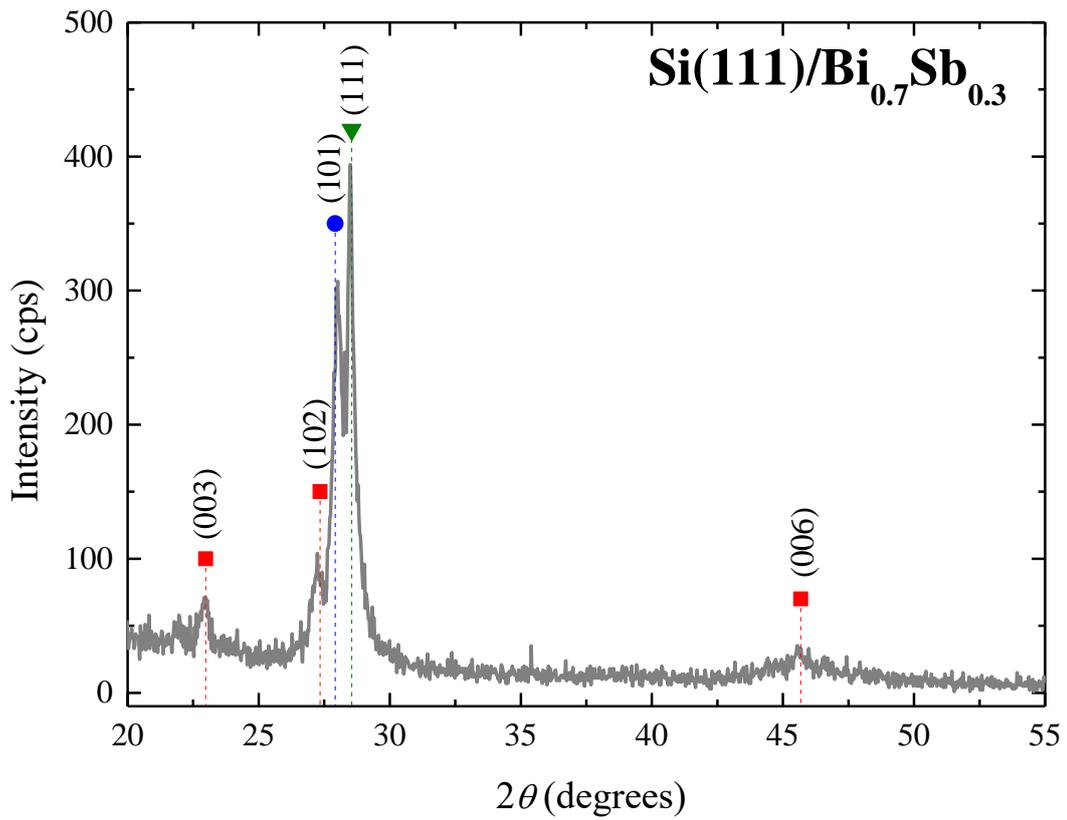
Σχήμα 3.2: Περιθλασίγραμμα ακτίνων-X για το δείγμα Si(111)/Bi(50nm),  $x = 0$ .



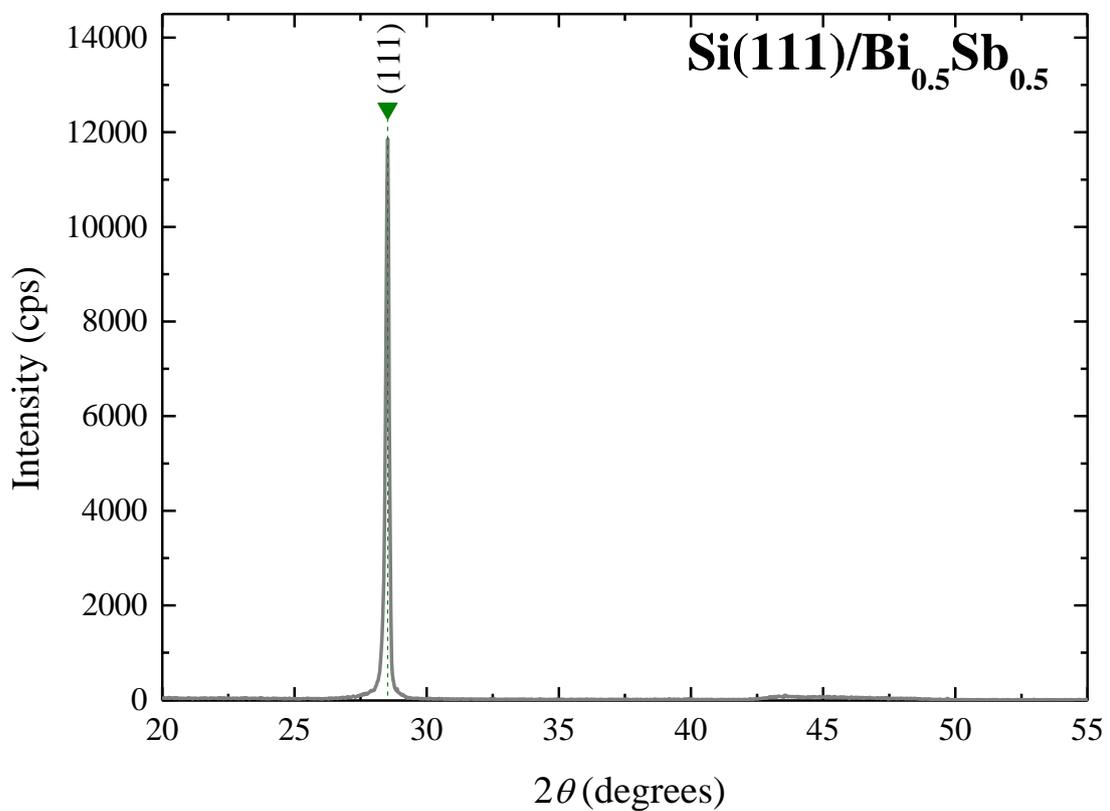
Σχήμα 3.3: Περιθλασίγραμμα ακτίνων-X για το δείγμα  $\text{Si}(111)/\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ ,  $x = 0.1$ .



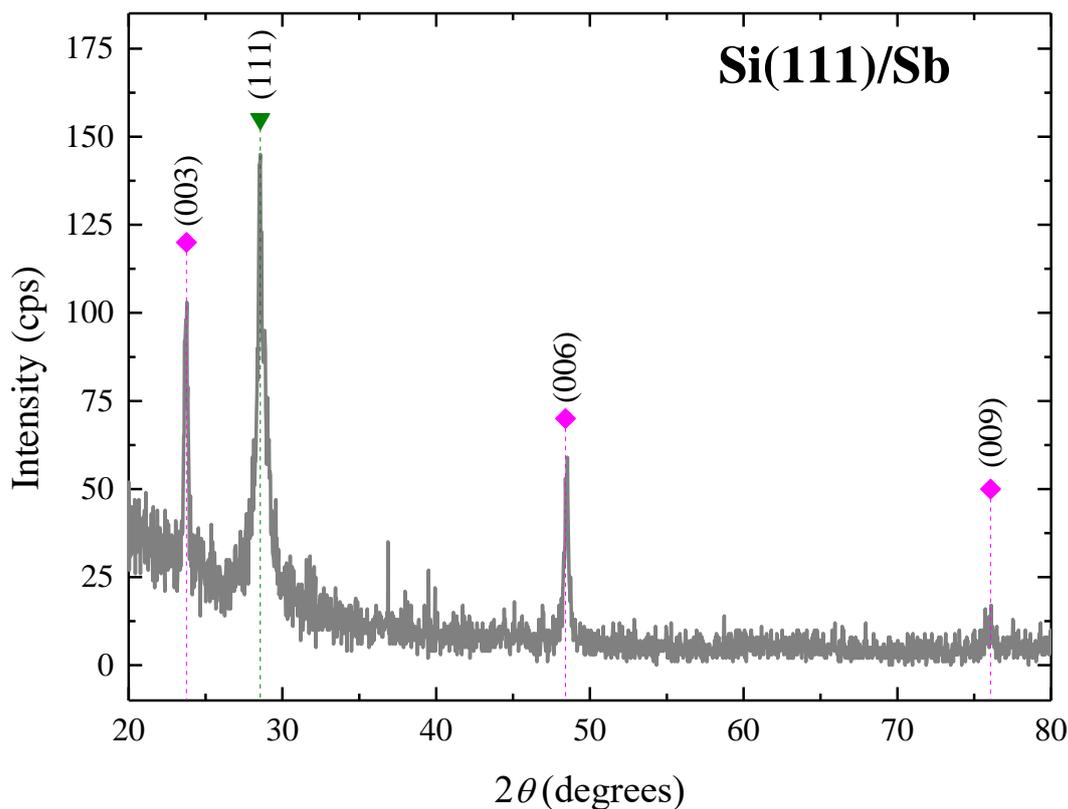
Σχήμα 3.4: Περιθλασίγραμμα ακτίνων-X για το δείγμα  $\text{Si}(111)/\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}$ ,  $x = 0.2$ .



Σχήμα 3.5: Περιθλασίγραμμα ακτίνων-X για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.7}Sb_{0.3}$ ,  $x = 0.3$ .



Σχήμα 3.6: Περιθλασίγραμμα ακτίνων-X για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ ,  $x = 0.5$ .



Σχήμα 3.7: Περιθλασίγραμμα ακτίνων-X για το δείγμα  $Si(111)/Sb$ ,  $x = 1$ .

Στα περιθλασιγράμματα ακτίνων-X κάθε κορυφή ανάκλασης αντιστοιχίζεται στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο που ευθύνεται για την ανάκλαση. Ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο μπορεί να χαρακτηριστεί από τρεις ακεραίους  $h$ ,  $k$ , και  $l$  που ονομάζονται δείκτες Miller. Ο συμβολισμός των επιπέδων είναι  $(h\ k\ l)$  και αναφέρεται στην οικογένεια των επιπέδων που είναι ορθογώνια στο διάνυσμα  $h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ , όπου τα  $\mathbf{b}_i$  αποτελούν βάση του αντιστρόφου χώρου διανυσμάτων.

Στα παραπάνω περιθλασιγράμματα οι κορυφές ανάκλασης αντιστοιχούν σε ρομβοεδρική φάση\* Bi (■), ρομβοεδρική φάση Sb (●), εξαγωνική φάση Sb (◆) καθώς και μια κορυφή του υποστρώματος Si (▼) που εμφανίζεται σε  $2\theta = 28.5$  μοίρες και για την οποία ευθύνεται το (111) κρυσταλλογραφικό επίπεδο που αντιστοιχεί στον προσανατολισμό του συγκεκριμένου υποστρώματος. Η ταυτοποίηση των κορυφών βασίστηκε σε αρχεία δεδομένων περίθλασης δειγμάτων σκόνης (powder diffraction file: pdf) τα οποία αποδίδουν κάθε κρυσταλλογραφικό επίπεδο σε μια τιμή  $2\theta$  ή  $d$ . Τα αρχεία αυτά αντιστοιχούν σε δεδομένα που έχουν καταχωρηθεί (entries) στο πρόγραμμα Match! της Crystal Impact για επεξεργασία και ταυτοποίηση φάσεων σε περιθλασιγράμματα ακτίνων-X.

\* Αν και από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X οι κορυφές ανάκλασης για το Bi ταυτοποιούνται με βάση το ρομβοεδρικό σύστημα ( $R-3m$ ), οι δείκτες Miller που χρησιμοποιούνται αναφέρονται στο ισοδύναμο εξαγωνικό σύστημα για λόγους διευκόλυνσης.

Από τα περιθλασιγράμματα παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του Sb οδηγεί σε μείωση της κρυσταλλικότητας της φάσης Bi καθώς μειώνεται η ένταση των αντίστοιχων κορυφών και η διαπλάτυνση είναι πιο έντονη. Η παρουσία του Sb υποδηλώνεται από την ύπαρξη της κορυφής Sb(101), του ρομβοεδρικού συστήματος, η οποία εμφανίζεται στις συγκεντρώσεις  $x = 0.2$  και  $x = 0.3$  με μεγαλύτερη ένταση για την τελευταία. Στη συγκέντρωση  $x = 0.5$  δεν παρατηρείται άλλη κορυφή πέραν του υποστρώματος. Στο δείγμα καθαρού Sb παρατηρείται η εμφάνιση κορυφών ανάκλασης που είναι συνεπής με το εξαγωνικό σύστημα. Η ανάπτυξη του υμενίου σε αυτή την περίπτωση είναι επιταξιακή καθώς όλες οι κορυφές αντιστοιχούν στην οικογένεια (00l).

### 3.2.2 Ανάλυση Αποτελεσμάτων XRD

Τα περιθλασιγράμματα ακτίνων-X παρέχουν αρκετές πληροφορίες για τη δομή των δειγμάτων που μελετώνται. Από τη θέση των κορυφών ανάκλασης μπορούν να υπολογισθούν οι πλεγματικές σταθερές  $a$ ,  $c$ . Για τις εξαγωνικές πλεγματικές δομές, οι πλεγματικές σταθερές μπορούν να υπολογιστούν με βάση τη σχέση<sup>62</sup>

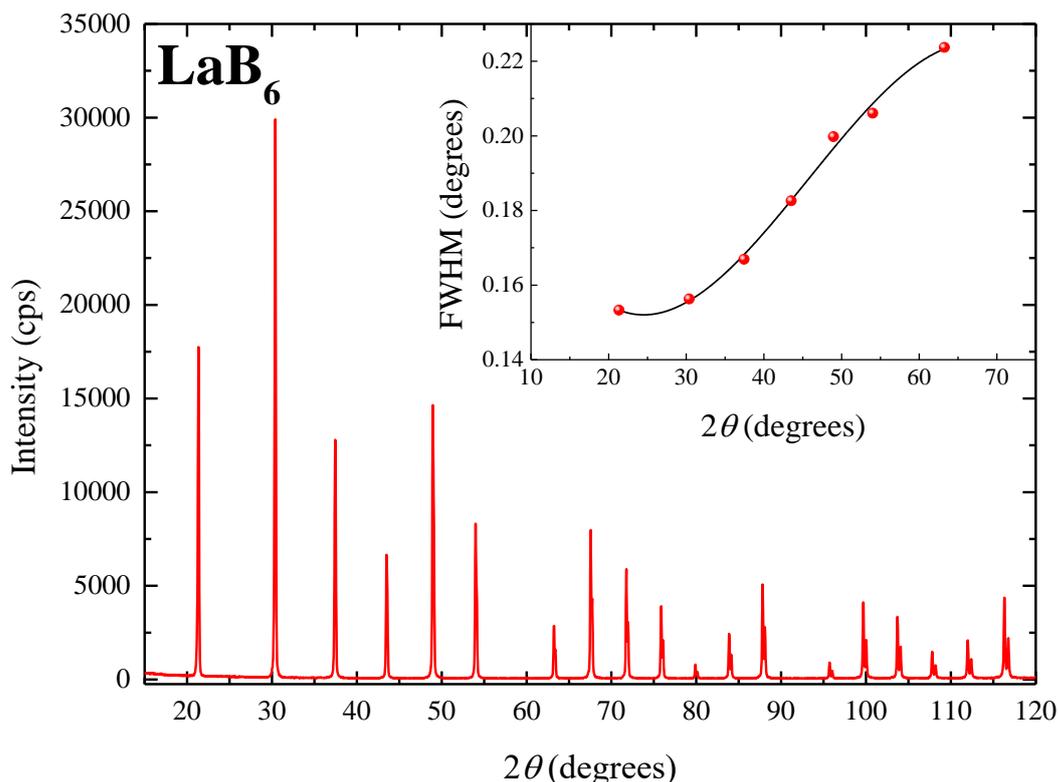
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} . \quad (3.1)$$

Εκτός από τις πλεγματικές σταθερές, οι θέσεις των κορυφών είναι χρήσιμες για την εκτίμηση της μικρο-παραμόρφωσης που μπορεί να υφίσταται το δείγμα λόγω τάσεων που ασκούνται και είναι αποτέλεσμα της αναντιστοιχίας του μεγέθους του κρυσταλλικού πλέγματος του υμενίου σε σχέση με αυτό του υποστρώματος (lattice mismatch). Η εκτίμηση αυτή βασίζεται σε σύγκριση της απόστασης των πλεγματικών επιπέδων,  $d$ , του δείγματος σε σχέση με αυτή της ίδιας κρυσταλλικής φάσης σε μορφή δείγματος σκόνης,  $d_0$ , και η οποία παρέχεται από το αντίστοιχο αρχείο pdf. Ειδικά, η μικρο-παραμόρφωση (strain) υπολογίζεται ως εξής σε ποσοστό επί τοις εκατό,

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \cdot 100\% . \quad (3.2)$$

Η διαπλάτυνση των κορυφών μπορεί επίσης να συνεισφέρει ποσοτικά στην ανάλυση των μετρήσεων περιθλασης ακτίνων-X. Συγκεκριμένα, η διαπλάτυνση μπορεί να οφείλεται σε οργανολογικά αίτια λόγω της μη ιδανικής εστίασης της δέσμης αλλά και σε χαρακτηριστικά του δείγματος που σχετίζονται με το πεπερασμένο μέγεθος των κρυσταλλιτών και την ύπαρξη μικρο-παραμόρφωσης. Η οργανολογική διαπλάτυνση μπορεί να εκτιμηθεί εύκολα από τη μέτρηση ενός προτύπου δείγματος σκόνης LaB<sub>6</sub> το οποίο διαθέτει κρυσταλλίτες με μέγεθος μεγαλύτερο του 1 μm με αποτέλεσμα η διαπλάτυνση να οφείλεται αποκλειστικά και μόνο στην επίδραση του οργάνου. Από το περιθλασίγραμμα ακτίνων-X για το LaB<sub>6</sub> υπολογίζεται το πλήρες εύρος στο ήμισυ του μεγίστου (Full-Width at Half-Maximum: FWHM) για κάθε κορυφή. Οι τιμές αυτές παριστάνονται γραφικά σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές  $2\theta$ . Η προσαρμογή των σημείων αυτών μας επιτρέπει την εκτίμηση του οργανολογικού θορύβου για οποιαδήποτε τιμή της γωνίας  $2\theta$ . Στις μεγά-

λες γωνίες οι κορυφές ανάκλασης εμφανίζονται διχασμένες λόγω της παρουσίας ακτινοβολίας Cu  $K_{\alpha 2}$  η οποία έχει μεγαλύτερο μήκος κύματος  $\lambda_2 = 1.544 \text{ \AA}$  έναντι  $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$  που έχει η Cu  $K_{\alpha 1}$ . Με βάση το νόμο του Bragg αυτό συνεπάγεται ότι για δεδομένο  $d$  οι αντίστοιχες γωνίες θα διαφέρουν και μάλιστα  $\theta_1 < \theta_2$ . Για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκαν οι κορυφές κάτω των 70 μοιρών για τις οποίες δεν παρατηρείται ο διαχωρισμός των κορυφών. Το περιθλασίγραμμα για το πρότυπο LaB<sub>6</sub> παρατίθεται στο Σχήμα 3.8, στο ένθετο του διαγράμματος παριστάνεται η προσαρμογή σε πολυώνυμο τρίτου βαθμού των τιμών FWHM συναρτήσει του  $2\theta$ .



