



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA: NAUKI FIZYCZNE

DYSCYPLINA: FIZYKA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Struktura atomowa i transport elektronowy w nanostrukturach
kanonicznych izolatorów topologicznych

Autor: Krzysztof Maćkosz

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Marcin Sikora, prof. AGH

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej oraz
Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Kraków, 2023

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadomy(-a) odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałem(-am) osobiście i samodzielnie i że nie korzystałem(-am) ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

(data, podpis autora rozprawy)

Oświadczenie promotora rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

(data, podpis promotora rozprawy)

Spis treści

Streszczenie	7
Schemat pracy	8
Podziękowania	10
Wprowadzenie	11
Termoelektryczna rewolucja	13
Nowy stan materii	13
Izolatory topologiczne 3D	15
Właściwości topologiczne i potencjalne zastosowania	16
Kryształy izolatorów topologicznych	17
Nano-wytwarzanie	21
Metody analityczne	22
Metody nanoprodukcji	23
Technologia FIB	25
Podstawowe efekty towarzyszące FIB	27
Magnetotransport	31
Geometrie magnetotransportu	33
Możliwości technologiczne kontaktowania kryształów	34
Kontakty elektryczne - FEBID/FIBID.....	34
Kontakty elektryczne - Litografia optyczna i FIBID (Projekt maski kwadraty)	36
Kontakty elektryczne - Litografia optyczna i FIBID (Projekt maski drabinka)	38
Kontakty elektryczne - Litografia elektronowa	41
Wytwarzanie urządzeń TI	43
Cięcie kryształów	45
Oscylacje kwantowe	45
Wkład kwantowy do przewodnictwa	47
Chłodziarka rozcieńczalnikowa 3He/4He	50
Pomiary transportu elektrycznego	52
Magnetotransport płatka Bi₂Se₃	53
Zależność rezystywności płatka Bi ₂ Se ₃ od temperatury	54
Magneoopór płatka Bi ₂ Se ₃	54
Faza Berry'ego płatka Bi ₂ Se ₃	55

Magnetotransport struktury Bi_2Se_3	57
Zależność rezystywności struktury Bi_2Se_3 od temperatury	58
Magnetoopór struktury Bi_2Se_3	58
Faza Berry'ego struktury Bi_2Se_3	59
Słaba antylokalizacja w strukturze Bi_2Se_3	60
Implantacja Ga	63
Implantacja Ga	65
Domieszkowanie Tl	66
Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna	68
Badania μXRF i μXAFS	68
Nanostrukturyzacja wiązką jonów	75
Metodologia preparatyki z wykorzystaniem FIB	76
Zmiany strukturalne indukowane wiązką jonów Ga^+	81
Kryształ Bi_2Se_3	81
Kryształ Bi_2Te_3	84
Metoda paterningu	89
Zmiany strukturalne indukowane wiązką jonów Xe^+	93
Kryształ Bi_2Se_3	93
Kryształ Bi_2Te_3	96
Symulacje Monte Carlo	98
Dobór parametrów cięcia	100
Teoria Funkcjonału Gęstości	103
Macierzyste kryształy chalcogenków bizmutu	104
Objętość	105
Powierzchnia	107
Energia formacji	109
Implantacja Ga	109
Implantacja Xe	112
Energia adsorpcji	113
Adsorpcja Ga	113
Adsorpcja Xe	116
Podsumowanie	119
Szczególne podziękowania	121
Bibliografia	123

Streszczenie

Chalkogenki bizmutu zostały dobrze zbadane zarówno pod względem doskonałych właściwości termoelektrycznych [1], jak i topologicznie chronionych stanów powierzchni [2]. Stany te są najbardziej istotne, gdy stosunek przewodnictwa powierzchniowego do przewodnictwa objętościowego jest wysoki. Dzieje się tak przy dużym stosunku powierzchni do objętości. Dlatego szczególnie interesujące są nanostruktury chalkogenków bizmutu [3]. Ponadto propozycje teoretyczne sugerują, że określone geometrie nanostruktur mogą w użyteczny sposób poprawić właściwości tych materiałów, np. perforowanie struktury Bi_2Se_3 może znacznie poprawić jej wartość termoelektryczną [4, 5]; przewody Bi_2Se_3 mogą być używane jako wydajne połączenia w obwodach zintegrowanych [6]; heterostruktury chalkogenków bizmutu z nadprzewodnikiem mogą pozwolić na kontrolę fermionów Majorany i innych zjawisk topologicznych, potencjalnie pomagając w rozwoju obliczeń kwantowych [7, 8, 9]. Zmiana grubości nanostruktur może również pozwolić na sterowanie parametrami transportu elektronowego [10, 11]. Wdrożenie tych pomysłów jest jednak wyzwaniem, ponieważ większość metod wzrostu nie pozwala na wytworzenie nanostruktur o kontrolowanych rozmiarach i kształtach w ramach tego samego procesu. Ogranicza to możliwość budowania urządzeń według dokładnych specyfikacji, a ponadto ogranicza przyszłą skalowalność urządzeń. Jednym ze sposobów przezwyciężenia tych problemów jest zastosowanie metod wytwarzania materiału i wytrawianie nanostruktur o precyzyjnych kształtach i rozmiarach. Istnieje wiele takich procesów wytrawiania, a jedną z metod pozwalających na uzyskanie rozmiarów obiektów poniżej 10 nm jest cięcie materiału za pomocą skupionej wiązki jonów (FIB), wykorzystując wiązkę przyspieszonych naładowanych atomów do selektywnego usuwania materiału z próbki.

W pracy doktorskiej skupiono się na zastosowaniu frezowania zogniskowaną wiązką jonów Ga^+ , jak również zastosowaniu nowatorskiego podejścia, wykorzystującego jony Xe^+ . Frezowanie FIB wykorzystuje jony Ga^+ do rozpylania materiału docelowego i może być używane zarówno do formowania kształtu [12, 13] jak również wprowadzania defektów [12, 14]. FIB okazało się obiecujące w produkcji urządzeń na bazie chalkogenków bizmutu, które zachowują swoje stany powierzchniowe [15, 16]. Wyniki badań transportu elektronowego w niskich temperaturach wskazały jednak, że wytworzone nanodruty nie składają się całkowicie z Bi_2Se_3 , oraz że struktura krystaliczna została częściowo zmieniona przez FIB [15]. Chociaż wyniki te nie zachęcają do wykorzystania FIB jako metody wytwarzania nano-urządzeń, nie uwzględniają one w pełni możliwych zmian w strukturze materiału. Dlatego, aby lepiej zrozumieć wpływ modyfikacji FIB na strukturę atomową i elektronową chalkogenków bizmutu, w niniejszej pracy doktorskiej wykorzystano niezależne metody badawcze, aby przeanalizować zmiany materiału pod wpływem trawienia wysokoenergetycznymi jonami. Praca łączy metody wytwarzania urządzeń (takie jak litografia optyczna, litografia elektronowa i FIB), metody analityczne (skaningową mikroskopię elektronową, transmisyjną mikroskopię elektronową, spektroskopię absorpcji promieniowania rentgenowskiego i transport elektronowy w ultra-niskich temperaturach), jak również podejście teoretyczne oparte na teorii funkcjonału gęstości.

Schemat pracy

Rozprawa doktorska stanowi opis realizowanych badań zebranych w formie siedmiu rozdziałów.

Rozdział 1 stanowi wprowadzenie do chalcogenków bizmutu stanowiących podstawę tej rozprawy. Początkowo kryształy uznawane za materiały termoelektryczne, zyskały nowe oblicze, jako materiały z nietrywialną topologią stanów elektronowych. Rozdział przybliży czytelnikowi, czym są topologiczne izolatory jak również jakie są ich właściwości i opisane w literaturze przykładowe zastosowania.

Rozdział 2 przybliży metodę miniaturyzacji urządzeń opartych na chalcogenkach bizmutu dzięki wytwarzaniu układów cienkowarstwowych lub eksfoliacji. Wykorzystanie słabych wiązań van der Waals'a otwiera możliwość produkcji niezliczonej ilości monokrystalicznych struktur podobnie jak w przypadku grafitu oraz grafenu. W pracy zastosowano metodę eksfoliacji w roztworze tworząc zawiesinę monokrystalicznych płatków, jak również eksfoliację mechaniczną stosowaną w przypadku produkcji grafenu ograniczając wprowadzanie naprężeń w mikro i nano płatkach

Rozdział 3 prezentuje podstawowe metody analityczne jak również metody nanoprodukcji wykorzystane w pracy. Główny punkt rozdziału został jednak usytuowany w technologii wytwarzania mikro i nanourządzeń za pomocą skupionej wiązki jonów, jako alternatywy dla powszechnie stosowanej techniki trawienia plazmą Ar oddziałującej na całej powierzchni preparatu. Skupiona wiązka jonów oddziałuje lokalnie z preparatem, a możliwość jej odchylenia pozwala na skanowanie po powierzchni wybierając dowolny pożądany kształt.

Przedstawiono zalety, jakimi jest multidyscyplinarność tej techniki w odniesieniu do depozycji jak i usuwania materiału oraz wady niosące ze sobą zmiany strukturalne materiałów. Wady, które jednocześnie można wykorzystać, jako zalety poznając fizykę tych zmian.

Rozdział 4 stanowi wstępne potwierdzenie zachowania nietrywialnej topologii stanów powierzchni chalcogenków bizmutu na przykładzie Bi_2Se_3 pod wpływem bombardowania a tym samym cięcia kryształu skupioną wiązką jonów Ga^+ . W rozdziale przybliżono metodę kontaktowania mikro i nano obiektów do badań magnetotransportu, jak również trudności podczas realizacji poszczególnych schematów. **Płatek** Bi_2Se_3 skontaktowany za pomocą litografii elektronicznej został zbadany w ultra-niskich temperaturach, jako referencja, a następnie został poddany dalszej preparatyce. Płatek Bi_2Se_3 został wycięty wiązką Ga^+ w kształt struktury typu hall-bar, jako przykład wytwarzania nanourządzeń. **Struktura** ta wykazała topologiczny charakter powierzchni w przeprowadzonych transportach elektronowych wykonanych w chłodziarce rozcieńczalnikowej $^3\text{He}/^4\text{He}$.

Rozdział 5 jest podsumowaniem badań składu chemicznego oraz struktury krystalograficznej lokalnego otoczenia atomów Ga implantowanych w kryształach chalcogenków bizmutu. Mapa chemicznego rozkładu Ga w próbce Bi_2Se_3 stanowi przykład reprezentujący wpływ napięcia przyspieszającego oraz czasu ekspozycji na stężenie atomów Ga w kryształach. Absorpcja promieniowania rentgenowskiego z wykorzystaniem źródła synchrotronowego przybliży również możliwość implantacji oraz prawdopodobnego lokowania się atomów Ga w strukturze.

Rozdział 6 reprezentuje zmiany strukturalne wyindukowane w kryształach chalcogenków bizmutu podczas cięcia skupioną wiązką jonów Ga⁺ oraz jonów Xe⁺. Wykorzystanie transmisyjnego mikroskopu elektronowego z korektorem aberracji pozwoliło na zaobserwowanie zmian struktury kryształów oraz oszacowanie zasięgu zniszczeń. Rozdział ten próbuje przybliżyć czytelnikowi jak kluczowe jest dobranie odpowiednich parametrów pracy urządzenia, takich jak napięcie przyspieszające i prąd wiązki, oraz strategii skanowania. Zebrane informacje charakteryzują możliwości wykorzystania dział jonowych jak również otwierają nowe ścieżki badań naukowych z ich wykorzystaniem.

Rozdział 7 prezentuje scenariusz, w jaki sposób można projektować domieszkowanie izolatorów topologicznych opierając się na dwóch głównych kategoriach: implantacja oraz adsorpcja atomów Ga i Xe, jako potencjalne zanieczyszczenia występujące w procesie cięcia skupioną wiązką jonów w skaningowym mikroskopie elektronowym.

Opierając się na obliczeniach całkowitej energii sieci krystalicznej chalcogenków bizmutu z domieszką i energii tworzenia układów, wyznaczono najbardziej stabilne miejsca implantacji Ga. Implantacja atomów Xe, analizowana w tym rozdziale, choć mało prawdopodobna z perspektywy badań eksperymentalnych, podkreśla wyraźną zaletę metod ab initio do modelowania i projektowania układów.

Jak pokazują obliczenia, realnym zjawiskiem jest adsorpcja zarówno atomów Ga jak i Xe na powierzchni chalcogenków bizmutu. W obu przypadkach można oczekiwać fizysorpcji atomów. Podjęto również próbę przeprowadzenia badań w kierunku chemisorpcji atomów Ga na powierzchni kryształów.

Niniejsza rozprawa doktorska ma charakter interdyscyplinarny i przede wszystkim eksperymentalny. Rozważania teoretyczne przeprowadzone w oparciu o teorię funkcjonału gęstości, stanowią wsparcie do przeprowadzonych badań wynikające z zainteresowań autora pracy metodami ab initio.

Podziękowania

Chciałbym podziękować wszystkim niezależnym członkom komisji za poświęcenie czasu na ocenę niniejszej rozprawy doktorskiej.

Pragnę podziękować dr Ireneuszowi Miotkowskiemu za udostępnienie światowej klasy kryształów chalkogenków bizmutu, które stanowią przedmiot badań podejmowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej. Dziękuję również prof. Markowi Przybylskiemu za dostęp do infrastruktury badawczej Akademickiego Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH, w którym realizowane były badania. Dziękuję również pracownikom i współpracownikom Akademickiego Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH za liczne dyskusje.

Badania synchrotronowe prowadzono w European Synchrotron Radiation Facility w Grenoble, Francja dzięki wsparciu Oliviera Mathon odpowiedzialnego za stację końcową BM23. Badania realizowane w rozdziale 5. Dostęp do ESRF sfinansowało Ministerstwo Edukacji i Nauki - numer decyzji: 2021/WK/11.

Dziękuję za uprzejmość Pana Mirosława Fordon pracownikowi firmy Uni-Export Instruments Polska oraz Panom Vítězslav Ambrož i Karel Novotný, pracownikom firmy TESCAN ORSAY HOLDING, za możliwość realizacji badań z wykorzystaniem Xe Plasma-FIB. Badania realizowane w rozdziale 6.

Pragnę podziękować Dr Johann Michler oraz Dr Ivo Utke za możliwość odbycia stażu naukowego w EMPA Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology w Thun, Szwajcaria oraz możliwość dostępu do transmisyjnego mikroskopu elektronowego z korektorem aberracji. Badania prowadzone w rozdziale 6.

Rozprawa doktorska została wsparta obliczeniami teoretycznymi prowadzonymi na klastrze PROMETHEUS, komputera dużej mocy, stanowiącego zaplecze badawcze ACK CYFRONET AGH. Badania realizowane w rozdziale 7. Praca została wykonana z wykorzystaniem Infrastruktury PLGrid

Badania opisane w rozprawie były wspierane przez Narodowe Centrum Nauki, Magnetotransport w monokrystalicznych nanostrukturach kanonicznych izolatorów topologicznych (nr. 2015/17/B/ST3/00128)

1

Wprowadzenie

Jeszcze kilkadziesiąt lat temu materiały można było podzielić na: izolator, przewodnik, półprzewodnik i bardziej egzotyczne fazy, takie jak nadprzewodnik. Jednak odkryto nową klasę materiałów. W 1982 roku Thouless i współpracownicy [17] wyjaśnili kwantowy efekt Halla. Kwantowy efekt Halla występuje gdy umieszczając materiał 2D w silnym polu magnetycznym w niskiej temperaturze, wytwarzany jest prąd wzdłuż krawędzi materiału w jednym kierunku. Później [18, 19], kwantowy spinowy efekt Halla został przewidziany w materiałach 2D, w których prąd powierzchniowy spolaryzowany spinowo istnieje bez przyłożonego pola magnetycznego, ale ze względu na sprzężenie spinowo-orbitalne, efekt relatywistyczny, który łączy spin i orbitalny moment pędu elektronów. Uogólnienie dwuwymiarowego kwantowego spinowego efektu Halla na trzy wymiary [20] zapoczątkowało nową erę materiałów. Izolatory topologiczne są izolatorami objętościowymi i przewodnikami powierzchniowymi. Przewodnictwo powierzchniowe jest spolaryzowane spinowo i jest nieczułe na zanieczyszczenia niemagnetyczne.

Badania nad przyjaznymi środowisku źródłami energii oraz poprawą efektywności magazynowania, konwersji i wykorzystania energii należą do priorytetowych celów zrównoważonego rozwoju nowoczesnego społeczeństwa. Ogromny i prawie niezbadany rezeruar „zielonej” energii związany jest z wytwarzaniem i odzyskiwaniem energii elektrycznej z gradientów temperatur występujących wokół nas m.in. w obrębie elementów konstrukcyjnych budynków, czy osłony urządzeń. Materiały termoelektryczne są w stanie bezpośrednio przekształcać energię elektryczną w energię cieplną i odwrotnie, energię cieplną w elektryczną. W wielu zastosowaniach wytwarzanie energii termoelektrycznej wykorzystuje energię wejściową o zerowym koszcie. Co więcej, całkowity brak ruchomych części oraz brak substancji takich jak fluorowane czynniki chłodzące sprawia, że urządzenia termoelektryczne są bardzo atrakcyjne. Eksperymentalne i teoretyczne badania mające na celu zrozumienie zjawisk termoelektrycznych oraz poprawę właściwości materiałów i wydajności konwersji trwają od wielu dziesięcioleci. Miarą potencjału danego materiału dla wydajnego urządzenia termoelektrycznego jest wartość ZT przewidywana teoretycznie przez Edmunda Altenkircha [21]. Ten bezwymiarowy stosunek zależy od transportu elektronowego, całkowitego przewodnictwa cieplnego i współczynnika Seebecka (moc cieplna) materiału. Dla praktycznych zastosowań w danym zakresie temperatur wartość ZT powinna przekraczać wartość równą 1, a zatem poszukiwanie polega na znalezieniu lub wytworzeniu materiałów spełniających to kryterium. Trudność, która się pojawia, to sprzeczne skutki trzech czynników składowych. Przez długi czas postęp był powolny, a najbardziej znanymi materiałami termoelektrycznymi były stopy na bazie tellurku bizmutu, należące do rodziny chalcogenków bizmutu, o ZT około 1. Jednak projekty badań nad materiałami termoelektrycznymi rozpoczęto na początku lat 90. Kiedy to wykazano, że nakładanie warstw może znacznie zwiększyć wartość ZT materiału wysoce anizotropowego, takiego jak Bi_2Te_3 , pod warunkiem, że wielowarstwy supersieci są wykonane w określonej orientacji w celu zwiększenia wydajności chłodziń termoelektrycznych [22]. Niestety ich zastosowanie było niezwykle trudne ze względu na specyficzne właściwości mechaniczne oraz trudności w wytwarzaniu jednorodnie domieszkowanych materiałów o przewidywalnych właściwościach elektrycznych. Postępy osiągnięte w ostatnich latach w przygotowaniu cienkich płytek i folii dają nadzieję na przełom [23, 24].

Monokryształy chalcogenków bizmutu o strukturze tetradymitu wykazują jeszcze inne niezwykle właściwości transportowe, wynikające z ich specyficznej struktury krystalicznej i stabilności powierzchniowej, którą określa się mianem izolatorów topologicznych. Izolatory topologiczne to klasa materiałów, które mogą sprawić, że przyszłe urządzenia elektroniczne będą znacznie potężniejsze niż obecnie. Wykazują doskonałe przewodnictwo elektryczne na warstwie powierzchniowej o grubości zaledwie kilku nanometrów, a ich objętość jest izolująca. Podobne właściwości można znaleźć w niektórych półprzewodnikach. Jednak w izolatorach topologicznych na przepływ elektronów w warstwie powierzchniowej nie mają wpływu zanieczyszczenia i obecne domieszki (z wyjątkiem magnetycznych), co czyni je szczególnie obiecującymi do zastosowania w magnetoelektryce i spintronice. Także wysokie ZT takich materiałów wiąże się z wyjątkowym transportem elektronowym. Izolatory topologiczne stanowią nowy stan materii z przerwą energetyczną w stanach objętościowych i nieparzystą liczbą metalicznych stożków Diraca dla stanów elektronowych powierzchni [25]. Przewidywano [26] i potwierdzono za pomocą kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów (ARPES) [27], że struktura elektronowa kryształów Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 i Sb_2Te_3 wykazuje takie stany powierzchniowe z rozdziałem spinowym. Dzięki temu właściwość blokowania spinu stanu powierzchni izolatorów topologicznych tworzy nietypowe stany metaliczne odpowiedzialne za występowanie unikalnych zjawisk magnetotransportu, a tym samym zastosowań w urządzeniach opartych na spintronice. Niestety, wytwarzanie takich urządzeń napotyka do tej pory spore trudności, gdyż kryształy i cienkie warstwy większości chalcogenków bizmutu wykazuje wystarczającą resztkową przewodność objętościową, aby stłumić rzeczywisty udział powierzchni. Oscylacje Shubnikova–de Haasa w kryształach Bi_2Se_3 pochodzą wyłącznie z przestrzennych pasm trójwymiarowych (3D), co wskazuje na niską ruchliwość

fermionów powierzchniowych Diraca [28]. W ostatnich latach poczyniono obiecujące postępy dzięki zastosowaniu ultracienkich warstw Bi_2Se_3 lub Bi_2Te_3 [29] eksfoliowanych na izolatorze dielektrycznym w celu poprawy stosunku przewodnictwa powierzchniowego do objętościowego i umożliwienia bramkowania stanu powierzchni.

1.1. Termoelektryczna rewolucja

Kiedy zasoby paliw kopalnych wyczerpują się, a w ślad za tym pojawiają się problemy środowiskowe, pojawiające się globalne zapotrzebowanie na alternatywne źródła energii, ochronę i zarządzanie zwiększyło zainteresowanie bardziej efektywnymi, czystymi i zrównoważonymi zasobami wytwarzania energii. Urządzenia termoelektryczne mogą służyć jako generatory prądu lub urządzenia chłodzące. Pomimo wysokich kosztów i stosunkowo niskiej wydajności opracowanych do tej pory materiałów termoelektrycznych, urządzenia na nich bazujące są obiecującą alternatywą w konwersji energii. Materiały termoelektryczne mogą odgrywać ważną rolę w oszczędzaniu energii, jeśli uda się opracować wydajne, stabilne i niedrogie nowe materiały. Generatory termoelektryczne to układy półprzewodnikowe bez ruchomych części i wymagające minimalnej konserwacji. Urządzenia te są przyjazne dla środowiska, ciche i niezawodne. Najbardziej jasno zdefiniowanym zastosowaniem termoelektryczności jest odzysk energii z ciepła odpadowego. Obecnie, ze względu na stosunkowo wysoki koszt i niską wydajność, materiały termoelektryczne mają ograniczone zastosowania. Należy zatem zidentyfikować bardziej wydajne materiały, aby rozszerzyć ich zastosowanie w kontekście wytwarzania energii i chłodzeniem.

Stopy na bazie tellurku bizmutu są najbardziej obiecującymi materiałami termoelektrycznymi do zastosowań w temperaturach zbliżonych do pokojowej ze względu na ich niską przewodność cieplną i duży współczynnik Seebecka [30]. Jednak wydajność tych materiałów nie uległa znaczącej poprawie w ciągu minionych lat [31, 32]

1.2. Nowy stan materii

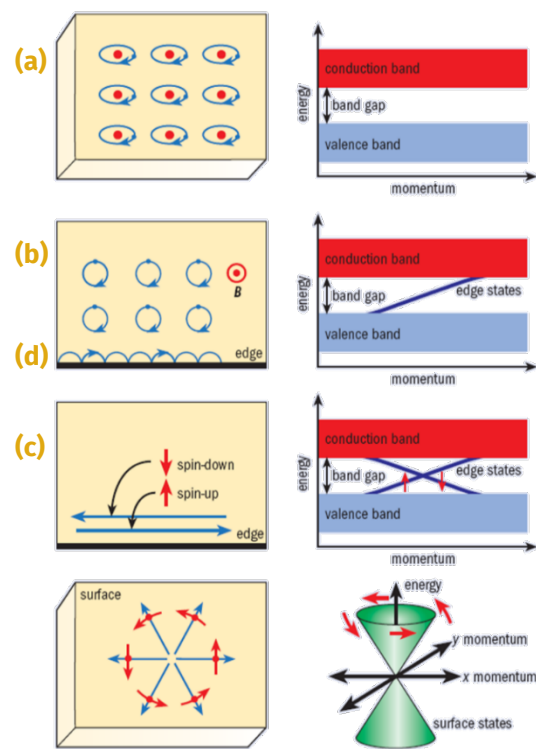
W fizyce materii skondensowanej odkrycie i klasyfikację nowych stanów kwantowych można opisać za pomocą podstawowych elementów symetrii układu, które są spontanicznie łamane. Na przykład krystaliczne ciała stałe, ferromagnetyki, czy nadprzewodniki są klasyfikowane poprzez łamanie odpowiednio: symetrii translacyjnej, obrotowej i symetrii cechowania [33]. Jednak odkrycie kwantowego efektu Halla w 1980 roku [34] dostarczyło pierwszego przykładu nowego stanu kwantowego, który nie wykazuje spontanicznego łamania symetrii. Kwantowy efekt Halla jest topologicznie uporządkowanym stanem, który różni się od innych stanów materii: jego właściwości zależą tylko od topologii, a nie od geometrii materiału. Zarówno prace teoretyczne, jak i eksperymentalne [26, 35, 36] ujawniły nowy kwantowy stan materii zwany izolatorami topologicznymi, wykazujący bardzo egzotyczne właściwości. Podobnie jak kwantowy efekt Halla, izolatory topologiczne są chronione przez porządek topologiczny, a zatem różnią się topologicznie od wszystkich znanych wcześniej kwantowych stanów materii.

Najbardziej podstawowym stanem elektronowym materii jest izolator, w którym elektrony są związane z atomami (RYSUNEK 1A). Przewodność izolatora wynosi zero w pobliżu temperatury zera absolutnego. Teoria pasmowa ciał stałych, dostarcza dokładniejszego opisu struktur elektronowych w tych stanach. Izolator można opisać przerwą energetyczną, która oddziela zajęte stany pasma walencyjnego i puste stany pasma przewodnictwa. Chociaż przerwa energetyczna może się bardzo różnić w różnych izolatorach i półprzewodnikach, wszystkie należą do tej samej

klasy topologicznej i są topologicznie równoważne próżni – struktura elektronowa jednego może być odkształcana w drugi bez zamykania przerwy energetycznej.

Kwantowy efekt Halla występuje, gdy elektrony są ograniczone do dwóch wymiarów w silnym polu magnetycznym. Klasyczna siła Lorentza powoduje, że elektrony poruszają się po orbitach kołowych, a tym samym podlegają kwantyzacji poziomów energii o dyskretnych wartościach $E_n = \hbar\omega_e(n + 1/2)$ zwanych poziomami Landaua, gdzie ω_e jest częstotliwością cyklotronową (RYSUNEK 1B). Jeśli n-ty poziom Landaua jest zajęty, a pozostałe poziomy są puste, to przerwa energetyczna oddzielałaby stany zajęte i niezajęte, tak jak w trywialnym izolatorze. Jednak kwantowy efekt Halla drastycznie różni się od izolatora. Przewodnictwo Halla jest precyzyjnie skwantowane w jednostkach podstawowych (e^2/h). Co więcej, odbijanie się od kołowych orbit na krawędziach układu prowadzi do tak zwanych „stanów brzegowych”, które umożliwiają ruch elektronów tylko w jednym kierunku i nie mają skwantowanych poziomów energii. W ten sposób stany brzegowe mogą być źródłem przewodnictwa zapewniając jednokierunkowy ruch elektronów na krawędziach - elektrony mogą poruszać się tylko do przodu i nie mogą poruszać się do tyłu. Ten jednokierunkowy stan brzegowy jest ostatecznie odpowiedzialny za dokładną kwantyzację przewodnictwa Halla i jest związany z topologią kwantowego efektu Halla.

Podczas gdy kwantowy efekt Halla wymaga obecności silnego pola magnetycznego, izolatory topologiczne nie potrzebują pola magnetycznego. Zamiast tego silne sprzężenie spin-orbita odgrywa główną rolę w formowaniu stanów topologicznego izolatora, analogicznie do pola magnetycznego w kwantowym efekcie Halla i stawia izolatory topologiczne w całości odrębnym kwantowym stanie materii. Najprostszym izolatorem topologicznym 2D jest kwantowy spinowy efekt Halla (QSH), który ma przerwę energetyczną w obszarze wnętrza materiału, ale jednocześnie występują stany krawędziowe, gdzie elektrony ze spinem skierowanym w górę (spin-up) i za spinem skierowanym w dół (spin-down) poruszają się w przeciwnych kierunkach (RYSUNEK 1c). Podobnie jak w kwantowym efekcie Halla, elektrony, które mają spin w górę i w dół na krawędziach, nie mogą się rozprasać wstecznie. W tym przypadku ta ochrona, wynika z symetrii odwrócenia w czasie (TRS, ang. time reversal symmetry), która zmienia kierunek spinu, gdy zmienia się kierunek propagacji elektronu. Na schemacie struktury pasmowej, przewodzące stany krawędziowe



Rysunek 1. Elektronowe stany skupienia materii. (a) Elektrony poruszają się po orbitach atomowych w zwykłych izolatorach. Struktura elektronowa charakteryzuje się przerwą energetyczną oddzielającą pasma walencyjne i przewodnictwa. (b) W kwantowym stanie Halla elektrony poruszają się po orbitach kołowych pod wpływem pola magnetycznego i formują "przeskakujące orbity" na krawędzi układu, które odpowiadają za stany brzegowe wewnątrz przerwy energetycznej. (c) Izolatory topologiczne 2D charakteryzują krawędziowe stany z elektronami spin-up i spin-down propagujące w przeciwnych kierunkach. Ich pęd jest chroniony symetrią odwrócenia w czasie (TRS). (d) Stany powierzchniowe izolatorów topologicznych 3D, podobnie jak stany brzegowe izolatorów topologicznych 2D, blokują spin i pęd elektronów powierzchni. Stany powierzchniowe znajdujące się w zakresie energii objętościowej przerwy energetycznej mają strukturę podobną do stożka Diraca. Zaadaptowano z [37].

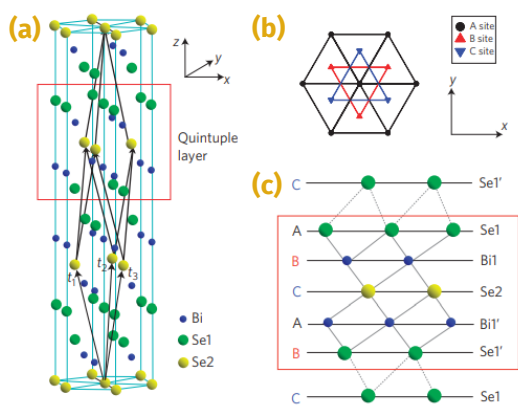
znajdują się wewnątrz przerwy energetycznej izolatora [38, 39].

Ten obraz można rozszerzyć na przestrzeń trójwymiarową mówiąc o izolatorach topologicznych 3D (RYSUNEK 1D), gdzie stany powierzchni 3D przypominają stany krawędzi 2D. Jedną z ważnych właściwości tych stanów powierzchniowych jest to, że spin jest zawsze prostopadły do kierunku propagacji (ang. *spin-momentum locking*). Dodatkowo, rozproszenie wsteczne jest również zabronione na stanach powierzchniowych trójwymiarowego izolatora topologicznego, co gwarantuje zachowanie TRS. [20] Te unikalne właściwości mogą znaleźć zastosowanie w elektronice zależnej od spinu (spintronice) i topologicznych obliczeniach kwantowych [25, 40, 41].

Można powiedzieć że istnieje pewien związek między fizyką a topologią. Kluczową koncepcją jest tutaj operacja „ciągłej deformacji”. W matematyce ciągła deformacja odnosi się do ciągłej zmiany kształtu bez tworzenia otworów. Kształty, które można płynnie odkształcać względem siebie, są uważane za należące do tej samej klasy topologicznej. Na przykład zarówno pomarańcza, jak i banan należą do tej samej klasy topologicznej. Podczas gdy pączek i kubek również należą do tej samej klasy topologicznej, jednak topologicznie różnią się od klasy do której należą pomarańcza i banan, ponieważ pomarańczy lub banana nie da się gładko odkształcić do żadnej z nich bez otwarcia dziury. Podobnie różne stany kwantowe można podzielić na różne klasy topologiczne w oparciu o istnienie przerwy energetycznej między stanem zajęтым i pustym. Dlatego zwykłe izolatory, półprzewodniki samoistne i nadprzewodniki należą do tej samej klasy topologicznej, która ma przerwę energetyczną. Z drugiej strony metale, kwantowy efekt Halla i izolatory topologiczne należą do innych klas topologicznych ze względu na brak przerwy energetycznej. Chociaż zarówno kwantowe stany Halla, jak i izolatory topologiczne 2D mają stany brzegowe, różnią się one topologicznie. Kwantowy efekt Halla łamie symetrię TRS przez obecność silnego pola magnetycznego, ale izolatory topologiczne nie wymagają pola magnetycznego i zachowują symetrię TRS.

1.3. Izolatory topologiczne 3D

Model teoretyczny izolatorów topologicznych 2D, takich jak studnie kwantowe HgTe/CdTe, można uogólnić do opisu izolatorów topologicznych 3D. Trzy grupy teoretyczne (Fu i Kane [20], Moore i Balents [42] oraz Roy [43]) niezależnie wykorzystywały teorię pasmową aby znaleźć reprezentację izolatorów topologicznych w trzech wymiarach. Fu i Kane opracowali formułę do określenia właściwości topologicznych dowolnych struktur elektronowych o symetrii inwersyjnej i przewidzieli, że stop półprzewodnikowy $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ oraz alfa-Sn i HgTe pod jednoosiowym naprężeniem są izolatorami topologicznymi 3D [44]. Wkrótce po ogłoszeniu tych przewidywań, pierwszy izolator topologiczny 3D został odkryty eksperymentalnie w $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [45]. W 2009 roku przewidziano drugą generację izolatorów topologicznych 3D [26, 35] i zrealizowano eksperymentalnie [35, 36, 46] w Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 i Sb_2Te_3 . Podobnie jak w kwantowym efekcie Halla, metaliczny stan powierzchni jest chroniony przed niezmiennymi w czasie perturbacjami, podczas gdy nośniki ładunku w objętości są całkowicie zlokalizowane [20]. Pomiar ARPES zidentyfikowały stany powierzchni z liniową relacją dyspersji i punktem Diraca w tych związkach [45, 47, 36]. Struktura pasmowa powierzchni jest podobna do struktury pasmowej grafenu, jednak, wiadomo że stany powierzchniowe w Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 znacznie różnią się od stanu elektronowego w grafenie. Różnica wynika z braku degeneracji podsieci, co sprawia, że Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 mają nietrywialny charakter topologiczny.



Rysunek 2. Struktura krystaliczna Bi_2Se_3 . (a) Bi_2Se_3 krystalizuje w romboedrycznej strukturze krystalicznej, z trzema prymitywnymi wektorami sieciowymi oznaczonymi przez $\mathbf{t}_{1,2,3}$. Warstwa pięciokrotna (QL) jest oznaczona czerwonym prostokątem. (b) Widok struktury krystalicznej wzdłuż kierunku osi z. (c) Widok z struktury krystalicznej w kierunku prostopadłym do osi z. Zaadaptowano z [26]

dwoma równoważnymi atomami Se, oznaczonymi jako Se1 i Se1', dwa równoważne atomy Bi oznaczone Bi1 i Bi1' oraz trzeci atom Se oznaczony Se2 na **RYS. 2C**. Sprężenie między dwiema warstwami atomowymi w QL jest silne, podczas gdy między QL jest znacznie słabsze i związane w występowaniem siły van der Waals'a.

Właściwości topologiczne rodziny Bi_2Se_3 przypisuje się również odwróceniu pasm z powodu silnego sprzężenia spinowo-orbitalnego charakterystycznego dla ciężkich pierwiastków. Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 i Sb_2Te_3 mają tę samą romboedryczną strukturę kryształu z grupą przestrzenną D_{3d}^5 (R-3m). **RYS. 2A** przedstawia strukturę krystaliczną Bi_2Se_3 , która składa się z warstwowej struktury, w której poszczególne warstwy tworzą trójkątną sieć. Komórkę prymitywną i prymitywne wektory sieci \mathbf{t}_1 , \mathbf{t}_2 , \mathbf{t}_3 pokazano na **RYS. 2A**. Materiały te można również opisać heksagonalną komórką elementarną. Wzdłuż kierunku osi z, Bi_2Se_3 składa się z pięciu heksagonalnych warstw atomowych Se-Bi-Se-Bi-Se, które są znane jako warstwa pięciokrotna (QL). **RYS. 2B** pokazuje, że w jednej QL, sieć zawiera trzy różne pozycje krystalograficzne, oznaczone jako A, B i C. Każda QL składa się z pięciu atomów na komórkę elementarną z

1.4. Właściwości topologiczne i potencjalne zastosowania

Aby wykorzystać stany powierzchniowe TI, poziom Fermiego stanów powierzchniowych musi znajdować się w pobliżu punktu Diraca. Chemiczna natura grafenu zapewnia, że poziom Fermiego znajduje się naturalnie w punkcie Diraca. Tak nie jest w przypadku TI [25], co stwarza poważną przeszkodę w badaniu egzotycznych właściwości transportowych ich stanów powierzchniowych. Zazwyczaj obserwuje się układ objętościowy w transporcie elektronowym TI ze względu na istnienie wakancji i zanieczyszczeń w sieci krystalicznej. W związku z tym trudno jest kontrolować i manipulować niezależnie przewodnictwem topologicznych stanów powierzchni [48]. Aby stłumić udział objętości w transporcie elektrycznym i skupić się na właściwościach transportowych stanów powierzchniowych, można zastosować dwa rozwiązania: manipulowanie poziomem Fermiego przez domieszkowanie i bramkowanie elektryczne lub zwiększenie stosunku powierzchni do objętości. Badania ARPES i Efektu Halla na Bi_2Se_3 wykazały, że niewielka ilość domieszki Ca powoduje odizolowanie stanów objętościowych, a na rezystywność próbek TI może łatwo wpływać stężenie Ca [27]. Stwierdzono, że przewodność objętościowa jest tłumiona o cztery rzędy wielkości w warstwach Bi_2Te_3 domieszkowanych Cu [49]. Gdy grubość warstw TI zostanie zmniejszona do nanoskali lub skonstruuje się nanostruktury materiałów TI, stosunek powierzchni do objętości próbek będzie większy, a topologicznie chronione przewodnictwo powierzchniowe będzie dominować we właściwościach transportowych [50, 51].

2

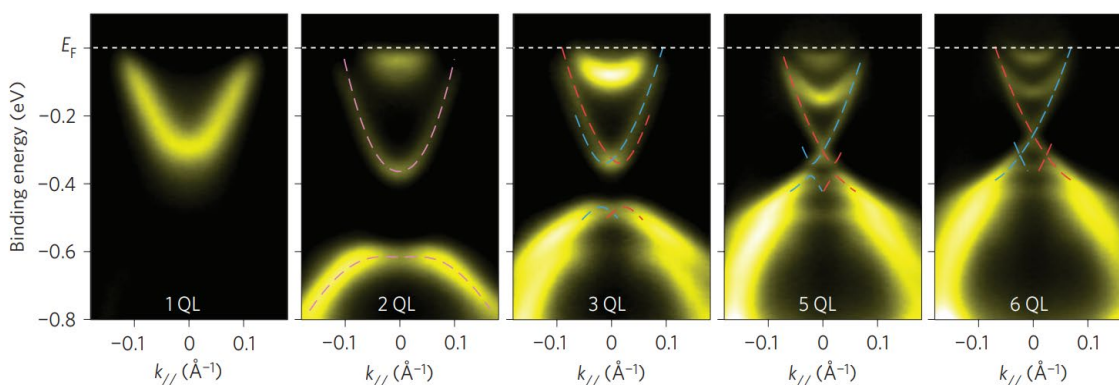
Kryształy izolatorów topologicznych

Cienkie monokrystaliczne warstwy tetradymitów, które mogą być bazą do wytwarzania nanourządzeń są otrzymywane na dwa sposoby. Pierwszym sposobem jest wytwarzanie warstw metodą bottom-up z wykorzystaniem techniki epitaksji z wiązek molekularnych lub metod pokrewnych [52]. Metody te umożliwiają wytwarzanie warstw domieszkowanych o dobrze kontrolowanym składzie pierwiastkowym. Jednak czasochłonność i koszty ich wytwarzania oraz trudności w otrzymaniu atomowo-płaskiej powierzchni są istotnym ograniczeniem dla potencjalnych zastosowań. Drugim sposobem jest podejście typu top-down. Metody takie wykorzystują fakt istnienia słabego oddziaływania van der Waals'a występującego co pięć warstw atomowych, co powoduje że kryształy te można łatwo eksfoliować, podobnie jak grafit, w celu uzyskania monokrystalicznych płatków. W świetle ostatnich postępów w eksfoliacji materiałów warstwowych [53, 54], w tym chalcogenków bizmutu [55], taka metodologia może być niezawodnym sposobem wytwarzania nanourządzeń topologicznych na dużą skalę. Synteza jednego kryształu metodą Bridgman'a pozwala na uzyskanie niezliczonej liczby cienkich i krystalicznie jednorodnych cienkich warstw.

Jednym z największych sukcesów nanotechnologii jest opracowanie technik wytwarzania funkcjonalnych układów cienkowarstwowych. Chociaż nie ma pojedynczej definicji grubości, która stanowi cienką warstwę, zazwyczaj są to powłoki, których grubość nie przekracza kilku mikrometrów. Współczesna technologia pozwala nakładać precyzyjne cienkie powłoki o grubości zaledwie kilku nanometrów, a zaawansowane metody inżynierii powierzchni stały się niezbędne dla badaczy w wielu dziedzinach nauki. W przypadku materiałów TI układy cienkowarstwowe dostarczają wiele unikalnych możliwości, np. do kontroli przewodnictwa elektrycznego poprzez sterowanie gęstością nośników przez potencjał bramki [56] albo zewnętrzne pole magnetyczne [57], a także wykorzystania warstwy TI do kontroli prądu spinowego [58]. Co więcej zastosowanie dwóch niezależnych bramek na dolnej oraz górnej powierzchni TI pozwala na niezależne sterowanie dwoma kanałami przewodnictwa i wykorzystanie efektów interferencji [59]. Jednak w przypadku materiałów TI termin „cienka warstwa” wiąże się z istotnym ograniczeniem dostępnych grubości. Z uwagi na efekt rozmiarowy, w cienkich warstwach tetradymitów obserwuje się otwarcie stożka Diraca stanów powierzchniowych, co prowadzi do zaniku właściwości TI (RYSUNEK 3). Jest to efekt hybrydyzacji pomiędzy stożkami Diraca górnej oraz dolnej powierzchni. Im cieńsza warstwa tym większa przerwa energetyczna jest obserwowana [60, 61].

Należy pamiętać, że pojęcie wytwarzania cienkiej warstwy nie jest zarezerwowane dla pojedynczej metody. Używane jest jako termin ogólny obejmujący wiele różnych technik depozycji. Metody tradycyjnie stosowane do przygotowania cienkich warstw TI obejmują: epitaksję z wiązek molekularnych (MBE) [60, 62], chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD) [63, 64], fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD) [65, 66], pulsacyjne osadzanie laserowe (PLD) [67] i rozpylanie magnetronowe [68, 69]. Często jednak procesy wytwarzania cienkich warstw wymagają zastosowania konkretnego podłoża aby umożliwić odwzorowanie sieci w pierwszych krokach budowy warstwy, a trudności w doborze odpowiedniego podłoża prowadzą do formowania się warstwy polikrystalicznej lub nawet amorficznej. Najpowszechniejszą metodą stosowaną do uzyskiwania monokrystalicznych cienkich warstw TI do badań podstawowych jest metoda MBE, ze względu na precyzyjną kontrolę wzrostu, warstwa po warstwie. Jest również uważana za jedną z „najczystszych”, dzięki czemu umożliwia precyzyjne domieszkowanie. Równocześnie jest jedną z najbardziej wymagających technik, ponieważ wzrost MBE odbywa się w środowisku ultrawysokiej próżni (UHV).

Inną metodą wytwarzania układów cienkowarstwowych jest eksfoliacja litego materiału. Jednym z materiałów wytwarzanych tą metodą jest grafen. Materiał ten jest najlepszym dowodem na wykorzystanie metody eksfoliacji do uzyskania pojedynczej warstwy atomowej. Obecnie wyróżnia się wiele metod eksfoliacji [70], jednak eksfoliacja mechaniczna z wykorzystaniem taśm jest nadal uznawana za jedną z najlepszych metod uzyskania wysokiej jakości cienkich warstw z materiałów monokrystalicznych.



Rysunek 3. Widma ARPES cienkich warstw Bi_2Se_3 o grubości 1, 2, 3, 5 i 6 QL wzdłuż kierunku $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ mierzone w temperaturze pokojowej. Niebieskie i czerwone linie przerywane reprezentują rozszczepienie wirowe typu Rashba w ultracienkiej warstwie [60]

Izolatory topologiczne rodziny Bi_2Se_3 zbudowane są z periodycznie ułożonych pięciowarstw Se1-Bi-Se2-Bi-Se1 , które są połączone wiązaniem van der Waals'a (vdW). Podobnie jak w przypadku grafenu, to słabe wiązanie pozwala na eksfoliację litego kryształu pozwalając na uzyskanie cienkiej warstwy. Jej minimalna grubość w tym przypadku wynosi pięć warstw atomowych. W odniesieniu do TI zastosowano dotąd wiele metod eksfoliacji począwszy od metod mechanicznych do chemicznych, które bazują głównie na interkalacji litu w przestrzenie vdW [71]. Metody chemiczne powodują jednak duże zanieczyszczenie kryształu zmieniając jego właściwości fizyczne poprzez domieszkowanie.

W ramach projektu doktorskiego opracowano metodę eksfoliacji poprzez sonikację ultradźwiękową w izopropanolu uzyskując wolne od domieszek płatki monokryształów Bi_2Se_3 oraz Bi_2Te_3 . Wykorzystano w tym celu monokryształy syntetyzowane metodą Bridgman'a w Purdue University, Department of Physics, przez Dr. Ireneusza Miotkowskiego. Materiały wyjściowe (5 N Bi oraz 5 N Se lub Te) odtleniano w łódkach węglowych w dwustrefowym piecu poziomym w próżni rzędu 10^{-5} Pa, a następnie oczyszczano przez wielokrotną destylację próżniową w próżni dynamicznej 10^{-5} Pa, aż osiągną czystość 7 N [28]. Syntezę wstępną przeprowadzono w tych samych łódkach węglowych w 1170 K, po czym materiał powoli schładzano pod kontrolowaną prężnością par Se (Te). Następnie wstępnie zsyntetyzowany materiał przeniesiono do ampułki kwarcowej, która została umieszczona w trójstrefowym piecu pionowym. Gradient temperatury w strefie wzrostu ustalono na 0.5 K/cm. Prędkość ampułki w strefie wzrostu wynosiła od 0.5 do 1.5 mm/h. W rezultacie otrzymano próbki łatwo eksfoliowane wzdłuż płaszczyzny a-b i wolne od zanieczyszczeń.

Wykorzystując metodę dyfrakcji rentgenowskiej [72] sprawdzono, że zarówno próbki Bi_2Se_3 , jak i Bi_2Te_3 krystalizują w strukturze romboedrycznej (R-3m). Analizę składu chemicznego kryształów przeprowadzono lokalnie przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Versa 3D oraz globalnie przy użyciu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją falową (WD-XRF) Rigaku ZSX Primus IV. Widma rentgenowskie z dyspersją energii zbadano dla linii emisyjnych Bi L, Se K i Te L wzbudzonych wiązką elektronów 20 kV.

Eksfoliacja z wykorzystaniem techniki ultradźwiękowej pozwoliła na uzyskanie szerokiego spektrum różnych rozmiarów mikro i nanokryształitów materiałów TI. Przy czym grubość uzyskanych w ten sposób płatków korelowała z wielkością ich powierzchni. Im cieńsze kryształy tym mniejsza była ich powierzchnia. Tak uzyskane nanokryształy charakteryzowano z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Grubość warstw transparentnych dla wiązki elektronów nie przekraczała 100 nm. W celu uzyskania monokrystalicznych płatków o większej powierzchni oraz ich osadzenia na podłożu krzemowym, zastosowano również metodę mechanicznej eksfoliacji z wykorzystaniem taśmy uzyskując zadowalające rezultaty a zarazem zachowując czystość chemiczną.

Zarówno eksfoliowane cienkie warstwy (płatki) jak i lite monokryształy materiałów TI były przedmiotem nanostrukturyzacji oraz analizy właściwości chemicznych, strukturalnych i transportowych, które są przedstawiane w kolejnych rozdziałach.

3

Nano-wytwarzanie

W 1959 r. Richard Feynman (Nagroda Nobla w dziedzinie fizyki 1965 r.) przewidział zgodnie ze znanymi prawami fizyki, że atomy będą badane i indywidualnie przemieszczane [73]. Wydaje się, że marzenie jednego człowieka zmotywowało i zachęciło społeczność naukową do opracowania narzędzi umożliwiających spełnienie tej prognozy, i jasne jest, że nanotechnologia rewolucjonizuje przemysł i życie społeczne od drugiej połowy XX wieku.

Metody nanowytwarzania często odwzorowują techniki plastyczne i obróbki materiałów skalując je do rozmiarów o 6-7 rzędów wielkości mniejszych. Jednak skalowanie to nie jest łatwe, ponieważ w nanoskali konieczne jest uwzględnienie dodatkowych efektów fizycznych i chemicznych, które mogą istotnie wpływać na kształt, strukturę atomową i chemiczną „produktu”. Do takich metod zaliczają się metody litografii, w których wykorzystuje się wiązki jonów do wytwarzania nanostruktur.

Nanotechnologia to multidyscyplinarna dziedzina nauki, łącząca fizykę i chemię z inżynierią, biologią i medycyną. Nanotechnologię można zdefiniować jako manipulację materią w zakresie poniżej 100 nm w co najmniej jednym wymiarze. W 1959 roku Richard Feynman ujawnił możliwość manipulowania atom po atomie [73], co zapoczątkowało koncepcję nanotechnologii. Termin „nanotechnologia” został po raz pierwszy zaproponowany przez Taniguchi Norio w 1974 roku. Następnie naukowcy dążyli do eksperymentalnych postępów w dziedzinie nanotechnologii, a w latach 80. nastąpiły dwa główne przełomy. Gerd Binnig i jego współpracownicy z laboratorium badawczego IBM wynaleźli w 1982 roku skaningowy mikroskop tunelowy (STM) [74] umożliwiając zarówno obrazowanie pojedynczych atomów, jak i poruszanie pojedynczym atomem lub molekułą. Drugi przełom był związany z innym mikroskopem - mikroskopem sił atomowych (AFM). Nie pozwala on obrazować struktury materiałów z dokładnością do pojedynczych atomów, ale może być wykorzystywany do badania topografii i parametrów mechanicznych z rozdzielczością nanometrową dla powierzchni dowolnych materiałów, a nie tylko dobrych przewodników. Został on opracowany przez Gerda Binniga i in. w 1986 roku [75]. W 1989 r. STM został po raz pierwszy z powodzeniem użyty do manipulowania pojedynczymi atomami przez Donalda Eiglera, który utworzył napis „IBM” z atomów Xe na powierzchni niklu [76]. To wydarzenie otworzyło nowy rozdział nauki dostarczając narzędzi na drodze badań nanotechnologii.

Nanoprodukcja jest jedną z gałęzi nanotechnologii, która wykorzystuje jako podstawowe narzędzie metody nanolitografii. Wytworzona za ich pomocą nanostruktura ma co najmniej jeden wymiar boczny o wielkości mniejszej niż 100 nm. Pragnienie kontroli materii w nanoskali przyczyniło się do rozwoju szerokiej gamy metod nanoprodukcji. Metody te bazują na dwóch podstawowych podejściach do tworzenia nanostruktur, odgórne (ang. *top-down*) i oddolne (ang. *bottom-up*) [77]. Podejście odgórne ma na celu zmniejszenie większych struktur do nanoskali za pomocą metod mikrowytwarzania w celu cięcia, mielenia i kształtowania materiałów do pożądanego rozmiaru i kształtu. Na przykład fotolitografia, litografia elektronowa i trawienie jonowe to odgórne metody nanoprodukcji. Natomiast podejście oddolne ma na celu budowanie nanostruktur z atomów, klastrów lub molekuł za pomocą kontrolowanych reakcji chemicznych, w tym samoorganizacji i osadzania cienkowarstwowego.

W dalszej części tego rozdziału przedstawione są skrótowo charakterystyki metod analitycznych i metod nanoprodukcji wykorzystywanych w tej pracy. Szczegółowo przedstawione są zagadnienia związane z wykorzystaniem metody litografii skupioną wiązką jonów (FIB, ang. *focused ion beam*), która była podstawową metodą wytwarzania nanostruktur TI omawianych w tej pracy.

3.1. Metody analityczne

Skaningowa mikroskopia elektronowa

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) to szeroko rozpowszechniona technika stosowana w materiałoznawstwie, naukach biologicznych, a także w przemyśle. SEM łączy możliwości obrazowania i analizy w wysokiej rozdzielczości przestrzennej. W SEM elektrony emitowane ze źródła elektronów są przyspieszane do wysokich energii i skupiane na próbce przez system soczewek elektromagnetycznych. Skupiona wiązka elektronów jest odchylana, skanując powierzchnię próbki. Dwa najczęściej używane sygnały do obrazowania w SEM to elektrony wtórne i elektrony wstecznie rozproszone, odpowiednio dając głównie kontrast topograficzny i kontrast liczby atomowej. Inne sygnały takie jak Elektrony Augera lub charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie można wykorzystać do określenia składu chemicznego próbki.

Transmisyjny mikroskop elektronowy

Transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM) jest jednym z najbardziej wydajnych i wszechstronnych narzędzi do charakteryzacji materiałów. Podstawowymi zaletami są bardzo wysoka rozdzielczość przestrzenna ($\sim 1 \text{ \AA}$). W TEM sygnałami podstawowymi dla obrazowania są elektrony przechodzące przez próbkę. Determinuje to grubość próbki która powinna być transparentna dla elektronów ($< 100 \text{ nm}$). Działo elektronowe emituje elektrony, które są przyspieszane i odchylane za pomocą soczewek elektromagnetycznych. Elektrony przechodzą przez próbkę, a następnie są rzutowane na ekran fluorescencyjny, tworząc obraz. Jeśli próbka jest krystaliczna, niektóre elektrony rozpraszają się elastycznie zgodnie z prawem Bragga, dostarczając w ten sposób informacji strukturalnej. Elektrony analizują struktury krystalograficzne w bardzo małej objętości, co sprawia, że TEM jest potężnym narzędziem do eksperymentów dyfrakcyjnych na poziomie lokalnym.

Teoria funkcjonału gęstości

Teoria funkcjonału gęstości (DFT) to kwantowo-mechaniczna metoda symulacji atomistycznych do obliczania szerokiej gamy właściwości prawie każdego rodzaju układu atomowego: cząsteczek, kryształów, powierzchni, a nawet urządzeń elektronicznych (w połączeniu z nierównowagowymi funkcjami Greena). DFT należy do rodziny metod opartych na pierwszych zasadach (ab initio), nazwanych tak, ponieważ umożliwiają przewidywanie właściwości materiałów dla nieznanymi układów bez wkładu eksperymentalnego.

3.2. Metody nanoprodukcji

Fotolitografia

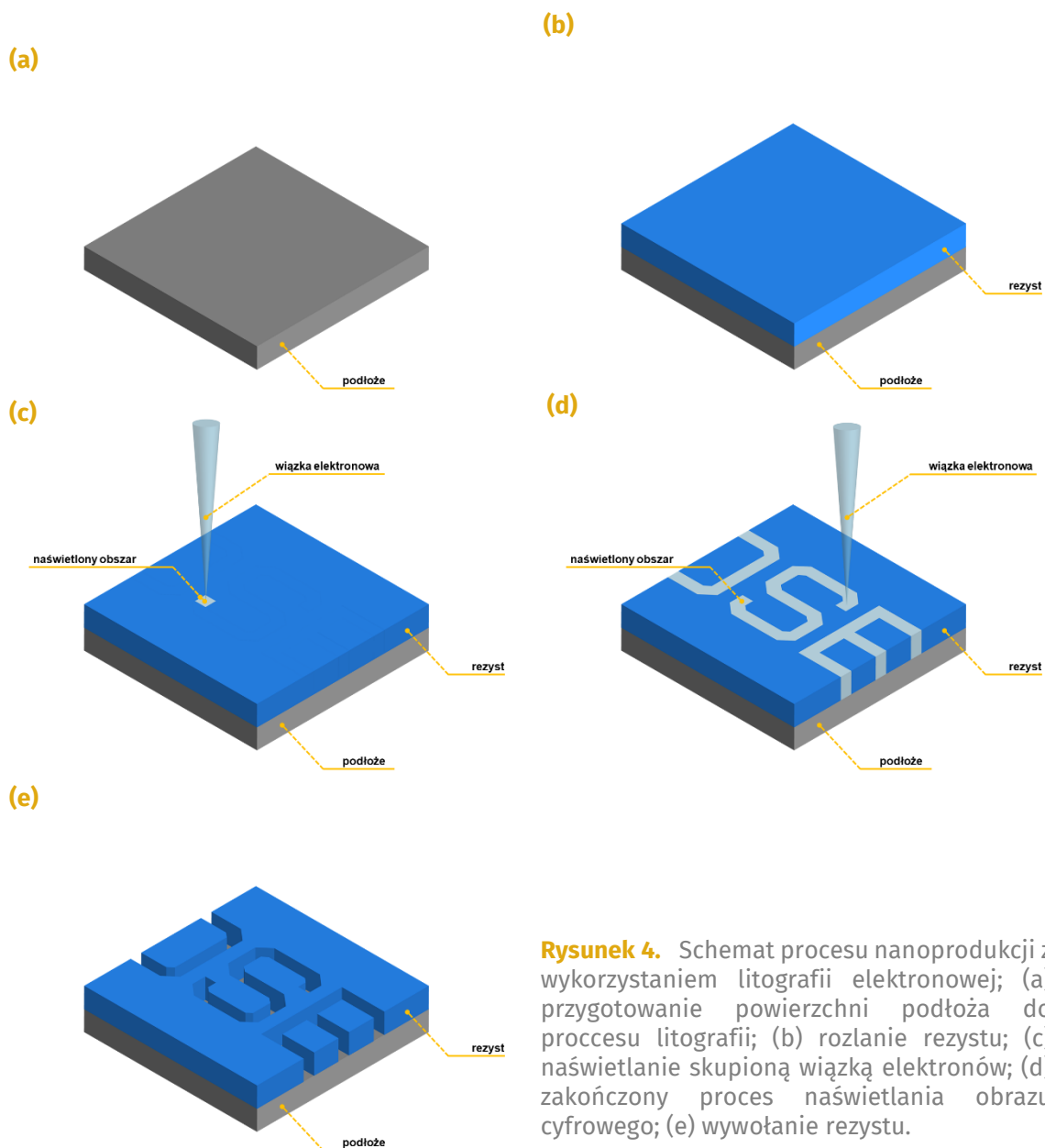
Postęp technologiczny w przemyśle mikroelektronicznym osiągnięto w dużej mierze dzięki zaawansowaniu w procesie litografii wraz ze wzrostem wydajności, redukcją kosztów i zwiększeniem rozdzielczości [78]. Fotolitografia jest szeroko stosowana w produkcji mikroprocesorów i znana jako konwencjonalna metoda litografii. Fotolitografia obejmuje źródła światła, maski i fotorezyst nakładany na podłoże. Naświetlanie przy użyciu źródła światła zamaskowanych obszarów fotorezystu, który najczęściej ma postać cienkiej warstwy polimerowej, prowadzi do modyfikacji wiązań atomowych i zmienia jego rozpuszczalność w odpowiednim rozpuszczalniku (wywoływaczu). Naświetlone (fotorezyst pozytywow) lub nienaświetlone (fotorezyst negatywow) obszary są rozpuszczane w trakcie procesu wywoływania. Kolejny etap zależy od przeprowadzanej procedury, jednak niekiedy wzór maski trwale przenoszony jest na powierzchnię podłoża stosując trawienie.

Światło UV jest powszechnie stosowane jako źródło światła w fotolitografii. Rozdzielczość litografii wzrasta wraz ze zmniejszeniem długości fali światła padającego wykorzystywanego w procesie naświetlania. W ten sposób rozdzielczość można zwiększyć przez stosowanie źródła światła o krótszych długościach fal [79] (248 nm KrF, 193 nm ArF, 157 nm F₂ i miękkie promieniowanie rentgenowskie $< 10 \text{ nm}$) lub poprzez zastosowanie technologii zanurzenia w cieczy, która zmniejsza efektywną długość fali [80].

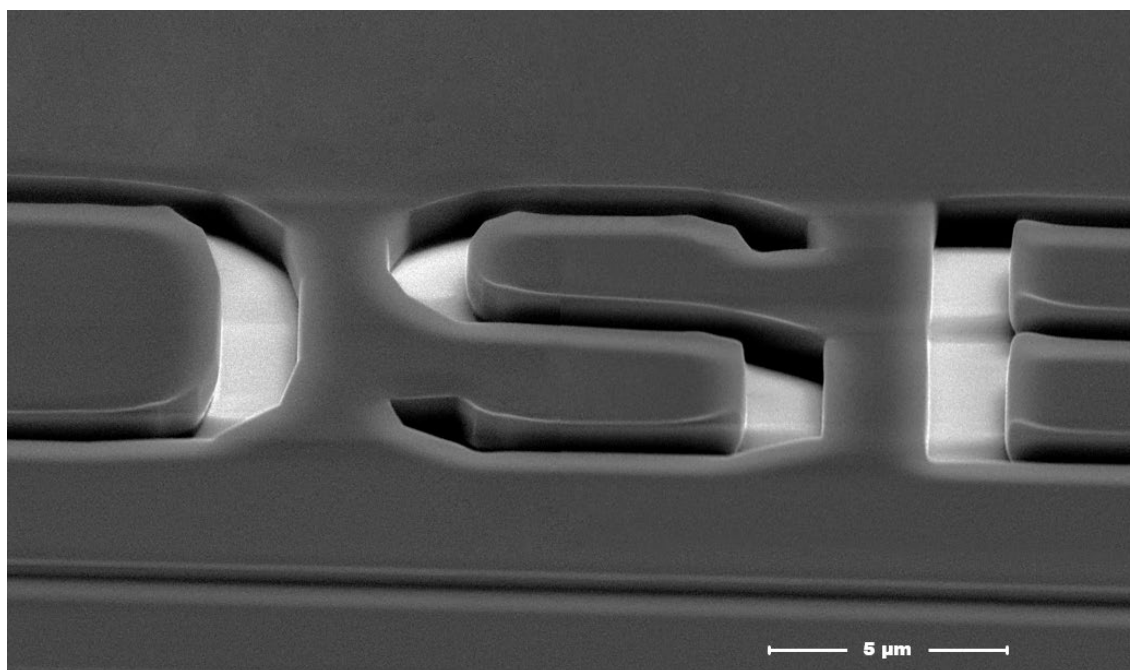
Litografia elektronowa (EBL)

EBL ma podobną zasadę działania jak fotolitografia, ale źródłem ekspozycji jest wiązka elektronów, a nie źródło światła [81]. Rdzeniem tej technologii jest bowiem skaningowy mikroskop elektronowy (SEM). Ponadto między źródłem naświetlania a rezystem nie stosuje się maski, ponieważ skupiona wiązka elektronów jest wystarczająco mała, aby można było bezpośrednio „pisać” w skali pojedynczych nanometrów. Rezyst wykorzystywany w tej technice jest chemicznie wrażliwy na wiązkę elektronów i wymaga stosowania innych wywoływaczy niż litografia UV.

