

jpg

ΦΡΑΓΚΟΣ ΣΩΤΗΡΙΟΣ

ΑΜ: 42865

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

«Μελέτη δομής ενεργειακών ζωνών, διδιάστατων υλικών, με συνδυασμό γωνιακώς εξαρτώμενης φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων (ARPES) και θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας (Density Functional Theory)»

Επιβλέπων Καθηγητής : Παναγιωτάτος Γεράσιμος

Ευχαριστίες

Πριν ξεκινήσω την συγγραφή της πτυχιακής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα **Δρ. Παναγιωτάτο Γεράσιμο**, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Τ. του Α.Ε.Ι. Πειραιά Τ.Τ., που με σύστησε στην εργαστηριακή ομάδα με σκοπό την εκπλήρωση της Πρακτικής Άσκησής μου, καθώς και για την επίβλεψη αυτής της εργασίας και τις συμβουλές του.

Ευχαριστώ επίσης τον **Δρ. Αθανάσιο Δημουλά**, Διευθυντή Ερευνών στο Εργαστήριο Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», για τη δυνατότητα που μου έδωσε να εργαστώ σε ένα διεθνώς καταξιωμένο εργαστήριο, την καθοδήγηση και την μετάδοση των γνώσεων του κατά τη διάρκεια της Πρακτικής μου Άσκησης και της παρούσας πτυχιακής εργασίας. Οι συμβουλές του και οι συζητήσεις μαζί του για πλήθος πειραματικών θεμάτων ήταν πάντοτε εποικοδομητικές.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους **Δρ. Πολυχρόνη Τσίπα**, πολύτιμο συνεργάτη και φίλο, για την βοήθειά του στην εκτέλεση των πειραμάτων, τον **Δρ. Jose M. Velasco**, για τις συμβουλές του σε πολλές πτυχές της Θεωρητικής Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και για την εκπαίδευσή μου στους υπολογισμούς από πρώτες αρχές, την **Δρ. Δήμητρα Τσούτσου**, για την βοήθειά της στην εκτέλεση των πειραμάτων και τον **Δρ. Στέφανο Χαϊτογλου**, για την άριστη μας συνεργασία.

Ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», για την αποδοχή εκτέλεσης της πρακτικής μου άσκησης στα εργαστήριά του, καθώς και τους ερευνητές και το προσωπικό του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας για τη φιλοξενία που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια της πρακτικής άσκησης και της εκπόνησης της πτυχιακής μου εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την στήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας και της πρακτικής μου άσκησης.

Αθήνα 12 Ιανουαρίου 2018

Περίληψη

Τα διδιάστατα υλικά αποτελούν αντικείμενο εκτενούς έρευνας καθώς εμφανίζουν μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, όπως μεταβολή του ενεργειακού χάσματος, συγκέντρωση φορέων φορτίου, αγωγιμότητα και μεταβολή στη δομή των ενεργειακών ζωνών. Τα διχαλκογενίδια μεταβατικών μετάλλων (Transition metal dichalcogenides, ΔΜΜ) είναι από τα περισσότερο διακεκριμένα υλικά για την ανάπτυξη διδιάστατων υλικών που πρόκειται να διαδεχθούν το γραφένιο υποσχόμενα νέες δυνατότητες.

Στην εργασία αυτή γίνεται μελέτη των ενεργειακών ζωνών του $1T\text{-ZrTe}_2$ (διτελλουρίδιο Ζιρκονίου) μέσω της θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) και σε συνδυασμό με την γωνιακά εξαρτώμενη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (Angled Resolved Photoelectron Spectroscopy, ARPES), με σκοπό την απόδειξη ότι είναι ημιμέταλλο Dirac.

Η θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος για την μελέτη ιδιοτήτων σε συστήματα πολλών ηλεκτρονίων στην χαμηλότερη ενεργειακά τους κατάσταση. Η DFT απλοποιεί το πρόβλημα των πολλών σωμάτων, περιγράφοντάς το μέσω της σωματιδιακής πυκνότητας. Δίνοντας πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή και το δυναμικό ανταλλαγής – συσχέτισης των ατόμων, πολλές φυσικές ιδιότητες μπορούν να προσδιοριστούν, όπως οι σταθères πλέγματος, οι θέσεις ισορροπίας των ατόμων μέσα στο κρύσταλλο ή και ενέργειες που συνδέονται με ελαττώματα ή παραμορφώσεις. Επιπλέον η DFT μπορεί να δώσει πληροφορία για την πυκνότητα του φορτίου, την σταθερότητα των δομών και φυσικά για τις δομές των ενεργειακών ζωνών.

Συνεπώς, η DFT είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την μελέτη των ιδιοτήτων νέων υλικών, πριν την δημιουργία τους πειραματικά ή ακόμα για να δώσει περαιτέρω εξηγήσεις σε πειραματικά δεδομένα που εμφανίστηκαν πρόσφατα κατά την μελέτη διδιάστατων υλικών, όπως το γραφένιο και τα ΔΜΜ, ή να εξηγήσει συμπεριφορές άλλων ελκυστικών υλικών όπως οι τοπολογικοί μονωτές και τα ημιμέταλλα Weyl και Dirac.

Στα πρώτα δυο κεφάλαια της εργασίας, αναφέρονται βασικές έννοιες της φυσικής στερεάς κατάστασης όπως οι δομές των ενεργειακών ζωνών και η ζώνη Brillouin καθώς και ο ρόλος των διχαλκογενιδίων μεταβατικών μετάλλων ως διδιάστατα υλικά.

Στο τρίτο και στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφονται οι βασικές λειτουργίες των πειραματικών και των θεωρητικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη και τον χαρακτηρισμό των δομών του υλικού που μελετήθηκε σε αυτή την εργασία.

Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο, πέρα από την παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων και την απόδειξη ότι το 1T-ZrTe₂ είναι ημιμέταλλο Dirac, θα δούμε πως η DFT χρησιμοποιείται για αποδείξει πειραματικά αποτελέσματα, αλλά και για να δώσει περαιτέρω πληροφορίες.

Για τις ανάγκες της έρευνας έγινε επιταξιακή ανάπτυξη 1T-ZrTe₂ με την τεχνική της επιταξίας με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy, MBE) και εκτελέστηκαν μετρήσεις με τις μεθόδους περίθλασης ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (Reflection High Energy Electron Diffraction - RHEED), φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS), σαρωτικής μικροσκοπίας σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy, STM), ARPES και DFT στο Εργαστήριο Επιτάξιας και Επιστήμης Επιφανείων στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».

Τα αποτελέσματα της έρευνας δημοσιεύτηκαν στο επιστημονικό περιοδικό **ACS Nano**, το οποίο έχει δείκτη απήχησης (impact factor) 13,942. (βλ. Παράρτημα II)

Abstract

Two-dimensional materials are extensively researched as they exhibit unique physical and chemical properties, such as energy gap change, load carrier concentration, conductivity, and change in the structure of energy bands. Transition metal dichalcogenides (TMDs) are among the most distinguished materials for the development of two-dimensional materials to succeed graphene promising new possibilities.

In this work, the energy bands of **1T-ZrTe₂** (zirconium ditelluride) are studied by means of Density Functional Theory (DFT) in combination with the Angled Resolved Photoelectron Spectroscopy (ARPES), to prove that it's a Dirac semimetal.

Density functional theory is the most effective method for studying properties in many electron systems at their lower energy state. DFT simplifies the many-body problem by describing it through particle density. By giving information about the crystalline structure and the exchange-correlation potential, many physical properties can be defined, such as lattice constants, equilibrium positions of atoms within the crystal, or actions associated with defects or deformations. In addition, the DFT can provide information on the charge density, the stability of the structures and of course for the energy band.

Therefore, DFT is a powerful tool for studying the properties of new materials before they are experimentally created, or to give further explanation on experimental data that recently encountered in the study of two-dimensional materials such as graphene and TMDs, or to explain behaviors of other attractive materials such as topological insulators and Weyl and Dirac semimetals.

In the first two chapters, basic concepts of solid state physics are identified, such as the energy band structures and the Brillouin zone, as well as the role of transition metal dichalcogenides as two-dimensional materials.

The third and the fourth chapter describes the basic functions of the experimental and theoretical methods used to develop and characterize the structures of the material studied in this work.

Finally, in the fifth chapter, in addition to presenting the experimental results and demonstrating that 1T-ZrTe₂ is a Dirac semimetal, we will see how DFT is used to demonstrate experimental results but also to provide further information.

For research purposes, 1T-ZrTe₂ epitaxial growth was carried out using the Molecular Beam Epitaxy (MBE) technique and measurements were performed using Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED), X-ray photoelectron spectroscopy Photoelectron Spectroscopy (XPS), Scanning Tunneling Microscopy (STM), ARPES and DFT in the “Molecular Beam Epitaxy” Laboratory at the Nanoscience and Nanotechnology Institute of NCSR "Demokritos".

The results of this research were published in the **ACS Nano** scientific journal, which has an impact factor of 13,942.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή σε βασικές έννοιες

1.1. Η στερεά κατάσταση της ύλης.....	11
1.2. Χημικοί δεσμοί.....	12
1.2.1. Ιοντικοί ή ετεροπολικό δεσμοί	12
1.2.2. Ομοιοπολικό δεσμοί.....	13
1.2.3. Μεταλλικός δεσμός	14
1.2.4. Δευτερεύοντες δεσμοί ή δεσμοί van der Waals.....	15
1.3. Ενεργειακές ζώνες.....	16
1.3.1. Μέταλλα	19
1.3.2. Ημιάλλα.....	19
1.3.3. Ημιαγωγοί.....	20
1.3.4. Μονωτές	20
1.4. Αντίστροφος χώρος και η ζώνη Brillouin.....	21

2. Διδιάστατα Υλικά

2.1. Εισαγωγή.....	24
2.2. Διχαλκογενίδια μεταβατικών μετάλλων.....	27
2.2.1. Κρυσταλλικές δομές	28
2.2.2. Εφαρμογές.....	31

3. Μέθοδοι Ανάπτυξης και χαρακτηρισμού διδιάστατων υλικών

3.1. Επιταξία με μοριακές δέσμες (MBE).....	34
3.2. Περίθλαση ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (RHEED).....	38
3.3. Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία – (PES, Photoelectron Spectroscopy)	41
3.3.1. Εισαγωγή.....	41
3.3.2. Η διαδικασία της φωτοεκπομπής.....	42
3.3.3. Γωνιακώς εξαρτώμενη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy – ARPES)	44
3.3.4. Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS).....	48

4. Μελέτη δομής διδιάστατων υλικών με χρήση θεωρητικών μεθόδων

4.1. Εισαγωγή.....	49
4.2. Θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας (Density Functional Theory – DFT).....	50
4.3. Λογισμικό και υπολογιστικές υποδομές	53
4.4. Σύντομη περιγραφή της διαδικασίας του υπολογισμού των ενεργειακών ζωνών	53

5. Ανάπτυξη υμενίων ZrTe₂ σε υποστρώματα InAs

5.1. Εισαγωγή.....	55
5.2. Πειραματικές μέθοδοι.....	56
5.3. Υπολογισμοί από πρώτες αρχές.....	58
5.4. Αποτελέσματα μελετών	58
5.4.1. Προσδιορισμός σταθεράς πλέγματος και μελέτη επιφανειών InAs και ZrTe ₂	58
5.4.2. Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας.....	59
5.4.3. Δομές ενεργειακών ζωνών	62
5.5. Συμπεράσματα και θέματα περαιτέρω μελέτης.....	71
Βιβλιογραφία	73
Παράρτημα I	85
Παράρτημα II	93

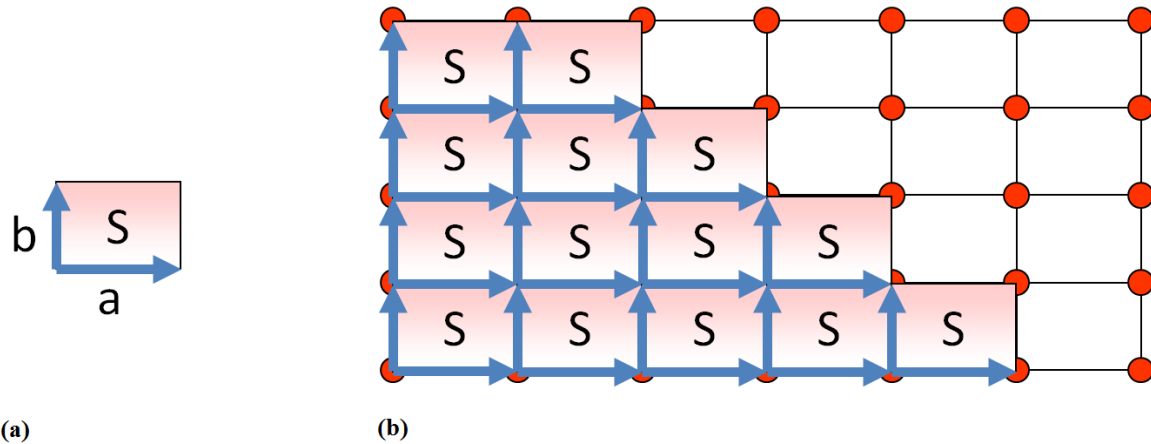
1. Εισαγωγή σε βασικές έννοιες

1.1. Η στερεά κατάσταση της ύλης

Τα στερεά είναι μία από τις τέσσερις θεμελιώδεις καταστάσεις της ύλης (οι άλλες είναι τα υγρά, τα αέρια και το πλάσμα). Χαρακτηρίζονται από δομική ακαμψία και αντοχή σε αλλαγές σχήματος ή όγκου. Σε αντίθεση με ένα υγρό, ένα στερεό αντικείμενο δε ρέει ώστε να πάρει το σχήμα του δοχείου του, ούτε επεκτείνεται για να γεμίσει ολόκληρο το διαθέσιμο όγκο σαν ένα αέριο. Τα άτομα σε ένα στερεό συνδέονται σφιχτά το ένα με το άλλο λόγω της επίδρασης των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ τους, είτε σε ένα κανονικό γεωμετρικό πλέγμα (κρυσταλλικά στερεά, τα οποία περιλαμβάνουν τα μέταλλα) είτε ακανόνιστα (ένα άμορφο στερεό όπως το γυαλί παραθύρων). Ο κλάδος της φυσικής που ασχολείται με τα στερεά και τις ιδιοτητές τους ονομάζεται Φυσική Στερεάς Κατάστασης.

Οι δομικοί λίθοι ενός στερεού μπορεί να είναι περιοδικά διατεταγμένοι, σχηματίζοντας ένα κρύσταλλο ή μη περιοδικά (τυχαία), σχηματίζοντας ένα άμορφο στερεό. Σε ιδανικές συνθήκες, ο κρύσταλλος μπορεί να αναπτυχθεί ομαλά, σχηματίζοντας έτσι ένα μονοκρυσταλλικό στερεό που έχει ενιαίο χαρακτήρα. Σε κανονικές συνθήκες όμως, διάφορες αιτίες προκαλούν τη διακοπή της συνεχούς κρυστάλλωσης, στα πλαίσια μικρών περιοχών, δίνοντας έναν ασυνεχή χαρακτήρα στην ηλεκτρονιακή δόμηση του, σχηματίζοντας το πολυκρυσταλλικό στερεό.

Λόγω αυτής της επαναληψιμότητας των κρυστάλλων, μπορούμε να ορίσουμε ως **μοναδιαία κυψελίδα** το μικρότερο δομικό συστατικό ενός κρυστάλλου αποτελούμενο από ομάδα ατόμων ή μορίων που όταν τοποθετηθούν μαζί μπορούν με απλές επαναληπτικές μεταθέσεις να αναπαράγουν όλο το κρύσταλλο (εικόνα 1.1). Η μεταθετική συμμετρία ενός κρυστάλλου δίνεται από τις **σταθερές πλέγματος** \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . Συνήθως αυτά επιλέγονται έτσι ώστε να δημιουργείται μια μοναδιαία κυψελίδα υψηλής συμμετρίας και να είναι τα μικρότερο δυνατά.



Εικόνα 1.1. Διδιάστατη απεικόνιση (α) της μοναδιαίας κυψελίδας με σταθερές πλέγματος \vec{a} , \vec{b} και (β) του κρυστάλλου, αναπαράγοντας τον μέσω απλών επαναληπτικών μεταθέσεων της μοναδιαίας κυψελίδας [1.1].

1.2. Χημικοί δεσμοί

Οι χημικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων σε ένα κρύσταλλο (και γενικότερα) πραγματοποιούνται διότι ο σχηματισμός τους οδηγεί σε ελάττωση της δυναμικής ενέργειας των ατόμων [1.2]. Επομένως, τα στοιχεία που συμμετέχουν σε κάποιο ατομικό δεσμό βρίσκονται σε ενεργειακά σταθερότερη κατάσταση. Οι χημικοί δεσμοί αποτελούνται από δύο κατηγορίες, στους πρωτεύοντες ή ισχυρούς δεσμούς και στους δευτερεύοντες ή ασθενείς δεσμούς.

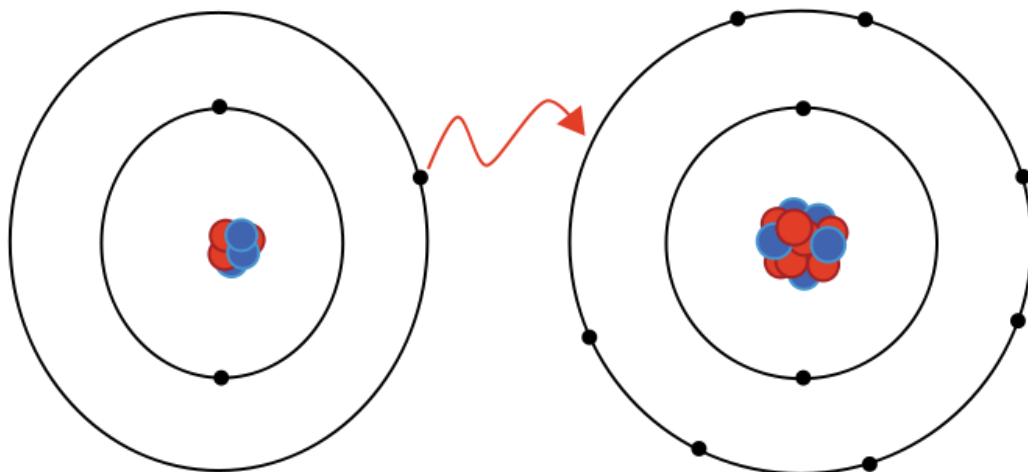
Στους πρωτεύοντες ατομικούς δεσμούς αναπτύσσονται σχετικά μεγάλες ενδοατομικές δυνάμεις και διακρίνονται σε τρία είδη, τους ιοντικούς ή ετεροπολικούς δεσμούς, τους ομοιοπολικούς δεσμούς και τους μεταλλικούς δεσμούς.

Δευτερεύοντες δεσμούς ή δεσμούς van der Waals συναντάμε τόσο μεταξύ ατόμων, όσο και μεταξύ μορίων, Οι ελκτικές δυνάμεις που χαρακτηρίζουν τους δεσμούς αυτούς είναι σχετικά ασθενείς.

1.2.1. Ιοντικοί ή ετεροπολικοί δεσμοί

Ο ετεροπολικός δεσμός συναντάται κατά την ένωση ενός πολύ ηλεκτραρνητικού και ενός πολύ ηλεκτροθετικού στοιχείου. Ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων ορίζεται ως η ικανότητα την οποία έχουν τα άτομα ενός μορίου, να έλκουν τα ηλεκτρόνια σθένους. Κατ'αντιστοιχία ορίζεται

η έννοια της ηλεκτροθετικότητας. Με απλά λόγια το ένα δίνει τα ελεύθερα του ηλεκτρόνια και γίνεται θετικά φορτισμένο ιόν και το άλλο παίρνει ηλεκτρόνια από τα άλλα άτομα και γίνεται αρνητικά φορτισμένο ιόν.



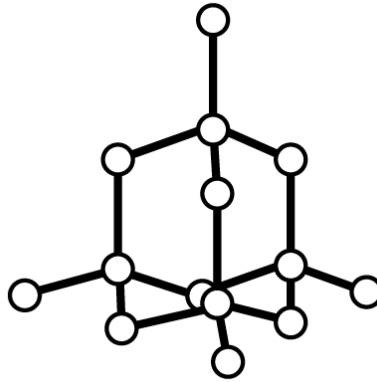
Εικόνα 1.2. Απλή σχηματική απεικόνιση ετεροπολικού δεσμού μεταξύ ενός ατόμου Λιθίου και ενός ατόμου Φθορίου [1.3].

1.2.2. Ομοιοπολικί δεσμοί

Ο ομοιοπολικός δεσμός πραγματοποιείται μεταξύ ατόμων, τα οποία παρουσιάζουν μικρές διαφορές ηλεκτραρνητικότητας και βρίσκονται σε γειτονικές θέσεις στον πίνακα περιοδικότητας των στοιχείων.

Στην περίπτωση αυτή, τα άτομα που μετέχουν στο δεσμό, κατά γενικό κανόνα, συνεισφέρουν αμοιβαία τα εξωτερικά s και p ηλεκτρόνια τους, έτσι ώστε το καθένα από αυτά να επιτυγχάνει συνθήκες ευσταθούς ηλεκτρονικής διάταξης. Ο δεσμός αυτός, σε αντίθεση με τον ιοντικό δεσμό, είναι ισχυρά προσανατολισμένος, λόγω του προσανατολισμού της τροχιάς 3p. Η ένταση του ομοιοπολικού δεσμού είναι τόσο μεγαλύτερη όσο τα ηλεκτρόνια σθένους που συμμετέχουν στον δεσμό είναι ισχυρότερα συνδεδεμένα με τον πυρήνα. Για ομοιοπυρινικά μόρια, τα ζεύγη ηλεκτρονίων έλκονται εξίσου από τους δύο πυρήνες. Στην περίπτωση όμως των ετεροπυρηνικών μορίων, τα ηλεκτραρνητικότερα άτομα του μορίου έλκουν περισσότερο τα κοινά ζεύγη των

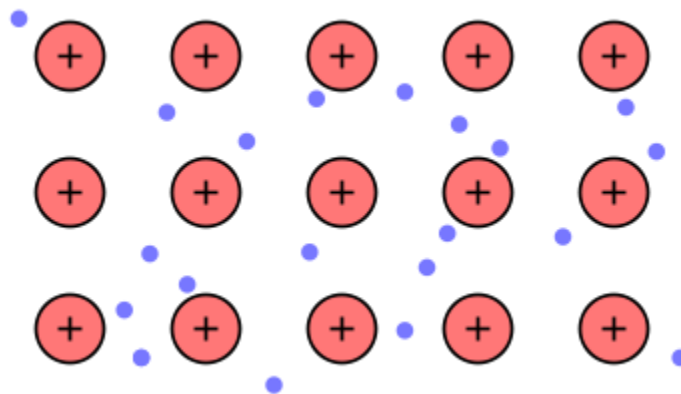
ηλεκτρονίων, με συνέπεια την μετατόπιση των τελευταίων. Στους ομοιοπολικούς δεσμούς εμφανίζεται λοιπόν το φαινόμενο της πόλωσης δεσμών.



Εικόνα 1.3. Κρυσταλλική δομή του διαμαντιού, οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων άνθρακα είναι ομοιοπολικοί [1.4].

1.2.3. Μεταλλικός δεσμός

Στο μεταλλικό δεσμό, τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων δεν κατέχουν συγκεκριμένες θέσεις, αλλά σχηματίζουν ένα νέφος από ελεύθερα περιφερόμενα ηλεκτρόνια, που είναι κοινό για όλα τα άτομα-κατιόντα, τα οποία σχηματίζουν το μεταλλικό πλέγμα. Με αυτό το τρόπο εμφανίζονται δυνάμεις έλξης μεταξύ του ηλεκτρονικού νέφους και των θετικών ιόντων και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των θετικών ιόντων και μεταξύ των ηλεκτρονίων του νέφους.



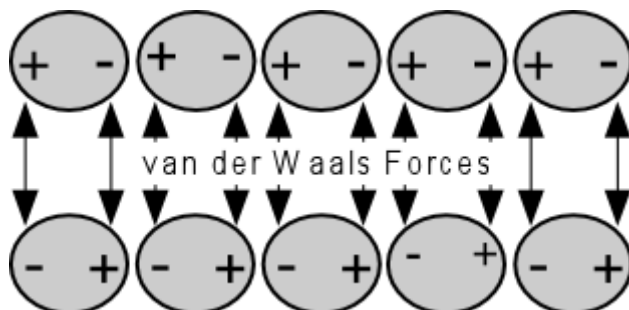
Εικόνα 1.4. Μεταλλικός δεσμός, με το νέφος ηλεκτρονίων να περιβάλλει τα θετικά ιόντα [1.5].

1.2.4. Δευτερεύοντες δεσμοί ή δεσμοί van der Waals

Τα άτομα ή τα μόρια, για τα οποία τα κέντρα των θετικών και των αρνητικών φορτίων δεν συμπίπτουν, σχηματίζουν ηλεκτρικά δίπολα, τα οποία παρουσιάζουν διπολική ροπή.

Αν δύο τυχαίου προσανατολισμού μόρια είναι μόνιμα δίπολα, ο μεταξύ τους δεσμός θα πραγματοποιηθεί αφού αυτά προσανατολιστούν έτσι ώστε το αρνητικό μέρος ενός διπόλου να βρεθεί πλησιέστερα στο θετικό μέρος του άλλου διπόλου.

Οι δεσμοί van der Waals όμως μεταξύ μη μόνιμων διπόλων είναι ισχυρότεροι από εκείνους των μόνιμα διπόλων, και αναπτύσσονται μεταξύ οποιωνδήποτε ατόμων ή μορίων, ανεξάρτητα από το μέγεθος, το σχήμα και την πολικότητά τους. Το συνολικό φορτίο του ατόμου βρίσκεται σε κίνηση. Κάθε στιγμή το φορτίο αυτό κατανέμεται κατά ασύμμετρο τρόπο ως προς το άτομο. Η στιγμιαία αυτή κατανομή του φορτίου στο δίπολο προκαλεί μία διπολική ροπή γεγονός που δημιουργεί εξ επαγωγής ροπή πόλωσης σε γειτονικό άτομο.

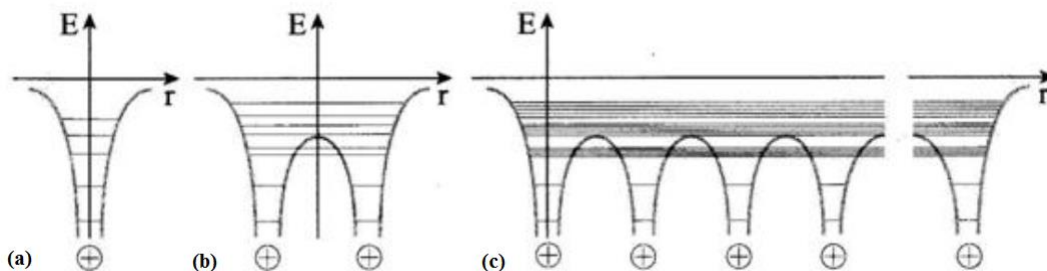


Εικόνα 1.5. Οι οριζόντιοι δεσμοί θα μπορούσαν να είναι μη μόνιμων διπόλων, δημιουργώντας κατά συνέπεια δύο μόνιμα δίπολα, δημιουργώντας τους κάθετους van der Waals δεσμούς [1.6].

1.3. Ενεργειακές ζώνες

Η διάκριση της στερεάς κατάστασης της ύλης, πραγματοποιείται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες στερεών υλικών, τα μέταλλα, τα ημιμέταλλα, τα ημιαγώγιμα και τα μονωτικά υλικά. Βασικό κριτήριο της κατάταξης αυτής, αποτελεί το μοντέλο των ενεργειακών ζωνών των ηλεκτρονίων κατά το οποίο μελετάται η ενεργειακή τους κατάσταση, δηλαδή η κίνηση τους, μέσα στο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργούν οι πυρήνες της ύλης, οι οποίοι σχηματίζουν ένα ιδανικά επαναλαμβανόμενο πλέγμα.

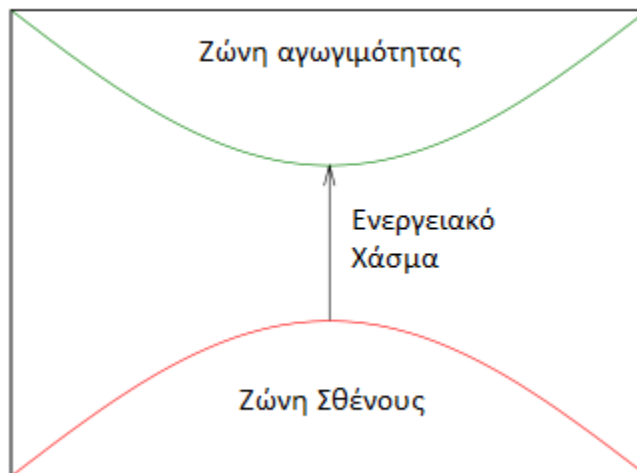
Σύμφωνα με τη κβαντική μηχανική, κάθε ηλεκτρόνιο, υπό την επίδραση ενός δυναμικού, μπορεί να βρίσκεται σε αυστηρά καθορισμένη ενεργειακή στάθμη. Σε σύνολο ατόμων, όπως τα στερεά υλικά, δεν υπάρχουν ξεχωριστές ενεργειακές στάθμες, αλλά ενεργειακές ζώνες, στις οποίες είναι δυνατό να βρίσκονται τα ηλεκτρόνια, σε περισσότερες από μία ενεργειακές θέσεις, εξαιτίας της αλληλεπίδρασής τους με τα ηλεκτρόνια των γειτονικών ατόμων. Μέσα σε μια ενεργειακή ζώνη, οι ενεργειακές στάθμες εξακολουθούν να είναι διακεκριμένες, ο αριθμός τους όμως είναι τόσο μεγάλος, που δίνουν την έννοια της ζώνης, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.6.



Εικόνα 1.6. Ενεργειακές στάθμες (α) ενός ατόμου, (β) δύο ατόμων ενός μορίου και (γ) N ατόμων ενός στερεού υλικού [1.7].

Όπως προαναφέρθηκε για την κατανόηση της ηλεκτρικής ικανότητας των στερεών υλικών, χρησιμοποιείται το μοντέλο της δομής των ενεργειακών ζωνών των ηλεκτρονίων, κατά την βασική τους κατάσταση (groundstate), τα άτομα δηλαδή του στερεού υλικού, θεωρούνται σε συνθήκες θερμοκρασίας απόλυτου 0 K και τα ηλεκτρόνια να κινούνται σε μικρότερη, κατά το δυνατόν ενέργεια, καθώς δεν παρουσιάζονται θερμικές ταλάντωσης θετικών ιόντων και διεγέρσεις-αποδιεγέρσεις ηλεκτρονίων. Από τη μελέτη των ενεργειακών ζωνών για N άτομα,

προκύπτει ένα γενικό γράφημα των ενεργειακών ζωνών του στερεού υλικού, όπως αποτυπώνεται στο επόμενο σχήμα.

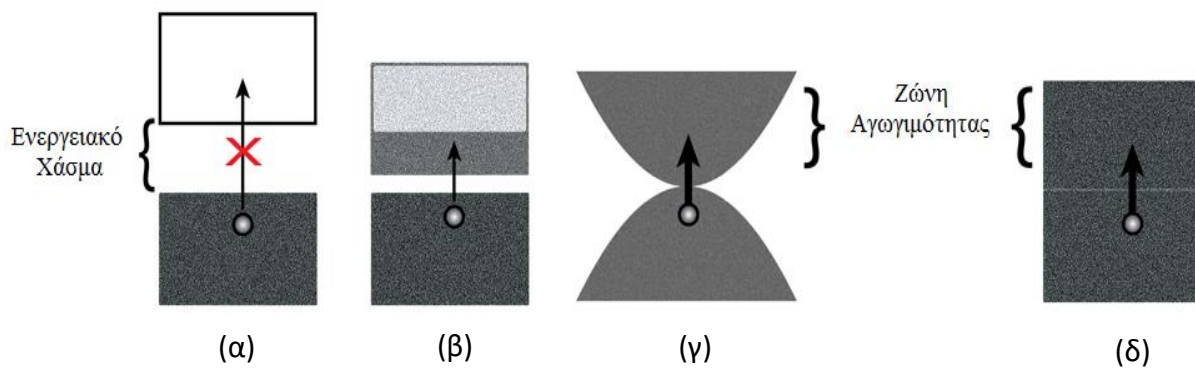


Εικόνα 1.7. Γενικό γράφημα μοντέλου ενεργειακών ζωνών στερεού υλικού.

Η κάτω ζώνη, καλείται **ζώνη σθένους** διότι περιλαμβάνει τα ηλεκτρόνια σθένους και μπορεί να είναι πλήρως ή μερικά συμπληρωμένη. Πιο πάνω από τη ζώνη σθένους, υπάρχει η απαγορευμένη ζώνη, που καλείται **ενεργειακό χάσμα**, το οποίο δεν έχει καμιά ενεργειακή στάθμη, άρα δεν μπορεί να υπάρξει κανένα ηλεκτρόνιο. Η πάνω ζώνη, καλείται **ζώνη αγωγιμότητας**, στην οποία μεταβαίνουν τα ηλεκτρόνια σθένους, εάν πάρουν ενέργεια, ίση ή μεγαλύτερη του χάσματος, ώστε να το υπερπηδήσουν και να αποτελέσουν φορείς αγωγιμότητας, που υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, μπορούν να δεχτούν μια ορισμένη φορά κίνησης, συμβάλλοντας στην αγωγιμότητα του υλικού. Επιπλέον, ορίζουμε ως **επίπεδο Fermi** (ή ενέργεια Fermi) την ενέργεια της τελευταίας κατειλημμένης στάθμης ενός συστήματος ηλεκτρονίων στο απόλυτο μηδέν όπου στα μέταλλα και στα ημιμέταλλα εμφανίζεται μέσα σε τουλάχιστον μία ενεργειακή ζώνη ενώ στους ημιαγωγούς και στους μονωτές βρίσκεται μέσα στο ενεργειακό χάσμα [1.8]. Σε ένα διάγραμμα δομής ενεργειακών ζωνών όπως θα δούμε στην συνέχεια, θέτουμε το επίπεδο Fermi ίσο με 0 eV στον άξονα των ενεργειών ($1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ Joules}$).

Η τιμή του ενεργειακού χάσματος E_G , εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των ατόμων στο περιοδικό κρυσταλλικό πλέγμα, και αυτή πάλι από το μέγεθος των ατόμων, δηλαδή την ατομική ακτίνα.

Από το γενικό γράφημα του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών ηλεκτρονίων, προκύπτει, πως το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος, αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό του στερεού υλικού, καθώς αποτελεί βασική παράμετρο για την αγωγιμότητα του. Ανάλογα λοιπόν με το μέγεθος του χάσματος, αποτυπώνονται στην εικόνα 1.8 απλοποιημένα τα γραφήματα ενεργειακών ζωνών, των τεσσάρων κύριων κατηγοριών στέρεων υλικών, των μονωτών, των ημιαγωγών, των ημιμετάλλων και των μετάλλων.



Εικόνα 1.8. Ενεργειακές ζώνες στα (α) μονωτές, (β) ημιαγωγούς, (γ) ημιμέταλλα και (δ) μέταλλα [1.9] όπου το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος, αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό του στερεού υλικού.

Σύμφωνα με τα όσα έχουν αναφερθεί, το ενεργειακό χάσμα σε κανονικές συνθήκες, χαρακτηρίζει την ειδική ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζουν τα υλικά, καθώς και την ευκολία ή δυσκολία, με την οποία τα ελεύθερα ηλεκτρόνια μετακινούνται διαμέσου της μάζας τους, εξαρτώμενη, από την ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού από το οποίο είναι κατασκευασμένο, δηλαδή τα χημικά του στοιχεία και των αποκλίσεων από τις ιδανικές συνθήκες όπως η θερμική διέγερση ηλεκτρικών φορέων και οι κατασκευαστικές ατέλειες περιοδικής δομής. Παρακάτω, περιγράφονται τα βασικά χαρακτηριστικά τις κάθε κατηγορίας των στερεών υλικών [1.8, 1.10].

1.3.1. Μέταλλα

Τα υλικά αυτά, χαρακτηρίζονται από έλλειψη του ενεργειακού χάσματος, καθώς η ζώνη σθένους επικαλύπτεται από τη ζώνη αγωγιμότητας. Από τη θερμοκρασία απόλυτου μηδέν, πολλά ελεύθερα ηλεκτρόνια βρίσκονται ήδη στη ζώνη αγωγιμότητας, λόγω της επικάλυψης των δύο ζωνών, και κινούνται ελεύθερα σε τυχαίες κατευθύνσεις. Έτσι, με την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας κινούνται προς την κατεύθυνση του πεδίου και μπορούν να δημιουργήσουν ένα ηλεκτρικό ρεύμα. Επομένως, δεν χρειάζεται να προστεθεί κανένα ποσό ενέργειας, στα ηλεκτρόνια σθένους για να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας έτσι ένα σύννεφο ελευθέρων ηλεκτρονίων, χωρίς την απορρόφηση πρόσθετης ενέργειας. Η υψηλή αύξηση της θερμοκρασίας, δε προκαλεί αύξηση ελευθέρων ηλεκτρονίων (θερμική διέγερση), αλλά έχει ως συνέπεια την αύξηση της εσωτερικής αντίστασης του υλικού και όχι της αγωγιμότητας. Αυτή η αύξηση της εσωτερικής αντίστασης, προκύπτει καθώς αυξάνεται η ταλάντωση των ατόμων, λόγω της αύξησης της θερμικής ενέργειας, προκαλώντας ελάττωση της μετατόπισης των ελευθέρων ηλεκτρονίων, μεταξύ των θετικών ιόντων, με αποτέλεσμα τη μείωση της αγωγιμότητας των μετάλλων και την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος δια μέσω της μάζας τους.

1.3.2. Ημιμέταλλα

Τα ημιμέταλλα σε γενικές γραμμές δείχνουν ότι έχουν παρόμοιες ιδιότητες με τα μέταλλα. Δεν εμφανίζουν ενεργειακό χάσμα αλλά εμφανίζουν μερική επικάλυψη της ζώνης σθένους από την ζώνη αγωγιμότητας. Επειδή όμως έχουν λιγότερους φορείς από τα μέταλλα, παρουσιάζουν μικρότερη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Παρ'όλα αυτά, σε αντίθεση με τα μέταλλα, κατά τη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου προς τη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μια ελεύθερη οπή στη ζώνη σθένους και είναι θετικά φορτισμένη. Η οπή αυτή μπορεί να συνεισφέρει στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού. Επιπλέον με την αύξηση της θερμοκρασίας, υπάρχουν περιπτώσεις όπου προκαλείται αύξηση των ελευθέρων ηλεκτρονίων.

1.3.3. Ημιαγωγοί

Το βασικό χαρακτηριστικό των υλικών αυτών, είναι το μικρό ενεργειακό χάσμα εύρους περίπου 0,5 - 2 eV. Στη θερμοκρασία απόλυτου μηδέν, τα ηλεκτρόνια σθένους δεν απορροφούν ενέργεια ικανή να τα μεταβιβάσει στη ζώνη αγωγιμότητας ώστε να συμβάλλουν στην αγωγιμότητα των υλικών, οπότε συμπεριφέρονται εν μέρη ως μονωτές. Σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, αντίθετα με τους μονωτές, λόγω του μικρού εύρους του ενεργειακού χάσματος που έχουν οι ημιαγωγοί, μερικά ηλεκτρόνια σθένους, απορροφούν ικανή θερμική ενέργεια (θερμική διέγερση) ή ενέργεια εξωτερικής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και μεταβαίνουν, από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, συμβάλλοντας στην αγωγιμότητα του υλικού, οπότε έχουν εν μέρη αγωγή συμπεριφορά. Σε αύξηση της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με τα μέταλλα και τα περισσότερα ημιμέταλλα, στους ημιαγωγούς προκαλείται περαιτέρω θερμική διέγερση ηλεκτρικών φορέων και εμφανίζεται μια σχετικά μεγαλύτερη αγωγιμότητα.

