Sinteza i karakterizacija uzoraka topoloških izolatora mjerenjem transportnih i termoelektričnih svojstava

Gudac, Bruno

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:217:026691

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Bruno Gudac

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA UZORAKA TOPOLOŠKIH IZOLATORA MJERENJEM TRANSPORTNIH I TERMOELEKTRIČNIH SVOJSTAVA

Diplomski rad

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

Bruno Gudac

Diplomski rad

Sinteza i karakterizacija uzoraka topoloških izolatora mjerenjem transportnih i termoelektričnih svojstava

Voditelj diplomskog rada: doc. dr. sc. Mario Novak

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2017.

Zahvalio bih se ljudima iz laboratorija za sintezu i mjerenja transportnih, magnetskih i termodinamičkih svojstava odabranih anorganskih i organskih materijala s Fizičkog odsjeka PMF-a u Zagrebu u čijem je laboratoriju izrađen ovaj rad i financiran u potpunosti sredstvima HRZZ projekta 6216 Transport, magnetic and thermodynamic properties of selected inorganic and organic materials.

Zahvalio bih se doc. dr. sc. Emilu Tafri i izv. prof. dr. sc. Mariju Basletiću na ustupljenom laboratoriju za izvođenje mjerenja u magnetskom polju.

Zahvalio bih se dr. sc. Petru Popčeviću na izdvojenom vremenu za pomoć pri termoelektričnom mjerenju i doktorskom studentu Filipu Orbaniću za pomoć u mnogim dijelovima rada. Posebice bih se zahvalio mentoru doc. dr. sc. Mariju Novaku na prenesenom znanju i korisnim savjetima.

Sažetak

Topološki izolatori predstavljaju novo kvantno stanje tvari karakterizirano specijalnim, vodljivim rubnim ili površinskim elektronskim stanjima. Otvaraju nove kvalitativne aspekte u kvantnoj mehanici. Topološki izolatori su 'topološki' jer su valne funkcije koje opisuju elektronska stanja definirane na Hilbertovom prostoru netrivijalne topologije povezane sa rubnim stanjima bez procjepa. Opisuje se navedena netrivijalna topologija 2D rubnih stanja uz poopćenje na površinska stanja 3D topoloških izolatora. Tema ovog rada je električna i termoelektrična karakterizacija izabranih sintetiziranih monokristala topoloških izolatora $BiSbTeSe_2$ i $BiSbTe_2S$. Navedeni materijali su odabrani jer pokazuju izolatorsko ponašanje s padom temperature, što upućuje da se Fermijeva energija nalazi u energijskom procjepu i to nije slučaj za mnoge druge materijale topoloških izolatora. U radu je detaljno prezentirana sinteza monokristala navedenih materijala te postupak kako se izdvajaju i pripremaju uzorci za sintezu debeljine $10\,\mu$m. Prikazana je strukturna analiza dobivenog materijala koja je potvrdila da imamo vrlo čisti materijal bez prisustva drugih faza. Izvršena su mjerenja električnog transporta bez prisustva magnetskog polja i u jakom magnetskom polju do 16 T te je izmjeren magnetootpor i Hallova otpornost materijala. Uz električna transportna mjerenja mjeren je i Seebeck koeficijent te je izvršena komparacija rezultata transportnih i termoelektričnih mjerenja. Pokazalo se da temperature na kojima pada Seebeckov koeficijent i počinje linearno prilaziti nuli odgovaraju temperaturama na kojim otpornost materijala prestaje rasti. Iz mjerenja Hallove otpornosti u magnetskom polju je procjenjena efektivna gustoća dominantnih nosioca naboja šupljina $n_{eff} \approx 10^{14}$ cm^{-3}. Dominantni nosioci iz Hallove otpornosti se ne slažu sa dobivenima mjerenjem Seebeckovog koeficijenta $BiSbTe_2S$, no za konkretne zaključke treba napraviti više mjerenja na više uzoraka.

Ključne riječi: topološki izolatori, Seebeck koeficijent, sinteza kristala, magnetootpor, Hallova otpornost

Synthesis and characterization of topological insulators by electrical transport and thermoelectric measurments

Abstract

Topological insulators represent a new quantum state of matter which is characterized by special edge or surface states. They are ”topological” because the wave functions describing their electronic states span the Hilbert space that has a nontrivial topology. Nontrivial topology is explained on the 2D quantum Hall state and generalization is made for surface states of 3D materials. We have grown single-crystals of topological insulator material $BiSbTeSe_2$ and $BiSbTe_2S$. Materials are chosen for their good insulator behavior and are characterized by electric and thermoelectric measurements. Resistivity grows with lower temperature which shows that the Fermi level is inside an energy gap and that is not characteristic of many known topological insulators. It is shown that temperatures where Seebeck coefficient starts with linear trend are the same as the temperatures where resistivity stops growing. Procedure of growing crystals is shown with details, as is procedure for making $10\,\mu$m thick samples. Structural analysis of grown material has been made and materials don't show signs of unwanted phases. Electrical measurements are made with and without strong magnetic field up to 16 T. Effective density of charge carriers is approximated from the Hall resistivity measurements and is of order 10^{14} cm^{-3}. Hall resistivity shows holes as dominant charge carriers like Seebeck coefficient for $BiSbTeSe_2$, but for $BiSbTe_2S$ we get different results.

Keywords: topological insulators, Seebeck coefficient, single-crystal synthesis, magnetoresistance, Hall resistivity

Sadržaj

1 Uvod **1**

2 Električna i termoelektrična svojstva metala **3**

2.1 Električni transport u metalima 3

2.2 Električna vodljivost metala 4

2.3 Hall efekt i magnetootpor 6

2.4 Seebeckov koeficijent 9

2.5 Fermi-Diracova raspodjela 11

3 Kvantni efekti u transportu naboja **12**

3.1 Energetske vrpce 12

3.2 Shubnikov-de Haas oscilacije 15

4 Topološki izolatori **16**

4.1 Izolatorsko stanje 16

4.2 Stanje kvantnog Hall efekta 17

4.3 TKNN invarijanta 18

4.4 Grafen 19

4.5 Površinska stanja i volumno-rubna korespodencija 21

4.6 Z_2 topološki izolator 23

4.7 3D topološki izolatori 25

4.7.1 Jaki i slabi topološki izolatori 25

4.7.2 Prvi 3D topološki izolator $Bi_{1-x}Sb_x$ 27

4.7.3 Druga generacija materijala Bi_2Se_3, Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 28

4.7.4 BTS i BSTS 30

5 Sinteza i transportna mjerenja **32**

5.1 Sinteza 32

5.1.1 Priprema ampula s materijalima 32

5.1.2 Taljenje, homogenizacija i kristalizacija 33

5.2 Priprema za karakterizaciju 37

6 Rezultati i diskusija **42**

6.1 Analiza rendgenskom difrakcijom 42

6.2 Otpornost 43
6.3 Određivanje energetskog procjepa između vrpci 45
6.4 Utjecaj termičkog cikliranja 45
6.5 Seebeckov koeficijent 47
6.6 Mjerenje u magnetskom polju 48

