

Sinteza i priprema topoloških izolatora za transportna mjerenja

Bruno Gudac

Fizički odsjek , PMF , Bijenička cesta 32 ,10000 Zagreb

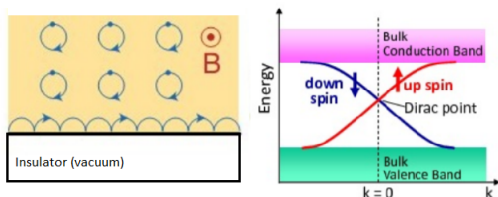
20. siječnja 2017.

Sažetak

Topološki izolatori su kvantni materijali čija je unutrašnjost izolatorska ili poluvodička, a površina vodljiva. Sintetizirani su monokristali topološkog izolatora $BiSbTeSe_2$. Modificirana je tehnika hlađenja uzorka i proučena je metoda pripreme korištenjem ljepljivih traka što omogućava izradu vrlo tankih uzoraka. Pripremljena su dva uzorka, jedan pomoću ljepljive trake, drugi jednostavnim kalanjem i mjerenja su napravljena na cryocooleru u rasponu temperatura od 20 K do sobne temperature. Uzorci su transportno karakterizirani, mjerena je ovisnost otpora uzoraka o temperaturi.

I. UVOD

Topološki izolator (TI) je kvantni materijal čija je unutrašnjost izolatorska ili poluvodička, a površina vodljiva. U unutrašnjosti energijske vrpce u TI izgledaju kao vrpce običnog izolatora, sa Fermijevom razinom između valentne i vodljive vrpce. Postoje i obični izolatori čije vrpce omogućavaju vodljiva površinska stanja, a posebnost vodljivih površinskih stanja kod topoloških izolatora je u očuvanju broja čestica, Diracovoj disperziji na niskim energijama i simetriji na inverziju vremena. Okarakterizirani su topološkom invarijantom na adijabatsku promjenu Hamiltonijana koja je ista dok god postoji energijski procjep između vodljive i valentne vrpce.



Slika 1: Hallov efekt u 2D TI (lijevo), energijske vrpce u 3D TI (desno)

Radi se o Z_2 invarijantama kod 3D TI po-

vezanim sa simetrijom na inverziju vremena i o Chernovom broju kod 2D TI koji proizlazi iz proučavanja kvantnog Hallovog efekta [1]. Dublji opis navedenih invarijanti nadilazi opseg seminaru pa neće biti dalje diskutirani. Na granici topološkog i običnog izolatora (vakuum ili zrak) se energijski procjep zatvara i daje nam vodljiva rubna/površinska stanja. Vodljivi elektroni na površini predstavljaju Diracove čestice zaključanog heliciteta. Na danoj energiji jedino drugo elektronsko stanje je ono suprotnog spina, što zabranjuje raspršenja unatrag i čini vodljivu površinu vrlo metalnom.

Najpoznatiji materijali iz klase topoloških izolatora pripadaju tetradimitnim materijalima oblika M_2X_3 , gdje su $M = Bi, Sb$ i $X = Se, Te, S$. Prvi proučavani materijali iz te skupine su Bi_2Se_3 i Bi_2Te_3 , no oni su vodljivi u unutrašnjosti zbog prisustava defekata u materijalu (vakancija), što ometa proučavanje površinskih stanja koja su nam od interesa. Materijale čija je unutrašnjost jači izolator pokušava se pronaći supstituiranjem drugih atoma u osnovnu heksagonsku matricu (mjestimično uvođenje Sb umjesto Bi , te kombiniranje udjela Te, Se i S). Jedan od mogućih materijala koji zadovoljava navedeni opis je i $BiSbTeSe_2$ koji je u osnovi ovog seminaru. Bitno je napomenuti da to nije jedina klasa topoloških izolatora.