1.3.4. Μονωτές

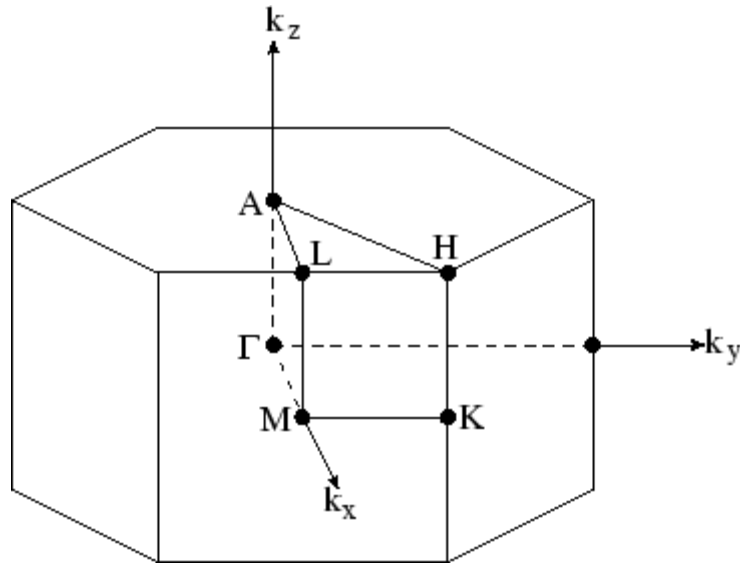
Το μεγάλο σχετικά εύρος του ενεργειακού χάσματος ~ 6 eV, αποτελεί κύριο χαρακτηριστικό γνώρισμα των υλικών αυτών. Ήδη από τη θερμοκρασία απόλυτου 0 K, είναι πολύ δύσκολο τα ηλεκτρόνια σθένους να υπερπηδήσουν το ενεργειακό διάκενο και να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας. Επίσης, σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, δεν αποδίδεται στο υλικό ικανή θερμική ενέργεια της θερμοκρασίας περιβάλλοντος στα ηλεκτρόνια σθένους, ώστε να υπερπηδήσουν το ενεργειακό διάκενο και να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας, για να συμβάλλουν στην αγωγιμότητα του υλικού. Έτσι, θα πρέπει τα ηλεκτρόνια σθένους, να απορροφήσουν ενέργεια ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, αρκετά μεγαλύτερης τιμής από του χάσματος, όμως αποτελεί μη αποδεκτή ενέργεια, καθώς προκαλεί τη καταστροφή του υλικού.

1.4. Αντίστροφος χώρος και η ζώνη Brillouin

Τα παραπάνω γενικά γραφήματα του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών των ηλεκτρονίων επαρκούν για να διακρίνουμε αν ένα υλικό ανήκει σε μία από τις τέσσερις κατηγορίες των στερεών υλικών, αλλά για να κατανοήσουμε καλύτερα τις ιδιότητες και τις βασικές διαφορές υλικών που ανήκουν είτε σε διαφορετική είτε σε ίδια κατηγορία χρειαζόμαστε κάτι πιο συγκεκριμένο.

Σύμφωνα με μία ακόμα βασική αρχή της κβαντικής μηχανικής, ένα σωματίδιο δεν έχει συγκεκριμένη θέση και ορμή και για να περιγράψουμε την κατάστασή του, χρησιμοποιούμε εξισώσεις γνώστες και ως κυματοσυναρτήσεις στις οποίες περιέχεται η πληροφορία για την κίνηση του στο χώρο. Μια κυματοσυνάρτηση $\Psi(x)$ εκφρασμένη συναρτήσει της θέσης (χώρου) μπορεί να μετασχηματιστεί μέσω Fourier ως $\Phi(p)$ στον **χώρο της ορμής** (k-space ή momentum space). Ο χώρος της ορμής κατά βάση είναι ένα «σετ» όλων των πιθανών τιμών ορμής που μπορεί να έχει ένα σωματίδιο. Και οι δύο φορμαλισμοί δίνουν την ίδια πληροφορία για το σύστημα, αλλά παρ'όλο που ο κανονικός χώρος είναι πιο απλός και πιο εύκολος στην κατανόηση από τον χώρο της ορμής, στην φυσική στερεάς κατάστασης και πιο συγκεκριμένα στις δομές των ενεργειακών ζωνών, ο δεύτερος χρήζει μεγαλύτερης σημασίας. Στα στερεά υλικά ο χώρος της ορμής ονομάζεται **αντίστροφος χώρος** (reciprocal space) και λόγω της περιοδικής κατανομής των θέσεων των ατόμων μέσα σε ένα κρύσταλλο υπάρχει και περιοδικότητα στην κρυσταλλική ορμή. Συνεπώς, ορίζουμε ως **ζώνη Brillouin** μία μοναδιαία κυψελίδα στον αντίστροφο χώρο.

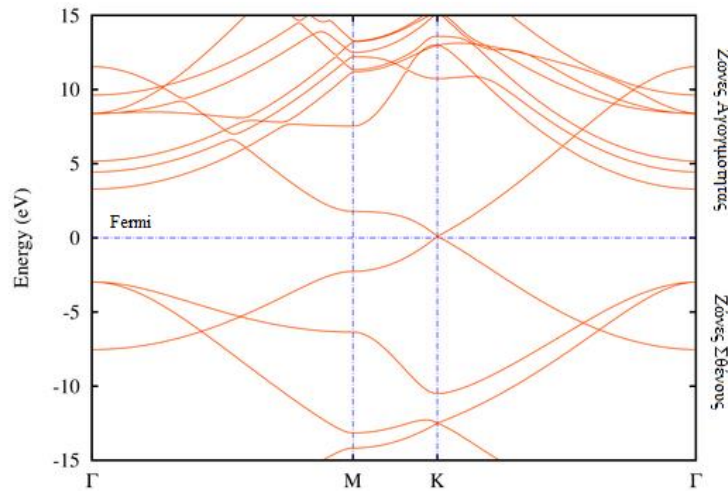
Το σχήμα της ζώνης Brillouin σχετίζεται αμέσως με εκείνο της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυστάλλου. Για περισσότερες πληροφορίες σχετικά με το πως προκύπτουν τα σχήματα των ζωνών Brillouin, μπορεί κάποιος να ανατρέξει σε βιβλία φυσικής στερεάς κατάστασης όπως εκείνο του C. Kittel [1.9] και του Gerald Burns [1.10]. Στα υλικά για παράδειγμα που τα άτομα τους σχηματίζουν εξαγωνικό πλέγμα (όπως και το υλικό που μελετάμε στην συγκεκριμένη εργασία), η ζώνη Brillouin πέρνει εξαγωνική μορφή (εικόνα 1.9) και τα σημεία K M Γ A H L ονομάζονται **σημεία υψηλής συμμετρίας**, τα οποία καθορίζουν την συμμετρική επαναληψιμότητα της ζώνης.



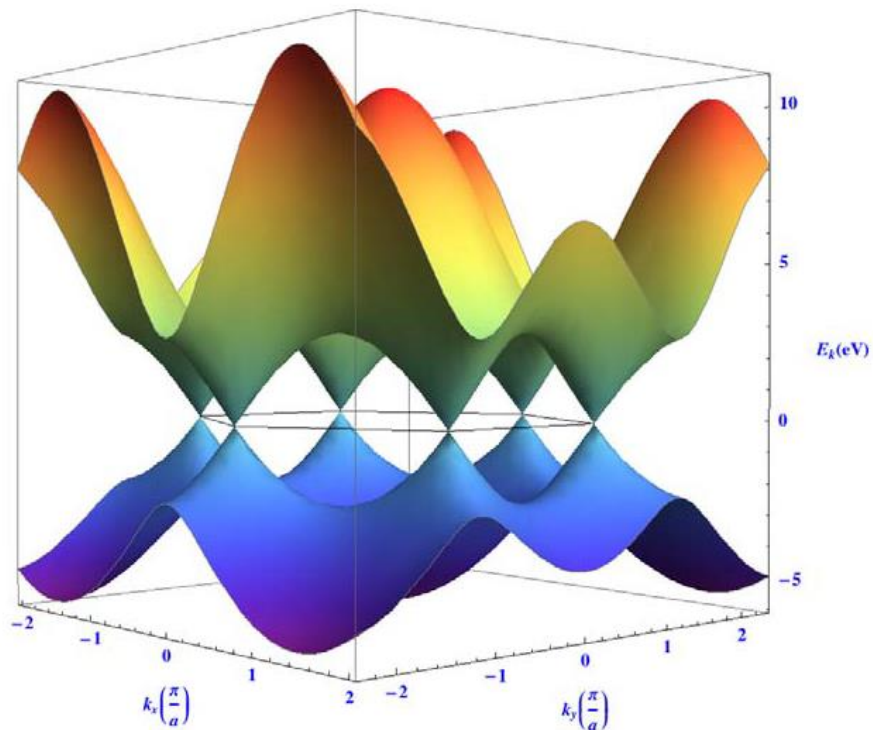
Εικόνα 1.9. Εξαγωνική ζώνη Brillouin και τα σημεία υψηλής συμμετρίας $K M \Gamma A H L$ τα οποία καθορίζουν την συμμετρική περιοδικότητα της ζώνης [1.11].

Μια πιο λεπτομερής αναπαράσταση λοιπόν της δομής των ενεργειακών ζώνων απαιτεί ένα διάγραμμα **Ενέργειας Ηλεκτρονίων – Κρυσταλλικής Ορμής**. Αλλά ένα τέτοιο διάγραμμα είναι φυσικά αδύνατον να δημιουργηθεί για όλη τη ζώνη Brillouin αφού χρειαζόμαστε συνολικά 4 διαστάσεις (άξονες), μία για την ενέργεια των ηλεκτρονίων και τρεις (k_x , k_y , k_z) για την ζώνη. Παρ'όλα αυτά, σύμφωνα με την θεωρία των ενεργειακών ζώνων (η οποία είναι από τα πιο επιτυχημένα μοντέλα της σύγχρονης φυσικής) είναι υπέρ αρκετό να δείξει κανείς την συμπεριφορά των ζωνών, μόνο κατά μήκος των σημείων υψηλής συμμετρίας, όπως απεικονίζονται για παράδειγμα στην εικόνα 1.10 (a) εκείνες του γραφενίου. Επίσης στην εικόνα 1.10 (b) υποδεικνύονται οι ενεργειακές ζώνες του γραφενίου σε τρεις διαστάσεις, με δύο άξονες για την ζώνη Brillouin (k_x , k_y) και ένας για την ενέργεια, όπου με μαύρο χρώμα υποδεικνύεται το επίπεδο Fermi.

(α)



(β)



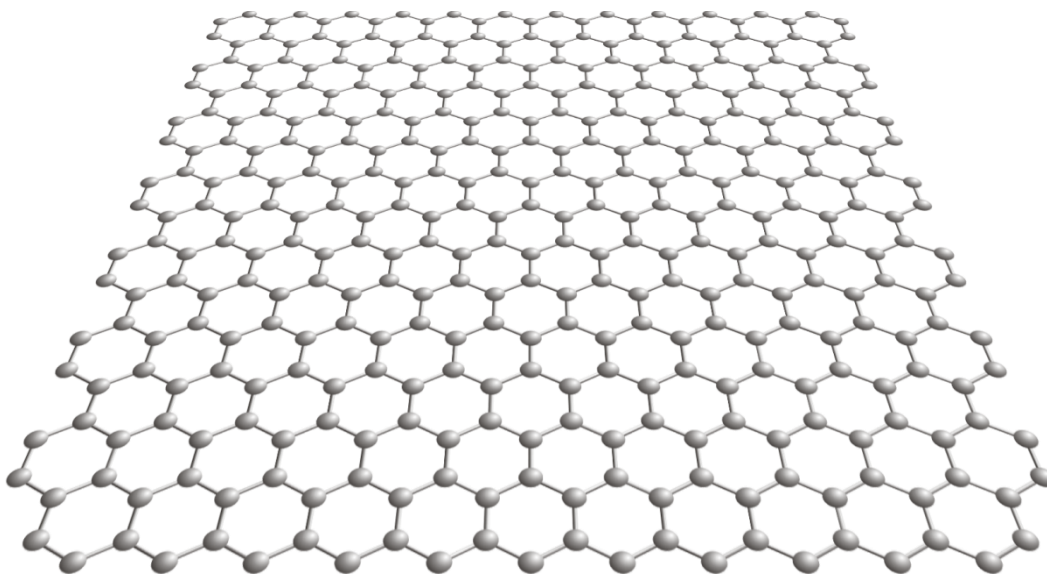
Εικόνα 1.10. (α) Δομή ενεργειακών ζωνών γραφενίου κατά μήκος της διαδρομής ΓΜΚΓ [1.12] και (β) η τρισδιάστατη απεικόνιση τους, με δύο άξονες για την ζώνη Brillouin (k_x, k_y) και ένας για την ενέργεια, όπου με μαύρο χρώμα υποδεικνύεται το επίπεδο Fermi [1.13]. Εκεί που οι ενεργειακές ζώνες εμφανίζουν κωνικό σχηματισμό, βρίσκεται το σημείο υψηλής συμμετρίας Κ.

2. Διδιάστατα υλικά

2.1. Εισαγωγή

Το ισχυρότερο υλικό που γνωρίζει η ανθρωπότητα ανακαλύφθηκε αρχικά με κολλητική ταινία και ένα κομμάτι γραφίτη. Σήμερα, αυτή η διδιάστατη (2D) έκδοση του άνθρακα που είναι γνωστή ως γραφένιο, είναι αντικείμενο έντονης έρευνας σε όλο τον κόσμο. Πολλοί ελπίζουν ότι οι μοναδικές ιδιότητές του θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε ανακαλύψεις σε πεδία από την ηλεκτρονική και την ιατρική έως και τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Με τον όρο 2D εννοούμε ότι είναι κατασκευασμένο από ένα μόνο στρώμα ατόμων, όπως στην περίπτωση του γραφενίου, που τα άτομα άνθρακα είναι διατεταγμένα σε ένα εξαγωνικό μοτίβο (εικόνα 2.1) . Από την άλλη ο γραφίτης, που είναι στην ουσία η τρισδιάστατη (3D) έκδοση του γραφενίου, αποτελείται από πολλά 2D στρώματα.

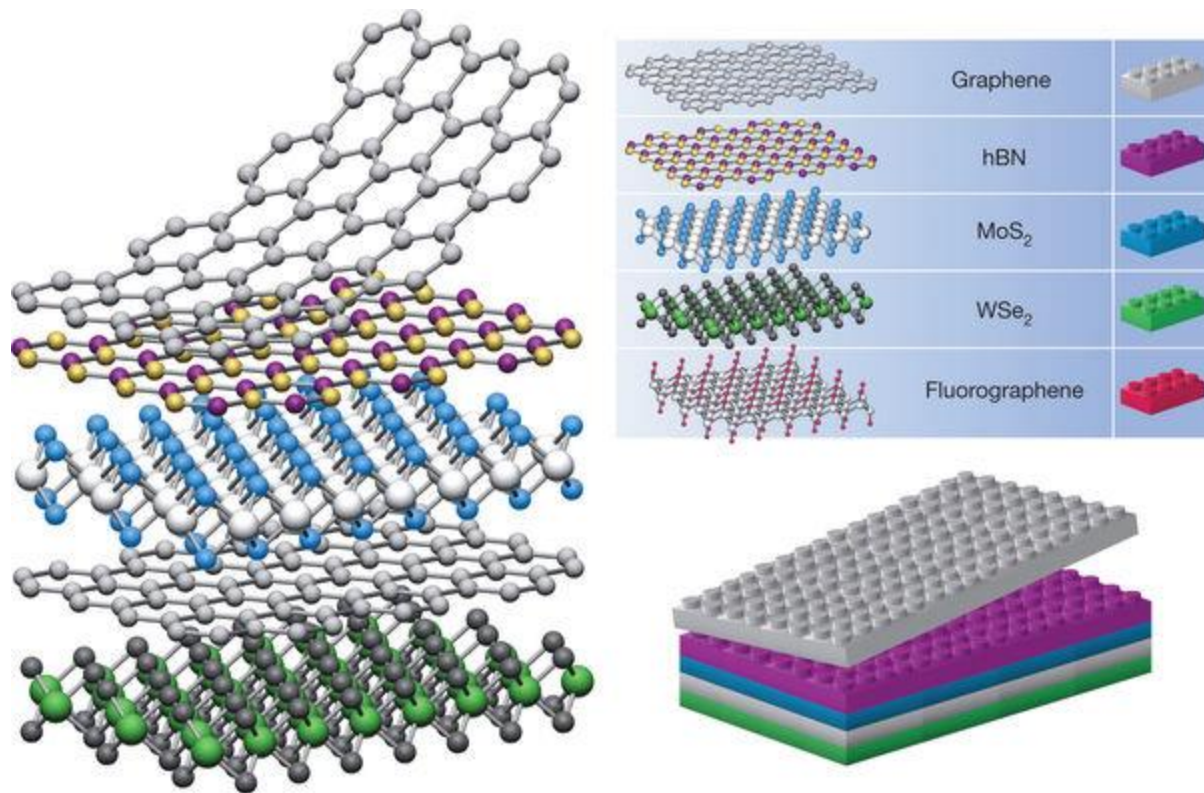


Εικόνα 2.1. Δομή Γραφενίου [2.1]

Το πλήθος των ιδιοτήτων του γραφενίου, το καθιστούν ενδιαφέρον για πολλές εφαρμογές. Είναι απίστευτα λεπτό, μηχανικά πολύ ισχυρό και είναι διαφανής και εύκαμπτος αγωγός. Η αγωγιμότητά του μπορεί να τροποποιηθεί σε μεγάλο εύρος είτε με χημικό ντόπινγκ (δηλαδή την αντικατάσταση ενός ατόμου άνθρακα με ένα άλλο) είτε με ηλεκτρικό πεδίο. Η κινητικότητα των φορέων φορτίου του γραφενίου είναι πολύ υψηλή [2.2], γεγονός που καθιστά το υλικό πολύ ενδιαφέρον για ηλεκτρονικές εφαρμογές [2.3]. Η δυσκολία αρχικά ήταν η απομόνωση μεγάλων φύλλων γραφενίου, πριν ορισμένα χρόνια όμως έγινε δυνατή η κατασκευή τους, χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους, τμήματα πλάτους 70cm [2.4, 2.5]. Δεδομένου ότι το γραφένιο είναι ένας διαφανής αγωγός μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπως οθόνες αφής ή φωτοβολταικά, όπου μπορεί να αντικαταστήσει άλλα εύθραυστο υλικά. Επίσης, νέοι τύποι σύνθετων υλικών με βάση το γραφένιο με μεγάλη αντοχή και χαμηλό βάρος θα μπορούσαν επίσης να γίνουν ενδιαφέροντα για χρήση σε δορυφόρους και αεροσκάφη [2.6, 2.7].

Ωστόσο, ενώ το γραφένιο έχει λάβει απίστευτη προσοχή (μάλιστα οι Novoselov και Geim, που το ανακάλυψαν [2.8], τιμήθηκαν με βραβείο Νόμπελ [1.13]) και έχει πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών, δεν είναι πλέον μόνο του στον κόσμο των 2D υλικών. Πολλά άλλα παρόμοια υλικά από τότε έχουν προβλεφθεί και απομονωθεί, το καθένα με παρόμοιες δομικές ιδιότητες με το γραφένιο αλλά και μια ποικιλία μοναδικών ατομικών χαρακτηριστικών.

Στην πραγματικότητα, υπάρχουν πάρα πολλά 2D υλικά, με μια πολύ μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων, που μπορούμε να τα χρησιμοποιήσουμε αποτελεσματικά για να σχεδιάσουμε και να κατασκευάσουμε νέα 3D υλικά με τα ακριβή χαρακτηριστικά που θέλουμε. Αυτή η ιδέα της ατομικής κλίμακας "Lego" (εικόνα 2.2) δημιουργεί άπειρες δυνατότητες για νέα υλικά. Θεωρητικά, σχεδόν οποιοδήποτε υλικό μπορεί να έχει ένα αντίστοιχο 2D, στην πράξη, ωστόσο, υπάρχουν πολλά όρια όσον αφορά το τι είναι σήμερα δυνατό. Μόνο υψηλής θερμικής και χημικής σταθερότητας υλικά μπορούν να διαχωριστούν σε μονοστρώματα (monolayer ή ML). Και, όταν απομονωθούν, πολλές μεταλλικές μονοστοιβάδες τείνουν να διαβρωθούν ή να οξειδωθούν κατά τρόπο που καταστρέφει τις επιθυμητές ιδιότητές τους.



Εικόνα 2.2. Αν αναλογιστεί κανείς τα 2D υλικά ως τουβλάκια “Lego”, είναι εφικτή η δημιουργία μίας δομής συνδιάζοντας διάφορα στρώματα από αυτά τα υλικά [2.9].

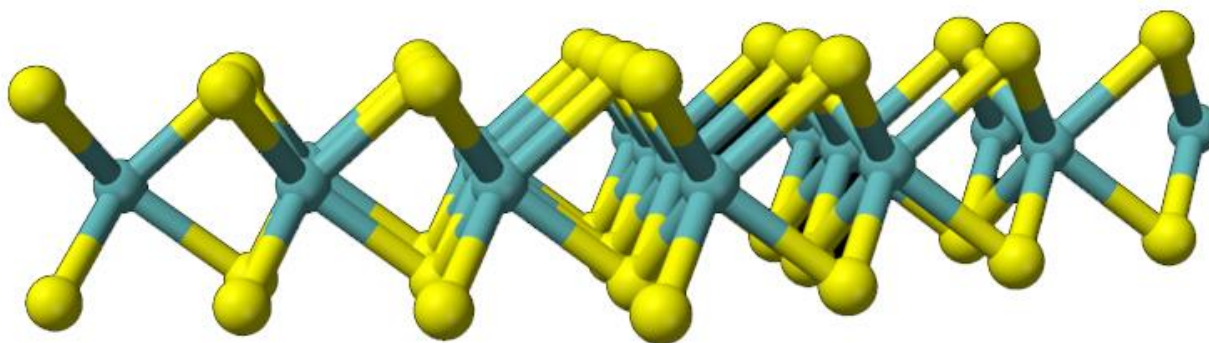
Επιπλέον, οι εξελίξεις στην έρευνα των υλικών 2D επιτρέπουν το να γίνουν ταχύτεροι οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές. Κάτι που θεωρείται ζωτικής σημασίας για τη διατήρηση της προόδου της τεχνολογίας. Τα τσιπ υπολογιστών κάνουν τους υπολογισμούς τους χρησιμοποιώντας μεγάλο αριθμό τρανζίστορ, το καθένα από τα οποία λειτουργεί με τη μετακίνηση ηλεκτρονίων μεταξύ διαφορετικών στρωμάτων υλικών ημιαγωγών. Καθώς τα τρανζίστορ γίνονται μικρότερα, περισσότερα από αυτά μπορούν να τοποθετηθούν σε κάθε τσιπ υπολογιστή, και αυτό φυσικά οδηγεί στην παραγωγή ταχύτερων επεξεργαστών.

Πολλά απ’ αυτά τα υλικά ανήκουν στην κατηγορία των διχάλκογενιδίων μεταβατικών μετάλλων (Transition Metal Dichalcogenides, ΔΜΜ) τα οποία είναι από τα περισσότερο διακεκριμένα υλικά για την ανάπτυξη διδιάστατων υλικών που πρόκειται να διαδεχθούν το γραφένιο.

2.2. Διχαλκογενίδια μεταβατικών μετάλλων

Όπως προαναφέρθηκε, τα χαρακτηριστικά του γραφενίου οδήγησαν στη διερεύνηση άλλων 2D υλικών που έχουν παρουσιάσει πρωτόγνωρες ιδιότητες. Αυτά τα υλικά ονομάζονται διχαλκογενίδια μεταβατικών μετάλλων και βρίσκονται τώρα στο ίδιο επίπεδο με το γραφένιο. Η επιταξιακή ανάπτυξη αυτών των υλικών σε μονο- ή λίγα στρώματα, διατηρεί σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητές τους σε όγκο (bulk) και οδηγεί επίσης σε επιπρόσθετα χαρακτηριστικά, όπως εξαιρετικές ηλεκτρονικές, ηλεκτροχημικές και φωτονικές ιδιότητες, που δεν υπάρχουν στα αντίστοιχα bulk, λόγω των διαστάσεων, της σύνθεσης και της διάταξης των ατόμων στα στρώματα [2.10].

Τα ΔΜΜ έχουν πολύ μεγάλη και πλούσια ιστορία [2.12]. Οι δομές τους προσδιορίστηκαν για πρώτη φορά από τον Linus Pauling το 1923 [2.12]. Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1960, περίπου 60 ΔΜΜ ήταν γνωστά, τουλάχιστον 40 από αυτά με στρωματοποιημένη δομή [2.13]. Οι πρώτες αναφορές σχετικά με τη χρήση αυτοκόλλητων ταινιών για παραγωγή στρώματος MoS_2 , από τον Robert Frindt, χρονολογούνται από το 1963 [2.14] και για την δημιουργία ενός μόνο υπέρλεπτου στρώματος MoS_2 (εικόνα 2.3) έγιναν για πρώτη φορά το 1986 [2.15].



Εικόνα 2.3. Υπέρλεπτο στρώμα MoS_2 [2.16].

Παράλληλα με την ανάπτυξη της έρευνας για νανοσωλήνες άνθρακα και φουλερενίου στη δεκαετία του 1990, ο Reshef Tenne και άλλοι ηγήθηκαν έντονων προσπαθειών στον τομέα των ανόργανων φουλερενίων και νανοσωλήνες, που άρχισαν με την ανακάλυψη νανοσωλήνων WS₂ [2.17], ακολουθούμενη από το σύνθεση νανοσωλήνων MoS₂ [2.18]. Η ταχεία ανάπτυξη της έρευνας η οποία σχετίζεται με το γραφένιο που ξεκίνησε το 2004, τόνωσε την ανάπτυξη τεχνικών μεθόδων προσαρμοσμένων στην σημιουργεία και στη μελέτη στρωματοποιημένων υλικών, ανοίγοντας λοιπόν τον δρόμο σε περαιτέρω έρευνες των ΔΜΜ.

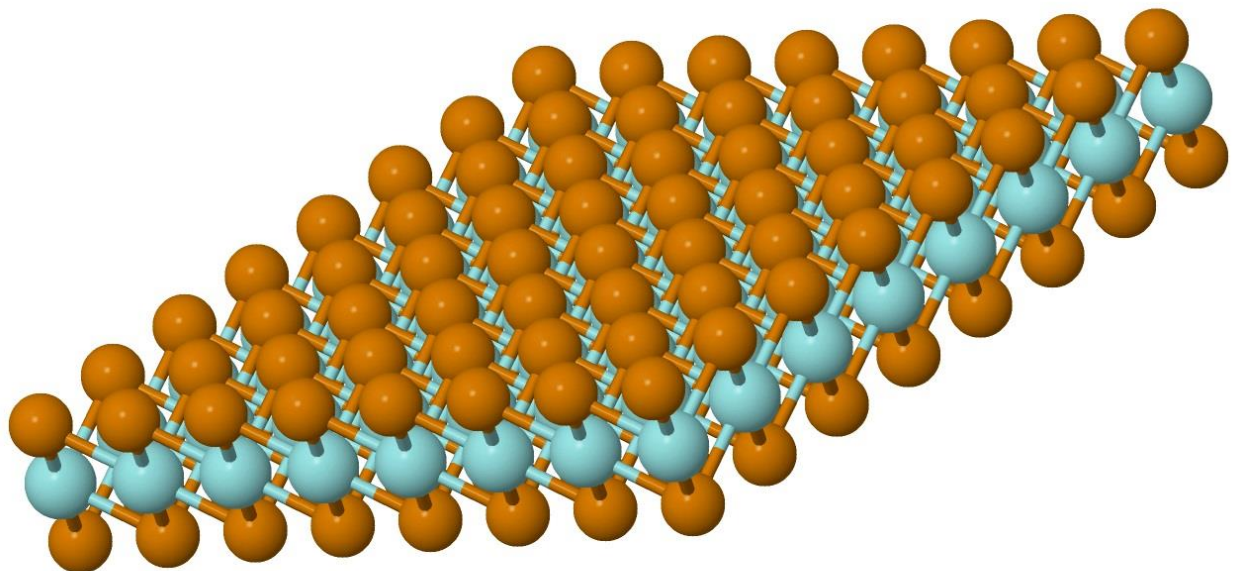
2.2.1. Κρυσταλλικές δομές

Ο χημικός τύπος αυτών των υλικών είναι MX₂ όπου το Μ είναι μεταβατικό μέταλλο (transition metal) και το Χ είναι άτομο χαλκογόνου (chalcogen). Τα μεταβατικά μέταλλα (εικόνα 1.2) μπορούν να είναι ορισμένα στοιχεία από τις ομάδες IVB (Ti, Zr, Hf), VB (V, Nb, Ta), VIB (Mo, W), VIIB (Tc, Re) και ΧΒ (Ni, Pd, Pt), ενώ τα στοιχεία χαλκογόνων είναι S, Se ή Te. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα ΔΜΜ που περιέχουν τα στοιχεία Co, Rh, Ir ή Ni, εκτός από τις πολυστρωματικές δομές, μπορούν επίσης να σχηματίσουν άλλες κρυσταλλικές δομές.

H	MX ₂ M = Transition-metal X = Chalcogen																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

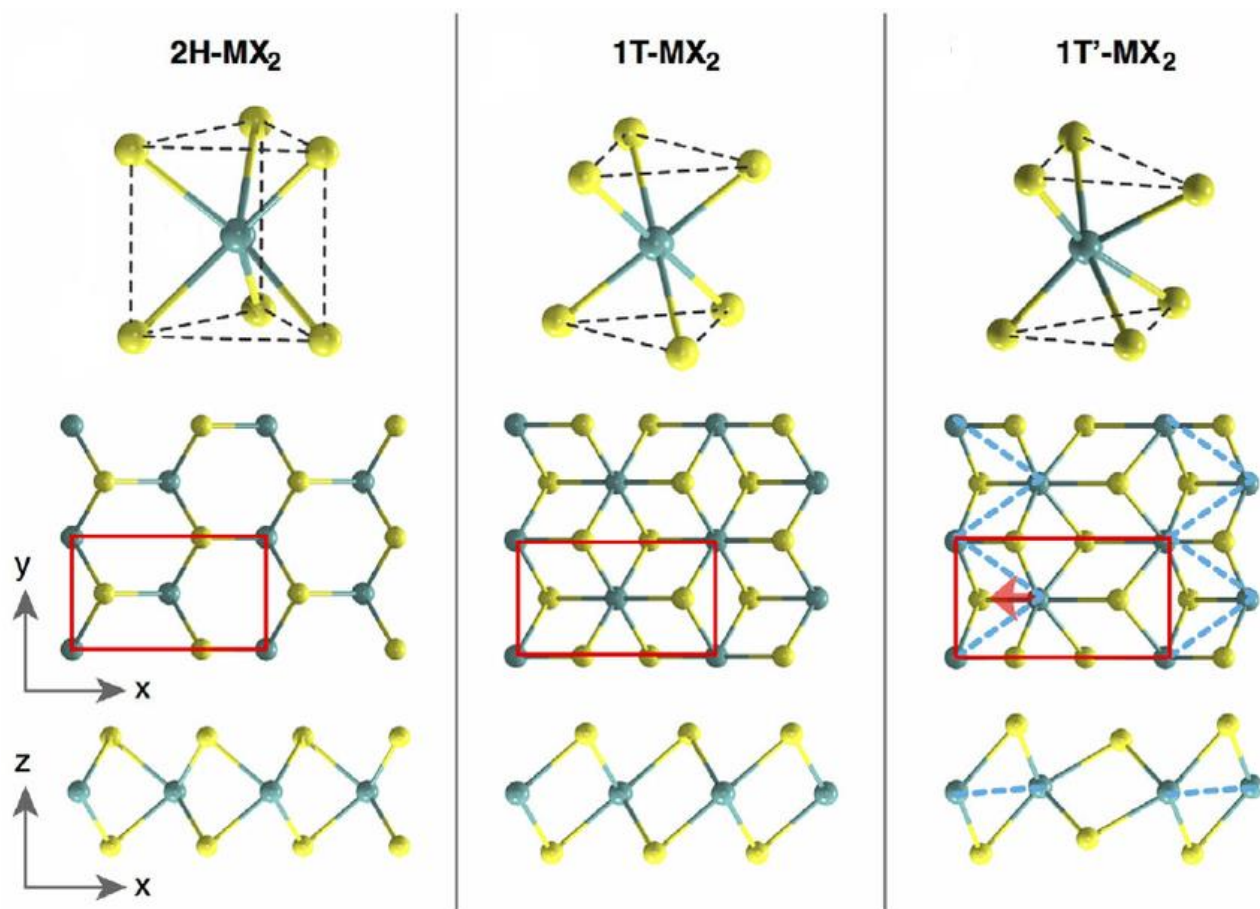
Εικόνα 2.4. Τα μεταβατικά μέταλλα και τα χαλκογενίδια στον περιοδικό πίνακα [2.19].

Τα δύο τρίτα των ΔΜΜ είναι στρωματοποιημένα στερεά van der Waals. Ο συμπαγής κρύσταλλος προκύπτει από την στοιβαξη στρωμάτων της μορφής X-M-X, όπου ένα ατομικό επίπεδο μετάλλου εγκλείεται ανάμεσα σε δύο ατομικά επίπεδα χαλκογενούς. Τα γειτονικά στρώματα συγκρατούνται με ασθενείς δεσμούς van der Waals ενώ εντός του φύλλου τα άτομα του χαλκογενούς σχηματίζουν μεικτούς ομοιοπολικούς/ιοντικούς δεσμούς με τα άτομα του μετάλλου (εικόνα 2.5).



Εικόνα 2.5. Στοιβαξη ατόμων ενός στρώματος 1T-ZrTe₂ (διτελλουρίδιο Ζιρκονίου).

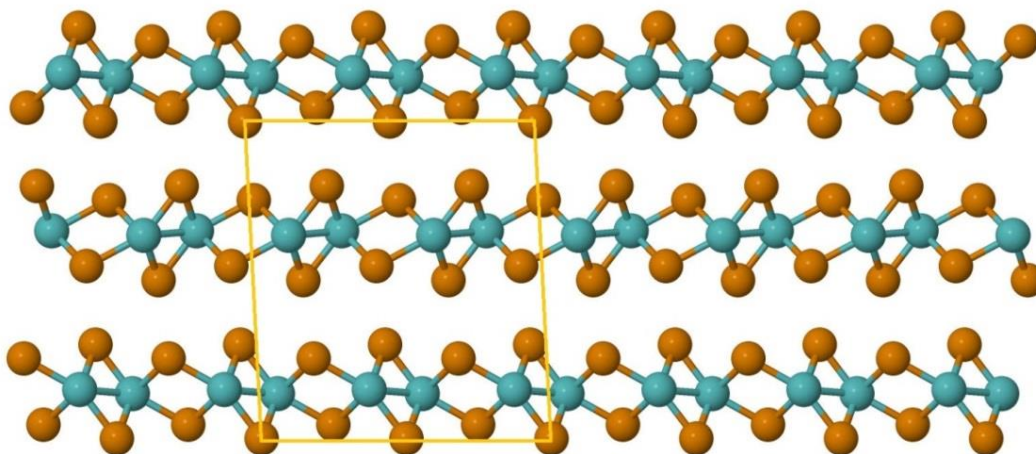
Τα ΔΜΜ εμφανίζουν πολυμορφία, με τις διάφορες δομές να διαφέρουν τόσο ως προς τον τρόπο στοιβαξης των στρωμάτων, όσο και της σύνταξης των ατόμων εντός αυτού. Ορισμένες από τις πολυμορφικές δομές που προκύπτουν παρουσιάζονται στην εικόνα 2.4. Οι αριθμοί στις ονομασίες αντιστοιχούν στον αριθμό στρωμάτων ανά μοναδιαία κυψελίδα ενώ το γράμμα στον τύπο του κρυστάλλου. Για παράδειγμα στην 2H δομή η ονομασία αντιστοιχεί στα δύο (2) στρώματα και στην εξαγωνική (Hexagonal) κυψελίδα, ενώ το 1T σημαίνει, ένα (1) στρώμα τριγωνική (Trigonal) κυψελίδα.



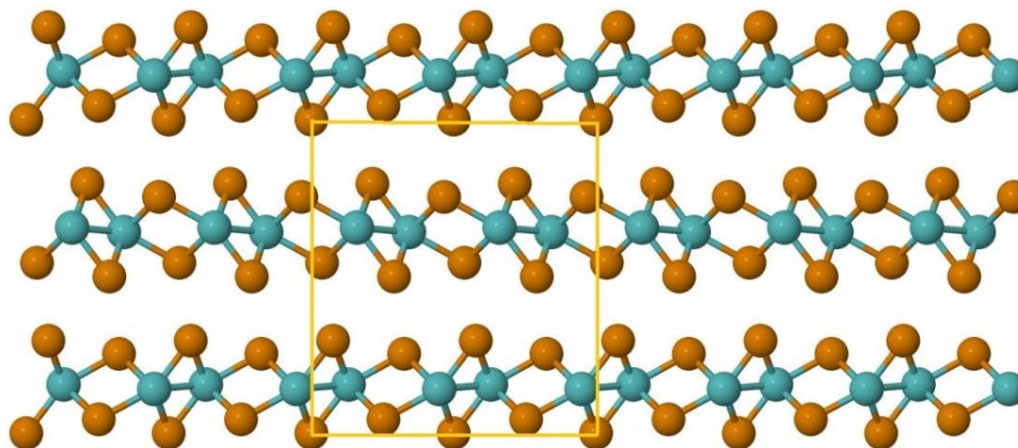
Εικόνα 2.6. Οι δομές των ΔΜΜ σε 3D μοντέλα, σε κάτοψη (x,y) και σε διατομή (x,z) [2.20].

Η μονοκλινική δομή 1T' (εικόνα 2.6) είναι μια παραμορφωμένη έκδοση της 1T. Σύμφωνα με έρευνα [2.20], τα διχάλκογενίδια των Mo και W (με εξαίρεση το WTe₂) εμφανίζονται κυρίως στην 2H δομή, ενώ αν οι συνθήκες σύνθεσής τους είναι κατάλληλες μπορούν να σταθεροποιηθούν και στην 1T'. Η 1T από την άλλη είναι εντελώς ασταθής, και αυτό οφείλεται στους ισχυρούς δεσμούς W-W και Mo-Mo με αποτέλεσμα να δημιουργείται η μονοκλινική 1T' δομή. Τα Mo/W Te₂ παρουσιάζουν μια επιπλέον ορθορομβική δομή Td κατά την στοίβαξη επίπλεον μονοστρωμάτων παρόμοια με την 1T' (εικόνα 2.7) μόνο που η στοίβαξη των στρωμάτων γίνεται κάθετα σε αντίθεση με εκείνη του 1T' που γίνεται σε ~93°. Στο MoTe₂ όμως, αυτή η επιπλέον δομή έχει παρατηρηθεί μέχρι στιγμής μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (~260 K) [2.21].

