

ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΑΓΝΗΤΟΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΣΕ ΤΟΠΟΛΟΓΙΚΟ ΜΟΝΩΤΗ ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ Bi_2Se_3 **N. Κουτσokώστας^{1,2*}, M. Μπικουβαράκη¹, Toni Helm³, K. Κόλλια², Θαν. Σπηλιώτης¹**¹ ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Αθήνα, Ελλάδα² Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα³ Dresden High Magnetic Field Laboratory, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 01328 Dresden, Germany*nikos.koutsokostas@yahoo.gr, n.koutsokostas@inn.demokritos.gr**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

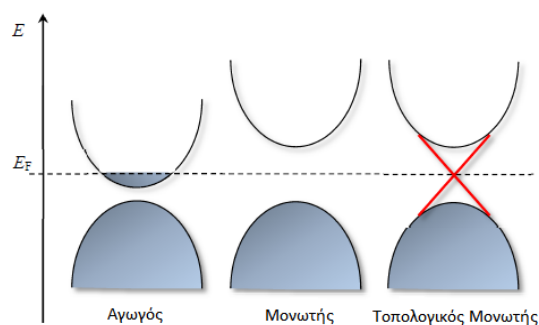
Με χρήση της μεθόδου Bridgman και εφαρμογή κατάλληλου θερμοκρασιακού προγράμματος έγινε η ανάπτυξη των μονοκρυστάλλων Bi_2Se_3 [1]. Η εξέταση των δειγμάτων με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) έδειξε ότι τα δείγματα έχουν ρομβοεδρική κρυσταλλική δομή και παρουσιάζουν προτιμητέο προσανατολισμό προς τη διεύθυνση (001), όπου ο δείκτης $l = 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24$. Οι κύριες κορυφές περίθλασης που παρατηρήθηκαν είναι η (006) και η (0,0,15) υποδεικνύοντας ότι ο κρύσταλλος είναι εξαιρετικά προσανατολισμένος στον άξονα c κατά μήκος της κατεύθυνσης ανάπτυξης. Η εξέταση των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy: SEM) επιβεβαίωσε την κρυσταλλική δομή [2].

Οι μετρήσεις της αντίστασης (R) και της μαγνητοαντίστασης (MR) με χρήση του οργάνου PPMS για μαγνητικά πεδία έως 14 T και για εύρος θερμοκρασιών από 2 K έως 50 K, αποδεικνύουν την εμφάνιση κβαντικών ταλαντώσεων τύπου Shubnikov-de Haas (SdH) [3]. Το πλάτος ταλάντωσης εμφανίζει περιοδική συμπεριφορά και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αντίσταση Hall (R_{xy}) εμφανίζει ασθενή εξάρτηση από τη θερμοκρασία και ο συντελεστής κλίσης Hall ($R_H = \rho_{xy}/B$) κοντά στο μηδενικό μαγνητικό πεδίο, είναι αρνητικός, υποδεικνύοντας αγωγιμότητα τύπου n. Η κινητικότητα και η πυκνότητα των φορέων μειώνεται με την αύξηση τη θερμοκρασίας.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Bi_2Se_3 , Τοπολογικός Μονωτής, Μέθοδος Bridgman, Μαγνητοαντίσταση, Shubnikov-de Haas (SdH).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

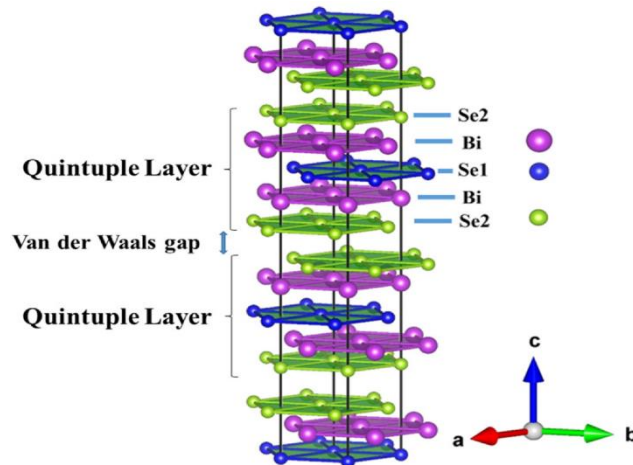
Οι τοπολογικοί μονωτές είναι μονωτές, υπό την έννοια ότι διαθέτουν ένα ενεργειακό χάσμα στις καταστάσεις του κυρίου όγκου μεταξύ της υψηλότερης ενεργειακά κατειλημμένης και της χαμηλότερης ενεργειακά κενής στάθμης, που απαγορεύει την κίνηση των φορτίων στον κύριο όγκο του υλικού. Στις επιφάνειές τους όμως διαθέτουν μεταλλικές καταστάσεις, οι οποίες δε διαχωρίζονται από κάποιο ενεργειακό χάσμα. [5]



