



ΕΘΝΙΚΟ & ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
Τμήμα Φυσικής

Διπλωματική Εργασία

Μελέτη δισδιάστατων σιδηρομαγνητικών υλικών τύπου van der Waals που παρασκευάζονται με τη μέθοδο της επιταξίας με μοριακές δέσμες

Λιντζέρης Ακύλας

Επιβλέπων:

Δημουλάς Αθανάσιος

Αθήνα 2021

Περίληψη

Τα δισδιάστατα υλικά (2D) αποτελούν αντικείμενο εκτενούς επιστημονικής έρευνας καθώς εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες, ηλεκτρονικές, χημικές, οπτικές και μηχανικές σε διαστάσεις πάχους μερικών ατομικών στρωμάτων. Τα τελευταία χρόνια δίνεται ειδικό βάρος στην μελέτη των 2D μαγνητικών υλικών τα οποία, εντασσόμενα σε ετεροδομές van der Waals (vdWs) εμφανίζουν ιδιότητες ιδιαίτερα χρήσιμες για πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία υλοποιείται μια πειραματική μελέτη ανάπτυξης και χαρακτηρισμού ενός καινοτόμου υλικού αυτής της κατηγορίας, της στοιχειομετρικής ένωσης Cr_xTe_y . Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η στοιχειομετρία $CrTe_2$, που ανήκει στην κατηγορία των Διχαλκογενιδίων Μεταβατικών Μετάλλων (Transition Metal Dichalcogenides, TMDs) και που αποτελεί vdWs υλικό με χρήσιμες μαγνητικές ιδιότητες. Στόχος της πειραματικής διαδικασίας είναι η ανάπτυξη του υλικού αυτού πάνω σε διάφορα υποστρώματα με τη μέθοδο της επιταξίας με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy, MBE), η μελέτη και ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων καθώς και η εξαγωγή συμπερασμάτων των μαγνητικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια αυτά.

Το πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζει τη θεωρητική εισαγωγή αναφορικά με τη φύση των δισδιάστατων, vdWs υλικών, εστιάζοντας στην οικογένεια των μαγνητικών υλικών και τις ιδιότητές τους. Το επόμενο κεφάλαιο αναφέρεται στη λεπτομερή ανάλυση της μεθόδου MBE που χρησιμοποιείται στο Εργαστήριο Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» για την ανάπτυξη των πειραματικών δειγμάτων. Επιπλέον, περιγράφονται αναλυτικά οι μέθοδοι και οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των δοκιμίων και οι οποίες είναι: η μέθοδος περίθλασης ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (RHEED), η σαρωτική μικροσκοπία σήραγγας (scanning tunneling microscopy - STM), η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS) και η γωνιακώς εξαρτώμενη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (Angled Resolved Photoelectron Spectroscopy - ARPES).

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που περιλαμβάνει την ανάπτυξη και των χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Στην πρώτη φάση αυτής της διαδικασίας, προετοιμάζονται τα υποστρώματα ανάπτυξης, που είναι μονοστρωματικό γραφένιο ανεπτυγμένο σε SiC και $InAs$. Αφού καθαριστούν, εφαρμόζονται οι τεχνικές της ιοντοβολής και της ανόπτησης με σκοπό τη βελτίωση της επιφάνειας των υποστρωμάτων ώστε να είναι κατάλληλα για την επιταξιακή ανάπτυξη υλικού. Η μελέτη της επιφάνειας και της δομής τους γίνεται με τις μεθόδους που αναφέρθηκαν, μέσω των οποίων επιβεβαιώθηκε πως τα υποστρώματα είναι σε καλή κατάσταση και έτοιμα για επιταξία. Προχωρώντας στο σκέλος της ανάπτυξης των πειραματικών δοκιμίων επιλέχθηκε η θερμοκρασία του υποστρώματος να είναι σχετικά χαμηλή, στους $225^\circ C$, ώστε να αποφευχθεί όσο το δυνατόν η παρεμβολή

ατόμων χρωμίου μεταξύ των ατομικών επιπέδων $CrTe_2$ και επομένως η αλλαγή της στοιχειομετρίας των δειγμάτων. Την ολοκλήρωση της ανάπτυξης δοκιμών με διαφορετικούς αριθμούς ατομικών στρωμάτων, ακολουθεί η διαδικασία του χαρακτηρισμού, όπου με την χρήση των μεθόδων RHEED και STM μελετήθηκε η επιφάνεια τους. Πιο συγκεκριμένα, υπολογίστηκε η πλεγματική σταθερά, η οποία βρέθηκε περίπου $3,8\text{\AA}$ και μελετήθηκε η ύπαρξη αλλαγών στην περιοδικότητα της επιφάνειας που είναι ένδειξη παρεμβολής ατόμων χρωμίου και αλλαγής της στοιχειομετρίας των δειγμάτων. Διαπιστώθηκε, ότι στην πλειοψηφία των εικόνων STM έχουμε εμφάνιση μόνο της 1×1 κυψελίδας του υλικού και σε συνδυασμό με την τιμή της πλεγματικής σταθεράς που υπολογίστηκε η στοιχειομετρία των δειγμάτων πιθανώς να είναι η επιθυμητή, $CrTe_2$. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται από μετρήσεις ARPES που παρουσιάζουν παρόμοια μορφολογία ενεργειακών ζωνών για δείγματα με πολύ διαφορετικές συνθήκες ανάπτυξης. Ωστόσο, η εμφάνιση σε κάποιες μετρήσεις STM 2×2 αλλαγών στην περιοδικότητα της επιφάνειας των δειγμάτων, αφήνει ανοιχτό το ενδεχόμενο για την ύπαρξη και άλλων στοιχειομετριών της ένωσης Cr_xTe_y σε κάποια από τα δοκίμια επομένως απαιτείται επιπλέον μελέτη για την εξαγωγή σαφέστερων συμπερασμάτων.

Τέλος, στο τέταρτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται οι μαγνητικές μετρήσεις των πειραματικών δοκιμών, που έγιναν σε μαγνητόμετρο SQUID. Μελετήθηκε η ύπαρξη σιδηρομαγνητικής φάσης σε θερμοκρασία $300K$ και $10K$ ενώ γίνεται σύγκριση της μαγνητικής φάσης του υλικού αλλάζοντας το πάχος των δειγμάτων. Δεν διαπιστώθηκε η ύπαρξη σταθερής σιδηρομαγνητικής φάσης σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ στις χαμηλές θερμοκρασίες η σιδηρομαγνητική συμπεριφορά των δειγμάτων ήταν αρκετά ασθενής. Το παχύτερο δείγμα των $10ML$ έδειξε την καλύτερη μαγνητική συμπεριφορά με βρόγχο υστέρησης που προσομοιάζει σε σκληρό σιδηρομαγνητικό υλικό. Έγινε σύγκριση μεταξύ της in-plane και out-of-plane διεύθυνσης για την μαγνήτιση στο ίδιο δείγμα και βρέθηκε πως η κάθετη στην επιφάνεια του δείγματος διεύθυνση είναι η ευνοϊκή (easy-axis).

Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν πως η πιθανότερη στοιχειομετρία των δειγμάτων μας είναι η $CrTe_2$. Οποσδήποτε όμως απαιτείται περαιτέρω μελέτη του υλικού ώστε να υπάρξουν πιο ολοκληρωμένα και σαφέστερα συμπεράσματα γύρω από τη διαδικασία ανάπτυξής του. Κάτι τέτοιο ισχύει και για τις μαγνητικές μετρήσεις όπου απαιτείται η πραγματοποίηση πειραμάτων με περισσότερα δείγματα και με επιπλέον τεχνικές ούτως ώστε να γίνει πιο αναλυτική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων του υλικού.

Περιεχόμενα

| | |
|---|-----------|
| Περίληψη | 1 |
| 1 Εισαγωγή | 4 |
| 1.1 Διδιάστατα υλικά Van der Waals | 4 |
| 1.2 Διδιάστατα Μαγνητικά υλικά | 6 |
| 2 Πειραματικές μέθοδοι, διατάξεις και τεχνικές | 11 |
| 2.1 Μέθοδος Επιταξίας Μοριακής Δέσμης (MBE) | 11 |
| 2.2 Περίθλαση ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (RHEED) | 16 |
| 2.3 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία - (Photoelectron Spectroscopy, PES) | 19 |
| 2.3.1 Εισαγωγή | 19 |
| 2.3.2 Γωνιακώς εξαρτώμενη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy - ARPES) | 20 |
| 2.3.3 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων -x, (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) | 23 |
| 2.4 Σαρωτική Μικροσκοπία Σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy, STM) | 25 |
| 3 Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός δειγμάτων Cr_xTe_y | 29 |
| 3.1 Εισαγωγή | 29 |
| 3.2 Προετοιμασία υποστρωμάτων για την ανάπτυξη Cr_xTe_y | 29 |
| 3.2.1 Υπόστρωμα $InAs(111)$ | 30 |
| 3.2.2 Υπόστρωμα γραφενίου | 33 |
| 3.3 Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός δειγμάτων Cr_xTe_y | 39 |
| 3.3.1 Ανάπτυξη Cr_xTe_y σε γραφένιο | 40 |
| 3.3.2 Ανάπτυξη Cr_xTe_y σε $InAs$ | 47 |
| 4 Μαγνητικές μετρήσεις | 54 |
| 5 Συμπεράσματα και προοπτικές | 60 |
| Βιβλιογραφία | 65 |
| Παραρτήματα | 66 |

| | |
|--|-----------|
| A' Γραφένιο σε υπόστρωμα SiC | 66 |
| A'.1 Γενικές πληροφορίες | 66 |
| A'.2 Δομή του γραφενίου | 67 |
| A'.3 Επιταξία γραφενίου σε υπόστρωμα SiC | 69 |
| A'.3.1 Buffer layer | 71 |
| A'.3.2 Το 1 ^ο στρώμα γραφενίου | 72 |
| A'.4 Πειραματικά δεδομένα χαρακτηρισμού του υποστρώματος γραφενίου | 75 |
| A'.4.1 Μετρήσεις STM | 75 |
| A'.4.2 Μετρήσεις XPS | 80 |
| A'.4.3 Μετρήσεις ARPES | 86 |

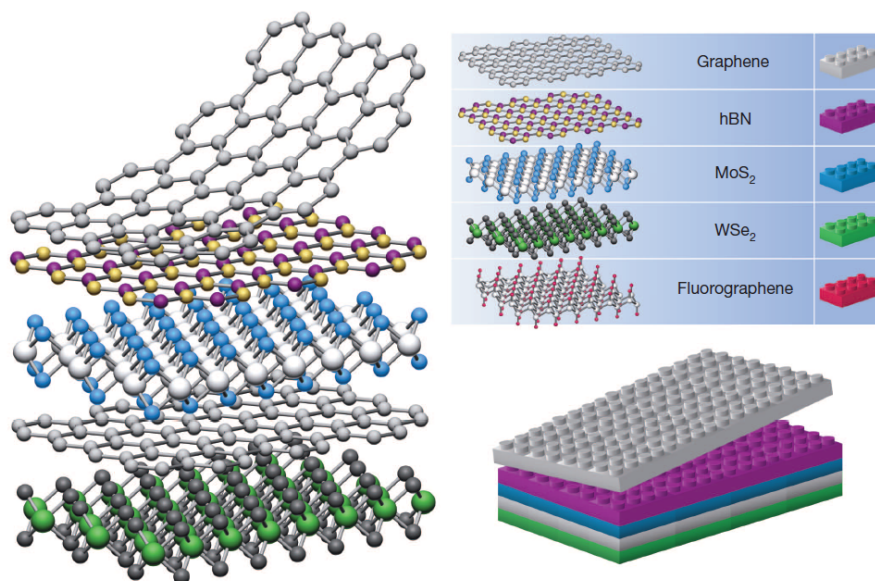
Εισαγωγή

Η απομόνωση του γραφενίου από τρισδιάστατα κομμάτια γραφίτη το 2004 [1] άνοιξε τον δρόμο σε ένα ολόκληρο τομέα της επιστήμης των υλικών, τα διδιάστατα υλικά. Έχοντας ως αφετηρία το γραφένιο και τις ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες που εκδηλώνει, οι ερευνητές δεν άργησαν να επεκταθούν και στην μελέτη άλλων υλικών στην κλίμακα των δύο διαστάσεων. Το ενδιαφέρον στρέφεται στην σύνθεση και την μελέτη υλικών πάχους μερικών ατομικών στρωμάτων που μπορούν να αποτελέσουν ηλεκτρονικά κυκλώματα και έτσι να οδηγήσουν σε μια νέα γενιά ηλεκτρονικών διατάξεων και συσκευών. Όλο και περισσότεροι επιστήμονες του πεδίου των υλικών στρέφονται στην μελέτη των 2D υλικών παρά τον καθόλου αμελητέο αριθμό εμποδίων που χρειάζεται να ξεπεραστούν ώστε οι διδιάστατες δομές να αποκτήσουν ενεργό ρόλο σε μεγάλη γκάμα τεχνολογικών εφαρμογών.

1.1 Διδιάστατα υλικά Van der Waals

Ένα στρώμα (layer) ενός διδιάστατου υλικού αποτελείται από ένα πλέγμα πάχους ενός ή μερικών ατόμων, που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Αυτά τα ατομικά φύλλα λόγω της απουσίας ακόρεστων δεσμών συχνά παρουσιάζουν ασυνήθιστες ηλεκτρικές, οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες, σε αντίθεση με άλλες δομές στην νανο-κλίμακα όπου λόγω των ακόρεστων δεσμών τους αδυνατούν να παρουσιάσουν τέτοιες ξεχωριστές ιδιότητες. Όταν η δομή αποτελείται από περισσότερα από ένα ατομικά στρώματα τότε η αλληλεπίδραση μεταξύ των στρωμάτων αυτών είναι ασθενής και χαρακτηρίζεται από δυνάμεις Van der Waals (vdW). Εξαιτίας της απουσίας άμεσων χημικών δεσμών, η αλληλεπίδραση vdW επιτρέπει την κατασκευή ποικίλων διατάξεων με διαφορετικού τύπου ατομικά στρώματα. Οι διατάξεις αυτές ονομάζονται ετεροδομές Van der Waals και θα μπορούσε να παρομοιαστεί με κατασκευή "Lego" σε ατομική κλίμακα (σχ.1.1.) [2].

Εκτός από τον συνδυασμό ατομικών επιπέδων μεταξύ τους ώστε να παραχθούν ολοκληρωμένες δομές, η επιστήμη των 2D υλικών μελετά τον συνδυασμό 3D (bulk) και 2D δομών. Έτσι, παράγονται δομές που συνδυάζουν τα αποδεδειγμένα πλεονεκτήματα γνωστών 3D υλικών με τις ιδιαίτερες ιδιότητες των αναπτυσσόμενων 2D ατομικών επιπέδων. Οι διατάξεις αυτές είναι υποψήφιες για χρήση σε ηλεκτρικά κυκλώματα και οι προσπάθειες εστιάζουν στο να μπορέσουν κάποια στιγμή οι vdW ετεροδομές να αξιοποιηθούν βιομηχανικά. Πολλές τεχνολογίες όπως η κβαντική πληροφορική, ή η αποθήκευση και επεξεργασία πληροφοριών στηρίζονται στην μικροηλεκτρονική και συγκεκριμένα στα διδιάστατα υλικά που μπορούν να τους παρέχουν καινοτόμες λύσεις.



Σχήμα 1.1.: Προσομοίωση των 2D ατομικών στρωμάτων που συγκροτούν μια ετεροδομή Van der Waals. Τα λεπτά ατομικά στρώματα τοποθετούνται διαδοχικά το ένα πάνω στο άλλο προσομοιάζοντας μια κατασκευή με τουβλάκια Lego.

Με την πρόοδο στην μελέτη των 2D υλικών και την εμφάνιση όλο και περισσότερων δημιουργήθηκε η ανάγκη για την κατηγοριοποίηση τους με βάση την δομή και τα άτομα που τα αποτελούν (1.2.). Το γραφένιο υπήρξε η αφηρητή στην μελέτη των υλικών αυτών και έτσι έχει ιδιαίτερη θέση στην κατηγοριοποίηση καθώς αποτελεί μια ιδιαίτερου ενδιαφέροντος και εκτενώς μελετημένη δομή. Τα άτομα άνθρακα που σχηματίζουν ένα πλέγμα τύπου κερήθρας δίνουν στο γραφένιο τις ιδιαίτερες ιδιότητες του, όπως εξαιρετική μηχανική αντοχή και υψηλή κινητικότητα φορέων καθώς και ξεχωριστές οπτικές ιδιότητες. Χαρακτηρίζεται ως ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος λόγω της ηλεκτρονιακής δομής του και αποτελεί θεμέλιο λίθο για πολλές vdW ετεροδομές. Στην οικογένεια του γραφενίου με παρόμοια χαρακτηριστικά ανήκει και το εξαγωνικό Νιτρίδιο του Βορίου (hNB) που ονομάζεται και «λευκό γραφένιο» (white graphene). Μια σημαντική διαφορά των δύο είναι ότι το hNB είναι ένα μονωτής μεγάλου ενεργειακού χάσματος. Επόμενη σημαντική κατηγορία είναι τα διχαλκογενίδια μεταβατικών μετάλλων (Transition metal dichalcogenides (TMDs)). Τα TMDs σε αντίθεση με το ημιαγωγό γραφένιο και το μονωτικό hNB είναι μια μεγάλη γκάμα 2D υλικών με ποικίλες ηλεκτρικές ιδιότητες και ενεργειακά χάσματα. Η συνηθέστερη μορφή είναι MX_2 , όπου M είναι το μέταλλο και X το χαλκογονίδιο συνήθως θείο (S), σελίδιο (Se), τελούριο (Te) κ.α.). Χαρακτηριστικό της κατηγορίας είναι το MoS_2 που παίζει κεντρικό ρόλο σε πολλές vdW ετεροδομές και χρησιμοποιείται συχνά ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη άλλων 2D υλικών. Τέλος, υπάρχουν άλλες σημαντικές κατηγορίες, όπως τα διδιάστατα οξείδια, με όλες να παρουσιάζουν ξεχωριστές και ενδιαφέρουσες ιδιότητες.

| | | | | | |
|------------------|---|--|--|---|----------------|
| Graphene family | Graphene | hBN 'white graphene' | BCN | Fluorographene | Graphene oxide |
| 2D chalcogenides | MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ , WSe ₂ | | Semiconducting dichalcogenides: MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₂ , ZrSe ₂ and so on | Metallic dichalcogenides: NbSe ₂ , NbS ₂ , TaS ₂ , TIS ₂ , NiSe ₂ and so on | |
| | | | | Layered semiconductors: GaSe, GaTe, InSe, Bi ₂ Se ₃ and so on | |
| 2D oxides | Micas, BSCCO | MoO ₃ , WO ₃ | Perovskite-type: LaNb ₂ O ₇ , (Ca,Sr) ₂ Nb ₃ O ₁₀ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , Ca ₂ Ta ₂ TiO ₁₀ and so on | Hydroxides: Ni(OH) ₂ , Eu(OH) ₂ and so on | |
| | Layered Cu oxides | TiO ₂ , MnO ₂ , V ₂ O ₅ , TaO ₃ , RuO ₂ and so on | | Others | |

Σχήμα 1.2.: Πίνακα με τις κατηγορίες των διδιάστατων υλικών με εφαρμογές στην μικροηλεκτρονική

Στα πλαίσια της αναζήτησης για νέα 2D υλικά δόθηκε μεγάλη έμφαση στις μεθόδους ανάπτυξης τους. Η απομόνωση του γραφενίου από bulk κομμάτια γραφίτη έγινε αρχικά χρησιμοποιώντας κολλητική ταινία. Χωρίζοντας επανειλημμένα κρυστάλλους γραφίτη σε όλο και μικρότερα κομμάτια και χρησιμοποιώντας ακετόνη για να αποκολληθούν οι λεπτές, διαφανείς νιφάδες από την κολλητική ταινία απομονώθηκαν τα πρώτα κομμάτια γραφενίου. Έκτοτε η ανάπτυξη διδιάστατων υλικών έχει αξιοποιήσει πολλές καινοτόμες μεθόδους που χωρίζονται σε δύο κατηγορίες [3]:

1. από πάνω προς τα κάτω (top-down methods)
2. από κάτω προς τα πάνω (bottom-up methods)

Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται ανάλογα με το αν το διδιάστατο υλικό απομονώνεται από τον 3D μητρικό κρύσταλλο ή αν συντίθεται από την αρχή χωρίς την βοήθεια της 3D δομής του. Από τις διάφορες μεθόδους ξεχωρίζουν:

- Η μηχανική απολέπιση (mechanical exfoliation)
- Η χημική εναπόθεση ατμών (CVD)
- Η επιταξία με μοριακές δέσμες (MBE)

Η επιλογή της εκάστοτε μεθόδου καθορίζεται από την χρήση για την οποία προορίζεται το δείγμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι οι μέθοδοι απολέπισης παράγουν υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας δείγματα σε μικρές όμως διαστάσεις, ιδανικά για επιστημονική μελέτη αλλά απαγορευτικά συνήθως για χρήση σε τεχνολογικές εφαρμογές λόγω του μικρού μεγέθους. Επιπλέον, επιταξιακές μέθοδοι όπως το MBE έχουν την δυνατότητα να κατασκευάσουν δείγματα που πληρούν τις προϋποθέσεις για χρήση σε ηλεκτρικά κυκλώματα ωστόσο να είναι δύσκολο να ενταχθούν σε μαζική γραμμή παραγωγής. Η ανάγκη για μελέτη και αξιοποίηση των 2D υλικών οδηγεί και στην διαρκή εξέλιξη των μεθόδων ανάπτυξης τους.

1.2 Διδιάστατα Μαγνητικά υλικά

Η μελέτη των 2D υλικών από τα πρώτα χρόνια του 21^{ου} αιώνα έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη και τη μελέτη πολλών διαφορετικών δομών με ποικίλες ιδιότητες. Όμως, μόλις τα τελευταία χρόνια έχουν ενταχθεί στην οικογένεια των 2D υλικών οι διδιάστατοι μαγνητικοί κρύσταλλοι

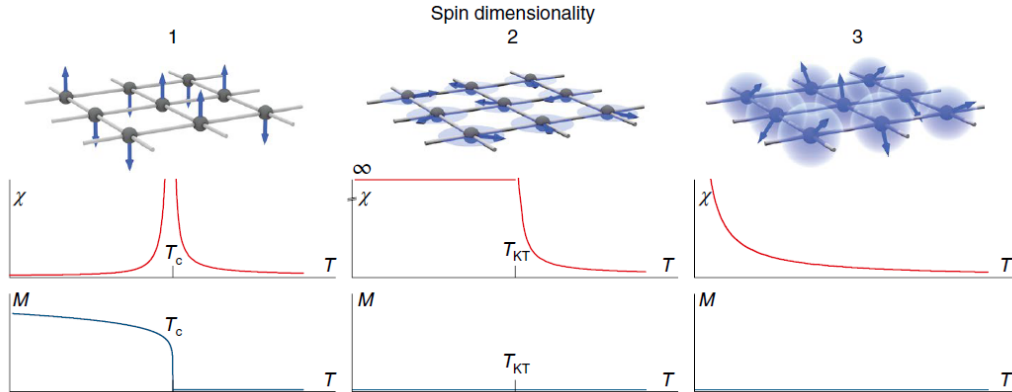
ανοίγοντας ένα πολλά υποσχόμενο πεδίο ερευνών. Το ενδιαφέρον γύρω από τα διδιάστατα μαγνητικά υλικά είναι έντονο καθώς προκύπτουν πολύ σημαντικές δυνατότητες από τον έλεγχο των μαγνητικών ιδιοτήτων σε διατάξεις ατομικού πάχους. Η ένταξη ατομικών κρυστάλλων που παρουσιάζουν μαγνητική τάξη σε ετεροδομές Van der Waals μπορεί να αποκαλύψει νέες συναρπαστικές κατευθύνσεις όπως ο έλεγχος των μαγνητικών ιδιοτήτων διδιάστατων υλικών με τη χρήση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου καθώς και η αξιοποίηση των κρυστάλλων αυτών σε διάφορες εφαρμογές που σχετίζονται με το spin, με τις τελευταίες να είναι ιδιαίτερες χρήσιμες σε τομείς όπως η κβαντική πληροφορική, η επεξεργασία και η αποθήκευση των πληροφοριών.

Τα μαγνητικά υλικά χαρακτηρίζονται από την μαγνητική τάξη, δηλαδή την ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών (spin), παράλληλα ή αντιπαράλληλα, σε μακροσκοπικές περιοχές του υλικού. Η ύπαρξη τέτοιου είδους τάξης εξαρτάται κυρίως από την δυνατότητα σπασίματος της συμμετρίας καθώς και από τις αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας στο υλικό [4]. Τα μαγνητικά υλικά εμφανίζουν μαγνητική ανισοτροπία (magnetic anisotropy), την ιδιότητα που επιτρέπει στις μαγνητικές ροπές να προσανατολιστούν προς μια προτιμητέα διεύθυνση υπερνικώντας τις θερμικές διακυμάνσεις (thermal fluctuations). Η δυνατότητα των μαγνητικών ροπών να ευθυγραμμιστούν εξαρτάται από την θερμοκρασία καθώς για $T = 0$ το σύστημα μπορεί πάντα να βρεθεί σε τάξη, ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες υπεισέρχονται οι θερμικές διακυμάνσεις που καταστρέφουν την μακροσκοπική τάξη των μαγνητικών ροπών.

Συμπεραίνουμε πως όλα τα μαγνητικά υλικά χαρακτηρίζονται από μια θερμοκρασία Curie (T_C) κάτω από την οποία βρίσκονται στην μαγνητική φάση. Η T_C κάθε υλικού εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα που έχουν οι θερμικές διακυμάνσεις στην καταστροφή της τάξης επηρεάζοντας τους μηχανισμούς που ευθύνονται για αυτή. Κεντρικό ρόλο σε αυτή τη διαδικασία παίζουν οι διαστάσεις του συστήματος. Ειδικότερα, σε ένα 1D σύστημα μακροσκοπική τάξη υπάρχει μόνο για $T = 0$, ενώ κάθε 3D σύστημα έχει $T_C > 0$. Στην ενδιάμεση περίπτωση των 2D συστημάτων η ύπαρξη μακροσκοπικής μαγνητικής τάξης σε πεπερασμένη θερμοκρασία εξαρτάται από τις διαστάσεις του spin (n) (spin dimensionality) και καθορίζεται από την ύπαρξη μαγνητικής ανισοτροπίας (σχ. 1.3). Πιο συγκεκριμένα, η ύπαρξη ανισοτροπίας δίνει την δυνατότητα αυθόρμητου σπασίματος της συμμετρίας ώστε να εμφανιστεί μαγνητική τάξη. Σε ένα διδιάστατο σύστημα με $n = 3$, τα spins περιγράφονται από το ιστροπικό μοντέλο του Heisenberg. Έτσι, δεν μπορεί να παρουσιαστεί μαγνητική τάξη για καμία πεπερασμένη θερμοκρασία καθώς λόγω του θεωρήματος Mermin-Wagner¹ δεν επιτρέπεται το απαραίτητο αυθόρμητο σπάσιμο της συμμετρίας σε ιστροπικά 2D συστήματα. Στην περίπτωση όπου $n = 1$, τα spin προσανατολίζονται σε μία διεύθυνση (up ή down) επομένως υπάρχει έντονη μαγνητική ανισοτροπία. Η αναλυτική λύση από τον Onsager [5] του διδιάστατου μοντέλου Ising δείχνει ότι μπορεί να υπάρξει αλλαγή στην μαγνητική φάση του υλικού για $T_C > 0$, όταν $n = 1$. Στην ιδιαίτερη περίπτωση για $n = 2$ τα spin κείτονται πάνω σε ένα συγκεκριμένο επίπεδο (easy plane) και περιγράφονται από το μοντέλο XY (XY model). Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει κλασική μετάβαση από την αταξία στην τάξη, αλλά αντί αυτού το σύστημα υπόκειται σε μετάβαση Kosterlitz-Thouless, σε μια πεπερασμένη θερμοκρασία T_{KT} όπου βρίσκεται σε ψευδο-μακροσκοπική μαγνητική τάξη (quasi-long-range magnetic order). Οι παραπάνω θεωρητικές προβλέψεις έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά σε διάφορα υλικά παρόλο που δεν υπάρχει ολοκληρωμένη θεωρητική

¹Ένα σύστημα που αποτελείται από spin με συνεχή συμμετρία ($n > 2$) και αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας δεν αποκτά αυθόρμητη μαγνήτιση σε πεπερασμένη θερμοκρασία αν είναι διαστάσεων $d \leq 2$. [6]

περιγραφή των μαγνητικών ιδιοτήτων δισδιάστατων υλικών.



Σχήμα 1.3.: Ο ρόλος της διάστασης του spin στην μεταβολή της T_C . Για $n = 1$ το σύστημα παρουσιάζει ισχυρή μονοαξονική ανισοτροπία. Η περιγραφή ενός τέτοιου συστήματος γίνεται από το μοντέλο Ising και μπορεί να υπάρξει μαγνητική τάξη για πεπερασμένη T_C . Στην περίπτωση όπου $n = 2$ τα spin βρίσκονται πάνω στο επίπεδο και η περιγραφή της ειδικής αυτής περίπτωσης γίνεται από το μοντέλο XY. Σημειώνεται πως εδώ δεν υπάρχει κλασική μετάβαση από την τάξη στην αταξία αλλά ισχύει η περίπτωση $\chi \rightarrow \infty$ όταν $T < T_{KT}$. Τέλος, για $n = 3$ το σύστημα περιγράφεται από το ιστροπικό μοντέλο Heisenberg και δεν μπορεί να υπάρξει μαγνητική τάξη για πεπερασμένη θερμοκρασία.

Τα παραπάνω συστήματα μπορούν να περιγραφούν κατάλληλα από την γενικευμένη Χαμιλτονιανή Heisenberg για τα spin[7],[8]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} (J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \Lambda \mathbf{S}_i^z \cdot \mathbf{S}_j^z) - \sum_i A (\mathbf{S}_i^z)^2 \quad (1.1)$$

όπου J είναι ο συντελεστής της σύζευξης-ανταλλαγής μεταξύ των γειτονικών spin \mathbf{S}_i και \mathbf{S}_j και είναι $J > 0$ για σιδηρομαγνητισμό και $J < 0$ για αντισιδηρομαγνητισμό. Όπου A και Λ είναι η άμεση και έμμεση σταθερά μαγνητικής ανισοτροπίας αντίστοιχα. Θέτοντας το $A \rightarrow \pm\infty$ δίνει το διδιάστατο μοντέλο Ising και το XY μοντέλο αντίστοιχα ($+\infty$ για $n = 1$ και $-\infty$ για $n = 2$), ενώ για $A \approx 0$ και $\Lambda \approx 0$ δίνει το ιστροπικό μοντέλο Heisenberg για $n = 3$ [9]. Συνδυάζοντας τις διάφορες τιμές των συντελεστών J, A, Λ και επιλέγοντας διαφορετικού εύρους αλληλεπιδράσεις η παραπάνω Χαμιλτονιανή είναι σημαντικό εργαλείο για την μελέτη διάφορων μοντέλων. Για παράδειγμα, αν λάβουμε υπόψιν την αλληλεπίδραση μεταξύ spin που ανήκουν σε δύο γειτονικά ατομικά στρώματα σε μία δομή vdW τότε βλέπουμε τον σημαντικό ρόλο που παίζει ο συντελεστής ανταλλαγής J_{\perp} (που αφορά την αλληλεπίδραση μεταξύ των spin που δεν βρίσκονται στο ίδιο ατομικό στρώμα) και επομένως η εξάρτηση της μαγνητικής τάξης από το πάχος της ετεροδομής [10]. Έτσι, επιλέγοντας διαφορετικά μοντέλα επιδιώκεται το ταίριασμα της θεωρητικής μελέτης με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Κεντρικό ζήτημα στα διδιάστατα μαγνητικά υλικά είναι η δυνατότητα ύπαρξης μαγνητικής φάσης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας δωματίου ώστε να είναι κατάλληλα για χρήση σε πρακτικές εφαρμογές. Ακόμα και αν ένα υλικό στην 3D δομή του έχει T_C μεγαλύτερη από την θερμοκρασία δωματίου αυτό δεν συνεπάγεται ότι μερικά στρώματα

του υλικού (2D) θα παρουσιάζουν μαγνητική τάξη στην ίδια θερμοκρασία μετάβασης. Ειδικότερα, οι θεωρητικές προβλέψεις καθώς και οι πειραματικές μετρήσεις σε διδιάστατα υλικά έδειξαν ότι έχουν T_C σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, επομένως όσο μειώνεται το πάχος του υλικού τείνοντας στο ένα ατομικό στρώμα, τόσο πιο δύσκολο είναι να υπάρξει μαγνητική τάξη. Οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών εξαρτώνται από την δομή των ενεργειακών ζωνών και καθώς αυτές μεταβάλλονται μειώνοντας όσο μειώνεται το πάχος του υλικού, έτσι αλλάζουν και οι μαγνητικές ιδιότητες. Για την επίλυση αυτού του κρίσιμου ζητήματος η έρευνα στρέφεται σε δύο βασικές κατευθύνσεις: τον έλεγχο της T_C γνωστών διδιάστατων υλικών αλλά και την προσπάθεια ανάπτυξης νέων με θερμοκρασίες μετάβασης μεγαλύτερες από την θερμοκρασία δωματίου. Ο ηλεκτροστατικός έλεγχος του μαγνητισμού σε διδιάστατα συστήματα έχει προταθεί και υλοποιηθεί με μεθόδους όπως η εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, η προσθήκη προσμείξεων που επηρεάζουν την συγκέντρωση των φορέων και άλλες μεθόδους που οδηγούν στην διαφοροποίηση των παραμέτρων ανταλλαγής και της μαγνητικής ανισοτροπίας με αποτέλεσμα την αλλαγή των μαγνητικών ιδιοτήτων και άρα της T_C [10]. Πρόσφατα, σε πειραματική μελέτη κρυστάλλων Fe_3GeTe_2 , με τη χρήση της μεθόδου ionic-gating παρατηρήθηκε το ανώμαλο φαινόμενο Hall σε θερμοκρασία δωματίου [11]. Τεχνικές όπως άσκηση πίεσης ή τάσης έχουν επίσης προταθεί για τον έλεγχο της μαγνητικής φάσης καθώς οι μαγνητικές ιδιότητες εξαρτώνται άμεσα από τις δομικές παραμέτρους του υλικού.

Τα μαγνητικά vdW υλικά βρίσκουν εφαρμογή στο διαρκώς αναπτυσσόμενο πεδίο των spintronics (spin based electronics). Στον τομέα των spintronics τα spin συμμετέχουν ως ένας επιπλέον βαθμός ελευθερίας πέραν του φορτίου που προσδίδει νέες ιδιότητες στην μεταφορά των φορέων του υλικού. Στόχος του συγκεκριμένου ερευνητικού πεδίου είναι να αξιοποιηθούν οι ιδιότητες του μαγνητισμού στις 2 διαστάσεις ώστε να κατασκευαστούν νέες συσκευές αποθήκευσης και επεξεργασίας δεδομένων, χαμηλότερης ενεργειακής κατανάλωσης, γρήγορης λειτουργίας και σημαντικής αποθηκευτικής ικανότητας [12]. Οι ετεροδομές vdW είναι το κατάλληλο εργαλείο για την ανάπτυξη τέτοιων διατάξεων καθώς δίνουν την ελευθερία του συνδυασμού πολλών διαφορετικών ατομικών στρωμάτων που οδηγούν τελικά σε δομές με ποικίλες ιδιότητες ανάλογα τα εκάστοτε υλικά και την δομή που επιλέγεται. Οι ετεροδομές μπορούν να ενισχύσουν ή να μεταβάλουν τις μαγνητικές τους ιδιότητες καθώς επηρεάζουν τις πλεγματικές παραμέτρους, την ηλεκτρονιακή δομή των ζωνών αλλά και άλλες κρίσιμες για τον μαγνητισμό συνθήκες, όπως την ισχυρή σύζευξη spin-τροχιακής στροφορμής (spin-orbit-coupling) που προκαλεί την απαιτούμενη ανισοτροπία για την ύπαρξη μακροσκοπικής μαγνητικής τάξης. Ένα φαινόμενο που ξεχωρίζει στους διαδιάστατους vdW μαγνήτες είναι η δημιουργία σκυρμιονίων, δηλαδή ψευδο-σωματιδίων που αποτελούνται από μια στροβιλοειδή κατανομή των spin. Τα τοπολογικά αυτά αντικείμενα που εμφανίζονται υπό συνθήκες στους διδιάστατους μαγνήτες θεωρείται ότι μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση πληροφορίας και για αυτό το λόγο οι έρευνες προσανατολίζονται στην να επίτευξη ευσταθών σκυρμιονίων σε θερμοκρασία δωματίου.

Συνοψίζοντας, οι ετεροδομές Van der Waals είναι ένα γοργά αναπτυσσόμενο πεδίο της επιστήμης των υλικών, το οποίο με τις πιθανές εφαρμογές στην τεχνολογία, αναδύεται ως βασικός μελλοντικό αντικαταστάτη διαφόρων τμημάτων ή και ολοκληρωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Οι ποικίλες δυνατότητες που προκύπτουν από την μεγάλη ευελιξία των ετεροδομών vdW σε συνδυασμό με τις ατομικές διαστάσεις τους προσδίδουν ιδιαίτερες ιδιότητες

που γίνονται προσπάθειες να αξιοποιηθούν σε βιομηχανική κλίμακα αλλά και να μελετηθούν από την επιστημονική σκοπιά τους. Η ιδιαίτερη περιοχή των μαγνητικών διδιάστατων υλικών είναι πολλά υποσχόμενη για χρήση σε spintronics εφαρμογές και η εξέλιξη της είναι ζητούμενο στην επιστήμη των διδιάστατων υλικών. Η παρούσα εργασία αφορά ένα από τα υλικά αυτά, το Cr_xTe_y , που ανήκει στην ευρύτερη οικογένεια των τελουριδίων και μελετάται για τις πιθανές ξεχωριστές μαγνητικές ιδιότητες που εμφανίζει στην ατομική κλίμακα. Στα επόμενα κεφάλαια αναφέρεται η πλήρης διαδικασία σύνθεσης και χαρακτηρισμού του υλικού αυτού καθώς και οι αρχικές μαγνητικές μετρήσεις που έγιναν στα ανεπτυγμένα δοκίμια. Ακολουθεί μια απαραίτητη θεωρητική εισαγωγή για τις τεχνικές ανάπτυξης και χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στην διαδικασία αυτή.

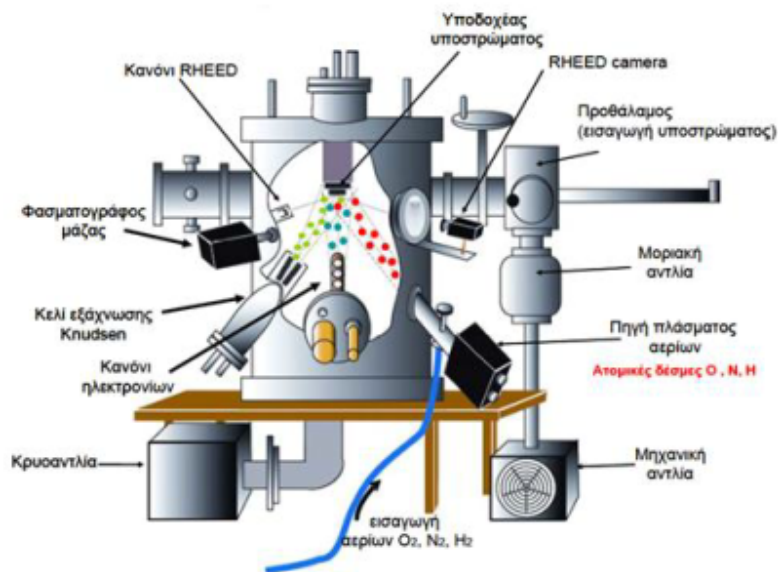
Πειραματικές μέθοδοι, διατάξεις και τεχνικές

2.1 Μέθοδος Επιταξίας Μοριακής Δέσμης (MBE)

Στον τομέα της επιστήμης των υλικών έχουν προταθεί και εφαρμοστεί πολλοί τρόποι για την ανάπτυξη υπέρλεπτων δομών στο διδιάστατο όριο. Χαρακτηριστικά αναφέρονται, η τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD), η φυσική εναπόθεση ατμών (PVD) καθώς και η μέθοδος επιταξίας με μοριακές δέσμες (MBE). Η τελευταία αρχικά χρησιμοποιήθηκε ως μια τεχνική ανάπτυξης υψηλής καθαρότητας ημιαγωγών ενώ στην συνέχεια επεκτάθηκε και σε άλλα μονωτικά και αγώγιμα υλικά. Η μέθοδος MBE έχει εδραιωθεί ως μια από τις κυριότερες μεθόδους στο πεδίο της ανάπτυξης και μελέτης επιφανειών.

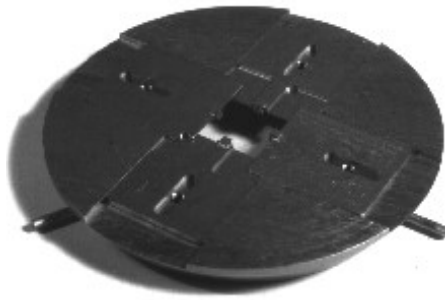
Η επιταξία με μοριακές δέσμες πραγματοποιείται σε θάλαμο με συνθήκες υπερυψηλού κενού (Ultra-high vacuum (UHV)). Η προϋπόθεση των συνθηκών αυτών υπάρχει ώστε να εξασφαλίζεται η απουσία προσμίξεων και ατελειών στα προϊόντα της επιταξίας. Στόχος της μεθόδου είναι η ανάπτυξη υλικών υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας και έτσι στον θάλαμο η συνολική πίεση υπολογίζεται περίπου στα $\sim 10^{-10} Torr$. Για να επιτευχθούν και να συντηρηθούν οι συνθήκες υπερυψηλού κενού στον θάλαμο χρησιμοποιείται ένα σύστημα από αντλίες. Πιο συγκεκριμένα, μια μηχανική αντλία αρχικά μειώνει την πίεση του θαλάμου στα $\sim 10^{-6} Torr$. Όταν η πίεση φτάσει σε αυτή την τιμή τότε ενεργοποιείται μια turbo αντλία η οποία ρίχνει περαιτέρω την πίεση του θαλάμου στα $\sim 10^{-10} Torr$. Για να διατηρείται το κενό στο εσωτερικό του θαλάμου ανάπτυξης και να αποφευχθεί η είσοδος ατμοσφαιρικού αέρα που θα μόλυνε το καθαρό περιβάλλον επιταξίας, χρησιμοποιείται ένας προθάλαμος από όπου εισέρχονται και εξέρχονται τα δοκίμια. Αφού απομονωθεί από τον κεντρικό θάλαμο μπορεί να ανοίξει και να έρθει σε επαφή με το περιβάλλον. Εκεί τοποθετούνται τα υποστρώματα πάνω στα οποία θα πραγματοποιηθεί η επιταξία καθώς και οτιδήποτε άλλο χρειαστεί να εισέλθει στον θάλαμο χωρίς να σπάσει η συνθήκη κενού (π.χ. η αλλαγή tip του οργάνου STM γίνεται μέσω του προθαλάμου αυτού). Στην συνέχεια, και αφού σφραγιστεί ο προθάλαμος εξισορροπείται η πίεσή του με αυτή του κεντρικού θαλάμου και χρησιμοποιώντας ένα σύστημα μικρών δειγματοφορέων που κινούνται μεταξύ των επιμέρους θαλάμων, τα δείγματα μεταφέρονται εντός του συστήματος. Στο παρακάτω σχήμα (2.1.) παρουσιάζεται μια γραφική απεικόνιση του θαλάμου MBE που βρίσκεται στο Εργαστήριο Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», όπου και έγινε η ανάπτυξη των δειγμάτων της παρούσας εργασίας [13]. Αξίζει να σημειωθεί ότι την συγκεκριμένη χρονική περίοδο που εκτελείται το πείραμα της παρούσας εργασίας η κρουα-

ντλία που συντηρεί το κενό στον κύριο θάλαμο είναι παροπλισμένη και το κενό συντηρείται με την χρήση τουρμπο-αντλίας παράλληλα με την μηχανική.



Σχήμα 2.1.: Σχηματική αναπαράσταση του θαλάμου MBE του Εργαστηρίου Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών το Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος»

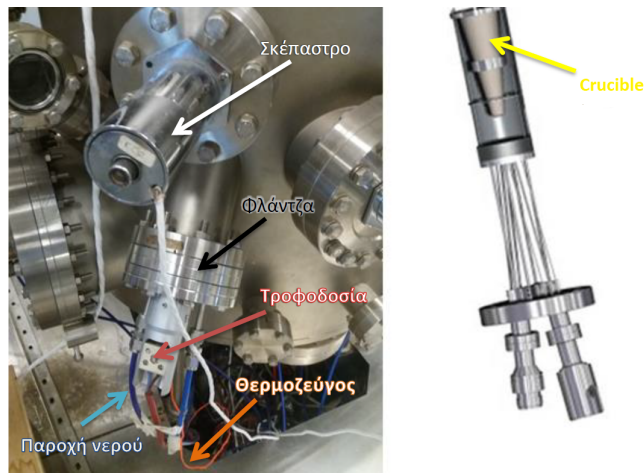
Το υπόστρωμα αφού περάσει από τον προθάλαμο στον κεντρικό θάλαμο τοποθετείται σε ένα υποδοχέα (holder) (σχ.2.2.) όπου το κρατάει σταθερό με την επιφάνεια όπου θα γίνει η επιταξία να «κοιτάει» προς τα κάτω. Ο υποδοχέας αυτός έχει τη δυνατότητα να θερμάνει το υπόστρωμα που βρίσκεται σε αυτόν. Επομένως δίνεται η δυνατότητα να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της ανόπτησης (annealing) που είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον καθαρισμό και την βελτίωση της κρυσταλλικής ποιότητας της επιφάνειας του υποστρώματος, καθώς και την άνοδο του υποστρώματος στην επιθυμητή για την ανάπτυξη θερμοκρασία. Επιπλέον ο δειγματοφορέας έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη ανάπτυξη των δειγμάτων κατά την επιταξία. Στη συνέχεια, με βάση την αρχιτεκτονική του θαλάμου οι δέσμες των ατόμων ή μορίων που παράγονται με διάφορες μεθόδους εξάχνωσης, οδηγούνται στην κρυσταλλική επιφάνεια του υποστρώματος. Η πιθανότητα οι δέσμες αυτές να σκεδαστούν περιορίζεται σημαντικά λόγω των συνθηκών υπερυψηλού κενού που επικρατούν στον θάλαμο. Δεν υπάρχουν δηλαδή μόρια αερίων στα οποία θα μπορούσαν να σκεδαστούν τα άτομα των δεσμών. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να ελέγχεται με μεγάλη ακρίβεια η ανάπτυξη της επιφάνειας ελέγχοντας τους ρυθμούς εξάχνωσης των επιμέρους υλικών καθώς και να αποτρέπεται η πρόσληψη προσμίξεων και ατελειών στον τελικό κρύσταλλο που αναπτύσσεται. Τα σωματίδια αλληλεπιδρούν φτάνοντας στο κρυσταλλικό υπόστρωμα και κατατάσσονται στις κατάλληλες θέσεις ώστε να δώσουν την επιθυμητή δομή. Στις συνθήκες κενού του θαλάμου η ανάπτυξη των δομών πάνω στο ελάχιστο υπόστρωμα κυριαρχούνται από τις κινητικές διεργασίες στη επιφάνεια. Υποστρώματα με διαφορετική κρυσταλλική και επιφανειακή δομή έχουν διαφορετικά τελικά αποτελέσματα στην ανάπτυξη δοκιμίων πάνω σε αυτές.