Σχήμα 3.8: Περιθλασίγραμμα ακτίνων-Χ για το πρότυπο LaB<sub>6</sub> που μετρήθηκε για την εκτίμηση της οργανολογικής διαπλάτυνσης.

Το FWHM που υπολογίζεται με αυτό τον τρόπο αντιστοιχεί στο  $\beta_{instrumental}$ . Η διορθωμένη διαπλάτυνση των κορυφών ανάκλασης προκύπτει από αφαίρεση της οργανολογικής διαπλάτυνσης σύμφωνα με τη σχέση<sup>62</sup>

$$\beta_{hkl} = \sqrt{\beta_{measured}^2 - \beta_{instrumental}^2} \quad (3.3)$$

Για την παραπάνω σχέση έχουμε υποθέσει ότι οι κορυφές ανάκλασης Bragg ακολουθούν κατανομή τύπου Lorentz. Η διορθωμένη πλέον διαπλάτυνση οφείλεται αποκλειστικά και μόνο σε χαρακτηριστικά του δείγματος και συγκεκριμένα στο μέγεθος των κρυσταλλιτών και στην παραμόρφωση που προκαλείται στο υμένιο κατά τη σύνθεσή του. Μια πρώτη προσέγγιση στην εκτίμηση αυτών των παραμέτρων είναι η μέθοδος Williamson-Hall κατά την οποία η διαπλάτυνση  $\beta_{hkl}$  είναι άθροισμα των επιμέρους συνεισφορών στη διαπλάτυνση<sup>64</sup>

$$\beta_{hkl} = \beta_{size} + \beta_{strain} \quad (3.4)$$

Όσον αφορά τον πρώτο όρο του αθροίσματος  $\beta_{size}$  είναι γνωστό ότι καθορίζεται από την εξίσωση Scherrer μέσω της σχέσης<sup>62</sup>

$$\beta_{size} = \frac{k\lambda}{L \cos\theta}, \quad (3.5)$$

όπου το  $\lambda$  αντιπροσωπεύει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,  $L$  το μέγεθος του κρυσταλλίτη,  $\theta$  είναι η γωνία όπου εμφανίζεται η ανάκλαση Bragg και  $k$  είναι μια σταθερά η τιμή της οποίας κυμαίνεται από 0.89 έως 1.39 και εξαρτάται από την φύση του δείγματος. Στην επεξεργασία που θα ακολουθήσει η σταθερά  $k$  ορίζεται προσεγγιστικά ως 1.0.

Ο δεύτερος όρος του αθροίσματος αντιστοιχεί στη διαπλάτυνση λόγω παραμόρφωσης και υπολογίζεται βάσει της σχέσης Stokes-Wilson<sup>65</sup>

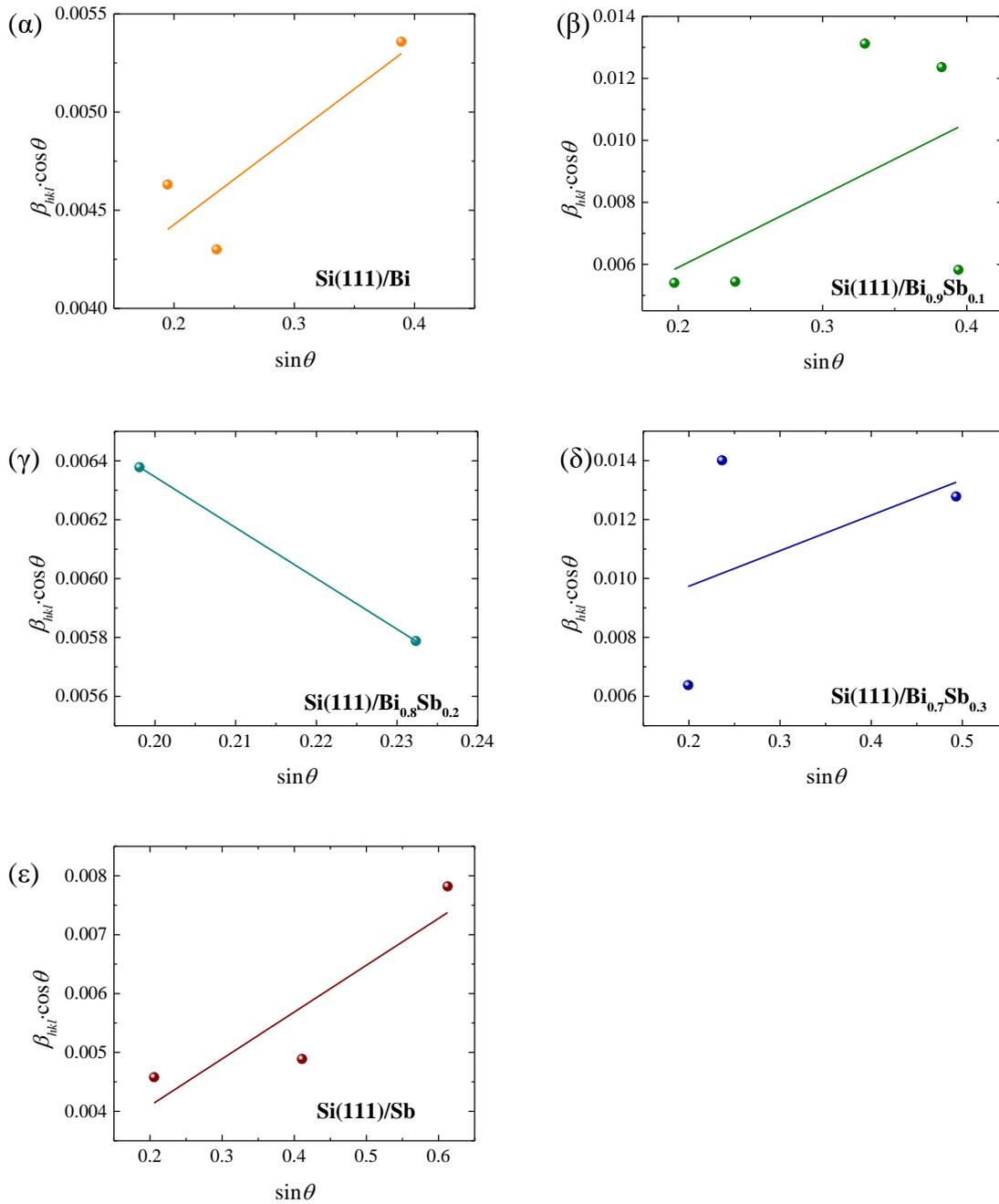
$$\beta_{strain} = 4\varepsilon \tan\theta, \quad (3.6)$$

όπου  $\varepsilon$  είναι η παραμόρφωση του υμενίου. Η αντικατάσταση των επιμέρους όρων του αθροίσματος στην (3.4) με βάση τις εξισώσεις (3.5) και (3.6) και ο πολλαπλασιασμός και στα δύο μέλη με  $\cos\theta$  οδηγούν στη σχέση

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{k\lambda}{L} + 4\varepsilon \sin\theta. \quad (3.7)$$

Η σχέση αυτή προτείνει ότι η γραμμική προσαρμογή των  $\beta_{hkl}\cos\theta$  συναρτήσει των  $\sin\theta$  για τις κορυφές που παρατηρούνται σε ένα περιθλασίγραμμα οδηγεί στην εκτίμηση της παραμόρφωσης,  $\varepsilon$ , από την κλίση της ευθείας και στην εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών από το σταθερό όρο.

Τα διαγράμματα Williamson-Hall παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.9 για όλα τα δείγματα εκτός του Si(111)/Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub> το οποίο δεν εμφανίζει κορυφές ανάκλασης. Από τα διαγράμματα φαίνεται ότι η ευθεία για τα περισσότερα δείγματα είναι θετική και κατά συνέπεια η τιμή της παραμόρφωσης είναι θετική και τα υμένα εμφανίζουν εφελκυστική παραμόρφωση (tensile strain). Στην περίπτωση του δείγματος Si(111)/Bi<sub>0.8</sub>Sb<sub>0.2</sub>, όμως, η κλίση της ευθείας είναι αρνητική υποδηλώνοντας θλιπτική παραμόρφωση (compressive strain). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται, επίσης, αποτελέσματα υπολογισμού των πλεγματικών σταθερών  $a$  και  $c$  με βάση την εξίσωση (3.1) από τις κορυφές (003) και (102) του Bi, η παραμόρφωση από την εξίσωση (3.2) και το μέγεθος κρυσταλλίτη κατά Scherrer βάσει της σχέσης (3.5) από την κορυφή (102) του Bi, για τα δείγματα με  $x \leq 0.3$ , και (003) του Sb για το δείγμα με  $x = 1$ . Επίσης, στις δύο τελευταίες στήλες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης διαγραμμάτων μεγέθους κρυσταλλίτη-παραμόρφωσης η οποία περιγράφεται παρακάτω.



Σχήμα 3.9: Διαγράμματα Williamson-Hall για τον υπολογισμό της παραμόρφωσης και του μεγέθους κρυσταλλίτη.

Πίνακας 3.2: Πειραματικά αποτελέσματα δομικού χαρακτηρισμού με περίθλαση ακτίνων-X.

Δείγμα	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\epsilon$ (%)	<i>L</i> (nm)	$\epsilon_{w-h}$ (%)	<i>L<sub>w-h</sub></i> (nm)	$\epsilon_{ssp}$ (%)	<i>L<sub>ssp</sub></i> (nm)
<b>Bi</b>	4.528	11.873	-0.24	35.82	0.12	43.95	0.48	35.47
<b>Bi<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub></b>	4.445	11.718	-1.96	28.31	0.58	123.79	0.68	18.86
<b>Bi<sub>0.8</sub>Sb<sub>0.2</sub></b>	4.665	11.604	1.06	26.62	-0.43	15.73	-1.38	20.38
<b>Bi<sub>0.7</sub>Sb<sub>0.3</sub></b>	4.549	11.604	-0.64	11.00	0.30	21.03	-2.48	10.25
<b>Sb</b>	-	11.233	-0.37	33.64	0.20	61.46	0.72	37.83

Μια άλλη προσέγγιση είναι αυτή της μεθόδου διαγραμμάτων μεγέθους κρυσταλλίτη-παραμόρφωσης (size-strain plots: SSP). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή οι κορυφές του περιθλασι-

γράμματος XRD προσεγγίζονται μέσω μιας συνάρτησης Voigt η οποία είναι αποτέλεσμα της συνέλιξης μιας συνάρτησης Lorentz (για την περιγραφή της διαπλάτυνσης λόγω πεπερασμένου μεγέθους κρυσταλλίτη) και μιας συνάρτησης Gauss (για την περιγραφή της διαπλάτυνσης λόγω παραμόρφωσης). Συνεπώς, η συνολική διαπλάτυνση εκφράζεται ως εξής<sup>66</sup>

$$\beta_{hkl}^{*2} = \beta_L \cdot \beta_{hkl}^* + \beta_G^2, \quad (3.8)$$

όπου

$$\beta_{hkl}^* = \beta_{hkl} \cos\theta / \lambda, \quad (3.9)$$

και  $\beta_L, \beta_G$  είναι η διαπλάτυνση των κορυφών λόγω της συνάρτησης Lorentz και Gauss, αντίστοιχα, και δίνονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\beta_L = \frac{k}{L}, \quad (3.10)$$

όπου έχουμε υποθέσει ότι οι κρυσταλλίτες είναι σφαιρικοί, και

$$\beta_G = \frac{\varepsilon}{2d_{hkl}}. \quad (3.11)$$

Με αντικατάσταση των (3.9), (3.10) και (3.11) στην (3.8) προκύπτει ότι:

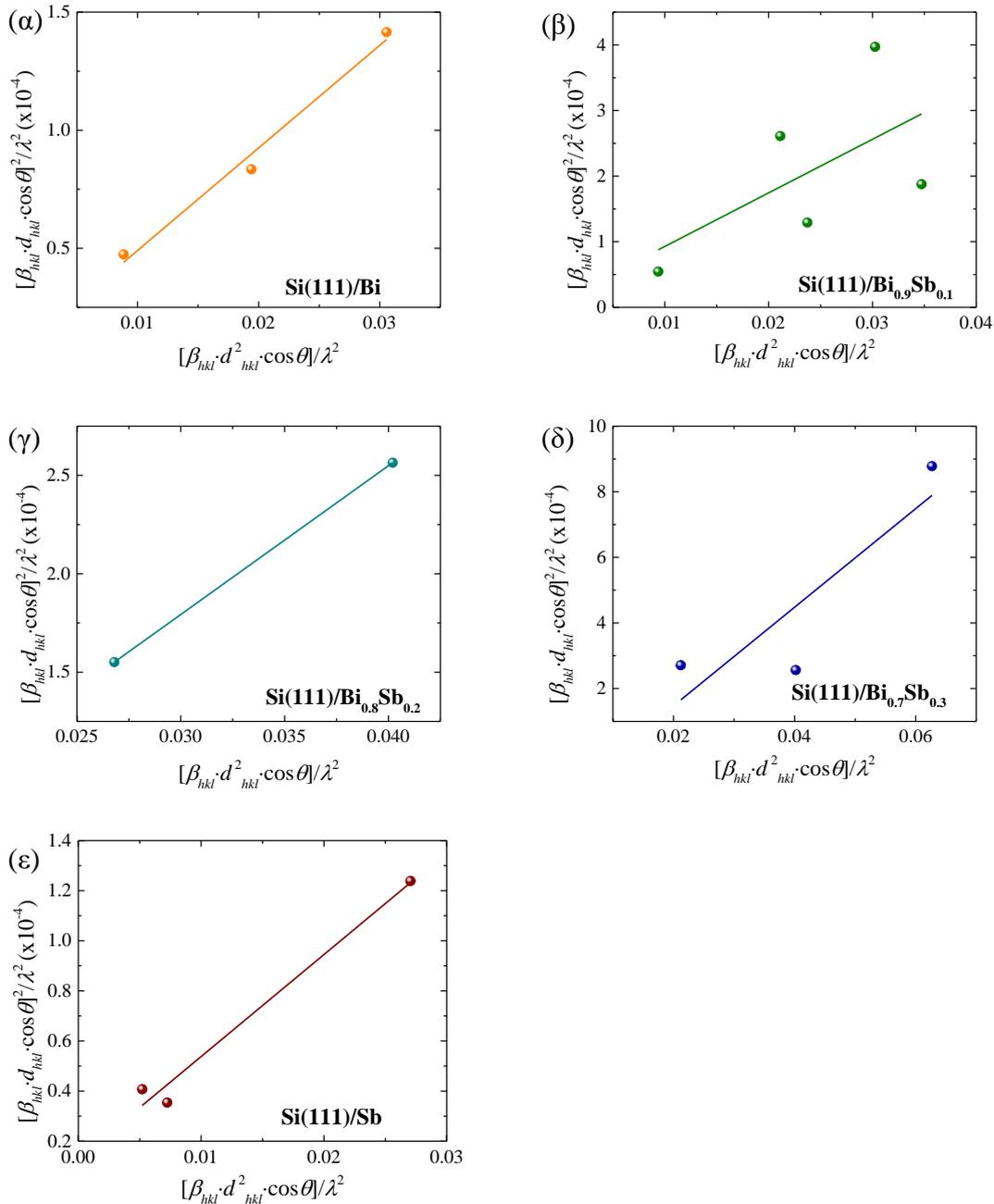
$$\frac{\beta_{hkl}^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{k}{L} \cdot \frac{\beta_{hkl} \cos\theta}{\lambda} + \left( \frac{\lambda \varepsilon}{2d_{hkl}} \right)^2. \quad (3.12)$$

Πολλαπλασιάζοντας κατά μέλη με  $(d_{hkl})^2$  προκύπτει η τελική σχέση,

$$\left( \frac{d_{hkl} \cos\theta \beta_{hkl}}{\lambda} \right)^2 = \frac{k\lambda}{L} \cdot \frac{d_{hkl}^2 \cos\theta \beta_{hkl}}{\lambda^2} + \left( \frac{\varepsilon}{2} \right)^2. \quad (3.13)$$

Η εξίσωση (3.12) υποδεικνύει ότι η γραφική παράσταση της ποσότητας  $\left( \frac{d_{hkl} \cos\theta \beta_{hkl}}{\lambda} \right)^2$  συναρτήσει της ποσότητας  $\frac{d_{hkl}^2 \cos\theta \beta_{hkl}}{\lambda^2}$  είναι ευθεία με κλίση  $\frac{k\lambda}{L}$  και σταθερό όρο  $\left( \frac{\varepsilon}{2} \right)^2$ . Με βάση αυτά μπορεί να υπολογιστεί το μέγεθος κρυσταλλίτη και η παραμόρφωση. Η προσέγγιση αυτή υπερέχει της μεθόδου Williamson-Hall καθώς δίνει περισσότερη βαρύτητα στις ανακλάσεις που βρίσκονται σε χαμηλότερες γωνίες και οι οποίες είναι καλύτερης ποιότητας. Τα διαγράμματα μεγέθους κρυσταλλίτη – παραμόρφωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.10 και τα αντίστοιχα αποτελέσματα στον Πίνακα 3.2. Με βάση αυτή τη μέθοδο εκτός από το δείγμα με  $x = 0.2$  και το δείγμα  $x = 0.3$  η παραμόρφωση που προκύπτει είναι θλιπτική. Όσον αφορά τις τιμές του μεγέθους κρυσταλλίτη για το σύνολο το δειγμάτων φαίνεται να εμφανίζουν μεγαλύτερη συνέπεια σε σχέση με αυτές που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο Williamson-Hall. Επιπλέον, οι τιμές είναι πιο κοντά σε σχέση με αυτές που υπολογίστηκαν με βάση τον τύπο του Scherrer. Συνεπώς, το σύνολο των αποτελεσμάτων οδη-

γεί στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος διαγραμμάτων μεγέθους κρυσταλλίτη – παραμόρφωσης δίνει γενικά πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