Εικόνα 1 : Σχηματική αναπαράσταση των ζωνών αγωγιμότητας για αγωγό, μονωτή και τοπολογικό μονωτή.

Οι τρισδιάστατοι τοπολογικοί μονωτές αποτελούν μία νέα κατάσταση της κβαντικής ύλης με μη τετριμμένη τοπολογία, καθώς είναι μονωτές στο εσωτερικό και με μεταλλικές ιδιότητες στην επιφάνειά τους. Οι τοπολογικές επιφανειακές τους καταστάσεις (topological surface states, TSS) δημιουργούνται από την αντιστροφή ζώνης που προκαλεί η ισχυρή σύζευξη σπιν-τροχιάς (spin-orbit coupling, SOC) και προστατεύονται από τη συμμετρία αντιστροφής του χρόνου (time-reversal symmetry, TRS) ^[1].

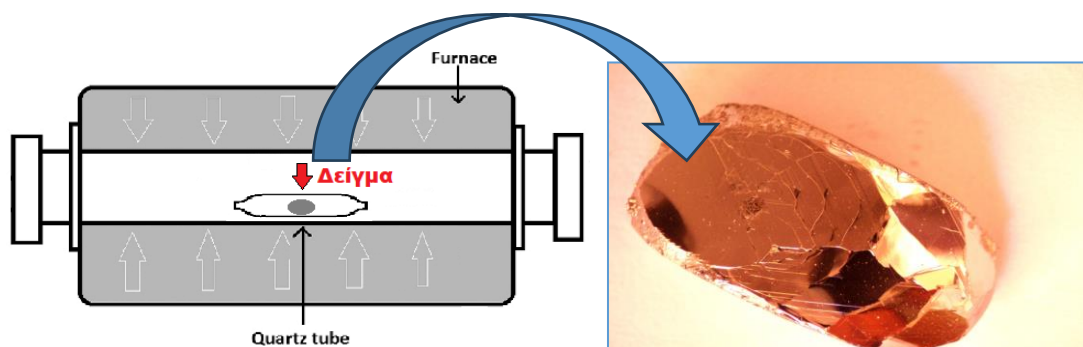
Οι τοπολογικοί μονωτές (TI) που ανήκουν στην κατηγορία (V)-(VI), όπου τα στοιχεία της ομάδας (V) μπορεί να είναι το Sb είτε το Bi, ενώ τα στοιχεία της ομάδας (VI) μπορεί να είναι είτε το Se, είτε το Te και με στοιχειομετρία $(V)_2(VI)_3$. Για αυτή την κατηγορία των ενώσεων τα άτομα στο κρυσταλλικό πλέγμα διατάσσονται στο ρομβοεδρικό κρυσταλλικό σύστημα με αντίστοιχη ομάδα χώρου R3m.



Εικόνα 2 : Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του τοπολογικού μονωτή Bi_2Se_3 .^[2]