7 Zaključak **54**

Dodaci **56**

A Berry faza **56**

Literatura **58**

1 Uvod

Topološki su izolatori novo, zanimljivo kvantno stanje karakterizirano vodljivim rubnim ili površinskim stanjima. Topološki su izolatori "topološki" jer su valne funkcije koje opisuju elektronska stanja definirane na Hilbertovom prostoru netrivijalne topologije. Svojstva su topoloških izolatora prikazana kroz razliku između običnih izolatorskih stanja i stanja kvantnog Hall efekta. Stanje kvantnog Hall efekta, dano je modelom grafena u periodičnom magnetskom polju. Na primjeru grafena, predstavljeno je lomljenje simetrije kristala, kako bi se opisali primjećeni fizikalni efekti. Istaknute su posljedice topološke klasifikacije ekvivalentnih izolatora u vidu zatvaranja energetskog procjepa između vodljive i valentne vrpce jednom vrpcom koja predstavlja vodljiva rubna stanja. Zaključeno je da su ta stanja topološki zaštićena i čine jedinstveni 1D vodič. Elektroni u tim stanjima su kiralni u smislu da se kreću u određenom smjeru ovisno o pripadnom spinu, odnosno zabranjeno im je raspršenje unatrag. Topološka zaštićenost stanja povlači invarijantnost na smetnje i razne vrste defekata kristala, što takva stanja čini vrlo efikasnim vodičima. Ukratko je prikazano poopćenje prikazanih svojstva na 3D izolatore i predstavljena je poluvodička slitina $Bi_{1-x}Sb_x$, prva u kojoj je eksperimentalno utvrđeno stanje topološkog izolatora. Razvoj se nastavlja drugom generacijom tih materijala i svojstva su im predstavljena na Bi_2Se_3. Prednosti su u odnosu na prijašnju generaciju veći procjep između vrpci i činjenica da materijal dolazi u stehiometrijskom omjeru (za razliku od slitine) pa se može sintetizirati u stanje veće čistoće. Problem sa većinom tada poznatih 3D topoloških izolatora, bila je njihova mala volumna otpornost. Povećana unutrašnja otpornost u kombinaciji sa čistim kvantnim oscilacijama, uočena je u tetradimitnom topološkom izolatoru Bi_2Te_2Se (BTS). Ovo je stvorilo osnovu za proučavanje čvrste otopine $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ (BSTS), koja za neke kombinacije x i y ima izrazitu nisku vodljivost. Prikazani su neki detalji rada grupe znanstvenika, koji su proučavali razne kompozicije BSTS.

Mi smo se odlučili za električnu i termoelektričnu karakterizaciju $BiSbTeSe_2$ i $BiSbTe_2S$. Zamjena selenija sa telurijem i sumporom pomiče Diracovu točku od valentne vrpce pa omogućava bolje promatranje nekih svojstava. Električna i termoelektrična karakterizacija, koju smo odlučili provesti, uključuje mjerenje otpornosti, Seebeckovog koeficijenta i mjerenja u magnetskom polju. U okviru Drudeovog mo-

dela, predstavljena je otpornost; jedna od veličina koja se mjeri. Prikazan je koncept Hallovog napona u vodičima smještenima u magnetsko polje. Također, Drudeov model omogućava uvođenje Seebeckovog koeficijenta, što je još jedna mjerljiva veličina.

Opisan je model vrpčaste energetske strukture, koji se nalazi u osnovi svih navedenih fizikalnih efekata. Napravljena je poveznica sa stanjem kvantnog Hall efekta pomoću kojeg će biti ukratko izložena teorija topoloških izolatora. U krivuljama magnetootpora kod topoloških izolatora, tipično se uočavaju kvantne oscilacije, koje će biti predstavljene u poglavlju sa energetskim vrpcama.

Ideja je ovog rada predstavljanje osnovnih metoda kod električne i termoelektrične karakterizacije odabranih uzoraka. Počelo se sa sintezom monokristala odabranih uzoraka. Opisan je postupak za rast kristala izabranom metodom i napisani su detalji iz pripreme uzoraka izraslih kristala. Odabrane se uzorke mjerilo u kriostatu unutar i izvan magnetskog polja te su različite metode mjerenja zahtjevale različite metode pripreme.

2 Električna i termoelektrična svojstva metala

Metali zauzimaju specijalno mjesto u proučavanju čvrstih tvari. Odlični su vodiči topline i naboja, plastično se deformiraju i laki su za oblikovanje. Iako je većina krutina nemetalna, metali igraju ključnu ulogu u teoriji čvrstog stanja. Čisti elementi preferiraju metalno stanje; više od dvije trećine ih pripada metalima. Čak i za razumjeti nemetale treba poznavati metale. Kroz zadnjih su sto godina fizičari pokušavali konstruirati jednostavne modele metalnog stanja, koji uzimaju u obzir kvalitativna svojstva te u nekim modelima i kvantitativna.

U ovom će se poglavlju razmotriti Drudeov model metalne vodljivosti. Iako je jedan od jednostavnijih modela, još uvijek se koristi kao praktičan način za brze aproksimacije određenih svojstava, čiji konkretni izračuni povlače za sobom mnoge kompleksnosti. U okviru Drudeovog modela, biti će predstavljena otpornost materijala i transport naboja u magnetskom polju, konkretno Hallova vodljivost. Također će biti spomenuti i ukratko opisani Seebeckov koeficijent i magnetootpor. Za opširan opis, potrebni su ipak napredniji modeli. Sadržaj ovog poglavlja, uvelike je preuzet iz udžbenika *Solid State Physics* [1].

2.1 Električni transport u metalima

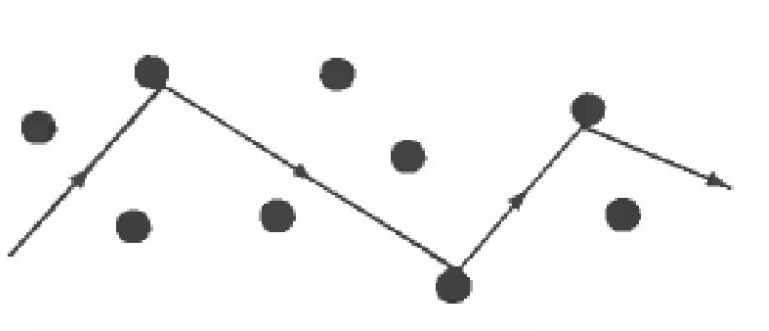
Thomsonovo je otkriće elektrona imalo velik utjecaj na teorije o strukturi tvari i ponudilo je očiti mehanizam vodljivosti kod metala. Nedugo nakon Thomsonovog otkrića, Drude je napravio teoriju električne i termalne vodljivosti primjenjujući veoma uspješnu teoriju plinova na metale, smatrajući elektrone slobodnim plinom. Teorija se plinova bazira na jednoj vrsti prisutnih čestica, za razliku od metala u kojima osim elektrona moraju postojati i neke pozitivno nabijene čestice, s obzirom da je metal kao cjelina neutralan. Drude je pretpostavio da su pozitivno nabijene čestice mnogo teže od elektrona i smatrao ih je nepokretnima. U njegovom modelu pozitivne čestice formiraju metal dok negativni elektroni postaju nevezani i kreću se slobodno kroz metal. Uz jednostavan račun dolazimo do gustoće elektronskog plina u metalu, koji je nekoliko redova veličine veći od gustoće čestica plina pri normalnim temperaturama i tlaku.

Uz razliku u gustoći i interakciji elektron-elektron i ion-elektron, Drudeov model uspjeva tretirati elektronski plin metodama kinetičke teorije neutralnih rijeđih

plinova uz nekoliko osnovnih pretpostavki:

1. Interakcija elektrona sa ostalim elektronima i ionskom rešetkom je zanemarena između sudara. Bez vanjskog električnog polja, putanja je svakog elektrona pravocrtna. U slučaju sa nametnutim vanjskim poljem, elektroni se kreću prema Newtonovom zakonu i pritom se zanemaruju kompliciranа polja koja stvaraju ostali elektroni i ioni.

2. Sudari su u Drudeovom modelu, kao i u kinetičkoj teoriji, trenutni događaji koji mijenjaju brzinu elektrona. Elektroni se prema Drudeu sudaraju sa nepokretnim pozitivno nabijenim ionima, dok su sudari elektron-elektron zanemarivi. Bitna je razlika u odnosu na kinetičku teoriju plinova što se tamo čestice sudaraju sa sebi istima, dok ovdje imamo dvije različite.



Slika 2.1: Putanja vodljivog elektrona u jednostavnom Drudeovom modelu. Elektroni se sudaraju sa nepokretnim ionima rešetke. Slika preuzeta iz izvora [1]

3. Smatrat ćemo da elektron sudjeluje u sudaru sa vjerojatnošću u jediničnom vremenu $1/\tau$. Vrijeme τ poznato je pod imenom "relaksacijsko vrijeme" i jedna je od fundamentalnih veličina u teoriji metalne vodljivosti. Iz toga slijedi da slučajno odabrani elektron putuje između sudara τ vremena.

