Optimizacija parametara optičke litografije za transportnu karakterizaciju odabranih van der Waalsovih materijala

Šurina, Filip

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:711354

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-23**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Filip Šurina

Optimizacija parametara optičke litografije za transportnu karakterizaciju odabranih van der Waalsovih materijala

Diplomski rad

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

Filip Šurina

Diplomski rad

Optimizacija parametara optičke litografije za transportnu karakterizaciju odabranih van der Waalsovih materijala

Voditelj diplomskog rada: izv. prof. dr. sc. Mario Novak

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____
Zagreb, 2024.

Zahvale:

Sažetak

U ovom radu Bi Sr CaCu O (bizmut stroncij kalcij bakrov oksid) kristali su sintetizirani i optimalno dopirani kisikom na 550 C tijekom 24 sata. Zbog svoje kvazi-dvodimenzionalne strukture, kristale je lako raslojiti (eksfolirati) na tanke listiće. Istražene su dvije metode mehaničke eksfolijacije, koristeći 3M Scotch ljepljivu traku i ljepljivu traku osjetljivu na UV svjetlost. Scotch traka je proizvela više listića, ali je ostavljala ljepilo na silicijskoj podlozi na koju se vršila eksfolijacija. Dvije metode eksfolijacije uz pomoć su isprobane: toplinski i zlatom potpomognuta eksfolijacija, pri čemu je zlatom potpomognuta eksfolijacija dala najveći broj tankih listića. Nakon optimizacije parametara optičke litografije, izrađeni su zlatni kontakti s najtanjim značajkama širine 40 m, ali polaganje uzoraka na kontakte nije bilo uspješno. Druga metoda kontaktiranja uključivala je lemljenje indijem, pri čemu je dobiven kontkatirani uzorak s otporom od (392 2) k . AFM mjerenja pokazala su da su eksfolirani monoslojni listići debljine 3-4 nm. Mjerenja transportnih svojstava makroskopskih (bulk) uzoraka Bi-2212 pokazala su linearan pad otpora do Tc = 90.8 K bez magnetskog polja.

Optimization of optical lithography parameters for transport characterization of selected van der Waals materials.

Abstract

In this study, Bi Sr CaCu O (bismuth strontium calcium copper oxide) crystals were synthesized and optimally doped with oxygen at 550 C for 24 hours. Due to their quasi-two-dimensional structure, the crystals are easily exfoliated into thin flakes. Two methods of mechanical exfoliation were investigated, using 3M Scotch tape and UV-sensitive adhesive tape. The Scotch tape produced more flakes, but left adhesive residue on the silicon substrate used for exfoliation. Two assisted exfoliation methods were tested, thermal and gold-assisted exfoliation, with the gold-assisted exfoliation producing the largest number of thin flakes. After optimizing the optical lithography parameters, gold contacts with the thinnest features measuring 40 m were fabricated, but the placement of the samples onto the contacts was unsuccessful. The second contact method involved soldering with indium, resulting in a contacted sample with a resistance of (392 2) k . AFM measurements showed that the exfoliated monolayer flakes were 3-4 nm thick. Transport measurements of macroscopic (bulk) Bi-2212 samples showed a linear decrease in resistance up to Tc = 90.8 K without a magnetic field.

Sadržaj

1 Uvod **1**

1.1 Kratak pregled supravodljivosti 1

1.2 Sinteza Bi-2212 4

1.3 Aniliranje Bi-2212 kristala 5

2 Eksfolijacija **8**

2.1 Mehanička eksfolijacija sa Scotch trakom 9

2.2 Mehanička eksfolijacija s UV trakom 14

2.3 Toplinski potpomognuta eksfolijacija 16

2.4 Zlatom potpomognuta eksfolijacija 18

2.5 Utjecaj atmosferskih uvjeta na eksfolirane listiće 19

3 Kontaktiranje uzoraka **20**

3.1 Optička litografija 20

3.1.1 Priprema wafera 21

3.1.2 Ekspozicija, razvijanje i naparivanje zlata na wafer 25

3.1.3 Rezultati optičke litografije 26

3.1.4 Kontaktiranje uzoraka koristeći litografske tehnike 29

3.2 Kontaktiranje uzoraka lemljenjem indija 31

4 Rezultati **37**

4.1 Transportna karakterizacija makroskopskog kristala Bi-2212 37

4.1.1 Mjerenje bez magnetskog polja 37

4.1.2 Mjerenja u prisustvu magnetskog polja 38

4.2 Rezultati mjerenja uzoraka kontaktiranih lemljenjem indija 39

4.3 AFM mjerenje debljine eksfoliranih listića Bi-2212 41

5 Zaključak **42**

Literatura **43**

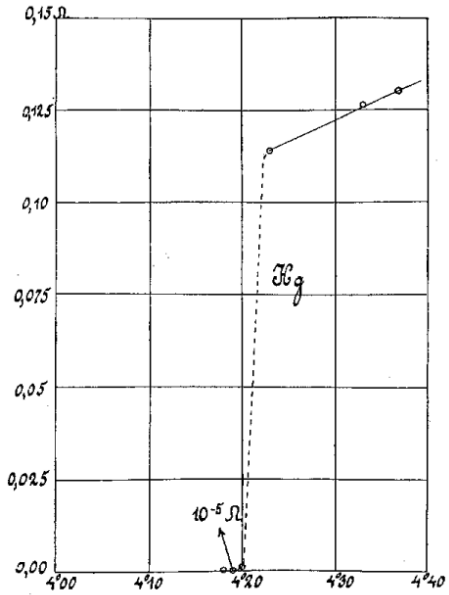
1 Uvod

Istraživanje za ovaj rad napravljeno je u laboratoriju za sintezu i pripremu uzoraka, laboratoriju za niske temperature i jaka magnetska polja, laboratoriju doc.dr.sc. Vedrana Đereka, a dio mjerenja napravljen je i na Institutu za fiziku. Proučavani materijal su takozvani BSCCO kristali, (bizmut stroncij kalcij bakrov oksid), općenite formule Bi Sr Ca Cu O . Specifične vrste BSCCO kristala obično se označavaju korištenjem slijeda brojeva metalnih iona tako da je korišteni Bi-2212 slučaj n=2 i njegova formula je Bi Sr CaCu O . Bi-2212 kristali zanimljivi su zbog svoje kvazi-dvodimenzionalnosti, odnosno slabog vezanja atomskih slojeva van der Waalsovim silama. Ovo slabo vezanje omogućava raslojavanje (eksfolijaciju) kristala na tanke listiće debljine jednog do nekoliko desetaka atomskih slojeva. Dobiveni zaključci o eksfolijacijskim tehnikama, opisanim u drugom poglavlju, biti će bitni i za daljnje projekte u laboratoriju. U planu ovog rada bilo je osim Bi-2212 istražiti i druge materijale iz klase topoloških izolatora, ali zbog obima posla to se nije stiglo napraviti. U nastavku poglavlja je dan pregled supravodljivosti od početaka sa živom do trenutno aktualnih kupratnih visokotemperaturnih kvazi-dvodimenzionalnih supravodiča poput Bi-2212.

1.1 Kratak pregled supravodljivosti

Od otkrića supravodljivosti u živi s kritičnom temperaturom supravodljivog prijelaza Tc od 4.15 K, 1911. godine, fenomen supravodljivosti privlači ogromnu pažnju zbog svojih bogatih fizikalnih svojstava i uzbudljivih komercijalnih primjena. Nakon više od 40 godina, 1957. godine predložena je poznata BCS (Bardeen-Cooper-Schriefferova) teorija koja objašnjava supravodljivost [1] u kojoj dolazi do sparivanja elektrona izazvanog interakcijama između elektrona i fonona, i koja se od tada uspješno koristi za razumijevanje mnogih vrsta supravodiča. ”Cooperovi parovi”, koji su ključ BCS teorije, mogu preživjeti samo na iznimno niskim temperaturama (ne višim od 40 K, što se zove McMillanov limit). Nakon tri desetljeća stagnacije u povišenju Tc-a, supravodljivost s visokim prijelaznim temperaturama neočekivano je otkrivena i brzo se razvila od 1986. godine za supravodiče na bazi bakra [2, 3] i 2008. godine za supravodiče na bazi željeza [4, 5], kod kojih Tc premašuje McMillanov limit, točku ključanja tekućeg dušika, pa čak doseže i 135 K [6]. Međutim, ovo dramatično i

brzo povećanje Tc-a u masivnim supravodičima ostavilo je tradicionalnu teoriju supravodljivosti daleko u prošlosti, a napredak se usporio zbog nedostatka teorijskih predviđanja i objašnjenja.

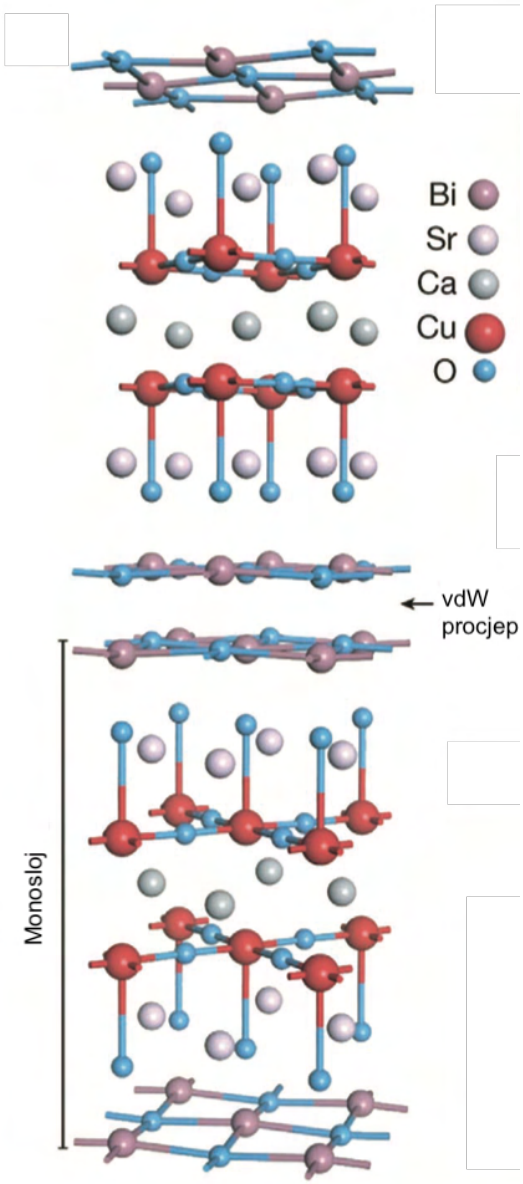


Slika 1.1: Poznata skica iz bilježnice Kamerlingha Onnesa prikazuje kako otpor žive postaje zanemarivo malen na temperaturi od približno 4.2 K, preuzeto iz [7]

S obzirom na to da smanjenje dimenzija ne samo da nudi mogućnost finog podešavanja elektronskih svojstava za otkrivanje novih fizičkih fenomena u 2D granici, već i pruža dublje teorijske uvide, istraživači su počeli sve više obraćati pažnju na novorazvijene 2D materijale. Rani napori u istraživanju 2D supravodljivosti temeljili su se na amorfnim filmovima poput NbSe [8], kositra [9], galija [10] i drugih. Iako se homogeni intrinzični nered može iskoristiti za podešavanje supravodljivosti u supravodičima na bazi bakra, loša kvaliteta uzoraka često je degradirala supravodljivost i prikrivala mnoge fizičke fenomene. Nakon otkrića dvodimenzionalnog grafena 2004. godine, otkriveni su, proizvedeni i detaljno okarakterizirani razni 2D materijali pomoću naprednih tehnika izrade, što je potaknulo intenzivno istraživanje 2D materijala. Zbog toga je istraživanje 2D supravodljivosti postiglo izvanredan napredak. 2012. godine ostvaren je prijelaz iz izolatora u supravodič u uzorcima MoS s nekoliko slojeva modulacijom električnog polja [11]. Također je otkrivena 2D supravodljivost u drugim ultratankim uzorcima prijelaznih metalnih dihalkogenida (TMD) (NbSe [12], TaS [13], WTe [14] itd.), tankim metalnim filmovima [15] i heterostrukturama [12]. Otkriće visokotemperaturne supravodljivosti u monosloju FeSe/SrTiO heterostrukture otkrilo je fenomene supravodljivosti u 2D granici [16].

Važno je napomenuti da je krajnji cilj istraživanja supravodljivosti otkrivanje supravodljivosti koja može preživjeti na sobnoj temperaturi, stoga je potraga za visokotemperaturnim supravodičem iznimno važna.

Kada je riječ o specifičnom 2D sustavu, zanimljivo je postaviti pitanje postoji li visokotemperaturna supravodljivost u 2D granici i koja je razlika između visokotemperaturne supravodljivosti u 2D granici i one u makroskopskom (bulk) kristalu. Prirodni pristup za odgovaranje na ta pitanja podrazumijeva stanjivanje makroskopskog kristala na listiće od nekoliko atomskih slojeva.

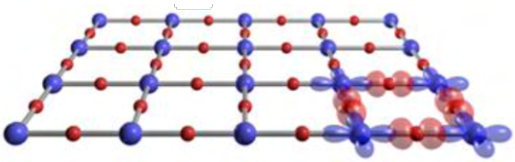


Slika 1.2: BSCCO struktura, preuzeto iz [21]

Zbog loše kvalitete i ekstremne osjetljivosti uzoraka, rana istraživanja visokotemperaturnih supravodiča izvijestila su da dolazi do degradacije supravodljivosti u 2D gra-

nici [17–19], ali u posljednjim godinama, eksfolirani supravodiči na bazi bakra, poput Bi-2212, ostaju nedegradirano supravodljivi uz odgovarajuću zaštitu [20]. Zbog složene strukture gore spomenutih visokotemperaturnih supravodiča, iako su mnoge strategije primijenjene kako bi se razumjeli mehanizmi koji stoje iza visokotemperaturne supravodljivosti, još uvijek nisu doneseni konkluzivni zaključci, uglavnom zbog poteškoća u teoretskim izračunima.

Proučavani materijal BSCCO je pripadnik obitelji visokotemperaturnih supravodiča izrađenih od slojeva bakrovih oksida (CuO) koji se izmjenjuju sa slojevima drugih metalnih oksida.



Slika 1.3: Slojevi bakrovog oksida (CuO) zaslužni za fenomen visokotemperaturne 2D supravodljivosti, preuzeto iz [22]

Pri atmosferskom tlaku, ovi kupratni supravodiči imaju najvišu poznatu temperaturu supravodljivosti. Izmjerena kritična temperatura supravodljivog prijelaza Bi-2212 idealno dopiranog kisikom iznosi približno 96 K. Ostali pripadnici BSCCO obitelji Bi-2223 i Bi-2234 imaju i više kritične temperature supravodljivosti, ali su jako teški za sintetizirati. Sinteza Bi-2212 se radi u nekoliko koraka koji su opisani u sljedećem poglavlju.

1.2 Sinteza Bi-2212

Sinteza se provodi u dva koraka prema postupku opisanom u radu [23]. U prvom koraku, visokopročišćeni praškasti materijali SrCO , CaCO i CuO miješaju se u stehiometrijskom omjeru u mužaru tijekom 2 sata kako bi se postigla ravnomjerna smjesa. Nakon toga, dobiveni materijal stavlja se u platinasti lončić za sintezu (eng. crucible) i podvrgava sinteriranju u peći za sintezu na 850 C tijekom 48 sati.