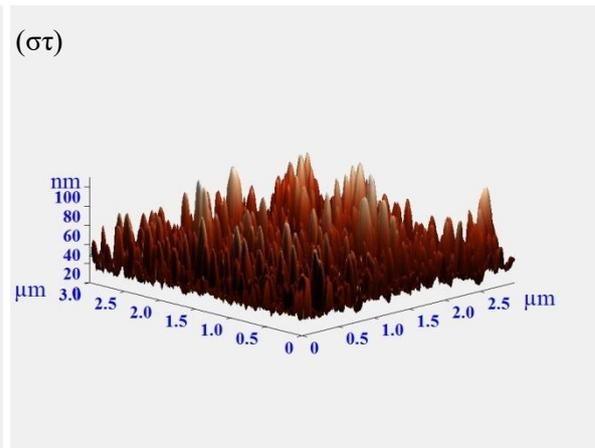
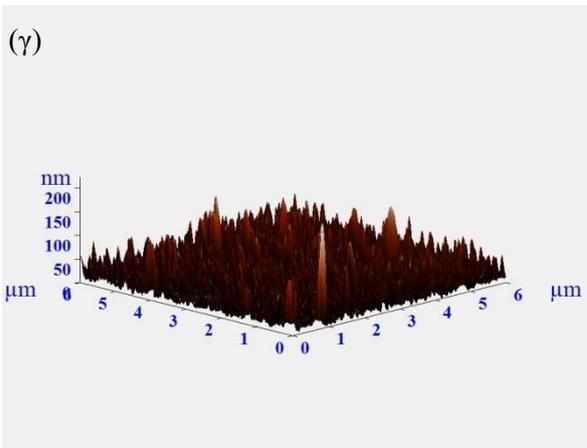
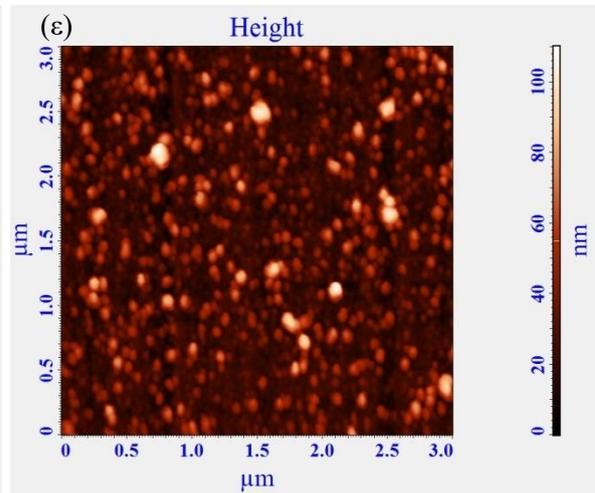
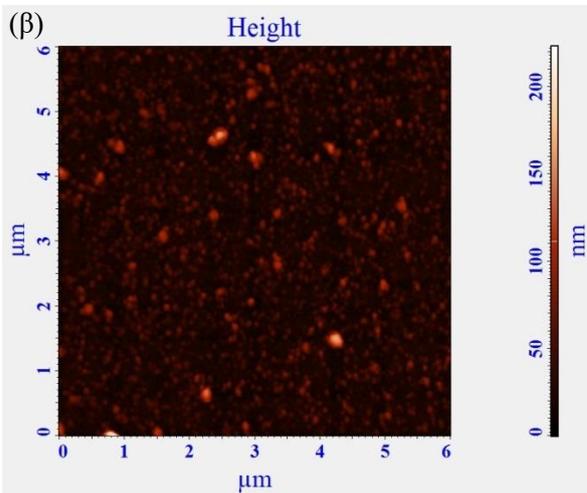
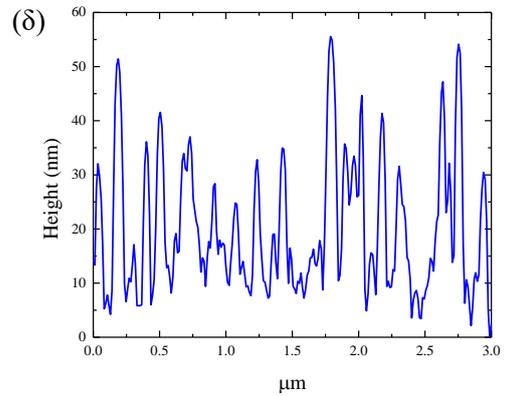
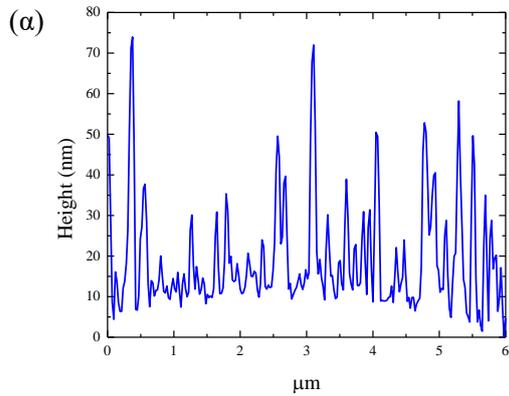


Σχήμα 3.10: Διαγράμματα μεγέθους κρυσταλλίτη-παραμόρφωσης (size-strain plots) για τον υπολογισμό της παραμόρφωσης και του μεγέθους κρυσταλλίτη.

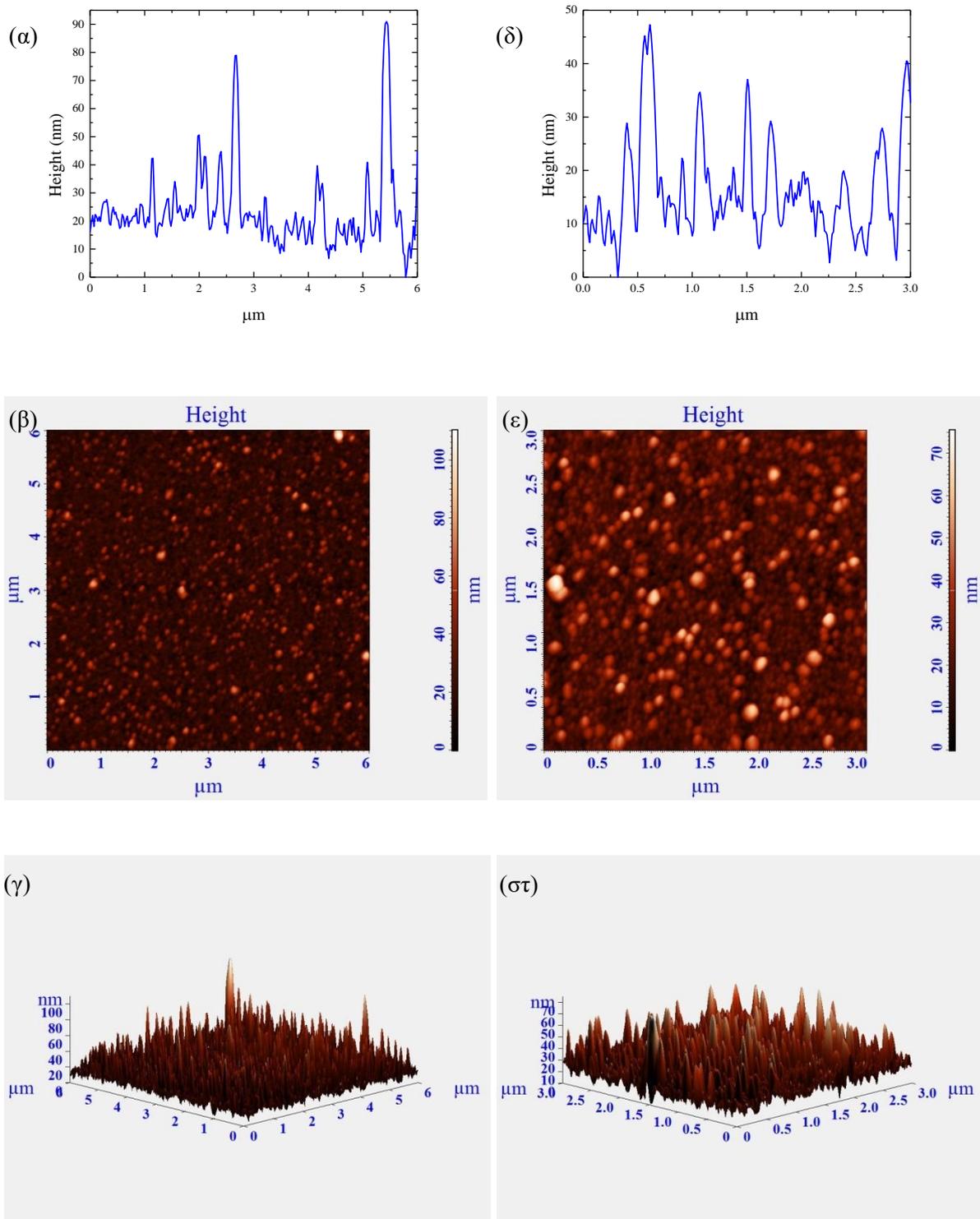
### 3.3 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

#### 3.3.1 Ατομική Μικροσκοπία Δύναμης

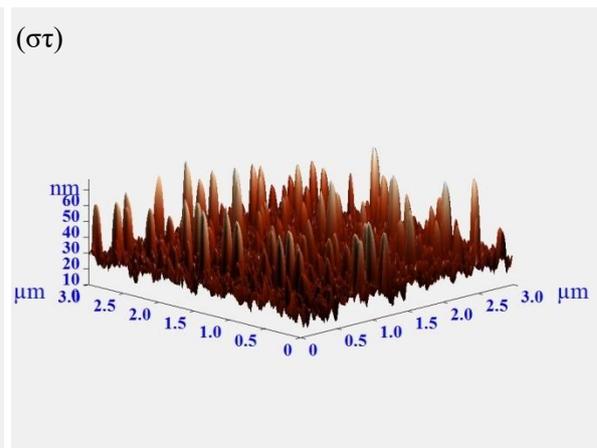
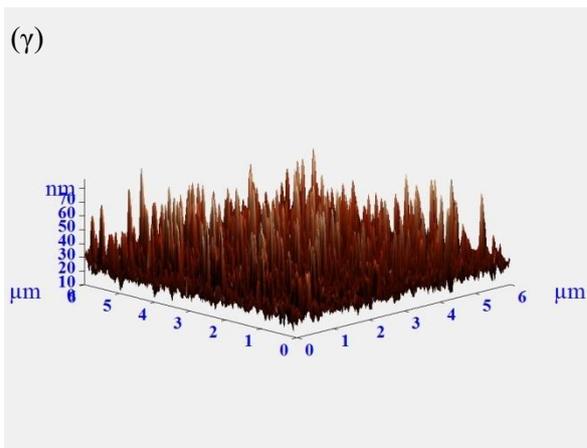
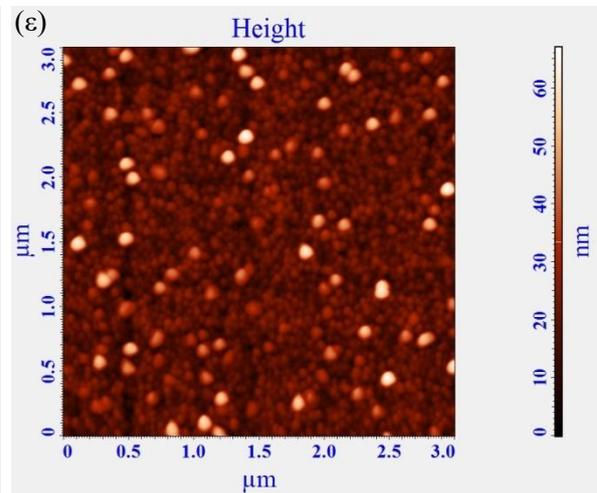
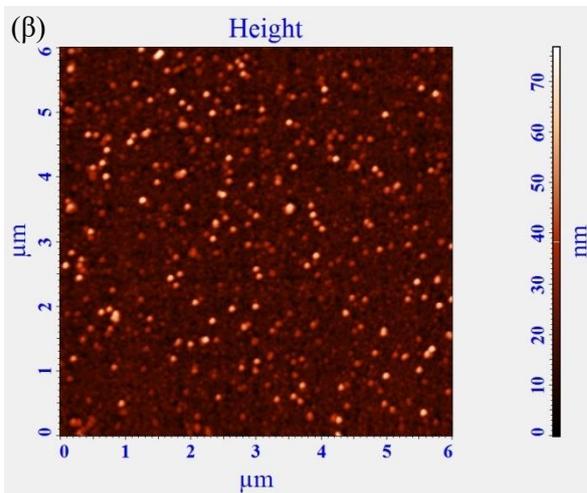
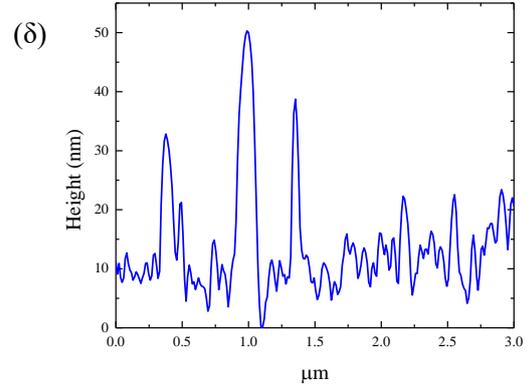
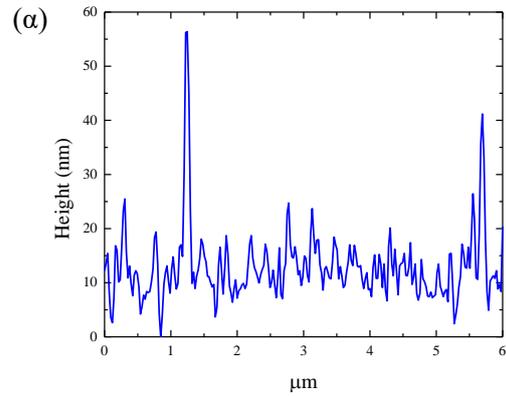
Τα δείγματα εξετάστηκαν με την τεχνική της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης για επιφάνειες σάρωσης 6x6 μm<sup>2</sup> και 3x3 μm<sup>2</sup>. Οι σαρώσεις παρατίθενται παρακάτω μαζί με το προφίλ ύψους της τελευταίας γραμμής σάρωσης.



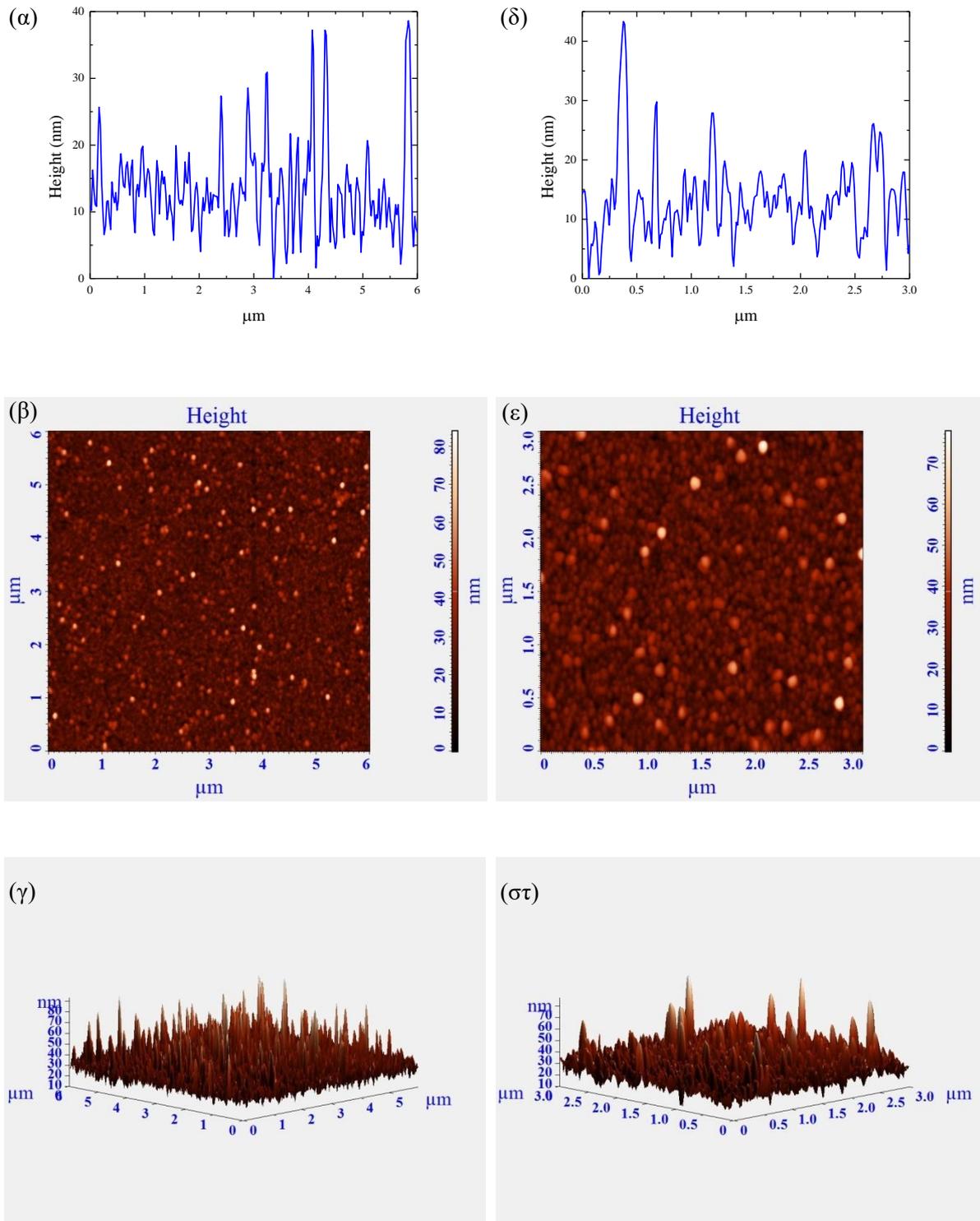
Σχήμα 3.11: Αποτελέσματα σάρωσης με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης για το δείγμα  $Si(111)/Bi$ , με  $x = 0$ , και για επιφάνειες σάρωσης  $6 \times 6 \mu m^2$  (α, β, γ) και  $3 \times 3 \mu m^2$  (δ, ε, στ). Για κάθε σάρωση παρουσιάζεται η κάτοψη στην επιφάνεια του δείγματος (β και ε), η τρισδιάστατη αναπαράσταση (γ και στ) καθώς και το προφίλ ύψους της τελευταίας σάρωσης (α και δ).