Σχήμα 2.2.: Στην εικόνα φαίνεται ένας τυπικός υποδοχέας συστήματος MBE όπου τοποθετείται το κρυσταλλικό υπόστρωμα και στην συνέχεια εισέρχεται στον κεντρικό θάλαμο στο σημείο που υποδεικνύεται στο σχ. 2.1..

Καθοριστικό ρόλο σε ένα σύστημα MBE παίζει ο τρόπος με τον οποίο εξαχνώνονται τα διάφορα προς ανάπτυξη υλικά. Για να βρεθούν τα υλικά στην αέρια φάση και να δημιουργηθούν οι επιθυμητές δέσμες όπου θα καταλήξουν στο κρυσταλλικό υπόστρωμα απαιτείται καλή γνώση των διαγραμμάτων φάσης τους και των σημείων εξάχνωσης. Τα υλικά αυτά χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες από όπου εξαρτάται και η μέθοδος εξάχνωσης που χρησιμοποιείται. Ξεχωρίζουν σε εύτηκτα και δύστηκτα. Τα πρώτα κατά κύριο λόγο εξαχνώνονται με τη χρήση κελιού Knudsen ενώ τα δεύτερα βομβαρδίζονται με δέσμη ηλεκτρονίων και εξαχνώνονται τοπικά.

Το συγκεκριμένο σύστημα MBE διαθέτει τρία κελιά Knudsen όπου τοποθετούνται τα υλικά προς εξάχνωση. Τα κελιά εξάχνωσης χρησιμοποιούνται κυρίως για τα χαλκογενίδια, όπως το Τελλούριο (Te) που έχει θερμοκρασία τήξης $\approx 450^{\circ}C$. Τα υπό εξάχνωση υλικά τοποθετούνται σε κατάλληλες χοάνες (crucibles) που κατασκευάζονται από διάφορα υλικά όπως Sapphire, Pyrolitic Boron Nitride, Tantalum κ.α. έτσι ώστε να καλυφθούν οι ανάγκες εξάχνωσης μεγάλης ποικιλίας υλικών. Η θερμοκρασία του κελιού μπορεί να αυξηθεί έως και τους $2000^{\circ}C$ και η τιμή της καταγράφεται από ένα θερμοζεύγος. Οι τόσο υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κάνουν απαραίτητη την υδρόψυξη της φλάντζας (βλ. σχ.2.3.) ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία σε χαμηλά επίπεδα. Οποιαδήποτε στιγμή, η δέσμη ατόμων του υλικού που εξαχνώνεται μπορεί να διακοπεί από ένα μαγνητικό σκέπαστρο (shutter). Τα υλικά που βρίσκονται στην χοάνη εξαχνώνονται και η δέσμη που δημιουργείται οδηγείται στην κρυσταλλική επιφάνεια του υποστρώματος όπως φαίνεται στο σχ. 2.1..



Σχήμα 2.3.: Αριστερά, το εξωτερικό ενός κελιού Knudsen που βρίσκεται τοποθετημένου στον θάλαμο MBE του εργαστηρίου. Δεξιά, γραφική αναπαράσταση της χοάνης (crucible) στο εσωτερικό του

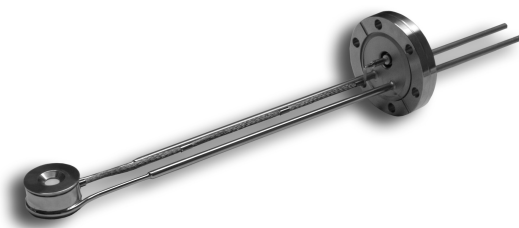
Τα υλικά που είναι λιγότερο πτητικά και δεν μπορούν να εξαχνωθούν μέσω του κελιού Knudsen εξαχνώνονται με την βοήθεια κανονιού ηλεκτρονίων (electron gun). Το συγκεκριμένο σύστημα MBE διαθέτει δύο κανόνια ηλεκτρονίων όπου κάθε κανόνι διαθέτει συγκεκριμένες θέσεις (κελιά) στις οποίες τοποθετούνται τα υλικά και ένα πηνίο (filament). Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται εφαρμόζοντας υψηλή τάση στο πηνίο και ένα μαγνητικό πεδίο την κατευθύνει στο υλικό που βρίσκεται στο κελί. Η δέσμη διαγράφοντας μια κυκλική τροχιά οδηγείται σε ένα συγκεκριμένο τμήμα του υλικού το οποίο και εξαχνώνει. Κάθε κανόνι μπορεί να εξαχνώσει μόνο ένα υλικό και για την αλλαγή μεταξύ των υλικών πρέπει πριν την διαδικασία ανάπτυξης να προσαρμοστεί στον στόχο της δέσμης το κατάλληλο κελί με τη βοήθεια ενός μηχανικού άξονα. Η εξαχνωση του υλικού μπορεί να διακοπεί ανά πάσα στιγμή με τη χρήση ενός μαγνητικού σκεπάστρου (shutter). Η ψύξη του κανονιού γίνεται μέσω παροχής νερού με το κατάλληλο κύκλωμα. (Σχ.2.4.



Σχήμα 2.4.: Αριστερά, το εξωτερικό του ενός κανονιού ηλεκτρονίων που βρίσκεται τοποθετημένου στον θάλαμο MBE του εργαστηρίου. Δεξιά, γραφική αναπαράσταση του εσωτερικού μηχανισμού του.

Πριν την διαδικασία της ανάπτυξης πάνω στα κρυσταλλικά υποστρώματα είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση του ρυθμού εναπόθεσης των υλικών. Η διαδικασία γίνεται πρώτα για κάθε υλικό ξεχωριστά και στην συνέχεια αθροίζοντας τους επιμέρους ρυθμούς υπολογίζεται ο τελικός ρυθμός εναπόθεσης. Για να επιτευχθεί η βαθμονόμηση χρησιμοποιείται

έναν κρύσταλλο χαλαζία (quartz) τοποθετημένος δίπλα στον υποδοχέα του υποστρώματος (σχ.2.5). Ειδικότερα, η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού δυναμικού στον κρύσταλλο χαλαζία εισάγει μια μηχανική τάση σε αυτόν. Εναλλάσσοντας με μεγάλη συχνότητα την πόλωση του δυναμικού επιτυγχάνεται η ταλάντωση του κρυστάλλου, η οποία οδηγεί στην δημιουργία στάσιμου κύματος μεταξύ των δύο επιφανειών του. Η συχνότητα του στάσιμου αυτού κύματος είναι ανάλογη με το πάχος του κρυστάλλου. Καθώς οι δέσμες των εξαχνωμένων υλικών επικαθόνται στην επιφάνεια του κρυστάλλου χαλαζία και αυξάνουν το πάχος του, μεταβάλλεται και η συχνότητα του στάσιμου κύματος. Με ένα κατάλληλο όργανο, μέσω της αλλαγής της συχνότητας υπολογίζεται ο ρυθμός με τον οποίο τα υλικά φτάνουν στην επιφάνεια του κρυστάλλου χαλαζία και άρα με τον ρυθμό τον οποίο εξαχνώνονται. Όταν επιτευχθούν οι επιθυμητοί ρυθμοί το σύστημα είναι έτοιμο και βαθμονομημένο ώστε να ξεκινήσει η επιταξία στο κρυσταλλικό υπόστρωμα.



Σχήμα 2.5.: Η διάταξη του κρυστάλλου χαλαζίου μέσω της οποίας γίνεται η βαθμονόμηση του ρυθμού εξαχνωσης των υλικών και η μέτρηση του πάχους των υμενίων.

Σε όλη την διάρκεια της βαθμονόμησης με τη διάταξη του κρυστάλλου χαλαζία το κρυσταλλικό υπόστρωμα είναι προστατευμένο ώστε να μην φτάσει στην επιφάνεια προς ανάπτυξη κάποιο από τα υλικά πριν καθοριστούν οι ρυθμοί εξαχνωσης τους. Συγκεκριμένα το σύστημα MBE διαθέτει τρία «καλάθια» προσαρμοσμένα σε κατάλληλους άξονες ώστε να μπορεί να γίνει η μεταφορά των δειγμάτων μεταξύ των διαφόρων θαλάμων. Κατά την βαθμονόμηση των ρυθμών ένα από αυτά καλύπτει το δείγμα και το προστατεύει από οποιαδήποτε ανεπιθύμητη επιταξία πάνω στην επιφάνεια. Τη στιγμή που αποσύρεται το «καλάθι» που καλύπτει το υπόστρωμα ξεκινάει να μετράει ο χρόνος ανάπτυξης του δείγματος.

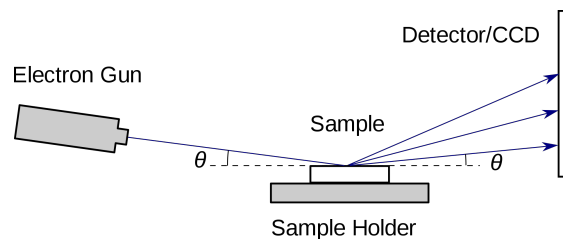
Σημαντικό προτέρημα της μεθόδου MBE είναι η δυνατότητα να προσαρμοστούν στον θάλαμο του συστήματος επιπλέον όργανα που βοηθούν στις διαδικασίες ανάπτυξης και χαρακτηρισμού των υλικών. Χαρακτηριστική είναι η δυνατότητα που δίνεται μέσω του οργάνου RHEED για επιτόπου ανάλυση της κρυσταλλικής επιφάνειας, όπως θα αναφερθεί παρακάτω. Επιπλέον, σε έναν θάλαμο επιταξίας μοριακής δέσμης είναι σύνηθες να εμφανίζονται όργανα μικροσκοπίας (STM, AFM κ.α.) καθώς και άλλα όργανα φασματοσκοπίας όπως ARPES για τον ακριβή χαρακτηρισμό των υλικών που αναπτύσσονται.

Συνοψίζοντας, η μέθοδος επιταξίας με μοριακές δέσμες παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η δυνατότητα για επιτόπου έλεγχο της στοιχειομετρίας καθώς και επιτόπου ανάλυση της επιφάνειας ανάπτυξης των υλικών. Έτσι δίνεται η δυνατότητα ελέγχου του πάχους και της ποιότητας των υμενίων που δημιουργούνται. Ωστόσο, η μέθοδος παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα τα οποία δεν είναι αμελητέα, όπως η δυσκολία που υπάρχει στην βιομηχανική της χρήση. Οι μικροί ρυθμοί ανάπτυξης, το υψηλό κόστος, αλλά και η δομή ενός θαλάμου δεν επιτρέπουν την εύκολη ένταξη της μεθόδου MBE σε μία γραμμή παραγωγής.

Η επιταξία με μοριακές δέσμες επικεντρώνεται επομένως στις χρήσεις επιστημονικού και ερευνητικού ενδιαφέροντος με τεράστια συμβολή στον τομέα της επιστήμης των επιφανειών. Στη συνέχεια, θα επεκταθούμε σε κάποια από τα όργανα και τις τεχνικές που εφαρμόζονται στον θάλαμο MBE του εργαστηρίου και προσδίδουν στην μέθοδο κάποια από τα σημαντικά πλεονεκτήματά της.

2.2 Περίθλαση ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (RHEED)

Χρήσιμο εργαλείο στην ανάπτυξη υλικών με επιταξία μοριακής δέσμης είναι η περίθλαση ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (Reflection High Energy Electron Diffraction) γνωστή ως RHEED. Η συγκεκριμένη μέθοδος χαρακτηρισμού επιφανειών χρησιμοποιείται ευρέως στην μελέτη και ανάπτυξη υλικών με κύριο ρόλο στα 2D υλικά και στα λεπτά υμένα. Συμμετέχει σε όλα τα στάδια της ανάπτυξης καθώς το όργανο RHEED είναι προσαρμοσμένο στο θάλαμο υπερυψηλού κενού και λαμβάνει επιτόπου εικόνα για το δείγμα πριν, κατά τη διάρκεια, και στο τέλος της ανάπτυξης του. Έτσι δίνεται η δυνατότητα παρατήρησης της επιφάνειας που είναι υπό ανάπτυξη χωρίς να απαιτείται η μετακίνησή του σε άλλον θάλαμο με κίνδυνο την διατάραξη των συνθηκών όπου βρίσκεται.

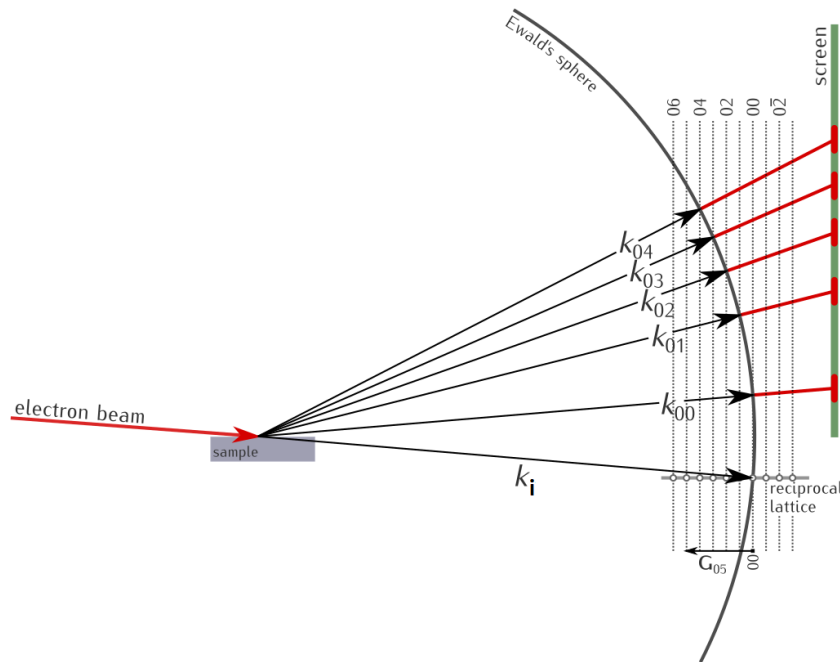


Σχήμα 2.6.: Γραφική απεικόνιση μιας τυπικής διάταξης RHEED. Η δέσμη που παράγεται από το κανόνι ηλεκτρονίων προσπίπτει υπό μικρή γωνία στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται από την επιφάνεια προσπίπτουν στον ανιχνευτή όπου καταγράφονται από την CCD κάμερα.

Το όργανο RHEED είναι προσαρμοσμένο στο εσωτερικό του θαλάμου ανάπτυξης. Το σύστημα αποτελείται από μία πηγή ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, είναι ένα κανόνι ηλεκτρονίων που έχει τη δυνατότητα να παράξει δέσμη ενέργειας έως και 60keV . Η δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται από την κάθοδο (νήμα Βολφραμίου) κατευθύνεται στο δείγμα με την βοήθεια ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου ώστε να είναι καλά εντοπισμένη και όσο το δυνατόν μονοενεργειακή. Η πηγή είναι τοποθετημένη με τέτοια κλίση ώστε η δέσμη να προσπίπτει στην υπό ανάλυση επιφάνεια με πολύ μικρή γωνία ($\approx 1^\circ - 5^\circ$). Ένα εξωτερικό τροφοδοτικό ελέγχει το ρεύμα και την τάση της πηγής ηλεκτρονίων και συνεπώς την ενέργεια και την εστίαση της δέσμης που εκπέμπεται. Το τροφοδοτικό καθώς και τα καλώδια σύνδεσης του με την πηγή είναι εφοδιασμένα με συστήματα ασφαλείας για την προστασία του οργάνου καθώς επίσης δίνεται η δυνατότητα άμεσης διακοπής της δέσμης ηλεκτρονίων (beam blanking). Η λειτουργία του οργάνου γίνεται σε συνθήκες υπερύψηλου κενού ($\approx 10^{-10}\text{Torr}$) καθώς βρίσκεται στο εσωτερικό του θαλάμου ανάπτυξης. Έτσι, πληρούνται οι κατάλληλες συνθήκες λειτουργίας της πηγής ηλεκτρονίων και επιπλέον αποφεύγονται ανεπιθύμητες σκεδάσεις της δέσμης από τυχόν άτομα αερίου εξασφαλίζοντας πως τα ηλεκτρόνια θα σκε-

δαστούν μονάχα από τα επιφανειακά άτομα του δείγματος [14]. Τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προσπίπτουν σε μια φωσφορίζουσα οθόνη (detector) από όπου καταγράφονται με μία CCD κάμερα και μεταφέρονται στον υπολογιστή για περαιτέρω επεξεργασία και ανάλυση με κατάλληλο πρόγραμμα. Γραφική αναπαράσταση μιας τυπικής διάταξης RHEED παρουσιάζεται στο Σχ.(2.6.)

Όπως αναφέρθηκε, το κανόνι ηλεκτρονίων είναι τοποθετημένο με τέτοιο τρόπο ώστε η δέσμη να προσπίπτει στην υπό μελέτη επιφάνεια με μικρή γωνία πρόσπτωσης. Έτσι, τα ηλεκτρόνια της δέσμης αλληλεπιδρούν με τα άτομα των ανώτερων στρωμάτων του δείγματος (συνήθως 2 έως 3 ατομικά στρώματα). Επομένως, το φάσμα περίθλασης που συλλέγεται από την φωσφορίζουσα οθόνη αφορά την επιφάνεια του δείγματος της οποίας η δομή είναι προς ανάλυση. Ειδικότερα, το φάσμα περίθλασης προκύπτει από την τομή της σφαίρας Ewald με το αντίστροφο πλέγμα της επιφάνειας του δείγματος. Η ενέργεια της εκπεμπόμενης δέσμης -άρα το μήκος κύματος- καθορίζουν την ακτίνα της σφαίρας Ewald, $k_i = 2\pi/\lambda$. Το κέντρο της σφαίρας βρίσκεται στην επιφάνεια του δείγματος. Το αντίστροφο πλέγμα μιας διδιάστατης επιφάνειας αποτελείται από ράβδους κάθετες στην επιφάνεια με άπειρο μήκος. Γραφική αναπαράσταση των παραπάνω παρουσιάζεται στο Σχ.(2.7.).



Σχήμα 2.7.: Σφαίρα Ewalds για την ελαστική περίθλαση RHEED. Όπου \mathbf{k}_i το κυματόνισμα της εισερχόμενης και \mathbf{k}_{hk} της σκεδασμένης δέσμης ηλεκτρονίων. Η συνθήκη περίθλασης καθορίζεται από την τομή των ραβδών του αντιστρόφου πλέγματος με την σφαίρα Ewalds.

Η αρχή λειτουργίας του RHEED βασίζεται στην κυματική φύση των ηλεκτρονίων. Υποθέτουμε ότι τα ηλεκτρόνια σκεδαζονται ελαστικά στα άτομα της επιφάνειας. Τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια συμβάλουν ενισχυτικά ή ακυρωτικά δημιουργώντας το φάσμα περίθλασης. Εφόσον οι σκεδάσεις είναι ελαστικές το μέτρο του κυματόνισματος των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων $|\mathbf{k}_{hk}|$ ισούται με το μέτρο του κυματόνισματος της προσπίπτουσας δέσμης $|\mathbf{k}_i|$. Τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια της δέσμης αποτυπώνουν το αντίστροφο πλέγμα της επιφάνειας.

Η συνθήκη περίθλασης ώστε να έχουμε ενισχυτική συμβολή πληρείται όταν οι ράβδοι του αντιστρόφου χώρου τέμνουν την σφαίρα Ewald [15].

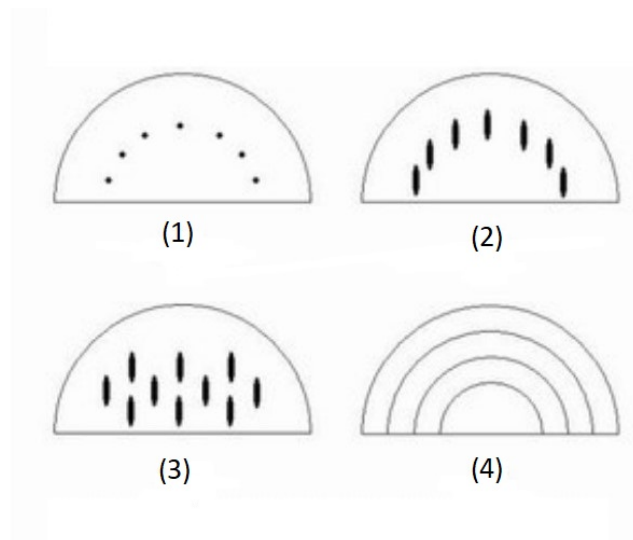
$$|\mathbf{k}_{hk}| = |\mathbf{k}_i|$$

όπου \mathbf{k}_{hk} είναι το κυματόνισμα των ελαστικά σκεδασμένων ηλεκτρονίων τάξης (hk) σε κάθε τομή των ραβδών με την σφαίρα Ewalds. Η προβολή των κυματανυσμάτων στο επίπεδο του δείγματος διαφέρει κατά ένα πλεγματοεικό διάνυσμα του αντιστρόφου χώρου.

$$\mathbf{G}_{hk} = \mathbf{k}_{hk}^{\parallel} - \mathbf{k}_i^{\parallel}$$

Στην ιδανική περίπτωση, στην φωσφορίζουσα οθόνη θα αποτυπώνονταν καλά καθορισμένοι σημειακοί κροσσοί συμβολής όπως προκύπτουν θεωρητικά από μια δισδιάστατη επιφάνεια. Στην πραγματικότητα, οι κροσσοί που εμφανίζονται δεν είναι σημειακοί αλλά μέρος των πλεγματοεικών ραβδών του αντιστρόφου επιφανειακού πλέγματος και αυτό οφείλεται κυρίως στην διακύμανση της ενέργειας των ηλεκτρονίων (Δk). Οι λόγοι που οδηγούν στην διακύμανση της ενέργειας των ηλεκτρονίων και άρα στην παρουσία ραβδών πεπερασμένου πλάτους είναι τυχόν επιφανειακές ατέλειες, πλεγματοεικές ταλαντώσεις (φωνόνια) καθώς και αιτίες που αφορούν το όργανο μέτρησης όπως η όχι καλά καθορισμένη ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης αλλά και η γωνία πρόσπτωσης.

Το RHEED παρέχει την δυνατότητα μελέτης της διαδικασίας ανάπτυξης επιφανειών κατά την διάρκεια μιας σύνθεσης με MBE. Έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί επιτόπου να γίνει παρατήρηση της επιφάνειας και να προσδιοριστεί η κρυσταλλική ποιότητα και η μορφή της. Κάθε τύπος επιφάνειας παρουσιάζει συγκεκριμένες εικόνες περίθλασης οι οποίες οδηγούν στον άμεσο χαρακτηρισμό εκείνης. Ενδεικτικά, εκτός από τους χαρακτηριστικούς κροσσοί συμβολής στις δισδιάστατες επιφάνειες, μια τρισδιάστατη επιφάνεια θα δώσει επιπλέον κροσσοί συμβολής καθώς και δακτυλίους, ενώ μία πολυκρυσταλλική επιφάνεια δεν θα δώσει κροσσοί συμβολής αλλά μόνο κάποιους δακτυλίους. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται κάποιες χαρακτηριστικές εικόνες περίθλασης από τέσσερις κατηγορίες επιφανειών (σχ.2.8).

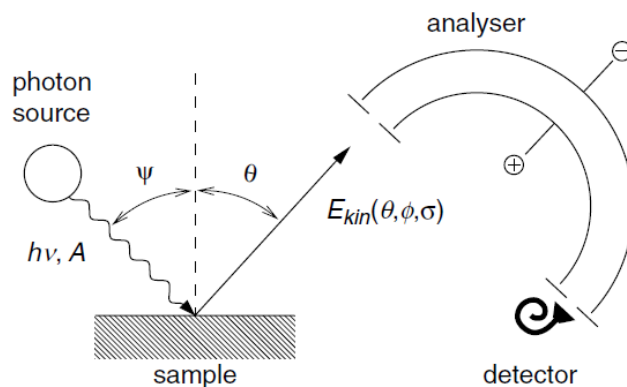


Σχήμα 2.8.: Εικόνες περίθλασης RHEED από: (1) Σχεδόν ιδανικά λεία επιφάνεια, (2) πραγματικά λεία επιφάνεια, (3) επιφάνεια με τρισδιάστατες δομές, (4) πολυκρυσταλλική ή δομημένη επιφάνεια.

2.3 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία - (Photoelectron Spectroscopy, PES)

2.3.1 Εισαγωγή

Η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία κατέχει κεντρικό ρόλο στην επιστήμη των επιφανειών και χρησιμοποιείται πολύ συχνά στον χαρακτηρισμό και την μελέτη υλικών που έχουν αναπτυχθεί με την μέθοδο επιταξίας μοριακών δεσμών. Διαθέτει σημαντικά πλεονεκτήματα στην εξαγωγή πληροφοριών που σχετίζονται με τα επιφανειακά στρώματα των υλικών και έτσι είναι κατάλληλη για χρήση σε λεπτά υμένα και δισδιάστατα υλικά. Η τεχνική της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας εκμεταλλεύεται το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και ειδικότερα χωρίζεται σε επιμέρους εφαρμογές ανάλογα με το είδος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο είναι η εκπομπή ηλεκτρονίων (φωτοηλεκτρόνια) από ένα στερεό με την χρήση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας διαφόρων συχνοτήτων. Η εκάστοτε συχνότητα που επιλέγεται, οδηγεί στην εκπομπή ηλεκτρονίων από διαφορετικές ενεργειακές στάθμες και επομένως έτσι γίνεται ο διαχωρισμός μεταξύ των διαφόρων παραλλαγών της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας. Τα δύο είδη ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν πείραμα και θα αναλυθούν παρακάτω είναι οι ακτίνες-x και η υπεριώδης ακτινοβολία. Η πρώτη μέθοδος ονομάζεται XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) και διεγείρει ηλεκτρόνια από τις βαθύτερες στάθμες των ατόμων του υλικού· επομένως χρησιμοποιείται κυρίως για τον χαρακτηρισμό των στοιχείων και των δεσμών που αυτά δημιουργούν μεταξύ τους σε ένα υλικό. Η δεύτερη, ονομάζεται UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) μέσω της οποίας διεγείρονται ηλεκτρόνια όπου βρίσκονται στα ενεργειακά επίπεδα της ζώνης σθένους του υλικού. Η τεχνική UPS εφαρμόζεται συνήθως για την απεικόνιση της δομής των ζωνών ενός υλικού με την μέθοδο ARPES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy) όπου θα περιγραφεί αναλυτικά παρακάτω [16].



Σχήμα 2.9.: Αρχή λειτουργίας της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας. Μονοχρωματικό φωτόνιο με ενέργεια $h\nu$ και πόλωση παράγεται από μία πηγή και προσπίπτει στο δείγμα υπό γωνία Ψ . Το φωτοηλεκτρόνιο που εξέρχεται συλλέγεται από τον ανιχνευτή όπου υπολογίζεται η κινητική του ενέργεια (E_{kin}).

Στο σχήμα 2.9. βλέπουμε την αρχή λειτουργίας της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας. Ρίχνοντας στην επιφάνεια του δείγματος φωτόνια καθορισμένης ενέργειας εξάγονται φωτοηλεκτρόνια των οποίων η κινητική ενέργεια μετράται μέσω ενός αναλυτή ηλεκτρονίων.

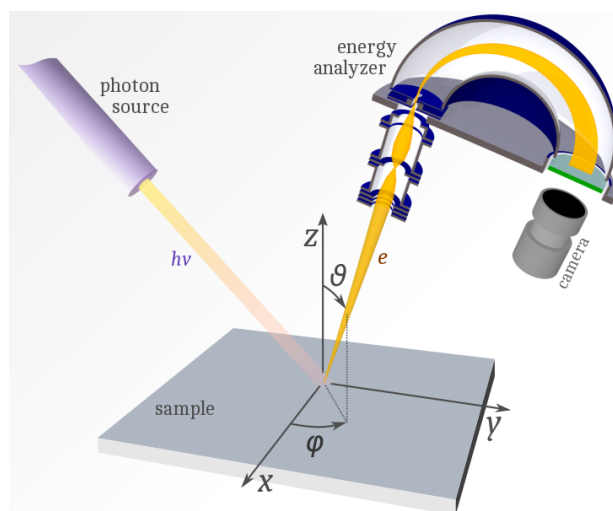
Για την εξαγωγή ενός φωτοηλεκτρονίου απαραίτητη συνθήκη είναι η ενέργεια $h\nu$ του φωτονίου που προσπίπτει να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια δέσμευσης (E_B) του ηλεκτρονίου. Ένα φωτοηλεκτρόνιο για να ανιχνευτεί από τον αναλυτή πρέπει να δραπετεύσει από το κρυσταλλικό πλέγμα στον κενό χώρο άρα η ενέργεια διέγερσης των φωτονίων πρέπει να είναι μεγαλύτερη και από το έργο εξόδου Φ του υλικού [17]. Η κινητική ενέργεια που τελικά μετρά ο αναλυτής φωτοηλεκτρονίων μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε την ενέργεια δέσμευσης ενός ηλεκτρονίου μέσα από τη σχέση:

$$E_B = h \cdot \nu - E_{KIN} - \Phi \quad (2.1)$$

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω σχέση μέσω των πειραμάτων φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας υπολογίζεται η πυκνότητα των ηλεκτρονιακών καταστάσεων μέσω της φωτοηλεκτρονιακής κατανομής. Στα επόμενα υποκεφάλαια αναλύονται οι τεχνικές διέγερσης των ηλεκτρονίων που βρίσκονται σε δέσμια τροχιακά και διεγείρονται με την βοήθεια μαλακών ακτίνων-x (soft x-rays) και είναι δέσμια με ενέργειες την τάξης των εκατοντάδων έως και χιλιάδων eV κάτω από το επίπεδο Fermi καθώς και τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στο επίπεδο Fermi και διεγείρονται με ενέργειες μερικών eV με την χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας.

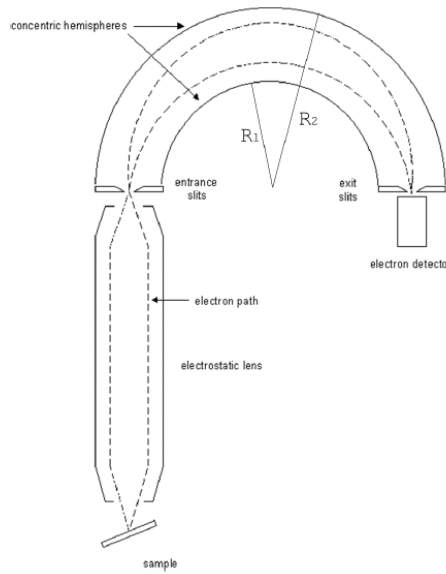
2.3.2 Γωνιακώς εξαρτώμενη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy - ARPES)

Η γωνιακώς εξαρτώμενη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (ARPES) είναι μία ευρέως διαδεδομένη τεχνηή απεικόνιση της ηλεκτρονιακής δομής στα κρυσταλλικά στερεά. Λόγω του μικρού μήκους διεύθυνσης στο υλικό, βρίσκει κυρίως εφαρμογή σε υλικά χαμηλών διαστάσεων (1D, 2D) και για αυτό το λόγω θεωρείται ιδανική τεχνική στην επιστήμη των επιφανειών. Το πλεονέκτημα της σε σχέση με τις απλούστερες τεχνικές φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας είναι ότι εκτός από την κινητική ενέργεια των εξερχόμενων φωτοηλεκτρονίων μετράται και η ορμή. Έτσι δίνεται η δυνατότητα καταγραφής επιπλέον πληροφοριών που επιτρέπουν την αναπαράσταση της μορφολογίας των ενεργειακών ζωνών στην περιοχή της ενέργειας Fermi.



Σχήμα 2.10.: Βασική αρχή λειτουργίας και απεικόνιση της μεθόδου ARPES.

Στο σχήμα 2.10. παρουσιάζεται μια τυπική πειραματική διάταξη για ARPES. Όλη η διάταξη βρίσκεται σε συνθήκες υπερυψηλού κενού ώστε να μην υπάρχει απορρόφηση ή σκέδαση της ακτινοβολίας από σωματίδια στον αέρα και επίσης να αποφευχθεί η σκέδαση των φωτοηλεκτρονίων μετά την έξοδο τους από την κρυσταλλική επιφάνεια. Η δέσμη φωτονίων παράγεται από μια λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας. Ειδικότερα, χρησιμοποιούνται λαμπτήρες ευγενών αερίων όπως He, Ne, Ar, οι οποίοι παράγουν μονοχρωματική, πολωμένη και εστιασμένη δέσμη φωτονίων με ενέργεια έως μερικές δεκάδες eV. Η προς μελέτη κρυσταλλική επιφάνεια βρίσκεται σε έναν δειγματοφορέα με δυνατότητα περιστροφής και χωρικής μετατόπισης. Τα φωτοηλεκτρόνια καταλήγουν σε έναν ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων όπου μετράται η κινητική ενέργεια και η ορμή τους (σχ.2.11.).



Σχήμα 2.11.: Σχηματική απεικόνιση ενός ημισφαιρικού αναλυτή ηλεκτρονίων.

Τα ηλεκτρόνια που δραπετεύουν από την επιφάνεια περνούν από μια διάταξη ηλεκτρομαγνητικών φακών και αφού επιβραδυνθούν εστιάζονται στην σχισμή εισόδου. Τα δύο ημισφαίρια με ακτίνες R_1 και R_2 βρίσκονται σε σταθερή διαφορά δυναμικού ΔV ώστε στην σχισμή εξόδου να φτάνουν μόνο φωτοηλεκτρόνια που έχουν εισέρθει από την σχισμή εισόδου με συγκεκριμένη κινητική ενέργεια που επιτρέπει την τροχιά αυτή. Τα ηλεκτρόνια αυτά θα μετρηθούν από τον ανιχνευτή και η τιμή της ενέργειας καθορίζεται από την σχέση:

$$E_{pass} = \frac{e \cdot \Delta V}{\frac{R_1}{R_2} - \frac{R_2}{R_1}} \quad (2.2)$$

ενώ η ενεργειακή διακριτική ικανότητα είναι ίση με:

$$\Delta E_a = E_{pass} \cdot \frac{2 \cdot w}{R_1 + R_2} + \frac{a^2}{2} \quad (2.3)$$

όπου w το πλάτος της σχισμής εισόδου και α η γωνία αποδοχής που ρυθμίζεται από τη διάταξη των ηλεκτρομαγνητικών φακών. Η τιμή της E_{pass} μεταβάλλεται αν μεταβληθεί το

δυναμικό επιβράδυνσης των ηλεκτρονίων στο σύστημα των ηλεκτρομαγνητικών φακών και έτσι καταμετρώνται ηλεκτρόνια για διαφορετικές τιμές κινητικής ενέργειας [18].

Για την χαρτογράφηση των ζωνών απαιτείται εκτός από την κινητική ενέργεια και η ορμή των φωτοηλεκτρονίων. Ειδικότερα είναι αναγκαία η γνώση της συνιστώσας της ορμής που είναι παράλληλη στην επιφάνεια του υλικού. Η συνιστώσα αυτή διατηρείται και άρα ισούται με εκείνη που είχε το φωτοηλεκτρόνιο εντός του δυναμικού υλικού.

$$\mathbf{p}_{\parallel}^{inside} = \mathbf{p}_{\parallel}^{emitted} \quad (2.4)$$

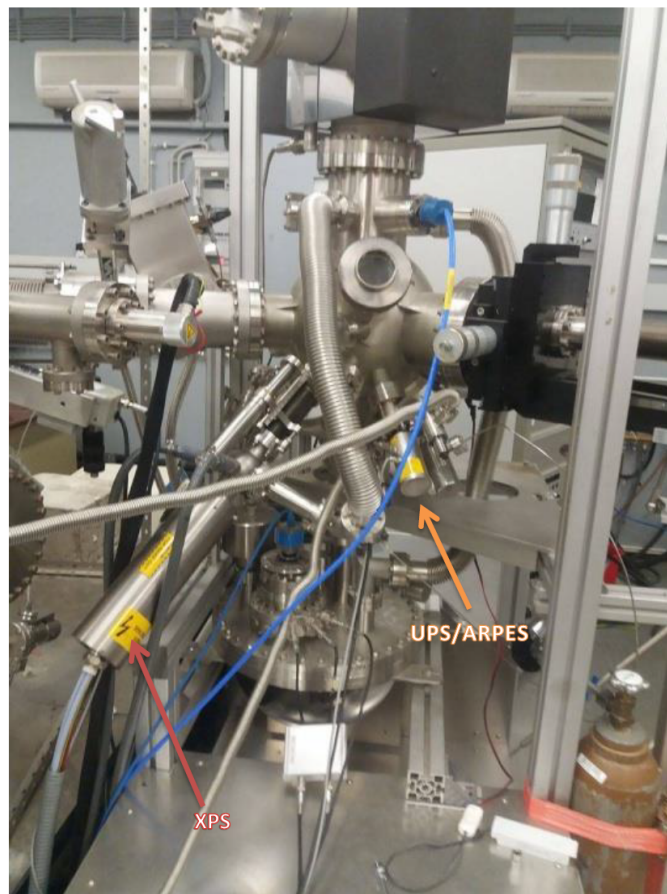
Ο υπολογισμός της πραγματοποιείται εάν γνωρίζουμε την γωνία που σχηματίζει η επιφάνεια του δείγματος με τον αναλυτή (γωνία Θ όπως φαίνεται στο σχήμα **2.10**). Επομένως, για τον υπολογισμό του ζητούμενου κυματανίσματος που είναι παράλληλο στην επιφάνεια, χρησιμοποιείται η παρακάτω σχέση:

$$|\mathbf{k}_{\parallel}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E_k} \sin \Theta \quad (2.5)$$

Για την χαρτογράφηση της ενέργειας στον δισδιάστατο χώρο των ορμών (k_x, k_y) απαιτείται η συλλογή μετρήσεων από ένα εύρος γωνιών Θ . Με την τεχνική αυτή υπολογίζεται η ενεργειακή διασπορά των ηλεκτρονίων στο στερεό. Έτσι, κατασκευάζεται μια απεικόνιση δύο διαστάσεων (k_x, k_y) των κατειλημμένων καταστάσεων στις ενεργειακές ζώνες του υλικού για κάθε τιμή της ενέργειας που μετράται άρα έχουμε μια αναπαράσταση της δομής των ενεργειακών ζωνών.

Στις περισσότερες σύγχρονες διατάξεις ο ανιχνευτής ηλεκτρονίων αποτελείται από μια δισδιάστατη Multi-Channel Plate (MCP) που λειτουργεί σαν δισδιάστατος πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια καταλήγουν τελικά σε μια φωσφορίζουσα οθόνη και καταγράφονται από μία CCD κάμερα (Charged Coupled Device). Οι ανιχνευτές αυτοί καταγράφουν την κινητική ενέργεια σε ένα εύρος ενεργειών δίνοντας μια εικόνα από ένα κομμάτι του αντιστρόφου χώρου αντί για ένα μοναδικό σημείο \mathbf{k} που μετρούν οι συμβατικοί ανιχνευτές.

Στο εργαστήριο Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» οι μετρήσεις ARPES γίνονται στον ίδιο θάλαμο με την Φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων- x . Ο θάλαμος αυτός είναι προσαρμοσμένος στον κεντρικό θάλαμο ανάπτυξης των δειγμάτων προσφέροντας πολλά πλεονεκτήματα στην ευκολία μέτρησης των νέων δειγμάτων και ειδικότερα στην εύκολη και ασφαλή μεταφορά των δειγμάτων από το στάδιο της ανάπτυξης στο στάδιο του χαρακτηρισμού τους. Το σύστημα διαθέτει ένα ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων ακτίνας $100mm$ (PHOIBOS 100 της SPECS) και έναν CCD ανιχνευτή. Ως κύρια πηγή φωτονίων χρησιμοποιείται ένας λαμπτήρας εκκένωσης με αέριο He (UV 10/35 της SPECS) με ενέργεια φωτονίων (He-I) ίση με $21.22eV$. Συμπληρωματικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πηγές Ne και Ar με ενέργειες φωτονίων ίσες με 16.67 και 11.62 αντίστοιχα. Το κενό διατηρείται στον θάλαμο με την βοήθεια ιοντικής αντλίας. Το σύστημα μετρήσεων του εργαστηρίου παρουσιάζεται στο σχ. **2.12**.



Σχήμα 2.12.: Ο θάλαμος με τα UPS/ARPES και XPS του Εργαστηρίου Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος».

2.3.3 Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων -x, (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

Η μέθοδος XPS της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας χρησιμοποιεί φωτόνια με ενέργεια στην περιοχή των μαλακών ακτίνων-x ($1000 - 1500\text{eV}$) για την διέγερση ηλεκτρονίων από τα δέσμια τροχιακά (βαθύτερες στάθμες) των ατόμων. Έτσι μέσω της σχέσης 2.1 υπολογίζεται η ενέργεια δέσμευσης των ηλεκτρονίων. Οι μετρούμενες ενέργειες είναι χαρακτηριστικές για κάθε είδος ατόμου και η ένταση του σήματος είναι ανάλογη της ποσότητας των ατόμων στην περιοχή από την οποία προέρχονται τα φωτοηλεκτρόνια. Συνεπώς, η μέθοδος XPS είναι ιδανική για την μελέτη της στοιχειομετρίας των ανεπτυγμένων υλικών. Όπως στην μέθοδο UPS (ARPES) έτσι και στην μέθοδο XPS οι μετρήσεις αφορούν τα πρώτα επιφανειακά στρώματα του υλικού άρα η πληροφορία που δίνουν αφορά κυρίως την επιφάνεια και όχι τα βαθύτερα στρώματα του δείγματος.

Η ενέργεια δέσμευσης των ηλεκτρονίων στα άτομα εξάγεται από την μέτρηση της κινητικής ενέργειας των φωτοηλεκτρονίων μετά την έξοδο τους από το υλικό. Κάθε κορυφή στο τελικό φάσμα που δίνεται αφορά ένα συγκεκριμένο τροχιακό και ο χαρακτηρισμός των κορυφών γίνεται με βάση βιβλιογραφικές τιμές που παρέχονται. Οι κορυφές στα φάσματα XPS

χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Πρώτων είναι οι κορυφές που προέρχονται από τις δέσμιες ενεργειακές καταστάσεις του ατόμου οι οποίες βρίσκονται σε σταθερή ενέργεια ανεξάρτητα της ενέργειας που έχει η προσπίπτουσα δέση φωτονίων. Οι κορυφές αυτές οφείλονται στα ηλεκτρόνια που διεγείρονται από τις βαθύτερες στάθμες των ατόμων, δραπετεύουν από το υλικό και τέλος ανιχνεύονται από την αναλυτή ο οποίος μετρά την κινητική τους ενέργεια. Η ενέργεια ($E_{binding}$) που απαιτείται για να δραπετεύσουν από την δέσμια κατάσταση που βρίσκονται στο άτομο είναι σταθερή για αυτό τον λόγο δεν παρατηρείται ενεργειακή μετατόπιση των κορυφών ανάλογα με την ενέργεια διέγερσης $h\nu$. Η δεύτερη κατηγορία κορυφών είναι οι κορυφές Auger οι οποίες εμφανίζονται από δευτερογενή διέγερση ηλεκτρονίου που δεν γίνεται απευθείας από τα φωτόνια που προσπίπτουν στο άτομο. Ειδικότερα, όταν αφαιρείται ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στα δέσμια ατομικά τροχιακά αφήνει πίσω του μία οπή την οποία καλύπτει ένα ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενέργειας το οποίο «πέφτει» στην βαθύτερη στάθμη. Το ηλεκτρόνιο χάνει ενέργεια, συνήθως με την μορφή φωτονίου το οποίο διεγείρει με την σειρά του ένα νέο ηλεκτρόνιο υψηλότερης στάθμης που ονομάζεται ηλεκτρόνιο Auger. Τα ηλεκτρόνια αυτά που έχουν διεγερθεί δευτερογενώς ανιχνεύονται από τον αναλυτή και συμβάλλουν με χαρακτηριστικές κορυφές στο τελικό φάσμα. Οι κορυφές αυτές μετατοπίζονται ανάλογα με την ενέργεια διέγερσης και έτσι αλλάζουν θέση στο φάσμα που εξαρτάται από την πηγή που χρησιμοποιείται στο εκάστοτε πείραμα.

Στα ανεπτυγμένα υλικά τα άτομα συγκροτούν δεσμούς μεταξύ τους. Η μέθοδος XPS εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι το κάθε στοιχείο έχει διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα για να δώσει πληροφορίες για τη φύση των δεσμών που έχουν δημιουργηθεί. Τα στοιχεία με την μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα σε έναν δεσμό έλκουν προς το μέρος τους το νέφος των ηλεκτρονίων που απαρτίζει τον δεσμό. Έτσι, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στις βαθύτερες ενεργειακές στάθμες του ηλεκτραρνητικότερου ατόμου θα έχουν μικρότερη ενέργεια δέσμευσης ($E_{binding}$) καθώς το ηλεκτρικό πεδίο του νέφους των ηλεκτρονίων θα εξουδετερώνει μέρος της έλξης από τον πυρήνα. Στο τελικό φάσμα επομένως αναμένεται μετατόπιση των κορυφών αυτών σε μικρότερες τιμές της ($E_{binding}$). Αν το άτομο που εξετάζουμε είναι ηλεκτροθετικότερο τότε εμφανίζεται η αντίθετη μετατόπιση. Εξετάζοντας την μετατόπιση των κορυφών μπορούμε να καταλήξουμε σε συμπεράσματα για την φύση των δεσμών που μας βοηθούν να ξεκαθαρίσουμε αν το φάσμα αφορά μόνο την επιφάνεια προς μέτρηση ή αν δίνεται και σήμα από το υπόστρωμα καθώς και άλλα χαρακτηριστικά των δειγμάτων με κυριότερο την οξείδωσή τους. Αν ένα στοιχείο λόγω της θέσης του στο πλέγμα συμμετέχει σε διαφορετικούς δεσμούς τότε στο φάσμα ενός πειράματος XPS θα εμφανιστούν δύο κορυφές που δίνουν χρήσιμα συμπεράσματα για την δομή του υλικού.