Nakon završetka prvog sinteriranja, u sastav se dodaje Bi O u omjeru neznatno iznad stehiometrije, kako bi se osigurala optimalna reakcija. Zatim se smjesa ponovno homogenizira u mužaru tijekom jednog sata kako bi se postigla ujednačenost. Nakon toga, sinteriranje na 850 C se ponavlja tijekom još 48 sati, a materijal se ponovno temeljito homogenizira u mužaru kako bi se osigurao jednolik sastav. Nakon homo-

(a) (b)

Slika 1.4: Oprema korištena za sintezu Bi-2212 kristala: a) platinasti lončić za sintezu, b) peć za sintezu

genizacije, materijal se ponovo stavlja u platinasti lončić za sintezu, gdje se zagrijava na 1050 C. Hlađenje se provodi kontrolirano, brzinom od 5 C na sat, sve dok se ne postigne sobna temperatura. Ova metoda omogućuje dobivanje jediničnih kristala s bočnim dimenzijama koje mogu doseći nekoliko centimetara, uz postizanje kritične temperature Tc iznad 90 K, nakon dopiranja s kisikom. Produkti sinteze mogu se vidjeti na slici 1.5.

Slika 1.5: Rezultat sinteze iz kojeg se izdvajaju Bi-2212 kristali

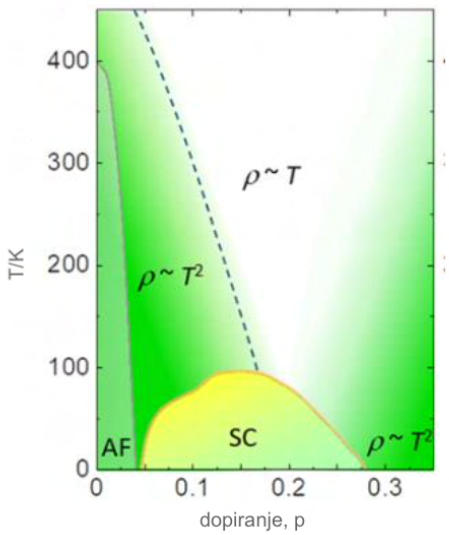
1.3 Aniliranje Bi-2212 kristala

Da bi sintetizirani kristali postigli maksimalnu kritičnu temperaturu supravodljivog prijelaza, nužno ih je dopirati kisikom. Proces dopiranja provodi se u peći pri temperaturi od 550 °C u atmosferi čistog kisika tijekom 24 sata. Na taj način dobiveni kristali postižu optimalno dopiranje, s maksimalnom Tc koja iznosi približno 90 K. Kristali Bi-2212 i drugih kuprata strukturno su najstabilniji upravo na toj razini op-

timalnog dopiranja jer se ”samodopiraju”, tj. prilagođavaju svoje unutarnje stanje kako bi uvijek zadržali najviši mogući Tc.

Slika 1.6: Postav za aniliranje u atmosferi kisika

Na slici 1.7 prikazan je fazni dijagram za Bi-2212, iz kojeg se jasno može uočiti ovisnost Tc o razini dopiranja materijala kisikovim šupljinama. Kako bi se kristal dodatno dopirao (naddopirao), potrebno ga je dulje vrijeme grijati na visokim temperaturama u atmosferi kisika, uz primjenu blagog nadtlaka. Važno je napomenuti da je dopiranje reverzibilan proces, što znači da se kristali koji su naddopirani, optimalno dopirani ili poddopirani mogu vratiti u nesupravodljivo stanje ako se izlože visokoj temperaturi u vakuumu kroz dovoljno dug vremenski period. Ova reverzibilnost omogućuje kontrolu nad supravodljivim svojstvima kristala, što je ključno za njihovu primjenu u različitim tehnološkim područjima.



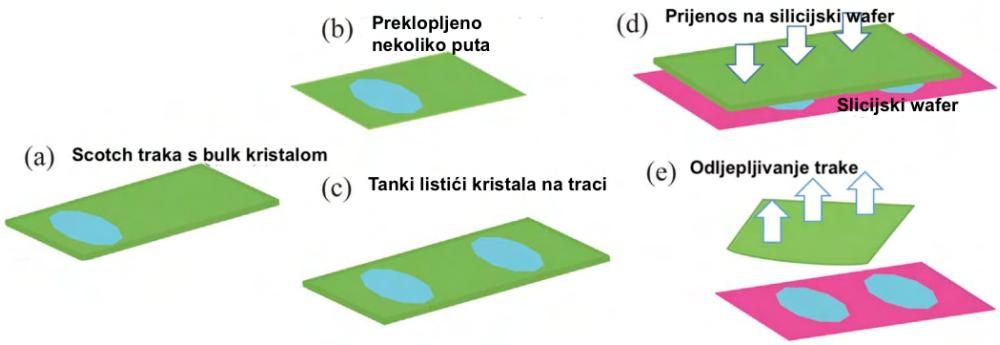
Slika 1.7: Fazni dijagram Bi-2212, preuzeto iz [24]

S obzirom na to da su kuprati keramički materijali, struja kroz njih ne teče homogeno,

već može dolaziti do lokalnih varijacija u protoku struje. To je jedan od razloga zbog kojeg je važno izraditi uzorke što manjih debljina i lateralnih dimenzija kako bi se minimizirale te nehomogenosti. Tanki listići Bi-2212, debljine od jednog do nekoliko desetaka atomskih slojeva, dobivaju se eksfolijacijskim metodama koje su opisane u idućem poglavlju.

2 Eksfolijacija

Proces eksfolijacije uključuje izolaciju pojedinačnih slojeva ili nekoliko atomskih slojeva makroskopskog (bulk) kristala. Mehanička eksfolijacija jedna je od najčešće korištenih tehnika zbog svoje jednostavnosti i učinkovitosti u proizvodnji visokokvalitetnih monoslojnih listića s lateralnim dimenzijama u mikrometarskom rasponu. Od otkrića grafena, eksfolijacija trakom postala je glavna metoda za proizvodnju najkvalitetnijih 2D monoslojnih listića te takvom ostaje i danas.



Slika 2.8: Koraci mehaničke eksfolijacije, slika preuzeta iz [25]

Tijekom eksfolijacije, mehanička djelovanja kojima se kristalu izlaže mogu se kategorizirati u dvije sile: normalnu silu F i lateralnu silu F , kao što je prikazano na slici 2.9.

Slika 2.9: Sile koje djeluju na kristal tijekom mehaničke eksfolijacije, preuzeto iz [26]

Normalna sila F izravno nadvladava van der Waalsovu adheziju i vertikalno odvaja slojeve, dok F stvara silu smicanja i pomiče slojeve lateralno. Savijanje slojevitih struktura često se inducira zbog kombiniranog učinka ovih sila. Istovremeno, može doći do pucanja kemijske veze unutar slojeva. U procesu eksfolijacije potrebno je minimizirati lomljenje slojeva na manje dijelove kako bi se održale dovoljne duljine eksfoliranih listića za daljnje kontaktiranje. Eksfolijacija se najčešće radi na silicijskom

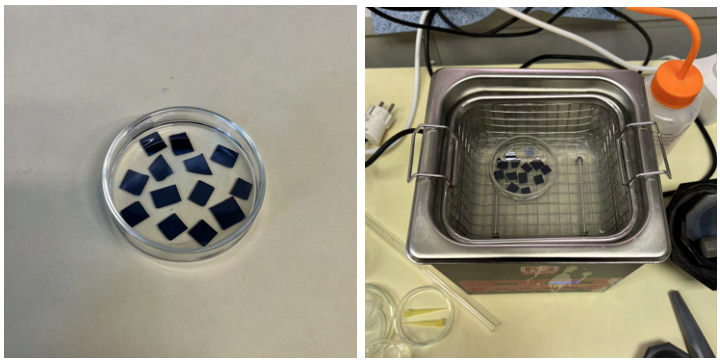
waferu koji je univerzalna i kompatibilna podloga, što ga čini idealnom platformom za integraciju 2D materijala u postojeće tehnologije izrade poluvodiča. Osim mehaničke eksfolijacije, istražuju se i druge metode poput kemijskog taloženja iz pare (eng. chemical vapour deposition - CVD) i eksfolijacije u tekućoj fazi za proizvodnju 2D slojeva materijala velike površine, koji se zatim prenose na silicijske wafere za različite primjene. Svaka tehnika nudi svoj niz prednosti i izazova, ovisno o željenoj primjeni i specifičnim svojstvima 2D materijala. U ovom eksperimentu korištena je mehanička eksfolijacija s dvije trake, Scotch traka (3M) i UV traka. Isprobano je i nekoliko tehnika pomoći pri eksfolijaciji poput toplinski potpomognuta eksfolijacija te zlatom i srebrom potpomognuta eksfolijacija koje su također opisane u nastavku ovog poglavlja.

Slika 2.10: Ljepljiva traka osjetljiva na ultraljubičastu svjetlost (lijevo) i 3M Scotch ljepljiva traka (desno) korištene u eksperimentu

2.1 Mehanička eksfolijacija sa Scotch trakom

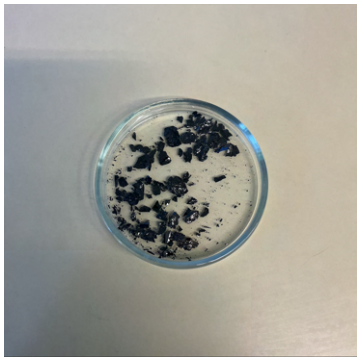
U ovom potpoglavlju detaljno su opisani koraci mehaničke eksfolijacije koristeći Scotch traku. Prvi korak je rezanje i čišćenje silicijskih wafera. Korišteni su silicijski waferi s tankim slojem od 300 nm silicijevog dioksida na površini. Silicij je poluvodič koji može provoditi električnu struju, stoga je izolatorski oksidni sloj nužan za podlogu ispod uzoraka. Oksidni sloj također pomaže u vizualnoj identifikaciji eksfoliranih listića kristala pomoću optičkog mikroskopa. Waferi se nakon rezanja na kvadratiće veličine 1x1 cm stavljaju u petrijevu zdjelicu i prekrivaju acetonom te se ultrazvučno čiste 10 minuta uz blago zagrijavanje na temperaturu od 40 C. Nakon ultrazvučnog čišćenja waferi se ispiru s deioniziranom vodom da bi se tijekom sušenja izbjegao ”coffee ring” efekt pri isparavanju acetona. Proces same eksfolijacije počinje izrezi-

vanjem komada Scotch trake i presavijanjem rubova da bi dobili mjesta za držanje. Scotch traka se često koristi zbog svojih ljepljivih svojstava i minimalnog ostatka ljepila na waferu nakon odljepljivanja. Komadić makroskopskog kristala se pincetom prenese na Scotch traku i lagano, ali čvrsto pritisne kako bi se osigurao dobar kontakt

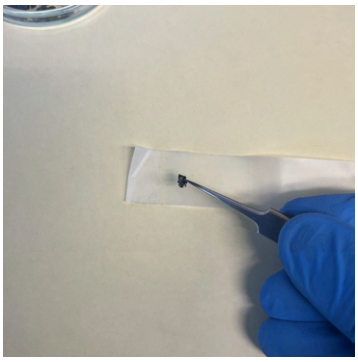


Slika 2.11: Ultrazvučno čišćenje narezanih wafera u acetonu

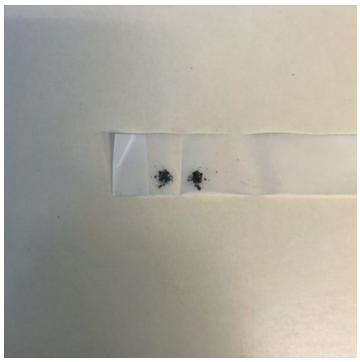
između trake i kristala. Zbog stanjivanja makroskopskog kristala i povećanja površine uzorka na traci, traku je potrebno presaviti preko sebe i odlijepiti nekoliko puta.



(a) Kisikom dopirani makroskopski kristali Bi-2212



(b) Komadić makroskopskog kristala na Scotch traci



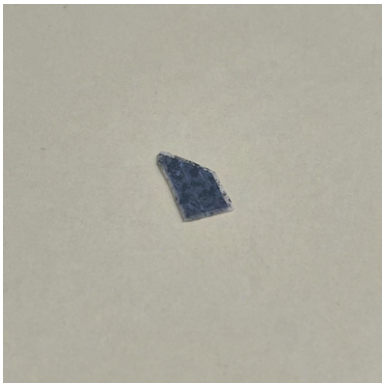
(c) Nakon jednog presavijanja trake

(d) Nakon nekoliko presavijanja trake

Slika 2.12: Koraci dobivanja tankih slojeva iz makroskopskog kristala

Svako ponovno nanošenje i odljepljivanje dodatno smanjuje debljinu materijala na

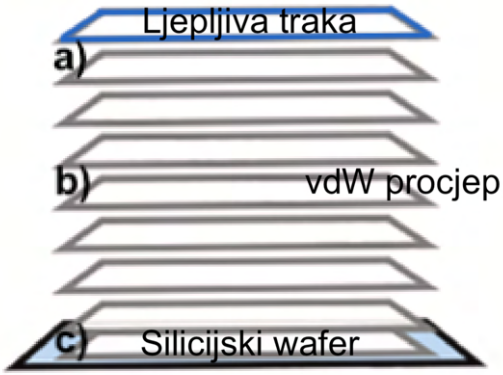
traci, povećavajući vjerojatnost dobivanja ultra tankih 2D slojeva. Nakon što traka sadrži dovoljno tanke slojeve, pritisne se na očišćeni silicijski wafer. Potrebno je jako pritisnuti traku s uzorcima na wafer da bi se osigurao dobar kontakt između uzoraka na traci i površine wafera. To se može učiniti pincetom ili nekim drugim čistim, ravnim alatom.



Slika 2.13: Scotch traka s tankim slojevima Bi-2212 kristala na silicijskom waferu

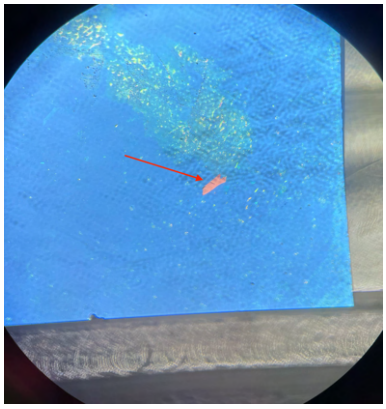
Kada se traka odvoji od površine podloge, van der Waalsove adhezije s waferom i s trakom trgaju kristal u suprotnim smjerovima, cijepajući slojeve unutar kristala. Dio listića ostat će na površini podloge, među kojima će biti nekoliko monoslojeva, dok će ostatak kristala biti odnesen s trakom. Konačne lokacije eksfoliranih listića nisu poznate unaprijed i moraju se locirati pomoću mikroskopa. Kada traka odlijepi tanki sloj makroskopskog kristala s podloge, postoji nekoliko granica kontakta a) između ljepljive trake i gornjeg sloja kristala, b) međuslojna van der Waalsovu interakciju unutar makroskopskog kristala, i c) između donjeg sloja kristala i podloge (slika 2.14). Ako je granica kristal-podloga i kristal-traka znatno jača od međuslojne van der Waalsove adhezijske sile, eksfolijacija može uzrokovati pucanje unutar slojevitog makroskopskog kristala i stvoriti monoslojne ili višeslojne listiće. Za uspješnu eksfolijaciju, podloga mora snažno prianjati uz listiće, inače će traka vjerojatno odnijeti cijeli kristal, ostavljajući podlogu bez listića. Međutim, čak i uz beskonačnu adheziju na podlogu, nije zajamčeno da će eksfolijacija rezultirati isključivo monoslojnim listićima. Slojevi će se tijekom eksfolijacije najvjerojatnije odvojiti na najslabijoj granici. Ako su van der Waalsove sile jednoliko raspoređene između svih slojeva unutar makroskopskog kristala, cijepanje će se nasumično dogoditi između bilo koja dva sloja. U slučaju takvog nasumičnog cijepanja, vjerojatnost da će doći do pucanja između prvog i drugog sloja odozdo, čime bi se dobio monoslojni listić na podlozi, približno je obrnuto

proporcionalna ukupnom broju slojeva u kristalu.