4. Elektroni postižu termodinamičku ravnotežu sa okolinom isključivo kroz sudare. Odmah nakon sudara, elektronu se mijenja vektor brzine u novu vrijednost nepovezanu sa onom prije sudara.

2.2 Električna vodljivost metala

Prema Ohmovu zakonu, struja I koja putuje kroz žicu, proporcionalna je padu napona V duž žice: $V=IR$, gdje otpor žice R ovisi samo o dimenzijama vodiča, a ne i

o jakosti struje ili padu potencijala. Ovisnost *R* o obliku žice, generalno se eliminira uvođenjem otpornosti ρ, koja je definirana kao konstanta proporcionalnosti između električnog polja **E** u točki metala i gustoće struje **j** koju inducira:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}. \tag{2.1}$$

U generalnom je slučaju ρ tenzor predstavljen 3×3 matricom.

Gustoća je struje **j** vektor paralelan toku naboja, a magnituda mu je određena količinom naboja, koja u jediničnom vremenu prođe kroz jediničnu površinu okomitu u odnosu na tok. Ako imamo uniformu struju *I*, koja teče kroz žicu duljine *L* i poprečnog presjeka *A*, gustoća će struje biti *j=I/A*. Pad potencijala duž žice iznosi *V=EL*, pa iz jednadžbe (2.1) slijedi $V = I\rho L/A$. Ako se n elektrona iz jediničnog volumena kreće brzinom **v**, gustoća struje koju čine, biti će paralelna vektoru **v** i iznosit će

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{v}. \tag{2.2}$$

U bilo kojoj točki metala, elektroni se uvijek gibaju u velikom broju smjerova velikim brojem različitih brzina. Ukupna je gustoća struje dana jednadžbom (2.2), gdje je **v** prosječna brzina nosioca naboja, koja će iščezavati bez prisustva vanjskog električnog polja. S druge strane, u prisustvu vanjskog električnog polja, postojat će srednja elektronska brzina u smjeru suprotnom polju[1]. Uzmimo tipični elektron iz metala u $t = 0$. Vremenska oznaka t označava vrijeme nakon sudara. Brzina elektrona u trenutku t, biti će zbroj njegove brzine v_0 s kojom izlazi iz sudara i dodatne brzine $-e\mathbf{E}t/m$ koja potječe od vanjskog električnog polja. S obzirom da elektron izlazi iz sudara u nasumičnom smjeru, neće biti doprinosa od $\mathbf{v_0}$ srednjoj elektronskoj brzini, već će ona u potpunosti biti određena prosjekom $-e\mathbf{E}t/m$. Prosjek vremena t, relaksacijsko je vrijeme τ iz čega slijedi:

$$\mathbf{v}_{avg} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m};\ \mathbf{j} = (\frac{ne^2\tau}{m})\mathbf{E}. \tag{2.3}$$

[1] elektroni su negativnog naboja

Dobiveni se izraz često izražava pomoću vodljivosti $\sigma = 1/\rho$[2]:

$$\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E};\ \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{2.4}$$

Od navedenih fizikalnih veličina, kvantitativno nam nije poznato relaksacijsko vrijeme. Pomoću izmjerenih otpornosti, izračunata je tipična vrijednost relaksacijskih vremena $10^{-14} - 10^{-15}$ s. Prije opisivanja električnih svojstava u magnetskom polju, potreban nam je izraz za promjenu momenta elektrona između sudara. Tome se pristupa preko reformuliranog izraza za gustoću struje:

$$\mathbf{j} = -\frac{ne\mathbf{p}(t)}{m}. \tag{2.5}$$

Promatrajući razliku momenta elektrona $\mathbf{p}(t)$ i $\mathbf{p}(t+dt)$ izveden je izraz

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{d\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t) \tag{2.6}$$

u kojem $\mathbf{f}$ predstavlja silu koja daje elektronu moment količine gibanja.

2.3 Hall efekt i magnetootpor

Prema Amperovu zakonu, vodič postavljen u magnetsko polje, otklonit će se ukoliko kroz njega teče struja. Hall je pretpostavio da sila djeluje na nosioce naboja u vodiču, a ne na cijeli vodič te da će se nosioci naboja gomilati na jednoj strani vodiča. Gomilanje nosioca naboja na jednoj strani vodiča [3] uzrokovati će transverzalno električno polje, koje se u eksperimentu može mjeriti transverzalnom razlikom potencijala zvanom Hallovim naponom.

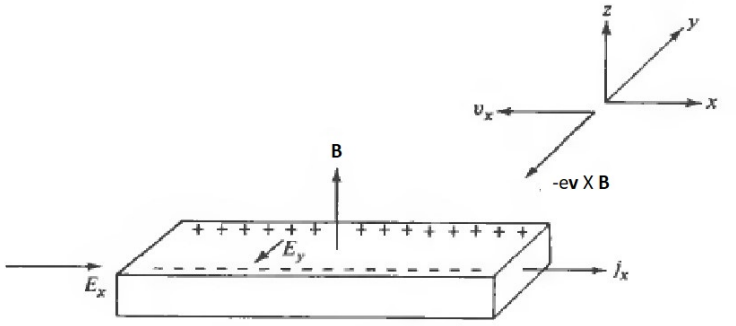
Električno je polje E_x nametnuto žici u x-smjeru i gustoća struje j_x teče kroz žicu. Osim električnog polja imamo i magnetsko polje **B** usmjereno u pozitivnom z-smjeru. Kao rezultat imamo komponentu Lorentzove sile na elektrone koja ih otklanja u negativnom y-smjeru

$$-e\mathbf{v} \times \mathbf{B}. \tag{2.7}$$

Otklonjeni elektroni nemaju puno prostora u y-smjeru prije nego dođu do ruba žice.

[2]Ovo vrijedi samo ako je ρ skalar. Generalno se i σ prikazuje tenzorom pa su dvije veličine inverzne matrice

[3]U ovom slučaju negativnih nosioca, odnosno negativnog naboja



Slika 2.2: Shematski prikaz vodiča u magnetskom polju. Otklonjeni elektroni gomilanjem na jednoj od strana stvaraju Hallovo polje, koje spriječava daljnje nakupljanje. Slika preuzeta iz izvora [1].

Kako se tamo gomilaju, tako se stvara električno polje u y-smjeru, koje se protivi njihovom kretanju i spriječava dodatno gomilanje. To transverzalno će se polje u ravnoteži (Hallovo polje) E_y suprostaviti Lorentzovoj sili i struja će teći samo u x-smjeru. Dvije su veličine od interesa. Jedna od njih je omjer električnog polja duž žice E_x sa gustoćom struje j_x,

$$\rho_{xx}(B) = \frac{E_x}{j_x}. \tag{2.8}$$

Ova je veličina poznata kao magnetootpor. Druga je veličina od interesa transverzalno polje E_y. Obzirom da ono poništava Lorentzovu silu, prirodno je očekivati da će biti proporcionalna magnetskom polju **B** i struji koja teće kroz žicu j_x. Definira se veličina poznata kao Hallov koeficijent:

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} \tag{2.9}$$

Valja primjetiti da je Hallovo polje u negativnom y-smjeru (Slika 2.2) i koeficijent R_H bi trebao biti negativan. Kada bi nosioci naboja bili pozitivni, Hallovo bi polje bilo u suprotnom smjeru. Mjerenjem Hallovog polja možemo dakle utvrditi o kakvim se nosiocima naboja radi.