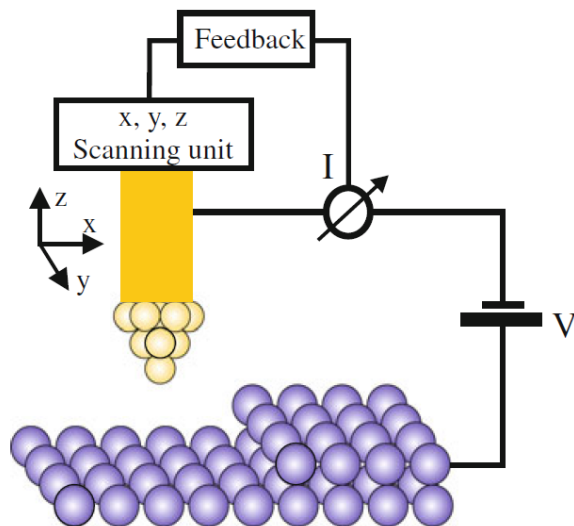
Το XPS αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων καθώς προσφέρει έναν άμεσο έλεγχο της στοιχειομετρίας και της γενικότερης κατάστασης του δείγματος. Σε μετέπειτα χρόνο στο στάδιο του χαρακτηρισμού, παίρνοντας αναλυτικότερες μετρήσεις είναι δυνατόν να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι δεσμοί που έχει δημιουργήσει κάθε στοιχείο και επομένως να δοθούν πληροφορίες για την δομή της ένωσης. Τέλος, αποτελεί οδηγό για την προετοιμασία των δειγμάτων να εξαχθούν από τον θάλαμο. Η πιο συνηθισμένη διαδικασία προστασίας ενός δείγματος είναι η επιμετάλλωση του (π.χ. με χρήση αλουμινίου) πριν την έξοδο του από τον θάλαμο ώστε να προστατευθεί από οξειδώσεις και άλλες πιθανές βλάβες από την επαφή με το περιβάλλον. Το XPS αποτελεί το βασικό εργαλείο που επιβεβαιώνει ότι η επιμετάλλωση του δείγματος είναι επιτυχής και ότι δεν θα επηρεαστεί από την επαφή του με το περιβάλλον.

Στο εργαστήριο Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» οι μετρήσεις XPS γίνονται σε κοινό θάλαμο (σχ. 2.12.) με τις μετρήσεις ARPES και υπάρχει η δυνατότητα χρήσης δύο διαφορετικών πηγών Mg και Ka ώστε να εκμεταλλευόμαστε και την ανίχνευση των κορυφών Auger. Οι μεταφορά των δειγμάτων στον θάλαμο του XPS γίνεται χωρίς να σπάσει το κενό και επομένως τα δείγματα μετά την διαδικασία ανάπτυξης μεταφέρονται με ευκολία και προστατευμένα στην κατάλληλη θέση ώστε να γίνουν οι μετρήσεις φασματοσκοπίας.

2.4 Σαρωτική Μικροσκοπία Σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy, STM)

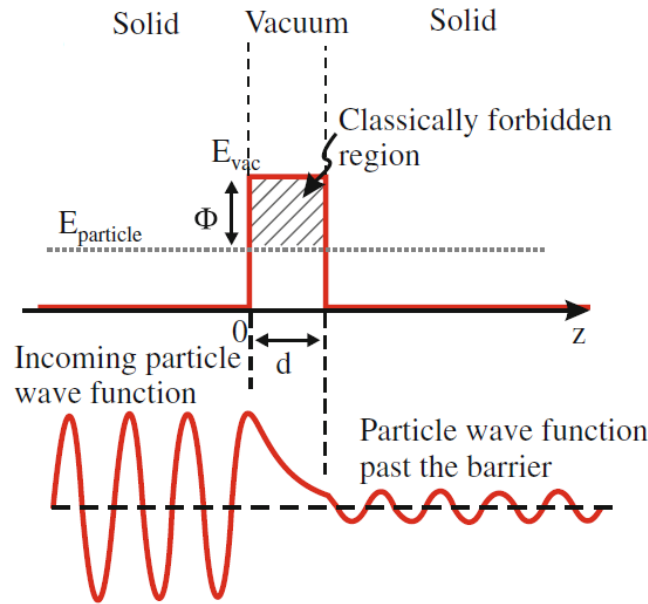
Η Σαρωτική Μικροσκοπία Σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy, STM) χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία σχεδόν 40 χρόνια στην επιστήμη των επιφανειών για την λεπτομερή απεικόνιση τους. Σε εικόνες που έχουν ληφθεί με STM η ανάλυση φτάνει την τάξη των Å και έτσι με την χρήση κατάλληλων συνθηκών είναι δυνατόν να ληφθούν εικόνες ακόμα και σε ατομικό επίπεδο. Με την πάροδο των χρόνων έχουν αναπτυχθεί αρκετές παραλλαγές της τεχνικής με την πιο διαδεδομένη να είναι η μικροσκοπία σε διατάξεις υπερυψηλού κενού. Η τεχνική STM ανήκει στην οικογένεια της Μικροσκοπίας Σάρωσης με ακίδα της οποίας οι τεχνικές είναι επιφανειακές και χρησιμοποιούνται κυρίως για την τοπογραφία επιφανειών.

Μια σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας ενός σαρωτικού μικροσκοπίου σήραγγας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (2.13.). Μια μεταλλική ακίδα (tip) πλησιάζει την επιφάνεια του (αγωγίου) δείγματος μέχρι να δημιουργηθεί ένα ρεύμα σήραγγας (tunneling current). Το μικροσκόπιο έχει την δυνατότητα να προσαρμόζει την απόσταση της ακίδας από την επιφάνεια του δείγματος καθώς η πρώτη σκανάρει μια καθορισμένη περιοχή. Η αυξομείωση της απόστασης γίνεται ώστε να διατηρείται το ρεύμα σήραγγας σταθερό και με την καταγραφή αυτών των μεταβολών κατασκευάζεται η εικόνα της επιφάνειας.



Σχήμα 2.13.: Σχηματική αναπαράσταση ενός σαρωτικού μικροσκοπίου σήραγγας

Η λειτουργία του STM βασίζεται στο κβαντικό φαινόμενο σήραγγας. Δηλαδή, στην δυνατότητα που έχει ένα σωματίδιο να υπερπηδήσει έναν φραγμό δυναμικού με ενέργεια μεγαλύτερη από την διαιά του, κάτι που είναι απαγορευμένο στην κλασική μηχανική. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται εντός ενός στερεού έχουν ενέργεια $E = E_{particle}$. Στο επίπεδο Fermi η ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι μικρότερη από αυτήν ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου στο κενό ώστε να παραμένουν δεσμευμένα στο στερεό. Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να δραπετεύσει ένα ηλεκτρόνιο από το στερεό είναι το έργο εξαγωγής Φ . Έτσι, η επιφάνεια ενός υλικού είναι ένας φραγμός δυναμικού που τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται εντός μπορούν να διαπεράσουν με το κβαντικό φαινόμενο σήραγγας.



Σχήμα 2.14.

Για την καλύτερη κατανόηση της φυσικής πίσω από την σαρωτική μικροσκοπία σήραγγας θα προσομοιάσουμε την λειτουργία ενός STM με ένα μονοδιάστατο πρόβλημα σωματιδίου που διέρχεται από φραγμό δυναμικού [19]. Το ανάλογο πρόβλημα παρουσιάζεται γραφικά στην γεωμετρία του σχήματος (2.14.) όπου τα δύο στερεά είναι η αγώγιμη ακίδα (αριστερά) και η προς μελέτη επιφάνεια (δεξιά), ενώ το κενό (φράγμα δυναμικού) είναι η απόσταση μεταξύ τους (d). Στο σχήμα φαίνεται το έργο εξόδου Φ που χαρακτηρίζει το ύψος του φραγμού. Στο κάτω τμήμα του σχήματος φαίνεται η ταλάντωση του πραγματικού μέρους της κυματοσυνάρτησης του ηλεκτρονίου. Απλοποιώντας το πρόβλημα, για να δείξουμε την εκθετική εξάρτηση του ρεύματος σήραγγας από το πλάτος του φραγμού δυναμικού, παίρνουμε την γενική λύση της εξίσωσης Schrödinger σε μία διάσταση.

$$\Psi(z) \propto e^{\pm ikz}, k = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}} \quad (2.6)$$

Εντός του φράγματος η κυματοσυνάρτηση του σωματιδίου μειώνεται εκθετικά $\Psi(z) = \Psi(0)e^{-\kappa z}$ με το κ να είναι πλέον $\kappa = \sqrt{\frac{2m_e \Phi}{\hbar^2}}$ αφού $E_{vacuum} - E_{particle} = \Phi$. Η πιθανότητα

λοιπόν ένα σωματίδιο να βρίσκεται εντός τους φράγματος δίνεται από την σχέση:

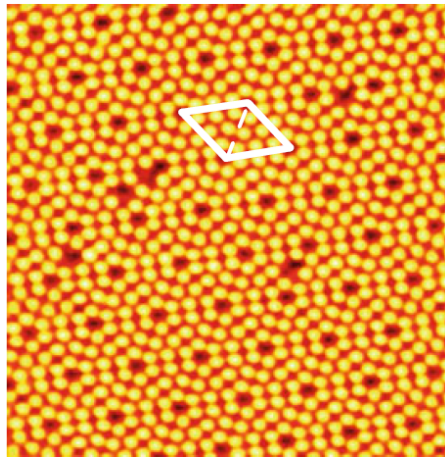
$$|\Psi(z)|^2 = |\Psi(0)|^2 e^{-2\kappa z}, \kappa = \sqrt{\frac{2m_e\Phi}{\hbar^2}} \quad (2.7)$$

Εντός των στερεών το ηλεκτρόνιο έχει πεπερασμένη πιθανότητα να βρεθεί. Αν καταφέρει λοιπόν ένα ηλεκτρόνιο προερχόμενο από την ακίδα να υπερπηδήσει τον φραγμό δυναμικού τότε μπορεί να περάσει στην επιφάνεια. Η πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να διέλθει τον φραγμό δυναμικού και να ανιχνευτεί στο στερεό δίνεται από τον συντελεστή διέλευσης.

$$T = \frac{|\Psi(d)|^2}{|\Psi(0)|^2} \approx e^{-\kappa d} \quad (2.8)$$

Από τον συντελεστή διέλευσης μπορούμε να υπολογίσουμε το ρεύμα των ηλεκτρονίων (tunneling current) που διέρχονται από τον φραγμό και όπως είναι εμφανές από τον τύπο 2.8 η τιμή του εξαρτάται από το πλάτος του φράγματος d . Η τιμή της απόστασης μεταξύ ακίδας και επιφάνειας για την οποία ξεκινά να ανιχνεύεται ρεύμα σήραγγας είναι $0.5 - 1nm$. Όσο η ακίδα πλησιάζει το δείγμα τόσο μειώνεται το πλάτος του φράγματος δυναμικού και άρα μεγαλώνει η τιμή του ρεύματος σήραγγας. Όπως βλέπουμε από την σχέση 2.8 το ρεύμα σήραγγας που είναι ανάλογο του συντελεστή διέλευσης μεταβάλλεται εκθετικά με την απόσταση ακίδας-δείγματος. Προσεγγιστικά, μία μεταβολή του ρεύματος σήραγγας κατά 20% αντιστοιχεί σε αλλαγή της απόστασης ακίδας-επιφάνειας κατά μόλις 0.1Å.

Η ακίδα του μικροσκοπίου έχει την δυνατότητα να κινείται και στις τρεις κατευθύνσεις x, y και στην κάθετη στην επιφάνεια z . Με την χρήση πιεζοηλεκτρικών υλικών για την μετακίνηση της ακίδας μπορούν να επιτευχθούν κινήσεις σε κλίμα μικρότερη του ενός Å. Στην βασική λειτουργία του STM ορίζεται μια τιμή ρεύματος σήραγγας που διατηρείται σταθερή καθώς η ακίδα σκανάρει παράλληλα στην επιφάνεια. Για να παραμείνει σταθερό το ρεύμα καθώς η ακίδα περνάει πάνω από τα άτομα του υλικού γίνεται ταυτόχρονη μετατόπιση της στην κάθετη διεύθυνση και απομακρύνεται ή πλησιάζει το δείγμα. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω ενός μηχανισμού ανατροφοδότησης (feedback mechanism) όπου προσαρμόζει το ύψος της ακίδας ώστε να διατηρεί το ρεύμα πάντα σταθερό. Η ευαισθησία απόκρισης του μηχανισμού αυτού ελέγχεται από τον χειριστή του οργάνου και επηρεάζει την ποιότητα της εικόνας που λαμβάνεται. Στο σχήμα (2.13.) βλέπουμε ότι η ακίδα του οργάνου θα συναντήσει ένα ατομικό σκαλοπάτι. Για να διατηρηθεί σταθερό το ρεύμα σήραγγας ο μηχανισμός ανατροφοδότησης θα απομακρύνει την ακίδα από το δείγμα. Καταγράφοντας το σήμα από τον μηχανισμό ανατροφοδότησης ως συνάρτηση της θέσης της ακίδας στο επίπεδο, κατασκευάζεται μια τοπογραφική εικόνα της μετρούμενης επιφάνειας όπου οι διαφορετικές αποχρώσεις προκύπτουν από την απομάκρυνση ή το πλησίασμα της ακίδας.



Σχήμα 2.15.: Εικόνα STM επιφάνειας πυριτίου, Si(111). Η εικόνα είναι σε ατομική ανάλυση και τα άτομα είναι οι κίτρινες βούλες. Σε κάποια σημεία είναι εμφανή ορισμένα κενά όπου λείπουν άτομα πυριτίου. Η εικόνα είναι από την βιβλιογραφία [19].

Η παραπάνω ερμηνεία για την αυξομείωση της απόστασης ακίδας-δείγματος είναι ορθή ωστόσο δεν είναι η μοναδική. Εκτός από την τοπογραφία της επιφάνειας η κάθετη μετακίνηση της ακίδας προκαλείται και από ηλεκτρικά φαινόμενα. Πιο χαρακτηριστικό είναι η διαφορά που μπορεί να υπάρχει στην ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ των ατόμων της επιφάνειας. Τα άτομα που «άγουν περισσότερο» θα οδηγήσουν στην απομάκρυνση της ακίδας από την επιφάνεια χωρίς να υπάρχει υψομετρική αλλαγή στην περιοχή εκείνη αλλά μόνο αλλαγή στο φορτίο. Έτσι κατά την διεξαγωγή πειραμάτων STM πρέπει να γίνεται προσεκτική μελέτη των αιτιών που προκαλούν μεταβολή της απόστασης ακίδας-επιφάνειας. Η ευαισθησία της μεθόδου στην αλλαγή της πυκνότητας φορτίου στην επιφάνεια την κάνει ιδανική για την παρατήρηση τυχών υπερδομών αλλά και ατελειών που μπορεί να υπάρχουν. Η ικανότητα των οργάνων STM για λήψη εικόνων τόσο υψηλής ανάλυσης (ατομική κλίμακα) προσδίδεται από το γεγονός ότι η πλειονότητα του ρεύματος σήραγγας άγεται μέσω του τελευταίου ατόμου της ακίδας και αυτό συμβαίνει λόγω της πολύ μικρής τιμής του μεγέθους αυτού. Έτσι, η σαρωτική μικροσκοπία σήραγγας είναι ιδανική για καταγραφή επιφανειών σε ατομικό επίπεδο.

Συνοψίζοντας, η μέθοδος επιταξίας με μοριακές δέσμες MBE χρησιμοποιείται στην επιστήμη των επιφανειών για την παραγωγή υψηλής ποιότητας κρυσταλλικών δειγμάτων, όπως έγινε στην παρούσα εργασία. Η τεχνική παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα κυρίως όσον αφορά δείγματα που προορίζονται για μελέτη και έρευνα αλλά υστερεί ως προς την δυνατότητα να αποτελέσει τεχνική μαζικής παραγωγής 2D λόγω του κόστους και της πολυπλοκότητας που έχει. Την ανάπτυξη ενός δοκιμίου ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του και συγκεκριμένα οι διαδικασίες φασματοσκοπίας RHEED, XPS, ARPES και STM που περιγράφονται παραπάνω. Αξιοποιώντας φυσικά φαινόμενα, όπως η περίθλαση και η φωτοεκπομπή παίρνουμε με τις παραπάνω τεχνικές τις απαραίτητες πληροφορίες για την δομή και την κατάσταση των ανεπτυγμένων δοκιμίων. Ακολουθεί λεπτομερής περιγραφή και σχολιασμός των συγκεκριμένων διαδικασιών ανάπτυξης και χαρακτηρισμού για τα πειραματικά δείγματα στα οποία αναφέρεται η συγκεκριμένη εργασία.

Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός δειγμάτων Cr_xTe_y

3.1 Εισαγωγή

Στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι η αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας σύνθεσης και χαρακτηρισμού των δειγμάτων Cr_xTe_y που θα χρησιμοποιηθούν στις μαγνητικές μετρήσεις. Για την εξαγωγή ολοκληρωμένων συμπερασμάτων που αφορούν τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού είναι απαραίτητο να προηγηθεί εκτενής χαρακτηρισμός και κατανόηση της δομής των δειγμάτων, καθώς και μελέτη της διαδικασίας σύνθεσης, αλλάζοντας τις συνθήκες ανάπτυξης και εξετάζοντας τα τελικά αποτελέσματα. Η κάλυψη των παραπάνω αναγκών οδηγεί στην παρασκευή αραιών δειγμάτων που διαφέρουν ως προς το υπόστρωμα ανάπτυξης, τις συνθήκες που αυτή γίνεται καθώς και στον αριθμό των ατομικών στρωμάτων που αναπτύσσονται, ώστε να υπάρξει σφαιρικότερη κατανόηση της κρυσταλλικής δομής του συγκεκριμένου υλικού και να γίνει πληρέστερη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων.

3.2 Προετοιμασία υποστρωμάτων για την ανάπτυξη Cr_xTe_y

Στην μέθοδο επιταξίας με μοριακές δέσμες η ανάπτυξη των υλικών γίνεται, πάνω σε κατάλληλα κρυσταλλικά υποστρώματα τα οποία είναι τρισδιάστατες, bulk δομές (π.χ. bulk $InAs$ ή πυρίτιο) είτε 2D υλικά που με τη σειρά τους αναπτύχθηκαν σε κάποιο υπόστρωμα (π.χ. γραφένιο σε SiC). Η μέθοδος MBE είναι μία bottom-up διαδικασία παρασκευής διδιάστατων υλικών και επομένως το κρυσταλλικό υπόστρωμα που χρησιμοποιείται παίζει σημαντικό ρόλο στο τελικό αποτέλεσμα. Πιο συγκεκριμένα, το υπόστρωμα αποτελεί την επιφάνεια (μήτρα) πάνω στην οποία θα ξεκινήσει η ανάπτυξη των στρωμάτων του διδιάστατου υλικού και άρα επιλέγοντας μεταξύ διαφορετικών υποστρωμάτων αλλάζουν οι συνθήκες στις οποίες γίνεται η επιταξιακή διαδικασία. Ειδικότερα, κάθε υπόστρωμα έχει διαφορετική κρυσταλλική δομή και σταθερά, καθώς και διαφορετική κρυσταλλική ποιότητα ή ποιότητα επιφάνειας (π.χ. το γραφένιο ξεχωρίζει για την πολύ καλή ποιότητα της επιφάνειας του). Επιπλέον, η επιλογή ανάμεσα σε μονωτικό, ημιαγώγιμο και αγώγιμο υπόστρωμα επηρεάζει το τελικό προϊόν της διαδικασίας ως προς την δομή και τις ιδιότητες αλλά και ως προς την δυνατότητα που υπάρχει για περαιτέρω μετρήσεις χαρακτηρισμού. Για παράδειγμα, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί μέτρηση STM σε δείγματα ανεπτυγμένα πάνω σε μονωτικό υπόστρωμα, καθώς δεν μπορεί να εμφανιστεί ρεύμα σήραγγας. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας και της ανάπτυξης των δειγμάτων Cr_xTe_y χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα γραφενίου και $InAs(111)$.

3.2.1 Υπόστρωμα $InAs(111)$

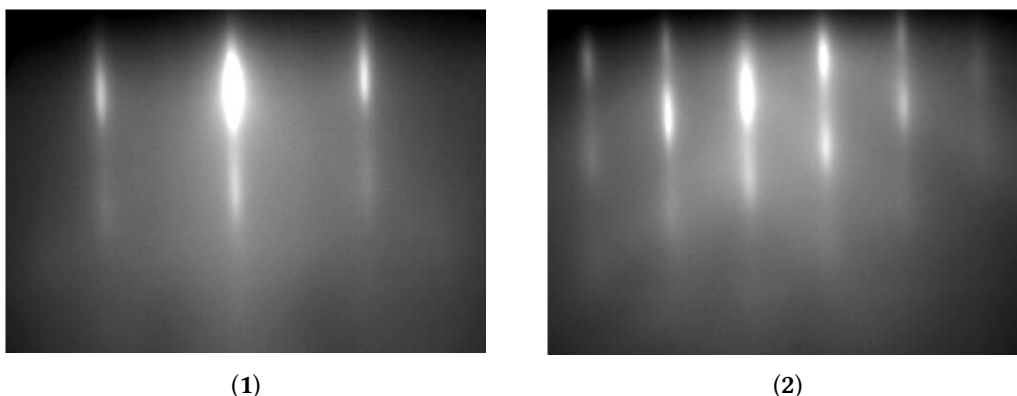
Αρχικά θα αναφερθούμε σε δείγματα Cr_xTe_y που αναπτύχθηκαν πάνω σε υποστρώματα $InAs$ (Indium Arsenide), η επιφάνεια του οποίου βρίσκεται στην κρυσταλλογραφική κατεύθυνση (111). Το $InAs$ είναι ημιαγωγικό υπόστρωμα ενεργειακού χάσματος 0.354eV [20] σε θερμοκρασία δωματίου. Η επιφάνεια που χρησιμοποιείται ως βάση για την επιταξιακή ανάπτυξη υλικού πρέπει να έχει υψηλή κρυσταλλική ποιότητα και να μην έχει ατέλειες και προσμίξεις. Έτσι, παρά την προσεκτική αποθήκευση των υποστρωμάτων, κάθε φορά ακολουθείται μια διαδικασία καθαρισμού και προετοιμασίας πριν αυτά είναι κατάλληλα για χρήση σε διαδικασία ανάπτυξης.

Η διαδικασία καθαρισμού που ακολουθείται είναι η εξής:

1. Χημικός καθαρισμός του υποστρώματος $InAs$ με HCl διαλυμένο σε ισοπροπανόλη για 5 λεπτά.
2. Εισαγωγή υποστρώματος στον προθάλαμο. Αναμονή να επιτευχθούν οι απαραίτητες συνθήκες κενού.
3. Μεταφορά του υποστρώματος στον θάλαμο XPS/UPS για ιοντοβολή (sputtering) με ιόντα Ar^+ για μερικά δευτερόλεπτα ώστε να αφαιρεθούν τα οξείδια από την επιφάνεια.
4. Μεταφορά στον κεντρικό θάλαμο ανάπτυξης για ανόπτυση (annealing) στους $400 - 500^\circ C$ για δέκα λεπτά. Παράλληλα ανοίγουμε το κανόνι υψηλής ενέργειας ηλεκτρονίων RHEED για τον έλεγχο της επιφανειακής ποιότητας του υποστρώματος.

Κατά την αποθήκευση των υποστρωμάτων $InAs$ στο εργαστήριο δεν μπορεί να αποφευχθεί η οξείδωση της επιφάνειάς τους, η οποία γίνεται άμορφη. Ο χημικός καθαρισμός με διάλυμα HCl σε ισοπροπανόλη θα αφαιρέσει κάποια από τα οξείδια που θα εξουδετερωθούν και θα δώσουν μία λιγότερο οξειδωμένη επιφάνεια. Το υπόστρωμα ωστόσο δεν έχει ακόμα την απαραίτητη κρυσταλλική ποιότητα και η επιφάνεια του παραμένει άμορφη. Συνεπώς, μετά το στάδιο του χημικού καθαρισμού, μεταφέρεται στον θάλαμο για περαιτέρω καθαρισμό.

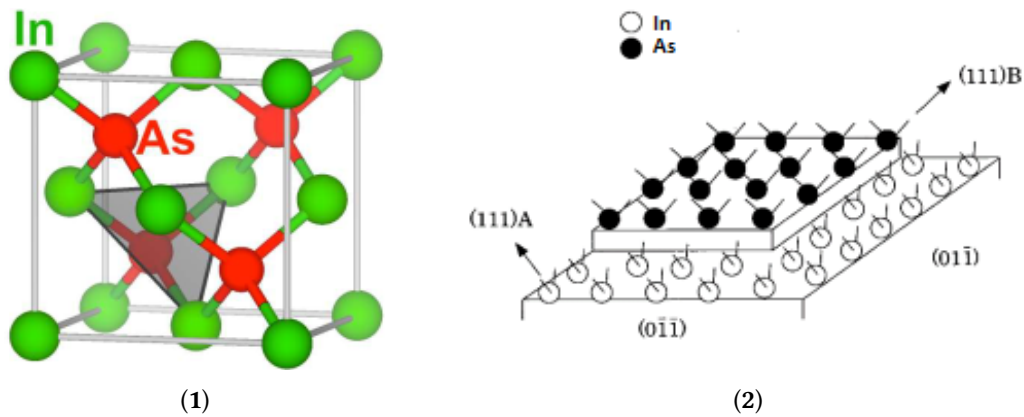
Το δείγμα εισάγεται στον προθάλαμο του συστήματος MBE ώστε να επιτευχθεί το απαραίτητο κενό για την μεταφορά του στον κεντρικό θάλαμο. Μέσω του κεντρικού θαλάμου το υπόστρωμα μεταφέρεται στον θάλαμο XPS/UPS όπου πραγματοποιείται το επόμενο βήμα της διαδικασίας καθαρισμού, το sputtering. Εισάγονται στον θάλαμο άτομα Ar αυξάνοντας της πίεση μέχρι ένα συγκεκριμένο σημείο και στη συνέχεια μετατρέπονται σε ιόντα με τη βοήθεια ενός ηλεκτροδίου. Τα ιόντα βομβαρδίζουν την επιφάνεια του $InAs$ και διώχνουν ένα επιφανειακό στρώμα που αποτελείται από οξειδωμένο υλικό, υπολείμματα του χημικού καθαρισμού καθώς και άλλα άτομα που δημιουργούν τυχόν ατέλειες στην επιφάνεια. Το στάδιο της ιοντοβολής πρέπει να γίνει με ιδιαίτερη προσοχή στον χρόνο που εκτίθεται το υπόστρωμα στα ιόντα. Παρατεταμένοι χρόνοι έκθεσης μπορεί να καταστρέψουν την επιφάνεια κάνοντας την ακατάλληλη για επιταξιακή ανάπτυξη. Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία του sputtering το δείγμα μεταφέρεται εκ νέου στον κεντρικό θάλαμο όπου πραγματοποιείται η λήψη των πρώτων εικόνων περίθλασης RHEED (σχ.3.1.).



Σχήμα 3.1.: Εικόνες περίθλασης RHEED υποστρώματος $InAs(111)$ πριν την ανόπτηση.

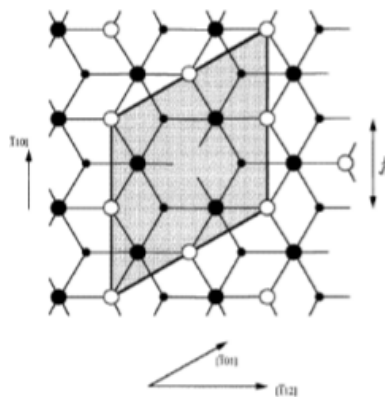
Στις παραπάνω εικόνες RHEED φαίνεται πως η επιφάνεια του υποστρώματος δεν είναι καλής κρυσταλλικής ποιότητας, διδιάστατη επιφάνεια καθώς όπως είναι εμφανές και στις δύο κατευθύνσεις, οι ράβδοι δεν είναι συνεχόμενες κάτι που υποδηλώνει την ύπαρξη τριδιάστατων δομών και άρα άμορφη επιφάνεια. Η βελτίωση της επιφάνειας θα γίνει με την διαδικασία της ανόπτησης annealing που ακολουθεί. Κατά το annealing αυξάνεται η θερμοκρασία του υποστρώματος, συνήθως σε κάποιες εκατοντάδες βαθμούς Κελσίου. Για το υπόστρωμα $InAs$ συγκεκριμένα, αυξάνεται συνήθως στους $400 - 500^{\circ}C$ όπου και έχουν παρατηρηθεί ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η αύξηση της θερμοκρασίας, δίνει ουσιαστικά στην επιφάνεια ενέργεια ούτως ώστε να ξεναγίνει κρυσταλλική και επίπεδη. Τα άτομα της επιφάνειας γίνονται πιο ευκίνητα και έχουν την δυνατότητα να ανακαταταχθούν στο πλέγμα. Στον $InAs$ εκτός από την βελτίωση της επιφάνειας κατά την ανόπτηση, παρατηρείται και μία χαρακτηριστική αναδόμηση.

Το $InAs$ ανήκει στην κατηγορία των ημιαγωγών με δομή σφαλερίτη στην οποία τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας έναν τετραεδρικό προσανατολισμό (σχ.3.2.1). Το κάθε άτομο στην δομή αυτή σχηματίζει τέσσερις δεσμούς με τα γειτονικά άτομα με αποτέλεσμα στην επιφάνεια του υλικού κάποιοι δεσμοί να μένουν ακόρεστοι (σχ.3.2.2). Η ύπαρξη αζευγάρωτων ηλεκτρονίων δημιουργεί μια ασταθή κατάσταση στην επιφάνεια η οποία αναδιατάσσεται με σκοπό την ελάττωση της επιφανειακής ενέργειας. Η αναδιάταξη αυτή έχει στόχο την εξάλειψη των ακόρεστων δεσμών και άρα την ελαχιστοποίηση της επιφανειακής ενέργειας και την δημιουργία μιας ουδέτερης και αδρανέστερης επιφάνειας.



Σχήμα 3.2.: (1) Το πλέγμα $InAs$ σε δομή σφαλερίτη [21].(2) Ακόρεστοι δεσμοί στις επιφάνειες του $InAs$

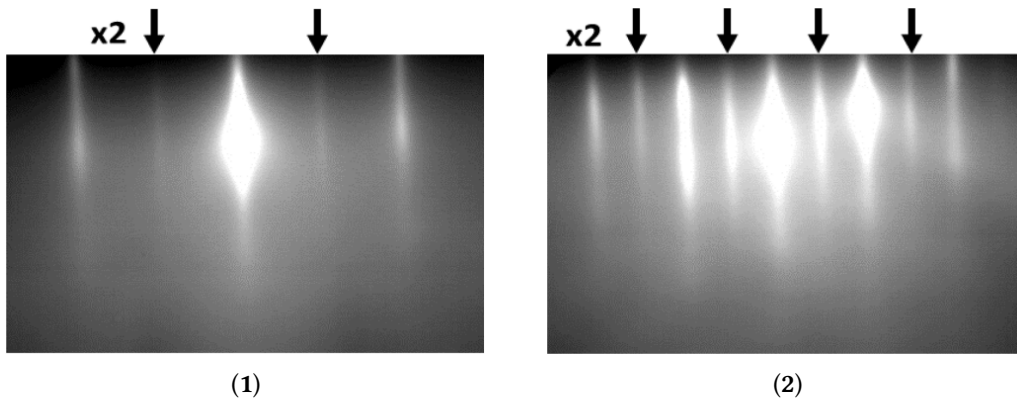
Συγκεκριμένα στο $InAs(111)$, η επιφάνεια στην διεύθυνση (111) τελειώνει σε ένα επίπεδο ιόντων ινδίου. Λόγω των ακόρεστων δεσμών και λόγω της διπολικής ροπής που εμφανίζεται από την διαφορά φορτίου με το επίπεδο ιόντων αρσενικού που βρίσκεται ακριβώς από κάτω τα άτομα αναδιατάσσονται σε μία ενεργειακά προτιμητέα δομή. Ένας τρόπος για την ελάττωση της επιφανειακής ενέργειας είναι η απομάκρυνση ενός ατόμου ινδίου σε κάθε κυψελίδα. Το πλεγματοειδές κενό την θέση του ινδίου μεταβάλλει την δομή της επιφάνειας με αποτέλεσμα να παρατηρείται αλλαγή της περιοδικότητας σε (2×2) , δηλαδή διπλασιασμό της πλεγματοειδούς σταθεράς στις δύο κατευθύνσεις παράλληλα στην επιφάνεια. Η ενέργεια που παρέχεται στην επιφάνεια από την άνοδο της θερμοκρασίας κατά την ανόπτηση είναι αυτή που επιτρέπει την απομάκρυνση των ατόμων ινδίου και την εμφάνιση της νέας περιοδικότητας [22], [23].



Σχήμα 3.3.: Η δημιουργία πλεγματοειδών κενών στην θέση ενός ατόμου ινδίου ανά κυψελίδα οδηγεί στην ελαχιστοποίηση της επιφανειακής ενέργειας. Έτσι παρουσιάζεται αλλαγή της περιοδικότητας της επιφάνειας σε (2×2) [24].

Η αλλαγή της περιοδικότητας εμφανίζεται χαρακτηριστικά στις εικόνες περίθλασης RHEED στις οποίες έχει διπλασιάζεται ο αριθμός των γραμμών που βλέπουμε σε κάθε κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Η εμφάνιση δευτερευουσών γραμμών ανάμεσα στις κύριες δείχνουν την ύπαρξη της καινούργιας (2×2) περιοδικότητας και τότε η επιφάνεια του δείγματος

βρίσκεται στην ελάχιστη ενεργειακή κατάσταση. Το υπόστρωμα είναι πλέον έτοιμο για την διαδικασία ανάπτυξης καθώς η επιφάνεια είναι κρυσταλλική και λεία.



Σχήμα 3.4.: Οι ράβδοι που εμφανίζονται ανάμεσα στις κύριες δείχνουν τον διπλασιασμό της περιодότητας στις εικόνες περίθλασης RHEED του υποστρώματος $InAs(111)$ μετά την ανόπτηση.

3.2.2 Υπόστρωμα γραφενίου

Συμπληρωματικά με το υπόστρωμα $InAs$ χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα μονοστρωματικού γραφενίου στο οποίο έγινε ανάπτυξη ενός δείγματος Cr_xTe_y . Το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος και λόγω των σημαντικών ιδιοτήτων του (π.χ. η ευκινησία των φορέων του, ιδανικό για μεταφορά ρεύματος spin κ.α.) αξιοποιείται συχνά στις ετεροδομές van der Waals ως βάση ανάπτυξης δειγμάτων στην μέθοδο επιταξίας με μοριακές δέσμες. Επιπλέον, έχει χαρακτηριστική εξαγωνική δομή, καθώς και πολύ καλή ποιότητα επιφάνειας, στην οποία απουσιάζουν ακόρεστοι δεσμοί, με αποτέλεσμα να είναι ιδανικό για την ανάπτυξη δειγμάτων καλής κρυσταλλικής ποιότητας τα οποία θα είναι ασθενώς συνδεδεμένα με το υπόστρωμα [25].

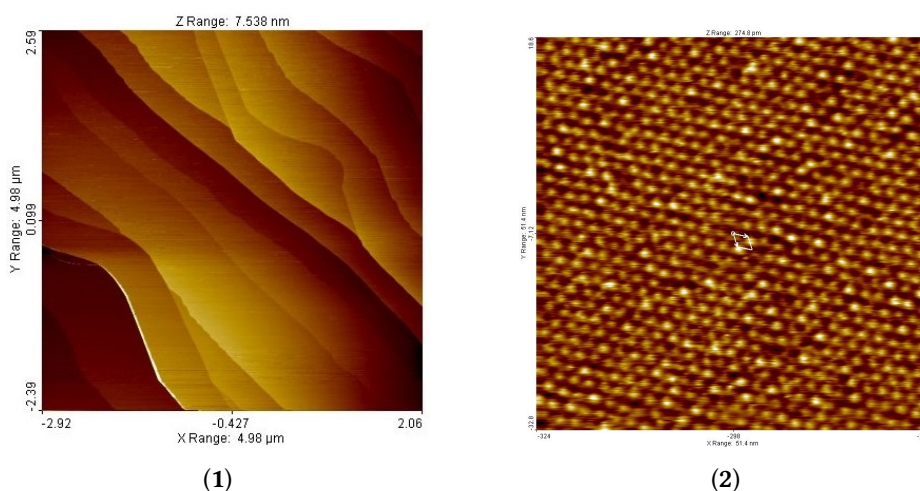
Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας το μονοστρωματικό γραφένιο που χρησιμοποιήθηκε είναι ανεπτυγμένο επιταξιακά σε υπόστρωμα $4H - SiC(0001)$ και αποκτήθηκε από το εμπόριο. Παρακάτω παρουσιάζονται οι διαδικασίες προετοιμασίας και χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν για το υπόστρωμα. Κρίθηκε σημαντικό στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, για εκπαιδευτικούς λόγους, να γίνει μια εκτενέστερη μελέτη γύρω από το γραφένιο σε υπόστρωμα SiC η οποία παρουσιάζεται στο παράρτημα (Α'). Η μελέτη που εκπονήθηκε αφορά την βιβλιογραφία γύρω από το συγκεκριμένο υλικό αλλά και πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν στο πείραμα του εργαστηρίου. Στο παρόν υποκεφάλαιο θα αναφερθούμε στην προετοιμασία και τον χαρακτηρισμό του γραφενίου πριν την πραγματοποίηση επιταξιακής ανάπτυξης Cr_xTe_y .

Το υπόστρωμα γραφενίου λόγω της σφιχτής πλεγματοικής δομής του και της έλλειψης ακόρεστων δεσμών, κατά την περίοδο αποθήκευσης του δεν οξειδώνεται έντονα. Επομένως, η διαδικασία που απαιτείται για την προετοιμασία του υποστρώματος δεν είναι τόσο σχολαστική όσο εκείνη του υποστρώματος $InAs$. Ο καθαρισμός είναι ήπιος και δεν πραγματοποιείται sputtering καθώς το γραφένιο αποτελείται από ένα μόνο ατομικό στρώμα άνθρακα (1 monolayer (ML)) και άρα υπάρχει κίνδυνος καταστροφής της πολύ λεπτή επιφάνειας. Ο στόχος της διαδικασίας προετοιμασίας και χαρακτηρισμού είναι να βεβαιωθούμε πως το υπόστρω-

μα είναι σε καλή κατάσταση για να αποτελέσει βάση ανάπτυξης καθώς και η λήψη όσο το δυνατόν περισσότερων πληροφοριών για την επιφάνεια του, ώστε να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή συμπερασμάτων από τα πειραματικά αποτελέσματα των τελικών δειγμάτων Cr_xTe_y . Οι τεχνικές STM, ARPES και XPS μας παρέχουν όλες τις απαραίτητες πληροφορίες που είναι δυνατόν να συλλέξουμε για το υπόστρωμα γραφενίου.

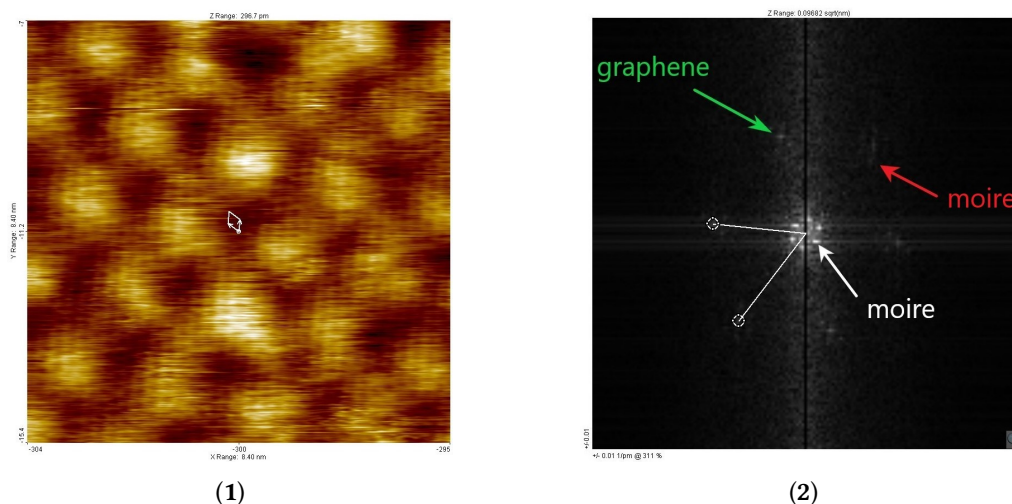
Οι μετρήσεις μικροσκοπίας σήραγγας είναι ιδιαίτερες χρήσιμες για τον χαρακτηρισμό της επιφάνειας του υποστρώματος. Η ανάλυση του οργάνου έχει μεγάλο εύρος, από μερικά μm έως ατομικές εικόνες (High Resolution) με ακρίβεια μερικών nm , έτσι ώστε να παρέχει μια πλήρη εικόνα για τη δομή υλικού σε μακροσκοπικό και μικροσκοπικό επίπεδο. Για το συγκεκριμένο υπόστρωμα λήφθηκαν εικόνες από $4.98\mu m$ έως $8.5nm$ δίνοντας πληροφορίες για την μορφή του ανεπτυγμένου γραφενίου πάνω στο υπόστρωμα SiC καθώς και πληροφορίες σε ατομικό επίπεδο, όπως τις πλεγματικές αποστάσεις του υποστρώματος και αλλαγές στην περιοδικότητα που πιθανώς εμφανίζονται.

Οι εικόνες μεγάλης κλίμακας (σχ.3.5.1) έδειξαν πως το γραφένιο παρουσιάζει ομοιόμορφη στρωμάτωση πάνω στο SiC και δεν εμφανίζει κενά και τρισδιάστατες δομές. Επιπλέον, τα «σκαλοπάτια» που έχει στην επιφάνεια του το SiC είναι εμφανή στην μορφολογία του γραφενίου δημιουργώντας edges στα οποία θα αναφερθούμε παρακάτω για το ρόλο που παίζουν στην ανάπτυξη Cr_xTe_y .



Σχήμα 3.5.: (1)Εικόνα STM του δείγματος σε ανάλυση $4.98 \times 4.98\mu m$. Η στρωμάτωση του γραφενίου είναι ομοιόμορφη και είναι εμφανή τα «σκαλοπάτια» του υποστρώματος SiC . (2)Εικόνα STM του δείγματος σε ανάλυση $51.4 \times 51.4nm$. Είναι εμφανές το μοτίβο moire που παρατηρήθηκε.

Στη συνέχεια, επιλέγοντας να εστιάσουμε την αιίδα του οργάνου σε μια επίπεδη περιοχή στην επιφάνεια του γραφενίου (χρωματική ομοιομορφία), ελήφθησαν εικόνες μικρότερης διάστασης όπου δείχνουν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια την δομή της επιφάνειας (σχ. 3.5.2). Όπως είναι εμφανές από την χρωματική αντίθεση στην εικόνα STM εμφανίζεται ένα μοτίβο moire. Εξετάζοντας συμπληρωματικά τις εικόνες μετά από Γρήγορο Μετασχηματισμό Fourier (FFT) (βλ. παράρτημα Α΄.7.2) επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του μοτίβου. Αξιοποιώντας μετρήσεις διαφορετικών διαστάσεων στην ίδια τάξη μεγέθους, εξάγουμε μέσω των επεξεργασμένων με FFT εικόνων την περιοδικότητα του μοτίβου moire, η οποία είναι $1.85 \pm 0.1nm$. Η γωνία που σχηματίζουν τα θεμελιώδη διανυσμάτων της κυψελίδας στο moire είναι 60° .



Σχήμα 3.6.: (1) Εικόνα STM του δείγματος σε ανάλυση $8.4 \times 8.4 \text{ nm}$. Το μοτίβο moiré είναι εμφανές και στις εικόνες υψηλής ευκρίνειας όπου φαίνονται και τα άτομα άνθρακα που συγκροτούν γραφένιο καθώς η λήψη είναι σε ατομική κλίμακα. (2) Ο μετασχηματισμός με FFT της εικόνας (1) ώστε να γίνουν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι μετρήσεις των αποστάσεων. Με πράσινο βέλος φαίνονται τα spot γραφενίου και με λευκό και κόκκινο βέλος παρουσιάζονται τα μοτιβά moiré. Σε αυτή την εικόνα γίνεται διακριτό ένα επιπλέον μοτίβο moiré γύρω από τα spot του γραφενίου κάτι που δεν ήταν εμφανές στις εικόνες που πάρθηκαν σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Στην συνέχεια, εστιάζοντας ακόμα περισσότερο το όργανο μέτρησης, λήφθηκαν εικόνες υψηλής ανάλυσης σε ατομική κλίμακα (σχ.3.6.). Στις μετρήσεις αυτές είναι δυνατόν να παρατηρηθούν ακόμα και μεμονωμένα άτομα άνθρακα που απαρτίζουν το πλέγμα κερήθρας του γραφενίου, καθώς και να μετρηθούν πλεγματικές αποστάσεις που χαρακτηρίζουν το υλικό. Οι εικόνες επεξεργάζονται και με FFT ώστε να ληφθούν αριθμητικές τιμές από τον ευθύ και τον αντίστροφο χώρο, με στόχο την ελαχιστοποίηση του σφάλματος. Η πλεγματική σταθερά του γραφενίου έχει τελική πειραματική τιμή $2.40 \pm 0.1 \text{ \AA}$ πολύ κοντά στην βιβλιογραφική τιμή για μονοστρωματικό γραφένιο που είναι 2.46 \AA . Σημαντική παρατήρηση που προέκυψε από την ανάλυση Fourier των εικόνων είναι το αχνό μοτίβο moiré που διακρίνεται γύρω από τα spot του γραφενίου στην εικόνα (3.6.2) και δηλώνει μια επιπλέον περιοδικότητα που έχει αναπτυχθεί στο υπόστρωμα γραφενίου.