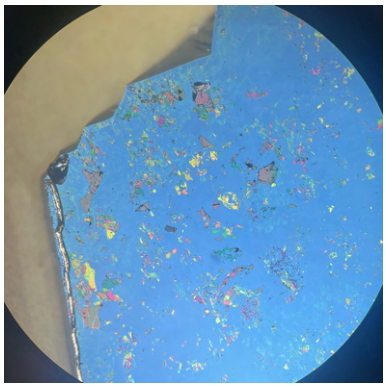
Slika 2.14: a) granica između ljepljive trake i gornjeg sloja kristala, b) međuslojna van der Waalsova interakcija, c) granica između donjeg sloja kristala i podloge, preuzeto iz [26]

Ova činjenica ističe važan fenomen u eksfolijacijskim eksperimentima: tanji kristali obično rezultiraju većim brojem dobivenih monoslojnih listića. U praksi, presavijanje trake više puta kako bi se stvorio tanji makroskopski kristal pokazalo se kao učinkovit način za povećanje broja dobivenih monoslojnih listića. Međutim, mnogobrojno presavijanje trake s kristalom donosi značajnu nuspojavu. Svako presavijanje će fragmentirati makroskopski kristal u manje komadiće. Za kontaktiranje uzoraka s korištenim postavom potrebni su listići duljine veće od 200 m pa je broj presavijanja trake bio prilagođen dobivanju što većeg broja takvih listića. Primjer listića pogodnog za kontaktiranje je na slici 2.15.



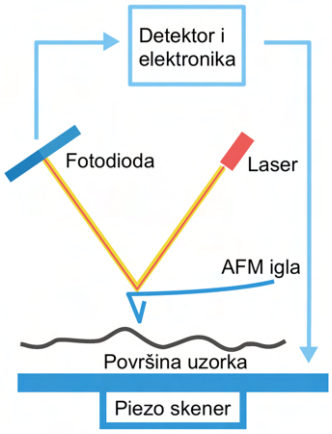
Slika 2.15: Tanki listić Bi-2212 kristala pogodne veličine za daljnje kontaktiranje

Nakon odljepljivanja trake, wafer se optičkim ili polarizacijskim mikroskopom pregledava u potrazi za eksfoliranim listićima. Sloj silicijevog dioksida od 300 nm osigurava dovoljno kontrasta za identifikaciju listića koji se pojavljuju u raznim bojama ovisno o njihovoj debljini.



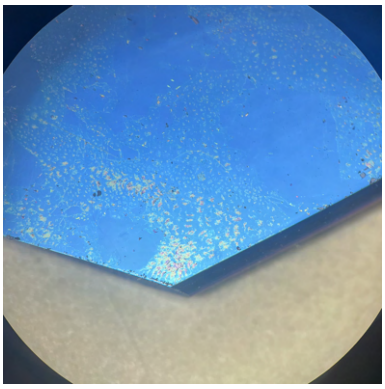
Slika 2.16: Tanki listići Bi-2212 kristala raznih debljina na silicijskom waferu

Kada se identificiraju odgovarajući listići, moguće je provesti daljnju karakterizaciju tehnikama kao što su mikroskopija atomske sile (AFM), Ramanova spektroskopija ili pretražna elektronska mikroskopija (SEM) kako bi se provjerila debljina, kvaliteta i ujednačenost eksfolijiranih slojeva. Tijekom AFM-a, vrlo fina igla (eng. cantilever) prelazi površinu uzorka na nanometarskoj skali. Kada se igla približi površini, pojavljuju se slabe sile između atoma igle i atoma na površini uzorka. Te sile uzrokuju pomicanje igle, a to pomicanje se mjeri pomoću laserskog sustava.



Slika 2.17: Shematski prikaz rada AFM-a, preuzeto iz [27]

AFM može raditi u više modova, uključujući kontaktni, beskontaktni i modulacijski mod, ovisno o vrsti interakcije između igle i uzorka. Na temelju tih podataka kreira se detaljna trodimenzionalna slika površine sa subatomskom preciznošću. Shematski prikaz rada AFM-a prikazan je na slici 2.17. Analiza eksfoliranih listića AFM-om napravljena je u poglavlju rezultati. Ako su nakon odljepljivanja trake na površini wafera ostali tragovi ljepila, oni se mogu ukloniti ispiranjem ili ultrazvučnim čišćenjem wafera u acetonu ili toluenu.



Slika 2.18: Ostatak ljepila na silicijskom waferu nakon odljepljivanja Scotch ljepljive trake

Završno sušenje osigurava da je podloga čista i suha. Ako se uzorci na waferima ne kontaktiraju odmah, potrebno ih je odmah odložiti u čistu kutiju da ne bi došlo do kontaminacije.

Slika 2.19: Čista kutija za privremeno skladištenje očišćenih wafera

2.2 *Mehanička eksfolijacija s UV trakom*

Druga ljepljiva traka korištena u ovom radu je plava UV traka (poznata i kao ”dicing” traka). UV trake se koriste tijekom rezanja wafera ili drugih mikroelektroničkih podloga. Traka drži dijelove wafera zajedno tijekom procesa rezanja, pričvršćujući ih na tanki metalni okvir. Kod UV traka se adhezivna veza prekida izlaganjem UV svjetlu nakon rezanja, omogućujući da ljepilo bude jače tijekom rezanja, dok se istovremeno omogućuje čisto i jednostavno uklanjanje nakon završetka procesa bez kontaminacije wafera ljepilom. Ovaj princip je primjenjiv i na eksfolijaciju i proces je većinski isti kao za Scotch traku. Korištena je Phillips HPL-N 125W visokotlačna živina žarulja. Prvi korak postavljanja lampe je skidanje vanjskog staklenog sloja žarulje jer staklo

apsorbira velik dio UV dijela spektra žarulje koji je potreban za osvjetljavanje UV trake.

Slika 2.20: UV žarulja prije i nakon skidanja vanjskog staklenog sloja

Žarulja se omota u papir i stavi u plastičnu vrečicu, da komadi stakla ne bi odletjeli, te se lagano pritišće sa stegom sve dok staklo ne pukne. Idući korak je u strujni krug sa žaruljom dodati balast (elektroničku prigušnicu). Balast se koristi za osiguravanje ispravnog napona i struje za lampu: UV lampe zahtijevaju specifičan raspon napona i struje kako bi ispravno radile. Balast pomaže u reguliranju protoka električne struje prema lampi.

Slika 2.21: Balast spojen u strujni krug s UV žaruljom

Makroskopski kristal se jednako kao i u slučaju Scotch trake stavi na UV traku i traka se presavije više puta zbog stanjivanja kristala. UV traka se zatim zalijepi na čisti wafer i stavi se u kutiju s UV žaruljom na 5 minuta. UV svjetlost u rasponu valne duljine od 160 do 240 nm cijepa molekule kisika na dva atoma kisika koji onda

reagiraju s drugim molekulama kisika u zraku i stvaraju ozon koji je jako otrovan i u malim količinama. Iz ovog razloga, ekspoziciju trake UV svjetlosti nužno je raditi u digestoru ili u sobi s otvorenim prozorima i dobrim protokom zraka. Nakon izlaganja trake UV svjelosti, traka se lagano skine s wafera. Inspekcijom wafera s mikroskopom zaključeno je da osvjetljena UV traka ostavlja puno manje ljepila na površini wafera od Scotch trake, ali je i broj dobivenih eksfoliranih listića na waferu manji.

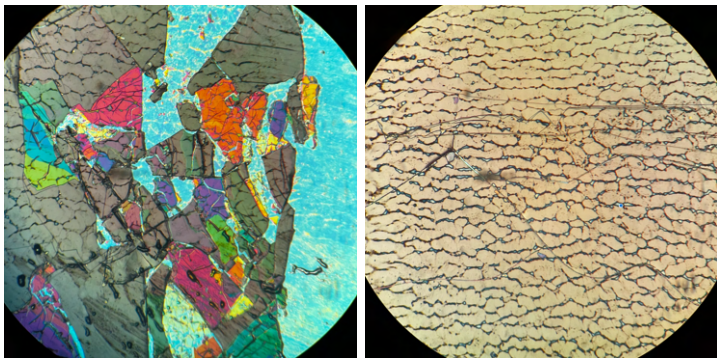
2.3 Toplinski potpomognuta eksfolijacija

Toplinski potpomognuta eksfolijacija (eng. heat-assisted exfoliation) predstavlja tehniku koja se koristi za poboljšanje procesa eksfolijacije u 2D materijalima. Ova metoda se temelji na primjeni topline kako bi se oslabile van der Waalsove sile između slojeva materijala, olakšavajući tako njihovo odvajanje i postizanje monoslojnih listića ili listića debljine nekoliko slojeva. Toplinska energija primijenjena na materijal povećava kinetičku energiju atoma unutar slojeva, što dovodi do slabljenja međusobnih privlačnih sila između slojeva. Na taj se način može smanjiti potreba za primjenom velikih mehaničkih sila koje bi inače mogle oštetiti ili deformirati slojeve materijala.

Slika 2.22: Waferi na hot plateu, zagrijani na 80 C

Toplinska eksfolijacija može se provoditi na različite načine, uključujući zagrijavanjem cijelog uzorka u peći, lokaliziranim zagrijavanjem pomoću laserske zrake ili korištenjem podloge s kontroliranom temperaturom (eng. hot plate) koja je korištena za potrebe ovog rada. Toplinska eksfolijacija se kombinira s mehaničkim meto-

dama, poput upotrebe Scotch trake ili anorganskih polimera, kako bi se poboljšala učinkovitost eksfolijacije. Pri povišenim temperaturama, određeni materijali pokazuju promjene u kemijskim vezama ili kristalnoj strukturi, što dodatno može olakšati odvajanje slojeva. Iako je toplinski potpomognuta eksfolijacija obećavajuća metoda, ona također zahtijeva pažljivo upravljanje uvjetima eksperimenta. Previsoke temperature mogu dovesti do oksidacije ili drugih neželjenih kemijskih reakcija unutar materijala, dok preniske temperature možda neće biti dovoljne za učinkovito slabljenje van der Waalsovih sila. Stoga je važno optimizirati parametre kao što su temperatura, vrijeme zagrijavanja i brzina hlađenja kako bi se postigla željena kvaliteta i debljina slojeva. Nakon isprobavanja velikog raspona temperatura i vremena zagrijavanja, zaključeno je da su za kombinaciju BSCCO kristala i 3M Scotch trake najbolji parametri: temperatura grijane podloge od 80 C i vrijeme zagrijavanja od 10s. Ova kombinacija parametara daje više preostalih eksfoliranih listića kristala na silicijskom waferu bez loših nuspojava dodane topline. Isprobano je i zagrijavanje na 170 C na kojoj se Scotch traka plastificira.

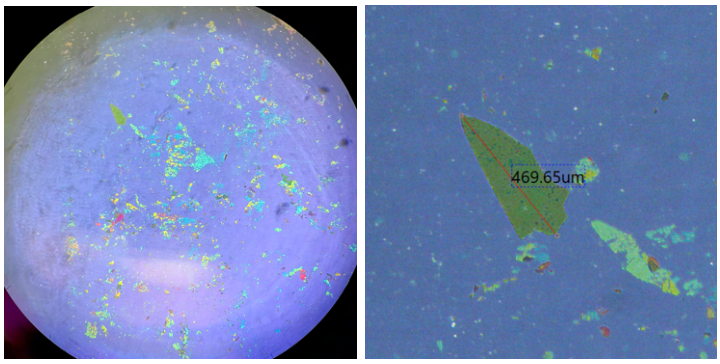


Slika 2.23: Mnoštvo pukotina na eksfoliranim listićima nakon prekomjernog zagrijavanja i plastifikacije trake

Ova metoda je na prvi pogled dala vrlo dobre rezultate, najveća površina kristala ostala je zalijepljena na silicijski wafer, ali nakon kratke provjere pod polarizacijskim mikroskopom očito je da dolazi do velike štete na listićima kristala, čineći ih beskorisnima. Listići ostaju naborani s pukotinama svakih nekoliko m što se može vidjeti na slici 2.23.

2.4 *Zlatom potpomognuta eksfolijacija*

Snažna afinitet mnogih 2D materijala prema metalima potaknuo je istraživače da koriste metale kao podlogu ili žrtveni sloj za eksfolijaciju tankih listića mnogih kristala. Mikrostruktura, interakcije i svojstva granica između metala i 2D materijala detaljno su proučavani tijekom posljednjih nekoliko desetljeća, posebno za grafen. Budući da je epitaksijalni rast grafena na metalnim podlogama vrlo aktivno istraživačko područje, postoje brojni pregledi o interakcijama između grafena i metala [34–37]. Metali pokazuju povećanu gustoću stanja u blizini Fermijeve razine. Teorijska predviđanja temeljena na teoriji funkcionalne gustoće (eng. density functional theory - DFT) otkrivaju orbitalne interakcije na granici između -veza grafena i d-orbitala metala, što inducira snažan dipol [34, 38, 39]. Ova interakcija dovodi do omekšavanja fonona, modifikacije -veza i dvodimenzionalnih plazmona s visokom gustoćom elektrona u sustavima grafen-metal. Osim grafena, značajne međuslojne vezne i adsorpcijske energije predviđene su za različite 2D materijale na površinama Au(111) [39–41]. Granice između Au i grafena formiraju dipole, dok su granice između Au i drugih terminalnih atoma, uključujući P, S i Cl, više kovalentne prirode [39]. Gustoće naboja smanjit će se na ovim atomima i akumulirati na granici, što dovodi do veće adhezije Au na P-, S- i Cl-terminirane 2D materijale u usporedbi s grafenom. Ovu snažnu interakciju potvrđuju brojni eksperimenti [40, 42]. Snažna interakcija između metala i 2D monosloja osigurava adheziju eksfoliranog listića na površinu metala.