Da bi izračunali Hallov koeficijent i magnetootpor prvo nam trebaju gustoće struje j_x i j_y u prisustvu električnog polja E_x i E_y i magnetskog polja **B** duž z osi. Sila koja djeluje na svaki elektron iznosi $\mathbf{f} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ pa uvrštavajući u izraz (2.6) moment elektrona postaje

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e\Big(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{m} \times \mathbf{B}\Big) - \frac{\mathbf{p}}{\tau} \tag{2.10}$$

U stacionarnom je stanju struja neovisna o vremenu, tako da će p_x i p_y zadovoljavati relacije

$$\begin{aligned} 0 &= -eE_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau}, \\ 0 &= -eE_y - \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau}, \end{aligned} \tag{2.11}$$

gdje je

$$\omega_c = \frac{eB}{m}. \tag{2.12}$$

Množenjem gornjih relacija sa $-ne\tau/m$ dobivamo izraze za gustoću struje

$$\begin{aligned} \sigma_0 E_x &= \omega_c \tau j_y + j_x, \\ \sigma_0 E_y &= \omega_c \tau j_x + j_y, \end{aligned} \tag{2.13}$$

gdje je σ_0 vodljivost bez prisustva magnetskog polja, dana izrazom (2.4). Da bi struja tekla samo duž vodiča, Hallovo je polje E_y određeno zahtjevom da nema transverzalne struje j_y. Uvrštavajući $j_y = 0$ u (2.13) dobivamo

$$E_y = -\Big(\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0}\Big) j_x = -\Big(\frac{B}{ne}\Big) j_x. \tag{2.14}$$

Prema (2.9) Hallov koeficijent iznosi

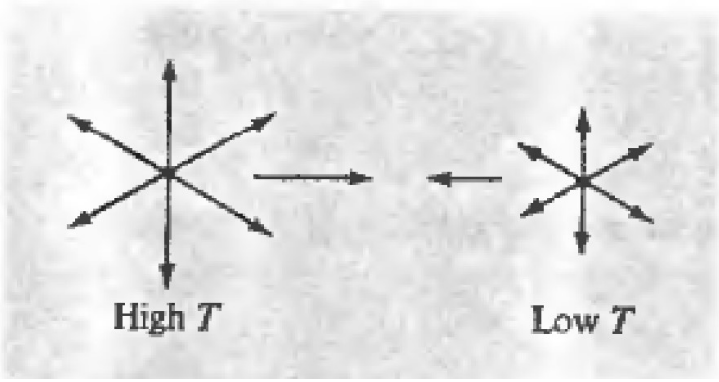
$$R_H = -\frac{1}{ne}. \tag{2.15}$$

Iako izraz (2.15) govori da Hallov koeficijent ovisi samo o gustoći nosioca naboja u metalu, u praksi prilikom određivanja gustoće nosioca naboja dolazimo do problema. Generalno, postoji utjecaj magnetskog polja, temperature i kvalitete uzoraka, no za veoma niske temperature, čiste i kvalitetne uzorke te jaka polja, vrijednosti se Hallove konstante približavaju graničnim vrijednostima (2.15).

Veličina $\omega_c \tau$ je vrlo bitna bezdimenzijska mjera jakosti magnetskog polja. Kad je $\omega_c \tau$ vrlo malen, **j** je gotovo paralelan **E**, kao i bez prisustva magnetskog polja. Ciklotronska frekvencija ω_c, kutna je frekvencija kretanja elektrona u magnetskom polju **B**. Naime, putanja je elektrona u homogenom magnetskom polju spiralna duž polja i u ravnini okomitoj na polje čini kružnicu. $\omega_c \tau$ će imati mali iznos ako elektroni mogu završiti samo mali dio kružne putanje između sudara, a velik ako mogu završiti velik broj kružnih kretanja.

Jednadžba (2.13) se svodi na $j_x = \sigma_0 E_x$ i govori kako otpor ne ovisi o magnetskom polju za $j_y = 0$, odnosno u slučaju kad se uspostavi ravnoteža sa Hallovim poljem. Eksperimenti provedeni na brojnim materijalima, ne slažu se s Drudeovim modelom te je kvantna teorija nužna za objasniti određene pojave. Materijali karakterizirani u ovom radu također odstupaju od Drudeovog modela. U stvarnom materijalu svi elektroni nemaju jednaku brzinu te je nemoguće ostvariti da utjecaj vanjskog magnetskog polja bude u potpunosti kompenziran Hallovim poljem, što često dovodi do slabe B^2 ovisnosti otpora o magnetskom polju. U slučaju kad imamo više vrsti nosioca naboja[4] magnetsko će polje imati snažan utjecaj na otpornost. Poznati su tzv. gigantski magnetootpori u materijalima kod kojih se otpor mijenja 6 redova veličine pri polju od 10T.

2.4 Seebeckov koeficijent



Slika 2.3: Shematski prikaz odnosa temperaturnog gradijenta i toplinske struje. Elektroni koji dolaze u neko područje s toplijeg predjela, imali su posljednji sudar u području više temperature. Oni koji dolaze iz hladnijeg, posljednji su sudar imali u hladnijem predjelu pa elektroni koji dolazi iz toplijeg dijela donose više energije nego oni iz hladnijeg i time stvaraju tok topline. Slika je preuzeta iz izvora [1].

Drudeov model pretpostavlja da se toplinska struja u metalu nosi vodljivim elektronima. Pretpostavka se empirički zasniva na usporedbi vodljivosti topline metala i izolatora. Termalna vodljivost ionima[5] je mala u usporedbi sa termalnom vodljivošću vodljivih elektrona (prisutnih u metalima). Za male temperaturne gradijente, toplinska je struja proporcionalna $\overrightarrow{\nabla} T$ i zasniva se na sljedećem mehanizmu. Elektroni koji izlaze iz sudara imaju brzinu određenu lokalnom temperaturom. Što je toplije mjesto

[4]Misli se na elektrone i šupljine ili različite elektrone po efektivnoj masi i vremenu raspršenja.
[5]u vidu fonona

sudara, to će elektron nositi više energije i zato postoji kontinuirani rast srednje energije elektrona prema toplijem kraju materijala. Ako je elektronima dozvoljeno gibanje, oni će difundirati prema hladnijem kraju i tamo se gomilati. Nagomilani elektroni stvaraju električno polje, koje se protivi daljnjoj akumulaciji elektrona i postiže se ravnoteža. U ravnoteži se elektroni s hladnijeg kraja mogu vratiti u topliji zbog povećane koncentracije i stvorenog električnog polja. Bitna razlika u toku naboja je što elektroni iz toplijeg dijela prenose toplinu u hladniji.

Električno polje, koje se javlja u ravnoteži, naziva se Seebeckovim poljem i usmjereno je prema hladnijoj strani materijala. Konstanta proporcionalnosti između razlike potencijala i razlike u temperaturi materijala, naziva se Seebeckovim koeficijentom.

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \tag{2.16}$$

U sustavima sa slabim elektron-elektron i elektron-fonon interakcijama, linearni je odgovor vodljivosti dan sa

$$\sigma = \int c(E)\big(-\frac{df(E)}{dE}\big)dE, \tag{2.17}$$

gdje je $c(E)$ vodljivost u ovisnosti o energiji i $f(E)$ Fermi-Diracova raspodjela. U metalima i polumetalima se transport događa blizu Fermijeve razine te se $c(E)$ sporo mijenja u rasponu $E \approx E_F \pm kT$. Može se napraviti Sommerfeldov razvoj $c(E) = c(E_F) + c'(E_F)(E - E_F) + O[(E - E_F)^2]$ pa dobivamo izraz za Seebeckov koeficijent metala i polumetala [2]:

$$S = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2 T}{e}\frac{c'(E_F)}{c(E_F)} + O[(kT)^3],\ \sigma_{metal} = c(E_F) + O[(kT)^2] \tag{2.18}$$

Postoji i generalizirana jednadžba za S poluvodiča:

$$S = \frac{k_B}{e}\big(\frac{E_F - E_C}{k_B T} + A\big) \tag{2.19}$$

pri čemu je A konstanta svojstvena svakom materijalu, a $E_F - E_C$ je razlika u energiji između Fermijeve energije i vodljive vrpce. Za degenerirani elektronski plin vrijednost $c'(E_F)/c(E_F)$ je proporcionalna $1/kT_F$, gdje je T_F Fermijeva temperatura. Tipične vrijednosti Seebeckovog koeficijenta u Fermijevom plinu su tada $S_{Fermi\,gas} \approx$

$\frac{\pi^2 k}{-3e} T/T_F$. Kod metala je Seebeckov koeficijent proporcionalan sa temperaturom pa se linearno približava $S = 0$ u $T = 0$ i poprima generalno niže vrijednosti nego koeficijenti kod poluvodiča ili izolatora. Kod poluvodiča (i izolatora) Seebeckov koeficijent divergira za niske temperature zbog mnogo efikasnije električne vodljivosti od toplinske vodljivosti. U jako vodljivim metalima Fermijeva temperatura je reda veličine 10^4, 10^5 K pa imamo Seebeckove koeficijente u metalima reda veličine $1 - 10\,\mu$V/K.