Ανακεφαλαιώνοντας, για τις μετρήσεις STM, το δείγμα του υπόστρωμα του γραφενίου βρέθηκε σε καλή κατάσταση χωρίς εμφανή σημάδια καταστροφής ή ατέλειες. Η πειραματική πλεγματική έχει αποδεκτή τιμή και επιβεβαιώνει ότι το δείγμα είναι μονοστρωματικό γραφένιο. Αξίζει να δοθεί έμφαση στα μοτίβα moiré που παρατηρήθηκαν και ειδικότερα στην προέλευση τους. Η ανάπτυξη γραφενίου σε *SiC* εμπεριέχει την δημιουργία ενός ενδιάμεσου στρώματος ατόμων άνθρακα μεταξύ του γραφενίου και του *SiC* το οποίο ονομάζεται buffer layer[26]. Το στρώμα αυτό έχει δομή πολύ κοντινή με το γραφένιο αλλά έχει ισχυρή αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα *SiC* γεγονός που του απαγορεύει να έχει τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του γραφενίου και επιπλέον δημιουργεί αλλαγές στην περιοδικότητα που είναι εμφανής στις μετρήσεις STM. Οι αλλαγές αυτές είναι δυνατόν να κληρονομηθούν στο γραφένιο που αναπτύσσεται από πάνω ειδικότερα όταν αναπτύσσονται λίγα στρώματα, καθώς δεν είναι δυνατόν να θωρακιστούν οι επιδράσεις του υποστρώματος και του buffer layer [27].

Η σύγκριση της πλεγματικής σταθεράς του μοτιβου moiré με την πλεγματική σταθερά

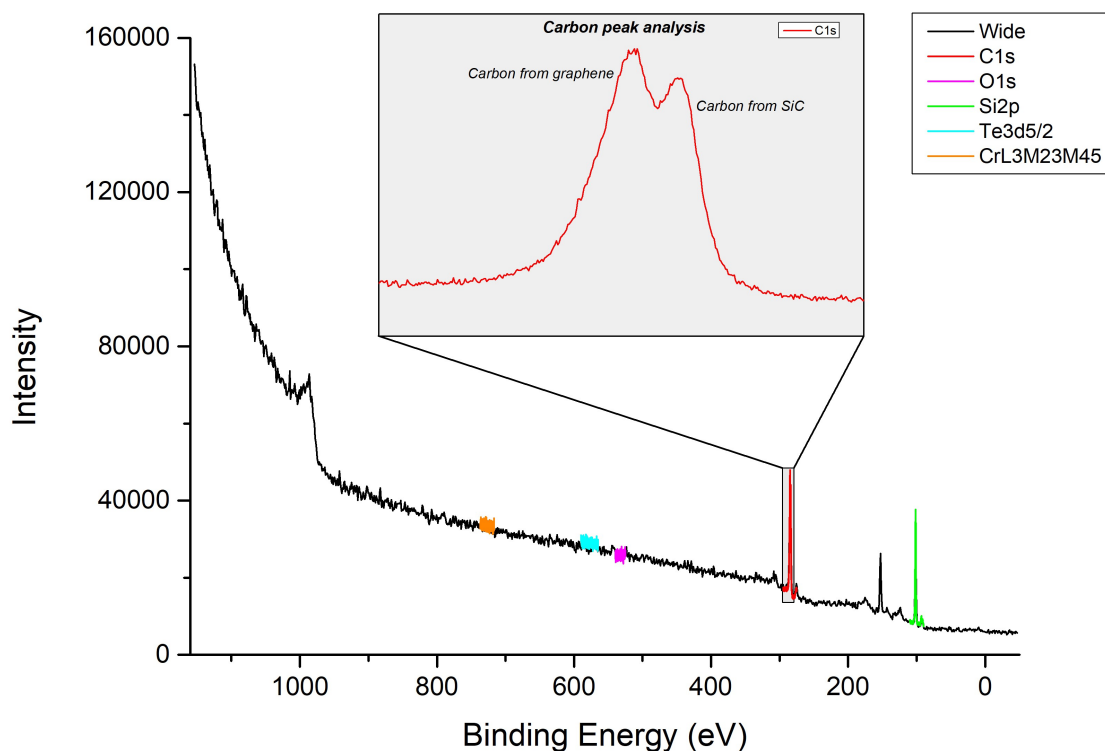
του SiC (3.08\AA) δείχνει πως 6 πλεγματιές σταθερές δίνουν την πλεγματική σταθερά του $moire$, 18.48\AA . Επομένως, συμπεραίνεται πως στις μετρήσεις STM εμφανίζεται μια (6×6) περιοδικότητα. Επίσης, παρατηρείται ότι το μοτίβο $moire$ είναι στριμμένο κατά 30° σε σχέση με το πλέγμα του γραφενίου. Τα παραπάνω στοιχεία αναφέρονται σε μελέτες επιταξιακού γραφενίου στην βιβλιογραφία [26],[27],[28] και αναμένεται να φαίνονται εντονότερα όσο λιγότερα είναι τα στρώματα γραφενίου. Στην περίπτωση του υποστρώματος μας που το γραφένιο είναι μονοστρωματικό, τα αποτελέσματα είναι αποδεκτά και όσον αφορά τις μετρήσεις STM το δείγμα κρίθηκε κατάλληλο για την διαδικασία ανάπτυξης.

Συνεχίζοντας τον χαρακτηρισμό του υποστρώματος γραφενίου διεξήχθησαν μετρήσεις XPS ώστε να διαπιστωθούν με ακρίβεια τα στοιχεία και οι ενώσεις που υπάρχουν σε αυτό. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το XPS είναι τεχνική που εστιάζει στην επιφάνεια του δείγματος και δίνει πληροφορίες κυρίως για αυτήν. Στις μετρήσεις θα εξεταστεί η ύπαρξη προσμίξεων ή ενδεχόμενης οξειδωσης της επιφάνειας καθώς και η λήψη ή όχι σήματος από το υπόστρωμα SiC , η οποία θα επιβεβαιώσει τον ισχυρισμό πως το δείγμα είναι μονοστρωματικό γραφένιο.

Η διαδικασία μετρήσεων ξεκινάει με την λήψη μιας μέτρησης μεγάλου ενεργειακού εύρους (σχ.3.7.) που περιλαμβάνει όλες τις κορυφές που θα εμφανιστούν για το συγκεκριμένο υλικό. Η μέτρηση αυτή δίνει μια γενική εικόνα των στοιχείων του υποστρώματος και είναι οδηγός για τις πιο εστιασμένες μετρήσεις που θα ακολουθήσουν ώστε να αναλυθούν οι κορυφές που εμφανίζονται. Αρχικά, γίνεται ο χαρακτηρισμός των κορυφών με βάση την θέση στο ενεργειακό φάσμα στην οποία εμφανίστηκαν αξιοποιώντας παράλληλα και τις τιμές της βιβλιογραφίας [29] για την θέση κάθε κορυφής. Στη συνέχεια, αξιοποιώντας τα αποτελέσματα της ευρείας σάρωσης (wide scan) προχωράμε σε εστιασμένες μετρήσεις γύρω από τις ενεργειακές θέσης που εντοπίστηκαν οι κορυφές ενδιαφέροντος.

Στην πρώτη σάρωση που πραγματοποιήθηκε οι κορυφές που εμφανίζονται είναι οι αναμενόμενες, δηλαδή έντονο σήμα δίνουν ο άνθρακας και το πυρίτιο. Οι εστιασμένες μετρήσεις παραμένουν απαραίτητες για να υπάρξει βεβαιότητα ότι το υπόστρωμα δεν εμπεριέχει ανεπιθύμητα στοιχεία καθώς και για να αναλυθεί περαιτέρω η δομή των κορυφών που εμφανίζονται. Συνεπώς, εκτός από άνθρακα και πυρίτιο, πραγματοποιείται σάρωση για οξυγόνο, ώστε να διαπιστωθεί τυχόν οξειδωση του δείγματος, καθώς και για χρώμιο και τελούριο αφού αυτά τα στοιχεία πρόκειται να αναπτυχθούν πάνω στο γραφένιο. Η απουσία σημαντικής έντασης κορυφών στις ενεργειακές περιοχές που εξετάστηκαν με τις εστιασμένες μετρήσεις, οδηγεί στο συμπέρασμα πως το γραφένιο δεν είναι οξειδωμένο ούτε εμφανίζει σημαντικές προσμίξεις χρωμίου, τελουρίου ή κάποιου άλλου στοιχείου που θα επηρεάσουν την μετέπειτα φάση της ανάπτυξης δείγματος σε αυτό.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ενεργειακή περιοχή γύρω από τα $284eV$ όπου εμφανίζει την κύρια κορυφή του ο άνθρακας, η οποία οφείλεται σε ηλεκτρόνια του τροχιακού $1s$. Στην εστιασμένη μέτρηση που έγινε στην ενέργεια αυτή η κορυφή διακρίνεται σε δύο επιμέρους κορυφές όπως φαίνεται στην μεγέθυνση που παρουσιάζεται στο σχ. 3.7.. Η ανάλυση της κύριας κορυφής του άνθρακα σε δύο, προκύπτει λόγω των δεσμών που συγκροτούν τα άτομα στο υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, η δεξιά κορυφή (χαμηλότερη) προκύπτει από τους δεσμούς $C - Si$ του υποστρώματος SiC ενώ η αριστερά (υψηλότερη) από τους δεσμούς $C - C$ στο πλέγμα του γραφενίου.



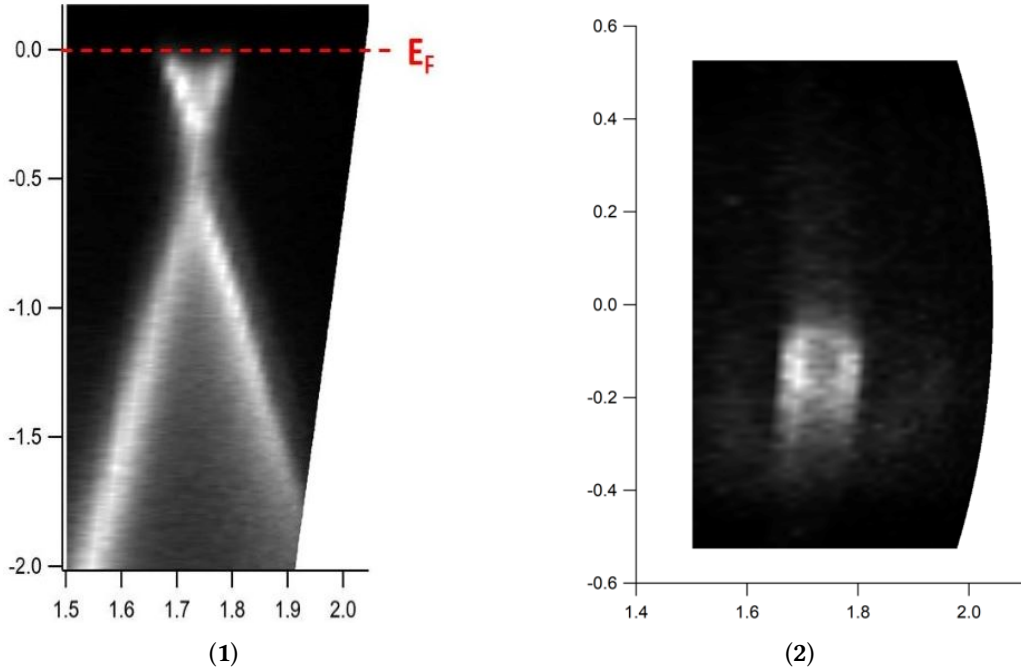
Σχήμα 3.7.: Διάγραμμα της ευρείας μέτρησης XPS που πραγματοποιήθηκε με προσαρμοσμένες (αντίστοιχα χρώματα) τις εστιασμένες μετρήσεις στις περιοχές της ενέργειας όπου υπάρχουν οι αναμενόμενες κορυφές για τα στοιχεία που μας ενδιαφέρουν (βλ. υπόμνημα). Σε μεγέθυνση παρουσιάζεται η εστιασμένη μέτρηση στις κορυφές του άνθρακα ώστε να γίνει διάκριση μεταξύ των δύο κορυφών που προκύπτουν από τους δύο διαφορετικούς δεσμούς που κάνει ο άνθρακας στο δείγμα μας.

Η διαφορετική ενέργεια δέσμευσης οφείλεται στην διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα που έχουν το άτομο του άνθρακα και του πυριτίου. Ο άνθρακας ως πιο ηλεκτραρνητικός έλκει προς το μέρος του το νέφος των ηλεκτρονίων στον ομοιοπολικό δεσμό με το πυρίτιο. Λόγω αυτού, το ηλεκτρόνιο που δραπετεύει από τις βαθιές στάθμες του πυρήνα (1s στάθμη για τον άνθρακα) έχει μικρότερη ενέργεια δέσμευσης καθώς υπάρχει περίσσια αρνητικού φορτίου από την μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους, η οποία εξουδετερώνει ένα τμήμα της έλξης του πυρήνα. Συνεπώς, παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7..

Για το πυρίτιο βλέπουμε πως εμφανίζεται η κύρια κορυφή στα 101.5eV, όπως προκύπτει από την εστιασμένη μέτρηση (πράσινο χρώμα στο σχ. 3.7.). Η τιμή είναι ελαφρώς μετατοπισμένη σε μεγαλύτερη ενέργεια λόγω της διαφοράς στην ηλεκτραρνητικότητα με το άτομο του άνθρακα που περιγράφηκε. Η συγκεκριμένη κορυφή για το πυρίτιο προκύπτει από διέγερση ηλεκτρονίων του τροχιακού 2p του ατόμου του πυριτίου. Σε λίγο μεγαλύτερη ενέργεια εμφανίζεται και μια δευτερεύουσα χαρακτηριστική κορυφή του πυριτίου που προκύπτει από την διέγερση ηλεκτρονίων βαθύτερης στάθμης. Ο συνδυασμός της παραπάνω ανάλυσης για τις κορυφές του άνθρακα με την ύπαρξη των χαρακτηριστικών κορυφών του SiC οδηγεί στο συμπέρασμα ότι λαμβάνουμε σήμα από το monolayer του γραφενίου καθώς και από το υπόστρωμα SiC. Οι μετρήσεις XPS επιβεβαιώνουν πως το δείγμα δεν έχει προσμύξεις ή οξείδωση που θα μπορούσαν να επηρεάσουν την επιταξία Cr_xTe_y πάνω σε αυτό καθώς δεν εμφανίζονται μη αναμενόμενες κορυφές. Επιπλέον, οι κορυφές του άνθρακα και του πυριτίου

είναι αναμενόμενες και επιβεβαιώνουν την ύπαρξη γραφενίου (μέσω της κορυφής του δεσμού $C - C$) και του υπόστρωματος SiC (μέσω της κορυφής του δεσμού $Si - C$).

Τελευταίος σταθμός μετρήσεων για το υπόστρωμα γραφενίου είναι το ARPES, με στόχος να απεικονιστεί η χαρακτηριστική δομή των ζωνών του γραφενίου. Η μέτρηση γίνεται γύρω από το σημείο K του αντιστρόφου χώρου όπου το γραφένιο παρουσιάζει τον χαρακτηριστικό κώνο του Dirac. Από την μορφολογία των ζωνών μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα για τα στρώματα γραφενίου που υπάρχουν στο δείγμα καθώς και άλλες πληροφορίες όπως αν είναι νοθευμένο με φορείς.



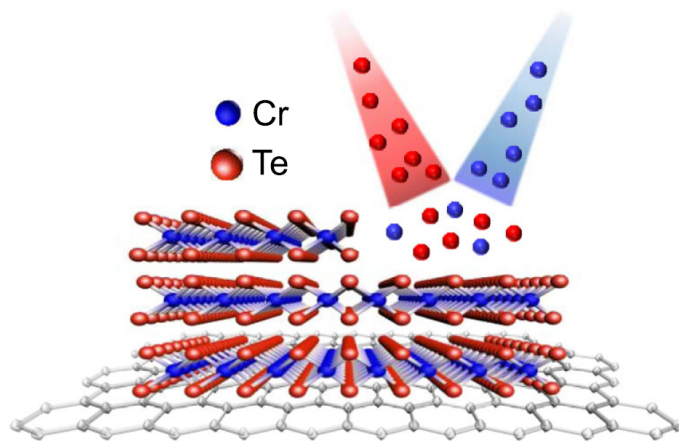
Σχήμα 3.8.: (1) Εικόνα ARPES όπου είναι εμφανής ο χαρακτηριστικός κώνος του Dirac των ενεργειακών ζωνών του γραφενίου γύρω από το σημείο K του αντιστρόφου χώρου. Το σημείο Dirac είναι μετατοπισμένο ενεργειακά κάτω από την ενέργεια Fermi. (2) Τομή στο επίπεδο (k_x, k_y) στο σημείο της ενέργειας Fermi.

Στο σχ. 3.8. απεικονίζεται η αναμενόμενη γραμμική διασπορά των ζωνών σθένους γύρω από το σημείο K του αντιστρόφου χώρου. Η μορφολογία είναι χαρακτηριστική μονοστρωματικού γραφενίου καθώς είναι εμφανής μόνο ένας κώνος Dirac γεγονός που δηλώνει πως υπάρχει ένα μόνο ατομικό στρώμα γραφενίου. Επιπλέον, παρατηρείται μετατόπιση της ενέργειας του σημείου Dirac (E_D) από την ενέργεια Fermi (E_F). Για free-standing γραφένιο ισχύει $E_D = E_F$ ενώ στο σχ. 3.8.1 διαπιστώνεται μετατόπιση κατά περίπου $0.42eV$ της E_D κάτω από την E_F . Η μετατόπιση της E_D είναι εμφανής και στο σχ. 3.8.2 που δείχνει την τομή του κώνου παράλληλα στο επίπεδο (k_x, k_y) στην ενέργεια Fermi, η οποία είναι ένας κύκλος αντί για ένα συμπαγές σημείο που θα ήταν σε περίπτωση που δεν παρουσιαζόταν η προαναφερθείσα μετατόπιση. Ειδικότερα, η μετατόπιση του σημείου της E_D δηλώνει ότι το γραφένιο είναι νοθευμένο με φορείς n -τύπου, συγκέντρωσης περίπου $n \approx 10^{12}cm^{-2}$ συγκρίνοντας με την βιβλιογραφία. Επίσης, παρατηρείται ενεργειακό χάσμα στην περιοχή αυτή, πλάτους

περίπου 0.2eV με μη-μηδενική ένταση σήματος εντός του. Η ύπαρξη του χάσματος και των καταστάσεων εντός αυτού προσδίδεται στο σπάσιμο της συμμετρίας μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων A και B από τα οποία αποτελείται το πλέγμα το γραφένιου. Στο σπάσιμο της συμμετρίας οδηγεί η επίδραση που έχει το buffer layer και το υπόστρωμα SiC στο γραφένιο [30]. Οι δύο προηγούμενες παρατηρήσεις συνάδουν με την βιβλιογραφία [27] και τα πειραματικά δεδομένα για μονοστρωματικό γραφένιο ανεπτυγμένο σε υπόστρωμα SiC . Η επιρροή του υποστρώματος και του buffer layer στην ηλεκτρονική δομή του γραφένιου μειώνεται όσο αυξάνονται τα στρώματα γραφένιου και άρα υπάρχει μεγαλύτερη θωράκιση τους από τις αλληλεπιδράσεις.

3.3 Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός δειγμάτων Cr_xTe_y

Ολοκληρώνοντας το στάδιο προετοιμασίας και χαρακτηρισμού των υποστρωμάτων ακολουθεί η φάση της ανάπτυξης των δειγμάτων Cr_xTe_y με την μέθοδο της επιταξίας με μοριακές δέσμες. Το συγκεκριμένο υλικό είναι στοιχειομετρική ένωση και υπάρχουν διάφορες ευσταθείς στοιχειομετρίες, όπως οι παρακάτω: CrTe_2 , Cr_5Te_8 , Cr_2Te_3 , Cr_3Te_4 . Ξεχωρίζει η στοιχειομετρία CrTe_2 , η οποία μελετάται για την ύπαρξη σιδηρομαγνητικής φάσης σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάπτυξή της με την μέθοδο MBE αποδεικνύεται αρκετά απαιτητική καθώς συχνά, αντί για την συγκεκριμένη στοιχειομετρία το τελικό αποτέλεσμα έχει μια ή περισσότερες από τις στοιχειομετρίες που αναφέρθηκαν. Η δομή του CrTe_2 όταν αναπτύσσεται με την μέθοδο MBE παρουσιάζεται γραφικά στο παρακάτω σχ. 3.9. που δείχνει μερικά στρώματα ανεπτυγμένα πάνω σε υπόστρωμα γραφένιου. Τα στρώματα CrTe_2 συνδέονται μεταξύ τους ασθενώς με δυνάμεις van der Waals, ωστόσο έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι εύκολα παρεμβάλλονται μεταξύ των στρωμάτων άτομα Cr τα οποία αλλάζουν την φάση σε κάποια από τις άλλες γνωστές στοιχειομετρίες, ανάλογα πάντα με το πλήθος αυτών. Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της ανάπτυξης δειγμάτων Cr_xTe_y στην προσπάθεια αποσαφήνισης των απαραίτητων συνθηκών (θερμοκρασία, ρυθμοί υλικών, υπόστρωμα κ.α.) για την επιταξία του υλικού. Η επιτυχής ανάπτυξη δειγμάτων CrTe_2 με την μέθοδο MBE είναι ένα σημαντικό βήμα στην μέχρι τώρα μελέτη της ένωσης που γίνεται κυρίως σε δείγματα που έχουν απομονωθεί με άλλες μεθόδους (π.χ. νιφάδες που προκύπτουν από μηχανική αποφλοίωση) και δεν έχουν τις κατάλληλες διαστάσεις για τεχνολογική αξιοποίηση.



Σχήμα 3.9.: Γραφική αναπαράσταση μερικών στρωμάτων $CrTe_2$ σε υπόστρωμα γραφενίου με την μέθοδο MBE [31].

Στα πλαίσια της μελέτης που γίνεται στον τομέα των 2D van der Waals μαγνητικών υλικών, στο εργαστήριο Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών, παρασκευάζονται μια σειρά δειγμάτων Cr_xTe_y . Γίνεται επιλογή διαφορετικών υποστρωμάτων ανάπτυξης, καθώς και αλλαγές στην διαδικασία της επιταξίας με στόχο την κατανόηση του τρόπου ανάπτυξης του υλικού. Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας θα εξετάσουμε δείγματα Cr_xTe_y που αναπτύχθηκαν πάνω σε γραφένιο και σε $InAs$ προσπαθώντας να κάνουμε χαρακτηρισμό και να εξάγουμε συμπεράσματα για την στοιχειομετρία των δειγμάτων αξιοποιώντας στοιχεία από τις μετρήσεις μας (RHEED, STM, ARPES).

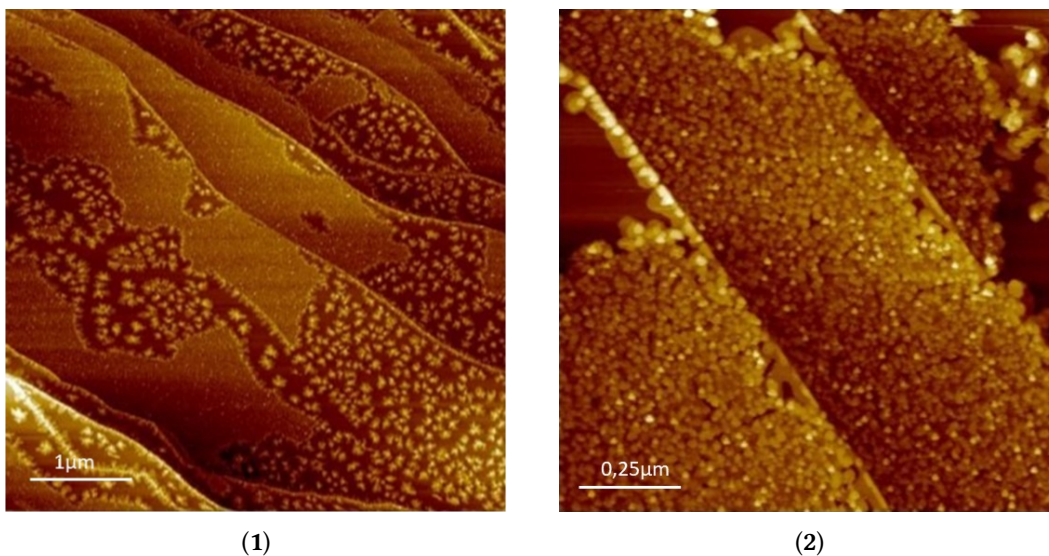
Εφόσον τα υποστρώματα κριθούν κατάλληλα για την ανάπτυξη υλικού, η διαδικασία περνά στην επόμενη φάση όπου καθορίζονται οι ρυθμοί εξάχνωσης των υλικών. Το Cr εξαχνώνεται με την βοήθεια κανονιού ηλεκτρονίων καθώς είναι δύστηκτο ενώ το τελλούριο βρίσκεται σε ένα κελί εξάχνωσης. Στην επιταξία Cr_xTe_y τον ρυθμό ανάπτυξης του υλικού τον καθορίζει ο ρυθμός εναπόθεσης του χρωμίου, καθώς το τελλούριο ως πιο πτητικό, αρκεί να βρίσκεται σε αφθονία κατά την διαδικασία εξάχνωσης. Πιο συγκεκριμένα, ο ρυθμός εξάχνωσης του τελλουρίου με τον ρυθμό εξάχνωσης του χρωμίου έχουν λόγο ($R_{Te}/R_{Cr} \approx 15/1$) ώστε να εξασφαλιστεί η επαρκής ενσωμάτωση τελλουρίου στο τελικό δείγμα. Η θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το τελλούριο είναι $\approx 300^\circ C$, ενώ το χρώμιο εναποτίθεται με ρυθμό $\approx \frac{1}{17} \text{ \AA}/sec$. Η ακριβής μέτρηση των ρυθμών εναπόθεσης γίνεται μέσω του κρυστάλλου χαλαζία που περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Όταν η επιθυμητοί ρυθμοί καθοριστούν και βεβαιωθούμε πως το υπόστρωμα βρίσκεται στην επιθυμητή θερμοκρασία, τότε αποσύρουμε το δοχείο που καλύπτει το υπόστρωμα και ξεκινά να μετρά ο χρόνος ανάπτυξης. Με τους ρυθμούς που αναφέρθηκαν για την ανάπτυξη ενός monolayer Cr_xTe_y απαιτείται $\approx 27sec$. Με το πέρας του απαιτούμενου χρόνου το δείγμα καλύπτεται ξανά με το δοχείο ώστε να σταματήσει ακαριαία η ανάπτυξη υλικού.

3.3.1 Ανάπτυξη Cr_xTe_y σε γραφένιο

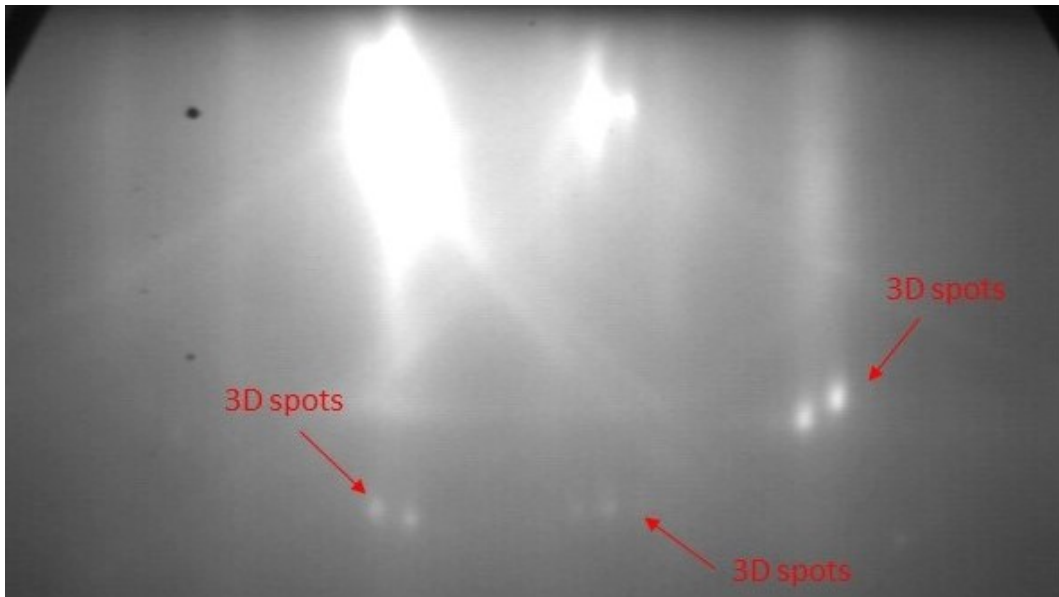
Το πρώτο δείγμα (mbe_2453) που θα μελετήσουμε στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας είναι το δείγμα που αναπτύχθηκε σε υπόστρωμα γραφενίου με την θερμοκρασία του υποστρώματος να είναι $225^\circ C$. Στόχος ήταν η ανάπτυξη 1ML Cr_xTe_y . Σε όλη τη διαδικασία

γινόταν in-situ λήψη εικόνας RHEED για τον έλεγχο της ανάπτυξης και με το πέρας της το δείγμα μεταφέρθηκε στον υποθάλαμο του STM για την λήψη εικόνων. Το δοκίμιο αφέθηκε μερικά λεπτά ώστε να πέσει η θερμοκρασία του πριν τον χαρακτηρισμό. Οι εικόνες του STM ξεκινούν από την απεικόνιση μεγάλων περιοχών της τάξης μερικών μm και κατεβαίνουν μέχρι εικόνες υψηλής ανάλυσης στην ατομική κλίμακα.

Οι εικόνες των $5\mu m$ και $1\mu m$ (σχ.3.10.) δείχνουν πως η επικάλυψη του υλικού στο υποστρώμα γραφενίου δεν είναι ιδανική καθώς εμφανίζονται περιοχές όπου το γραφένιο δεν έχει καλυφθεί ομοιόμορφα και περιοχές όπου δημιουργούνται νησίδες (islands) ανεπτυγμένου υλικού το οποίο αντί να απλώσει στην επιφάνεια του υποστρώματος αναπτύχθηκε προς την κάθετη στην επιφάνεια διεύθυνση, δημιουργώντας κάποιες τρισδιάστατες δομές. Την ύπαρξη τέτοιων δομών επιβεβαιώνουν και οι εικόνες RHEED (σχ. 3.11.) οι οποίες εμφανίζουν τα χαρακτηριστικά spots που οφείλονται στην ύπαρξη τρισδιάστατων δομών στην επιφάνεια του υλικού. Επιπλέον, παρατηρούμε αρκετά μεγάλη συγκέντρωση υλικού στα άκρα (edges) των σκαλοπατιών που υπάρχουν και αναφέρθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο κατά την μελέτη του υποστρώματος γραφενίου. Συμπεραίνουμε ότι κατά την διαδικασία ανάπτυξης ήταν προτιμητέο ενεργειακά για τα άτομα να αναπτυχθούν, σε κάποια σημεία της λεία επιφάνειας του γραφενίου δημιουργώντας νησίδες, είτε να συσσωρευτούν στα άκρα των σκαλοπατιών όπου η επιφάνεια είναι χαμηλότερης ποιότητας. Μόνο σε περιορισμένες περιοχές του υποστρώματος βλέπουμε την επικάλυψη να είναι σχετικά πιο ομοιόμορφη.



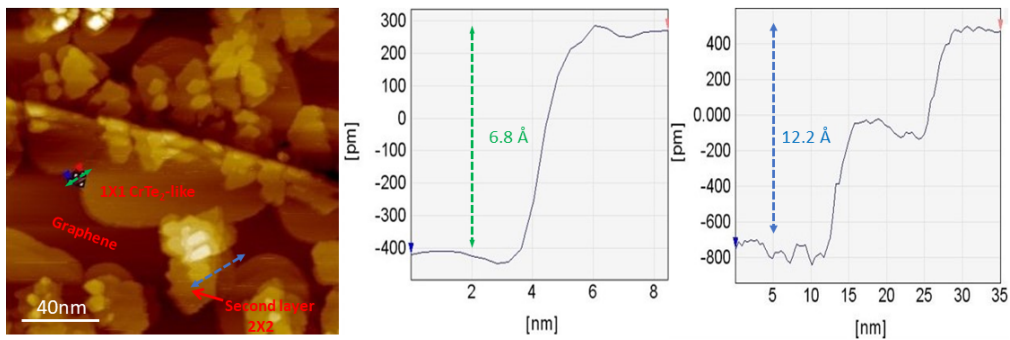
Σχήμα 3.10.: Εικόνες STM σε κλίμα (1) $5\mu m \times 5\mu m$ και (2) $1\mu m \times 1\mu m$. Βλέπουμε ότι σε ορισμένα σημεία η επικάλυψη του υλικού δεν είναι ομοιόμορφη και υπάρχουν περιοχές όπου το υποστρώμα γραφενίου δεν έχει καλυφθεί καθόλου. Αντιθέτως, παρατηρούνται περιοχές όπου το υλικό έχει δημιουργήσει νησίδες. Τέλος, παρατηρούμε ότι στα steps που υπάρχουν στο *SiC* και είναι εμφανή στο γραφένιο υπάρχει αρκετά μεγάλη συγκέντρωση ανεπτυγμένου υλικού.



Σχήμα 3.11.: Εικόνα RHEED που λήφθηκε σε θερμοκρασία δωματίου μετά την πραγματοποίηση μετρήσεων STM στο δείγμα Cr_xTe_y που αναπτύχθηκε σε υπόστρωμα γραφενίου. Με κόκκινα βέλη φαίνονται τα spots που δηλώνουν την ύπαρξη περιοχών με νησίδες υλικού στο δείγμα.

Για τη μορφολογία του ανεπτυγμένου υλικού που βλέπουμε στις εικόνες STM ενδεχομένως να οφείλεται η τάση των ατόμων Cr να παρεμβάλλονται (intercalation) μεταξύ των στρωμάτων $CrTe_2$ και να δημιουργούν άλλες στοιχειομετρίες οδηγώντας το υλικό να αναπτυχθεί σχηματίζοντας νησίδες. Επιπλέον, η μεγάλη επιφανειακή ενέργεια του monolayer γραφενίου φαίνεται να οδηγεί το υλικό να αναπτυχθεί προς την κάθετη στην επιφάνεια διεύθυνση. Τα άτομα χρωμίου και τελλουρίου προτιμούν ενεργειακά να αναπτυχθούν πάνω σε άλλα όμοια άτομα αντί να κάνουν ομοιόμορφη ανάπτυξη πάνω από τα άτομα άνθρακα που αποτελούν το γραφένιο. Επιπροσθέτως, επιλέγουν να αναπτυχθούν στα edges τα οποία υπάρχουν, όπου η ποιότητα της επιφάνειας δεν είναι τόσο καλή όπως σε άλλες επίπεδες περιοχές και έτσι είναι ευκολότερο για το υλικό να «κολλήσει» στα σκαλοπάτια αυτά.

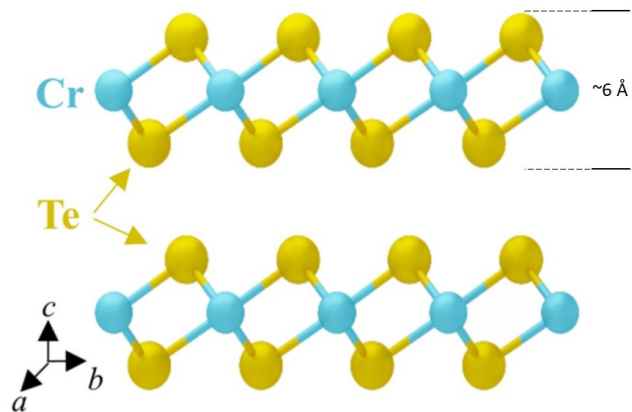
Στη συνέχεια, περνάμε σε εικόνες STM διαστάσεων $200nm \times 200nm$, στις οποίες μπορούμε να μελετήσουμε τον αριθμό των στρωμάτων του υλικού που αναπτύχθηκαν και να προσδιορίσουμε το πάχος τους. Η μέτρηση αυτή βοηθάει σε μια πιο λεπτομερή περιγραφή του υλικού ώστε να γίνει κατανοητή η διαδικασία ανάπτυξης του.



Σχήμα 3.12.: **Αριστερά:** Εικόνα STM διαστάσεων $200\text{nm} \times 200\text{nm}$. Η επικάλυψη του υποστρώματος γραφενίου δεν είναι πλήρης καθώς υπάρχουν περιοχές όπου αυτό είναι ακόμα εμφανές. **Κέντρο:** Βλέπουμε το πάχος του 1ου στρώματος Cr_xTe_y μετρώντας την υψομετρική διαφορά μεταξύ των δύο σημείων που ενώνει η πράσινη στην εικόνα του STM. Το πάχος είναι περίπου 6.8\AA . **Δεξιά:** Μέτρηση του πάχους των δύο ατομικών στρωμάτων στη μπλε γραμμή της εικόνας STM. Το μέσο πάχος κάθε στρώματος είναι περίπου 6.1\AA . Το ατομικό στρώμα που βρίσκεται ακριβώς πάνω στο υπόστρωμα γραφενίου φαίνεται να είναι ελαφρώς παχύτερο από το δεύτερο, το οποίο αναπτύχθηκε πάνω στο πρώτο.

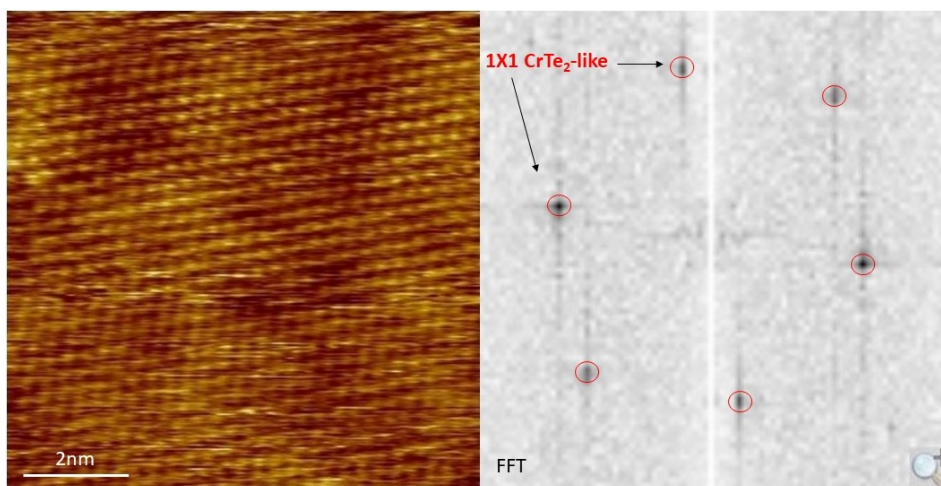
Εξετάζοντας την αριστερή εικόνα του σχήματος (3.12.) επιβεβαιώνεται η παρατήρηση πως υπάρχουν περιοχές του υποστρώματος τις οποίες το υλικό δεν κατάφερε να καλύψει και το γραφένιο είναι ακόμα εμφανές στις λήψεις του STM. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι η ανάπτυξη σε κάποιες περιοχές γίνεται σε ένα ατομικό στρώμα ενώ σε άλλες έχουν αναπτυχθεί επιπλέον στρώματα πάνω στο πρώτο. Αυτό είναι εμφανές από την χρωματική διαφορά μεταξύ περιοχών καθώς όσο πιο ανοιχτό χρώμα (κίτρινο/λευκό) έχει η εκάστοτε περιοχή τόσο ψηλότερα βρίσκεται από το υπόστρωμα γραφενίου. Μετρώντας, με το κατάλληλο εργαλείο του προγράμματος SPIP το πρώτο ατομικό στρώμα Cr_xTe_y (σχ. 3.12. κέντρο), το πάχος του καθορίζεται περίπου στα 6.8\AA . Συνεχίζοντας, εξετάζεται μια διπλανή περιοχή στην εικόνα STM (σχ. 3.12.), όπου έχουν αναπτυχθεί περισσότερα του ενός ατομικά στρώματα. Μετρώντας με το ίδιο εργαλείο βλέπουμε πως στο συγκεκριμένο σημείο έχουν δημιουργηθεί δύο ατομικά στρώματα (ξεχωρίζουν τα χαρακτηριστικά σκαλοπάτια στο δεξί τμήμα του σχήματος (3.12.)) που έχουν μέσο πάχος περίπου 6.1\AA , με το πάχος του πρώτου στρώματος να είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από αυτό του δεύτερου.

Η τιμή του πάχους ενός στρώματος CrTe_2 που προκύπτει από τον θεωρητικό υπολογισμό με τη χρήση της θεωρίας του Συναρτησιακού της Πυκνότητας (Density Functional Theory (DFT)), είναι $\approx 6\text{\AA}$ (σχ. 3.13.) [32]. Με την τιμή αυτή συμφωνούν επίσης και πειραματικές τιμές της βιβλιογραφίας [31], [33], οι οποίες είναι $\approx 6.1\text{\AA}$. Παρατηρούμε, ότι το πάχος των στρωμάτων που υπολογίζεται για το δείγμα μας μέσω των μετρήσεων STM είναι αρκετά κοντά στις παραπάνω τιμές. Το πρώτο layer βρέθηκε κατά μέσο όρο παχύτερο από τις τιμές αναφοράς ενώ το δεύτερο βρέθηκε πολύ κοντά στην τιμή 6.1\AA που αναφέρουν τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας. Συμπερασματικά, το πάχος των στρωμάτων Cr_xTe_y ταιριάζει με τα δεδομένα πάχους των στρωμάτων του CrTe_2 , άρα η συγκεκριμένη στοιχειομετρία ενδεχομένως να είναι η κυρίαρχη στο ανεπτυγμένο δείγμα.

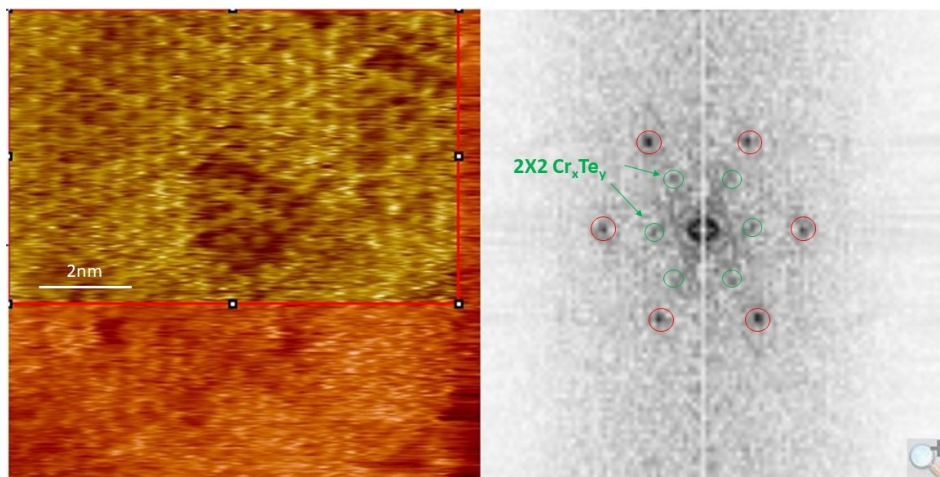


Σχήμα 3.13.: Σχηματική αναπαράσταση στρώματων $CrTe_2$ [33]. Το πάχος ενός ατομικού στρώματος που προκύπτει υπολογιστικά μέσω DFT είναι $\approx 6\text{\AA}$

Οι εικόνες υψηλής ανάλυσης (σχ. 3.14., 3.15.) του πρώτου και δεύτερου ατομικού στρώματος του υλικού βοηθούν στην καλύτερη ερμηνεία της ατομικής δομής του δείγματος. Τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων μετρήσεων STM δεν θεωρούνται ιδανικά καθώς αντιμετώπιστηκε δυσκολία λήψη εικόνας ατομικής κλίμακας κατά την εκτέλεση του πειράματος, όμως μπορούν να συμβάλουν στην εξαγωγή κάποιων χρήσιμων συμπερασμάτων για το υλικό.

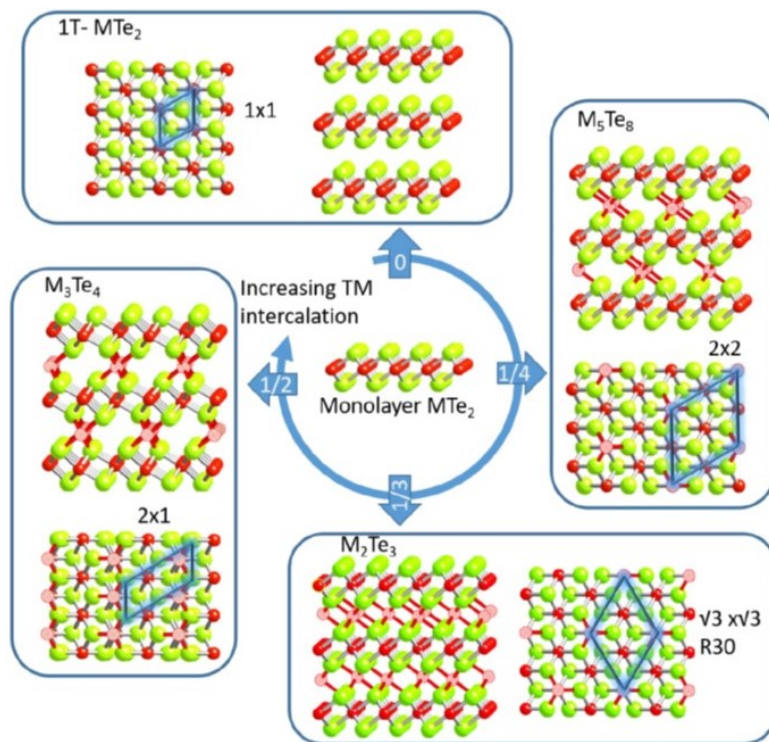


Σχήμα 3.14.: **Αριστερά:** Εικόνα STM, $10\text{nm} \times 10\text{nm}$, στην περιοχή του πρώτου ML Cr_xTe_y . **Δεξιά:** FFT επεξεργασία της αριστερής εικόνας. Με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier βλέπουμε πως στην εικόνα υψηλής ανάλυσης δεν παρατηρείται ο σχηματισμός κάποιας υπερδομής, βλέποντας μόνο την 1×1 δομή της κυψελίδας της ένωσης. Με βάση τη βιβλιογραφία [32], στην περίπτωση αυτή η στοιχειομετρία που έχουμε είναι $CrTe_2$.