(a) (b)

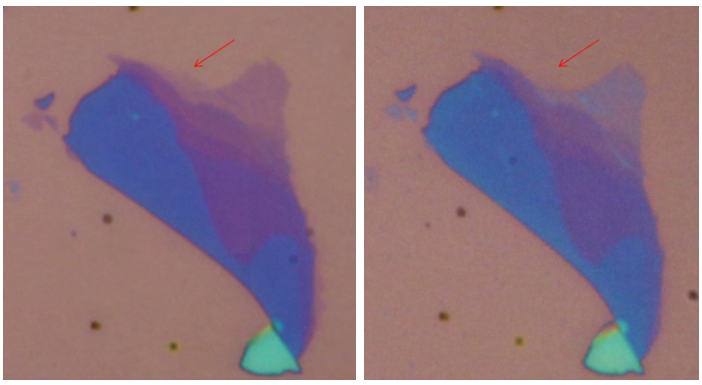
Slika 2.24: Eksfolirani listići Bi-2212 dobiveni metodom zlatom potpomognute eksfolijacije

Princip adhezije Bi-2212 na zlatni sloj još nije dobro istražen, ali je tehnika zlatom potpomognute eksfolijacije, zbog dobrih rezultata na drugim materijalima, isprobana i za eksfolijaciju Bi-2212. Na čiste wafere se PVD metodom prvo napari 2 nm kroma i

onda na krom 30 nm zlata. Nakon toga princip je isti kao za mehaničku eksfolijaciju opisan ranije u ovom poglavlju. Eksfolirani listići su mnogobrojni, velikih lateralnih dimenzija i mogu se vidjeti na slici 2.24 a). Najveći dobiveni listić duljine je 500 m i može se vidjeti na slici 2.24 b). Metoda također na waferu ne ostavlja ljepilo od trake jer sama traka nikada nije u kontaktu s waferom već samo odlijepi sloj zlata. Isproban je i isti postupak koristeći srebro umjesto zlata, ali na waferu nije ostajao velik broj listića. Pretpostavlja se da je adhezija Bi-2212 kristala puno slabija za srebro nego za zlato.

2.5 Utjecaj atmosferskih uvjeta na eksfolirane listiće

Osjetljivost i propadanje tankih eksfoliranih listića prikazano je na slici 2.25.



(a) (b)

Slika 2.25: Usporedba a) svježe eksfolirani listići, b) listići nakon tjedan dana na zraku

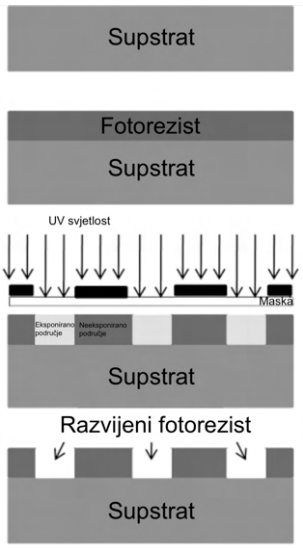
Na slici 2.25 b), nakon tjedan dana uzorka na zraku, nije vidljiv rub tankog listića što implicira da su tanki uzorci osjetljivi na atmosferske uvjete. Rad s monoslojnim listićima je stoga nužno raditi u inertnoj i suhoj atmosferi unutar gloveboxa. Ovo nije bilo moguće napraviti za potrebe ovog rada zbog mnogobrojnih potrebnih promjena u laboratoriju specijaliziranih za rad s kvazi-dvodimenzionalnim materijalima. U planu je u budućnosti raditi u kolaboraciji s drugim specijaliziranim laboratorijima i uz njihovu pomoć kontaktirati monoslojne listiće raznih materijala.

3 Kontaktiranje uzoraka

Idući korak je kontaktiranje pogodnih tankih listića kisikom dopiranih Bi-2212 kristala na waferima. Isprobane su dvije tehnike kontaktiranja uzoraka. Prva tehnika kontaktiranja je optička litografija, kojom, iako je naslov rada optimizacija parametara optičke litografije, nisu uspješno kontaktirani uzorci, već je bilo potrebe za drugom, alternativnom tehnikom kontaktiranja lemljenjem indija. Detaljan pregled obje tehnike dan je u iduća dva potpoglavlja.

3.1 Optička litografija

Optička litografija je ključan i složen proces koji leži u srcu modernog proizvodnog procesa poluvodičkih uređaja, igrajući ključnu ulogu u stvaranju mikroelektroničkih uređaja i integriranih krugova. Riječ fotolitografija dolazi iz tri grčke riječi: photo, litho i grapho koje po redu znače svjetlo, kamen i pisanje. Kao što samo ime sugerira, fotolitografija je metoda printanja u kojoj svjetlost igra ključnu ulogu.



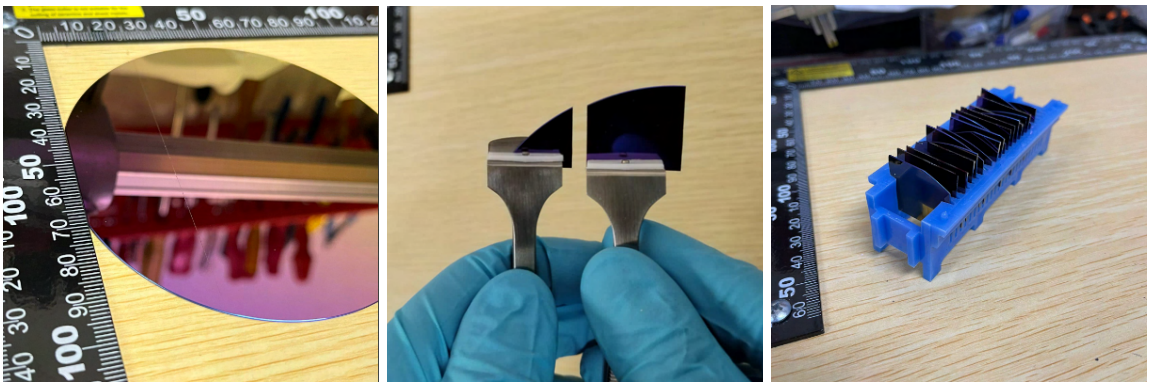
Slika 3.26: Standardni koraci optičke litografije

Proces počinje nanošenjem materijala osjetljivog na svjetlost (fotorezista) na podlogu, tipično wafer od silicija. Zatim se preko fotorezista postavlja fotomaska koja sadrži željeni uzorak. Svjetlo prolazi kroz fotomasku, eksponirajući fotorezist na željenim područjima. Izložena područja prolaze kroz kemijsku promjenu, što ih čini topivim ili netopivim u otopini razvijača (eng. developer), ovisno o tipu korištenog fotorezista. Nakon razvijanja, uzorak se prenosi na podlogu najčešće procesima na-

parivanja metala i jetkanja (eng. etching). Razvijanje metode je počelo sredinom prošlog stoljeća, te se kontinuirano razvijala do danas. Trenutno se na Tajvanu u tvornici TSMC rutinski proizvode čipovi s tranzistorima veličine 3 nm. Bez optičke litografije moderna tehnologija ne bi bila moguća. U ovom poglavlju cilj je fotolitografijom proizvesti kontakte reda veličine 10 mikrona pogodne za mjerenje svojstava tankih kisikom dopiranih Bi-2212 listića.

3.1.1 Priprema wafera

Prvi korak pripreme wafera je njegovo rezanje na kvadratiće prikladne veličine. Kao i za eksfolijaciju, za potrebe ovog eksperimenta korišteni su silicijevi waferi debljine veće od 500 m s oksidnim slojem debljine 300 nm koji dolaze u obliku kruga promjera 4 inča (10.16 cm), te se režu na kvadrate dimenzija 1x1 inč (2.54 cm). Ova veličina je prikladna za ovaj eksperiment jer daje dovoljnu površinu za printanje 16 uzoraka kontakata po komadu wafera uz rub koji se može hvatati s pincetama i sličnim pomagalima pri prenošenju wafera bez oštećenja dobivenih kontakata.



(a) (b) (c)

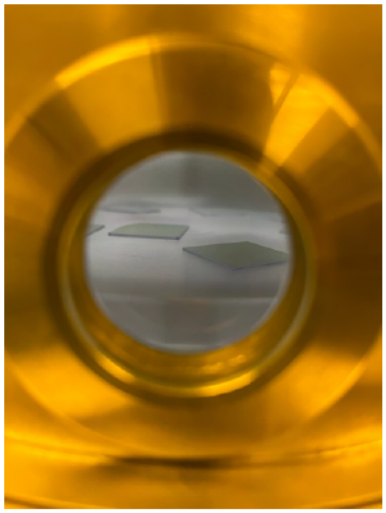
Slika 3.27: Prikaz procesa rezanja wafera: a)dijamantnom oštricom zarezan wafer, b) pucanje wafera po zarezanoj liniji na dva manja komada, c) waferi u plastičnom držaču spremni za daljnje čišćenje

Setom za rezanje s dijamantnim vrhom, povuče se ravna linija po waferu, te se on laganim pritiskom pinceta s obje strane reza lagano otkine. Na taj su način narezani 1x1 inč (2.54 cm) waferi korišteni u eksperimentu. Drugi korak pripreme wafera je njihovo čišćenje jer je nakon rezanja površina wafera onečišćena česticama silicija i prašine. Ovaj proces uklanjanja nečistoća sastoji se od 4 koraka. Prvo se waferi slože u čisti 3D printani plastični držač te se urone u aceton u kojem se 10 minuta ultrazvučno čiste uz blago zagrijavanje na temperaturu od 40 . Nakon ultrazvučnog

čišćenja, waferi se isperu prvo s malom količinom acetona, a zatim i izopropilnog alkohola (s kojim se radi drugi korak čišćenja) da se otapala međusobno ne kontaminiraju i da ih je moguće nekoliko puta ponovno iskoristiti. Ova procedura se ponavlja između svakog koraka s otapalom iz sljedećeg koraka. Drugi korak čišćenja je isti kao prvi samo što se waferi urone u izopropilni alkohol.

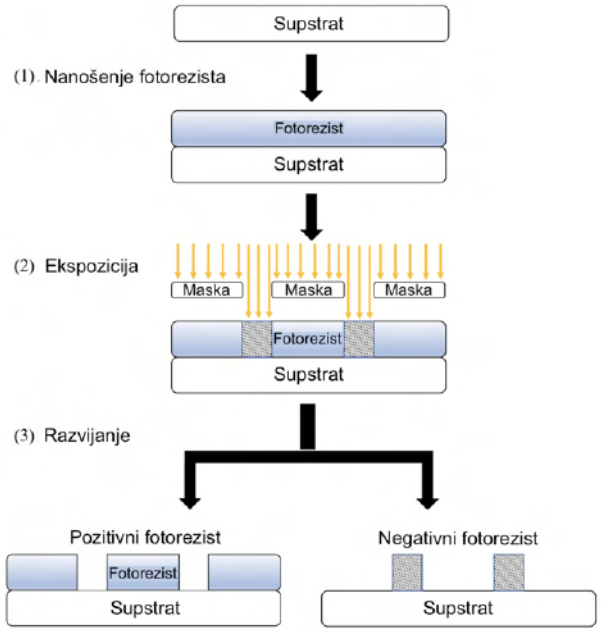
Slika 3.28: Ultrazvučno čišćenje wafera

Treći korak je pranje u HELLMANEX otopini. HELLMANEX je alkalni koncentrat koji se u otopini koncentracije 0.5-2 koristi za laboratorijsko čišćenje wafera. Sprječava redepoziciju otpuštenih čestica i osigurava ispiranje bez ostataka nakon čišćenja. Zadnje ispiranje, nakon HELLMANEXA, radi se s deioniziranom vodom. Waferi se zatim suše prvo dušikom, a nakon toga se stavljaju iznad pročišćivača zraka na još nekoliko sati da bi se u potpunosti osušili.



Slika 3.29: Čišćenje wafera plazmom kisika

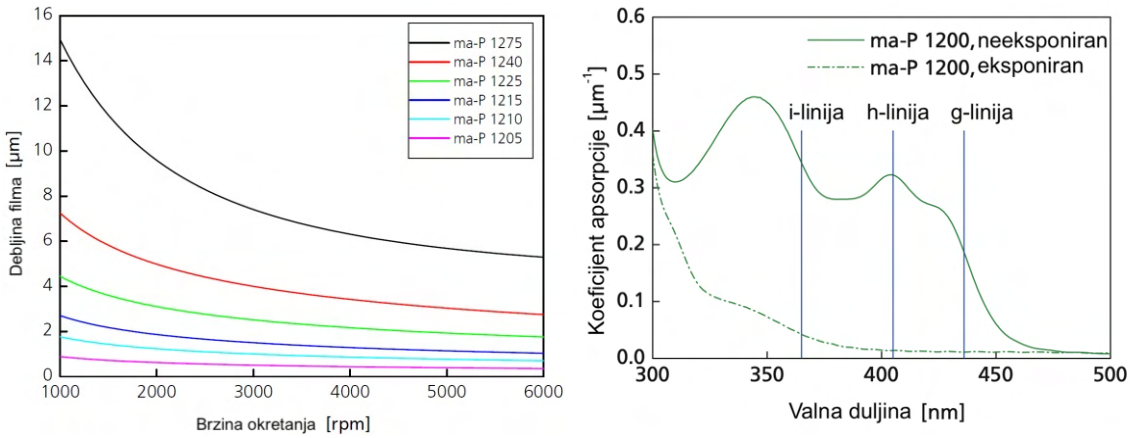
Zrak neposredno iznad pročišćivača zraka prolazi kroz HEPA filter koji hvata 99.97 svih čestica veličine 0.3 μm i veće. Ovo je najčišći dio cijelog laboratorija i na waferima se tijekom sušenja ne bi trebale skupiti čestice prašine koje bi na skali veličine kontakata koji se proizvode izgledale ogromno i uništile bi cijeli proces. Zadnji, četvrti korak je čišćenje plazmom kisika u trajanju od 5 minuta. Plazma čišćenje plazmom kisika eliminira ulja i masnoće na nano razini i smanjuje kontaminaciju do 6 puta u usporedbi s metodama mokrog čišćenja, uključujući i same ostatke čišćenja otapalima. Plazma čišćenjem dobiva se besprijekorna površina, spremna za daljnju obradu. Također, plazma čišćenje čini površinu wafera hidrofilnom što će pomoći pri premazivanju fotorezistom što je upravo idući korak pripreme. Fotorezisti su polimerni materijali koji mijenjaju svojstva topljivosti u tekućini za razvijanje kada su dovoljno eksponirani zračenju odgovarajuće valne duljine. Kemijska svojstva područja fotorezista pogođenih zračenjem mijenjaju se na način koji ovisi o vrsti korištenog fotorezista.



Slika 3.30: Shematski prikaz eksponiranja i razvijanja pozitivnih i negativnih fotorezista, preuzeto iz [28]

Eksponirana područja pozitivnih fotorezista postat će topljivija u sredstvu za razvijanje, tako da pozitivni rezisti stvaraju pozitivnu sliku uzorka na waferu. Negativni rezisti stvaraju negativnu sliku uzorka na waferu jer eksponirana područja postaju manje topiva u sredstvu za razvijanje. U ovom eksperimentu korišten je pozitivni fotorezist ma-P 1200. Njegov koeficijent apsorpcije u ovisnosti o valnoj duljini zračenja

kojem je izložen, prikazan je na slici 3.31 b). Cijeli laboratorij je nužno zakloniti od vanjskog svjetla i u laboratoriju koristiti samo rasvjetu s narančastim filterima valne duljine oko 600nm na koju fotorezist nije osjetljiv. Nanošenje tankog filma fotorezista na wafer radi se ”spin coating” metodom. ”Spin coating” je laboratorijska metoda za stvaranje tankih i homogenih filmova iz otopina.