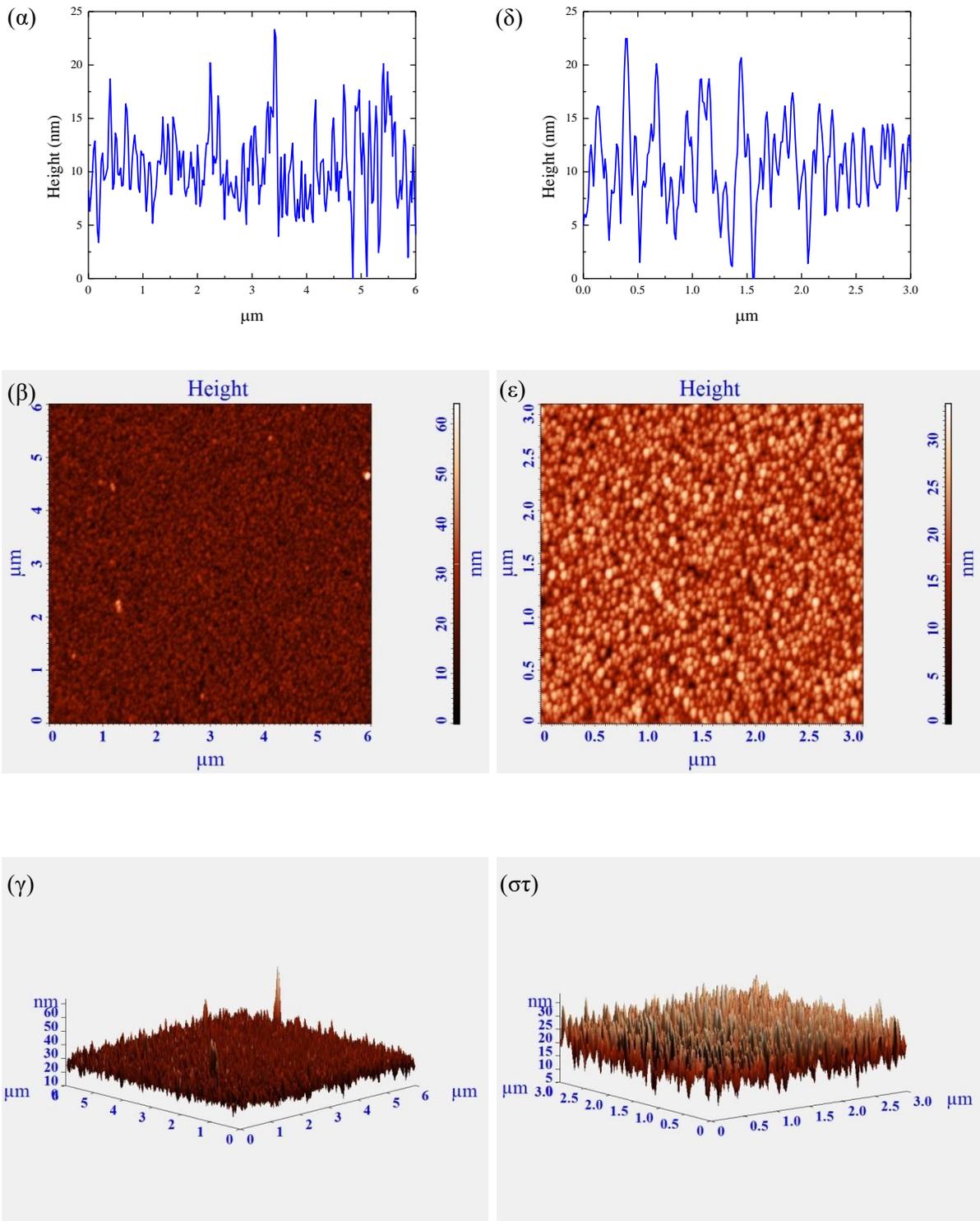
Σχήμα 3.12: Αποτελέσματα σάρωσης με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης για το δείγμα  $\text{Si}(111)/\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ , με  $x = 0.1$ , και για επιφάνειες σάρωσης  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  (α, β, γ) και  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  (δ, ε, στ). Για κάθε σάρωση παρουσιάζεται η κάτοψη στην επιφάνεια του δείγματος (β και ε), η τριδιάστατη αναπαράσταση (γ και στ) καθώς και το προφίλ ύψους της τελευταίας σάρωσης (α και δ).



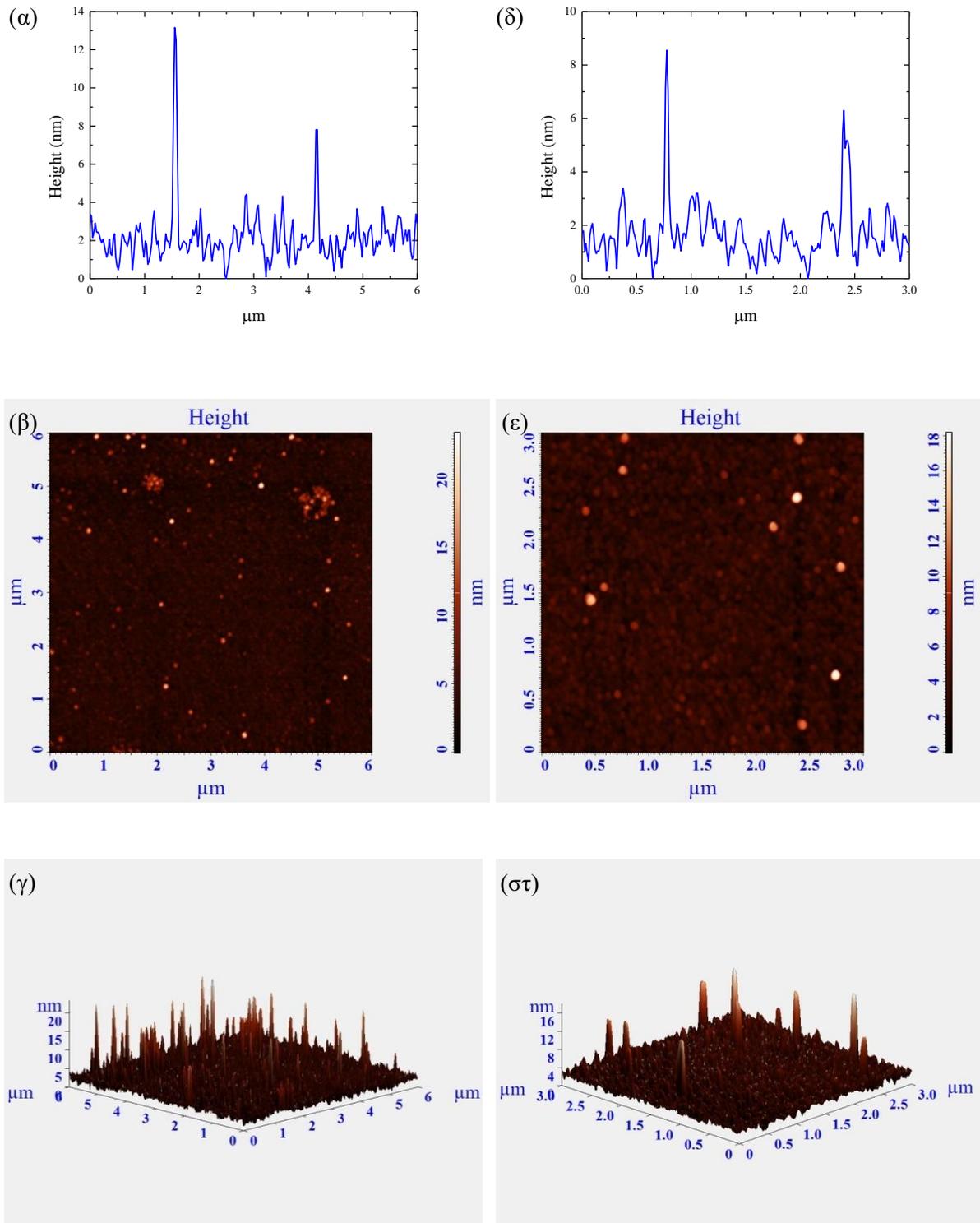
Σχήμα 3.13: Αποτελέσματα σάρωσης με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.8}Sb_{0.2}$ , με  $x = 0.2$ , και για επιφάνειες σάρωσης  $6 \times 6 \mu m^2$  (α, β, γ) και  $3 \times 3 \mu m^2$  (δ, ε, στ). Για κάθε σάρωση παρουσιάζεται η κάτοψη στην επιφάνεια του δείγματος (β και ε), η τρισδιάστατη αναπαράσταση (γ και στ) καθώς και το προφίλ ύψους της τελευταίας σάρωσης (α και δ).



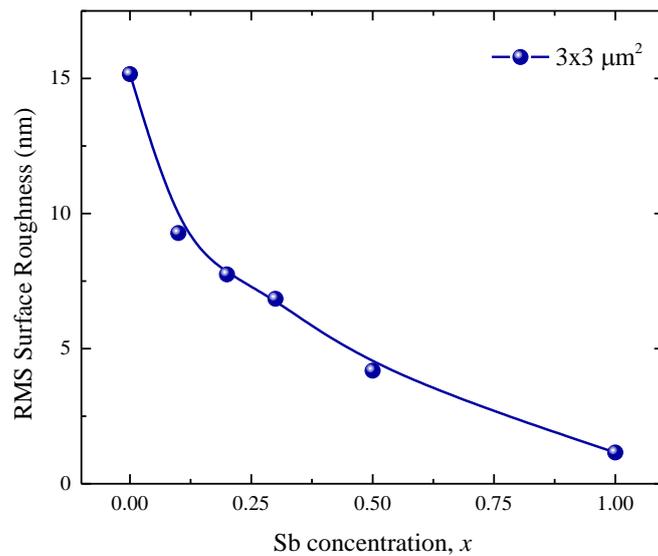
Σχήμα 3.14: Αποτελέσματα σάρωσης με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης για το δείγμα  $\text{Si}(111)/\text{Bi}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$ , με  $x = 0.3$ , και για επιφάνειες σάρωσης  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  (α, β, γ) και  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  (δ, ε, στ). Για κάθε σάρωση παρουσιάζεται η κάτοψη στην επιφάνεια του δείγματος (β και ε), η τρισδιάστατη αναπαράσταση (γ και στ) καθώς και το προφίλ ύψους της τελευταίας σάρωσης (α και δ).



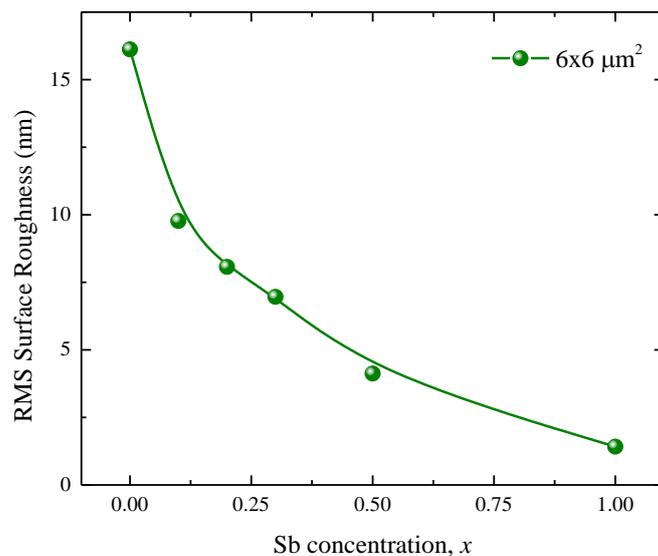
Σχήμα 3.15: Αποτελέσματα σάρωσης με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης για το δείγμα  $\text{Si}(111)/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ , με  $x = 0.5$ , και για επιφάνειες σάρωσης  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  (α, β, γ) και  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  (δ, ε, στ). Για κάθε σάρωση παρουσιάζεται η κάτοψη στην επιφάνεια του δείγματος (β και ε), η τρισδιάστατη αναπαράσταση (γ και στ) καθώς και το προφίλ ύψους της τελευταίας σάρωσης (α και δ).



Σχήμα 3.16: Αποτελέσματα σάρωσης με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης για το δείγμα  $Si(111)/Sb$ , με  $x = 1$ , και για επιφάνειες σάρωσης  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$  (α, β, γ) και  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  (δ, ε, στ). Για κάθε σάρωση παρουσιάζεται η κάτοψη στην επιφάνεια του δείγματος (β και ε), η τρισδιάστατη αναπαράσταση (γ και στ) καθώς και το προφίλ ύψους της τελευταίας σάρωσης (α και δ).



Σχήμα 3.17: Μεταβολή της επιφανειακής τραχύτητας του δείγματος με την αύξηση της συγκέντρωσης του Sb, όπου η τιμή της ρίζας της μέσης απόκλισης τετραγώνων έχει υπολογιστεί για σάρωση επιφάνειας  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ .

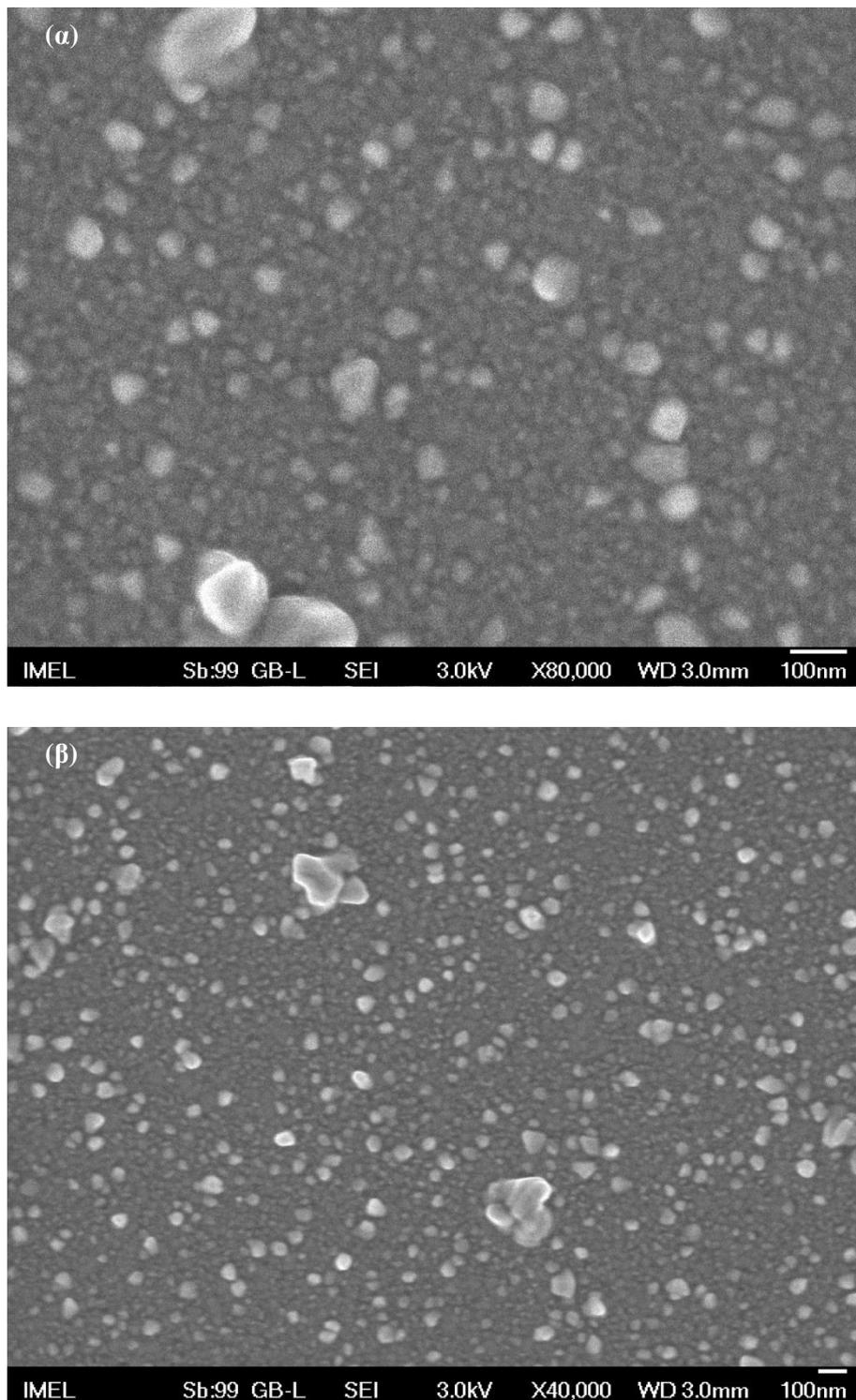


Σχήμα 3.18: Μεταβολή της επιφανειακής τραχύτητας του δείγματος με την αύξηση της συγκέντρωσης του Sb, όπου η τιμή της ρίζας της μέσης απόκλισης τετραγώνων έχει υπολογιστεί για σάρωση επιφάνειας  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ .

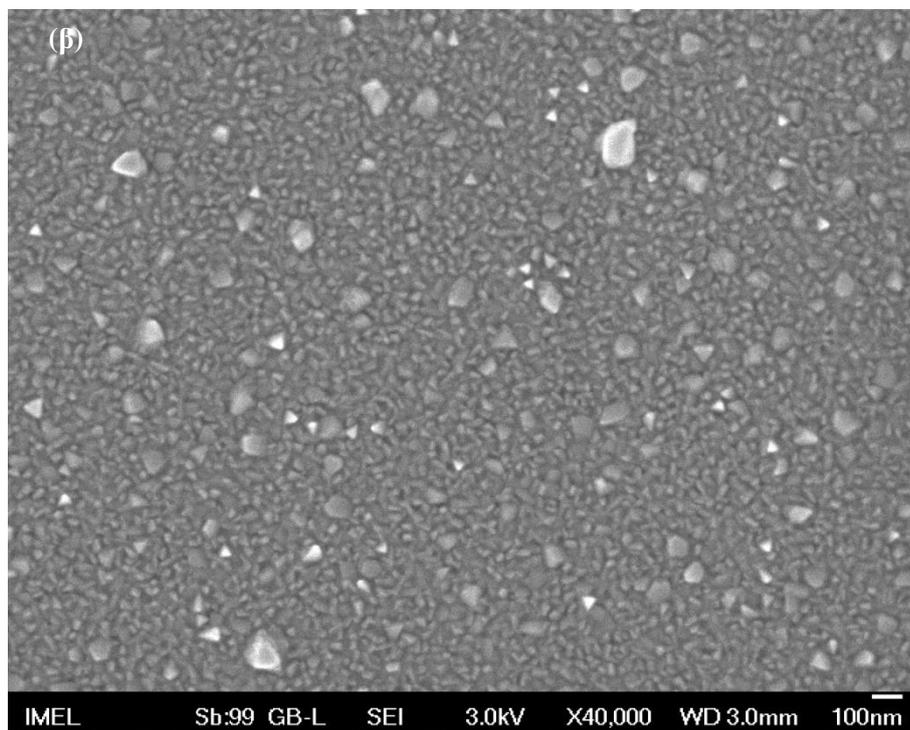
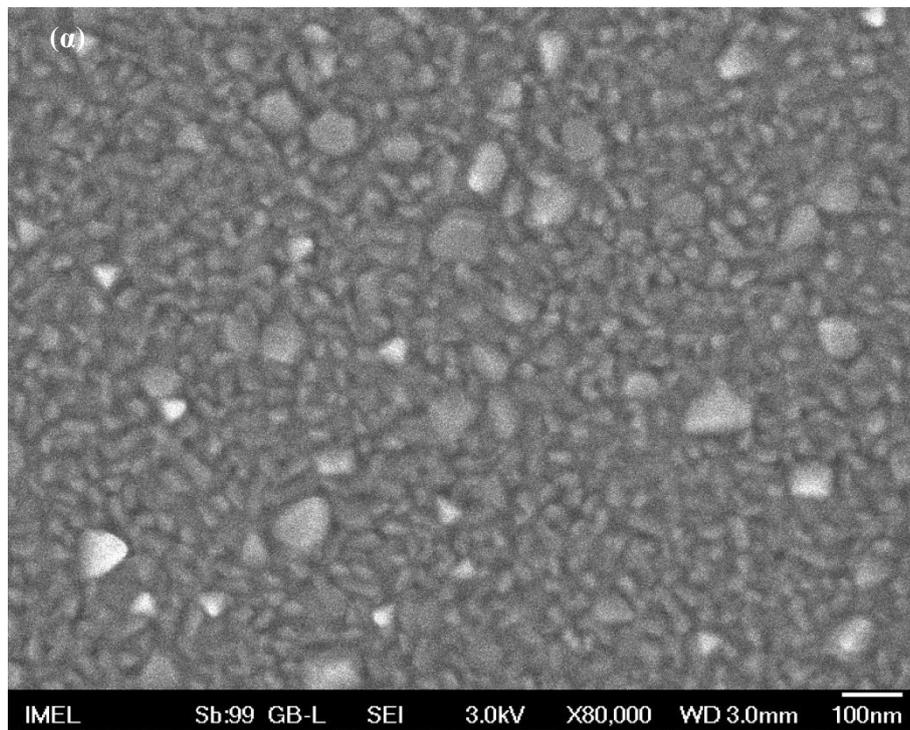
Από τις εικόνες σάρωσης ατομικής μικροσκοπίας δύναμης φαίνεται ότι η προσθήκη Sb οδηγεί σε μείωση της επιφανειακής τραχύτητας καθώς εμφανίζονται μικρότερα μέγιστα στο προφίλ της τελευταίας σάρωσης των δειγμάτων. Ο υπολογισμός της επιφανειακής τραχύτητας, δηλαδή της ρίζας της τετραγωνικής απόκλισης (root mean square roughness: rms roughness), επιβεβαιώνει τον παραπάνω ισχυρισμό, καθώς παρατηρείται εκθετική μείωση της επιφανειακής τραχύτητας με αύξηση της συγκέντρωσης Sb, τόσο από σαρώσεις επιφάνειας  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  όσο και από σαρώσεις επιφάνειας  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ .

### 3.3.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

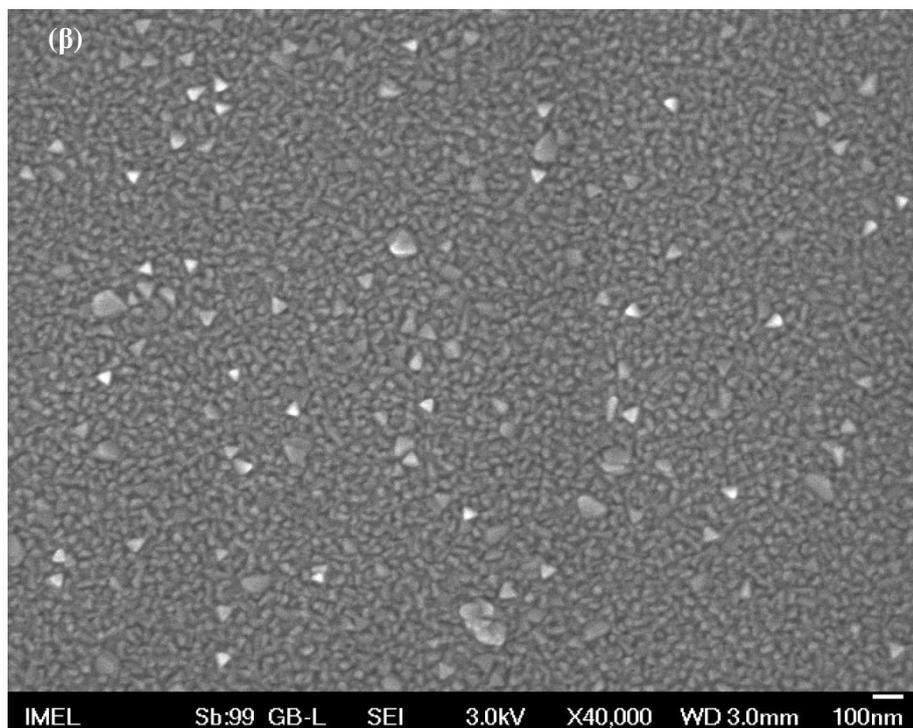
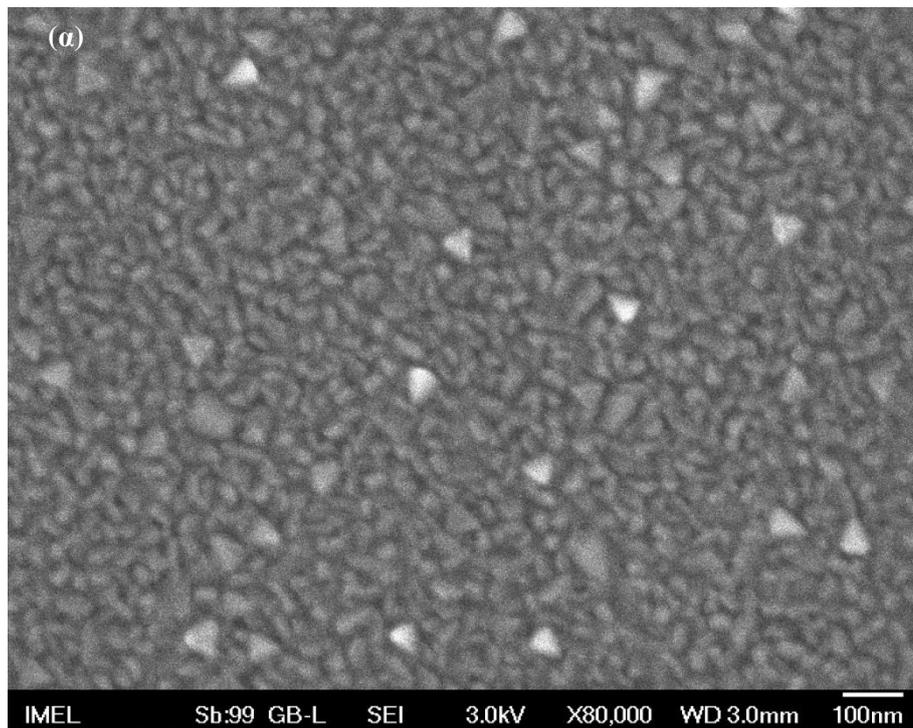
Τα δείγματα εξετάστηκαν επίσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Οι εικόνες που προέκυψαν από την παρατήρηση των δειγμάτων παρατίθενται παρακάτω και αφορούν δύο μεγεθύνσεις: x80000 και x40000 για κάθε δείγμα.



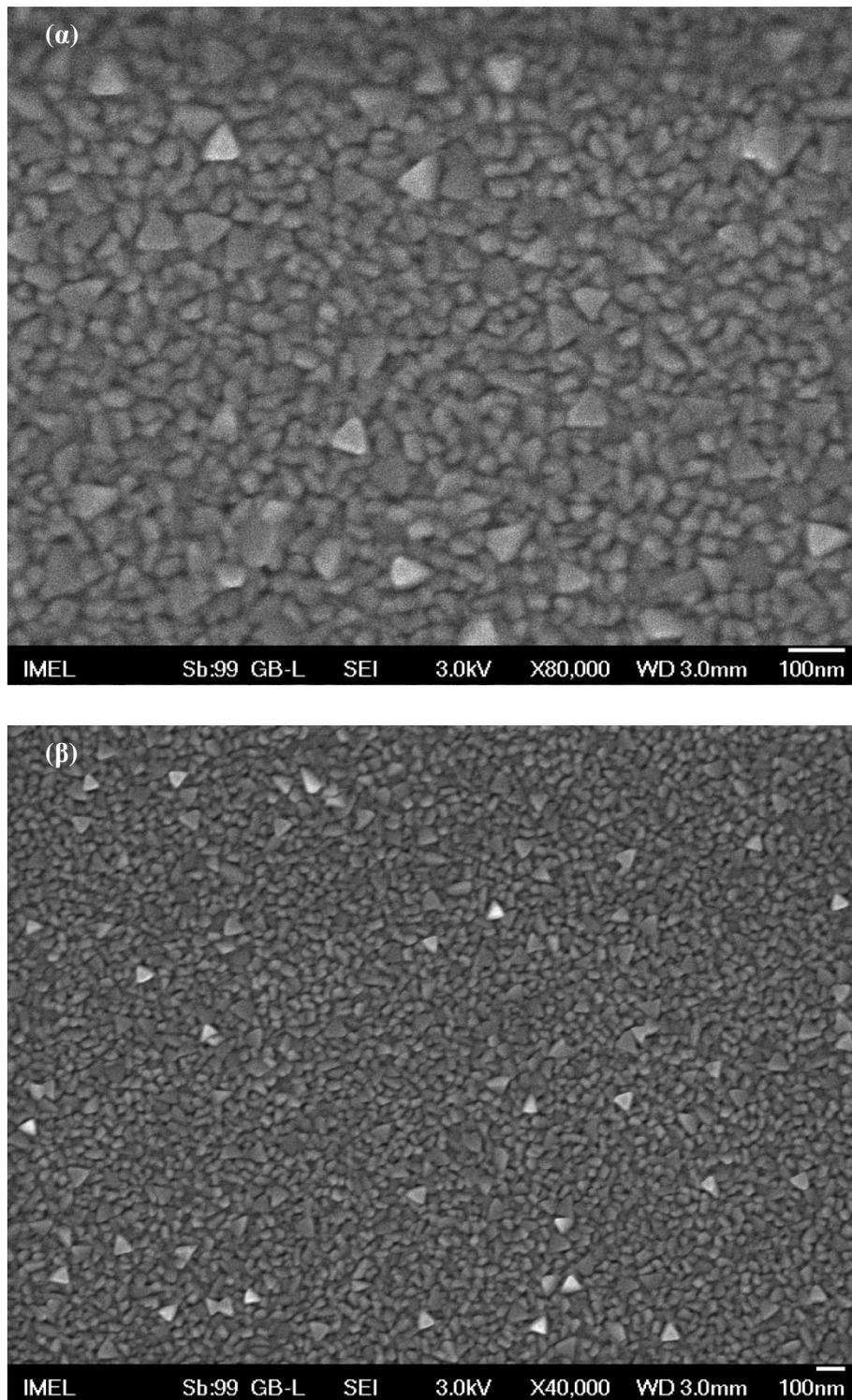
Σχήμα 3.19: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το δείγμα  $Si(111)/Bi$  με  $x = 0$  με μεγέθυνση (α) x80000 και (β) x40000



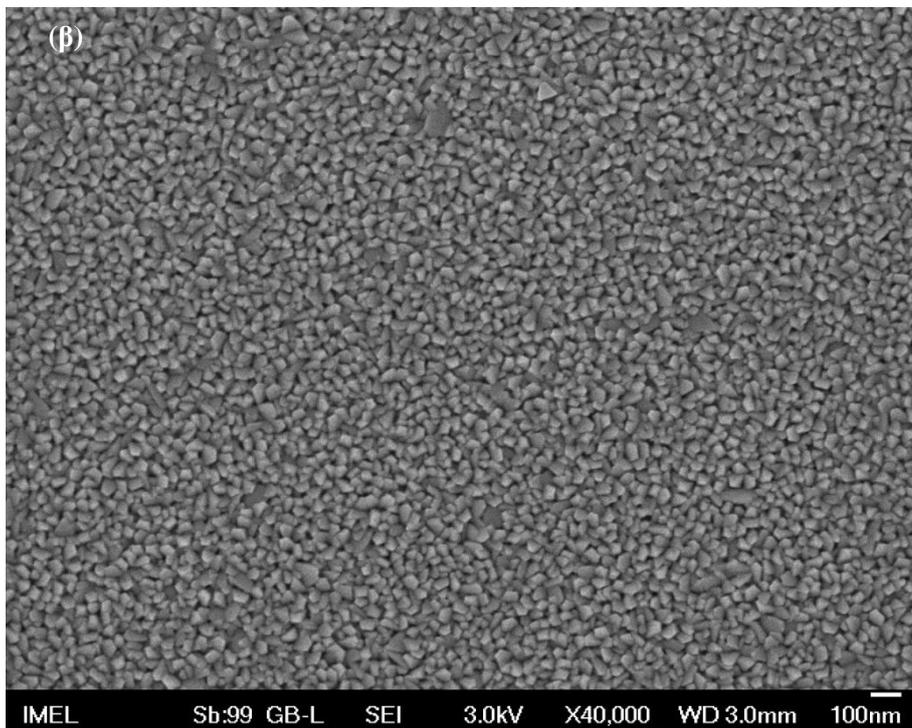
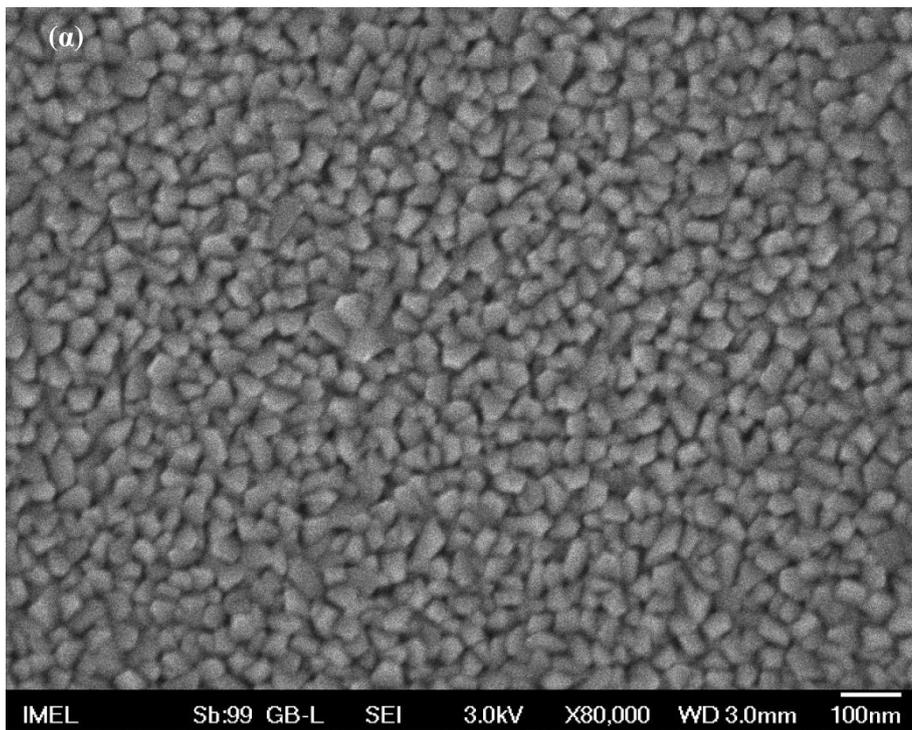
Σχήμα 3.20: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.9}Sb_{0.1}$  με  $x = 0.1$  με μεγέθυνση (α)  $\times 80000$  και (β)  $\times 40000$



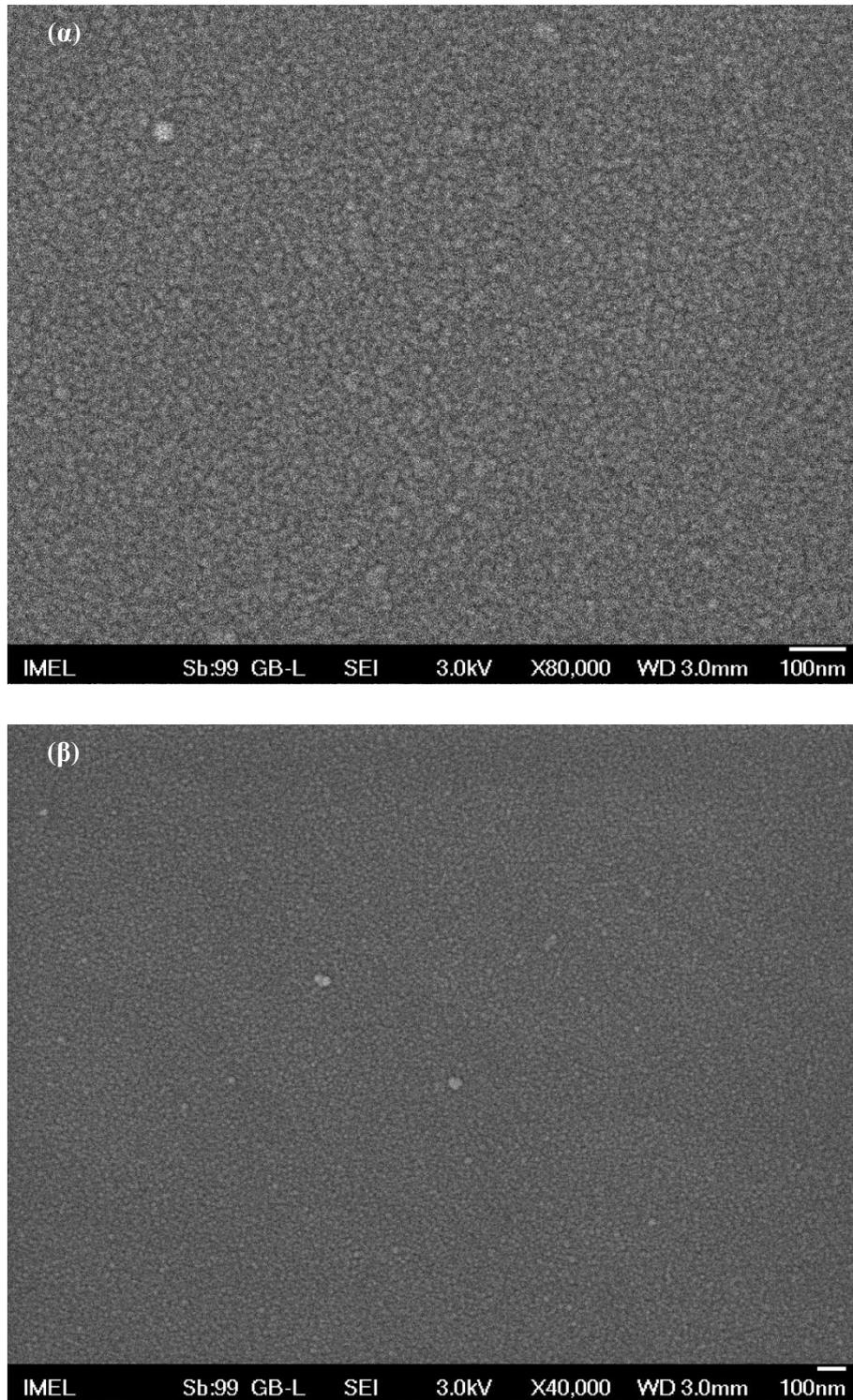
Σχήμα 3.21: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.8}Sb_{0.2}$  με  $x = 0.2$  με μεγέθυνση (α)  $\times 80000$  και (β)  $\times 40000$



Σχήμα 3.22: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.7}Sb_{0.3}$  με  $x = 0.3$  με μεγέθυνση (α)  $\times 80000$  και (β)  $\times 40000$



Σχήμα 3.23: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.5}Sb_{0.5}$  με  $x = 0.5$  με μεγέθυνση (α)  $\times 80000$  και (β)  $\times 40000$



Σχήμα 3.24: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για το δείγμα  $Si(111)/Sb$  με  $x = 1$  με μεγέθυνση (α)  $\times 80000$  και (β)  $\times 40000$

Με βάση τις παραπάνω εικόνες, η παρατήρηση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο υποδηλώνει πως η εναπόθεση Bi σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθεί το μηχανισμό Stranski-Krastanov κατά τον οποίο ο σχηματισμός ενός στρώματος (layer) στο υμένιο συνοδεύεται και από το σχηματισμό νησίδων (islands). Η μορφολογία του υμενίου διατηρείται με τη διαδικασία ανόπτησης στους 80 °C καθώς δεν πραγματοποιείται τήξη του υλικού. Η αύξηση της συγκέντρωσης του Sb, στα υμένια όπου έχει πραγματοποιηθεί νόθευση, οδηγεί σε ελάττωση των δομών τύπου νησίδας τόσο σε μέγεθος όσο και σε συχνότητα εμφάνισης, καθώς επίσης και στην εμφάνιση τριγωνικών δομών σχήματος πυραμίδας που πιθανότατα αντιστοιχούν σε φάση του Sb. Για τη συγκέντρωση  $x = 0.5$  παρατηρείται πλήρης εξάλειψη των δομών τύπου νησίδας του Bi αλλά και πυραμίδας του Sb. Τέλος, το δείγμα με  $x = 1$  (καθαρό Sb) εμφανίζει όπως και τα άλλα κοκκώδη δομή αλλά με πολύ μικρότερο μέγεθος κόκκων.