II. SINTEZA

Za sintezu željenog kristala potrebno je pomiješati željene elemente u izoliranom sustavu, rastaliti mješavinu kako bi se atomi rearanžirali i konačno ohladiti taljevinu. Obzirom da se radi o rijetkim elementima visoke kemijske čistoće (>99,9%), čuvani su u dobro izoliranim bočicama unutar gloveboxa. Glovebox je dobro zabrtvljena, s jedne strane prozirna komora u kojoj se nalazi atmosfera inertnog plina (najčešće argona). Baratanje stvarima unutar gloveboxa omogućuju gumene rukavice montirane na prozirnu stranicu.



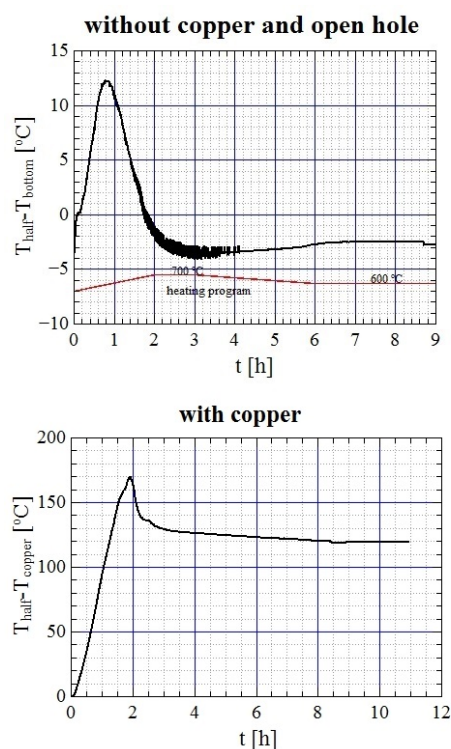
Slika 2: (lijevo) Glovebox sličan onom na IRB u kojem su pomiješani elementi; (desno) proces zatvaranja cjevčice taljenjem krajeva

Potrebni elementi mješani su u željenim stehiometrijskim omjerima pomoću precizne vage smještene u gloveboxu. Pomiješane ih stavljamo u očišćenu kvarcnu cjevčicu zataljenu s jedne strane i nakon mješanja se otvorena strana cjevčice adekvatno zatvara ventilom do sljedećeg koraka. Zatim se pomoću rotacijske i difuzne pumpe smanjuje tlak u cjevčici do reda veličine 10^{-5} milibara i zataljuje se druga strana kako bi dobili kvarcne ampule sa željenim omjerom elemenata bez molekula zraka koje bi uništile sintezu.

Obostrano zataljenu ampulu stavljamo u peć koju namještamo na grijanje u željenom režimu. Prvi korak u grijanju je podizanje temperature sa sobne do 850°C linearno kroz 24 sata. Zatim se držala temperatura od 850°C tri dana uz učestalo protresanje cjevčice kako bi se taljevina homogenizirala.

Hlađenje je delikatniji dio problema, prva sinteza je propala zbog mnogih nastalih cen-

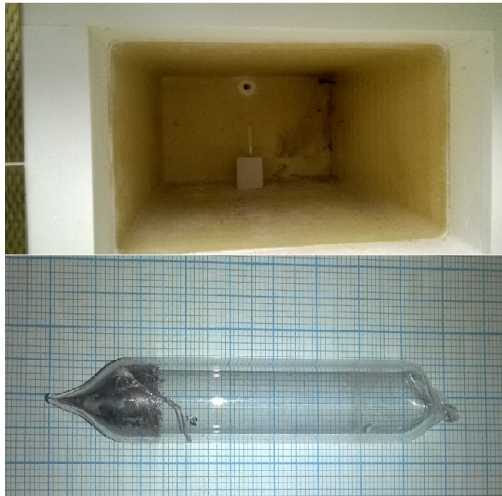
tara nukleacije koji su rezultirali polikristalom željenog materijala i kao takav nije bio dobar za daljnju pripremu i mjerenja. Proces hlađenja modificiran je dodavanjem postolja za cjevčicu dio kojeg je bakreni vodič topline čiji je većinski dio izvan peći, na sobnoj temperaturi.