(α)



(β)



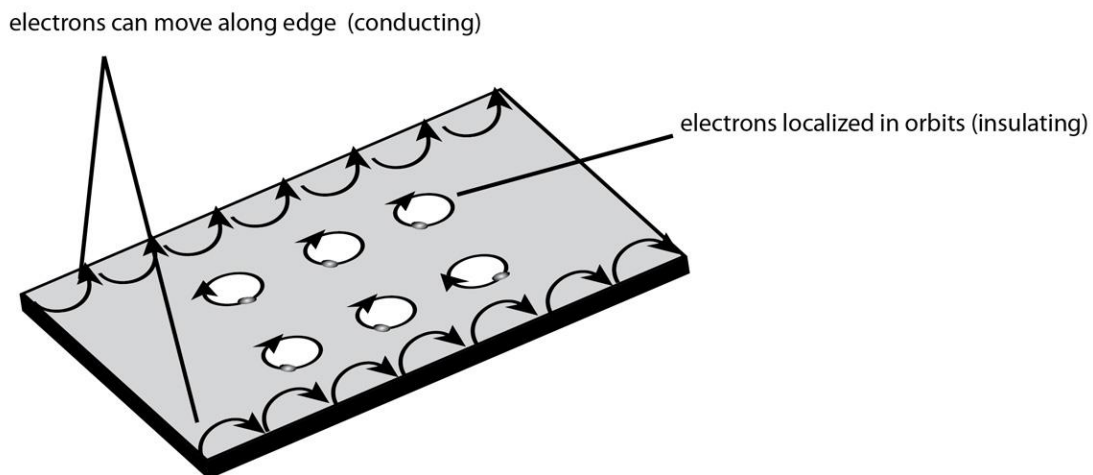
Εικόνα 2.7. (α) $1T'$ - $MoTe_2$ με στοίβαξη στρωμάτων σε γωνία 93° και (β) Td - $MoTe_2$ με οριζόντια στοίβαξη.

2.2.2. Εφαρμογές

Το δισουλφίδιο του μολυβδαινίου (MoS_2) είναι ίσως το πιο καλά μελετημένο μέλος των ΔΜΜ. Το bulk MoS_2 είναι ένας ημιαγωγός ενεργειακού χάσματος 1.3 eV. Στην διδιάστατη εκδοχή του

το ενεργειακό χάσμα αυξάνεται στα 1.9 eV. Ο άμεσος χαρακτήρας του χάσματος, σε συνδυασμό με την υψηλή ευκινησία φορέων, τις εξαιρετικές μηχανικές του ιδιότητες που συγκρίνονται με αυτές του ατσαλιού, η υψηλή αντοχή σε παραμορφώσεις δείχνουν ότι το διδιάστατο MoS₂ θα διαδραματίσει ένα πολύ σπουδαίο ρόλο στις ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές του μέλλοντος [2.10].

Το εντυπωσιακό είναι ότι τα διχαλκογενίδια των W και Mo στην 1T' δομή και σε πάχος ενός μόνο στρώματος είναι τοπολογικοί μονώτες, δηλαδή συμπεριφέρονται σαν μονωτικά υλικά αλλά είναι αγώγιμα στις άκρες τους [2.20, 2.22] (εικόνα 2.8). Αυτές όμως οι θεωρητικές προβλέψεις εξακολουθούν να αναμένουν πειραματική επιβεβαίωση, και σύμφωνα με μελέτη [2.11], αυτά τα 2D υλικά είναι καταλληλότερα για πρακτικές εφαρμογές από άλλα τοπολογικά υλικά που είναι γνωστά μέχρι σήμερα, όπως τα HgTe / CdTe [2.23, 2.24] και InAs / GaSb [2.25].



Εικόνα 2.8. Οι τοπολογικοί μονώτες σε πάχος ενός μόνο στρώματος συμπεριφέρονται σαν μονωτικά υλικά αλλά είναι αγώγιμα στις άκρες τους (edge states) [2.26].

Γενικά, τα ΔΜΜ λόγω της μεγάλης ποικιλίας τους σε ηλεκτρικές ιδιότητες [2.11], το ατομικής κλίμακας πάχος τους και τη δυνατότητα απόκτησης ενεργειακού χάσματος ημιαγώγιμης μορφής, αυτά τα υλικά εμφανίζουν πληθώρα εντυπωσιακών φυσικών ιδιοτήτων και υπόσχονται ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε ηλεκτρονικά συστήματα χαμηλής ισχύος, σε ευέλικτα ηλεκτρονικά, στην

οπτοηλεκτρονική ή και στην σπιντρονική. Επιπλέον, τα ΔΜΜ δείχνουν δυνατότητα εφαρμογής στην βιοφυσική, όπως η αλληλούχιση DNA και η εξατομικευμένη ιατρική [2.27, 2.28].

Το ζήτημα της ενέργειας είναι ένα από τα πιο επείγοντα και κρίσιμα θέματα στη σύγχρονη κοινωνία. Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει αυξανόμενη ζήτηση για οικονομικά αποδοτική, αποτελεσματική και φιλική προς το περιβάλλον μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας για να μειωθεί η υπερβολική εξάρτηση από τα μη-ανανεώσιμα ορυκτά καυσίμων. Τα ΔΜΜ έχουν δείξει μεγάλες δυνατότητες σε αυτό το σενάριο. Αν και τα πολυστρωματικά υλικά είναι γνωστά και μελετώνται εδώ και δεκαετίες, οι πρόσφατες εξελίξεις στα διδιάστατα ΔΜΜ, συμπεριλαμβανομένου του χαρακτηρισμού, της σύνθεσης και της κατασκευής συσκευών, έχουν πυροδοτήσει την έρευνα σε αυτά τα υλικά. Πολλές από τις διακριτές ιδιότητες των 2D ΔΜΜ θα μπορούσαν να ανοίξουν το δρόμο για ενεργειακές εφαρμογές όπως φωτοβολταϊκές συσκευές, γεννήτριες H₂, πιεζοηλεκτρονικά και μπαταρίες ιόντων λιθίου. Όλο και περισσότερες προσπάθειες προστίθενται σε άλλα 2D ΔΜΜ και αναμένεται να αναπτυχθούν νέες και συναρπαστικές εφαρμογές στο εγγύς μέλλον [2.29].

Ωστόσο, το πεδίο είναι από πολλές απόψεις ακόμα σε αρχικό στάδιο, με μεγάλο αριθμό διχαλκογενιδίων μεταβατικών μετάλλων που δεν έχουν έχει μελετηθεί εκτενώς ή δεν έχουν ακόμα δημιουργηθεί και υπόσχονται πολλές συναρπαστικές ανακαλύψεις.

3. Μέθοδοι Ανάπτυξης και Χαρακτηρισμού Διδιάστατων υλικών

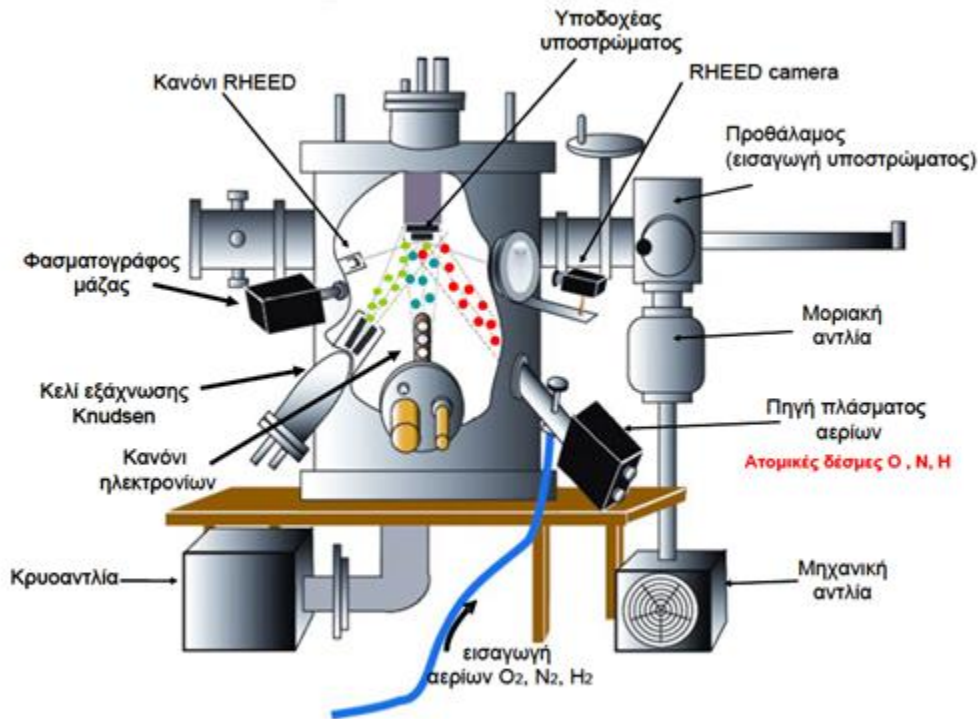
3.1. Επιταξία με μοριακές δέσμες (MBE)

Η επιταξία με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy – MBE) είναι η ιδανικότερη μέθοδος ανάπτυξης υπέρλεπτων δομών. Αρχικά η μέθοδος επινοήθηκε για ανάπτυξη ημιαγωγών υψηλής καθαρότητας αλλά τα επόμενα χρόνια χρησιμοποιήθηκε για πληθώρα εφαρμογών στο ευρύ πεδίο την μελέτης των επιφανειών [3.1, 3.2].

Η ανάπτυξη σε ένα MBE σύστημα απαιτεί υπερυψηλό κενό, με πιέσεις χαμηλότερες από 10^{-9} mbar για την αποφυγή προσμίξεων στο υπό ανάπτυξη δείγμα. Για να φθάσουμε σε τόσο χαμηλές πιέσεις χρειάζεται η συνεργασία διαφορετικών τύπων αντλιών που ενεργοποιούνται σε διαφορετικό εύρος πιέσεων. Αρχικά μια μηχανική αντλία μειώνει την πίεση στο θάλαμο στα $\sim 10^{-3}$ mbar και στη συνέχεια σε συνεργασία με μια turbo αντλία η πίεση στο θάλαμο μπορεί να φτάσει σε ένα εύρος πιέσεων $\sim 10^{-6}$ - 10^{-7} mbar. Σε τελικό στάδιο μια κρουσαντλία μπορεί να φθάσει και να συντηρήσει την πίεση σε τιμές $\sim 10^{-10}$ mbar. Στο σχήμα 2.1 φαίνεται μία σχηματική παρουσίαση του συστήματος MBE που βρίσκεται στο Εργαστήριο Επιτάξιας και Επιστήμης Επιφανειών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη όλων των δομών που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1, η αρχιτεκτονική του θαλάμου MBE είναι κατασκευασμένη με τρόπο τέτοιο ώστε, οι δέσμες των ατόμων ή μορίων που παράγονται από τις διάφορες μεθόδους εξάχνωσης, να οδηγούνται στην επιφάνεια ενός κρυσταλλικού υποστρώματος π.χ Si, InAs, AlN κ.τ.λ. Η πιθανότητα σκέδασης των δεσμών στην πορεία τους προς το υπόστρωμα, είναι πολύ μικρή εξαιτίας των συνθηκών υψηλού κενού που επικρατούν. Στη συνέχεια, τα σωματίδια αλληλεπιδρούν πάνω ή πρώτου φτάσουν στο υπόστρωμα, το οποίο διατηρείται σε θερμοκρασία κατάλληλη για τη δημιουργία της επιθυμητής δομής. Το σύστημα MBE έχει επίσης τη

δυνατότητα περιστροφής του υποστρώματος κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης των στοιχείων ώστε να εξασφαλιστεί η καλύτερη ομοιομορφία του επιστρώματος [3.3].

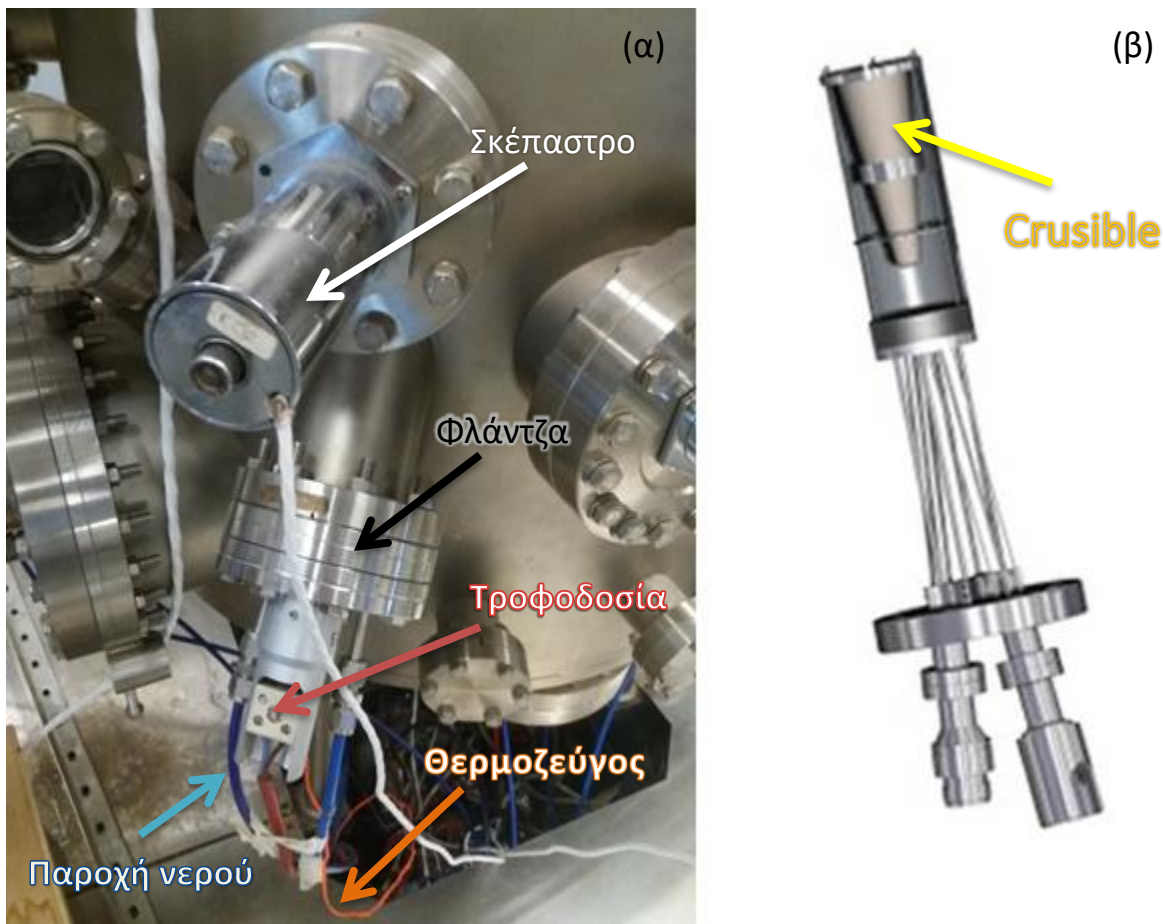


Εικόνα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση θαλάμου MBE του Εργαστηρίου Επιτάξιας και Επιστήμης Επιφανείων του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.«Δημόκριτος» [3.3].

Σε τόσο χαμηλές πιέσεις, η ανάπτυξη των δομών καθορίζεται από τις κινητικές διεργασίες στην επιφάνεια. Για επίτευξη της επιθυμητής ανάπτυξης επιταξιακών δομών ο ρυθμός άφιξης των ατόμων στην επιφάνεια του υποστρώματος είναι συνήθως χαμηλός. Η εξάχνωση των προς ανάπτυξη υλικών γίνεται με διάφορες μεθόδους που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία τήξης τους. Ένας τρόπος εξάχνωσης είναι η θέρμανση του υλικού σε ένα κελί Knudsen με το υλικό να τοποθετείται σε κατάλληλη χοάνη εξάχνωσης, στο οποίο συνήθως τοποθετούμε τα χαλκογενίδια. Τα πιο δύσπηκτα υλικά, όπως τα μεταβατικά μέταλλα, εξαχνώνονται βομβαρδίζοντας τα με ηλεκτρόνια τα οποία εκτοξεύονται από ένα κανόνι ηλεκτρονίων. Ο ρυθμός εναπόθεσης των υλικών προσδιορίζεται με ακρίβεια με τη χρήση κρυστάλλων quartz συνδεδεμένων με έναν ελεγκτή ρυθμού εναπόθεσης. Ο δομικός χαρακτηρισμός της επιφάνειας, δηλαδή αν το υλικό είναι κρυσταλλικό, πολυκρυσταλλικό ή άμορφο, γίνεται με την χρήση της τεχνικής περίθλασης

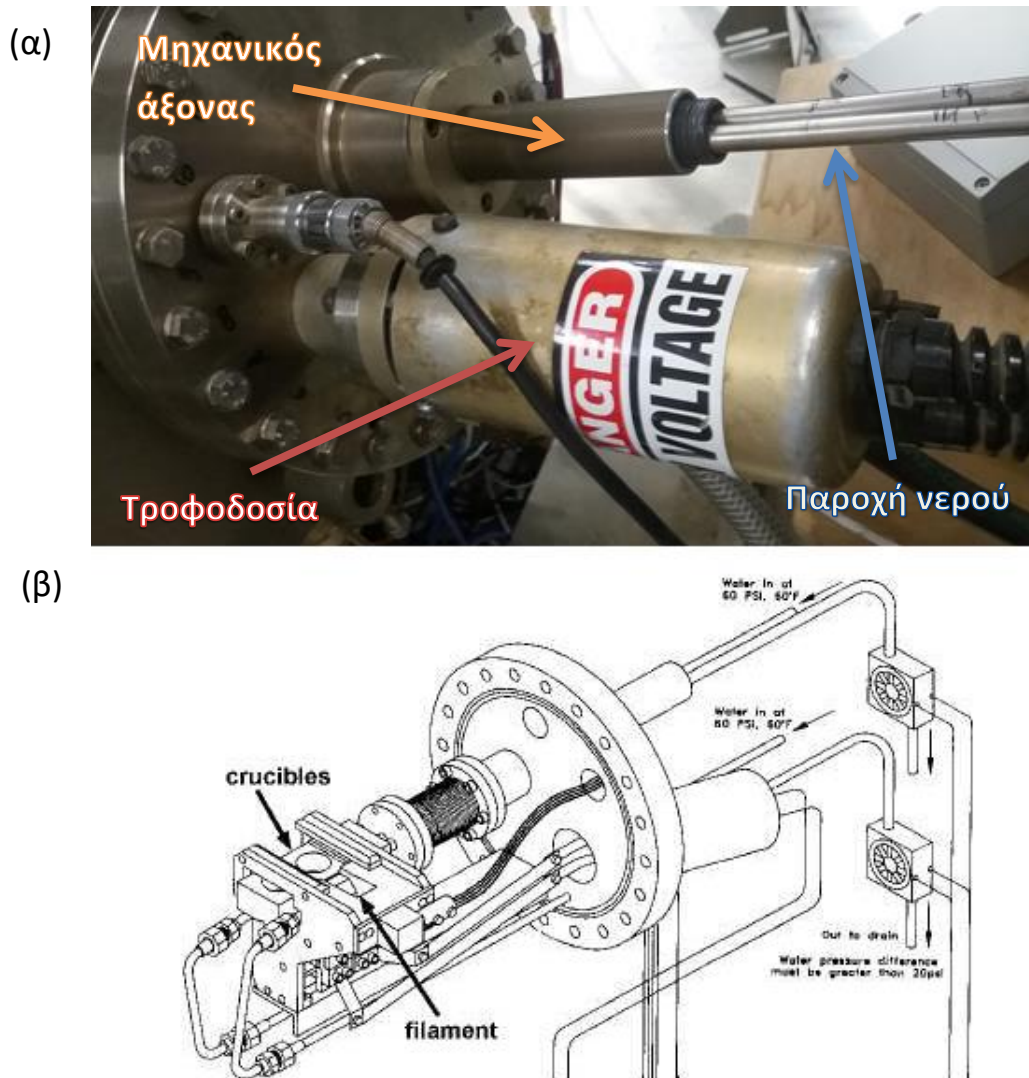
ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (Reflection High Energy Electron Diffraction - RHEED).

Το σύστημα διαθέτει τρία κελιά Knudsen στα οποία, όπως προαναφέρθηκε, το υπό εξάχνωση υλικό τοποθετείται σε κατάλληλες χοάνες (crusibles). Υπάρχουν διάφορα υλικά από τα οποία κατασκευάζονται οι χοάνες, έτσι ώστε να καλυφθούν οι ανάγκες εξάχνωσης μεγάλης ποικιλίας υλικών. Η θερμοκρασία του κελιού μπορεί να αυξηθεί έως και 2000°C με σκοπό την εξάχνωση του υλικού και η καταγραφή της γίνεται με τη χρήση ενός θερμοζεύγους. Επειδή η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στα κελιά κατά τη διάρκεια λειτουργίας τους είναι αρκετά υψηλή, μέσα από τη φλάντζα διέρχεται νερό, ώστε να διατηρείται η θερμοκρασία της φλάντζας σε χαμηλά επίπεδα. Η ροή των ατόμων που προκύπτει από την εξάχνωση του υλικού μπορεί να διακοπεί μέσω ενός μαγνητικού σκεπάστρου (shutter) το οποίο ελέγχεται από την κύρια μονάδα ελέγχου [3.4, 3.5].



Εικόνα 3.2. (α) Ένα κελί Knudsen του συστήματος και (β) η χοάνη (crucible) στο εσωτερικό του [3.4].

Το κανόνι ηλεκτρονίων διαθέτει τρεις θέσεις (κελιά) για την τοποθέτηση υλικών και ένα πηνίο (filament). Τα ηλεκτρόνια που παράγονται καθώς εφαρμόζεται υψηλή τάση στο πηνίο, περνούν μέσα από ένα ελεγχόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, το οποίο δημιουργείται από έναν ισχυρό μαγνήτη και έναν πυκνωτή. Ρυθμίζοντας κατάλληλα τις ιδιότητες αυτού του πεδίου μπορούμε να καθορίσουμε με ακρίβεια την τροχιά των ηλεκτρονίων με σκοπό να τα οδηγήσουμε πάνω στο προς εξάχνωση υλικό. Η μετακίνηση από το ένα κελί στο άλλο γίνεται μέσω ενός μηχανικού άξονα και η ροή των ατόμων που προκύπτει από την εξάχνωση του υλικού μπορεί πάλι να διακοπεί μέσω ενός μαγνητικού σκεπάστρου (shutter) [3.4, 3.5].

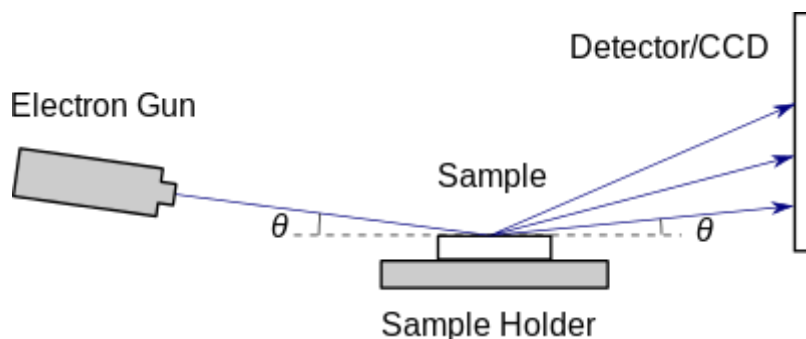


Εικόνα 3.3. (α) Το κανόνι ηλεκτρονίων του συστήματός και (β) σχεδιάγραμμα του εσωτερικού μηχανισμού του [3.4].

Η μέθοδος MBE παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως ότι επιτρέπει τον επιτόπου έλεγχο της στοιχειομετρίας καθώς και την επιτόπου ανάλυση της διεργασίας ανάπτυξης των υλικών. Ωστόσο, η μέθοδος MBE παρουσιάζει και αρκετά μειονεκτήματα. Τα κυριότερα επικεντρώνονται στη δυσκολία βιομηχανικής χρήσης της μεθόδου, δηλαδή τη μεταφοράς της σε γραμμή παραγωγής λόγω των μικρών ρυθμών ανάπτυξης το οποίο συνεπάγεται σε πειράματα μεγάλης χρονική διάρκειας, της δομής ενός συστήματος MBE η οποία δεν επιτρέπει την ταυτόχρονη ανάπτυξη σε πολλά υποστρώματα και λόγω του υψηλού κόστους που παρουσιάζουν τα πειράματα σε ένα τέτοιο σύστημα.

3.2. Περίθλαση ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (RHEED)

Η μέθοδος περίθλασης ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (Reflection High Energy Electron Diffraction - RHEED) είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική μελέτης [3.6] των επιφανειών σε ένα θάλαμο MBE, δηλαδή χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της ποιότητας αλλά και για την παρακολούθηση της ανάπτυξης του επιστρώματος. Στη μέθοδο RHEED ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας, περίπου 10^{100} keV, προσπίπτουν στην επιφάνεια του δείγματος σε γωνίες περίπου 1° - 5° και οι περιθλώμενες δέσμες των ηλεκτρονίων προσπίπτουν και παρατηρούνται σε μια φθορίζουσα οθόνη, όπως βλέπουμε και στην εικόνα 3.4 για μια τυπική διάταξη. Η τεχνική είναι εξαιρετικά επιλεκτική ως προς την επιφάνεια, καθώς τα ηλεκτρόνια περιθλώνται μόνο σε λίγα ατομικά επίπεδα, λόγω της μικρής γωνίας πρόσπτωσης των ηλεκτρονίων παρά την μεγάλη τους ενέργεια. Παρακάτω περιγράφονται οι βασικές αρχές της τεχνικής RHEED.



Εικόνα 3.4. Γεωμετρία μιας τυπικής διάταξης RHEED [3.7].

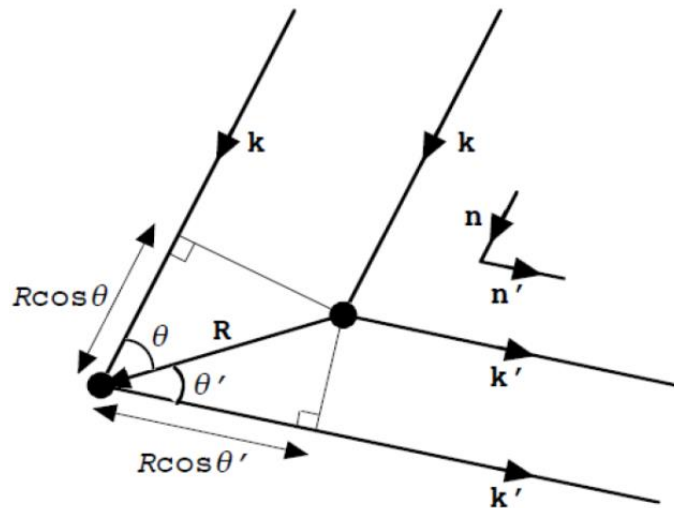
Χρησιμοποιώντας την κινηματική προσέγγιση, όπου υποθέτουμε ότι τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά και μόνο η προσπίπτουσα δέσμη μπορεί να περιθλαστεί, μπορούμε να υπολογίσουμε τη θέση εμφάνισης των σημείων ενισχυτικής συμβολής. Για να υπάρχει ενισχυτική συμβολή μεταξύ δύο ηλεκτρονίων που σκεδάζονται από δύο σημεία που απέχουν απόσταση R θα πρέπει να ισχύει [3.9, 3.2]:

$$R \cos \theta + R \cos \theta' = \vec{R} \cdot \hat{n} - \vec{R} \cdot \hat{n}' = m \cdot \lambda \quad (3.1)$$

Από την σχέση (3.1) με τη βοήθεια της εικόνας 3.5 προκύπτει ότι:

$$\vec{R}(\vec{k} - \vec{k}') = 2 \cdot \pi \cdot m \quad (3.2)$$

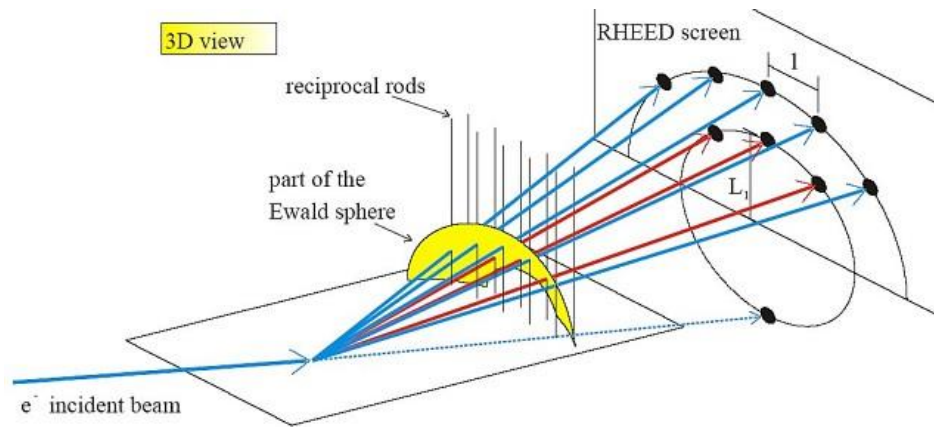
Η σχέση (3.2), γνωστή και ως συνθήκη Laue, ορίζει ότι για να έχουμε ενισχυτική συμβολή θα πρέπει η διαφορά των κυματανυσμάτων της προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης δέσμης να είναι ίση με ένα διάνυσμα του αντιστρόφου πλέγματος. Η γεωμετρική κατασκευή που θα μας βοηθήσει να βρούμε τις κατευθύνσεις όπου η συνθήκη Laue ικανοποιείται ονομάζεται σφαίρα Ewald.



Εικόνα 3.5. Διαφορά στο διανυόμενο δρόμο μεταξύ δυο ακτίνων που σκεδάζονται από δυο σημεία σε απόσταση R [3.9].

Η σφαίρα Ewald έχει ακτίνα ίση με το κυματόνισμα των ηλεκτρονίων και η τομή της σφαίρας αυτής με τα σημεία του αντιστρόφου πλέγματος καθορίζει τα κυματόνισμα που θα οδηγήσουν σε ενισχυτική συμβολή.

Ο αντίστροφος χώρος μιας επιφάνειας αποτελείται από ένα διδιάστατο πλέγμα με ράβδους απείρου μήκους κάθετες στα σημεία του αντιστρόφου πλέγματος. Η τομή της σφαίρας Ewald με τις ράβδους του αντιστρόφου χώρου μας δίνουν τα κυματόνισμα των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που ικανοποιούν την συνθήκη Laue, όπως βλέπουμε στην εικόνα 3.6.



Εικόνα 3.6. Τρισδιάστατη όψη του αντιστρόφου χώρου και της σφαίρας Ewald [3.8].

Στην ιδανική περίπτωση η εικόνα συμβολής που θα βλέπαμε από μια επιφάνεια (ιδανικά επίπεδη) θα ήταν ένα σύνολο καλά καθορισμένων σημείων. Στην πραγματικότητα όμως, επειδή η επιφάνεια έχει συνήθως ατέλειες, η δέσμη των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων δεν είναι μονοενεργειακή και επιπλέον επειδή υπάρχει μια μικρή γωνιακή διασπορά, παρατηρούμε γραμμές που αντιστοιχούν σε μια τομή ενός μικρού κομματιού μιας ράβδου στον αντίστροφο χώρο από τη σφαίρα Ewald.

3.3. Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία – (PES, Photoelectron Spectroscopy)

3.3.1. Εισαγωγή

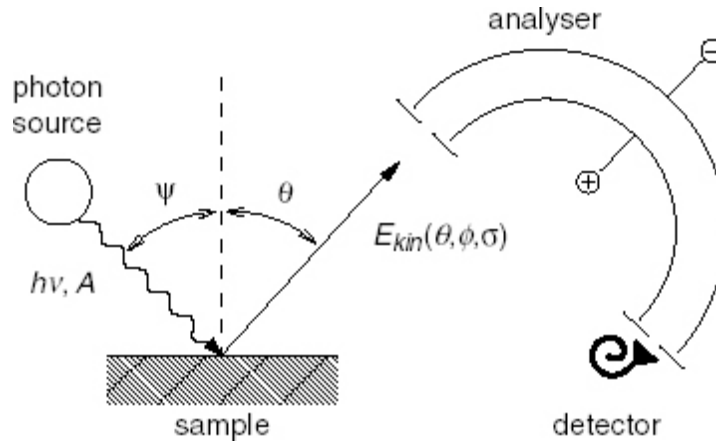
Η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία αναφέρεται σε τεχνικές που εκμεταλλεύονται το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο [3.11] για την μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των υλικών. Οι πιο διαδεδομένες εφαρμογές αυτής της τεχνικής είναι η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) που χρησιμοποιείται για την χημική ανάλυση των επιφανειών παίρνοντας πληροφορίες για τα στοιχεία που αποτελούν ένα υλικό αλλά και για τους χημικούς δέσμους που δημιουργούν αυτά μεταξύ τους και η τεχνική UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS) που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή πληροφοριών από την ενεργειακή ζώνη σθένους ενός υλικού. Η τεχνική UPS εφαρμόζεται συνήθως για την καταγραφή της δομής των ζωνών ενός υλικού με την μέθοδο APRES (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy).

Στην εικόνα 3.7 βλέπουμε την βασική αρχή λειτουργίας της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας. Ρίχνοντας σε μια επιφάνεια φωτόνια συγκεκριμένης ενέργειας μπορούμε να εξάγουμε φωτοηλεκτρόνια των οποίων μετράμε την κινητική ενέργεια με την χρήση ενός αναλύτη ηλεκτρονίων. Απαραίτητη συνθήκη για την εξαγωγή φωτοηλεκτρονίων είναι η ενέργεια διέγερσης $h\nu$ να είναι μεγαλύτερη από το έργο εξόδου Φ του υλικού [3.9]. Η κινητική ενέργεια που μετρά ο αναλύτης φωτοηλεκτρονίων μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε την ενέργεια δέσμευσης ενός ηλεκτρονίου μέσα από τη σχέση:

$$E_B = h \cdot \nu - E_{KIN} - \Phi \quad (3.3)$$

Στο απλουστευμένο μοντέλο των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων η φωτοηλεκτρονική κατανομή αντιπροσωπεύει την πυκνότητα των ηλεκτρονικών καταστάσεων που προσδιορίζεται με την βοήθεια της σχέσης (3.3). Τα ηλεκτρόνια που αντιστοιχούν σε δέσμια τροχιακά μπορούν να διεγερθούν με την βοήθεια μαλακών ακτίνων X (softx-rays) και βρίσκονται σε ενέργειες δέσμευσης από μερικές δεκάδες έως και χιλιάδες eV κάτω από το επίπεδο Fermi ενώ τα

ηλεκτρόνια που προέρχονται από την ζώνη σθένους έχουν συνήθως ενέργειες μερικών eV και μπορούν να διεγερθούν με την χρήση υπέρυθρου φωτός ενέργειας φωτονίων μερικών δεκάδων eV.



Εικόνα 3.7. Βασική αρχή μια μέτρησης φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας [3.12].

3.3.2. Η διαδικασία της φωτοεκπομπής

Για να κατανοήσουμε τη διαδικασία της φωτοεκπομπής την χωρίζουμε σε τρία ξεχωριστά βήματα [3.2, 3.13]. Τα βήματα αυτά είναι, (α) η διέγερση του φωτοηλεκτρονίου σε μια μη-κατειλημμένη ενεργειακή κατάσταση των ενεργειακών ζωνών του υλικού, (β) η μεταφορά του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια και (γ) η διάθλαση στην επιφάνεια και έξοδος του ηλεκτρονίου στον κενό χώρο.

Στο πρώτο βήμα η πιθανότητα μετάβασης του ηλεκτρονίου από την αρχική κατάσταση Ψ_i στην τελική κατάσταση Ψ_f δίνεται από τον κανόνα του Fermi μέσα από τη σχέση:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H_{h\nu} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (3.4)$$

όπου η ποσότητα στην συνάρτηση δ του Dirac εξασφαλίζει την διατήρηση της ενέργειας, δηλαδή το ηλεκτρόνιο θα μεταβεί από την μία κατάσταση στην άλλη μόνο αν η διαφορά των δύο ενεργειακών καταστάσεων ($E_f - E_i$) είναι ίση με την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$). Η πιθανότητα

μετάβασης υπολογίζεται αν κανείς θεωρήσει την αλληλεπίδραση φωτονίου-ηλεκτρονίου ως διαταραχή στα πλαίσια της θεωρίας μεταβολών. Η διαταραχή στο σύστημα μπορεί να γραφεί ως

$$H_{hv} = \frac{e}{m_e c} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad (3.5)$$

με \mathbf{A} το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και \mathbf{p} ο τελεστής ορμής για το ηλεκτρόνιο.

Στο δεύτερο βήμα το ηλεκτρόνιο θα πρέπει να φτάσει στην επιφάνεια χωρίς να σκεδαστεί. Εάν N_i είναι ο αριθμός των φωτοηλεκτρονίων που θα διεγερθούν, αυτά που θα φθάσουν στην επιφάνεια χωρίς να σκεδαστούν θα είναι:

$$N = N_i \cdot e^{\frac{d}{\lambda}} \quad (3.6)$$

Όπου d η απόσταση από την επιφάνεια του κρυστάλλου/κενού και λ η μέση ελεύθερη διαδρομή του ηλεκτρονίου.