2.5 Fermi-Diracova raspodjela

Za sastavljanje modela vodljivosti, Drude je koristio kinetičku teoriju plinova po kojoj se elektroni ponašaju kao čestice plina, čija je distribucija dana Maxwell-Boltzmannovom raspodjelom. S obzirom da su elektroni fermioni, za njih vrijedi Fermi-Diracova raspodjela u stanju termodinamičke ravnoteže. Za razliku od klasične fizike, u ovom se slučaju elektroni ponašaju tako da nije moguće razlučiti dva elektrona jer su identične čestice te vrijedi Paulijev princip isključenja, prema kojemu se dva fermiona ne mogu istovremeno nalaziti u istom kvantnom stanju. Očekivani broj čestica, koje se nalaze u stanju sa energijom ϵ_i, dan je sa:

$$n_i = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/kT} + 1}, \tag{2.20}$$

gdje je n_i broj čestica u stanju i, g_i degeneracija stanja i[6], μ kemijski potencijal, k Boltmannova konstanta i T apsolutna temperatura. Pri $T = 0$K fermioni zauzimaju najniža moguća stanja. Slijedeći će dodani fermion zauzeti sljedeće najniže stanje pa se energija cijelog sustava promjenila za kemijski potencijal μ. Kemijski se potencijal μ pri 0 K naziva Fermijevom energijom. Fermijeva temperatura je definirana kao $T_F = E_F/k_B$.

[6]Broj stanja sa energijom ϵ_i.

3 Kvantni efekti u transportu naboja

U ovom poglavlju napuštamo Drudeov klasični model. Formalizam kvatne fizike, potreban je da bi se opisali preostali fizikalni efekti s kojima se susrećemo u eksperimentalnom dijelu rada. Jedno od bitnijih postignuća kvantne mehanike 20. stoljeća, razvijanje je teorije energetskih vrpci u čvrstim sustavima tvari pomoću kojih opisujemo električnu strukturu takvih stanja. Teorija iskorištava translacijsku simetriju kristala za opisivanje elektronskih stanja pomoću valnog broja $\mathbf{k}$ definiranog u periodičkim Brillouinovim zonama. Blochova stanja $u_m(\mathbf{k})$ definirana u jediničnoj ćeliji kristala, svojstvena su stanja Blochovog Hamiltonijana. Svojstvene vrijednosti $E_m(\mathbf{k})$ Blochovih stanja definiraju energetske vrpce, koje kolektivno tvore vrpčanu strukturu.

Javljaju se oscilacije u vodljivosti materijala pri niskim temperaturama u jakim magnetskim poljima. Zbog ciklotronskog gibanja elektrona, javlja se daljnja kvantizacija energetskih razina u Landau razine. Postoji energetski procjep između najviše popunjene Landau razine i sljedeće prazne, a kako magnetsko polje utječe na degeneraciju tih razina, njegovim se mjenjanjem efektivno mijenja položaj razina u odnosu na Fermijevu energiju, što uzrokuje oscilacije u vodljivosti.

3.1 Energetske vrpce

Elektroni izoliranog atoma okupiraju atomske orbitale, koje imaju diskretne energetske razine. Kada se dva atoma spoje u molekulu, njihove se atomske orbitale preklapaju. Paulijev princip onemogućava da dva elektrona imaju iste kvantne brojeve u molekuli, pa se prilikom spajanja atoma u molekulu atomske orbitale razdvajaju u dvije molekulske orbitale različite energije. Na taj način omogućavaju elektronima okupaciju razine nove energetske strukture u kojoj neće imati jednaku energiju. Slično tome, ako se velik broj N identičnih atoma spoji u krutinu, kao što je kristalna rešetka, atomske će im se orbitale preklapati. Ovdje također vrijedi Paulijev princip isključenja pa se atomske orbitale razdvajaju u N diskretnih molekulskih orbitala, od kojih svaka ima drugačiju energiju. S obzirom da je broj atoma, a samim time i broj orbitala, velik ($\approx 10^{23}$) i blizak po energijama, energetska stanja možemo smatrati kontinuiranima.

Mnoga električna, optička pa i magnetska svojstva kristala, mogu se opisati vrpčastom

energetskom strukturom. Ona opisuje elektronske razine u kristalnim sustavima, karakterizirane Blochovim vektorom $\mathbf{k}$ i brojem vrpce n. Ovdje je Blochov vektor element iz impulsnog prostora (u jedinicama 1/duljina), a energija je elektrona $E_n(\mathbf{k})$ kontinuirana funkcija od $\mathbf{k}$.

Kalkulacije vrpčaste strukture iskorištavaju periodičnu prirodu kristalne rešetke i njenu simetriju. Rješavajući Schroedingerovu jednadžbu za jedan elektron u periodičnom potencijalu rešetke dobivamo Blochove valove kao rješenja:

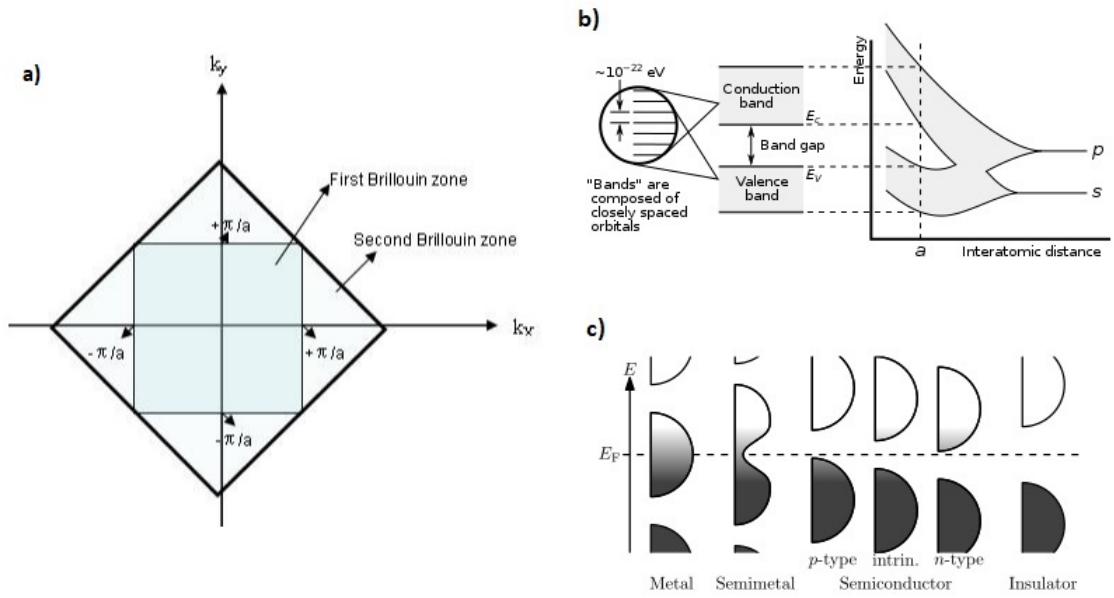
$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{3.1}$$

Blochov teorem kaže da se elektrone u kristalu opisuje pomoću baze valnih funkcija, koje su svojstvene funkcije energije. Svaka je od tih valnih funkcija Blochov val (3.1), gdje $u_{n,\mathbf{k}}$ ima periodičnost kristalne rešetke.