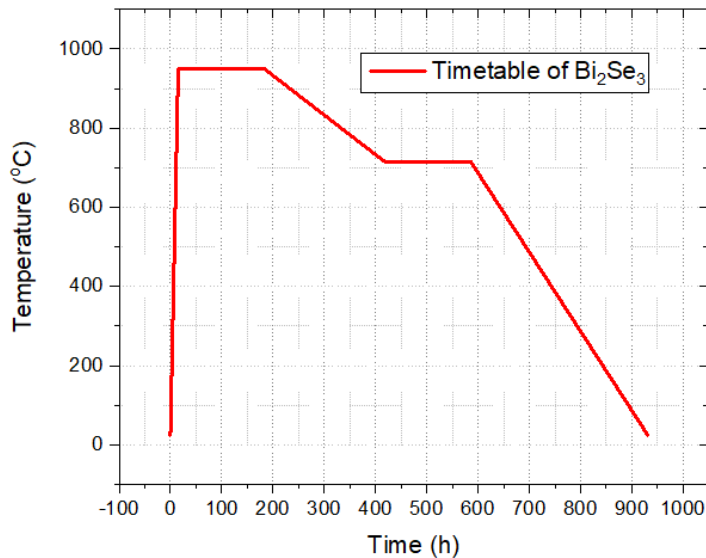
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Χρησιμοποιώντας την οριζόντια τεχνική Bridgman, έγινε η παρασκευή μονοκρυστάλλου Bi_2Se_3 . Ως πρώτη ύλη για την παρασκευή του δείγματος, χρησιμοποιήθηκε σκόνη (powder) Bi και Se υψηλής καθαρότητας 5N (99,999%) σε στοιχειομετρικές αναλογίες. Η σύνθεση του δείγματος πραγματοποιήθηκε σε προστατευμένο περιβάλλον (Glove box). Μετά από καλή ανάδευση των υλικών, με τη βοήθεια υδραυλικής πρέσας ασκήθηκε πίεση στην παστίλια 5000 kg/cm^2 και εν συνεχεία εισήχθη σε διάφανο σωλήνα χαλαζία (quartz tube). Κατόπιν, μέσω αντλίας υψηλού κενού επετεύχθη κενό της τάξης του 10^{-6} Torr και εν συνεχεία ο σωλήνας χαλαζία σφραγίστηκε. Τέλος, το δείγμα (εντός του σωλήνα quartz) εισήχθη σε ειδικό φούρνο (Carbolite Gero) για εφαρμογή της οριζόντιας μεθόδου Bridgman με συγκεκριμένο θερμοκρασιακό πρόγραμμα.



Εικόνα 3 : Γενική άποψη του μονοκρυστάλλου Bi_2Se_3 που παρασκευάστηκε.

Αρχικά το δείγμα θερμάνθηκε μέχρι τους 950 °C με ρυθμό 1 °C/min. Αφού παρέμεινε στους 950 °C για 12 h, εν συνεχεία η θερμοκρασία μειώθηκε σταδιακά με ρυθμό 1 °C/h μέχρι τους 715 °C. Το δείγμα παρέμεινε στους 715 °C για 168 h και κατόπιν επανήλθε σε θερμοκρασία δωματίου με ρυθμό 2 °C/h.

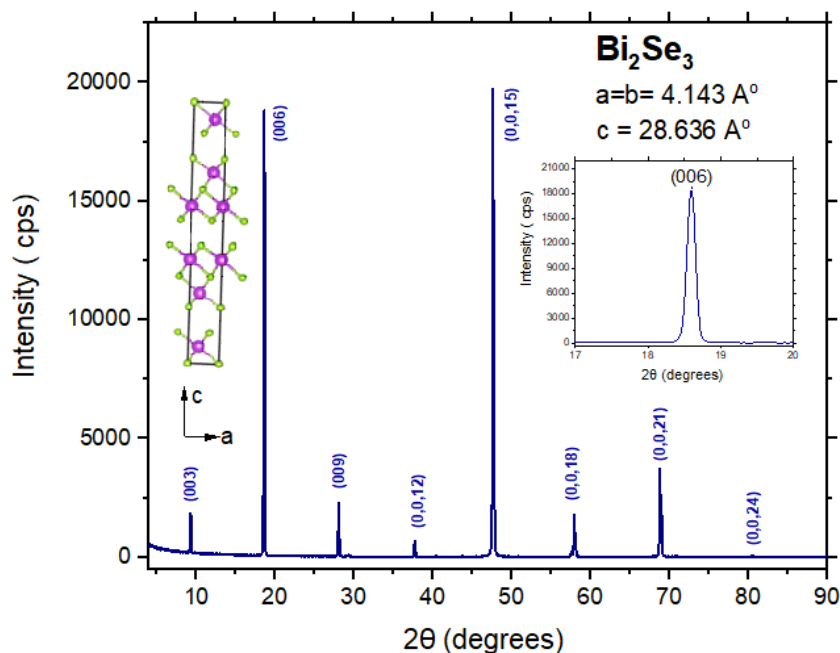


Σχήμα 4 : Θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάπτυξης μονοκρυστάλλου Bi₂Se₃.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