Naświetlony wzór może być następnie przeniesiony na materiał znajdujący się pod spodem poprzez trawienie lub depozycję [82]. EBL ma możliwość bezpośredniego pisania wzorów o niezwykle wysokiej rozdzielczości [83] (poniżej 5 nm) i dużej głębi ostrości [78]. Ta metoda litografii (bezmaskowej) może być wykorzystywana do wytwarzania fotomasek dla innych metod litograficznych oraz do wytwarzania precyzyjnych struktur 3D dla urządzeń półprzewodnikowych. Wadami EBL są przede wszystkim wysoki koszt przyrządu (dedykowany SEM), jego utrzymanie oraz niska wydajność w porównaniu z fotolitografią. Niska wydajność ogranicza zastosowanie tej techniki w produkcji elektroniki na dużych powierzchniach, jednak jest najlepszym rozwiązaniem dla elektroniki prototypowej.



Rysunek 4. Schemat procesu nanoproductji z wykorzystaniem litografii elektronowej; (a) przygotowanie powierzchni podłoża do procesu litografii; (b) rozlanie rezystu; (c) naświetlenie skupioną wiązką elektronów; (d) zakończony proces naświetlania obrazu cyfrowego; (e) wywołanie rezystu.



Rysunek 5. Obraz SEM wywołanego rezystu strukturyzowanego metodą litografii elektronowej

Skupiona wiązka jonów (FIB)

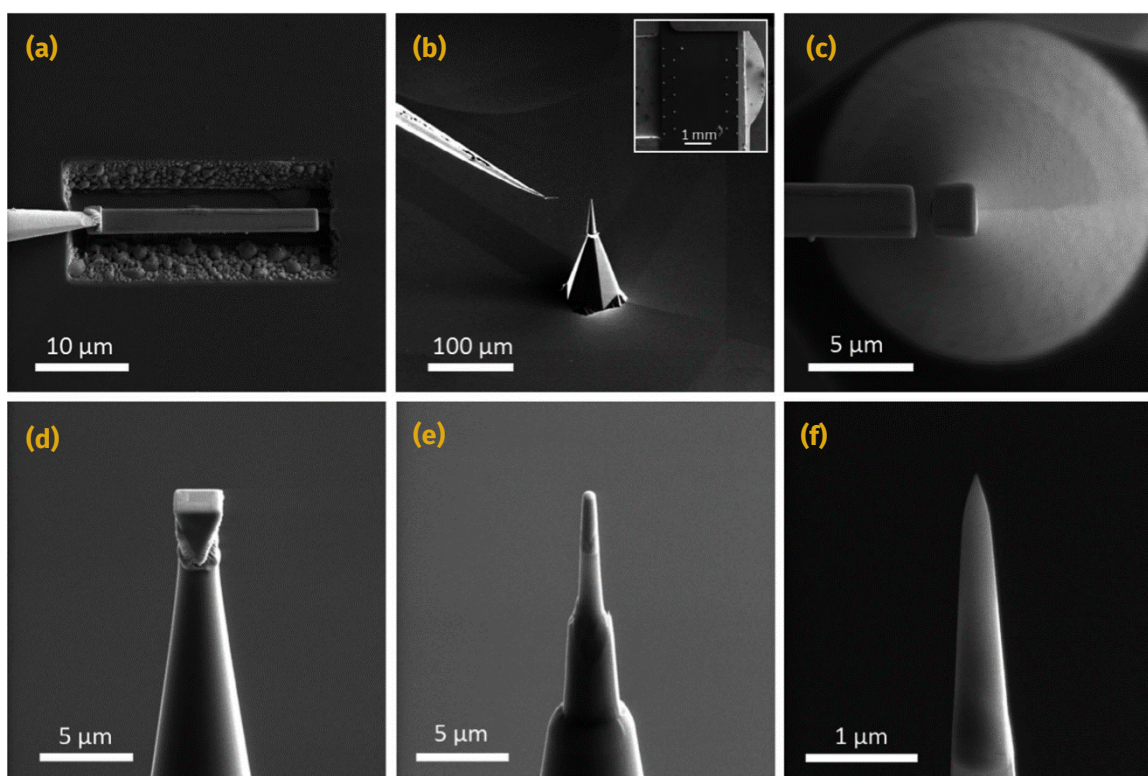
W procesie FIB jony są przyspieszane i skupiane na powierzchni preparatu w precyzyjną wiązkę, która oddziałuje z atomami podłoża. Interakcja jon-ciało stałe generuje wtórne elektrony i jony, które mogą być wykorzystywane do obrazowania powierzchni. Jednak jony równocześnie mogą prowadzić do wybijania i rozpylania atomów z powierzchni, wymiany (dyfuzji) atomów w strukturze materiału, a nawet reakcji chemicznych, gdy obecne są reaktywne gazy. Dlatego FIB jest szeroko stosowany w dziedzinie charakteryzacji materiałów i mikro/nanofabrykacji do obrazowania, trawienia, implantacji jonów i osadzania [84]. Obrazowanie jonowe ma w większości przypadków niższą rozdzielczość w porównaniu z SEM i powoduje uszkodzenie powierzchni będącej przedmiotem zainteresowania. Metodą na uniknięcie tych dwóch problemów jest połączenie systemów obrazowania FIB-SEM, zwykle nazywane systemem podwójnej wiązki (ang. *dual beam system*). Takie podejście pozwala na optymalne wykorzystanie technologii FIB.

3.3. Technologia FIB

FIB jest powszechnie wykorzystywaną technologią w dziedzinie charakteryzacji materiałów i mikro/nanoprodukcji. Jest stosowana zarówno w badaniach naukowych, jak i zastosowaniach przemysłowych. Daje możliwość charakteryzowania i wytwarzania nanostruktur o wysokiej dokładności i niezawodności w produkcji skomplikowanych nanostruktur 3D. Rozdzielczość wiązki jonów może zbliżyć się do wartości poniżej 10 nm, co zapewnia wysoką precyzję wytwarzania nanostruktur [85]. Bezpośrednie „pisanie” FIB, poprzez frezowanie wiązką jonową, implantacja i osadzanie indukowane jonami, są kluczowymi procesami wytwarzania w nanoskali, zwłaszcza w przypadku urządzeń prototypowych.

FIB działa podobnie do SEM, ale wykorzystuje wiązkę jonów zamiast wiązki elektronów. Kolumna jonowa FIB wykorzystuje jako źródło jonów ciekłe metale (LMIS) [86] lub plazmę. Jony, zazwyczaj Ga⁺, są emitowane pod wpływem silnego pola elektrycznego z ciekłego metalu, który pokrywa ostrą końcówkę igły wykonanej z wolframu. Wiązka jonów jest skupiana do średnicy ok. 5 nm za pomocą elektrostatycznego układu optycznego i może działać przy napięciu przyspieszającym od 0.5 do 30 kV. FIB może nie tylko selektywnie usuwać materiał z podłoża przez fizyczne rozpylanie i wspomagane jonami trawienie chemiczne, ale także osadzać materiały w pożądanym obszarze za pomocą systemów wstrzykiwania gazu (GIS). Rozdzielczość systemu FIB jest określona przez

rozmiar plamki wiązki jonów padających na powierzchnię materiału. Rozmiar plamki jest określony przez zdolność ogniskowania kolumny jonowej i prąd wiązki jonów. Wyższy prąd wiązki jonów na ogół powoduje większy rozmiar plamki, a tym samym prowadzi do niższej rozdzielczości. Źródła jonów mają kluczowe znaczenie i definiują możliwości technologiczne dział FIB.



Rysunek 6. Seria zdjęć SEM obrazująca proces przygotowania preparatu za pomocą FIB do badań tomografii atomowej (ang. Atom Probe Tomography, APT) [87]; (a) wyciągnięcie prostopadłościanu $15\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ z próbki; (b) przeniesienie preparatu w pobliże uchwyty próbki do badań APT; (c) widok z góry na uchwyt próbki do badań APT z przymocowanym fragmentem preparatu; (d) widok z boku na uchwyt próbki do badań APT z przymocowanym fragmentem preparatu; (e) formowanie igły z preparatu do badań APT z wykorzystaniem FIB; (f) igła do badań APT wytworzona z preparatu.

Źródło jonów ciekłego metalu (LMIS)

Źródło jonów jest najważniejszym elementem systemu FIB. Determinuje możliwości i wydajność przyrządu. Dzięki wykorzystaniu źródła LMIS, FIB stał się narzędziem technologicznym. LMIS ma zalety wysokiej gęstości prądu, jasności i szybkości rozpylania. Pierwotnie był stosowany do generowania ujemnych jonów z metalowych powierzchni docelowych bombardowanych dodatnimi jonami cezu [88]. W 1969 r. po raz pierwszy zaprojektowano cezowy LMIS do wytwarzania jednoatomowych jonów cezu z emitera kapilarnego w procesie elektrohydrodynamicznym z ciekłym metalem o niskiej pracy wyjścia [89]. Później odkryto, że wiązka jonów ze źródła jonów ciekłego galu ma wyższą jasność i mniejszy rozrzut energii niż cez [90]. Pierwszy system Ga^+ FIB został stworzony przez Seliger et al. w 1978 z wysoką gęstością prądu i jasnością wiązki osiągając plamkę $100\ \text{nm}$ [91]. Ze względu na niską temperaturę topnienia i lotność gal stał się najpowszechniej stosowanym rodzajem LMIS.

Oprócz galu istnieją inne źródła jonów, takie jak bizmut [92] i ind [93], które zostały zastosowane w systemach FIB. Są stosowane wówczas, gdy zachodzi potrzeba użycia innych pierwiastków jako wiązki jonów, a także uzyskania różnych rozmiarów plamki w porównaniu z galem. Różnorodność jonów w systemach FIB została również zwiększona dzięki źródłom, które zawierają eutektyczny stop binarny lub trójskładnikowy. Stopy zastosowane w LMIS mogą przewyższyć trudność

stosowania niezależnych kolumn dla różnych źródeł jonów, ponieważ stop eutektyczny ma niższą temperaturę topnienia i prężność par niż czyste pierwiastki. Kolumna jonowa w tego typu rozwiązaniach, jest wyposażona w filtr masowy do selekcji masy jonów, dzięki czemu kolumna ze stopem LMIS ma zaletę selektywnej emisji jonów pierwiastka stanowiącego składnik stopu [94]. Opracowanie stopów jako źródeł jonów w układach FIB jest głównie motywowane specyficznymi zastosowaniami. Na przykład stop $\text{Co}_{36}\text{Nd}_{64}$ został wykorzystany do hodowli nanostruktur CoSi_2 poprzez implantację Co w Si [95]. Stop Cu_3P został wykorzystany jako źródło domieszki typu-n poprzez implantację jonów P [96]. Stop Au-Si-Mn został zaprojektowany do implantacji jonów Mn w celu tworzenia struktur ferromagnetycznych w GaAs [97].

Źródła jonów na bazie plazmy

LMIS stał się wyborem dla komercyjnych systemów FIB ze względu na odpowiedni rozmiar plamki i jasność źródła. Stosowane są również inne rodzaje źródeł bazujące na plazmie wytworzonej z gazów szlachetnych. Są one bardziej skomplikowane, ale pozwalają uzyskać znacznie mniejszą wielkość plamki. Na przykład rozdzielczość wiązki jonów helu wynosi ok. 0.35 nm [98] podczas gdy w przypadku galu jest to co najmniej 5 nm. Wśród innych zalet źródeł FIB wykorzystujących gaz obojętny jest zdolność do obrazowania próbek izolujących. Plazmowe źródło jonów ma również większą czystość i dłuższą żywotność. Wiązka jonów Xe^+ pozwala frezować podłoża znacznie szybciej niż wiązka jonów galu, ze względu na znacznie większą masę jonów Xe^+ .

3.4. Podstawowe efekty towarzyszące FIB

Podstawowe zastosowanie systemu FIB opiera się na interakcji jon-ciało stałe występującej pomiędzy padającymi jonami a próbką docelową. Oddziaływanie to powoduje emisję elektronów, rozpylanie (zarówno atomów obojętnych, jak i zjonizowanych) oraz przemieszczenie atomów w próbce stałej i zerwanie wiązań chemicznych.

Obrazowanie i charakteryzacja materiałów

Kiedy wiązka jonów jest skupiona na powierzchni próbki, przyspieszone jony oddziałują z atomami naświetlanego materiału. Ta interakcja generuje wtórne elektrony, które można wykorzystać do obrazowania. W ten sposób działa skaningowy mikroskop jonowy (SIM). Zasada działania SIM jest analogiczna do skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) [99]. Rozdzielczość przestrzenna SIM jest niższa niż SEM ze względu na trudniejsze ogniskowanie wiązki jonów niż wiązki elektronów [100]. Jednak rozwój technologii FIB doprowadził do poprawy rozdzielczości SIM poniżej 5 nm. W porównaniu do SEM, SIM ma wady polegające na uszkodzeniu powierzchni obrazowanej i implantacji jonów w podłożu na skutek przeniesienia energii z ciężkich jonów.

Rozpylanie jonowe

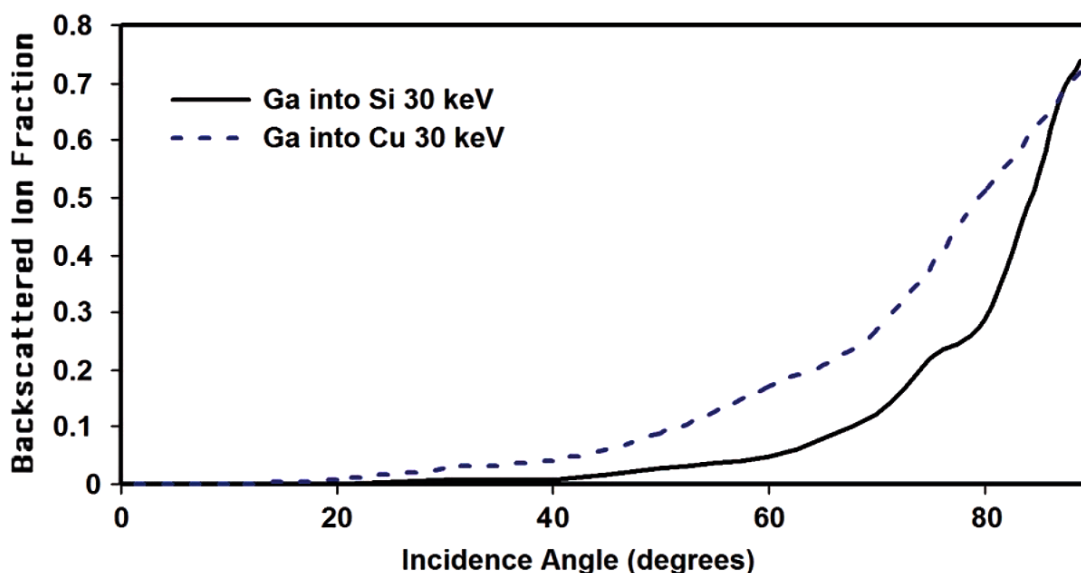
Jeśli energia jonów jest wystarczająco wysoka, to w procesie rozpraszania nieelastycznego możliwe jest przekazanie do atomu badanej próbki energii wystarczającej do zerwania wiązania powierzchniowego (np. 4.7 eV dla Si), w wyniku czego atom taki zostaje wyrzucony. Ta interakcja nazywana jest rozpylaniem i jest efektem dominującym w oddziaływaniach wiązki jonów z materią. Ponieważ oddziaływanie to zależy wyłącznie od przeniesienia pędu w celu usunięcia atomów, rozpylanie jest procesem czysto fizycznym. Wydajność rozpylania, definiowana jako liczba atomów wyrzucanych na jon padający jest miarą skuteczności usuwania materiału. Ponadto badania monokryształów bombardowanych jonami wykazały, że emisja atomów nie tylko zależy od rodzaju materiału, ale również odzwierciedla symetrię sieci (efekt krystalograficzny). W przypadku metali o strukturze FCC zaobserwowano, że zasięg oddziaływań z kryształem w kierunku osi (110) jest większy niż w kierunkach (100) i (111). Dla metali o strukturze BCC, kierunek (111) jest kierunkiem

dominującym, gdzie zaobserwowano większy zasięg oddziaływań jon-ciało stałe [101].

W dwuwieżkowych systemach typu FIB/SEM można wykonać trójwymiarową rekonstrukcję materiału poprzez rekonstrukcję sekwencji obrazów zebranych w trakcie procesu usuwania materiału [102]. Rozpylanie, można również wykorzystać w analizie chemicznej z wykorzystaniem spektroskopii masowej jonów wtórnych (SIMS, ang. *secondary ion mass spectroscopy*) [103]. SIMS ma możliwość analizowania składu pierwiastkowego powierzchni poddanej skanowaniu jonami, poprzez analizę stosunku masy do ładunku jonów rozpylanych z badanego materiału.

Rozpylanie wtórne

Kiedy kąt padania jonów na podłoże jest duży, niektóre z nich ulegają rozproszeniu nieelastycznemu od powierzchni, zachowując znaczną część swojej początkowej energii. Inne wnikają w podłoże, ale są rozpraszane do tyłu i ostatecznie opuszczają podłoże. Te odbite i wstecznie rozproszone cząstki mogą uderzać w przeciwległą powierzchnię podłoża i powodować wtórne rozpylanie [104]. Zjawisko to jest analogiczne do rozpraszania wstecznego w interakcjach elektron-ciało stałe. Jak pokazano na rysunku poniżej, wydajność rozpylania wtórnego padającego jonu wzrasta wraz z kątem padania (gdzie kąt równy 0° rozumiany jest jako normalna do powierzchni podłoża). Ponadto porównanie wydajności rozpylania wtórnego między podłożem Si i Cu pokazuje wzrost rozpylania wtórnego wraz ze wzrostem masy atomowej podłoża.



Rysunek 7. Obliczenia TRIM przedstawiające wydajność rozpylania wtórnego dla Si i Cu w funkcji kąta padania dla 100 jonów Ga o energii 30 keV [105].

Trawienie indukowane wiązką jonów

Skoncentrowane trawienie indukowane wiązką elektronów i jonów, odpowiednio FEBIE i FIBIE, są technikami podobnymi do dobrze znanego reaktywnego trawienia jonowego (RIE). Różnica polega na tym, że trawienie w FEBIE/FIBIE jest lokalne, w obszarze zdefiniowanym przez plamkę wiązki elektronów/jonów. Zastosowanie systemu wstrzykiwania gazu umożliwia wprowadzenie gazu przy powierzchni preparatu. Gazy mogą być adsorbowane na powierzchni próbki i reagować bezpośrednio z powierzchnią próbki, lub mogą być aktywowane przez elektrony wtórne generowane przez wiązkę pierwotną. Gazowe produkty uboczne, tworząc lotny związek są natychmiast odpompowane przez system próżniowy, co ogranicza ponowne osadzanie [106]. Wykorzystanie trawienia wspomaganego gazem wraz z FIB znacznie zwiększa szybkość usuwania materiału oraz ma wysoką selektywność względem pierwiastków podłoża.

Osadzanie indukowane zogniskowaną wiązką jonów (FIBID)

Zastosowanie wstrzykiwania gazu do systemów FIB umożliwia również osadzanie wspomaganie gazem, zwane również osadzaniem indukowanym wiązką jonów (*ang. focused ion beam induced deposition*). Po wyposażeniu w dyszę prekursora, instrumenty FIB mają możliwość osadzania materiałów w miejscach zdefiniowanych wiązką jonów za pomocą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD). Pary prekursora są rozpylane i adsorbowane na próbce w komorze próżniowej. Wiązka jonów o wysokiej energii powoduje na obszarze skanowanym wiązką jonów rozkład zaadsorbowanych cząsteczek prekursorów na nietlotny materiał i lotne gazy. Lotne produkty uboczne są wypompowywane z komory, podczas gdy nietlotny materiał osadza się na zdefiniowanym przez wiązkę jonową obszarze powierzchni próbki. Nie można jednak zapominać, że głównym procesem FIB jest rozpylanie. W równowadze procesów wkład ten musi zostać przewyższony przez szybkość osadzania. Aby uzyskać depozyt dobiera się prąd FIB w zależności od objętości materiału, który ma być osadzony, ponieważ jeśli gęstość prądu FIB jest zbyt wysoka, powierzchnia podłoża zostanie nadtrawiona zamiast depozytu. Jeśli gęstość prądu FIB jest zbyt niska, szybkość osadzania będzie niska, a osadzony materiał będzie zawierał duże stężenie materiału prekursora, który nie uległ rozkładowi. Istnieje również kilka efektów wtórnych, które wpływają na proces osadzania depozytu, takich jak lokalne wytwarzanie ciepła, efekty generowania elektronów wtórnych i osadzanie spowodowane rozproszonymi jonami. Efekty wtórne mogą prowadzić do osadzenia niewielkiej frakcji depozytu obserwowane jako halo.

Analogicznym do FIBID procesem jest osadzanie indukowane zogniskowaną wiązką elektronów (FEBID, *ang. focused electron beam induced deposition*) [107, 108], która wykorzystuje skupioną wiązkę elektronów wraz z systemem wstrzykiwania gazu, tworząc selektywny depozyt. Tą techniką uzyskano najlepszą rozdzielczość pozwalającą na wyhodowanie kropki Pt o średnicy 3 nm [109]. W połączeniu z osadzaniem indukowanym wiązką elektronów w podwójnym systemie SEM-FIB, osadzanie indukowane przez FIB jest szeroko stosowane do wytwarzania metalowych masek do przygotowania próbek TEM z uwagi na większą efektywność procesu [110].

Redepozycja

Rozpylany materiał w procesie bombardowania jonami ma tendencję do ponownego osadzania na podłożu (*ang. redeposition*). Oznacza to, że chociaż większość rozpylanego materiału jest szybko odpompowywana do układu próżniowego, niektóre rozpylone atomy mogą ponownie osadzać się na świeżo wyciętych powierzchniach nanostruktury [111].

Implantacja jonów

Początkowo wydajność trawienia (rozpylania) wzrasta wraz ze wzrostem energii jonów, ale zaczyna spadać, gdy energia kinetyczna jonów wzrasta powyżej poziomu, w którym jony mogą wnikać głęboko w podłoże. Na tym etapie może nastąpić implantacja lub domieszkowanie, w którym jony zostają uwięzione w podłożu. Głębokość implantacji jonów jest określana przez napięcie przyspieszenia, masę jonów oraz materiał docelowy i jego orientację krystalograficzną. Parametry wiązki jonowej kontrolują zakres i stężenie jonów na powierzchni naświetlanego materiału. Implantacja jonów jest zwykle wykonywana przy znacznie mniejszych dawkach jonów niż proces trawienia. Dzięki FIB implantacja może odbywać się bez masek i prowadzi do modyfikacji powierzchni, takich jak zmiany właściwości elektrycznych, struktury krystalicznej i reaktywności chemicznej. Implantowane jony mogą stanowić domieszki w półprzewodnikach. Na przykład implantowany gal służy jako domieszka typu p do wytwarzania krzemowych złączy p-n [112].

Zmiany strukturalne

Implantowany jon może również zaburzyć strukturę atomową, a tym samym zmienić właściwości materiałów krystalicznych. W niektórych materiałach wiązka jonów tworzy amorficzną warstwę na każdej powierzchni próbki, która jest poddana naświetlaniu. Również proces redepozycji przyczynia się do tworzenia warstwy amorficznej. W takich przypadkach tworzą się bardziej

złożone zmiany na powierzchni materiału, z wyraźnymi warstwami wynikającymi z amorfizacji i ponownego osadzania. Chociaż stężenie galu w warstwie powstałej w wyniku bezpośredniej amorfizacji jest bardzo niskie, warstwa której towarzyszy redepozycja jest bogata w gal [113].

Mimo, że amorfizacja jest zwykle efektem niepożądanym, to czasem jest wykorzystywana celowo. Na przykład, dzięki wykorzystaniu skupionej wiązki jonów helu lokalnie zmieniono właściwości monokrystalicznej warstwy $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-\delta)}$ z nadprzewodnika do izolatora. W ten sposób możliwe jest wytwarzanie w kontrolowany sposób nadprzewodzących nanozłącz tunelowych [114].

Uszkodzenia wywołane przez FIB

Podczas oddziaływania FIB z materiałem naładowane i wysokoenergetyczne jony zderzają się z ciałem stałym. Oddziaływanie jon-ciało stałe powoduje kaskadę zderzeń, które nie tylko prowadzą do emisji elektronów, rozpylania cząstek i implantacji jonów, ale mogą też powodować przemieszczenie (dyfuzję) atomów w strukturze krystalicznej. Zarówno implantacja, jak i przemieszczenie atomów indukują defekty w sieci krystalicznej. Poza procesami, w których implantacja jest celowo wykorzystywana do modyfikacji przewodnictwa powierzchni próbki, implantacja jonów i uszkodzenie sieci krystalicznej są zjawiskami niepożądanymi ale nieuniknionymi. Stopień uszkodzenia struktury krystalicznej można jednak kontrolować poprzez optymalizację energii kinetycznej jonów i zmianę kąta padania wiązki jonów. Oczywiście, jest to również proces zależy od rodzaju materiału podłoża, jego struktury krystalicznej i jej orientacji.

Uszkodzenia wywołane jonami są głównym problemem w zastosowaniach FIB, zwłaszcza w przypadku najpowszechniejszych systemów Ga^+ . Uszkodzenie to na ogół obejmuje zarówno uszkodzenie strukturalne [115], jak i zanieczyszczenie chemiczne i może powodować znaczną degradację właściwości funkcjonalnych próbki [116]. W przypadku implantacji galu do krzemu krystalicznego, na obrazach SEM i TEM zaobserwowano zarówno uszkodzenia strukturalne (amorfizację), jak i pogorszenie stabilności termicznej krzemu [117]. Istnieje wiele eksperymentalnych metod oceny uszkodzeń powodowanych w wyniku oddziaływania FIB z materiałem, jednak najpowszechniej stosowaną jest transmisyjna mikroskopia elektronowa [118].

4

Magnetotransport

Możliwość uzyskania dostępu do niskich - milikelwinowych temperatur stwarza szansę na badanie subtelnych efektów fizycznych. Niskie temperatury są niezbędne do obserwacji nowych faz elektronowych, w tym egzotycznych kwantowych efektów Halla, izolatorów topologicznych, czy nadprzewodnictwa. Badania te prowadzą do nowych odkryć, ale i potencjalnych nowych zastosowań [119] jak np. hybrydowe urządzenia Majorany lub kwantowe wzorce rezystancji.

Niektóre eksperymenty w fizyce materii skondensowanej wykazują niezwykle stabilność, dając dokładnie tę samą odpowiedź, niezależnie od tego, gdzie na świecie znajduje się laboratorium, a nawet jakie materiały są używane w eksperymencie. Jest to bardzo zaskakujące, ponieważ w przeciwieństwie do modeli teoretycznych, rzeczywiste układy zazwyczaj wymagają uwzględnienia poprawki wynikającej z oddziaływań elektron-elektron, występowania zanieczyszczeń, czy efektów rozmiarowych. Najlepszym przykładem takiego eksperymentu jest kwantowy efekt Halla [34], którego niezwykle powtarzalność znalazła zastosowanie jako wzorzec oporności elektrycznej oraz do wyznaczania stałej struktury subtelnej. W tym eksperymencie elektrony są zamknięte w dwuwymiarowym gazie elektronowym, a silne pole magnetyczne jest przykładane prostopadle do jego płaszczyzny. Wielkościami mierzonymi są przewodnictwo poprzeczne wytworzone przez występowanie pola elektrycznego w płaszczyźnie oraz natężenie prądu płynącego przez próbkę (prądu prostopadłego do pola elektrycznego). Przewodnictwo poprzeczne w pewnych zakresach jest niezależne od wartości przyłożonego pola (tworzy obszary tzw. plateau) dla pewnych zakresów pól magnetycznych i wykazuje doskonałą powtarzalność mierzonej wartości. W obszarach plateau przewodnictwo poprzeczne przyjmuje dokładnie wartości $\sigma_{xy} = n \frac{e^2}{h}$, gdzie n jest liczbą całkowitą. Efekt ten jest spowodowany unikalną topologią stanów elektronowych.

Dziedzina matematyki zwana topologią zajmuje się własnościami przestrzeni, które są niezmiennie w kontekście przekształcenia ciągłego. Taka własność przestrzeni nazywana jest własnością topologiczną. W podobnym sensie przewodność poprzeczna w kwantowym efekcie Halla jest niezmienna, nawet gdy zmieniają się właściwości mikroskopowe, m.in. inne próbki, lub nawet inny materiał. Przewodnictwo poprzeczne można określić jako topologiczną liczbę całkowitą rozumianą w kategoriach topologicznych niezmienników jako liczbę Cherna [120]

Bi_2Se_3 w swojej postaci krystalicznej utrzymuje topologicznie chronione stany powierzchni nawet w temperaturze pokojowej [35], co jest zgodne z przewidywaniami prac teoretycznych [26]. Wykazano, że Bi_2Se_3 zawiera stany powierzchniowe z pojedynczym stożkiem Diraca obejmującym pasmo wzbronione o przerwie energetycznej bliskiej 0,3 eV. Systematyczne badania Bi_2Se_3 [27] i pokrewnego materiału Bi_2Te_3 [121, 27] ujawniły topologiczną naturę struktury pasmowej tych związków, związaną z inwersją pasm w punkcie Γ .

Mechanizm stojący za właściwościami TI jest podobny do kwantowego efektu Halla (QH). W kwantowym efekcie Halla elektrony w dwuwymiarowym materiale poddane silnemu polu magnetycznemu prostopadłemu do powierzchni są zmuszane do poruszania się po skwantowanych orbitach, dzięki czemu materiał jest izolatorem w objętości i metalem na powierzchni. W tych metalicznych stanach powierzchni elektrony są zmuszone do poruszania się wyłącznie w jednym kierunku, zapobiegając w ten sposób wstecznemu rozproszeniu na defektach i osiągając prawie bez-rozproszeniowy przepływ elektronów. Izolatory topologiczne wykazują ściśle powiązane zachowanie, nazywane spinowym kwantowym efektem Halla (QSH). W QSH, podobnie jak w QH, występują bez dyspersyjne stany powierzchni metalicznej, ale silne zewnętrzne pole magnetyczne nie jest wymagane. Heksagonalna struktura powierzchniowa i silne sprzężenie spin-orbita, występujące w tych układach z powodu występowania ciężkich atomów, Bi, Se i Te, są źródłem inwersji pasm w punkcie Γ . Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 są idealnymi materiałami do badania właściwości topologicznych z kilku powodów. Elektronowy stan powierzchniowy Bi_2Se_3 to prawie idealny pojedynczy stożek Diraca o prawie liniowej relacji dyspersji. Dotyczy to również Bi_2Te_3 , ale w tym materiale punkt Diraca leży w lokalnym minimum pasma walencyjnego. Materiały te są stechiometryczne, co pozwala na przygotowanie kryształów o bardzo wysokiej czystości.

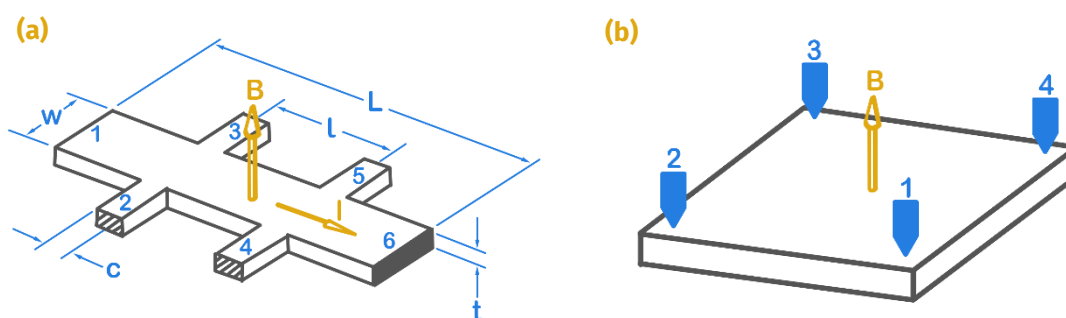
Koło Fermiego izolatora topologicznego zawiera nieparzystą liczbę punktów Kramersa, co prowadzi do powierzchniowej struktury elektronowej, która jest równoważna stanom brzegowym, ale tworzy stożek Diraca ze stanami bez przerw wzdłuż k_x i k_y . Takie topologiczne stany powierzchni nie są zdegenerowane spinowo, a zatem nie pozwalają na degenerację stanów spinowych (w górę i w dół) w każdym punkcie powierzchni Fermiego. Stany z pędem k i $-k$ mają

przeciwny spin, warunek symetrii odwrócenia czasu, co prowadzi do sytuacji, w której spin musi obracać się z k wokół toru o stałej energii na powierzchni Fermiego. Elektron zatem uzyska nietrywialną fazę Berry'ego π , gdy jego spin obraca się o 2π po zamknięciu toru obiegającego pojedynczy punkt Diraca, demonstrując nietrywialność topologiczną tego układu. Eksperymentalną sygnaturą takiego dwuwymiarowego stanu topologicznego z fazą Berry'ego π jest wykazanie słabej antylokalizacji powierzchniowych stanów przewodzących [122].

Wymienione powyżej zjawiska badane są w bardzo niskich temperaturach w funkcji zaburzenia zewnętrznego, którym zazwyczaj jest silne pole magnetyczne. Dlatego potocznie określa się je technikami pomiaru magnetotransportu. Podstawowymi parametrami tych badań eksperymentalnych są temperatura, pole magnetyczne (lub elektryczne) oraz przewodnictwo podłużne (magnetoopór) i poprzeczne (efekt Halla). Istotne znaczenie ma również geometria układu pomiarowego. Kolejne podrozdziały przedstawiają metodologię pomiarów magnetotransportu monokryształów i nanostruktur TI i rezultaty tych badań.

4.1. Geometrie magnetotransportu

Pomiary elektryczne w zewnętrznym polu magnetycznym są wykonywane w celu charakteryzowania materiałów pod względem gęstości nośników ładunku, poziomu domieszki, ruchliwości, a także innych efektów wpływających na zjawiska magnetooporu i efektu Halla. Konfiguracja kontaktów pomiarowych i zasilających jest silnie zależna od wymiarów i geometrii dostępnych próbek badanych materiałów. Najczęściej jednak kontakty są wytwarzane w geometriach typu Hall-bar i van der Pauw. Geometria Halla ma tę zaletę, że rejestruje magnetoopór wzdluzny i poprzeczny jednocześnie w jednym pomiarze (RYSUNEK 8A). W przypadku próbki o dowolnym kształcie (przypadek często spotykany dla mechanicznie eksfoliowanych płatek lub struktur wyhodowanych metodą CVD), kontakty elektryczne umieszcza się w konfiguracji van der Pauwa (RYSUNEK 8B). W celu wyznaczenia rezystancji w konfiguracji van der Pauwa, wymagane jest wykonanie szeregu pomiarów uwzględniając błędy geometryczne oraz możliwe anizotropie przewodnictwa i właściwości magnetycznych badanego materiału.



Rysunek 8. Schemat próbki do pomiarów transportu elektronowego w konfiguracji Halla (a) z oznaczeniem kluczowych wymiarów geometrycznych wpływających na pomiar oraz w konfiguracji van der Pauwa (b) z oznaczeniem położenia czterech elektrod. Kolorem żółtym oznaczono kierunek pola magnetycznego B oraz przepływu prądu I .

W układzie Hall-bar do badanej próbki podłącza się co najmniej sześć kontaktów, oznaczonych numerami od 1 do 6, w celu równoczesnego pomiaru napięcia wzdluznego V_{24} (lub V_{35}) i napięcia Halla V_{23} (lub V_{45}), gdy prąd I_{16} przepływa przez próbkę od kontaktu 1 do kontaktu 6, a prostopadłe do płaszczyzny pomiaru przykładane jest pole magnetyczne B . W układzie typu Hall-bar rezystywność wzdluzną ρ_{xx} można wyznaczyć korzystając odpowiednio z kontaktów 2-4 lub 3-5. Dla napięcia wzdluznego V_{24} mierzonego między kontaktami 2 i 4 oddzielonymi odległością l , rezystywność ρ_{xx} próbki można otrzymać jako:

$$\rho_{xx} = R_{xx} \frac{wt}{l} = \frac{V_{24}}{I_{16}} \frac{wt}{l}$$

gdzie w i t są odpowiednio szerokością i grubością próbki.

Rezystywność poprzeczną ρ_{xy} wyznacza się natomiast korzystając z pary kontaktów 2-3 lub 4-5. Dla napięcia poprzecznego V_{23} rezystywność próbki wynosi:

$$\rho_{xy} = R_{xy}t = \frac{V_{23}}{I_{16}}t$$

Wzrost rezystywności w kierunku przyłożonego prądu ρ_{xx} jest nazywany magnetorezystywnością, która zgodnie z modelem Drudego nie zależy od pola magnetycznego (B). Model Drudego przewiduje że magnetorezystywność $\rho_{xx} = 1/\sigma_0$ (gdzie $\sigma_0 = ne^2\tau/m^*$ jest przewodnictwem w polu zerowym) przy założeniu, że masa efektywna elektronu m^* , gęstość ładunku n i czas rozpraszania τ są stałe i nie ma na nie wpływu zmiana pola magnetycznego. W rzeczywistości na wszystkie te stałe w pewnym stopniu wpływa pole magnetyczne. Poprawki do standardowego modelu Drudego dla transportu elektronowego wykazują, że magnetorezystywność w niskim polu magnetycznym zmienia się z kwadratem pola magnetycznego, jak $\rho_{xx} = \rho_0(1 + a^2B^2)$, gdzie ρ_0 jest rezystywnością przy zerowym polu magnetycznym, natomiast a jest parametrem związanym z ruchliwością nośników μ . To przybliżenie jest szczególnie przydatne w analizie magnetotransportu do oddzielenia transportu objętościowego od transportu charakterystycznego dla topologicznych stanów powierzchni.

4.2. Możliwości technologiczne kontaktowania krysztalów

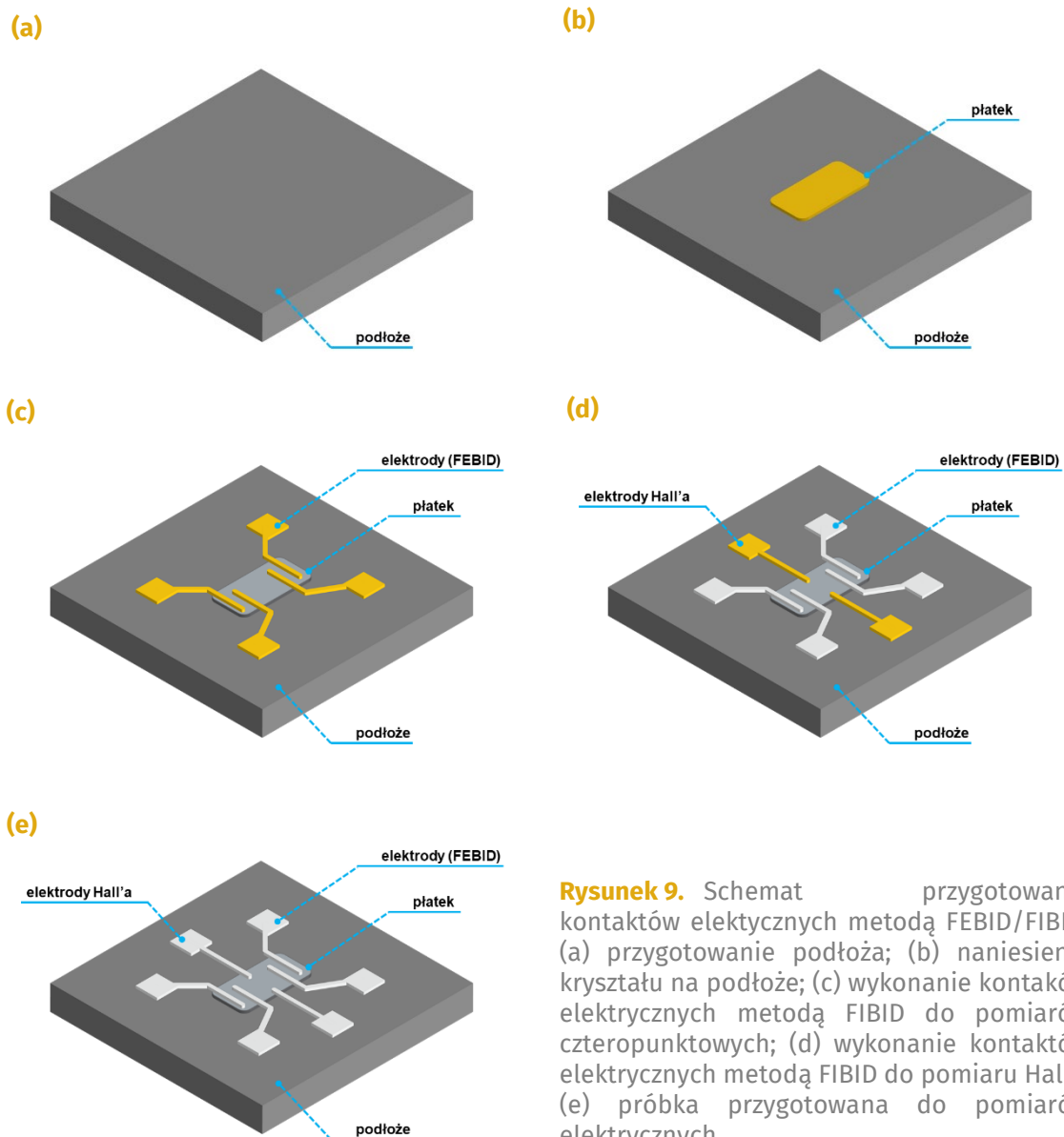
Kontakty elektryczne niezbędne w pomiarach transportu elektronowego małych płatek można realizować z wykorzystaniem bondera ultradźwiękowego. Niemożliwe jest jednak doprowadzenie kontaktów bezpośrednio do powierzchni płatka ze względu na czynniki takie jak: chwytność drutu do podłoża, grubość wykorzystywanego drutu oraz wielkość końcówki kapilary bondera, której średnica wynosi około 200 μm . Konieczne było więc zastosowanie pośrednich elektrod naniesionych na podłoże w formie maski, do których doprowadzone zostały kontakty elektryczne połączone z badanym płatkim. Kontakty te wykonywano przy pomocy techniki depozycji z wykorzystaniem skupionej wiązki jonów (FIBID). Natomiast kontakty elektryczne do uchwytu próbek do pomiarów magnetotransportu były bondowane do elektrod maski.

4.2.1. Kontakty elektryczne - FEBID/FIBID

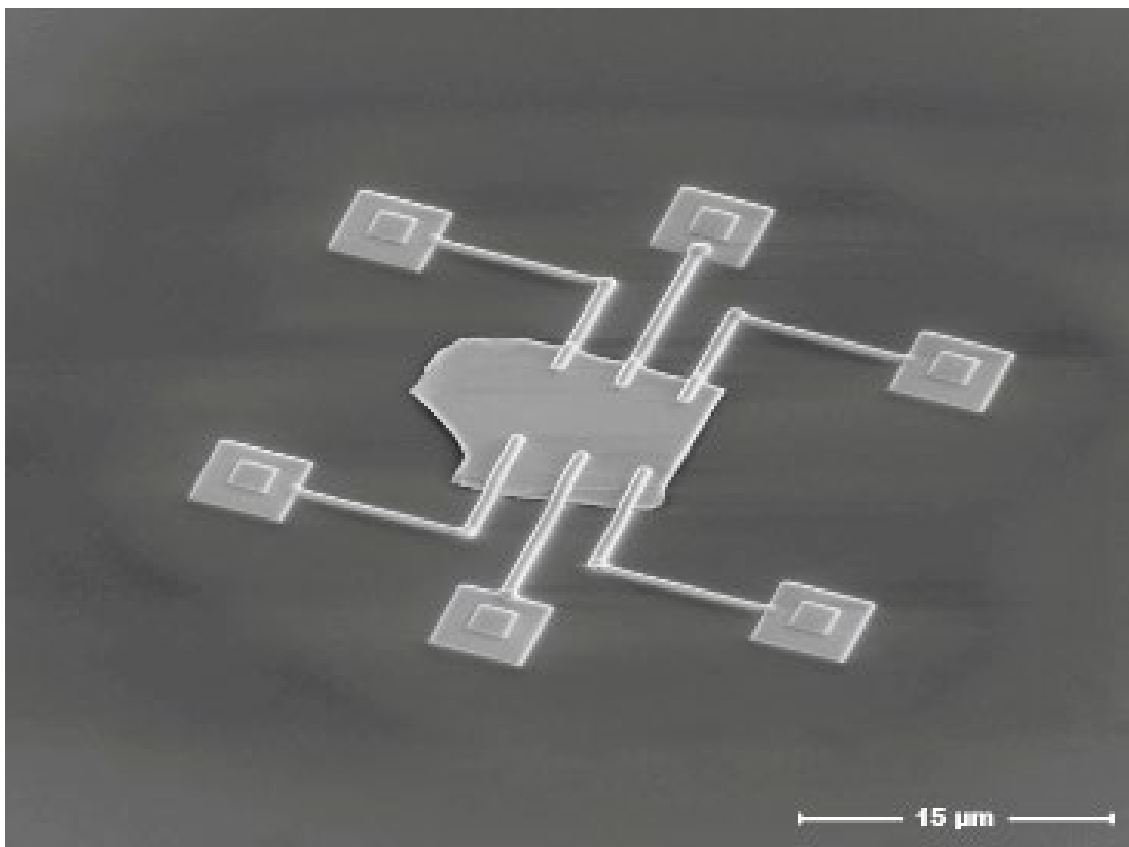
Metoda FIB/SEM jest techniką często wykorzystywaną do tworzenia nanometrycznych obwodów elektrycznych w procesie technologicznym. Z uwagi na wielkość produkowanych obwodów elektrycznych, konieczna jest precyzja a zarazem szybkość odnalezienia wadliwego połączenia elektrycznego. W przeciwieństwie do osadzania wspomaganego FEB, osadzanie wspomaganie FIB jest znacznie szybsze ze względu na większe przekroje zderzeń jonów (zwykle Ga^+) w porównaniu z elektronami. Jednak rozpylanie mechaniczne w tym procesie jest nieuniknione. Lżejsze pierwiastki są napyłane skuteczniej niż cięższe, zatem zawartość H, C i O w osadach indukowanych FIB jest zwykle niższa w porównaniu z osadami indukowanymi FEB uzyskanymi na tym samym substracie i z wykorzystaniem tego samego prekursora. W rezultacie zawartość metalu jest wyższa w osadach indukowanych FIB niż w osadach indukowanych FEB, co pozwala na zwiększenie przewodności elektrycznej.

Metodologia wytwarzania kontaktów

Praktyczna realizacja kontaktów wymagała podjęcia kilku kluczowych działań: przygotowania podłoża krzemowego pod proces litografii (RYSUNEK 9A); przygotowania płatków metodą mechanicznej eksfoliacji i przeniesienia płatków na podłoże (RYSUNEK 9C); wykonania kontaktów elektrycznych bezpośrednio do płatków z wykorzystaniem FIBID (RYSUNEK 9D).



Rysunek 9. Schemat przygotowania kontaktów elektrycznych metodą FIBID/FIBID; (a) przygotowanie podłoża; (b) naniesienie krystalu na podłoże; (c) wykonanie kontaktów elektrycznych metodą FIBID do pomiarów czteropunktowych; (d) wykonanie kontaktów elektrycznych metodą FIBID do pomiaru Hall'a; (e) próbka przygotowana do pomiarów elektrycznych.



Rysunek 10. Obraz SEM kryształu Bi₂Se₃ z elektrodami wytworzonymi metoda FIBID

Ograniczenia metody

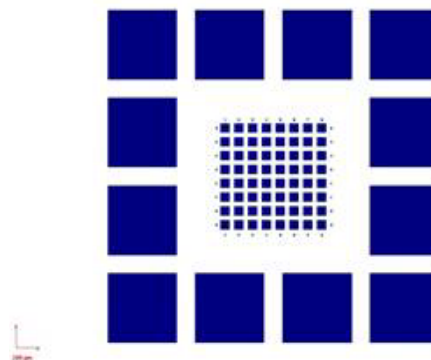
Nanolitografia FIB była tradycyjnie stosowana do tworzenia kontaktów elektrycznych w nanoskali [123, 124, 125]. Jest procesem precyzyjnym i pozwalającym na szybkie zlokalizowanie kryształu o pożądanym wymiarach geometrycznych. Niemniej jednak uszkodzenia i amorfizacja próbki wywołana bombardowaniem jonowym (zazwyczaj jony Ga⁺ przyspieszone do 30 kV), niezbędnym do rozkładu prekursora metaloorganicznego do wytworzenia kontaktów elektrycznych [126], ogranicza jej zastosowanie. W rezultacie preferuje się alternatywne procesy wytwarzania kontaktów elektrycznych, które są wolne od tego niepożądanego efektu, takie jak osadzanie indukowane wiązką elektronów, czy techniki fotolitografii [127]. Niestety, oba te procesy są czasochłonne – w przypadku FEBID jest to związane z niską efektywnością osadzania depozytu, natomiast techniki fotolitografii wymagają wielu kroków produkcyjnych.

4.2.2. Kontakty elektryczne - Litografia optyczna i FIBID (Projekt maski kwadraty)

Wykorzystując ograniczenia metody FIBID związane z powierzchnią kontaktów oraz oporem kontaktów można zastosować podejście komplementarne. Ograniczając depozycję metodą FEBID wyłącznie do połączenia płatka z metalową elektrodą można znacznie zmniejszyć opór kontaktów elektrycznych zmniejszając poziom szumu w mierzonym sygnale.

W tym celu zaprojektowano uniwersalną maskę dla podłoży kwadratowych o boku 10 mm. Maska zawiera kwadraty o boku 700 μm rozmieszczone na obrzeżu oraz macierz kwadratów o boku 100 μm rozmieszczonych w centralnej części podłoża. Zewnętrzne kwadraty przeznaczone są do bondowania próbek z nośnikiem oraz z centralnymi kwadratami. Centralne kwadraty stanowią

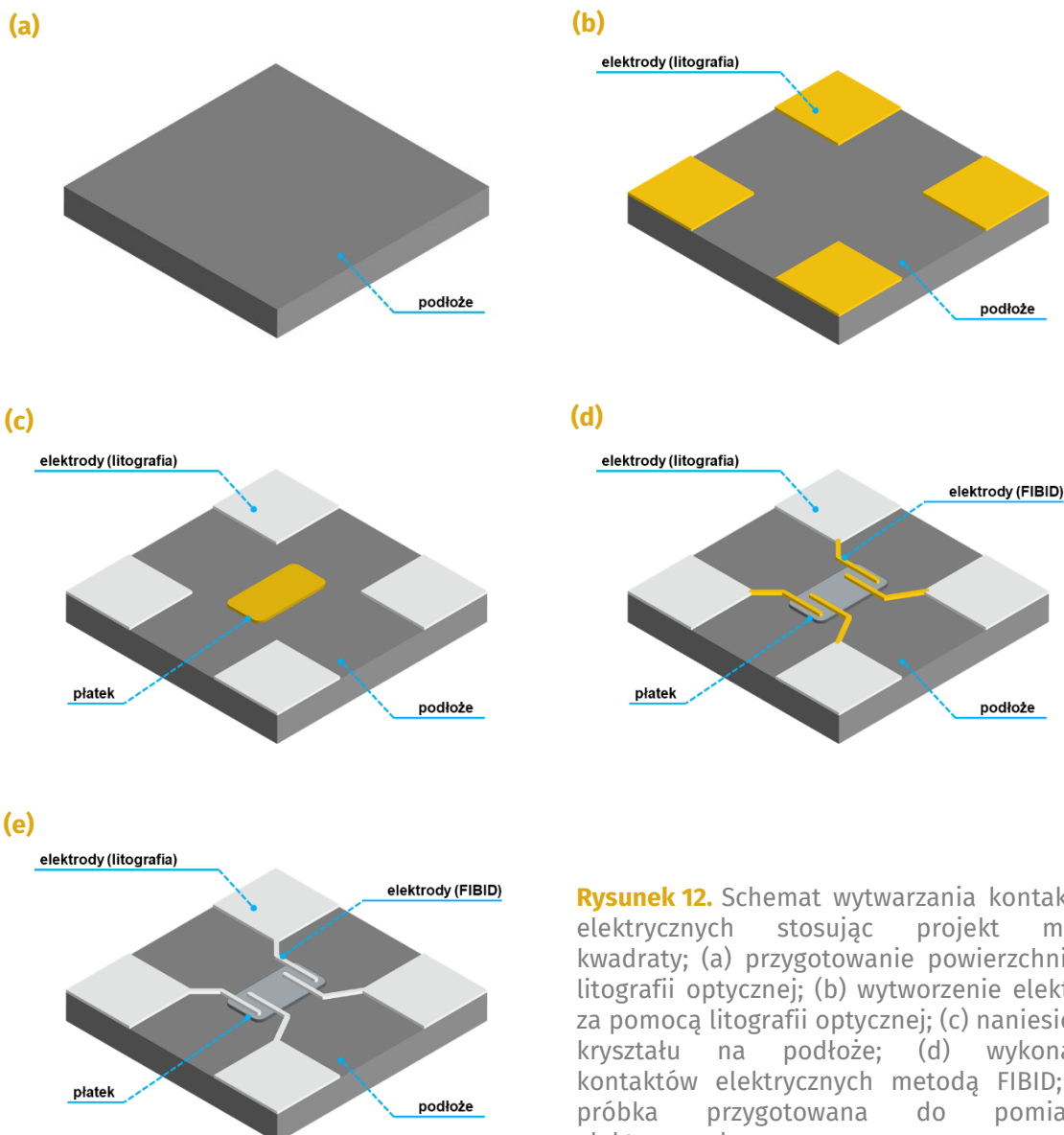
kontakt elektryczny z płatkami za pośrednictwem ścieżek platynowych nanoszonych z wykorzystaniem FIBID. Konieczne jest jednak usytuowanie płatek pomiędzy centralnymi kwadratami w obszarze $50 \times 50 \mu\text{m}$, tak aby płatki nie leżały na elektrodach. Doprowadzenie do takiego usytuowania płatek okazało się procesem możliwym lecz niezmiernie trudnym.



Rysunek 11. Projekt maski do litografii optycznej wykorzystywany w procesie kontaktowania krysztalów

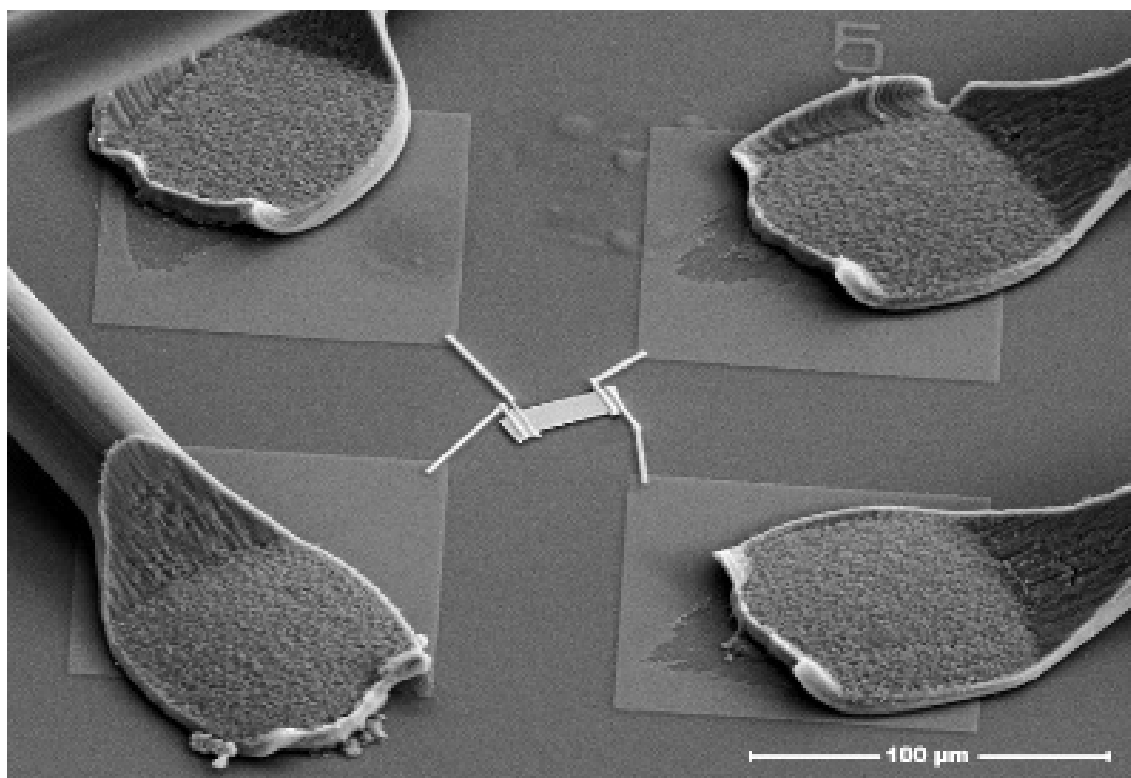
Metodologia wytwarzania

Praktyczna realizacja kontaktów wymagała podjęcia kilku kluczowych działań: optymalizacji parametrów litografii optycznej; przygotowania podłoża krzemowego pod proces litografii (RYSUNEK 12A); przeprowadzenia procesu litografii wykorzystując zaprojektowaną maskę; nanoszenia metalu jako kontakty elektryczne; usunięcia polimeru oraz pozostałości metalu (RYSUNEK 12B); przygotowania płatków metodą sonikacji; przenoszenia płatków zawieszonych w roztworze w wyznaczone miejsce na podłożu (RYSUNEK 12C); wykonania kontaktów elektrycznych bezpośrednio do płatek z wykorzystaniem FIBID (RYSUNEK 12D);



Rysunek 12. Schemat wytwarzania kontaktów elektrycznych stosując projekt maski kwadraty; (a) przygotowanie powierzchni do litografii optycznej; (b) wytworzenie elektrod za pomocą litografii optycznej; (c) naniesienie krysztalu na podłoże; (d) wykonanie kontaktów elektrycznych metodą FIBID; (e) próbka przygotowana do pomiarów elektrycznych.

bondowania centralnych kwadratów z zewnętrznymi kwadratami; bondowania zewnętrznych kwadratów z nośnikiem próbek.



Rysunek 13. Obraz SEM kryształu Bi₂Se₃ z elektrodami wykonanymi w oparciu o projekt maski kwadraty

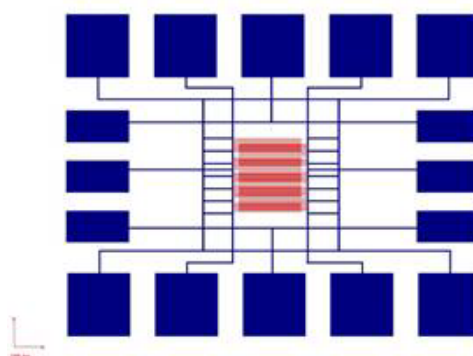
Ograniczenia projektu

Znacznym ograniczeniem w zastosowaniu maski okazała się niewielka liczba jednocześnie kontaktowanych płatków w obrębie jednego podłoża, jak również krzyżowanie się drutów wykorzystywanych w procesie bondowania. Ponadto konstrukcja kwadratów centralnych uniemożliwiła ponowną próbę bondowania w przypadku zerwania się drutu. Maski takie umożliwiały również wykonywanie pomiarów efektu Halla z uwagi na ograniczone możliwości doprowadzenia piątej oraz szóstej pary kontaktów.

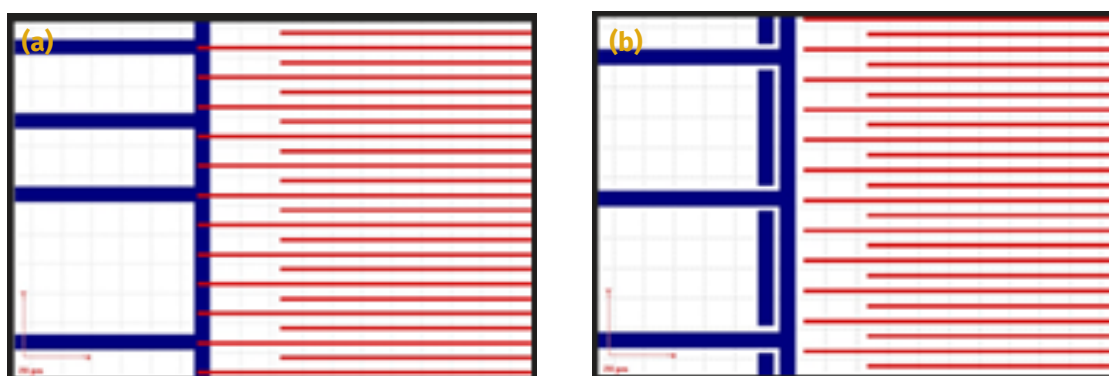
4.2.3. Kontakty elektryczne - Litografia optyczna i FIBID (Projekt maski drabinka)

Aby umożliwić realizację kontaktów elektrycznych do pomiarów efektu Halla jak również ograniczyć długość ścieżki FIBID, którą bezpośrednio kontaktuje się płatki, stworzono nową koncepcję maski. Jej kontakty umożliwiają kilkukrotną próbę bondowania, a kompaktowe rozmiary umożliwiają wykonanie dziewięciu egzemplarzy na jednym podłożu krzemowym o wymiarach 10 x 10 mm. Wewnętrzne pole zawierające ścieżki w formie drabinki ułatwia również przenoszenie płatków z uwagi na swoją powierzchnię.