Za svaku vrijednost $\mathbf{k}$ postoji više rješenja Schroedingerove jednadžbe označenih s brojem vrpce n. Svaka od tih energetskih razina evoluira glatko sa promjenama u $\mathbf{k}$ i tako formira glatku vrpcu stanja. Za svaku se vrpcu može definirati disperzijska relacija $E_n(\mathbf{k})$.

Formiranjem se vrpci bave vanjski elektroni atoma (valentni elektroni), koji su također odgovorni za kemijsko vezanje i električnu vodljivost. Orbitale unutarnjih elektrona (bliskih jezgri), manje se preklapaju pa su njihove vrpce prilično uske. Općenito vrpce dolaze u različitim širinama u ovisnosti o stupnju preklapanja atomskih orbitala iz kojih nastaju. Dvije susjedne vrpce mogu jednostavno biti nedovoljno široke da pokriju cijeli raspon energije. Rasponi energije, koji nisu pokriveni vrpcama, nazivaju se energetskim procjepima. Za orbitale unutarnjih elektrona atoma imamo slaba preklapanja pa su rezultirajuće vrpce uske i sadrže velike energetske procjepe. Energetski više vrpce uključuju veće orbitale i veći stupanj preklapanja što ih čini širima pa su procjepi sve uži ili ih uopće nema.

Blochov vektor $\mathbf{k}$ poprima bilo koju vrijednost iz prve Brillouinove zone, koja je poliedar u recipročnom, impulsnom prostoru kristalne rešetke. Granica prve Brillouinove zone, poliedar je omeđen ravninama postavljenima na sredinu spojnice sa prvim susjedima u kristalu i okomitima na spojnicu. Valni vektori izvan prve Brillouinove zone jednostavno odgovaraju stanjima koja su fizikalno identična i pripadaju nekoj od susjednih ćelija. Često je teško vizualizirati oblik vrpce kao funkciju val-



Slika 3.1: a) Izgled Brilluinovih zona za 2D kvadratnu rešetku. b) Formiranje energetskih vrpci slaganjem ugljikovih atoma u rešetku dijamanta kao funkcija udaljenosti između atoma. c) Shematski prikaz položaja Fermijeve energije E_F u odnosu na vrpce metala, polumetala poluvodiča i izolatora.

nog vektora, jer to zahtjeva graf u četiri dimenzije (E, k_x, k_y, k_z). U literaturi vrpce često prikazuju $E_n(\mathbf{k})$ za vrijednosti **k** duž ravnih linija koje spajaju točke simetrije. Drugi je način za vizualizaciju vrpčaste strukture graf površine konstantne energije u impulsnom prostoru, koji pokazuje energetska stanja određene energije. Površina stanja sa energijom jednakom Fermijevom, poznata je kao Fermijeva površina.

Od iznimne je važnosti poznavanje Fermijeve energije u kontekstu vrpci. Ako se Fermijeva energija nalazi unutar neke vrpce[7] imamo metalno ponašanje. Ukoliko se E_F nalazi unutar energetskog procjepa između najviše popunjene vrpce[8] i sljedeće potpuno prazne vrpce[9], imat ćemo izolatorsko ili poluvodičko ponašanje. Mijenjanje nekih atoma sa drugima različitog naboja jezgre[10] ili korištenje električnog potencijala na granicama [11] omogućava manipulaciju ukupnog broja elektrona. Dok je promjena u Fermijevoj energiji zanemariva za metale, kod poluvodiča dodatni elektron okupira vodljivu vrpcu, dok zamjena sa atomom manjeg naboja dovodi do pojave šupljine u valentnoj vrpci, koja također sudjeluje u električnom transportu.

[7] ili više preklapajućih vrpci
[8] valentne vrpce
[9] vodljive vrpce
[10] dopiranje
[11] FET

3.2 Shubnikov-de Haas oscilacije

Shubnikov-de Haas oscilacije su makroskopski efekt kvantno-mehaničke prirode tvari. Kada se materijal na vrlo niskim temperaturama nađe u jakom magnetskom polju, javljaju se oscilacije u vodljivosti. U takvim se uvjetima slobodni elektroni vodljive vrpce metala, polumetala ili poluvodiča vrlo uskog procjepa ponašaju kao jednostavni harmonički oscilatori u svojim kružnim putanjama. Svojstvene vrijednosti kružnih gibanja su kao i kod harmoničkog oscilatora svojstvene frekvencije ω_c, gdje je ω_c ranije spomenuta ciklotronska frekvencija:

$$\omega_c = -\frac{eB}{m^*} \tag{3.2}$$

gdje je m^* efektivna masa elektrona u kružnom gibanju. Magnetsko polje uzrokuje daljnju kvantizaciju energetskih vrpci i rezultirajuće se vrpce nazivaju Landau razinama. Rješavanjem Schroedingerove jednadžbe za slobodne elektrone u magnetskom polju, dobivaju se energijske svojstvene vrijednosti Landau razina:

$$E_{k_z,\nu} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar\omega_c(\nu + 1/2) \tag{3.3}$$

U gornjoj jednadžbi ν se odnosi na redni broj Landau razine. Ako je N Landau razina okupirano, a ostale su prazne, onda energetski procjep dijeli popunjene i prazne razine kao kod izolatora. Energetski je procjep između dvije razine jednak $\hbar\omega_c$ i on postaje sve veći pojačavanjem magnetskog polja. Promjenom magnetskog polja, mijenjaju se energije Landau razina i degeneracija. Prilikom prolaska preko Fermijeve energije, elektroni iz Landau razine postaju slobodni za kretanje uzrokujući promjene u vodljivosti.