α. Ακτίνες Χ (XRD)

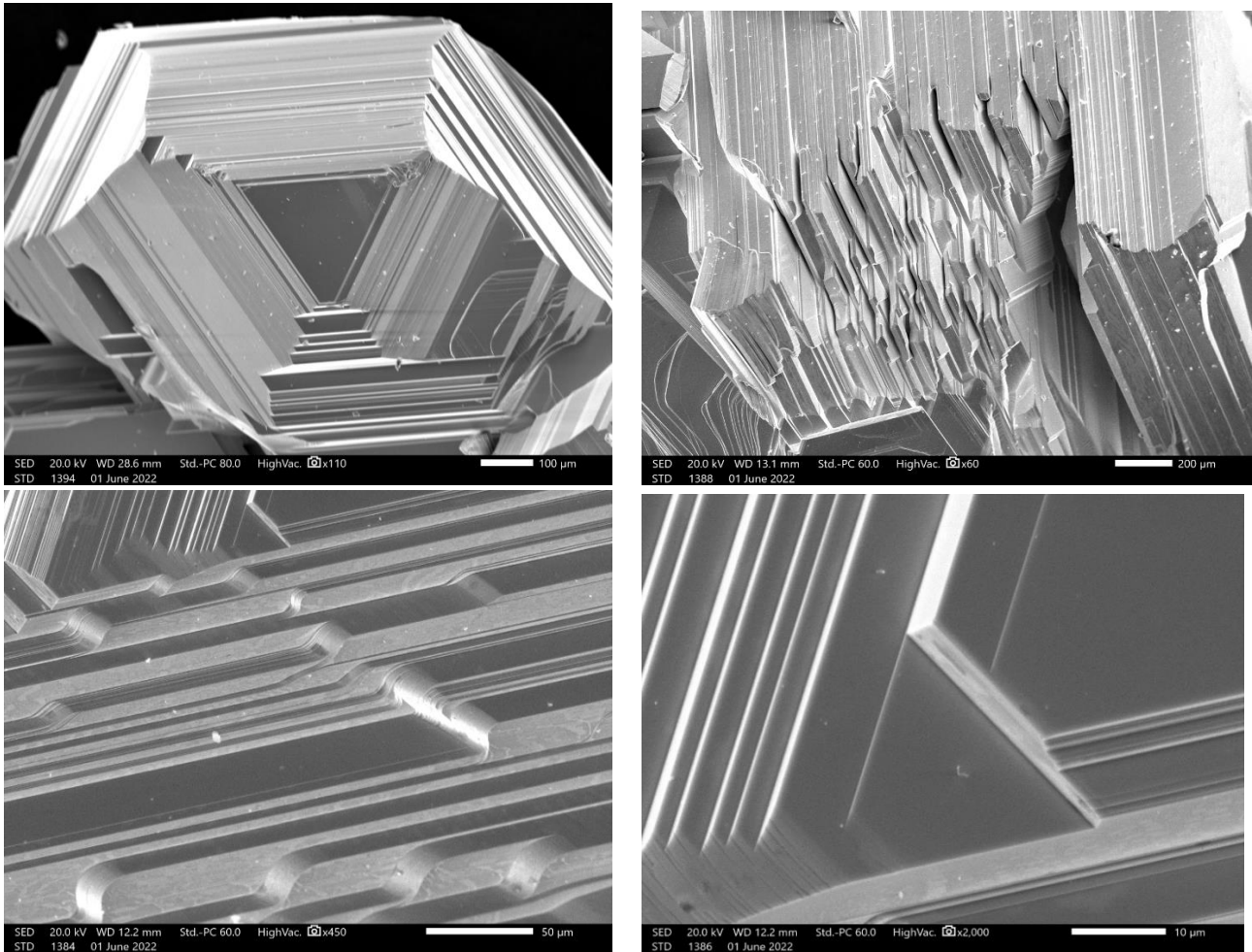
Πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις του δείγματος με το περιθλασίμετρο D 500 της SIEMENS. Οι γωνίες μέτρησης ήταν 0°-90° και ο ρυθμός σάρωσης 0.03°/3". Το Bi₂Se₃ παρουσιάζει ρομβοεδρική κρυσταλλική δομή με προτιμητέο προσανατολισμό προς τη διεύθυνση (00l), όπου ο δείκτης $l = 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24$. Οι κύριες κορυφές περίθλασης που παρατηρήθηκαν είναι η (006) και η (0015) υποδεικνύοντας ότι ο κρύσταλλος είναι εξαιρετικά προσανατολισμένος στον άξονα c κατά μήκος της κατεύθυνσης ανάπτυξης. Αποτελείται από τρία σετ ομαδοποιημένων επιπέδων Se-Bi-Se-Bi-Se, που συνήθως υποδηλώνονται ως πενταπλά στρώματα (Quintuple Layers ή QLs) [3].