Maska wykorzystuje schemat linii o szerokości $1\ \mu\text{m}$ mających kontakt elektryczny naprzemiennie z lewej i z prawej strony. Przerwa pomiędzy liniami wynosi $4\ \mu\text{m}$ umożliwiając naporowanie kontaktów w razie potrzeby (RYSUNEK 15A). W trakcie dalszych badań zaobserwowano praktyczne trudności związane z tą konfiguracją maski. W trakcie procesu kontaktowania płatków konieczne jest odseparowanie elektrod poprzez przecięcie każdej ze ścieżek niewykorzystywanego fragmentu drabinki oraz przecięcie kanałów pomiędzy elektrodami tak aby nie doszło do zwarcia obwodu. Dodatkowo realizacja kontaktów koniecznych do pomiaru efektu Halla sprawiała trudności z uwagi na konieczność dołączenia trzeciego niezależnego kanału elektrycznego. Zmodyfikowana koncepcja (RYSUNEK 15B) wymaga, aby elektrody drabinki (kolor czerwony) które mają kontakt elektryczny z płatkami zostały połączone wykorzystując metodę FIBID z elektrodami (kolor niebieski)



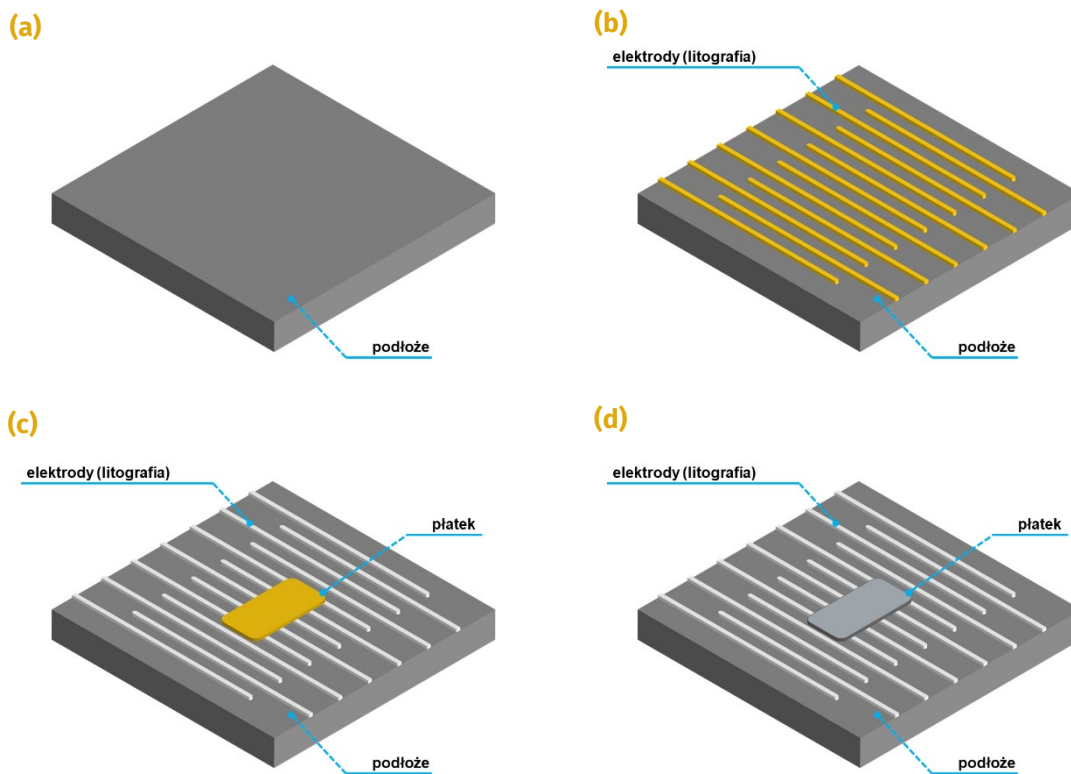
Rysunek 14. Projekt maski do litografii elektronowej wykorzystywany w procesie kontaktowania kryształów



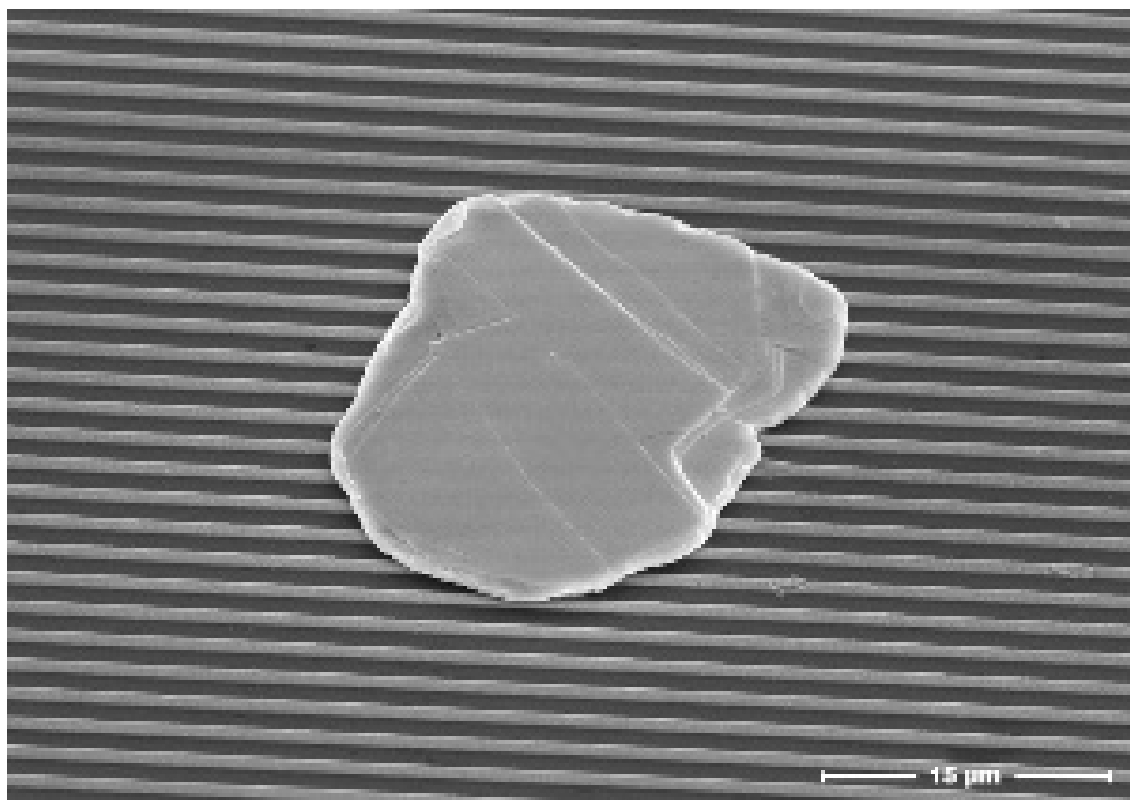
Rysunek 15. Projekt maski do litografii elektronowej przedstawiający drabinkę gdzie występuje (a) konieczność odcięcia niewykorzystywanych elektrod oraz (b) konieczność skontaktowania wykorzystywanych elektrod

Metodologia wytwarzania

Praktyczna realizacja kontaktów wymagała podjęcia kilku kluczowych działań: optymalizacja parametrów litografii optycznej; przygotowania podłoża krzemowego pod proces litografii (RYSUNEK 16A); przeprowadzenie procesu litografii wykorzystując zaprojektowaną maskę; nanoszenia metalu jako kontakty elektryczne; usunięcia polimeru oraz pozostałości metalu (RYSUNEK 16B); przygotowania płatków metodą sonikacji; przenoszenia płatków zawieszonych w roztworze w wyznaczone miejsce na podłożu (RYSUNEK 16C); połączenie ścieżek elektrycznych na których leży płatek z obwodem; połączenia elektrod z nośnikiem próbek za pomocą bondera.

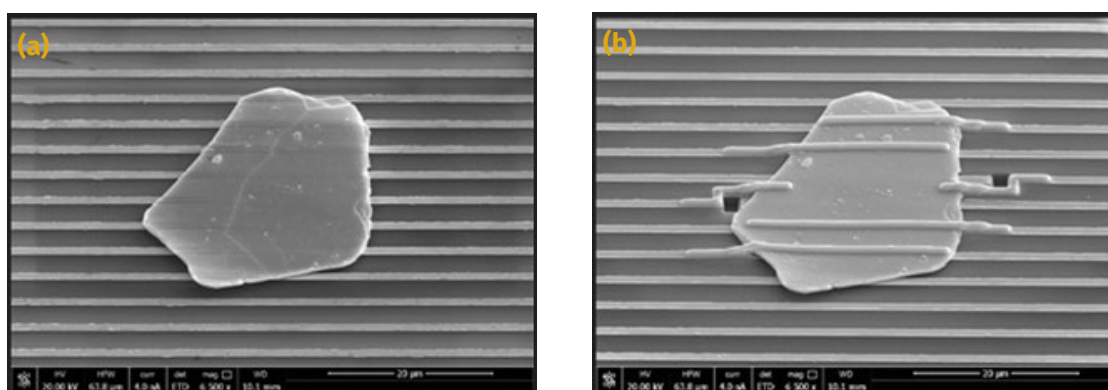


Rysunek 16. Schemat zastosowania projektu maski typu drabinka; (a) przygotowanie podłoża do litografii elektronowej; (b) wykonanie elektrod za pomocą litografii elektronowej; (c) naniesienie kryształu na elektrody; (d) próbka przygotowana do pomiarów elektrycznych.



Rysunek 17. Obraz SEM kryształu Bi₂Se₃ na masce typu drabinka

Płatek osadzony jedynie adhezyjnie na podłożu wykazuje słaby kontakt elektryczny ze ścieżkami elektrycznymi maski. Lepsze połączenie mechaniczne jak również elektryczne możliwe jest dzięki wykorzystaniu techniki FIBID. Z uwagi na budowę maski typu drabinka, część kontaktów elektrycznych należy wykonać z lewej strony płátka, natomiast pozostałe z prawej strony płátka aby w dalszym procesie ograniczyć długość ścieżki FIBID zapewniającej kontakt elektryczny pomiędzy liniami drabinki, a elektrodami. Na RYS. 18B kolejno wykonano (idąc od góry): kontakt prądowy po prawej stronie płátka; kontakt napięciowy po lewej stronie płátka; kontakt do pomiarów przewodnictwa poprzecznego po prawej stronie, gdzie konieczne było przerwanie liniowej elektrody, aby uniknąć zwarcia kontaktów od spodniej części płátka; kontakt do pomiarów przewodnictwa poprzecznego analogicznie po lewej stronie płátka; kontakt napięciowy po prawej stronie płátka; kontakt prądowy po lewej stronie płátka



Rysunek 18. Obraz SEM kryształu Bi₂Se₃ z elektrodami wykonanymi w oparciu o projekt maski typu drabinka przed wykonaniem połączeń elektrycznych (a) oraz po wykonaniu połączeń elektrycznych do metody Halla (b)

Ograniczenia metody

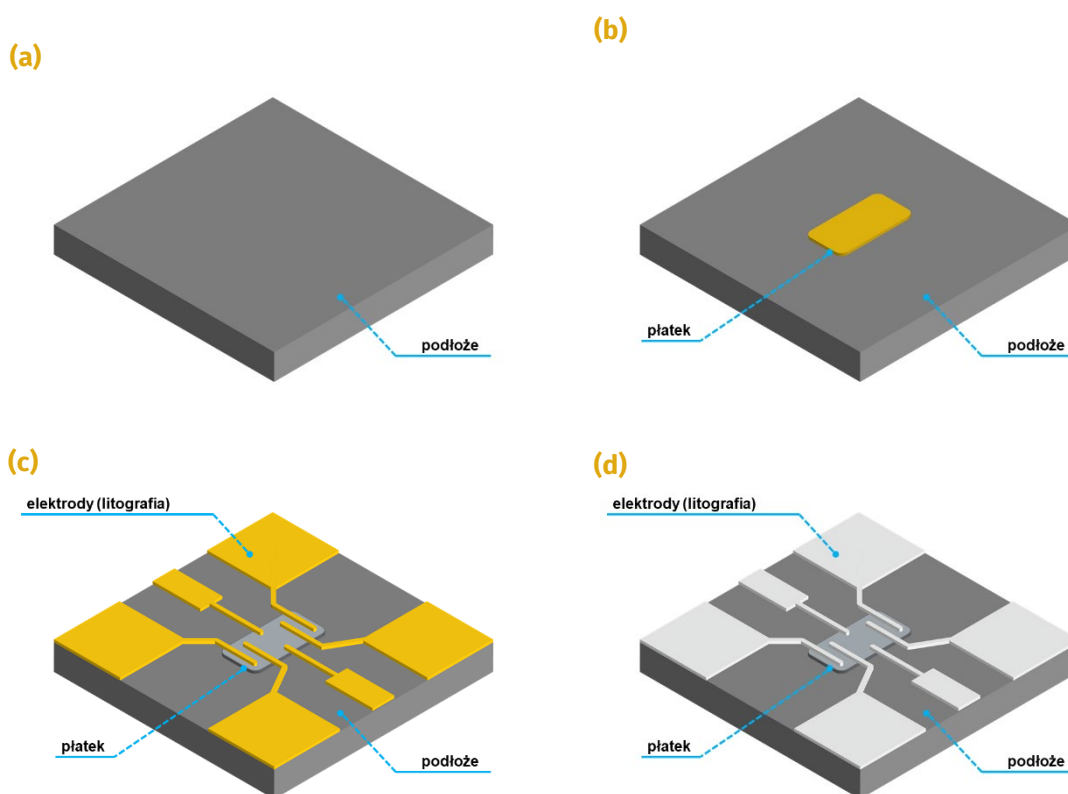
Z uwagi na złożoność procesu oraz stosowanie ścieżek wytworzonych metodą FIBID, trudno jest podjąć dalsze kroki nanostrukturyzacji płátka. Wadą tego rozwiązania jest również trudność uzyskania stabilnego omowego kontaktu elektrycznego.

4.2.4. Kontakty elektryczne - Litografia elektronowa

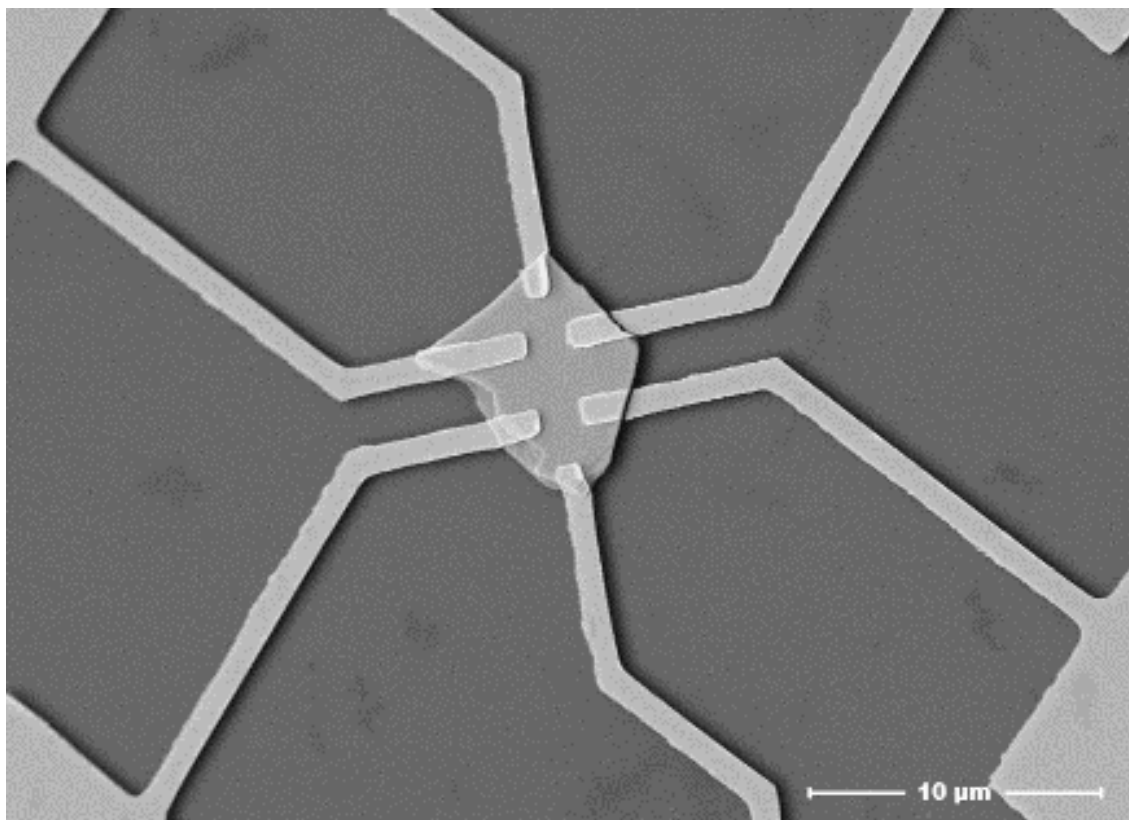
Litografia elektronowa z powodu złożoności procesu wytwarzania, jest główną metodą wytwarzania elektroniki prototypowej. Oferuje możliwość wykonania bezpośredniego metalicznego kontaktu elektrycznego do nanostruktur, jednak wymaga doświadczenia i opracowania niezależnej metodologii kontaktowania dla każdego rodzaju materiału. W kontaktowaniu tą metodą płátki eksfoliowane mechanicznie są osadzane na podłożu w sposób losowy a z uwagi na wykorzystanie rezystu oddziałującego z wiązką elektronów, nie jest możliwe obrazowanie i lokalizacja płátka o pożądanych wymiarach geometrycznych. Jedynym rozwiązaniem jest wykonanie obrazowania podłoża tuż przed rozlaniem rezystu i odwzorowanie układu koordynat po ponownym włożeniu próbki do komory z rozlanym rezystem. Odtworzenie układu koordynat w tym samym urządzeniu pozwala ograniczyć wpływ dystorsji układu podczas wymiany próbki i lokalizację płátka bez konieczności obrazowania.

Metodologia wytwarzania

Praktyczna realizacja kontaktów wymagała podjęcia kilku kluczowych działań: optymalizacja parametrów litografii elektronowej; przygotowania podłoża krzemowego pod proces litografii (RYSUNEK 19A); przygotowania płytek metodą eksfoliacji mechanicznej i przeniesienie płytek na podłoże (RYSUNEK 19B); przeprowadzenie procesu litografii wykorzystując zaprojektowaną maskę; nanoszenia metalu jako kontakty elektryczne; usunięcia polimeru oraz pozostałości metalu (RYSUNEK 19C); bondowania elektrod z nośnikiem próbek.



Rysunek 19. Schemat zastosowania bezpośredniej litografii elektronowej do kontaktowania kryształów; (a) przygotowanie podłoża; (b) naniesienie kryształu na podłoże; (c) wynonianie kontaktów elektrycznych metodą litografii elektronowej; (d) próbka przygotowana do pomiarów elektrycznych.



Rysunek 20. Obraz SEM krysztálu skontaktowanego metodą litografii elektronowej do pomiarów elektrycznych.

4.3. Wytwarzanie urządzeń TI

Bazując na opisanych we wcześniejszym podrozdziale testach opracowano metodologię, która pozwoliła na uzyskanie kontaktów elektrycznych na płatkach i nanostrukturach TI w sposób powtarzalny. Poniżej opisano poszczególne etapy tej metody wytwarzania.

- I -

Kryształy TI hodowane metodą Bridgmana są mechanicznie eksfoliowane i przenoszone na podłoża Si z termicznie hodowaną warstwą SiO_2 , które są wstępnie oczyszczane wykorzystując ultradźwiękową sonikację w acetonie (Aceton CZDA, firmy POCH) oraz metanolu (Metanol CZDA, firmy POCH), a następnie aktywowane plazmą tlenową (18 W, 1.8 Torr, 5 min) w celu uzyskania czystej powierzchni podłoża i poprawy adhezji kryształów TI.

Infrastruktura

Plasma Cleaner PDC-32G-2 umożliwia oczyszczenie powierzchni próbek z zanieczyszczeń pochodzenia organicznego lub do aktywacji powierzchni próbek. Urządzenie pozwala na wykorzystywanie czystego tlenu lub argonu oraz ich mieszaniny do generowania plazmy.

- II -

W procesie EBL na podłożu rozlewa się podwójną warstwę rezystu (PMMA-copolymer - AR-P 617, a następnie PMMA 950K - AR-P 672), w celu utworzenia podcięcia przy zachowaniu wysokiej rozdzielczości i stabilności w procesie nanoszenia metalu. Podłoże wygrzewa się w temperaturze 150°C po każdym etapie rozprowadzania rezystu. Podwójna warstwa rezystu naświetlana jest

wiązką elektronów o dawce $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ przy napięciu przyspieszającym 20 kV. Naświetlona próbka jest następnie wywoływana w MIBK (AR 600-55) i IPA przez 60 s. Aby zwiększyć stabilność polimeru, podłoże dodatkowo wygrzewane jest w temperaturze 130°C .

Infrastruktura

Skaningowy mikroskop elektronowy Raith eLine+ posiadający działo elektronowe typu FEG, detektor elektronów wtórnych, detektor in-lens, interferometr laserowy, elektronikę sterującą wiązką, jest modelem dedykowanym dla EBL. Układ umożliwia naświetlanie elementów z rozdzielczością 10 nm na powierzchni próbki o rozmiarach do 4 cali.

- III -

Obróbka wywołanego obszaru przed naporowaniem metalu okazała się kluczowa dla uzyskania adhezji metalu pozwalającej na bondowanie ultradźwiękowe drutem złotym. Podłoże oczyszcza się plazmą tlenową przez 1 min z nastawą mocy RF na poziomie wysokim, oznaczonym jako "HI".

Infrastruktura

Plasma Cleaner PDC-32G-2 to kompaktowe urządzenie do czyszczenia powierzchni próbek z zanieczyszczeń pochodzenia organicznego lub do aktywacji powierzchni małych próbek. Urządzenie pozwala na wykorzystywanie czystego tlenu lub argonu oraz ich mieszaniny do generowania plazmy. Maksymalna moc RF urządzenia wynosi 18W

- IV -

Uzyskanie kontaktu omowego wymaga stosowania wysokiej próżni w trakcie procesu nanoszenia metalu i oczyszczenia katod usuwając zanieczyszczenia oraz zaadsorbowaną wodę i tlen. Podłoże transportowane jest do komory procesowej gdzie uzyskuje się ciśnienie poniżej 2×10^{-7} mbar. Aby zapewnić możliwie najczystsze środowisko, najpierw rozpyla się tytan przy zamkniętej przesłonie, oczyszczając powierzchnię katody. Po zakończeniu procesu oczyszczania katody i odzyskaniu wysokiej próżni w komorze procesowej nanoszona jest warstwa 30 nm Ti oraz 60 nm Au.

Infrastruktura

Microsystems IonSys 500 jest urządzeniem do trawienia jonowego i nanoszenia cienkich warstw metali. System jest wyposażony w działo jonowe Ar^+ wraz z detektorem SIMS, który umożliwia trawienie cienkich warstw z nanometrową precyzją oraz w magnetronowe źródło rozpylające. Komora procesowa wyposażona w dysze doprowadzające tlen nad powierzchnię próbki umożliwia również osadzanie tlenków metali.

- V -

Pozostałości rezystu oraz osadzonego na nim metalu są usuwane z wykorzystaniem polarnego rozpuszczalnika N-metylo-2-pyrolidynin (NMP, firmy Sigma-Aldrich) w temperaturze 50°C . Następnie podłoże przemywane jest dużą ilością wody destylowanej.

- VI -

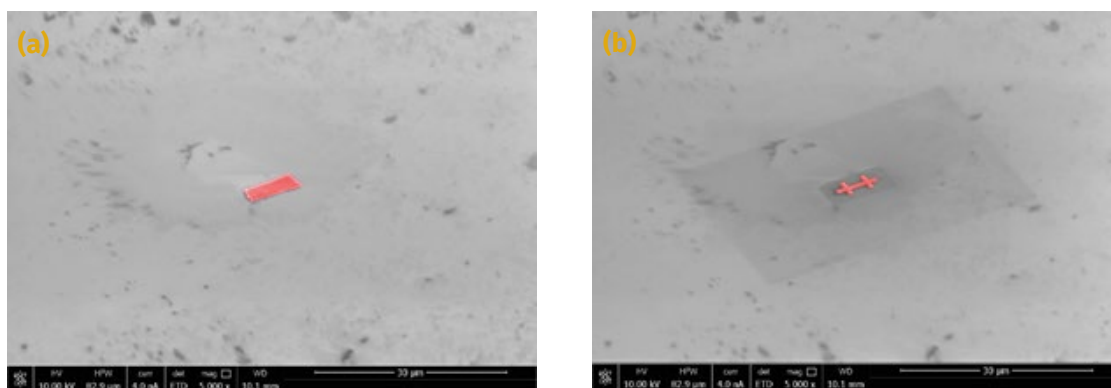
Połączenie kontaktów elektrycznych podłoża do nośnika próbek wykonuje się za pomocą bondowania typu ball dla drutu złotego. Podłoże podgrzewane jest do temperatury 100°C , aby zwiększyć plastyczność drutu podczas wykonywania bondu, a następnie każdy z kontaktów elektrycznych łączony jest z odpowiednim terminalem nośnika próbek.

Infrastruktura

Za pomocą Bondera TPT HB05 wyposażonego w mikroskop optyczny i stół grzejny możliwe jest wykonanie połączeń metalicznych holder-próbka za pomocą drutu złotego lub aluminiowego o grubości 25 μm . Stosowanie wymiennych kapilar umożliwia wykonanie bondów typu wedge dla drutu aluminiowego oraz złotego, jak również bondów typu ball dla drutu złotego.

4.3.1. Cięcie kryształów

Wytworzenie nanourządzeń wymaga wycięcia odpowiedniego zdefiniowania kształtu. Jedną z możliwości jest strukturyzacja kryształów wykorzystując litografię oraz trawienie plazmą, jednak bardziej efektywną metodą jest wykorzystanie wiązki jonów (FIB) do cięcia kryształów. Technika SEM-FIB pozwala zarówno na prowadzenie obserwacji jak również precyzyjne wycinanie zdefiniowanego kształtu. Do badań magnetotransportu przygotowano w ten sposób nanostruktury typu Hall-bar pozwalające na równoległy pomiar przewodnictwa wzdłużnego i poprzecznego.



Rysunek 21. Obraz SEM przedstawiający kryształ Bi_2Se_3 (czerwone zaznaczenie) przed procesem cięcia (a) oraz po procesie cięcia skupioną wiązką jonów Ga^+ FIB (b)

Infrastruktura

FEI Versa 3D jest wysokorozdzielczym dwuwiazkowym skaningowym mikroskopem elektronowym wyposażonym w działo elektronowe z emisją polową oraz działo jonowe Ga^+ . Umożliwia pracę z napięciem przyspieszającym w zakresie od 200 V do 30 kV dla kolumny elektronowej oraz napięcia od 500 eV do 30 kV dla kolumny jonowej. Zdolność rozdzielcza mikroskopu definiowana jako rozdzielczość obrazów elektronów wtórnych przy napięciu przyspieszającym 30 kV na standardowej próbce cząstek złota na błonie węglowej wynosi 1 nm w trybie wysokiej próżni (HV) oraz 1.5 nm w trybie niskiej próżni (LV).

4.4. Oscylacje kwantowe

Gdy kwantyzacja Landau'a (LL) stanów energetycznych zachodzi w krystalicznych ciałach stałych w polu magnetycznym, gęstość stanów elektronowych (DOS) ulega okresowej modulacji w funkcji pola magnetycznego, co prowadzi do periodycznych zmian właściwości elektronowych ogólnie nazywanych oscylacjami kwantowymi [128]. W szczególności oscylacje obserwowane w przewodności elektronowej nazywane są oscylacjami Shubnikova-de Haasa (SdH), podczas gdy oscylacje występujące w podatności magnetycznej nazywane są oscylacjami de Haas-van Alphen

(dHvA). Oscylacje SdH odgrywają szczególnie ważną rolę w badaniach trójwymiarowych TI z dwóch powodów. Po pierwsze, pozwalają na selektywne i ilościowe scharakteryzowanie stanów elektronowych powierzchni 2D, które współistnieją ze stanami objętościowymi 3D. Po drugie, współczynnik fazowy oscylacji bezpośrednio odzwierciedla fazę Berry'ego układu [129], co pozwala na jednoznaczną interpretację, czy elektrony wykazujące oscylacje SdH są fermionami Diraca, czy też nie.

W oscylacjach SdH przewodność zmienia się okresowo w funkcji $1/B$, a oscylacyjną zależność przewodności wzdłużnej σ_{xx} można przedstawić jako:

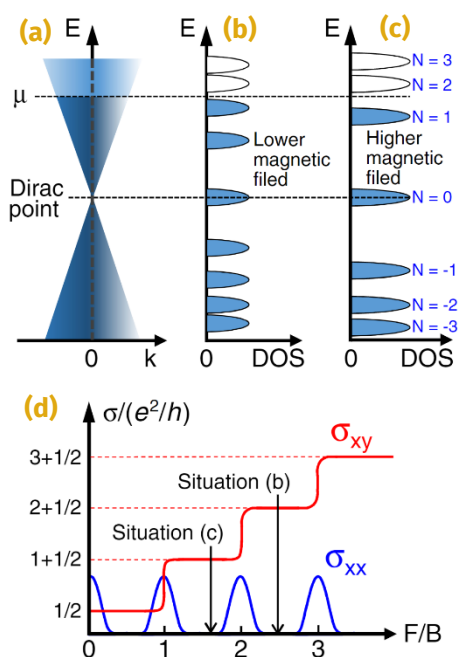
$$\Delta\sigma_{xx} \sim \cos \left[2\pi \left(\frac{F}{B} - \frac{1}{2} + \beta \right) \right],$$

gdzie F jest częstotliwością oscylacji, a β uwzględnia przesunięcie fazowe ($0 \leq \beta < 1$). W rzeczywistości ten sam czynnik fazowy pojawia się w półklasycznym warunku kwantyzacji Onsagera [128],

$$A_N = -\frac{2\pi e}{\hbar c} B \left(-N - \frac{1}{2} + \beta \right),$$

który jest spełniony gdy N -ty LL przecina energię Fermiego E_F . Parametr A_N jest obszarem zamkniętym przez elektrony w przestrzeni k z ich orbitami cyklotronowymi na powierzchni Fermiego. Parametr β jest fazą Berrego γ podzieloną przez 2π . W przypadku fermionów bezobrotowych faza Berry'ego wynosi zero dla parabolicznego rozproszenia energii ($\beta = 0$) oraz π dla fermionów Diraca posiadających liniową dyspersję energii ($\beta = 1/2$). W materiałach TI dyspersja Diraca nie jest ściśle liniowa, ale zawiera składnik paraboliczny. Mimo to, przewidywania teoretyczne prowadzą do wniosku, że β dąży do $1/2$ dla dużych N [130, 131].

Kiedy E_F leży w centrum LL (który jest zwykle poszerzony z powodu fluktuacji termicznych i nieporządku strukturalnego), DOS przyjmuje maksimum; przeciwnie, DOS przyjmuje minimum, gdy E_F leży pomiędzy dwoma sąsiednimi LL (RYSUNEK 22B) i (RYSUNEK 22C). W tej drugiej sytuacji pewna liczba poziomów LL jest całkowicie wypełniona, a następny poziom LL jest pusty. Dlatego minimum w σ_{xx} , które występuje, gdy DOS przyjmuje minimum, oznacza całkowite wypełnienie N poziomów LL i można przypisać temu minimum indeks liczby całkowitej ($N - \text{całkowite}$).



Rysunek 22. (a) Częściowo wypełniony stożek Diraca; μ to poziom Fermiego. (b) Kwantyzacja Landau'a stożka Diraca; Poziomy LL poniżej μ są wypełnione elektronami. Odstępy między LL zmieniają się jak \sqrt{N} i dla $N=0$ poziom LL jest przypisany do punktu Diraca. (c) W wyższym polu magnetycznym odstępy między poziomami LL rosną jak \sqrt{B} i mniej poziomów LL jest wypełnionych. (d) Schematyczne zachowanie σ_{xx} i σ_{xy} w kwantowym reżimie Halla dwuwymiarowych fermionów Diraca; sytuacje przedstawione w panelach (b) i (c) zaznaczono strzałkami. Na podstawie [129].

W zwykłych metalach parametr N odpowiada współczynnikowi wypełnienia ν . Można to rozumieć, w analogii do kwantowego efektu Halla, w którym σ_{xy} jest skwantowane do wartości $\nu e^2/h$, a σ_{xx} równa się zero, gdy potencjał chemiczny znajduje się między ν -tym i $(\nu + 1)$ -tym poziomem LL. Z drugiej strony, w przypadku fermionów Diraca, współczynnik wypełnienia ν nie wynosi N , ale wynosi $N + 1/2$, z powodu kwantyzacji półcałkowitej, która zasadniczo wynika z istnienia zerowego poziomu LL (RYSUNEK 22d). Współczynnik fazowy β oscylacji SdH można wyznaczyć doświadczalnie na podstawie analizy tzw. wykresu LL, w którym wykreśla się sekwencję wartości $1/B_N$ odpowiadającą N -temu minimum σ_{xx} w funkcji N . Z równania $\Delta\sigma_{xx}$, widać, że N -te minimum występuje, gdy argument cosinusa jest równy $(2N - 1)\pi$. Dlatego wykres zależności $1/B_N$ od N tworzy linię prostą o nachyleniu F odpowiadającym częstotliwości oscylacji. Dodatkowo, gdy dopasowanie liniowe do wykresu LL jest ekstrapolowane do zera ($1/B_N \rightarrow 0$), punkt przecięcia na osi indeksów N jest równy współczynnikowi fazowemu β . Gdy otrzymana w ten sposób wartość β wynosi ok. $1/2$, można wnioskować, że oscylacje SdH pochodzą od fermionów Diraca.

4.5. Wkład kwantowy do przewodnictwa

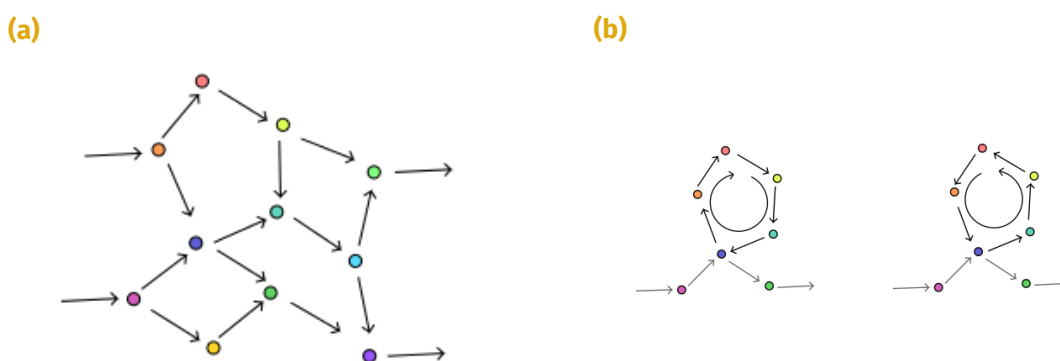
W idealnym potencjale periodycznym funkcje falowe elektronu są opisane jako fale Blocha [132], a elektrony mogą poruszać się swobodnie w sposób balistyczny (bez zakłócenia toru ruchu i bez utraty pędu w czasie). W rzeczywistości, w zaburzonym systemie elektronowym, ruch elektronów jest raczej dyfuzyjny niż balistyczny, doświadczając losowych rozpraszania w ciele stałym od zanieczyszczeń i innych defektów sieci. Ruch elektronu poruszającego się w ciele stałym można przybliżyć statystyką Fermiego-Diraca, gdzie nieporządek pochodzi od zanieczyszczeń, defektów, fononów i innych mechanizmów rozpraszania.

Rezystywność jest zależna od prawdopodobieństwa rozchodzenia się elektronu między dwoma określonymi punktami w przestrzeni. Fizyka klasyczna zakłada, że całkowite prawdopodobieństwo jest sumą prawdopodobieństw wszystkich ścieżek łączących te dwa punkty. Natomiast mechanika kwantowa zakłada, że do znalezienia całkowitego prawdopodobieństwa, należy zsumować amplitudy kwantowo-mechaniczne ścieżek, które elektron może obrać, a nie same prawdopodobieństwa. Dlatego kwantowo-mechaniczny wzór na prawdopodobieństwo przemieszczenia się elektronu z punktu A do punktu B obejmuje część klasyczną (indywidualne prawdopodobieństwa dróg dyfuzyjnych) oraz szereg członów interferencyjnych (iloczyn amplitud

odpowiadających różnym ścieżkom).

Słaba lokalizacja

Konstruktywna interferencja funkcji falowych ścieżek elektronów zwiększa prawdopodobieństwo, że nośnik przemierzy ścieżkę stanowiącą zamkniętą pętlę, co prowadzi do wzrostu rezystywności - efektu zwanego słabą lokalizacją. Słaba lokalizacja to efekt fizyczny, który występuje w nieuporzdkowanych układach elektronowych w bardzo niskich temperaturach. Efekt ten objawia się pozytywnym wkładem do rezystywności metalu lub półprzewodnika [133]. Jego nazwa podkreśla fakt, że słaba lokalizacja jest prekursorem lokalizacji Andersona, która występuje przy silnym zaburzeniu. Efekt odpowiadający destrukcyjnej interferencji amplitud ścieżek elektronów poruszających się po torze kołowym w układzie o silnym sprzężeniu spin-orbita nazywany jest słabą antylokalizacją i ma negatywny wpływ na rezystywność układu.



Rysunek 23. Schemat rozprożeń w ciele stałym; (a) W nieuporzdkowanym systemie istnieje wiele możliwych ścieżek rozpraszania; (b) Słaba lokalizacja wynika przede wszystkim z zamkniętych ścieżek rozpraszania

Elektron poruszający się w nieuporzdkowanym układzie, rozproszy się w dowolnym kierunku na każdym napotkanym defekcie punktowym z równym prawdopodobieństwem rozproszenia. Funkcje falowe opisujące stany rozproszone, które ulegają kolejnym rozpraszaniom, określa się rozproszeniami drugiego rzędu, rozpraszaniem trzeciego rzędu i tak dalej. Funkcja falowa elektronu jest zatem sumą wszystkich fal wielokrotnie rozproszonych.

Zestaw losowo wybranych fal, z równym prawdopodobieństwem może prowadzić do interferencji destruktywnej jak i konstruktywnej, zatem większość rozprożeń dodaje się niekoherentnie. Rozproszenie w dowolnym losowym kierunku będzie niekoherentną sumą pojedynczych fal rozproszonych. Alternatywnie można wybrać konkretną parę fal rozproszonych, co do których można wykazać, że mają większe prawdopodobieństwo odbicia niż ogólny izotropowy przypadek dyfuzji w układzie. Ta szczególna sytuacja powstaje, gdy dwie fale przechodzą tę samą zamkniętą pętlę w przeciwnych kierunkach, jedna w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara, a druga w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara. Przy czym punkt początkowy jednej pętli odpowiada punktowi końcowemu drugiej pętli i odwrotnie (RYSUNEK 23B). Ze względu na identyczną długość obu ścieżek wzdłuż pętli, fazy kwantowe dokładnie się znoszą. Odpowiadająca temu zjawisku zmiana przewodności dla słabej lokalizacji w układzie dwuwymiarowym jest opisana równaniem wyprowadzonym przez Hikamię, Larkina i Nagaokę [134]:

$$\Delta\sigma = -\alpha \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[\ln\left(\frac{\hbar}{4el_\phi^2}/B_z\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4el_\phi^2}/B_z\right) \right],$$

gdzie ψ jest funkcją $\frac{d}{dx}\ln(\Gamma(x))$, B_z jest polem magnetycznym normalnym do powierzchni przewodzącej, a długość koherencji fazowej l_ϕ określa wielkość efektu – oczekuje się, że wielkość

ta ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem temperatury. Stała α zależy od symetrii rozpraszania układu; dla układu o słabej lokalizacji, $\alpha = 1$.

Słaba antylokalizacja

Sformułowanie słabej lokalizacji można rozszerzyć, aby uwzględnić przypadek, w którym silne sprzężenie spin-orbita zmienia symetrię oddziaływań. Hikami, Larkin i Nagaoka pokazali, w jaki sposób przewodność nieuporządkowanego układu uwzględnia słabą antylokalizację wynikającą z destrukcyjnej interferencji dwóch przecinających się pętli rozpraszających, co prowadzi do tłumienia rozpraszania wstecznego tych nośników. Zmianę przewodnictwa odpowiadającą słabej antylokalizacji, podobnie jak dla słabej lokalizacji, definiuje równanie HLN. Ale wykazano, że różna symetria oddziaływań wynikająca z silnego sprzężenia spinowo-orbitalnego prowadzi do przypadku, gdy $\alpha = -1/2$. Dodatkowo, wielkość $2|\alpha|$ jest związana z liczbą równoległych kanałów przewodzących. Zatem wartość $\alpha = -1$ odpowiada dwóm niezależnym kanałom przewodnictwa, czyli idealnej dla TO sytuacji, w której obserwuje się występowanie jednego kanału przewodnictwa dla powierzchni górnej i drugiego dla powierzchni dolnej [135].

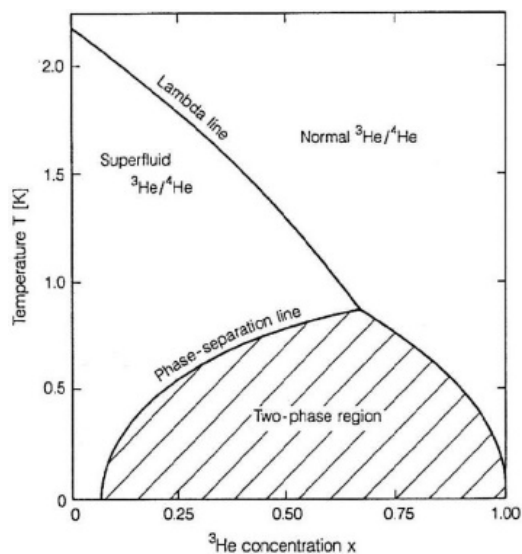
Struktura pasmowa izolatorów topologicznych (TI) wykazuje sprzężenie spin-orbita, które jest wystarczająco silne, aby odwrócić trywialną strukturę pasmową i spowodować topologiczne przejście fazowe, które prowadzi do topologicznej nietrywialności stanów elektronowych i istnienia topologicznie chronionych stanów powierzchni bez występowania przerwy energetycznej. Oczekuje się, że te stany powierzchni mogą wykazywać słabą antylokalizację. W cienkich warstwach TI o skończonej grubości, następuje kwantyzacja stanów k_z w objętościowej strukturze pasmowej, dzieląc objętościowe pasma 3D na podpasma 2D [136]. Te dwuwymiarowe podpasma można potraktować tym samym modelem Diraca, który daje początek sformułowaniu Hikami, Larkina i Nagaoki uwzględniającym wkład rozproszeń do przewodnictwa wynikający z nieporządku sieci. Wkład do przewodnictwa wynikający z nieporządku w niskich temperaturach jest zbiorowym wynikiem słabej antylokalizacji w stanach powierzchniowych i słabej lokalizacji stanów objętościowych, co prowadzi do odchyłeń od $\alpha = -1/2$ w równaniu HLN oczekiwanym dla słabej antylokalizacji. Słaba lokalizacja w pasmach objętościowych jest tłumiona wraz ze wzrostem grubości warstwy. W tym przypadku oczekuje się, że transport nośników będzie zdominowany przez nośniki objętościowe o magnetorezystywności ρ_{xx} odpowiadającej kwadratowi indukcji magnetycznej w zakresie niskiego pola.

Parametr α dostarcza zatem informacji na temat kanałów biorących udział w transporcie elektronowym. Dzięki informacjom pochodzącym z innych pomiarów magnetotransportu, efekt antylokalizacji może być pomocny w ustaleniu, jaki wkład do przewodnictwa pochodzi od powierzchni a nawet czy ma miejsce reżim topologiczny. Natomiast wielkość l_φ w równaniu HLN jest silnie powiązana z liczbą defektów i może być wykorzystana do badania jakości cienkich warstw TI. Ponadto l_φ maleje wraz ze wzrostem temperatury z powodu termicznej aktywacji fononów. Zależność temperaturowa l_φ wynika z zależności potęgowej $l_\varphi \sim T^{-p/2}$, gdzie p jest dodatnie i określone przez mechanizmy dekoherencji, takie jak oddziaływania elektron-elektron 2D ($p = 1$) i 3D ($p = 2$) oraz oddziaływanie elektron-fonon ($p = 3$) [137].

4.6. Chłodziarka rozcieńczalnikowa $^3\text{He}/^4\text{He}$

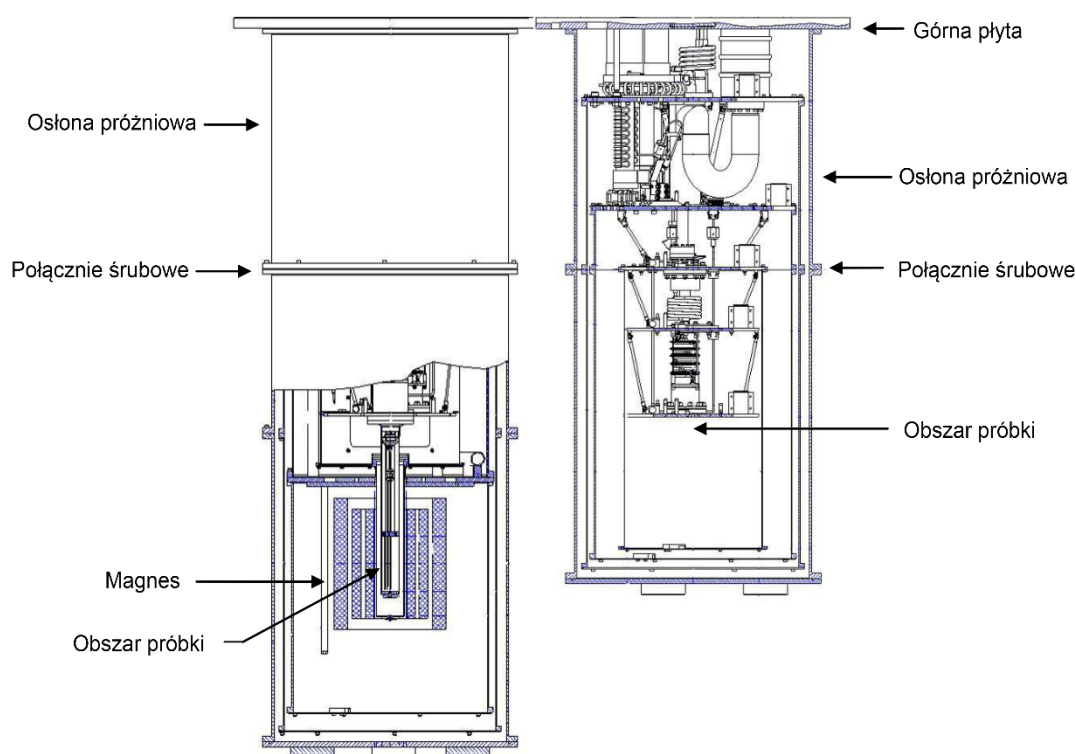
W celu zbadania eksperymentalnego opisanych w poprzednim podrozdziale zależności przewodnictwa elektronowego od zewnętrznego pola magnetycznego niezbędne jest prowadzenie eksperymentów w temperaturach bliskich lub niższych od $T = 1\text{ K}$. W tym celu wykorzystuje się najczęściej chłodziarki rozcieńczalnikowe $^3\text{He}/^4\text{He}$.

Proces chłodzenia w tego typu urządzeniu bazuje na zmianie entropii mieszaniny dwóch izotopów helu: ^3He i ^4He . Poniżej temperatury około 870 milikelwinów mieszanina ulega spontanicznemu rozdzielaniu faz, tworząc fazę bogatą w ^3He (fazę stężoną) i fazę ubogą w ^3He (fazę rozcieńczoną). Jak pokazano na diagramie fazowym (RYSUNEK 24), w bardzo niskich temperaturach faza stężona jest zasadniczo czystym ^3He , podczas gdy faza rozcieńczona zawiera około 6,6% ^3He i 93,4% ^4He . Separacja faz dostarcza niezwykle dużej mocy chłodniczej ($\sim 0.1\text{ mW}$ w temperaturze 0.1 K), pozwalającej na osiągnięcie temperatury poniżej 10 mK .



Rysunek 24. Diagram fazowy ciekłych mieszanin ^3He - ^4He [138]

Typowa chłodziarka $^3\text{He}/^4\text{He}$ (RYSUNEK 25) jest zamknięta w osłonie próżniowej wykonanej ze stali nierdzewnej i wspartej na ramie, która ułatwia dostęp serwisowy do wnętrza kriostatu i stanowi izolację antywibracyjną. Składa się z kilku poziomych płyt, z których najwyższa stanowi granicę pomiędzy częściami systemu o temperaturze pokojowej (ponad górną płytą) a zimnymi częściami systemu (poniżej górnej płyty). Płyta górna zapewnia dostęp w temperaturze pokojowej do wszystkich usług systemowych (termometria, przewody pompujące, magnes nadprzewodzący itp.),

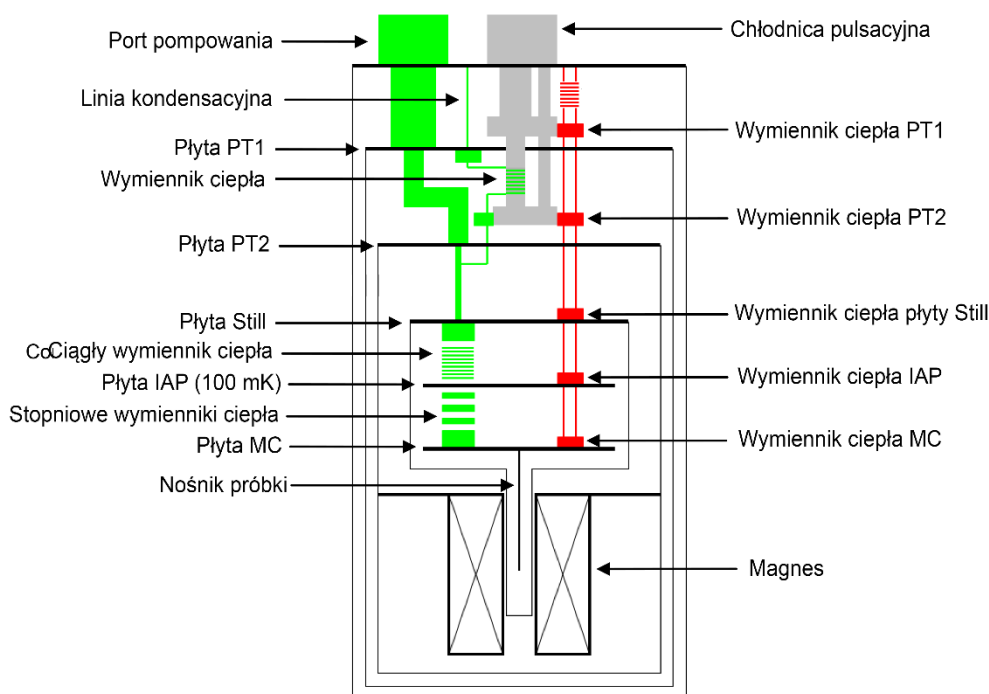


Rysunek 25. Schemat poglądowy wnętrza chłodziarki rozcieńczalnikowej z magnesem (po lewej) i bez magnesu (po prawej). Zaadaptowano z [139]

doprowadzenie gazu do obwodu skraplania i obwodu wstępnego chłodzenia, a także do oprzyrządowania technik eksperymentalnych.

Pętla chłodzenia wstępnego

Mieszanina $^3\text{He}/^4\text{He}$ krąży w pętli wstępnego chłodzenia (czerwony obwód na RYS. 26), aby wspomóc chłodzenie jednostki rozcieńczającej i powiązanych z nią płyt. Dwa wymienniki ciepła umieszczone na PT1 i PT2 (RYSUNEK 26) schładzają mieszaninę zanim przepłynie ona przez trzy wymienniki ciepła umieszczone na destylatorze, płycie 100 mK i płycie MC (RYSUNEK 26). Przeciwny wymiennik ciepła znajdujący się pod górną płytą dodatkowo poprawia chłodzenie poprzez odprowadzanie ciepła z wchodzącego gazu, zanim dotrze on do PT1. Przepływ gazu musi być większy w wysokich temperaturach, aby dopasować się do wyższej mocy chłodzenia PTR i większej pojemności cieplnej płyt. Dlatego oprogramowanie automatycznie kontroluje wielkość przepływu przy użyciu zoptymalizowanych fabrycznie parametrów ciśnienia i temperatury, aby zapewnić optymalne warunki chłodzenia w całym zakresie temperatur



Rysunek 26. Przekrój kriostatu przedstawiający główne elementy i wymienniki ciepła wewnątrz chłodziarki rozcieńczalnikowej. Obwód rozcieńczania jest zaznaczony kolorem zielonym, natomiast obwód wstępnego chłodzenia kolorem czerwonym. Zaadaptowano z [139]

Gdy system osiągnie 10 K, pętla wstępnego chłodzenia jest opróżniana za pomocą pompy turbomolekularnej. Wszystkie zawory podłączone do pętli wstępnego chłodzenia są następnie zamykane, aby zapobiec zanieczyszczeniu mieszanki podczas pracy.

Linia kondensacyjna

Skraplanie mieszaniny gazowej helu w ciecz wymaga odpowiednio wysokich ciśnień i wystarczająco niskich temperatur. Mieszanina jest najpierw sprężana za pomocą kompresora ^3He , a następnie przechodzi przez szereg wymienników ciepła umieszczonych na chłodziarki rurowej w celu schłodzenia gazu do około 4 K.

Następnie mieszanina jest kondensowana za pomocą stopnia Joule-Thompsona (J-T) składającego się z bardzo wydajnego wymiennika ciepła umieszczonego wewnątrz linii pompującej oraz

impedancji, w której gaz może ulegać ekspansji izoentalpowej.

Jednostka rozcieńczająca

Wszystkie poziomy znajdujące się poniżej stopnia J-T są ogólnie określane jako jednostka rozcieńczająca. Wymiennik ciepła wewnątrz nadal chłodzi powracającą ciecz ^3He , zanim dotrze ona do ciągłego (przeciwpłdowego) wymiennika ciepła. Po ciągłym wymienniku ciepła (który chłodzi ^3He do temperatury poniżej 0.1 K) następuje szereg stopniowych wymienników ciepła składających się z oddzielnych bloków spiekanego srebra z kanałami przepływowymi wewnątrz.

Następnie schłodzony ^3He wchodzi do komory mieszania, gdzie następuje krok chłodzenia wynikający ze zmian entalpii między stężoną (przychodzącą) a rozcieńczoną (wychodzącą) cieczą. Podczas gdy napływająca ciecz jest prawie czystym ^3He , rozcieńczona ciecz składa się głównie z ^4He z niewielką frakcją ^3He . Usunięcie atomu ^3He z fazy rozcieńczonej powoduje że atomy ^3He z fazy stężonej przekroczą granicę fazy, aby zająć wolne stany energetyczne. Moc chłodzenia jest podawana jako różnica entalpii między ^3He w rozcieńczonym ^4He i czystym ^3He . Entalpia ^3He w ^4He jest wyższa niż w przypadku czystego ^3He , ponieważ ^3He w ^4He zachowuje się jak gaz Fermiego. W kolejnym etapie rozcieńczony ^3He przepływa z komory mieszania do destylatora, gdzie jest odparowywany i transportowany do obiegu cyrkulującego przez system pomp. Pompy te ponownie sprężają ^3He do ciśnienia kilkuset milibarów i wprowadzają go z powrotem do kriostatu, kończąc cykl.

4.7. Pomiary transportu elektrycznego

TRITON - Oxford Instruments NanoScience

Chłodziarka rozcieńczalnikowa $^3\text{He}/^4\text{He}$ TRITON (Oxford Instruments NanoScience) pracująca w cyklu zamkniętym pozwala na osiągnięcie i ustabilizowanie temperatur w zakresie od 10 mK do 30 K. Pomiar temperatury przeprowadzany jest za pomocą termometrów RuO_2 wykalibrowanych w zakresie temperatury od 50 mK do 30 K. Dokładny pomiar w temperaturach < 50 mK jest możliwy dzięki zastosowaniu termometru wzorcowego CMN oraz kaskadowego termometru nadprzewodzącego SRD1000. Aby uzyskać stabilną temperaturę otoczenia, stosowany jest regulator temperatury Lakeshore Model 340. Wykorzystując zautomatyzowany system sprzężenia zwrotnego PID podłączony do dwóch czujników temperatury, sterownik jest w stanie utrzymać temperaturę uchwytu próbki na żądanej wartości, regulując cewkę grzejną.

Moc chłodząca w temperaturze 100 mK wynosi 200 μW , a w 20 mK 4 μW . Unikalny system wymiany próbek pozwala na zmianę próbki w temperaturze 10 K. Dzięki czemu czas potrzebny na wymianę i schłodzenie próbki do temperatury 100 mK to 72 h.

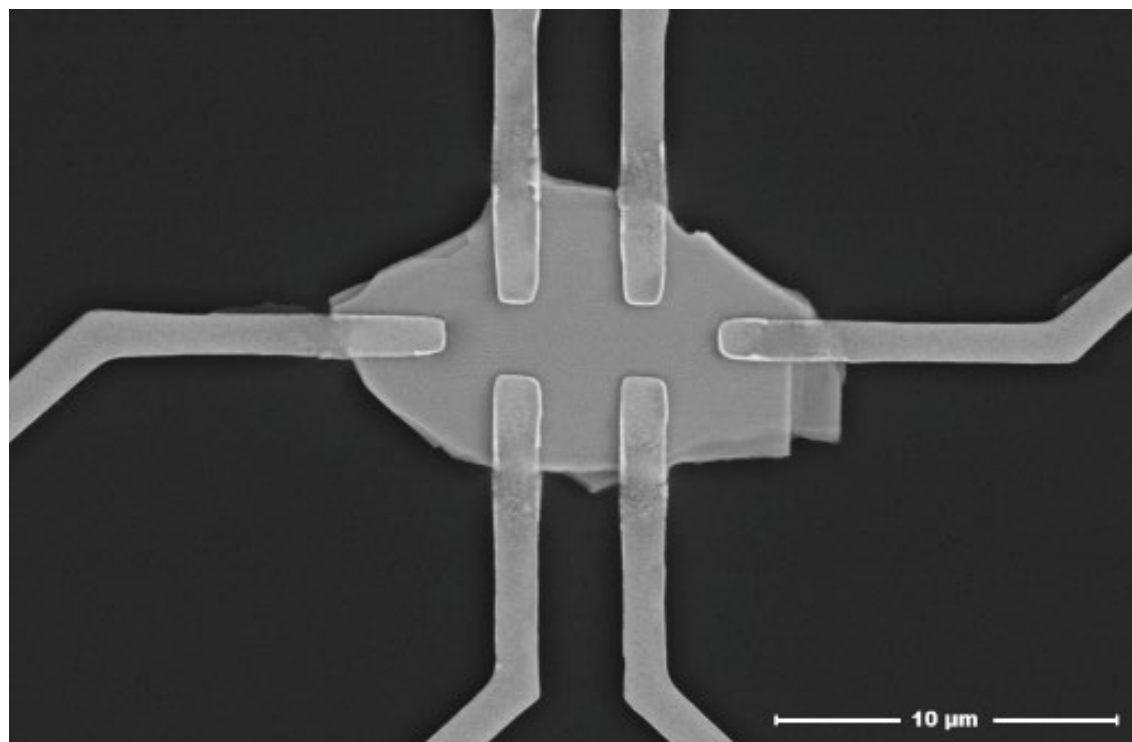
Zintegrowany magnes nadprzewodzący pozwala na wytworzenie pola magnetycznego o indukcji do 14 T. Zasilacz Mercury IPS składa się z jednej jednostki nadrzędnej i jednej jednostki podrzędnej definiując maksymalny prąd pobierany przez magnes (każda jednostka nadrzędna i podrzędna może generować 60 A). Wykorzystanie magnesu nadprzewodzącego ogranicza jednak zakres temperaturowy pomiarów, jak również maksymalny czas ich wykonywania w temperaturach przekraczających 1 K. Ograniczenia te są związane z koniecznością utrzymania systemu w warunkach termicznych zapewniających utrzymanie stanu nadprzewodnictwa w uzwojeniu elektromagnesu.

Nanonis Tramea

System pomiarowy Nanonis Tramea zbudowany w oparciu o układy FPGA, stanowi integralną, wielokanałową platformę pomiarową, która bazuje na ultraszybkiej konwersji analogowych sygnałów wejściowych do postaci cyfrowej. Dzięki temu w układzie elektronicznym nie występują zbędne połączenia generujące szum pomiarowy. Nanonis Tramea ma możliwość generowania i odczytywania sygnału z dużą dokładnością, z prędkością do 20000 odczytów na sekundę, równoległe w każdym z ośmiu kanałów (tj. około 1000 razy szybciej niż zaawansowane analogowe układy pomiarowe). System Nanonis Tramea wyposażony jest w dwa detektory fazo-czułe typu lock-in, wysoko-rozdzielczy oscyloskop i analizator widma FFT, który pozwala na redukcję zakłóceń występujących w trakcie pomiaru. Dodatkowe przedwzmacniacze (FEMTO Voltage-Amplifier DLPVA) zwiększają precyzję odczytu. System Nanonis Tramea w połączeniu z chłodziarką rozcieńczalnikową Triton, umożliwia pomiary transportu elektronowego metodą 2 i 4 punktową, efektu Halla, magnetooporu i ciepła właściwego. Pomiary mogą być wykonywane zarówno w technice stałoprądowej (DC) jak i zmiennoprądowej (AC).

4.8. Magnetotransport płatka Bi_2Se_3

Badania właściwości elektronowych topologicznych izolatorów jest w naturalny sposób skoncentrowane przede wszystkim na efektach związanych ze stanami powierzchniowymi TI, które charakteryzują się liniową relacją dyspersji. Relacje dyspersji można próbkowo wykorzystując techniki spektroskopowe takie jak ARPES (*ang. Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy*) lub STS (*ang. Scanning Tunneling Spectroscopy*). Jednak ich zastosowanie do badania struktury



Rysunek 27. Obraz SEM płatka Bi_2Se_3 z kontaktami elektrycznymi wytworzonymi za pomocą litografii elektronowej

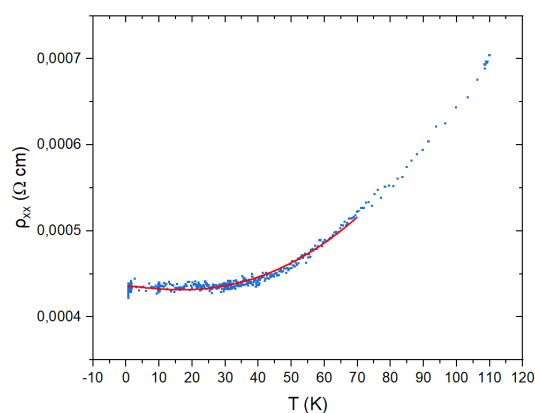
elektronowej TI będących elementem nanourządzeń jest praktycznie niemożliwe. ARPES wymaga stosunkowo dużej, płaskiej i jednorodnej powierzchni próbki. Ponadto sondowanie powierzchniowych stanów TI za pomocą tych powierzchniowo czułych technik jest silnie zaburzone przez szybkie tworzenie i ciągły wzrost powierzchniowego tlenku w warunkach atmosferycznych [140], w których próbki znajdują się podczas procesów litografii. Zatem najlepszym rozwiązaniem pozwalającym próbkowo badać powierzchniowe stany izolatorów

topologicznych okazują się pomiary magnetotransportu realizowane w ultra-niskich temperaturach, w których obserwowane są oscylacje kwantowe. Jednak i w badaniach magnetotransportu istnieją wyzwania, wśród których najistotniejszym jest możliwość oddzielenia sygnałów pochodzących od elektronów z objętości i powierzchni. Bi_2Se_3 jest objętościowym półprzewodnikiem typu n, z potencjałem chemicznym w paśmie przewodnictwa [141, 142] spowodowanym wakancjami atomowymi lub nadmiarem selenu. Stosując model Drudego i jego rozszerzenie do transportu objętościowego można wyznaczyć parametry przewodnictwa, takie jak ruchliwość i koncentracja nośników. Przewodnictwo stanów powierzchniowych jest traktowane jako osobny wkład w ogólną charakterystykę magnetoelektryczną.

4.8.1. Zależność rezystywności płátka Bi_2Se_3 od temperatury

Jako bazę do badania właściwości magnetoelektrycznych nanourządzeń TI, wykorzystano płatek z monokrystalicznego Bi_2Se_3 osadzony na krzemie z 300 nm warstwą SiO_2 , a następnie doprowadzono kontakty elektryczne wykorzystując litografię elektronową. Gotową realizację przedstawia RYS. 27.