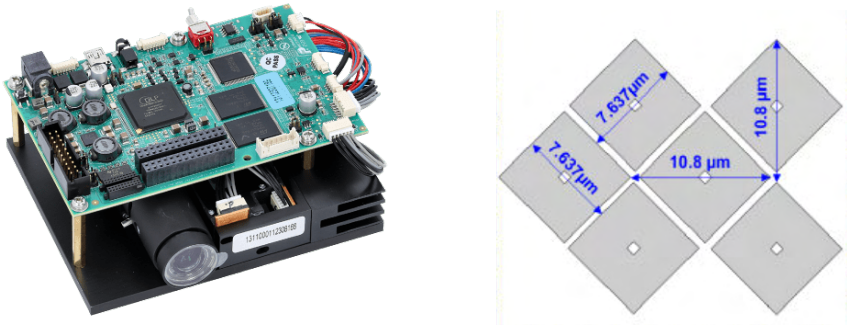
(a) (b)

Slika 3.31: a) ovisnost rotacije spin coatera o debljini sloja fotorezista na waferu, b) ovisnost koeficijenta apsorpcije fotorezista ma-P 1200 o valnoj duljini svijetlosti kojoj je izložen, preuzeto iz [29]

Otopina se kapaljkom stavlja na wafer koji se zatim vrti velikom brzinom, 3000 okretaja u minuti u vremenu od 30 s. Tekućina se širi zahvaljujući centrifugalnim silama i na podlozi se stvara homogen sloj tekućine debljine 3 m. Nakon nanošenja tankog filma fotorezista na wafere slijedi ”soft bake” metoda zagrijavanja koja se radi da bi otapalo iz fotorezista isparilo i da se fotorezist bolje uhvati za površinu wafera. ”Soft bake” se radi na temperaturi od 100 C u trajanju 90 s. Ovo je kraj pripreme wafera i idući korak je ekspozicija dizajna kontakata na fotorezist.

3.1.2 Ekspozicija, razvijanje i naparivanje zlata na wafer

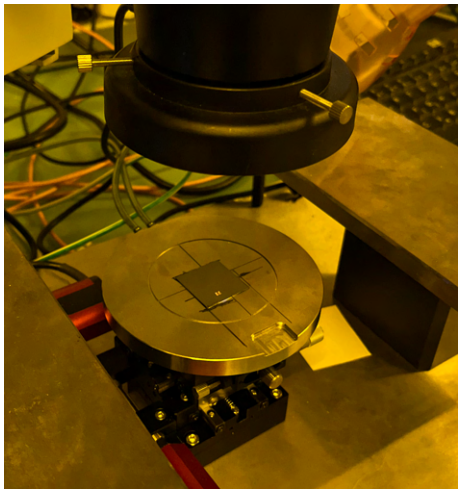
Ekspozicija dizajna kontakata na fotorezist napravljena je koristeći LightCrafter 4500 DLP projektor. Projektor ima rezoluciju 912x1140 piksela orijentiranih u rešetku u obliku dijamanta.



(a) (b)

Slika 3.32: a) projektor LightCrafter 4500 DLP, b) veličina i dijamanti oblik piksela projektora, preuzeto iz [30]

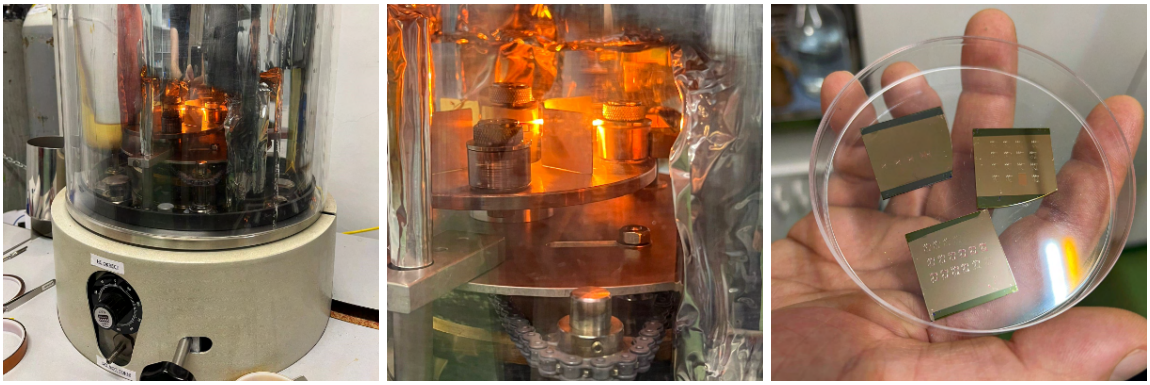
Nacrti kontakata su, imajući to na umu, dizajnirani u programu Inkscape te izvedeni u format bitmape prikladan za projektorov software.



Slika 3.33: Ekspozicija fotorezista na waferu koristeći projektor LightCrafter 4500 DLP

O ekspoziciji i dizajnima kontakata biti će još riječi u idućem potpoglavlju u pregledu rezultata litografije. Nakon eksponiranja pozitivnog fotorezista na waferu, potrebno je otopiti eksponirana područja u sredstvu za razvijanje u trajanju od 45 s. Zadnji korak dobivanja kontakata je naparivanje kroma i zlata u udubine u fotorezistu. Kontakti od zlata su jako dobri zbog visoke vodljivosti električne struje zlata uz odličnu otpornost na koroziju. Zlato samo po sebi slabo stvara kontakt sa SiO slojem na

waferu pa je nužno prije njega napariti sloj od nekoliko nanometara kroma za bolje prijanjanje.



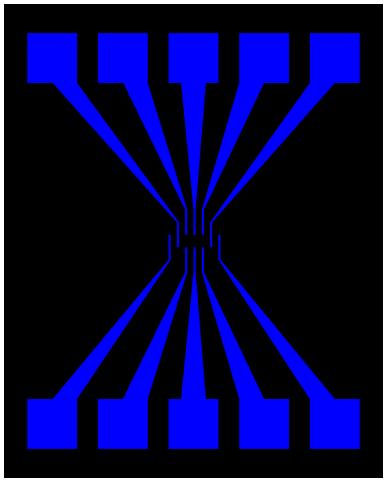
(a) (b) (c)

Slika 3.34: a) naparivač uzoraka, b) bliži prikaz užarene niti oko koje je omotano zlato tijekom naparivanja, c) waferi nakon naparivanja

Tada će sloj metala na waferu biti čvrst i neće se moći lagano ukloniti s wafera. Waferi nakon naparivanja prikazani su na slici 3.34 c). Nakon 2 nm kroma napareno je 30 nm zlata te su uzorci stavljeni u ultrazvučni čistač u aceton da bi se uklonio preostali neosvjetljeni fotorezist te da na waferu ostanu samo kontakti od zlata.

3.1.3 Rezultati optičke litografije

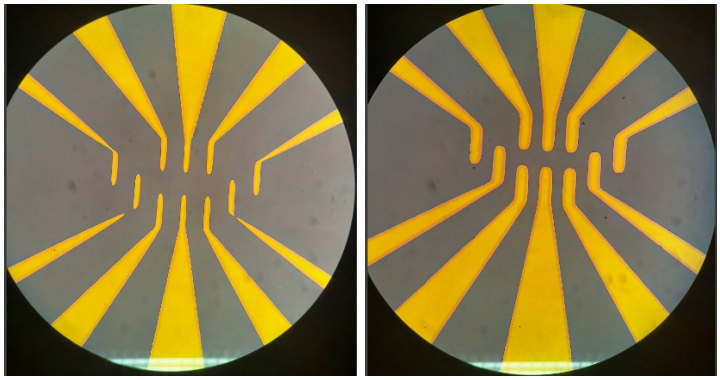
Eksponirana su ukupno 3 wafera. Na prvi je obasjan dizajn prikazan na slici 3.35. Dizajn kontakata obuhvaća cijelu raspoloživu rezoluciju projektora.



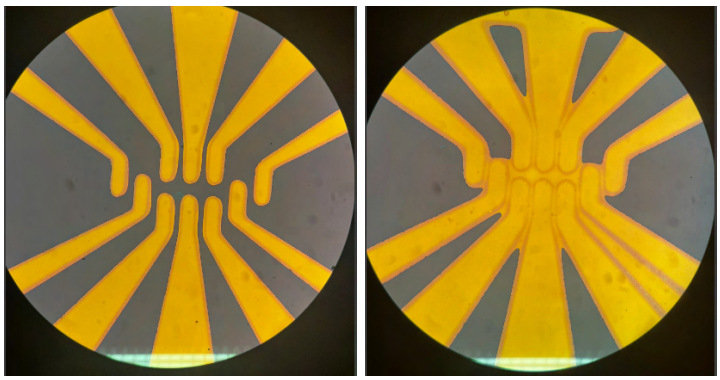
Slika 3.35: Dizajn kontakata eksponiran na prvi wafer

Najtanje, središnje crte na dizajnu širine su 5 piksela i cilj ovog prvog wafera je vidjeti razlike u duljini ekspozicije. Sva 4 kontakta eksponirana su na maksimalnom

intenzitetu projektora. Vremena ekspozicije su 1, 2, 4 i 10 s. Razlike se mogu vidjeti na slici 3.36. Pri vremenu ekspozicije od 1 s, kontakt nije ostvaren jer fotorezist nije dovoljno eksponiran i svjetlost projektora na dijelovima nije osvjetlila cijelu debljinu fotorezista do SiO sloja wafera. Kontakt dobiven pri duljini ekspozicije 10 s je previše osvjetljen što je jasno vidljivo iz činjenice da su svi vrhovi spojeni. Duljine ekspozicije 2 i 4 s daju zadovoljavajuće kontakte. Svi dijelovi su puni i odvojeni. Vrijeme ekspozicije od 2 s daje najbolji rezultat pa će se daljnja analiza dobivene rezolucije napraviti na njoj. Na slici 3.37 prikazana je fotografija kontakata dobivenih vremenom ekspozicije od 2 s s istaknutim dimenzijama. Cijeli uzorak je širine 2.81 mm i visine 1.7 mm. Najtanje značajke su širine 40 m što je za ovu potrebu zadovoljavajuće. Preostala dva wafera služila su za daljnje upoznavanje s karakteristikama fotorezista i projektora. Korišten je drugačiji dizajn koji se može vidjeti na slici 3.38, na kojem je nekoliko veličina kontakata s najtanjim značajkama debljine samo 1 piksel.



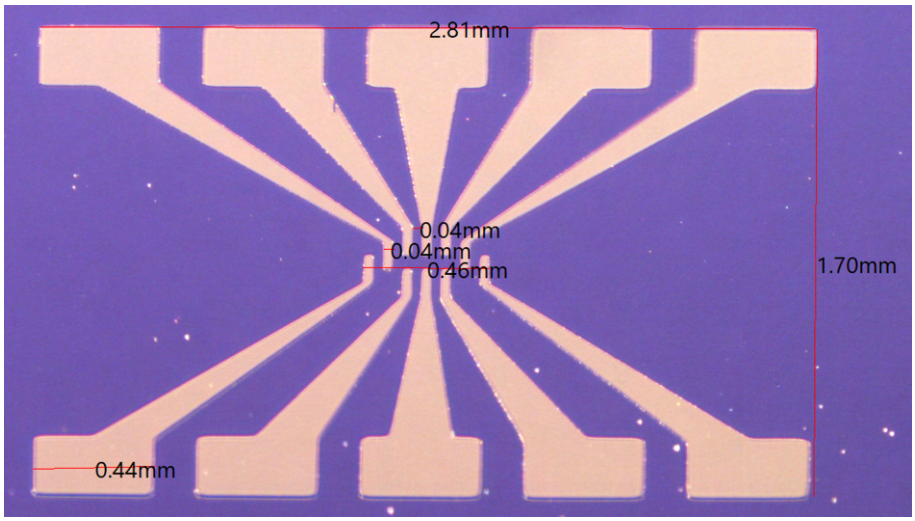
(a) 1 s (b) 2 s



(c) 4 s (d) 10 s

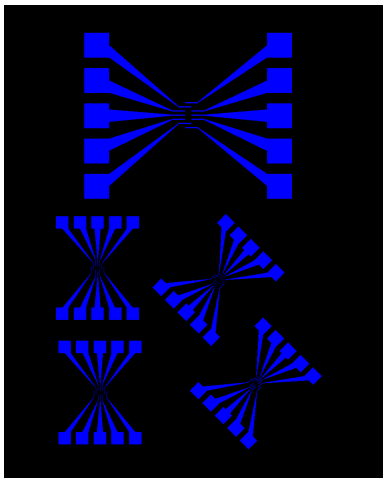
Slika 3.36: Usporedba vremena ekspozicije

Isprobani su i dizajni kontakata zarotirani za 45 zbog dijamantnog oblika piksela na projektoru. Očekuje se da će zarotirane centralne ravne linije imati puno glađe



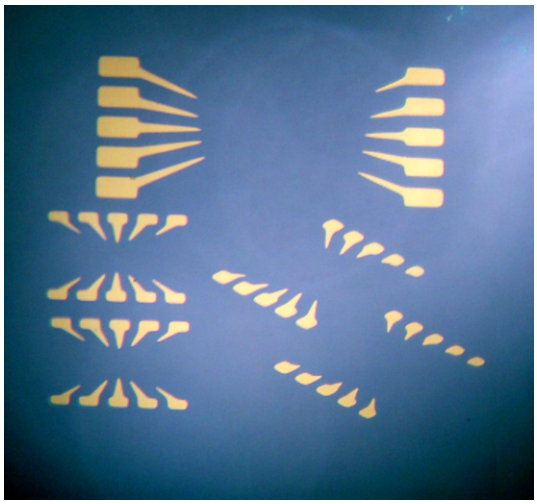
Slika 3.37: Dobiveni kontakti pri vremenu ekspozicije 2 s s istaknutim dimenzijama

rubove od onih nezarotiranih. Dobiveni kontakti mogu se vidjeti na slici 3.39. Svi eksponirani uzorci na oba wafera bili su vremenski nedovoljno eksponirani i nigdje nije dobiven iskoristiv kontakt. Može se zaključiti da je za tanje linije potrebna nekoliko puta dulja ekspozicija fotorezista, da bi svjetlost probila do samog Si0 sloja na waferu.



Slika 3.38: Drugi dizajn kontakata korišten na preostala dva wafera

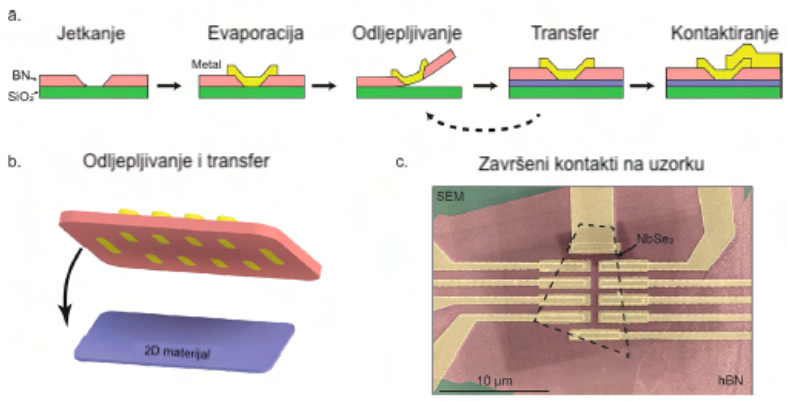
Gornja granica minimalne širine linija koja se može postići je 15 m, što je izmjereno na najužim dijelovima ovih nedovoljno eksponiranih uzoraka. Rezultati eksperimenta ne daju konkluzivne zaključke o maksimalnoj rezoluciji projektora, ali ukazuju na to koje su daljnje optimizacije procesa potrebne za povećanje rezolucije.