---

## Κεφάλαιο 4. Μαγνητο-ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

---

### 4.1 Μαγνητοαντίσταση

Για τα δείγματα με συγκέντρωση Sb,  $x$ , από 0.1 έως 0.5 πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητοαντίστασης με σάρωση για μαγνητικά πεδία από  $-7$  T έως  $+7$  T. Η σάρωση πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια i) σάρωση από τη μέγιστη στην ελάχιστη τιμή μαγνητικού πεδίου (αρνητική φορά σάρωσης) και ii) σάρωση από την ελάχιστη στη μέγιστη τιμή μαγνητικού πεδίου (θετική φορά σάρωσης). Οι σαρώσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες που φτάνουν τους 7 K και με τη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος και κατά συνέπεια στη διεύθυνση του ρεύματος διέγερσης. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ρεύμα διέγερσης 2 mA. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων για το δείγμα Si(111)/Bi<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub> στους 7 K. Λόγω της μη ιδανικής γεωμετρίας των επαφών παρατηρείται ασυμμετρία όσον αφορά τις τιμές της αντίστασης σε θετικό και αρνητικό μαγνητικό πεδίο. Για το λόγο αυτό στις μετρήσεις διαμήκουσ αντίστασης (longitudinal resistance) πραγματοποιείται συμμετροποίηση κατά την οποία υπολογίζεται η μαγνητοαντίσταση σε θετικά πεδία από τη σχέση:

$$R_{xx}(B) = \frac{R_{xx,up}^{raw}(+B) + R_{xx,down}^{raw}(-B)}{2}, \quad (4.1)$$

όπου με  $R_{xx}$  συμβολίζεται η διορθωμένη αντίσταση ενώ οι δείκτες *up* και *down* αναφέρονται σε αύξηση και μείωση του μαγνητικού πεδίου. Στα μαγνητικά δείγματα λόγω της εμφάνισης φαινομένων υστέρησης η αντίσταση με αυξανόμενο μαγνητικό πεδίο διαφέρει από αυτήν όπου το μαγνητικό πεδίο μειώνεται και οι υπολογισμοί γίνονται βάσει των εξισώσεων:

$$R_{xx,up}(B) = \frac{R_{xx,up}^{raw}(+B) + R_{xx,down}^{raw}(-B)}{2} \quad (4.2)$$

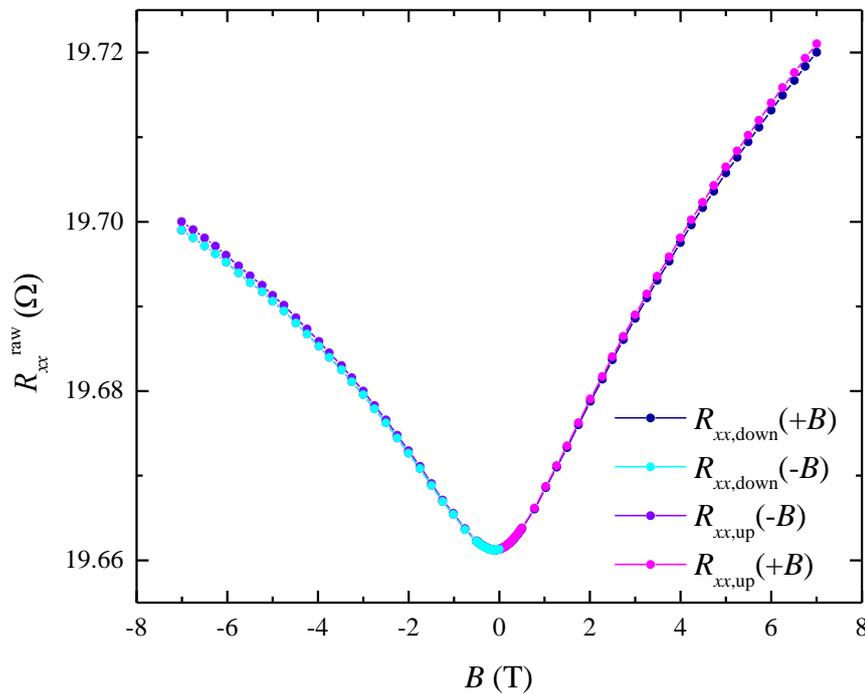
Και

$$R_{xx,down}(B) = \frac{R_{xx,down}^{raw}(+B) + R_{xx,up}^{raw}(-B)}{2}. \quad (4.3)$$

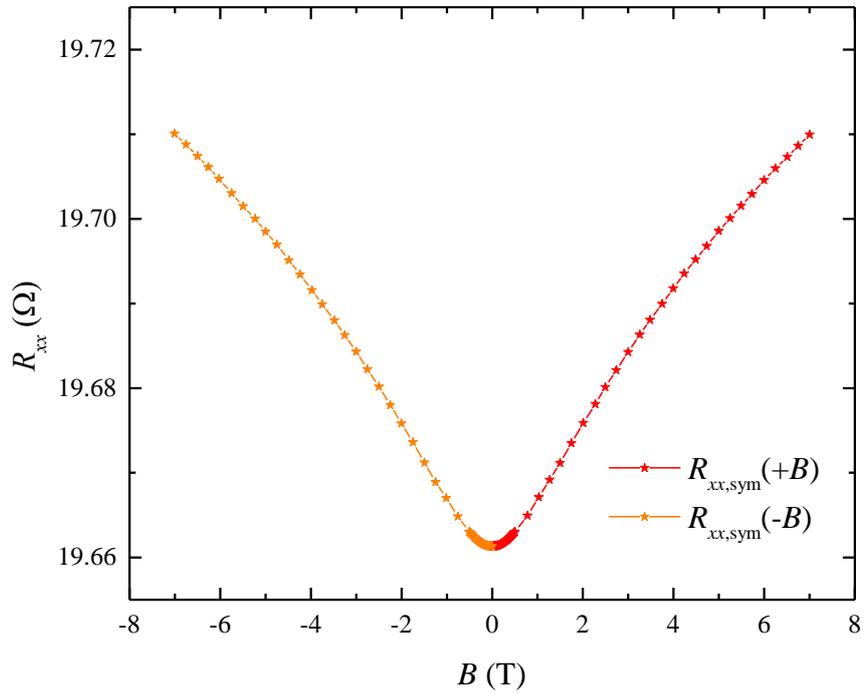
Στην προκειμένη περίπτωση δεν παρατηρούνται φαινόμενα υστέρησης, συνεπώς, οι υπολογισμοί γίνονται με βάση την εξίσωση (4.1) και το διάγραμμα αναμένεται να είναι συμμετρικό ως προς τον κατακόρυφο άξονα. Με βάση τα παραπάνω υπολογίζεται η διορθωμένη αντίσταση η οποία παριστάνεται γραφικά συναρτήσε του μαγνητικού πεδίου στο Σχήμα 4.2. Επιπλέον, με βάση τις τιμές της διορθωμένης διαμήκουσ αντίστασης υπολογίζεται η μαγνητοαντίσταση (επί τοις εκατό μεταβολή της αντίστασης σε σχέση με την αντίσταση σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο) από τη σχέση:

$$MR(B) = \frac{R_{xx}(B) - R_{xx}(0)}{R_{xx}(0)} \times 100\% . \quad (4.4)$$

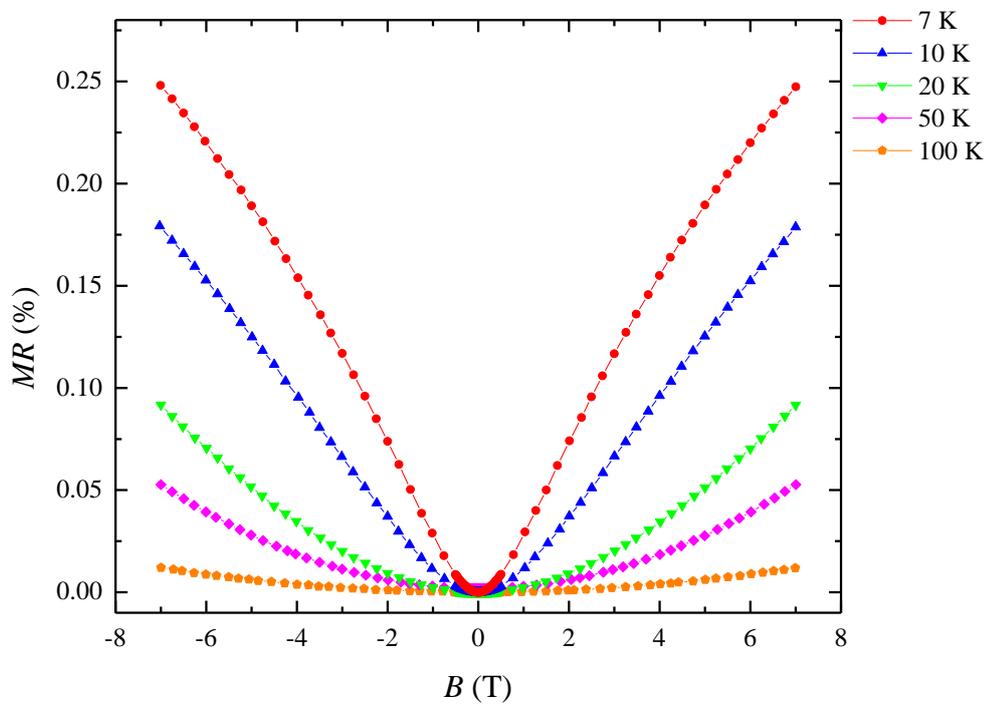
Τα διαγράμματα μαγνητοαντίστασης για το σύνολο των δειγμάτων παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.3 έως 4.6.



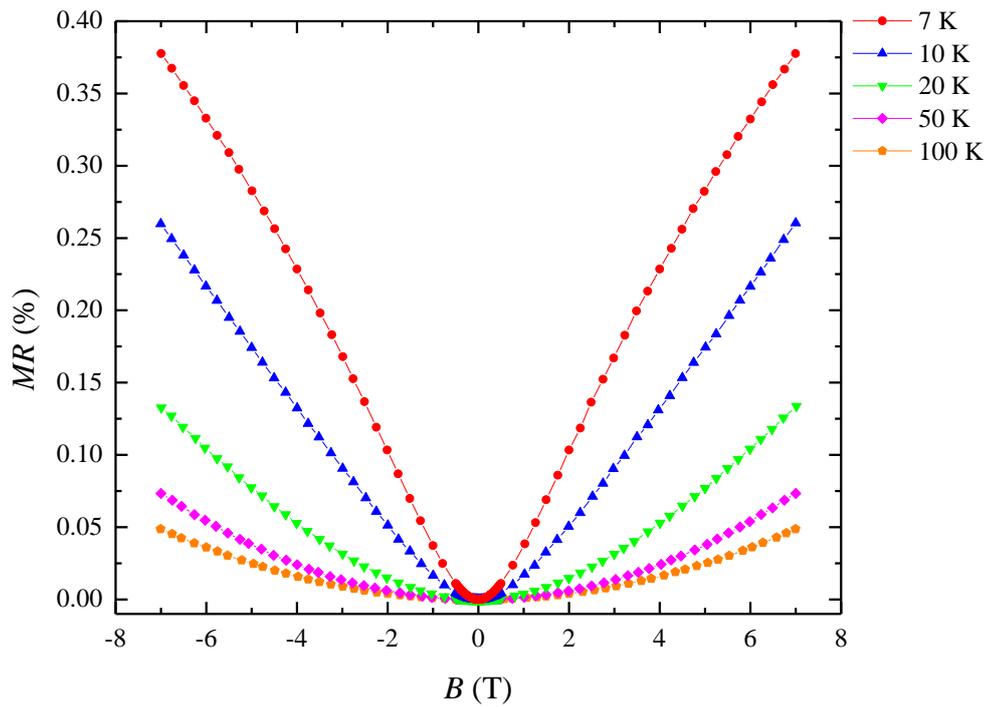
Σχήμα 4.1: Αντίσταση  $R_{xx}$  συναρτήσε του μαγνητικού πεδίου για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.9}Sb_{0.1}$  στους 7 K χωρίς συμμετροποίηση.



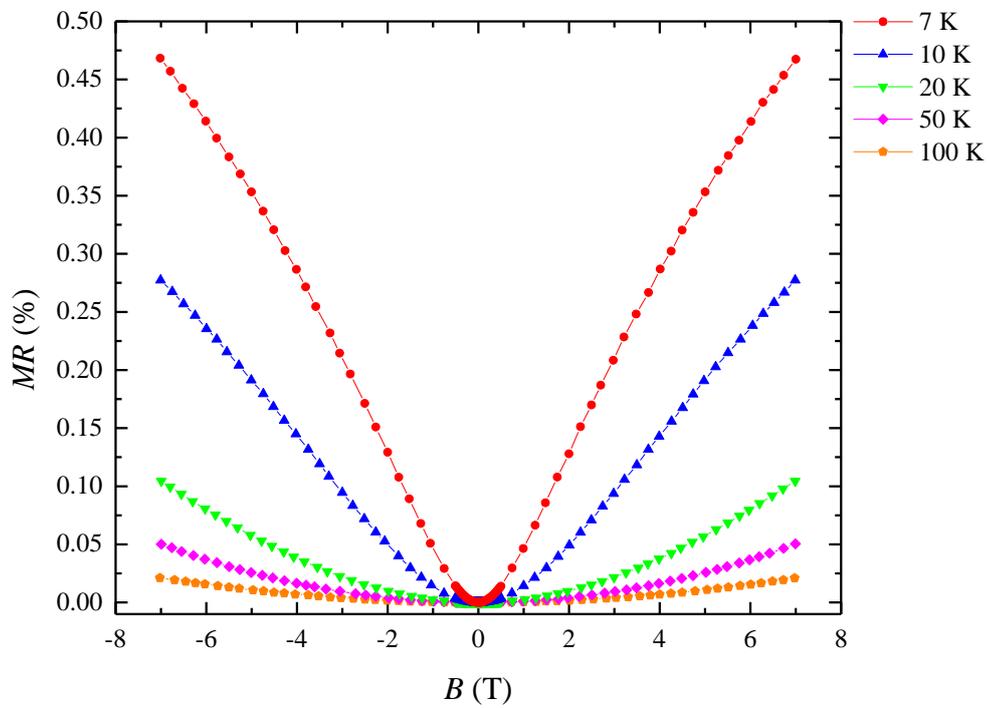
Σχήμα 4.2: Αντίσταση  $R_{xx}$  συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.9}Sb_{0.1}$  στους 7 K μετά από συμμετροποίηση.



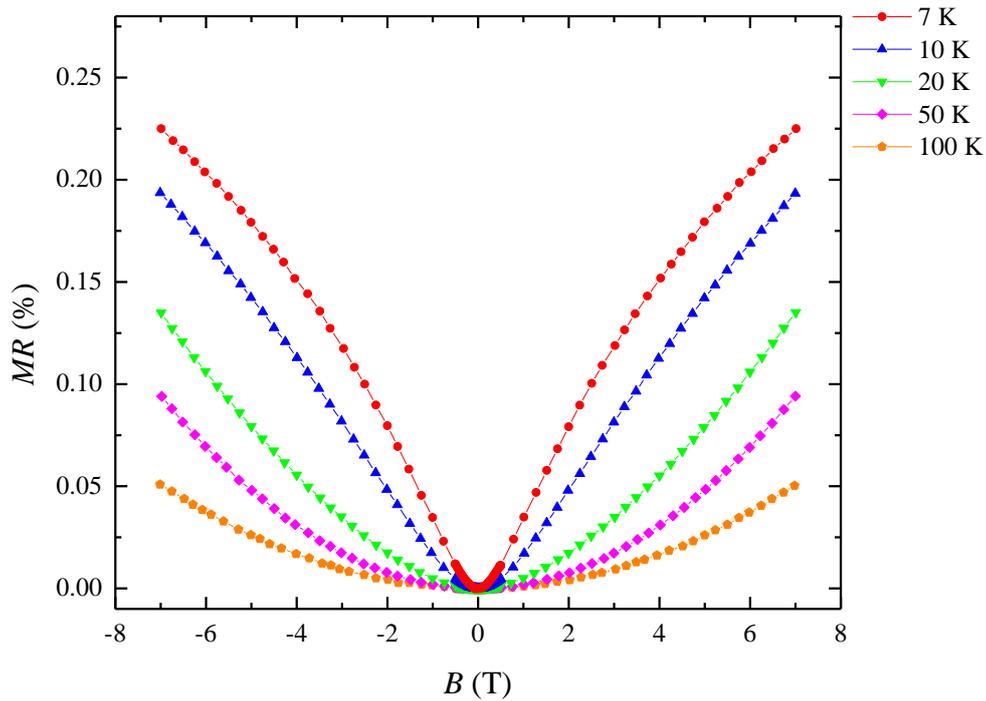
Σχήμα 4.3: Μαγνητοαντίσταση για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.9}Sb_{0.1}$ , με  $x = 0.1$ , για θερμοκρασίες από 7 K έως 100 K.



Σχήμα 4.4: Μαγνητοαντίσταση για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.8}Sb_{0.2}$ , με  $x = 0.2$ , για θερμοκρασίες από 7 K έως 100 K.



Σχήμα 4.5: Μαγνητοαντίσταση για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.7}Sb_{0.3}$ , με  $x = 0.3$ , για θερμοκρασίες από 7 K έως 100 K.

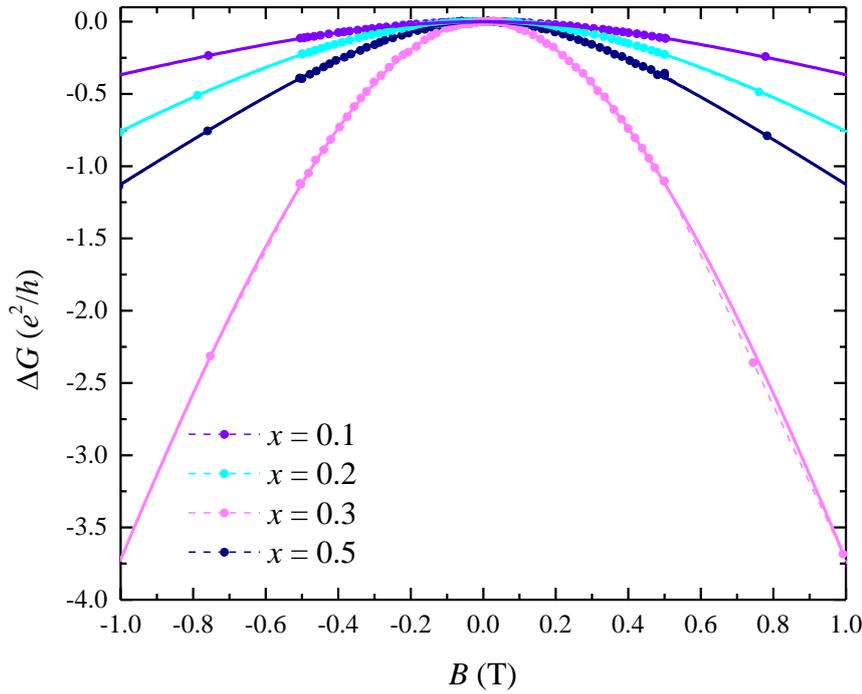


Σχήμα 4.6: Μαγνητοαντίσταση για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ , με  $x = 0.5$ , για θερμοκρασίες από 7 K έως 100 K.