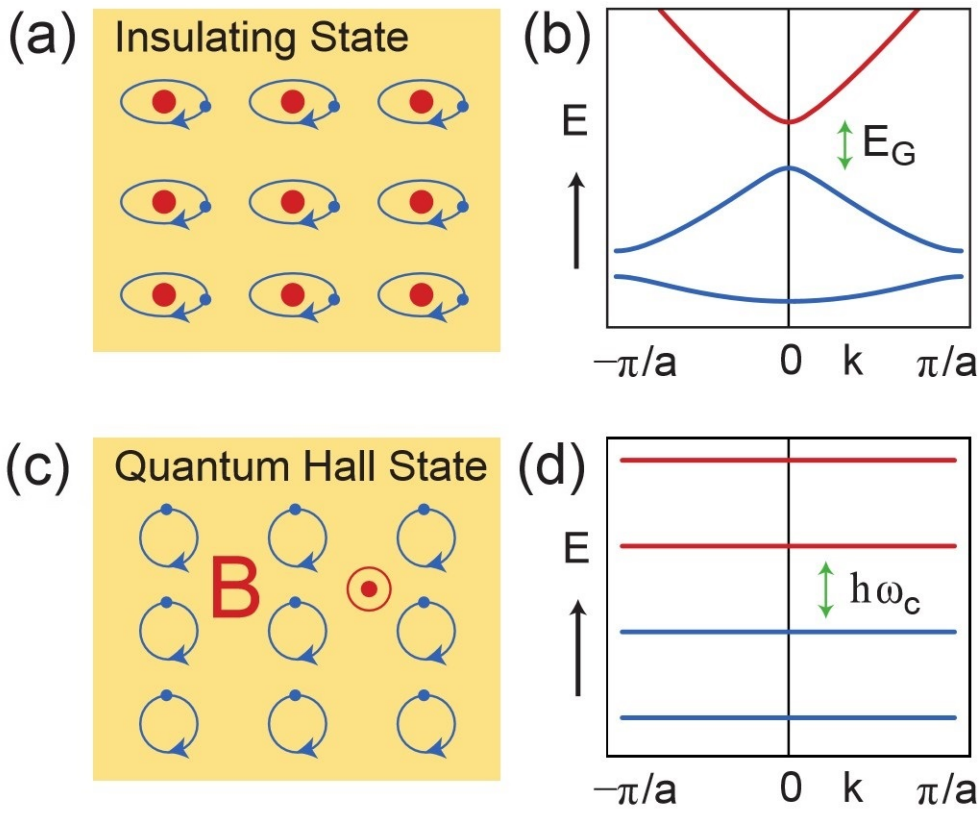
4 Topološki izolatori

U ovom će se poglavlju predstaviti teorija topoloških izolatora. Ukratko će se opisati izolatorsko stanje materijala i uvesti koncept topoloških klasa. Zatim će biti opisana razlika između običnih izolatora i stanja kvantnog Hall efekta. Stanje kvantnog Hall efekta, dano je modelom grafena u periodičnom magnetskom polju i na tom je primjeru predstavljeno lomljenje simetrije kristala, kako bi se opisali primjećeni fizikalni efekti. Istaknute su posljedice topološke klasifikacije ekvivalentnih izolatora u vidu zatvaranja energetskog procjepa između vodljive i valentne vrpce kod rubnih stanja. Zaključeno je da 2D topološki izolator ima topološki zaštićena rubna stanja, koja čine jedinstveni 1D vodič. Topološka zaštićenost stanja znači da su ona invarijantna na smetnje i razne vrste defekata kristala. Napravljeno je poopćenje na 3D topološke izolatore i opisana je progresija od materijala u kojima su prvo otkriveni opisani efekti do nove generacije familije tih kristala. U sklopu je toga navedena motivacija za izbor materijala za karakterizaciju u ovom radu.

4.1 Izolatorsko stanje

Izolatorsko je stanje najosnovnije stanje tvari. Kod najjednostavnijeg izolatora su elektroni čvrsto vezani za jezgre (recimo kod popunjenih orbitala) i potrebno je uložiti znatnu energiju kako bi ih se odvojilo (Slika 4.1(a)).

Kao što je navedeno u poglavlju (3.1), kod izolatora postoji energetski procjep između popunjene valentne i prazne vodljive vrpce (Slika 4.1(b)). Iako je energetski procjep u atomskom izolatoru, recimo čvrstom argonu, mnogo veći nego kod poluvodiča, postoje osnove da ih se smatra ekvivalentnima (Slika 3.1(c)). Može se zamisliti kontinuirano mijenjanje Hamiltonijana u svrhu postizanja prijelaza među navedenim sustavima bez zatvaranja energetskog procjepa. Takav proces mjenjanja Hamiltonijana definira topološku jednakost između dva izolatorska stanja. Uzme li se malo grublja topološka klasifikacija, koja izjednačava stanja sa različitim brojem trivijalnih energetskih vrpci, svi su konvencijalni izolatori ekvivalentni vakuumu, koji prema Diracovoj kvantnoj teoriji ima vodljivu vrpcu (elektroni), valentnu vrpcu (pozitroni) i energetski procjep (stvaranje para). Međutim, pokazalo se da nisu sva stanja sa energetskim procjepom između elektronskih vrpci topološki ekvivalentna vakuumu.

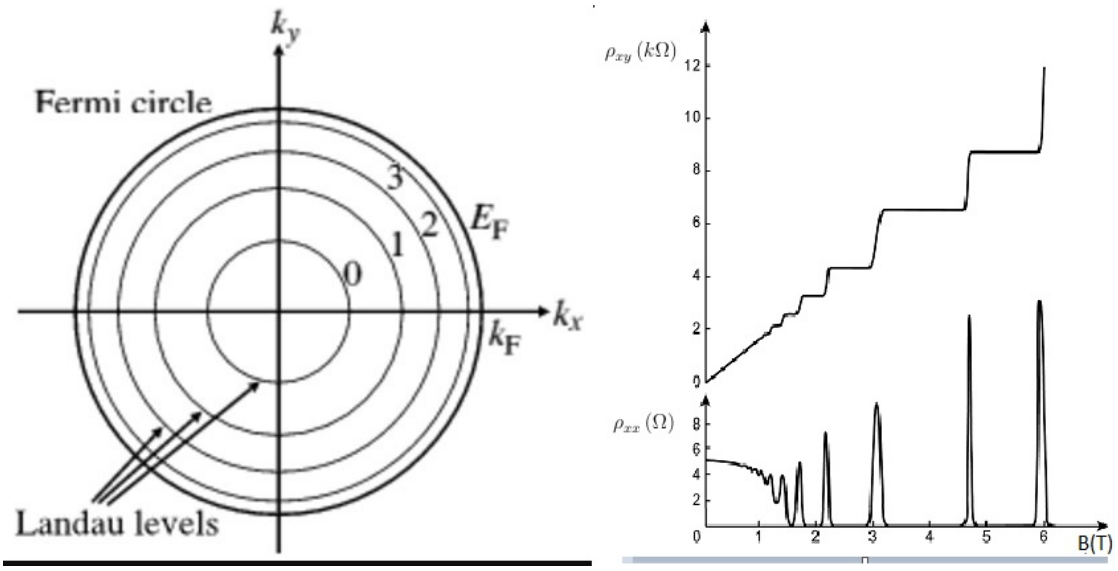


Slika 4.1: (a,b) Izolatorsko stanje; (a) Shema atomskog izolatorskog stanja. Valentne je elektrone teško odvojiti od jezgre. (b) Jednostavan model izolatorskih energetskih vrpci. Plavom su bojom prikazane popunjene, a crvenom prazne vrpce. (c,d) Stanje kvantnog Hall efekta; (c) Prikazuje ciklotronsko kretanje elektrona u magnetskom polju. (d) Landau razine koje se mogu promatrati kao energetske vrpce. Slika preuzeta iz izvora [3].

4.2 Stanje kvantnog Hall efekta

Najjednostavniji primjer stanja topološki neekvivalentnog vakuumu, stanje je kvantnog Hall efekta. Stanjem kvantnog Hall efekta nazivamo 2D elektronski plin u vanjskom magnetskom polju [4, 5]. Kada se primjeni magnetsko polje na 2D elektronski plin elektroni počinju izvoditi kružne putanje sa ciklotronskom frekvencijom ω_c. To vodi do kvantiziranih Landau razina sa energijama $\epsilon_\nu = \hbar\omega_c(\nu + 1/2)$. Ako je N Landau razina puno, a ostale su prazne, tada postoji procjep između zauzetih i praznih stanja kao i kod izolatora. Za razliku od izolatora, električno polje translatira ciklotronske orbite i vodi do Hallove struje karakterizirane kvantiziranom Hallovom vodljivosti

$$\sigma_{xy} = Ne^2/h. \tag{4.1}$$



Slika 4.2: (lijevo) Landau razine u odnosu na Fermijevu energiju. Promjenom magnetskog polja, mijenja se energija i degeneracija razina te efektivno i radijusi kružnica. U ovisnosti o blizini najviše popunjene Landau razine Fermijevoj energiji uočavamo promjene u vodljivosti. (desno) Promjene u otpornostima ρ_{xx} i ρ_{xy} u ovisnosti o magnetskom polju. Jasno je vidljiva kvantizacija Hallove otpornosti.

Javljaju se i Shubnikov-de Haas oscilacije otpornosti paralelne toku struje u rubnim stanjima 2D elektronskog plina, koji se nalazi u vanjskom magnetskom polju. Energetski je procjep između dvije razine jednak $\hbar\omega_c$ i postaje sve veći pojačavanjem magnetskog polja. Slike 4.1(d) i 4.2 shematski prikazuju Landau razine 2D elektronskog plina. Ako je najviša popunjena Landau razina daleko od Fermijeve energije, onda elektroni nemaju raspoloživa stanja za raspršenje te kvantna Hallova otpornost ostaje konstantna i oscilacije u magnetootporu idu u minimum. Kako se povećava magnetsko polje, tako raste i degeneracija stanja te se povećava procjep između razina, čime se efektivno mijenjaju radijusi svih kružnica Landau razina prikazanih na Slici 4.2. Kako se radijus kružnice najviše popunjene Landau razine približava Fermijevoj energiji, tako se pojavljuju unutrašnja stanja moguća za raspršenja pa se to očituje vrhovima u Shubnikov-de Haas oscilacijama otpornosti te u rastu kvantne Hall otpornosti.