Σχήμα 5 : Διάγραμμα XRD δείγματος μονοκρυστάλλου Bi₂Se₃.

β. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (FESEM)

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης εκπομπής πεδίου (JSM-7401f FESEM της εταιρείας JEOL) επιβεβαίωσαν μια κρυσταλλική δομή, η οποία εκτείνεται στο χώρο σε μορφή στρωμάτων (layers) πάχους περί τα 3,5 μm κατά μέσο όρο.

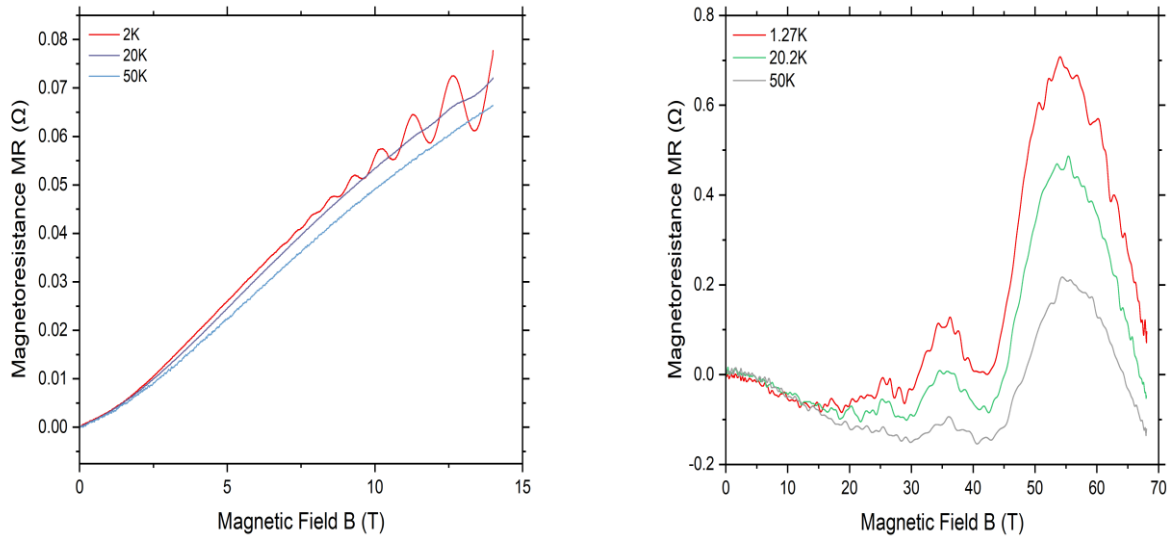


Σχήμα 6: Εξέταση των δειγμάτων Bi_2Se_3 με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο FESEM