Στο τρίτο βήμα τα ηλεκτρόνια που φθάνουν στην επιφάνεια διαθλώνται από το επιφανειακό δυναμικό, έστω με μια γωνία θ ως προς την επιφάνεια. Η διαδικασία αυτή μπορεί να αναπαρασταθεί με καταστάσεις Bloch μέσα στον κρύσταλλο και επίπεδα κύματα στο κενό [3.12] ενέργειας

$$E_{KIN}^{vac} = \frac{\hbar^2}{2m} k_{vac}^2 \quad (3.7)$$

Αναλύοντας το κυματόνισμα του ηλεκτρονίου σε μια κάθετη και μια παράλληλη συνιστώσα θα ισχύει για τις δύο συνιστώσες

$$|k_{\parallel}^{vac}| = |k_{\parallel}^{vac}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 \cdot m \cdot E_{KIN}} \sin \theta \quad (3.8)$$

$$|k_{\perp}^{vac}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 \cdot m \cdot E_{KIN}} \cos \theta \quad (3.9)$$

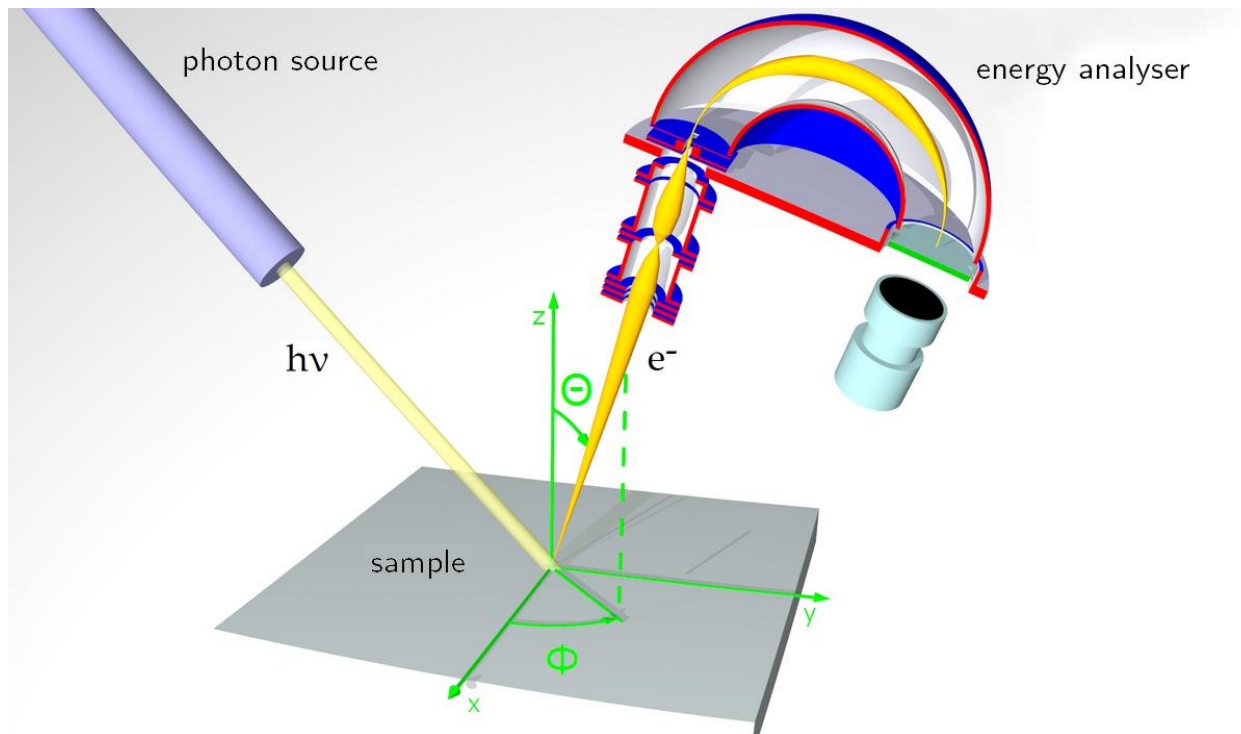
Η συμμετρία της επιφάνειας διατηρεί το παράλληλο κυματόνισμα της ορμής, αυτή είναι η βασική ποσότητα που μετράμε στην μέθοδο ARPES που θα παρουσιάσουμε στην συνέχεια και είναι η μέθοδος που χρησιμοποιούμε για την μέτρηση των ενεργειακών ζωνών των υλικών. Αντίθετα, η συμμετρία μετατόπισης που σπάει κάθετα στη επιφάνεια δεν διατηρεί το κάθετο κυματόνισμα. Με την επιβολή της αρχής διατήρησης της ενέργειας βρίσκουμε ότι:

$$|k_{καθ}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 \cdot m \cdot (E_{KIN} \cos \theta + V_0)} \quad (3.10)$$

όπου V_0 είναι το δυναμικό της επιφάνειας.

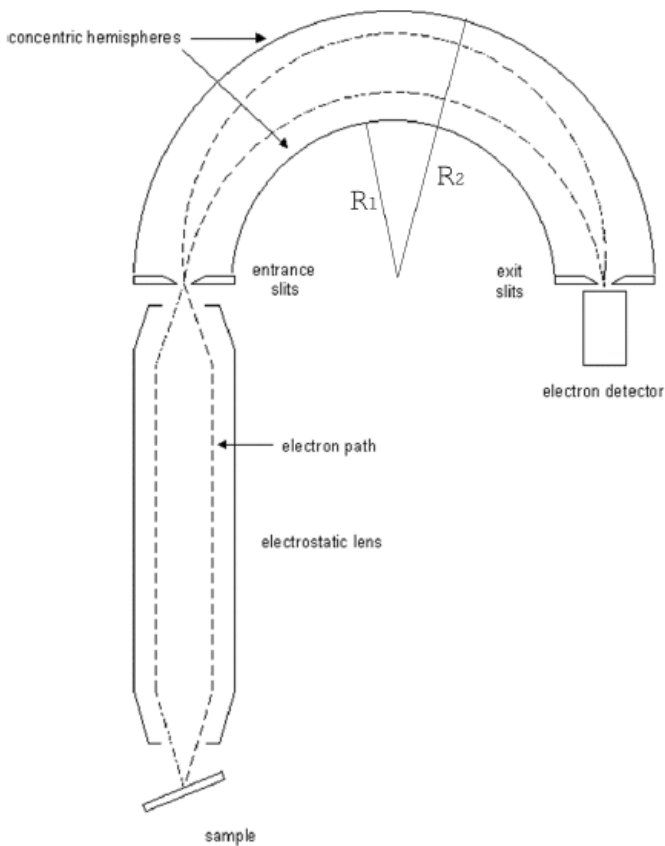
3.3.3. Γωνιακώς εξαρτώμενη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy - ARPES)

Η τεχνική της γωνιακώς εξαρτώμενης φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων (Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy - ARPES) είναι η βασικότερη τεχνική για την καταγραφή της δομής των ενεργειακών ζωνών των ηλεκτρονίων σε ένα στερεό. Στην εικόνα 3.8 παρουσιάζεται μια απλή αναπαράσταση της μέθοδου που ακολουθούμε για την καταγραφή ενός φάσματος ARPES.



Εικόνα 3.8. Βασική αρχή λειτουργία της μεθόδου ARPES, φωτοηλεκτρόνια που εξέρχονται από το δείγμα υπό συγκεκριμένη γωνία περνούν από τον αναλύτη ηλεκτρονίων και μετρούνται από τον ανιχνευτή [3.14].

Με τον βομβαρδισμό μιας επιφάνειας με φωτόνια ενέργειας στο εύρος των 20-100 eV μετρούνται τα ηλεκτρόνια που εξέρχονται από το υλικό και η κινητική τους ενέργεια καθορίζεται σύμφωνα με τη σχέση (3.3). Γνωρίζοντας την γωνία που σχηματίζει το δείγμα με τον αναλύτη μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της σχέσης (3.8) το παράλληλο κυματάνυσμα του φωτοηλεκτρονίου. Συλλέγοντας μετρήσεις για ένα εύρος γωνιών μπορούμε να καθορίσουμε την διασπορά των ηλεκτρονίων στο στερεό, δηλαδή να αναπαραστήσουμε την δομή των ενεργειακών ζώνων.



Εικόνα 3.9. Σχηματική απεικόνιση ενός ημισφαιρικού αναλύτη ηλεκτρονίων [3.2].

Η μέτρηση της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων γίνεται με τη βοήθεια ενός αναλύτη ηλεκτρονίων που είναι και το σημαντικότερο όργανο για τις μετρήσεις της δομής των ενεργειακών ζώνων. Στην εικόνα 3.9 βλέπουμε μια σχηματική απεικόνιση ενός ημισφαιρικού αναλύτη ηλεκτρονίων, του πιο κοινού τύπου αναλύτη που βρίσκουμε σε μια διάταξη

φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας. Τα ηλεκτρόνια που διαφεύγουν του δείγματος περνούν από μια διάταξη ηλεκτρομαγνητικών φακών και αφού επιβραδυνθούν εστιάζονται στην σχισμή εισόδου. Τα δύο ημισφαίρια με ακτίνες R_1 και R_2 βρίσκονται σε σταθερή διαφορά δυναμικού ΔV έτσι ώστε μόνο τα ηλεκτρόνια που περνούν την σχισμή εισόδου με συγκεκριμένη κινητική ενέργεια θα περάσουν και θα φθάσουν τελικά στην σχισμή εξόδου για να μετρηθούν από τον ανιχνευτή. Η τιμή της ενέργειας καθορίζεται από τη σχέση:

$$E_{pass} = \frac{e \cdot \Delta V}{\frac{R_1}{R_2} - \frac{R_2}{R_1}} \quad (3.11)$$

ενώ η ενεργειακή διακριτική ικανότητα είναι ίση με

$$\Delta E_{\alpha} = E_{pass} \frac{2 \cdot w}{R_1 + R_2} + \frac{a^2}{2} \quad (3.12)$$

όπου w το πλάτος της σχισμής εισόδου και a η γωνία αποδοχής που ρυθμίζεται από τη διάταξη των ηλεκτρομαγνητικών φακών. Μεταβάλλοντας το δυναμικό επιβράδυνσης στο σύστημα των ηλεκτρομαγνητικών φακών αλλάζει η τιμή της ενέργειας E_{pass} και ηλεκτρόνια για διαφορετικές κινητικές ενέργειες μπορούν να καταμετρηθούν.

Στις περισσότερες σύγχρονες διατάξεις ο ανιχνευτής αποτελείται από μια διδιάστατη Multi-Channel Plate (MCP) που λειτουργεί σαν διδιάστατος πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια μετά τον πολλαπλασιασμό τους καταλήγουν σε μια φωσφορίζουσα οθόνη και το σήμα που εκπέμπεται καταγράφεται από μια κάμερα τύπου Charged Coupled Device (CCD). Οι μετρήσεις με την βοήθεια τέτοιου τύπου ανιχνευτή καταγράφουν την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων σε ένα εύρος ενεργειών δίνοντας μια εικόνα από ένα κομμάτι του αντιστρόφου χώρου αντί για ένα μοναδικό σημείο k που μετρούν οι συμβατικοί ανιχνευτές.

Στο Εργαστήριο Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» οι μετρήσεις με ARPES γίνονται στον ίδιο θάλαμο με την Φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy) (εικόνα 3.10). Το σύστημα ARPES διαθέτει ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων ακτίνας 100 mm (PHOIBOS 100 της SPECS) και ένα Charged Coupled Device (CCD) ανιχνευτή. Ως κύρια πηγή φωτονίων χρησιμοποιήθηκε ένας λαμπτήρας εκκένωσης με αέριο He (UV 10/35 της εταιρίας SPECS) με ενέργεια φωτονίων (He-

Ι) ίση με 21.22 eV. Για συμπληρωματικές μετρήσεις μπορούν να χρησιμοποιήθουν επίσης αέριο Ne (Ne-I) και Ar (Ar-I) με ενέργειες φωτονίων ίσες με 16.67 και 11.62 eV αντίστοιχα.



Εικόνα 3.10. Ο θάλαμος με τα UPS/ARPES και XPS του Εργαστηρίου Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανείων στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».

3.3.4. Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS)

Στη φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X γίνεται χρήση μαλακών ακτίνων X (1000-1500 eV) για την διέγερση δέσμιων επιπέδων και την μέτρηση της ενέργειας δέσμευσης των ηλεκτρονίων τους μέσω της σχέσης (3.3). Οι μετρούμενες ενέργειες δέσμευσης είναι χαρακτηριστικές για κάθε είδος ατόμου και η ένταση του σήματος είναι ανάλογη της ποσότητας των ατόμων στην περιοχή από την οποία προέρχονται τα φωτοηλεκτρόνια. Το XPS είναι ιδανική μέθοδος για το καθορισμό των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα. Οι κορυφές σε ένα φάσμα XPS ανήκουν κυρίως σε δυο κατηγορίες. Πρώτον, οι κορυφές που προέρχονται από δέσμιες ατομικές καταστάσεις και έχουν σταθερή ενέργεια σύνδεσης και δεύτερον οι κορυφές Auger όπου η ενέργεια σύνδεσης τους μεταβάλλεται με την αλλαγή της ενέργειας διέγερσης.

Τέλος, μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για τους δεσμούς μεταξύ ατόμων από τις μετατοπίσεις των χαρακτηριστικών κορυφών ενός υλικού. Η κατάσταση οξειδωσης ή οποιασδήποτε άλλης αντίδρασης ενός ατόμου επηρεάζει την ενέργεια δέσμευσης των δέσμιων ηλεκτρονίων του, ή των κορυφών του φάσματος και μας δίνουν πληροφορίες για τους δεσμούς που έχουν δημιουργηθεί σε ένα δείγμα.

4. Μελέτη δομής διδιάστατων υλικών με χρήση θεωρητικών μεθόδων

4.1. Εισαγωγή

Η επίλυση του προβλήματος των πολλών σωμάτων είναι ένα από τα σημαντικότερα θεωρητικά ζητήματα στη φυσική στερεάς κατάστασης για τον καθορισμό της ηλεκτρονιακής δομής των υλικών. Στόχος είναι η επίλυση της χρονοανεξάρτητης εξίσωσης Schrodinger για ένα σύστημα πολλών σωμάτων

$$\hat{H} \cdot \Psi(\{\vec{R}_I, \vec{r}_i\}) = E \cdot \Psi(\{\vec{R}_I, \vec{r}_i\}) \quad (4.1)$$

όπου I, i θέσεις πυρήνων και ηλεκτρονίων στο σύστημα με χαμιλτονιανή αντίστοιχα.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_I \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.2)$$

οι πρώτοι δύο όροι αναπαριστούν την κινητική ενέργεια ηλεκτρονίων και πυρήνων, οι τρεις επόμενοι όροι περιγράφουν την αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ πυρήνων- ηλεκτρονίων, πυρήνων-πυρήνων και ηλεκτρονίων-ηλεκτρονίων αντίστοιχα.

Σε μια πρώτη προσέγγιση η εξίσωση (4.2) μπορεί να απλοποιηθεί αν λάβει υπόψιν του κανείς την τεράστια διαφορά μάζας μεταξύ πυρήνων και ηλεκτρονίων. Στην προσέγγιση Born-Oppenheimer [4.1] οι πυρήνες θεωρούνται ακίνητοι επομένως ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (4.2) μπορεί να αγνοηθεί. Επιπλέον ο τέταρτος όρος της εξίσωσης (4.2) είναι ουσιαστικά μια σταθερά και ο αντίστοιχος όρος στη χαμιλτονιανή μπορεί να παραλειφθεί, οδηγώντας στην ηλεκτρονιακή χαμιλτονιανή:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (4.3)$$

Ακόμα και με αυτές τις προσεγγίσεις η εξίσωση αυτή δεν είναι επιλύσιμη λόγω του μεγάλου αριθμού των μεταβλητών ($3N$ μεταβλητές περιγράφουν την κυματοσυνάρτηση Ψ για N ηλεκτρόνια) και του γεγονότος ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίων κάνει την εξίσωση (4.3) μη διαχωρίσιμη.

Η πρώτη προσπάθεια προσέγγισης του προβλήματος επιχειρήθηκε από τον Hartree το 1927 [4.2] με την κυματοσυνάρτηση του συστήματος να εκφράζεται ως γινόμενο μονοσωματιδιακών καταστάσεων που καθεμιά ικανοποιεί την εξίσωση Schrodinger στο μέσο πεδίο που δημιουργείται από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Το 1930 οι Fock και Slater προσέγγισαν την κυματοσυνάρτηση του συστήματος σαν μια ορίζουσα Slater για να ληφθεί υπόψιν η φερμιονική φύση των ηλεκτρονίων με την αντισυμμετρική συμπεριφορά της κυματοσυνάρτησης τους οδηγώντας σε μια βελτίωση της μεθόδου Hartree, την προσέγγιση Hartree-Fock [4.3]. Παράλληλα μια τελείως διαφορετική προσέγγιση υιοθετήθηκε το 1927 από τον Thomas [4.4] με την ανάπτυξη του μοντέλου Thomas-Fermi [4.4]. Βασιζόμενοι σε υπολογισμούς για ένα ομοιόμορφο αέριο ηλεκτρονίων εξέφρασαν την ενέργεια ενός συστήματος ηλεκτρονίων ως συναρτησιακό της πυκνότητας του. Αυτή ήταν η πρώτη θεώρηση όπου η κεντρική ποσότητα στους υπολογισμούς δεν ήταν πλέον οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων, αλλά η πυκνότητά τους. Στην επόμενη παράγραφο θα παρουσιάσουμε συνοπτικά την θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας (Density Functional Theory), την πιο διαδεδομένη μέθοδο για υπολογισμούς της ηλεκτρονιακής δομής στη φυσική στερεάς κατάστασης που χρησιμοποιήθηκε στους θεωρητικούς υπολογισμούς των δομών των ενεργειακών ζωνών στην παρούσα εργασία.

4.2. Θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας (Density Functional Theory – DFT)

Σε μια δημοσίευση των Hohenberg και Kohn (H-K) το 1964 [4.5] τέθηκαν τα θεμέλια της θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας (DFT). Η κεντρική ποσότητα πλέον δεν είναι οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων που απαιτούν $3N$ μεταβλητές αλλά η ηλεκτρονιακή πυκνότητα, μειώνοντας δραστικά τον αριθμό των μεταβλητών για την περιγραφή του συστήματος σε τρεις. Το πρώτο θεώρημα H-K αναφέρει ότι ένα εξωτερικό δυναμικό $V_{ext}(\vec{r})$ είναι μονοσήμαντο συναρτησιακό $n(\vec{r})$ της πυκνότητας. Από τη στιγμή λοιπόν που το εξωτερικό δυναμικό καθορίζει την χαμιλτονιανή του συστήματος έπεται ότι και η ενέργεια του θα είναι ένα μονοσήμαντο ορισμένο συναρτησιακό της. Με τη βοήθεια της σχέσης (4.1) μπορούμε να γράψουμε λοιπόν για την ενέργεια του συστήματος:

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) \cdot V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.4)$$

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_{ee}[n(\vec{r})] \quad (4.5)$$

Το δεύτερο θεώρημα H-K αναφέρει ότι η ενέργεια του συστήματος στη βασική του κατάσταση (groundstate) δίνεται από την σχέση (4.4) αν και μόνο αν η πυκνότητα αντιστοιχεί στην πραγματική πυκνότητα της βασικής κατάστασης. Επομένως αν κάποιος αντικαταστήσει μια τυχαία πυκνότητα, υπό την προϋπόθεση να ικανοποιεί τη σχέση $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$, θα βρει ένα πάνω φράγμα της πραγματικής ενέργειας στη βασική κατάσταση. Έτσι η ενέργεια βασικής κατάστασης καθορίζεται από τη σχέση:

$$E_o = \min\{F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) \cdot V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}\} \quad (4.6)$$

Ένα χρόνο αργότερα οι Kohn και Sham (KS) [4.6] δημοσίευσαν μια μέθοδο για τον προσδιορισμό της ενέργειας βασικής κατάστασης μέσω της (4.6). Η κεντρική ιδέα της μεθόδου είναι η αντικατάσταση του συστήματος αλληλεπιδρώντων σωμάτων πυκνότητας $n(r)$ σε δυναμικό $V_{ext}(r)$ με ένα σύστημα μη-αλληλεπιδρώντων σωμάτων της ίδιας πυκνότητας και δυναμικού $V_{eff}(r)$ όπως θα δούμε παρακάτω. Το καθολικό συναρτησιακό εκφράστηκε στη μορφή:

$$F[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (4.7)$$

όπου ο πρώτος όρος αναπαριστά την κινητική ενέργεια ενός συστήματος μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων και μπορεί να εκφραστεί ως

$$T_s[n(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (4.8)$$

Με Ψ_i τα τροχιακά του μη-αλληλοεπιδρώντος συστήματος ώστε

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (4.9)$$

Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (4.7) είναι η αλληλεπίδραση Coulomb (ή όρος Hartree) και ο τρίτος περιέχει διορθώσεις λόγω αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής και συσχέτισης ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων πυκνότητας $n(r)$. Έτσι λοιπόν το συναρτησιακό της ενέργειας θα έχει την μορφή:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) \cdot V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (4.10)$$

Η ενέργεια της βασικής κατάστασης προκύπτει από την παρακάτω εξίσωση Euler-Lagrange με την εισαγωγή της μεταβλητής μ ώστε να ικανοποιείται ο περιορισμός $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2$

$$\frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \mu \quad (4.11)$$

Αν λοιπόν θεωρήσουμε ως ενεργό δυναμικό:

$$V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (4.12)$$

τότε το σύστημα μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων που κινείται στο ενεργό δυναμικό $V_{eff}(r)$ θα ικανοποιεί την μονοσωματιδιακή εξίσωση Schrodinger:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (4.13)$$

Η ενέργεια, η πυκνότητα και άλλες ιδιότητες της βασικής κατάστασης του παραπάνω συστήματος μπορούν να προσδιοριστούν από την αυτοσυνεπή επίλυση των εξισώσεων (4.13) με την συνθήκη $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2$.

Το σύστημα των εξισώσεων Kohn-Sham δίνει μια ακριβή περιγραφή της βασικής κατάστασης του συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων υπό την προϋπόθεση ότι γνωρίζουμε επακριβώς το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (4.14)$$

Δυστυχώς μέχρι σήμερα μια τέτοια σχέση δεν έχει βρεθεί, άρα η προσέγγιση της πραγματικότητας μέσω της DFT εξαρτάται ουσιαστικά από το πόσο καλά προσεγγίζουμε το δυναμικό V_{xc} .

Η πιο απλή προσέγγιση του $E_{xc}[n(\vec{r})]$ είναι η μέθοδος LDA (Local Density Approximation) όπου η τιμή του προσεγγίζεται από την σχέση:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (4.15)$$

Όπου $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά ηλεκτρόνιο ενός ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων με πυκνότητα $n(\vec{r})$. Μια βελτίωση της προσέγγισης LDA αποτελεί η προσέγγιση GGA (Generalized Gradient Approximation) όπου η $E_{xc}[n(\vec{r})]$ προσεγγίζεται ως συναρτησιακό της πυκνότητας και της κλίσης της:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \cdot \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r} + \int F_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (4.16)$$

4.3. Λογισμικό και υπολογιστικές υποδομές

Για τους υπολογισμούς στα πλαίσια του DFT χρησιμοποιήθηκε το πακέτο λογισμικού Vienna Abinitio Simulation Package (VASP). Η υλοποίηση του κώδικα VASP χρησιμοποιεί ως βάση για την ανάπτυξη των βασικών ποσοτήτων (τροχιακά, πυκνότητα φορτίου, ενεργειακές ζώνες και άλλες φυσικές ποσότητες) επίπεδα κύματα και ψευδοδυναμικά (ultrasoft pseudopotentials) ή δυναμικά τύπου PAW (Projector Augmented Waves) για τις αλληλεπιδράσεις ιόντων και ηλεκτρονίων σθένους.

Τέλος για την εκτέλεση των υπολογισμών χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτρονικός υπολογιστής του Εργαστηρίου Επιταξίας και Επιστήμης Επιφανειών, ο οποίος διαθέτει 4 επεξεργαστές Intel Xeon, με 8 πυρήνες ανά επεξεργαστή και 256 GB μνήμη RAM.

4.4. Σύντομη περιγραφή της διαδικασίας του υπολογισμού των ενεργειακών ζωνών

Για τον υπολογισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών ακολουθείται η εξής διαδικασία. Αρχικά, επιλέγονται οι σταθερές πλέγματος και οι θέσεις των ατόμων εντός της μοναδιαίας κυψελίδας από βιβλιογραφίες. Αν οι σταθερές πλέγματος δεν είναι γνωστές, τότε θέτουμε αυθαίρετες τιμές, όπου για την κάθε μία υπολογίζεται η ολική ενέργεια του συστήματος και επιλέγονται εκείνες που δίνουν την χαμηλότερη. Επίσης, επιλέγονται τα ψευδοδυναμικά (pseudopotentials), τα οποία προσδιορίζουν από τι στοιχεία αποτελείται η μοναδιαία κυψελίδα. Τα ψευδοδυναμικά είναι αλγόριθμοι οι οποίοι έχουν σκοπό την όσο γίνεται την ακριβέστερη μοντελοποίηση της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων και ιόντων. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιούνται ψευδοδυναμικά

προσέγγισης γενικευμένης κλίσης (Generalized – Gradient Approximation ή GGA). Στο επόμενο βήμα τα άτομα και οι σταθερές πλέγματος αφήνονται ελεύθερες να αλλάξουν τιμές με τέτοιο τρόπο ώστε να φτάσει το σύστημα στην ενέργεια βασικής κατάστασης. Αφού αφέθηκε το σύστημα ελεύθερο να φτάσει στην βασική του κατάσταση, υπολογίζεται σε αυτή η πυκνότητα φορτίου, όπου εκεί πλέον βρίσκεται όλη η πληροφορία και μπορούμε πλέον να υπολογίσουμε την δομή των ενεργειακών ζωνών εφόσον επιλέξουμε κατά μήκος ποιων σημείων υψηλής συμμετρίας της ζώνης Brillouin θα γίνει αυτό.

Επιπλέον αλλά όχι αναγκαίο, μετά τον υπολογισμό της πυκνότητας του φορτίου, μέσω των λογισμικών Wannier90 και WannierTools μπορεί να υπολογιστεί η προβολή της ζώνης Brillouin, η επιφάνεια Fermi ή τυχόν τοπολογικές ιδιότητες ενός υλικού.

Η διαδικασία των υπολογισμών περιγράφεται αναλυτικά στο Παράρτημα I.

5. Ανάπτυξη υμενίων $ZrTe_2$ σε υποστρώματα InAs

5.1. Εισαγωγή

Υλικά με πάχος μόλις μερικών ατόμων της οικογένειας των διχαλκογενιδίων μεταβατικών μετάλλων (MX_2 , M = μέταλλο, X = S, Se, Te) έχουν γίνει το επίκεντρο εντατικών ερευνών λόγω των εκπληκτικών φυσικών τους ιδιοτήτων [5.1]. Τα δισουλφίδια και τα δισεληνίδια του μολυβδαινίου και του βολφραμίου είναι από τα καλύτερα μελετημένα διδιάστατα υλικά MX_2 . Όταν σταθεροποιούνται σε εξαγωνική 2H κρυσταλλική δομή είναι ημιαγωγοί με ενεργειακό χάσμα μεταξύ 1 και 2 eV καθιστώντας τα κατάλληλα για νανοηλεκτρονικές εφαρμογές. Τα αντίστοιχα διτελλουρίδια μεταβατικών μετάλλων ($MoTe_2$ και WTe_2) έχουν πιο περίπλοκη δομή και ηλεκτρονική συμπεριφορά. Το WTe_2 λόγω των ισχυρών δεσμών W-W δημιουργείται μια παραμόρφωση στο πλέγμα, με αποτέλεσμα να σταθεροποιείται αυτό το υλικό σε μια ορθορομβική (Td) ημιμεταλλική φάση [5.2]. Το $MoTe_2$ στην πιο σταθερή του φάση 2H είναι ένας ημιαγωγός και έχει ήδη αναπτυχθεί σε επιταξιακή μορφή με MBE [5.3]. Ωστόσο, μπορεί να δημιουργηθεί και σε μία μονοκλινική φάση ($1T'$) [5.4] ή σε ορθορομβική (Td) [5.5] που εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (~260 K), οι οποίες είναι ημιμεταλλικές. Μετά από θεωρητικές προβλέψεις, τα Td WTe_2 [5.6] και $MoTe_2$ [5.7] αποδείχθηκαν πειραματικά [5.8, 5.9, 5.10] ότι είναι Τύπου 2 ημιμέταλλα Weyl (Type-II Weyl Semimetals ή WSM). Τα ημιμέταλλα αυτά είναι μια νέα μορφή τοπολογικής ύλης και έχουν προκαλέσει πολύ ενθουσιασμό, λόγω των αναλογιών τους με τη φυσική των στοιχειωδών σωματιδίων και την προοπτική για ριζικά νέες εφαρμογές στην τεχνολογία των νανοηλεκτρονικών και της σπιντρονικής [5.11, 5.12]. Μια σχετική κατηγορία τοπολογικής ύλης είναι τα ημιμέταλλα Dirac (Dirac Semimetals ή DSM). Στα ημιμέταλλα Dirac η ζώνη σθένους έρχεται σε επαφή με εκείνη της αγωγιμότητας σε κάποιο σημείο της ζώνης Brillouin με γραμμική μεταβολή και στις τρεις κατευθύνσεις της (k_x , k_y , k_z). Επίσης, τα $PtTe_2$ [5.13] και $PdTe_2$ [5.14] ανήκουν σε μία εξίσου καινοφανή και εντυπωσιακή υποκατηγορία των ημιμετάλλων Dirac (Type-II Dirac Semimetals) με μοναδικές ιδιότητες που θα μπορούσαν να είναι χρήσιμα ως συστατικά σε τοπολογικούς κβαντικούς υπολογιστές. Τα περισσότερα από τα πειραματικά αποδεδειγμένα ημιμέταλλα Weyl και Dirac ήταν σε μορφή

bulk. Παρ' όλα αυτά, τα διχαλκογενίδια μεταβατικών μετάλλων και άλλα διδιάστατα ημιμέταλλα, μπορούν να συντεθούν σε σταθερά λεπτά υμένια μέσω επιταξιακής ανάπτυξης σε κατάλληλα υποστρώματα μεγάλης επιφάνειας. Αυτό επιτρέπει τη διερεύνηση πιθανών τοπολογικών ιδιοτήτων σε πολύ λεπτά πάχια, και την κατασκευή μικροσκοπικών συσκευών στα πλαίσια της νανοηλεκτρονικής. Το Td-MoTe₂ WSM και το ZrTe₅ DSM [5.15] είναι δύο παραδείγματα 2D υλικών που έχουν συντεθεί μόνο σε κρυσταλλική bulk μορφή. Δεν είναι ξεκάθαρο αν μπορούν να δημιουργηθούν επιταξιακά λεπτά ημένια αυτών των υλικών, ειδικά για την ορθορομβική φάση του MoTe₂.

Τα ZrTe₂ και TiTe₂ στη σταθερή 1T φάση, μπορεί να είναι εναλλακτικά διδιάστατα διτελλουρίδια των οποίων οι ιδιότητες παραμένουν ανεξερεύνητες. Πρόσφατη έρευνα [5.16] έδειξε ότι το 1T-HfTe₂ είναι πιθανό ημιμέταλλο Dirac, συνεπώς αξίζει να μελετηθούν οι ιδιότητες των διτελλουριδίων της μεταλλικής ομάδας IVB.

Εδώ παρουσιάζονται τα πρώτα επιταξιακά 2D ZrTe₂ [5.17], αναπτυγμένα με MBE σε υποστρώματα InAs/Si. Η ποιότητα της επιταξίας, η μορφολογία της επιφάνειας, η μικροδόμη και οι ενεργειακές ζώνες μελετώνται με λεπτομέρεια και γίνεται σύγκριση με υπολογισμούς από πρώτες αρχές με στόχο την απόδειξη ότι το ZrTe₂ πιθανών να είναι ημιμέταλλο τύπου Dirac.

5.2. Πειραματικές μεθόδους

Τα υποστρώματα InAs (αρσενικό του ινδίου) επιφάνειας 10×10 mm υπέστηκαν χημικό καθαρισμό με HCl διαλειμένο σε ισοπροπανόλη για πέντε λεπτά [5.18]. Στη συνέχεια η επιφάνεια προετοιμάστηκε με Ar⁺ sputtering (1.5 kV, 5×10⁻⁵ mbar) για 30 δευτερόλεπτα (δηλαδή η επιφάνεια «βομβαρδίστηκε» με ιόντα Αργού για την αφαίρεση οξειδίων από την επιφάνεια του υποστρώματος) και έγινε απόπτωση στους 400°C για δέκα λεπτά. Τα στρώματα ZrTe₂ διαφόρων πάχων, από 1 μέχρι και 8 μονοστρώματα, αναπτύχθηκαν μέσω επιταξίας με μοριακές δέσμες (MBE), σε υπερυψηλό κενό πίεσης 1×10⁻¹⁰ mbar. Για την ανάπτυξη, υψηλής ποιότητας Zr και Te εξαχνώθηκαν με την χρήση κανονιού ηλεκτρονίων και κελί εξαχνωσης αντίστοιχα, σε υπόστρωμα θερμοκρασίας 400°C. Ο λόγος εξαχνωσης R_{Te}/R_{Zr} παρέμενε υψηλός (~15/1), για να εξασφαλιστεί η επαρκής ενσωμάτωση του Te στο μείγμα.

Αμέσως μετά την ανάπτυξη, τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν, παραμένοντας σε υπερυψηλό κενό, με τις τεχνικές RHEED, ARPES και σαρωτικής μικροσκοπίας σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy - STM). Οι μετρήσεις με την τεχνική ARPES έγιναν χρησιμοποιώντας έναν 2D ανιχνευτή με πηγή διέγερσης He-I στα 21.22 eV. Οι μετρήσεις με την τεχνική STM έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου. Στην παρακάτω εικόνα υποδεικνύεται μια σύντομη περιγραφή της διαδικασίας ανάπτυξης και χαρακτηρισμού του ZrTe₂.

Ανάπτυξη ZrTe₂ σε InAs

- 1) Χημικός καθαρισμός υποστρώματος InAs με HCl διαλλεμένο σε ισοπροπανόλη για 5 λεπτά.
- 2) Εισαγωγή υποστρώματος στον προθάλαμο, και αναμονή μέχρι να επιτευχθεί το κατάλληλο κενό.
- 3) Μεταφορά υποστρώματος στον θάλαμο XPS/UPS για sputtering με Ar⁺ για 10 λεπτά για την αφαίρεση οξειδίων από την επιφάνεια.
- 4) Μεταφορά υποστρώματος στον θάλαμο MBE για ανόπτιση στους 400°C για 10 λεπτά. Παράλληλα ανοίγουμε το κανόνι υψηλής ενέργειας ηλεκτρονίων RHEED για τον έλεγχο της ποιότητας του υποστρώματος.
- 5) Αφού ολοκληρωθεί η ανόπτιση, ανοίγουμε το σκέπαστρο του κελιού Knudsen, στο οποίο βρίσκεται το Te, και εκείνο του κανονίου ηλεκτρονίων (με την δέσμη ηλεκτρονίων να κατευθύνεται στο Zr) για όσο χρόνο είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη πάχους που επιθυμούμε.
- 6) Στη συνέχεια, ανοίγουμε το κανόνι υψηλής ενέργειας ηλεκτρονίων RHEED για τον χαρακτηρισμό της επιφάνειας.
- 7) Μεταφορά του υλικού για XPS, για τον έλεγχο των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα και για να επαληθεύσουμε ότι έχει προστεθεί η επιθυμητή ποσότητα.
- 8) Εάν το αποτέλεσμα είναι το επιθυμητό, γίνεται χαρακτηρισμός με ARPES.
- 9) Μετάφορα του υλικού στον θάλαμο STM για τον έλεγχο της επιφάνειας και την λείψει εικόνας υψηλής ευκρίνειας.

Εικόνα 5.1. Σύντομη περιγραφή της διαδικασίας ανάπτυξης και χαρακτηρισμού του ZrTe₂.

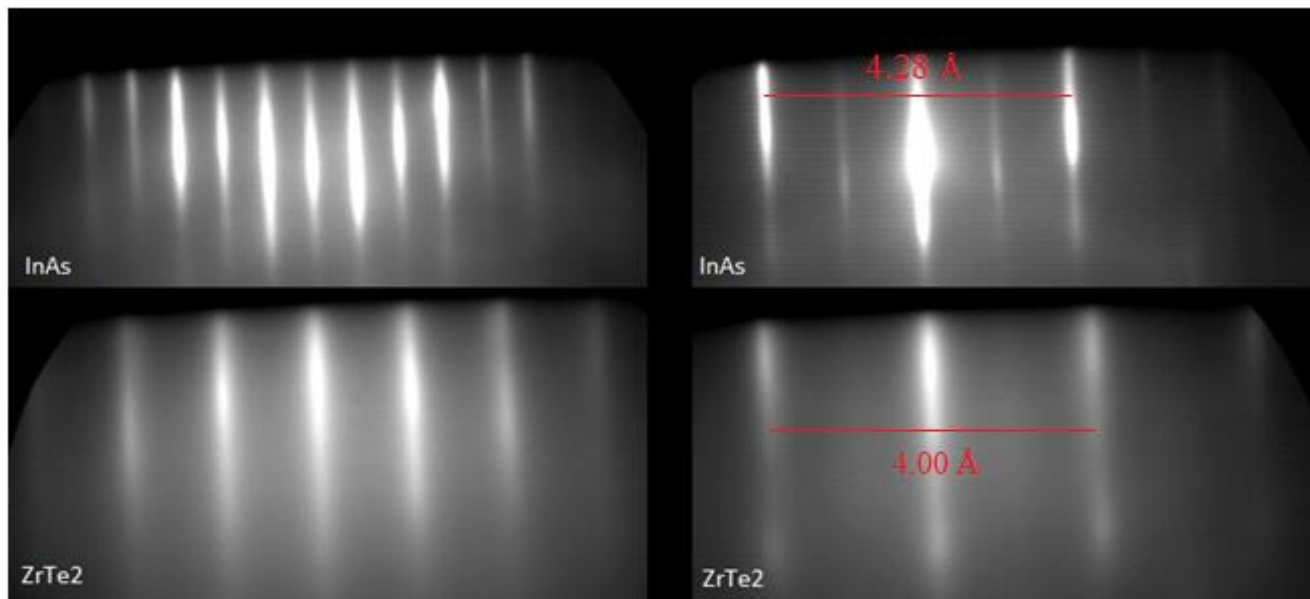
5.3. Υπολογισμοί από πρώτες αρχές

Χρησιμοποιήθηκαν υπολογισμοί από πρώτες αρχές στα πλαίσια της μελέτης με DFT μέσω του λογισμικού Vienna Abinitio Simulation Package (VASP) [5.19, 5.20] και η προσέγγιση γενικευμένης κλίσης (Generalized Gradient Approximation - GGA) [5.21] στο συναρτησιακό ανταλλαγής – συσχέτισης Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Χρησιμοποιήθηκε επίσης, ενέργεια αποκοπής ίση με 500 eV, η δειγματοληψία του αντιστρόφου χώρου έγινε με ένα πλέγμα $13 \times 13 \times 1$ σημείων (Monkhorst-Pack k-point mesh [5.22]) ενώ το κριτήριο σύγκλισης για την ενέργεια τέθηκε ίσο με 1×10^{-5} eV ενώ παράλληλα οι δυνάμεις ήταν μικρότερες από 1×10^{-3} eV/Å σε κάθε άτομο. Οι συναρτήσεις Wannier (Maximally-Localized Wannier Functions - MLWF) του $1T\text{-ZrTe}_2$ τοποθετούνται με βάση τα **d** τροχιακά του Zr και τα **p** του Te από τον κώδικα Wannier90 [5.23] και οι δομές των ενεργειακών ζωνών υπολογίστικαν από το λογισμικό WannierTools [5.24] για τον ταχύτερο υπολογισμό πολλών μονοστρωμάτων ZrTe_2 . Οι προσομοιώσεις των κρυσταλικών δομών που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία, έγιναν μέσω του προγράμματος Jmol [5.25].