Όπως συζητήθηκε και στην πρώτη ενότητα τα δεδομένα της μαγνητοαντίστασης μπορούν να δώσουν πληροφορίες για χαρακτηριστικά μεγέθη του δείγματος όπως είναι το μήκος συνεκτικότητας φάσης,  $L_{\phi}$ . Στο Σχήμα 4.7 απεικονίζεται η προσαρμογή στην εξίσωση (1.29) για τη θερμοκρασία των 7 K. Η μαγνητοαγωγιμότητα υπολογίζεται από τη σχέση

$$\Delta G = \frac{1}{R_{xx}(B)} - \frac{1}{R_{xx}(0)}. \quad (4.5)$$

Οι αντίστοιχες παράμετροι της προσαρμογής παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Παρατηρείται ότι οι τιμές του  $a$  αποκλίνουν σημαντικά από τη μονάδα υποδηλώνοντας την ύπαρξη περισσότερων του ενός αγωγίμων καναλιών. Η μικρότερη τιμή της παραμέτρου  $a$  παρατηρείται για το δείγμα με συγκέντρωση Sb,  $x = 0.1$ . Στην περίπτωση αυτή, δεδομένου ότι κάθε αγωγίμο κανάλι συνεισφέρει κατά  $-0.5$ , εκτιμάται ότι ο αριθμός των αγωγίμων καναλιών, για πάχος 110 nm, είναι περίπου 21. Παρόλα αυτά, ακόμη και σε αυτή την περίπτωση δεν μπορεί να τεκμηριωθεί η τοπολογική φύση του δείγματος από το φαινόμενο ασθενούς εντοπισμού.



Σχήμα 4.7: Προσαρμογή της μαγνητοαγωγιμότητας των δειγμάτων με  $0.1 \leq x \leq 0.5$  στην εξίσωση Hikami-Larkin-Nagaoka για θερμοκρασία 7 K.

Πίνακας 4.1: Παράμετροι που υπολογίστηκαν από την εξίσωση Hikami-Larkin-Nagaoka για τα δείγματα  $Si(111)/Bi_{1-x}Sb_x$  στη θερμοκρασία των 7 K.

$x$	$A$	$L_\phi$ (nm)
0.1	-10.6	17.78
0.2	-29.8	16.38
0.3	-193.5	14.97
0.5	-19.4	21.18

## 4.2 Αντίσταση Hall

Για τα δείγματα μετρήθηκε και η αντίσταση Hall υπό τις ίδιες συνθήκες (μαγνητικό πεδίο κάθετο στο ρεύμα, εύρος πεδίων σάρωσης και ρεύμα διέγερσης 2 mA). Εφόσον, τα δείγματα δεν εμφανίζουν φαινόμενα υστέρησης, αναμένεται να συμπίπτουν οι μετρήσεις με αντίθετη φορά σάρωσης μαγνητικού πεδίου, και για λόγους εξοικονόμησης χρόνου η αντίσταση Hall μετρήθηκε μόνο με φορά σάρωσης του μαγνητικού πεδίου από + 7 T σε - 7 T. Στα δεδομένα που προέκυψαν πραγματοποιήθηκε αντισυμμετροποίηση σύμφωνα με τη σχέση:

$$R_{xy}(B) = \frac{R_{xy}^{\text{raw}}(+B) - R_{xy}^{\text{raw}}(-B)}{2}. \quad (4.6)$$

Ο κύριος λόγος για τον οποίο είναι αναγκαία η αντισυμμετροποίηση είναι επειδή σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο η αντίσταση Hall αναμένεται να είναι επίσης μηδέν μιας και είναι ανάλογη της

έντασης του μαγνητικού πεδίου. Η απόκλιση αυτή παρατηρείται επειδή λόγω της μη ιδανικής γεωμετρίας των επαφών στη μετρούμενη αντίσταση συνεισφέρει και η αντίσταση  $R_{xx}$ , η οποία είναι κατά πολύ μεγαλύτερη της αντίστασης Hall. Οι μετρήσεις για το δείγμα Si(111)/Bi<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub> πριν και μετά την αντισυμμετροποίηση παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.8 και 4.9, αντίστοιχα.

Η αντίσταση Hall παρουσιάζεται για τα δείγματα με  $0.1 \leq x \leq 0.5$  στα Σχήματα 4.10 έως 4.13 και για θερμοκρασίες από 7 K έως 100 K. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν γραμμική αντίσταση Hall με αρνητική κλίση, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι φορείς φορτίου είναι ηλεκτρόνια. Όπως αναφέρθηκε και στην πρώτη ενότητα, η συγκέντρωση των φορέων μπορεί να υπολογιστεί από τα δεδομένα αντίστασης Hall. Συγκεκριμένα, η πυκνότητα φορέων υπολογίζεται από τη σχέση:

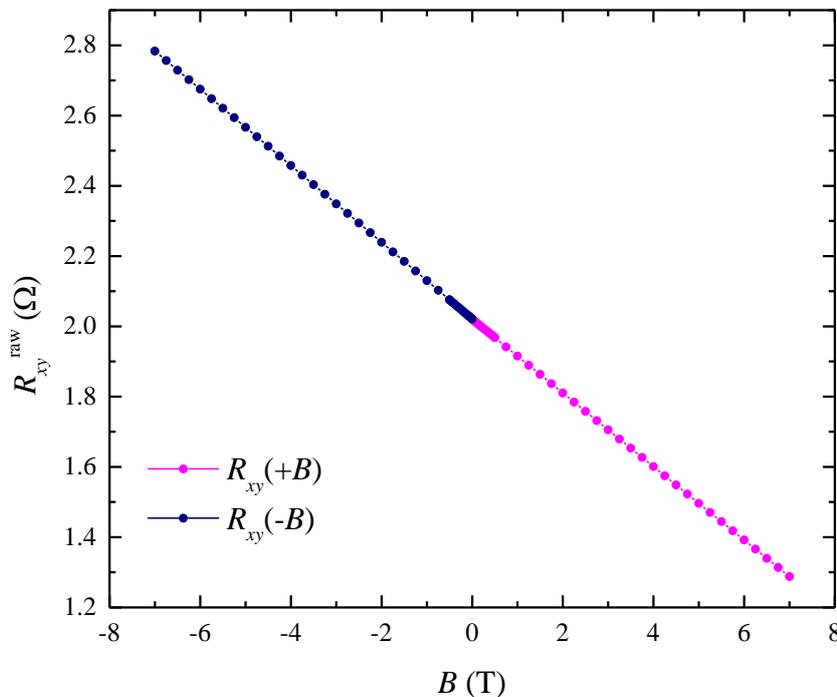
$$n = -\frac{1}{R_H e}, \quad (4.7)$$

όπου ο συντελεστής Hall αντιστοιχεί στην κλίση της γραμμικής ειδικής αντίστασης Hall και για τον υπολογισμό του λαμβάνεται υπ' όψιν το πάχος του υμενίου,  $t$ . Δηλαδή:

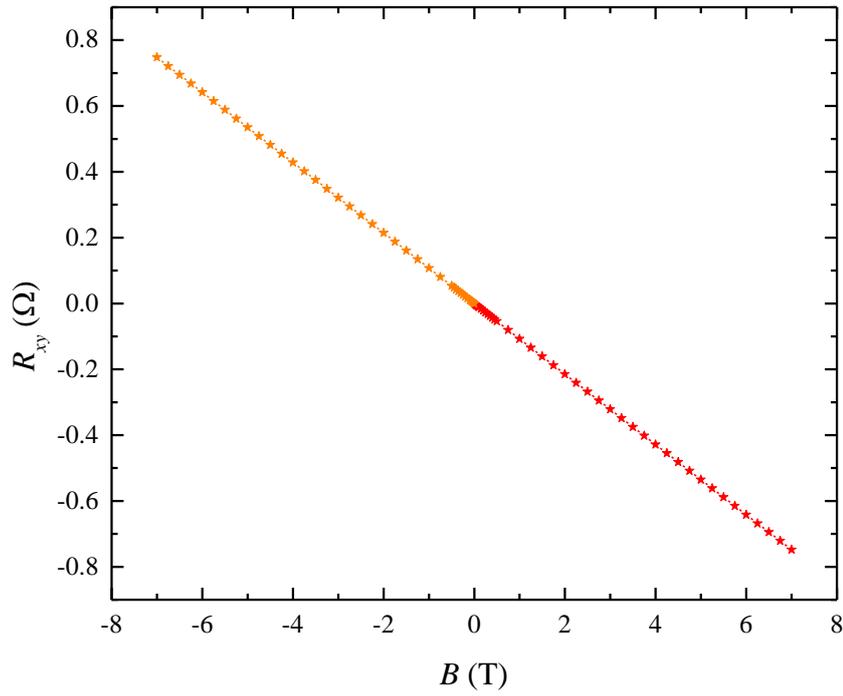
$$R_H = \frac{d\rho_{xy}}{dB} = t \frac{dR_{xy}}{dB}. \quad (4.8)$$

Η διδιάστατη πυκνότητα φορέων (2D sheet carrier density) υπολογίζεται συνεπώς ως εξής:

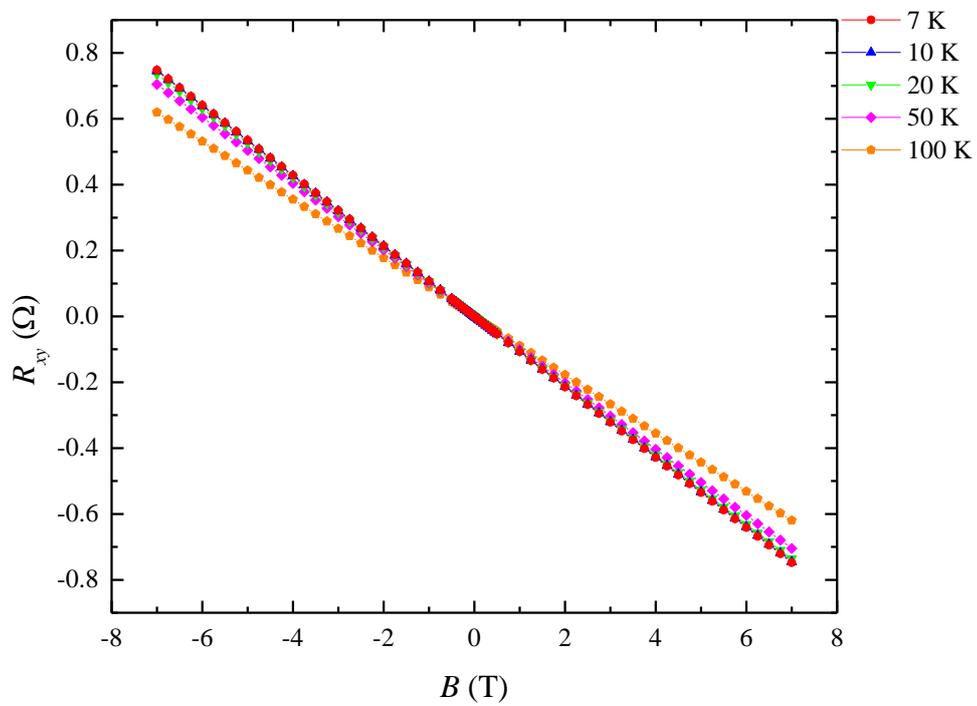
$$n_s = n \cdot t = -\frac{t}{R_H e}. \quad (4.9)$$



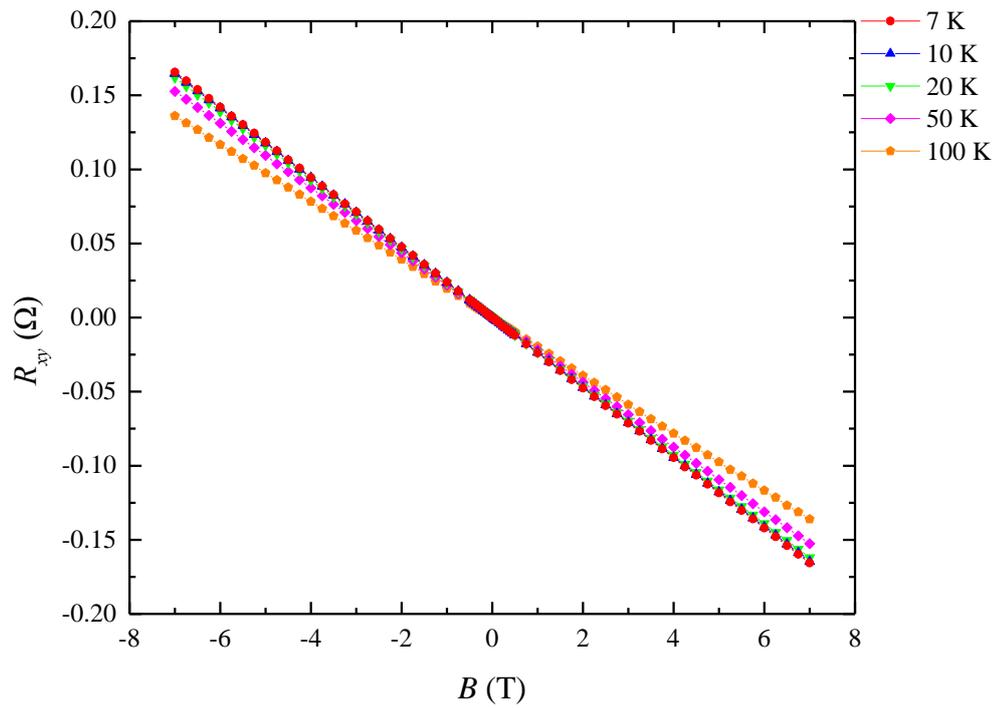
Σχήμα 4.8: Αντίσταση  $R_{xy}$  συναρτήσει μαγνητικού πεδίου για το δείγμα Si(111)/Bi<sub>0.9</sub>Sb<sub>0.1</sub> στους 7 K χωρίς αντισυμμετροποίηση.



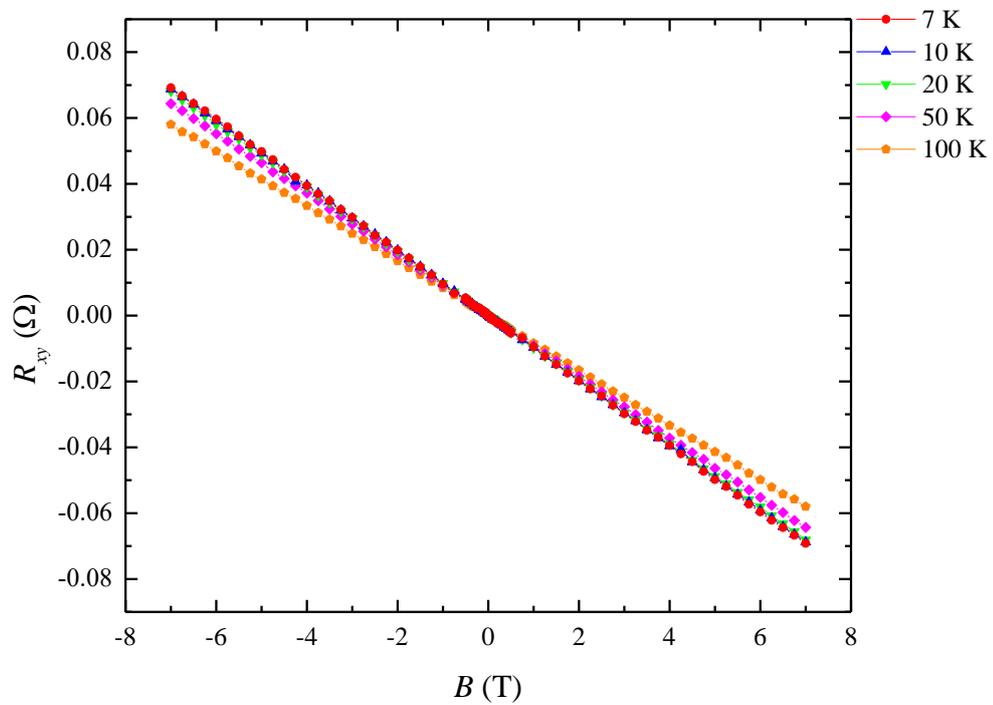
Σχήμα 4.9: Αντίσταση  $R_{xy}$  συναρτήσει μαγνητικού πεδίου για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.9}Sb_{0.1}$  στους 7 K μετά από αντισυμμετροποίηση.



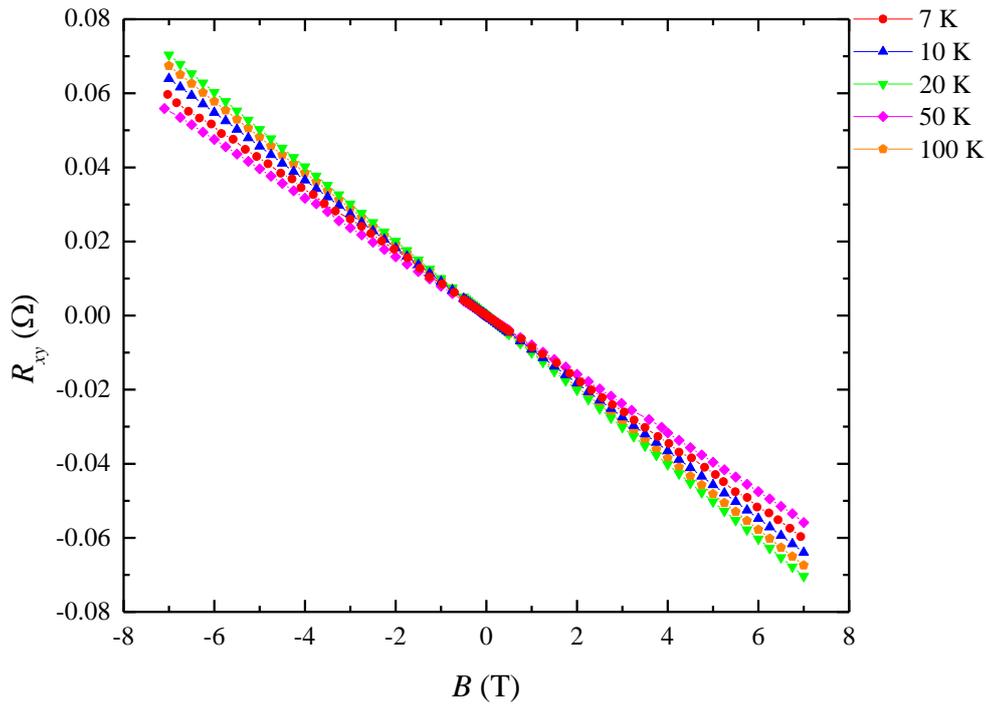
Σχήμα 4.10: Αντίσταση Hall για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.9}Sb_{0.1}$ , με  $x=0.1$ , για θερμοκρασίες από 7 K έως 100 K.



Σχήμα 4.11: Αντίσταση Hall για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.8}Sb_{0.2}$ , με  $x=0.2$ , για θερμοκρασίες από 7 K έως 100 K.