Σχήμα 3.15.: **Αριστερά:** Εικόνα STM $8,4\text{nm} \times 8,4\text{nm}$ του δεύτερου στρώματος Cr_xTe_y . Η περιοχή που δεν είναι καλυμμένη με το κόκκινο φίλτρο επεξεργάζεται με FFT καθώς στην υπόλοιπη εικόνα δεν επετεύχθη καλή λήψη. **Δεξιά:** FFT επεξεργασία της αριστερής εικόνας. Παρατηρείται η δημιουργία υπερδομής (2×2) σε σχέση με την κυψελίδα του CrTe_2 . Αυτή η υπερδομή που οφείλεται στην παρεμβολή ατόμων χρωμίου μεταξύ των στρωμάτων CrTe_2 , πιθανόν σημαίνει την αλλαγή της στοιχειομετρίας στο δεύτερο στρώμα Cr_xTe_y που αναπτύσσεται.

Πλησιάζοντας τη βελόνα του STM στο πρώτο ατομικό επίπεδο (σχ.3.14.) παίρνουμε εικόνα των ατόμων του υλικού και του πλέγματος που σχηματίζουν πάνω στο υπόστρωμα γραφενίου. Η επεξεργασία της μέσω FFT επιβεβαιώνει πως η περιοχή που σαρώνει η βελόνα αποτελεί ένα ομοιογενές στρώμα από το οποίο απουσιάζει οποιαδήποτε υπερδομή ή επιπλέον περιοδικότητα. Τα spots που εμφανίζονται στο δεξί σκέλος του σχήματος 3.14. οφείλονται αποκλειστικά στο πλέγμα των ατόμων του υλικού. Εξετάζοντας το δεύτερο ατομικό στρώμα (σχ. 3.15.) συναντήσαμε δυσκολία στη λήψη καλής μέτρησης για τη συγκεκριμένη περιοχή. Η δυσκολία αυτή οφείλεται στην ευαισθησία του οργάνου σε εξωτερικούς παράγοντες που μπορεί να το επηρεάσουν κατά τη διάρκεια του πειράματος (π.χ. δονήσεις στο κτίριο) καθώς και στο ίδιο το υλικό. Η κρυσταλλική ποιότητά του ενδεχομένως να μην είναι αρκετά καλή λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας που είχε το υπόστρωμα κατά τη διαδικασία ανάπτυξης και αυτό επηρεάζει την ικανότητα του οργάνου στις μετρήσεις υψηλής ανάλυσης. Επιλέγοντας το καθαρότερο τμήμα της μέτρησης, προχωράμε στην επεξεργασία του με FFT στο δεξί σκέλος του σχήματος 3.15.. Στην επεξεργασμένη εικόνα φαίνεται η ύπαρξη μιας αμυδρής (2×2) υπερδομής, τα κυκλωμένα με πράσινο περίγραμμα spots. Η ποιότητα της εικόνας του STM δεν είναι επαρκής ώστε να επιτρέπει την εξαγωγή βέβαιων συμπερασμάτων αλλά η ύπαρξη της υπερδομής ενδεχομένως να υποδηλώνει τη διαφορετική πλεγματική δομή του δεύτερου ατομικού στρώματος Cr_xTe_y από το πρώτο.



Σχήμα 3.16.: Σχηματική αναπαράσταση της σχέσης που υπάρχει ανάμεσα στο monolayer MTe_2 (όπου M κάποιο μεταβατικό μέταλλο, Ti, V, Cr) και στις 3D στοιχειομετρικές ενώσεις του. Στην παρούσα εργασία, όπου M έχουμε Cr. Βλέπουμε πως αλλάζοντας τον αριθμό ατόμων χρωμίου που παρεμβάλλονται μεταξύ των στρωμάτων $CrTe_2$ εμφανίζονται υπερδομές στην επιφάνεια της ένωσης. Αξιοποιώντας την ανάλυση αυτή μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις μετρήσεις STM για να εξάγουμε στοιχεία για τη στοιχειομετρία των ενώσεων που έχουν αναπτυχθεί ([32]).

Η ερμηνεία των μετρήσεων STM γίνεται με τη βοήθεια μιας εκτενούς μελέτης για τα διχαλκογενίδια μεταβατικών μετάλλων και τη σύνθεση μερικών στρωμάτων από αυτά με τη μέθοδο MBE [32]. Στο σχ.(3.16.) περιγράφεται σχηματικά το χαρακτηριστικό των ενώσεων αυτών, όταν αναπτύσσονται σε περισσότερα του ενός ατομικά στρώματα, τα άτομα του μεταβατικού μετάλλου να παρεμβάλλονται μεταξύ των στρωμάτων και να δημιουργούν δεσμούς φτιάχνοντας στοιχειομετρικές ενώσεις. Το Cr_xTe_y ανήκει σε αυτή την κατηγορία των υλικών και όπως δείχνει το παραπάνω σχήμα η μόνη στοιχειομετρία στην οποία τα ατομικά στρώματα συνδέονται μεταξύ τους ασθενώς (δυνάμεις van der Waals) είναι η $CrTe_2$, ενώ όλες οι άλλες αποτελούν προϊόν παρεμβολής ατόμων χρωμίου μεταξύ των στρωμάτων $CrTe_2$. Καθώς μεταβάλλεται ο αριθμός των παρεμβαλλόμενων ατόμων χρωμίου αλλάζει και η συνολική στοιχειομετρία του υλικού. Οι κύριες στοιχειομετρίες φαίνονται στο σχ. 3.16.. Η ύπαρξη των ατόμων χρωμίου μεταξύ των ατομικών στρωμάτων διτελλουριδίου του χρωμίου οδηγεί στη δημιουργία των υπερδομών 2×2 , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ και 2×1 σε σχέση με την 1×1 θεμελιώδη κυψελίδα. Οι υπερδομές αυτές είναι εμφανείς στην επιφάνεια του στρώματος και μπορούν να μετρηθούν σε μετρήσεις χαρακτηρισμού όπως STM και RHEED.

Η απουσία κάποιας υπερδομής στις εικόνες που λήφθηκαν με STM για το πρώτο ατομικό στρώμα αποτελούν μία ένδειξη πως έχει αναπτυχθεί 1ML $CrTe_2$. Το πάχος του στρώματος που μετρήθηκε παραπάνω και βρέθηκε κοντά στο πάχος της συγκεκριμένης στοιχειομετρίας

οδηγεί στο συμπέρασμα πως το πρώτο ατομικό στρώμα υλικού που αναπτύσσεται στο γραφένιο είναι $CrTe_2$. Εξετάζοντας το δεύτερο ατομικό στρώμα που αναπτύσσεται και την υπερδομή 2×2 που παρουσιάζει, βλέπουμε πως ταιριάζει με τη στοιχειομετρία Cr_5Te_8 (σχ.3.16). Όταν η στοιχειομετρική ένωση είναι Cr_5Te_8 τότε η αναλογία Cr/Te είναι πολύ κοντινή στο $1/2$ της στοιχειομετρίας του $CrTe_2$. Η εικόνα στον ευθύ χώρο, για το δεύτερο ατομικό στρώμα (σχ. 3.15. αριστερά) επιβεβαιώνει ότι ο διπλασιασμός 2×2 είναι πραγματικός και δεν υπάρχουν περιστραμμένες περιοχές 2×1 περιοδικότητας που θα μπορούσαν να δώσουν την ίδια συνολική 2×2 εικόνα στο FFT. Εξετάζοντας το πάχος του δεύτερου ατομικού στρώματος αλλά βλέποντας και το συνολικό πάχος των δύο στρωμάτων που είναι περίπου 12\AA βλέπουμε ότι δεν διαφέρει σημαντικά από το πάχος δύο ατομικών στρωμάτων $CrTe_2$. Εάν μεταξύ πρώτου και δεύτερου στρώματος είχαν παρεμβληθεί άτομα Cr ώστε να αλλάξουμε τη στοιχειομετρία τότε αυτό θα έπρεπε να συνοδεύεται και από μια σχετική άνοδο του πάχους των στρωμάτων. Συμπεραίνουμε επομένως ότι δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο το δεύτερο ατομικό στρώμα να είναι και αυτό $CrTe_2$ παρά την ύπαρξη της υπερδομής σε αυτό. Δεν υπάρχουν ενδείξεις $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30$ που να υποδηλώνουν την ύπαρξη στοιχειομετρίας Cr_2Te_3 όπως και 2×1 για την στοιχειομετρία Cr_3Te_4 . Η απουσία της στοιχειομετρίας Cr_3Te_4 επιβεβαιώθηκε και σε μελλοντικές πειραματικές μετρήσεις XRD που δεν αναφέρονται στην παρούσα εργασία. Οι μετρήσεις STM έχουν αρκετά τοπικό χαρακτήρα καθώς αφορούν μια πολύ μικρή περιοχή της επιφάνειας του δείγματος. Τα δεδομένα του πειράματος δεν επαρκούν ώστε να δοθεί σαφής απάντηση στη στοιχειομετρία του δεύτερου στρώματος και θα πρέπει να γίνουν επιπλέον μελέτες για την ανάπτυξη Cr_xTe_y πάνω σε υπόστρωμα γραφενίου.

3.3.2 Ανάπτυξη Cr_xTe_y σε $InAs$

Το $InAs$ επιλέχθηκε ως εναλλακτικό υπόστρωμα ανάπτυξης δοκιμίων Cr_xTe_y . Έγινε επιταξία δειγμάτων σε ένα εύρος θερμοκρασιών υποστρώματος, $225 - 490^\circ C$ ώστε να δοθεί καλύτερη εικόνα για τις συνθήκες ανάπτυξης. Τα δείγματα που αναφέρονται στην παρούσα εργασία, στα οποία πραγματοποιήθηκαν και μαγνητικές μετρήσεις, έχουν αναπτυχθεί σε χαμηλή θερμοκρασία υποστρώματος $225^\circ C$, όπως και στο δείγμα σε γραφένιο. Η επιλογή δειγμάτων ανεπτυγμένων σε χαμηλότερη θερμοκρασία γίνεται καθώς σε εκείνα θεωρείται πιθανόν να κυριαρχεί η φάση $CrTe_2$. Οι υψηλές θερμοκρασίες ανάπτυξης, αυξάνουν την κινητική ενέργεια των ατόμων και άρα ενδεχομένως να βοηθούν στην παρεμβολή του χρωμίου ανάμεσα στα στρώματα $CrTe_2$ και επομένως να οδηγούν σε άλλες στοιχειομετρίες.

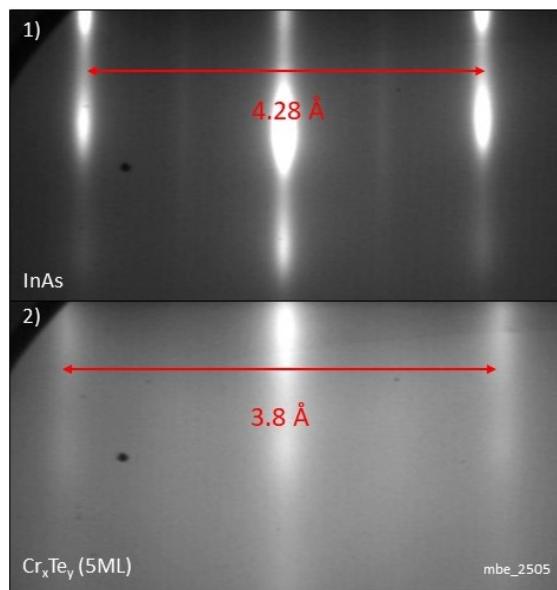
Ο αριθμός των στρωμάτων που αναπτύχθηκαν σε κάθε δείγμα διαφέρει με σκοπό να υπάρξει συσχέτιση της δομής των δειγμάτων καθώς και των μαγνητικών τους ιδιοτήτων με τον αριθμό των στρωμάτων. Η ανάπτυξη περισσότερων ατομικών στρωμάτων γίνεται σταδιακά. Πιο συγκεκριμένα, μετά την ανάπτυξη ενός ατομικού στρώματος ($\sim 27\text{sec}$) το δείγμα καλύπτεται ώστε να καθοριστούν οι νέοι οι ρυθμοί των υλικών. Όταν αυτό γίνει, αποσύρουμε το κάλυμμα και συνεχίζεται η ανάπτυξη ενός ακόμα ατομικού στρώματος. Με τη συγκεκριμένη διαδικασία επιτυγχάνεται ελεγχόμενη ανάπτυξη υλικού με στόχο την καλύτερη κρυσταλλική ποιότητα καθώς και την αποφυγή παρεμβολής ατόμων Cr μεταξύ των στρωμάτων. Τα πειραματικά δοκίμια που αναπτύχθηκαν και εξετάζονται στη διπλωματική εργασία αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα 3.1.

| Λίστα Πειραματικών Δοκιμών | | | |
|----------------------------|----------------------|----------|-----------------------------|
| Δείγμα | Υπόστρωμα | Στρώματα | Θερμοκρασία [$^{\circ}C$] |
| mbe_2446 | <i>Si/InAs</i> (111) | 10ML | 225 |
| mbe_2453 | <i>SiC/graphene</i> | 1ML | 225 |
| mbe_2505 | <i>Si/InAs</i> (111) | 5ML | 225 |
| mbe_2506 | <i>Si/InAs</i> (111) | 3ML | 255 |

Πίνακας 3.1: Πειραματικά δοκίμια

Με το τέλος της διαδικασίας ανάπτυξης κάθε δείγματος γίνεται *in – situ* έλεγχος της επιφάνειας με το όργανο RHEED. Οι γραμμές που εμφανίζονται στην οθόνη είναι χαρακτηριστικές της κρυσταλλικής ποιότητας της επιφάνειας. Με την ικανότητα περιστροφής της βάσης που βρίσκεται πάνω το δείγμα μελετώνται και οι 2 κατευθύνσεις ανάπτυξης πάνω στην επιφάνεια. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα λήψης εικόνων της ανεπτυγμένης επιφάνειας που μπορούν να συγκριθούν με λήψεις που είχαν πραγματοποιηθεί από την επιφάνεια του υποστρώματος. Με αυτή τη μέθοδο και βασιζόμενοι στη γνωστή πλεγματική σταθερά του υποστρώματος μπορούμε μετρώντας τις αποστάσεις των γραμμών στον αντίστροφο χώρο να υπολογίσουμε την πλεγματική σταθερά του υλικού. Έτσι, αντιστοιχίζοντας τις αποστάσεις υποστρώματος και δείγματος υπολογίζουμε ένα χαρακτηριστικό μέγεθος για το ανεπτυγμένο υλικό.

Η εικόνα RHEED που λήφθηκε για όλα τα δείγματα ήταν ικανοποιητική. Η κρυσταλλική ανάπτυξη του υλικού έγινε επιτυχώς σε όλα και κανένα δεν εμφανίζει έντονη παρουσία spots που παραπέμπουν στην ύπαρξη τρισδιάστατων δομών. Επιπλέον, καθώς δεν εμφανίζονται γραμμές που να αντιστοιχούν στο υπόστρωμα θεωρούμε πως η επικάλυψη είναι πλήρης για όλα τα δείγματα. Στο σχ. 3.17. φαίνονται οι εικόνες RHEED της πλεγματικής κατεύθυνσης **a**, για το δοκίμιο mbe_2505(5ML) και το υπόστρωμα *InAs* πάνω στο οποίο αναπτύχθηκε. Αξιοποιώντας τη δυνατότητα να υπολογίσουμε την πλεγματική σταθερά, γνωρίζοντας εκείνη του υποστρώματος *InAs* στην κατεύθυνση **a** που είναι 4, 28Å, βρίσκουμε για το ανεπτυγμένο υλικό Cr_xTe_y , τιμή 3, 8Å.



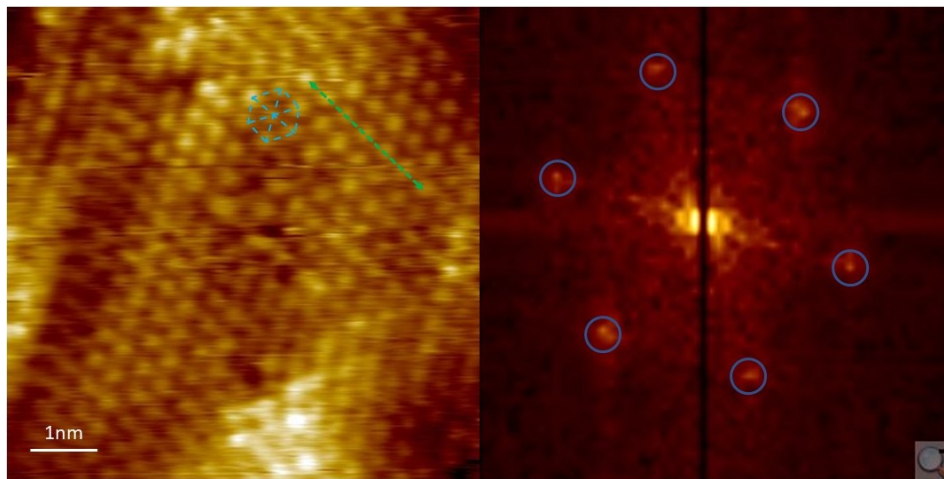
Σχήμα 3.17.: Εικόνες RHEED **Πάνω**: Το υπόστρωμα *InAs* κατά την κρυσταλλική κατεύθυνση **a**. Στο σχήμα σημειώνεται η σταθερά πλέγματος ίση με 4, 28Å. **Κάτω**: Ανεπτυγμένο υλικό Cr_xTe_y στην ίδια κρυσταλλική κατεύθυνση. Αντιστοιχίζοντας την απόσταση των γραμμών στον αντίστροφο χώρο με αυτή του *InAs* υπολογίζουμε την πλεγματική σταθερά περίπου 3, 8Å.

Το παραπάνω σχήμα αποτελεί μια χαρακτηριστική μέτρηση του συνόλου των δειγμάτων όπου φαίνεται πως η κρυσταλλική ποιότητα είναι ικανοποιητική και οι γραμμές αρκετά εμφανείς για να υπολογιστεί η κρυσταλλική σταθερά. Η τιμή που υπολογίστηκε είναι πολύ κοντά στην τιμή που αναφέρεται στην πειραματική βιβλιογραφία για την εξαγωνική δομή $1T-CrTe_2$ που είναι 3, 81Å [31] [33]. Θεωρητικές αναφορές αναφέρουν πως η τιμή είναι 3, 79Å που επίσης έχει ελάχιστη απόκλιση από το αποτέλεσμα μας [34]. Επιπλέον, στις εικόνες που ελήφθησαν για αυτό και άλλα δείγματα δεν είναι διακριτή κάποια από τις υπερδομές που αναφέρθηκαν παραπάνω και αντιστοιχούν σε διαφορετικές φάσεις της στοιχειομετρικής ένωσης. Επομένως, οι μετρήσεις RHEED αποτελούν μια πρώτη ένδειξη πως είναι πιθανό η στοιχειομετρία των δειγμάτων που αναπτύχθηκαν σε υπόστρωμα *InAs* στους 225°C να είναι $CrTe_2$.

Στη συνέχεια, θα αναφερθούμε σε κάποιες από τις μετρήσεις STM που έγιναν στα ανεπτυγμένα δοκίμια. Οι εικόνες αυτές αξιοποιούνται για να ελεγχθεί η κρυσταλλική δομή της επιφάνειας των δειγμάτων και να δοθούν επιπλέον στοιχεία για τη στοιχειομετρία τους. Αρχικά, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι μετρήσεις STM σε δείγματα ανεπτυγμένα σε υπόστρωμα *InAs* έχουν σημαντικά καλύτερη επικάλυψη από εκείνη στο υπόστρωμα γραφενίου. Η παρατήρηση αυτή γίνεται και σε δείγματα ανεπτυγμένα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες στα οποία δεν θα αναφερθούμε εκτενώς στην παρούσα εργασία. Η παρατήρηση αυτή πιθανώς να οφείλεται στους ακόρεστους δεσμούς που έχει το *InAs* στην επιφάνεια του. Η ύπαρξη των δεσμών αυτών βοηθάει το Cr_xTe_y που αναπτύσσεται στην επιφάνεια να είναι ισχυρότερα συνδεδεμένο με το υπόστρωμα. Έτσι, σε αντίθεση με το γραφένιο που δεν έχει καθόλου ακόρεστους δεσμούς στην επιφάνεια του, το Cr_xTe_y έχει καλύτερη επικάλυψη στην επιφάνεια του *InAs* καθώς είναι ενεργειακά προτιμότερο να αναπτυχθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος από το να δημιουργήσει 3D δομές όπως αυτές που εμφανίζονται στο γραφένιο.

Συμπεραίνουμε ότι για το Cr_xTe_y πιθανώς να είναι προτιμότερο η ανάπτυξη των δειγμάτων να γίνεται σε bulk υποστρώματα αντί για 2D ώστε να έχουμε καλύτερης ποιότητας δείγματα χωρίς 3D δομές και παρεμβολή ατόμων χρωμίου μεταξύ των στρωμάτων $CrTe_2$ τα οποία αλλάζουν την επιθυμητή στοιχειομετρία.

Στο σχήμα 3.18. παρουσιάζεται μια χαρακτηριστική μέτρηση STM ενός εκ των δειγμάτων, πάχους 5ML. Η εικόνα είναι σε υψηλή ανάλυση καθώς έγινε προσπάθεια για την αποτύπωση του ατομικού πλέγματος. Η λήψη στη συγκεκριμένη περιοχή είναι ικανοποιητική καθώς στο μεγαλύτερο τμήμα της εικόνας είναι εμφανές το κρυσταλλικό πλέγμα που σχηματίζουν τα άτομα χρωμίου και τελλουρίου. Μελετώντας προσεκτικά, μπορούμε να διακρίνουμε το εξαγωνικό πλέγμα που επισημαίνεται με γαλάζιες διακεκομμένες γραμμές. Επιπλέον, η εικόνα έχει την απαραίτητη ποιότητα ώστε να μπορέσει να μετρηθεί η πλεγματική σταθερά του υλικού. Μετρώντας κατά μήκος της πράσινης διακεκομμένης γραμμής που καλύπτει 6 πλεγματικές σταθερές, υπολογίζουμε τιμή 3.9\AA για τη σταθερά. Η τιμή αυτή είναι αρκετά κοντά στην τιμή που υπολογίστηκε σε άλλο δείγμα μέσω εικόνων RHEED καθώς και με τις τιμές της βιβλιογραφίας που αναφέρθηκαν.



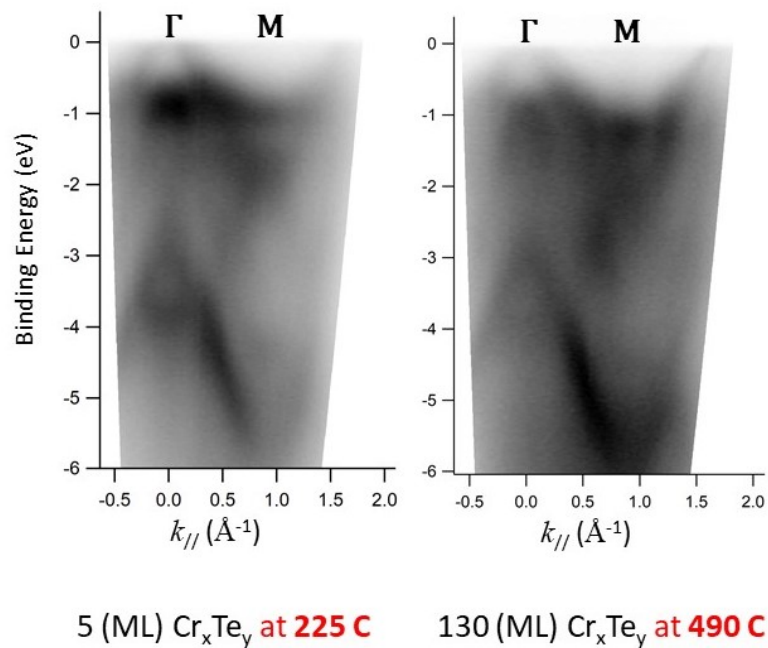
Σχήμα 3.18.: Εικόνα STM διαστάσεων $7,2\text{nm} \times 7,2\text{nm}$ του δείγματος mbe_2449 πάχους 5ML. **Αριστερα:** Το ατομικό πλέγμα του υλικού με εμφανή εξαγωνική δομή που σημειώνεται με ένα μπλε εξάγωνο (διακεκομμένες γραμμές) **Δεξιά:** Επεξεργασία FFT της αριστερής εικόνας, όπου με μπλε κύκλους σημειώνονται τα spot που προκύπτουν από την θεμελιώδη κυψελίδα του υλικού. Δεν είναι διακριτή κάποια υπερδομή πέραν της 1×1 κυψελίδας. Η συγκεκριμένη μέτρηση STM έγινε αφού αναπτύχθηκαν στο δείγμα 5 ατομικά στρώματα υλικού. Στην συνέχεια συνεχίστηκε η επιταξία υλικού ώστε το δοκίμιο να φτάσει στο τελικό πάχος των 10ML.

Εξετάζοντας την επεξεργασμένη με FFT εικόνα, βλέπουμε πως δεν εμφανίζεται κάποια από τις συνηθισμένες υπερδομές πέραν της 1×1 κυψελίδας του υλικού. Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με τις εικόνες RHEED για το συγκεκριμένο δείγμα στις οποίες απουσιάζει οποιαδήποτε υπερδομή. Συνδυάζοντας την παρατήρηση αυτή με την τιμή της πλεγματικής σταθεράς συμπεραίνουμε πως η επικρατέστερη στοιχειομετρία για το δείγμα μας είναι η $CrTe_2$. Η μικρή απόκλιση της τιμής της πλεγματικής σταθεράς από την τιμή που υπολογίστηκε για το δείγμα mbe_2505 ενδεχομένως να οφείλεται στη διαφορετική μέθοδο υπολογισμού καθώς η ακρίβεια μέτρησης πάνω στην εικόνα του STM είναι μικρότερη από εκείνη στο RHEED.

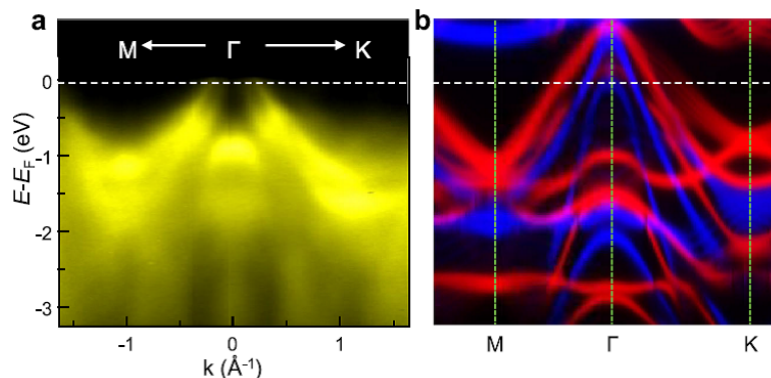
Ολοκληρώνοντας τη διαδικασία χαρακτηρισμού των δειγμάτων παρουσιάζονται με-

τρήσεις ARPES για δύο διαφορετικά δείγματα (σχ.3.19.). Οι συγκεκριμένες μετρήσεις επιλέχθηκαν ώστε να υπάρξει σύγκριση μεταξύ δοκιμίων που αναπτύχθηκαν με πολύ διαφορετικές συνθήκες. Η μέτρηση στο αριστερό σκέλος του σχήματος 3.19. προέρχεται από δοκίμιο πάχους 5(ML) που αναπτύχθηκε με θερμοκρασία υποστρώματος $225^{\circ}C$. Το δεξί σκέλος του ίδιου σχήματος προέρχεται από μέτρηση δείγματος πάχους 130(ML) ανεπτυγμένο στους $490^{\circ}C$. Η μεγάλη διαφορά μεταξύ των δύο δειγμάτων μας επιτρέπει να βγάλουμε, μέσω της σύγκρισης των μετρήσεων ARPES, συμπεράσματα για την επιρροή των συνθηκών ανάπτυξης στα τελικά δείγματα.

Η δομή των ενεργειακών ζωνών κάτω από την ενέργεια Fermi που φαίνεται στο σχ. 3.19. είναι αρκετά όμοια για τα δύο διαφορετικά δείγματα. Το παχύτερο δείγμα (δεξιά) παρουσιάζει πιο έντονες και πλατύτερες τις ενεργειακές ζώνες και αυτό πιθανώς οφείλεται στο μεγάλο πάχος του (130 (ML) ή $\approx 78nm$). Ο αριθμός των ατομικών στρωμάτων ενισχύει το σήμα στις μετρήσεις ARPES. Το λεπτότερο δείγμα δεν παρουσιάζει τόσο έντονες τις ενεργειακές ζώνες αλλά η δομή τους είναι σχεδόν ίδια με το άλλο. Η δομή των ενεργειακών ζωνών για ένα υλικό καθορίζεται από την κρυσταλλική δομή και τη στοιχειομετρία του. Επομένως, εάν τα δύο υλικά είχαν διαφορετική στοιχειομετρία και άρα διαφορές στο κρυσταλλικό πλέγμα (περισσότερα άτομα Cr να παρεμβάλλονται μεταξύ των ατομικών στρωμάτων) αυτό θα προκαλούσε μεταβολές και στη δομή των ενεργειακών ζωνών. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις ARPES και η ομοιότητα που παρουσιάζουν οδηγούν στο συμπέρασμα πως η στοιχειομετρία των ενώσεων Cr_xTe_y που αναπτύχθηκαν είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασία ανάπτυξης αλλά και του πάχους (τουλάχιστον όσον αφορά δείγματα παχύτερα από 1(ML)). Συγκρίνοντας τη μορφολογία των ζωνών με πειραματικές και θεωρητικές τιμές της βιβλιογραφίας (σχ. 3.20.) [31] για $CrTe_2$ ανεπτυγμένο με την μέθοδο MBE παρατηρούμε πως υπάρχει αρκετά μεγάλη ομοιότητα στη δομή των ζωνών. Επομένως, η επικρατέστερη στοιχειομετρία για τα δείγματα μας με βάση τις μετρήσεις ARPES είναι η $CrTe_2$.



Σχήμα 3.19.: Εικόνα ARPES, μεταξύ των σημείων Γ και M του αντιστρόφου χώρου, δύο διαφορετικών δοκιμίων Cr_xTe_y . **Αριστερά:** Το δείγμα πάχους 5 (ML) που αναπτύχθηκε σε θερμοκρασία $225^\circ C$. **Δεξιά:** Δείγμα πάχους 130 (ML) που αναπτύχθηκε σε θερμοκρασία $490^\circ C$. Οι δύο μετρήσεις δείχνουν τη δομή των ενεργειακών ζωνών αρκετά όμοια παρά την εντελώς διαφορετική διαδικασία ανάπτυξης.



Σχήμα 3.20.: **Αριστερά:** Δομή των ενεργειακών ζωνών $CrTe_2$ στην κατεύθυνση υψηλής συμμετρίας $M-\Gamma-K$ υπολογισμένη από πρώτες αρχές. **Δεξιά:** Πειραματική εικόνα της δομής των ενεργειακών ζωνών στην ίδια κατεύθυνση για δείγμα 7ML $CrTe_2$ ανεπτυγμένο επιταξιακά. [31]

Ανακεφαλαιώνοντας, η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων χωρίζεται σε δύο επιμέρους διαδικασίες που έχουν ως στόχο την παρασκευή κατάλληλων δοκιμίων Cr_xTe_y για τη μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων τους. Το πρώτο σκέλος αποτελεί η διαδικασία προετοιμασίας των υποστρωμάτων πριν την επιταξία υλικού πάνω σε αυτά. Τα υποστρώματα καθαρίζονται με τη χρήση διάφορων τεχνικών (annealing, sputtering) και με τη βοήθεια των οργάνων που είναι προσαρμοσμένα στον κεντρικό θάλαμο MBE γίνεται ο χαρακτηρισμός τους ώστε να κριθούν κατάλληλα για το επόμενο στάδιο της ανάπτυξης. Στην παρούσα διπλωμα-

τική εργασία χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα μονοστρωματικού γραφενίου και $InAs$ για την ανάπτυξη των δειγμάτων Cr_xTe_y . Ακολουθώντας τις απαραίτητες διαδικασίες όλα τα υποστρώματα κρίθηκαν κατάλληλα για ανάπτυξη και το πείραμα συνεχίστηκε με τη δεύτερη φάση της μοριακής επιταξίας του υλικού σε αυτά.

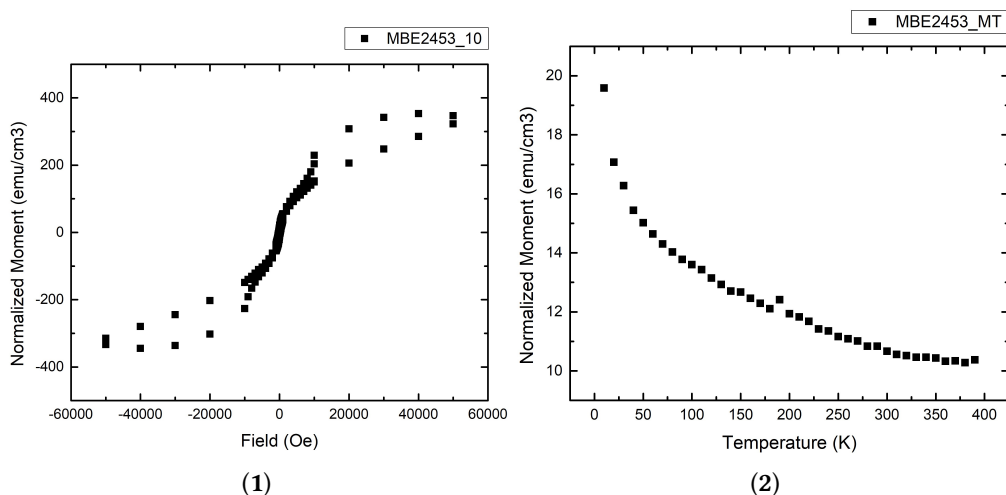
Προχωρώντας στη δεύτερη φάση της ανάπτυξης των δειγμάτων, καθορίζονται οι συνθήκες της επιταξίας (ρυθμοί υλικών και θερμοκρασία υποστρώματος) και ξεκινά η ανάπτυξη των δοκιμίων. Με την ολοκλήρωση του κάθε δείγματος, όταν αυτό φτάσει τον επιθυμητό αριθμό ατομικών στρωμάτων, ακολουθεί ο έλεγχος της επιφάνειας με την χρήση οργάνου RHEED. Στη συνέχεια, σε κάποια από αυτά γίνονται και μετρήσεις STM και ARPES ώστε να υπάρξει ολοκληρωμένη εικόνα για τη δομή τους. Η πλεγματική σταθερά των δειγμάτων της συγκεκριμένης εργασίας υπολογίστηκε μέσω των εικόνων RHEED $\approx 3.8(\text{\AA})$ και συγκρίνοντας αυτή την τιμή με πειραματικές και θεωρητικές τιμές της βιβλιογραφίας βλέπουμε πως είναι αρκετά κοντινή με αυτή της πλεγματικής σταθεράς a της στοιχειομετρίας $CrTe_2$. Στην πλειοψηφία των εικόνων STM τα αποτελέσματα ταιριάζουν με την παραπάνω στοιχειομετρία αλλά κρίνεται σημαντική η παρατήρηση στο δεύτερο ατομικό στρώμα του δοκιμίου mbe_2453 μιας (2×2) υπερδομής που είναι χαρακτηριστικό διαφορετικής στοιχειομετρίας της ένωσης Cr_xTe_y . Μετρώντας το πάχος των ατομικών στρωμάτων υπολογίζουμε μια μέση τιμή $\approx 6\text{\AA}$ η οποία ταιριάζει αρκετά με τα δεδομένα που δίνονται από τη βιβλιογραφία για $CrTe_2$. Οι παραπάνω παρατηρήσεις προκύπτουν συνδυάζοντας δείγματα που έχουν αναπτυχθεί και στα δύο υποστρώματα, επομένως δείχνουν πως η επιλογή υποστρώματος ενδεχομένως να μην επηρεάζει τη στοιχειομετρία της ανεπτυγμένης ένωσης. Ωστόσο, μεταξύ των υποστρωμάτων παρατηρήθηκαν διαφορές στην επικάλυψη του υλικού. Στο γραφένιο υπήρχε έντονη τάση το υλικό να μην απλώνεται σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος αλλά να δημιουργεί νησίδες στις οποίες αναπτύσσονταν περισσότερα του ενός ατομικά στρώματα αφήνοντας κενά γύρω τους ή υπήρχε μεγάλη συσσώρευση υλικού στα steps που παρουσιάζει το υπόστρωμα του γραφενίου όπου η ποιότητα της επιφάνειας δεν είναι τόσο καλή όσο σε πιο λεία σημεία. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε στα δείγματα του υποστρώματος SiC όπου η ανάπτυξη ήταν πιο ομοιόμορφη. Τέλος, η σύγκριση των μετρήσεων ARPES για δείγματα με διαφορετικές συνθήκες ανάπτυξης έδειξε μεγάλη ομοιότητα στη δομή των ενεργειακών ζωνών. Το γεγονός αυτό οδηγεί πιθανώς στο συμπέρασμα πως η στοιχειομετρία του υλικού να είναι ανεξάρτητη από την διαδικασία ανάπτυξης που ακολουθείται. Εξετάζοντας τη δομή των ζωνών και συγκρίνοντάς την με θεωρητικές και πειραματικές τιμές βλέπουμε πως ενδεχομένως έχουμε $CrTe_2$ λόγω της ομοιότητας των μετρήσεων με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας.

Η επικρατέστερη στοιχειομετρία για τα δείγματά μας είναι η $CrTe_2$ λαμβάνοντας υπόψιν το σύνολο των μετρήσεων χαρακτηρισμού. Παρ'όλα αυτά δεν μπορούμε να καταλήξουμε σε κάποιο συμπέρασμα με βεβαιότητα καθώς οι διαφορές που παρουσιάζουν οι στοιχειομετρίες του υλικού Cr_xTe_y μεταξύ τους μπορεί σε κάποιες από τις μετρήσεις να μην είναι τόσο εμφανείς και να οδηγήσουν έτσι σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Επιπλέον, σε κάποιες από τις μετρήσεις χαρακτηρισμού, όπως για παράδειγμα σε λήψεις STM υψηλής ανάλυσης, συναντήσαμε δυσκολίες που οδήγησαν σε μη ιδανικά τελικά αποτελέσματα, γεγονός που προσέδωσε αμφιβολίες στην ορθότητα των τελικών συμπερασμάτων. Οι μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων που μελετώνται εκτενώς στο κεφάλαιο που ακολουθεί, συμβάλλουν συμπληρωματικά στον χαρακτηρισμό τους.

Μαγνητικές μετρήσεις

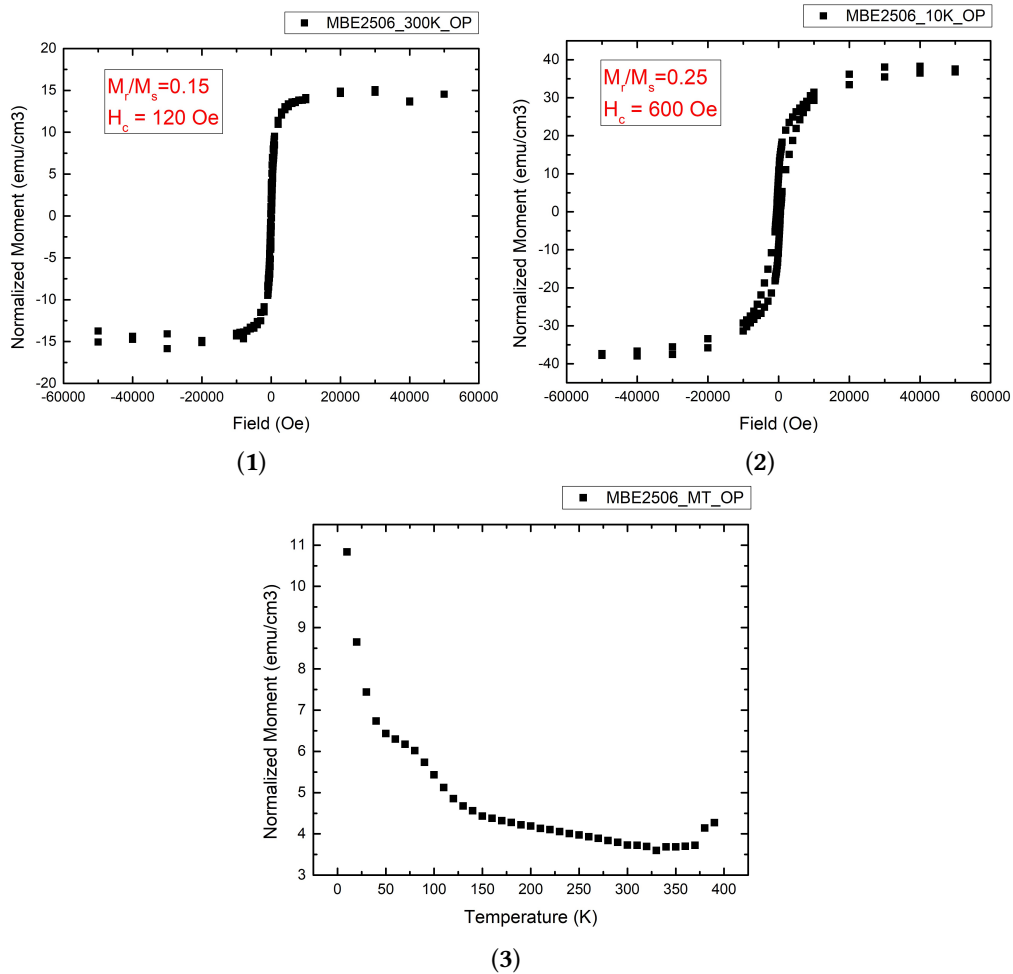
Ολοκληρώνοντας την ανάπτυξη και τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων Cr_xTe_y στο εργαστήριο Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών, τα δοκίμια σφραγίζονται προσεκτικά σε κενό ώστε να είναι προστατευμένα κατά την μεταφορά τους στο εργαστήριο όπου θα πραγματοποιηθούν οι μαγνητικές μετρήσεις. Τα δείγματα αποστέλλονται στο εργαστήριο του ιδρύματος CNRS στην Γαλλία όπου και πραγματοποιούνται οι μετρήσεις με τη χρήση μαγνητομέτρου SQUID (superconducting quantum interference device). Η ευαισθησία του SQUID είναι πολύ μεγάλη ακόμα και για αρκετά ασθενή μαγνητικά πεδία της τάξης των $5 \times 10^{-18} T$ και έτσι είναι κατάλληλο για μετρήσεις σε πολύ λεπτά υλικά όπου τα πεδία που θα προκύψουν αναμένονται ασθενή και δύσκολο να ανιχνευτούν με άλλες μεθόδους. Στόχος των μετρήσεων είναι να ερευνηθεί η ύπαρξη σιδηρομαγνητικής φάσης στα δείγματα και κατ'επέκταση η πιθανή επιβίωση της μέχρι και την θερμοκρασία δωματίου. Για τον σκοπό αυτό, έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ώστε να μελετηθεί ο χαρακτηριστικό βρόγχος υστέρησης των δειγμάτων καθώς και μετρήσεις της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας ώστε να προσδιοριστεί η κρίσιμη θερμοκρασία που πιθανώς να εμφανίζουν. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μία επιπλέον μέτρηση για ένα δείγμα αλλάζοντας την φορά του μαγνητικού πεδίου από κάθετη στην επιφάνεια σε παράλληλη, ώστε να ελεγχθεί ποια από τις δύο κατευθύνσεις είναι η ευνοϊκή (easy axis) για την μαγνήτιση του υλικού. Η παρουσίαση των μετρήσεων που ακολουθεί γίνεται από το λεπτότερο (1ML) προς το παχύτερο (10ML) δείγμα. Η εξάρτηση των μαγνητικών ιδιοτήτων του υλικού από τον αριθμό των ανεπτυγμένων στρωμάτων φαίνεται να είναι σημαντική, στοιχείο που πρέπει να ληφθεί υπόψη για μελλοντικές μελέτες και εφαρμογές σε παρόμοια δοκίμια.

Ξεκινώντας από το δείγμα το οποίο αναπτύχθηκε σε υπόστρωμα γραφενίου (σχ. 4.1.) παρατηρούμε πως δεν παρουσιάζει σιδηρομαγνητική φάση στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, η εικόνα της καμπύλης μαγνήτισης-πεδίου (σχ. 4.1.1) προσομοιάζει εκείνη ενός παραμαγνητικού υλικού καθώς απουσιάζει ο βρόγχος υστέρησης που δηλώνει την αλλαγή φάσης. Η μέτρηση έγινε σε θερμοκρασία 10K, πολύ χαμηλότερα δηλαδή από την θερμοκρασία δωματίου, όπου ιδανικά θα επιθυμούσαμε να επιβιώσει η σιδηρομαγνητική φάση του υλικού. Την απουσία σιδηρομαγνητισμού στο ανεπτυγμένο δείγμα επιβεβαιώνει η μέτρηση της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας (σχ. 4.1.2) όπου η συμπεριφορά είναι επίσης παραμαγνητική καθώς δεν παρουσιάζει κάποιο σημείο αλλαγής της κυρτότητας που χαρακτηρίζει τα σιδηρομαγνητικά συστήματα. Επομένως, το συγκεκριμένο δείγμα δεν παρουσιάζει κάποια κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης T_c .