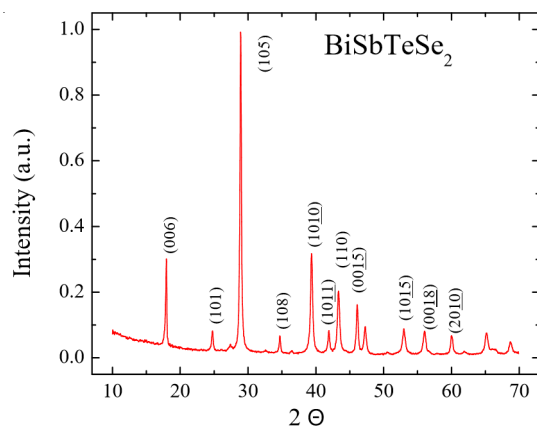
Slika 3: Razlika u temperaturi sredine cjevčice (otprilike vrh taljevine) i dna cjevčice bez bakrenog vodiča topline (gore), 'open hole' se odnosi na rupu u peći kroz koju je provučen bakreni vodič; razlika u temperaturi sredine cjevčice i bakrenog vodiča koji dira dno cjevčice (dolje)

Bakreni vodič dodiruje ampulu (cjevčicu) na jednom kraju i stvara veći gradijent temperature koji pospješuje rast monokristala stvarajući dominantan centar nukleacije u hladnijem dijelu cjevčice (donjem, cjevčica je postavljena vertikalno). Za ispitivanje gradijenta temperature napravljen je termo članak od platine i legure platine i rodija, pa se pomoću Seebeckova efekta mjerenjem razlike potencijala zabilježila razlika u temperaturi između dna i sredine vertikalno postavljene cjevčice. Na Slici

3 je vidljivo koliko je veći gradijent temperature između dna i sredine cjevčice dodavanjem bakrenog vodiča topline. Na oba grafa je namješten isti program grijanja peći, kroz 3 sata do 700°C i onda još nekoliko sati na 600°C.



Slika 4: Kvarcna cjevčica na postolju za hlađenje unutar peći (gore), bakreni vodič topline se ne vidi na slici, iza stalka izlazi iz peći; izrasli kristal u zataljenoj cjevčici pred otvaranje (dolje)



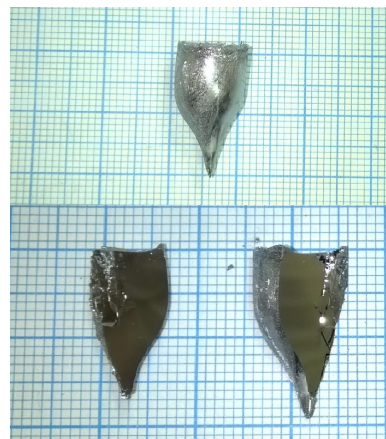
Slika 5: Rezultati XRD analize

Spomenuta propala sinteza nije bila uspješna jer je cjevčica bila polegnuta u peći za vrijeme hlađenja, nije postojala velika razlika u temperaturi i to nije omogućilo stvaranje dominantnog centra nukleacije. Hlađenje, odnosno kristalizacija, je trajala 3 dana i pri tome se tem-

peratura linearno spuštala sa 850°C na 450°C i zatim je cjevčica uklonjena iz peći. Dobiveni kristali podvrgnuti su XRD analizi i potvrđeno je da se radi o željenom materijalu. Dobiven je monokristal i ne prepoznajemo strane peakove koji bi odgovarali drugim strukturama.

