



**XV Krajowa Szkoła Nadprzewodnictwa  
"Stulecie Nadprzewodnictwa"**  
Kazimierz Dolny, 9-13 października 2011 r.

---

## **Technologiczne aspekty wytwarzania izolatorów topologicznych**

ANDRZEJ HRUBAN

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Warszawa, Polska

Przedmiotem intensywnych badań i teoretycznych rozważań w ostatnich kilku latach są materiały wykazujące efekt izolatora topologicznego. Trójwymiarowy izolator topologiczny (TJ-3D) jest nowym stanem materii kwantowej w stosunku do metali i izolatorów w takim sensie, że jego objętość jest izolacyjna (z objętościową przerwą energetyczną) podczas gdy powierzchnia jest metaliczna. Izolatory topologiczne są bardzo atrakcyjne z powodu ich teoretycznie przewidzianych egzotycznych własności fizycznych i możliwości zastosowań w spintronice i komputerach kwantowych.

Najbardziej interesującą grupą materiałów wykazujących ten efekt są znane dotychczas jako materiały termoelektryczne związki o symbolu  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  takie jak  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [1-7] oraz związek potrójny  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  [8-11]. Krystalizują one w układzie heksagonalnym. Cechą charakterystyczną tych materiałów jest warstwowa kwintetowa budowa sieci krystalicznej. Każdy kwintet składa się z pięciu płaszczyzn atomowych obsadzonych na przemian atomami jednego pierwiastka w sekwencji Te-Bi-Te-Bi-Te w  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Se-Bi-Se-Bi-Se w  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  i Te-Bi-Se-Bi-Te w  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ . Wewnątrz kwintetów występują silne wiązania kowalencyjne ze składową jonową. Powierzchnie zewnętrzne sąsiadnych kwintetów składające się z atomów tego samego pierwiastka Se-Se w  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , i Te-Te w  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , i w  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Se}$  są słabo związane siłami Van der Waalsa. W związku z tym granice kwintetów są płaszczyznami łatwej łupliwości. Efektem tego możliwe jest uzyskiwanie metodą eksfoliacji idealnych płaszczyzn krystalograficznych i super cienkich warstw biorąc pod uwagę, że grubość pojedynczego kwintetu wynosi  $\sim 1$  nm.

Materiały te są półprzewodnikami o wąskiej przerwie energetycznej  $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \sim 0,3\text{eV}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \sim 0,16\text{eV}$ . Niedomieszkowane monokryształy tych związków otrzymywane z cieczy o składzie stechiometrycznym charakteryzują się wysoką koncentracją defektów punktowych czynnych elektrycznie. W  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  będą to akceptorowe defekty antystrukturalne BiTe, w  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  donorowe wakansy selenowe  $V_{se}$ . W rezultacie niedomieszkowany  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  posiada typ przewodnictwa  $p$  z koncentracją nośników  $p = (1 - 5) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  typ przewodnictwa  $n$  i koncentracją nośników prądu  $n = (1 - 10) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Obydwa wykazują silne własności metaliczne. Dla uzyskania materiałów wykazujących efekt izolatora topologicznego konieczne jest przesunięcie poziomu Fermiego z pasma przewodnictwa (w  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) lub pasma podstawowego ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) do środka przerwy wzbronionej przez obniżenie koncentracji nośników do poziomu  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , w procesie domieszkowania lub obniżenie koncentracji defektów punktowych przez wzrost kryształów z gradientem składu.

Monokryształy  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  i  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  otrzymywane na izolatory topologiczne posiadają niską rezystywność wynoszącą  $\sim 1\text{m}\Omega\text{cm}$  w 300K. Wzrasta ona z obniżeniem temperatury do  $\sim 12 \text{ m}\Omega\text{cm}$  poniżej 10K. Udział powierzchni w przewodnictwie w tych materiałach jest na poziomie 0,3%.