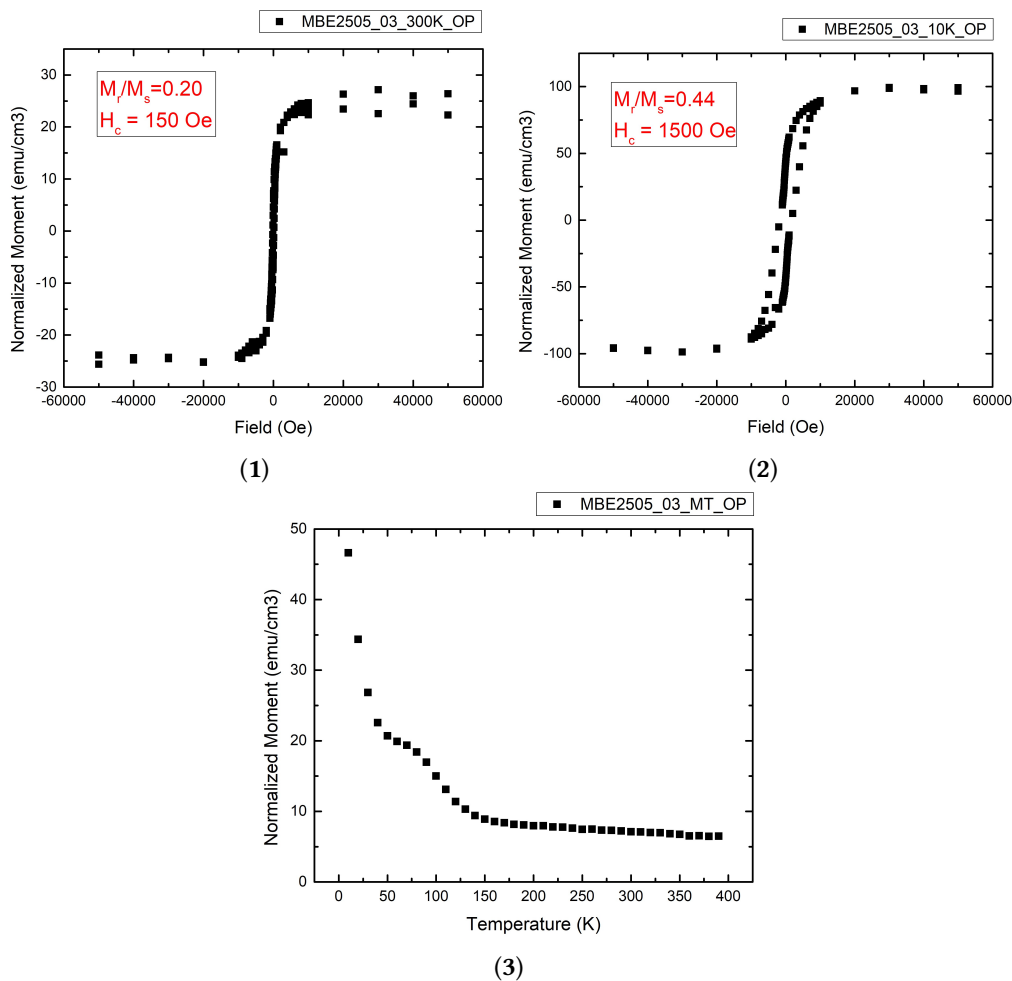
Σχήμα 4.1.: Μαγνητικές μετρήσεις του δείγματος mbe_2453, πάχους 1(ML). (1) Η καμπύλη της μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (out-of-plane) σε θερμοκρασία 10K. Για το συγκεκριμένο δείγμα δεν παρατηρείται βρόγχος υστέρησης και επομένως δεν έχουμε σιδηρομαγνητική φάση για θερμοκρασίες μέχρι 10K. (2) Η καμπύλη της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπου δεν παρατηρείται κρίσιμη θερμοκρασία για την οποία γίνεται μετάβαση σε σιδηρομαγνητική φάση για το συγκεκριμένο δείγμα.

Συνεχίζοντας, εξετάζουμε το δείγμα πάχους 3(ML) (σχ. 4.2.) στο οποίο η μαγνήτιση συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου μετρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (300K) και σε θερμοκρασία 10K. Στην μέτρηση που έγινε σε θερμοκρασία δωματίου δεν παρατηρείται βρόγχος υστέρησης ενώ στους 10K εμφανίζεται ένας πολύ ασθενής, σχεδόν αμελητέος, βρόγχος με μικρό συνεκτικό πεδίο (H_c) = 600Oe. Ο λόγος της παραμένουσας μαγνήτισης (M_r) προς την μαγνήτιση κόρου (M_s) είναι $M_r/M_s = 0,25$ για τον βρόγχο των 10K που δείχνει πως η μετάβαση δεν είναι αρκετά απότομη. Ο βρόγχος υστέρησης προσομοιάζει του βρόγχου ενός ασθενούς, μαλακού, μαγνητικού υλικού. Εξετάζοντας την καμπύλη της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας βλέπουμε πως υπάρχει μια πολύ μικρή μεταβολή της κυρτότητας σε θερμοκρασία περίπου 90K η οποία όμως δεν είναι σημαντική ώστε να δηλώσει την ύπαρξη σιδηρομαγνητικής φάσης. Οι μαγνητικές μετρήσεις του δείγματος (mbe_2506) δεν είναι ικανοποιητικές καθώς η σιδηρομαγνητική φάση είναι πολύ ασθενική ακόμα και για θερμοκρασίες ιδιαίτερα χαμηλές. Η εικόνα των μαγνητικών μετρήσεων για το συγκεκριμένο δοκίμιο καθιστά ιδιαίτερος δυσχερή κάποια αξιοποίηση του για επιπλέον πειράματα ή εφαρμογές στον τομέα των spintronics.



Σχήμα 4.2.: Μαγνητικές μετρήσεις του δείγμα mbe_2506, πάχους 3(ML). (1),(2) Οι καμπύλες της μαγνήτιση συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (out-of-plane) σε θερμοκρασία 300K και 10K αντίστοιχα. Για το συγκεκριμένο δείγμα παρατηρείται ένας πολύ ασθενικός βρόγχος υστέρησης σε θερμοκρασία 10K με συνεκτικό πεδίο $H_c = 600Oe$. (3) Η καμπύλη της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρείται μια πολύ ασθενής αύξηση που ξεκινάει σε θερμοκρασία μικρότερη των 100K.

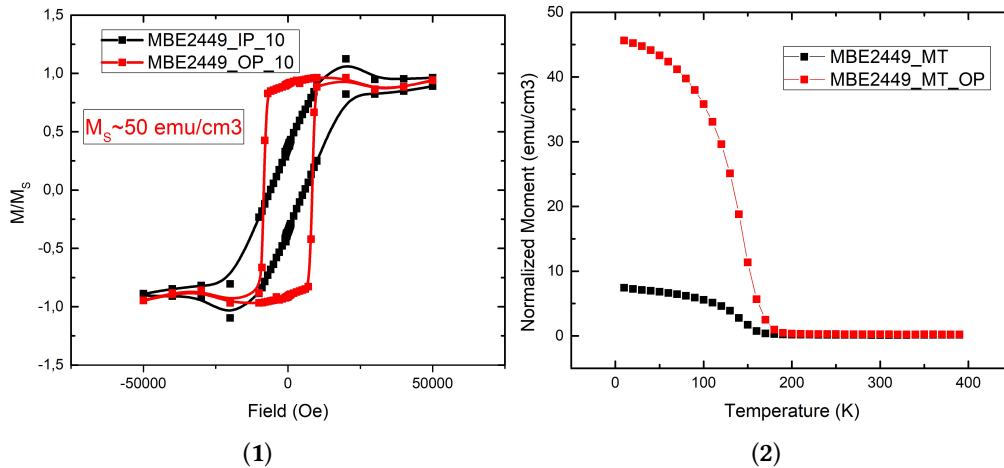
Στο σχήμα 4.3. παρουσιάζονται οι μαγνητικές μετρήσεις για το δείγμα mbe_2505 πάχους 5(ML). Το δοκίμιο υποβλήθηκε στις ίδιες ακριβώς μετρήσεις με το mbe_2006 για χαμηλή και υψηλή θερμοκρασία καθώς και επίσης στην χάραξη της καμπύλης μαγνήτισης σε σχέση με την θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα είναι ελαφρώς βελτιωμένα από εκείνα του δοκιμίου πάχους 3(ML). Ειδικότερα, η μέτρηση σε θερμοκρασία δωματίου χαρακτηρίζεται από την απουσία του βρόγχου υστέρησης και άρα δεν παρατηρείται σιδηρομαγνητική φάση. Χαμηλώνοντας την θερμοκρασία στους 10K, βλέπουμε πως σχηματίζεται ένας μικρός βρόγχος υστέρησης (σχ. 4.3.2) με συνεκτικό πεδίο $H_c = 1500Oe$, τιμή υπερδιπλάσια εκείνης του δείγματος των 3(ML). Ο βρόγχος υστέρησης είναι πιο απότομος συγκριτικά με εκείνον του προηγούμενου δείγματος, παρόλα αυτά, ακόμα κρίνεται αρκετά ασθενής για να δηλώσει την ύπαρξη ισχυρής σιδηρομαγνητικής φάσης. Τέλος, εξετάζοντας την μαγνήτιση συναρτήσει της θερμοκρασίας βλέπουμε μια μικρή μεταβολή της κυρτότητας σε θερμοκρασία $\approx 100K$.



Σχήμα 4.3.: Μαγνητικές μετρήσεις του δείγματος mbe_2505, πάχους 5(ML). (1),(2) Οι καμπύλες της μαγνήτιση συναρτήσεσι του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (out-of-plane) σε θερμοκρασία 300K και 10K αντίστοιχα. Για το συγκεκριμένο δείγμα παρατηρείται ένας μικρός βρόγχος υστέρησης σε θερμοκρασία 10K ο οποίος είναι ένδειξη ασθενούς σιδηρομαγνητικής τάξης. (3) Η καμπύλη της μαγνήτισης συναρτήσεσι της θερμοκρασίας. Παρατηρείται μια πολύ ασθενής αύξηση που ξεκινάει σε θερμοκρασία περίπου 100K.

Οι μετρήσεις της μαγνήτισης με το εξωτερικό πεδίο για το τελευταίο δείγμα (mbe_2449) έγιναν μόνο σε θερμοκρασία 10K λαμβάνοντας υπόψη και από τα άλλα δείγματα, στα οποία δεν παρατηρήθηκε σιδηρομαγνητική φάση κοντά στην θερμοκρασία δωματίου. Η διαφοροποίηση που έγινε στις μετρήσεις που ακολουθούν (σχ. 4.4.) είναι η λήψη δεδομένων για μαγνητικό πεδίο παράλληλα στην επιφάνεια του δείγματος (in-plane) συμπληρωματικά με τις μετρήσεις κάθετου εξωτερικού πεδίου. Συγκρίνοντας τους βρόγχους υστέρησης που εμφανίζονται για κάθετο και παράλληλο στην επιφάνεια εξωτερικό μαγνητικό πεδίο βλέπουμε (σχ. 4.4.1) πως στην πρώτη περίπτωση ο βρόγχος είναι πλατύτερος και πιο απότομος προσομοιάζοντας σε τετραγωνικό βρόγχο σκληρού σιδηρομαγνητικού υλικού. Αντίθετα, στην άλλη περίπτωση ο βρόχος είναι αρκετά πιο λεπτός και όχι τόσο απότομος. Από αυτά τα δεδομένα συμπεραίνουμε πως η ευνοϊκή διεύθυνση για την μαγνήτιση στο υλικό μας

είναι η κάθετη στην επιφάνεια του. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται από την καμπύλη της μαγνήτισης με την θερμοκρασία (σχ. 4.4.2) όπου για την out-of-plane περίπτωση, κάτω από την T_c , αυξάνει πολύ πιο ραγδαία απ' ό,τι στην in-plane περίπτωση. Μετρώντας το συνεκτικό πεδίο για τον out-of-plane βρόγχο, βρίσκουμε $H_c = 8500Oe$, τιμή αρκετά μεγαλύτερη από όλα τα λεπτότερα δείγματα. Στο δείγμα των 10(ML) παρατηρούμε ότι εμφανίζει κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης σε σιδηρομαγνητική φάση περίπου στους 180K όπως φαίνεται από την καμπύλη της μαγνήτισης, τιμή που είναι αρκετά μεγαλύτερη συγκριτικά με τα όλα τα λεπτότερα δείγματα. Συνολικά, το παχύτερο δείγμα έχει την καλύτερη απόκριση από όλα τα άλλα στην μελέτη της ύπαρξης σιδηρομαγνητικής φάσης σε αυτό.



Σχήμα 4.4.: Μαγνητικές μετρήσεις του δείγματος mbe_2449, πάχους 10(ML). (1) Η καμπύλη της μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου για out-of-plane (κόκκινο) και in-plane (μαύρο), σε θερμοκρασία 10K. Στην περίπτωση που το μαγνητικό πεδίο είναι κάθετο στην επιφάνεια ο βρόγχος υστέρησης είναι μεγαλύτερο και τετραγωνικός. Η ευνοϊκή διεύθυνση για την μαγνήτιση του υλικού είναι η κάθετη στην επιφάνεια και το υλικό παρουσιάζει Perpendicular Magnetic Anisotropy (PMA). (2) Η καμπύλη της μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας για out-of-plane (κόκκινο) και in-plane (μαύρο) μαγνητικό πεδίο. Συγκρίνοντας τις δύο καμπύλες βλέπουμε ότι η περίπτωση όπου το μαγνητικό πεδίο είναι κάθετο στην επιφάνεια εμφανίζει πολύ πιο απότομη αύξηση και επιβεβαιώνει πως η ευνοϊκή κατεύθυνση της μαγνήτισης είναι κάθετη στην επιφάνεια.

Συνοψίζοντας, οι μαγνητικές μετρήσεις των δειγμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο SQUID δεν κατάφεραν να αναδείξουν την ύπαρξη σιδηρομαγνητικής φάσης σε θερμοκρασία κοντά στην θερμοκρασία δωματίου. Οι όποιες ενδείξεις σιδηρομαγνητισμού περιορίζονται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες 10K, ακατάλληλες για χρήση σε συσκευές και διατάξεις που λειτουργούν σε πολύ υψηλότερη θερμοκρασία. Στις μετρήσεις παρατηρείται η τάση τα αποτελέσματα να βελτιώνονται όσο αυξάνεται το πάχος των δειγμάτων, με τα καλύτερα αποτελέσματα να εμφανίζονται στο δείγμα πάχους 10ML, στο οποίο ο βρόγχος υστέρησης θεωρείται αρκετά ικανοποιητικός και είναι σημαντικά μεγαλύτερος από εκείνους των άλλων δειγμάτων. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα πως ο αυξανόμενος αριθμός ατομικών στρωμάτων δρα ενισχυτικά στις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού κάτι που περιγράφηκε και στο κεφάλαιο της θεωρητικής εισαγωγής. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνουν και άλλες πειραματικές μελέτες σε αυτό αλλά και σε παρόμοια διδιάστατα υλικά, στις οποίες φαίνεται η τάση ισχυροποίησης της σιδηρομαγνητικής φάσης και άρα ανόδου της T_c

όσο αυξάνει το πάχος των δειγμάτων [31], [35].

Εξετάζοντας το λεπτότερο δείγμα πάχους 1ML, βλέπουμε πως απουσιάζει πλήρως η ύπαρξη σιδηρομαγνητικής φάσης και το δείγμα έχει συμπεριφορά μη μαγνητικού υλικού. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι το δείγμα είναι εξαιρετικά λεπτό ώστε να εμφανίσει σιδηρομαγνητική φάση καθώς πιθανώς να βρίσκεται κάτω από ένα κρίσιμο πάχος για το οποίο παρατηρούμε αλλαγή φάσης. Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι βέβαιο επειδή η χαμηλή ποιότητα του δείγματος, το οποίο χαρακτηρίζεται από μη-ιδανική επικάλυψη και δημιουργία νησίδων υλικού, ενδεχομένως ευθύνεται για την αδυναμία μετάβασης σε σιδηρομαγνητική κατάσταση. Στο δείγμα μπορεί να υπάρχουν παραπάνω από μια στοιχειομετρικές γενοσές που να επηρεάζει τις τελικές μαγνητικές μετρήσεις.

Συγκρίνοντας τα δεδομένα μας με αντίστοιχα πειράματα μαγνητικών μετρήσεων $CrTe_2$ της βιβλιογραφίας παρατηρούμε ότι υπάρχει συμφωνία στο γεγονός πως ο ευνοϊκός άξονας για την μαγνήτιση του υλικού είναι ο κάθετος στην επιφάνεια του [31]. Οι μετρήσεις στο δείγμα mbe_2449 δείχνουν πως αυτή είναι η κατεύθυνση όπου το υλικό εμφανίζει σιληρή σιδηρομαγνητική φάση, κάτι που φαίνεται και από τις σχετικά μεγάλες τιμές συνεκτικού πεδίου που παρουσιάζει. Παρά την συμφωνία των μαγνητικών μετρήσεων με την βιβλιογραφία για $CrTe_2$ δεν μπορεί να εξαχθεί με βεβαιότητα το συμπέρασμα πως αυτή είναι η κυρίαρχη φάση στα δείγματα μας. Μαγνητικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στην πειραματική βιβλιογραφία δείχνουν πως και άλλες στοιχειομετρικές της ένωσης, όπως η Cr_2Te_3 , δίνουν παρόμοια αποτελέσματα με το $CrTe_2$ [36]. Πιο συγκεκριμένα, ο easy-axis για την μαγνήτιση είναι ο κάθετος στην επιφάνεια του δείγματος και υπάρχει εξάρτηση της T_c από τον αριθμό των ανεπτυγμένων στρωμάτων. Καταλήγοντας, οι μαγνητικές μετρήσεις παρότι δεν μπορούν να συμβάλουν καθοριστικά στον προσδιορισμό της στοιχειομετρίας των δειγμάτων, μας δίνουν χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά τις μαγνητικές τους ιδιότητες. Χαρακτηριστική στις μετρήσεις είναι η εξάρτηση της σιδηρομαγνητικής φάσης από τον αριθμό των στρωμάτων καθώς και από την θερμοκρασία. Στα δεδομένα δεν εμφανίζεται μαγνητική φάση σε θερμοκρασία δωματίου κάτι που δεν είναι σύμφωνο με τα βιβλιογραφικά πειραματικά δεδομένα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, όπου ο σιδηρομαγνητισμός επιβιώνει έως εκεί. Η περαιτέρω μελέτη του υλικού για τις μαγνητικές του ιδιότητες κρίνεται απαραίτητη χρησιμοποιώντας επιπλέον τεχνικές και μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων.

Συμπεράσματα και προοπτικές

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η ανάπτυξη δειγμάτων Cr_xTe_y με την μέθοδο επιταξίας με μοριακές δέσμες (MBE) και στην συνέχεια ο χαρακτηρισμός τους και η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Έμφαση δόθηκε στην προσπάθεια προσδιορισμού της στοιχειομετρίας των δειγμάτων καθώς και στη μελέτη της ύπαρξης σιδηρομαγνητικής φάσης σε αυτά.

Αρχικά, η πειραματική διαδικασία ξεκινάει με την προετοιμασία των υποστρωμάτων ώστε να είναι έτοιμα για την επιταξιακή ανάπτυξη υλικού πάνω σε αυτά. Τα υποστρώματα καθαρίζονται και με την χρήση των τεχνικών sputtering και annealing επιτυγχάνεται η βελτίωση της επιφάνειάς τους. Στόχος είναι η επίτευξη όσο το δυνατόν καλύτερης κρυσταλλικής ποιότητας αυτής ώστε να μην επηρεάσει αρνητικά την επιταξία δημιουργώντας ατέλειες στο Cr_xTe_y που θα αναπτυχθεί. Για το πείραμα της εργασίας επιλέχθηκαν: ένα υπόστρωμα μονοστρωματικού γραφενίου σε SiC και τρία υποστρώματα $InAs(111)$. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού τα υποστρώματα μελετήθηκαν με τις τεχνικές RHEED, STM, ARPES, XPS που χρησιμοποιούνται το εργαστήριο Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών. Το μονοστρωματικό γραφένιο μελετήθηκε εκτενώς για την μορφολογία της επιφάνειας του μέσω μετρήσεων STM όπου διαπιστώθηκε η ύπαρξη ενός μοτίβου μοίρε το οποίο οφείλεται στην σύνδεσή του με το υπόστρωμα SiC και το buffer layer που βρίσκονται κάτω από αυτό. Η κρυσταλλική σταθερά που μετρήθηκε είναι $2.40 \pm 0.1 \text{ \AA}$ και η τιμή της συμφωνεί με τις σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές. Αξιοποιώντας τις μετρήσεις ARPES και STM επιβεβαιώθηκε ότι το υπόστρωμα ανάπτυξης αποτελείται πραγματικά από ένα μόνο ατομικό στρώμα γραφενίου. Για το υπόστρωμα $InAs$ δόθηκε κυρίως έμφαση στις μετρήσεις RHEED στις οποίες φαίνεται η χαρακτηριστική αναδόμηση 2×2 ως προς την μοναδιαία κυψελίδα του, η οποία εμφανίζεται όταν έχει πλέον λεία κρυσταλλική επιφάνεια μετά την πραγματοποίηση sputtering και annealing.

Ολοκληρώνοντας το στάδιο της προετοιμασίας προχωρήσαμε στην ανάπτυξη των πειραματικών δειγμάτων Cr_xTe_y με την μέθοδο MBE. Ξεκινώντας την διαδικασία της επιταξίας για κάθε δείγμα, καθορίστηκαν οι ρυθμοί ανάπτυξης των υλικών. Το τελλούριο, το οποίο είναι αρκετά πτητικό, καθ' όλη την ανάπτυξη είχε πολύ μεγαλύτερο ρυθμό εξάχνωσης από εκείνον του χρωμίου ώστε να υπάρχει σε αφθονία και να μην οδηγηθούμε σε δείγματα με έλλειψη τελλούριου. Αναπτύχθηκαν δοκίμια πάχους από 1ML έως και 10ML με στόχο την πιο ολοκληρωμένη μελέτη της σχέσης του αριθμού των στρωμάτων με την δομή και τις ιδιότητες του δείγματος. Οι ενώσεις Cr_xTe_y εμφανίζουν την τάση να παρεμβάλουν άτομα χρωμίου μεταξύ των στρωμάτων $CrTe_2$, όταν αναπτύσσονται επιταξιακά, με αποτέλεσμα να καταλήγουν συχνά σε τελικά δείγματα όπου τα ατομικά στρώματα δεν συνδέονται ασθενώς μεταξύ τους με δυνάμεις van der Waals, αλλά αντιθέτως δημιουργούν παχύτερα, τρισδιάστα-

τα στρώματα λόγω των δεσμών που συγκροτούν τα παρεμβαλλόμενα άτομα χρωμίου. Για το λόγω αυτό επιλέχθηκε χαμηλή θερμοκρασία ανάπτυξης στους 225°C ώστε να αποφευχθεί, όσο το δυνατόν, η παρεμβολή των ατόμων χρωμίου και η αλλαγή της στοιχειομετρίας.

Αξιοποιώντας τις εικόνες RHEED υπολογίστηκε η πλεγματική σταθερά των δοκιμίων, για δοκίμιο μέσου πάχους (5ML), με τιμή $\approx 3,8\text{\AA}$, η οποία είναι αρκετά κοντά στην τιμή που αναφέρεται στην βιβλιογραφία για CrTe_2 . Στην συνέχεια, παίρνοντας εικόνες με το όργανο STM βλέπουμε πως, εξαιρώντας το δείγμα που αναπτύχθηκε στο υπόστρωμα γραφενίου, η επικάλυψη του ανεπτυγμένου υλικού είναι αρκετά καλή. Στο δοκίμιο πάνω σε γραφένιο, παρατηρήθηκε η ύπαρξη αρκετών ακάλυπτων περιοχών καθώς και άλλων όπου το υλικό δημιουργούσε νησίδες που πιθανώς οφείλονται στο γεγονός πως είναι ενεργειακά συμφέρον για το υλικό να αναπτυχθεί πάνω στο ήδη ανεπτυγμένο πρώτο στρώμα CrTe_2 . Εξετάζοντας, με εικόνες υψηλότερης ανάλυσης ατομικά στρώματα σε διάφορα δείγματα, στην πλειοψηφία τους βλέπουμε πως απουσιάζει η ύπαρξη κάποιας αλλαγής στην περιοδικότητα και είναι εμφανής μόνο η 1×1 κυψελίδα του ανεπτυγμένου υλικού. Με βάση τη βιβλιογραφία αυτό είναι χαρακτηριστικό όταν το υλικό αποτελείται από ατομικά στρώματα CrTe_2 τα οποία φτιάχνουν μια δομή van der Waals χωρίς την παρεμβολή ατόμων χρωμίου. Παρόλα αυτά, στις μετρήσεις STM βρέθηκαν και κάποιες εικόνες, δεύτερου ατομικού στρώματος, όπου εμφανίστηκε αλλαγή της περιοδικότητας σε 2×2 σε σχέση με την μοναδιαία κυψελίδα. Κάτι τέτοιο ενδεχομένως οφείλεται στο γεγονός πως, σε κάποια τουλάχιστον δείγματα, υπήρξε παρεμβολή ατόμων χρωμίου κατά την διαδικασία ανάπτυξης και άρα απόκτησαν διαφορετική στοιχειομετρία ή κάποιες στοιχειομετρίες της ένωσης Cr_xTe_y συνυπάρχουν σε αυτά. Τέλος, εξετάζοντας εικόνες ARPES για ένα από τα δείγματα μας και ένα δείγμα (εκτός των δειγμάτων που αναφέρονται στην συγκεκριμένη εργασία) το οποίο αναπτύχθηκε σε θερμοκρασία 490°C και έχει πάχος 130ML, βλέπουμε πως υπάρχει μεγάλη ομοιότητα στην μορφολογία των ενεργειακών ζωνών. Το γεγονός αυτό, πιθανόν να είναι ένδειξη πως η φάση που παίρνουμε στα δείγματα είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας ανάπτυξης και του πάχους τους. Στο σύνολο τους οι μετρήσεις χαρακτηρισμού καταλήγουν στο συμπέρασμα πως η επικρατέστερη στοιχειομετρία των δειγμάτων μας είναι η CrTe_2 . Κάτι τέτοιο όμως δεν μπορεί να ειπωθεί με απόλυτη βεβαιότητα καθώς υπάρχουν κάποιες ενδείξεις, κυρίως από τις εικόνες STM, οι οποίες παραπέμπουν στην ύπαρξη και άλλων στοιχειομετριών και έτσι θεωρούμε ότι η εξαγωγή πληρέστερων συμπερασμάτων απαιτεί επιπλέον μελέτη.

Το τελευταίο στάδιο του πειράματος, οι μαγνητικές μετρήσεις, πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο SQUID το οποίο βρίσκεται στο εργαστήριο CNRS στην Γαλλία. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο των δειγμάτων για την μελέτη της σιδηρομαγνητικής συμπεριφοράς τους, έγιναν σε θερμοκρασίες δωματίου αλλά και σε χαμηλές θερμοκρασίες 10K . Το συμπέρασμα που προκύπτει από όλες τις μετρήσεις είναι ότι δεν παρατηρείται επιβίωση της σιδηρομαγνητικής φάσης σε θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία δωματίου, και τα όποια αποτελέσματα εμφανίζονται για χαμηλές θερμοκρασίες. Ένα επιπλέον βασικό συμπέρασμα είναι η εξάρτηση των αποτελεσμάτων από το πάχος των δειγμάτων. Οι μετρήσεις βελτιώνονται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατομικών στρωμάτων του δοκιμίου, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το παχύτερο δοκίμιο των 10ML, το οποίο εμφανίζει βρόγχο υστέρησης σε θερμοκρασία 10K που προσομοιάζει σε εκείνον ενός σκληρού σιδηρομαγνητικού υλικού. Τέλος, μελετήθηκε η ευνοϊκή φορά για τη μαγνήτιση στα δείγματα μας εναλλάσσοντας την φορά του ασκούμενου εξωτερικού πεδίου και βρέθηκε ότι ο easy-axis για την μαγνήτιση των δοκιμίων είναι ο κάθετος στην επιφάνεια τους. Συνοψίζοντας, τα δείγματα δεν έδειξαν

να έχουν καλές μαγνητικές ιδιότητες ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, γεγονός που ενδεχομένως οφείλεται είτε στην δομή και την ποιότητα τους, είτε στην ύπαρξη πολλαπλών στοιχειομετριών της ένωσης Cr_xTe_y σε αυτά είτε και στους δύο λόγους. Επιπλέον, μετρήσεις με διαφορετικές τεχνικές, όπως η μέτρηση φαινομένων Hall (Anomalous Hall Effect) ή μαγνητοοπτικές μετρήσεις Kerr, θα παρέχουν μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της μαγνητικής συμπεριφοράς των δειγμάτων.

Η πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στην παρούσα εργασία, έγινε ακολουθώντας τις συναφείς επιστημονικές μεθόδους και τα σχετικά πρωτόκολλα του Εργαστηρίου Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών του Ερευνητικού Κέντρου «Δημόκριτος». Έγινε προσπάθεια ώστε να παρουσιαστούν με σαφήνεια οι ερευνητικές διαδικασίες και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την μελέτη των πειραματικών δειγμάτων. Επιδιώχθηκε επίσης να προσδιοριστούν οι περιορισμοί που αναδείχθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία. Τα αποτελέσματα δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ολοκληρωμένα και αναμφισβήτητα, συνεπώς ακολουθούν συγκεκριμένες προτάσεις για βελτίωση σε μελλοντικές ερευνητικές διαδικασίες. Ξεκινώντας από τα πειραματικά δοκίμια, η χρήση ακόμα περισσότερων διαφορετικών υποστρωμάτων ανάπτυξης και η μελέτη ενός ευρύτερου φάσματος θερμοκρασιών θα μπορούσε να οδηγήσει στην καλύτερη κατανόηση της διαδικασίας ανάπτυξης δειγμάτων Cr_xTe_y . Επιπλέον, όσον αφορά την στοιχειομετρία των ενώσεων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της, όπως φασματοσκοπία Raman ή Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Έτσι, η στοιχειομετρία των δειγμάτων θα προσδιοριστεί συνδυάζοντας τα αποτελέσματα από διαφορετικές μεθόδους με στόχο την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων. Τέλος, η πραγματοποίηση μετρήσεων της μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικού πεδίου σε περισσότερες θερμοκρασίες και όχι μόνο στις ακραίες τιμές, θα μπορούσε να δώσει πληρέστερη εικόνα για την επιβίωση της σιδηρομαγνητικής φάσης όπου αυτή εμφανίζεται.

Η ανάπτυξη δισδιάστατων, van der Waals, μαγνητικών υλικών, όπως το Cr_xTe_y , ανοίγει σημαντικές προοπτικές στον τομέα των spintronics. Οι δυνατότητες που προσφέρουν οι vdWs ετεροδομές σε συνδυασμό με την αξιοποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των υλικών που τις αποτελούν μπορούν να συμβάλουν στη δημιουργία καινοτόμων τεχνολογικών εφαρμογών που θα ενταχθούν σε νέα γενιά ηλεκτρονικών συσκευών. Το πλήθος των υλικών που μελετώνται στο συγκεκριμένο πεδίο μεγαλώνει και νέα υλικά με νέες ιδιότητες εμφανίζονται διαρκώς. Παράλληλα, οι τεχνικές ανάπτυξης καθώς και οι πειραματικές τεχνικές εξελίσσονται οδηγώντας στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων. Η πρόοδος της έρευνας στον τομέα αυτό οδηγεί στην ανάπτυξη υλικών όπου θα μειώσουν το κόστος και τις ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνοντας παράλληλα τις δυνατότητες των τεχνολογικών συσκευών. Η διατήρηση της σιδηρομαγνητικής φάσης 2D διατάξεων σε θερμοκρασία δωματίου αποτελεί το κλειδί για την αξιοποίηση, πολλά υποσχόμενων, φαινομένων που αξιοποιούν το spin των υλικών για συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως η επίτευξη σταθερών σκυρμιονίων με χρήση σε τεχνολογίες αποθήκευσης και επεξεργασίας πληροφοριών.

Βιβλιογραφία

- [1] Geim, A., Novoselov, K. *The rise of graphene*, Nature Materials 6, 183–191, (2007)
- [2] A.K.Geim, I.V. Grigorieva, *Van der Waals heterostructures*, Nature vol. 499, 419–425, (2013)
- [3] Liu, Y., Weiss, N., Duan, X. et al. *Van der Waals heterostructures and devices*. Nat Rev Mater 1, 16042, (2016)
- [4] Burch K.S., Mandrus D., Park, JG. *Magnetism in two-dimensional van der Waals materials*. Nature 563, 47-52, (2018)
- [5] Onsager L. *Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition*, Phys. Rev. vol.65, 117-149, (1944)
- [6] Kardar, Mehran. *Statistical Physics of Fields*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511815881>.
- [7] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Φυσική Στερεάς Κατάστασης*, Α.Γ. Πνευματικός (2012)
- [8] Ε. Ν. Οικονόμου *Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος ΙΙ, ΤΑΞΗ, ΑΤΑΞΙΑ, ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, (2012)
- [9] Gibertini, M., Koperski, M., Morpurgo, A.F. et al. *Magnetic 2D materials and heterostructures*. Nat. Nanotechnol. 14, 408–419 (2019)
- [10] C. Gong, X. Zhang *Two-dimensional magnetic crystals and emergent heterostructure devices* Science Vol. 363, Issue 6428, (2019)
- [11] Y. Deng et al., *Gate-tunable room-temperature ferromagnetism in two-dimensional Fe_3GeTe_2* . Nature 563, 94-99, (2018)
- [12] Hui Li, Shuangchen Ruan, Yu-Jia Zeng, *Intrinsic Van Der Waals Magnetic Materials from Bulk to the 2D Limit: New Frontiers of Spintronics*, Advanced Materials, vol.31, issue 27, (2019)
- [13] Α. Δημουλάς, Γ. Παναγιωτάτος, *Σημειώσεις για το εργαστήριο Επιταξίας με Μοριακές Δέσμες*, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ Αθήνας, (2008)
- [14] H.A. Atwater, C.C. Ahn, S. S. Wong, G. HE, H. Yoshino, & S. Nikzad, *Energy-filtered RHEED and reels for in situ real time analysis during film growth*. Surface Review and Letters, 04(03), 525–534,(1997)

- [15] A. Ichimiya, P.I Cohen, *Reflection High Energy Electron Diffraction*, Cambridge University Press, (2004)
- [16] F. Reinert, S. Hufner, *Photoemission spectroscopy-from early days to recent applications*, New J. Phys. 7 97, (2005)
- [17] J. Benigna, *Photoelectron Spectroscopy in Advanced Placement Chemistry*J. Chemical Education, 2014
- [18] S. Hufner *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy* Springer, (2007)
- [19] B. Voigtlander, *Scanning Probe Microscopy, Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*, Springer, 2015
- [20] M. S. Shur. *Handbook Series on Semiconductor Parameters- Vol.1*, World Scientific, February 26, 1999
- [21] S. Folsch, *Manipulation and spectroscopy of adsorbates by low-temperature scanning tunneling microscopy*, 2013
- [22] A. Taguchi, K. Kanisawa *Stable reconstruction and adsorbates of InAs(111)A surface*, Applied Surface Science, May 30, 2006
- [23] O. Tereshchenko, D. Paget, A.C.H. Rowe, V. Berkovits, P. Chiaradia, B. Doyle, S. Nannarone, *Clean reconstructed InAs(111) A and B surfaces using chemical treatments and annealing*, Surface Science, February 1, 2009
- [24] G. P. Srivastava, *Theory of semiconductor surface reconstruction*,IOP Publishing, May, 1997
- [25] Zhen Zhen, Hongwei Zhu, *1 -Structure and Properties of Graphene*, Academic Press, Pages 1-12 (2018)
- [26] U. Starke and C. Riedl, *Epitaxial graphene on SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$) : from surface reconstructions to carbon electrons*, J. Phys.: Condens. Matter 21 134016 (2009)
- [27] C. Riedl, *Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001) : a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation*, j. Phys.: Appl. Phys 43 374009 (2010)
- [28] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, Th. Seyller, L. Ley, S. A. Reshanov, and H. B. Weber, *Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy*, Phys. Rev. B 77, 155426, (2008)
- [29] *Thermo Scientific XPS:Knowledge Base*,<https://xpssimplified.com/periodictable.php>
- [30] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, A. Lanzara, *Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene*, Nature Mater 6, 770–775 (2007)
- [31] X. Zhang, Q. Lu, W. Liu et al. *Room-temperature intrinsic ferromagnetism in epitaxial CrTe₂ ultrathin films*, Nature Communications vol.12, (2021)

- [32] K. Lasel, P. M. Coelho, K. Zborecki, Y. Xin, S. K. Kolekar, J. Li, M. Batzill, *Molecular Beam Epitaxy of Transition Metal (Ti-, V-, and Cr-) Tellurides: From Monolayer Ditellurides to Multilayer Self-Intercalation Compounds*, ACS Nano, vol.14, (2020)
- [33] Y. Sun, et al, *Ferromagnetism in two-dimensional CrTe₂ epitaxial films down to a few atomic layers*, American Institute of Physics, (2021)
- [34] H. Y. Lv et al, *Strain-controlled switch between ferromagnetism and antiferromagnetism in 1T-CrX₂ (X = Se, Te) monolayers*, Physical Review B, (2015)
- [35] L. Meng et al, *Anomalous thickness dependence of Curie temperature in air-stable two-dimensional ferromagnetic 1T - CrTe₂ grown by chemical vapor deposition*, Nature Communication, (2021)
- [36] H. Li et al, *Molecular Beam Epitaxy Grown Cr₂Te₃ Thin Films with Tunable Curie Temperatures for Spintronic Devices*, ACS Applied Nano Materials, (2019)

Γραφένιο σε υπόστρωμα SiC

Α'1 Γενικές πληροφορίες

Το γραφένιο αποτελεί ένα υλικό με ιδιαίτερο φυσικό ενδιαφέρον και ταυτόχρονα είναι πολλά υποσχόμενο για πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών. Με την πάροδο του χρόνου η επιστημονική έρευνα επινοεί όλο και περισσότερες χρήσεις σε τομείς της τεχνολογίας με κυριότερο αυτόν της μικροηλεκτρονικής. Πριν ακόμα απομονωθεί και χαρακτηριστεί, είχε τραβήξει την προσοχή από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα με την μελέτη λεπτών φύλλων γραφίτη.

Η θεωρητική μελέτη και περιγραφή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων στην πλειοψηφία των υλικών γίνεται με την χρήση της μη-σχετικιστικής εξίσωσης Schrödinger. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν ισχύει για το γραφένιο καθώς η ηλεκτρονική του δομή περιγράφεται ικανοποιητικά από την σχετικιστική εξίσωση του Dirac αντικαθιστώντας το σπιν με ένα ψεύδο-σπιν (pseudospin)¹. Ειδικότερα, η αλληλεπίδραση των φορέων του γραφενίου με το δυναμικό που επάγεται από το πλέγμα κηρήθρας είναι η αιτία που οδηγεί στην σχετικιστική περιγραφή του υλικού. Οι φορείς του γραφενίου συμπεριφέρονται ως σχετικιστικά σωματίδια με μηδενική μάζα ηρεμίας m_0 και με ενεργό ταχύτητα φωτός της τάξης $v_F \approx 10^6 m/s$. Αυτά τα ψευδοσωματίδια ονομάζονται φερμιόνια Dirac και θα μπορούσαν να προσομοιαστούν με ηλεκτρόνια που έχουν χάσει τη μάζα ηρεμίας τους είτε με νετρίνα τα οποία έχουν αποκτήσει το φορτίο του ηλεκτρονίου e . Η παρακάτω χαμιλτονιανή Dirac χρησιμοποιείται για να περιγράψει επιτυχώς τη συμπεριφορά των συγκεκριμένων ψευδοσωματιδίων του γραφενίου:

$$\hat{H} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}$$

όπου \vec{k} το κυματόνισμα και $\vec{\sigma}$ ο δισδιάστατος πίνακας Pauli. Η μορφή της παραπάνω χαμιλτονιανής οφείλεται στη συμμετρία του πλέγματος κηρήθρας που έχει το γραφένιο, το οποίο κατασκευάζεται από δύο όμοια υποπλέγματα. Ο διαχωρισμός των δύο υποπλεγμάτων επιτυγχάνεται στην χαμιλτονιανή μέσω της τιμής που παίρνει το ψεύδο-σπιν $\vec{\sigma}$, ένας δείκτης παρόμοιος του σπιν που έχει τιμή up (\uparrow) ή down (\downarrow) ανάλογα με το υποπλέγμα που ανήκει².

Έχοντας ως θεμέλιο τη συγκεκριμένη σχετικιστική περιγραφή των φορέων στο γραφένιο ακολούθησε μια σειρά μελετών οι οποίες κατέδειξαν ότι μεγάλο κομμάτι των ασυνήθιστων ιδιοτήτων που παρουσιάζει το δισδιάστατο υλικό οφείλονται στα φερμιόνια του Dirac.

¹A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys. vol.81, (2009)

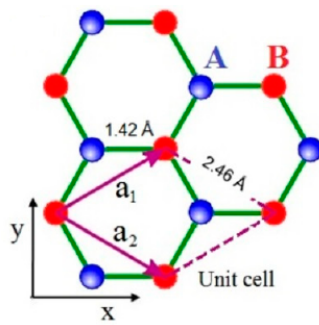
²Geim, A., Novoselov, K. *The rise of graphene*, Nature Materials 6, 183–191, (2007)

Χαρακτηρίζεται ως ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος καθώς οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους εφάπτονται στα σημεία \mathbf{K} και \mathbf{K}' . Το σημείο αυτό είναι γνωστό και ως σημείο Dirac, καθώς τα ηλεκτρόνια γύρω από αυτό παρουσιάζουν σχέση διασποράς ανάλογη με αυτή των σχετικιστικών ηλεκτρονίων Dirac. Εκεί παρατηρείται και ο χαρακτηριστικός κώνος του Dirac στη δομή των ζωνών. Το γραφένιο παρουσιάζει και άλλες σημαντικές ιδιότητες, όπως μεγάλη ευκινησία φορέων σε θερμοκρασία δωματίου (RT) και επίσης θεωρείται ιδανικό για εφαρμογές σε διατάξεις spintronics. Η μικρή αλληλεπίδραση του spin με την τροχιακή στροφορμή καθώς και η απουσία πυρηνικής μαγνητικής ροπής το κάνουν ιδανικό για διατάξεις παραγωγής spin qubits. Έτσι το γραφένιο αποκτά κεντρικό ρόλο στην εφαρμοσμένη έρευνα στον τομέα της κβαντικής πληροφορίας. Επιπλέον, παρουσιάζει το κβαντικό φαινόμενο Hall (Quantum Hall effect) όπως και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Τέλος, το γραφένιο είναι ένα από τα σκληρότερα υλικά που έχουν μετρηθεί και παρουσιάζει μέτρο ελαστικότητας του Young σχεδόν $1TPa$.

Ο κύριος λόγος που οδήγησε στην επιλογή υποστρώματος μονοστρωματικού γραφενίου για την ανάπτυξη του Cr_xTe_y είναι ότι το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο υλικό που δεν εμφανίζει ακόρεστους δεσμούς. Έτσι, δεν αντιδρά με τα επιστρώματά του και επομένως αποτελεί καλό υπόστρωμα για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων. Επιπλέον, η πληθώρα εφαρμογών του γραφενίου σε κυκλώματα μικροηλεκτρονικής είναι άλλος ένας λόγος για να χρησιμοποιηθεί ως βάση για την επιταξία Cr_xTe_y .

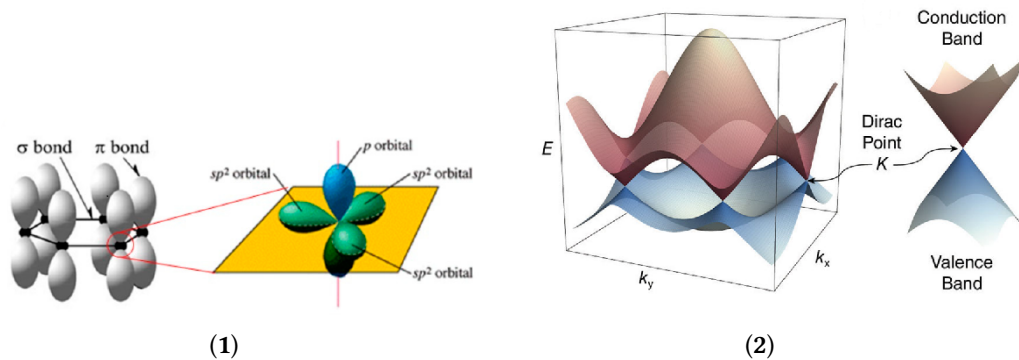
A'.2 Δομή του γραφενίου

Το γραφένιο είναι ένα αλλότροπο του άνθρακα. Θεωρητικοί υπολογισμοί καθώς και πληθώρα πειραματικών δεδομένων για το γραφένιο έχουν αποκαλύψει τα μυστικά της δομής και των ιδιοτήτων του. Είναι ένα δισδιάστατο υλικό του οποίου η δομή μπορεί να περιγραφεί με ένα δισδιάστατο πλέγμα όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχ.[A'.1]. Πιο συγκεκριμένα, το δισδιάστατο αυτό πλέγμα αποτελείται από δύο όμοια τριγωνικά υποπλέγματα A (μπλε) και B(κόκκινο). Η επαλληλία των δύο αυτών υποπλεγμάτων σχηματίζει το γνωστό εξαγωνικό πλέγμα τύπου κηρήθρας (honeycomb lattice). Τα θεμελιώδη διανύσματα του πλέγματος τα \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 που φαίνονται στο Σχ. A'.1. με μοβ χρώμα. Το πλέγμα κηρήθρας δεν είναι πλέγμα Bravais και η τιμή της πλεγματικής του σταθεράς είναι 2.46\AA . Ανάλογα με την μορφή στην οποία εμφανίζεται το εκάστοτε γραφένιο, η τιμή της πλεγματικής σταθεράς μπορεί να παρουσιάσει κάποιες μικρές μεταβολές. Ειδικότερα παρατηρούνται μικροδιαφορές σε τιμές πλεγματικής σταθεράς πολυστρωματικού γραφενίου σε σχέση με ένα φύλλο μονοστρωματικού γραφενίου.



Σχήμα Α'.1.: Το πλέγμα γραφενίου σε εξαγωνική δομή κηρήθρας. Αποτελείται από δύο τριγωνικά υποπλέγματα Α(μπλε) και Β(κόκκινο). Η πλεγματική σταθερά έχει την χαρακτηριστική τιμή 2.46Å ενώ η απόσταση των δύο πλησιέστερων γειτόνων είναι 1.42Å

Ο λόγος που τα άτομα άνθρακα κατανέμονται στα τριγωνικά πλέγματα που περιγράφονται και συγκροτούν πλέγμα κηρήθρας είναι ο sp^2 υβριδισμός. Συγκεκριμένα, σε κάθε άτομο άνθρακα ο υβριδισμός ενός $2s$ τροχιακού με δύο $2p$ τροχιακά (p_x, p_y) φτιάχνουν το sp^2 τροχιακό. Η ευστάθεια του γραφενίου οφείλεται στη «σφιχτή» τοποθέτηση των ατόμων του άνθρακα στο πλέγμα καθώς και τον sp^2 υβριδισμό. Κάθε άτομο άνθρακα στο πλέγμα του γραφενίου δημιουργεί έναν σ -δεσμό με τα τρία γειτονικά του άτομα. Το μήκος των δεσμών αυτών είναι περίπου 1.42Å. Το εναπομείναν p τροχιακό (p_z) που δεν συμμετέχει στους σ -δεσμούς, δημιουργεί αδέσμευτους π -δεσμούς στην κάθετη διεύθυνση z . Η εικόνα των δεσμών στο πλέγμα του γραφενίου παρουσιάζεται στο Σχ.Α'.2.1.