Σχήμα 4.12: Αντίσταση Hall για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.7}Sb_{0.3}$ , με  $x=0.3$ , για θερμοκρασίες από 7 K έως 100 K.



Σχήμα 4.13: Αντίσταση Hall για το δείγμα  $Si(111)/Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ , με  $x=0.5$ , για θερμοκρασίες από 7 K έως 100 K.

Με βάση τις εξισώσεις (4.8) και (4.9) υπολογίζονται οι τιμές των  $R_H$  και  $n_S$  οι οποίες παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.2 και 4.3.

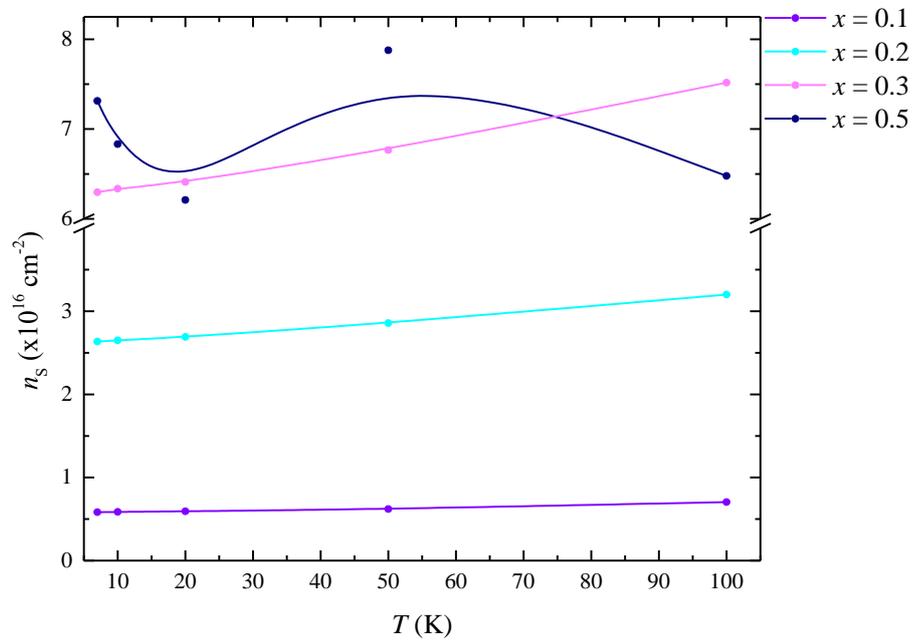
Πίνακας 4.2: Συντελεστής  $R_H$  για τα δείγματα με  $0.1 \leq x \leq 0.5$  και για θερμοκρασίες από 7 K έως 100 K.

$R_H$ ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{T}$ )				
T (K)	Si(111)/Bi <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub>	Si(111)/Bi <sub>0.8</sub> Sb <sub>0.2</sub>	Si(111)/Bi <sub>0.7</sub> Sb <sub>0.3</sub>	Si(111)/Bi <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub>
7	-1.18	-0.284	-0.139	-0.154
10	-1.17	-0.283	-0.138	-0.164
20	-1.16	-0.278	-0.136	-0.181
50	-1.11	-0.262	-0.129	-0.143
100	-0.975	-0.234	-0.116	-0.173

Πίνακας 4.3: 2D πυκνότητα φορέων  $n_S$  για τα δείγματα με  $0.1 \leq x \leq 0.5$  και για θερμοκρασίες από 7 K έως 100 K

$n_S$ ( $\text{cm}^{-2}$ )				
T (K)	Si(111)/Bi <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub>	Si(111)/Bi <sub>0.8</sub> Sb <sub>0.2</sub>	Si(111)/Bi <sub>0.7</sub> Sb <sub>0.3</sub>	Si(111)/Bi <sub>0.5</sub> Sb <sub>0.5</sub>
7	$5.83 \times 10^{15}$	$2.64 \times 10^{16}$	$6.30 \times 10^{16}$	$7.31 \times 10^{16}$
10	$5.86 \times 10^{15}$	$2.65 \times 10^{16}$	$6.35 \times 10^{16}$	$6.83 \times 10^{16}$
20	$5.93 \times 10^{15}$	$2.69 \times 10^{16}$	$6.42 \times 10^{16}$	$6.21 \times 10^{16}$
50	$6.19 \times 10^{15}$	$2.86 \times 10^{16}$	$6.78 \times 10^{16}$	$7.88 \times 10^{16}$
100	$7.04 \times 10^{15}$	$3.20 \times 10^{16}$	$7.52 \times 10^{16}$	$6.48 \times 10^{16}$

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.3 συνοψίζονται παρακάτω στο Σχήμα 4.14. Η νόθευση με Sb οδηγεί, εν γένει, σε αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια συμπεραίνεται ότι το Sb δρα σαν δότης ηλεκτρονίων.



Σχήμα 4.14: Μεταβολή της επιφανειακής πυκνότητας ηλεκτρονίων συναρτήσει της θερμοκρασίας για λεπτά υμένια  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , όπου  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  και  $0.5$ .



---

## Κεφάλαιο 5. Σύνοψη και συμπεράσματα

---

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας συντέθηκαν συνολικά έξι λεπτά υμένια  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , όπου  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$  και  $1$ . Τα δείγματα αυτά παρασκευάστηκαν με την τεχνική της μαγνητικά υποβοηθούμενης καθοδικής ιοντοβολής συνεχούς ρεύματος. Οι εναποθέσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε *ex situ* ανόπτηση όλων των δειγμάτων στους  $80\text{ }^\circ\text{C}$  για  $30\text{ min}$ .

Τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ υπέδειξαν ότι το Bi κρυσταλλώνεται με βάση το ρομβοεδρικό σύστημα. Όσον αφορά το Sb η κρυστάλλωσή του πραγματοποιείται στο ρομβοεδρικό σύστημα στα κράματά του με Bi και στο εξαγωνικό σύστημα στο υμένιο καθαρού Sb. Με βάση την ανάλυση αυτών των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι η νόθευση με Sb οδηγεί σε μείωση της απόλυτης τιμής της μικρο-παραμόρφωσης, όπως προκύπτει από τη μέθοδο διαγραμμάτων μεγέθους-παραμόρφωσης, με αποτέλεσμα από εφελκυστική να γίνεται θλιπτική. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης του Sb οδηγεί, εν γένει, σε μείωση του μεγέθους κρυσταλλίτη.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός που πραγματοποιήθηκε στα δείγματα κατέδειξε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης Sb οδηγεί σε μείωση της επιφανειακής τραχύτητας των υμενίων που προκύπτουν. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τις σάρωσεις μικροσκοπίας ατομικής δύναμης, τόσο για την επιφάνεια σάρωσης  $6\times 6\text{ }\mu\text{m}^2$  όσο και για την  $3\times 3\text{ }\mu\text{m}^2$ . Οι μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης καταδεικνύουν ότι η εναπόθεση του στρώματος Bi ακολουθεί το μηχανισμό Stranski-Krastanov, όπου σχηματίζονται δομές τύπου νησίδα πλέον του αρχικού στρώματος. Η νόθευση με Sb οδηγεί σε ελάττωση του μεγέθους και της πυκνότητας αυτών των δομών, με αποτέλεσμα η επιφάνεια των υμενίων να γίνεται πιο ομαλή. Επιπλέον, παρατηρείται και η εμφάνιση τριγωνικών δομών τύπου πυραμίδας που οφείλονται σε φάση Sb.

Για τα δείγματα  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , όπου  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  και  $0.5$ , πραγματοποιήθηκαν επιπλέον μετρήσεις μαγνητοαντίστασης και αντίστασης Hall. Στη θερμοκρασία των  $7\text{ K}$  παρατηρείται το φαινόμενο του ασθενούς απεντοπισμού για το οποίο πραγματοποιήθηκε προσαρμογή στην εξίσωση Hikami-Larkin-Nagaoka. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής υπέδειξαν την ύπαρξη περισσότερων από δύο αγώγιμων καναλιών, οπότε δεν επιβεβαιώνεται τοπολογική συμπεριφορά για αυτά τα δείγματα. Το μήκος συνεκτικότητας φάσης υπολογίζεται σε κάθε περίπτωση της τάξης περίπου

των 20 nm. Αξίζει να αναφερθεί ότι φαινόμενα όπως αυτά του ασθενούς απεντοπισμού χρήζουν μελέτης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς εξασθενούν από τη θερμοκρασία των 10 K και άνω. Παρόλα αυτά λόγω βλάβης του συστήματος PPMS δεν ήταν δυνατή η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας του δείγματος κάτω από τους 7 K.

Από τις μετρήσεις αντίστασης Hall παρατηρείται γραμμική συμπεριφορά με αρνητική κλίση σε όλο το εύρος θερμοκρασιών, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι φορείς αγωγιμότητας είναι ηλεκτρόνια. Η επιφανειακή πυκνότητα φορέων, που υπολογίζεται από τα δεδομένα αντίστασης Hall, υποδεικνύει ότι η νόθευση με Sb οδηγεί σε αύξηση των φορέων. Κατά συνέπεια, συμπεραίνεται ότι το Sb δρα σαν δότης ηλεκτρονίων.

Εν γένει, τα αποτελέσματα της έρευνας που περιγράφονται οδηγούν στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων μαγνητο-μεταφοράς των λεπτών υμενίων  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  σε σχέση με τις δομικές και μορφολογικές τους ιδιότητες. Για την περαιτέρω διερεύνηση της συμπεριφοράς των συστημάτων αυτών προτείνονται οι παρακάτω προσεγγίσεις:

- Μελέτη των συστημάτων αυτών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (κάτω των 7 K), όταν καταστεί δυνατό, με τη χρήση του συστήματος PPMS.
- Μαγνητο-ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων σε διατάξεις υψηλών παλμικών μαγνητικών πεδίων, εντάσεως έως και 60 T.
- Μελέτη όμοιων συστημάτων με διαφοροποίηση ορισμένων παραμέτρων κατά την εναπόθεση π.χ. ρύθμιση της θερμοκρασίας εναπόθεσης στους 80 °C αντί για *ex situ* ανόπτηση.
- Συσχέτιση των αποτελεσμάτων με αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών και προσομοιώσεων.

---

## Βιβλιογραφία

---

1. *Springer Handbook of Nanotechnology*. (Springer Berlin Heidelberg, 2017). doi:10.1007/978-3-662-54357-3
2. Moore, J. E. The birth of topological insulators. *Nature* **464**, 194–198 (2010).
3. Klitzing, K. V., Dorda, G. & Pepper, M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494–497 (1980).
4. Thouless, D. J., Kohmoto, M., Nightingale, M. P. & den Nijs, M. Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405–408 (1982).
5. Haldane, F. D. M. Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the ‘parity anomaly’. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015–2018 (1988).
6. Kane, C. L. & Mele, E. J. Quantum Spin hall effect in graphene. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 1–4 (2005).
7. Kane, C. L. & Mele, E. J.  $Z_2$  Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005).
8. Moore, J. E. & Balents, L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. *Phys. Rev. B* **75**, 121306 (2007).
9. Bernevig, B. A. & Zhang, S.-C. Quantum Spin Hall Effect. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106802 (2006).
10. Yao, Y., Ye, F., Qi, X. L., Zhang, S. C. & Fang, Z. Spin-orbit gap of graphene: First-principles calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 2–5 (2007).
11. Bernevig, B. A., Hughes, T. L. & Zhang, S.-C. Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells. *Science (80-. )*. **314**, 1757–1761 (2006).

12. König, M. *et al.* Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science (80-. )*. **318**, 766–770 (2007).
13. Dai, X., Hughes, T. L., Qi, X.-L., Fang, Z. & Zhang, S.-C. Helical edge and surface states in HgTe quantum wells and bulk insulators. *Phys. Rev. B* **77**, 125319 (2008).
14. Liu, C.-C., Feng, W. & Yao, Y. Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two-Dimensional Germanium. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 076802 (2011).
15. Fu, L., Kane, C. L. & Mele, E. J. Topological Insulators in Three Dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007).
16. Roy, R. Topological phases and the quantum spin Hall effect in three dimensions. *Phys. Rev. B* **79**, 195322 (2009).
17. Shuichi Murakami. Phase transition between the quantum spin Hall and insulator phases in 3D: emergence of a topological gapless phase. *New J. Phys.* **9**, 356–356 (2007).
18. Zhang, H.-J. *et al.* Electronic structures and surface states of the topological insulator  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ . *Phys. Rev. B* **80**, 085307 (2009).
19. Hsieh, D. *et al.* A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature* **452**, 970–974 (2008).
20. Zhang, H. *et al.* Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.* **5**, 438–442 (2009).
21. Xia, Y. *et al.* Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.* **5**, 398–402 (2009).
22. Chen, Y. L. *et al.* Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . *Science (80-. )*. **325**, 178–181 (2009).
23. Moore, J. The next generation. *Nat. Phys.* **5**, 378–380 (2009).
24. Yan, B. *et al.* Theoretical prediction of topological insulators in thallium-based III-V-VI<sub>2</sub> ternary chalcogenides. *EPL (Europhysics Lett.)* **90**, 37002 (2010).
25. Lin, H. *et al.* Single-Dirac-Cone Topological Surface States in the  $\text{TlBiSe}_2$  Class of Topological Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 036404 (2010).
26. Sato, T. *et al.* Direct Evidence for the Dirac-Cone Topological Surface States in the Ternary Chalcogenide  $\text{TlBiSe}_2$ . *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136802 (2010).
27. Kuroda, K. *et al.* Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator Phase in Ternary Chalcogenide  $\text{TlBiSe}_2$ . *Phys. Rev. Lett.* **105**, 146801 (2010).

28. Chadov, S. *et al.* Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds. *Nat. Mater.* **9**, 541–545 (2010).
29. Lin, H. *et al.* Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena. *Nat. Mater.* **9**, 546–549 (2010).
30. Xiao, D. *et al.* Half-Heusler Compounds as a New Class of Three-Dimensional Topological Insulators. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 096404 (2010).
31. Feng, W., Xiao, D., Ding, J. & Yao, Y. Three-Dimensional Topological Insulators in I–III–VI<sub>2</sub> and II–IV–V<sub>2</sub> Chalcopyrite Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 016402 (2011).
32. Sun, Y., Chen, X.-Q., Yunoki, S., Li, D. & Li, Y. New Family of Three-Dimensional Topological Insulators with Antiperovskite Structure. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 216406 (2010).
33. Zhang, H.-J. *et al.* Topological Insulators in Ternary Compounds with a Honeycomb Lattice. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 156402 (2011).
34. Zhang, W. *et al.* Topological Aspect and Quantum Magnetoresistance of  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Te. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 156808 (2011).
35. Hsieh, D. *et al.* Observation of Unconventional Quantum Spin Textures in Topological Insulators. *Science (80-. )*. **323**, 919–922 (2009).
36. Hsieh, D. *et al.* A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. *Nature* **460**, 1101–1105 (2009).
37. Souma, S. *et al.* Direct Measurement of the Out-of-Plane Spin Texture in the Dirac-Cone Surface State of a Topological Insulator. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 216803 (2011).
38. Xu, S.-Y. *et al.* Realization of an isolated Dirac node and strongly modulated Spin Texture in the topological insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. (2011) [arXiv: 1101.3985]
39. Wang, G. *et al.* Topological Insulator Thin Films of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with Controlled Electronic Structure. *Adv. Mater.* **23**, 2929–2932 (2011).
40. Fu, L. Hexagonal Warping Effects in the Surface States of the Topological Insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266801 (2009).
41. Zhang, W., Yu, R., Zhang, H.-J., Dai, X. & Fang, Z. First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *New J. Phys.* **12**, 065013 (2010).
42. Zhang, T. *et al.* Experimental Demonstration of Topological Surface States Protected by Time-Reversal Symmetry. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266803 (2009).

43. Roushan, P. *et al.* Topological surface states protected from backscattering by chiral spin texture. *Nature* **460**, 1106–1109 (2009).
44. Okada, Y. *et al.* Direct Observation of Broken Time-Reversal Symmetry on the Surface of a Magnetically Doped Topological Insulator. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 206805 (2011).
45. Peng, H. *et al.* Aharonov–Bohm interference in topological insulator nanoribbons. *Nat. Mater.* **9**, 225–229 (2010).
46. Chen, J. *et al.* Gate-Voltage Control of Chemical Potential and Weak Antilocalization in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* **105**, 176602 (2010).
47. He, H.-T. *et al.* Impurity Effect on Weak Antilocalization in the Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* **106**, 166805 (2011).
48. Liu, M. *et al.* Crossover between Weak Antilocalization and Weak Localization in a Magnetically Doped Topological Insulator. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 036805 (2012).
49. Seo, J. *et al.* Transmission of topological surface states through surface barriers. *Nature* **466**, 343–346 (2010).
50. Franz, M. U-turns strictly prohibited. *Nature* **466**, 323–324 (2010).
51. Fu, L. & Kane, C. L. Topological insulators with inversion symmetry. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76**, 1–17 (2007).
52. Chen, Y. Studies on the electronic structures of three-dimensional topological insulators by angle resolved photoemission spectroscopy. *Front. Phys.* **7**, 175–192 (2012).
53. Guo, H. *et al.* Evolution of surface states in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloy. *Phys. Rev. B* **83**, 201104 (2011).
54. Hengsberger, M., Segovia, P., Garnier, M., Purdie, D. & Baer, Y. Photoemission study of the carrier bands in  $\text{Bi}(111)$ . *Eur. Phys. J. B* **17**, 603–608 (2000).
55. Ast, C. R. & Höchst, H. Electronic structure of a bismuth bilayer. *Phys. Rev. B* **67**, 113102 (2003).
56. Yu, P. Y. & Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors*. (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
57. Hall, E. H. On a New Action of the Magnet on Electric Currents. *Am. J. Math.* **2**, 287 (1879).
58. Lu, H.-Z. & Shen, S.-Q. Weak localization and weak anti-localization in topological insulators. in (eds. Drouhin, H.-J., Wegrowe, J.-E. & Razeghi, M.) 91672E (2014).
59. Hikami, S., Larkin, A. I. & Nagaoka, Y. Spin-Orbit Interaction and Magnetoresistance in the Two Dimensional Random System. *Prog. Theor. Phys.* **63**, 707–710 (1980).

- 
60. Simon A. H. Sputter Processing. in *Handbook of Thin Film Deposition*. (Seshan K., Ed) 55–88 (William Andrew Publishing, 2012).
  61. Tudose, I. V. *et al.* Chemical and physical methods for multifunctional nanostructured interface fabrication. in *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications* 15–26 (Elsevier, 2019).
  62. Suryanarayana, C. & Norton, M. G. *X-Ray Diffraction*. (Springer Boston MA, 1998).
  63. Inkson, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (Hübschen G., Altpeter I., Tschuncky R., Herrmann H.-G., Ed) 17–43 (Woodhead Publishing, 2016).
  64. Williamson, G. . & Hall, W. . X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.* **1**, 22–31 (1953).
  65. Stokes, A. R. & Wilson, A. J. C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I. *Proc. Phys. Soc.* **56**, 174–181 (1944).
  66. Tagliente, M. A. & Massaro, M. Strain-driven (002) preferred orientation of ZnO nanoparticles in ion-implanted silica. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **266**, 1055–1061 (2008).