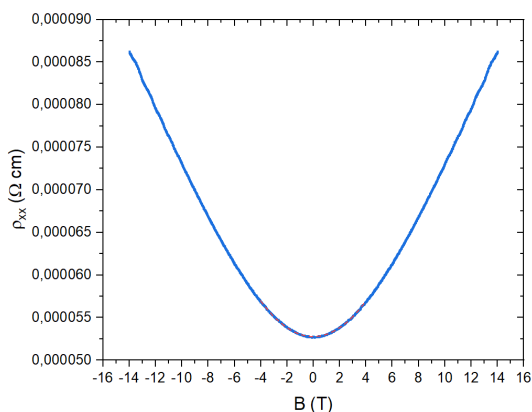
Rezystywność wzdłużna, ρ_{xx} , płátka Bi_2Se_3 o grubości równej 300 nm (na podstawie obrazowanie SEM przekroju poprzecznego płátka) jest przedstawiona na RYS. 28. Wykazuje ona charakterystyczny spadek wraz z obniżaniem temperatury. Plateau rezystywności jest obserwowane dla wartości około $4.3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, co podkreśla metaliczne właściwości tej próbki. Rezystywność w funkcji temperatury jest liniowa w wysokich temperaturach, a poniżej około 60K staje się nieliniowa. Dopasowanie krzywej poniżej 50 K do zależności $\rho_{xx}(T) = \rho_0 + aT^2 + bT^{3/2}$ pozwala na przybliżone określenie mechanizmu rozpraszania w niskich temperaturach. Ponieważ $a \gg b$ to jest on zdominowany przez zależność T^2 , czyli rozpraszanie elektron-elektron.



Rysunek 28. Zależność rezystywności od temperatury dla płátka Bi_2Se_3 . Czerwona krzywa reprezentują dopasowania do $\rho_{xx}(T) = \rho_0 + aT^2 + bT^{3/2}$, gdzie zachowanie T^2 wskazuje na rozpraszanie e-e, a $T^{3/2}$ wskazuje na rozpraszanie fononowe. Dla płátka $b = 0$ ($\rho_0 = 4.3 \times 10^{-4}$, $a = 1.4 \times 10^{-8}$), co wskazuje na rezystywność zdominowaną przez rozpraszanie elektron-elektron.

4.8.2. Magnetoopór płátka Bi_2Se_3

Magnetoopór płátka Bi_2Se_3 zbadany w temperaturze 300mK w polu magnetycznym do 14 T przyłożonym prostopadłe do płaszczyzny próbki przedstawiono na RYS. 29. Zależność ta pokazuje silnie paraboliczne zachowanie oczekiwane dla nośników objętościowych i wyraźne oscylacje obserwowane w wysokich polach magnetycznych. Składowe paraboliczne dla krzywej rezystywności wzdłużnej zostały przybliżone zależnościami $\rho_{xx}(B) = \rho_0(1 + a^2B^2)$. Stała a proporcjonalna do ruchliwości nośników objętościowych, ma wartości $703 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, co mieści się dwukrotnie w wartości ruchliwości Halla, opisanej poniżej, sugerując, że znaczna część transportu jest zdominowana przez nośniki objętościowe.



Rysunek 29. Magnetotransport płatk Bi_2Se_3 (czarna) oraz krzywa paraboliczna (czerwona kreskowana) symulowana zgodnie ze wzorem $\rho_{xx}(B) = \rho_0(1 + a^2B^2)$.

stała Halla, którą można wykorzystać do obliczenia szacunkowej ruchliwości nośników:

$$\mu = \frac{|R_H|}{\rho_0}$$

gdzie ρ_0 jest opornością próbki przy zerowym polu magnetycznym.

Ruchliwość Halla μ , dla badanego płatka Bi_2Se_3 wynosi $1444 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Koncentracja nośników 3D wynosząca $8,19 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, znacznie przekracza wartość 10^{17} cm^{-3} , stanowiącą granicę, przy której spodziewana jest dominacja rozpraszania elektron-elektron [143]. Koncentracja nośników 2D wyznaczana jako iloczyn koncentracji nośników 3D oraz grubości próbki, wynosi $2,46 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Wartość ta jest większa niż wartości oczekiwane dla transportu czysto powierzchniowego, rzędu 10^{11} cm^{-2} [48]. Jest więc bardzo prawdopodobne, że transport w tej próbce, mimo jej niewielkiej grubości, jest zdominowany przez nośniki objętościowe.

4.8.3. Faza Berry'ego płatka Bi_2Se_3

Właściwości transportu elektronowego stanów powierzchniowych można obserwować poprzez kwantowe oscylacje Shubnikova–de Haasa przy wysokich polach magnetycznych. Oscylacje przedstawia się na wykresie rezystywności wzdłużnej σ_{xx} wyrażonej jako $\sigma_{xx} = \rho_{xx}/(\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2)$ w funkcji przyłożonego pola magnetycznego. W celu ilościowej analizy charakteru oscylacji SdH wykreśla się zależność $\Delta\sigma_{xx}$ w funkcji odwrotności pola magnetycznego $1/B$, gdzie $\Delta\sigma_{xx}$ jest mierzoną rezystywnością wzdłużną σ_{xx} po odjęciu tła dopasowanego funkcją wielomianową (funkcji parabolicznej przedstawionej na RYS. 31A). Obserwowana krzywa (RYSUNEK 31B) jest zdominowana przez jedną częstotliwość oscylacji charakterystyczną dla SdH. Potwierdzeniem tej obserwacji jest widmo wyznaczone za pomocą transformaty Fouriera, które składa się z pojedynczego piksu o maksimum przypadającym dla częstotliwości oscylacji $F = 165 \text{ T}$.

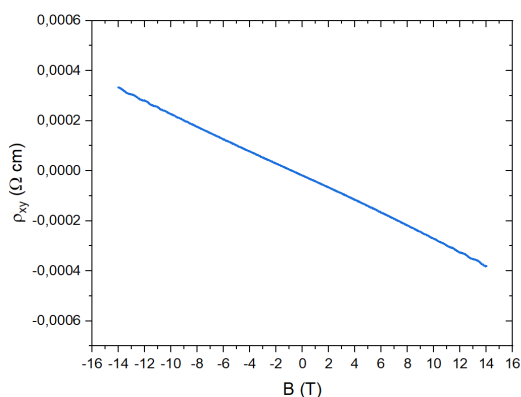
Wykorzystując zależność Onsagera, gdzie $F = (\hbar/2e)k_F^2$, można wyznaczyć wektor falowy Fermiego,

Rezystywność Halla dostarcza informacji o ruchliwości nośników i koncentracji nośników w próbce zgodnie z modelem Drudego, poprzez analizę nachylenia liniowej części ρ_{xy} .

Napięcie Halla uzyskane z pomiarów elektrycznych można wykorzystać do oszacowania koncentracji nośników zgodnie z modelem Drudego. W silnym polu magnetycznym, koncentrację nośników można wyznaczyć z nachylenia liniowej części napięcia Halla w funkcji przyłożonego pola:

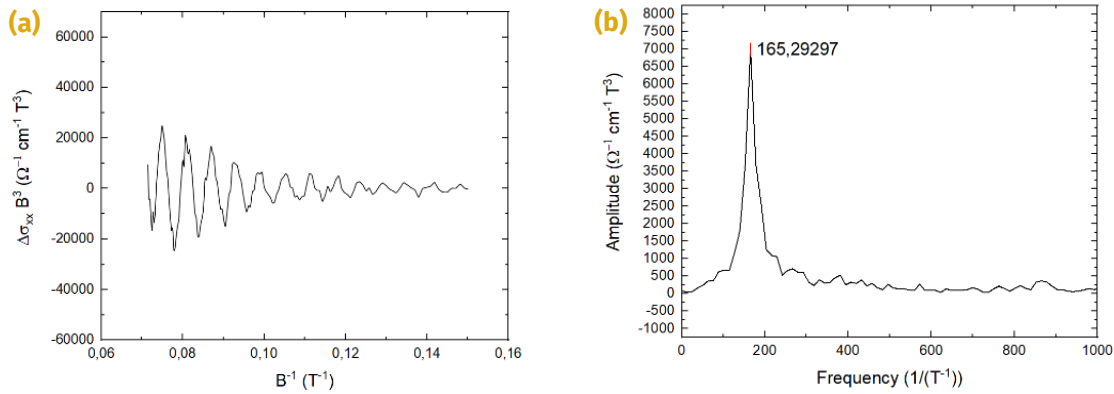
$$V_H = \frac{1}{ne} \frac{IB}{t} = R_H \frac{IB}{t}$$

gdzie t to grubość próbki, n to koncentracją nośników, e to ładunek elementarny, a R_H to



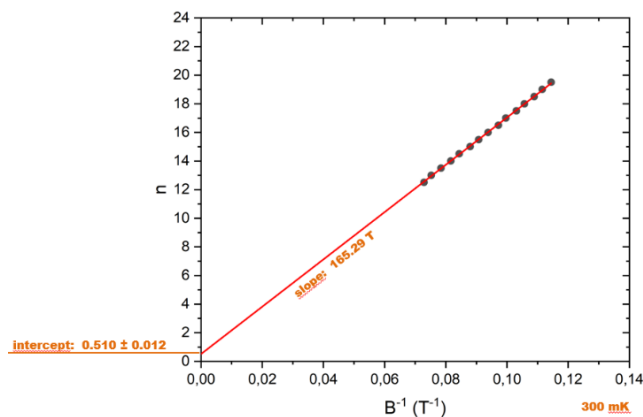
Rysunek 30. Rezystywność Halla dla płatka Bi_2Se_3 .

który wynosi $k_F = 7.08 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Wartość ta z kolei prowadzi do koncentracji nośników powierzchni, $n_{2D} = k_F^2/2\pi = 7.99 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ dla kołowej powierzchni Fermiego. To stosunkowo małe stężenie nośników implikuje, że poziom Fermiego powinien być bardzo zbliżony do punktu Diraca stanu powierzchniowego [144, 145, 146]. Wartość koncentracji nośników objętościowych wynosi $n_{3D} = k_F^3/3\pi^2 = 1.20 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Wartość ta, co do rzędu wielkości, równa jest koncentracji nośników 3D wyznaczonej na podstawie modelu Drudego w podrozdziale 4.8.2.



Rysunek 31. Kwantowe oscylacje Shubnikova–de Haasa płatkę Bi_2Se_3 kontaktowaną metodą litografii elektronicznej po odjęciu tła (a) oraz ich widmo częstości wyznaczone w zastosowaniu szybkiej transformaty Fouriera (b)

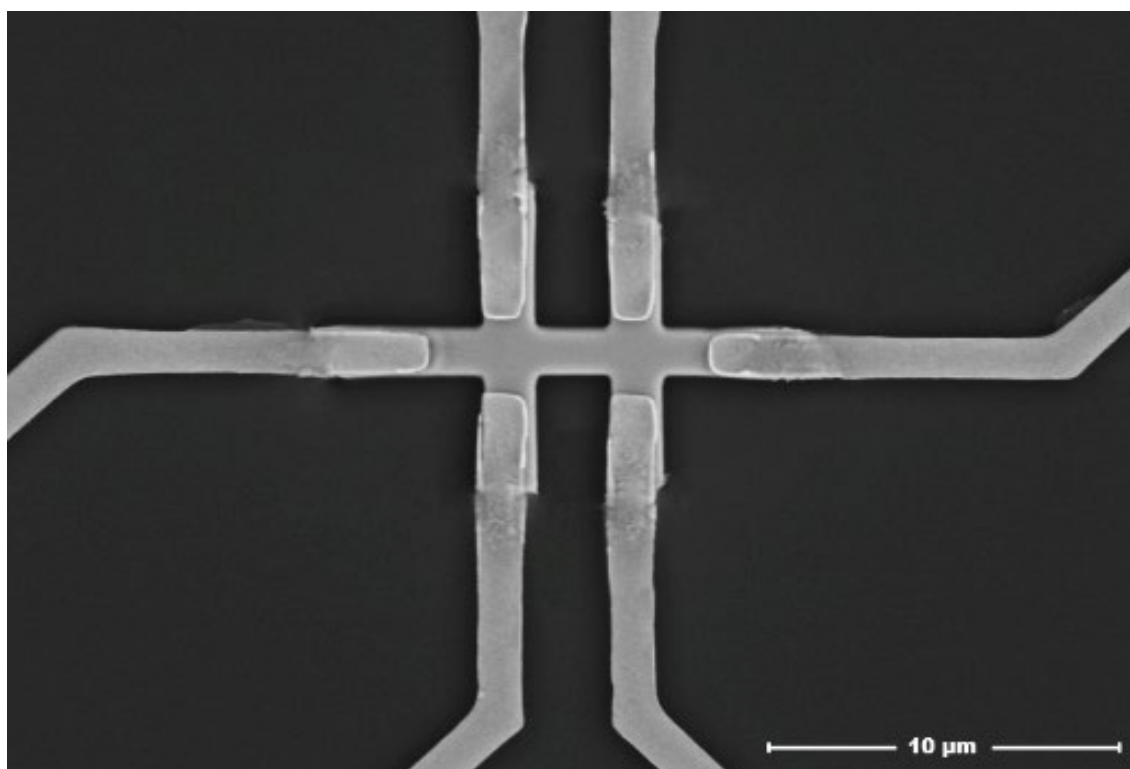
Na podstawie wykresu oscylacji SdH (RYSUNEK 31A) można wyznaczyć jeszcze jedną cechę charakterystyczną dla elektronów powierzchniowych - Fazę Berry'ego γ . W przypadku fermionu Diraca izolatora topologicznego oczekuje się fazy Berry'ego równej π , $\beta = 0.5$. Wartość fazy Berry'ego można wyodrębnić z wykresu poziomów Landau'a, który jest indeksowany zależnością: $N = F/(2\pi B_N) = \beta$, gdzie N to N -ty poziom Landau'a, F to okres oscylacji SdH, a B_N to pole magnetyczne szczytów oscylacji. Maksima oraz minima oscylacji wyznacza się z wykresu funkcji $\Delta\sigma_{xx}(1/B)$, jako kolejne poziomy Landau'a. Zerowy poziom Landau'a, N_0 , uzyskuje się przez ekstrapolację liniową do zerowej wartości parametru $1/B$. W wyniku tej operacji uzyskano wartość $\beta = 0.51 \pm 0.01$ dla płatkę Bi_2Se_3 odpowiadający fazie Berry'ego równej π , co jest zgodne z teoretycznymi oczekiwaniami dla cząstek Diraca.



Rysunek 32. Wykres poziomów Landau'a dla płatkę Bi_2Se_3

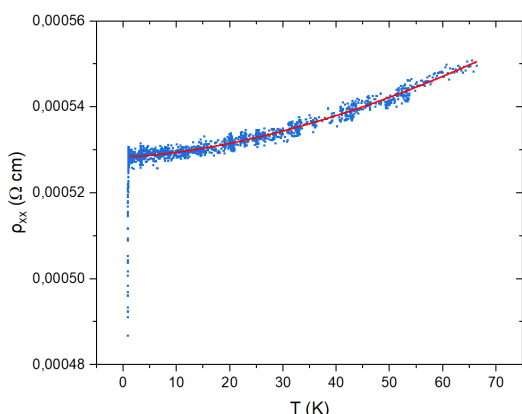
4.9. Magnetotransport struktury Bi_2Se_3

Wytwarzanie nanourządzeń wymaga wykorzystania zaawansowanych narzędzi preparatyki próbek w nanoskali. Jednak w odróżnieniu od próbek makroskopowych, mówiąc o skali nano trzeba mieć świadomość, że nawet pojedynczy defekt może zmienić właściwości fizyczne wytwarzanej próbki. Aby sprawdzić jak nanourządzenia wykonane z materiałów TI są zależne od defektów wprowadzanych przez metody litograficzne, płatek Bi_2Se_3 został poddany dalszej preparatyce skupioną wiązką jonów Ga^+ . Wykorzystując napięcie przyspieszające 30 kV oraz prąd wiązki jonowej 100 pA płatek wycięto w kształt typu Hall-bar. Następnie struktura Bi_2Se_3 została ponownie przeniesiona do chłodziarki rozcieńczalnikowej, gdzie prowadzono dalsze badania magnetotransportu.



Rysunek 33. Obraz SEM struktury Bi_2Se_3 z kontaktami elektrycznymi wytworzonymi za pomocą litografii elektronicznej

4.9.1. Zależność rezystywności struktury Bi_2Se_3 od temperatury

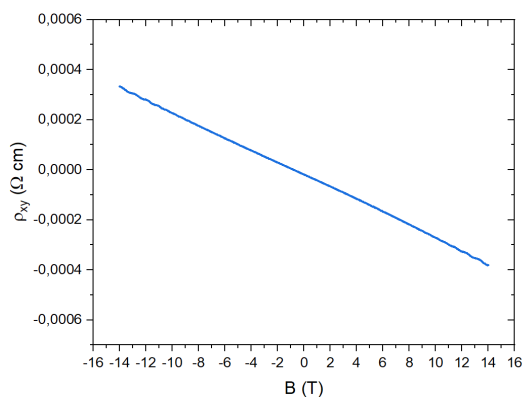


Rysunek 34. Zależność rezystywności od temperatury dla struktury Bi_2Se_3 . Czerwona krzywa reprezentują dopasowania do $\rho_{xx}(T) = \rho_0 + aT^2 + bT^{3/2}$, gdzie zachowanie T^2 wskazuje na rozpraszanie e-e, a $T^{3/2}$ wskazuje na rozpraszanie fononowe. Dla struktury $b=0$, co wskazuje na rezystywność zdominowaną przez rozpraszanie elektron-elektron.

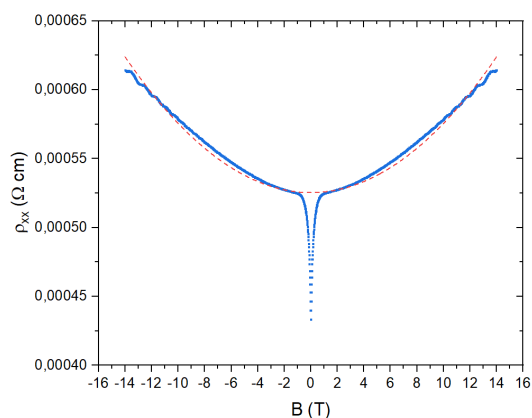
Rezystywność wzdłużna, ρ_{xx} , płatk Bi_2Se_3 poddanej cięciu FIB, która jest przedstawiona na RYS. 34, wykazuje spadek wraz z malejącą temperaturą. Jest to charakterystyka analogiczna do płatk, która potwierdza metaliczny charakter wytworzonej struktury TI. Rezystywność w funkcji temperatury jest liniowa w wysokich temperaturach, a poniżej około 60 K staje się nieliniowa. Dopasowanie krzywej poniżej 50 K do funkcji $\rho_{xx}(T) = \rho_0 + aT^2 + bT^{3/2}$ pozwala na przybliżone określenie mechanizmu rozpraszania w niskich temperaturach, który i w tym przypadku jest zdominowany przez T^2 , czyli rozpraszanie elektron-elektron. Uzyskane wartości dopasowania wynoszą: $\rho_0 = 5.3 \cdot 10^{-4}$, $a = 5.4 \cdot 10^{-9}$ oraz $b = 0$. Poniżej 2 K, rezystywność gwałtownie spada, co jest interpretowane jako słaba antylokalizacja stanów powierzchniowych.

4.9.2. Magnetoopór struktury Bi_2Se_3

Rezystywność wzdłużną i Halla, odpowiednio ρ_{xx} i ρ_{xy} , zmierzono dla struktury Bi_2Se_3 ciętej wiązką jonów FIB w temperaturze 300 mK. Rezystywność Halla jest przedstawiona na RYS. 35. Wyznaczona na jej podstawie ruchliwość Halla μ , elektronów w strukturze Bi_2Se_3 wynosi $283 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Koncentracja nośników 3D wynosząca $5.25 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, sugeruje że transport elektronowy jest zdominowany przez rozpraszania elektron-elektron. Koncentracja nośników 2D wyznaczana jako iloczyn koncentracji nośników 3D oraz grubości próbki, wynosi $1,57 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, co sugeruje, że transport w próbce jest zdominowany przez nośniki objętościowe.



Rysunek 35. Rezystywność Halla dla płatk Bi_2Se_3 .



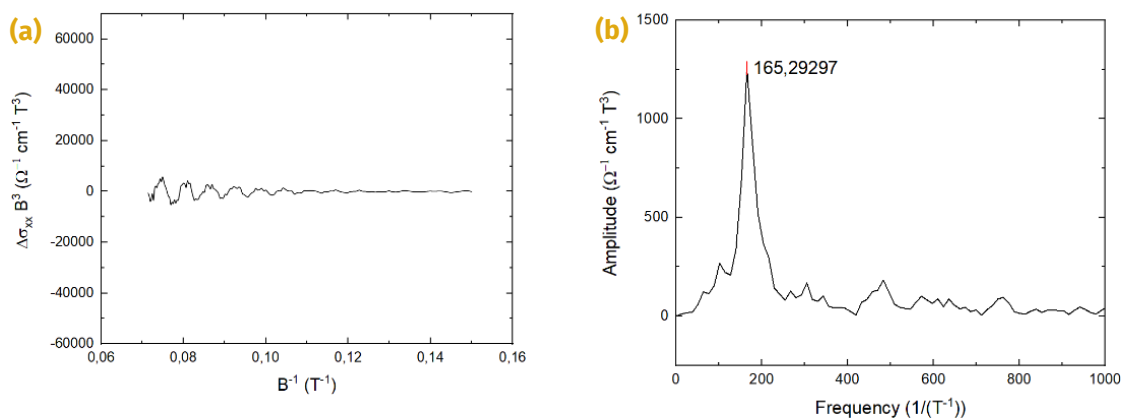
Rysunek 36. Magnetotransport struktury Bi_2Se_3 (czarna krzywą paraboliczną (czerwona kreskowana) dopasowana wzorem $\rho_{xx}(B) = \rho_0(1 + a^2B^2)$).

modelowana równaniem z Hikamięgo, Larkina i Nagaoki [134].

Magnetotransport w temperaturze 300 mK w polu magnetycznym o indukcji do 14 T przyłożonym prostopadle do płaszczyzny próbki przedstawiono dla struktury Bi_2Se_3 na RYS. 36. Zależność ta pokazuje silnie paraboliczne zachowanie oczekiwane dla nośników objętościowych oraz zachowanie oscylacyjne obserwowane w wysokich polach magnetycznych. Stała a dopasowania do parabolicznego zakresu rezystywności ρ_{xx} wynosi $309 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dodatkowo obserwuje się stany powierzchniowe w magnetotransporcie w postaci słabej antylokalizacji (WAL), która powstaje w układach nieuporządkowanych o silnym oddziaływaniu spin-orbita i jest

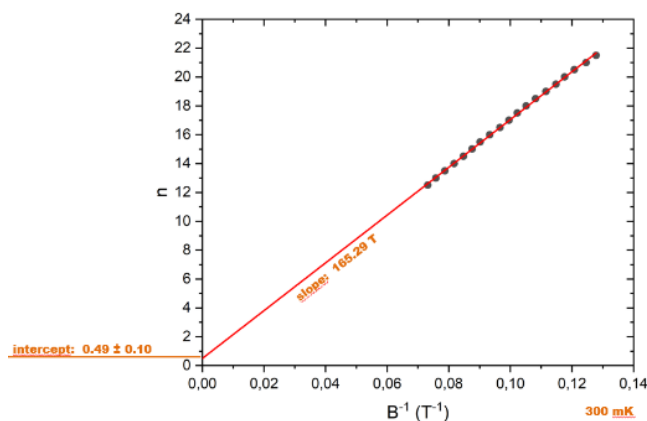
4.9.3. Faza Berry'ego struktury Bi_2Se_3

Zależność $\Delta\sigma_{xx}$ w funkcji odwrotności pola magnetycznego $1/B$, podobnie jak bazowy piatek, również wykazuje jedną częstotliwość oscylacji charakterystyczną dla SdH. Widmo oscylacji wyznaczone na podstawie szybkiej transformaty Fouriera jest zdominowane przez jeden pik z maksimum dla częstotliwości $F = 165 \text{ T}$. Obserwowana częstotliwość oscylacji pozwala wyznaczyć wektor falowy Fermiego, który wynosi $k_F = 7.08 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Wartość ta z kolei prowadzi do koncentracji nośników powierzchni, $n_{2D} = 3.99 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ dla kołowej powierzchni Fermiego. Natomiast, wartość koncentracji nośników objętościowych wynosi $n_{3D} = 1.20 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.



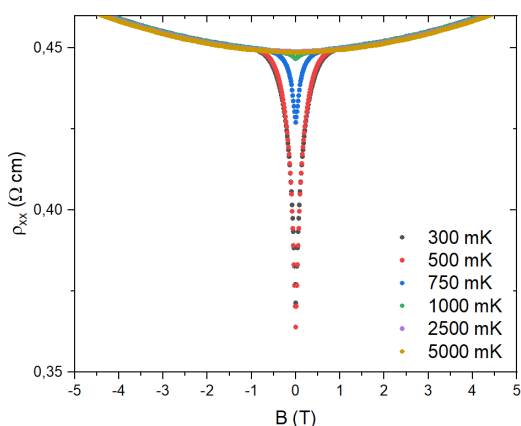
Rysunek 37. Kwantowe oscylacje Shubnikova–de Haasa struktury Bi_2Se_3 po odjęciu tła (a) oraz ich widmo częstości uzyskane z zastosowaniem szybkiej transformaty Fouriera (b)

Dla struktury Bi_2Se_3 zdefiniowanej z wykorzystaniem litografii FIB zindeksowano maksima oraz minima oscylacji SdH. Jako wynik uzyskano wartość $\beta = 0.49 \pm 0.10$ odpowiadającą fazie Berry'ego bliskiej π , co jest zgodne z teoretycznymi oczekiwaniami dla cząstek Diraca. Jest to pozytywna informacja, która wykazuje że stany powierzchniowe izolatora topologicznego nie zostały zniszczone poprzez domieszki i defekty strukturalne, jakie wiązka jonów wprowadza w strukturze krystalicznej.



Rysunek 38. Wykres poziomów Landau'a dla struktury Bi_2Se_3

4.9.4. Słaba antylokalizacja w strukturze Bi_2Se_3



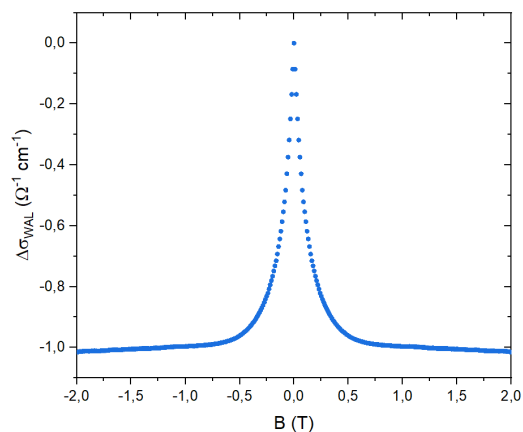
Rysunek 39. Magnetotransport struktury Bi_2Se_3 dla małych pól magnetycznych badany w wielu temperaturach

W polu magnetycznym o niskiej indukcji dla struktury Bi_2Se_3 ciętej wiązką jonów Ga^+ obserwuje się charakterystyczny spadek rezystywności identyfikowany jako słaba antylokalizacja. Wraz ze wzrostem temperatury efekt ten maleje i przestaje być widoczny powyżej 10 K.

Wkład do przewodnictwa wynikający z WAL można badać bezpośrednio, przeliczając rezystywność $\rho(B)$ na przewodnictwo $\sigma(B)$, gdzie przeliczenie z rezystywności wzdłużnej na przewodnictwo jest podane zależnością $\sigma_{xx} = \rho_{xx}/(\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2)$. Tło tej krzywej wynikające z rezystywności parabolicznej ρ_{BG} , wynosi $\sigma_{BG} =$

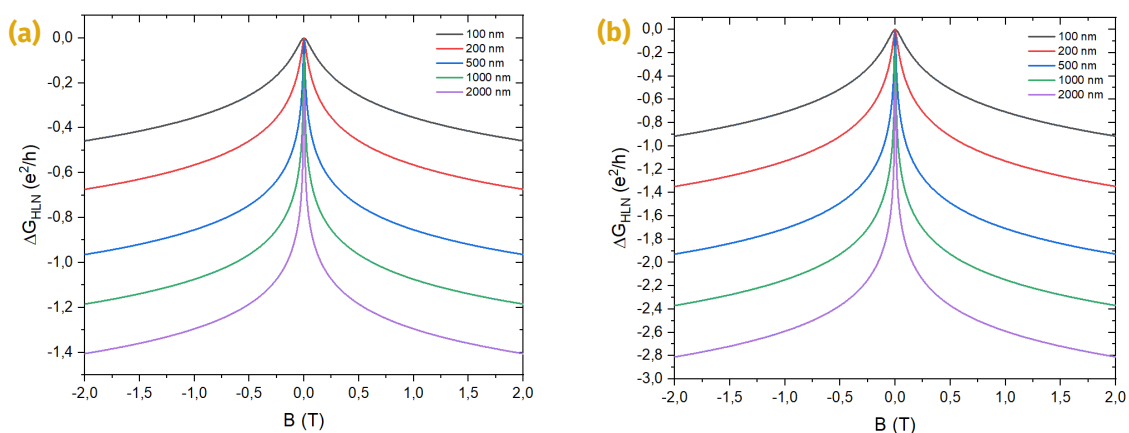
$\rho_{BG}/(\rho_{BG}^2 + \rho_{xy}^2)$. Pozostały wkład do przewodnictwa występujący przy niskich polach magnetycznych to wkład słabej antylokalizacji, gdzie zmiana rezystywności wynikająca z WAL wykreślana jako zależność $\Delta\sigma_{WAL} = \sigma(B) - \sigma(0)$. Zależność ta dla badanej struktury jest pokazana na RYS. 40. Ostry logarytmiczny wierzchołek $\Delta\sigma_{WAL}(B)$ można opisać równaniem Hikamiego, Larkina i Nagaokę (HLN) w celu wyodrębnienia parametrów α i l_φ .

Kwantowy wkład do przewodnictwa wynikający z WAL zanika w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, które niszczy TRS i wprowadza przesunięcie fazowe między ścieżkami zamkniętymi. To przesunięcie fazowe jest zależne od zamkniętej pętli, ponieważ zależy od strumienia indukcji magnetycznej przechodzącej przez pętlę. Wraz ze wzrostem indukcji pola magnetycznego siła efektu lokalizacji maleje i ostatecznie przywracany jest klasyczny reżim. Ilościowo efekt WAL można opisać modelem HLN, który daje poprawkę na przewodność 2D ΔG_{WAL} w reżimie dyfuzji kwantowej w obecności pola magnetycznego o indukcji B .



Rysunek 40. Wkład do przewodnictwa $\Delta\sigma_{WAL}$ wynikający ze słabej antylokalizacji obserwowanej dla struktury Bi_2Se_3 w 300 mK.

W celu uzyskania bezpośredniej interpretacji modelu HLN za pomocą eksperymentalnych danych magnetotransportu, można przeprowadzić symulację równania, zmieniając dowolne parametry modelu. Biorąc pod uwagę, że tylko całkowita liczba kanałów może przyczynić się do spójnego transportu, α może przyjmować wyłącznie skwantowane wartości, które są całkowitymi wielokrotnościami $1/2$. Wśród tych przypadków, $\alpha = -1/2$, z pojedynczym kanałem, jest najczęściej spotykany w cienkich warstwach Bi_2Se_3 . Ujemna wartość α pojawia się, gdy oddziaływanie spin-orbita jest tak silne, że orientacja spinu nie jest zachowana, co pociąga za sobą dodatkowe przesunięcie fazowe funkcji falowej elektronu. W przypadku ścieżek zamkniętych destruktywna interferencja powoduje powstanie WAL i ma ujemny wkład do przewodnictwa w funkcji indukcji pola magnetycznego $\Delta\sigma_{WAL}(B)$. Wręcz przeciwnie, gdyby obserwowano dodatnią wartość $\Delta\sigma_{WAL}(B)$, wkład do przewodnictwa sugerowałby występowanie słabej lokalizacji (WL), dla której oddziaływanie spin-orbita jest słabe, a wartość parametru α dodatnia. Zwiększając długość koherencji fazowej l_φ (RYSUNEK 41A) obserwuje się zwiększanie efektu WAL, co przekłada się na bardziej wyraźną zmianę $\sigma_{xx}(B)$. Dzieje się tak, ponieważ wraz ze wzrostem wartości l_φ dostępnych jest coraz więcej ścieżek, które mają koherentny wkład do przewodnictwa. Z drugiej strony, przechodząc od $\alpha = -1/2$ do $\alpha = -1$, wprowadzany jest nowy kanał koherentny, co w przybliżeniu niezależnych kanałów powoduje podwojenie wkładu pochodzącego od WAL (RYSUNEK 41B). Wreszcie, dla $\alpha = 0$, efekt WAL jest nieobecny [135].



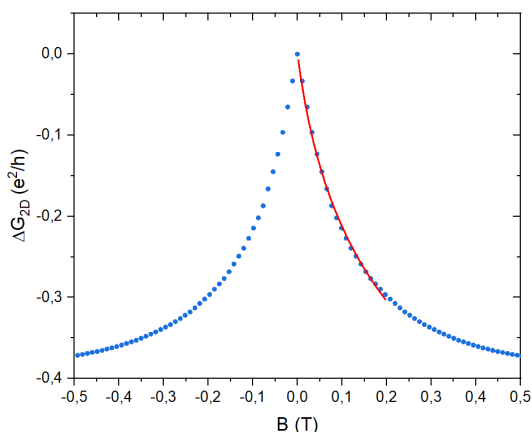
Rysunek 41. Symulacja wkładu w przewodnictwo $\Delta\sigma_{WAL}$ wynikające ze słabej antylokalizacji dla $\alpha = -1/2$ (a) oraz $\alpha = -1$ (b).

Udział WAL w magnetotransporcie struktury Bi_2Se_3 ciętej FIB przypisuje się przede wszystkim

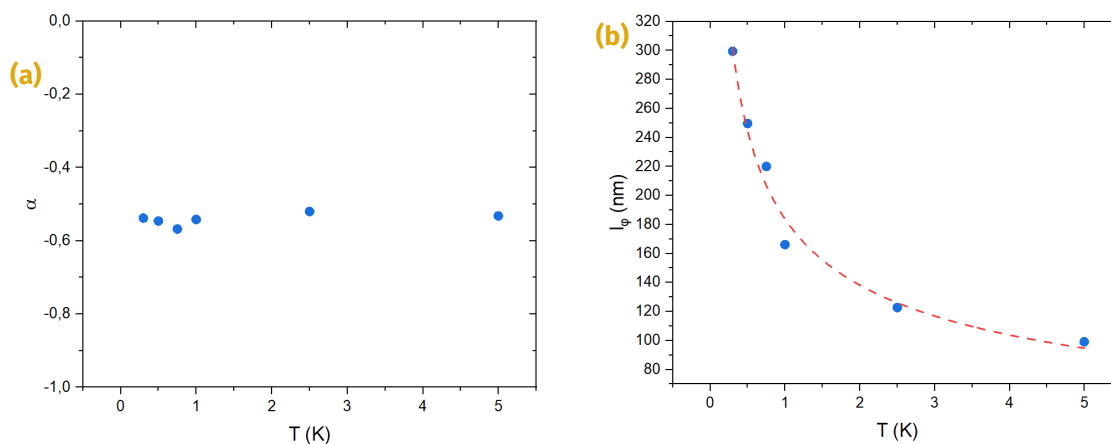
efektowi 2D WAL, który umożliwia dopasowanie równania Hikamiya, Larkina i Nagaoki.

Dopasowanie, na podstawie którego wyznaczono wartość parametru α i długości koherencji fazowej l_φ , przeprowadzono w zakresie $-0.2 \text{ T} < B < 0.2 \text{ T}$ dla temperatury 300 mK (RYSUNEK 42). Uzyskano wartość $\alpha = -0.54$ oraz $l_\varphi = 299 \text{ nm}$. Można zatem uznać że powierzchnia struktury Bi_2Se_3 ciętej FIB charakteryzuje się jednym typem nośników z silnym sprzężeniem spin-orbita, co odpowiada zależności HLN o stałej α przyjmującej wartość $-1/2$.

Dodatkowo dopasowanie realizowane dla krzywych magnetotransportu dla różnych temperatur pozwala niezależnie ocenić parametry równania HLN, wyznaczając temperaturową zależność transportu stanów powierzchniowych w strukturze Bi_2Se_3 . Zmiana α wraz z temperaturą może sugerować zmianę liczby niezależnych kanałów przewodnictwa. W strukturze Bi_2Se_3 α przyjmuje wartości w zakresie od -0.57 do -0.52 w zakresie temperatur od 300 mK do 5 K, co sugeruje, że nośniki głównie przyczyniają się do WAL, pochodzą z pojedynczego kanału przewodzącego 2D w całym badanym zakresie temperatur.



Rysunek 42. Przewodność 2D ΔG_{WAL} dla struktury Bi_2Se_3 w temperaturze 300 mK (niebieskie punkty) wraz z dopasowaniem krzywej modelu HLN dla wartości $\alpha = -0.54$ oraz $l_\varphi = 299 \text{ nm}$ (czerwona linia)



Rysunek 43. Zależność temperaturowa parametru α (a) oraz l_φ (b) równania HLN; długość koherencji fazowej $l_\varphi(T)$ została dopasowana równaniem $aT^{-0.41}$

Zależność temperaturowa l_φ , pokazana na RYS. 43, wykazuje odpowiedź zbliżoną do zależności $T^{-p/2}$, gdzie parametr $p = 0.82$ jest bliski wartości 1 charakterystycznej dla rozpraszania elektron-elektron w układzie 2D [135]. Zależności temperaturowe α , jak i długości koherencji fazowej l_φ , jednoznacznie wskazują, że struktura Bi_2Se_3 cięta wiązką jonów Ga^+ zawiera stany topologiczne.

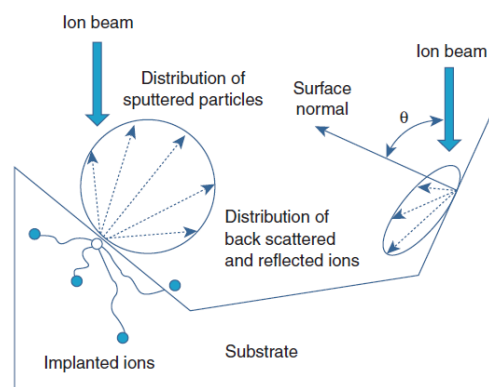
5

Implantacja Ga

Rola, jaką domieszki odgrywają w urządzeniach półprzewodnikowych, przez lata stymulowała badania nad właściwościami i potencjalnymi zastosowaniami domieszkowanych krysztalów półprzewodnikowych oraz wpływu zanieczyszczeń chemicznych na ich właściwości. Domieszkowanie ma kluczowe znaczenie dla zastosowania półprzewodników w urządzeniach elektronicznych, ponieważ bezpośrednio wpływa na przewodnictwo elektryczne. Z tego powodu badacze zaczęli badać, w jaki sposób domieszki mogą wpływać na materiały [147]. Zanieczyszczenia mogą silnie modyfikować właściwości elektronowe, optyczne i magnetyczne półprzewodników. Zanieczyszczenie substytucyjne z jednym elektronem walencyjnym więcej niż atom macierzysty może zostać zjonizowane przez energię cieplną i przekazać swój dodatkowy elektron półprzewodnikowi (domieszkowanie typu n). Podobnie zanieczyszczenie z jednym elektronem walencyjnym mniej może zapewnić dodatkową dziurę (domieszkowanie typu p). Te elektrony lub dziury są następnie dostępne jako nośniki prądu elektrycznego. U podstaw wielu technologii leży wykorzystanie celowych zanieczyszczeń lub domieszek do kontrolowania zachowania materiałów. Jednym z najczęściej wykorzystywanych sposobów wprowadzenia interkalacji do krysztalu macierzystego jest wykorzystanie zjawiska implantacji. Strukturyzacja materiałów z wykorzystaniem metody FIB nieuchronnie prowadzi do implantacji jonów w strukturze obrabianego materiału. Dlatego bardzo istotne jest poznanie zasięgu implantacji i jej rodzaju, w czym pomocne są techniki spektroskopii rentgenowskiej.

Dzięki systemowi podwójnej wiązki FIB/SEM, użycie SEM do obrazowania chroni powierzchnię próbki przed implantacją jonów i zapewnia wyższą rozdzielczość w porównaniu z obrazowaniem elektronowym indukowanym jonami. Ten połączony system umożliwia obrazowanie SEM i jednoczesną mikroobróbkę FIB, co umożliwia prowadzenie badań in-situ z wykorzystaniem licznych akcesoriów, takich jak np. wtryskiwacze gazowych prekursorów do osadzania metali na powierzchni próbki z wykorzystaniem skupionej wiązki elektronów lub jonów. Dzięki temu systemy podwójnej wiązki FIB-SEM są często wykorzystywane do mikro- i nanowytwarzania struktur 2D/3D [148, 85, 149], przygotowania próbek TEM [150, 151], tomografii 3D [152, 153] oraz wielu innych badań w nanoskali.

Jakość nanostruktur wytwarzanych poprzez bezpośrednią obróbkę wiązką jonów zależy w sposób krytyczny od interakcji między uderzającą wiązką jonów a materiałem. W związku z tym zrozumienie podstaw interakcji jon-ciąto stałe może znacznie zwiększyć zdolność do osiągania optymalnych wyników przy użyciu systemu wiązek jonowych. W tym procesie energia kinetyczna jonów jest przenoszona na atomy w obszarze pierwszych kilku nanometrów pod powierzchnią, co prowadzi do rozpylania, napylania, redepozycji, implantacji, mieszania warstwy powierzchniowej i amorfizacji. Efekty te są niezbędne dla różnych operacji wykonywanych za pomocą instrumentów FIB. W związku z tym, że wszystkie te zdarzenia występują jednocześnie, indukowane są duże uszkodzenia struktury krystalicznej [155]. Kiedy energetyczny jon uderza w powierzchnię, oddziałuje z docelowymi jądrami (zatrzymanie jądrowe) i docelowymi elektronami (zatrzymanie elektronowe). Podczas gdy zatrzymanie elektronowe działa głównie jako siła spowalniająca jony, zatrzymanie jądrowe prowadzi zarówno do przeniesienia energii jonu na sieć krystaliczną i rozproszeń. To ostatnie określa przestrzenny rozkład oddziaływań na dalszej ścieżce propagacji jonu, w tym do wstecznego rozproszenia padającego jonu z próbki. Wymiana energii może być wystarczająca do usunięcia atomu powierzchniowego ze słabo związanego położenia i jego przemieszczenia. Większa wymiana energii prowadzi do fizycznego rozpylania, gdy wystarczający pęd jest przenoszony na całkowicie wolny jeden lub więcej atomów. Jony mogą przenikać do sieci krystalicznej i zostać uwięzione, gdy ich energia kinetyczna jest niska (implantacja jonów). Ponadto mogą wystąpić efekty chemiczne. Gdy niskoenergetyczne jony wchodzi w reakcję z atomami powierzchni, na powierzchni próbki mogą powstawać nowe związki lub najbardziej zewnętrzna warstwa atomów lub cząsteczek może przejść do fazy gazowej (rozpylanie chemiczne). Alternatywnie, gdy cząsteczki prekursora zostaną zaadsorbowane na powierzchni w wyniku wstrzyknięcia gazu, mogą zostać rozłożone przez uderzający jon i podlegać dalszym reakcjom z materiałem docelowym lub między sobą. W zależności od tego, czy obiekt docelowy bierze udział w tych reakcjach i czy produkty reakcji są lotne, proces ten powoduje osadzanie lub trawienie indukowane wiązką jonów. Wreszcie emisja elektronów wtórnych następuje w odpowiednich warunkach bombardowania jonami powierzchni przewodzących. Emisja jonów wtórnych następuje, gdy atomy powierzchniowe są wzbudzone do stanów zjonizowanych i emitowane z próbki [156, 157]. Najczęściej występujące procesy oddziaływania jon-ciąto stałe związane z rozpylaniem fizycznym przedstawiono na RYS. 44.



Rysunek 44. Schematyczne przedstawienie najczęściej spotykanych oddziaływań jon-ciąto stałe w procesach rozpylania [154].

Powszechne zainteresowanie metodologią FIB znacznie pobudziło badanie tych zjawisk przy użyciu kilku różnych instrumentów. Główny nacisk położono na charakterystykę wiązki, taką jak rozkład energii jonów [158], obecność ogonów wiązki [159] i zmiany prądów wiązki [160], ponieważ w dużym stopniu przyczyniają się one do zmian w morfologii stref przypowierzchniowych. Poza

parametrami instrumentalnymi szeroko badano wpływ wiązki jonów na właściwości materiałów. Caturla i współpracownicy [161] przeprowadzili badania dynamiki molekularnej. Pokazują one, że jony padające na stosunkowo małą objętość naświetlanego materiału mają bezpośredni wpływ na jego strukturę atomową. Wiązka FIB może prowadzić do tworzenia domen amorficznych, które mogą częściowo rekrytalizować w krótkim czasie, pozostawiając w sieci krystalicznej warstwy pośrednie i puste przestrzenie. Tian i współpracownicy [160] wskazali również na powstawanie defektów kryształów, które w temperaturze pokojowej mogą w krótkim czasie relaksować. Jednak wzrost prądu wiązki skraca czas między uderzeniami i w ten sposób pozwala zapobiegać rekombinacji lub rekrytalizacji. Ze względu na większą liczbę defektów, przy stosowaniu dużych prądów wiązki uzyskuje się płytsze profile. Lipp i współpracownicy [162] badali zmiany w topografii materiałów w zależności od kątów nachylenia i chropowatości powierzchni oraz indukowanych defektów od prądu wiązki, implementacji gazów trawiących i nakładania się wiązki. W celu zbadania wpływu napromieniowania wiązką jonów na powierzchnię próbki potrzebne jest narzędzie analityczne, które może odtwarzać strukturę powierzchni z dużą rozdzielczością poprzeczną. Innym ważnym aspektem jest jednoczesne badanie właściwości fizycznych i chemicznych próbki z podobną rozdzielczością, co umożliwia korelację krzyżową między cechami topograficznymi a właściwościami materiału.

5.1. Implantacja Ga

Pomiary transportu grafenu wykonane za pomocą grafenowej struktury tranzystora polowego pokazują, że przy niskim pokryciu Ga, warstwa grafenu ma tendencję do silnego domieszkowania typu n z wydajnością 0.64 elektronów na jeden atom Ga, podczas gdy dalsze osadzanie i tworzenie klastrów Ga prowadzi do usuwania elektronów z grafenu. Wyniki eksperymentalne poparte obliczeniami teorii funkcjonału gęstości wyjaśniają to zjawisko jako konsekwencję odmienną interakcji między grafenem i Ga w postaci pojedynczych atomów, warstw i klastrów [163].

Ga został również wybrany jako atom akceptorowy w Ge ze względu na jego wysoką rozpuszczalność w substancjach stałych (do 1% at. w 700°C). Zastosowano implantację jonów jako skuteczną metodę wprowadzania wysokich stężeń domieszek wykorzystując FIB [164]. Technika ta pozwoliła na precyzyjną kontrolę ilości implantowanych atomów i ich rozmieszczenia w funkcji głębokości.

Ekspozycja na wiązkę jonową okazała się również obiecującą metodą propagacji ścian domen magnetycznych. Domeny zostały wytworzone w nanodrutach Co wytworzonych poprzez osadzanie indukowane skupioną wiązką elektronów (FEBID), które naświetlono za pomocą jonów Ga⁺. Okazuje się, że dawki w zakresie 10¹⁶ jonów/cm² są wymagane do skutecznego utworzenia ścian domen [165].

Warstwy Si bogate w Ga są wytwarzane przez implantację ciężkich jonów bombardując standardowe wafle krzemowe pokryte warstwą SiO₂. Wysokie fluencje Ga rzędu 10¹⁶ cm⁻² powodują amorfizację wszczepionej warstwy Si. Warstwy te wykazują nadprzewodnictwo o temperaturze krytycznej 7 K [166]. Właściwości nadprzewodnictwa wytworzonych warstw dobrze pasują do wartości uzyskanych dla cienkich warstw Ga i klastrów Ga, jednak układy takie zawierają dużą ilość zanieczyszczeń Si (64% at.) i O (15% at.).

Ze względu na słabe wiązania Van der Waals'a między warstwami, WTe₂ można łatwo eksfoliować podobnie jak TI rodziny Bi₂Se₃. Defekty sieci WTe₂ poprzez implantację Ga⁺ prowadzą do znaczących zmian w strukturze pasmowej i powierzchni Fermiego WTe₂. Wyniki wskazują, że inżynieria defektów jest skuteczną metodą kontrolowania właściwości elektronicznych urządzeń WTe₂ [167].

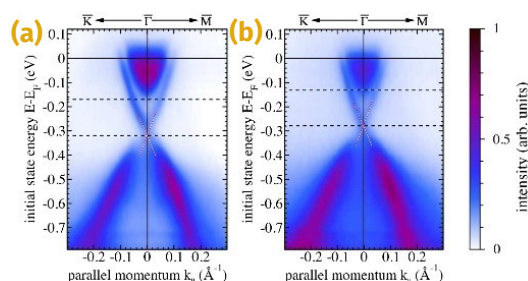
5.2. Domieszkowanie TI

Jony galu ze źródeł FIB mogą w znaczący sposób wpływać na właściwości fizyczne topologicznych izolatorów. Wpływ magnetycznego i niemagnetycznego domieszkowania na topologiczne właściwości transportowe chalcogenków bizmutu ma duże znaczenie dla dostosowania kluczowych właściwości tych materiałów pod kątem ich zastosowań. Przykładem jest przesunięcie stożka Diraca względem poziomu Fermiego w Bi_2Se_3 domieszkowanym atomami niemagnetycznymi [168], takimi jak S i Sb, lub też otwarcie przerwy wzbronionej przy wysokim stężeniu objętościowych i powierzchniowych zanieczyszczeń magnetycznych. Analogiczne zachowania zaobserwowano również stosując inne pierwiastki [169]. Zastąpienie atomem O atomów Te w najbardziej zewnętrznej warstwie Bi_2Te_3 prowadzi do przesunięcia stanów powierzchni z idealnym stożkiem Diraca. Współpodstawienie Cr i O w miejsce Bi i Te umieszcza punkt Diraca wewnątrz przerwy energetycznej, a współpodstawienie Mn i F otwiera przerwę energetyczną w punkcie Diraca, tworząc w ten sposób stan izolatora. Cienkie warstwy epitaksjalne ujawniają również różnice w preferowanych miejscach zajmowanych przez domieszki Cr, Mn i Fe, które zależą od typu zanieczyszczenia oraz rodzaju kryształu macierzystego [170, 171].

Porządek ferromagnetyczny uzyskano w krystalach TI poprzez domieszkowanie metali przejściowych 3d, m.in. Fe, Mn i Cr. Głównym problemem związanym z magnetycznym domieszkowaniem TI jest jednak uniknięcie wprowadzania do materiału dodatkowych nośników ładunku [172]. Domieszkowanie większością jonów pierwiastków ziem rzadkich (RE) ma natomiast tę zaletę, że zastępuje Bi^{3+} przez RE^{3+} , a także wprowadza do układu duży moment magnetyczny, który może prowadzić zarówno do zniszczenia stożka Diraca w stanach powierzchniowych [173] lub go zachować [174].

Wiadomo również że atomy srebra osadzone na powierzchni Bi_2Se_3 interkalują kryształ wchodząc między QL, czemu towarzyszy pojawienie się trywialnych dwuwymiarowych stanów powierzchni. Atomy srebra prowadzą do przesunięcia w przestrzeni rzeczywistej topologicznego stanu powierzchniowego, który występuje poniżej interkalowanej warstwy [175].

Położenie punktu Diraca w paśmie wzbronionym TI może być kontrolowane przez domieszkowanie powierzchniowe, jednak zaskoczeniem może okazać się węgiel. Spektroskopia fotoemisyjna z rozdzielczością kątową (ARPES) w połączeniu z obliczeniami *ab initio* pokazują, że śladowe ilości domieszkowania węglem powierzchni Bi_2Se_3 umożliwia kontrolowane przesunięcie punktu Diraca w zakresie pasma zabronionego (RYSUNEK 45). Wbrew oczekiwaniom nie pojawiają się jednak dwuwymiarowe stany gazu elektronowego z podziałem Rashby. Ta unikalna modyfikacja elektronowa jest związana z modyfikacją struktury powierzchni, charakteryzującą się rozszerzeniem górnego odstępów między warstwami Se-Bi o ok. 11%, o czym świadczy dyfrakcja



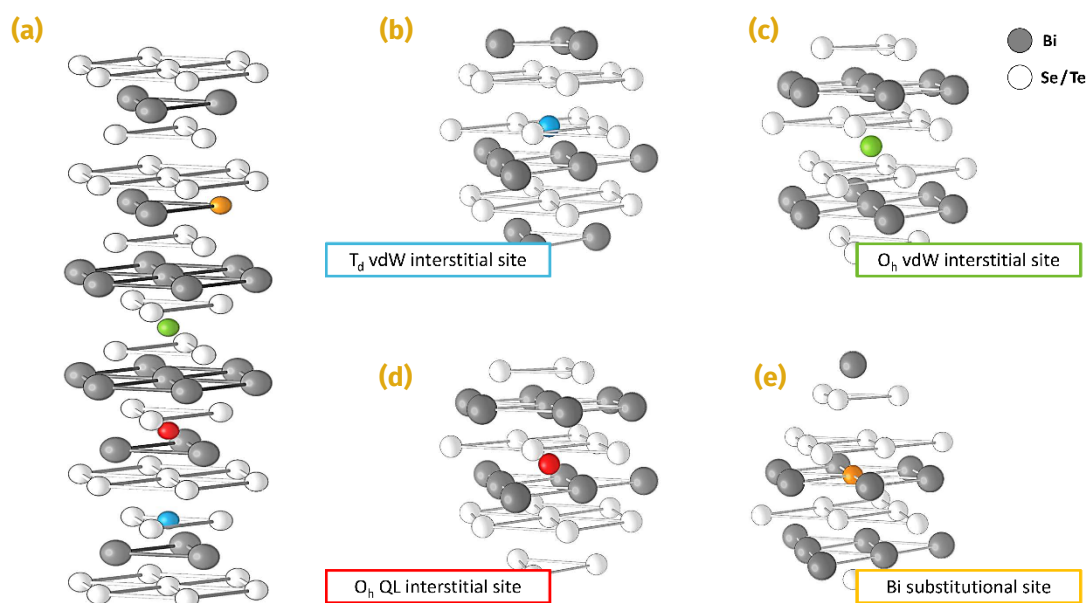
Rysunek 45. ARPES w temperaturze pokojowej: dyspersja pasma niedomieszkowanego (a) i domieszkowanego węglem (b) Bi_2Se_3 wzdłuż kierunku $\bar{K}-\bar{\Gamma}$ i $\bar{\Gamma}-\bar{M}$. Proste kropkowane linie służą jako wskazówki do zidentyfikowania pasm w pobliżu punktu Diraca. Energie wiązania podane zostały w stosunku do poziomu Fermiego (E_F) [176].

promieniowania rentgenowskiego na powierzchni [176]. W kontekście skaningowej mikroskopii elektronowej może mieć to kluczowe znaczenie. Osadzanie się zanieczyszczeń węglowodorowych wywołanych wiązką elektronów jest powszechnym problemem w skaningowej mikroskopii elektronowej [177]. Systemy próżniowe wszystkich skaningowych mikroskopów elektronowych, zawierają pewne pozostałości węglowodorów, których pompy próżniowe nie usuwają skutecznie. Stężenie tych reszkowych cząsteczek zależy od układu próżniowego, zastosowanych smarów elementów mechanicznych, a także od samych

próbek umieszczanych w komorze analitycznej. Nawet gdy parametry próżni są bardzo dobre wiązka elektronów pozostawia na próbce ślady zanieczyszczeń węglowych.

Poza samą zmianą właściwości fizycznych kryształów poprzez domieszkowanie różnymi rodzajami pierwiastków, ważny jest ładunek efektywny domieszki oraz jej lokalne otoczenie atomowe w strukturze krystalograficznej. Rodzina związków Bi_2Se_3 wykazujących właściwości TI ma warstwową strukturę krystaliczną, z pięcioma warstwami atomowymi Se1-Bi-Se2-Bi-Se1 jako podstawową jednostkę, znaną jako warstwa pięciokrotna (QL). Wiązanie międzywarstwowe w QL jest silne ze względu na dominujący charakter kowalencyjny, podczas gdy wiązanie między QL jest znacznie słabsze ze względu na oddziaływanie typu van der Waals'a (vdW). Heksagonalna komórka elementarna (RYSUNEK 46A) składa się z trzech QL połączonych ze sobą przerwą vdW, której parametry sieci wynoszą $a = b = 4.143 \text{ \AA}$ i $c = 28.636 \text{ \AA}$ dla Bi_2Se_3 oraz $a = b = 4.386 \text{ \AA}$ i $c = 30.497 \text{ \AA}$ dla Bi_2Te_3 [178]. Ze względu na złożoną strukturę krystaliczną, istnieje kilka różnych możliwych miejsc sieci, gdzie występować mogą atomy domieszek [170, 171].

Ze względu na dużą odległość międzywarstwową przerwę vdW oczekuje się, że przestrzenie w przerwie vdW będą korzystne dla lokowania się domieszek. Istnieją dwa możliwe położenia w przerwie vdW, miejsce tetraedryczne (RYSUNEK 46B) oraz miejsce oktaedryczne (RYSUNEK 46C) z odpowiednio czterema i sześcioma najbliższymi sąsiadującymi atomami Se1. Inne możliwe położenia domieszek to interkalacja atomów wewnątrz QL w pozycji oktaedrycznej pomiędzy warstwami Bi-Se2 (RYSUNEK 46D) lub podstawienie za atomy Bi (RYSUNEK 46E).

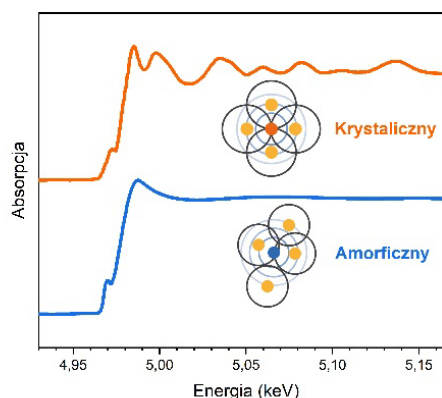


Rysunek 46. Struktura krystaliczna chalcogenków bizmutu; (a) Heksagonalna komórka elementarna kryształu Bi_2Se_3 z wyróżnionymi atomami Bi – kolor szary, i Se/Te – kolor biały, oraz możliwymi pozycjami w których lokować mogą się atomy domieszek: (b) pozycja tetraedryczna w przerwie vdW – kolor niebieski, (c) pozycja oktaedryczna w przerwie vdW – kolor zielony, (d) pozycja oktaedryczna wewnątrz QL – kolor czerwony, (e) podstawienie za atom Bi – kolor pomarańczowy.

5.3. Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna

Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna (XAS) to lokalna metoda sondowania elektronowej i atomowej (geometrycznej) struktury materiałów. Technika ta bada środowisko bliskiego zasięgu wokół wybranych pierwiastków w materii skondensowanej. Podczas skanowania energii promieniowania rentgenowskiego padającego na próbkę generowany jest fotoelektron wybijany z elektronowych poziomów rdzeniowych. Jest on rozpraszany przez otaczającą materię, powodując efekty interferencji widoczne w przekroju czynnym na absorpcje i zwykle określane jako subtelna struktura absorpcji promieniowania rentgenowskiego (XAFS, *ang. X-ray absorption fine structure*). Absorpcja promieniowania rentgenowskiego wymaga intensywnych źródeł promieniowania rentgenowskiego, dlatego badania tego typu wykonuje się najczęściej z wykorzystaniem synchrotronowych źródeł światła rentgenowskiego. [180]

Bezpośrednie informacje o uporządkowaniu atomowym bliskiego zasięgu wybranego pierwiastka, zarówno w kryształach, jak i materiałach amorficznych, można uzyskać analizując zmiany w kształcie widm XAFS na krawędziach absorpcji tego pierwiastka (RYSUNEK 47). Struktura ta wynika z wpływu otaczających atomów na atomy absorbujące. Wpływ zanika szybko wraz ze wzrostem odległości, tak że informacja, którą otrzymuje się z XAFS jest ograniczona do kilku stref koordynacyjnych.



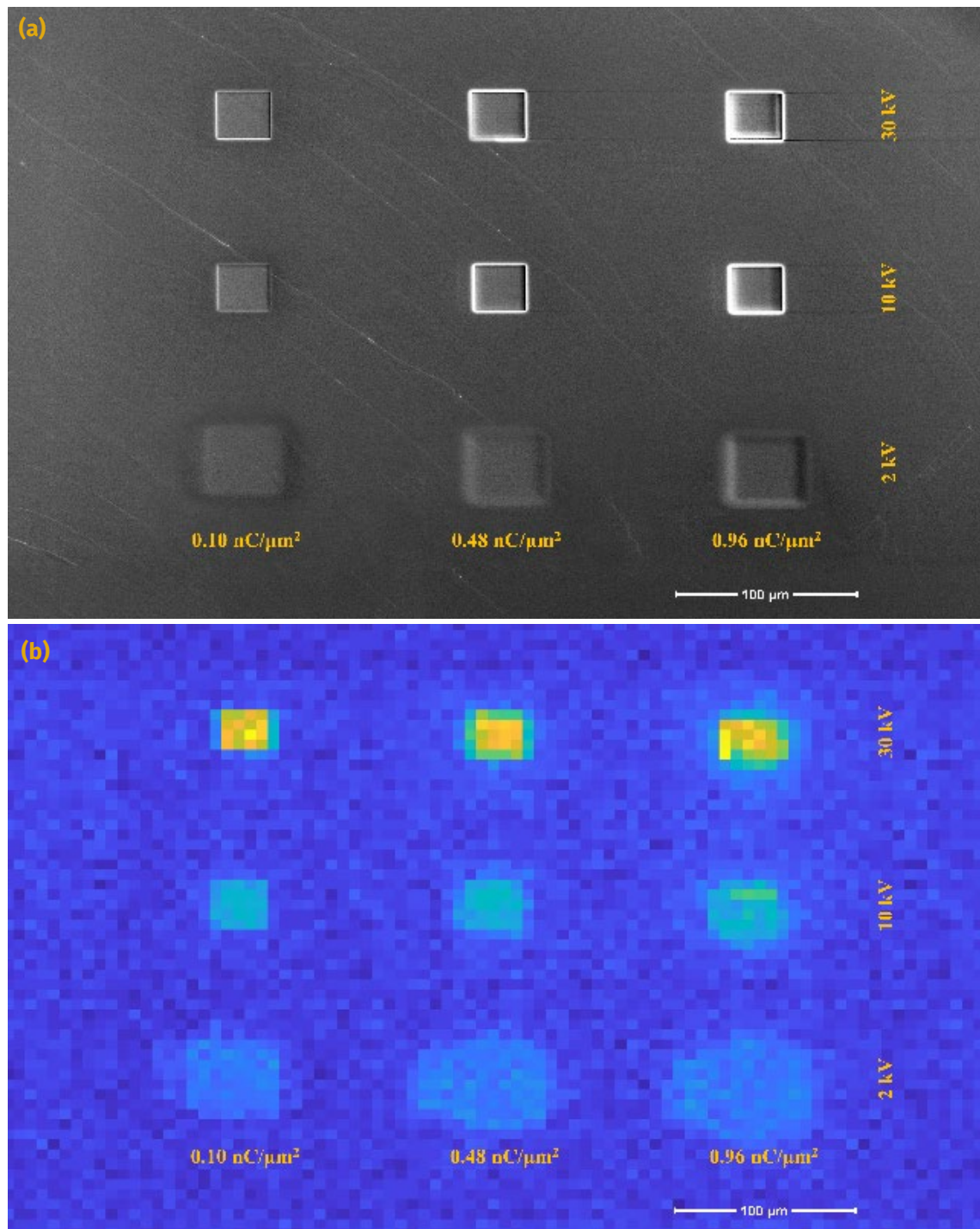
Rysunek 47. Widmo XAFS krawędzi K tytanu przedstawiające strukturę amorficzną TiC (niebieski) oraz strukturę krystaliczną TiC (pomarańczowy) [179]

Infrastruktura

Badania XAFS, których rezultaty są przedstawione w tej pracy doktorskiej były przeprowadzone na linii badawczej BM23 w Europejskim synchrotronie (ESRF) w Grenoble. Jest to linia wykorzystująca promieniowanie rentgenowskie z magnezu zakrzywiającego zoptymalizowana dla badań XAFS w szerokim zakresie energii (5-75 keV), zorientowana na gromadzenie danych wysokiej jakości, stabilność i wszechstronność, wysoką automatyzację, analizę danych online i elastyczne środowiska próbek.