Slika 3.39: Nedovoljno eksponirani uzorci drugog dizajna kontakata

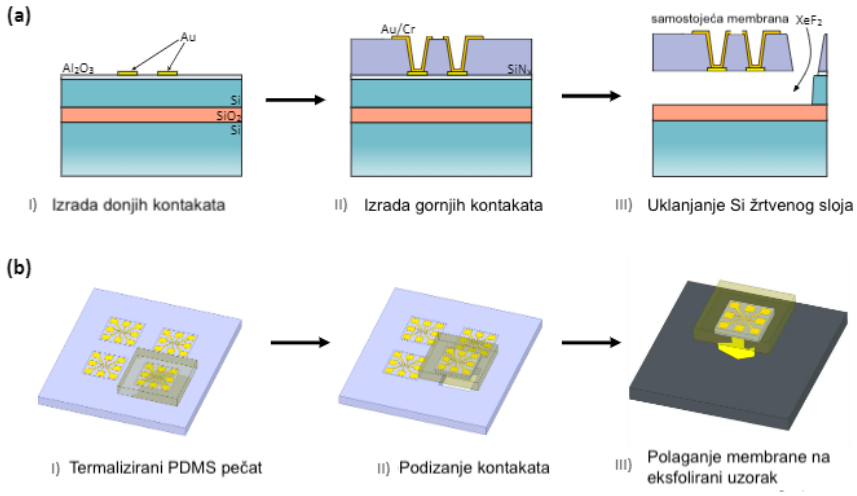
3.1.4 Kontaktiranje uzoraka koristeći litografske tehnike

Tehnika optičke litografije prethodno opisana u poglavlju, pogodna je za ostvarivanje dobrih kontakata na tankim uzorcima. Jedan od pristupa koji kombinira ovu tehniku s eksfolijacijom tankih slojeva uključuje korištenje polimera poput PDMS (polidimetilsiloksan) ili PPC (polipropilen karbonat). Koristeći ove polimere prvo se eksfolira tanki listić kristala koji se onda položi na pripremljene kontakte koristeći mikromanipulatore, što omogućuje točno pozicioniranje uzorka na kontakte. Ključni faktor u ovom procesu je kontrola temperature podloge, koja omogućuje prilagodbu sile kojom polimer drži tanki sloj materijala. Na primjer, kod PDMS-a, na niskim temperaturama polimer gubi svoja ljepljiva svojstva, što omogućuje oslobađanje tankog sloja i njegovo precizno postavljanje na kontakte. Slično, PPC se koristi pri višim temperaturama, gdje također postaje neljepljiv, omogućujući prijenos tankih slojeva na pripremljene kontakte. Međutim, ova metoda ima svoje izazove. Naime, materijal mora biti dovoljno tanak kako bi se osigurao dobar kontakt između materijala i kontaktne površine. Također, veliki kontaktni otpori mogu predstavljati problem, što zahtijeva izradu velikog broja uzoraka kako bi se pronašao onaj s najmanjim ili prihvatljivim otporom. Problem kontaktnih otpora je posebno izražen kod vrlo tankih slojeva, gdje je kontaktna površina između uzorka i elektroda minimalna. Primjer primjene ovih metoda prikazan je na slici 3.40 gdje su kontakti izrađeni u matrici od heksagonalnog bor-nitrida (hBN). Prvo je na SiO wafer eksfoliran sloj hBN-a, koji je zatim jetkan metodom reaktivnog ionskog jetkanja (eng. reactive-ion etching - RIE). Nakon toga, ponovnim procesom litografije, na waferu je stvoren uzorak za kontakte.



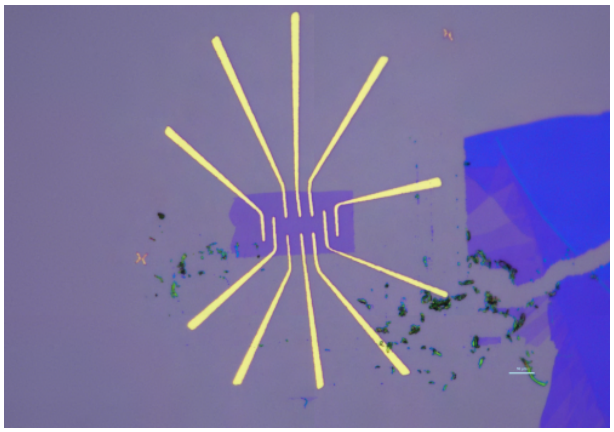
Slika 3.40: Prikaz kontaktiranja uzoraka pomoću hBN-a u kojem se EBL litografijom napravi dizajn te u njemu naprave kontakti naparivanjem zlata. Potom se PDMS polimerom takva naljepnica koristeći mikromanipulator stavlja na već prethodno eksfolirani uzorak, preuzeto iz [32]

Taj sloj hBN-a kasnije je eksfoliran pomoću PDMS polimera na tanki 2D materijal, čime se materijal istovremeno kontaktira i enkapsulira. [32] Ova metoda omogućuje stvaranje vrlo kvalitetnih kontakata na tankim slojevima. Dodatni primjer korištenja ovakve tehnike prikazan je na slici 3.41 u kojem je litografski izrađena struktura koja se može odlijepiti pomoću PDMS polimera na niskim temperaturama i prenijeti na uzorak. [33]



Slika 3.41: Prikaz proizvodnje tzv. ”free floating membrane”, gdje se PDMS polimerom ona odlijepi na niskoj temperaturi i položi na već prethodno eksfolirani uzorak, preuzeto iz [33]

Ova tehnika omogućuje prijenos vrlo tankih slojeva materijala na već pripremljene kontakte. Kontakti se mogu i ostvariti naparivanjem metala na uzorak preko maske, a primjer je dan na slici 3.42.



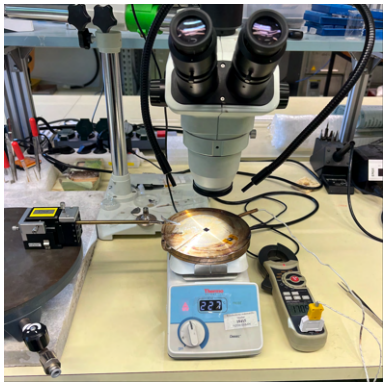
Slika 3.42: Prikaz tankog Bi-2212 listića (debljine nekoliko nm) pod polarizacijskim mikroskopom s naparenim kontaktima od zlata (2 nm Cr/50 nm Au), fotografirano u laboratoriju na IFW Dresden

Ovaj proces je dugotrajan i neefikasan u odnosu na prijašnje primjere, ali se često koristi jer je tehnologija starija i dostupnija u brojnim laboratorijima. Cilj navedenih primjera jest naglasiti ključnu ulogu litografije u suvremenim laboratorijskim istraživanjima, osobito u kontekstu proučavanja i primjene 2D materijala, koji su u posljednje vrijeme postali središte interesa znanstvene zajednice. Najveća prepreka su visoke cijene ulaganja u laboratorije u kojima bi se uspješno mogle primjenjivati litografske tehnike. Navedeni primjeri samo su dio velikog broja mogućih konfiguracija i metoda kojima je moguće kontaktirati tanke uzorke, a tehnika se odabire ovisno o materijalu koji se želi proučavati.

3.2 Kontaktiranje uzoraka lemljenjem indija

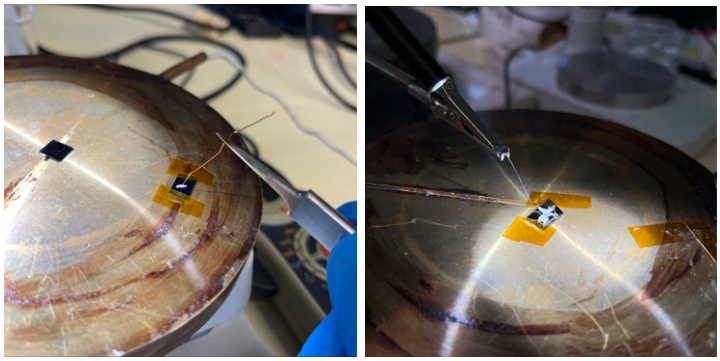
Konvencionalna metoda za električno kontaktiranje nanostruktura obično se izvodi pomoću litografskih tehnika diskutiranih u prethodnom poglavlju. Ove metode, iako pružaju visoku razlučivost, imaju nekoliko značajnih nedostataka. Prvo, proces je skup, složen, zahtijeva preciznu kontrolu, što ga čini tehnički izazovnim i vremenski vrlo zahtjevnim, što može usporiti tijek istraživanja ili proizvodnje. Dodatno, polimerne maske i otapala korištena u procesu litografskih tehnika često ostavljaju tragove na uzorku ili uređaju, što dovodi do kontaminacije i utječe na čistoću uzoraka. Otpor uređaja stoga nije uvijek rezultat samog uzorka, već često potječe od kontakata. Zbog navedenih razloga, uzorci nisu uspješno kontaktirani koristeći litografske tehnike. U ovom poglavlju opisana je alternativna metoda koja u osnovi predstavlja minijaturiziranu verziju lemljenja, omogućujući stvaranje submikrome-

tarskih, omskih kontakata na eksfoliranim listićima kristala. Ova tehnika je jednostavna za implementaciju, mnogo jeftinija u usporedbi s konvencionalnim metodama, te je znatno brža. Još jedna važna prednost ove metode je potpuno izbjegavanje kontaminacije uzorka, čime se osigurava veća čistoća i pouzdanost mjerenja. Na slici 3.43 prikazani su glavni sastavni dijelovi postava za lemljenje: optički mikroskop, mikromanipulator i grijač za uzorke.



Slika 3.43: Postav za kontaktiranje uzoraka lemljenjem indija

Wafer s uzorkom koji treba biti kontaktiran postavlja se na grijač zajedno s drugim waferom koji na sebi ima malu kuglicu indija, metala dobre vodljivosti s niskom temperaturom tališta. Temperatura grijača se zatim povisuje na 170 C, što je otprilike 15 C iznad točke tališta indija koja je 156.6 C. Na sobnoj temperaturi, komadić bakrene žice debljine 0.25 mm se pomoću mikroskopa i mikromanipulatorskih XYZ pomaka uranja u rastopljen komadić indija, te se polako izvlači.

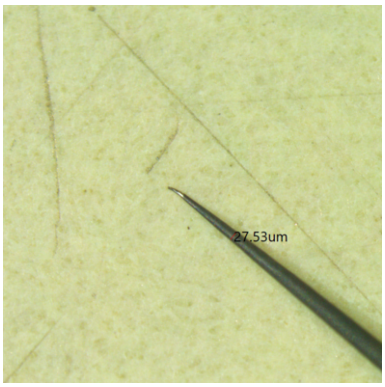


(a) (b)

Slika 3.44: a) ručno izvlačenje žica od indija, b) izvlačenje uz pomoć mikromanipulatora

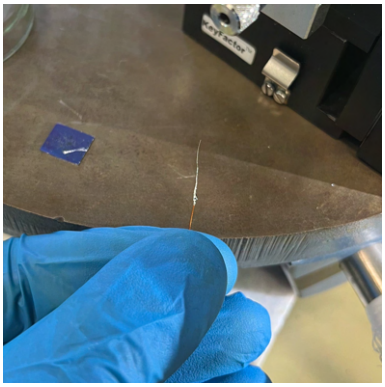
Drugi način za izvlačenje je držati komadić bakrene žice s pincetom i ručno izvuči žicu od indija i ovo je bio preferirani način zbog brzine i jednako dobrih rezultata

poput onih koristeći mikromanipulator. Bakrena žica korištena je zbog vrlo dobre vodljivosti topline bakra (401 Wm K). Doticaj rastaljenog indija, kojem je temperatura blago iznad temperature tališta, s bakrenom žicom, na sobnoj temperaturi, praktički instantno uzrokuje skrućivanje indija. Polagano izvlačenje bakrene žice, koja sada na sebi ima komadić krutog indija, uzrokuje daljnje skrućivanje indija i formaciju takne žice.



Slika 3.45: Šiljasti vrh voframove žice dobiven paljenjem žice na plameniku

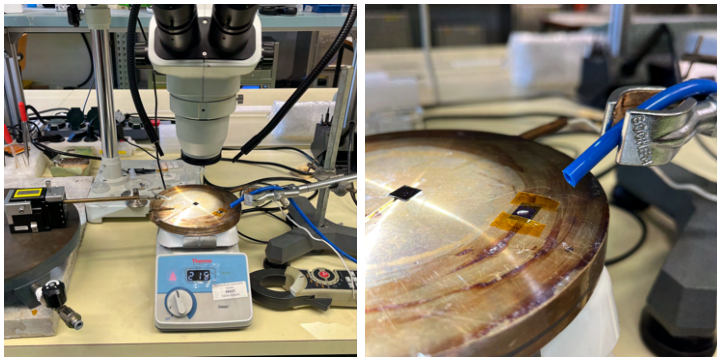
Uz pažljivo podešavanje temperature i brzine izvlačenja, moguće je dobiti vrhove žica od indija promjera ispod jednog m. Za izvlačenje tanki žica od indija isprobana je i žica od volframa. Kada se vrh komadića volframove žice debljine 0.25 mm spali na plameniku, materijal oksidira te se oksid otpuše mlazom plamena i tako nastane submikrometarski vrh. Uspoređivanjem debljine dobivenih žica od indija koristeći bakrenu žicu, volframsku žicu i volframsku zašiljenu žicu, nema velikih razlika i zaključak je da debljina vrha korištene žice nije bitna sama po sebi. Proces je lakši za napraviti koristeći bakrenu žicu zbog bakrove bolje toplinske vodljivosti od volframa.