Σχήμα Α'.2.: (1)Απεικόνιση των δεσμών που σχηματίζουν τα άτομα άνθρακα στο πλέγμα του γραφενίου. (2)Τρισδιάστατη απεικόνιση των ζωνών που σχηματίζονται στο πλέγμα του γραφενίου. Στην μεγέθυνση παρουσιάζεται πιο αναλυτική η μορφολογία στο σημείο Dirac

Στο δισδιάστατο πλέγμα του γραφενίου ο υβριδισμός των π -δεσμών οδηγεί στη δημιουργία π -ζωνών. Ειδικότερα σε π -ζώνη και π^* -ζώνη ($\pi-$, π^* -band) όπου αποτελούν τη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας αντίστοιχα. Η τρισδιάστατη απεικόνιση του διαγράμματος διασποράς της ενέργειας στον αντίστροφο χώρο φαίνεται στο Σχ.Α'.2.2. Αξίζει να σημειωθεί πως η πειραματική απεικόνιση του διαγράμματος διασποράς για το γραφένιο συμφωνεί με τη θεωρητική κατασκευή που προκύπτει με το μοντέλο ισχυρού δεσμού (tight binding model). Οι ζώνες αυτές είναι υπεύθυνες για την πλειοψηφία των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του

γραφενίου. Οι μισο-συμπληρωμένες με ηλεκτρόνια, π -ζώνες προσδίδουν στο γραφένιο την πλειοψηφία των ηλεκτρονικών του ιδιοτήτων καθώς επιτρέπουν την ελεύθερη κίνηση των ηλεκτρονίων. Έτσι, το γραφένιο παρουσιάζει εξαιρετικά μεγάλες τιμές αγωγιμότητας ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, ιδιότητα που αποδίδεται στη μεγάλη ευκινησία των φορέων του³.

Ένα ακόμη ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των ενεργειακών ζωνών του γραφενίου είναι η επαφή της ζώνης σθένους με τη ζώνη αγωγιμότητας. Στο σημείο υψηλής συμμετρίας του αντιστρόφου χώρου \mathbf{K} οι δύο ζώνες π και π^* εφάπτονται και έτσι κάνουν το γραφένιο έναν ημιαγωγό μηδενικού χάσματος. Στα πειραματικά δεδομένα που παρατίθενται παρακάτω βλέπουμε στον σημείο αυτό τον χαρακτηριστικό κώνο του Dirac. Η γραμμική ενεργειακή διασπορά που παρατηρείται για τα ηλεκτρόνια και τις σπές στο γραφένιο είναι χαρακτηριστικό σωματιδίων χωρίς μάζα π.χ. φωτόνια (light-like particles) και επομένως καταδεικνύει ότι η μάζα ηρεμίας των φορέων θα είναι μηδενική. Στο Σχ.Α'.2.2, στην τρισδιάστατη αναπαράσταση, φαίνεται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια το σημείο K όπου εφάπτονται οι ζώνες.

Συμπερασματικά, το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο υλικό το οποίο αποτελείται από άτομα άνθρακα που κρυσταλλώνονται σε ένα εξαγωνικό πλέγμα τύπου κηρήθρας. Η σφιχτή αυτή δομή οφείλεται στους sp^2 υβριδισμούς που συγκροτούν σ -δεσμούς μεταξύ των ατόμων του άνθρακα. Οι χαρακτηριστικές ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου καθώς και η μορφολογία της ηλεκτρονικής του δομής οφείλονται κατά κύριο λόγο στους αδέσμευτους π -δεσμούς που εμφανίζονται στην κάθετη στο επίπεδο του πλέγματος διεύθυνση z . Ο υβριδισμός τους στο δισδιάστατο πλέγμα οδηγεί στη δημιουργία της π -ζώνης και π^* -ζώνης. Χαρακτηριστικό στοιχείο της ηλεκτρονικής δομής του γραφενίου είναι η γραμμική διασπορά των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας κοντά στο σημείο επαφής τους. Η επαφή αυτή γίνεται στο σημείο υψηλής συμμετρίας \mathbf{K} του αντιστρόφου χώρου, σχηματίζοντας τον χαρακτηριστικό κώνο του Dirac. Η ηλεκτρονική αυτή δομή και η ύπαρξη του σημείου Dirac είναι οι αιτίες για πολλές από τις ξεχωριστές ιδιότητες του γραφενίου.

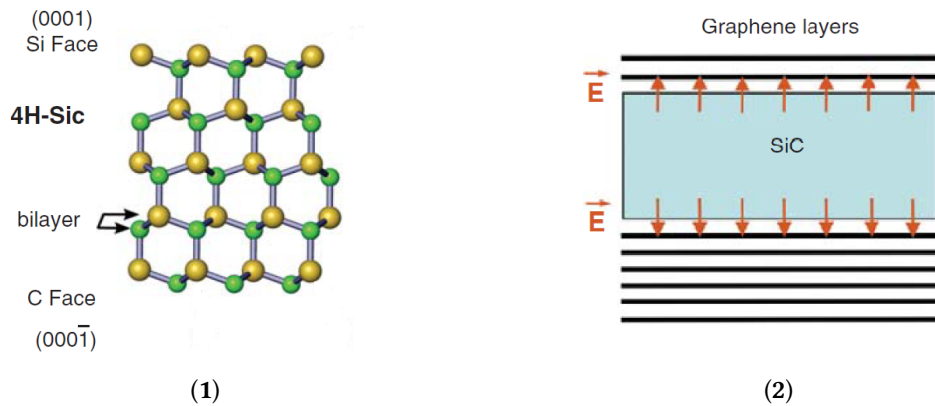
Α'.3 Επιταξία γραφενίου σε υπόστρωμα SiC

Οι καλές προοπτικές χρήσης του γραφενίου στη νανοηλεκτρονική και η εντεινόμενη έρευνα στο συγκεκριμένο πεδίο οδήγησε στην ανάπτυξη των μεθόδων σύνθεσής του. Έχουν αναπτυχθεί μηχανικές, χημικές και επιταξιακές μέθοδοι οι οποίες δίνουν διάφορες ποιότητες, μεγέθη και είδη γραφενίου ανάλογα με την χρήση για την οποία προορίζεται. Θα δοθεί έμφαση στη μέθοδο επιταξιακής σύνθεσης γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα SiC που είναι ευρέως διαδεδομένη για την κατασκευή συσκευών με τεχνολογικές εφαρμογές. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να παραχθούν δείγματα γραφενίου από ένα έως περίπου δέκα στρώματα, ελέγχοντας τη θερμοκρασία και τον χρόνο για τον οποίο πραγματοποιείται η σύνθεση. Στην παρούσα εργασία γίνεται αναφορά σε υπόστρωμα που έχει μόνο ένα στρώμα γραφενίου (monolayer graphene)

Για τη σύνθεση γραφενίου υπάρχουν διάφορες παραλλαγές υποστρωμάτων SiC που χρησιμοποιούνται ευρέως, όπως $4H - SiC$ (Σχ. Α'.3.1) ή $6H - SiC$, με χαρακτηριστικές διαφορές στα πλέγματά τους. Μια σημαντική παράμετρος που παίζει ρόλο στον τελικό αριθμό των παραχθέντων στρωμάτων γραφενίου είναι τι είδους άτομα βρίσκονται στην επιφάνεια όπου θα πραγματοποιηθεί η επιταξία. Συγκεκριμένα, διαχωρίζουμε δύο κατηγορίες, Si-face

³Z. Zhen, H. Zhu, 1 -Structure and Properties of Graphene, Graphene, Academic Press, Pages 1-12 (2018)

ή $SiC(0001)$, όπου στην επιφάνεια βρίσκονται άτομα πυριτίου και C-face ή $SiC(000\bar{1})$, όπου στην επιφάνεια βρίσκονται άτομα άνθρακα. Η κυριότερη διαφορά των δύο αυτών υποστρωμάτων είναι ότι σε Si-face υποστρώματα ο ρυθμός επιταξίας είναι πιο ελεγχόμενος και επομένως παράγονται 1-3 στρώματα γραφενίου, ενώ σε C-face υποστρώματα παράγονται πάνω από 5 στρώματα γραφενίου. Μια αναπαράσταση των παραπάνω φαίνεται στο Σχ.Α'.3.



Σχήμα Α'.3.: (1)Δομή του SiC . Οι κίτρινες σφαίρες είναι άτομα Si και οι πράσινες άτομα C . Αναπαριστώνται οι δύο πιθανές απολήξεις της επιφάνειας σε άτομα Si ($4H - SiC$) και C ($6H - SiC$). (2)Αναπαράσταση της ανάπτυξης γραφενίου στις δύο επιφάνειες του SiC . Στην πλευρά C η ανάπτυξη στρωμάτων γραφενίου είναι πολύ πιο γρήγορη και λιγότερο ελεγχόμενη σε σχέση με την πλευρά Si με αποτέλεσμα στις ίδιες συνθήκες να έχουμε την δημιουργία περισσότερων στρωμάτων γραφενίου στην 1^{η} συγκριτικά με την 2^{η} .

Για την επιταξία και τη μελέτη του Cr_xTe_y , που είναι ο στόχος της παρούσας εργασίας, θεωρήθηκε προτιμότερο να χρησιμοποιηθεί υπόστρωμα μονοστρωματικού γραφενίου πάνω σε SiC . Συγκεκριμένα, το υπόστρωμα SiC πάνω στο οποίο έγινε η σύνθεση του μονοστρωματικού γραφενίου είναι, όπως αναφέρει η εταιρεία, $4H - SiC$ Si-face(0001). Όπως επισημάνθηκε ήδη, όταν ο στόχος είναι η παραγωγή λίγων στρωμάτων γραφενίου (1-3) τότε επιλέγεται η πλευρά του SiC που έχει κοπεί έτσι ώστε τα επιφανειακά άτομα να είναι αυτά του πυριτίου και όχι του άνθρακα. Αυτό συμβαίνει γιατί το γραφένιο αναπτύσσεται με βραδύτερους ρυθμούς στην πλευρά αυτή σε αντίθεση με την πλευρά του άνθρακα όπου η διαδικασία είναι ταχύτερη. Η ανάπτυξη του γραφενίου από το υπόστρωμα του SiC γίνεται σε θάλαμο υπερυψηλού κενού. Αυξάνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία στην περιοχή των $1200 - 1800^{\circ}C$. Σε αυτή τη θερμοκρασία τα άτομα του Si αποβάλλονται από το υπόστρωμα και τα άτομα άνθρακα που παραμένουν αναδιατάσσονται σχηματίζοντας στρώματα γραφενίου (graphene layers).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει μια αναλυτικότερη περιγραφή της διαδικασίας αυτής. Κατά την αποβολή των ατόμων Si και την αναδιάταξη των ατόμων του άνθρακα στη δομή του γραφενίου παρατηρείται η δημιουργία ενός νέου στρώματος άνθρακα που δεν είναι όμως μονοστρωματικό γραφένιο. Στη συνέχεια και πάνω από αυτό το στρώμα αναπτύσσονται τα στρώματα γραφενίου. Το ενδιάμεσο αυτό στρώμα ονομάζεται buffer layer ή zero layer graphene και αποτελεί σημαντικό παράγοντα για το γραφένιο σε SiC καθώς επηρεάζει τη μορφή και τις ιδιότητες των στρωμάτων που αναπτύσσονται.

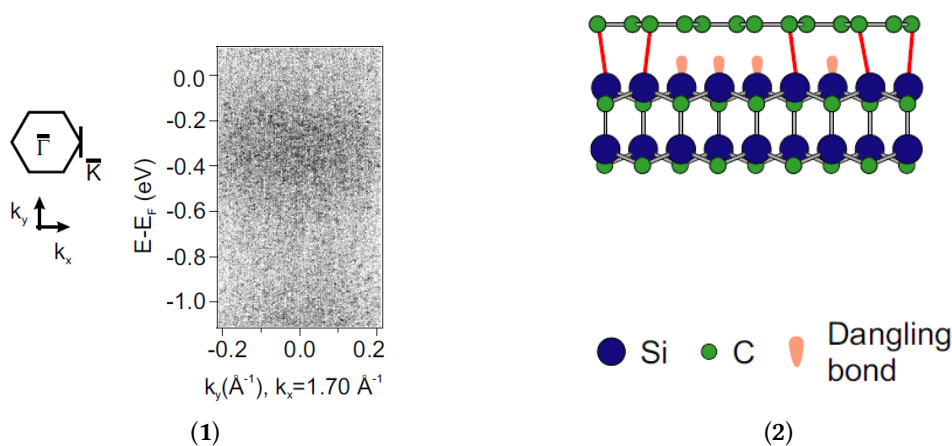
A'3.1 Buffer layer

Καθώς αποβάλλονται τα άτομα του πυριτίου από την επιφάνεια του υποστρώματος SiC , τα άτομα άνθρακα καταλαμβάνουν θέσεις ώστε να δημιουργήσουν ένα νέο στρώμα. Το στρώμα αυτό αποτελείται κυρίως από άτομα C και η δομή του είναι πολύ κοντινή στη δομή του γραφενίου που περιγράφηκε παραπάνω. Παρά την ομοιότητα που υπάρχει με το γραφένιο το στρώμα αυτό δεν παρουσιάζει το σύνολο των ιδιοτήτων του και γι αυτό έχει ξεχωριστή ονομασία και μελετάται ως ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ του υποστρώματος SiC και των παραπάνω στρωμάτων.

Κατά τη διαδικασία σύνθεσης, με τη θέρμανση στους $1100-1150^{\circ}C$ όπου έχει προχωρήσει η αποβολή του Si δημιουργείται το buffer layer. Καθώς το στρώμα αυτό έχει μελετηθεί και μετρηθεί αναλυτικά είναι γνωστό ότι παρατηρείται η ύπαρξη μιας καλά προσανατολισμένης φάσης $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^{\circ}$. Η συγκεκριμένη ανοικοδόμηση (reconstruction) του πλέγματος που παρατηρείται οφείλεται στην διαφορά στη πλεγματική σταθερά του υποστρώματος SiC (3.08\AA) και του γραφενίου (2.46\AA), καθώς και στην ύπαρξη ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ buffer layer και υποστρώματος. Άλλες υπερδομές όπως η χαρακτηριστική (6×6) καθώς και η (3×3) ή $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ έχουν παρατηρηθεί σε μετρήσεις LEED, STM και σε άλλες. Συγκεκριμένα στο STM οι υπερδομές αυτές εμφανίζονται ως μοτίβα moire.

Όπως είναι εμφανές από τα παραπάνω το buffer layer είναι σε αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα και δεν μπορεί να θεωρηθεί ως ένα στρώμα άνθρακα αποκομμένο από το SiC . Αναλυτικότερα, κάποια από τα άτομα άνθρακα του νέου στρώματος είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα με τα άτομα πυριτίου του υποστρώματος (Σχ.Α'.4.2). Αυτό έχει ως συνέπεια, το buffer layer να μην παρουσιάζει τις π -ζώνες που είναι χαρακτηριστικές στο γραφένιο και άρα ούτε τον κώνο του Dirac στο σημείο K του αντίστροφου χώρου. Συγκεκριμένα σε μετρήσεις που πάρθηκαν σε ARPES για τις ενεργειακές ζώνες ενός τέτοιου ενδιάμεσου στρώματος αποκτήθηκε η παρακάτω εικόνα (Σχ.Α'.4.1) από όπου απουσιάζει εμφανώς ο χαρακτηριστικός κώνος του Dirac ⁴.

⁴C. Riedl, *Structural and electronic properties of epitaxial graphene on $SiC(0001)$: a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation*, J. Phys.: Appl. Phys 43 374009 (2010)



Σχήμα Α΄.4.: (1) Εικόνα από μέτρηση *ARPES* για buffer layer γύρω από το σημείο *K* του αντίστροφου χώρου. Δεν παρουσιάζει κανένα από τα χαρακτηριστικά των ενεργειακών ζωνών του γραφενίου καθώς δεν υπάρχει η χαρακτηριστική γραμμική ενεργειακή διασπορά των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. (2) Γραφική απεικόνιση της σύνδεσης του buffer layer με το υπόστρωμα *SiC*. Φαίνεται σχηματικά ότι μερικά από τα άτομα άνθρακα (πράσινα) του buffer layer είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα με κάποια από τα άτομα του πυριτίου (μπλε) από το υπόστρωμα. Τα εναπομείναντα άτομα *Si* του αποστρώματος παραμένουν ασύζευκτα.

Α΄.3.2 Το 1^ο στρώμα γραφενίου

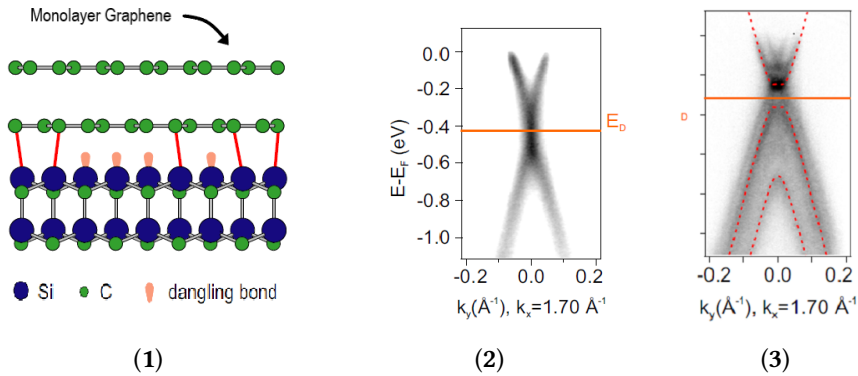
Το πρώτο στρώμα άνθρακα που αναπτύσσεται και χαρακτηρίζεται ως γραφένιο, είναι εκείνο πάνω από το buffer layer. Μετρώντας τα άτομα άνθρακα που απαιτούνται για ένα στρώμα γραφενίου καθώς και αυτά που υπάρχουν σε κάθε στρώμα *SiC*, υπολογίζεται ότι απαιτούνται τρία στρώματα *SiC* για κάθε ένα νέο στρώμα γραφενίου.

Σημαντικό ρόλο για το γραφένιο που αναπτύσσεται σε *SiC* παίζει η ακριβής διαδικασία δημιουργίας νέων στρωμάτων από το buffer layer. Πιο συγκεκριμένα, με την πάροδο του χρόνου και ενώ το υπόστρωμα βρίσκεται σε θερμοκρασία $\approx 1250^{\circ}\text{C}$ το buffer layer «ανυψώνεται», οι ομοιοπολικοί δεσμοί με το υπόστρωμα σπάνε και μετατρέπεται σε στρώμα γραφενίου. Στη θέση του δημιουργείται ένα νέο buffer layer με την αποβολή *Si* από το υπόστρωμα *SiC*. Η παραπάνω διαδικασία έχει σαν αποτέλεσμα τα στρώματα γραφενίου που αναπτύσσονται να κληρονομούν την σχετική περιστροφή 30° από το υπόστρωμα ⁵, όπως δηλαδή και το buffer layer από όπου παρήχθησαν. Η εικόνα αυτή παρουσιάζεται γραφικά στο Σχ.Α΄.5.1, όπου γίνεται εμφανές πως το στρώμα γραφενίου δεν συνδέεται ομοιοπολικά με το υπόστρωμα. Η περιστροφή που κληρονομούν τα στρώματα γραφενίου εμφανίζεται στις μετρήσεις *STM* με την μορφή μοτίβων moire και θα αναφερθεί στη συνέχεια κατά την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων.

Το 1^ο στρώμα γραφενίου που ανυψώνεται από το buffer layer είναι και εκείνο που παρουσιάζει όλες τις ιδιότητες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Χαρακτηριστικότερη, η εμφάνιση του κώνου *Dirac* στις μετρήσεις *ARPES* για την αποτύπωση των ενεργειακών ζωνών. Αξίζει να σημειωθεί ότι κάθε νέο στρώμα γραφενίου που αναπτύσσεται πάνω στο υπόστρωμα εμ-

⁵M. Yankowitz, J. Xue, D. Cormode, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, P. Jacquod, B. J. LeRoy, *Emergence of superlattice Dirac points in graphene on hexagonal boron nitride*, Nature Physics volume 8, 382–386, (2012)

φανίζει και έναν νέο κώνο, κάνοντας τις μετρήσεις ARPES ένα πολύ αξιόπιστο εργαλείο για τον ακριβή προσδιορισμό των στρωμάτων γραφενίου που αναπτύχθηκαν επιταξιακά. Πειραματικά δεδομένα ARPES από τη βιβλιογραφία ⁶ παρουσιάζονται παρακάτω για monolayer (Σχ.Α'.5.2) και bilayer (Σχ. Α'.5.3) γραφένιο. Στις εικόνες είναι εμφανής η γραμμική διασπορά των ζωνών καθώς και το γεγονός πως στο δείγμα διστρωματικού γραφενίου το 2^ο στρώμα εμφανίζει έναν ακόμα κώνο με κορυφή στο σημείο *K* του αντίστροφου χώρου.



Σχήμα Α'.5.: (1) Γραφική απεικόνιση του 1^{ου} στρώματος γραφενίου. (2,3) Εικόνα μέτρησης ARPES που παρουσιάζει τις ενεργειακές ζώνες γύρω από το σημείο *K* του αντίστροφου χώρου για 1ML (2) και 2ML (3) γραφενίου. Εμφανίζεται ο χαρακτηριστικός κώνος του Dirac, καθώς και η μετατόπιση της E_D . Οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας παρουσιάζουν ενεργειακό χάσμα για 1ML καθώς και για 2ML γραφενίου. Στην εικόνα (3) εμφανίζονται 2 διακριτοί κώνοι που προκύπτουν από τα 2ML γραφενίου στο δείγμα

Σημαντικά στη μελέτη του μονοστρωματικού γραφενίου πάνω σε *SiC* είναι δύο ακόμα στοιχεία που γίνονται αντιληπτά στις μετρήσεις ARPES (βλ. Σχ. Α'.5.) και χρήζουν ερμηνείας. Το πρώτο είναι η κατακόρυφη μετατόπιση προς τα κάτω του σημείου Dirac (E_D) από την ενέργεια Fermi (E_F) που ορίζεται στο 0. Το δεύτερο, επίσης, καθοριστικό στοιχείο είναι η εμφάνιση ενεργειακού χάσματος στην περιοχή τομής των ζωνών. Οι δύο παραπάνω παρατηρήσεις μελετήθηκαν εκτεταμένα, θεωρητικά και πειραματικά, καθώς παίζουν σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες που παρουσιάζουν τα τελικά στρώματα γραφενίου.

Ξεκινώντας από τη μετατόπιση της ενέργειας του σημείου Dirac, οι βιβλιογραφικές μετρήσεις συμφωνούν πως η τιμή της ενέργειας είναι $\approx 0.4\text{eV}$ κάτω από την ενέργεια Fermi. Για γραφένιο χωρίς προσμίξεις η ενέργεια Fermi (ή χημικό δυναμικό) είναι ακριβώς πάνω στο σημείο Dirac ($E_F = E_D$). Επομένως, η μετατόπιση αυτή είναι ένδειξη πως το στρώμα γραφενίου είναι νοθευμένο με φορείς n-τύπου. Η πυκνότητα των φορέων είναι τάξης μεγέθους $n \simeq 10^{12}\text{cm}^{-2}$ ή και παραπάνω. Το ηλεκτρικό πεδίο \mathbf{E} και τα επιφανειακά φορτία που είναι παρόντα στη διεπιφάνεια μεταξύ του υποστρώματος *SiC* και του πρώτου γραφενίου θεωρούνται υπεύθυνα για τη μετατόπιση της E_D . Σε αυτό συνηγορεί και το γεγονός ότι όσο περισσότερες στρώσεις γραφενίου δημιουργούνται πάνω από το buffer layer τόσο μικραίνει η παρατηρούμενη μετατόπιση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι επιπλέον στρώσεις γραφενίου θωρακίζουν τις ανώτερες στρώσεις από το πεδίο αυτό και άρα δεν παρατηρείται έντονη

⁶C. Riedl, *Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001) : a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation*, j. Phys.: Appl. Phys 43 374009 (2010)

μετατόπιση. Χαρακτηριστικό είναι ότι με 5 monolayer (ML) γραφενίου η μετρούμενη απόκλιση της E_D από την E_F είναι μόλις $\approx 0.05eV$. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μετατόπιση αυτή αποτελεί άλλο ένα εργαλείο για την αρίθμηση των στρωμάτων γραφενίου που έχουν παραχθεί πάνω στο υπόστρωμα SiC . Μετρώντας την διαφορά $E_F - E_D$ μπορεί να προσδιοριστεί εμμέσως ο αριθμός των στρωμάτων γραφενίου που έχουν δημιουργηθεί επιταξιακά.

Έμφαση δίνεται στη μελέτη του ενεργειακού χάσμα που παρατηρείται προκειμένου για γραφένιο κατασκευασμένο επιταξιακά σε υπόστρωμα SiC . Ειδικότερα, για 1ML γραφενίου η τιμή του χάσματος είναι $\approx 0.25eV$. Το χάσμα στην ενέργεια παρατηρείται στην περιοχή της E_D όπου συναντώνται οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας. Ένα ιδιόμορφο χαρακτηριστικό του χάσματος είναι η εμφάνιση μη-μηδενικής έντασης σήματος στις μετρήσεις. Αυτό δεν σημαίνει απουσία χάσματος αλλά αντιθέτως ότι εντός του χάσματος υπάρχουν καταστάσεις. Το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος και επομένως προκύπτει το ερώτημα πώς και γιατί έχουμε την εμφάνιση χάσματος όταν αυτό κατασκευάζεται επιταξιακά σε υπόστρωμα SiC . Για να εμφανιστεί λοιπόν απαιτείται να αρθεί ο εκφυλισμός των δύο ζωνών, σθένους και αγωγιμότητας στο σημείο K .

Ερμηνεύοντας το ενεργειακό χάσμα στο επιταξιακό γραφένιο προτάθηκαν διάφοροι τρόποι άρσης του εκφυλισμού των ζωνών στο σημείο K του αντιστρόφου χώρου. Σε όλους αυτούς τους τρόπους καθοριστικό ρόλο παίζει η ύπαρξη του υποστρώματος SiC και του buffer layer. Μια υποψήφια αιτία είναι η ύπαρξη των υπερδομών (6×6) και $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ που κυριαρχούν στο buffer layer. Προτάθηκε, ότι οι δομές αυτές ευθύνονται για το σπάσιμο της συμμετρίας μετατόπισης στο πλέγμα του γραφενίου και επομένως για την ύπαρξη του ενεργειακού χάσματος. Ωστόσο, η διαταραχή που εισάγουν οι δύο αυτές υπερδομές δεν είναι ικανή να επιτύχει το απαιτούμενο σπάσιμο της συμμετρίας. Η ύπαρξη ατελειών αποτέλεσε άλλη μια ικανή αιτία δημιουργίας χάσματος που απορρίφθηκε καθώς δεν ήταν ικανή να αιτιολογήσει την ύπαρξη όμοιου χάσματος σε γραφένια κατασκευασμένα υπό διαφορετικές συνθήκες.

Η επικρατούσα άποψη είναι ότι το ενεργειακό χάσμα οφείλεται στο σπάσιμο της ισοδυναμίας μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων στο στρώμα του γραφενίου. Σπάζοντας την συμμετρία μεταξύ των υποπλεγμάτων A και B έχουμε εκ νέου υβριδισμό των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας που αφορούν το ίδιο σημείο Dirac γεγονός που οδηγεί στη δημιουργία χάσματος. Το σπάσιμο της ισότητας μεταξύ A και B υποπλέγματος οφείλεται στο στοίβαγμα των στρωμάτων άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, το ένα υποπλέγμα έχει ακριβώς από κάτω του άτομα άνθρακα ενώ το άλλο όχι. Με μια πρώτη ματιά αυτό θα εξηγούσε το χάσμα για παραπάνω από ένα στρώματα γραφενίου ώστε να υπάρχουν περισσότερες από μία στρώσεις άνθρακα. Όπως όμως έχει εξηγηθεί πρωτότερα, το buffer layer αποτελείται κατά κύριο λόγο από άτομα άνθρακα σε δομή πολύ κοντινή στο γραφένιο. Εφόσον για το σπάσιμο της συμμετρίας μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων παίζει ρόλο η δομή των στρωμάτων άνθρακα, το στρώμα της διεπιφάνειας SiC -γραφενίου, δηλαδή το buffer layer, είναι επαρκές για τη δημιουργία χάσματος παρά τη μη εμφάνιση ηλεκτρονικών ιδιοτήτων γραφενίου σε αυτό. Έτσι, το ενεργειακό χάσμα μπορεί να εξηγηθεί επαρκώς ακόμα και για 1ML γραφενίου.

Συνοψίζοντας, το γραφένιο που αναπτύσσεται επιταξιακά σε υπόστρωμα SiC παρουσιάζει αρκετά ενδιαφέροντα στοιχεία τα οποία του προσδίδουν κάποιες αξιοσημείωτες ιδιότητες που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Αναλόγως του πλήθους των επιθυμητών στρωμάτων γραφενίου γίνεται και η επιλογή της κατηγορίας υποστρώματος SiC μεταξύ $4H - SiC$ και

$6H - SiC$. Στην παρούσα εργασία γίνεται μελέτη του μονοστρωματικού γραφενίου ανεπτυγμένου σε $4H - SiC$ που χρησιμοποιήθηκε για την επιταξία του μαγνητικού διαστάτου υλικού. Κρίσιμο ρόλο παίζει για το γραφένιο το buffer layer που είναι το διαχωριστικό στρώμα ατόμων άνθρακα μεταξύ του γραφενίου και του SiC . Οι υπερδομές που εμφανίζονται στο ενδιάμεσο αυτό στρώμα κληρονομούν στο νέο στρώμα γραφενίου κάποια χαρακτηριστικά όπως η στροφή 30° ως προς το υπόστρωμα καθώς και την εμφάνιση μοτίβων moire. Το buffer layer θεωρείται επίσης υπεύθυνο για την ύπαρξη ενεργειακού χάσματος στο επιταξιακό γραφένιο προκαλώντας το σπάσιμο της συμμετρίας μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων του τελευταίου. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το γραφένιο που παράγεται σε υπόστρωμα SiC είναι νοθευμένο με φορείς n -τύπου με αποτέλεσμα το σημείο Dirac να βρίσκεται μετατοπισμένο κάτω από την ενέργεια Fermi. Όσο περισσότερα στρώματα γραφενίου αναπτύσσονται πάνω σε SiC τόσο πιο πολύ μειώνεται η επίδραση του υποστρώματος η οποία είναι εμφανής στις εργαστηριακές μετρήσεις με τους τρόπους που περιγράφηκαν παραπάνω.

Α'.4 Πειραματικά δεδομένα χαρακτηρισμού του υποστρώματος γραφενίου

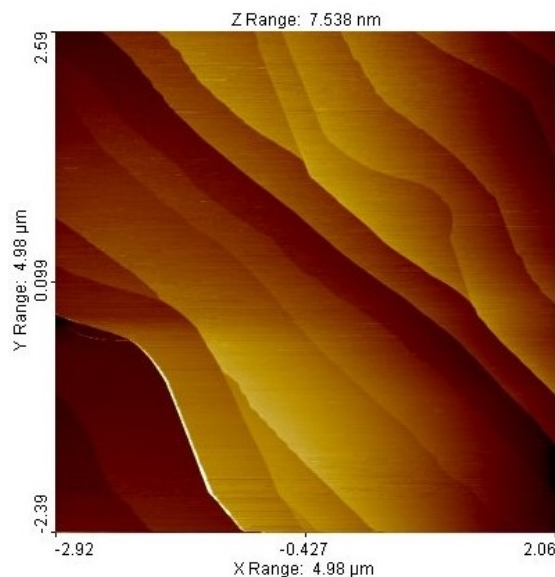
Αξιοποιώντας όλες τις παραπάνω πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του γραφενίου που παράγεται επιταξιακά πάνω σε υπόστρωμα SiC , ακολουθεί η παρουσίαση των πειραματικών δεδομένων που ελήφθησαν στη διαδικασία χαρακτηρισμού και ελέγχου του υποστρώματος πάνω στο οποίο θα γίνει η ανάπτυξη του Cr_xTe_y . Για τον έλεγχο του γραφενίου πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από διαφορετικές μετρήσεις ώστε το δείγμα να χαρακτηριστεί, να εξακριβωθεί ότι πληροί τις προδιαγραφές που δίνει ο κατασκευαστής του καθώς και να εξασφαλιστεί ότι βρίσκεται στην επιθυμητή κατάσταση για χρήση ως υπόστρωμα γραφενίου στην ανάπτυξη επιταξιακού Cr_xTe_y . Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις RHEED, STM, XPS καθώς και ARPES. Ακολουθεί η παρουσίαση και ο σχολιασμός των μετρήσεων.

Α'.4.1 Μετρήσεις STM

Οι μετρήσεις Scanning Tunneling Microscopy (STM) είναι ιδιαιτέρως χρήσιμες για τον χαρακτηρισμό του γραφενίου καθώς μπορούμε να πάρουμε μια συνολική εικόνα της μορφολογίας του σε ένα εύρος κλίμακας από αρκετά μm μέχρι και ατομικές εικόνες High Resolution (HR) με ακρίβεια μερικών nm . Πιο συγκεκριμένα, μέσω των εικόνων που λαμβάνονται στο STM γίνεται έλεγχος του γραφενίου για τον ακριβή προσδιορισμό της στρωμάτωσης που έχει επιτευχθεί καθώς και της τυχόν ύπαρξης ατελειών ή άλλων χαρακτηριστικών που μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη του $CrTe_2$. Επίσης, στοιχεία όπως η πλεγματική σταθερά του στρώματος γραφενίου, οι τυχόν υπερδομές που εμφανίζονται και γενικότερα οι εικόνες υψηλής ευκρίνειας του STM είναι απαραίτητα για την προετοιμασία της επιταξίας. Στη συνέχεια παρατίθενται εικόνες που έχουν ληφθεί από το STM για διαστάσεις $5\mu m$ έως $8.5nm$. Για να υπάρξει η όσο το δυνατόν καλύτερη εικόνα των μετρήσεων αξιοποιούνται τόσο οι μετρήσεις όπου με σταθερό ρεύμα σήραγγας η βελόνα του STM αυξομειώνει το ύψος της όσο και εκείνες όπου με σταθερή απόσταση από το υπόστρωμα γραφενίου αυξομειώνεται η τιμή του ρεύματος σήραγγας αποτυπώνοντας την επιφάνεια του δείγματος. Οι εικόνες που παρουσιάζονται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο είναι όλες μετρήσεις με σταθερό ρεύμα και αυξομείωση του ύψους καθώς σε αυτές είναι πιο διακριτά τα δεδομένα που μελετώνται. Σε ορισμένες εικόνες κρίθηκε

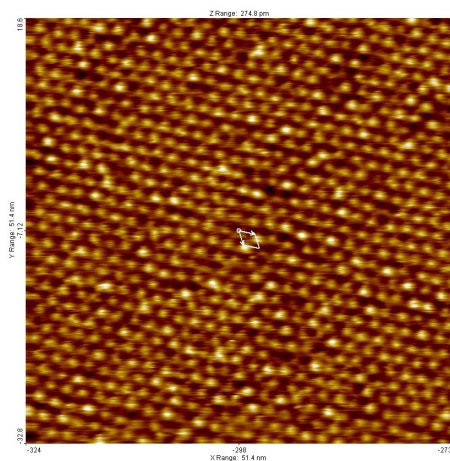
αναγκαίο να γίνει επιπλέον επεξεργασία με Γρήγορο Μετασχηματισμό Fourier (Fast Fourier Transform (FFT)) ώστε να ληφθούν πιο αξιόπιστα αποτελέσματα μέσω των αποστάσεων που μετρώνται στον αντίστροφο χώρο.

Αρχικά, παρουσιάζεται η εικόνα μεγαλύτερης κλίμακας με πλευρά $4.98\mu m$ από όπου λαμβάνεται μια γενική εικόνα του γραφενίου που έχει αναπτυχθεί στο υπόστρωμα SiC (Α'.6.). Το γραφένιο που έχει αναπτυχθεί είναι μονοκρυσταλλικό και φαίνεται ομοιόμορφα ανεπτυγμένο πάνω στο υπόστρωμα. Είναι εμφανές ότι σε αυτή την κλίμακα δεν παρατηρείται κάποιο μεγάλο κενό ή ατέλεια στο γραφένιο και επομένως έχουμε καλή επικάλυψη. Τα σκαλοπάτια που παρατηρούνται στην εικόνα του STM προέρχονται από το υπόστρωμα του SiC . Πιο συγκεκριμένα, το SiC έχει στην επιφάνειά του σκαλοπάτια και καθώς το γραφένιο αναπτύσσεται η μορφολογία του υποστρώματος εμφανίζεται και σε αυτό. Το γραφένιο που αναπτύσσεται είναι επιταξιακό και μονοκρυσταλλικό. Τα σημεία όπου παρατηρούνται τα σκαλοπάτια του υποστρώματος (edges) παρουσιάζουν ενδιαφέρον και θα αναφερθούν εκ νέου στη συζήτηση των πειραματικών αποτελεσμάτων μετά την επιταξία του Cr_xTe_y .

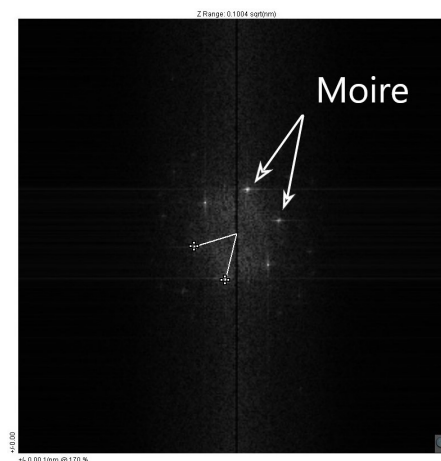


Σχήμα Α'.6.: Εικόνα STM του δείγματος σε ανάλυση $4.98 \times 4.98\mu m$. Το δείγμα παρουσιάζει ομοιόμορφη στρωμάτωση και δεν εμφανίζει σπασίματα και ατέλειες. Στην συγκεκριμένη εικόνα είναι διακριτά τα σκαλοπάτια που υπάρχουν στο υπόστρωμα SiC .

Στη συνέχεια επιλέχθηκε μια περιοχή όσο το δυνατόν πιο επίπεδη (ομοιομορφία στο χρώμα) από το σχήμα (Α'.6.) ώστε να εστιάσει η ακίδα του οργάνου STM και να γίνει λήψη εικόνας μεγαλύτερης μεγέθυνσης για μια τετράγωνη περιοχή πλευράς $51.4nm$. Από αυτή την κλίμακα και κάτω μπορούν εκτός από τα γενικά συμπεράσματα παρατήρησης της εικόνας να εξαχθούν και χρήσιμες αποστάσεις που μετρώνται με τα προγράμματα που παρέχονται από το όργανο μέτρησης. Γι' αυτό το λόγο εκτός από την εικόνα που καταγράφει η ακίδα του STM αυξομειώνοντας την απόστασή της από το δείγμα για να διατηρηθεί το ρεύμα σήραγγας σταθερό, θα παρατεθούν και οι εικόνες του FFT αυτών (Σχ.Α'.7.).



(1)



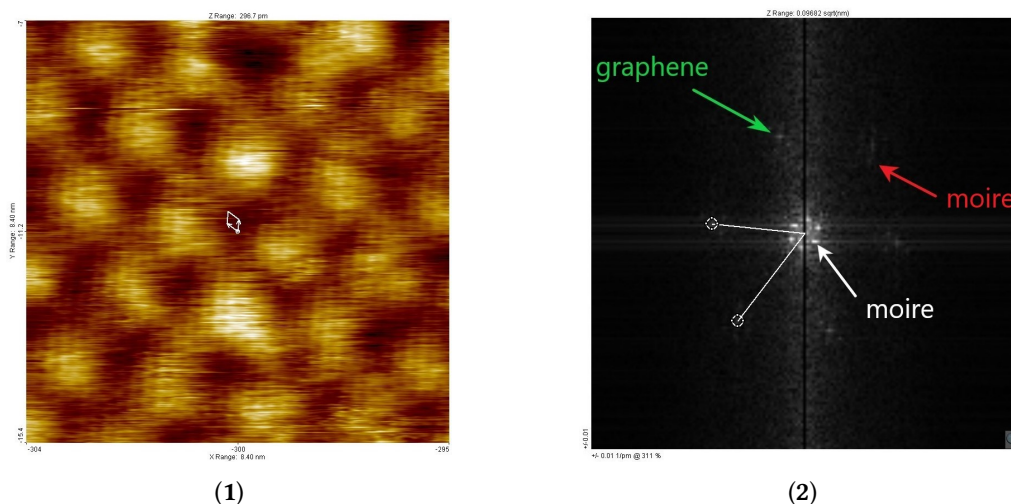
(2)

Σχήμα Α'.7.: (1) Εικόνα STM του δείγματος σε ανάλυση $51.4 \times 51.4 \text{ nm}$. Είναι εμφανές το μοτίβο moiré που παρατηρήθηκε. (2) Η μεταφορά με FFT της εικόνας (1) ώστε να γίνουν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι μετρήσεις των αποστάσεων. Με λευκά βέλη παρουσιάζονται τα μοτίβα moiré.

Στο σχ. (Α'.7.1) επιβεβαιώνεται η ύπαρξη ομοιόμορφης στρωμάτωσης σε όλη την έκταση της εικόνας. Όπως είναι εμφανές υπάρχουν κάποιες περιοχές που είναι πιο φωτεινές και άλλες που είναι σκοτεινότερες. Επομένως, συμπεραίνεται ότι το γραφένιο παρουσιάζει ένα μοτίβο moiré στο δείγμα που εξετάζεται. Σε αυτό το συμπέρασμα θα καταλήξουμε παρατηρώντας και την εικόνα Fourier (Α'.7.2) που έχει προκύψει από την απεικόνιση του STM. Τα λαμπερά σημεία δείχνουν καθαρά την ύπαρξη ενός μοτίβου σε ολόκληρη την εικόνα και έτσι επιβεβαιώνουν την ύπαρξη κάποιας υπερδομής.

Για την ακριβέστερη αξιολόγηση του μοτίβου Moiré που παρατηρείται, κρίνεται σκόπιμο να προσδιοριστούν με ακρίβεια οι διαστάσεις της κυψελίδας του. Μέσω αυτού μπορεί να γίνει αντιληπτή και η προέλευσή του. Η τελική τιμή της περιοδικότητας στην οποία κατέληξε η επεξεργασία των μετρήσεων είναι $1.85 \pm 0.1 \text{ nm}$. Εκτός της τιμής αυτής μετρήθηκε και η γωνία που σχηματίζουν μεταξύ τους τα δύο θεμελιώδη διανύσματα του μοτίβου Moiré η οποία βρέθηκε περίπου 60° . Η θεμελιώδης κυψελίδα του μοτίβου παρουσιάζεται με λευκά βέλη στο Σχ. Α'.7.1 και τα μοτίβα moiré στον αντίστροφο χώρο φαίνονται επίσης με λευκά βέλη στο Σχ. Α'.7.2. Η εξαγωγή των δύο τιμών έγινε χρησιμοποιώντας δεδομένα και από άλλες εικόνες STM για το δείγμα, μεγαλύτερης και μικρότερης κλίμακας, καθώς και τις FFT αναλύσεις αυτών. Στο σχ. Α'.7. παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικότερες εξ αυτών.

Ακολούθως, στο σχ. Α'.8. παρατίθεται εικόνα υψηλής ευκρίνειας στην οποία έγινε προσπάθεια με τον κατάλληλο καθορισμό των συνθηκών στην ακίδα του STM να ληφθεί μέτρηση σε ατομική κλίμακα. Η λήψη μετρήσεων τέτοιας κλίμακας είναι ιδιαίτερος βοηθητική για την αξιολόγηση του πλέγματος του γραφενίου και τον προσδιορισμό της σχέσης του με τα στρώματα που βρίσκονται κάτω από αυτό, δηλαδή το υπόστρωμα *SiC* και το ενδιάμεσο στρώμα άνθρακα.



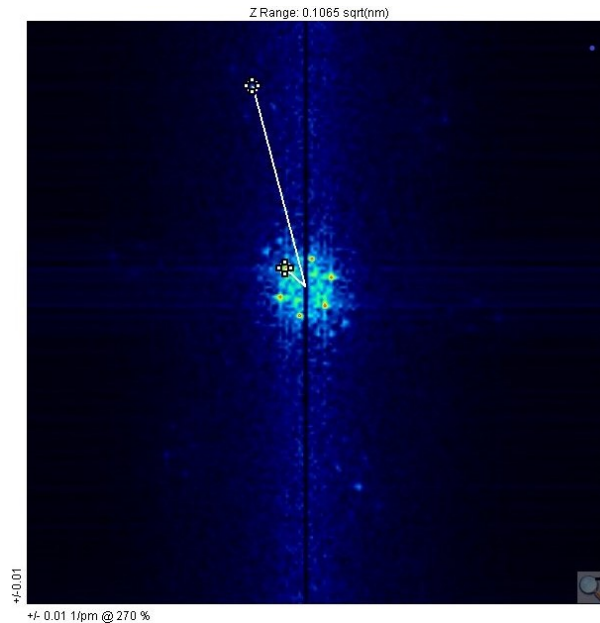
Σχήμα Α'.8.: (1) Εικόνα STM του δείγματος σε ανάλυση $8.4 \times 8.4 \text{ nm}$. Το μοτίβο moiré είναι εμφανές και στις εικόνες HR, στις οποίες φαίνονται επιπλέον και τα άτομα άνθρακα που συγκροτούν γραφένιο καθώς η λήψη είναι σε ατομική κλίμακα. (2) Ο μετασχηματισμός με FFT της εικόνας (1) ώστε να γίνουν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι μετρήσεις των αποστάσεων. Με πράσινο βέλος φαίνονται τα spot γραφενίου και με λευκό και κόκκινο βέλος παρουσιάζονται τα μοτιβά moiré. Σε αυτή την εικόνα γίνεται διακριτό το μοτίβο moiré γύρω από τα spot του γραφενίου κάτι που δεν ήταν εμφανές στις εικόνες που πάρθηκαν σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Από την εικόνα υψηλής ευκρίνειας του Σχ.Α'.8.1 που λήφθηκε διατηρώντας σταθερό το ρεύμα της ακίδας και αυξομειώνοντας την απόστασή της από το δείγμα παρατηρείται ότι το μοτίβο moiré είναι εμφανές και σε αυτή την κλίμακα αλλά επιπλέον γίνονται διακριτά, αρκετά όμως πιο αχνά, τα άτομα του άνθρακα που αποτελούν το monolayer του γραφενίου. Ο μετασχηματισμός Fourier της εικόνας που παρουσιάζεται στο Σχ. Α'.8.2 είναι ακόμα πιο διαφωτιστικός αφού τα άτομα άνθρακα (πράσινο βέλος) είναι ευδιάκριτα καθώς και το μοτίβο (λευκό βέλος) που παρατηρούμε απευθείας στην εικόνα του STM. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο σχήμα Α'.8.2 διακρίνονται αχνά moiré γύρω από τα σημεία του γραφενίου τα οποία σημειώνονται με κόκκινο βέλος. Τα συγκεκριμένα μοτίβα δεν ήταν δυνατόν να εντοπιστούν σε μετρήσεις μεγαλύτερης κλίμακας.