5.4. Badania μ XRF i μ XAFS

Eksperyment mikrospektroskopowy, którego celem było zbadanie implantacji Ga pochodzącego z wiązki FIB w strukturze materiałów TI z rodziny chalcogenków bizmutu został przeprowadzony z wykorzystaniem stacji końcowej mikrowiązki linii BM23. Zmierzone mapy fluorescencji rentgenowskiej wzbudzone energią padającą 12 keV oraz widma subtelnej struktury absorpcji promieniowania rentgenowskiego na krawędzi Ga K i Bi L_3 . Pomiar μ XAFS były wykonywane przy użyciu detekcji fluorescencji linii $K\alpha$ Ga i $L\alpha$ Bi. Sygnał fluorescencji rejestrowano za pomocą detektora Si-Vortex. Widma μ XRF i μ XAFS zostały zebrane z próbek monokryształów Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 strukturyzowanych za pomocą skupionej wiązki jonów Ga^+ . Zebrano mapy pierwiastkowe Ga, Bi, Te i Se, których analiza została przeprowadzona za pomocą pakietu PyMCA. Polegała ona na usunięciu z widm fluorescencji rentgenowskiej tła pochodzącego od topografii próbki oraz wyizolowaniu map rozkładu intensywności fluorescencji określonych pierwiastków.



Rysunek 48. Kryształ Bi_2Se_3 z macierzą kwadratów trawionych Ga FIB wykorzystując różne napięcia przyspieszające – wiersze, oraz różne dawki - kolumny; (a) zdjęcie SEM elektronów wtórnych; (b) mapa μXRF intensywności sygnału Ga.

Obraz SEM wykonany przy pomocy detektora elektronów wtórnych dostarcza informacji o topografii powierzchni. Wraz ze wzrostem dawki oczekuje się rozpylenia większej ilości materiału, co prowadzi do głębszego profilu. Na topografię profili FIB wpływają również inne czynniki, takie jak redepozycja lub rozproszenie wiązki, determinowane przez wielkość naświetlanego obszaru i strategię skanowania. Aby uniknąć efektów związanych z wielokrotnym rozproszeniem atomów, naświetlano obszar $50 \times 50 \mu\text{m}$ deponując trzy różne dawki jonów. Rys. 48A pokazuje, że im większa dawka tym głębszy profil wycinanego obszaru. Profil jest również głębszy gdy zwiększy się napięcie przyspieszające, co prowadzi do zwiększenia energii kinetycznej jonów pierwotnych. Z uwagi na niewielką zawartość Ga podczas trawienia FIB, analiza chemiczna

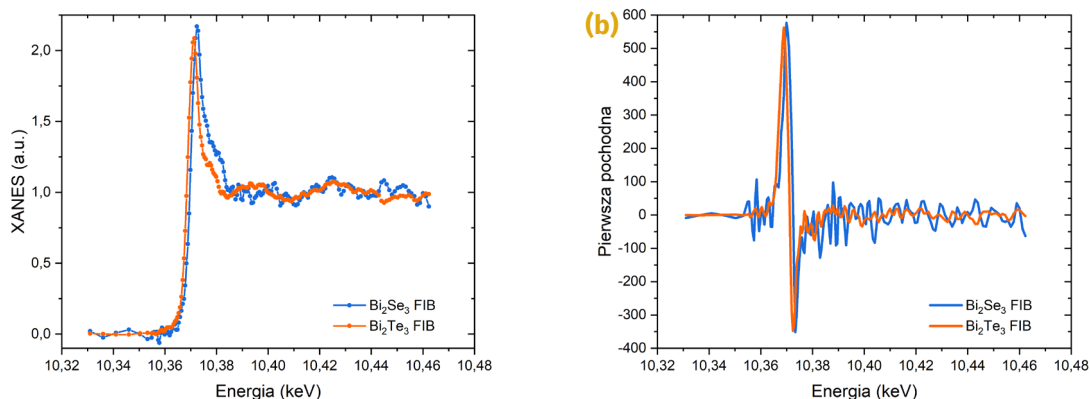
przeprowadzona została z wykorzystaniem źródła synchrotronowego (RYSUNEK 48B). Wraz ze wzrostem napięcia przyspieszającego obserwuje się wzrost intensywności sygnału pochodzącego od Ga, jednak nie obserwuje się wzrostu sygnału gdy zwiększa się dawkę. Można przypuszczać że materiał ze zdeponowanymi atomami Ga jest każdorazowo usuwany i ponownie deponowany podczas procesu rozpylania. Przy dużych dawkach obserwuje się jednak występowanie Ga poza obszarem cięcia, a wraz ze wzrostem dawki obszar ten się powiększa. Profil wiązki pierwotnej przybliżony rozkładem gaussowskim posiada ogony niskoenergetycznych jonów poza centralnym obszarem. Gdy zwiększana jest dawka jony Ga mogą być osadzone w obszarze poza obszarem cięcia, a z uwagi na niską energię jonów nie jest możliwe usunięcie materiału, prowadząc do wzrostu intensywności sygnału Ga w tych obszarach. Nie wyklucza się jednak dyfuzji objętościowej atomów Ga z uwagi na lokalny wzrost temperatury indukowany podczas cięcia wiązką jonową.

Aby uzyskać dalsze informacje na temat natury atomów Ga obserwowanych w kryształach Bi_2Se_3 oraz Bi_2Te_3 po preparatyce z wykorzystaniem FIB przeprowadzono badania XAFS na krawędzi K galu. Subtelna struktura absorpcji promieniowania rentgenowskiego może pozwolić na zidentyfikowanie struktury krystalicznej otoczenia atomów Ga, jeżeli nastąpiła implantacja atomów w kryształ, lub wskazać czy atomy Ga zlokalizowane są w amorficznym otoczeniu [181]. Widma XAFS próbki Bi_2Se_3 oraz Bi_2Te_3 zebrano jako sumę widm z mikroobszarów o średnicy ok. $5\mu\text{m}$, które znajdowały się w pobliżu krawędzi trawienia kryształów wiązką jonów o napięciu przyspieszającym 30 kV i dawce $0.1\text{ nC}/\mu\text{m}^2$. Analizę widm przeprowadzono za pomocą pakietu DEMETER [182], wykorzystując oprogramowanie ATHENA do usunięcia tła przedkrawędziowego i normalizacji widm.

Charakterystyczną cechą obserwowaną w widmach XAFS jest przesunięcie energii krawędzi absorpcji wywołane zmianą lokalnej gęstości elektronowej. Aby precyzyjnie określić położenie energetyczne krawędzi absorpcji, wykreślono pierwszą pochodną widma XAFS (RYSUNEK 49B). Położenie krawędzi absorpcji wyznaczono jako energię dla której pochodna widma absorpcji przyjmuje maksimum. Dla kryształu Bi_2Se_3 , energia ta wynosi 10,370 keV, natomiast dla Bi_2Te_3 , 10,369 keV. Różnica w położeniu krawędzi absorpcji obu widm eksperymentalnych sugeruje istotne różnice w strukturze atomowej najbliższego otoczenia atomów Ga lub różnice w ich średnim stopniu utlenienia w obu strukturach krystalicznych. Dla większości metali przejściowych zwiększenie energii, w której obserwowana jest krawędź absorpcji, odpowiada efektywnie wyższej walencyjności jonów. W przypadku Ga, dla którego stopień utlenienia inny od Ga^{3+} jest mało prawdopodobny, przesunięcie krawędzi jest zazwyczaj przypisywane zwiększonej elektroujemności lokalnego otoczenia [183]. W przypadku struktury tetradymitów może to oznaczać silniejszą tendencję do lokowania Ga w lukach oktaedrycznych w przerwie van der Waals'a lub podstawienia Ga za bizmut. Zatem różnica ok. 1eV w położeniu energetycznym krawędzi absorpcji Ga dla obu kryształów jednoznacznie skazuje, że uśrednione otoczenie jonów Ga w strukturze krystalicznej obu materiałów jest różne.

Chociaż brak prostego wyrażenia analitycznego komplikuje interpretację widm XAFS w pobliżu krawędzi absorpcji, czyli w zakresie XANES (*ang.* *X-ray absorption near edge structure*), możliwa jest ich analiza jakościowa polegająca na porównaniu położenia energetycznego i intensywności charakterystycznych cech widmowych obserwowanych w widmach różnych próbek. Widma XANES obu badanych kryształów charakteryzują się występowaniem wyraźnej "białej linii" (silnego maksimum) na krawędzi absorpcji K galu oraz subtelnych oscylacjach współczynnika absorpcji fotonów o nieznacznie wyższych energiach. W przypadku materiałów amorficznych trudno jest mówić o subtelnej strukturze lokalnego otoczenia atomów dlatego za krawędzią absorpcji obserwuje się jedynie łagodny spadek intensywności. Występowanie oscylacji w widmach XAFS zebranych na krawędzi K z monokryształów Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 poddanych obróbce z wykorzystaniem Ga^+ FIB, sugeruje że lokalna struktura atomowa galu nie jest zupełnie amorficzna lub

przypadkowa. Innymi słowy, domieszki Ga znajdują się w zdefiniowanym lokalnym otoczeniu sieci krystalicznej.



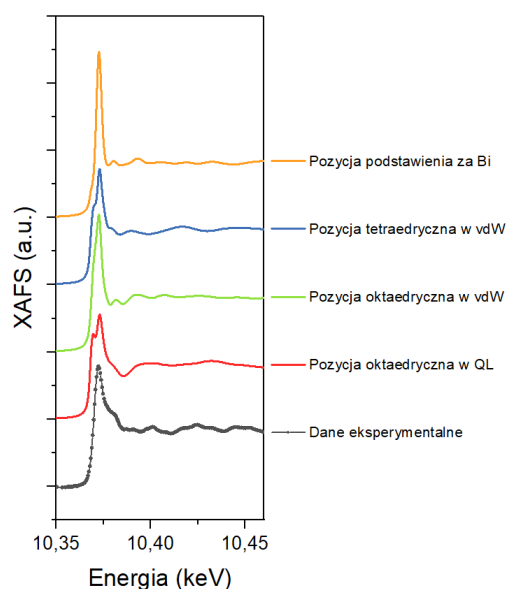
Rysunek 49. Widma eksperymentalne XAFS na krawędzi K Ga (a) oraz ich pierwsza pochodna (b) dla próbki Bi_2Se_3 oraz Bi_2Te_3 . Widma są uzyskane w obszarze granicy obszaru trawienia kryształów wiązką jonów o napięciu przyspieszającym 30 kV oraz dawce $0.1 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$.

Bardziej szczegółowa interpretacja jakościowa uzyskanych widm możliwa jest z wykorzystaniem modeli teoretycznych. Istnieje ścisły związek między teorią XAFS a strukturą elektronową stanu wzbudzonego, ponieważ widma rentgenowskie są bezpośrednio związane z funkcją Greena dla wzbudzonego fotoelektronu w obecności dziury w rdzeniu. Obliczenia teoretyczne widm XAFS przeprowadzono przy użyciu kodu FDMNES [184] z wykorzystaniem formalizmu Greena z wielokrotnym rozpraszaniem na potencjale muffin-tin. W symulacjach uwzględniono klastry atomowe o promieniu 10 \AA wokół lokalnych otoczeń atomu Ga w pozycjach: podstawienia za atom Bi, interkalacji w pozycji teraedrycznej w przerwie vdW, interkalacji w pozycji oktaedrycznej w przerwie vdW oraz interkalacji w luce oktaedrycznej wewnątrz QL, czyli pomiędzy warstwą atomów Bi i Se1. Porównując subtelną strukturę widm XAFS pochodzących z eksperymentu i symulacji możliwe jest przyporządkowanie charakterystycznych cech widmowych do określonych pozycji strukturalnych Ga. W tym celu widma teoretyczne dla wszystkich pozycji zostały przesunięte w funkcji energii o stałą wartość odpowiadającą energii krawędzi absorpcji widm eksperymentalnych.

Kryształ Bi_2Se_3

Widmo XAFS na krawędzi absorpcji K galu w próbce Bi_2Se_3 (RYSUNEK 50) składa się z jednorodnie wzrastającej krawędzi i "białej linii" o pojedynczym maksimum. Najbardziej zbliżony kształt można zaobserwować w widmach teoretycznych dla pozycji podstawienia za atom Bi i pozycji oktaedrycznej w przerwie vdW. Za "białą linią" można zaobserwować charakterystyczny garb występujący dla energii ok. $10,380 \text{ keV}$. Ta cecha widmowa jest niemalże identyczna dla pozycji oktaedrycznej w QL. Jednak w widmie eksperymentalnym nie jest widoczny silny prepik obserwowany w tym widmie teoretycznym. Poprzez dodatkowe przesunięcie poziomu Fermiego w obliczeniach o ok. 3 eV w stosunku do położenia wyznaczonego w obliczeniach z wykorzystaniem flagi SCF (obliczenia samouzgodnione) możliwe byłoby usunięcie tego prepiku z widma teoretycznego. Ale tak duża zmiana gęstości elektronowej na domieszce jest mało prawdopodobna.

Z uwagi na słabą jakość danych, interpretacja cech widmowych XAFS w dużej odległości energetycznej od krawędzi absorpcji pozostawia pewne wątpliwości. Silny charakter oscylacyjny widma eksperymentalnego może sugerować występowanie Ga w pozycji podstawienia za Bi lub też w pozycji oktaedrycznej w przerwie vdW, gdzie również obserwuje się oscylacyjny charakter w widmach teoretycznych. Jednak odległość energetyczna pomiędzy oscylacjami obserwowanymi w widmie eksperymentalnym, w zakresie energii 10.395-10.408 keV, 10.415-10.434 keV oraz 10.441-10.456 keV, najlepiej koreluje z oscylacjami obserwowanymi w widmie teoretycznym dla domieszki w pozycji tetraedrycznej w przerwie vdW, które charakteryzuje się występowaniem trzech maksimum dla energii bliskiej 10.391 keV, 10.416 keV oraz 10.441 keV. Jednak w takiej sytuacji krawędź absorpcji widma teoretycznego powinna zostać przesunięta o ok. 8.5 eV, co jest mało prawdopodobne i prowadziłoby do dużych rozbieżności w kształcie widm w zakresie XANES.



Rysunek 50. Widmo eksperymentalne XAFS dla próbki Bi_2Se_3 ciętej wiązką jonów Ga^+ (30 kV, 100 pA) na krawędzi K Ga, wraz z symulacjami FDMNES poszczególnych obsadzeń

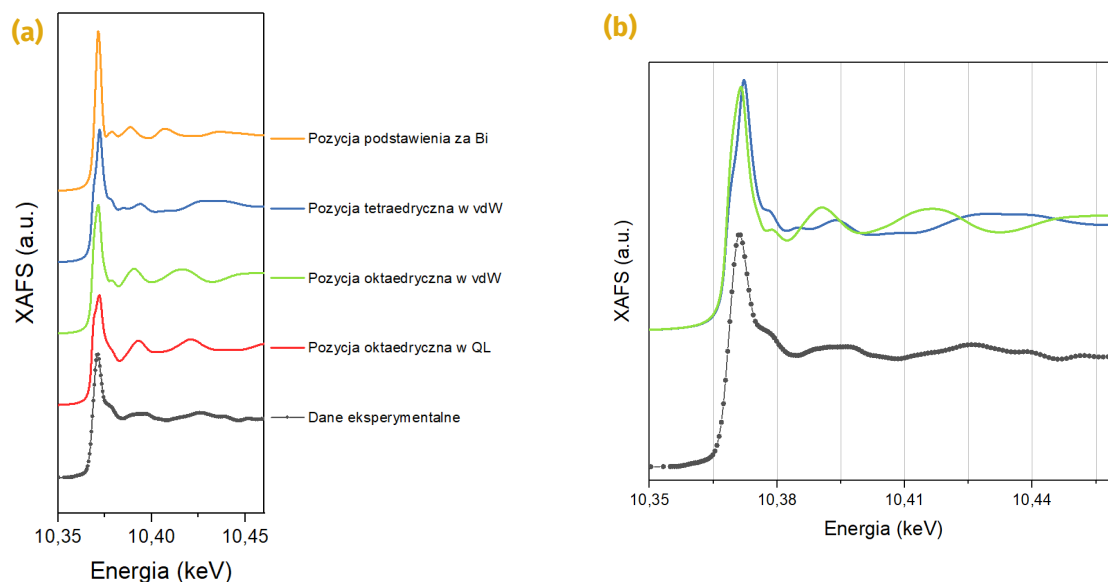
Konkludując, poprzez porównanie eksperymentalnego i teoretycznych widm XAFS na krawędzi K galu nie można jednoznacznie wyznaczyć jednej dominującej pozycji implantacji atomów Ga w kryształ Bi_2Se_3 . Można jednak na tej podstawie wykluczyć występowanie Ga w pozycji oktaedrycznej w QL.

Kryształ Bi_2Te_3

Dla kryształu Bi_2Te_3 w widmie eksperymentalnym XAFS zebrany na krawędzi Ga K, również obserwuje się jednorodnie wzrastającą krawędź bez pre-piku oraz "białą linię" o pojedynczym maksimum. Dla wyższych energii absorbowanych fotonów widoczne są wyraźne oscylacje o dużym okresie. Subtelna struktura tych oscylacji jest inna niż w widmie eksperymentalnym kryształu Bi_2Se_3 . Sugeruje to, że otoczenie lokalne Ga jest w obu kryształach jest nieznacznie różne. Również większa amplituda oscylacji w przypadku widma Bi_2Te_3 świadczy, iż atomy Ga mogą preferować jedno położenie w strukturze krystalicznej tego materiału.

W oparciu o porównanie kształtu widma eksperymentalnego i widm teoretycznych w zakresie XANES można wykluczyć występowanie Ga w pozycji oktaedrycznej w QL. Widma teoretyczne dla pozostałych pozycji mają zbliżony kształt struktury subtelnej krawędzi z pojedynczym pikiem.

Widmo XAFS dla kryształu Bi_2Te_3 jest o wiele lepszej jakości (wyższy stosunek sygnału do szumu), dzięki czemu analiza kształtu powyżej krawędzi absorpcji jest w tym przypadku bardziej wiarygodna. W przypadku pozycji podstawienia za Bi oraz pozycji oktaedrycznej w przerwie vdW, obserwuje się wyraźne oscylacje których maksima nie są zgodne z widmem eksperymentalnym. Jedynie w przypadku położenia tetraedrycznego w przerwie vdW, można dostrzec podobieństwa. Położenie pierwszego maksimum dla energii 10.395 keV jest zgodne z danymi eksperymentalnymi, a szerokie wzmocnienie sygnału w zakresie 10.417-10.448 keV potwierdza charakter obserwowany w eksperymencie.



Rysunek 51. Widmo eksperymentalne XAFS dla próbki Bi_2Te_3 ciętej wiązką jonów Ga^+ (30 kV, 100 pA) na krawędzi absorpcji K Ga, wraz z symulacjami FDMNES; (a) symulacje czterech pozycji implantacji Ga wraz z widmem eksperymentalnym; (b) symulacje dla pozycji tetraedrycznej i oktaedrycznej w vdW wraz z widmem eksperymentalnym

W oparciu o przedstawione wyniki badań XAFS można wnioskować, że atomy Ga implantowane za pomocą skupionej wiązki jonów FIB w monokryształ Bi_2Te_3 obsadzają preferencyjnie pozycję tetraedryczną w przerwie van der Waals'a. Pozostałe rozważane pozycje, w których może być implantowany atom Ga nie mogą być jednak wykluczone, ponieważ eksperyment stanowi superpozycję wielu możliwych położeń. Tak jest w przypadku monokryształu Bi_2Se_3 , w którym implantacja prawdopodobnie częściej prowadzi do występowania Ga w pozycji oktaedrycznej w przerwie van der Waals'a oraz podstawienia atomów bizmutu.

6

Nanostrukturyzacja wiązką jonów

W warunkach wolnego skanowania skupioną wiązką jonów, głębokość i kształt cięcia może zależeć od czasu przebywania wiązki w danym punkcie, nawet jeśli całkowita dawka jest utrzymywana na stałym poziomie (stały prąd wiązki i całkowity czas obróbki) [185]. Zwykle tłumaczy się to wzrostem szybkości rozpylania, gdy w obszarze trawienia gromadzi się ponownie osadzany materiał. Dlatego nanoformowanie materiałów w zakresie mikro i nano skali przez skupione wiązki jonów jest determinowane nie tylko podstawowymi parametrami procesu, takimi jak kształt wiązki i dawka, ale także strategią skanowania, napięciem przyspieszającym i prądem wiązki.

Rosnące zainteresowanie nanostrukturyzacją powierzchni i nanomanipulacją generuje coraz to nowe wyzwania, zarówno naukowe jak i technologiczne. Najbardziej rozpowszechnioną techniką w nanowytwarzaniu jest litografia, której zastosowanie ma ogromne znaczenie w branży półprzewodników. Główną zaletą litografii jest możliwość jej adaptacji do masowej produkcji przemysłowej. Metoda ta ma również wady, takie jak konieczność wykorzystania rezystów i odczynników wywołujących rezyst, które mogą wpłynąć na właściwości fizyczne i chemiczne strukturyzowanego materiału, jak również czasochłonna konieczność optymalizacji procesu dla każdej maski. Dlatego w przypadku wytwarzania struktur prototypowych często jest zastępowana przez metody bazujące na wykorzystaniu skupionej wiązki jonów (FIB). Znalazły one szerokie zastosowanie również dzięki możliwości połączenia selektywnych procesów trawienia i depozycji w jednym urządzeniu. Obszary, w których te instrumenty są stosowane, obejmują osadzanie materiałów metalicznych i półprzewodnikowych (np. Pt [186], Au [187], W [188], SiO₂ [189]), a także mikroobróbkę powierzchni [190] i [191]. W tych zastosowaniach wiązka jonów jest skupiana na powierzchni o nominalnych średnicach w zakresie nanometrów, oddziałując z atomami lub cząsteczkami na powierzchni próbki. W tym procesie energia kinetyczna jonów jest przenoszona na atomy w objętości kilku nanometrów od powierzchni, co prowadzi do degradacji molekuł, napyłania, mieszania warstwy powierzchniowej i amorfizacji. Efekty te są niezbędne dla wielu procesów realizowanych za pomocą instrumentów FIB. Jednak ze względu na fakt że wszystkie te efekty występują jednocześnie, w procesowanym materiale indukowane są duże uszkodzenia. Prowadzą one nie tylko do zmian morfologii, ale także do zmian właściwości fizycznych – struktury krystalicznej i tekstury, twardości i elastyczności, przewodnictwa ładunków i ciepła, a także właściwości chemicznych (hydrofilowość, skład powierzchni, itp.) [192, 193].

Nanoformowanie z wykorzystaniem techniki FIB związane jest również z występowaniem innych specyficznych zjawisk. Tian i współpracownicy [160] opisują powstawanie defektów struktury krystalicznej, które w temperaturze pokojowej mogą w krótkim czasie prowadzić do dyfuzji atomów. Towarzyszy temu również proces zwany implantacją, polegający na domieszkowaniu materiału atomami wiązki pierwotnej. Jednak wzrost prądu wiązki skraca czas między uderzeniami i może w ten sposób zapobiegać rekombinacji lub rekrytalizacji. Ze względu na większą liczbę defektów, przy zastosowaniu wysokich prądów wiązki uzyskuje się płytszy profil implantacji. Lipp i współpracownicy [162] omawiają natomiast zmiany w topografii wywołane . Opisują zależność kątów nachylenia, chropowatości powierzchni i indukowanych defektów w zależności od prądu wiązki. W celu zbadania wpływu naświetlania wiązką jonów na powierzchnię próbki potrzebne jest narzędzie analityczne, które jest w stanie określić strukturę powierzchni z dużą rozdzielczością.

6.1. Metodologia preparatyki z wykorzystaniem FIB

Podstawowym zastosowaniem techniki FIB jest przygotowanie ultracienkich preparatów do badań mikrostruktury w skali atomowej z wykorzystaniem wysokorozdzielczej elektronowej mikroskopii transmisyjnej (ang. *High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM). To przygotowanie przeprowadza się w skaningowym mikroskopie elektronowym wyposażonym w źródło jonów Ga. Pierwsze kroki przygotowania próbki są ukierunkowane na zabezpieczenie monokryształu przed ewentualnymi zniszczeniami indukowanymi za pomocą działa jonowego w trakcie dalszych czynności przygotowania preparatów.

- I -

Przygotowując preparat do obrazowania TEM, kryształ TI pokryto warstwą 90 nm węgla stosując

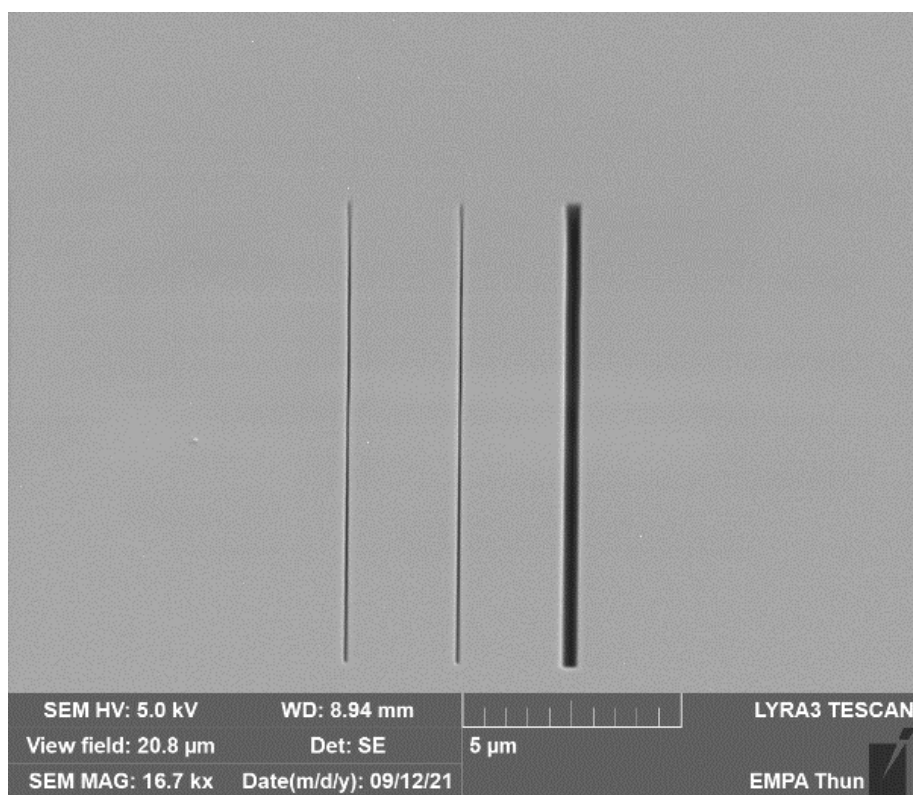
osadzanie poprzez odparowanie włókna węglowego. Grubość nanoszonej warstwy kontrolowano za pomocą wagi kwarcowej, z dokładnością 1 nm. Warstwa węgla pozwoliła na zabezpieczenie powierzchni kryształu przez zniszczeniem docelowego obszaru próbki, związanym ze skupianiem wiązki jonów. Grubość ustalona została na podstawie standardowego protokołu, w którym przyjmuje się możliwość usunięcia do 40 nm węgla poprzez interakcję jonów Ga⁺ z powierzchnią.

Infrastruktura

Wysokopróżniowe urządzenie Q150T E firmy Quorum Technologies służy do nanoszenia cienkich warstw węglowych na powierzchni próbek nieprzewodzących w celu poprawy przewodności elektrycznej i cieplnej próbek badanych w SEM, nośników próbek TEM oraz stosowanych przy ekstrakcji replik do badań (S)TEM.

- II -

Badania oddziaływania wiązki jonów FIB z monokryształem TI prowadzono w obszarze o jednorodnej topografii powierzchni poprzez wycięcie na próbce linii lub prostokątów. Wycięcia wykonano z wykorzystaniem różnych parametrów wiązki jonowej. W trakcie procesu stosowano napięcia przyspieszając równe 16 kV i 30 kV, które są najbardziej typowymi wartościami dla większości systemów do strukturyzowania układów opartych na FIB. Ponadto wybrano dwa kluczowe prądy wiązki równe 49 pA oraz 100 pA oraz w przypadku paternu stanowiącego prostokąt, zastosowano dodatkowo różne strategie skanowania jak również różną szerokość paska. Aby przeprowadzić analizę porównawczą przeprowadzono badania z wykorzystaniem dwóch mikroskopów wyposażonych w kolumnę ze źródłem Ga jak również mikroskop z działem plazmowym stosując jony Xe.



Rysunek 52. Przykładowy obraz SEM próbki Bi₂Te₃ z liniami wyciętymi za pomocą FIB (próbka w pochyleniu 52°)

Infrastruktura

Mikroskop FEI Versa 3D Dual-Beam łącząc tryby wysokiej i niskiej próżni, zapewnia

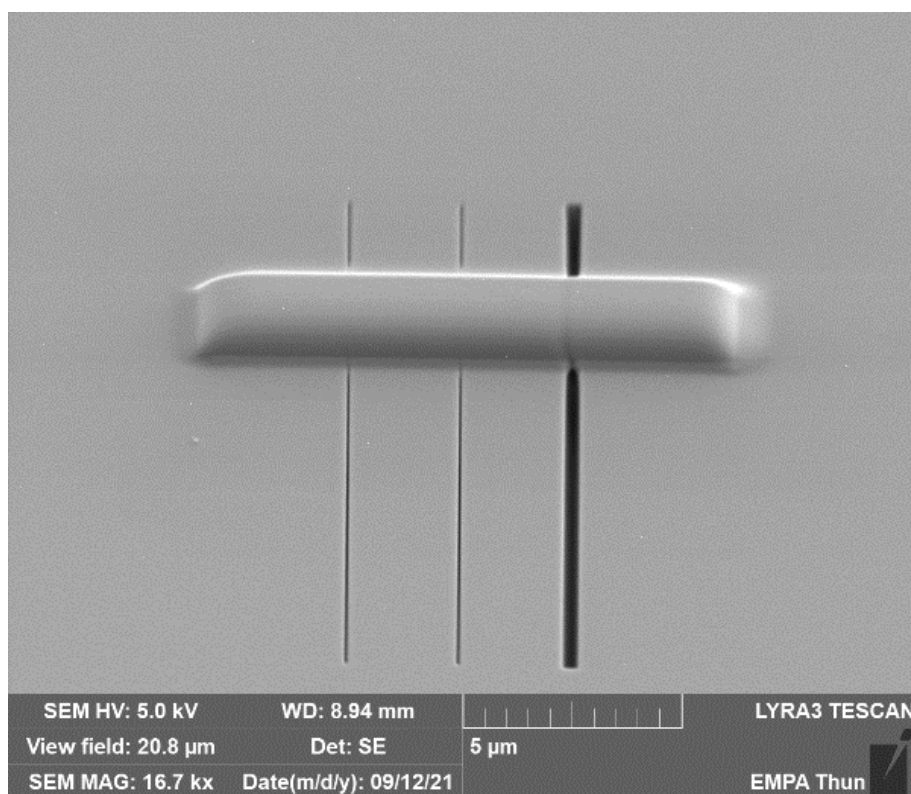
elastyczność pracy z różnymi próbkami, w tym próbkami nieprzewodzącymi. Tryb ESEM umożliwia obrazowanie wiązką elektronów naturalnie uwodnionych próbek jak również wspomaga analizę in situ i eksperymenty dynamiczne. Zastosowanie działu jonowego z emiterym jonów Ga⁺ zapewnia wysoką precyzję, szybkie usuwanie materiału przy wysokich prądach i polerowanie niskonapięciowe, wprowadzając niewielkie uszkodzenia powierzchni.

TESCAN Lyra/XMU Dual-Beam to system, który łączy kolumnę FE-SEM o wysokiej rozdzielczości z wydajnym źródłem jonów Ga, do przygotowywania przekrojów, lameli TEM oraz wysokiej rozdzielczości tomografii FIB-SEM.

TESCAN AMBER X zapewnia wysoką przepustowość trawienia jonowego na dużych powierzchniach i obrazowanie w ultrawysokiej rozdzielczości. Łączy w sobie działo plazmowe FIB i ultrawysokiej rozdzielczości kolumnę elektronową z emisją polową tworząc innowacyjne rozwiązanie pozwalające na wykorzystanie jonów Xe⁺.

- III -

Każdą z wyciętych linii pokrywano in-situ warstwą platyny wytworzoną z metaloorganicznych prekursorów dostarczanych za pomocą systemu wstrzykiwania gazu (GIS) i dysocjowanych z wykorzystaniem wiązki elektronów. W trakcie tego procesu wytwarzano warstwę ochronną która zapobiegała modyfikacjom struktury kryształów w trakcie dalszych procesów preparatyki, zachowując tym samym oryginalną strukturę linii wyciętej wiązką FIB.



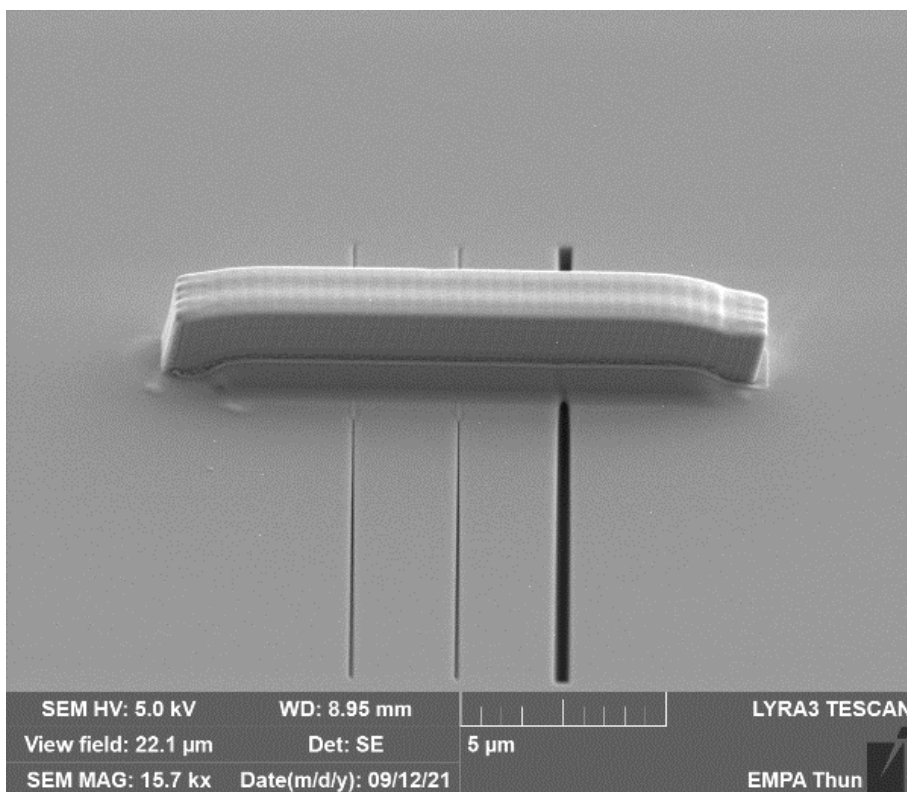
Rysunek 53. Przykładowy obraz SEM próbki Bi₂Te₃ z liniami pokrytymi platyną za pomocą systemu wstrzykiwania gazu (GIS) oraz wiązki elektronowej

Infrastruktura

Skaningowy mikroskop elektronowy FEI Quanta 3D 200i typu Dual-Beam to dedykowane rozwiązanie do preparatyki cienkich folii do badań TEM. Mikroskop wyposażony jest w mikromanipulator (Omniprobe) do przenoszenia cienkich folii oraz system precyzyjnego dozowania gazów roboczych (GIS) służący do depozycji platyny.

- IV -

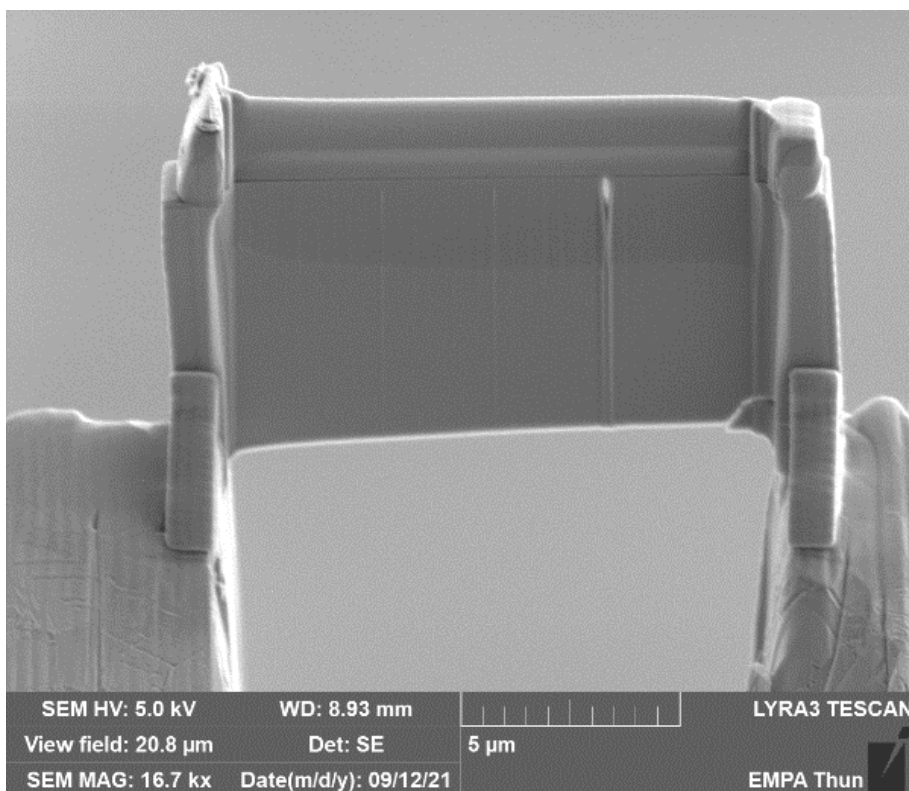
Preparatyka cienkiej folii wiąże się z trawieniem znacznej ilości materiału, dlatego aby zapobiec uszkodzeniu badanego obszaru, pokrywa się go dodatkowo warstwą platyny osadzonej za pomocą wiązki jonów otrzymując prostopadłościan o wysokości od 2 do 3 μm .



Rysunek 54. Przykładowy obraz SEM próbki Bi_2Te_3 z liniami pokrytymi platyną za pomocą systemu wstrzykiwania gazu (GIS) oraz wiązki jonowej

- V -

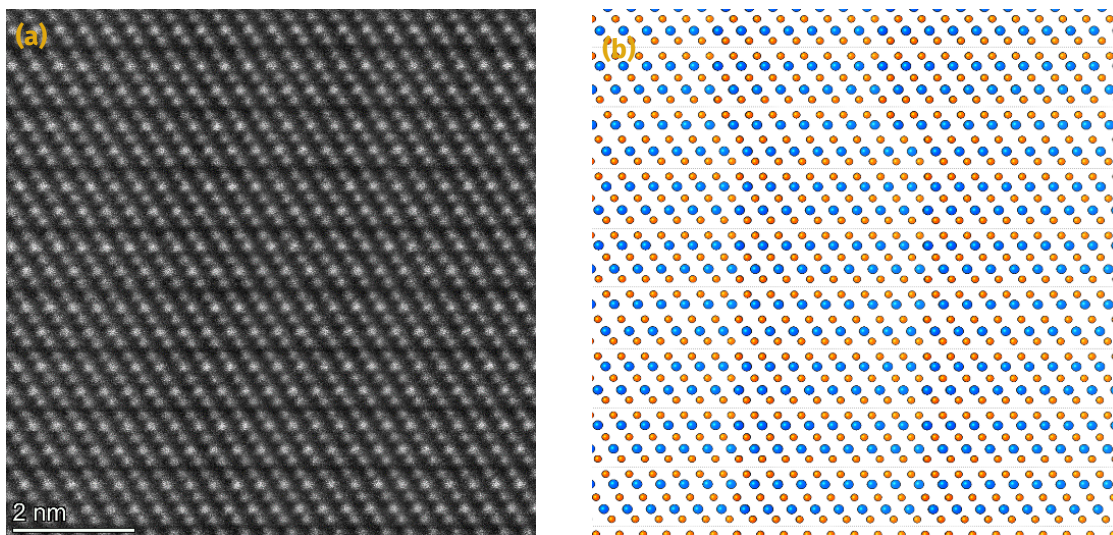
Dalsze procesy przeprowadzono z wykorzystaniem standardowej procedury preparatyki cienkich folii do badań TEM opisanych w [194]. W rezultacie otrzymano cienki preparat o grubości poniżej 100 nm przytwierdzony do miedzianego półprścienia stosowanego jako nośnik próbki. Grubość preparatu pozwalającego na transmisję elektronów uzależniona jest od struktury krystalicznej i składu chemicznego badanego materiału. W przypadku kryształów TI zawierających ciężkie pierwiastki, takie jak Te i Bi, preparat o typowej grubości bliskiej 50 nm stanowi znaczne wyzwanie dla uzyskania wysokiej jakości obrazów wysokorozdzielczej mikroskopii HR-TEM.



Rysunek 55. Przykładowy obraz SEM próbki Bi_2Te_3 przeniesionej za pomocą manipulatora na pierścieniu miedzianym do badań TEM

- VI -

Wysokorozdzielcze obrazowanie przeprowadzono z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego wyposażonego w korektor aberracji, osiągając rozdzielczość atomową i wyraźną strukturę kwintupli, co prezentuje Rys. 56.



Rysunek 56. Atomowo-rozdzielczy obraz TEM monokryształu Bi_2Te_3 (a) wraz z modelem sieci krystalicznej (b), gdzie niebieskie kule reprezentują atomy Bi, natomiast pomarańczowe kule reprezentują atomy Te

Infrastruktura

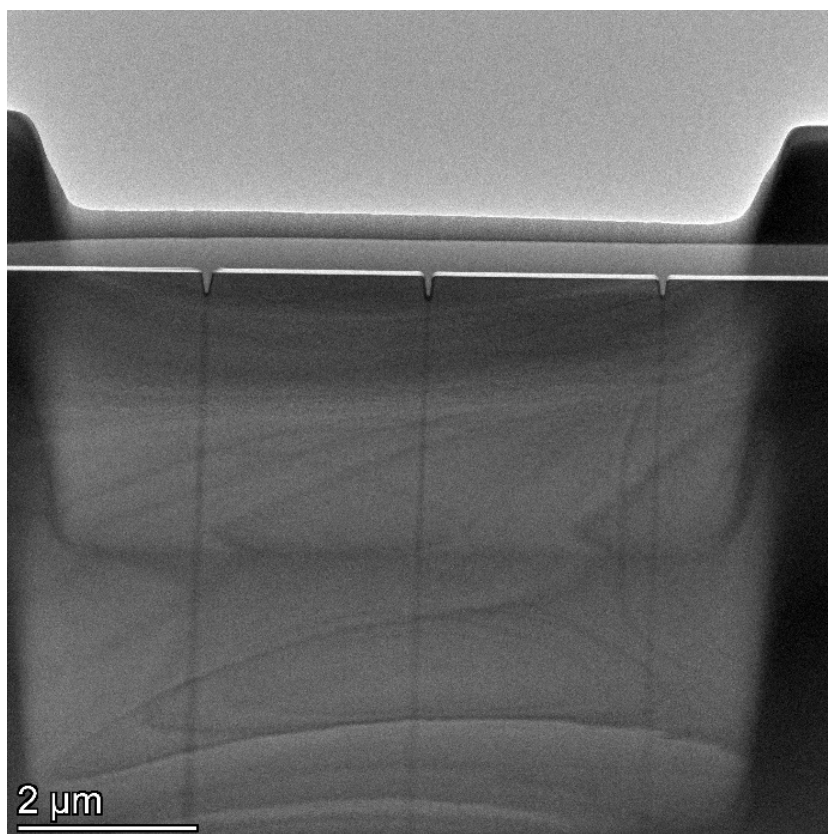
Transmisyjny mikroskop elektronowy ThermoFisher Titan Themis 200 G3 wyposażony w źródło elektronów o wysokiej jasności X-FEG, zapewnia najwyższej rozdzielczości możliwości obrazowania do celów analitycznych, a zwłaszcza do pomiarów in-situ i operando. Mikroskop wyposażony jest w korektor aberracji typu sekstupolowego CEOS DCOR oraz system SuperEDX.

6.2. Zmiany strukturalne indukowane wiązką jonów Ga⁺

Zastosowanie metod strukturyzacji układów ma zupełnie inny wpływ na fabrykowany materiał w nanoskali w odróżnieniu do skali makro, gdzie obserwuje się wyłącznie globalną zmianę kształtu. Procesy indukowane w materiale uzależnione są od wielu parametrów, które mogą wpływać na stechiometrię układu, strukturę krystaliczną, czy transport elektronowy. Przykładowo, głębokość i kształt linii wykonanej metodą FIB może zależeć od czasu przebywania wiązki, nawet jeśli całkowita dawka jest utrzymywana na stałym poziomie (stały prąd wiązki i całkowity czas obróbki) [185]. Zwykle tłumaczy się to wzrostem wydajności rozpylania, przy zwiększeniu kąta padania wiązki FIB, oraz ponownym gromadzeniem się rozpylanego materiału [157]. Z tego powodu wytwarzanie w zakresie mikro/nano przez skupione wiązki jonów jest determinowane nie tylko podstawowymi parametrami procesu, takimi jak kształt wiązki i dawka, ale także strategią skanowania [195].

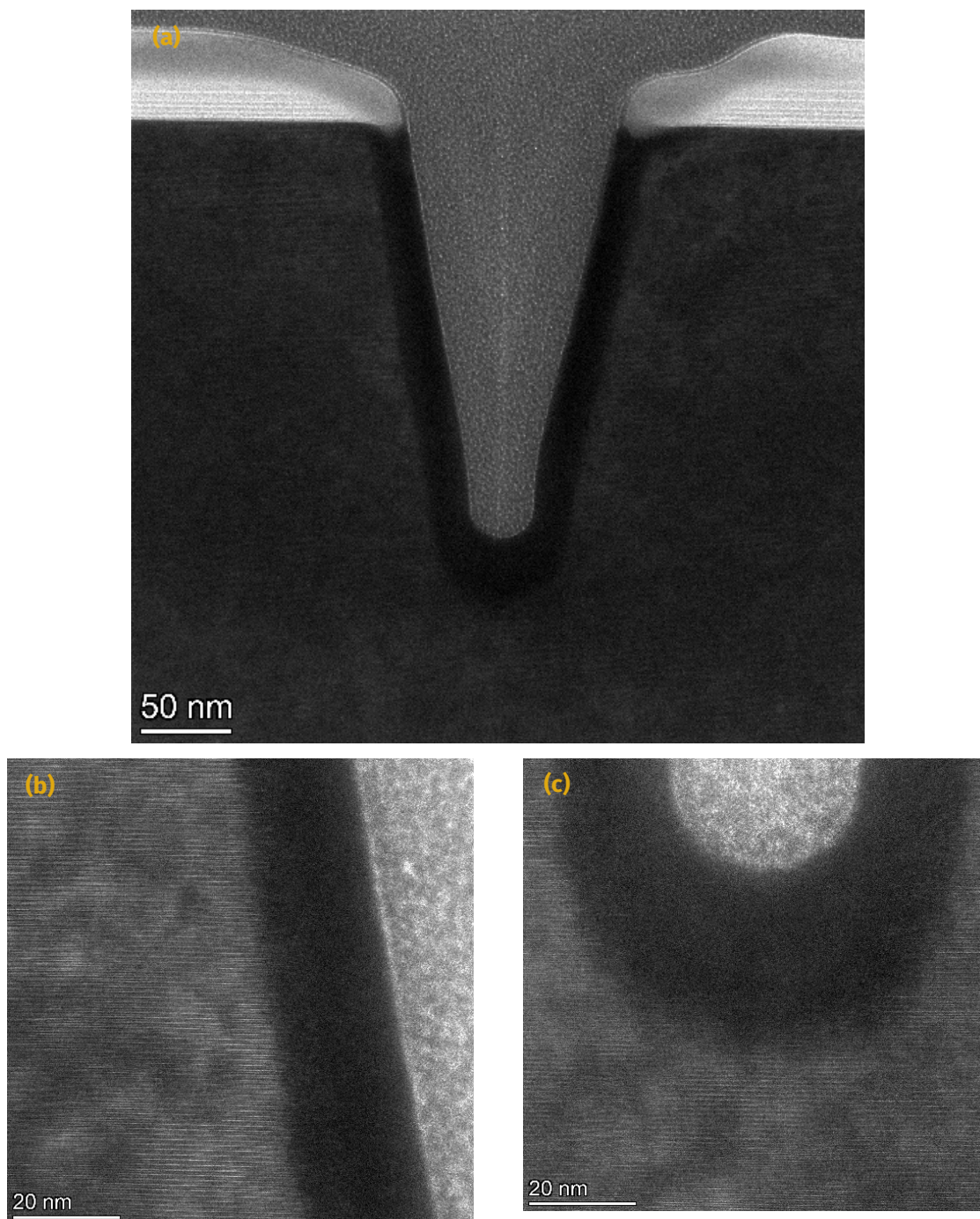
6.2.1. Kryształ Bi₂Se₃

Kryształ Bi₂Se₃ poddano procesowi preparatyki linii z wykorzystaniem trzech parametrów wiązki Ga⁺ FIB w mikroskopie Lyra firmy TESCAN. Wybrano napięcia przyspieszające najczęściej wykorzystywane w procesach preparatyki, czyli 16 kV oraz 30 kV, zachowując niskie prądy wiązki jonowej równe 50 pA oraz 100 pA. Takie parametry pozwalają na uzyskanie wysokiej rozdzielczości.



Rysunek 57. Obraz TEM cienkiej folii przekroju poprzecznego trzech linii wyciętych Ga FIB w Bi₂Se₃ wiązką 50 pA, 16 kV (z lewej); 50 pA, 30 kV (środek); 100 pA, 30 kV (z prawej)

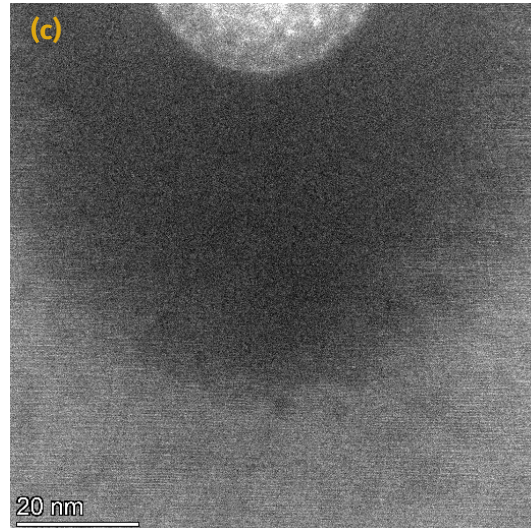
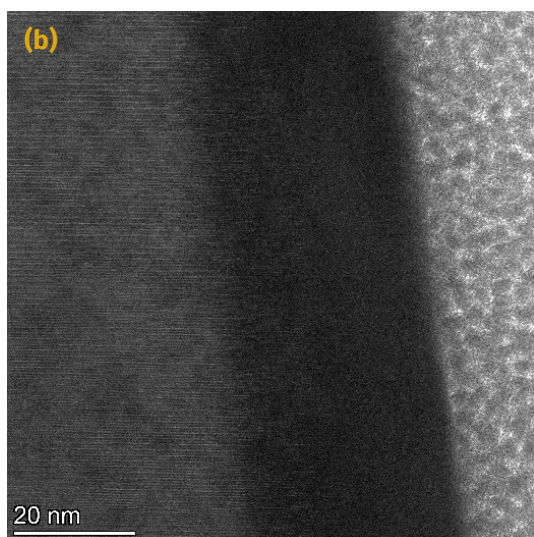
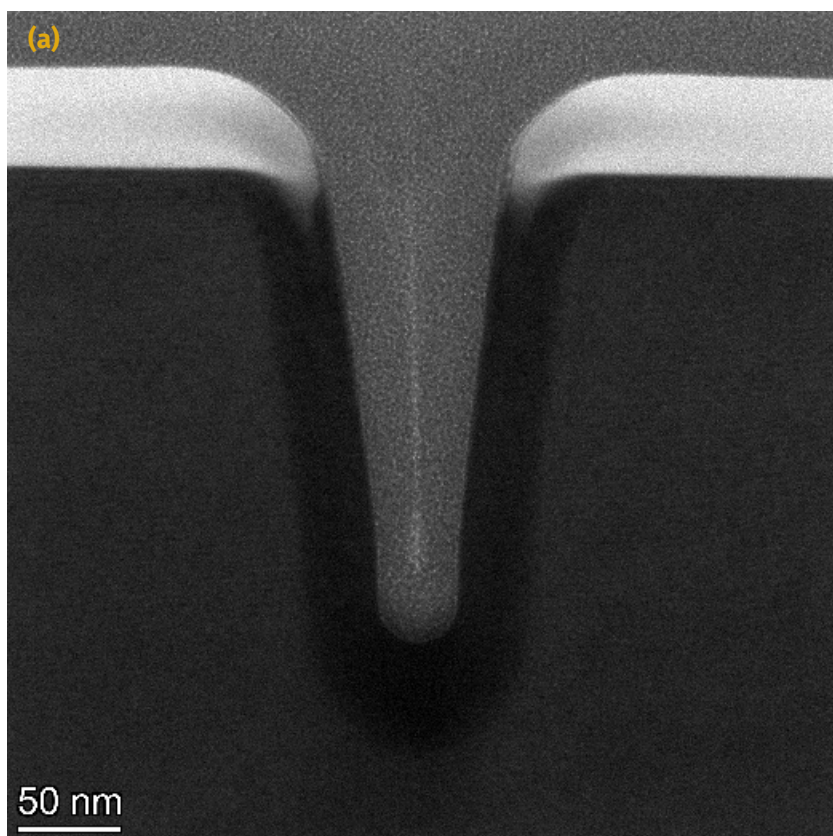
Pierwsza z linii wykonana przy użyciu napięcia przyspieszającego 16 kV oraz prądu 50 pA wykazała trójkątny charakter profilu z zaokrągleniem dna. Szerokość otwarcia profilu znajdującego się na powierzchni kryształu wynosi 116 nm natomiast wysokość profilu wyniosła 224 nm. Dalsza analiza mikroskopowa pokazała występowanie amorficznego obszaru reprezentowanego ciemniejszym kontrastem na RYS. 56. Zasięg amorfizacji wyniósł ok. 23 nm w obszarze zbocza, czyli w kierunku prostopadłym do wiązki jonów, oraz 32 nm w dnie materiału, czyli w kierunku padania wiązki jonów.



Rysunek 58. Obraz TEM profilu cięcia Ga FIB w Bi_2Se_3 wiązką 50 pA, 16 kV (a) oraz zdjęcia HR-TEM zbocza cięcia (b) i dna cięcia (c)

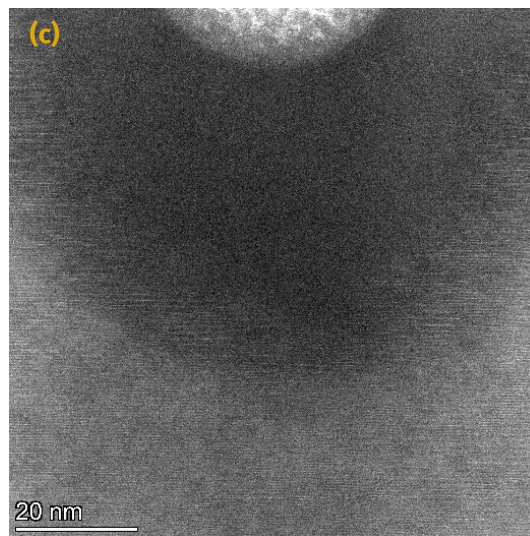
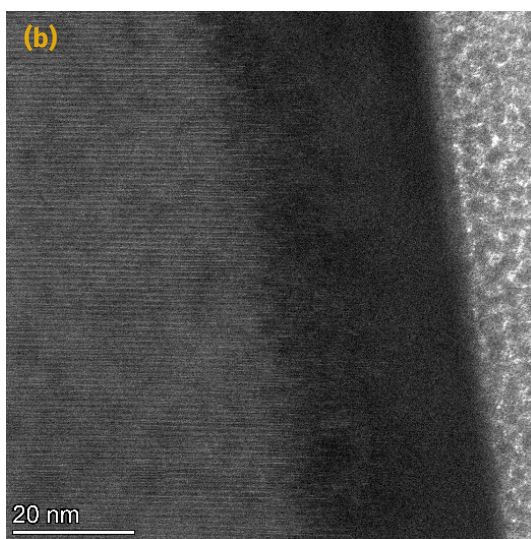
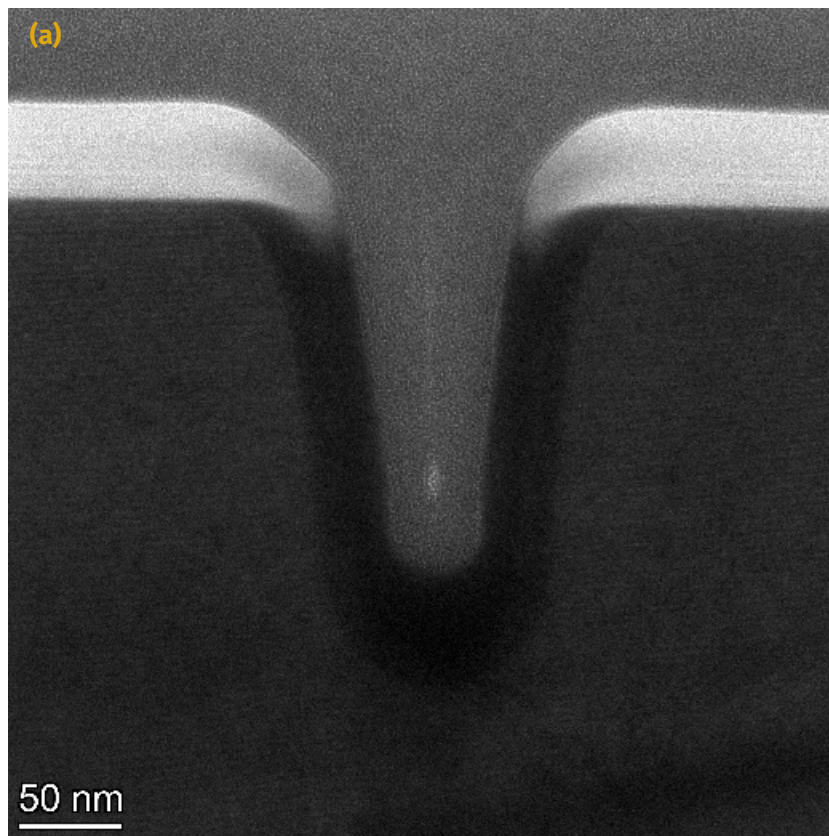
Linia wykonana przy użyciu napięcia przyspieszającego 30 kV oraz prądu wiązki 50 pA charakteryzuje się trójkątnym kształtem o znacznie węższym otwarciu na powierzchni kryształu (wynoszącym 86 nm), niż w przypadku linii wykonanej przy napięciu przyspieszającym 16 kV. Głębokość profilu wyniosła 222 nm stanowiąc porównywalną wartość do linii wyciętej z wykorzystaniem jonów o niższej energii kinetycznej. Zasięg amorfizacji

wyniósł 34 nm na zboczu profilu oraz 50 nm na dnie. Oba te parametry są znacząco większe w porównaniu do tych obserwowanych dla prawie dwukrotnie niższej energii kinetycznej jonów.



Rysunek 59. Obraz TEM profilu cięcia Ga FIB w Bi_2Se_3 wiązką 50 pA, 30 kV (a) oraz zdjęcia HR-TEM zbocza cięcia (b) i dna cięcia (c)

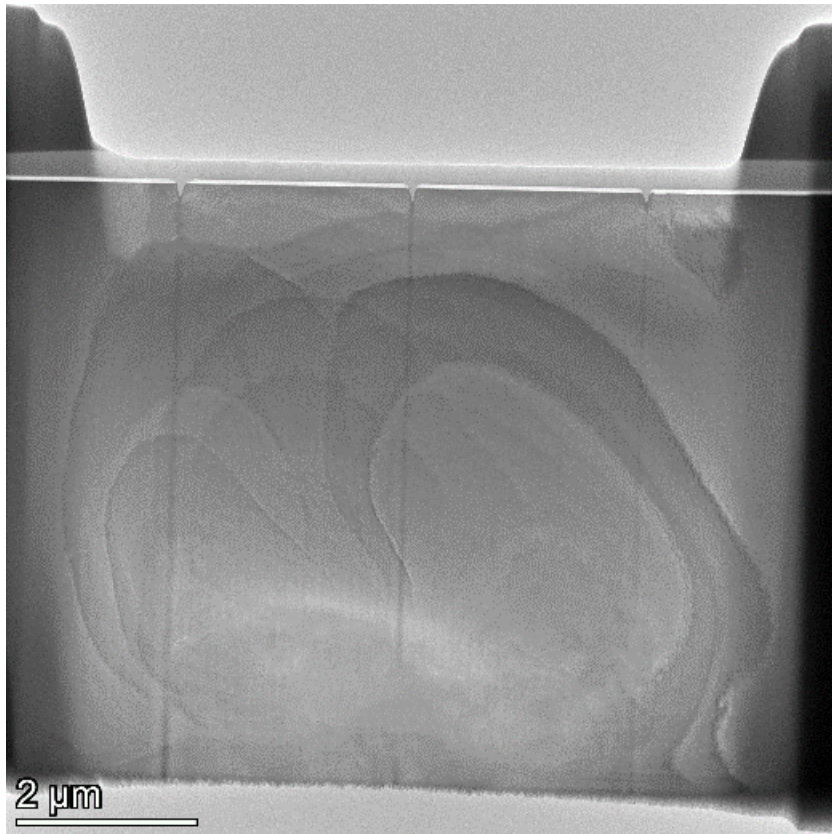
Z kolei linii wycięta przy napięciu przyspieszającym 30 kV oraz prądzie wiązki równym 100 pA jest nieco płytsza w porównaniu do linii wyciętych prądem wiązki równym 50 pA, co może sugerować mniejszą efektywność trawienia związaną w oddziaływaniem jonów z materiałem rozpylanym podczas cięcia. Głębokość profilu wnosi 174 nm przy szerokości otwarcia 86 nm. Zasięg amorfizacji na zboczu wynosi 34 nm, natomiast w obszarze dna wynosi 57 nm. Są to wartości porównywalne do tych uzyskanych dla dwukrotnie niższego prądu wiązki i tego samego napięcia przyspieszającego wiązkę jonów.