5.4. Αποτελέσματα μελετών

5.4.1. Προσδιορισμός σταθεράς πλέγματος και μελέτη επιφανειών InAs και ZrTe_2

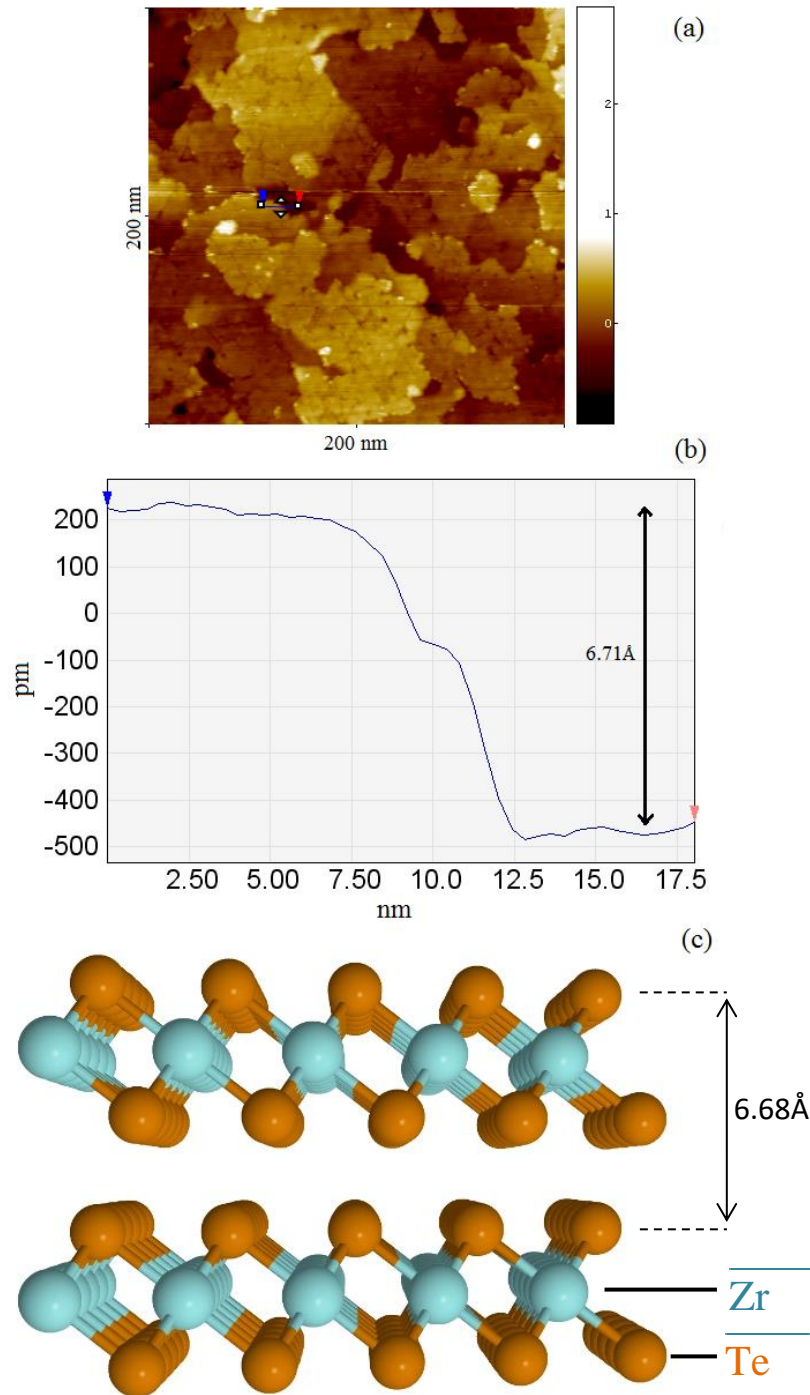
Τα μοτίβα των εικόνων RHEED για το υπόστρωμα InAs και για το επίστρωμα ZrTe_2 φαίνονται στην εικόνα 5.1. Οι έντονες και διακριτές ραβδώσεις του επιστρώματος αποδεικνύουν ότι η επιφάνεια είναι σχετικά επίπεδη και ότι το ZrTe_2 είναι καλά κατανομημένο πάνω στο υπόστρωμα. Χρησιμοποιώντας την εικόνα RHEED του InAs σαν σήμιο αναφοράς και ξέροντας ότι η σταθερά του πλέγματος του InAs είναι 4.284 \AA ($1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$), η σταθερά πλέγματος του ZrTe_2 (δηλαδή η απόσταση από Te σε Te ή Zr σε Zr) υπολογίζεται στα 4.00 \AA , τιμή αρκετά κοντά σε εκείνη που έχει υπολογιστεί από πρώτες αρχές για ένα το μονόστρωμα ZrTe_2 η οποία είναι ίση με 3.988 \AA . Παρά την αναντιστοιχία στις σταθερές πλέγματος μεταξύ των δύο υλικών, υποδεικνύεται επιταξιακή ανάπτυξη χωρίς θλιπτική ή εφελκιστική καταπόνηση στο επίστρωμα.



Εικόνα 5.1. Μοτίβο RHEED του $ZrTe_2$ ανεπτυγμένο σε $InAs/Si$, έχοντας σαν σημείο αναφοράς το RHEED του $InAs$ και γνωρίζοντας ότι η σταθερά πλέγματος είναι ίση με 4.28\AA , υπολογίζεται εκείνη του $ZrTe_2$ ίση με $\sim 4.00\text{\AA}$.

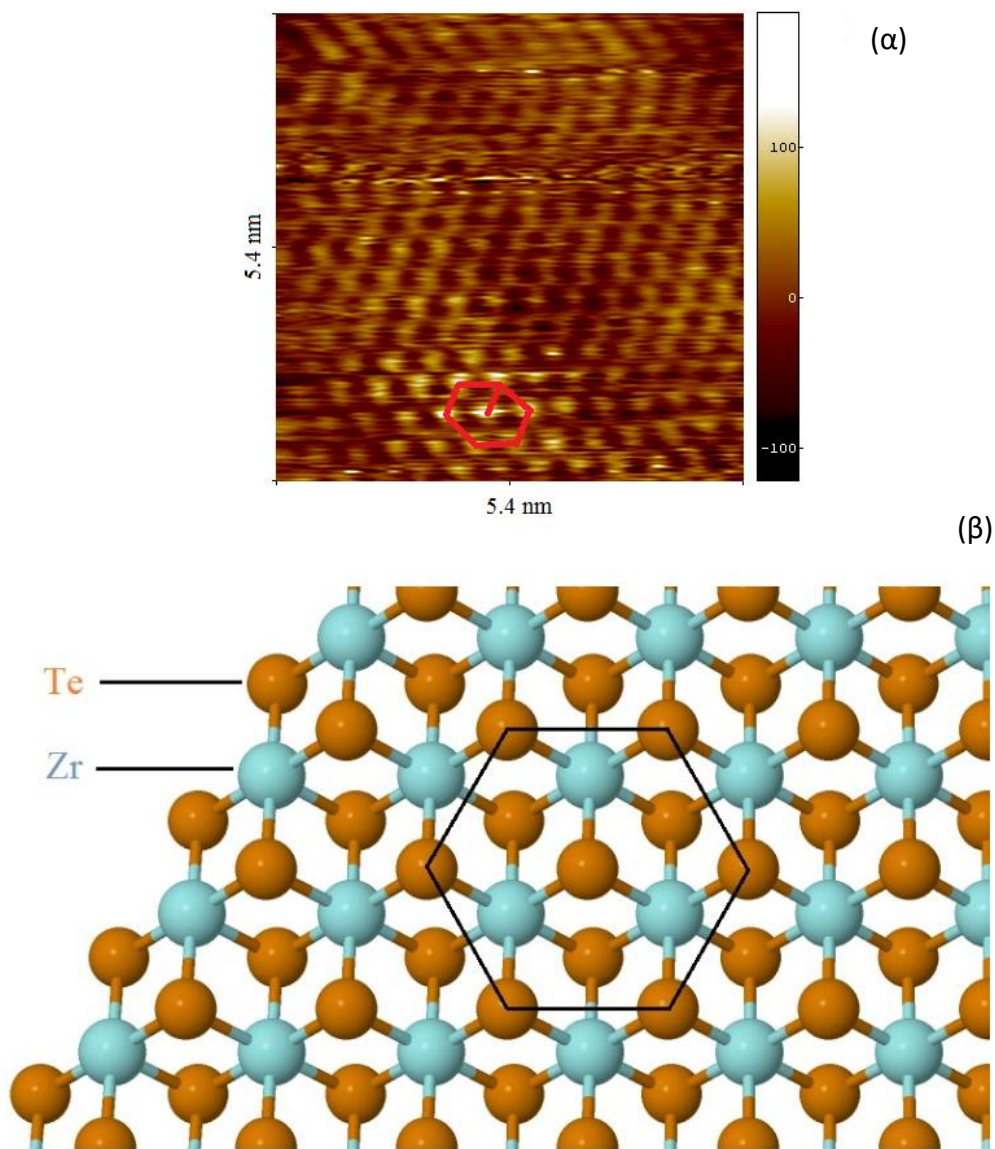
5.4.2. Μελέτη μορφολογίας της επιφάνειας

Η επιφάνεια του $ZrTe_2$ μελετήθηκε με την τεχνική STM σε υπερυψηλό κενό και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην εικόνα 5.2 φαίνεται μια επιφάνεια 200×200 nm ενός δείγματος $ZrTe_2$ πάχους 6 στρωμάτων (εικόνα 5.2 (α)) όπου τα στρώματα αναπτύσσονται υπό την μορφή διδιάστατων νησίδων, με τρόπο τέτοιο που ένα στρώμα ξεκινά να αναπτύσσεται πριν ολοκληρωθεί το ακριβώς από κάτω και μια γραμμή σάρωσης κατά μήκος ενός «σκαλοπατιού» δύο στρωμάτων (εικόνα 5.2 (β)). Με πιο σκούρο χρώμα υποδεικνύονται τα μονοστρώματα σε χαμηλότερο ύψος σε σχέση με τα υπόλοιπα. Από την γραμμή σάρωσης παρατηρούμε ότι η διαφορά μεταξύ δύο μονοστρωμάτων είναι 6.71\AA . Αυτή η τιμή είναι πολύ κοντά στην προβλεπόμενη οριζόντια σταθερά πλέγματος του $ZrTe_2$ από τους υπολογισμούς με την χρήση του θεωρήματος του συναρτησιακού της πυκνότητας, η οποία είναι ίση με 6.68\AA .



Εικόνα 5.2. Επιφάνεια 200×200 nm $ZrTe_2$ (α) τα στρώματα αναπτύσσονται υπό την μορφή διδιάστατων νησίδων, με τρόπο τέτοιο που ένα στρώμα ξεκινά να αναπτύσσεται πριν ολοκληρωθεί το ακριβώς από κάτω (β) και η γραμμή σάρωσης να υποδεικνύει την απόσταση μεταξύ 2ML ίση με 6.71 \AA η οποία είναι πολύ κοντά (c) στην προβλεπόμενη οριζόντια σταθερά πλέγματος από τους υπολογισμούς με την χρήση του θεωρήματος του συναρτησιακού της πυκνότητας με τιμή 6.68 \AA .

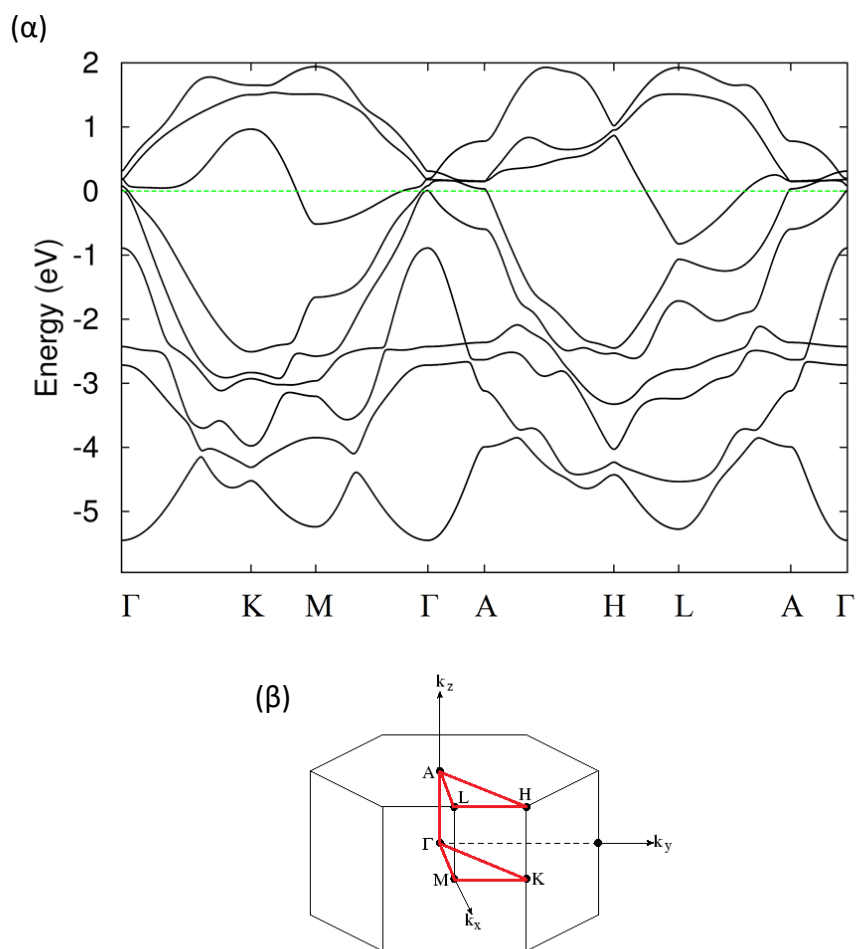
Στην εικόνα 5.3 βλέπουμε μια απόπειρα για λήψη μίας εικόνας υψηλής ευκρίνειας (εικόνα 5.3 (α)). Η κακή της ποιότητα καθιστούσε αδύνατη τη μέτρηση της σταθεράς πλέγματος. Παρ'όλα αυτά είναι δυνατό σε ορισμένα σημεία να διακρίνουμε τα επιφανειακά άτομα Te σε εξαγωνική κατανομή, και γίνεται σύγκριση με την δομή, όπως υπολογίστηκε μέσω DFT (εικόνα 3.3 (β)) στην οποία με μπλε χρώμα επεικονίζονται τα άτομα του Zr ενώ με πορτοκαλί εκείνα του Te.



Εικόνα 5.3. (α) Επιφάνεια σε υψηλή ευκρίνεια όπου διακρίνουμε τα πάνω άτομα Te σε εξαγωνική κατανομή και (β) η σύγκρισή της με την δομή του $ZrTe_2$, υπολογισμένη από DFT όπου με μπλε χρώμα επεικονίζονται τα άτομα του Zr ενώ με πορτοκαλί εκείνα του Te.

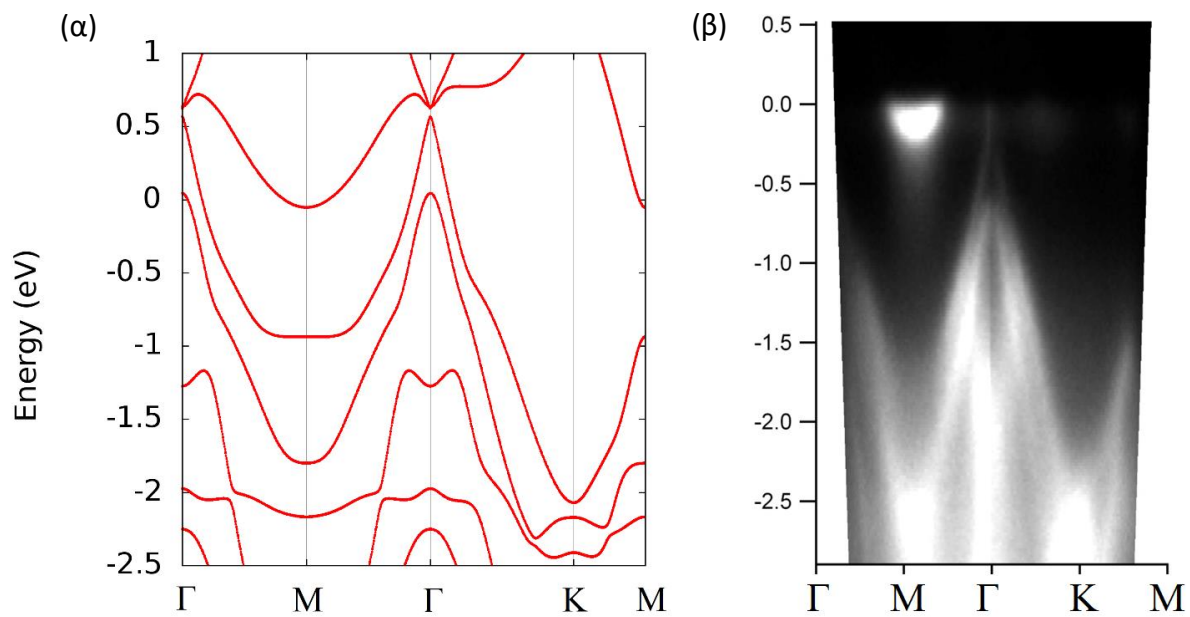
5.4.3. Δομές ενεργειακών ζωνών

Η δομή των ενεργειακών ζωνών του 1T-ZrTe₂ μελετήθηκε από τις πρώτες αρχές (DFT και MLWF) με την χρήση PBE ψευδοδυναμικών με διορθώσεις van der Waals, λαμβάνοντας υπ'όψιν τη σύζευξη spin και τροχιακής στροφορμής (spin-orbit coupling - SOC) και τα **d** και τα **p** τροχιακά των Zr και Te αντίστοιχα. Στην εικόνα 5.4 απεικονίζεται η δομή των ενεργειακών ζωνών για το bulk 1T-ZrTe₂ (α) κατά μήκος όλων των σημείων υψηλής συμμετρίας της ζώνης Brillouin (β), όπου με πράσινη διακεκομμένη γραμμή υποδεικνύεται το επίπεδο Fermi. Η μερική επικάλυψη της ζώνης σθένους από την ζώνη αγωγιμότητας, αποδεικνύει ότι το bulk 1T-ZrTe₂ είναι ημιμέταλλο.



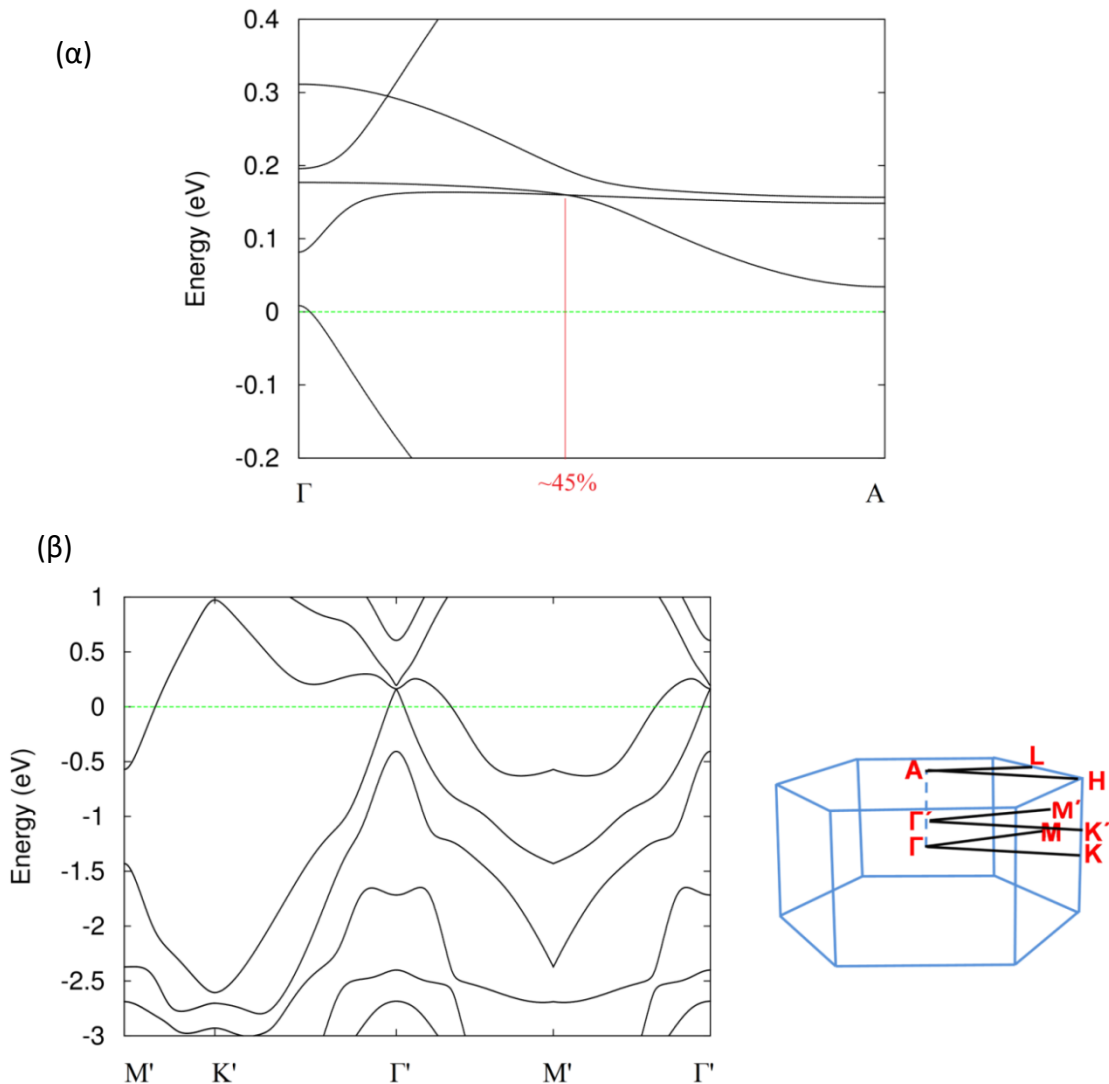
Εικόνα 5.4. (α) Η δομή των ενεργειακών ζωνών για το bulk 1T-ZrTe₂ κατά μήκος (β) όλων των σημείων υψηλής συμμετρίας της ζώνης Brillouin [1.10].

Τα αποτελέσματα για το ένα μονόστρωμα απεικονίζονται στην εικόνα 5.5(α) κατά μήκος της διαδρομής ΓΜΓΚΜ στην ζώνη Brillouin. Στην εικόνα 5.5(β) βλέπουμε την δομή των ενεργειακών ζωνών κατά μήκος των σημείων υψηλής συμμετρίας στην επιφάνεια της ζώνης Brillouin με την χρήση γωνιακώς εξαρτώμενης φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων (ARPES). Σε γενικές γραμμές υπάρχει συμφωνία μεταξύ θεωρίας και πειράματος, ειδικά στην απότομη μεταβολή των ζωνών σθένους που παρουσιάζουν μέγιστο στο σημείο Γ και στην εμφάνιση της ζώνης αγωγιμότητας που παρουσιάζει ελάχιστο στο σημείο Μ. Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το 1 ML ZrTe₂ είναι ημιμέταλλο, αλλά σε σύγκριση με την θεωρία υπάρχει μεγαλύτερη ενεργειακή επικάλυψη μεταξύ ζωνών σθένους και αγωγιμότητας. Αυτό κυρίως οφείλεται σε μια εμφανής μεταβολή της ζώνης σθένους στο σημείο Γ, με τρόπο τέτοιο, ώστε το μέγιστό της να βρίσκεται ακριβώς στο επίπεδο Fermi, αντί για ~0.5 eV πιο κάτω, όπως προβλέπεται από την θεωρία. Αυτό θα μπορούσε να ερμηνευτεί από την ανταλλαγή φορτίου με το υπόστρωμα, η οποία θα μπορούσε να ανεβάσει το επίπεδο Fermi στην κορύφή του κώνου, εκεί που η ζώνη σθένους δεν αγγίζει εκείνη της αγωγιμότητας για μερικά meV στο σημείο Γ.



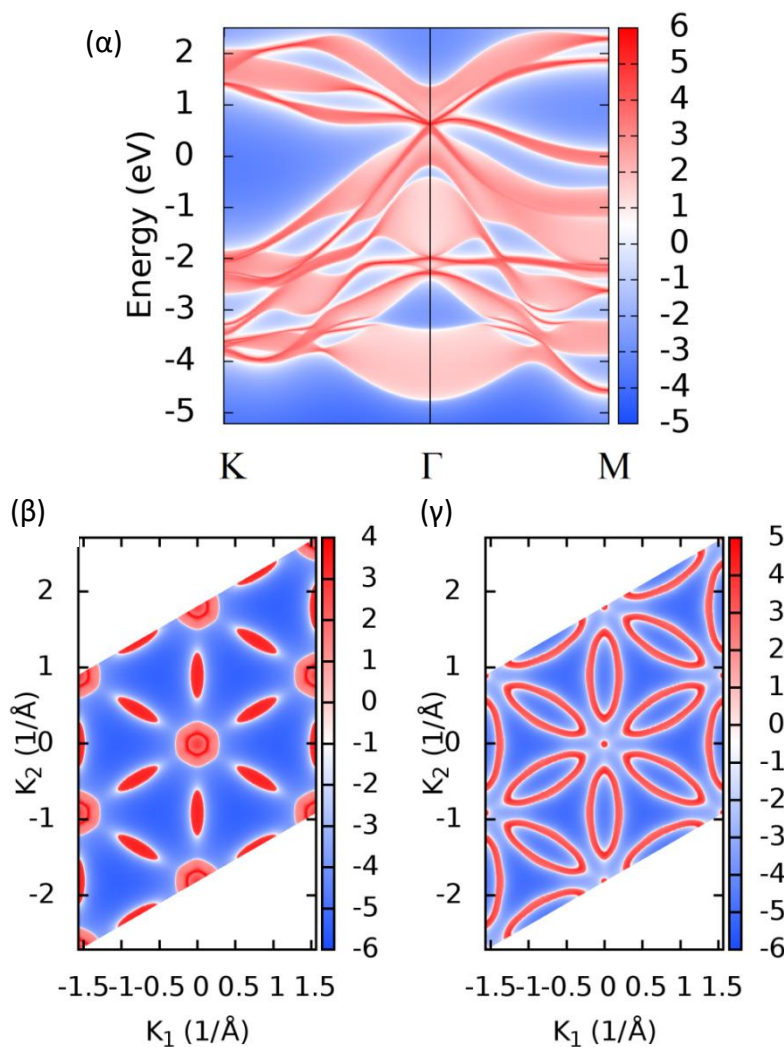
Εικόνα 5.5. (α) Η δομή ενεργειακών ζωνών από υπολογισμούς πρώτων αρχών για ένα μονόστρωμα 1T-ZrTe₂ κατά μήκος της διαδρομής ΓΜΓΚΜ της ζώνης Brillouin. (β) Η ενεργειακή ζώνη σθένους με χρήση ARPES με πηγή διέγερσης He-I στα 21.22 eV, κατά μήκος της διαδρομής ΓΜΓΚΜ της ζώνης Brillouin για 1 μονόστρωμα ZrTe₂.

Μια πιο λεπτομερής μελέτη των ενεργειακών ζωνών με DFT στην εικόνα 5.6(α), αποκαλύπτει μια επάφη των ζωνών στο ~45% κατα μήκος της διαδρομής ΓΑ της ζώνης Brillouin. Και πράγματι, υπολογίζοντας την δομή των ζωνών στο 45% της διαδρομής (εικόνα 5(β)), παρατηρείται ότι η ζώνη σθένους έρχεται σε επαφή με εκείνη της αγωγιμότητας. Κάτι αντίστοιχο έχει παρατηρηθεί στα Na_3Bi , Cd_3As_2 και HfTe_2 [5.26, 5.27, 5.16] τα οποία είναι γνωστά ημιμέταλλα Dirac.



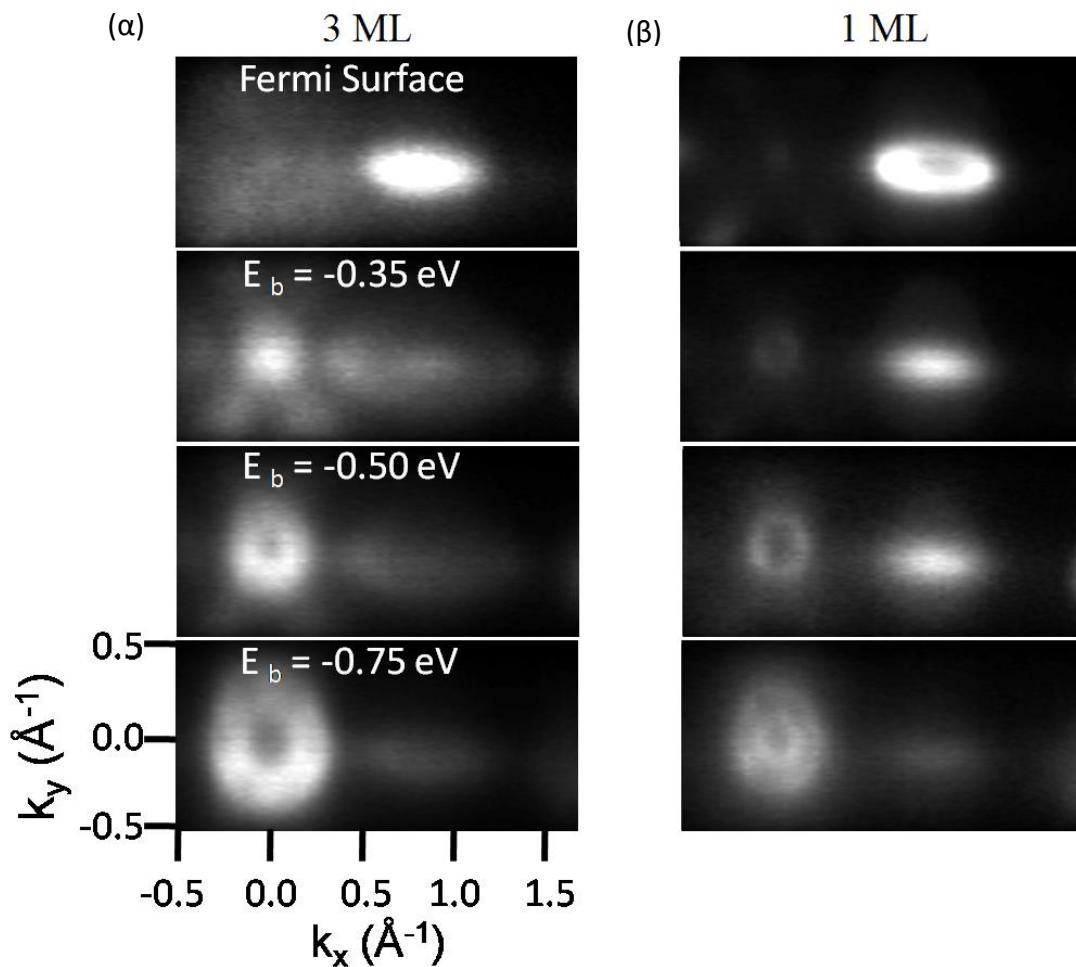
Εικόνα 5.6. (α) Επάφη των ζωνών στο 45% κατα μήκος της διαδρομής ΓΑ της ζώνης Brillouin και (β) υπολογισμός της δομής των ζωνών στο 45% (το Γ' βρίσκεται στο 45% της απόστασης ΓΑ) της διαδρομής, όπου παρατηρείται ότι η ζώνη σθένους έρχεται σε επαφή με εκείνη της αγωγιμότητας.

Επίσης, υπογίστηκε η προβολή της ζώνης Brillouin κατά μήκος της διαδρομής ΚΓΜ (εικόνα 5.7(α)) για την δημιουργία των επιφανείων Fermi (Fermi surface) στο σημείο επαφής της ζώνης σθένους με εκείνη της αγωγιμότητας (+0.6 eV) (εικόνα 5.7(γ)) και στο επίπεδο Fermi (εικόνα 5.7(β)). Οι επιφάνειες Fermi στην εικόνα 5.8 μετρήθηκαν με την τεχνική ARPES για τρία μονοστρώματα (εικόνα 5.8(α)) και ένα μονόστρωμα (εικόνα 5.8(β)) ZrTe₂ σε διαφορετικές ενέργειες. Οι διαφορές μεταξύ θεωρίας και πειραματικών αποτελεσμάτων μπορούν πάλι να ερμηνευτούν με την ανταλλαγή φορτίου με το υπόστρωμα, η οποία θα μπορούσε να ανεβάσει το επίπεδο Fermi στην κορύφή του κώνου.



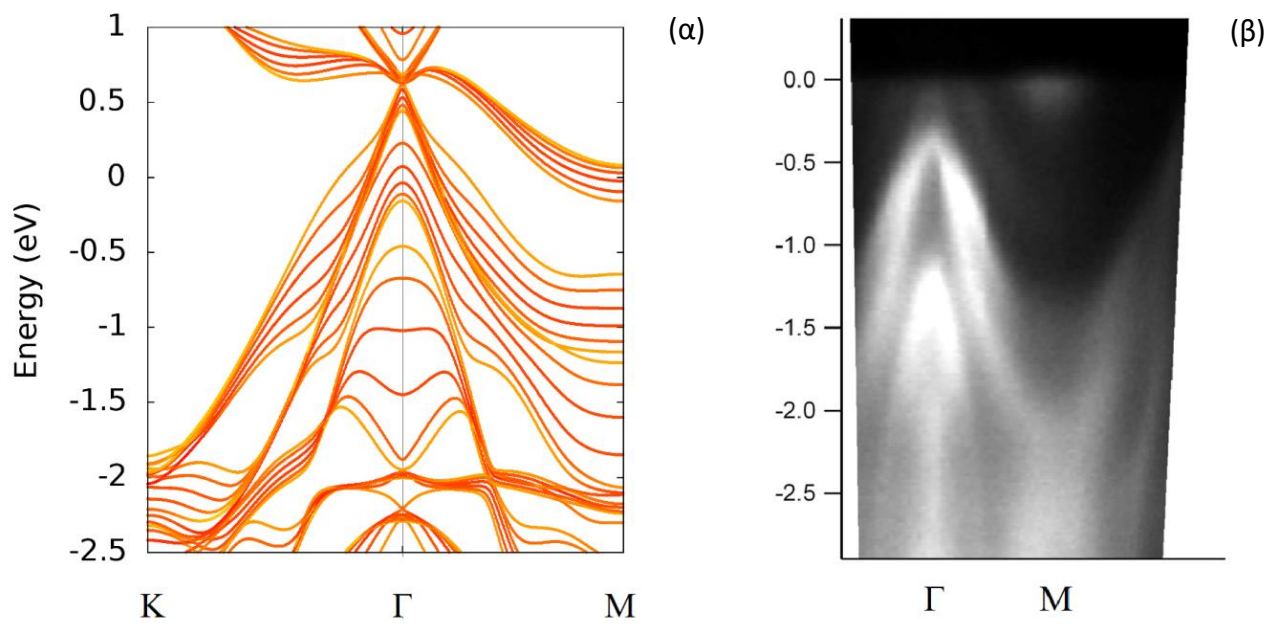
Εικόνα 5.7. (α) Η υπολογισμένη με το λογισμικό Wannier Tools προβολή της ζώνης Brillouin κατά μήκος της διαδρομής ΚΓΜ, (β) το Fermi surface στο επίπεδο Fermi και (γ) στα 0.6 eV όπου γίνεται επαφή της ζώνης σθένους με εκείνη της αγωγιμότητας.

Η προβολή της ζώνης Brillouin είναι στην ουσία το πως θα έμοιαζε η δομή των ενεργειακών ζωνών του υλικού για έναν πολύ μεγάλο αριθμό μονοστρωμάτων, ενώ οι επιφάνειες Fermi είναι οι κατόψεις των ενεργειακών ζωνών αν τις «κόψουμε» σε μία τιμή ενέργειας, για τις οποίες δυστυχώς πειραματικά η ευκρίνεια δεν είναι η καλύτερη, αλλά παρ'όλα αυτά μπορούμε να διακρίνουμε στην εικόνα 5.8 μια κυκλική διασπορά η οποία υποδεικνύει τον κωνικό σχηματισμό των ενεργειακών ζωνών στο σημείο υψηλής συμμετρίας Γ της ζώνης Brillouin, ενώ στα δεξιά αυτής, εκεί που το σήμα είναι πιο ισχυρό, βρίσκεται η ζώνη αγωγιμότητας που παρουσιάζει ελάχιστο στο σημείο M.



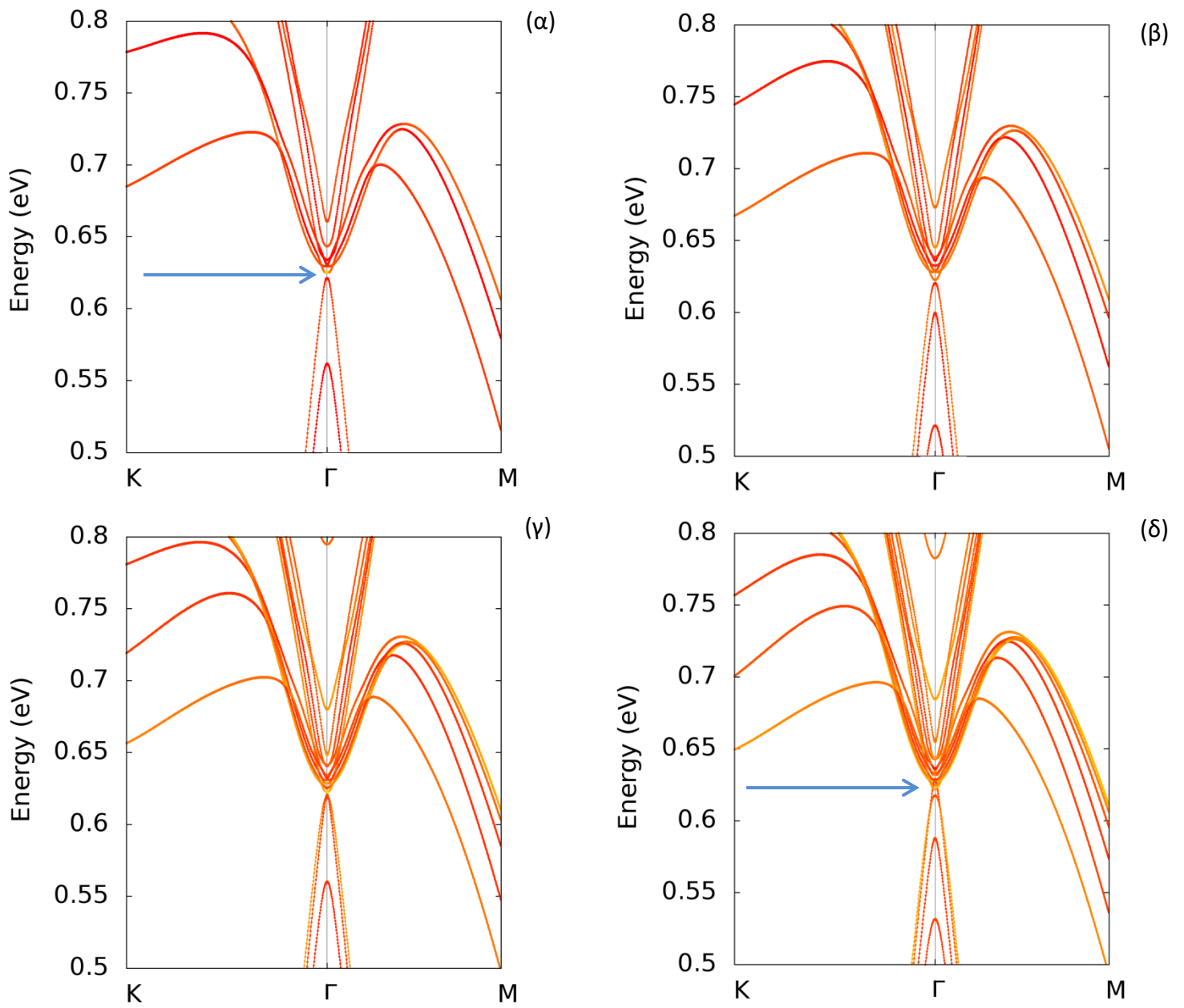
Εικόνα 5.8. Οι επιφάνειες Fermi στην εικόνα μετρήθηκαν με ARPES σε διάφορες ενέργειες με μια κυκλική διασπορά η οποία υποδεικνύει τον κωνικό σχηματισμό των ενεργειακών ζωνών στο σημείο υψηλής συμμετρίας Γ της ζώνης Brillouin (α) σε δείγμα τριών μονοστρωμάτων $ZrTe_2$ και (β) σε δείγμα ενός μονοστρώματος.

Στην εικόνα 5.9 υποδεικνύονται οι δομές των ενεργειακών ζωνών για 6 μονοστρώματα 1T-ZrTe₂ υπολογισμένες από τις πρώτες αρχές (εικόνα 5.9(α)) και από την τεχνική ARPES (εικόνα 5.9(β)). Είναι εμφανές ότι σε σύγκριση με εκείνη του ενός μονοστρώματος, ο αριθμός των ενεργειακών ζωνών αυξάνεται συναρτήσει των αριθμό των μονοστρωμάτων του υλικού, πράγμα που οδηγεί, όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.10 (d) στην επικάλυψη του ενεργειακού χάσματος στο σημείο Γ. Το γεγονός ότι το ενεργειακό χάσμα κλείνει, σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από τη μία ενεργειακά κατάσταση στην άλλη με μεγαλύτερη ευκολία.