Slika 3.46: Dobivena tanka žica od indija

Oksidacija indija znatno otežava dobivanje tankih žica i značajno mu smanjuje vodljivost. Oksidacija se dogodi vrlo brzo, nekoliko minuta nakon prelaska temperature

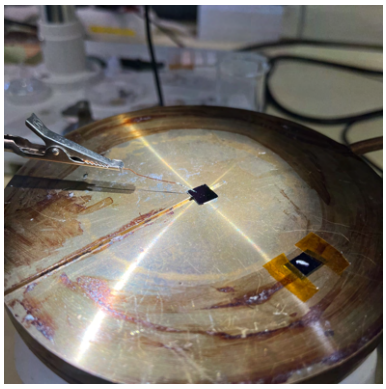
tališta i moguće ju je opaziti okom. Tekući oksidirani indij više nema odsjaj nego hrapavu, mat srebrnu površinu. Da bi se izbjeglo oksidiranje indija, u postav je dodana cjevčica koja na rastaljenu kuglicu indija na grijaču puše argon. Novi postav je vidljiv na slici 3.47



(a) (b)

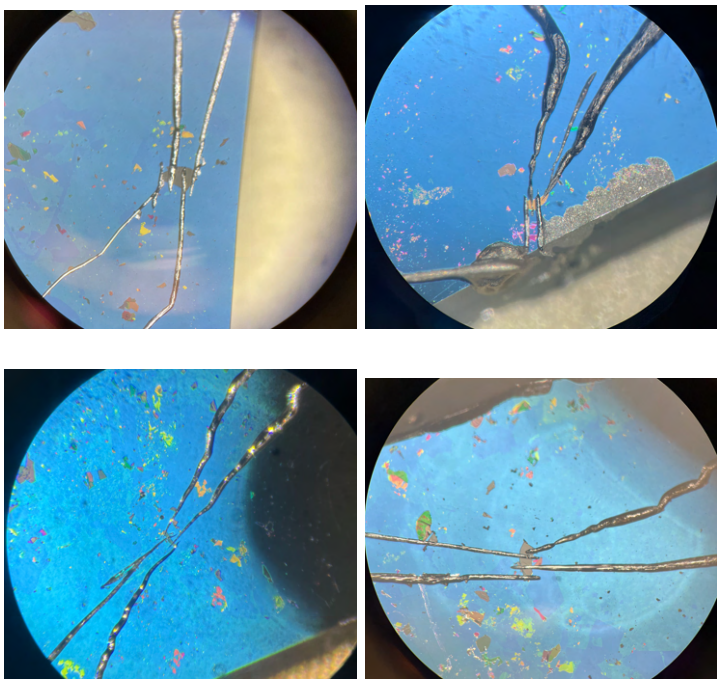
Slika 3.47: Postav za kontaktiranje uzoraka lemljenjem indija s dodanom cjevčicom za puhanje argona protiv oksidacije indija

Argon je inertan plemeniti plin i nikako neće reagirati s indijem. Ovaj dodatak postavu je značajno poboljšao proizvodnju žica od indija. Dobivene žice su tanje, duže i lakše za izvuči iz rastaljene kuglice indija. Nakon dobivanja žica od indija, uzorak i žica pozicioniraju se i poravnavaju pod mikroskopom koristeći sva 3 XYZ stupnja slobode mikromanipulatora. Žica od indija se polagano spušta prema uzorku na waferu, navođenjem preko njezine sjene.



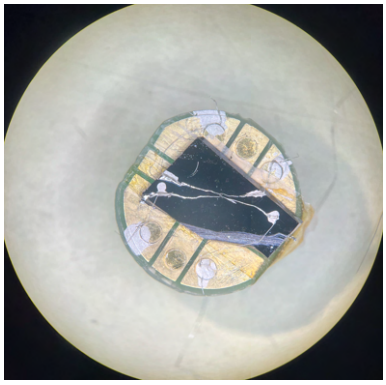
Slika 3.48: Polaganje žice od indija na uzorak

Žicu treba pozicionirati tako da bi na uzorak stala 4 kontakta za daljnja mjerenja. Wafer s uzorkom je i dalje na grijaču na temperaturi 170 C da bi se indij, čim dođe u doticaj s waferom, rastalio i ostvario dobar kontakt na uzorku. Nakon što su svi kontakti napravljeni, grijač se isključuje, što omogućuje da se kontakti učvrste. Ovom tehnikom kontaktirani su brojni uzorci od kojih se neki mogu vidjeti na slici 3.49.



Slika 3.49: Uzorci s 4 kontakta napravljenih tehnikom lemljenja indija

Nakon pregleda kontakata pod mikroskopom, na krajeve položenih žica od indija dodaju se male količine srebrne paste (DuPont 4929 N) i u nju se još polože srebrne ili platinaste žice debele 25 m koje će indijske kontakte na uzorku spojiti na kontakte na čipu. Da bi se kontaktirani uzorak na waferu spojio na čip, prvo ga je potrebno zalijepiti na njega pomoću tankog sloja GE varnish ljepila. Nakon toga, na kontakte na čipu doda se srebrna pasta i suprotni kraj srebrnih ili platinastih žica s uzorka se položi u njih. Indijski kontakti na uzorku tada su spojeni na kontakte na čipu i uzorak je spreman za mjerenje. Primjer gotovog uzorka je prikazan na slici 3.50.



Slika 3.50: Kontaktirani uzorak na čipu spreman za mjerenje

Uzorci kontaktirani ovom tehnikom brzi su za napraviti, jeftini i ne zahtijevaju nikakvu specijalnu opremu. Nakon dodavanja cjevčice za puhanje argona u postav,

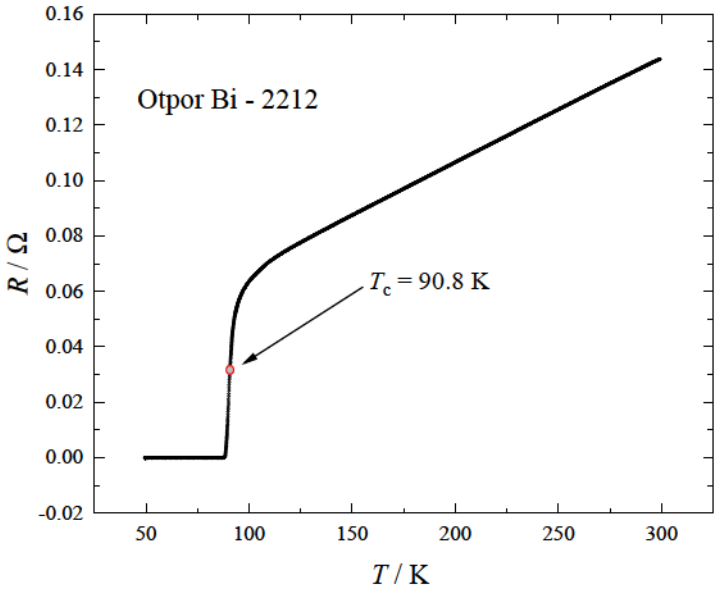
indij ne oksidira i cijeli uzorak s kontaktima ima otpor reda veličine 100 k na sobnoj temperaturi o čemu će još biti riječi u idućem poglavlju.

4 Rezultati

4.1 Transportna karakterizacija makroskopskog kristala Bi-2212

4.1.1 Mjerenje bez magnetskog polja

Kontakti su izrađeni korištenjem srebrene paste AG 4929 N (Dupont), a mjerenja su provedena koristeći metodu četiri kontakta, koja osigurava mjerenje otpora uz minimiziranje utjecaja kontaktnog otpora. Uzorak korišten u mjerenju imao je debljinu od 100 μm, omogućujući dobar omjer između otpornosti i strukturalne stabilnosti uzorka.

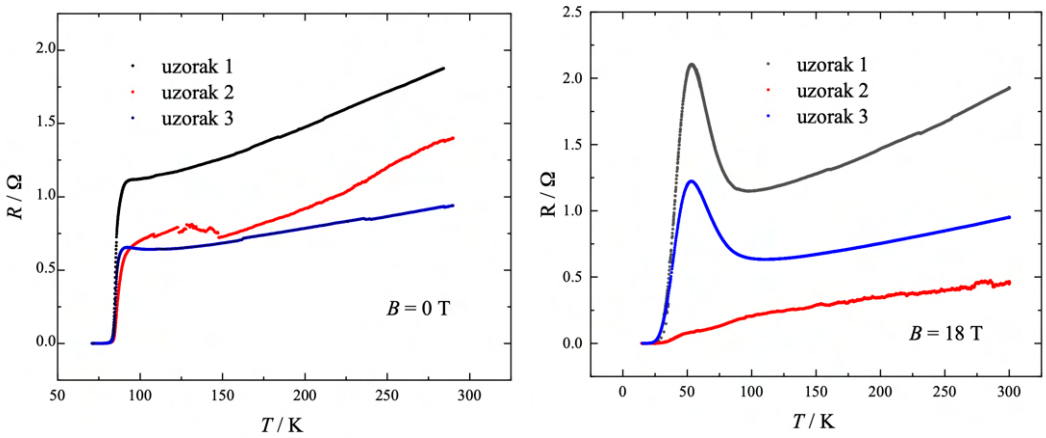


Slika 4.51: Graf ovisnost otpora kisikom dopiranog uzorka Bi-2212 debljine 100 μm o temperaturi

Na grafu na slici 4.51 prikazana je ovisnost otpora kisikom dopiranog uzorka Bi-2212 o temperaturi, pri čemu kritična temperatura supravodljivog prijelaza iznosi 90.8 K. Otpor uzorka pokazuje linearnu ovisnost s temperaturom iznad kritične temperature, što je tipična karakteristika ovih materijala, dok ispod te temperature dolazi do naglog pada otpora prema nuli, što ukazuje na postizanje supravodljivog stanja.

4.1.2 Mjerenja u prisustvu magnetskog polja

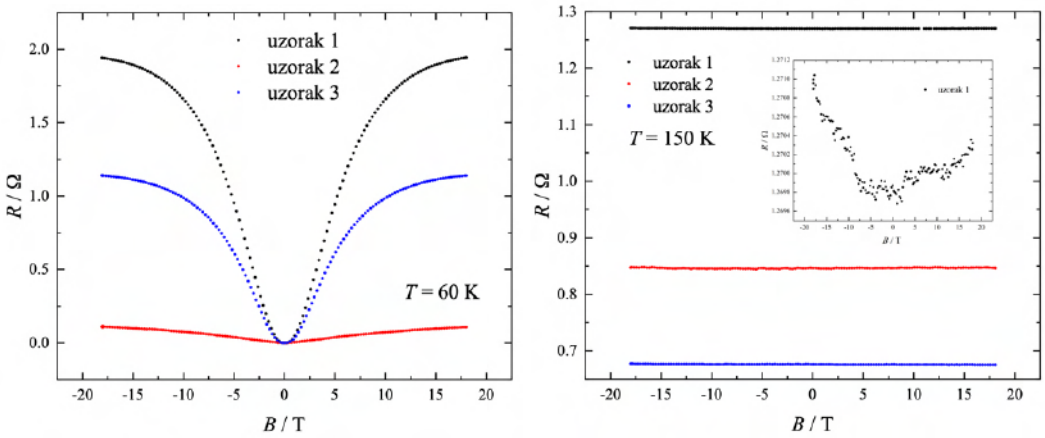
Za 3 dodatna pripremljena uzorka izmjereni su otpori u ovisnosti o temperaturi bez magnetskog polja i pri polju od 18 T smjera okomitog na uzorak. Mjerenja su napravljena na Institutu za fiziku.



(a) (b)

Slika 4.52: Graf ovisnosti otpora o temperaturi tri dodatna kisikom dopirana uzorka Bi-2212 a) bez magnetskog polja, b) u prisustvu magnetskog polja od 18 T

Uzorci 1 i 3 imaju linearnu ovisnost otpora o temperaturi do kritične temperature supravodljivog prijelaza koja ponovno iznosi oko 90 K. Uzorak 2 ima blagi rast otpora pri 140 K što se pripisuje termalnom stezanju uzorka ili problemima s kontaktima koji su napravljeni od srebrene paste. Na slici 4.52 b) dan je prikaz mjerenja ovisnosti otpora o temperaturi ista 3 uzorka u prisustvu magnetskog polja od 18 T. U magnetskom polju uzorcima je ovisnost otpora linearna do temperature supravodljivog prijelaza bez polja. Vidljivo je da se na toj temperaturi javlja prijelaz metala u izolator i otpor raste do oko 50 K. Ispod 50 K supravodljivost postaje dominantna i otpor naglo pada prema nuli.



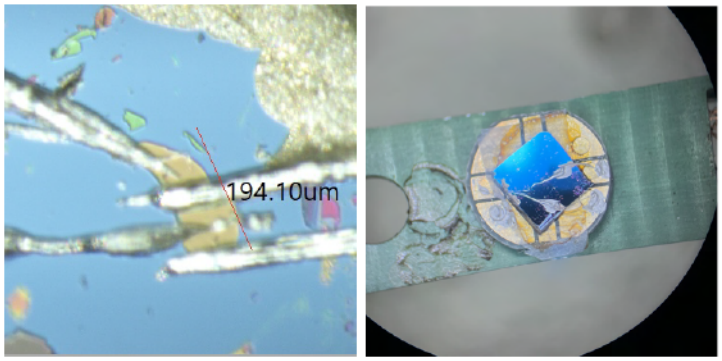
(a) (b)

Slika 4.53: Graf ovisnosti transverzalnog magnetootpora o magnetskom polju tri dodatna kisikom dopirana uzorka Bi-2212 a) ispod Tc, na 60 K, b) iznad Tc, na 150 K

Na slici 4.53 a) prikazana je ovisnost magnetootpora o magnetskom polju na temperaturi od 60 K. Pri polju od 0 T, uzorak je supravodljiv i otpor je 0 , a kada polje malo poraste, uzorak prestaje biti supravodljiv i ovisnost je kvadratna dok na višim poljima magnetootpor saturira. Iznad temperature supravodljivog prijelaza, na 150 K, ovisnost je vrlo slabo izražena, razlika magnetootpora pri 0 T i 18 T je reda veličine 0.1 .

4.2 Rezultati mjerenja uzoraka kontaktiranih lemljenjem indija

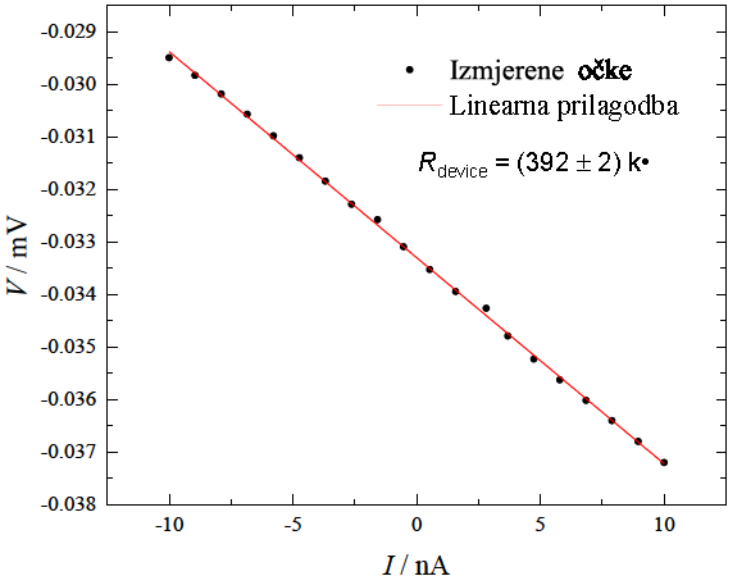
Kontaktirani tanki eksfolirani uzorak s istaknutom lateralnom dimenzijom i čip za mjerenje s kontaktiranim uzorkom mogu se vidjeti na slici 4.54. Ovo je ujedno i jedini uspješno kontaktirani uzorak.



(a) (b)

Slika 4.54: a) kontaktirani Bi-2212 uzorak lemljenjem indija s istaknutom dimenzijom, b) čip za mjerenje s kontaktiranim uzorkom Bi-2212

Mjerenje I-V krivulje sadrži 20 točaka, od -10 do 10 nA. Izmjerena I-V krivulja može se vidjeti na slici 4.55.