Rysunek 60. Obraz TEM profilu cięcia Ga FIB w Bi_2Se_3 wiązką 100 pA, 30 kV (a) oraz zdjęcia HR-TEM z boczna cięcia (b) i dna cięcia (c)

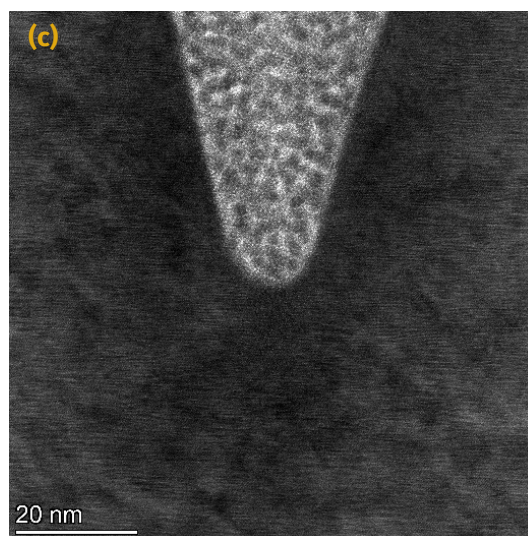
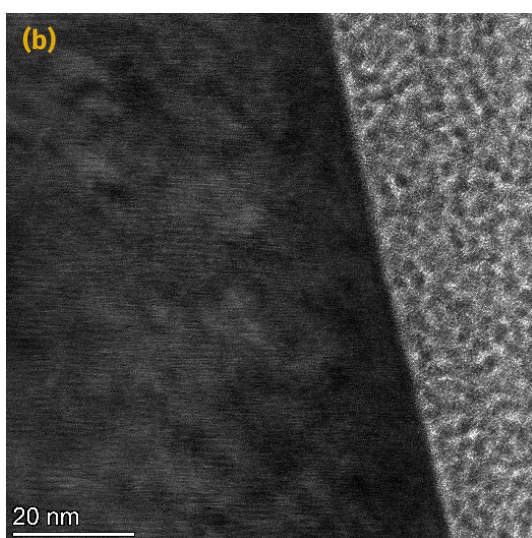
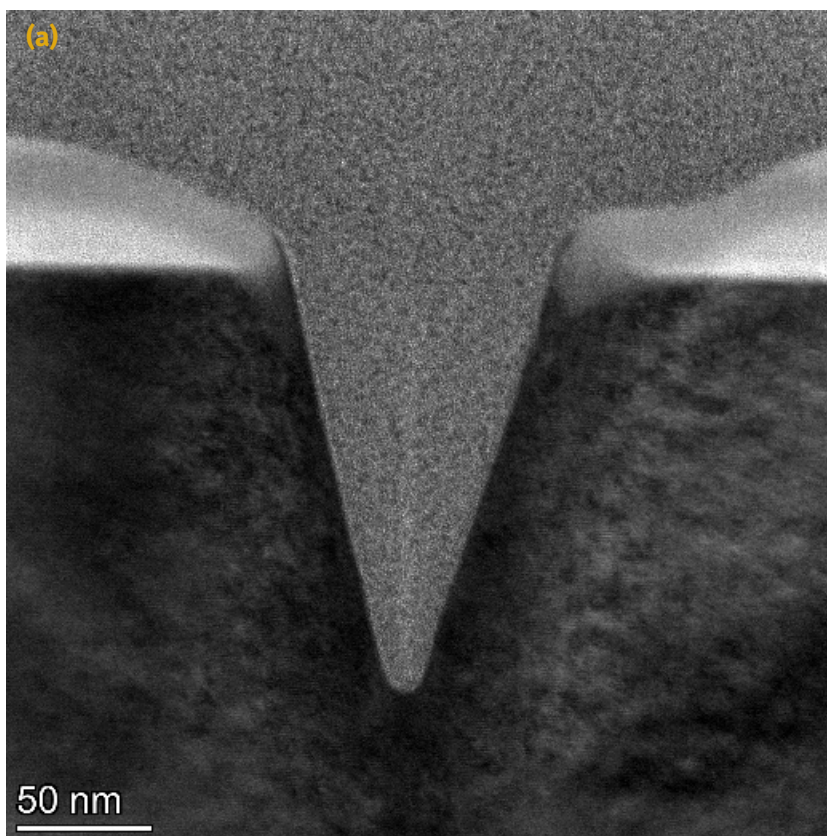
6.2.2. Kryształ Bi_2Te_3

W procesie preparatyki kryształu Bi_2Te_3 wycięto trzy linie dobierając parametry napięcia przyspieszającego i prądu wiązki identyczne jak w przypadku kryształu Bi_2Se_3 . Prace przeprowadzono w mikroskopie Lyra firmy TESCAN.



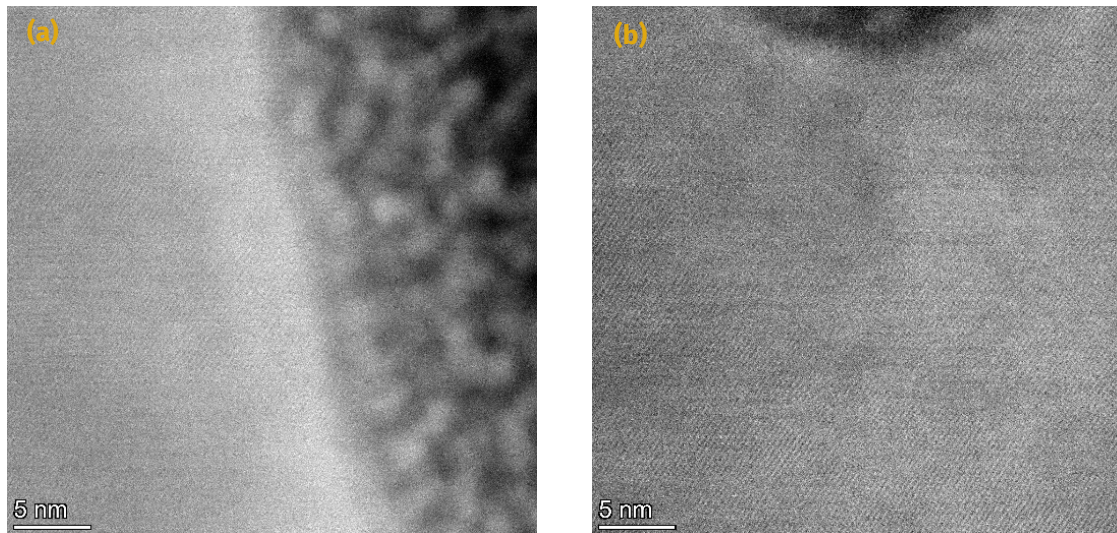
Rysunek 61. Obraz TEM cienkiej folii przedstawiający przekrój poprzeczny trzech linii wyciętych w Bi_2Te_3 z wykorzystaniem Ga^+ FIB o parametrach wiązki jonów, odpowiednio, 50 pA, 16 kV (z lewej); 50 pA, 30 kV (środek); 100 pA, 30 kV (z prawej).=

Linia wycięta z wykorzystaniem jonów przyspieszonych napięciem 16 kV oraz wiązką o prądzie równym 50 pA charakteryzuje się profilem o szerokości otwarcia na powierzchni próbki równej 98 nm oraz głębokości profilu bliskiej 156 nm. W odniesieniu do próbki Bi_2Se_3 nie obserwuje się wyraźnego interfejsu pomiędzy obszarem krystalicznym oraz amorficznym próbki.



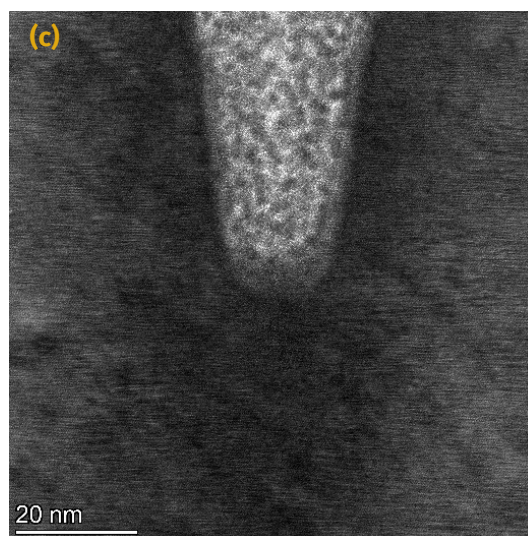
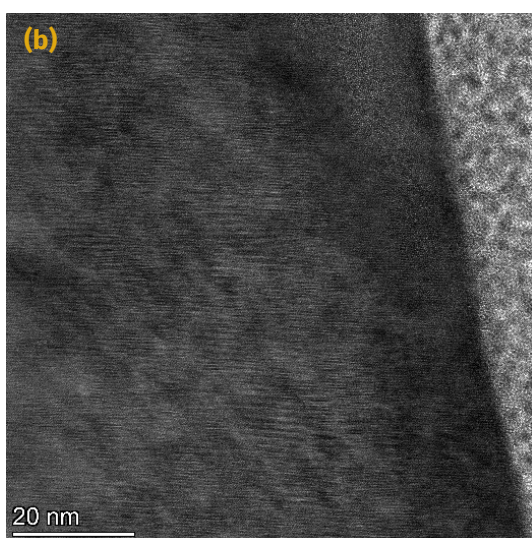
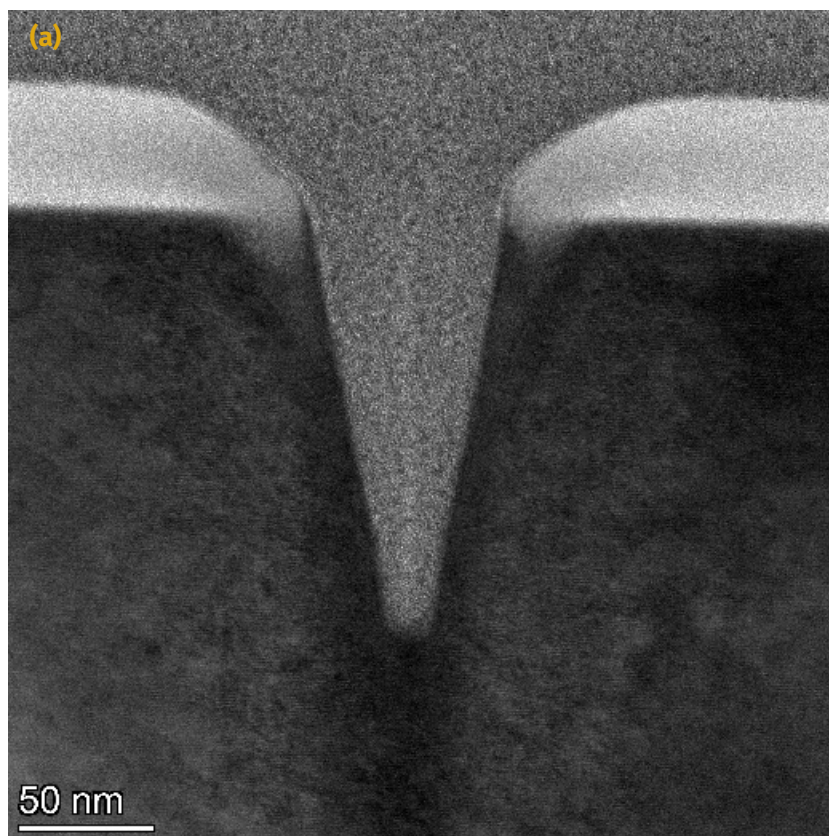
Rysunek 62. Obraz TEM profilu cięcia Ga FIB w Bi_2Te_3 wiązką 50 pA, 16 kV (a) oraz zdjęcia HR-TEM zbocza cięcia (b) i dna cięcia (c)

Zdjęcia wysokorozdzielcze wykonane z wykorzystaniem trybu skaningowego STEM pozwalają na obrazowanie materiału z rozdzielczością atomową. Za ich pomocą nie zaobserwowano wyraźnego obszaru amorfizacji w obszarze zbocza. Ta obserwacja nie wyklucza możliwości występowania amorfizacji wywołanej wiązką jonów Ga w kryształach Bi_2Te_3 , jednak jego zasięg nie jest możliwy do określenia z uwagi na niewyraźną granicę interfejsu pomiędzy kryształem a depozytem Pt. Inny charakter obserwuje się w dnie profilu gdzie w obszarze o zasięgu 10 nm w głąb materiału, obserwuje się polikrystaliczną strukturę materiału.



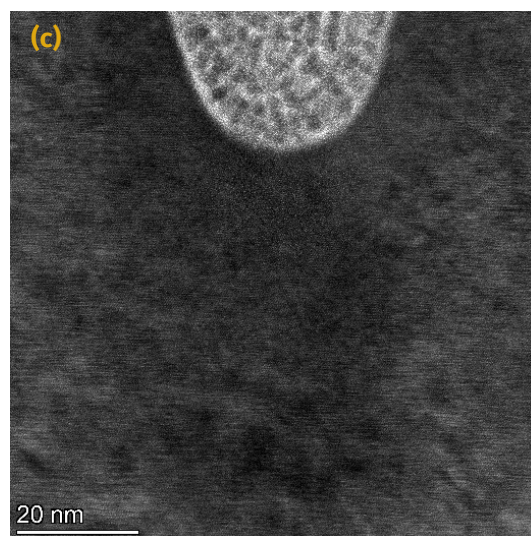
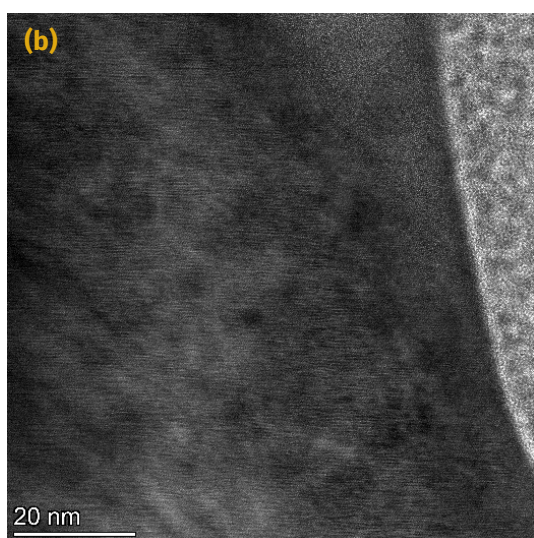
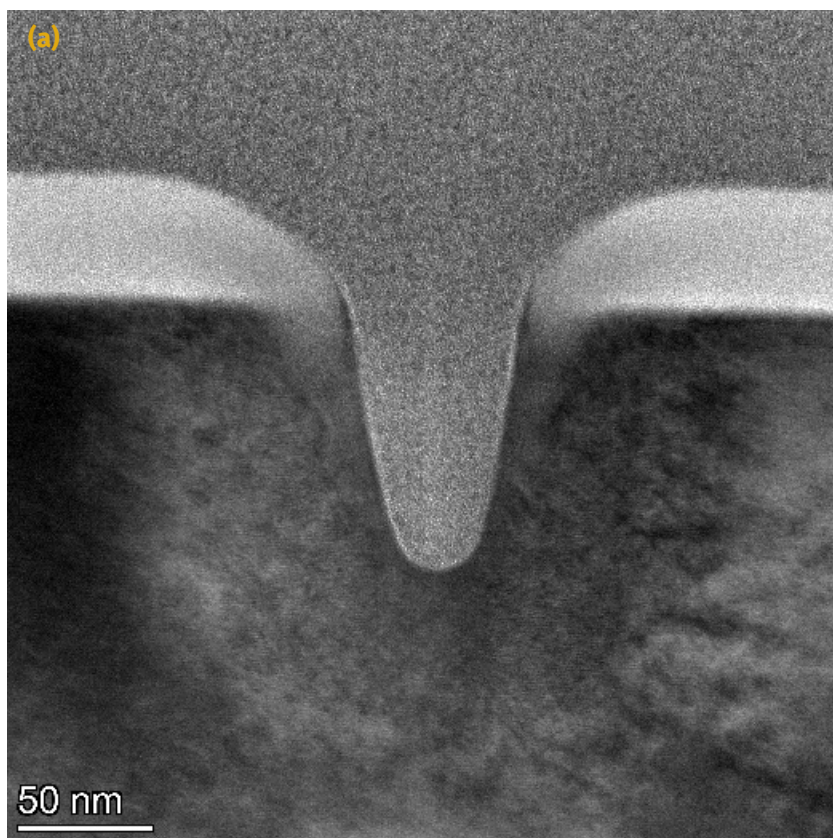
Rysunek 63. Obraz STEM zbocza cięcia (a) oraz dna ciecicia (b) Ga FIB w Bi_2Te_3 wiązką 50 pA, 16 kV

Wykorzystując napięcie przyspieszające równe 30 kV oraz prąd wiązki 50 pA otrzymano profil o głębokości 154 nm i szerokości otwarcia 72 nm. Podobnie jak w przypadku napięcia przyspieszającego 16 kV, nie obserwuje się wyraźnego obszaru amorfizacji kryształu Bi_2Te_3 . Obszar amorfizacji można jednak dostrzec w górnej części profilu, gdzie ocena jego zasięgu nie jest możliwa z uwagi na wpływ węgla zabezpieczającego kryształ przed zniszczeniem. Obszar amorficzny który uwarunkowany jest wyłącznie przez oddziaływanie wiązki jonowej z kryształem Bi_2Te_3 obserwowany jest wyłącznie w dolnej części profilu, zarówno w obszarze zbocza jak również dna o zasięgu nieprzekraczającym 10 nm, co pokazuje RYS. 63.



Rysunek 64. Obraz TEM profilu cięcia Ga FIB w Bi_2Te_3 wiązką 50 pA, 30 kV (a) oraz zdjęcia HR-TEM zbocza cięcia (b) i dna cięcia (c)

Zwiększając prąd wiązki do 100 pA otrzymano nieco płytszy profil o głębokości 98 nm i szerokości otwarcia 64 nm. I w tym przypadku obserwuje się dwa obszary amorfizacji, zarówno w górnej części profilu, niepodlegający dalszej ocenie oraz w obszarze dna. Zasięg amorficznego obszaru w okolicy dna profilu osiąga ok. 15 nm, co jest wartością znacznie mniejszą niż w przypadku profili wykonanych z identycznymi parametrami wiązki jonów w monokryształach Bi_2Se_3 .



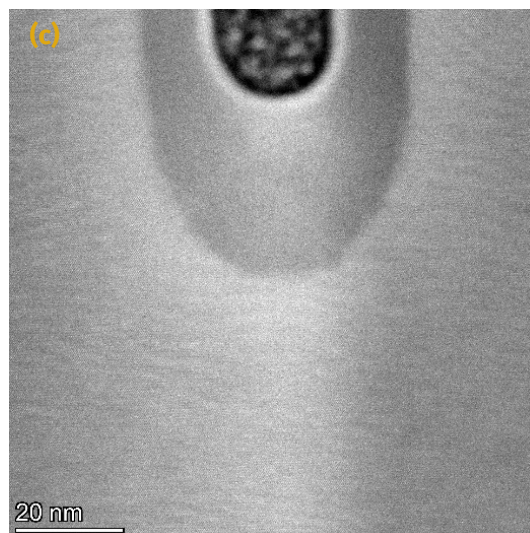
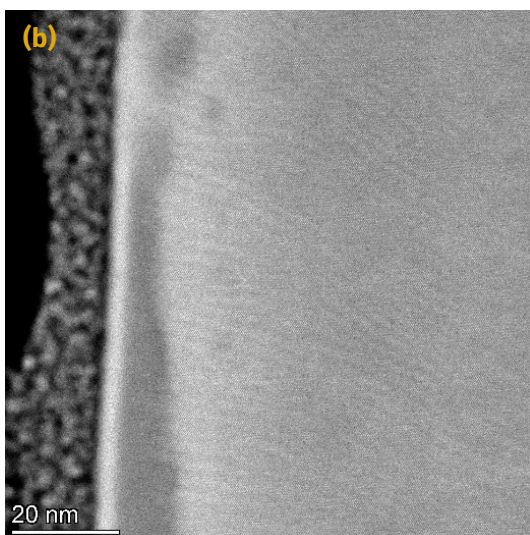
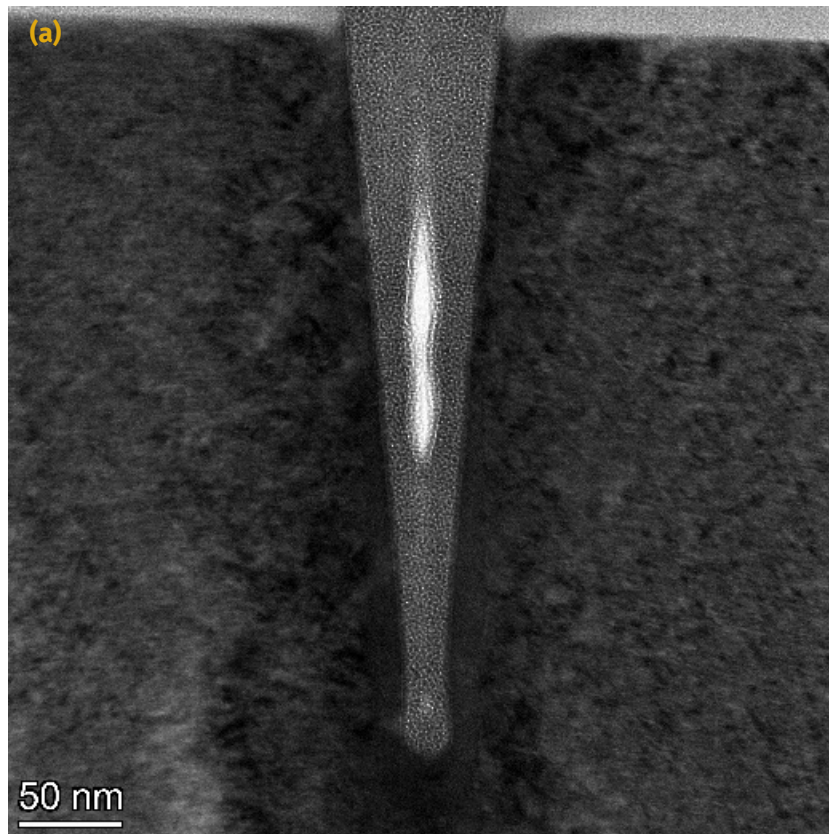
Rysunek 65. Obraz TEM profilu cięcia Ga FIB w Bi_2Te_3 wiązką 100 pA, 30 kV (a) oraz zdjęcia HR-TEM zbocza cięcia (b) i dna cięcia (c)

6.2.3. Metoda paterningu

Strategia skanowania ma kluczowe znaczenie dla większości trawień wykonywanych metodą FIB. Od jej wyboru zależy geometria finalnego profilu. Jest to związane z efektywnym czasem interakcją wiązki jonowej z daną objętością materiału oraz geometrią redepozytu z trawionego materiału. Aby przeanalizować wpływ metod nanoobróbki na profil przekroju linii cięcia, zbadano trzy kształty cięć – linia, wąski prostokąt, szeroki prostokąt.

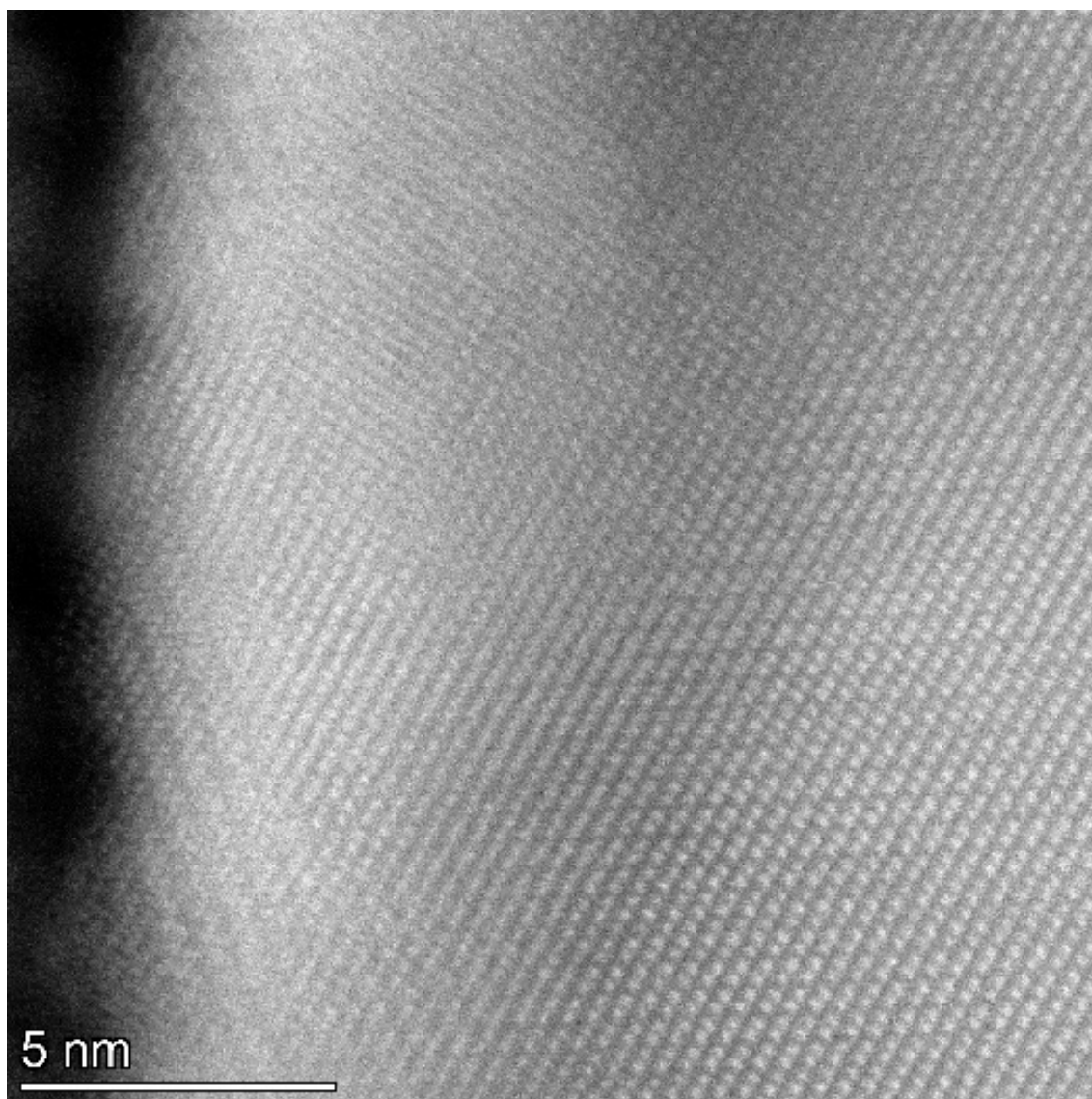
Pierwszym badanym przypadkiem metody nanoobróbki była linia, w której strategia wycinania polega na wielokrotnym skanowaniu tego samego obszaru wzdłuż linii. Jest to eksperyment, który odtwarza rezultaty opisane w rozdziale 6.2.2. Jediną istotną różnicą jest dwukrotnie większa dawka (czas ekspozycji). Pozwala ona wyraźniej zaobserwować zmiany

występujące na zbroczu profilu. W eksperymencie wykorzystano kryształ Bi_2Te_3 , w którym nie zaobserwowano obszaru amorfizacji w środkowym obszarze zbrocza. Rys 66 przedstawia zdjęcie STEM z rozdzielczością atomową przedstawiając zbrocze w obszarze znajdującym się w połowie profilu. W tym obszarze nie obserwuje się amorfizacji, a kolumny atomowe widoczne są niemal do samej krawędzi linii cięcia.



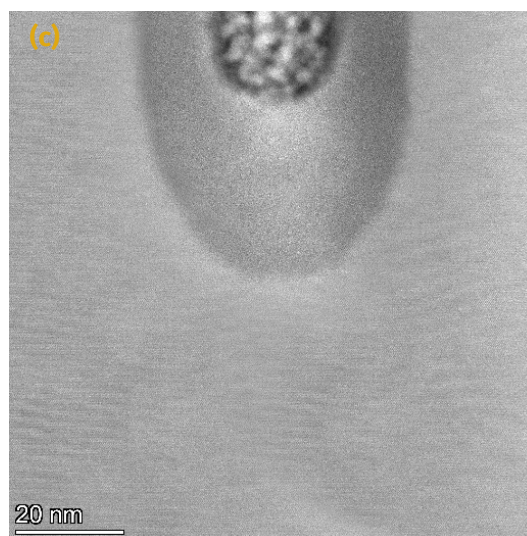
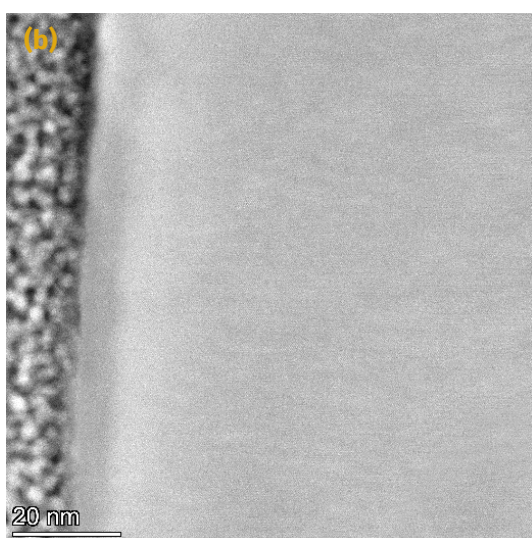
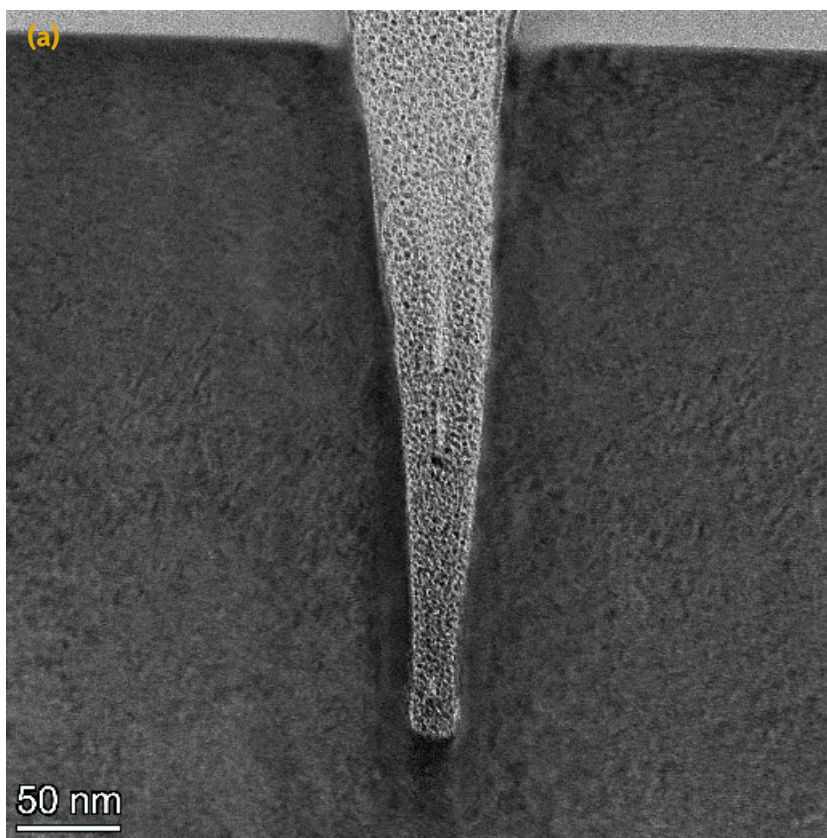
Rysunek 66. Obraz TEM profilu cięcia Ga FIB w Bi_2Te_3 wiązką 100 pA, 30 kV wykorzystując patterning linią (a); Obraz STEM zbrocza cięcia (b) oraz dna (c)

Fragment zbrocza znajdujący się bliżej dna profilu wykazuje amorfizację struktury kryształu, podobnie jak samo dno profilu. Zasięg amorfizacji dna wynosi w tym przypadku 32 nm w kierunku padania jonów.



Rysunek 67. Wysokorozdzielczy obraz STEM zbocza cięcia Ga FIB w Bi₂Te₃ wiązką 100 pA, 30 kV wykorzystując patterning linią

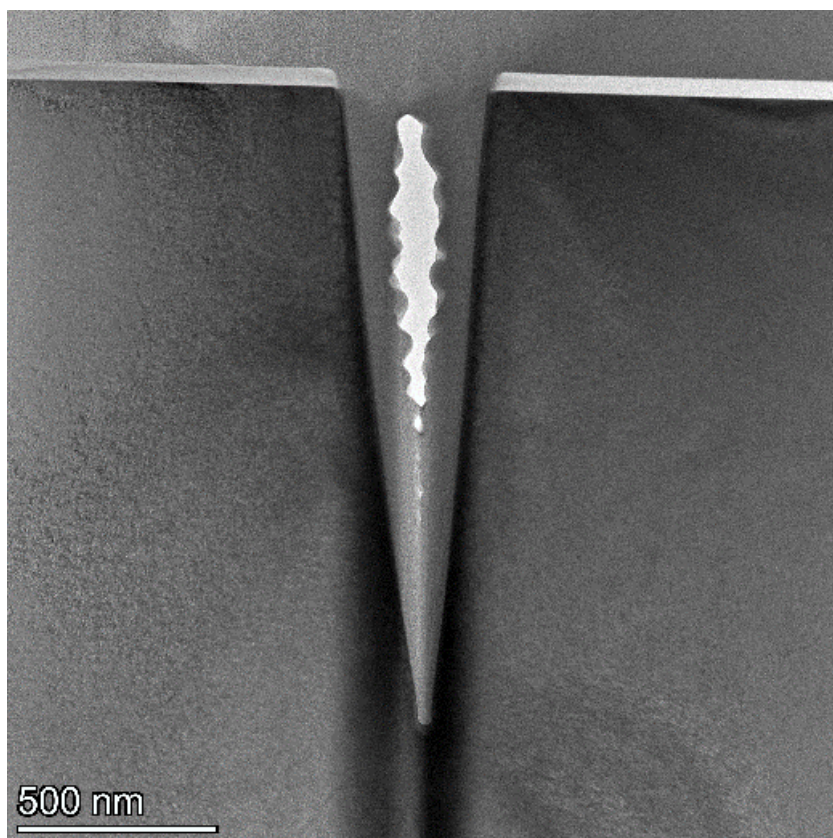
Inną metodą nanoobróbki za pomocą której można wykonać cięcie wiązką jonową jest prostokąt. W pierwszym etapie zastosowano skanowanie typu zygzak, o szerokości 10 nm. W rezultacie otrzymano bardzo zbliżony profil linii cięcia do profilu cięcia wykonanego przy pomocy linii. Niewielka dystorsja kształtu może wynikać z dryfu próbki podczas ciągłego skanowania wiązką jonową, co może nieznacznie zmieniać obszar, w którym przeprowadzane jest trawienie.



Rysunek 68. Obraz TEM profilu cięcia Ga FIB w Bi_2Te_3 wiązką 100 pA, 30 kV wykorzystując patterning prostokątem o szerokości 10 nm (a); Obraz STEM zbocza cięcia (b) oraz dna (c)

Podobnie jak dla linii, również w przypadku nanoobróbki profilem prostokątnym zaobserwowano amorfizację kryształu wyłącznie w dolnej części zbocza oraz w dnie. Zasięg amorficznego obszaru sięga 33 nm w dnie.

Ostatnim eksperymentem było przeprowadzenie linii cięcia wykorzystując prostokąt o znacznie większej szerokości niż profil wiązki. W tym celu zastosowano trawienie prostokątem o szerokości 30 nm. I w tym przypadku profil linii cięcia wygląda analogicznie do przedstawionych wcześniej. Kształt i obszar amorfizacji jest porównywalny do tych, obserwowanych dla nanoobróbki z wykorzystaniem linii i prostokątu o szerokości 10 nm. Jediną różnicą jest głębokość trawienia. Znacznie większa efektywność trawienia a tym samym głębokość profilu, związana jest z szerokością prostokątu, w którym materiał jest rozpylany, co ma istotny wpływ na silną redukcję efektu redepozycji materiału.



Rysunek 69. Obraz TEM profilu cięcia Ga FIB w Bi_2Te_3 wiązką 100 pA, 30 kV, gdzie wykorzystano patterning prostokątem o szerokości 30 nm

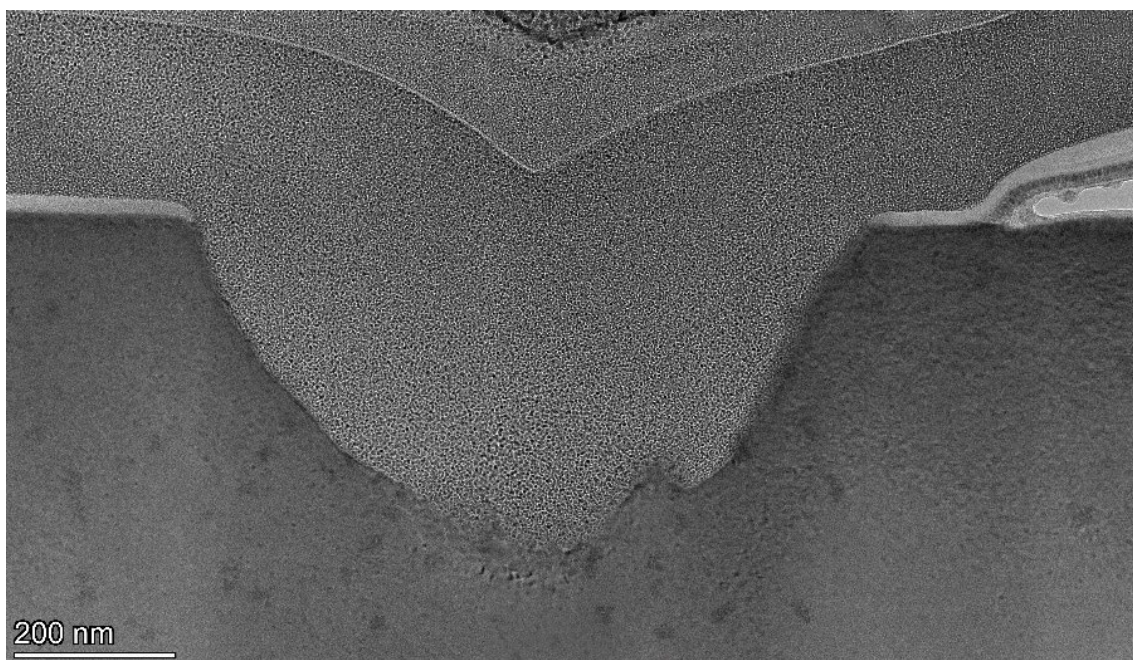
6.3. Zmiany strukturalne indukowane wiązką jonów Xe^+

Badania Burnetta i współautorów [196] oparte na Ga^+ FIB i Xe^+ PFIB w WC-Co, wykazały, że w przypadku obróbki materiału za pomocą Ga^+ FIB przy wysokich prądach faza Co jest podatna na przemianę strukturalną, a WC jest podatna na amorfizację warstw powierzchniowych WC, czego nie zaobserwowano podczas obróbki przy użyciu Xe^+ PFIB przy prądach tak wysokich jak 60 nA przy 30 kV. Przeprowadzono również kilka badań, w których jony Xe^+ zostały wykorzystane do przygotowania sond atomowych. Na przykład Fisher i in. [197] oraz Gault i in. [198] porównali konwencjonalną preparatykę Ga^+ FIB próbki aluminium z preparatyką Xe^+ PFIB, aby zbadać, czy akumulacja Xe występuje na granicach ziaren. W innym badaniu Estivill i in. [199] wykorzystali sondę atomową do zbadania uszkodzeń i rozkładu jonów w Si za pomocą indukcyjnie sprzężonej plazmowej wiązki jonowej Xe. Żadne z badań nie wykazało znacznych ilości zanieczyszczeń Xe w próbkach.

6.3.1. Kryształ Bi_2Se_3

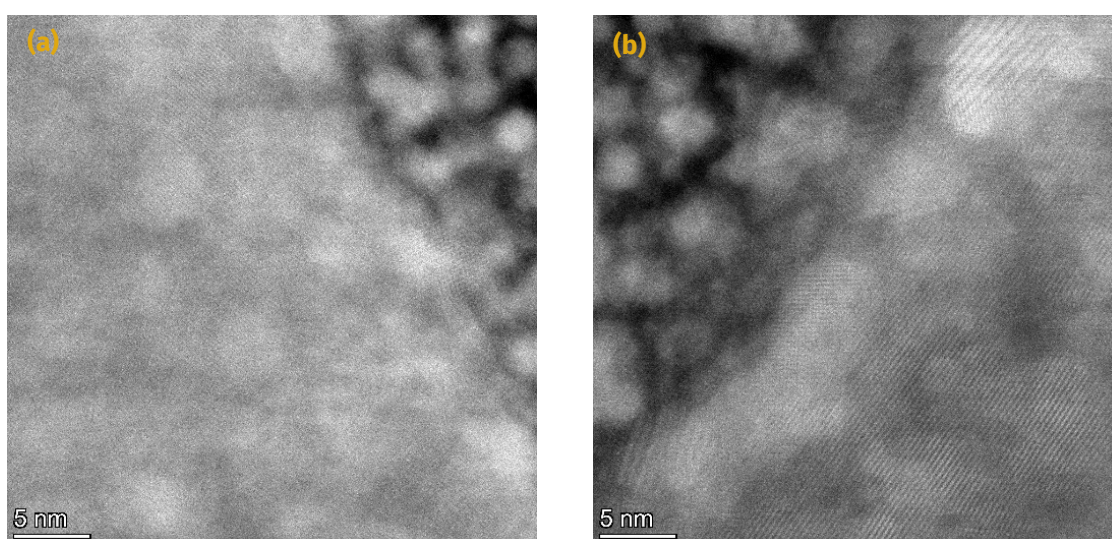
Kryształy chalcogenków bizmutu poddane zostały strukturyzacji jonami Xe z wykorzystaniem plazmowego działu FIB w mikroskopie TESCAN AMBER X. W badaniach wybrano najbardziej kluczowe parametry napięcia przyspieszającego 16 kV i 30 kV oraz stałego prądu wiązki równego 50 pA. Z uwagi na ograniczenia optyki kolumny PFIB dla niższych napięć przyspieszających istotnym problemem jest ogniskowanie wiązki jonów, które ma kluczowy

wpływ na szerokość otwarcia linii cięcia na powierzchni kryształu. Szerokość otwarcia dla 16 kV wyniosła aż 836 nm, podczas gdy głębokość profilu wyniosła 400 nm.



Rysunek 70. Obraz TEM profilu cięcia Xe FIB w Bi_2Se_3 wiązką 50 pA, 16 kV

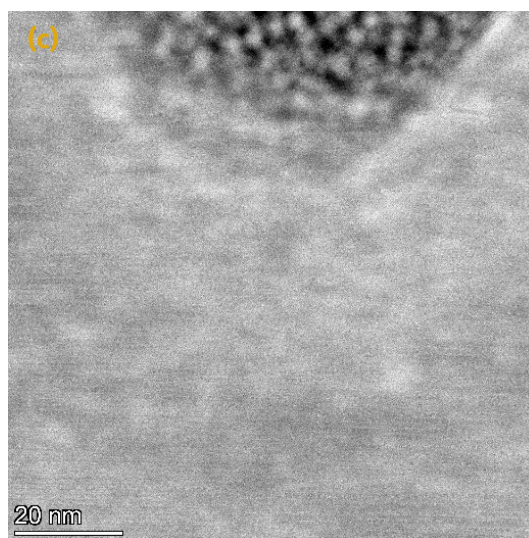
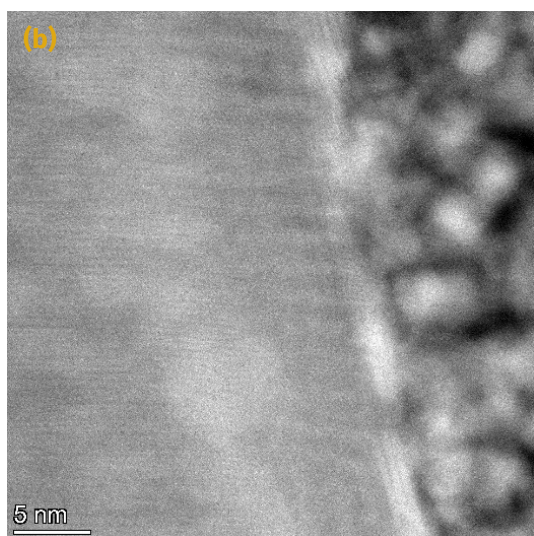
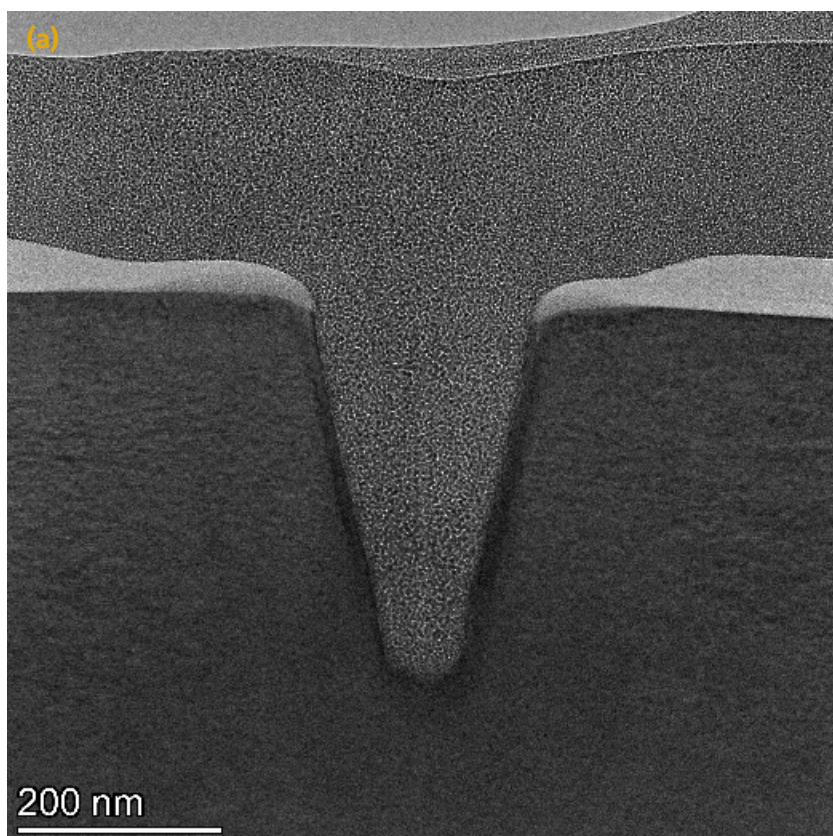
Wysokorozdzielcze zdjęcia STEM pokazały nietypowe rezultaty w odniesieniu do cięcia wiązką jonów Xe^+ . Obszar w okolicy zbocza profilu wykazuje krystaliczną strukturę badanego materiału. Podobne zachowanie zaobserwowano w obszarze dna, gdzie obserwuje się występowanie nielicznych miejsc z ziarnami Bi_2Se_3 o innej orientacji. Można zatem założyć, że napięcie przyspieszające równe 16 kV nie wprowadza znacznych zmian w strukturze trawionego kryształu, w szczególności nie zaobserwowano obszarów zamorfizowanych.



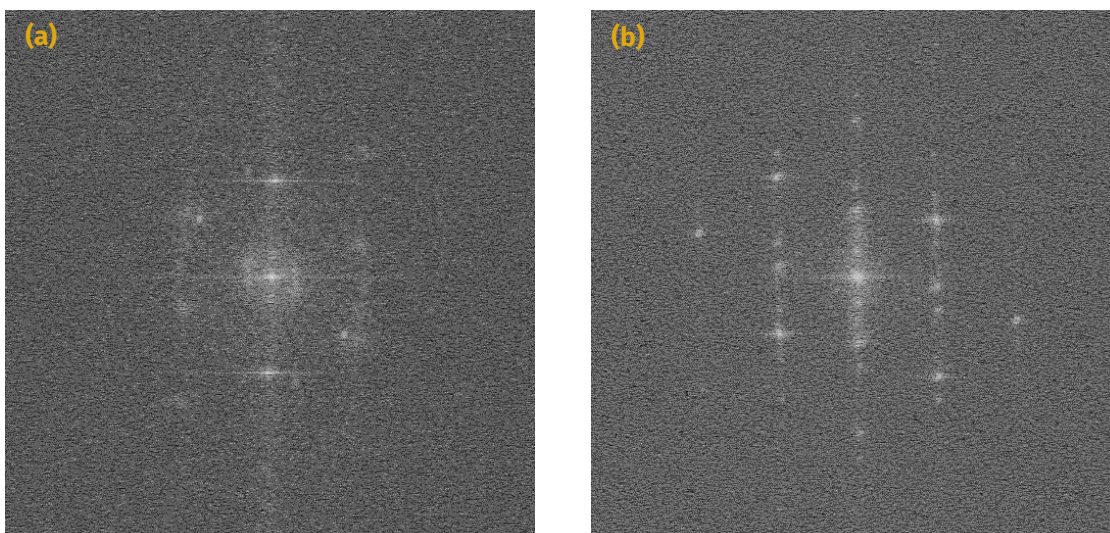
Rysunek 71. Obraz STEM zbocza (a) oraz dna (b) cięcia Xe FIB w Bi_2Se_3 wiązką 50 pA, 16 kV

Dokładniejszej analizie poddano linię cięcia wykorzystując napięcie przyspieszające równe 30 kV oraz prąd wiązki 50 pA. Profil linii pokazuje analogiczny kształt jak w przypadku Ga FIB. Szerokość otwarcia profilu wynosi 220 nm, podczas gdy głębokość wynosi 360 nm. Zdjęcia

wysokorozdzielcze przedstawiają dwa charakterystyczne obszary w okolicy zbocza profilu. Obszar, w którym nie obserwuje się zmian w strukturze krystalicznej kryształu Bi_2Se_3 oraz obszar o zasięgu 7 nm w głąb zbocza charakteryzujący się zmienioną strukturą krystaliczną. Analiza obrazu wykorzystująca szybką transformatę Fouriera wykazała, że w obszarze zmian strukturalnych na zboczu obserwuje się krystaliczną strukturę Bi_2Se_3 o zmienionej orientacji w odniesieniu do materiału bazowego. Analizując obszar w okolicy dna profilu, obserwuje się analogiczną zmianę orientacji kryształu, ale o mniejszym zasięgu, bliskim 5 nm. Jest to tendencja odwrotna niż w przypadku nanoobróbki z wykorzystaniem jonów Ga^+ , w której zmiany strukturalne na dnie krateru były znacznie większe niż na zboczu.



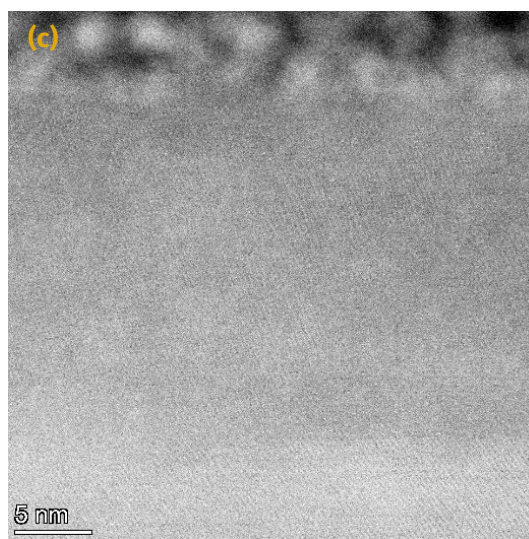
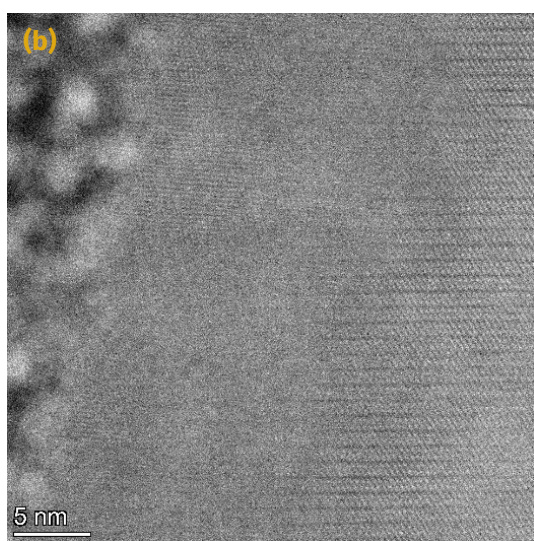
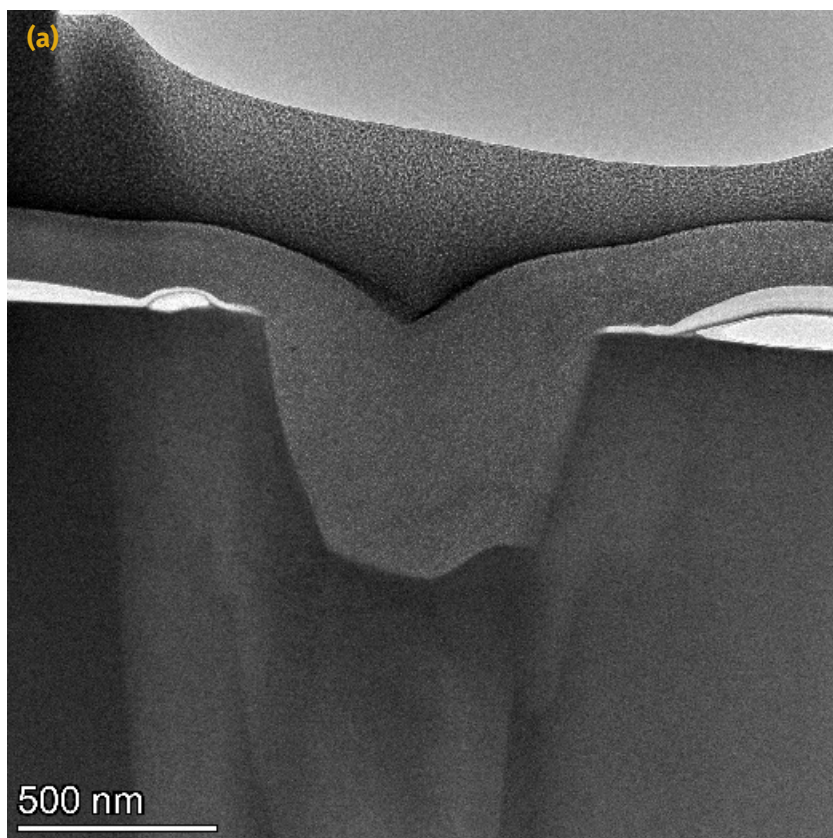
Rysunek 72. Obraz TEM profilu cięcia Xe FIB w Bi_2Se_3 wiązką 50 pA, 30 kV oraz zdjęcia HR-STEM zbocza cięcia (b) i dna cięcia (c)



Rysunek 73. Szybka transformata Fouriera zmienionego obszaru pod wpływem wiązki jonów Xe (a) oraz obszaru reprezentującego objętość materiału Bi_2Se_3

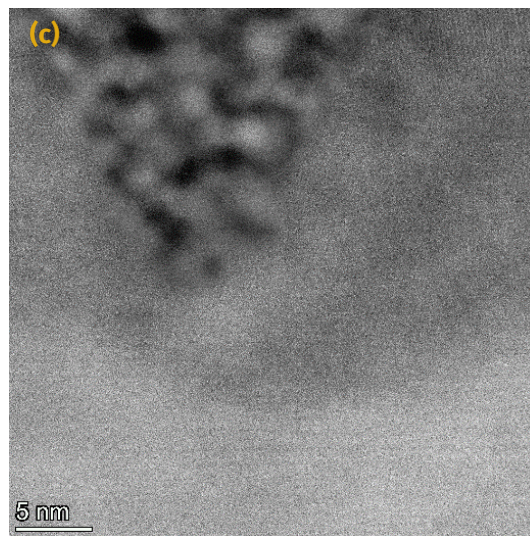
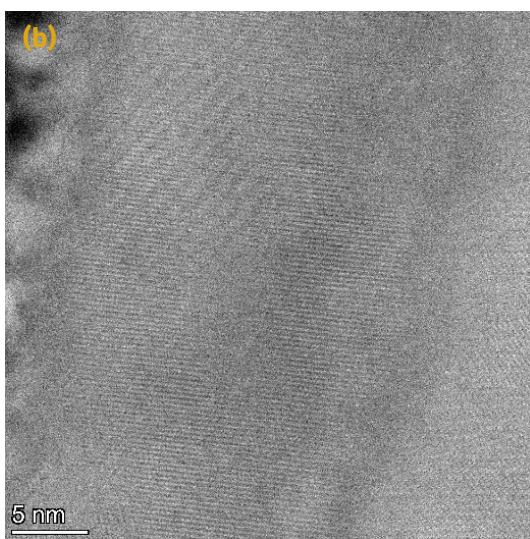
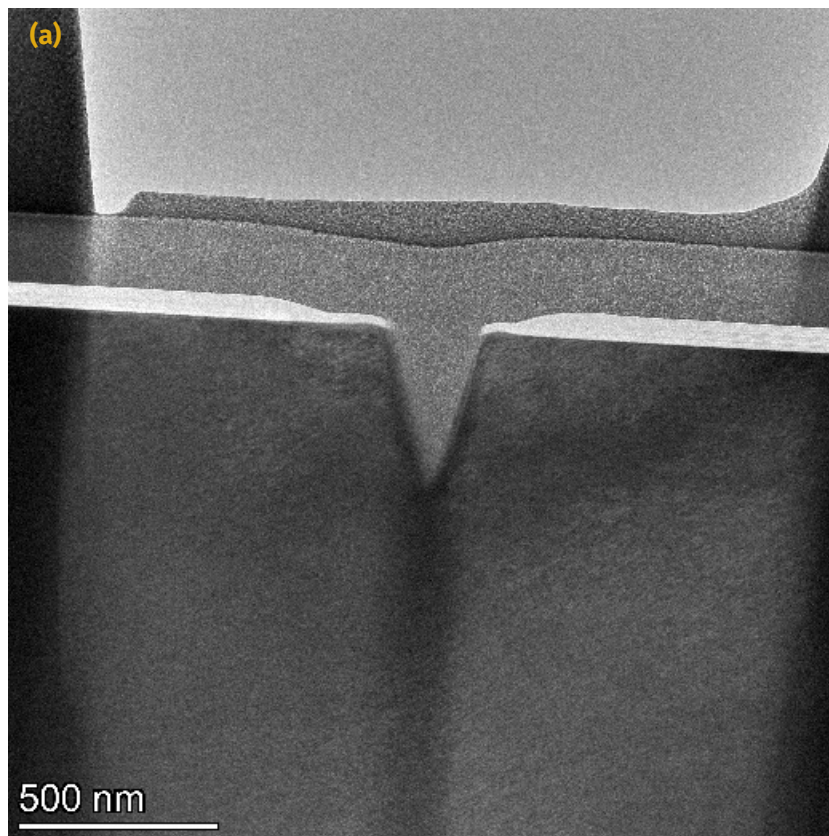
6.3.2. Kryształ Bi_2Te_3

Procesy trawienia z wykorzystaniem zogniskowanych jonów Xe^+ przeprowadzone dla kryształu Bi_2Te_3 wykazują podobny kształt profilu do uzyskanego dla próbki Bi_2Se_3 . Dla napięcia przyspieszającego 16 kV i prądu wiązki 50 pA obserwuje się szerokie otwarcie profilu wynoszące aż 855 nm, podczas gdy głębokość wynosi 636 nm. Wysokorozdzielcze zdjęcia STEM pokazują krystaliczną strukturę zbocza wraz z krystalicznym obszarem zniszczeń o zasięgu 10 nm w głąb profilu. Podobny charakter obserwuje się w obszarze dna profilu, gdzie zasięg zmian sięga 22 nm. Zniszczenia te mają jednak inny charakter niż w przypadku wiązki Ga^+ FIB, zachowując krystaliczną formę materiału indukując zmiany orientacji krystalograficznej.



Rysunek 74. Obraz TEM profilu cięcia Xe FIB w Bi_2Te_3 wiązką 50 pA, 16 kV oraz zdjęcia HR-STEM z boczna cięcia (b) i dna cięcia (c)

Wyniki obrazowania przeprowadzone dla napięcia przyspieszającego równego 30 kV, wykazują analogiczną zależność jak dla kryształu Bi_2Se_3 . Obserwuje się wąski, trójkątny profil o szerokości otwarcia 226 nm i głębokości 390 nm. Zarówno zbocze jak i dno profilu wykazują krystaliczny charakter wraz z obszarem zniszczeń o zasięgu odpowiednio 24 nm oraz 12 nm.