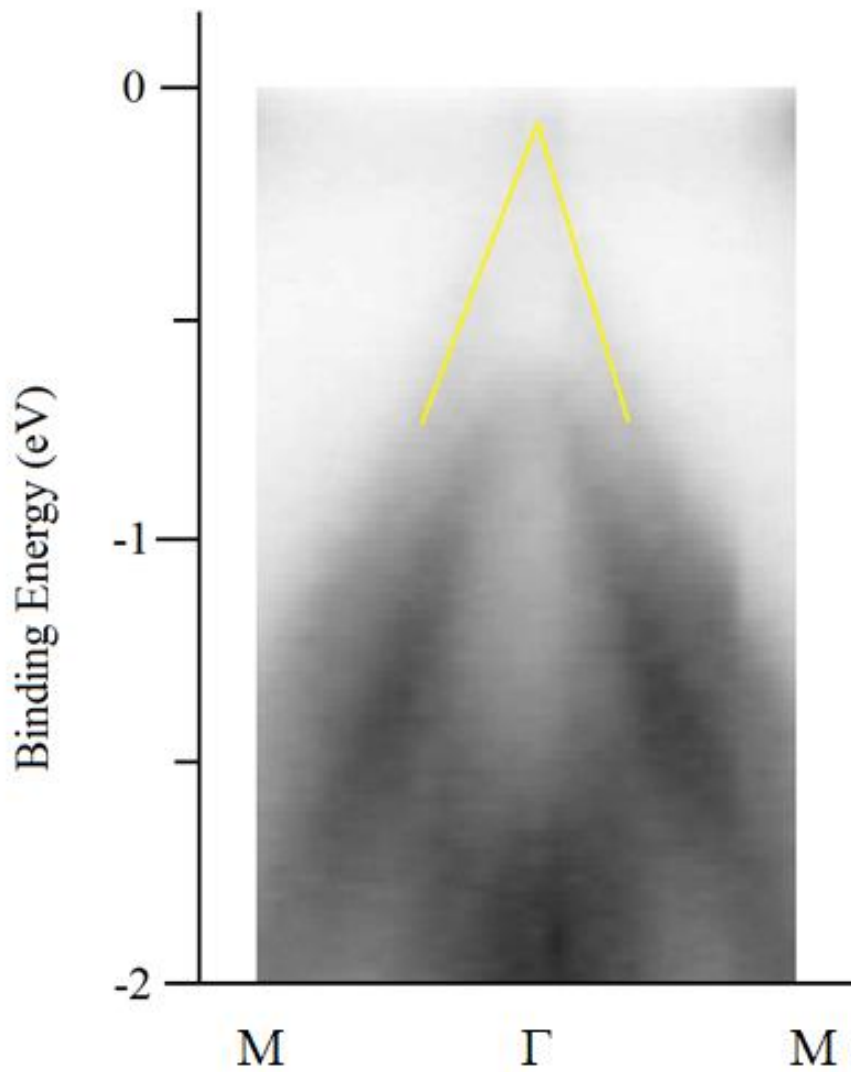
Εικόνα 5.9. (α) Η δομή ενεργειακών ζωνών υπολογισμένη από τις πρώτες αρχές κατά μήκος της διαδρομής KΓM για 6 μονοστρώματα 1T-ZrTe₂ και (β) μέτρηση ARPES σε δείγμα πάχους 6 μονοστρωμάτων ZrTe₂ κατά μήκος της διαδρομής KΓM της ζώνης Brillouin.

Στην εικόνα 5.10 βλέπουμε την μεταβολή του ενεργειακού χάσματος από 0.5 μέχρι 0.8 eV λόγω την προσθήκης επιπλέον ενεργειακών ζωνών με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων 1T-ZrTe₂ κατά μήκος της διαδρομής KΓM για 3 (α), 4 (β), 5 (c) και 6 μονοστρώματα (d) όπου το χάσμα πλέον κλείνει, υπολογισμένα από πρώτες αρχές.



Εικόνα 5.10. Η μεταβολή του ενεργειακού χάσματος αυξάνοντας τον αριθμό των μονοστρωμάτων 1T-ZrTe₂, όπου (α) 3ML, (β) 4ML, (γ) 5ML και (δ) 6ML με το χάσμα να είναι πλέον κλειστό.

Στην εικόνα 5.11 απεικονίζεται η δομή των ενεργειακών ζωνών γύρω απ'το σημείο Γ που μετρήθηκε με την τεχνική ARPES. Η γραμμική μεταβολή (κίτρινο χρώμα) υποδηλώνει ότι οι ενεργειακές ζώνες αυτές είναι κατειλημμένες από σωματίδια που συμπεριφέρονται σαν να μην έχουν μάζα (massless Dirac fermions) το οποίο είναι βασικό χαρακτηριστικό των ημιμετάλλων Dirac.



Εικόνα 5.11. Λεπτομερής απεικόνιση του κώνου Dirac γύρω από το σημείο Γ της ζώνης Brillouin όπου υποδεικνύεται η γραμμική μεταβολή του.

Ένας τρόπος για να ερμηνευτεί το φαινόμενο αυτό, είναι μέσω της πασίγνωστης εξίσωσης του Einstein (ο άλλος τρόπος είναι μέσω της εξίσωσης Dirac, η οποία όμως προκύπτει από εκείνη του Einstein και του Schrodinger):

$$E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (5.1)$$

Όπου m η μάζα ενός σωματιδίου σε ηρεμία, p η ορμή του και c η ταχύτητα του φωτός. Συνεπώς, για σωματίδια χωρίς μάζα ($m=0$) η εξίσωση (5.1) πέρνει την μορφή:

$$E = c \cdot p \quad (5.2)$$

Η οποία υποδεικνύει ότι υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ ενέργειας και ορμής για ένα σωματίδιο όταν εκείνο δεν έχει μάζα.

Συνεπώς, μπορεί να υπολογιστεί και η ταχύτητα v_f (Fermi velocity) των σωματιδίων στο γραμμικό σχηματισμό των ενεργειακών ζωνών του $ZrTe_2$, αντικαθιστώντας στη σχέση (5.2) τη ταχύτητα του φωτός c με v_f :

$$E = v_f p \quad \overset{p=\hbar k}{\iff} \quad E = v_f \hbar k \quad \overset{\lambda=E/k}{\iff} \quad v_f = \frac{\lambda}{\hbar} \quad (5.3)$$

και προκύπτει ίση με $\sim 0.6 \times 10^6$ m/sec, όπου p η κρυσταλλική ορμή, $\hbar = 6.58 \times 10^{-16}$ eV·sec η ανηγμένη σταθερά του Planck, k το κυματόνισμα του αντίστροφου χώρου και λ είναι η κλίση E/k της γραμμικής μεταβολής του κώνου.

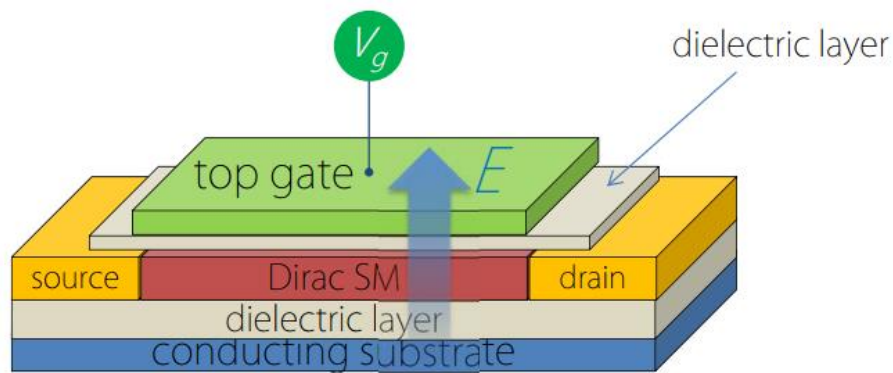
5.5. Συμπεράσματα και θέματα περαιτέρω μελέτης

Σε αυτή την εργασία παρουσιάστηκε το πρώτο ημιμέταλλο $ZrTe_2$ ανεπτυγμένο σε υπόστρωμα $InAs$ με την επιταξιακή μέθοδο μοριακών δεσμών. Η χαρακτηρισμοί υποδεικνύουν ότι το $ZrTe_2$ αναπτύσσεται στην 1T δομή όπως αναμενόταν. Μέσω της τεχνικής STM και RHEED υποδεικνύεται ότι το υλικό έχει αναπτυχθεί υπό την μορφή νησίδων, με σχετικά επίπεδες επιφάνειες και οι πλεγματικές σταθερές είναι ίσες με τις προβλεπόμενες από τους υπολογισμούς με τις πρώτες αρχές, γεγονός που αποδεικνύει ότι το υλικό δεν έχει υποστεί θλιπτική ή εφελκιστική καταπόνηση.

Όπως και στην περίπτωση των μερικών μονοστρωμάτων $HfTe_2$ [5.16], έτσι και το $ZrTe_2$ υποδεικνύει γραμμικώς μεταβαλλόμενες ζώνες σθένους που έρχονται σε επαφή με την ζώνη αγωγιμότητας σχηματίζοντας ένα κώνο Dirac, ο οποίος αποτελεί ένδειξη για την ύπαρξη σωματιδίων χωρίς μάζα (massless Dirac fermions). Επιπλέον, οι υπολογισμοί από πρώτες αρχές δείχνουν ότι η ζώνη σθένους τέμνει την ζώνη αγωγιμότητας στο 45% της διαδρομής υψηλής συμμετρίας ΓA της ζώνης Brillouin, υποδηλώνοντας γραμμική μεταβολή και στις τρεις διαστάσεις (k_x, k_y, k_z) του αντίστροφου χώρου. Τέτοια συμπεριφορά θα μπορούσε να χαρακτηριστεί και ως βασικό στοιχείο ενός ημιμετάλλου Dirac όπως και στις περιπτώσεις των Na_3Bi [5.26] και Cd_3As_2 [5.27]. Όμως η παρούσα εργασία δείχνει γραμμική μεταβολή μόνο στο επίπεδο k_x - k_y , συνεπώς χρειάζονται επιπλέον μετρήσεις που να επιβεβαιώνουν την γραμμική ενεργειακή μεταβολή κατά μήκος της διαδρομής ΓA συναρτήσει του k_z μεταβάλλοντας την ενέργεια διέγερσης των φωτονίων ώστε να επαληθευτεί ότι το $ZrTe_2$ σε πάχος μερικών μονοστρωμάτων είναι ένα ημιμέταλλο Dirac.

Παρ'όλα αυτά, η αλληλεπίδραση μεταξύ $ZrTe_2$ και $InAs$ είναι ιδανική για την σύνθεση ενός μόνο μονοστρώματος $ZrTe_2$, στο οποίο πάλι παρατηρείται μέσω της γωνιακώς εξαρτώμενης φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ένας κώνος Dirac, διδιάστατος πλέον στον αντίστροφο χώρο (k_x, k_y) , κατειλημμένος από σωματίδια χωρίς μάζα των οποίων η ταχύτητα είναι ίση με τον εντυπωσιακό αριθμό των $\sim 0.6 \times 10^6$ m/sec (60% της ταχύτητας των φορέων στο γραφένιο).

Όσον αφορά τώρα τις εφαρμογές ενός ημιμετάλλου Dirac, ερευνητές υποστηρίζουν ότι είναι τόσο περίεργη η φύση των υλικών αυτών που είναι δύσκολο να προβλέψουμε προς το παρόν ποια μπορεί να είναι η χρησιμότητά τους. Παρ'όλα αυτά μελέτες έχουν δείξει ότι χάρη στις ιδιότητες τους θα μπορούσαν να δημιουργηθούν μαγνητικοί σκληροί δίσκοι υπολογιστών [5.28, 5.29] με πολύ μικρότερες διαστάσεις, μεγαλύτερο χώρο αποθήκευσης και μικρότερη κατανάλωση ενέργειας καθώς επίσης και σε εφαρμογές τρανζίστορ (εικόνα 5.12) [5.30] για γρηγορότερα νανοηλεκτρονικά κυκλώματα λόγω της ικανότητας τους να μεταδίδουν φορείς φορτίων σε τεράστιες ταχύτητες.

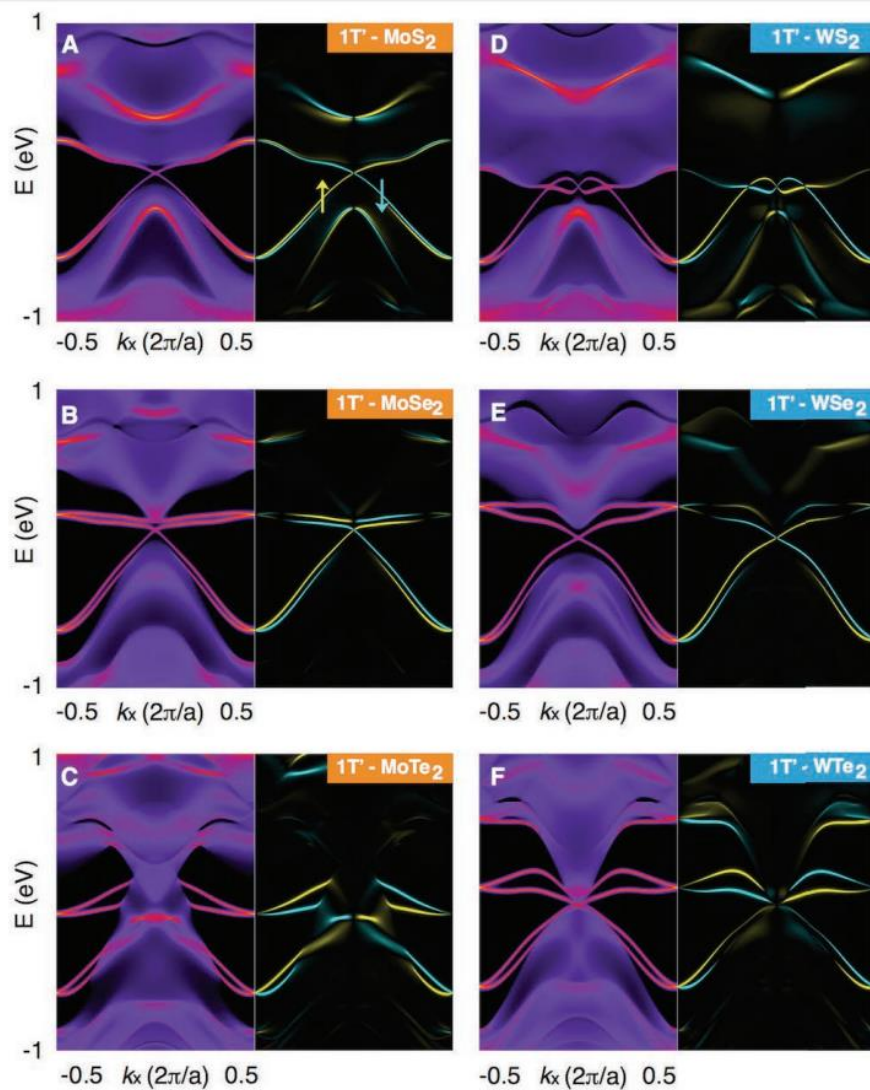


Εικόνα 5.12. Εφαρμογή ενός ημιμετάλλου Dirac σε τρανζίστορ [5.30].

Επίσης, φαίνεται ότι το $1T\text{-ZrTe}_2$ έχει παρόμοια χαρακτηριστικά με εκείνα του γραφενίου, ιδίως εκείνο της γραμμικής μεταβολής των ενεργειακών ζωνών που συνεπάγεται, όπως προαναφέρθηκε, σε μεγάλες ταχύτητες μετάδοσης των φορέων φορτίου, συνεπώς θα μπορούσε να θεωρηθεί και ως αντικαταστάτης του.

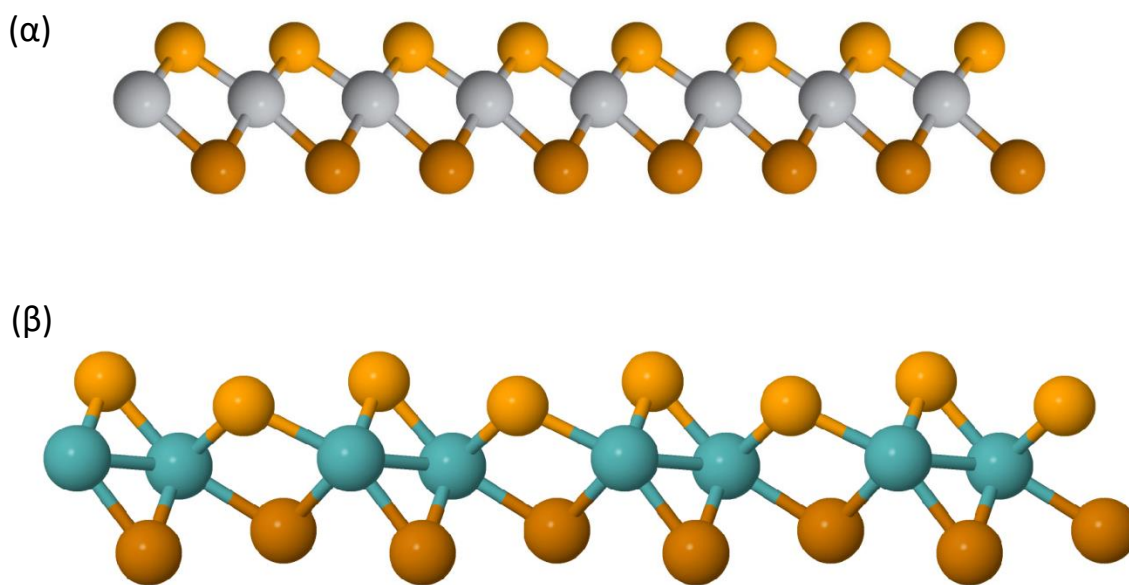
Περαιτέρω υλικά που αξίζει να ερευνηθούν από την οικογένεια των διτελλουριδίων μεταβατικών μετάλλων είναι το $1T\text{-TiTe}_2$ και τα $Td\text{-MoTe}_2$. Το $1T\text{-TiTe}_2$ σύμφωνα με μελέτες εμφανίζει τοπολογικές και υπεραγώγιμες ιδιότητες όταν βρήσκεται υπό την επίδραση εφελκιστικής ή θλιπτικής καταπόνησης [5.31, 5.32] οπότε θα είχε μεγάλο ενδιαφέρον η επιταξιακή ανάπτυξή του σε ένα υπόστρωμα που θα μπορούσε να το καταπονήσει φυσικά σε περίπτωση που έχουν μεγάλη διαφορά οι σταθερές πλέγματος τους. Το $Td\text{-MoTe}_2$ όπως

αναφέρθηκε και στην εισαγωγή είναι Type-II Weyl Semimetal, μια νέα μορφή τοπολογικής κβαντικής ύλης που έχει προκαλέσει μεγάλο ενθουσιασμό, παρ'όλα αυτά έχει δημιουργηθεί μόνο σε κρυσταλλική μορφή bulk και σε θερμοκρασία περίπου 260K. Επομένως, είναι εμφανές ότι η επιταξιακή ανάπτυξη του MoTe₂ σε ένα υπόστρωμα το οποίο θα σταθεροποιούσε την Td φάση καθιστάται άξια εντατικής μελέτης. Επίσης μεγάλο ενδιαφέρον έχει η πειραματική απόδειξη ότι τα διχαλκογενίδια του Mo και W στην 1T' δομή και σε πάχος μόνο ενός στρώματος είναι τοπολογικοί μονωτές [2.11] καθώς κάτι τέτοιο έχει δειχθεί μόνο από θεωρητικούς υπολογισμούς.



Εικόνα 5.13. Επιφανειακές καταστάσεις διχαλκογενιδίων των Mo και W σε πάχος ενός μονοστρώματος [2.11].

Μια νέα κατηγορία υλικών MX_2 , τα 2D πολωμένα μονοστρώματα IV και VI διχαλκογενίδια της μορφής $X-M-X'$ που αποτελείται από δύο διαφορετικά άτομα χαλκογόνου. Αυτά τα κράματα ονομάζονται Janus 2D δεδομένου ότι διαθέτουν δύο ασύμμετρες επιφάνειες με διαφορετικές φυσικές ιδιότητες. Εν συντομία, λόγω της διαφορετικής ηλεκτροαρνητικότητας των ατόμων των χαλκογόνων παρουσιάζεται ανισορροπία φορτίου μεταξύ των δύο επιφανειών δημιουργώντας ένα ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο κάθετο στην επιφάνεια του υλικού. Τα 2D $X-M-X'$ δεν υπάρχουν στη φύση υπό συνθήκες ισορροπίας και ως εκ τούτου υπάρχει επί του παρόντος η ανάγκη για σύνθετες μεθόδους ανάπτυξης. Μέχρι σήμερα, μόνο δύο 2D πολικά $X-M-X'$ έχουν δημιουργηθεί πειραματικά [5.33, 5.34].



Εικόνα 5.14. 2D κράματα $X-M-X'$ (α) $1T$ Se-Ti-Te και (β) $1T'$ Se-Mo-Te που διαθέτουν δύο ασύμμετρες επιφάνειες δημιουργώντας ένα ενσωματωμένο ηλεκτρικό πεδίο κάθετο στο υλικό.

Αν και η ασύμμετρη πολώμενη φύση των ομοιόμορφα διατεταγμένων κραμάτων Janus θα μπορούσε να υποσχεθεί νέες καινοτομίες, δημιουργεί επίσης ανησυχίες για τη σταθερότητά τους λόγω της πλεονάζουσας ενσωματωμένης ηλεκτροστατικής ενέργειας σε σύγκριση με τα τυχαία

κράματα M-X-X'. Είναι ενδιαφέρον ότι πολλά υλικά X-M-X' έχουν προβλεφθεί ότι είναι σταθερά [5.35] σε ελεύθερη μορφή χρησιμοποιώντας υπολογισμούς διασποράς φωνονίων μέσω της θεωρίας του συναρτησιακού της πυκνότητας. Η περίπτωση του διατεταγμένου κράματος SMOSe Janus είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα επειδή η θεωρία προβλέπει ότι αν και αυτό το υλικό είναι ασταθές, μπορεί να σταθεροποιηθεί με εξωτερική διαζονική εφελκυστική τάση [5.35] όπως για παράδειγμα αυτή που προκαλείται από επιταξιακή ανάπτυξη σε κατάλληλα κρυσταλλικά υποστρώματα. Επιπλέον, προβλέπεται ότι τα SMOSe και SWSe θα σταθεροποιηθούν καλύτερα σε πολώμενα υποστρώματα όπως το AlN [5.36]. Ένα υλικό στρώματος SMOSe Janus έχει παρασκευαστεί για πρώτη φορά φέτος σε υπόστρωμα SiO₂ / Si [5.33] και ζαφειρίου [5.34] από δύο διαφορετικές ερευνητικές ομάδες. Η πρωτοποριακή εργασία τους ανοίγει ουσιαστικά ένα νέο και συναρπαστικό πεδίο στην ευρεία και πλούσια περιοχή των 2D υλικών.

Βιβλιογραφία

Κεφάλαιο 1

- [1.1] <https://image.slidesharecdn.com/unit-i-crystalstructure-110902095946-phrapp01/95/unit-icrystal-structure-22-728.jpg?cb=1314958523> (27/09/2017)
- [1.2] Γ.Χρυσουλάκης, Δ.Παντελής, *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*, 2η έκδοση, Αθήνα 2008
- [1.3] https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_bonding#/media/File:Ionic_bonding.svg (29/09/2017)
- [1.4] <http://3.bp.blogspot.com/-RIWgp4YGAT8/TdxPnRjGjYI/AAAAAAAAAJY/eKKOf0iKDPM/s1600/Atom+and+Molecule+2-02.png> (27/09/2017)
- [1.5] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/41/Nuvola_di_elettroni.svg/357px-Nuvola_di_elettroni.svg.png (27/09/2017)
- [1.6] <http://www.unariunwisdom.com/wp-content/uploads/2016/03/vanderwaals-attraction-and-repulsion.gif> (27/09/2017)
- [1.7] Πτυχιακή Εργασία, Παραμύθης Α. Παναγιώτης, Ρεκτσίνης Ε. Παναγιώτης ΑΙΓΑΛΕΩ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2017
- [1.8] C. Kittel, *Εισαγωγή στη φυσική στερεάς καταστάσεως*, 5η Έκδοση, Μετάφραση: Χ.Παπαγεωργόπουλου, Έκδοση Γ.Πνευματικού
- [1.9] <https://3c1703fe8d.site.internapcdn.net/newman/gfx/news/hires/2011/topologicalm.png> (27/09/2017)
- [1.10] G. Burns, *Solid State Physics*, Academic Press
- [1.11] <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/ayalew/img346.png> (20/9/2017)
- [1.12] https://www.cp2k.org/_media/exercises:2014_ethz_mmm:graphene-bands-reference.png?w=500&tok=89a42a (20/9/2017)
- [1.13] Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010, Graphene, compiled by the Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, 5 October 2010

Κεφάλαιο 2

- [2.1] <http://cellnexx.co.uk/wp-content/uploads/2016/11/Graphine.png> (17/8/2017)
- [2.2] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim, *Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer*, Physical Review Letters **100**, 016602 (2008).
- [2.3] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, *100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene*, Science **327**, 662 (2010).
- [2.4] X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*, Science **324**, 1312-1314 (2009).
- [2.5] Keun Soo Kim, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, Kwang S. Kim, Jong-Hyun Ahn, Philip Kim, Jae-Young Choi, and B. H. Hong, *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*, Nature **457**, 706 -710 (2009).
- [2.6] L. Liao, J. Bai, Y. Lin, Y. Qu, and Y. Huang, *High-Performance Top-Gated Graphene-Nanoribbon Transistors Using Zirconium Oxide Nanowires as High-Dielectric-Constant Gate Dielectrics*, Advanced Materials **22**, 1941-1945 (2010).
- [2.7] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Graphene-based composite materials*, Nature **442**, 282-286 (2006).
- [2.8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666-669 (2004).
- [2.9] https://images.nature.com/full/nature-assets/nature/journal/v499/n7459/images_article/nature12385-f1.jpg (20/11/2017)
- [2.10] Α.Μιχαήλ, Ειδική ερευνητική εργασία , *Σύνθεση και οπτική φασματοσκοπία δισδιάστατων κρυστάλλων MoS₂* , Πάτρα (2016).
- [2.11] Sajedeh Manzeli, Dmitry Ovchinnikov, Diego Pasquier, Oleg V. Yazyev, Andras Kis, *2D transition metal dichalcogenides*, Nature Reviews Materials **2**, 17033 (2017).
- [2.12] Dickinson, R. G. & Pauling, L. *The crystal structure of molybdenite*. J. Am. Chem. Soc. **45**, 1466–1471 (1923).

- [2.13] Wilson, J. A. & Yoffe, A. D. *The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties*. Adv. Phys. **18**, 193–335 (1969).
- [2.14] Frindt, R. F. & Yoffe, A. D. *Physical properties of layer structures: optical properties and photoconductivity of thin crystals of molybdenum disulphide*. Proc. R. Soc. A **273**, 69–83 (1963).
- [2.15] Joensen, P., Frindt, R. F. & Morrison, S. R. *Single layer MoS₂*. Mater. Res. Bull. **21**, 457–461 (1986).
- [2.16] https://graphene-supermarket.com/images/XC/MoS2/MoS2_structure.jpg (20/11/2017)
- [2.17] Tenne, R., Margulis, L., Genut, M. & Hodes, G. *Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulfide*. Nature **360**, 444–446 (1992).
- [2.18] Feldman, Y., Wasserman, E., Srolovitz, D. J. & Tenne, R. *High-rate, gas-phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nanotubes*. Science **267**, 222–225 (1995).
- [2.19] <http://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0956566317303871-gr1.jpg> (18/9/2017)
- [2.20] Qian, X., Liu, J., Fu, L. & Li, J. *Quantum spin Hall effect in two-dimensional transition metal dichalcogenides*, Science **346**, 1344–1347 (2014).
- [2.21] Clarke R, Marseglia E and Hughes HP “A low temperature structural phase transition in β -MoTe₂” Phil. Mag.B **38**, 121–126 (1978).
- [2.22] Shuichi Murakami, *Two-dimensional topological insulators and their edge states*, IOP Publishing, Journal of Physics: Conference Series 302 012019 (2011).
- [2.23] Bernevig, B. A., Hughes, T. L. & Zhang, S.-C. *Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells*, Science **314**, 1757–1761 (2006).
- [2.24] Markus König, Steffen Wiedmann, Christoph Brüne, Andreas Roth, Hartmut Buhmann, Laurens W. Molenkamp, Xiao-Liang Qi, Shou-Cheng Zhang. *Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells*, Science **318**, 766–770 (2007).
- [2.25] Knez, I., Du, R.-R. & Sullivan G., *Evidence for helical edge modes in inverted InAs/GaSb quantum wells*. Phys. Rev. Lett. **107**, 136603 (2011).
- [2.26] <https://i.stack.imgur.com/LT9cB.jpg> (18/9/2017)
- [2.27] Jiandong Feng, Ke Liu, Roman D. Bulushev, Sergey Khlybov, Dumitru Dumcenco, Andras Kis & Aleksandra Radenovic, *Identification of single nucleotides in MoS₂ nanopores*, Nat. Nanotechnol. **10**, 1070–1076 (2015).

- [2.28] J. Feng, K. Liu, M. Graf, M. Lihter, R. D. Bulushev, D. Dumcenco, D. T. L. Alexander, D. Krasnozhan, T. Vuletic, A. Kis, and A. Radenovic, *Electrochemical reaction in single layer MoS₂: nanopores opened atom by atom*, Nano Lett. **15**, 3431–3438 (2015).
- [2.29] Henan Li, Yumeng Shi, Ming-Hui Chiu, Lain-Jong Li, *Emerging energy applications of two-dimensional layered transition metal dichalcogenides*, Nano Energy **18**, 293-305 (2015).

Κεφάλαιο 3

- [3.1] Robin F. C. Farrow, *Molecular beam epitaxy: applications to key materials*, Moyes publications, New Jersey, 1995.
- [3.2] Ευάγγελος Γκόλιας, Διδακτορική Διατριβή, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ, Αθήνα 2013
- [3.3] Γεωργία Δ. Μαύρου, Διδακτορική Διατριβή, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ, Αθήνα 2006
- [3.4] Γ. Παναγιωτάτος, Α. Δημουλάς, *Σημειώσεις για το εργαστήριο Επιταξίας με Μοριακές Δέσμες*, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ, Αθήνα 2008
- [3.5] Γ. Βελιαννίτης, Διαδακτορική διατριβή, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ, Αθήνα 2004
- [3.6] Wolfgang and Braun, *Applied RHEED: Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth*, Volume **154** of Springer Tracts in Modern Physics, Springer (1999).
- [3.7] https://www.wmi.badw.de/methods/images/rheed_3d.jpg (18/9/2017)
- [3.8] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/79/RHEED.svg/400px-RHEED.svg.png> (18/9/2017)
- [3.9] Ashcroft and Mermin, *Solid State Physics*, Thomson Learning Inc. (1976).
- [3.10] http://i2.wp.com/scientized.com/wp-content/uploads/2017/03/rheed_top_side.jpg (18/9/2017)
- [3.11] A.B.Arons and M.B.Peppard, *Einstein's Proposal of the Photon Concept – A Translation of the Annalen der Physik Paper of 1905*, American Journal of Physics **33**, 5 (1965).
- [3.12] Friedrich Reinert and Stefan Hüfner, *Photoemission spectroscopy from early days to recent applications*, New J. Phys. **7**, 97 (2005).
- [3.13] José Márquez Velasco, Doctoral Dissertation, SAMPS NTUA, Athens 2016

[3.14] https://en.wikipedia.org/wiki/Angle-resolved_photoemission_spectroscopy#/media/File:ARPESgeneral.png (18/09/2017)

Κεφάλαιο 4

- [4.1] M. Born and R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, Annalen der Physik, **389**, 457–484 (1927).
- [4.2] D. R. Hartree, Proc. *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*, Cambridge Phil. Soc. **24**, 89-110 (1928).
- [4.3] V. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*, Z. Phys. **61**, 126 (1930)
- [4.4] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **23**, 542 (1927).
- [4.5] N. H. March, *The Thomas-Fermi approximation in quantum mechanics*, Advan. Phys. **6**, 1 (1957).
- [4.6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [4.7] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

Κεφάλαιο 5

- [5.1] Bhimanapati G.R, *Recent advances in two dimensional materials beyond graphene*, ACS Nano **9**, 11509–11539 (2015).
- [5.2] Lee C-H, Silva EC, Calderin L, NguyenMA T, HollanderMJ, Bersch B, Mallouk T E and Robinson J A, *Tungsten Ditelluride: a layered semimetal*, Sci. Rep. **5**, 10013 (2015).
- [5.3] Roy A, Movva H C P, Satpati B, Kim K, Dey R, Rai A, Pramanik T, Guchhait S, Tutuc E and Banerjee S K, *Structural and electrical properties of MoTe₂ and MoSe₂ grown by molecular beam epitaxy*, ACS Appl. Mater. Interfaces **8**, 7396–7402 (2016).
- [5.4] Clarke R, Marseglia E and Hughes HP, *A low temperature structural phase transition in β -MoTe₂*, Phil. Mag. B **38** 121–126 (1978).
- [5.5] Y. Qi, *Superconductivity in Weyl semimetal candidate MoTe₂* Nat. Commun. **7**, 11038 (2016).

- [5.6] Soluyanov A A, Gresch D, Wang Z, Wu Q S, Troyer M, Dai Xi and Bernevig B A , *Type-II Weyl semimetals*, Nature **527**, 495–498 (2015).
- [5.7] Sun Y, Wu S-C, Ali MN, Felser C. and Yan B , *Prediction of Weyl semimetal in orthorhombic MoTe₂*, Phys. Rev. B **92**, 161107 (2015).
- [5.8] Wu Y, Jo N H, Mou D, Huang L, Bud'ko S L, Canfield P.C. and Kaminski A , *Observation of Fermi arcs in type-II Weyl semimetal candidate WTe₂*, Phys. Rev. B **94**, 121113(R) (2016).
- [5.9] Wang C. *Spectroscopic evidence of type II Weyl semimetal state in WTe₂* arXiv:1604.04218 (2016).
- [5.10] J. Jiang, Z. K. Liu, Y. Sun, H. F. Yang, R. Rajamathi, Y. P. Qi, L. X. Yang, C. Chen, H. Peng, C.-C. Hwang, S. Z. Sun, S.-K. Mo, I. Vobornik, J. Fujii, S. S. P. Parkin, C. Felser, B. H. Yan, Y. L. Chen, *Observation of the type-II Weyl semimetal phase in MoTe₂*, arXiv:1604.00139.
- [5.11] Nomura K. and Kurebayashi D. *Charge-induced spin torque in anomalous hall ferromagnets* Phys. Rev. Lett. **115**, 127201 (2015).
- [5.12] Kurebayashi D. and Nomura K. *Voltage-driven magnetization switching and spin pumping in Weyl semimetals* arXiv:1604.03326 (2016).
- [5.13] Mingzhe Yan, Huaqing Huang , Kenan Zhang , Eryin Wang , Wei Yao , Ke Deng , Guoliang Wan , Hongyun Zhang , Masashi Arita, Haitao Yang, Zhe Sun, Hong Yao, Yang Wu, Shoushan Fan, Wenhui Duan & Shuyun Zhou, *Lorentz-violating type-II Dirac fermions in transition metal dichalcogenide PtTe₂*, Nature Communications **8**, 257 (2017).
- [5.14] Han-Jin Noh, Jinwon Jeong, En-Jin Cho, Kyoo Kim, B. I. Min, Byeong-Gyu Park, *Experimental Realization of Type-II Dirac Fermions in a PdTe₂ Superconductor* , Phys. Rev. Lett. **119**, 016401 (2017).
- [5.15] Guolin Zheng, Jianwei Lu, Xiangde Zhu, Wei Ning, Yuyan Han, Hongwei Zhang, Jinglei Zhang, Chuanying Xi, Jiyong Yang, Haifeng Du, Kun Yang, Yuheng Zhang, and Mingliang Tian, *Transport evidence for the three-dimensional Dirac semimetal phase in ZrTe₅* Phys. Rev. B **93**, 115414 (2016).
- [5.16] S. A. Aminalragia-Giamini, J. Marquez-Velasco, P. Tsipas, D. Tsoutsou, G. Renaud and A. Dimoulas, *Molecular Beam Epitaxy of thin HfTe₂ semimetal films*, 2D Mater. **4**, 015001 (2017).
- [5.17] P. Tsipas, D. Tsoutsou, S. Fragkos, R. Sant, C. Alvarez, H. Okuno, G. Renaud, R. Alcotte, T. Baron, and A. Dimoulas, *Massless Dirac Fermions in ZrTe₂ Semimetal Grown on*

- InAs(111) by van der Waals Epitaxy*, ACS Nano, **Just Accepted Manuscript** (2018), DOI. 10.1021/acsnano.7b08350
- [5.18] O.E. Tereshchenko, D. Paget , A.C.H. Rowe , V.L. Berkovits , P. Chiaradia , B.P. Doyle and S. Nannarone, *Clean reconstructed InAs(111) A and B surfaces using chemical treatments and annealing*, Surface Science **603**, 518–522 (2009).
- [5.19] G. Kresse, J. Furthmuller, *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Comput.Mater.Sci. **6**, 15–50 (1996).
- [5.20] G. Kresse, J. Furthmuller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Phys. Rev. B **54**, 11169–11186 (1996).
- [5.21] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865–3868 (1996).
- [5.22] H. Monkhorst, J. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Phys. Rev. B **13**, 5188–5192 (1976).
- [5.23] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, N. Marzari, *An updated version of Wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions*. Comput. Phys. Commun. **185**, 2309-2310 (2014).
- [5.24] Wu, Q. S. & Zhang, S. N. WannierTools: An open-source software package for novel topological materials
- [5.25] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>
- [5.26] Z. K. Liu, B. Zhou, Z. J. Wang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S. -K. Mo, Y. Zhang, Z. X. Shen, Z. Fang, X. Dai, Z. Hussain, Y. L. Chen, *Discovery of a three-dimensional topological dirac semimetal Na₃Bi*, Science **343**, 864–867 (2014).
- [5.27] Z. K. Liu, J. Jiang, B. Zhou, Z. J. Wang, Y. Zhang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S-K. Mo, H. Peng, P. Dudin, T. Kim, M. Hoesch, Z. Fang, X. Dai, Z. X. Shen, D. L. Feng, Z. Hussain & Y. L. Chen, *A stable three-dimensional topological dirac semimetal Cd₃As₂*, Nat. Mater. **13**, 677–81 (2014).
- [5.28] <http://physicsworld.com/cws/article/news/2014/jan/21/physicists-discover-3d-versions-of-graphene> (25/09/2017)
- [5.29] S. Parkin, X. Jiang, C. Kaiser, A. Panchula, K. Roche and M. Samant, *Magnetically Engineered Spintronic Sensors and Memory*, Proceedings of the IEEE **91**, 5 (2003).
- [5.30] Shengyuan A. Yang , *Dirac and Weyl Materials: Fundamental Aspects and Some Spintronics Applications* , SPIN **06**, 1640003 (2016).