III. PRIPREMA

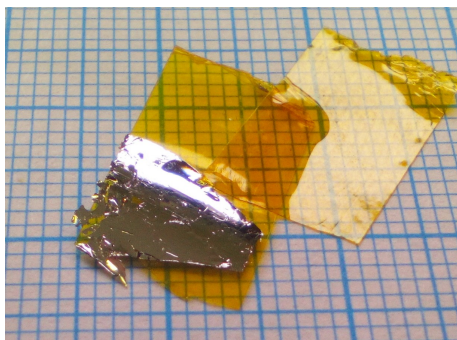
Cilj pripreme bio je stvoriti što tanji pravokutni uzorak za mjerenje pomoću 4 kontakta (dva strujna i dva naponska) na cryocooleru. Dobiveni monokristal mogao se lako kalati u tanke i glatke slojeve, dovoljno velike površinom da ih se može odrezati na željene dimenzije. Uzeti u obzir da se pod glatki sloj misli na nenaboranu površinu koja podsjeća na zrcalo.



Slika 6: Kristal izvučen iz cjevčice (gore); (dolje) isti kristal prepolovljen, vidi se glatka ploha duž cijelog kristala (monokristala)

Pripremljeni su i tanji uzorci pomoću ljepljive trake. Isprobano je nekoliko vrsta ljepljivih traka i nakon što je utvrđeno da je najbolja 'capton tape' pripremljeno je nekoliko uzoraka. Debljina trakom pripremljenih uzoraka je reda veličine 10µm, stotinjak puta tanje od kalandrom dobivenih uzoraka. Najveći problem pri izradi tako tankih uzoraka je što se u procesu odljepljivanja, tj. odmicanja zaljepljene trake sa glatke površine kristala, nabora uzorak zbog savijanja trake na kojoj je zaljepljen. Obzirom da je kod topoloških izolatora bitan taj površinski sloj, treba paziti da ostane u glatkom stanju.

Većina odljepljenih uzoraka je imala ispucanu površinu iako se materijal pokazao vrlo elastičnim. Još jedan od potencijalnih problema je što tom tehnikom stvoren uzorak ostaje zaljepljen na traku. Kod izbora trake treba paziti da ima odgovarajuća mehanička svojstva pri niskim temperaturama na kojima se izvodi mjerenje.

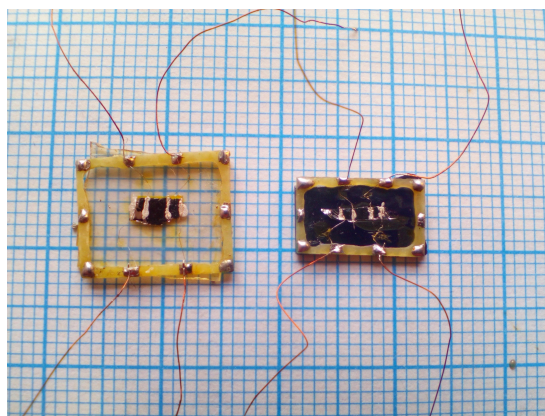


Slika 7: Uzorak u pripremi, capton trakom odlijepljen sa kristala; nakon ovog koraka slijedi rezanje na željene dimenzije, postavljanje na safirnu pločicu i stavljanje kontakata

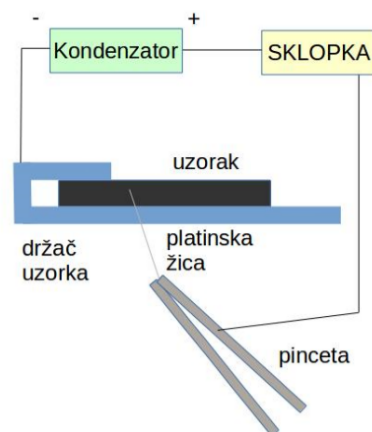
Nakon što smo doveli uzorak na željene dimenzije, treba na njega staviti kontakte za izvođenje transportnih mjerenja. Za potrebe ovog seminara na pravokutni uzorak dimenzija $3\text{mm} \times 1,5\text{mm}$ su stavljena dva strujna kontakta sa vanjske strane i dva naponska na otprilike trećini dužine sa svake strane. Kontakti su platinaste žice promjera $25\mu\text{m}$ i zaljepljeni su srebrnom pastom. Prije stavljanja kontakata, uzorak se adekvatnim ljeplilom (GE varnish) zaljepi na termalno vodljivu safirnu pločicu kako bi ga fiksirali, odnosno kako bi doskočili njegovoj krhkoj prirodi. Također, na toj se pločici nalaze nešto deblje no još uvijek tanke žice koje funkcioniraju kao čvršći produžetak platinastih žica. Ovo se izvodi iz praktičnih razloga, kako sam uzorak ne bi bio oštećen prilikom stavljanja ili skidanja sa mjerne aparature.