Rysunek 75. Obraz TEM profilu cięcia Xe FIB w Bi_2Te_3 wiązką 50 pA, 30 kV oraz zdjęcia HR-STEM zbocza cięcia (b) i dna cięcia (c)

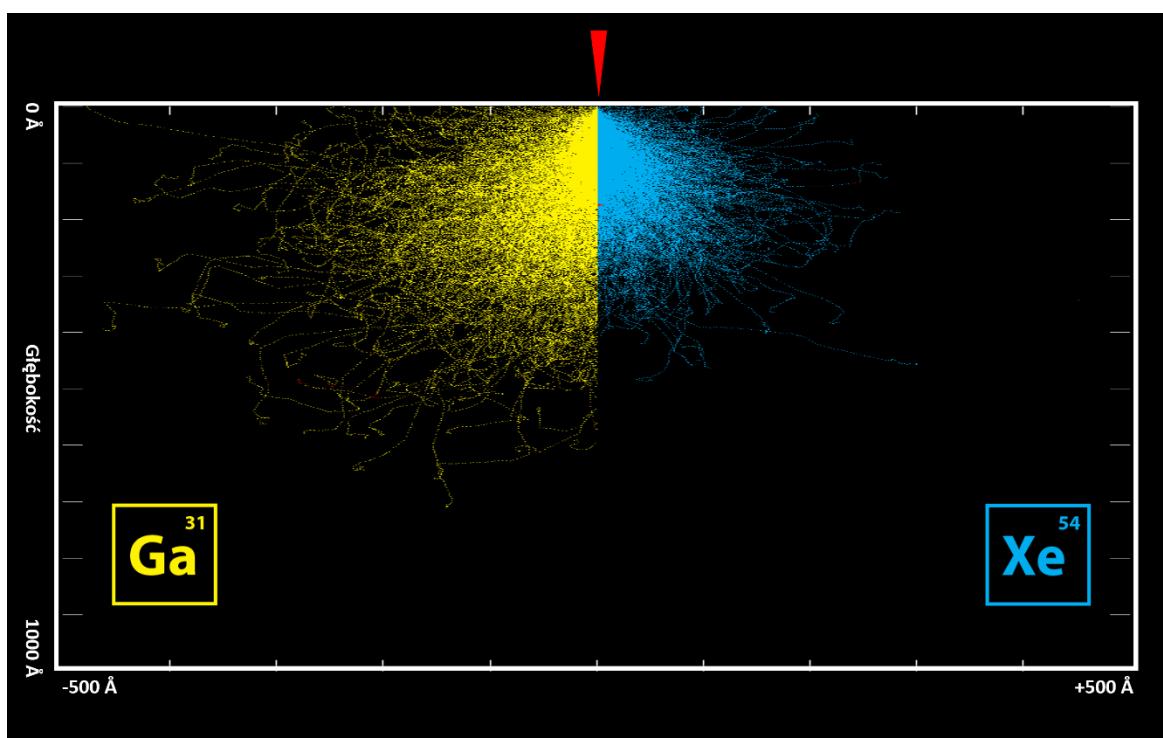
6.4. Symulacje Monte Carlo

Wyniki eksperymentalne pozwalają na zaobserwowanie zmian struktury krystalicznej oraz chemicznej badanych materiałów pod wpływem nanostrukturyzacji wiązką FIB. Jednak niekiedy trudno jest przewidzieć ich zasięg w odniesieniu do różnych materiałów, jak również różnych parametrów pracy działa jonowego. Implementacja modeli teoretycznych pozwala na oszacowanie wpływu wiązki jonowej na badany materiał. W przypadku symulacji, oddziaływanie jon - ciało stałe modelowane jest przez sekwencję chwilowych zderzeń binarnych ze średnimi drogami swobodnymi zależnymi od przekazu energii w procesach rozpraszania nieelastycznych. Jednym z najczęściej wykorzystywanych w tym celu podejść są symulacje typu Monte Carlo zaimplementowane w pakiecie SRIM [200]. Pakiet ten umożliwia

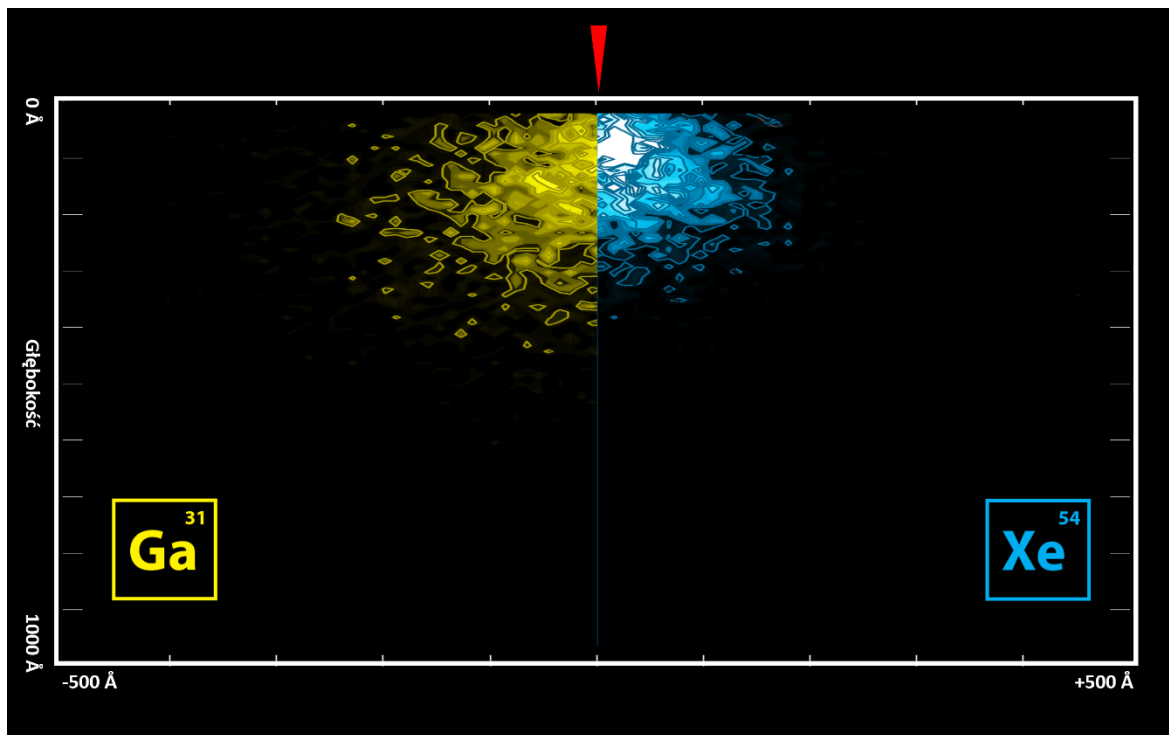
obliczanie wydajności rozpylania i rozpraszania wstecznego. Niestety jego istotnym ograniczeniem w przypadku procesu FIB jest nieuwzględnienie zmian składu chemicznego oraz struktury krystalicznej bombardowanego materiału, które wynikają z implantacji jonów i mieszania faz. Są to procesy dość powszechne, szczególnie w przypadku procesów nanofabrykacji, w których materiał jest wystawiony na działanie jonów galu. Ga⁺ FIB jest procesem, w którym domieszkowanie i dyfuzja Ga na powierzchni próbki jest nieunikniona podczas trawienia. Zakłada się natomiast, że efekty te mają znikome znaczenie w przypadku stosowania jonów ksenonu w nanofabrykacji Xe⁺ FIB, ponieważ Xe jest gazem obojętnym.

W ciągu ostatnich 15 lat opracowano plazmowe działa FIB (PFIB) wykorzystujące jony Xe⁺ do trawienia i osadzania wiązką jonów. PFIB oferują znacznie efektywniejsze usuwanie materiału, ponieważ Xe ma wyższą szybkość rozpylania niż Ga. Ponadto dział jonów Xe⁺ może pracować przy wyższym maksymalnym prądzie, ponieważ decydującym czynnikiem ograniczającym szybkość trawienia jest sama konstrukcja kolumny, a nie źródło jonów [201, 202]. Kolejną zaletą stosowania jonów Xe⁺ jest to, że powodują mniejsze uszkodzenia struktury materiału, ponieważ mają mniejszą głębokość penetracji i zasięg [203].

Symulacje Monte Carlo, przedstawione poniżej, pozwalają na bezpośrednie porównanie zasięgu interakcji wiązki jonów Ga⁺ oraz Xe⁺, śledząc trajektorię rozproszeń (RYSUNEK 76). Dodatkowo oprogramowanie SRIM pozwala na wizualizację rozkładu jonów w objętości materiału (RYSUNEK 77). Wyniki sugerują znacznie mniejszy zasięg oddziaływań jonów Xe w porównaniu do jonów Ga. Oznacza to, że cięte materiały powinny wykazywać znacznie mniej zniszczeń, pozwalając na lepszą kontrolę właściwości fizycznych struktury.



Rysunek 76. Porównanie trajektorii jonów Ga i Xe o energii 30 keV w objętości krysztalu Bi₂Te₃; Całkowita liczba jonów w trakcie symulacji była równa 6000



Rysunek 77. Porównanie rozkładu jonów Ga i Xe o energii 30 keV znajdujących się w objętości kryształu Bi_2Te_3 ; Całkowita liczba jonów w trakcie symulacji była równa 6000

6.5. Dobór parametrów cięcia

Podobnie jak symulacje Monte Carlo, badania eksperymentalne przeprowadzone na podstawie obserwacji przekrojów metodą TEM sugerują przewagę wykorzystania jonów Xe^+ nad jonami Ga^+ . Zasięg zmian które wprowadzono w strukturze krystalicznej chalcogenków bizmutu za pomocą jonów Xe^+ wynosił od 5 nm do 24 nm podczas gdy zasięg zmian wynosił od 10 nm do 57 nm dla jonów Ga^+ . Odmienne jest również charakter zmian strukturalnych jakie wprowadza obróbka za pomocą różnych jonów. W przypadku jonów Xe^+ obserwujemy się jedynie zmianę orientacji krystalograficznej zachowując przy tym parametry sieci, podczas gdy ciecie wiązką jonów Ga^+ niszczy materiał tworząc amorficzną strukturę.

Niemniej jednak można wyróżnić kluczowe parametry takie jak napięcie przyspieszające i prąd wiązki, których zoptymalizacja może w istotny sposób minimalizować zasięg zniszczeń w procesie strukturyzacji podczas wytwarzania nanourządzeń. W przypadku jonów Ga^+ w kryształach Bi_2Se_3 najmniejszy zasięg amorfizacji obserwuje się dla wiązki 16 kV oraz 50 pA, niemniej jednak najlepszą rozdzielczość, tworząc profil o najmniejszej szerokości otwarcia obserwuje się dla 30 kV i 50 pA. Zwiększenie napięcia przyspieszającego może być pomocne gdy konieczne jest wykonanie precyzyjnych cięć. Zwiększa jednak zasięg zniszczeń. Dla kryształu Bi_2Te_3 najlepsze rezultaty otrzymano dla napięcia przyspieszającego równego 30 kV gdzie zachowuje się zarówno niski zasięg zniszczeń jak również optymalną rozdzielczość.

Innym parametrem, na który należy zwrócić uwagę, jest sposób w jaki wytwarza się linię cięcia, na co znaczący wpływ ma strategia skanowania. Linię cięcia można bowiem wykonać stosując patern którym jest linia lub patern którym jest prostokąt. Jeżeli założymy że rozdzielczość wiązki jonowej wynosi 10 nm, możemy założyć że otrzymamy analogiczny rezultat wykorzystując prostokąt o szerokości 10 nm. W przeprowadzonych badaniach oba profile wyglądały analogicznie wprowadzając taki sam rodzaj zniszczeń w kryształach Bi_2Te_3 . Jest to zatem kluczowa informacja, która pozwala zaoszczędzić wiele czasu podczas projektowania paternu, pozostawiając

użytkownikowi swobodę wyboru i przyspieszając proces poprzez optymalizowanie strategii zkanowania wyłącznie pod kątem geometrii docelowej struktury.

W odniesieniu do strukturyzacji wiązką Xe+ kluczowe znaczenia ma napięcie przyspieszające. Korzystając z napięcia przyspieszającego równego 16 kV, znacząco traci się rozdzielczość, tworząc bardzo szeroki profil. Pozostaje mieć nadzieję, że dostępne obecnie technologie wykorzystujące jony Xe+ jako nowatorskie rozwiązanie mogą zostać w przyszłości jeszcze lepiej dopracowane osiągając lepszą rozdzielczość dla niskich napięć przyspieszających. Niemniej jednak skupiając się na wysokich napięciach przyspieszających, w obu przypadkach obserwuje się analogiczny stosunek szerokości profilu do jego głębokości. Jednak dla jonów Xe+ szerokość otwarcia profilu jest ponad dwukrotnie większa, a profil dwukrotnie głębszy. Oznacza to znacznie większą efektywność trawienia z wykorzystaniem cięższych jonów Xe+ w porównaniu do Ga+.

7

Teoria Funkcjonału Gęstości

Techniki bezpośredniej strukturyzacji, taka jak cięcie skupioną wiązką jonów (FIB), oferują wysoką rozdzielczość i elastyczność w tworzeniu wzorów na powierzchni szerokiej gamy materiałów. Dużą zaletą jest również rozdzielczość oferowana przez Ga⁺ FIB osiągającą wartości rzędu nanometrów. Systemy FIB oparte na źródłach jonów plazmy o wysokiej jasności zapewniają nieco niższą rozdzielczość jednak więcej niż rząd wielkości większą prędkość trawienia wykorzystując jony gazu szlachetnego (np. Xe) w porównaniu z konwencjonalną kolumną FIB pracującą w dziale Ga⁺. Mimo wielu korzyści i możliwości wyboru pomiędzy precyzją a szybkością wytwarzania materiałów, należy mieć na uwadze również inne efekty takie jak implantacja i adsorpcja atomów wiązki pierwotnej na podłożu. Ma to kluczowe znaczenie mogące zmienić właściwości fizyczne wytwarzanych urządzeń. Prawdopodobieństwo implantacji i adsorpcji różnych jonów stosowanych w technice FIB oraz ich wpływ na właściwości elektronowe materiałów można modelować teoretycznie wykorzystując formalizm funkcyjonału gęstości.

Przełomowe osiągnięcia mechaniki kwantowej w pierwszej połowie XX wieku dostarczyły odpowiedzi na wiele nierozstrzygniętych pytań dotyczących natury i właściwości atomu, które nurtowały filozofów i naukowców od czasów starożytnych. Teorie kwantowe pozwoliły na wyjaśnienie ilościowe atomowych widm spektroskopowych, zrozumienie podstaw tworzenia wiązań atomowych i cząstek dwuatomowych. Jednak zastosowanie tych zasad do bardziej skomplikowanych układów, takich jak większe cząsteczki i materiały w stanie stałym, okazało się trudniejsze; aby opisać tylko cząsteczkę wody, mamy do czynienia z dziesięcioma elektronami i trzema jądrami atomowymi. Znalezienie rozwiązań równania Schrödingera dla takiej cząsteczki nie jest możliwe analitycznie i wymaga żmudnych obliczeń macierzowych.

Sukces i zastosowanie teorii funkcjonału gęstości (DFT) tkwi w kilku bardzo sprytnych realizacjach, zapoczątkowanych w połowie lat 60-tych XX wieku przez Waltera Kohna, Pierre'a Hohenberga i Lu Jiu Shama. Nie skupiając się na pojedynczych elektronach, ale zamiast tego wykorzystując gęstość elektronową jako podstawową zmienną do rozwiązania równania Schrödingera, a ponadto przeformułując problem wielu ciał jako równoważny z problem pojedynczej cząstki, opracowali teorię funkcjonału gęstości (DFT, *ang. Density Functional Theory*).

W ciągu następnych dziesięcioleci wielu badaczy rozwijało tę metodologię, aż zmieniło ją w praktyczne narzędzie. Dzięki zastosowaniu komputerów dużej mocy obliczeniowej, DFT stała się nieodzownym narzędziem w fizyce, chemii, inżynierii materiałowej i wielu innych dziedzinach. Dodanie spinowego stopnia swobody umożliwiło opisanie również układów magnetycznych. DFT, jako jedna z niewielu metod obliczeniowych, pozwala również na opisanie efektów relatywistycznych, a nawet nadprzewodnictwa.

Metoda DFT może być zastosowana do zasadniczo każdego pierwiastka w układzie okresowym w dowolnym układzie atomowym, bez potrzeby wyznaczania eksperymentalnych parametrów wejściowych. Dlatego ma ona silną moc predykcyjną, nawet dla zupełnie nowych cząsteczek lub materiałów. W ten sposób symulacje atomistyczne mogą skrócić czas i koszty opracowania nowych związków poprzez selekcję obiecujących kandydatów jeszcze przed wejściem do laboratorium. Korzystając z komputerów o wysokiej wydajności (HPC, *ang. High Performance Computers*), jedna osoba może równolegle modelować setki, a nawet tysiące materiałów, co znacznie przewyższa liczbę eksperymentów, które można przeprowadzić w tym samym czasie. Dodatkowo, obliczenia DFT mogą służyć do zrozumienia, jak zachowują się i działają materiały pod wpływem zewnętrznych bodźców, a zatem umożliwiają modelowanie zachowania urządzeń w różnych warunkach. Metoda DFT jest też często przydatna do zrozumienia danych eksperymentalnych badań fizyko-chemicznych. Wyniki eksperymentów można skorelować z wynikami symulacji, aby wyciągnąć wnioski na temat wpływu struktury atomowej i elektronowej na pochodzenie efektów makroskopowych obserwowanych w materiale lub urządzeniu, których nie można wytłumaczyć modelami makroskopowymi. W wielu przypadkach takie działanie jest kluczowe, aby wykorzystać badany efekt lub materiał w praktyce, na przykład zmniejszyć wymiary urządzenia lub zoptymalizować wybór materiałów niezbędnych do jego budowy i efektywnego działania.

Dzięki swoim zdolnościom przewidywania i atomistycznej kwantowo-mechanicznej naturze, DFT jest obecnie kluczowym narzędziem do wyznaczania ścieżek technologicznych, do badania nowych materiałów i egzotycznych zjawisk fizycznych, na wiele lat przed wyprodukowaniem pierwszego urządzenia testowego lub nawet przed pełnym scharakteryzowaniem nowego materiału doświadczalnie.

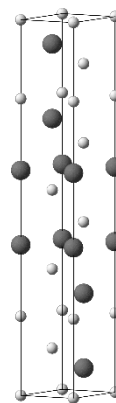
7.1. Macierzyste kryształy chalcogenków bizmutu

Część teoretyczną realizowanych badań przeprowadzono za pomocą obliczeń ab initio w oparciu o DFT zaimplementowaną w Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [204, 205, 206, 207].

Oddziaływanie elektron-jon zostało opisane metodą PAW [208, 209], gdzie początkowa konfiguracja elektronów walencyjnych dla Bi, Se i Te wynosiła odpowiednio $6s^26p^3$, $4s^24p^4$ i $5s^25p^4$. W celu uwzględnienia korelacji elektronowych zastosowano uogólnione przybliżenie gradientu (GGA) w sformułowaniu Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [210]. Do poprawnych obliczeń sił van der Waals'a zastosowano poprawkę DFT-D3 [211] z tłumieniem Becke-Jonsona [212].

7.1.1. Objętość

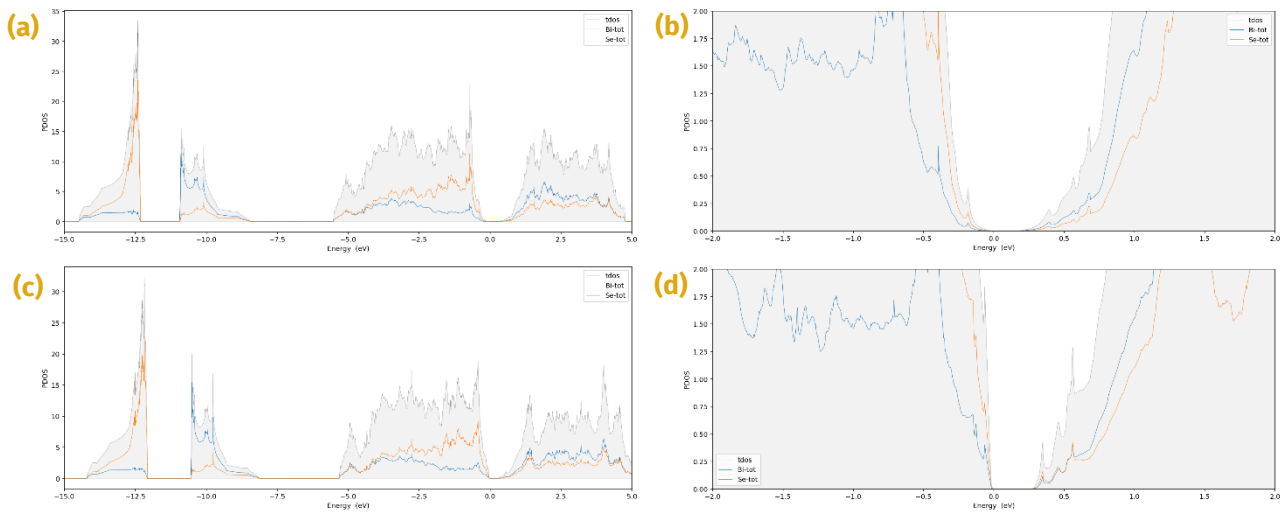
Na podstawie opublikowanych danych eksperymentalnych wartości stałych sieci a , c wynoszą odpowiednio 4.143 Å, 28.636 Å dla Bi_2Se_3 oraz 4.386 Å, 30.497 Å dla Bi_2Te_3 . Szerokość przerwy vdW wynosi odpowiednio 2.58 Å i 2.61 Å dla Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 [178]. Do obliczeń wybrano heksagonalną komórkę elementarną $1 \times 1 \times 1$ (3 QL). Gęstość siatki punktów k , jak i odcięcie energii wybrano tak, aby uzyskać całkowitą zbieżność energii 1 meV/superkomórkę lub lepszą. Relaksację struktury prowadzono bez sprzężenia spinowo-orbitalnego (SOC) do momentu, aż siły działające na każdy atom osiągnęły wartość poniżej 0,001 eV/Å. Odcięcie energii zostało ustalone odpowiednio na 350 eV i 300 eV dla układu Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 . Do próbkowania strefy Brillouina (BZ) zastosowano siatkę punktów k , równą $18 \times 18 \times 3$ centrowaną w punkcie gamma. Zrelaksowaną strukturę kryształu Bi_2Se_3 przedstawiono na RYS. 78. Stałe sieci a , c i szerokość przerwy vdW uzyskane w wyniku optymalizacji strukturalnej wyniosły odpowiednio 4.143 Å, 28.458 Å i 2.556 Å dla Bi_2Se_3 oraz 4.386 Å, 30.286 Å i 2,580 Å dla Bi_2Te_3 . Różnica względna otrzymanych wartościami stałych sieci a , c w stosunku do danych eksperymentalnych [178] wynosi 0.01%, 0.62% dla Bi_2Se_3 oraz 0.01%, 0.70% dla Bi_2Te_3 . Wartości te są zatem zgodne z eksperymentem, jak również innymi danymi teoretycznymi dostępnymi w literaturze [213, 214, 215]. W oparciu o zrelaksowane struktury atomowe wykonano obliczenia struktury elektronowej obu układów krystalicznych. Obliczenia te prowadzono zarówno dla przypadku bez-SOC, jak i SOC. Pozwoliło to określić wpływ sprzężenia spin-orbita na właściwości elektronowe układu.



Rysunek 78. Zrelaksowana komórka elementarna macierzystych kryształów chalcogenków bizmutu na przykładzie Bi_2Se_3

Kryształ Bi_2Se_3

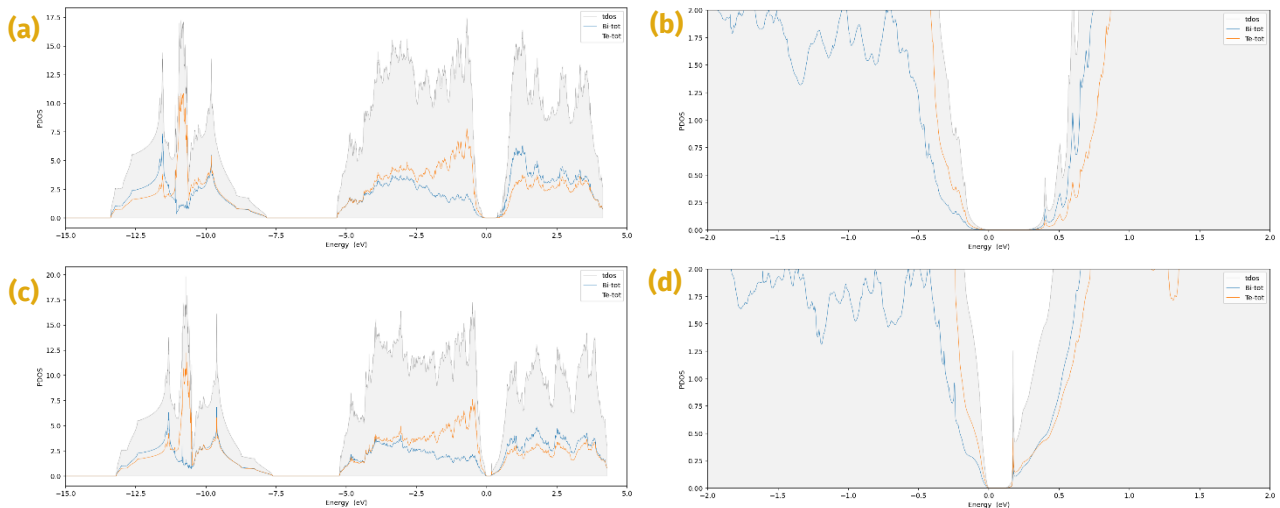
Obliczenia struktury elektronowej układu Bi_2Se_3 przeprowadzone zarówno bez, jak i z SOC, są zaprezentowane na RYS. 79. Wyniki gęstości stanów (DOS) uzyskane bez SOC wskazują na istnienie bezpośredniej przerwy wzbronionej, która jest równa 0.19 eV. Po uwzględnieniu oddziaływania spin-orbita następuje zmiana kształtu struktury pasmowej, m.in. dla walencyjnych pasm krawędzi w punkcie Γ obserwuje się cechę w kształcie litery M [216] oraz wzrost szerokości pasma wzbronionego do 0.23 eV. Wynik ten poprawnie odtwarza dane eksperymentalne uzyskane z wykorzystaniem metody fotoemisji kątowo-rozdzielczej (ARPES, ang. *Angle-resolved photoemission spectroscopy*), w których uzyskano wartość szerokości przerwy wzbronionej w przedziale od 0.22 do 0.30 eV [217, 35].



Rysunek 79. Gęstość stanów elektronowych kryształu Bi_2Se_3 obliczona dla układu bez oddziaływania spin-orbita w przedziale od -15 eV do 5 eV (a) i od -2 eV do 2 eV (b) oraz z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita w przedziale energii od -15 eV do 5 eV (c) i od -2 eV do 2 eV (d)

Kryształ Bi_2Te_3

W przypadku układu Bi_2Te_3 przeprowadzone obliczenia gęstości stanów bez SOC przedstawiają obecność przerwy wzbronionej, która jest równa 0.25 eV. Uwzględnienie oddziaływania SOC w obliczeniach wyraźnie zmieniło strukturę pasma przewodnictwa, zwłaszcza w pobliżu poziomu Fermiego, gdzie obserwuje się zmniejszenie wkładu Bi do całkowitej gęstości stanów. Dodatkowo obserwuje się zmniejszenie przerwy energetycznej do 0.12 eV, co potwierdza zgodność obliczeń z eksperymentami, w których obserwuje się przerwę energetyczną o szerokości w zakresie od 0.12 eV do 0.17 eV [36, 218, 219].



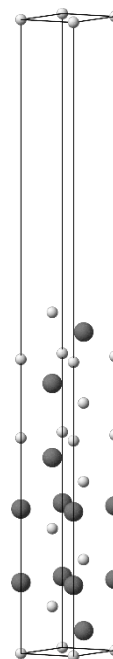
Rysunek 80. Gęstość stanów kryształu Bi_2Te_3 obliczona dla układu bez oddziaływania spin-orbita (a-b) oraz z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita (c-d)

7.1.2. Powierzchnia

Obliczenia stanów powierzchni przeprowadzono dla komórki 1×1 złożonej z 3 QL oraz 6 QL i 20 Å próżni. Grubość warstwy próżni została tak dobrana, aby zapewnić brak interakcji stanów powierzchniowych z jej lustrzanymi rzutami wynikającymi z periodycznych warunków brzegowych.

Do konstrukcji komórek obliczeniowych wykorzystano układy zrelaksowane opisane w podrozdziale 7.7.1. Pozycje 8 atomów najbliższych powierzchni, były relaksowane, natomiast współrzędne pozostałych atomów zostały ustalone w celu symulacji objętości. BZ ustalono za pomocą wyśrodkowanej względem punktu gamma siatki $18 \times 18 \times 1$ punktów k.

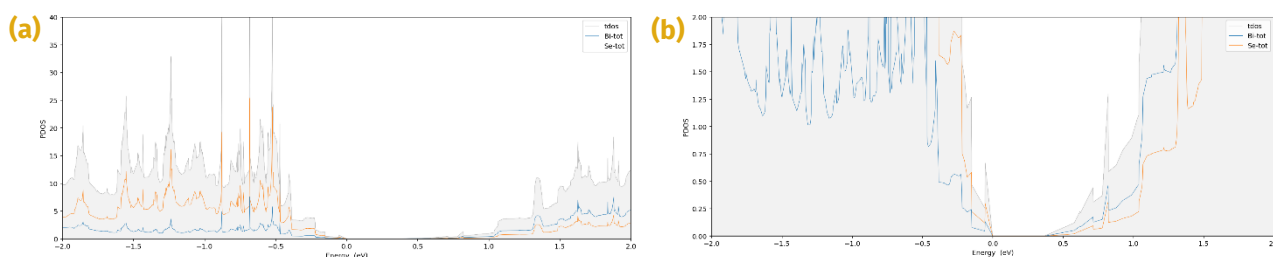
Obliczenia prowadzono z wykorzystaniem GGA do korekcji funkcjonatu wymiennie-korelacji i DFT-D3 do prawidłowego obliczenia sił vdW. Tego typu podejście jest uważane za optymalne podejście do prawidłowego opisu powierzchniowej struktury elektronowej Bi_2Se_3 [215]. W wyniku relaksacji nie zaobserwowano istotnych zmian w położeniach atomów – różnice w stosunku do struktury objętościowej nie przekraczają 0.01 Å. Szerokość pierwszej przerwy vdW znajdującej się najbliżej powierzchni zwiększyła się w stosunku do szerokości przerwy uzyskanej w wyniku obliczeń struktury objętościowej o 0.006 Å (1.89%).

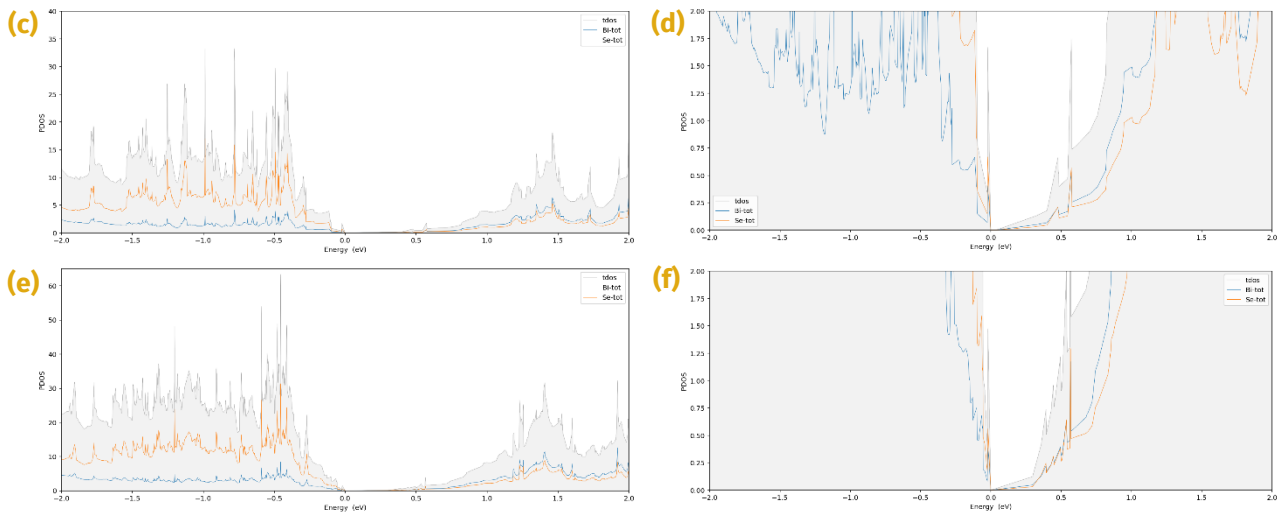


Rysunek 81. Zrelaksowana komórka macierzystych kryształów chalcogenków bizmutu na przykładzie Bi_2Se_3 z przerwą 20 Å pustej przestrzeni, która została wykorzystana do obliczenia struktury pasmowej w pobliżu powierzchni kryształu

Powierzchnia Bi_2Se_3

Wyniki uzyskane dla obliczeń bez SOC wskazują na istnienie przerwy energetycznej równej 0.36 eV (RYSUNEK 82B). Jednak uzyskana przerwa energetyczna w strukturze pasmowej powierzchni dla macierzystego Bi_2Se_3 stoi w sprzeczności ze stanami powierzchniowymi Diraca, obserwowanymi eksperymentalnie w wielu pomiarach ARPES [35, 220, 221, 222, 223]. Uwzględnienie SOC w obliczeniach prowadzi do powstania dodatkowych stanów powierzchniowych o liniowej dyspersji, które zamykają przerwę wzbronioną, tworząc stożek Diraca [219]. Te cechy struktury pasmowej powodują liniowy wzrost DOS od 0 eV do 0.40 eV (RYSUNEK 82C) dla powierzchni składającej się z komórki obliczeniowej zawierającej 3 QL oraz do 0.29 eV dla powierzchni z 6 QL. Potwierdza to również limit grubości warstw, z których zbudowany jest układ, prowadząc do rozbieżności w porównaniu z danymi eksperymentalnymi, stosując w obliczeniach teoretycznych mniejszą liczbę QL.

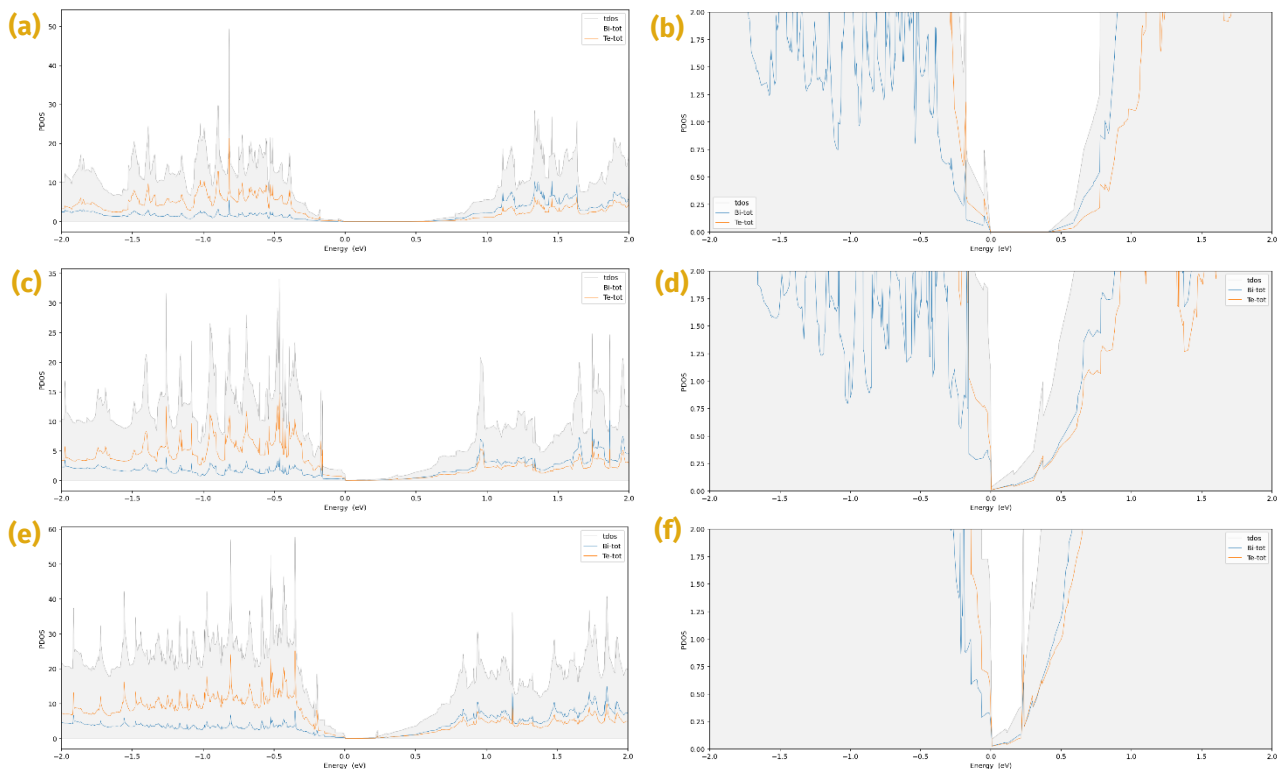




Rysunek 82. Gęstość stanów w zakresie energii od -2 eV do 2 eV dla powierzchni Bi_2Se_3 składającej się z 3 QL bez uwzględnienia SOC (a-b) i z SOC (c-d) oraz 6 QL z SOC (e-f). Prawy panel przedstawia zbliżenie w okolicy poziomu Fermiego.

Powierzchnia Bi_2Te_3

W odniesieniu do kryształu Bi_2Te_3 , w obliczeniach powierzchni bez uwzględnienia SOC obserwuje się obecność przerwy energetycznej równej 0.41 eV. Dodając oddziaływanie spin-orbita przerwa „zamyka się”, a liniowy wzrost gęstości stanów obserwowany w przedziale od 0 eV do 0.30 eV potwierdza występowanie stożka Diraca. Można jednak zauważyć że intensywność DOS dla energii równej 0 eV nie maleje do zera a wraz ze zwiększeniem liczby QL intensywność ta wzrasta. Jest to konsekwencją występowania na poziomie Fermiego zarówno stożka Diraca jak i stanów pasma walencyjnego poza punktem Γ , co jest efektem obserwowanym w widmach ARPES Bi_2Te_3 [219].



Rysunek 83. Gęstość stanów w zakresie energii od -2 eV do 2 eV dla powierzchni Bi_2Te_3 składającej się z 3 QL bez uwzględnienia SOC (a-b) i z SOC (c-d) oraz 6 QL z SOC (e-f). Prawy panel przedstawia zbliżenie w okolicy poziomu Fermiego.

Obliczenia gęstości stanów elektronowych w macierzystych układach chalcogenków bizmutu miały na celu zweryfikowanie przyjętych parametrów obliczeniowych i istoty oddziaływania spin-orbita na zgodność uzyskiwanych wyników z wynikami eksperymentów i obliczeń prezentowanych w literaturze. Obliczenia prowadzone dla macierzystych układów izolatorów topologicznych stanowiły podstawę do dalszych badań teoretycznych, które są opisywane w dalszej części tego rozdziału.

7.2. Energia formacji

W teoretycznym opisie defektów i zanieczyszczeń, kluczową wielkością jest energia formacji defektów E_f [224], która określa na przykład stężenie defektów w równowadze [213] oraz energie przejścia termodynamicznego między różnymi możliwymi stanami naładowanych elektrycznie aktywnych defektów [225].

Energia formacji E_f jest zatem wielkością decydującą o właściwościach funkcjonalnych materiałów zawierających defekty strukturalne, a także o stabilności i rodzaju możliwych defektów w kryształach. W odniesieniu do superkomórki energia formacji jest obliczana jako:

$$E_f = [E_D - E_H] + \sum_i n_i \mu_i + qE_F$$

gdzie E_D jest całkowitą energią superkomórki zawierającej defekt w stanie naładowanym q , natomiast E_H jest energią analogicznej superkomórki macierzystego materiału bez defektu. Potencjały chemiczne μ_i opisują energię atomów i usuniętych ($n_i = +1$) lub dodanych ($n_i = -1$) do kryształu macierzystego w momencie powstawania defektu. W przypadku defektów naładowanych ($q \neq 0$), uwzględnia się energię Fermiego E_F , która zwykle mieści się w zakresie od maksimum pasma walencyjnego do minimum pasma przewodnictwa, z wyjątkiem układów silnie domieszkowanych, gdzie E_F może być zlokalizowana w paśmie przewodnictwa.

7.3. Implantacja Ga

Do symulacji defektów wprowadzonych do struktury tetradymitów w wyniku nanostrukturyzacji wiązką jonów Ga⁺ wybrano heksagonalną superkomórkę $6 \times 6 \times 1$ (3 QLs) zawierającą 216 atomów Bi i 324 atomów Se lub Te. Superkomórkę taką zbudowano wykorzystując parametry w pełni zrelaksowanej heksagonalnej komórki elementarnej o wymiarze $1 \times 1 \times 1$, opisywanej w podrozdziale 7.1.1. Do próbkowania strefy Brillouina przyjęto siatkę $3 \times 3 \times 1$ k-punktów wyśrodkowaną w punkcie gamma, natomiast do obliczeń DOS zastosowano metodę rozmycia Gaussa.

W niezaburzonej sieci krystalicznej chalcogenków bizmutu można wyróżnić trzy położenia międzyatomowe, w których może znaleźć się dodatkowy atom stanowiący defekt sieci krystalicznej. Wewnątrz przerwy van der Waals'a można wyróżnić dwa położenia nazywane położeniem oktaedrycznym (RYSUNEK 84B) oraz położeniem teraedrycznym (RYSUNEK 84C). Trzecią możliwością jest luka oktaedryczna znajdująca się wewnątrz pięciowarstwy (RYSUNEK 84A), która jest otoczona przez trzy atomy Bi oraz trzy atomy Se/Te centralnej warstwy QL. Warto przy tym zaznaczyć, że analogiczna luka może występować pomiędzy warstwą Bi i warstwami Se/Te bliższymi przerwie vdW jednak odległości między implantowanym atomem a sąsiednimi atomami są na tyle niewielkie że obliczenia tej pozycji krystalograficznej prowadzą do zmiany położenia atomu Ga otrzymując w rezultacie położenie tetraedryczne w przerwie vdW.

Implantację atomu Ga w sieci krystalicznej macierzystego materiału symulowano bazując na badaniu energii układów z różnymi położeniami atomu Ga. W heksagonalnej komórce kryształu chalcogenku bizmutu wyróżniono miejsca podstawienia atomów kryształu macierzystego oraz pozycje międzyatomowe. Aby porównać stabilność sieci chalcogenku bizmutu z domieszką Ga wśród sześciu zaproponowanych konfiguracji implantowanego atomu Ga wyznaczono energię formacji E_f , jako energie tworzenia $E_{f,sub}(X)$ domieszki X w miejscu podstawienia oraz energie tworzenia $E_{f,in}(X)$ zanieczyszczenia elementem X w miejscu międzyatomowym, zdefiniowane następującymi równaniami [226]:

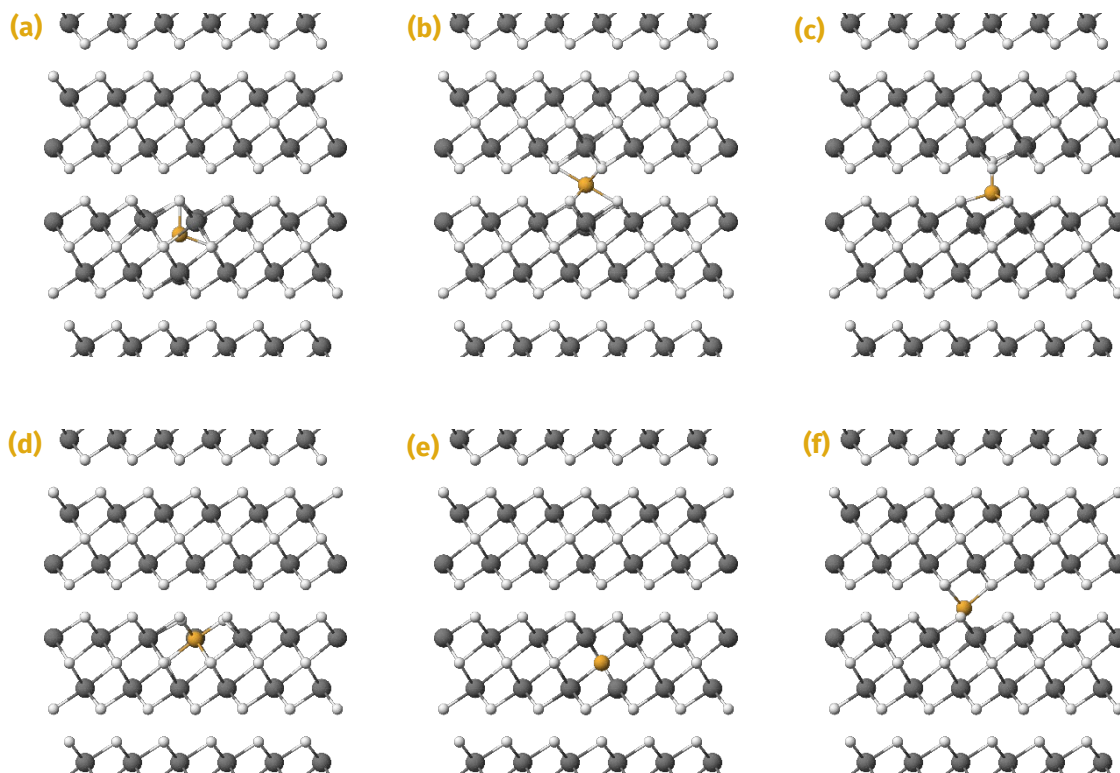
$$E_{f,sub}(X) = E_D(X) - E_H - \mu_X + \mu_{sub}$$

$$E_{f,in}(X) = E_D(X) - E_H - \mu_X$$

gdzie $E_D(X)$ jest całkowitą energią układu z implantowanym atomem X, E_H jest całkowitą energią układu macierzystego (bez implantacji), μ_{sub} jest potencjałem chemicznym pierwiastka układu macierzystego podstawionego pierwiastkiem X, natomiast μ_X jest potencjałem chemicznym zanieczyszczenia X.

Kryształ Bi_2Se_3

Po zminimalizowaniu sił występujących w układzie Bi_2Se_3 z atomem Ga, obserwuje się nieznaczną zmianę położenia atomów dla podstawienia za atom Se w centralnej warstwie QL (RYSUNEK 84E). W przypadku pozycji oktaedrycznej wewnątrz QL (RYSUNEK 84A) zmieniły się położenia atomów Bi znajdujące się najbliżej atomu Ga. Podobną zależność można zaobserwować dla pozycji oktaedrycznej w przerwie van der Waals'a, gdzie atomy Bi znajdują się ponad oraz poniżej atomu Ga. Rozważając pozycję tetraedryczną w przerwie van der Waals'a (RYSUNEK 84C) oraz pozycję podstawienia za Bi (RYSUNEK 84D), znaczącą zmianę położenia atomów zaobserwowano w przypadku



Rysunek 84. Zrelaksowane pozycje atomów w układzie Bi_2Se_3 wraz z atomem Ga w pozycji: oktaedrycznej w QL (a), oktaedrycznej w przerwie van der Waals'a (b), tetraedrycznej w przerwie van der Waals'a (c), podstawienia za atom Bi (d), podstawienia za atom Se2 znajdujący się wewnątrz QL (e) oraz podstawienia za atom Se1 znajdujący się bliżej przerwy van der Waals'a (f)

atomów Se położonych najbliżej atomu Ga. Dla pozycji podstawienia za atom Se znajdujący się najbliżej przerwy van der Waals'a (RYSUNEK 84F), nie obserwuje się znaczących zmian położeń atomów macierzystego materiału, jednak atom Ga znalazł się w przerwie van der Waals'a.

Obliczając energię formacji (TABELA 1), można zauważyć, że we wszystkich analizowanych przypadkach jest ona dodatnia. Oznacza to, iż mało prawdopodobne jest samoczynne domieszkowanie tych struktur. Niemniej niska wartość energii formacji w porównaniu z wysoką energią kinetyczną jonów Ga⁺ wykorzystywanych w procesach nanostrukturyzacji jednoznacznie wskazuje na możliwość ich implantowania. Energia formacji dla domieszek Ga w kryształach Bi₂Se₃ jest najmniejsza w pozycji podstawienia za atom Bi oraz w pozycji tetraedrycznej w przerwie van der Waals'a. Są to zatem pozycje preferowane dla implantowanych jonów. Trzecią pozycją mającą niską energię formacji jest pozycja oktaedryczna w przerwie van der Waals'a. Pozostałe pozycje cechują się znacznie wyższą wartością energii formacji. Różnice te są na tyle wysokie w stosunku do energii drgań termicznych, że spontaniczna dyfuzja do tych położeń jest w temperaturze pokojowej mało prawdopodobna.

Pozycja	Energia formacji (eV)
Pozycja oktaedryczna wewnątrz QL	1.5464
Pozycja oktaedryczna w przerwie van der Waals'a	0.6439
Pozycja tetraedryczna w przerwie van der Waals'a	0.3857
Podstawienie za atom Bi	0.3714
Podstawienie za atom Se ₂ wewnątrz QL	2.4297
Podstawienie za atom Se ₁	1.6825

Tabela 1. Energia formacji układu Bi₂Se₃ wraz z implantowanym atomem Ga obliczona dla wszystkich proponowanych pozycji krystalograficznych

Kryształ Bi₂Te₃

Dla kryształu Bi₂Te₃ z implantowanym atomem Ga otrzymano analogiczne rezultaty do opisanych poprzednio dla kryształu Bi₂Se₃ jeżeli rozważy się optymalizację sił u układzie.

Obliczone wartości energii formacji (TABELA 2) wykazały, że w tym przypadku bardziej korzystną energetycznie pozycją implantacji Ga w kryształach jest podstawienie za atom Bi. Niewiele większą energię wyznaczono dla układu z atomem Ga zlokalizowanym w przerwie van der Waals'a w pozycji oktaedrycznej. Pozostałe energie układów są znacznie większe, a tym samym nie przewiduje się występowania atomu Ga w tych pozycjach krystalograficznych.

Pozycja	Energia formacji (eV)
Pozycja oktaedryczna wewnątrz QL	1.5995
Pozycja oktaedryczna w przerwie van der Waals'a	1.0830
Pozycja tetraedryczna w przerwie van der Waals'a	1.3703
Podstawienie za atom Bi	0.9522
Podstawienie za atom Te ₂ wewnątrz QL	2.2341
Podstawienie za atom Te ₁	1.9598

Tabela 2. Energia formacji układu Bi₂Te₃ wraz z implantowanym atomem Ga obliczona dla wszystkich proponowanych pozycji krystalograficznych

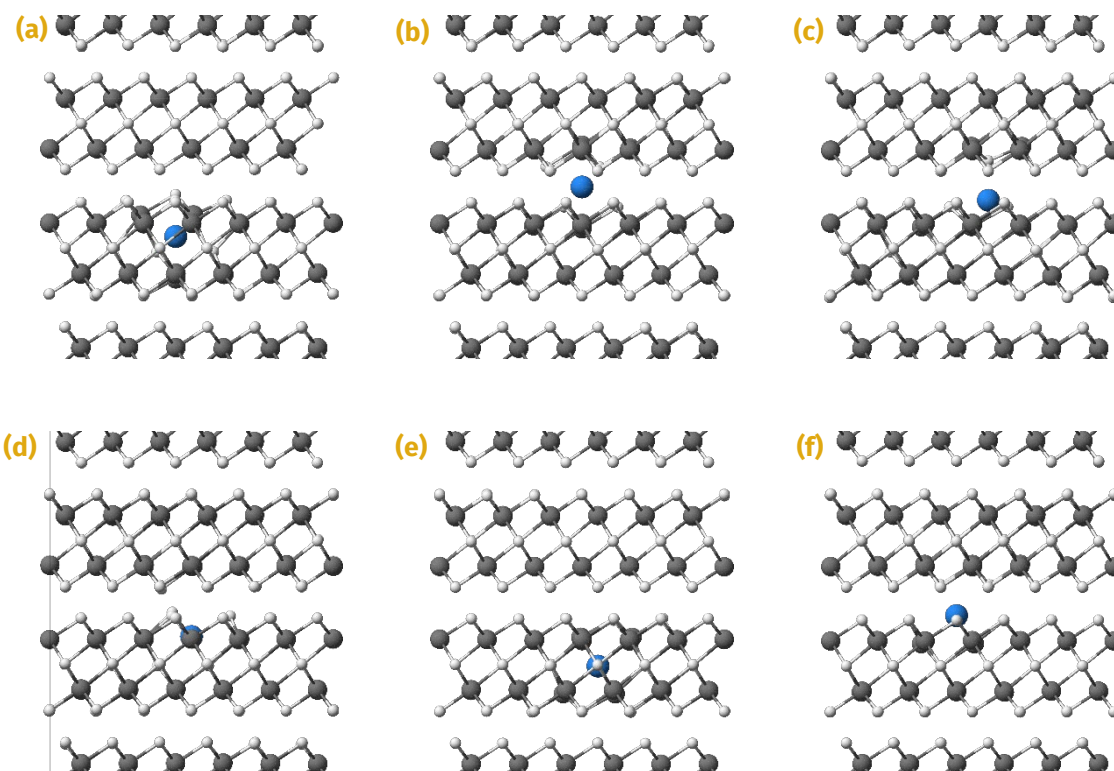
Należy jednak zwrócić uwagę że energia formacji defektu w kryształach Bi₂Te₃ jest mniej korzystna w porównaniu do energii formacji defektu w kryształach Bi₂Se₃. Może to sugerować że kryształ Bi₂Te₃ będzie wykazywał znacznie mniejszą podatność do zmian struktury sieci krystalicznej i implantacji

jonów podczas preparatyki za pomocą zogniskowanej wiązki jonów Ga⁺.

7.4. Implantacja Xe

Niska reaktywność chemicznie obojętnego gazu Xe sugeruje ograniczoną możliwość implantacji atomu Xe w sieci krystalicznej. Niemniej jednak teoria funkcjonatu gęstości pozwala na przeprowadzenie analizy układów domieszkowanych Xe. Relaksację superkomórki z atomem Xe prowadzono bez sprzężenia spin-orbita, aż siły działające na każdy atom osiągnęły wartość poniżej 1×10^{-3} eV/Å. Ostateczne obliczenia struktury elektronowej układów wykonano zarówno dla przypadku bez-SOC, jak i SOC. Dla wszystkich rozważanych układów możliwe było uzyskanie stabilnego układu, w którym siły działające na każdy z atomów zostały zminimalizowane.

W obu przypadkach, rozważając implantację Xe w kryształ Bi₂Se₃ (TABELA 3) oraz w kryształ Bi₂Te₃ (TABELA 4), wyznaczono energię formacji, której wartości sugerują że nie jest możliwe wystąpienie takiego defektu sieci krystalicznej. Wyniki te jednoznacznie wskazują, że wykorzystanie wiązki jonów FIB Xe⁺ jest najbardziej pożądaną techniką nanostrukturyzacji chalcogenków bizmutu w aspekcie zachowania struktury krystalicznej i minimalizacji procesów implantacji jonów.



Rysunek 85. Zrelaksowane pozycje atomów w układzie Bi₂Se₃ wraz z atomem Xe w pozycji: oktaedrycznej w QL (a), oktaedrycznej w przerwie van der Waals'a (b), tetraedrycznej w przerwie van der Waals'a (c), podstawienia za atom Bi (d), podstawienia za atom Se₂ znajdujący się wewnątrz QL (e) oraz podstawienia za atom Se₁ znajdujący się bliżej przerwy van der Waals'a (f)

Pozycja	Energia formacji (eV)
Pozycja oktaedryczna wewnątrz QL	13.2584
Pozycja oktaedryczna w przerwie van der Waals'a	11.3828
Pozycja tetraedryczna w przerwie van der Waals'a	12.5409
Podstawienie za atom Bi	10.9241
Podstawienie za atom Se2 wewnątrz QL	9.6611
Podstawienie za atom Se1	9.6009

Tabela 3. Energia formacji układu Bi_2Se_3 wraz z implantowanym atomem Xe obliczona dla wszystkich proponowanych pozycji krystalograficznych

Pozycja	Energia formacji (eV)
Pozycja oktaedryczna wewnątrz QL	8.6271
Pozycja oktaedryczna w przerwie van der Waals'a	7.7809
Pozycja tetraedryczna w przerwie van der Waals'a	8.3441
Podstawienie za atom Bi	6.5208
Podstawienie za atom Te2 wewnątrz QL	5.1690
Podstawienie za atom Te1	5.0785

Tabela 4. Energia formacji układu Bi_2Te_3 wraz z implantowanym atomem Xe obliczona dla wszystkich proponowanych pozycji krystalograficznych

7.5. Energia adsorpcji

Energia tworzenia, jako parametr wyznaczany w oparciu o teorię funkcjonału gęstości, jest wielkością umożliwiającą porównanie układów. Wyróżnia się również energię zwaną energią adsorpcji opisującą układy przypowierzchniowe [227, 228, 229]. Wielkość ta charakterystyczna dla danego układu, pozwala na zdeterminowanie pozycji krystalograficznych, w których zlokalizowany może zostać adsorbowany atom.

Energia adsorpcji została zdefiniowana równaniem:

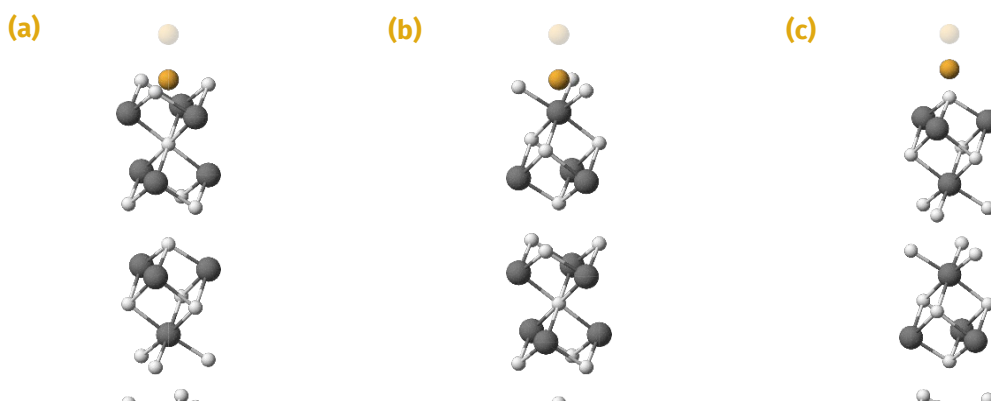
$$E_{ads} = E_D - [E_H + E_X]$$

gdzie E_D jest energią całkowitą układu reprezentowanego przez powierzchnię kryształu macierzystego, na którym adsorbowany został pierwiastek, E_H jest energią całkowitą powierzchni kryształu macierzystego, natomiast E_X jest energią izolowanego atomu X.

7.6. Adsorpcja Ga

Do obliczenia energii adsorpcji wykorzystano superkomórkę 6×6 zbudowaną z trzech QL odseparowanych od siebie przez „warstwę” próżni o szerokości 20 Å, która ma na celu minimalizację oddziaływań wirtualnych związanych z periodycznymi warunkami brzegowymi. Podczas relaksacji siedem dolnych warstw atomowych były utrzymywane nieruchomo. Pozostałe osiem warstw atomowych relaksowano osiągając dla każdego z tych atomów wartości sił poniżej 0,001 eV/Å. W kolejnym etapie, pozycje wszystkich atomów zostały zablokowane. Do rozważanej superkomórki wprowadzano jeden dodatkowy atom – adsorbowany atom Ga. Oznacza to że separacja atomu adsorbowanego w płaszczyźnie a-b (z uwagi na periodyczne warunki brzegowe) na powierzchni Bi_2Se_3 wynosi 10.77 Å, natomiast 11.45 Å dla Bi_2Te_3 . Biorąc pod uwagę zrelaksowaną strukturę czystego kryształu Ga, gdzie średnia odległość pomiędzy atomami Ga-Ga wynosi 2.7 Å,

można oszacować pokrycie adsorbentem wynoszące około 6.3% dla Bi_2Se_3 oraz 5.6% dla Bi_2Te_3 , z uwagi na okresowe warunki brzegowe. Dla izolatorów topologicznych wyróżniono trzy niezależne położenia: dziura między atomami powierzchni, ponad atomem Bi oraz ponad atomem Se/Te (RYSUNEK 86).



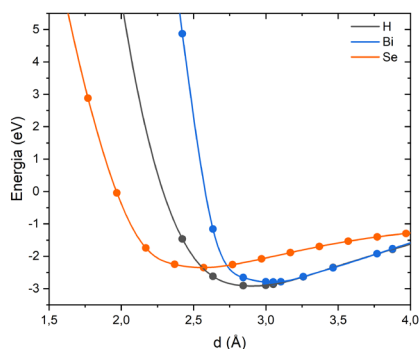
Rysunek 86. Przejrzyste modele obrazujące miejsca adsorpcji atomu Ga na powierzchni izolatora topologicznego; (a) dziura między atomami powierzchni; (b) ponad atomem Bi; (c) ponad atomem Se/Te

Powierzchnia Bi_2Se_3

Energię adsorpcji atomu Ga w poszczególnych położeniach wyznaczano poszukując minimum energetycznego poprzez próbkowanie energii układu w funkcji odległości atomu Ga od najbliższego sąsiada. We wszystkich rozważanych położeniach, najbliższym sąsiadem jest atom Se pierwszej warstwy przypowierzchniowej. Jako punkt początkowy wybrano odległość równą sumie promieni vdW. Promień vdW w przypadku Ga wyniósł 1.87 Å natomiast promień vdW atomu Se 1.90 Å [230]. Obliczenia rozpoczęto zatem umieszczając atom Ga w odległości 3.77 Å od najbliższego atomu Se, znajdującego się na powierzchni kryształu. Minimum energii adsorpcji badanej w funkcji odległości $d_{\text{Ga-Se}}$ zaobserwowano dla odległości 2.89 Å dla pozycji dziury (RYSUNEK 86A), 3.05 Å dla położenia nad atomem Bi (RYSUNEK 86B) oraz 2.56 Å dla położenia nad atomem Se (RYSUNEK 86C), gdzie energie adsorpcji wyniosły odpowiednio -2.916 eV, -2.791 eV, -2.350 eV. Można zatem przyjąć że najbardziej prawdopodobnym położeniem w którym atom Ga będzie adsorbowany na powierzchni Bi_2Se_3 jest położenie dziury znajdujące się pomiędzy atomami warstw przypowierzchniowych.

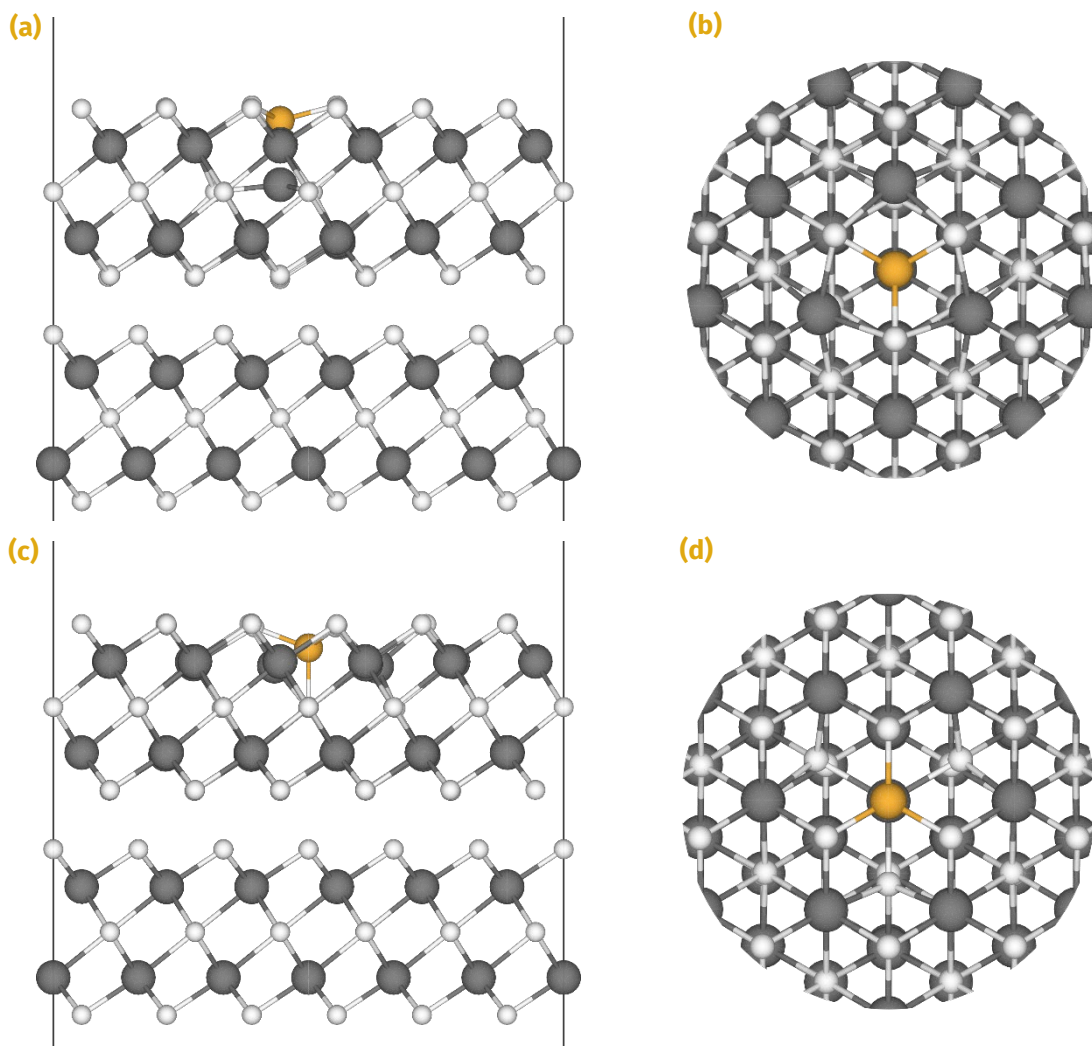
Z uwagi na preferencję Ga do implantowania się w kryształach izolatorów topologicznych, rozważono dwa możliwe miejsca migracji atomów Ga w warstwach przypowierzchniowych: luka fcc i luka hcp, opisywanych w literaturze jako możliwe miejsca obsadzenia zaobserwowane eksperymentalnie i badane metodami ab initio dla jonów metali przejściowych [231, 232]. Rys. 88 przedstawia trójwymiarową wizualizację położenia atomów w rozważanych pozycjach.