Σε αυτή την κλίμακα μπορεί να υπολογιστεί η πλεγματική σταθερά του γραφενίου και να εξεταστεί αν πραγματικά συμπίπτει με την αναμενόμενη τιμή. Οι υπολογισμοί σε ευθύ και αντίστροφο χώρο συμπίπτουν και η τελική τιμή είναι $2.40 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Η τιμή αυτή είναι ικανοποιητική καθώς συμπίπτει σε πολύ μεγάλο βαθμό με την βιβλιογραφική τιμή της σταθεράς του γραφενίου που είναι 2.46 \AA . Συμπεραίνεται λοιπόν, πως το στρώμα ατόμων που απεικονίζεται στην εικόνα υψηλής ευκρίνειας είναι $1ML$ γραφενίου. Η πειραματική τιμή, όπως και προηγούμενα, υπολογίστηκε από ένα σύνολο μετρήσεων της ακίδας και από τηω επεξεργασία τους μέσω FFT, διαδικασία που καθιστά τα αποτελέσματα μας αξιόπιστα.

Σημαντικό στοιχείο στις εικόνες που λήφθηκαν με STM είναι η σταθερή παρουσία μοτιβου moiré σε αυτές. Κρίθηκε σκόπιμο να γίνει προσπάθεια αποσαφήνισης της προέλευσής του ώστε να δοθούν παραπάνω πληροφορίες για το δείγμα γραφενίου. Για το σκοπό αυτό παρουσιάζεται άλλη μια χρήσιμη τιμή που είναι η γωνία που παρουσιάζει το μοτίβο moiré (εσωτερικά σημεία στην εικόνα FFT) με το πλέγμα του γραφενίου (εξωτερικά σημεία στην εικόνα FFT). Η τιμή είναι περίπου 30° και η λήψη έγινε μέσω των εικόνων FFT. Μια χαρακτη-

ριστική είναι η παρακάτω (Σχ. Α'.9.) όπου φαίνονται στον αντίστροφο χώρο η γωνία που σχηματίζουν το moire με το πλέγμα του γραφενίου.



Σχήμα Α'.9.: Εικόνα Fast Fourier Transformations μιας μέτρησης STM. Η τοποθέτηση των διανυσμάτων στον αντίστροφο χώρο βοηθάει στον προσδιορισμό της γωνίας που σχηματίζει το moire με το πλέγμα του γραφενίου.

Πρώτο καθοριστικό στοιχείο για την προέλευση του moire είναι η περιοδικότητα του η οποία συχνά δίνει τα απαραίτητα στοιχεία για την προέλευση του μοτίβου. Συγκρίνοντας το μέτρο του μοναδιαίου διανύσματος της υπερδομής που παρατηρείται με την πλεγματική σταθερά του SiC γίνεται αντιληπτό ότι 6 πλεγματικές σταθερές του SiC -όπου έχει τιμή 3.08\AA από τη βιβλιογραφία- μας δίνουν τιμή 18.48\AA . Η τιμή αυτή είναι αρκετά κοντά στην τιμή που υπολογίσαμε πειραματικά για την περιοδικότητα του moire. Επομένως, συμπεραίνεται πως στις μετρήσεις STM εμφανίζεται μια (6×6) περιοδικότητα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το μοτίβο είναι στριμμένο κατά 30° , τιμή που όπως αναφέρθηκε παραπάνω κληρονομούν τα γραφένια από το buffer layer καθώς δημιουργούνται.

Με βάση όλα τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα πως το στρώμα γραφενίου του δείγματος δεν είναι τελείως ελεύθερο - ή όπως παρουσιάζεται ο όρος στη βιβλιογραφία, free-standing graphene- αλλά έχει αλληλεπίδραση με τα στρώματα που βρίσκονται από κάτω του και κυρίως με το buffer layer. Η διαπίστωση αυτή συνάδει με τη βιβλιογραφία για μετρήσεις STM σε γραφένιο που έχει αναπτυχθεί σε υπόστρωμα SiC ⁷. Αναφέρεται σε πληθώρα πηγών ότι οι υπερδομές που εμφανίζονται στο buffer layer είναι διακριτές και στα στρώματα γραφενίου που αναπτύσσονται πάνω από αυτό. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η επίδραση της διεπιφάνειας επηρεάζει τις μετρήσεις του γραφενίου για τουλάχιστον 5 στρώσεις και άρα έχοντας $1ML$ αιτιολογείται η εικόνα που δίνει το STM. Καταλήγοντας, οι εικόνες STM που

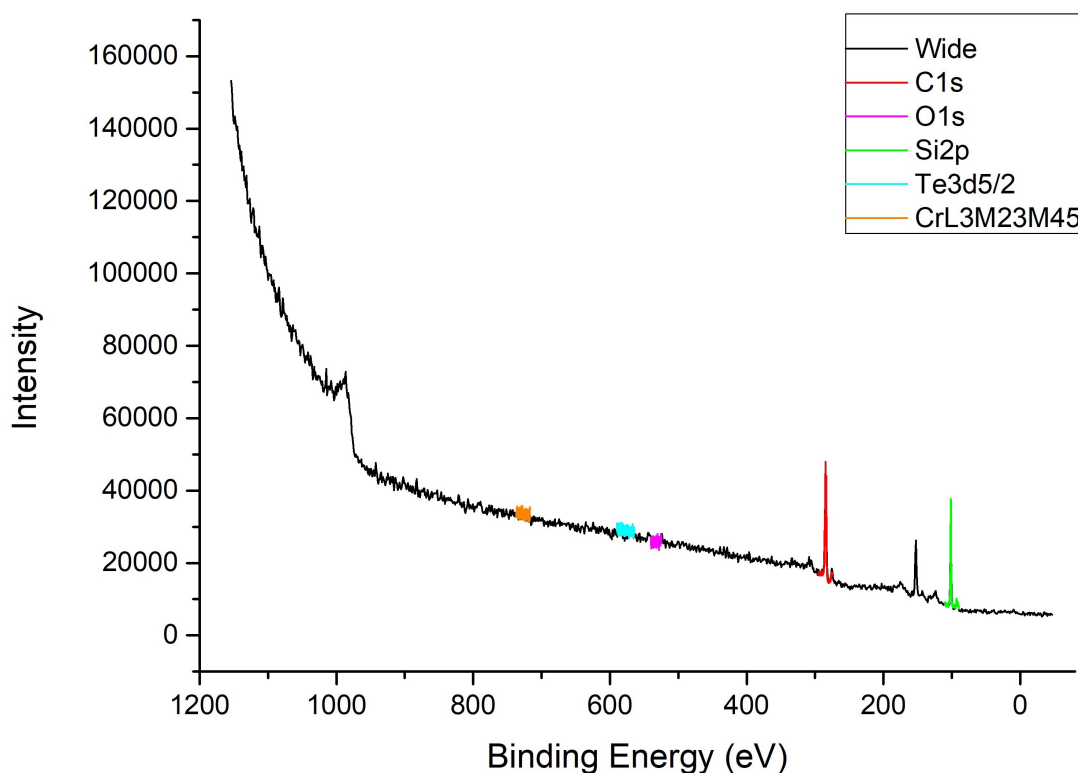
⁷P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, Th. Seyller, L. Ley, S. A. Reshanov, and H. B. Weber, *Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy*, Phys. Rev. B 77, 155426, (2008)

ελήφθησαν δίνουν σημαντικά στοιχεία για τη δομή του monolayer γραφενίου που θα χρησιμοποιηθεί για την επιταξία Cr_xTe_y . Το δείγμα δείχνει να βρίσκεται σε καλή κατάσταση και δεν υπήρξε καμία ανησυχητική παρατήρηση που να το χαρακτηρίσει ακατάλληλο για περαιτέρω χρήση και ανάπτυξη υλικού πάνω σε αυτό.

Α'4.2 Μετρήσεις XPS

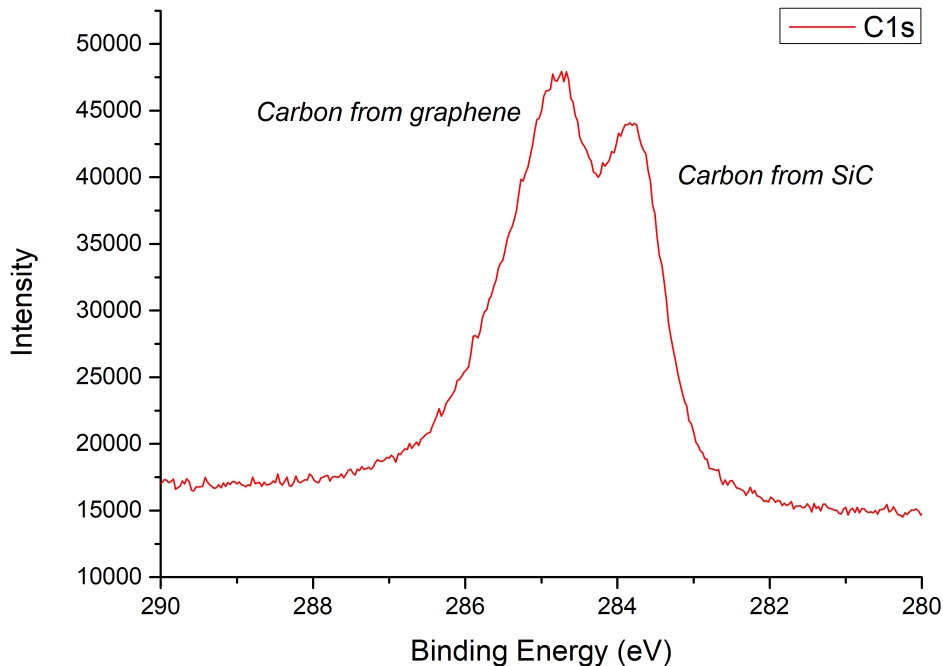
Το γραφένιο κατά κύριο λόγο διατηρεί την ποιότητά του και δεν οξειδώνεται ακόμα και όταν δεν αποθηκεύεται σε συνθήκες κενού, αλλά βρίσκεται εκτεθειμένο στο περιβάλλον. Πριν από κάθε χρήση ενός αποθηκευμένου υποστρώματος είναι απαραίτητη η εξέταση του δείγματος για τυχόν προσρόφηση κάποιας άλλης ουσίας σε αυτό ώστε να μην επηρεαστεί αργότερα η επιταξιακή ανάπτυξη του πειραματικού δοκιμίου.

Χρήσιμο εργαλείο για αυτή τη διαδικασία αποτελούν οι μετρήσεις XPS με τις οποίες γίνεται χαρτογράφηση των στοιχείων καθώς και των ενώσεων που αυτά πραγματοποιούν. Οι μετρήσεις XPS, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω αναλυτικότερα, αφορούν τα επιφανειακά στρώματα του δείγματος που μετράται. Τα φωτοηλεκτρόνια που διεγείρουν οι ακτίνες-x πρέπει να περάσουν μέσα από το υλικό ώστε να ανιχνευθούν. Καθώς λοιπόν υπάρχει μια σειρά από φαινόμενα (σκεδάσεις, απορρόφηση ή παγίδευση του φωτοηλεκτρονίου κ.λ.π) που μπορούν να αποτρέψουν ένα φωτοηλεκτρόνιο προερχόμενο από βαθύτερα τμήματα του δείγματος να δραπέτεύσει από αυτό, εκείνα που ανιχνεύονται κατά κύριο λόγο είναι τα φωτοηλεκτρόνια που προέρχονται από τα επιφανειακά στρώματα του δείγματος. Έτσι, οι μετρήσεις XPS αναμένεται να παρέχουν πληροφορία κυρίως για το monolayer γραφενίου και ίσως κάποιο σήμα από ανώτερα τμήματα του υποστρώματος SiC . Ειδικότερα, τα αναμενόμενα αποτελέσματα είναι να υπάρξει μια χαρακτηριστική κορυφή που θα δοθεί από τα άτομα άνθρακα που σχηματίζουν γραφένιο καθώς και κάποιες κορυφές σημαντικά μικρότερης έντασης που θα προκύπτουν από το υπόστρωμα SiC . Οι τελευταίες αναμένεται να είναι κορυφές πυριτίου και άνθρακα. Στην περίπτωση εμφάνισης περισσότερων από μία συνολικά κορυφών C θα πρέπει να προσδιοριστεί ποια κορυφή άνθρακα αφορά το γραφένιο και ποια τον άνθρακα του υποστρώματος. Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετρήσεις για όλο το ενεργειακό φάσμα στο οποίο αναζητήθηκαν κορυφές Σχ.Α'.10.. Ο οριζόντιος άξονας του διαγράμματος έχει μονάδες ενέργειας [eV] και αφορά την ενέργεια δέσμησης των ηλεκτρονίων (binding energy). Η ενέργεια δέσμησης δίνεται μετρώντας την κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων που εκπέμπονται και αφαιρώντας την από την αρχική ενέργεια διέγερσης (excitation energy) που δίνεται από την πηγή.



Σχήμα Α΄.10.: Μετρήσεις XPS. Διάγραμμα της ενέργεια δέσμευσης των ηλεκτρονίων όπου φαίνονται οι κορυφές που προέκυψαν. Κάθε κορυφή αντιστοιχεί στο ατομικό τροχιακό κάποιου στοιχείου. Συγκεκριμένα η μαύρη καμπύλη δείχνει την αρχική μέτρηση σε όλο το ενεργειακό φάσμα και οι υπόλοιπες χρωματιστές καμπύλες δείχνουν τις επαναληπτικές μετρήσεις στις κορυφές ενδιαφέροντος. Το στοιχείο και το συγκεκριμένο τροχιακό αυτού που αφορά κάθε κορυφή φαίνονται στο υπόμνημα του σχήματος. Οι μετρήσεις XPS βεβαιώνουν πως το δείγμα δεν έχει οξειδωθεί κατά την αποθήκευση του.

Από την καμπύλη των μετρήσεων για όλο το ενεργειακό φάσμα φαίνεται πως παρατηρούνται μόνο οι κορυφές όπου ήταν αναμενόμενες, δηλαδή για τον άνθρακα και το πυρίτιο. Ωστόσο, απαιτείται πιο προσεκτική μέτρηση γύρω από την ενεργειακή περιοχή κάθε κορυφής, σε αυτές που εμφανίστηκαν ($C1s$, $Si2p$) καθώς και στις περιοχές όπου δεν δόθηκαν κορυφές ($O1s$, $Te3d^{5/2}$, $CrL3M23M45$) στην αρχική, γρήγορη μέτρηση. Έπειτα, γίνεται αναλυτικότερη σάρωση γύρω από την περιοχή των $284eV$ όπου παρατηρήθηκε η κορυφή για τον άνθρακα. Η συγκεκριμένη μέτρηση έδωσε τελικά δύο κορυφές οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω Σχ.Α΄.11..



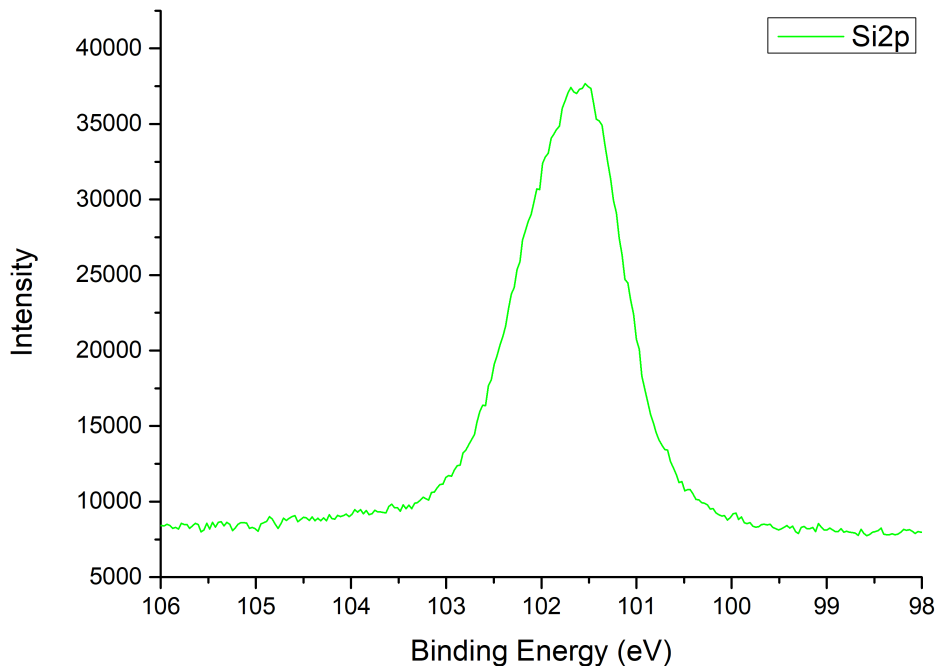
Σχήμα Α'.11.: Μέτρηση XPS εστιασμένη γύρω από την κορυφή που δόθηκε από το τροχιακό $1s$ του άνθρακα. Παρατηρούνται δύο κορυφές -στην wide μέτρηση φαίνονταν σαν μία- όπου αφορούν τον άνθρακα του υποστρώματος SiC σε χαμηλότερη ενέργεια 283,7eV και τον άνθρακα του γραφενίου σε υψηλότερη 284,6eV.

Η παραπάνω μέτρηση υποδεικνύει πως η κορυφή άνθρακα που εμφανίστηκε στην πρώτη γρήγορη σάρωση αποτελείται τελικά από δύο διαδοχικές κορυφές. Οι δύο κορυφές που εμφανίζονται αφορούν το τροχιακό $1s$ του ατόμου του άνθρακα με τη διαφορά πως η προέλευσή τους διαφέρει. Η μια προέρχεται από τα άτομα που σχηματίζουν το monolayer γραφενίου και η άλλη από τα άτομα άνθρακα του υποστρώματος SiC . Για τον προσδιορισμό της προέλευσης κάθε κορυφής αρκεί να εξετασθεί η φύση των δεσμών στις δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση ο ομοιοπολικός δεσμός γίνεται μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα. Καθώς τα άτομα είναι του ίδιου στοιχείου έχουν και την ίδια ηλεκτραρνητικότητα με αποτέλεσμα το ηλεκτρονικό νέφος να ισοκατανέμεται στα δύο άτομα του δεσμού. Στην περίπτωση του SiC ο δεσμός γίνεται μεταξύ ενός ατόμου άνθρακα και ενός ατόμου πυριτίου. Τα άτομα διαφέρουν στις ηλεκτραρνητικότητες τους. Πιο συγκεκριμένα, η ηλεκτραρνητικότητα του C είναι 2.55 δοσμένη στην κλίμακα Pauling ενώ του Si είναι 1.90 στην ίδια κλίμακα. Καθώς ο άνθρακας είναι πιο ηλεκτραρνητικός από το πυρίτιο, το νέφος ηλεκτρονίων στον δεσμό τους είναι ελαφρώς μετατοπισμένο προς το άτομό του. Αποτέλεσμα αυτού είναι να υπάρχει μεγαλύτερη συσσώρευση αρνητικού φορτίου γύρω από τον πυρήνα του άνθρακα όταν αυτός ενώνεται με πυρίτιο από ότι όταν ενώνεται με άλλον άνθρακα. Αυτό το φαινόμενο επηρεάζει τις μετρήσεις XPS καθώς τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στις βαθιές στάθμες του ατόμου του άνθρακα και πρόκειται να διεγερθούν από τις ακτίνες-x δεν εμφανίζουν την ίδια ενέργεια δέσμευσης και

στις δύο περιπτώσεις. Στην περίπτωση άνθρακα-πυρίτιο το ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην $1s$ στιβάδα του ατόμου του άνθρακα και πρόκειται να διεγερθεί «βλέπει» μικρότερη έλξη από τον πυρήνα λόγω της περίσσειας αρνητικού φορτίου που προκύπτει από τη μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους στον δεσμό προς το άτομο C . Ως αποτέλεσμα, συγκρίνοντας τις ενέργειες δέσμησης βλέπουμε ότι το ηλεκτρόνιο στον δεσμό $C - Si$ χρειάζεται ελαφρώς χαμηλότερη ενέργεια για να δραπετεύσει συγκριτικά με το ηλεκτρόνιο της ίδιας στιβάδας στον δεσμό $C - C$.

Με βάση την παραπάνω παρατήρηση, η κορυφή για την στιβάδα $1s$ από τον άνθρακα του υποστρώματος SiC αναμένεται σε ελαφρώς χαμηλότερη ενέργεια από αυτή του γραφενίου. Η κορυφή που προέρχεται από τον άνθρακα στο πλέγμα κηρήθρας του γραφενίου είναι εκείνη που εμφανίζεται σε ενέργεια $284,6eV$. Η τιμή αυτή συμπίπτει με την βιβλιογραφική τιμή για άνθρακα που σχηματίζει sp^2 δεσμούς όπως ακριβώς δηλαδή γίνεται στο γραφένιο. Η τιμή της βιβλιογραφίας είναι από $284,0eV$ έως $284,8eV$. Η κορυφή που παρατηρείται σε ελαφρώς χαμηλότερη ενέργεια, $283,7eV$ έχει προέλευση τα άτομα άνθρακα του υποστρώματος SiC . Από τη βιβλιογραφία επιβεβαιώνεται πως η κορυφή αυτή αφορά το τροχιακό $1s$ του ατόμου του άνθρακα όταν αυτό σχηματίζει καρβίδια όπως το SiC . Η περιοχή των κορυφών ορίζεται από την βιβλιογραφία γύρω από τα $283eV$ για άνθρακα σε ένωση καρβιδίου. Επομένως, είναι αποδεκτό στην περίπτωση του συγκεκριμένου δείγματος να υπάρχει τέτοια κορυφή ή οποία έχει ένταση μικρότερη κατά ≈ 5000 counts από την κορυφή του γραφενίου. Η διαφορά αυτή στην ένταση του σήματος είναι πιθανό να οφείλεται στο ότι το SiC βρίσκεται βαθύτερα στο δείγμα από το γραφένιο και άρα το σήμα από αυτό είναι ασθενέστερο καθώς λιγότερα φωτοηλεκτρόνια καταφέρνουν να φτάσουν στον ανιχνευτή.

Αντίστοιχη αναλυτική μέτρηση έγινε και για την κορυφή του τροχιακού $2p$ του Si που εμφανίστηκε στην αρχική μέτρηση στα $101,6eV$. Η κορυφή που προέκυψε παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχ.Α΄.12.

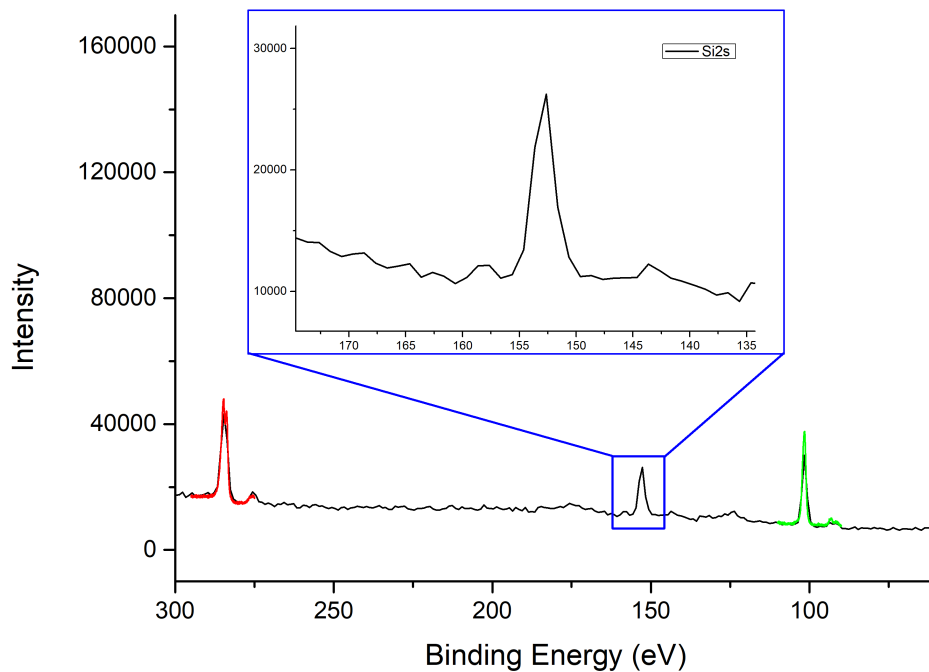


Σχήμα Α'.12.: Μέτρηση XPS εστιασμένη γύρω από την κορυφή που δόθηκε από το τροχιακό $2p$ του πυριτίου. Παρατηρείται μια κορυφή στα $101,5\text{eV}$.

Η αναλυτικότερη μέτρηση γύρω από την ενέργεια της κορυφής $2p$ του πυριτίου επιβεβαιώνει τη θέση της στα $101,5\text{eV}$. Ακολουθώντας την παραπάνω ανάλυση για τη διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα μεταξύ του άνθρακα και του πυριτίου αναμένεται στον δεσμό $Si - C$ το νέφος των ηλεκτρονίων να είναι μετατοπισμένο ελαφρώς προς το άτομο του άνθρακα. Έτσι, αντίστροφα με πριν, το ηλεκτρόνιο στη στάθμη $2p$ του πυριτίου «βλέπει» μεγαλύτερη έλξη από τον πυρήνα λόγω της έλλειψης σε αρνητικό φορτίο που δημιουργείται από το μετατοπισμένο νέφος. Επομένως, η κορυφή του τροχιακού $2p$ του πυριτίου αναμένεται να έχει ελαφρώς μεγαλύτερη ενέργεια δέσμευσης όταν το στοιχείο βρίσκεται στην ένωση Si συγκριτικά με την απομονωμένη του μορφή. Η βιβλιογραφική τιμή για το πυρίτιο όταν το πυρίτιο δεν σχηματίζει ένωση με κάποιο άλλο στοιχείο είναι $99,4\text{eV}$. Η τιμή που προκύπτει από τη μέτρησή μας συμφωνεί με τη θεωρητική ανάλυση καθώς δίνει μεγαλύτερη ενέργεια δέσμευσης κατά $2,1\text{eV}$. Η πειραματική τιμή συμφωνεί και με τη βιβλιογραφία για πυρίτιο όπου έχει αναπτύξει δεσμούς με άνθρακα σχηματίζοντας SiC .

Εκτός της κύριας κορυφής του πυριτίου που δίνεται από το τροχιακό $2p$ στην αρχική μέτρηση παρατηρήθηκε μία επιπλέον κορυφή στα $152,6\text{eV}$ με σημαντικά μικρότερη ένταση. Η κορυφή με βάση τη βιβλιογραφία ταιριάζει με τη δευτερεύουσα κορυφή του πυριτίου η οποία δίνεται από το $2s$ τροχιακό. Είναι αναμενόμενη και προέρχεται και αυτή από τα άτομα πυριτίου του υποστρώματος SiC . Αποτελεί δευτερεύουσα κορυφή του πυριτίου για τις μετρήσεις XPS και έτσι δεν πραγματοποιήθηκε επαναληπτική μέτρηση ώστε να παρθεί αναλυτικότερα η θέση της. Η βασική πληροφορία για το πυρίτιο του υποστρώματος δόθηκε

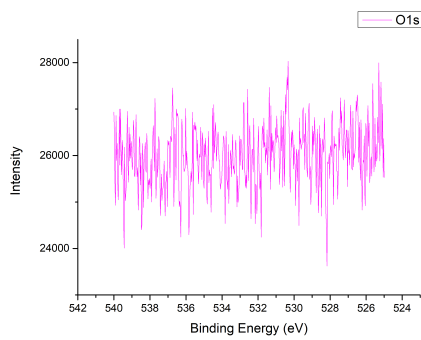
από την κύρια κορυφή του στα $101,5\text{eV}$ που προήλθε από το $2p$ τροχιακό. Η δευτερεύουσα αυτή κορυφή παρουσιάζεται παρακάτω στο Σχ.Α'.13. εστιάζοντας στην ενεργειακή περιοχή που ανιχνεύθηκε.



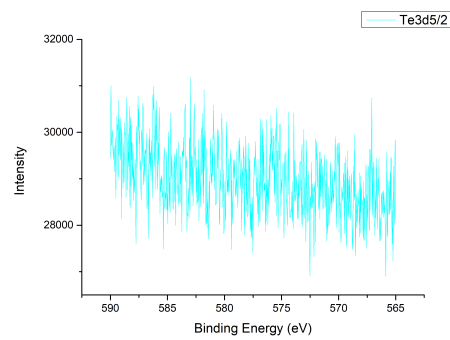
Σχήμα Α'.13.: Η κορυφή που δόθηκε από το τροχιακό $2s$ του ατόμου του πυριτίου σε μεγέθυνση από την αρχική μέτρηση.

Οι παραπάνω μετρήσεις αφορούν τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν όταν πάρθηκε το συνολικό φάσμα XPS στην αρχική μέτρηση. Είναι απαραίτητο να εξετασθούν όμως αναλυτικότερα οι ενέργειες στις οποίες θα εμφανιζόταν κορυφή από κάποια άλλα στοιχεία κρίσιμα για τη διαδικασία της επιταξίας. Ειδικότερα, πρέπει να εξεταστεί αναλυτικά η ύπαρξη οξυγόνου στο δείγμα ώστε να βεβαιωθούμε πως δεν υπάρχει και άρα πως το υπόστρωμα γραφενίου δεν οξειδώθηκε κατά την αποθήκευσή του. Επιπλέον, καθώς ακολουθεί επιταξία χρωμίου και τελλουρίου, θεωρείται απαραίτητο να υπάρξει μέτρηση για τα στοιχεία αυτά πριν από την διαδικασία σύνθεσης του δοκιμίου για να μπορούν τα αποτελέσματα να χρησιμοποιηθούν ως τιμές αναφοράς για περαιτέρω μετρήσεις.

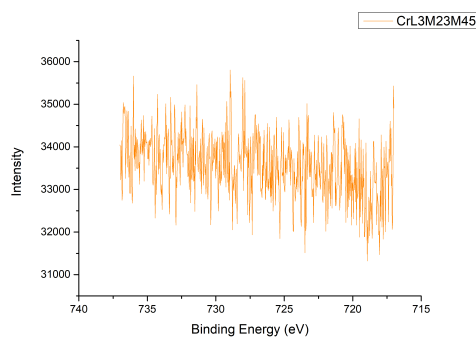
Τα αποτελέσματα των αναλυτικότερων μετρήσεων δείχνουν πως κανένα από τα παραπάνω στοιχεία δεν υπάρχει σε σημαντική συγκέντρωση στο γραφένιο καθώς δεν εμφανίστηκαν κορυφές στις ενέργειες που ελέγχθηκαν. Οι αναλυτικές μετρήσεις έδωσαν εντάσεις που ταιριάζουν ακριβώς με το υπόβαθρο και δεν το ξεπερνούν σε καμία περίπτωση. Η καλή σύμπτωση των αναλυτικών τιμών (πορτοκαλί, γαλάζιο, μοβ) με το υπόβαθρο φαίνεται στο σχ. Α'.10. και οι αναλυτικές μετρήσεις ξεχωριστά παρουσιάζονται παρακάτω (Α'.14.).



(1)



(2)



(3)

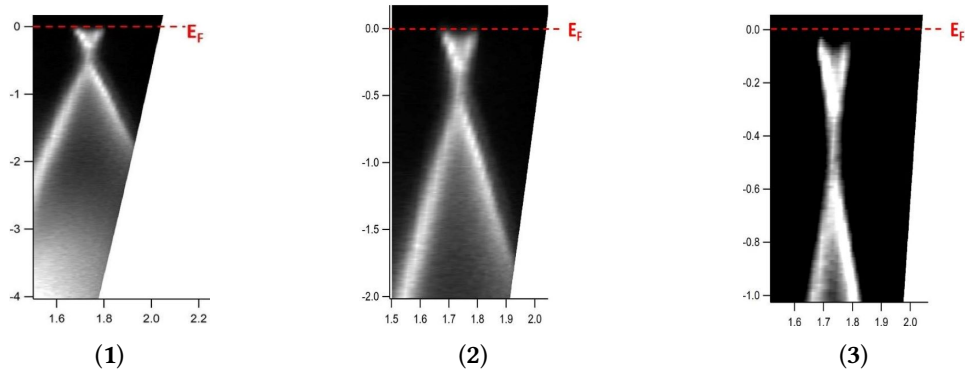
Σχήμα Α'.14.: Αναλυτικές μετρήσεις XPS για τις κύριες κορυφές των στοιχείων: Οξυγόνο, Τελλούριο, Χρώμιο. Κανένα από τα παραπάνω στοιχεία δεν παρουσιάζει κορυφή και άρα δεν υπάρχει στο δείγμα γραφενίου που χρησιμοποιούμε.

Οποιαδήποτε ύπαρξη κάποιου από τα παραπάνω στοιχεία στο πλέγμα του γραφενίου θα έπρεπε να συνοδεύεται από μια ή περισσότερες χαρακτηριστικές κορυφές στις μετρήσεις XPS. Στο σχ. Α'.14. κανένα από τα σημεία δεν δείχνει να έχει κορυφή στις ενέργειες όπου αυτές θα αναμένονταν στην περίπτωση που υπήρχαν προσμίξεις. Εξάγεται με βεβαιότητα το συμπέρασμα πως το μονοστρωματικό γραφένιο του δείγματος δεν είναι νοθευμένο με προσμίξεις που θα μπορούσαν στη συνέχεια να επηρεάσουν την επιταξία σε αυτό.

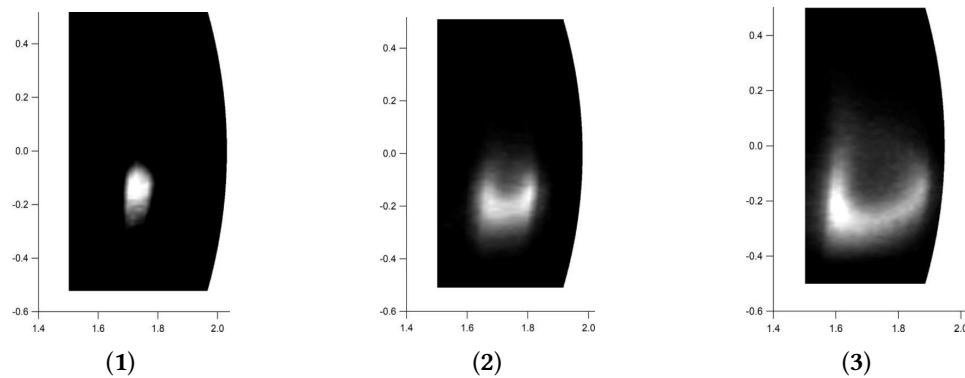
Α'.4.3 Μετρήσεις ARPES

Τελευταίος σταθμός μετρήσεων για το δείγμα γραφενίου είναι οι μετρήσεις ARPES. Με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα και μετρώντας την κινητική ενέργεια και την ορμή των φωτοηλεκτρονίων που εκπέμπονται γίνεται απεικόνιση των ενεργειακών ζωνών του γραφενίου. Με βάση τη θεωρία, το σημείο ενδιαφέροντος στον αντίστροφο χώρο για το γραφένιο είναι το σημείο K και οι μετρήσεις που παρουσιάζονται είναι γύρω από αυτό. Από τη μορφολογία των ζωνών καθώς και τις αριθμητικές τιμές που μετρώνται εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα. Αρχικά, όπως ήδη αναφέρθηκε, οι μετρήσεις ARPES αποτελούν ένα εργαλείο για τον προσδιορισμό του αριθμού των στρωμάτων γραφενίου που έχουν αναπτυχθεί επιταξιακά πάνω σε SiC καθώς η αρίθμηση αυτών μπορεί να γίνει μετρώντας τους κώνους Dirac που εμφανίζονται στο διάγραμμα διασποράς των ενεργ-

γειακών ζωνών. Επιπλέον, ο προσδιορισμός της ενεργειακής μετατόπισης που ενδεχομένως υπάρχει δίνει πληροφορίες για το αν το γραφένιο είναι εμπλουτισμένο με φορείς n -τύπου ή p -τύπου καθώς και το πλήθος τους. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι μετρήσεις ARPES όπως λήφθηκαν από το όργανο μέτρησης στα σχήματα (Α'.15.), (Α'.16.3).



Σχήμα Α'.15.: Εικόνες ARPES που λήφθηκαν για το δείγμα γραφενίου (1) Οι ενεργειακές ζώνες του γραφενίου. Παρατηρείται ο χαρακτηριστικός κώνος του Dirac καθώς και η μετατόπιση του σημείου Dirac κάτω από την ενέργεια Fermi. (2) Εστιάζοντας το σχήμα της εικόνας (1) στην περιοχή του σημείου Dirac γίνεται εμφανέστερη η ύπαρξη ενεργειακού χάσματος καθώς η περιοχή τομής των ζωνών είναι πεπλατυσμένη. (3) Με περαιτέρω εστίαση μετράται το μέγεθος του χάσματος καθώς και η μετατόπιση του σημείου Dirac. Εντός του χάσματος υπάρχουν καταστάσεις καθώς εμφανίζεται ένταση σήματος. Οι εικόνες βεβαιώνουν πως το δείγμα είναι μονοστρωματικό γραφένιο νοθευμένο με φορείς n -τύπου.



Σχήμα Α'.16.: Κωνικές τομές των εικόνων του παραπάνω σχήματος στο επίπεδο k_x, k_y για συγκεκριμένες ενέργειες. (1) Η εικόνα αυτή είναι κωνική τομή $0.2eV$ κάτω από την ενέργεια Fermi. Το σημείο βρίσκεται πάνω από το ενεργειακό χάσμα και οι μετρήσεις εστιάζονται σε μια μικρή περιοχή του k_x, k_y επιπέδου. (2) Η συγκεκριμένη κωνική τομή γίνεται $1eV$ κάτω από την ενέργεια Fermi και περίπου $0.5eV$ κάτω από το σημείο Dirac. Η ζώνη σχηματίζει σχεδόν κύκλο στο επίπεδο k_x, k_y όπως αναμενόταν από τη μορφολογία και των εικόνων του προηγούμενου σχήματος. (3) Η ενέργεια της εικόνας είναι $1.5eV$ κάτω από την ενέργεια Fermi. Παρατηρείται ότι ο κύκλος έχει διευρυνθεί καθώς «ανοίγει» η ενεργειακή ζώνη. Δεν σημειώνεται η εμφάνιση κάποιου επιπλέον δακτυλίου και επομένως επιβεβαιώνεται η απουσία δεύτερου κώνου του Dirac και άρα κάποιου επιπλέον στρώματος γραφενίου.

Ξεκινώντας από το Σχ.Α'.15.1 ο κώνος του Dirac εμφανίζεται στο σημείο όπου και αναμενόταν για δείγμα γραφενίου, δηλαδή γύρω από το σημείο K του αντιστρόφου χώρου. Η

διασπορά των ζωνών είναι γραμμική όπως ακριβώς και στις εικόνες της βιβλιογραφίας για παρόμοια δείγματα (βλ. σχ.Α'.5.2). Επιπλέον, είναι βέβαιο πως υπάρχει μόνο ένας κώνος στο φάσμα του δείγματος. Αν υπήρχε δεύτερος κώνος προερχόμενος από κάποιο επιπλέον στρώμα γραφενίου τότε θα έπρεπε αυτός να είναι εμφανής ακριβώς κάτω από τον ήδη υπάρχοντα, κάτι που δεν συμβαίνει. Η ύπαρξη ενός και μόνο κώνου βεβαιώνεται επίσης από τις εικόνες του σχ. Α'.16., της τομής δηλαδή των ζωνών στο επίπεδο k_x, k_y για διάφορες ενέργειες. Παρατηρείται με μεγαλύτερη ευκρίνεια στις εικόνες Α'.16.2 και Α'.16.3 η ύπαρξη ενός μόνο δακτυλίου που οφείλεται στον μοναδικό κώνο Dirac των ζωνών. Ένας επιπλέον κώνος θα εμφανιζόταν στην κάθετη τομή ως ένας δεύτερος εσωτερικός δακτύλιος. Η απουσία του δηλώνει πως το δείγμα είναι monolayer γραφενίου σε συμφωνία και με τις παραπάνω μετρήσεις. Οι εικόνες εξετάστηκαν αναλυτικά αυξομειώνοντας τον κορεσμό και την αντίθεση των χρωμάτων ώστε να διαπιστωθεί με βεβαιότητα πως δεν αγνοείται κάποιο σημαντικό τους χαρακτηριστικό.

Η διαπίστωση για 1ML γραφενίου ενισχύεται από την εμφανή μετατόπιση του σημείου Dirac από την ενέργεια Fermi. Για free-standing γραφένιο ισχύει $E_D = E_F$. Για γραφένιο που έχει αναπτυχθεί σε υπόστρωμα SiC κάτι τέτοιο δεν ισχύει και το σημείο Dirac παρουσιάζει μετατόπιση από την ενέργεια Fermi όπως αναλύεται και σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στις μετρήσεις ARPES για το εν λόγω δείγμα η μετατόπιση αυτή είναι περίπου $0.42eV$ κάτω από την E_F που έχει οριστεί στο 0. Η μετατόπιση της E_D καθώς και το ενεργειακό χάσμα φαίνονται με μεγαλύτερη ευκρίνεια στο Σχ.Α'.15.2 που είναι η μεγέθυνση της περιοχής ενδιαφέροντος από το Σχ.Α'.15.1. Η τιμή της είναι όμοια με τιμές που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία σε παρόμοιες μετρήσεις ARPES για μονοστρωματικό γραφένιο. Καθώς η μετατόπιση επηρεάζεται από τις στρώσεις γραφενίου του δείγματος η τιμή της είναι εργαλείο για τη μέτρηση αυτών. Όσο περισσότερες στρώσεις γραφενίου υπάρχουν τόσο μειώνεται η μετατόπιση του σημείου Dirac καθώς τα επιπλέον στρώματα θωρακίζουν το γραφένιο από την επίδραση του buffer layer και του υποστρώματος SiC. Η μετατόπιση του σημείου Dirac κάτω από την ενέργεια Fermi δηλώνει πως το γραφένιο είναι νοθευμένο με φορείς n -τύπου. Συγκρίνοντας, μάλιστα την τιμή που δόθηκε από τα δεδομένα με τη βιβλιογραφία συμπεραίνεται πως το γραφένιο είναι νοθευμένο με φορείς n -τύπου με συγκέντρωση $n \simeq 10^{12} cm^{-2}$. Αυτό είναι ένα χαρακτηριστικό το οποίο είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε για οποιαδήποτε περαιτέρω χρήση της τελικής διάταξης.

Το επόμενο στοιχείο που πρέπει να αξιολογηθεί στα δεδομένα του ARPES είναι το ενεργειακό χάσμα που εμφανίζεται. Η τομή της ζώνης σθένους με την ζώνη αγωγιμότητας δεν γίνεται σε ένα σημείο. Αντιθέτως η περιοχή που συναντώνται οι ζώνες είναι πεπλατυσμένη με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ενεργειακό χάσμα. Το πλάτος του χάσματος προσδιορίζεται περίπου στα $0.2eV$. Χαρακτηριστικό του χάσματος είναι πως εντός του υπάρχει μη μηδενική ένταση του σήματος. Το στοιχείο αυτό δεν σημαίνει πως έχουμε απουσία χάσματος. Αντιθέτως οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως εντός του χάσματος υπάρχουν επιτρεπτές καταστάσεις οι οποίες και δίνουν την πεπερασμένη ένταση του σήματος. Η ύπαρξη καθώς και το πλάτος του χάσματος έρχονται σε συμφωνία με αντίστοιχες βιβλιογραφικές παρατηρήσεις για μονοστρωματικό γραφένιο ανεπτυγμένο σε υπόστρωμα SiC. Η ύπαρξη του στο δείγμα επιβεβαιώνει την αλληλεπίδραση του buffer layer και του υποστρώματος SiC στο γραφένιο που αναπτύσσεται. Η αλληλεπίδραση αυτή παίζει ρόλο στις ιδιότητες του τελικού υλικού και είναι παρούσα στο σύνολο των μετρήσεων που ελήφθησαν.

Ανακεφαλαιώνοντας, για να διαπιστωθεί πως το γραφένιο βρίσκεται σε καλή κατάσταση

ώστε να αποτελέσει βάση για επιταξία νέου υλικού πραγματοποιούνται σε αυτό μια σειρά μετρήσεων χαρακτηρισμού. Ξεινώντας από το STM φάνηκε πως το γραφένιο έχει αρκετά καλή επικάλυψη πάνω στο υπόστρωμα SiC χωρίς ατέλειες. Σε όλες τις κλίμακες όπου ελήφθησαν εικόνες STM παρατηρήθηκαν εμφανή μοτίβα moiré των οποίων η προέλευση αποδίδεται στο buffer layer. Οι εικόνες ταιριάζουν με εκείνες της βιβλιογραφίας για μονοστρωματικό γραφένιο. Από τις μετρήσεις STM προσδιορίστηκαν χαρακτηριστικές αποστάσεις για το πλέγμα του γραφενίου και τα μοτίβα moiré. Στη συνέχεια, οι μετρήσεις XPS έδειξαν πως το γραφένιο βρίσκεται σε καλή κατάσταση και πως δεν οξειδώθηκε στην περίοδο της αποθήκευσης του. Δεν ανιχνεύθηκε κάποιο στοιχείο πέραν των αναμενόμενων που να υποδηλώνει την οποιαδήποτε προσρόφιση προσμίξεων στο πλέγμα του γραφενίου. Οι μετρήσεις ARPES έδειξαν την χαρακτηριστική γραμμική διασπορά των ζωνών γύρω από το σημείο K του αντιστρόφου χώρου όπως ήταν αναμενόμενο. Το σημείο Dirac παρατηρήθηκε μετατοπισμένο από την ενέργεια και επιπλέον βεβαιώθηκε η ύπαρξη ενεργειακού χάσματος στο σημείο αυτό. Η μετατόπιση δηλώνει πως το γραφένιο είναι νοθευμένο με φορείς n -τύπου ενώ το ενεργειακό χάσμα οφείλεται στο buffer layer. Τα δύο αυτά αποτελέσματα είναι αναμενόμενα και σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Επιβεβαιώθηκε από το σύνολο των μετρήσεων ότι το δείγμα είναι μονοστρωματικό γραφένιο ομοιόμορφα ανεπτυγμένο σε υπόστρωμα SiC . Συνολικά, το δείγμα γραφενίου βρέθηκε σε καλή κατάσταση και κρίθηκε ικανό για την επιταξία σιδηρομαγνητικού υλικού επάνω σε αυτό. Επιπλέον, τα δεδομένα από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο γραφένιο θα αξιοποιηθούν και παρακάτω στην επεξεργασία των δεδομένων για το νέο υλικό.