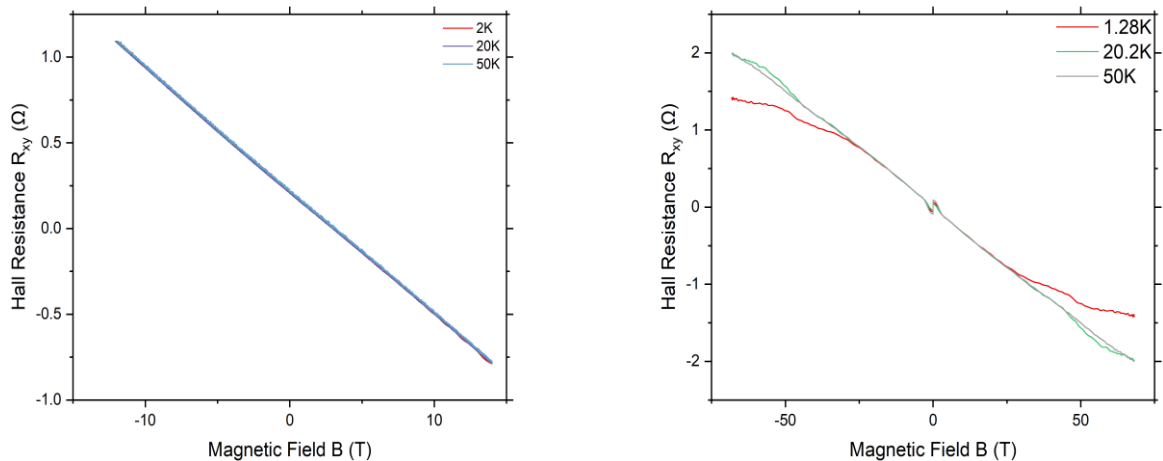
γ. Ιδιότητες Μαγνητοαντίστασης

Οι μετρήσεις της μαγνητοαντίστασης (MR) σε χαμηλά μαγνητικά πεδία ($B < 14$ T), κάθετα στο ρεύμα και για θερμοκρασίες από 2K έως 50K, απέδειξαν μοτίβα ταλάντωσης, ξεκινώντας από 8 T σε χαμηλές θερμοκρασίες, που αποδίδονται στο φαινόμενο Shubnikov–de Haas (SdH). Το πλάτος ταλάντωσης εμφανίζει απλή ταλαντωτική περιοδική συμπεριφορά σε κάθε θερμοκρασία και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 7). Η αντίσταση Hall (R_{xy}) εμφανίζει ασθενή εξάρτηση από τη θερμοκρασία και ο συντελεστής κλίσης Hall ($R_H = \rho_{xy}/B$) κοντά στο μηδενικό μαγνητικό πεδίο, είναι αρνητικός, υποδεικνύοντας αγωγιμότητα τύπου $n^{[9]}$ (Σχήμα 8).

Οι μετρήσεις της μαγνητοαντίστασης (MR) σε υψηλά μαγνητικά πεδία ($B < 70$ T), κάθετα στο ρεύμα και για θερμοκρασίες από 1,27K έως 50K, απέδειξαν μοτίβα ταλάντωσης, ξεκινώντας από 20 T για όλες τις θερμοκρασίες, που αποδίδονται στο φαινόμενο Shubnikov–de Haas (SdH) ^[9] (Σχήμα 7). Η αντίσταση Hall (R_{xy}) εμφανίζει εξάρτηση από τη θερμοκρασία, ενώ κβαντικές ταλαντώσεις με τάσεις σταθεροποίησης της R_{xy} παρατηρούνται πάνω από 30 T (Σχήμα 8).



Σχήμα 7: Μαγνητική αντίσταση (MR) ως συνάρτηση μαγνητικού πεδίου για χαμηλά και υψηλά πεδία σε θερμοκρασίες από 2K έως 50K.



Σχήμα 8: Αντίσταση Hall (R_{xy}) συναρτήσει μαγνητικού πεδίου για χαμηλά και υψηλά πεδία για θερμοκρασίες από 2K έως 50K.

ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΕΣ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ

Η παρούσα εργασία γράφτηκε με τη συμβολή όλων των συγγραφέων και όλοι τους έχουν δώσει έγκριση για την τελική της έκδοση. Επιπρόσθετα, όλοι οι συγγραφείς δηλώνουν ότι δεν έχουν ανταγωνιστικά (οικονομικά ή άλλα) συμφέροντα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε και με τη συμβολή των:

The Air Force Office of Scientific Research (AFOSR), USA. Federal award number: FA9550-17-1-0178.