- [5.31] R. C. Xiao, W. J. Lu, D. F. Shao, J. Y. Li, M. J. Wei, H. Y. Lv, P. Tong, X. B. Zhu and Y. P. Sun, *Manipulating superconductivity of 1T-TiTe₂ by high pressure*, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 4167-4173 (2017).
- [5.32] Qingyun Zhang, Yingchun Cheng, and Udo Schwingenschlogl, *Series of topological phase transitions in TiTe₂ under strain*, *Physical Review B* **88**, 155317 (2013).
- [5.33] J. Zhang, S. Jia, I. Kholmanov, L. Dong, D. Er, W. Chen, H. Guo, Z. Jin, V. B. Shenoy, L. Shi and J. Lou, *Janus Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides*, *ACS Nano* **11**, 8192–8198 (2017).
- [5.34] A.Y. Lu, H. Zhu, J. Xiao, C.P. Chuu, Y. Han, M. H. Chiu, C. C. Cheng, C. W. Yang, K. H. Wei, Y. Yang, Y. Wang, D. Sokaras, D. Nordlund, P. Yang, D. A. Muller, M. Y. Chou, X. Zhang & L.J. Li, *Janus monolayers of transition metal dichalcogenides*, *Nature Nanotechnology* **12**, 744–749 (2017).
- [5.35] Y. C. Cheng, Z. Y. Zhu, M. Tahir and U. Schwingenschlöggl, *Spin-orbit–induced spin splittings in polar transition metal dichalcogenide monolayers*, *EPL* **102**, 57001 (2013).
- [5.36] R. K. Deho, S. Fang, S. N. Shirodkar, G. A. Tritsarlis, A. Dimoulas and E. Kaxiras, *Strain dependence of band gaps and exciton energies in pure and mixed transition-metal dichalcogenides*, *Phys. Rev. B* **94**, 155310 (2016).

Παράρτημα I

Για να γίνει κάποιος υπολογισμός μέσω του λογισμικού **VASP** πρέπει να προσδιοριστούν τέσσερα βασικά αρχεία (εικόνα 1):



Εικόνα 1. Τα τέσσερα βασικά αρχεία για την εκτέλεση υπολογισμών μέσω VASP.

1) Το αρχείο **POTCAR**, το οποίο προσφέρεται από το VASP και είναι διαφορετικό για κάθε άτομο. Μέσα του εμπεριέχονται βασικές πληροφορίες για το ψευδοδυναμικό, ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους των στοιχείων του συστήματος, οι ατομικές μάζες, ενέργεια αποκοπής και η πληροφορία που απαιτείται για τη δημιουργία του δυναμικού αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων και ιόντων.

1 PAW_PBE Zr_sv 04Jan2005	(α)	2620 PAW_PBE Te 08Apr2002	(β)
2 12.000000000000000		2621 6.000000000000000	
3 parameters from PSCTR are:		2622 parameters from PSCTR are:	
4 VRHFIN =Zr: 4s4p5s4d		2623 VRHFIN =Te: s2p4	
5 LEXCH = PE		2624 LEXCH = PE	
6 EATOM = 1284.2219 eV, 94.3876 Ry		2625 EATOM = 223.2721 eV, 16.4100 Ry	
7		2626	
8 TITEL = PAW_PBE Zr_sv 04Jan2005		2627 TITEL = PAW_PBE Te 08Apr2002	
9 LULTRA = F use ultrasoft PP ?		2628 LULTRA = F use ultrasoft PP ?	
10 IUNSCR = 1 unscreen: 0-1in 1-nonlin 2-no		2629 IUNSCR = 1 unscreen: 0-1in 1-nonlin 2-no	
11 RPACOR = 2.200 partial core radius		2630 RPACOR = 2.200 partial core radius	
12 POMASS = 91.224; ZVAL = 12.000 mass and valenz		2631 POMASS = 127.600; ZVAL = 6.000 mass and valenz	
13 RCORE = 2.500 outmost cutoff radius		2632 RCORE = 2.300 outmost cutoff radius	
14 RWIGS = 3.070; RWIGS = 1.625 wigner-seitz radius (au A)		2633 RWIGS = 2.900; RWIGS = 1.535 wigner-seitz radius (au A)	
15 ENMAX = 229.898; ENMIN = 172.424 eV		2634 ENMAX = 174.982; ENMIN = 131.236 eV	
16 ICORE = 3 local potential		2635 ICORE = 3 local potential	
17 LCOR = T correct aug charges		2636 LCOR = T correct aug charges	
18 LPAW = T paw PP		2637 LPAW = T paw PP	
19 EAUG = 461.257		2638 EAUG = 368.792	
20 DEXC = 0.000		2639 DEXC = 0.000	
21 RMAX = 2.561 core radius for proj-oper		2640 RMAX = 2.345 core radius for proj-oper	
22 RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere		2641 RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere	
23 RDEP = 2.597 radius for radial grids		2642 RDEP = 2.397 radius for radial grids	
24 RDEPT = 2.007 core radius for aug-charge		2643 RDEPT = 2.174 core radius for aug-charge	

Εικόνα 2. Ορισμένες από τις πληροφορίες που εμπεριέχονται σε ένα αρχείο POTCAR (α) για το άτομο του Zr και (β) το άτομο του Te.

2) Το αρχείο **KPOINTS**, στο οποίο ορίζουμε τον αριθμό σημείων (k -points) για τη δειγματοληψία του αντιστρόφου χώρου (όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των σημείων, η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων περιγράφεται με μεγαλύτερη ακρίβεια) ή κατά μήκος ποιας διαδρομής επιθυμούμε να υπολογιστούν οι δομές των ενεργειακών ζωνών.

```

1 KPOINTS
2 0
3 monckhroost pack
4 13 13 13|
5 0 0 0

```

Εικόνα 3. Η μορφή ενός αρχείου KPOINTS για να υπολογιστεί η σύγκλιση των ατόμων προς την βασική τους κατάσταση.

Με τους αριθμούς 13 13 13 δηλώνεται ο αριθμός των σημείων στις τρεις διαστάσεις του αντίστροφου χώρου, ενώ με τους αριθμούς 0 0 0 δηλώνεται ότι δεν υπάρχει μετατόπιση προς τις τρεις αντίστοιχες κατευθύνσεις (k_x , k_y , k_z).

3) Το αρχείο **POSCAR**, καθορίζει τις σταθερές πλέγματος και τις θέσεις των ατόμων εντός της μοναδιαίας κυψελίδας.

```

1 ZrTe2
2 1.00|
3 1.99000000 -3.44678111 0.00000000
4 1.99000000 3.44678111 0.00000000
5 0.00000000 0.00000000 6.67800000
6 Zr Te
7 1 2
8 Selective dynamics
9 Cartesian
10 1.24368163 1.37177205 3.17324923 F F F
11 3.23368163 0.22284502 1.41693523 F F F
12 3.23368163 2.52069909 4.92956323 F F F

```

Σταθερές
Πλέγματος

Θέσεις
ατόμων

Εικόνα 4. Αρχείο POSCAR, με τις σταθερές πλέγματος και τις θέσεις των ατόμων.

4) Το αρχείο **INCAR**, είναι ο κινητήριος μοχλός καθώς εκείνο καθορίζει τι υπολογισμοί θα γίνουν, όπως π.χ. η σύγκλιση των ατόμων προς την βασική τους κατάσταση, η πυκνότητα του φορτίου και η δομή των ενεργειακών ζωνών.

```

1 system = ZrTe2
2 ISTART = 0
3 ICHARG = 2
4 #LCHARG = .TRUE.
5 ENCUT = 500
6 ISMEAR = 0
7 SIGMA = 0.05
8 NSW = 0
9 #EDIFF = 1E-5
10 #EDIFFG = -1E-3|
11 IBRION = -1
12 POTIM = 0.1
13 #LWAVE = .TRUE.
14 #LORBIT = 11
15 #ISPIN = 2
16 LPLANE = .TRUE.
17 NPAR = 4
18 NSIM = 4

```

Εικόνα 5. Ένα τυπικό αρχείο INCAR, η κάθε εντολή καθορίζει τι υπολογισμός θα εκτελεστεί και με ποιον τρόπο.

Κάθε φορά που θέλουμε να εκτελέσουμε ένα υπολογισμό, πηγαίνουμε μέσω του terminal στον αντίστοιχο φάκελο και γράφουμε την εντολή **mpirun -np # vasp** (εικόνα 6).

```

dimoulas@ubuntu:~/Sotiris/MoTe2/1T/bulk/relax/chg/wannier/next/w90/wt$ gnuplot s
urfdos_r.gnu
dimoulas@ubuntu:~/Sotiris/MoTe2/1T/bulk/relax/chg/wannier/next/w90/wt$ gnuplot s
urfdos_bul.gnu
Cannot open load file 'surfdos_bul.gnu'
line 0: util.c: No such file or directory

dimoulas@ubuntu:~/Sotiris/MoTe2/1T/bulk/relax/chg/wannier/next/w90/wt$ gnuplot s
urfdos_bulk.gnu
dimoulas@ubuntu:~/Sotiris/MoTe2/1T/bulk/relax/chg/wannier/next/w90/wt$ mpirun -n
p 64 wt.x
-----
mpirun has exited due to process rank 0 with PID 5572 on
node ubuntu exiting without calling "finalize". This may
have caused other processes in the application to be
terminated by signals sent by mpirun (as reported here).
-----
dimoulas@ubuntu:~/Sotiris/MoTe2/1T/bulk/relax/chg/wannier/next/w90/wt$ mpirun -n
p 64 wt.x
dimoulas@ubuntu:~/Sotiris/MoTe2/1T/bulk/relax/chg/wannier/next/w90/wt$ gnuplot s
urfdos_l.gnu
dimoulas@ubuntu:~/Sotiris/MoTe2/1T/bulk/relax/chg/wannier/next/w90/wt$ cd
dimoulas@ubuntu:~$ cd '/home/dimoulas/Sotiris/ZrTe2/bulk/395/chg/GKMGAGH AG'
dimoulas@ubuntu:~/Sotiris/ZrTe2/bulk/395/chg/GKMGAGHLAG$ mpirun -np 32 vasp

```

Εικόνα 6. Η εντολή για την εκτέλεση ενός υπολογισμού στο terminal.

Η εντολή **mpirun -np #** χρησιμοποιείται για να προσδιορίσουμε τον αριθμό των πυρήνων που θα χρησιμοποιήσει ο επεξεργαστής για την εκτέλεση του υπολογισμού.

Πριν υπολογίσουμε τις δομές των ενεργειακών ζωνών πρέπει αρχικά να αφήσουμε τα άτομα ελεύθερα να συγκλίνουν προς την βασική τους κατάσταση. Προκειμένου να γίνει αυτό, τα αρχεία INCAR και POSCAR πρέπει να έχει την εξής δομή:

<pre> 1 system = ZrTe2 2 ISTART = 0 3 ICHARG = 2 4 #LCHARG = .TRUE. 5 ENCUT = 500 6 ISMEAR = 0 7 SIGMA = 0.05 8 NSW = 600 9 EDIFF = 1E-5 10 EDIFFG = -1E-3 11 IBRION = 2 12 ISIF = 4 13 POTIM = 0.2 14 LPLANE = .TRUE. 15 NPAR = 4 16 NSIM = 4 </pre>	<pre> 1 ZrTe2 2 1.00 3 1.99000000 -3.44678111 0.00000000 4 1.99000000 3.44678111 0.00000000 5 0.00000000 0.00000000 6.67800000 6 Zr Te 7 1 2 8 Selective dynamics 9 Cartesian 10 1.24368163 1.37177205 3.17324923 T T T 11 3.23368163 0.22284502 1.41693523 T T T 12 3.23368163 2.52069909 4.92956323 T T T </pre>
---	--

Εικόνα 7. Δομή των αρχείων INCAR και POSCAR για την σύγκλιση των ατόμων.

Η εντολή **ISIF = 4** αφήνει ελεύθερα τα άτομα και τις σταθερές πλέγματος να συγκλίνουν. Στην περίπτωση ξέραμε ήδη ποιες είναι οι σταθερές πλέγματος και δεν θέλαμε να αλλάξουν, αλλά μόνο οι θέσεις των ατόμων τότε η εντολή θα έπερνε την τιμή **ISIF = 2**. Με την εντολή **IBRION = 2**, τα άτομα και οι σταθερές πλέγματος συγκλίνουν με τη μέθοδο συζευγμένης διαβάθμισης (conjugate gradient), που είναι και η πιο ακριβής μέθοδος σύγκλισης. Η εντολή **NSW = 600** είναι μέγιστος αριθμός επαναλήψεων, που σημαίνει ότι ο υπολογισμός θα σταματήσει μετά από 600 επαναλήψεις, εκτός και αν ικανοποιηθούν τα κριτήρια σύγκλισης, δηλαδή τα άτομα να μετακινηθούν ώστε η ενέργεια του συστήματος να είναι μικρότερη από 1×10^{-5} eV (**EDIFF**) ενώ παράλληλα οι δυνάμεις να είναι μικρότερες από 1×10^{-3} eV/Å σε κάθε άτομο (**EDIFFG**). Η εντολή **ENCUT = 500** είναι η ενέργεια αποκοπής, που σημαίνει ότι ενέργειες άνω των 500 eV αγνοούνται, αλλά για να μη υπάρχει απώλεια πληροφορίας θα πρέπει να πάρει μία τιμή μεγαλύτερη από εκείνη της ENMAX που βρίσκεται μέσα στο αρχείο POTCAR (εικόνα 2).

Οι εντολές **ISTART = 0** και **ICHARG = 2** χρησιμοποιούνται όταν ξεκινάμε έναν νέο υπολογισμό από την αρχή. Σε περίπτωση που ένας υπολογισμός διακοπεί και θέλουμε να τον συνεχίσουμε, τότε οι εντολές μπορούν να πάρουν τις τιμές **ISTART = 1** και **ICHARG = 11**.

Οι εντολές **LPLANE = .TRUE.**, **NPAR = 4** και **NSIM = 4** βοηθούν στο να εκτελεστεί ο υπολογισμός με περισσότερους από έναν πυρήνα του επεξεργαστή.

Στο αρχείο POSCAR θα πρέπει να προστεθεί η εντολή **Selective Dynamics** και οι συντεταγμένες των θέσεων των ατόμων να αφαιθούν ελεύθερες να αλλάξουν προσθέτοντας δίπλα τους το γράμμα **T** (σε περίπτωση που κάποια θέλαμε να μείνει αμετάβλητη θα βάζαμε **F**).

Αφού η σύγκλιση ολοκληρωθεί, τότε εμφανίζεται ένα νέο αρχείο με την ονομασία **CONTCAR** στο οποίο βρίσκονται οι νέες σταθερές πλέγματος και οι νέες θέσεις των ατόμων (εικόνα 7). Στη συνέχεια διαγράφουμε το POSCAR και μετανομάζουμε το αρχείο CONTCAR σε POSCAR.

```

1 ZrTe2
2 1.0000000000000000
3 1.9753232009968711 -3.4213601485761016 0.0000000000000000
4 1.9753232009968711 3.4213601485761016 0.0000000000000000
5 0.0000000000000000 0.0000000000000000 6.7776047435337370
6 Zr Te
7 1 2
8 Selective dynamics
9 Direct
10 0.1134896151609937 0.5114760280550854 0.4751795792153359 T T T
11 0.7801562808605809 0.8448093623555053 0.2089807022077233 T T T
12 0.4468229480107837 0.1781426952052954 0.7413784562229415 T T T

```



Εικόνα 8. Το αρχείο CONTCAR με τις νέες σταθερές πλέγματος και θέσεις ατόμων.

Εάν στην συνέχεια επιθυμούμε να δημιουργήσουμε μια προσομοίωση της κρυσταλλικής δομής τότε γράφουμε στο terminal την εντολή **vasp2xyz.py POSCAR ZrTe2.xyz** για να δημιουργήσουμε το αρχείο ZrTe2.xyz, το οποίο τώρα μπορούμε να ανοίξουμε με το πρόγραμμα **Jmol** για να πάρουμε μια προσομοίωση όπως αυτή στις **Εικόνες 5.2 & 5.3**.

Στη συνέχεια, με το νέο μας αρχείο POSCAR και προσθέτοντας στο αρχείο INCAR την εντολή **LCHARGE = .TRUE.** υπολογίζουμε την πυκνότητα του φορτίου του ZrTe₂ με σκοπό να δημιουργήσουμε το αρχείο **CHGCAR** στο οποίο εμπεριέχεται όλη η απαραίτητη πληροφορία για τον υπολογισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών. Η εντολή **IBRION = -1**, σημαίνει ότι τα άτομα μένουν ακίνητα.

```
1 system = ZrTe2|
2 ISTART = 0
3 ICHARG = 2
4 LCHARG = .TRUE. ←
5 ENCUT = 500
6 ISMEAR = 0
7 SIGMA = 0.05
8 NSW = 0
9 IBRION = -1
10 POTIM = 0.2
11 LPLANE = .TRUE.
12 NPAR = 4
13 NSIM = 4
```

Εικόνα 9. Αρχείο INCAR για τον υπολογισμό της πυκνότητας του φορτίου.

Και τέλος, για τον υπολογισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών πέρα από τα τέσσερα βασικά αρχεία χρειαζόμαστε, όπως προαναφέρθηκε, και το αρχείο CHGCAR. Προκειμένου να μην δημιουργηθεί νέο αρχείο CHGCAR, προσθέτουμε στο INCAR την εντολή **ICHARG=11** για να χρησιμοποιηθεί το ήδη υπάρχον του προηγούμενου υπολογισμού. Οι εντολές **LSORBIT = 11** και **LSORBIT = .TRUE.** ενεργοποιούν τον υπολογισμό των ενεργειακών ζωνών.

```
1 system = ZrTe2|
2 ISTART = 0
3 ICHARG = 11
4 LCHARG = .TRUE.
5 ENCUT = 500
6 ISMEAR = 0
7 SIGMA = 0.05
8 NSW = 0
9 IBRION = -1
10 POTIM = 0.1
11
12 LORBIT = 11
13 LSORBIT = .TRUE.
14
15 LPLANE = .TRUE.
16 NPAR = 4
17 NSIM = 4
```

Εικόνα 10. Αρχείο INCAR για τον υπολογισμό της δομής των ενεργειακών ζωνών.

Επίσης, στο αρχείο KPOINTS πρέπει να προσδιορίσουμε κατά μήκος ποιων σημείων υψηλής συμμετρίας της ζώνης Brillouin θα υπολογιστούν οι ενεργειακές ζώνες (εικόνα 11).

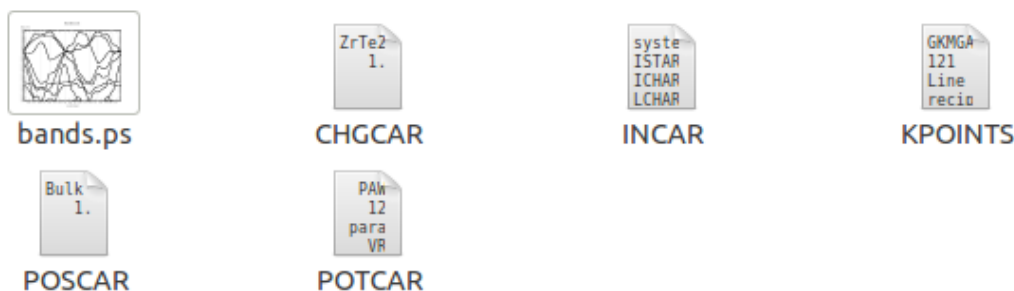
```

1 GKMGHLAG direction|
2 121
3 Line mode
4 reciprocal
5 0.000000 0.000000 0.0
6 -0.333333 0.666667 0.0 {Γ – K}
7
8 -0.333333 0.666667 0.0
9 0.000000 0.500000 0.0 {K – M}
10
11 0.000000 0.500000 0.0 {M – Γ}
12 0.000000 0.000000 0.0
13
14 0.000000 0.000000 0.0
15 0.000000 0.000000 0.5 {Γ – A}
16
17 0.000000 0.000000 0.5
18 -0.333333 0.666667 0.5 {A – H}
19
20 -0.333333 0.666667 0.5 {H – L}
21 0.000000 0.500000 0.5
22
23 0.000000 0.500000 0.5 {L – A}
24 0.000000 0.000000 0.5
25
26 0.000000 0.000000 0.5
27 0.000000 0.000000 0.0 {A – Γ}

```

Εικόνα 11. Συντεταγμένες των σημείων υψηλής συμμετρίας της εξαγωνικής ζώνης Brillouin του ZrTe₂

Αφού ο υπολογισμός ολοκληρωθεί, εμφανίζεται ένα αρχείο **band.ps** με το γράφημα της δομής των ενεργειακών ζωνών.



Εικόνα 12. Δημιουργία αρχείου bands.ps στο οποίο εμπεριέχεται το γράφημα της δομής των ενεργειακών ζωνών.

Επιπλέον, σε περίπτωση που θέλουμε να υπολογίσουμε την προβολή της ζώνης Brillouin ή την επιφάνεια Fermi, πέρνουμε το αρχείο CHGCAR του προϋγούμενου υπολογισμού και χρησιμοποιούμε το λογισμικό WannierTools. Ο κινητήριος μοχλός του WannierTools είναι ένα αρχείο με την ονομασία **wt.in** σαν αυτό της εικόνας 13. Μέσω της εντολής **SlabBand_calc = T** υπολογίζονται οι ενεργειακές ζώνες για συγκεκριμένο αριθμό μονοστρωμάτων, αριθμός ο οποίος καθορίζεται από την εντολή **NSlab = #** και στο σημείο KPATH_SLAB ορίζουμε κατά μήκος ποιων διαδρομών θα γίνει ο υπολογισμός. Η προβολή της ζώνης Brillouin και η επιφάνεια Fermi υπολογίζονται ενεργοποιώντας της εντολές **SlabSS_calc** και **SlabArc_calc** αντίστοιχα.

```

1 &TB_FILE
2 HrfFile = 'wannier90_hr.dat'
3 Package = 'VASP' ! obtained from VASP|
4 /
5
6 LATTICE
7 Angstrom
8 1.9753232 -3.4213601 0.0000000
9 1.9753232 3.4213601 0.0000000
10 0.0000000 0.0000000 6.7776047
11 end unit_cell_cart
12
13 ATOM_POSITIONS
14 3 ! number of atoms for projectors
15 Cartisen ! Direct or Cartisen coordinate
16 Zr 1.2345091 1.3616549 3.2205794
17 Te 3.2098323 0.2212015 1.4163886
18 Te 1.2345091 -0.9192519 5.0247701
19
20 PROJECTORS
21 5 3 3 ! number of projectors
22 Zr dxy dxz dyz dx2-y2 dz2 ! projectors
23 Te px py pz
24 Te px py pz
25
26 SURFACE ! See doc for details
27 1 0 0
28 0 1 0
29 0 0 1
30
31 !> bulk band structure calculation flag
32 &CONTROL
33 SlabBand_calc = T
34 SlabSS_calc = T
35 SlabArc_calc = T
36 BulkBand_calc = T
37 /
38
39 &SYSTEM
40 NSlab = 1
41 NumOccupied = 16 ! NumOccupied
42 SOC = 1 ! soc
43 E_FERMI = 6.9354 ! e-fermi 6.3588
44 /
45
46 &PARAMETERS
47 Eta_Arc = 0.001 ! infinite small value, like brodening
48 E_arc = 0.0 ! energy for calculate Fermi Arc
49 OmegaNum = 2001 ! omega number
50 OmegaMin = -3 ! energy interval
51 OmegaMax = 1.5 ! energy interval
52 INP = 0

53 Nk1 = 251 ! number k points odd number would be better
54 Nk2 = 451 ! number k points odd number would be better
55 Nk3 = 51
56 /
57
58 KPATH_BULK ! k point path
59 8 ! number of k line only for bulk band\
60 G 0.0 0.0 0.0 K -0.3333 0.6667 0.0
61 K -0.3333 0.6667 0.0 M 0.0 0.5 0.0
62 M 0.0 0.5 0.0 G 0.0 0.0 0.0
63 G 0.0 0.0 0.0 A 0.0 0.0 0.5
64 A 0.0 0.0 0.5 H -0.33333 0.66667 0.5
65 H -0.33333 0.66667 0.5 L 0.0 0.5 0.5
66 L 0.0 0.5 0.5 A 0.0 0.0 0.5
67 A 0.0 0.0 0.5 G 0.0 0.0 0.0
68
69 KPATH_SLAB
70 4 ! number of k line for 2D case
71 M 0.0 0.5 K -0.3333 0.6667
72 K -0.3333 0.6667 G 0.0000 0.0000
73 G 0.0000 0.0000 M 0.0000 0.5000
74 M 0.0000 0.5 G 0.0 0.0
75
76 KPLANE_SLAB
77 -1 -1 ! Original point for 2D k plane
78 2 0.0 ! The first vector to define 2D k plane
79 0.0 2 ! The second vector to define 2D k plane for arc plot:

```

Εικόνα 13. Αρχείο wt.in για υπολογισμούς με το λογισμικό WannierTools.

Παράρτημα II

Massless Dirac Fermions in ZrTe₂ Semimetal Grown on InAs(111)

Polychronis Tsipas[†], *Dimitra Tsoutsou*[†], *Sotirios Fragkos*[†], *Roberto Sant*^{||,⊥}, *Carlos Alvarez*^{||,§}, *Hanako Okuno*^{||,§}, *Gilles Renaud*^{||,§}, *Reynald Alcotte*[‡], *Thierry Baron*[‡], *Athanasios Dimoulas*^{†,*}

[†]National Center for Scientific Research “Demokritos”, 15310, Athens, Greece

^{||}University Grenoble Alpes, Grenoble, France

[⊥]Néel Institute, CNRS, Grenoble, France

[§]CEA/INAC-MEM, Grenoble, France

[‡]Univ. Grenoble Alpes, CNRS, CEA/Leti Minatec, LTM, F-38054 Grenoble Cedex, France

[5.17] P. Tsipas, D. Tsoutsou, S. Fragkos, R. Sant, C. Alvarez, H. Okuno, G. Renaud, R. Alcotte, T. Baron, and A. Dimoulas, *Massless Dirac Fermions in ZrTe₂ Semimetal Grown on InAs(111) by van der Waals Epitaxy*, ACS Nano, **Just Accepted Manuscript** (2018), DOI. 10.1021/acsnano.7b08350

Massless Dirac Fermions in ZrTe₂ Semimetal Grown on InAs(111) by van der Waals Epitaxy

Polychronis Tsipas,[†] Dimitra Tsoutsou,[†] Sotirios Fragkos,[†] Roberto Sant,^{‡,§} Carlos Alvarez,^{‡,⊥} Hanako Okuno,^{‡,⊥} Gilles Renaud,^{‡,⊥} Reynald Alcotte,^{||} Thierry Baron,^{||} and Athanasios Dimoulas^{*,†}

[†]National Center for Scientific Research “Demokritos”, 15310 Athens, Greece

[‡]University Grenoble Alpes, 38400 Grenoble, France

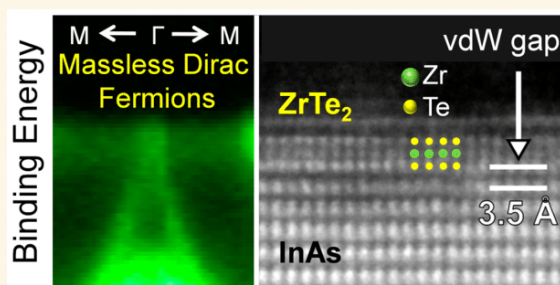
[§]Néel Institute, CNRS, 38042 Grenoble, France

[⊥]CEA/INAC-MEM, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

^{||}Universite Grenoble Alpes, CNRS, CEA/Leti Minatec, LTM, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

ABSTRACT: Single and few layers of the two-dimensional (2D) semimetal ZrTe₂ are grown by molecular beam epitaxy on InAs(111)/Si(111) substrates. Excellent rotational commensurability, van der Waals gap at the interface and moiré pattern are observed indicating good registry between the ZrTe₂ epilayer and the substrate through weak van der Waals forces. The electronic band structure imaged by angle resolved photoelectron spectroscopy shows that valence and conduction bands cross at the Fermi level exhibiting abrupt linear dispersions. The latter indicates massless Dirac Fermions which are maintained down to the 2D limit suggesting that single-layer ZrTe₂ could be considered as the electronic analogue of graphene.

KEYWORDS: ZrTe₂, semimetal, massless Dirac Fermions, molecular beam van der Waals epitaxy, moiré pattern, 2D materials



Semiconducting two-dimensional (2D) materials from group VI (Mo, W) transition-metal dichalcogenides (TMD) adopting the 2H prismatic crystal structure have been extensively studied so far showing enhanced functionality and good potential for use in versatile applications.^{1–3} As an exception, two members of this family adopt stable (WTe₂) and metastable (MoTe₂) metallic or semimetallic distorted 1T' crystal structure, exhibiting non-trivial topological properties⁴ with an immense scientific and technological interest.

Other semimetals of the group IV TMD family (HfTe₂, ZrTe₂) adopting a stable 1T octahedral structure are studied considerably less. The electronic bandstructure of these materials has interesting characteristics showing unavoids crossings of valence and conduction bands along high-symmetry lines (e.g., Γ A), near the Fermi level which may imply topological 3D Dirac semimetal behavior similar to already proven Na₃Bi,^{5,6} Cd₃As₂,^{7,8} and a-Sn⁹ Dirac semimetals. Na₃Bi and Cd₃As₂ with a 3D crystal structure are mainly available in bulk form, while their heteroepitaxial growth is typically hampered by defects (e.g., misfit dislocations, stacking faults) and 3D island formation resulting in poor quality discontinuous films. On the other hand, potential Dirac semimetal candidates from the layered 2D TMD family show the prospect for good van der Waals (vdW) epitaxial growth on

suitable crystalline substrates with good film uniformity and continuity, allowing the fabrication of useful devices. Following our previous experimental evidence for 3D Dirac semimetal behavior in epitaxial few-layer HfTe₂,¹⁰ the aim here is to extend the study to ZrTe₂ material and attempt the scaling down to a single layer to investigate its properties at the 2D limit.

Zirconium telluride compounds are interesting because they appear in several compositions and crystal structures such as the layered ZrTe₃ and ZrTe₅ with exotic physical properties. ZrTe₅, known for decades as a layered material with large thermoelectric power¹¹ and giant resistivity anomaly,^{12,13} has been recently predicted to possess interesting topological properties, which triggered an intense investigation of the electronic and structural properties. However, there is a debate among different scientific teams about the exact topological properties of ZrTe₅, classifying it from strong/weak topological insulator^{14–17} to 3D Dirac semimetal.^{18–20} Interestingly, the synthesis of hexagonal ZrTe₂ either in bulk or epitaxial thin films has not been reported so far raising the question about the existence of this material in stable thin-film form, its crystal

Received: November 24, 2017

Accepted: January 9, 2018

Published: January 9, 2018



70 structure (1T, 2H, or 1T'), and the physical properties it
71 possesses.

72 The epitaxial growth of (preferably) single crystalline 2D
73 TMDs on suitable cm-scale substrates is key enabler of
74 manufacturable devices based on 2D materials for real world
75 applications, but this type of growth is very challenging.²¹ Since
76 the early work of Koma,^{22,23} several attempts have been made
77 to demonstrate vdW epitaxy of 2D materials on different
78 substrates. Using gas source (H_2S) vapor-phase epitaxy of MoS_2
79 on Au(111),²⁴ moiré pattern was clearly visible, while, using
80 CVD of MoS_2 on epitaxial graphene/ SiC ,²⁵ rotationally
81 commensurate growth was obtained; both observations are
82 compatible with weak vdW interaction between epilayer and
83 substrate. Also a number of recent works report results
84 obtained by molecular beam epitaxy (MBE) focusing on the
85 epitaxial quality and microstructure.^{10,26–34} Using MBE, vdW
86 heterostructures between 2D materials^{35–37} have also been
87 grown with sharp and well-defined interfaces. In all of the
88 aforementioned works, several substrates were used such as
89 HOPG,^{26–29,34} CaF_2 ,²⁸ TMD (e.g., MoS_2) templates,^{29,31,32,34}
90 epitaxial graphene/ SiC ,²⁸ and AlN/Si ^{30–32} while, with few
91 exceptions focusing on tellurides,^{10,34} most of the works
92 concern selenide TMDs.

93 Although a vdW gap has been observed for MoSe_2 on
94 GaAs ³³ and a tendency for in-plane orientational alignment has
95 been observed in most cases, detailed information about the
96 microstructure and epitaxial and crystalline quality is still
97 missing. A clear and convincing evidence that there is a good
98 registry between 2D TMD epilayers and the substrate indicative
99 of vdW epitaxy as initially conceptualized by Koma²³ is lacking.

100 Here we investigate the molecular beam epitaxial growth of
101 few-layer and single-layer ZrTe_2 on technologically important
102 InAs(111)/Si(111) substrates. Using electron diffraction,
103 scanning tunneling microscopy (STM), scanning transmission
104 electron microscopy (STEM), and synchrotron X-ray diffrac-
105 tion (XRD), we show compelling evidence for vdW epitaxy
106 with excellent rotational alignment, minimum ZrTe_2 in-plane
107 mosaic spread, effectively limited by the mosaic spread of the
108 substrate, vdW gap at the interface and moiré fringes, all
109 indicative of weak vdW interaction and good registry between
110 the ZrTe_2 epilayer and the substrate. The electronic band
111 structure imaged by angle resolved photo-electron spectroscopy
112 (ARPES) complemented by first-principles density functional
113 theory (DFT) calculations shows that valence and conduction
114 bands cross at the Fermi level exhibiting abrupt linear
115 dispersions at the zone center. The latter indicates massless
116 Dirac fermions similar to what would be expected for a
117 topological Dirac semimetal. The perfect control of the epitaxy
118 allowed the scaling of the ZrTe_2 thickness down to a single
119 layer. ARPES indicates a 2D Dirac cone at the zone center
120 suggesting that single-layer ZrTe_2 could be an electronic
121 analogue to graphene.

122 RESULTS AND DISCUSSION

123 **Growth Methodology and *in Situ* Monitoring by**
124 **Reflection High-Energy Electron Diffraction.** Thin ZrTe_2
125 semimetallic films are prepared in a one-step growth process in
126 an ultrahigh-vacuum (UHV) chamber at 400 °C. High-purity
127 Zr (99.95%) and Te (99.999%) are evaporated by e-beam and
128 effusion cell, respectively, with Te/Zr overpressure of $\sim 100:1$.
129 Prior to growth, Si(111)/InAs(111) substrates are chemically
130 cleaned³⁸ in a solution of HCl (5 N) in isopropyl alcohol and
131 subsequent dipping in isopropyl alcohol, followed by an

annealing step at 400 °C in UHV. Where appropriate, mild
 Ar^+ sputtering was used ($E \sim 1.5$ keV, $p \sim 2 \times 10^{-5}$ mbar, $t \sim$
30 s) to clean the surface.

The substrate and epilayer surface ordering and reconstruc-
tion are controlled by *in situ* RHEED. After the cleaning
process, a 2×2 reconstruction of the InAs(111) surface is
observed (Figure 1A,B), as expected for a clean (oxygen-free)

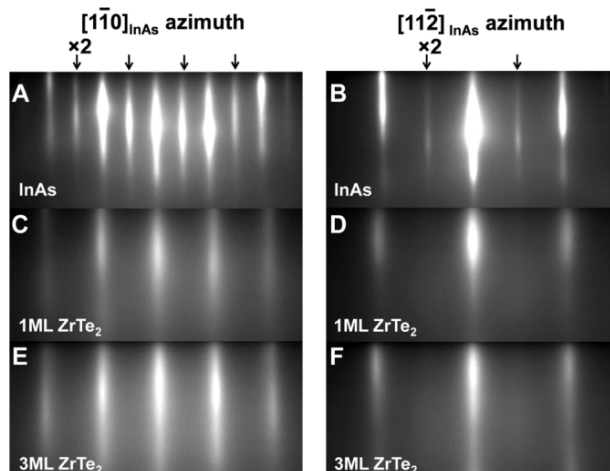


Figure 1. RHEED patterns of (A, B) InAs(111) substrate, (C, D) 1 ML ZrTe_2 , and (E, F) 3 ML ZrTe_2 films along the $\text{InAs}[110]$ and $[112]$ azimuths.

In-terminated InAs(111) .³⁹ The streaky patterns of 1
monolayer (ML) and 3MLs ZrTe_2 films along the $[110]$ and
 $[112]$ InAs azimuths (Figure 1C–F) indicate smooth, well-
ordered surfaces with no rotational domains. Despite the
appreciable lattice mismatch (-6.6%) between the epilayer and
the substrate, ZrTe_2 films are rotationally aligned in-plane with
the InAs(111) substrate, which is characteristic of vdW epitaxial
growth.

Structural Characterization with High-Resolution
STEM. The microstructure of 1 ML ZrTe_2 film was examined
by STEM in cross-section along the $[112]$ zone axis of
 InAs(111) (Figure 2). The ZrTe_2 epilayer exhibits a clear vdW
gap of ~ 3.5 Å, characteristic of vdW epitaxy^{22,33} with clean,
unreacted crystalline interfaces, in contrast to previous
observations of MoSe_2 and HfTe_2 on AlN(0001) templates,^{10,30}
where evidence of a reaction was obtained. The ZrTe_2 is flat

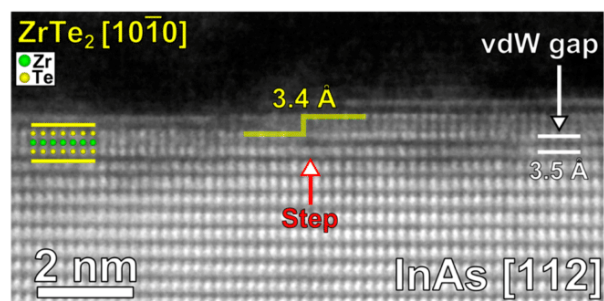


Figure 2. Cross-sectional STEM picture of 1 ML $\text{ZrTe}_2/\text{InAs(111)}$ along the InAs(111) $[112]$ zone axis. The vertical red arrow indicates a monatomic surface step in the InAs which is transferred to the ZrTe_2 overlayer.

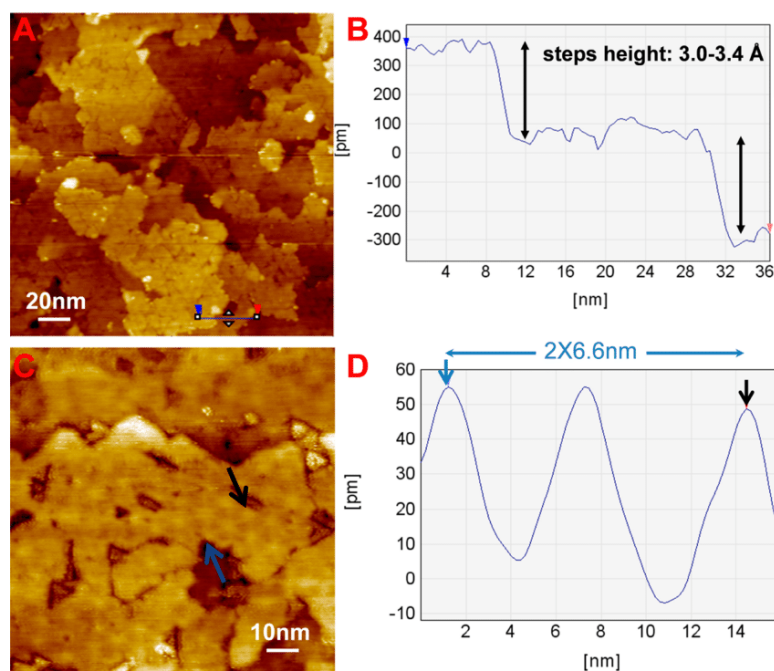


Figure 3. (A) 200 nm \times 200 nm STM image ($V = 200$ mV, $I = 400$ pA) of 1 ML ZrTe₂ on InAs(111). (B) The linescan along the blue line in (A) showing the atomic steps originating from surface steps in the InAs(111) substrate. (C) 100 nm \times 100 nm STM image of 1 ML ZrTe₂ resolving the hexagonal moiré pattern. (D) The linescan between the arrows from (C) showing a moiré periodicity of ~ 6.6 nm.