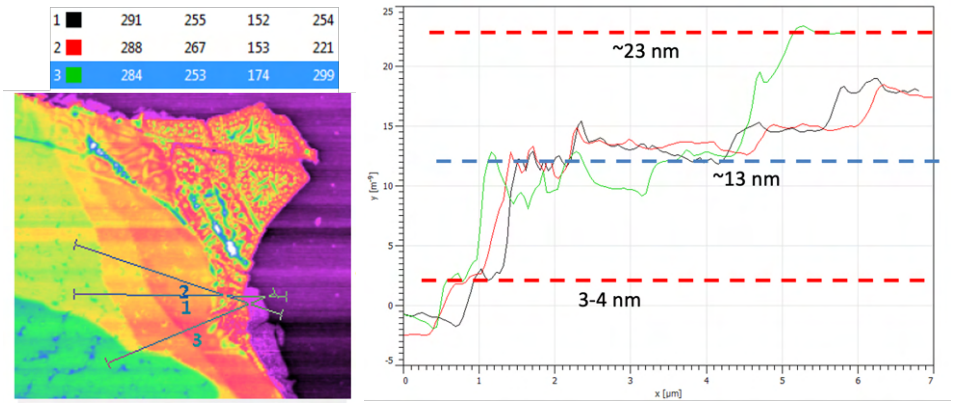


Slika 4.55: Izmjerena I-V krivulja kontaktiranog Bi-2212 uzorka

I-V ovisnost je linearna što ukazuje na to da su kontakti i uzorak dobri. Iz Ohmovog zakona izračuna se otpor uzorka s kontaktima, iz nagiba pravca dobivenog linearnom prilagodbom, za koji je dobiveno da iznosi (392±2) kΩ. Dobiveni otpor je unutar okvira očekivane vrijednosti za ovako male uzorke i kontakte. Mjerenje je napravljeno na sobnoj temperaturi i idući korak je staviti uzorak na mjerenje u kriogensku komoru, snižavajući mu temperaturu i istovremeno mjereći otpor do supravodljivog prijelaza. Prvih nekoliko uzoraka nije dalo dobre rezultate. Izmjerene I-V krivulje nisu bile linearne što ukazuje na problem neispravnosti napravljenih kontakata. Problemi mogu nastati iz nekoliko razloga. Kontakti od indija su jako mekani i bilo kakvo malo manje pažljivo rukovanje waferom ih može prekinuti ili napraviti da se dva ili više kontakta diraju. Oksidacija indija, diskutirana u prethodnom poglavlju, može jako povećati otpor oksidiranih kontakata. Puštanje prevelike struje (reda veličine miliampera) može spržiti kontakte i uzorak, onemogućujući daljnja mjerenja. Za kontaktiranje još manjih uzoraka ovom metodom bilo bi potrebno dovesti uzorak, postav za kontaktiranje i osobu koja radi kontakte, na isti potencijal tzv. uzemljivanje da nije moguće elektrostatsko prženje kontakata.

4.3 AFM mjerenje debljine eksfoliranih listića Bi-2212

U potrazi za monoslojnim listićima Bi-2212 kristala, odrađeno je AFM mjerenje na silicijskim waferima s prethodno eksfoliranim listićima raznih debljina. Mjerenja su napravljena u suradnji sa Sveučilištom u Budimpešti.



(a) (b)

Slika 4.56: a) optička slika ruba eksfoliranog Bi-2212 listića na kojem je provedeno AFM mjerenje, b) AFM profil listića

Na slici 4.56 a) mogu se vidjeti 3 smjera uzduž kojih je provedeno AFM mjerenje predstavljena s tri boje na grafu mjerenja koje se može vidjeti na slici 4.56 b). Na grafu su vidljive 3 stepenice. Prva stepenica, visine 3-4 nm, odgovara monoslojnom dijelu listića dok preostale dvije stepenice odgovaraju dijelu listića s još nekoliko slojeva.

5 Zaključak

U ovom radu sintetizirani su Bi Sr CaCu O (bizmut stroncij kalcij bakrov oksid) kristali. Odabrani kristali su optimalno dopirani s kisikom na 550 C tijekom 24 sata. Zbog svojstva kvazi dvodimenzionalnosti, tanke listiće kristala lako je eksfolirati. Istražene su dvije metode mehaničke ekfolijacije, koristeći dvije trake, 3M Scotch ljepljivu traku i traku osjetljivu na UV svjetlost. Scotch traka na waferu ostavlja više tankih listića Bi-2212 od UV trake, ali i više kontaminira površinu wafera s ostacima ljepila. Istražene su i dvije metode pomoći pri mehaničkoj eksfolijaciji, toplinski i zlatom potpomognuta eksfolijacija. Najbolji uzorci nastali su metodom zlatom potpomognute eksfolijacije. U svrhu kontaktiranja isprobane su dvije tehnike. Nakon optimizacije parametara za optičku litografiju, izrađeni su zlatni kontakti različitih oblika s najtanjim značajkama širine 40 m. Druga metoda kontaktiranja je kontaktiranje lemljenjem indija. Na uzorke su položene tanke žice od indija dok su waferi s uzorcima zagrijavani na temperaturu malo višu od temperature taljenja indija. Ovako kontaktiranom uzorku uspješno je izmjerena linearna I-V krivulja iz koje je dobiven otpor od (392 2) k . Također, polazni materijal, makroskopski kristal Bi-2212 dopiran kisikom, karakteriziran je mjerenjem električnih transportnih svojstava bez magnetskog polja i u prisustvu magnetskog polja. Izmjerena ovisnost otpora makroskopskog kristala o temperaturi bez magnetskog polja je očekivano linearna do Tc = 90.8 K na kojoj pada u nulu. Za kraj napravljeno je i AFM mjerenje debljine eksfoliranih listića i zaključeno je da je monoslojni listić debljine 3-4 nm.

Bibliography

[1] Bardeen, John, Leon N. Cooper, and J. Robert Schrieffer. ”Microscopic theory of superconductivity.” Physical Review 106, no. 1 (1957): 162.

[2] Bednorz, J. George, and K. Alex Müller. ”Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system.” Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 64, no. 2 (1986): 189-193.

[3] Wu, M. K., J. R. Ashburn, and C. J. Torng. ”PH Hor, RL Meng, L. Gao, ZJ Huang, YQ Wang, and CW Chu.” Phys. Rev. Lett 58, no. 9 (1987): 908-910.

[4] Hsu, Fong-Chi, Jiu-Yong Luo, Kuo-Wei Yeh, Ta-Kun Chen, Tzu-Wen Huang, Phillip M. Wu, Yong-Chi Lee et al. ”Superconductivity in the PbO-type structure -FeSe.” Proceedings of the National Academy of Sciences 105, no. 38 (2008): 14262-14264.

[5] Kamihara, Yoichi, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. ”Iron-based layered superconductor La [O1-x F x] FeAs (x= 0.05-0.12) with Tc= 26 K.” Journal of the American Chemical Society 130, no. 11 (2008): 3296-3297.

[6] Schilling, Andreas, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott. ”Superconductivity above 130 k in the hg–ba–ca–cu–o system.” Nature 363, no. 6424 (1993): 56-58.

[7] , 8.9.2024.

[8] Frindt, R. F. ”Superconductivity in ultrathin nb se 2 layers.” Physical Review Letters 28, no. 5 (1972): 299.

[9] Orr, B. G., H. M. Jaeger, and A. M. Goldman. ”Local superconductivity in ultrathin Sn films.” Physical Review B 32, no. 11 (1985): 7586.

[10] Jaeger, H. M., D. B. Haviland, A. M. Goldman, and B. G. Orr. ”Threshold for superconductivity in ultrathin amorphous gallium films.” Physical Review B 34, no. 7 (1986): 4920.

[11] Ye, Jt T., Yj J. Zhang, R. Akashi, Ms S. Bahramy, R. Arita, and Y. Iwasa. "Superconducting dome in a gate-tuned band insulator." Science 338, no. 6111 (2012): 1193-1196.

[12] Xu, Jin-Peng, Mei-Xiao Wang, Zhi Long Liu, Jian-Feng Ge, Xiaojun Yang, Canhua Liu, Zhu An Xu et al. "Experimental detection of a Majorana mode in the core of a magnetic vortex inside a topological insulator-superconductor Bi 2 Te 3/NbSe 2 heterostructure." Physical review letters 114, no. 1 (2015): 017001.

[13] De la Barrera, Sergio C., Michael R. Sinko, Devashish P. Gopalan, Nikhil Sivadas, Kyle L. Seyler, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi et al. "Tuning Ising superconductivity with layer and spin–orbit coupling in two-dimensional transition-metal dichalcogenides." Nature communications 9, no. 1 (2018): 1427.

[14] Fatemi, Valla, Sanfeng Wu, Yuan Cao, Landry Bretheau, Quinn D. Gibson, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Robert J. Cava, and Pablo Jarillo-Herrero. "Electrically tunable low-density superconductivity in a monolayer topological insulator." Science 362, no. 6417 (2018): 926-929.

[15] Liu, Yi, Ziqiao Wang, Xuefeng Zhang, Chaofei Liu, Yongjie Liu, Zhimou Zhou, Junfeng Wang et al. "Interface-induced Zeeman-protected superconductivity in ultrathin crystalline lead films." Physical Review X 8, no. 2 (2018): 021002.

[16] Wang, Qing-Yan, Zhi Li, Wen-Hao Zhang, Zuo-Cheng Zhang, Jin-Song Zhang, Wei Li, Hao Ding et al. "Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO3." Chinese Physics Letters 29, no. 3 (2012): 037402.

[17] Jiang, Da, Tao Hu, Lixing You, Qiao Li, Ang Li, Haomin Wang, Gang Mu et al. "High-T c superconductivity in ultrathin Bi2Sr2CaCu2O8+ x down to half-unit-cell thickness by protection with graphene." Nature communications 5, no. 1 (2014): 5708.

[18] Novoselov, Kostya S., Da Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and Andre K. Geim. "Two-dimensional atomic crystals." Proceedings of the National Academy of Sciences 102, no. 30 (2005): 10451-10453.

[19] Sandilands, L. J., A. A. Reijnders, A. H. Su, V. Baydina, Z. Xu, A. Yang, G. Gu, T. Pedersen, F. Borondics, and K. S. Burch. "Origin of the insulating state in exfoliated high-T c two-dimensional atomic crystals." Physical Review B 90, no. 8 (2014): 081402.

[20] Yu, Yijun, Liguo Ma, Peng Cai, Ruidan Zhong, Cun Ye, Jian Shen, Genda D. Gu, Xian Hui Chen, and Yuanbo Zhang. "High-temperature superconductivity in monolayer Bi2Sr2CaCu2O8+δ." Nature 575, no. 7781 (2019): 156-163.

[21] Cacu et al. Nature 575 (2019), 156–163

[22] Barišić, Neven, Mun K. Chan, Yuan Li, Guichuan Yu, Xudong Zhao, Martin Dressel, Ana Smontara, and Martin Greven. "Universal sheet resistance and revised phase diagram of the cuprate high-temperature superconductors." Proceedings of the National Academy of Sciences 110, no. 30 (2013): 12235-12240.

[23] Chowdhury, A. J. S., Wanklyn, B. M. R., Wondre, F. R., Hodby, J. W., Volkozub, A. v, de Groot, P. A. J. (1994). "Growth of high-quality 2212 BSCCO crystals in Pt crucibles and characterisation." In Physica C (Vol. 225).

[24] Barišić, Neven, and Denis K. Sunko. "High-T c cuprates: A story of two electronic subsystems." Journal of superconductivity and novel magnetism 35, no. 7 (2022): 1781-1799.

[25] Li, Yangang, Guizhi Kuang, Zhongjie Jiao, Lin Yao, and Ruihuan Duan. "Recent progress on the mechanical exfoliation of 2D transition metal dichalcogenides." Materials Research Express 9, no. 12 (2022): 122001.

[26] Liu, Fang. "Mechanical exfoliation of large area 2D materials from vdW crystals." Progress in Surface Science 96, no. 2 (2021): 100626.

[27] `https://www.nanoandmore.com/what-is-atomic-force-microscopy`, 8.9.2024.

[28] `https://en.wikipedia.org/wiki/Photoresist`, 8.9.2024.

[29] `https://kayakuam.com/wp-content/uploads/2019/10/PI_maP1200.pdf`, 8.9.2024.

[30] , 8.9.2024.

[31] C.Koch, T.J. Rinke. ”Photolitography, Basics of Microstructuring”, (2017)

[32] Telford, Evan J., Avishai Benyamini, Daniel Rhodes, Da Wang, Younghun Jung, Amirali Zangiabadi, Kenji Watanabe et al. ”Via method for lithography free contact and preservation of 2D materials.” Nano letters 18, no. 2 (2018): 1416-1420.

[33] Martini, Mickey, Tommaso Confalone, Yejin Lee, Bastian Rubrecht, Giuseppe Serpico, Sanaz Shokri, Christian N. Saggau et al. ”Hall effect in the MnBi 2 Te 4 crystal using silicon nitride nanomembrane via contacts.” Applied Physics Letters 123, no. 22 (2023).

[34] Wintterlin, Joost, and M-L. Bocquet. ”Graphene on metal surfaces.” Surface Science 603, no. 10-12 (2009): 1841-1852.

[35] Oshima, Chuhei, and Ayato Nagashima. ”Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces.” Journal of Physics: Condensed Matter 9, no. 1 (1997): 1.

[36] Gall, N. R., E. V. Rut’Kov, and A. Ya Tontegode. ”Two dimensional graphite films on metals and their intercalation.” International Journal of Modern Physics B 11, no. 16 (1997): 1865-1911.

[37] Yang, Ming, Yue Liu, Tongxiang Fan, and Di Zhang. ”Metal-graphene interfaces in epitaxial and bulk systems: A review.” Progress in Materials Science 110 (2020): 100652.

[38] Hamada, Ikutaro, and Minoru Otani. ”Comparative van der Waals density-functional study of graphene on metal surfaces.” Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics 82, no. 15 (2010): 153412.

[39] Huang, Yuan, Yu-Hao Pan, Rong Yang, Li-Hong Bao, Lei Meng, Hai-Lan Luo, Yong-Qing Cai et al. ”Universal mechanical exfoliation of large-area 2D crystals.” Nature communications 11, no. 1 (2020): 2453.

[40] Velicky, Matej, Gavin E. Donnelly, William R. Hendren, Stephen McFarland, Declan Scullion, William JI DeBenedetti, Gabriela Calinao Correa et al. "Mechanism of gold-assisted exfoliation of centimeter-sized transition-metal dichalcogenide monolayers." ACS nano 12, no. 10 (2018): 10463-10472.

[41] Blue, Brandon T., Glenn G. Jernigan, Duy Le, Jose J. Fonseca, Stephanie D. Lough, Jesse E. Thompson, Darian D. Smalley, Talat S. Rahman, Jeremy T. Robinson, and Masahiro Ishigami. "Metallicity of 2H-MoS2 induced by Au hybridization." 2D Materials 7, no. 2 (2020): 025021.

[42] Velicky, Matej, Alvaro Rodriguez, Milan Bousa, Andrey V. Krayev, Martin Vondracek, Jan Honolka, Mahdi Ahmadi et al. "Strain and charge doping fingerprints of the strong interaction between monolayer MoS2 and gold." The journal of physical chemistry letters 11, no. 15 (2020): 6112-6118.