High Magnetic Field Laboratory (HLD) - Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), member of the European Magnetic Field Laboratory (EMFL).

The Deutscher Akademischer Austausch Dienst (DAAD), Section ST24 for funding Thanassis Speliotis, scholarship to HLD – HZDR.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J. H. Dil et al. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. *Nature* 460, 1101–1105 (2009).
- [2] K. Mazumder, M. Chattopadhyay, P.M. Shirage, Electrical and magnetic properties of copper-intercalated topological insulator Bi₂Se₃ single crystal, *J. Supercond. Nov. Magn.* 33 (2020) 847–857.
- [3] J. Zhang, Z. Peng, A. Soni, Y. Zhao, Y. Xiong, B. Peng, J. Wang, M. S. Dresselhaus, & Q. Xiong. Raman spectroscopy of few-quintuple layer topological insulator Bi₂Se₃ nanoplatelets. *Nano Letters*, **11**(6), 2407-2414 (2011).
- [4] Liang Fu, C. L. Kane and E. J. Mele, Topological insulators in three dimensions, *Phys. Rev. Lett.* 98, 106803 (2007).
- [5] H. Zhang, C. Liu, X. Qi, X. Dai, Z. Fang and S. Zhang, Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.* 5, 438–442 (2009).
- [6] Fu, L., Kane, C. L. & Mele, E. J. Topological insulators in three dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007).
- [7] Huckestein, B. Quantum Hall Effect at Low Magnetic Fields. *Phys. Rev. Letters*, **84**(14), 3141–3144 (2000).
- [8] Yi Wang, Praveen Deorani, Karan Banerjee, Nikesh Koirala, Matthew Brahlek, Seongshik Oh, & Hyunsoo Yang. Topological Surface States Originated Spin-Orbit Torques in Bi₂Se₃. *Physical Review Letters*, **114**, 257202 (2015).
- [9] Kumar, D., & Lakhani, A. Observation of quantum Hall effect in a microstrained Bi₂Se₃ single crystal. *Materials Research Bulletin*, **88**, 127–130 (2017).
- [10] H. Cao, J. Tian, I. Miotkowski, T. Shen, J. Hu, S. Qiao, & Y. P. Chen. Quantized Hall Effect and Shubnikov–de Haas Oscillations in Highly Doped Bi₂Se₃: Evidence for Layered Transport of Bulk Carriers. *Physical Review Letters*, **108**(21), 216803 (2012).
- [11] M. Busch, O. Chiatti, S. Pezzini, S. Wiedmann, J. Sánchez-Barriga, O. Rader, L. V. Yashina, and S. F. Fischer, High-Temperature Quantum Oscillations of the Hall Resistance in Bulk Bi₂Se₃, *Sci Rep*, 485 (2018).
- [12] B. Fauqué, N. P. Butch, P. Syers, J. Paglione, S. Wiedmann, A. Collaudin, B. Grenn, U. Zeitler, & K. Behnia. Magnetothermoelectric properties of Bi₂Se₃. *Phys. Rev. B* **87**, 035133 (2013).
- [13] Y. Yan, L. X. Wang, X. Ke, et al. High-Mobility Bi₂Se₃ Nanoplates Manifesting Quantum Oscillations of Surface States in the Sidewalls. *Sci. Rep.* **4**, 3817 (2014).
- [14] J. G. Analytis, J.-H. Chu, Y. Chen, F. Corredor, R. D. McDonald, Z. X. Shen, and I. R. Fisher. Bulk Fermi surface coexistence with Dirac surface state in Bi₂Se₃: A comparison of photoemission and Shubnikov–de Haas measurements. *Physical Review B*, **81**(20), 205407 (2010).
- [15] M. Petrushevsky, E. Lahoud, A. Ron, E. Maniv, I. Diamant, I. Neder, S. Wiedmann, V. K. Guduru, F. Chiappini, U. Zeitler, J. C. Maan, K. Chashka, A. Kanigel, & Y. Dagan. Probing the surface states in Bi₂Se₃ using the Shubnikov–de Haas effect. *Phys. Rev. B* **86**, 045131 (2012).