Nakon ljepljenja kontakata, spojevi su dodatno ojačani metodom točkastog varenja (Slika 9). Metoda točkastog varenja se sastoji od nabijanja kondenzatora i puštanja struje (zavarivanjem prekidača) kroz zaljepljene kontakte tako da u točki dodira sa uzorkom propuštenu

struja rastali uzorak i bolje uhvati platinastu žicu pomoću koje mjerimo.



Slika 8: Uzorci spremni za mjerenje, lijevi pripremljen pomoću capton trake, desni jednostavnim kalenjem

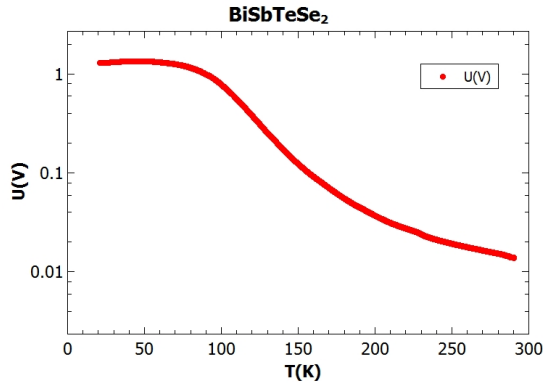


Slika 9: Metoda točkastog varenja

Kvaliteta spoja se može vidjeti mjerenjem otpora kroz parove žica. Tako pripremljen uzorak stavljen je na nosač u cryocooleru i izmjeren mu je otpor u ovisnosti o temperaturi, spuštajući se do 20 K. Ukoliko mjerni postav omogućava variranje magnetskog polja na niskim temperaturama (kao kod cryostata), na uzorak se stavlja šest kontakata, dva strujna sa vanjske strane i dva para naponskih, kako bi mogli mjeriti Hallov efekt.

IV. MJERENJE I REZULTATI

Pripremljena su dva uzorka, jedan je dobio pomoću ljepljive trake, drugi jednostavnim kalanjem. Mjerenje je izvršeno na cryocooleru u rasponu temperatura od 20 K do sobne temperature, a promatran je otpor uzorka. Kompresijom i regeneracijom ^4He postižu se temperature do 20K za dva sata. Zabilježene su mjerene vrijednosti kod snižavanja temperature i kod ponovnog podizanja. Za vrijeme hlađenja zabilježavaju se vrijednosti kako bi ispratili valjanost uzorka, tj. kako bi se uvjerali da ga spuštavanje temperature nije uništilo. Na temperaturi od 20K protok helija se zaustavlja i temperatura lagano raste prema sobnoj.