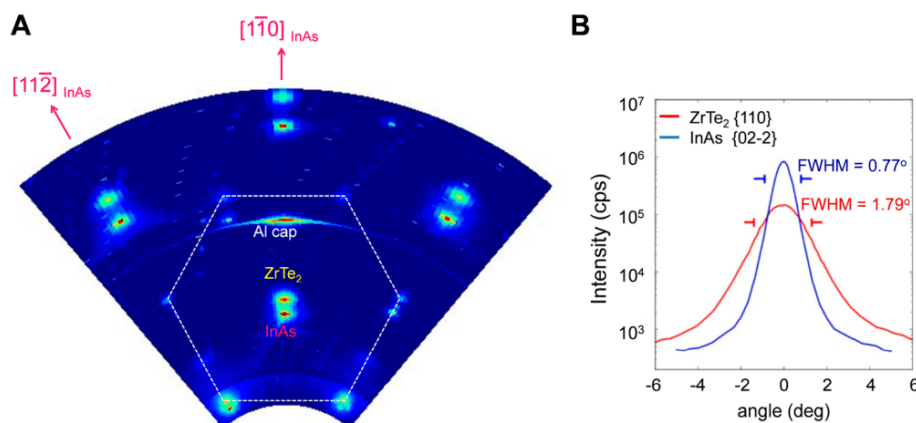


Figure 4. (A) XRD reciprocal space map for 1 ML ZrTe₂ on InAs(111) showing that ZrTe₂ and InAs diffraction peaks are perfectly aligned along the high-symmetry InAs crystallographic directions $[11\bar{2}]_{\text{InAs}}$ and $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{InAs}}$ (in bulk notation). The dotted line connects ZrTe₂ diffraction peaks marking the hexagonal symmetry of 1T ZrTe₂ film. (B) Rocking scans showing an in-plane mosaic spread of 1.79° fwhm, as compared to 0.77° for the heteroepitaxial InAs(111) substrate. The intensity is logarithmic in both graphs.

155 over few 10 nm areas, because the continuity is interrupted by
 156 substrate monatomic step edges resulting in height differences
 157 of ~ 3.4 Å, which is compatible with the InAs step height of 3.4
 158 Å (Figure 2).

159 **Surface Morphology and Microstructure Probed by *in***
 160 ***Situ* UHV-STM.** The surface morphology of 1 ML ZrTe₂ film
 161 on InAs(111) is examined by *in situ* room-temperature UHV-
 162 STM. The scanning conditions are $V = 200$ mV and $I = 400$ pA.
 163 Figure 3A shows a 200 \times 200 nm² area scan of the sample. It
 164 can be inferred that ZrTe₂ is grown in the form of 2D islands
 165 with a grain size of 40–60 nm on average. The formation of
 166 multiple-layer ZrTe₂ material as a possible explanation of the
 167 observed nanostructure could be safely excluded since the step
 168 height should have been of the order of 6.7 Å in that case. On

169 the contrary, the observed height difference ranges between 3
 170 and 3.4 Å (Figure 3B), which is consistent with the substrate
 171 step height as observed in STEM cross-section of Figure 2. This
 172 indicates that ZrTe₂ 2D grain nanostructure is determined by
 173 the InAs substrate landscape consisting of monatomic steps. 2D
 174 growth mode of ZrTe₂ is also evident from the 100 nm \times 100
 175 nm STM image in Figure 3C,D. The most striking feature in
 176 this figure is the hexagonal moiré pattern which, in general,
 177 forms due to lattice mismatch and/or relative rotation between
 178 weakly interacting epilayer and substrate and is characteristic of
 179 vdW-bonded systems.^{22,23} The moiré periodicity (Figure 3D) is
 180 measured to be ~ 6.6 nm, which is consistent with a periodicity
 181 of 6 nm expected on the basis of measured lattice constants
 182 (see XRD data below) $\alpha(1 \text{ ML ZrTe}_2) = 4.003$ Å and $\alpha(\text{InAs})$

C

DOI: 10.1021/acsnano.7b08350
ACS Nano XXXX, XXX, XXX–XXX

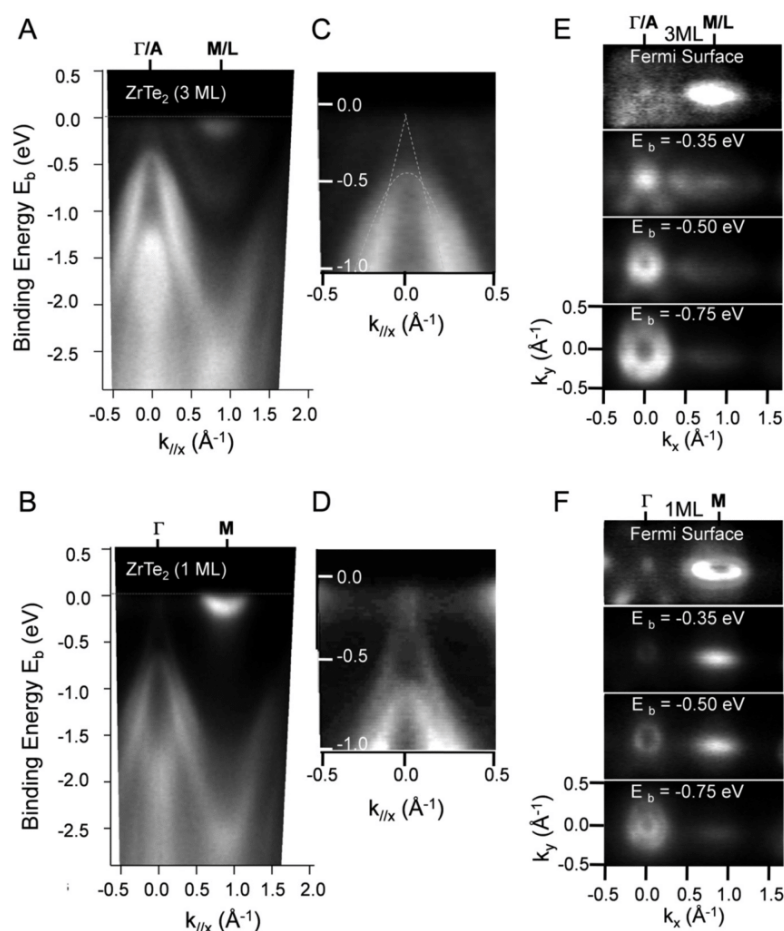


Figure 5. ARPES spectra of (A) 3 ML and (B) 1 ML ZrTe₂ along high-symmetry crystallographic directions of the first Brillouin zone using the HeI resonance line. (C, D) Magnified portions of the energy dispersions with enhanced contrast. In (C), dotted lines have been drawn on top, serving as guides to the eye. (E, F) ARPES k_x - k_y constant energy contours maps for the Fermi surface and for different binding energies E_b for 3 and 1 ML ZrTe₂.

183 = 4.284 Å, indicating a coincidence lattice without rotation such
184 that $\sim 14 \times \alpha(\text{InAs}) = 15 \times \alpha(\text{ZrTe}_2)$.

185 Reciprocal Space Mapping Using Synchrotron XRD.

186 The moiré pattern (Figure 3C,D) indicates perfect registry of
187 the ZrTe₂ with the InAs lattices which is further confirmed
188 (Figure 4A) by the reciprocal space map (RSM) obtained by
189 synchrotron surface X-ray diffraction (SXRD) (see Methods for
190 details). It is seen in Figure 4A that the ZrTe₂ and InAs in-plane
191 diffraction peaks are aligned along the high-symmetry crystallo-
192 graphic orientations indicating a high-quality ZrTe₂ crystal with
193 an ideal epitaxial relationship with the substrate. There are no
194 signs of 30° or 90° rotation domains or polycrystallinity. The
195 rocking scans (Figure 4B) reveal an in-plane mosaic spread of
196 1.79° fwhm, comparable to the 0.77° spread of the InAs
197 substrate and much lower than the 11° and 7° observed in
198 HfTe₂ on AlN¹⁰ and MoSe₂ on AlN,³⁰ respectively, indicating a
199 significantly improved epitaxy when InAs is used as a substrate
200 instead of AlN. The in-plane lattice constants of hexagonal 1
201 and 3 ML ZrTe₂ are accurately measured to be $a = 4.003$
202 (± 0.005) Å, and 3.984 (± 0.002) Å, respectively, which are both
203 larger than the experimentally obtained lattice constant of 3.95
204 Å in bulk ZrTe₂.⁴⁰ This indicates a considerable amount of
205 strain when the thin-films are compared to bulk. Note however
206 that the measured lattice constant of 1 ML ZrTe₂ is very close

to the values of 3.980 and 3.988 Å theoretically calculated for 1
207 ML ZrTe₂ by DFT elsewhere⁴¹ and in this work (see 208
209 Methods), respectively. In summary, despite the lack of reliable 210
211 experimental data for free-standing thin films, the comparison 212
213 between the experimental data in the present work and the 214
215 theoretical predictions indicates that the 1 ML ZrTe₂ films on 216
217 InAs tend to be relaxed with only 0.5% strain or less, as it would 218
219 be expected for vdW epitaxy.

Electronic Band Structure Imaging by ARPES. The 3
215 and 1 ML ZrTe₂ electronic valence band structures are imaged 216
217 along the Γ M direction of the Brillouin zone using HeI (21.22
218 eV) excitation energy (Figure 5) and compared with first-
219 principles band structure calculations based on DFT and
220 Wannier functions. The valence band exhibits a Dirac-like cone,
221 for both thicknesses (Figure 5A–D), with its apex touching the
222 Fermi level. In the case of 3 ML, the cone-like band overlaps
223 with a parabolic band near the Fermi level (see dotted lines in
224 Figure 5C) similar to the case of 4 ML HfTe₂ on AlN
225 previously observed.¹⁰ For the 1 ML ZrTe₂, the parabolic band
226 is lowered so that the Dirac cone-like feature formed by steep
227 linearly dispersing valence bands is clearly visible (see Figure
228 5D), crossing with conduction bands near the Fermi level.
229 Using $E = \hbar v_F k$, the Fermi velocity v_F can be estimated to be
230 $\sim 0.6 \times 10^6$ m/s ($\sim 60\%$ of v_F of graphene), a value similar to 230

D

DOI: 10.1021/acsnano.7b08350
ACS Nano XXXX, XXX, XXX–XXX

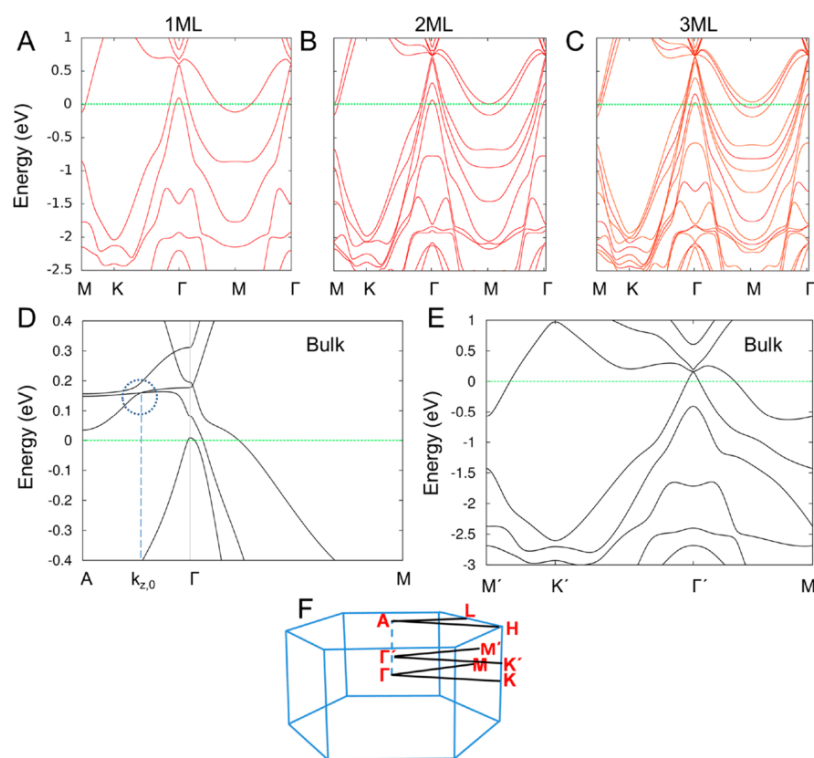


Figure 6. (A–C) Calculated electronic band structure for 1, 2, and 3 ML ZrTe₂. (D) Calculated bulk band structure of ZrTe₂ along AΓM direction of Brillouin zone. An unavoided crossing of doubly degenerate bands at $\sim 45\%$ of the Γ A distance ($k_{z,0} \sim 0.21 \text{ \AA}^{-1}$) is evident. (E) Calculated bulk band structure of ZrTe₂ along the M'K'Γ'M' line of the k -space belonging to the hexagonal plane which is defined by defined by $k_{z,0} = 0.21 \text{ \AA}^{-1}$ and is parallel to the MKΓM plane. (F) The hexagonal Brillouin zone of 1T-ZrTe₂. Γ' is located at $\sim 45\%$ of Γ A distance.

231 that obtained in the case of HfTe₂.¹⁰ The agreement between
232 experimental data and theoretical DFT calculations (Figure
233 6A–C) is quite good.

234 Figure 5E,F shows the k_x – k_y constant energy contour plots
235 where portions of the Fermi surface and the k -space at different
236 binding energies below the Fermi level are imaged. The Fermi
237 surface is dominated by a bright narrow band around the M
238 point of the hexagonal surface Brillouin zone, while a faint
239 point-like feature at the zone center (Γ -point) is also visible
240 corresponding to the apex of the Dirac-like cone.

241 First-Principles Band Structure Calculations by DFT.

242 The agreement between experimental data and theoretical DFT
243 calculations (Figure 6A–C) is quite good. DFT reproduces the
244 steep linear variation of valence bands at the Γ -point and most
245 of the features around M point. A notable difference is the
246 position of the Fermi level. While the Fermi level is predicted
247 to be ~ 0.5 eV below the crossing point (Figure 6A–C), the
248 experiment shows that the crossing occurs at the Fermi level
249 (Figure 5A,B), indicating an n-type doping of ZrTe₂ probably
250 originating from the InAs substrate. The calculated bulk band
251 structure in Figure 6D,E reveals an unavoided band crossing of
252 doubly degenerate valence and conduction bands at $k_{z,0} = 0.21$
253 \AA^{-1} along the high-symmetry line Γ A, with linear dispersion in
254 all three dimensions in k -space similar to the behavior observed
255 in Na₃Bi and Cd₃As₂ 3D Dirac semimetals.^{5,7} This indicates,
256 with the support of the experimental data in Figure 5, that
257 ZrTe₂ could be a candidate epitaxial Dirac semimetal with good
258 prospect to be used for the fabrication of thin-film electronic
259 devices exploiting the possible nontrivial topological properties.

Critical Discussion of the Results. MBE is used to grow
260 ZrTe₂ on cm-scale InAs(111) on Si(111) substrates. A number
261 of structural characterization methods indicate that ZrTe₂
262 grows in the 1T octahedral structure as expected. Both moiré
263 pattern in STM (Figure 3) and synchrotron XRD (Figure 4)
264 indicate that there is a weak vdW interaction resulting in a
265 perfect registry between the ZrTe₂ and InAs lattices and a well-
266 oriented epitaxial 1 ML ZrTe₂ with no signs of rotated domains
267 or polycrystallinity. The in-plane lattice constant of the
268 hexagonal 1 ML ZrTe₂ lattice is measured by XRD to be
269 $4.003 (\pm 0.005) \text{ \AA}$, implying a -6.6% lattice mismatch with the
270 InAs substrate and an appreciable tensile strain of about
271 $+1.25\%$ if compared with the measured⁴⁰ bulk value of 3.95 \AA .
272 However, our theoretical calculations indicate that 1 ML ZrTe₂
273 has a lattice constant of 3.988 \AA , very close to the
274 experimentally determined value in this work (4.003
275 $(\pm 0.005) \text{ \AA}$) suggesting that, despite the lack of reliable
276 experimental data for the lattice constant of free-standing 1 ML
277 ZrTe₂, our epitaxial single-layer ZrTe₂ could be in a state of
278 small strain ($<0.5\%$), in line with our expectations for vdW
279 epitaxial growth.
280

The in-plane mosaic spread is 1.79° fwhm and comparable to
281 the InAs one of 0.77° . This is an indication that the mosaic
282 spread of ZrTe₂ is mainly determined by that of InAs which is
283 already high given that InAs is heteroepitaxially grown on
284 Si(111). This observation creates the prospect that using high-
285 quality single crystal InAs substrates will improve the crystal
286 quality of the ZrTe₂ overlayer resulting in reduced in-plane
287 mosaic spread.
288

289 Cross-sectional STEM (Figure 2) shows a clear vdW gap of
290 3.5 Å at the interface between ZrTe₂ and InAs substrate, as
291 expected for the vdW epitaxy initially conceptualized by
292 Koma.^{2,3} Moreover, STEM and STM investigations indicate a
293 good coverage over the entire substrate by 1 ML ZrTe₂, which
294 grows uniformly over few tens of nm. However, the layer is
295 interrupted at the InAs substrate monatomic step edges,
296 yielding domains of ~50 nm on average, clearly imaged by
297 STM. The substrate monatomic steps may arise from the
298 surface preparation methodology prior to growth, which
299 typically involves a potentially surface damaging *in situ* mild
300 Ar⁺ sputtering to obtain the InAs 2 × 2 reconstruction in
301 RHEED. This shows the necessity for good quality substrates
302 and surface preparation methodology to achieve large-area
303 growth of continuous epitaxial films with optimum micro-
304 structure.

305 Similar to the case of few-layer HfTe₂ published before,¹⁰
306 here in this work 3 ML ZrTe₂ shows linearly dispersing valence
307 band, which crosses at the Fermi level with conduction bands
308 forming a Dirac-like cone indicative of massless Dirac Fermion
309 dynamics. In addition, DFT calculations show that there is an
310 unavoided crossing of doubly degenerate conduction and
311 valence bands along the high-symmetry line ΓA at $k_{x,0} = 0.21$
312 \AA^{-1} , suggesting that valence and conduction bands cross at this
313 point showing a linear dispersion in all three directions in k -
314 space. Such a behavior could be considered as a signature of a
315 3D Dirac semimetal behavior previously reported in Na₃Bi⁵ and
316 Cd₃As₂⁷ materials. Although our work shows linear band
317 dispersion in the k_x - k_y plane parallel to that defined by Γ -M-K
318 points of the Brillouin zone, additional measurements are
319 needed to verify linear energy dispersion along ΓA as a function
320 of k_z , by varying the photon excitation energy (available at
321 synchrotron light sources) to strengthen the proposition that
322 few-layer ZrTe₂ could be 3D Dirac semimetal candidate. On
323 the other hand, interesting observations are made by scaling the
324 ZrTe₂ to the 2D limit. Indeed, the excellent, unreacted ZrTe₂/
325 InAs interface obtained here as a result of weak vdW interaction
326 allows the scaling of ZrTe₂ Dirac semimetal candidate down to
327 1 ML ZrTe₂ material. In the 2D limit, the Dirac cone, which is
328 now purely 2D in k -space, is still clearly present showing a
329 crossing of the valence and conduction bands very close to the
330 Fermi level. Despite the limited ARPES resolution, it could be
331 inferred that the dispersion is linear in a large energy range
332 indicating massless 2D Dirac Fermions with v_F equal to about
333 60% of the Fermi velocity of graphene, suggesting that 1 ML of
334 ZrTe₂ could be considered as an electronic analogue of
335 graphene.

336 CONCLUSION

337 In this study, 1T-ZrTe₂ thin semimetallic films are grown on
338 InAs(111) substrates by MBE. The ZrTe₂ epilayers are grown
339 in a 2D mode with a small in-plane mosaic spread and a perfect
340 epitaxial relationship with the substrate (no rotational domains
341 are observed). The material exhibits a clear vdW gap of ~3.5 Å
342 and hexagonal moiré pattern with the substrate, characteristics
343 of weakly interacting vdW systems. Combined ARPES
344 measurements and *ab initio* calculations indicate that ZrTe₂
345 films are semimetallic with the bands crossing at a point on the
346 ΓA line near the Fermi level, exhibiting a linear dispersion along
347 all directions in k -space, thus indicating massless 3D Dirac
348 fermions characteristic of topological Dirac semimetal behavior
349 previously observed in Na₃Bi and Cd₃As₂ materials. The linear
350 dispersion persists down to the 2D limit yielding a Dirac-like

cone in two dimensions at the zone center, suggesting that 1
ML ZrTe₂ could be considered as the electronic analogue of
graphene.

METHODS

ZrTe₂ films are grown under Te-rich conditions in an UHV MBE
(DCA) vertical chamber. The base pressure of the system is $\sim 5 \times$
 10^{-10} Torr. Zr (99.95%) and Te (99.999%) are evaporated from e-gun
and Knudsen cell, respectively. After growth, the samples are
transferred under vacuum to the large sample STM (OMICRON)
chamber with a base pressure on $\sim 3 \times 10^{-9}$ mbar for *in situ*
characterization. STM images are acquired at room temperature using
a Pt/Ir tip.

ARPES spectra are acquired at room temperature with a 100 mm
hemispherical electron analyzer equipped with a 2D CCD detector
(SPECS) without breaking the vacuum. The He I (21.22 eV) resonant
line is used to excite photoelectrons. The energy resolution of the
system is better than 40 meV.

STEM measurements have been carried out using a Cs-corrected
FEI Themis at 200 keV. HAADF-STEM images were acquired using a
convergence semiangle of 18 mrad and collecting scattering >65 mrad.
STEM specimens were prepared by the FIB lift-out technique using a
FEI dual-beam Strata 400S at 30 kV.

Diffraction measurements were performed at the European
Synchrotron Radiation Facility (ESRF) by means of the UHV-MBE-
CVD diffractometer installed at the BM32 CRG/IF beamline and
optimized for grazing incidence SXRD. The experimental setup energy
and incident angle were set at 11 keV (1.13) and 0.2°, the latter set
slightly below the critical angle value for total reflection in order to
enhance the 2D film signal while minimizing the background.

DFT calculations were carried out using the Vienna *ab Initio*
Simulation Package (VASP)^{42,43} and the generalized-gradient
approximation (GGA) with Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)⁴⁴
parametrization as exchange–correlation functional. The atomic
positions and lattice constants of 1T-ZrTe₂ structures were fully
optimized by conjugate gradient, until the Hellmann–Feynman forces
were smaller than 1×10^{-3} eV/Å. The vdW corrections were included
by applying DFT-D3 Grimme’s method,⁴⁵ and a vacuum of 15 Å was
used, in order to avoid interaction between the periodically repeated
slabs. The plane wave kinetic energy cutoff was set at 500 eV on the
 $13 \times 13 \times 1$ Monkhorst–Pack⁴⁶ k -point mesh. The maximally localized
Wannier functions are fitted based on Te’s p and Zr’s d orbitals using
the Wannier90 code,⁴⁷ and the band structures were obtained by the
WannierTools software.⁴⁸ Calculations of the band structures were
done including spin–orbit coupling (SOC).

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: a.dimoulas@inn.demokritos.gr.

ORCID

Carlos Alvarez: 0000-0003-3576-7618

Athanasios Dimoulas: 0000-0003-3199-1356

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is financially supported by the LANEF Chair of
Excellence program of Universite Grenoble Alpes and CEA
(A.D.), the Greek State Scholarships Foundation (IKY)
Program for the strengthening of postdoctoral research
(P.T.), the French state funds ANR-10-LABX-51-01 (Labex
LANEF du Programme d’Investissements d’Avenir) and
Equipex ANR-11-EQPX-0010 (G.R.) and the LabEx Minos
ANR-10-LABX-55-01, and the French “Recherches Technolog-
iques de Base” and RENATECH programs (T.B.)

413 REFERENCES

- (1) Manzeli, S.; Ovchinnikov, D.; Pasquier, D.; Yazyev, O. V.; Kis, A. 2D Transition Metal Dichalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17033.
- (2) Choi, W.; Choudhary, N.; Han, G. H.; Park, J.; Akinwande, D.; Lee, Y. H. Recent Development of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Their Applications. *Mater. Today* **2017**, *20*, 116–130.
- (3) Lin, Z.; McCreary, A.; Briggs, N.; Subramanian, S.; Zhang, K.; Sun, Y.; Li, X.; Borys, N. J.; Yuan, H.; Fullerton-Shirey, S. K.; Chernikov, A.; Zhao, H.; McDonnell, S.; Lindenberg, A. M.; Xiao, K.; LeRoy, B. J.; Drndić, M.; Hwang, J. C. M.; Park, J.; Chhowalla, M.; et al. 2D Materials Advances: From Large Scale Synthesis and Controlled Heterostructures to Improved Characterization Techniques, Defects and Applications. *2D Mater.* **2016**, *3*, 042001.
- (4) Yang, H.; Kim, S. W.; Chhowalla, M.; Lee, Y. H. Structural and Quantum-State Phase Transition in Van Der Waals Layered Materials. *Nat. Phys.* **2017**, *13*, 931–937.
- (5) Liu, Z. K.; Zhou, B.; Zhang, Y.; Wang, Z. J.; Weng, H. M.; Prabhakaran, D.; Mo, S.-K.; Shen, Z. X.; Fang, Z.; Dai, X.; Hussain, Z.; Chen, Y. L. Discovery of a Three-Dimensional Topological Dirac Semimetal, Na_3Bi . *Science* **2014**, *343*, 864–867.
- (6) Hellerstedt, J.; Edmonds, M. T.; Ramakrishnan, N.; Liu, C.; Weber, B.; Tadich, A.; O'Donnell, K. M.; Adam, S.; Fuhrer, M. S. Electronic Properties of High-Quality Epitaxial Topological Dirac Semimetal Thin Films. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 3210–3214.
- (7) Liu, Z. K.; Jiang, J.; Zhou, B.; Wang, Z. J.; Zhang, Y.; Weng, H. M.; Prabhakaran, D.; Mo, S.-K.; Peng, H.; Dudin, P.; Kim, T.; Hoesch, M.; Fang, Z.; Dai, X.; Shen, Z. X.; Feng, D. L.; Hussain, Z.; Chen, Y. L. A Stable Three-Dimensional Topological Dirac Semimetal Cd_3As_2 . *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 677–681.
- (8) Li, C.-Z.; Li, J.-G.; Wang, L.-X.; Zhang, L.; Zhang, J.-M.; Yu, D.; Liao, Z. M. Two-Carrier Transport Induced Hall Anomaly and Large Tunable Magnetoresistance in Dirac Semimetal Cd_3As_2 Nanoplates. *ACS Nano* **2016**, *10*, 6020–6028.
- (9) Xu, C. Z.; Chan, Y.-H.; Chen, Y.; Chen, P.; Wang, X.; Dejoie, C.; Wong, M. H.; Hlevyack, J. A.; Ryu, H.; Kee, H. Y.; Tamura, N.; Chou, M. Y.; Hussain, Z.; Mo, S. K.; Chiang, T. C. Elemental Topological Dirac Semimetal: $\alpha\text{-Sn}$ on $\text{InSb}(111)$. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *118*, 146402.
- (10) Giamini, S. A.; Marquez-Velasco, J.; Tsipas, P.; Tsoutsou, D.; Renaud, G.; Dimoulas, A. Molecular Beam Epitaxy of Thin HfTe_2 Semimetal Films. *2D Mater.* **2017**, *4*, 015001.
- (11) Jones, T. E.; Fuller, W. W.; Wieting, T. J.; Levy, F. Thermoelectric Power of HfTe_3 and ZrTe_3 . *Solid State Commun.* **1982**, *42*, 793–798.
- (12) Okada, S.; Sambongi, T.; Ido, M. Giant Resistivity Anomaly in ZrTe_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.* **1980**, *49*, 839–840.
- (13) Skelton, E. F.; Wieting, T. J.; Wolf, S. A.; Fuller, W. W.; Gubser, D. U.; Francavilla, T. L. Giant Resistivity and X-Ray Diffraction Anomalies in Low-Dimensional ZrTe_3 and HfTe_3 . *Solid State Commun.* **1982**, *42*, 1–3.
- (14) Zhang, Y.; Wang, C.; Yu, L.; Liu, G.; Liang, A.; Huang, J.; Nie, S.; Sun, X.; Zhang, Y.; Shen, B.; Liu, J.; Weng, H.; Zhao, L.; Chen, G.; Jia, X.; Hu, C.; Ding, Y.; Zhao, W.; Gao, Q.; Li, C.; et al. Electronic Evidence of Temperature-Induced Lifshitz Transition and Topological Nature in ZrTe_3 . *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15512.
- (15) Xiong, H.; Sobota, J. A.; Yang, S.-L.; Soifer, H.; Gauthier, A.; Lu, M.-H.; Lu, Y.-Y.; Yao, S.-H.; Lu, D.; Hashimoto, M.; Kirchner, P. S.; Chen, Y.-F.; Shen, Z.-X. Three-Dimensional Nature of the Band Structure of ZrTe_3 Measured by High-Momentum-Resolution Photoemission Spectroscopy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2017**, *95*, 195119.
- (16) Manzoni, G.; Gragnaniello, L.; Autès, G.; Kuhn, T.; Sterzi, A.; Cilento, F.; Zacchigna, M.; Enenkel, V.; Vobornik, I.; Barba, L.; Bisti, F.; Bugnon, Ph.; Magrez, A.; Strocov, V. N.; Berger, H.; Yazyev, O. V.; Fonin, M.; Parmigiani, F.; Crepaldi, A. Evidence for a Strong Topological Insulator Phase in ZrTe_3 . *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *117*, 480 237601.
- (17) Wu, R.; Ma, J.-Z.; Nie, S.-M.; Zhao, L.-X.; Huang, X.; Yin, J.-X.; Fu, B.-B.; Richard, P.; Chen, G.-F.; Fang, Z.; Dai, X.; Weng, H.-M.; Qian, T.; Ding, H.; Pan, S. H. Evidence for Topological Edge States in a Large Energy Gap Near the Step Edges on the Surface of ZrTe_3 . *Phys. Rev. X* **2016**, *6*, 021017.
- (18) Li, Q.; Kharzeev, D. E.; Zhang, C.; Huang, Y.; Pletikosić, I.; Fedorov, A. V.; Zhong, R. D.; SchnSchneeloch, J. A.; Gu, G. D.; Valla, T. Chiral Magnetic Effect in ZrTe_3 . *Nat. Phys.* **2016**, *12*, 550–555.
- (19) Zheng, G.; Lu, J.; Zhu, X.; Ning, W.; Han, Y.; Zhang, H.; Zhang, J.; Xi, C.; Yang, J.; Du, H.; Yang, K.; Zhang, Y.; Tian, M. Transport Evidence for the Three-Dimensional Dirac Semimetal Phase in ZrTe_3 . *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2016**, *93*, 115414.
- (20) Chen, R. Y.; Chen, Z. G.; Song, X. - Y.; Schneeloch, J. A.; Gu, G. D.; Wang, F.; Wang, N. L. Magnetoinfrared Spectroscopy of Landau Levels and Zeeman Splitting of Three-Dimensional Massless Dirac Fermions in ZrTe_3 . *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 176404.
- (21) Li, J.; Östling, M. Scalable Fabrication of 2D Semiconducting Crystals for Future Electronics. *Electronics* **2015**, *4*, 1033–1061.
- (22) Koma, A. Van Der Waals Epitaxy for Highly Lattice-Mismatched Systems. *J. Cryst. Growth* **1999**, *201-202*, 236–241.
- (23) Koma, A. Van Der Waals Epitaxy - a New Epitaxial Growth Method for a Highly Lattice-Mismatched System. *Thin Solid Films* **1992**, *216*, 72–76.
- (24) Gronborg, S. S.; Ulstrup, S.; Bianchi, M.; Dendzik, M.; Sanders, C. E.; Lauritsen, J. V.; Hofmann, P.; Miwa, J. A. Synthesis of Epitaxial Single-Layer MoS_2 on $\text{Au}(111)$. *Langmuir* **2015**, *31*, 9700–9706.
- (25) Liu, X.; Balla, I.; Bergeron, H.; Campbell, G. P.; Bedzyk, M. J.; Hersam, M. C. Rotationally Commensurate Growth of MoS_2 on Epitaxial Graphene. *ACS Nano* **2016**, *10*, 1067–1075.
- (26) Liu, H.; Jiao, L.; Yang, F.; Cai, Y.; Wu, X.; Ho, W.; Gao, C.; Jia, J.; Wang, N.; Fan, H.; Yao, W.; Xie, M. Dense Network of One-Dimensional Midgap Metallic Modes in Monolayer MoSe_2 and Their Spatial Undulations. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113*, 066105.
- (27) Liu, H.; Chen, J.; Yu, H.; Yang, F.; Jiao, L.; Liu, G.-B.; Ho, W.; Gao, C.; Jia, J.; Yao, W.; Xie, M. Observation of Intervalley Quantum Interference in Epitaxial Monolayer Tungsten Diselenide. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8180.
- (28) Vishwanath, S.; Liu, X.; Rouvimov, S.; Mende, P. C.; Azcatl, A.; McDonnell, S.; Wallace, R. M.; Feenstra, R. M.; Furdyna, J. K.; Jena, D.; Xing, H. G. Comprehensive Structural and Optical Characterization of MBE Grown MoSe_2 on Graphite, CaF_2 and Graphene. *2D Mater.* **2015**, *2*, 024007.
- (29) Yue, R.; Barton, A. T.; Zhu, H.; Azcatl, A.; Pena, L. F.; Wang, J.; Peng, X.; Lu, N.; Cheng, L.; Addou, R.; McDonnell, S.; Colombo, L.; Hsu, J. W. P.; Kim, J.; Kim, M. J.; Wallace, R. M.; Hinkle, C. L. HfSe_2 Thin Films: 2D Transition Metal Dichalcogenides Grown by Molecular Beam Epitaxy. *ACS Nano* **2015**, *9*, 474–480.
- (30) Xenogiannopoulou, E.; Tsipas, P.; Aretouli, K. E.; Tsoutsou, D.; Giamini, S. A.; Bazioti, C.; Dimitrakopoulos, G. P.; Komninou, Ph.; Brems, S.; Huyghebaert, C.; Radu, I. P.; Dimoulas, A. High-Quality, Large-Area MoSe_2 and $\text{MoSe}_2/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ Heterostructures on $\text{AlN}(0001)/\text{Si}(111)$ Substrates by Molecular Beam Epitaxy. *Nanoscale* **2015**, *7*, 7896–7905.
- (31) Aretouli, K. E.; Tsipas, P.; Tsoutsou, D.; Marquez-Velasco, J.; Xenogiannopoulou, E.; Giamini, S. A.; Vassalou, E.; Kelaidis, N.; Dimoulas, A. Two-Dimensional Semiconductor HfSe_2 and $\text{MoSe}_2/\text{HfSe}_2$ Van Der Waals Heterostructures by Molecular Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 143105.
- (32) Tsipas, P.; Tsoutsou, D.; Marquez-Velasco, J.; Aretouli, K. E.; Xenogiannopoulou, E.; Vassalou, E.; Kordas, G.; Dimoulas, A. Epitaxial $\text{ZrSe}_2/\text{MoSe}_2$ Semiconductor V.D. Waals Heterostructures on Wide Band Gap AlN Substrates. *Microelectron. Eng.* **2015**, *147*, 269–272.
- (33) Onomitsu, K.; Krajewska, A.; Neufeld, R. A. E.; Maeda, F.; Kumakura, K.; Yamamoto, H. Epitaxial Growth of Monolayer MoSe_2 on GaAs. *Appl. Phys. Express* **2016**, *9*, 115501.
- (34) Walsh, L. A.; Yue, R.; Wang, Q.; Barton, A. T.; Addou, R.; Smyth, C. M.; Zhu, H.; Kim, J.; Colombo, L.; Kim, M. J.; Wallace, R. 548

- 549 M.; Hinkle, C. L. WTe₂ Thin Films Grown by Beam-Interrupted
550 Molecular Beam Epitaxy. *2D Mater.* **2017**, *4*, 025044.
- 551 (35) Vishwanath, S.; Liu, X.; Rouvimov, S.; Basile, L.; Lu, N.; Azcatl,
552 A.; Magno, K.; Wallace, R. M.; Kim, M.; Idrobo, J.-C.; Furdyna, J. K.;
553 Jena, D.; Xing, H. G. Controllable Growth of Layered Selenide and
554 Telluride Heterostructures and Superlattices Using Molecular Beam
555 Epitaxy. *J. Mater. Res.* **2016**, *31*, 900–910.
- 556 (36) Tsoutsou, D.; Aretouli, K. E.; Tsipas, P.; Marquez-Velasco, J.;
557 Xenogiannopoulou, E.; Kelaidis, N.; Giamini, S. A.; Dimoulas, A.
558 Epitaxial 2D MoSe₂ (HfSe₂) Semiconductor/2D TaSe₂ Metal Van Der
559 Waals Heterostructures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1836–
560 1841.
- 561 (37) Aretouli, K. E.; Tsoutsou, D.; Tsipas, P.; Marquez-Velasco, J.;
562 Giamini, S. A.; Kelaidis, N.; Psycharis, V.; Dimoulas, A. Epitaxial 2D
563 SnSe₂/ 2D WSe₂ Van Der Waals Heterostructures. *ACS Appl. Mater.*
564 *Interfaces* **2016**, *8*, 23222–23229.
- 565 (38) Tereshchenko, O. E.; Paget, D.; Rowe, A. C. H.; Berkovits, V.
566 L.; Chiaradia, P.; Doyle, B. P.; Nannarone, S. Clean Reconstructed
567 InAs(111) A and B Surfaces Using Chemical Treatments and
568 Annealing. *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 518–522.
- 569 (39) Taguchi, A.; Kanisawa, K. Stable Reconstruction and Adsorbates
570 of InAs(111)A Surface. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 5263–5266.
- 571 (40) Bhavsar, D. N.; Jani, A. R. Structural and Transport Properties
572 of ZrTe₂ Single Crystals. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2014**, *16*, 215–
573 220.
- 574 (41) Guo, H.; Lu, N.; Wang, L.; Wu, X.; Zeng, X. C. Tuning
575 Electronic and Magnetic Properties of Early Transition-Metal
576 Dichalcogenides *via* Tensile Strain. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*,
577 7242–7249.
- 578 (42) Kresse, G.; Furthmuller, J. Efficiency of *Ab-Initio* Total Energy
579 Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis
580 Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- 581 (43) Kresse, G.; Furthmuller, J. Efficient Iterative Schemes for *Ab*
582 *Initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys.*
583 *Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 11169–11186.
- 584 (44) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient
585 Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- 586 (45) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, S. A Consistent and
587 Accurate *Ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion
588 Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**,
589 *132*, 154104.
- 590 (46) Monkhorst, H.; Pack, J. Special Points for Brillouin-Zone
591 Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- 592 (47) Mostofi, A. A.; Yates, J. R.; Lee, Y.-S.; Souza, I.; Vanderbilt, D.;
593 Marzari, N. An Updated Version of Wannier90: A Tool for Obtaining
594 Maximally-Localised Wannier Functions. *Comput. Phys. Commun.*
595 **2014**, *185*, 2309–2310.
- 596 (48) Wu, Q. S.; Zhang, S. N.; Song, H.-F.; Troyer, M.; Soluyanov, A.
597 A. WannierTools: An Open-Source Software Package for Novel
598 Topological Materials. *Comput. Phys. Commun.* **2017** [10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2017.09.033)
599 [j.cpc.2017.09.033](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2017.09.033)