W wyniku prowadzonych obliczeń zaobserwowano, że pozorne wysokości i lokalne otoczenie atomu Ga w kryształach chalcogenku bizmutu oraz wpływ adsorbowanego atomu na podłoże,



Rysunek 87. Energia adsorpcji atomu Ga w funkcji odległości Ga-Se w kryształach Bi_2Se_3 dla trzech pozycji atomu Ga: dziura między atomami powierzchni (oznaczenie H), ponad atomem Bi (oznaczenie Bi), ponad atomem Se (oznaczenie Se). Punkty krzywej zostały interpolowane liniami typu spline, aby ułatwić interpretację danych.

wykazuje znaczące różnice między obydwoma pozycjami. Z jednej strony, dla stabilnego położenia jonu Ga w pozycji fcc obserwuje się większą wysokość pozorną (1.00 Å) niż w pozycji hcp (0.49 Å), gdzie wysokość ta jest wyznaczona jako odległość atomu Ga od płaszczyzny atomów Se powierzchni. Z drugiej strony, w przypadku układu fcc substrat wykazuje sześciokrotny symetryczny wzór w swoim sąsiedztwie, podczas gdy układ hcp indukuje trzykrotny symetryczny wzór, widoczne na RYS. 88B oraz RYS. 88D. Energia adsorpcji w pozycji fcc wynosi -1.74 eV podczas gdy energia adsorpcji w pozycji hcp wynosi -2.16 eV.



Rysunek 88. Trójwymiarowa wizualizacja położenia atomu Ga adsorbowanego w kryształach chalcogenków bizmutu w lokalizacji hcp – widok przekroju poprzecznego (a) i widok z kierunku normalnego do powierzchni kryształu (b); w lokalizacji fcc – widok przekroju poprzecznego (c) oraz widok z kierunku normalnego do powierzchni kryształu (d).

Powierzchnia Bi_2Te_3

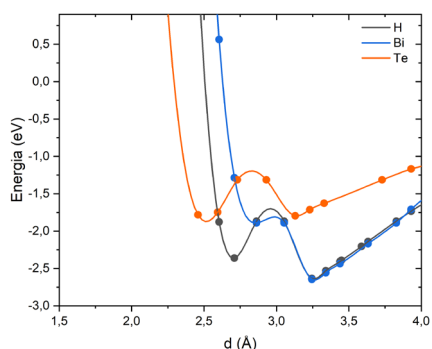
Minimum energetyczne w funkcji odległości atomu Ga od najbliższego sąsiada rozumiane jako energia adsorpcji atomu Ga, wyznaczono badając energię całkowitą powierzchni kryształu Bi_2Te_3 z dodatkowym atomem Ga umieszczonym w zmiennej odległości Ga-Te. Odległość Ga-Te w układzie początkowym ustalono jako suma promieni van der Waals'a atomu Ga (1.87 Å) oraz Te (2.06 Å) równą 3.93 Å [230]. Następnie minimum energii adsorpcji poszukiwano zmieniając odległość Ga-Te. W układzie Bi_2Te_3 wyróżnia się dwa minima lokalne dla każdego z położenia atomu Ga na powierzchni kryształu. W przypadku lokalizacji dziury między atomami powierzchni (oznaczenie H), obserwuje się pierwsze minimum dla odległości 3.25 Å o energii adsorpcji -2.64 eV natomiast drugie z minimów w odległości 2.71 Å o energii -2.36 eV. W przypadku atomu Ga zlokalizowanego ponad atomem Bi (oznaczenie Bi) minimum lokalne występuje dla odległości 3.24 Å o energii -2.64 eV z drugim płaskim minimum lokalnym sugerującym niską stabilność układu w odległości 2.86 Å i energii -1.87 eV. Dla położenia atomu Ga ponad atomem Se (oznaczenie Se) odległości wynoszą 3.14 Å i 2.51 Å dla energii adsorpcji -1.80 eV i -1.87 eV, odpowiednio.

Z uwagi na mobilność atomu Ga w sieci krystalicznej Bi_2Te_3 wyróżnia się położenia fcc oraz hcp, analogicznie do tych opisanych wyżej w przypadku Bi_2Se_3 . Układ fcc cechuje się odległością pozorną równą 1.00 Å, podczas gdy układ hcp wyróżnia się znacznie mniejszą odległością pozorną atomu Ga równą 0.76 Å. Jednak energia adsorpcji atomu Ga w kryształach Bi_2Te_3 dla układu fcc jest bardziej korzystna wynosząc -2.59 eV gdzie dla układu hcp wynosi -2.46 eV.

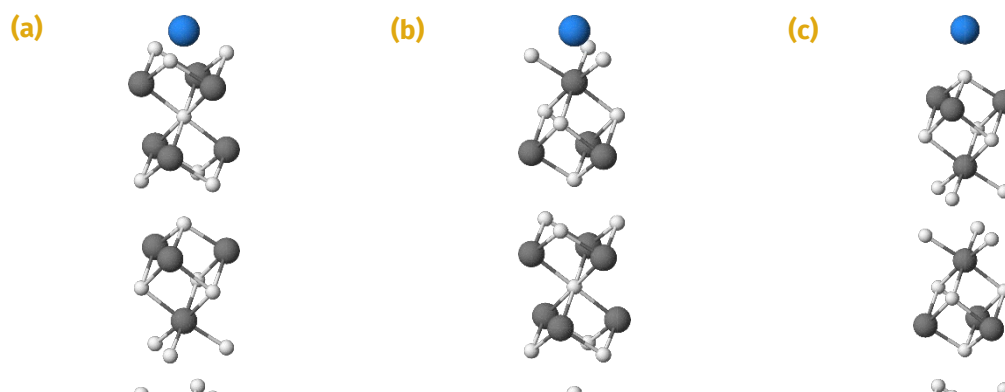
7.7. Adsorpcja Xe

Wbrew intuicji atomy Xe mogą adsorbować na powierzchni metali. Preferowana lokalizacja nad atomem metalu (ang. on-top) na powierzchni Cu(110), Cu(111), Pd(111), Ru(001), i Pt(111) została potwierdzona przez ilościową analizę intensywności niskoenergetycznej dyfrakcji elektronów (LEED) [233, 234, 235, 236] oraz na powierzchni Ni(110) za pośrednictwem skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) [237]. Część badań została uzupełniona obliczeniami teorii funkcjonału gęstości (DFT) dla adsorbowanego Xe na powierzchni Cu(111), Pd(111), Pt(111) i Ag(001) [238, 239, 240, 241] oraz heterostrukury grafenu i Ni(110) [242]. W przypadku Xe przypuszcza się że oddziaływanie między Xe a podłożem jest określane przez siłę van der Waals'a [243]. Zakłada się zatem, że promień van der Waals'a atomu Xe oraz atomu powierzchni jest wielkością określającą odległość w jakiej powinien znaleźć się atom Xe od powierzchni, co potwierdzono eksperymentalnie na graficie [244] oraz teoretycznie na grafenie [245].

Do obliczenia energii adsorpcji Xe na powierzchni chalcogenków bizmutu wykorzystano superkomórkę $6 \times 6 \times 1$ (3 QL) poszerzoną o 20 Å próżni. Atom Xe wprowadzono do superkomórki w trzech prawdopodobnych położeniach zmieniając jego położenie wzdłuż osi c. Jednym z położenia jest dziura znajdująca się pomiędzy atomami Se/Te i Be warstw przypowierzchniowej, natomiast pozostałymi rozważanymi położeniami są pozycje znajdujące się nad atomem Bi oraz nad atomem Se/Te (RYSUNEK 90).



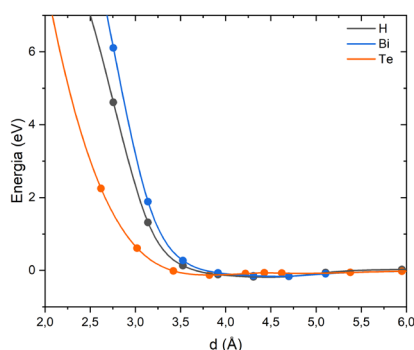
Rysunek 89. Energia adsorpcji atomu Ga w funkcji odległości Ga-Te w kryształach Bi_2Te_3 dla trzech położenia atomu Ga: dziura między atomami powierzchni (oznaczenie H), ponad atomem Bi (oznaczenie Bi), ponad atomem Te (oznaczenie Te). Punkty krzywej zostały interpolowane, aby ułatwić interpretację danych.



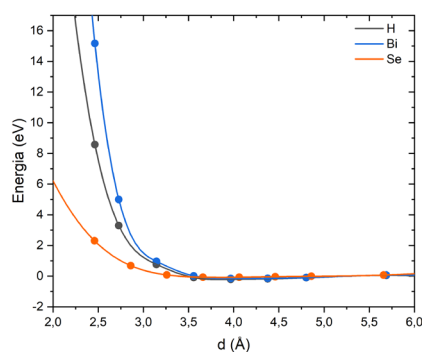
Rysunek 90. Przestrzenny model obrazujący miejsca adsorpcji atomu Xe na powierzchni izolatora topologicznego; (a) dziura między atomami powierzchni; (b) ponad atomem Bi; (c) ponad atomem Se/Te

Powierzchnia Bi_2Se_3

Jako początkową odległość atomu Xe od powierzchni przyjęto promień vdW atomu Xe oraz Se które wynoszą odpowiednio 2.16 Å i 1.90 Å [230], otrzymując w sumie wartość Xe-Se równą 4.06 Å. Następnie obliczano energię układu poszukując minimum energii adsorpcji atomu Xe (RYSUNEK 91). Wszystkie rozważane pozycje w przypadku adsorpcji atomu Xe osiągają podobne wartości energii adsorpcji dla większych odległości. Wraz ze zmniejszeniem odległości Xe-Se obserwuje się szerokie minimum równe 3.96 Å, 4.12 Å i 3.89 Å odpowiednio dla położenia w dziurze, nad Bi i nad Se. Wartości te nieznacznie odbiegają od zakładanej odległości Xe-Se wyznaczonej z promieni vdW. W literaturze obserwuje się różne wartości promieni vdW wyznaczone zarówno dla atomu Xe jak również atomu Se, mające wpływ na odstępstwo od wyznaczonej wartości.



Rysunek 92. Energia adsorpcji wyznaczona z DFT w funkcji odległości atomu Xe od najbliższego atomu Te powierzchni kryształu Bi_2Te_3 ; Legenda opisuje: położenie dziury (H), położenie nad atomem Bi (Bi) oraz położenie nad atomem Te (Te).



Rysunek 91. Energia adsorpcji wyznaczona z DFT w funkcji odległości atomu Xe od najbliższego atomu Se powierzchni kryształu Bi_2Se_3 ; Legenda opisuje: położenie dziury (H), położenie nad atomem Bi (Bi) oraz położenie nad atomem Se (Se).

Dla atomu Xe wartość ta może wynosić w zakresie od 2.06 Å do 2.26 Å [246, 247, 248], natomiast dla atomu Se 1.82-2.18 Å [246, 247, 249]. Można zatem założyć że otrzymane wyniki są zgodne z literaturowymi wartościami promieni vdW mieszcząc się w zakresie od 3.88 Å do 4.44 Å. Tym samym wyznaczono wartość energii adsorpcji E_a równą -0.204 eV dla pozycji dziury, -0.151 eV dla pozycji nad atomem Bi oraz -0.078 eV dla pozycji nad atomem Se. Można zatem wyróżnić pozycję dziury jako najbardziej dominującą mówiąc w kontekście adsorpcji atomu Xe na powierzchni Bi_2Se_3 .

Powierzchnia Bi_2Te_3

Adsorpcję Xe na powierzchni kryształu Bi_2Te_3 prowadzono ustalając odległość początkową równą 4.22 Å, co odpowiada promieniowi vdW Xe równemu 2.16 Å oraz Te równego 2.06 Å [230]. Minimum energii adsorpcji otrzymano dla odległości równego 4.46 Å, 4.64 Å, 3.89 Å w przypadku położenia dziury, położenia nad atomem Bi i położenia nad atomem Te. Odległość Xe-Te na podstawie promieni vdW opisanych w literaturze powinna wynosić w zakresie 3.88-4.64 Å [230, 246, 247, 248, 249]. Wyznaczona energia adsorpcji E_q wyniosła -0.183 eV dla pozycji dziury, -0.163 eV dla pozycji nad atomem Bi oraz -0.125 eV dla pozycji nad atomem Te. Pozycja dziury osiąga wartość najmniejszej energii adsorpcji atomu Xe na powierzchni Bi_2Te_3 .

Teoria funkcjonatu gęstości i Xe

Teoria funkcjonatu gęstości w odniesieniu do obliczeń opisanych w tym podrozdziale wykazuje że adsorpcja atomu Xe na powierzchni chalcogenków bizmutu jest możliwa, jednak mało prawdopodobna, co potwierdza energii adsorpcji, której wartości dla każdej z rozważanych konfiguracji jest bliska zeru. Obliczenia te wskazują zatem że Xe jest korzystniejszym jonem w porównaniu do Ga, dla celów aplikacyjnych do strukturyzacji powierzchni chalcogenków bizmutu, unikając tym samym implantacji, która może prowadzić do zmian struktury elektronicznej materiału.

Podsumowanie

Chalkogenki bizmutu charakteryzujące się występowaniem charakterystycznej dla izolatorów topologicznych liniowej relacji dyspersji na powierzchni mogą być jednym z materiałów, które zrewolucjonizują przyszłą elektronikę. Jednak miniaturyzacja urządzeń zbudowanych z materiałów topologicznych stawia ogromne wyzwania technologiczne i niejednokrotnie prowadzi do indukowania niepożądanych efektów. Kryształy topologicznych izolatorów, mogą w procesie strukturyzacji ulec amorfizacji lub rekrytalizacji, które spowodują zanik właściwości topologicznych tworząc w rezultacie trywialny izolator. Niezbędne zatem było przeprowadzenie badań mających na celu dostarczenie informacji na temat struktury elektronicznej tych kryształów poddanych strukturyzacji.

Przeprowadzone w ramach pracy badania monokryształów topologicznych izolatorów strukturyzowanych z wykorzystaniem metod nanolitografii pozwoliły przyjrzeć się bliżej topologicznym właściwościom chalkogenków bizmutu, jak również dostarczyć kluczowych informacji na temat wpływu strukturyzacji na strukturę elektroniczną takich kryształów. Zastosowanie ultra-niskich temperatur, pozwoliło na zarejestrowanie oscylacji SdH zarówno dla kryształów bezpośrednio skontaktowanych, jak również poddawanych obróbce jonami Ga⁺. W konsekwencji możliwe było uzyskanie informacji o fazie Berry'ego. Przeprowadzone badania pokazują, że strukturyzacja wiązką FIB Ga⁺ pozwala zachować właściwości topologiczne tych kryształów.

Zachowanie globalnych parametrów transportu elektronicznego w kryształach poddawanych obróbce z wykorzystaniem FIB otwiera możliwości w dziedzinie wytwarzania topologicznych nanourządzeń. Niemniej, jak wykazały badania z wykorzystaniem synchrotronowych źródeł promieniowania rentgenowskiego, proces ten prowadzi do domieszkowania ciętych kryształów. Spektroskopia absorpcji rentgenowskiej pozwoliła zdeteminować lokalne otoczenie atomowe w mikroskali sugerując tendencję do implantacji jonów Ga⁺ w strukturze krystalograficznej chalkogenków bizmutu.

Zastosowanie dział PFIB wykorzystujących jony Xe⁺ zamiast tradycyjnych dział Ga⁺ umożliwia co najmniej dwukrotnie większą szybkość trawienia monokryształów chalkogenków bizmutu przy zachowaniu minimalnego zasięgu zniszczeń struktury krystalicznej. Ponadto, w kryształach strukturyzowanych tą metodą nie zaobserwowano tworzenia się obszarów amorficznych, obserwując jedynie zmianę orientacji struktury krystalograficznej. Symulacje Monte Carlo dostarczyły dodatkowych informacji pozwalających na oszacowanie zasięgu oddziaływania wiązki jonów z materiałem, jak również ich rozkładu w materiale w zależności od napięcia przyspieszającego. Ma to kluczowe znaczenie podczas pracy z nowymi materiałami poddawanych nanostrukturyzacji za pomocą dział FIB oraz PFIB, pozwalając na określenie zasięgu niekorzystnych oddziaływań i dobór optymalnych parametrów pracy. Zasięg trajektorii jonów wyznaczony na podstawie badań Monte Carlo potwierdza zasięg oddziaływań zaobserwowany w obrazach TEM, potwierdzając blisko dwukrotnie mniejszy zasięg propagacji jonów Xe⁺ w porównaniu do jonów Ga⁺.

Przeprowadzone obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem formalizmu funkcjonału gęstości dostarczyły dodatkowych informacji o wpływie jonów na właściwości fizyczne chalkogenków

bizmutu. Obliczenia te potwierdzają, że jony Xe^+ nie mają tendencji do implantacji w strukturze krystalicznej badanych materiałów. Ponadto teoretyczne badania adsorpcji pokazują brak tendencji do obsadzania pozycji krystalograficznych na powierzchni chalcogenków bizmutu przez atomy Xe, podczas gdy Ga ma tendencję do adsorpcji na powierzchni kryształu, jak również implantacji.

Przeprowadzone w ramach pracy badania pokazały, że wybór odpowiednich parametrów procesu jak również zastosowanie odpowiedniego źródła jonów ma kluczowe znaczenie w strukturyzacji chalcogenków bizmutu o właściwościach topologicznych izolatorów. W odniesieniu do potencjalnych zastosowań wpływa on na wiele czynników, począwszy od zmian struktury chemicznej, struktury krystalograficznej, kończąc na rozdzielczości metody strukturyzowania, która ostatecznie będzie determinować wielkość produkowanych urządzeń.

Szczególne podziękowania

Doktorat dla mnie nigdy nie był indywidualnym osiągnięciem. Bez pomocy i wsparcia niezliczonej liczby osób, te badania nie byłyby możliwe. Każda z tych osób odegrała bardzo ważną rolę kształtując moją przyszłość. Słowa nie są w stanie opisać w pełni jak wiele Wam zawdzięczam i jak szczerze Wam dziękuję.

Pragnę podziękować prof. Januszowi Tobole za nieocenione wsparcie, jako Kierownika Studium Doktoranckiego oraz jako świetnego dydaktyka, który ponownie wzbudził moją ciekawość do nauki.

Chciałbym podziękować prof. Andrzejowi Kozłowskiemu, który zawsze swoją skromną osobą repetuje pasję. Jest osobą, od której wszystko się zaczęło i którą zawsze będę cenił za doświadczenie, wiedzę i skrupulatność w każdym detalu. Dziękuję również prof. Zbigniewowi Tarnawskiemu za dyskusje i wiedzę, którą wspierał projekt poświęcony Izolatorom Topologicznym.

Na początku swojej kariery naukowej spotkałem również dwoje fantastycznych osób. Pragnę podziękować Przemysławowi Piekarzowi i jego grupie, która ciepło przyjęła mnie, rozwijając moją ciekawość i pasję do teorii funkcyjności gęstości. Zawsze będę cenił gorącą życzliwość i ogromną wiedzę, jaką dzielisz się z innymi. Dziękuję Marcie Waśniowskiej. Choć był to krótki okres w moim życiu, zawsze miło wspominać ten czas spędzone na synchrotronie w trakcie eksperymentu.

Litografia wypełniła wiele miesięcy mojego życia, stawiając przede mną coraz to nowsze wyzwania. Za nieocenione doświadczenie i wsparcie dziękuję Katarzynie Hnidzie-Gut. Zawsze będę Cię cenił, jako świetnego chemika i jeszcze lepszego człowieka. Dziękuję również Kamili Kollbek i Antoniemu Żywczykowi. Za prawdę i nieocenione wsparcie, zawsze będę Wam wdzięczny.

Swoją pasję do transmisyjnej mikroskopii elektronowej zawdzięczam Marcie Gajewskiej. Zawsze podziwiałem Jej wytrwałość w codziennej pracy. Dziękuję za zdobyte umiejętności oraz doświadczenie.

Specjalne podziękowania należą się również Aleksandrze Szkudlarek. Jej wsparcie oraz zaangażowanie otworzyły moją drogę na przyszłość. Choć doktorat skupiał się na wykorzystaniu wielu technik i wiedzy z wielu dziedzin, wszystkie łączy skaningowa mikroskopia elektronowa. Bez wstawiennictwa i wsparcia Katarzyny Berent, ta praca nigdy by nie powstała. Dziękuję.

I would like to express my gratitude to Ivo Utke for his scientific support. Thank you for your support, fruitful discussion and the opportunity to meet many wonderful people at EMPA. Additionally, I would like to thank Johann Michler for giving me opportunity to work at EMPA.

Miałem szczęście, poznając osobę, ciekawą współczesnej fizyki i zawsze służącą swoim wsparciem, mojego opiekuna Marcina Sikorę. Jesteś świetnym mentorem i nie tylko znalazłeś właściwe słowa zachęty, gdy sprawy nie szły zgodnie z planem, ale także wkroczyłeś do akcji, gdy samotnie

błąkałem się po rozdrożach nauki. Choć obecnie nasze specjalizacje są tak odmienne, zawsze w mojej pamięci pozostanie ten pierwszy eksperyment. Dla mnie był to zaszczyt poznać świetnego naukowca i doskonałego opiekuna - zarówno zawodowo, jak i prywatnie zawsze mnie wspierałeś.

Na koniec pragnę podziękować mojej rodzinie. Dziękuję mojej Mamie i mojemu Tacie. Zawsze mnie wspieracie, w każdej decyzji i bez względu na to, dokąd zmierzam. Mam również szczęście mając kogoś, kto jest tam, gdy go potrzebujesz, kogoś, kto sprawia, że złe czasy stają się dobre, a dobre niezapomniane. Widząc uśmiech mojego brata, ja też się uśmiecham.

Życie, zawsze było nieustanną walką z przeciwnościami losu. Walką, w której łatwo polec nie widząc przyszłości. Ale jeśli otaczają cię nieposzlakowani ludzie, to oni widzą w tobie przyszłość.

Bibliografia

- 1 G. L. Sun, L. L. Li, X. Y. Qin, D. Li, T. H. Zou, H. X. Xin, B. J. Ren, J. Zhang, Y. Y. Li, and X. J. Li, *Applied Physics Letters* **106** (5) (2015).
- 2 Hongliang Shi, David Parker, Mao-Hua Du, and David J. Singh, *Physical Review Applied* **3** (1) (2015).
- 3 Ho Sun Shin, Bacel Hamdou, Heiko Reith, Hermann Osterhage, Johannes Gooth, Christine Damm, Bernd Rellinghaus, Eckhard Pippel, and Kornelius Nielsch, *Nanoscale* **8** (28), 13552 (2016).
- 4 O. A. Tretiakov, Ar Abanov, and Jairo Sinova, *Applied Physics Letters* **99** (11) (2011).
- 5 O. A. Tretiakov, Ar Abanov, and Jairo Sinova, *Journal of Applied Physics* **111** (7) (2012).
- 6 Timothy M. Philip, Mark R. Hirsbrunner, Moon Jip Park, and Matthew J. Gilbert, *IEEE Electron Device Letters* **38** (1), 138 (2017).
- 7 Roni Ilan, Jens H. Bardarson, H. S. Sim, and Joel E. Moore, *New Journal of Physics* **16** (5) (2014).
- 8 Liang Fu and C. L. Kane, *Physical Review Letters* **100** (9) (2008).
- 9 Chetan Nayak, Steven H. Simon, Ady Stern, Michael Freedman, and Sankar Das Sarma, *Reviews of Modern Physics* **80** (3), 1083 (2008).
- 10 Sung Min Kang, Sung-Soo Ha, Wan-Gil Jung, Mansoo Park, Hyon-Seok Song, Bong-Joong Kim, and Jung-Il Hong, *AIP Advances* **6** (2) (2016).
- 11 Vincent Sacksteder, Tomi Ohtsuki, and Koji Kobayashi, *Physical Review Applied* **3** (6) (2015).
- 12 Naoya Fukui, Rei Hobara, Toru Hirahara, Shuji Hasegawa, Yutaka Miyatake, Hiroyuki Mizuno, Toru Sasaki, and Toshihiko Nagamura, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **12** (0), 423 (2014).
- 13 Alka Sharma, Biplab Bhattacharyya, A. K. Srivastava, T. D. Senguttuvan, and Sudhir Husale, *Scientific Reports* **6** (1) (2016).
- 14 P. A. Sharma, A. L. Lima Sharma, M. Hekmaty, K. Hattar, V. Stavila, R. Goeke, K. Erickson, D. L. Medlin, M. Brahlek, N. Koirala, and S. Oh, *Applied Physics Letters* **105** (24) (2014).
- 15 Biplab Bhattacharyya, Alka Sharma, V. P. S. Awana, A. K. Srivastava, T. D. Senguttuvan, and Sudhir Husale, *Journal of Physics: Condensed Matter* **29** (11) (2017).
- 16 Biplab Bhattacharyya, Alka Sharma, V. P. S. Awana, T. D. Senguttuvan, and Sudhir Husale, *Journal of Physics: Condensed Matter* **29** (7) (2017).
- 17 D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs, *Physical Review Letters* **49** (6), 405 (1982).
- 18 Shuichi Murakami, Naoto Nagaosa, and Shou-Cheng Zhang, *Science* **301** (5638), 1348 (2003).
- 19 Jairo Sinova, Dimitrie Culcer, Q. Niu, N. A. Sinitsyn, T. Jungwirth, and A. H. MacDonald, *Physical Review Letters* **92** (12) (2004).
- 20 Liang Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, *Physical Review Letters* **98** (10) (2007).
- 21 L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **47** (24), 16631 (1993).
- 22 L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* **47** (19), 12727 (1993).
- 23 Yongfu Sun, Hao Cheng, Shan Gao, Qinghua Liu, Zhihu Sun, Chong Xiao, Changzheng Wu, Shiqiang Wei, and Yi Xie, *Journal of the American Chemical Society* **134** (50), 20294 (2012).
- 24 S. Sharma and U. Schwingenschlögl, *ACS Energy Letters* **1** (4), 875 (2016).
- 25 M. Z. Hasan and C. L. Kane, *Reviews of Modern Physics* **82** (4), 3045 (2010).
- 26 Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Xi Dai, Zhong Fang, and Shou-Cheng Zhang, *Nature Physics* **5** (6), 438 (2009).
- 27 D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J. H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, L. Patthey, J. G. Checkelsky, N. P. Ong, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature* **460** (7259), 1101 (2009).

28 Helin Cao, Suyang Xu, Ireneusz Miotkowski, Jifa Tian, Deepak Pandey, M. Zahid Hasan, and
Yong P. Chen, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **7** (1-2), 133 (2013).

29 Desheng Kong, Wenhui Dang, Judy J. Cha, Hui Li, Stefan Meister, Hailin Peng, Zhongfan Liu,
and Yi Cui, *Nano Letters* **10** (6), 2245 (2010).

30 D. A. Wright, *Nature* **181** (4612), 834 (1958).

31 Ian T. Witting, Thomas C. Chasapis, Francesco Ricci, Matthew Peters, Nicholas A. Heinz,
Geoffroy Hautier, and G. Jeffrey Snyder, *Advanced Electronic Materials* **5** (6) (2019).

32 Amin Nozariasbmarz, Bed Poudel, Wenjie Li, Han Byul Kang, Hangtian Zhu, and Shashank
Priya, *iScience* **23** (7) (2020).

33 Yoichiro Nambu, *Reviews of Modern Physics* **81** (3), 1015 (2009).

34 K. v Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, *Physical Review Letters* **45** (6), 494 (1980).

35 Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and
M. Z. Hasan, *Nature Physics* **5** (6), 398 (2009).

36 Y. L. Chen, J. G. Analytis, J. H. Chu, Z. K. Liu, S. K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z.
Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z. X. Shen, *Science* **325** (5937), 178 (2009).

37 Charles Kane and Joel Moore, *Physics World* **24** (02), 32 (2011).

38 B. Andrei Bernevig, Taylor L. Hughes, and Shou-Cheng Zhang, *Science* **314** (5806), 1757
(2006).

39 Markus König, Steffen Wiedmann, Christoph Brüne, Andreas Roth, Hartmut Buhmann,
Laurens W. Molenkamp, Xiao-Liang Qi, and Shou-Cheng Zhang, *Science* **318** (5851), 766
(2007).

40 Joel E. Moore, *Nature* **464** (7286), 194 (2010).

41 Xiao-Liang Qi and Shou-Cheng Zhang, *Reviews of Modern Physics* **83** (4), 1057 (2011).

42 J. E. Moore and L. Balents, *Physical Review B* **75** (12) (2007).

43 Rahul Roy, *Physical Review B* **79** (19) (2009).

44 Liang Fu and C. L. Kane, *Physical Review B* **76** (4) (2007).

45 D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature* **452** (7190),
970 (2008).

46 D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A. V. Fedorov,
H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Physical Review Letters*
103 (14) (2009).

47 D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J. H. Dil, J. Osterwalder, F. Meier, G. Bihlmayer, C. L.
Kane, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Science* **323** (5916), 919 (2009).

48 Seung Sae Hong, Judy J. Cha, Desheng Kong, and Yi Cui, *Nature Communications* **3** (1)
(2012).

49 Taishi Chen, Qian Chen, Koen Schouteden, Wenkai Huang, Xuefeng Wang, Zhe Li, Feng
Miao, Xinran Wang, Zhaoguo Li, Bo Zhao, Shaochun Li, Fengqi Song, Jinlan Wang, Baigeng
Wang, Chris Van Haesendonck, and Guanghou Wang, *Nature Communications* **5** (1) (2014).

50 Hong-Tao He, Gan Wang, Tao Zhang, Iam-Keong Sou, George K. L. Wong, Jian-Nong Wang,
Hai-Zhou Lu, Shun-Qing Shen, and Fu-Chun Zhang, *Physical Review Letters* **106** (16) (2011).

51 Desalegne Teweldebrhan, Vivek Goyal, and Alexander A. Balandin, *Nano Letters* **10** (4),
1209 (2010).

52 A. I. Figueroa, G. van der Laan, S. E. Harrison, G. Cibin, and T. Hesjedal, *Scientific Reports*
6 (1) (2016).

53 Yuan Huang, Eli Sutter, Norman N. Shi, Jiabao Zheng, Tianzhong Yang, Dirk Englund, Hong-
Jun Gao, and Peter Sutter, *ACS Nano* **9** (11), 10612 (2015).

54 Hao Chen, Bin Liu, Quanling Yang, Shan Wang, Wei Liu, Xuan Zheng, Zhikang Liu, Lei Liu,
and Chuanxi Xiong, *Materials Letters* **199**, 124 (2017).

55 Adriano Ambrosi, Zdeněk Sofer, Jan Luxa, and Martin Pumera, *ACS Nano* **10** (12), 11442
(2016).

56 J. Chen, H. J. Qin, F. Yang, J. Liu, T. Guan, F. M. Qu, G. H. Zhang, J. R. Shi, X. C. Xie, C. L. Yang,
K. H. Wu, Y. Q. Li, and L. Lu, *Physical Review Letters* **105** (17) (2010).

57 K. Yasuda, A. Tsukazaki, R. Yoshimi, K. Kondou, K. S Takahashi, Y. Otani, M. Kawasaki, and
Y. Tokura, *Physical Review Letters* **119** (13) (2017).

58 A. R. Mellnik, J. S. Lee, A. Richardella, J. L. Grab, P. J. Mintun, M. H. Fischer, A. Vaezi, A.
Manchon, E. A. Kim, N. Samarth, and D. C. Ralph, *Nature* **511** (7510), 449 (2014).

59 Valla Fatemi, Benjamin Hunt, Hadar Steinberg, Stephen L. Eltinge, Fahad Mahmood,
Nicholas P. Butch, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Nuh Gedik, Raymond C. Ashoori,
and Pablo Jarillo-Herrero, *Physical Review Letters* **113** (20) (2014).

60 Yi Zhang, Ke He, Cui-Zu Chang, Can-Li Song, Li-Li Wang, Xi Chen, Jin-Feng Jia, Zhong Fang,
Xi Dai, Wen-Yu Shan, Shun-Qing Shen, Qian Niu, Xiao-Liang Qi, Shou-Cheng Zhang, Xu-Cun

Ma, and Qi-Kun Xue, *Nature Physics* **6** (8), 584 (2010).

61 Kazuto Ebihara, Keiji Yada, Ai Yamakage, and Yukio Tanaka, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **44** (5), 885 (2012).

62 Yao-Yi Li, Guang Wang, Xie-Gang Zhu, Min-Hao Liu, Cun Ye, Xi Chen, Ya-Yu Wang, Ke He, Li-Li Wang, Xu-Cun Ma, Hai-Jun Zhang, Xi Dai, Zhong Fang, Xin-Cheng Xie, Ying Liu, Xiao-Liang Qi, Jin-Feng Jia, Shou-Cheng Zhang, and Qi-Kun Xue, *Advanced Materials* **22** (36), 4002 (2010).

63 Zhencui Sun, Baoyuan Man, Cheng Yang, Mei Liu, Shouzhen Jiang, Chao Zhang, Jiaxin Zhang, Fuyan Liu, and Yuanyuan Xu, *Applied Surface Science* **365**, 357 (2016).

64 Mingze Li, Zhenhua Wang, Liang Yang, Da Li, Q. R. Yao, G. H. Rao, Xuan P. A. Gao, and Zhidong Zhang, *Physical Review B* **96** (7) (2017).

65 Hongbin Zhang, Xiujuan Zhang, Chang Liu, Shuit-Tong Lee, and Jiansheng Jie, *ACS Nano* **10** (5), 5113 (2016).

66 Hsin-Yen Lee, Yu-Sung Chen, Yen-Cheng Lin, Jen-Kai Wu, Ying-Chen Lee, Bin-Kun Wu, Ming-Yau Chern, Chi-Te Liang, and Yuan Huei Chang, *Journal of Alloys and Compounds* **686**, 989 (2016).

67 Liang Yang, Zhenhua Wang, Mingze Li, Xuan P. A. Gao, and Zhidong Zhang, *Nanoscale Advances* **1** (6), 2303 (2019).

68 Prottyush Sahu, Jun-Yang Chen, Jason C. Myers, and Jian-Ping Wang, *Applied Physics Letters* **112** (12) (2018).

69 Wen Jie Wang, Kuang Hong Gao, and Zhi Qing Li, *Scientific Reports* **6** (1) (2016).

70 Min Yi and Zhigang Shen, *Journal of Materials Chemistry A* **3** (22), 11700 (2015).

71 K. Paraskevopoulos, E. Hatzikraniotis, K. Chrisafis, M. Zamani, J. Stoemenos, N. A. Economou, K. Alexiadis, and M. Balkanski, *Materials Science and Engineering: B* **1** (2), 147 (1988).

72 Ł. Gondek, (Private Communication).

73 Richard P. Feynman, *Resonance* **16** (9), 890 (2011).

74 G. Binnig, H. Rohrer, Ch Gerber, and E. Weibel, *Physical Review Letters* **49** (1), 57 (1982).

75 G. Binnig, C. F. Quate, and Ch Gerber, *Physical Review Letters* **56** (9), 930 (1986).

76 D. M. Eigler and E. K. Schweizer, *Nature* **344** (6266), 524 (1990).

77 Namra Abid, Aqib Muhammad Khan, Sara Shujait, Kainat Chaudhary, Muhammad Ikram, Muhammad Imran, Junaid Haider, Maaz Khan, Qasim Khan, and Muhammad Maqbool, *Advances in Colloid and Interface Science* **300** (2022).

78 Takashi Ito and Shinji Okazaki, *Nature* **406** (6799), 1027 (2000).

79 Banqiu Wu and Ajay Kumar, *Applied Physics Reviews* **1** (1) (2014).

80 Byron D. Gates, Qiaobing Xu, Michael Stewart, Declan Ryan, C. Grant Willson, and George M. Whitesides, *Chemical Reviews* **105** (4), 1171 (2005).

81 Younan Xia, John A. Rogers, Kateri E. Paul, and George M. Whitesides, *Chemical Reviews* **99** (7), 1823 (1999).

82 Yifang Chen, *Microelectronic Engineering* **135**, 57 (2015).

83 Vitor R. Manfrinato, Aaron Stein, Lihua Zhang, Chang-Yong Nam, Kevin G. Yager, Eric A. Stach, and Charles T. Black, *Nano Letters* **17** (8), 4562 (2017).

84 Won-Shik Chu, Chung-Soo Kim, Hyun-Taek Lee, Jung-Oh Choi, Jae-Il Park, Ji-Hyeon Song, Ki-Hwan Jang, and Sung-Hoon Ahn, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* **1** (1), 75 (2014).

85 Ampere A Tseng, *Small* **1** (10), 924 (2005).

86 D. P. Adams and M. J. Vasile, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **24** (2) (2006).

87 Steven M. Reddy, David W. Saxey, William D. A. Rickard, Denis Fougereuse, Stephanie D. Montalvo, Rick Verberne, and Arie Riessen, *Geostandards and Geoanalytical Research* **44** (1), 5 (2020).

88 Victor E. Krohn, *Journal of Applied Physics* **33** (12), 3523 (1962).

89 John F. Mahoney, Arthur Y. Yahiku, Howard L. Daley, R. David Moore, and Julius Perel, *Journal of Applied Physics* **40** (13), 5101 (1969).

90 V. E. Krohn and G. R. Ringo, *Applied Physics Letters* **27** (9), 479 (1975).

91 R. L. Seliger, J. W. Ward, V. Wang, and R. L. Kubena, *Applied Physics Letters* **34** (5), 310 (1979).

92 P. Mazarov, A. Melnikov, R. Wernhardt, and A. D. Wieck, *Applied Surface Science* **254** (22), 7401 (2008).

93 R. I. Hornsey, *Applied Physics A Solids and Surfaces* **49** (3), 293 (1989).

94 Lothar Bischoff, Paul Mazarov, Lars Bruchhaus, and Jacques Gierak, *Applied Physics*

Reviews **3** (2) (2016).
 95 C. Akhmadaliev, B. Schmidt, and L. Bischoff, *Applied Physics Letters* **89** (22) (2006).
 96 R. H. Higuchi-Rusli and J. C. Corelli, *Journal of Applied Physics* **63** (3), 603 (1988).
 97 M. Itou, M. Kasai, T. Kimura, J. Yanagisawa, F. Wakaya, Y. Yuba, and K. Gamo, *Nuclear
 Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials
 and Atoms* **206**, 1013 (2003).
 98 R. Hill and F. H. M. Faridur Rahman, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research
 Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **645** (1), 96
 (2011).
 99 Y. Sakai, T. Yamada, T. Suzuki, T. Sato, H. Itoh, and T. Ichinokawa, *Applied Physics Letters*
73 (5), 611 (1998).
 100 C. A. Volkert and A. M. Minor, *MRS Bulletin* **32** (5), 389 (2011).
 101 Wolfgang Eckstein, *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*. (1991).
 102 Lukas M. Keller, Lorenz Holzer, Roger Wepf, Philippe Gasser, Beat Münch, and Paul
 Marschall, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* **36** (17-18), 1539 (2011).
 103 F. A. Stevie, in *Introduction to Focused Ion Beams* (2005), pp. 269.
 104 M. Sekowski, A. Burenkov, J. Hernández-Mangas, A. Martínez-Limia, H. Ryssel, Edmund G.
 Seebauer, Susan B. Felch, Amitabh Jain, and Yevgeniy V. Kondratenko, in *AIP Conference
 Proceedings* (2008), pp. 236.
 105 Lucille A. Giannuzzi, Brenda I. Prenitzer, and Brian W. Kempshall, in *Introduction to
 Focused Ion Beams* (2005), pp. 13.
 106 S. J. Randolph, J. D. Fowlkes, and P. D. Rack, *Critical Reviews in Solid State and Materials
 Sciences* **31** (3), 55 (2007).
 107 Shinji Matsui, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and
 Nanometer Structures* **4** (1) (1986).
 108 H. W. P. Koops, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and
 Nanometer Structures* **6** (1) (1988).
 109 Leon van Kouwen, Aurelien Botman, and Cornelis W. Hagen, *Nano Letters* **9** (5), 2149
 (2009).
 110 J. M. De Teresa, R. Córdoba, A. Fernández-Pacheco, O. Montero, P. Strichovanec, and M. R.
 Ibarra, *Journal of Nanomaterials* **2009**, 1 (2009).
 111 D. A. M. de Winter and J. J. L. Mulders, *Journal of Vacuum Science & Technology B:
 Microelectronics and Nanometer Structures* **25** (6) (2007).
 112 A. J. Steckl, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer
 Structures* **9** (5) (1991).
 113 S. Rubanov and P. R. Munroe, *Journal of Microscopy* **214** (3), 213 (2004).
 114 Shane A. Cybart, E. Y. Cho, T. J. Wong, Björn H. Wehlin, Meng K. Ma, Chuong Huynh, and R.
 C. Dynes, *Nature Nanotechnology* **10** (7), 598 (2015).
 115 W. Brezna, H. Wanzenb ck, A. Lugstein, E. Bertagnolli, E. Gornik, and J. Smoliner,
Semiconductor Science and Technology **18** (4), 195 (2003).
 116 Benjamin Riedmüller, Felix Huber, and Ulrich Herr, *Journal of Applied Physics* **115** (6)
 (2014).
 117 R. W. Olesinski, N. Kanani, and G. J. Abbaschian, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **6** (4), 362
 (1985).
 118 Jinshan Yu, Junliang Liu, Jinxu Zhang, and Jiansheng Wu, *Materials Letters* **60** (2), 206
 (2006).
 119 A. T. Jones, C. P. Scheller, J. R. Prance, Y. B. Kalyoncu, D. M. Zumbühl, and R. P. Haley, *Journal
 of Low Temperature Physics* **201** (5-6), 772 (2020).
 120 Joseph E. Avron, Daniel Osadchy, and Ruedi Seiler, *Physics Today* **56** (8), 38 (2003).
 121 Y. L. Chen, J. G. Analytis, J. H. Chu, Z. K. Liu, S. K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z.
 Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z. X. Shen, *Science* **325** (5937), 178 (2009).
 122 Hidekatsu Suzuura and Tsuneya Ando, *Physical Review Letters* **89** (26) (2002).
 123 L. Rotkina, J. F. Lin, and J. P. Bird, *Applied Physics Letters* **83** (21), 4426 (2003).
 124 G. De Marzi, D. Iacopino, A. J. Quinn, and G. Redmond, *Journal of Applied Physics* **96** (6),
 3458 (2004).
 125 C. Y. Nam, D. Tham, and J. E. Fischer, *Nano Letters* **5** (10), 2029 (2005).
 126 Albert Romano-Rodríguez and Francisco Hernández-Ramírez, *Microelectronic
 Engineering* **84** (5-8), 789 (2007).
 127 Charles J. Dixon and Ollin W. Curtines, *Nanotechnology : nanofabrication, patterning, and
 self assembly*. (Nova Science Publishers, New York, 2010).
 128 D. Shoenberg, *Magnetic Oscillations in Metals*. (2011).

129 Yoichi Ando, *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (10) (2013).

130 A. A. Taskin and Yoichi Ando, *Physical Review B* **84** (3) (2011).

131 G. P. Mikitik and Yu V. Sharlai, *Physical Review B* **85** (3) (2012).

132 Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid state physics*, College ed. (Saunders College Publishing, Fort Worth, 1976), pp.xxi.

133 B. L. Altshuler, D. Khmel'nitzkii, A. I. Larkin, and P. A. Lee, *Physical Review B* **22** (11), 5142 (1980).

134 S. Hikami, A. I. Larkin, and Y. Nagaoka, *Progress of Theoretical Physics* **63** (2), 707 (1980).

135 Rubén Gracia-Abad, Soraya Sangiao, Chiara Bigi, Sandeep Kumar Chaluvadi, Pasquale Orgiani, and José María De Teresa, *Nanomaterials* **11** (5) (2021).

136 Hai-Zhou Lu and Shun-Qing Shen, *Physical Review B* **84** (12) (2011).

137 B. L. Altshuler, A. G. Aronov, and D. E. Khmel'nitsky, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **15** (36), 7367 (1982).

138 Gunaranjan Chaudhry and J. G. Brisson, *Journal of Low Temperature Physics* **155** (5-6), 235 (2009).

139 *Triton™ 200/400 Cryofree® dilution refrigerator*. (Oxford Instruments, User manual).

140 Desheng Kong, Judy J. Cha, Keji Lai, Hailin Peng, James G. Analytis, Stefan Meister, Yulin Chen, Hai-Jun Zhang, Ian R. Fisher, Zhi-Xun Shen, and Yi Cui, *ACS Nano* **5** (6), 4698 (2011).

141 P. Larson, V. A. Greanya, W. C. Tonjes, Rong Liu, S. D. Mahanti, and C. G. Olson, *Physical Review B* **65** (8) (2002).

142 V. A. Greanya, W. C. Tonjes, Rong Liu, C. G. Olson, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, *Journal of Applied Physics* **92** (11), 6658 (2002).

143 David K. Ferry, *Semiconductor Transport*. (2016).

144 Keshav Shrestha, Vera Marinova, Bernd Lorenz, and Paul C. W. Chu, *Physical Review B* **90** (24) (2014).

145 Zhi Ren, A. A. Taskin, Satoshi Sasaki, Kouji Segawa, and Yoichi Ando, *Physical Review B* **82** (24) (2010).

146 Han Liu and Peide D. Ye, *Applied Physics Letters* **99** (5) (2011).

147 David J. Norris, Alexander L. Efros, and Steven C. Erwin, *Science* **319** (5871), 1776 (2008).

148 Chung-Soo Kim, Sung-Hoon Ahn, and Dong-Young Jang, *Vacuum* **86** (8), 1014 (2012).

149 Leonidas E. Ocola, Chad Rue, and Diederik Maas, *MRS Bulletin* **39** (4), 336 (2014).

150 L. A. Giannuzzi, B. W. Kempshall, S. M. Schwarz, J. K. Lomness, B. I. Prenitzer, and F. A. Stevie, in *Introduction to Focused Ion Beams* (2005), pp. 201.

151 Miroslava Schaffer, Bernhard Schaffer, and Quentin Ramasse, *Ultramicroscopy* **114**, 62 (2012).

152 Kathleen M. Krause, Douglas W. Vick, Marek Malac, and Michael J. Brett, *Langmuir* **26** (22), 17558 (2010).

153 Michael D. Uchic, Lorenz Holzer, Beverley J. Inkson, Edward L. Principe, and Paul Munroe, *MRS Bulletin* **32** (5), 408 (2011).

154 Ivo Utke, Stanislav Moshkalev, and Phillip Russell, *Nanofabrication using focused ion and electron beams : principles and applications*. (Oxford University Press, Oxford ; New York, 2012), pp.xvi.

155 Ivor Brodie and Julius J. Muray, *The Physics of Micro/Nano-Fabrication*. (1992).

156 Ampere A. Tseng, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **14** (4), R15 (2004).

157 Heung-Bae Kim, Gerhard Hobler, Alois Lugstein, and Emmerich Bertagnolli, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **17** (6), 1178 (2007).

158 L. Bischoff, J. Teichert, S. Hausmann, T. Ganetsos, and G. L. R. Mair, *Microelectronic Engineering* **53** (1-4), 613 (2000).

159 M. Itoh, Y. Hirayama, and S. Tarucha, *Microelectronic Engineering* **40** (1), 21 (1998).

160 S. Tian, S. H. Yang, S. Morris, K. Parab, A. F. Tasch, D. Kamenitsa, R. Reece, B. Freer, R. B. Simonton, and C. Magee, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **112** (1-4), 144 (1996).

161 M. J. Caturla, T. Diaz de la Rubia, and George H. Gilmer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **106** (1-4), 1 (1995).

162 S. Lipp, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **14** (6) (1996).

163 J. Mach, P. Procházka, M. Bartošík, D. Nezval, J. Piastek, J. Hulva, V. Švarc, M. Konečný, L. Kormoš, and T. Šikola, *Nanotechnology* **28** (41) (2017).

164 T. Herrmannsdörfer, V. Heera, O. Ignatchik, M. Uhlarz, A. Mücklich, M. Posselt, H. Reuther, B. Schmidt, K. H. Heinig, W. Skorupa, M. Voelskow, C. Wündisch, R. Skrotzki, M. Helm, and J.

- Wosnitza, *Physical Review Letters* **102** (21) (2009).
- 165 Luis Serrano-Ramón, Amalio Fernández-Pacheco, Manuel Ricardo Ibarra, Dorothée Petit, Russell P. Cowburn, Tolek Tyliczszak, and José María Teresa De Teresa, *The European Physical Journal B* **86** (3) (2013).
- 166 J. Fiedler, V. Heera, R. Skrotzki, T. Herrmannsdörfer, M. Voelskow, A. Mücklich, S. Oswald, B. Schmidt, W. Skorupa, G. Gobsch, J. Wosnitza, and M. Helm, *Physical Review B* **83** (21) (2011).
- 167 Dongzhi Fu, Bingwen Zhang, Xingchen Pan, Fucong Fei, Yongda Chen, Ming Gao, Shuyi Wu, Jian He, Zhanbin Bai, Yiming Pan, Qinfang Zhang, Xuefeng Wang, Xinglong Wu, and Fengqi Song, *Scientific Reports* **7** (1) (2017).
- 168 Y. L. Chen, J. H. Chu, J. G. Analytis, Z. K. Liu, K. Igarashi, H. H. Kuo, X. L. Qi, S. K. Mo, R. G. Moore, D. H. Lu, M. Hashimoto, T. Sasagawa, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z. X. Shen, *Science* **329** (5992), 659 (2010).
- 169 Chengwang Niu, Ying Dai, Meng Guo, Yandong Ma, Baibiao Huang, and Myung-Hwan Whangbo, *J. Mater. Chem. C* **1** (1), 114 (2013).
- 170 Adriana I. Figueroa, Gerrit van der Laan, Liam J. Collins-McIntyre, Giannantonio Cibin, Andrew J. Dent, and Thorsten Hesjedal, *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (30), 17344 (2015).
- 171 J. Růžička, O. Caha, V. Holý, H. Steiner, V. Volobuev, A. Ney, G. Bauer, T. Duchoň, K. Veltruská, I. Khalakhan, V. Matolín, E. F. Schwier, H. Iwasawa, K. Shimada, and G. Springholz, *New Journal of Physics* **17** (1) (2015).
- 172 Jian-Min Zhang, Wenguang Zhu, Ying Zhang, Di Xiao, and Yugui Yao, *Physical Review Letters* **109** (26) (2012).
- 173 A. M. Shikin, D. A. Estyunin, Yu I. Surnin, A. V. Koroleva, E. V. Shevchenko, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, S. Kumar, E. F. Schwier, K. Shimada, T. Yoshikawa, Y. Saitoh, Y. Takeda, and A. Kimura, *Scientific Reports* **9** (1) (2019).
- 174 S. E. Harrison, L. J. Collins-McIntyre, S. L. Zhang, A. A. Baker, A. I. Figueroa, A. J. Kellock, A. Pushp, Y. L. Chen, S. S. P. Parkin, J. S. Harris, G. van der Laan, and T. Hesjedal, *Applied Physics Letters* **107** (18) (2015).
- 175 M. Ye, S. V. Eremeev, K. Kuroda, M. Nakatake, S. Kim, Y. Yamada, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, M. Arita, H. Miyahara, T. Maegawa, K. Okamoto, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Ueda, and A. Kimura, (2011), p. arXiv:1112.5869.
- 176 Sumalay Roy, H. L Meyerheim, A. Ernst, K. Mohseni, C. Tusche, M. G Vergniory, T. V Menshchikova, M. M Otrokov, A. G Ryabishchenkova, Z. S Aliev, M. B Babanly, K. A Kokh, O. E Tereshchenko, E. V Chulkov, J. Schneider, and J. Kirschner, *Physical Review Letters* **113** (11) (2014).
- 177 Neal T. Sullivan, Andras E. Vladar, Jr Michael T. Postek, and Ronald Vane, in *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XV* (2001).
- 178 Seizo Nakajima, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **24** (3), 479 (1963).
- 179 Christoph Adelhelm, Martin Balden, Marcin Rasinski, Stefan Lindig, Thomas Plocinski, Edmund Welter, and Marcin Sikora, *Surface and Coatings Technology* **205** (19), 4335 (2011).
- 180 Grant Bunker, *Introduction to XAFS : a practical guide to X-ray absorption fine structure spectroscopy*. (Cambridge University Press Cambridge Core, Cambridge University Press, Cambridge; New York, 2010).
- 181 L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, G. Tourillon, K. Laffon, P. Parent, and F. Le Normand, *Physical Review B* **57** (22), 14123 (1998).
- 182 B. Ravel and M. Newville, *Journal of Synchrotron Radiation* **12** (4), 537 (2005).
- 183 Koji Nishi, Ken-ichi Shimizu, Mikio Takamatsu, Hisao Yoshida, Atsushi Satsuma, Tsunehiro Tanaka, Satoshi Yoshida, and Tadashi Hattori, *The Journal of Physical Chemistry B* **102** (50), 10190 (1998).
- 184 Y. Joly, O. Bunău, J. E. Lorenzo, R. M. Galéra, S. Grenier, and B. Thompson, *Journal of Physics: Conference Series* **190** (2009).
- 185 D. Santamore, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **15** (6) (1997).
- 186 A. A. Iliadis, S. N. Andronescu, W. Yang, R. D. Vispute, A. Stanishevsky, J. H. Orloff, R. P. Sharma, T. Venkatesan, M. C. Wood, and K. A. Jones, *Journal of Electronic Materials* **28** (3), 136 (1999).
- 187 A. D. Dubner, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **5** (5) (1987).
- 188 M. H. F. Overwijk and F. C. van den Heuvel, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **80-81**, 1324 (1993).
- 189 Haruki Komano, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and*

Nanometer Structures **9** (5) (1991).

190 Tristan Bret, Thorsten Hofmann, and Klaus Edinger, *Applied Physics A* **117** (4), 1607 (2014).
191 Christopher David Parmenter and Zubair Ahmed Nizamudeen, *Journal of Microscopy* **281**
(2), 157 (2020).

192 A. Stanishevsky and L. Khriachtchev, *Journal of Applied Physics* **86** (12), 7052 (1999).
193 F. Machalet, K. Edinger, J. Melngailis, M. Diegel, K. Steenbeck, and E. Steinbeiss, *Applied*
Physics A Materials Science & Processing **71** (3), 331 (2000).

194 Walter Giurlani, Enrico Berretti, Massimo Innocenti, and Alessandro Lavacchi, *Coatings* **10**
(12) (2020).

195 J. Sun, X. Luo, W. Chang, J. M. Ritchie, J. Chien, and A. Lee, *Journal of Micromechanics and*
Microengineering **22** (11) (2012).

196 T. L. Burnett, R. Kelley, B. Winiarski, L. Contreras, M. Daly, A. Gholinia, M. G. Burke, and P. J.
Withers, *Ultramicroscopy* **161**, 119 (2016).

197 K. Fisher and E. Marquis, *Microscopy and Microanalysis* **22** (S3), 692 (2016).
198 Baptiste Gault, Andrew J. Breen, Yanhong Chang, Junyang He, Eric A. Jäggle, Paraskevas
Kontis, Philipp Kürnsteiner, Alisson Kwiatkowski da Silva, Surendra Kumar Makineni,
Isabelle Mouton, Zirong Peng, Dirk Ponge, Torsten Schwarz, Leigh T. Stephenson,
Agnieszka Szczepaniak, Huan Zhao, and Dierk Raabe, *Journal of Materials Research* **33**
(23), 4018 (2018).

199 Robert Estivill, Guillaume Audoit, Jean-Paul Barnes, Adeline Grenier, and Didier Blavette,
Microscopy and Microanalysis **22** (3), 576 (2016).

200 James F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, *Nuclear Instruments and Methods in*
Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **268** (11-12), 1818
(2010).

201 P. Tesch, N. Smith, N. Martin, and D. Kinion, *Istfa 2008: Conference Proceedings from the*
34th International Symposium for Testing and Failure Analysis, 7 (2008).

202 N. S. Smith, W. P. Skoczylas, S. M. Kellogg, D. E. Kinion, P. P. Tesch, O. Sutherland, A.
Aanesland, and R. W. Boswell, *Journal of Vacuum Science & Technology B:*
Microelectronics and Nanometer Structures **24** (6) (2006).

203 R. D. Kelley, K. Song, B. Van Leer, D. Wall, and L. Kwakman, *Microscopy and Microanalysis*
19 (S2), 862 (2013).

204 G. Kresse and J. Hafner, *Physical Review B* **47** (1), 558 (1993).
205 G. Kresse and J. Hafner, *Physical Review B* **49** (20), 14251 (1994).
206 G. Kresse and J. Furthmüller, *Physical Review B* **54** (16), 11169 (1996).
207 G. Kresse and J. Furthmüller, *Computational Materials Science* **6** (1), 15 (1996).
208 P. E. Blöchl, *Physical Review B* **50** (24), 17953 (1994).
209 G. Kresse and D. Joubert, *Physical Review B* **59** (3), 1758 (1999).
210 John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77** (18),
3865 (1996).

211 Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg, *The Journal of Chemical*
Physics **132** (15) (2010).

212 Stefan Grimme, Stephan Ehrlich, and Lars Goerigk, *Journal of Computational Chemistry*
32 (7), 1456 (2011).

213 S. Zhang and John Northrup, *Physical Review Letters* **67** (17), 2339 (1991).
214 Xin Luo, Michael B. Sullivan, and Su Ying Quek, *Physical Review B* **86** (18) (2012).
215 Thomas K. Reid, S. Pamir Alpay, Alexander V. Balatsky, and Sanjeev K. Nayak, *Physical*
Review B **101** (8) (2020).

216 M. Jurczyszyn, M. Sikora, M. Chrobak, and L. Jurczyszyn, *Applied Surface Science* **528** (2020).
217 G. Martinez, B. A. Piot, M. Hakl, M. Potemski, Y. S. Hor, A. Materna, S. G. Strzelecka, A. Hruban,
O. Caha, J. Novák, A. Dubroka, Č Drašar, and M. Orlita, *Scientific Reports* **7** (1) (2017).
218 Matteo Michiardi, Irene Aguilera, Marco Bianchi, Vagner Eustáquio de Carvalho, Luiz
Orlando Ladeira, Nayara Gomes Teixeira, Edmar Avellar Soares, Christoph Friedrich,
Stefan Blügel, and Philip Hofmann, *Physical Review B* **90** (7) (2014).

219 Oleg V. Yazyev, Joel E. Moore, and Steven G. Louie, *Physical Review Letters* **105** (26) (2010).
220 Marco Bianchi, Dandan Guan, Shining Bao, Jianli Mi, Bo Brummerstedt Iversen, Philip D. C.
King, and Philip Hofmann, *Nature Communications* **1** (1) (2010).

221 Olivio Chiatti, Christian Riha, Dominic Lawrenz, Marco Busch, Srujana Dusari, Jaime
Sánchez-Barriga, Anna Mogilatenko, Lada V. Yashina, Sergio Valencia, Akin A. Ünal, Oliver
Rader, and Saskia F. Fischer, *Scientific Reports* **6** (1) (2016).

222 M. Petrushevsky, E. Lahoud, A. Ron, E. Maniv, I. Diamant, I. Neder, S. Wiedmann, V. K.
Guduru, F. Chiappini, U. Zeitler, J. C. Maan, K. Chashka, A. Kanigel, and Y. Dagan, *Physical*

Review B **86** (4) (2012).

223 Marco Bianchi, Richard C. Hatch, Dandan Guan, Tilo Planke, Jianli Mi, Bo Brummerstedt
Iversen, and Philip Hofmann, *Semiconductor Science and Technology* **27** (12) (2012).

224 Stephan Lany and Alex Zunger, *Modelling and Simulation in Materials Science and
Engineering* **17** (8) (2009).

225 G. A. Baraff and M. Schlüter, *Physical Review Letters* **55** (12), 1327 (1985).

226 Hiroyuki Hatanaka and Yoshinori Hayafuji, *Applied Mechanics and Materials* **251**, 431
(2012).

227 Daniel Bahamon, Malathe Khalil, Abderrezak Belabbes, Yasser Alwahedi, Lourdes F. Vega,
and Kyriaki Polychronopoulou, *RSC Advances* **11** (5), 2947 (2021).

228 Francesca Costanzo, Pier Luigi Silvestrelli, and Francesco Ancilotto, *Journal of Chemical
Theory and Computation* **8** (4), 1288 (2012).

229 Jeonghwan Ahn, Iuegyun Hong, Gwangyoung Lee, Hyeondeok Shin, Anouar Benali, and
Yongkyung Kwon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **23** (38), 22147 (2021).

230 Manjeera Mantina, Adam C. Chamberlin, Rosendo Valero, Christopher J. Cramer, and
Donald G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry A* **113** (19), 5806 (2009).

231 T. Eelbo, M. Waśniowska, M. Sikora, M. Dobrzański, A. Kozłowski, A. Pulkin, G. Autès, I.
Miotkowski, O. V. Yazyev, and R. Wiesendanger, *Physical Review B* **89** (10) (2014).

232 T. Eelbo, M. Sikora, G. Bihlmayer, M. Dobrzański, A. Kozłowski, I. Miotkowski, and R.
Wiesendanger, *New Journal of Physics* **15** (11) (2013).

233 M. Caragiu, Th Seyller, and R. D. Diehl, *Surface Science* **539** (1-3), 165 (2003).

234 Th Seyller, M. Caragiu, R. D. Diehl, P. Kaukasoina, and M. Lindroos, *Chemical Physics
Letters* **291** (5-6), 567 (1998).

235 Björn Narloch and Dietrich Menzel, *Chemical Physics Letters* **270** (1-2), 163 (1997).

236 M. Caragiu, Th Seyller, and R. D. Diehl, *Physical Review B* **66** (19) (2002).

237 P. S. Weiss and D. M. Eigler, *Physical Review Letters* **69** (15), 2240 (1992).

238 X. Sun and Y. Yamauchi, *Journal of Applied Physics* **110** (10) (2011).

239 Juarez L. F. Da Silva and Catherine Stampfl, *Physical Review B* **77** (4) (2008).

240 A. E. Betancourt and D. M. Bird, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12** (31), 7077 (2000).

241 Sean Clarke, Gustav Bihlmayer, and Stefan Blügel, *Physical Review B* **63** (8) (2001).

242 Pier Luigi Silvestrelli and Alberto Ambrosetti, *Physical Review B* **91** (19) (2015).

243 Gianfranco Vidali, G. Ihm, Hye-Young Kim, and Milton W. Cole, *Surface Science Reports* **12**
(4), 135 (1991).

244 K. Pussi, J. Smerdon, N. Ferralis, M. Lindroos, R. McGrath, and R. D. Diehl, *Surface Science*
548 (1-3), 157 (2004).

245 Tijo Vazhappilly, Tapan K. Ghanty, and B. N. Jagatap, *Journal of Nuclear Materials* **490**, 174
(2017).

246 Santiago Alvarez, *Dalton Transactions* **42** (24) (2013).

247 A. Bondi, *The Journal of Physical Chemistry* **68** (3), 441 (2002).

248 Jürgen Vogt and Santiago Alvarez, *Inorganic Chemistry* **53** (17), 9260 (2014).

249 S. S. Batsanov, *Inorganic Materials* **37** (9), 871 (2001).