Według danych [9-12] znacznie lepsze własności posiadają kryształy  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Se}$ , w których rezystywność w zakresie temp. 300K-4K wzrasta o 2 rzędy od 0,01-1  $\Omega$  cm. Udział powierzchni w całkowitym przewodnictwie jest ok. 6 % tzn. dwudziestokrotnie wyższy w porównaniu z obserwowanym w związkach podwójnych. Jest to aktualnie najbardziej obiecujący materiał na izolatory topologiczne. Jednakże uzyskanie monokryształów  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  jest bardzo trudne ze względu na skomplikowany proces krystalizacji i zjawiska segregacji Te i Se a także zjawiska porządkowania struktury zachodzące w fazie stałej, wymagające długotrwałego wygrzewania.

Warstwowa struktura omawianej grupy materiałów umożliwia także otrzymanie monokryształów  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  i  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wykazujących efekt nadprzewodnictwa w temperaturze odpowiednio 3,8K i 5,5K. Materiały takie uzyskuje się przez domieszkowanie Cu lub Pd w procesie interkalacji, w którego efekcie otrzymuje się kryształy o wzorze  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  i  $\text{P}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [7,12,13]. Rezultaty badań nad tym zagadnieniem wskazują na szansę uzyskania materiałów na nadprzewodniki topologiczne.

Objętościowe monokryształy na izolatory topologiczne otrzymywane są głównie pionową metodą Bridgmana. Syntezę i monokryształizację prowadzi się w odpompowanych ampułach kwarcowych. Procesy syntezy i monokryształizacji tych materiałów wymagają specjalnych reżimów temperaturowych i technologicznych.

W wykładzie przedstawione będą wyniki badań publikowanych w ostatnich latach na świecie oraz rezultaty prac badawczych prowadzonych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych.

- [1] Y.L. Chen, J.G. Analytis, J.-H. Chu, Z.K. Liu, S.-K. Mo, X.L. Qi, H.J. Zhang, D.H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.-X. Shen, *Science* **325**, July 2009,178-181.
- [2] Haijun Zhang, Chao-Xing Liu, Xiao-Liang Qi, Zhong Fang and Shou-Cheng Zhang, *Nature Physics* **5**, June 2009, 438-442.
- [3] Yao-Yi Li, Guang Wang, Xie-Gang Zhu, Min-Hao Liu, Cun Ye, Xi chen, Ya-Yu Wang, Ke He, Li-Li Wang, Xu-Cun Ma, Hai-Jun zhang, Xi Dai, Zhong fang, Xin-Cheng Xie, Ying Liu, Xiao-Liang Qi, Jin-Feng Jia, Shou-Cheng Zhang, and Qi-Kun Xue, arXiv:0912.5054v1 [cond-mat.mes-hall].
- [4] Y.S. Hor, A. Richardella, P. Roushan, Y. Xia, J.G. Checkelsky, A. Yazdani, M.Z. Hasan, N.P. Ong and R.J. Cava, *Physical Review B* **79**, 195208 (2009).
- [5] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y.S. Hor, R.J. Cava and M.Z. Hasan, *Nature Physics* **5**, June 2009, 398-402.
- [6] Wei Zhang, Rui Yu, Hai-Jun Zhang, Xi Dai and Zhong Fang, *New Journal of Physics* **12** (2010) 065013.
- [7] Y.S. Hor, J.G. Checkelsky, D. Qu, N.P. Ong and R.J. Cava, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* *article in press*.
- [8] Zhi Ren, A.A. Taskin, Satoshi Sasaki, Kouji Segawa, and Yoichi Ando, *Physical Review B* **82**, 241306 (R) (2010).
- [9] S.N. Chizhevskaya, L.E. Shelimova, W. I. Kosyakov, W. A. Shestakov, *Neorg. Mater*, 1997, **33**, No 8 p. 903-911.
- [10] O.B. Sokolov, S.Ya. Skipidarov, N.I. Duvankov, G.G. Shabunina, *Journal of Crystal Growth* **262** (2004) 442-448.
- [11] O.B. Sokolov, S.Ya. Skipidarov, N.I. Duvankov, G.G. Shabunina, *Inorganic Materials*, 2007, **43**, No1, pp. 8-11.
- [12] Y.S. Hor, J.G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H.W. Zandbergen, A. Yazdani, N.P. Ong and R.J. Cava, *Physical Review Letters* **104**, 057001 (2010).
- [13] J. Bludaska, S. Karamazov, J. Navratil, I. Jakubec, J. Horak, *Solid State Ionics* **171** (2004) 251-259.