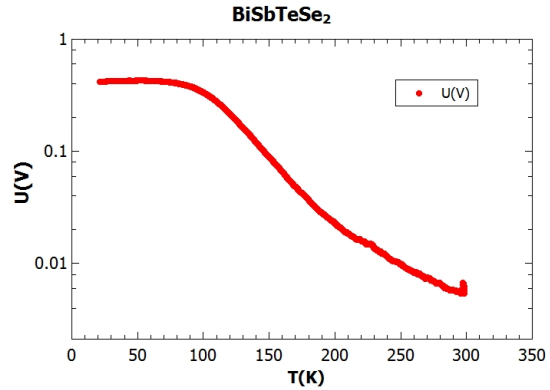


Slika 10: Mjerenje uzorka dobivenog kalanjem, puštana struja $\pm 0,5\text{mA}$

Obzirom da program zabilježava podatke u istim vremenskim razmacima prilikom spuštanja i podizanja temperature, prilikom podizanja biti će zabilježeno više vrijednosti (jer traje duže) pa ćemo imati kvalitetnije mjerenje. Također, prilikom podizanja temperature uzorak i kontakti ne doživljavaju šokove pa imamo glatku krivulju.

Na Slici 10 možemo vidjeti pad napona na uzorku dobivenom kalanjem u ovisnosti o temperaturi. Uzorak prati izolatorsko ponašanje, padom temperature mu raste otpor. Na dovoljno niskim temperaturama, otpor u unutrašnjosti postaje izrazito velik (dva reda veličine veći nego pri sobnoj temperaturi) i zapažamo vođenje struje po površini, što je odlika topolo-

škog izolatora (vidljivo na grafu lijevo od vrha, na temperaturama nižim od $\approx 50\text{K}$).



Slika 11: Mjerenje uzorka dobivenog pomoću capton trake, puštana struja $\pm 0,1\text{mA}$

Na Slici 11 je prikazan pad napona na uzorku dobivenom capton trakom za konstantnu struju $\pm 0,1\text{mA}$ (kao i kod prvog uzorka, puštana je struja u oba smjera, a pad napona je uzet kao aritmetička sredina dviju vrijednosti). Ponovo primjećujemo ponašanje topološkog izolatora kao i kod prvog uzorka, no ovdje je otpor veći jer je pripremljen uzorak tanji (prema očekivanju) te je manje izražen efekt vođenja po površini. Razlog manje izraženosti najvjerojatnije proizlazi iz nedovoljno glatke površine obzirom da je uzorak pripremljen pomoću trake i pritom je postao naboran. Otpor u unutrašnjosti uzorka raste za dva reda veličine kada se sa sobne temperature spustimo na 60 K.

V. ZAKLJUČAK

Uspješno je sintetiziran monokristal topološkog izolatora BiSbTeSe_2 . Uz uobičajenu proceduru pripreme uzoraka za mjerenje; sinteze kristala, rezanja na željene dimenzije i postavljanja kontakata, u seminaru je razrađena metoda hlađenja pomoću vodiča topline koji omogućava veći gradijent temperature i time stvaranje dominantnog centra nukleacije iz kojeg izraste monokristal. Isprobana je i metoda pripreme vrlo tankih uzoraka pomoću ljepljive trake, navedeni su nedostaci metode i tako

pripremljen uzorak je imao uspješno mjerenje. Zabilježeno je ponašanje topoloških izolatora koji padom temperature slijede ponašanje izolatora, no u jednom trenutku doprinos vodljive površine postaje bitan i očituje se u padu otpora uzorka. Ovo je najznačajniji rezultat seminara jer omogućuje detaljnije proučavanje površinskih stanja na danim temperaturama bez dominantnog utjecaja unutrašnjosti.

VI. ZAHVALE

Posebno se zahvaljujem mentoru doc. Mariju Novaku na savjetima i pomoći oko seminara. Također se zahvaljujem doktorskom studentu Filipu Orbaniću za savjete oko tehničkih iz-

vedbi.

LITERATURA

- [1] Yoichi Ando, Topological Insulator Materials, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 102001 (2013)
- [2] M. Z. Hasan, C. L. Kane Topological insulators, arXiv:1002.3895v2, (2010)
- [3] Z. Ren et al. Optimizing the $Bi_{2-x}Sn_xTe_{3-y}Se_y$ solid solutions, arXiv:1110.1788v1, (2011)
- [4] F. Orbanić - Topological Insulators and Dirac semimetals synthesis and characterization