4.3 TKNN invarijanta

Razliku između stanja kvantnog Hall efekta i običnog izolatora, najbolje su opisali Thouless, Kahmoto, Nightingale i den Nijs (TKNN) u radu iz 1982 [6]. 2D model vrpčanih energetskih stanja, koja pokazuju kvantni Hall efekt, opisuje se Bloch Ha-

miltonijanom $\mathcal{H}(\mathbf{k})$ gdje je $\mathbf{k}$ definiran na torusu. S druge strane, već je spomenuta topološka jednakost između izolatorskih stanja, koja se može opisati klasno ekvivalentnim Hamiltonijanom $\mathcal{H}(\mathbf{k})$. Postoji topološka invarijanta $n \in \mathbb{Z}$ ($\mathbb{Z}$ je skup cijelih brojeva) zvana Chernova invarijanta.

Chernova je invarijanta uvedena u matematičoj teoriji [7], ali se može fizikalno razumjeti pomoću Berry faze [8] opisane u Dodatku A. U sustavu bez nasumičnih degeneracija, valna funkcija $|u_m(\mathbf{k})\rangle$ poprima dobro definiranu Berry fazu danu linijskim integralom $A_m = i \langle u_m | \nabla_k | u_m \rangle$, kada mjenjamo $\mathbf{k}$ adijabatski po zatvorenoj petlji. Prema Stokeovom teoremu, integral se može zamijeniti ekvivalentnim površinskim integralom Berryjevog toka, $F_m = \overrightarrow{\nabla} \times A_m$. Chernova je invarijanta ukupan Berryjev tok u Brillouinovoj zoni,

$$n_m = \frac{1}{2\pi} \int d^2\mathbf{k} F_m. \tag{4.2}$$

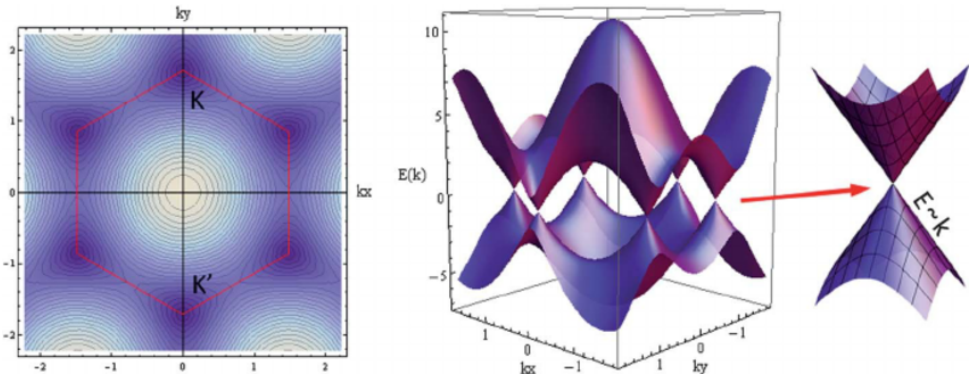
gdje je n_m cijeli broj kvantiziran iz razloga analognih slučaju kvantizacije Diracovih magnetskih monopola. Ukupan Chernov broj, zbrojen preko svih djelomično i potpuno popunjenih vrpci $n = \sum_{m=1}^{N} n_m$, invarijantan je čak i ako ima degeneracije između vrpci uz uvjet da procjep između vrpci ima konačnu vrijednost veću od nule. TKNN su pokazali da σ_{xy} izračunat Kubovom formulom ima istu formu te da je N iz (4.1) isti kao n. Chernov broj n, topološka je invarijanta u smislu da se ne mijenja kada se Hamiltonijan sporo mijenja, što objašnjava kvantizaciju σ_{xy}.

4.4 Grafen

Jednostavni primjer stanja kvantnog Hall efekta u vrpčastoj teoriji, dan je modelom grafena u periodičnom magnetskom polju [9]. Ukratko će se prikazati svojstva grafena, jer pružaju uvid u 2D stanje kvantnog Hall efekta, a i postoji sličnost između fizike Diracovih elektrona u grafenu i fzike na površini 3D topoloških izolatora.

Grafen je 2D alotropska modifikacija ugljika od velikog interesa u modernoj fizici [10–12]. Veoma ga zanimljivim čine dvije točke u Brillouinovoj zoni u kojoj se dodiruju valentna i vodljiva vrpca. U blizini tih točaka, [12] elektronska disperzija podsjeća na linearnu disperziju bezmasenih relativističkih čestica, opisanih Diracovom jednadžbom [13].

[12] Diracovih točaka



Slika 4.3: (lijevo) Saćasta rešetka grafena. Prikazani su položaji točaka K i K'. (sredina) Dvije vrpce p_z orbitale, koje se dodiruju u dvije točke u ćeliji, K i K'. (desno) Uvećan prikaz Diracove točke. Naznačena je linearna disperzijska relacija. Slika preuzeta iz izvora [14]

.

Najjednostavniji opis grafena uključuje model sa dvije vrpce za p_z orbitalu dva ekvivalenta atoma u jediničnoj saćastoj ćeliji grafena. Blochov je Hamiltonijan onda 2×2 matrica

$$\mathcal{H}(\mathbf{k}) = \mathbf{h}(\mathbf{k}) \cdot \sigma \tag{4.3}$$

gdje $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ predstavlja Paulijeve matrice i $h(k) = (h_x(\mathbf{k}), h_y(\mathbf{k}), 0)$. Simetrije pariteta ($\mathcal{P}$) i vremenske inverzije ($\mathcal{T}$) zahtijevaju $h_z(\mathbf{k}) = 0$, jer djelovanje $\mathcal{P}$ na $h_z(\mathbf{k})$ daje $-h_z(-\mathbf{k})$, dok djelovanje $\mathcal{T}$ na $h_z(\mathbf{k})$ daje $+h_z(-\mathbf{k})$.

Diracove se točke javljaju jer dvije komponente $\mathbf{h(k)}$ mogu imati vrijednost nula u točki. Kod grafena se to javlja u točkama $\mathbf{K}$ i $\mathbf{K}' = -\mathbf{K}$, čija su mjesta na rubovima Brillouinove zone fiksirana grafenovom rotacijskom simetrijom. Za mali $\mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{K}$, $\mathbf{h}(\mathbf{q}) = \hbar v_F \mathbf{q}$, gdje je v_F grupna brzina, pa $\mathcal{H}(\mathbf{q}) = \hbar v_F \mathbf{q} \cdot \sigma$ ima oblik 2D bezmasenog Diracovog Hamiltonijana.

Degeneracija u Diracovim točkama, zaštićena je $\mathcal{P}$ i $\mathcal{T}$ simetrijom. Lomljenjem tih simetrija, može se ukloniti degeneracija što je potrebno za opis pripadnih efekata. Recimo, $\mathcal{P}$ je simetrija ugrožena ukoliko imamo dva neekvivalentna atoma u jediničnoj ćeliji. To omogućava da $h_z(\mathbf{k})$ poprimi vrijednosti različite od nule. Ako je $h_z(\mathbf{k})$ malen, u blizini $\mathbf{K}$, (4.3) postaje maseni Diracov Hamiltonijan,

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}) = \hbar v_F \mathbf{q} \cdot \sigma + m\sigma_z \tag{4.4}$$

gdje je $m = h_z(\mathbf{K})$. Disperzijska relacija $E(\mathbf{q}) = \pm\sqrt{|\hbar v_F \mathbf{q}|^2 + m^2}$ ima energetski procjep $2|m|$. Treba uzeti u obzir da $\mathcal{T}$ simetrija zahtjeva da Diracova točka u $\mathbf{K}'$ ima

masu $m' = h_z(\mathbf{K}')$ istog predznaka i vrijednosti $m' = m$. Takvo stanje sa masama jednakog predznaka opisuje običan izolator.

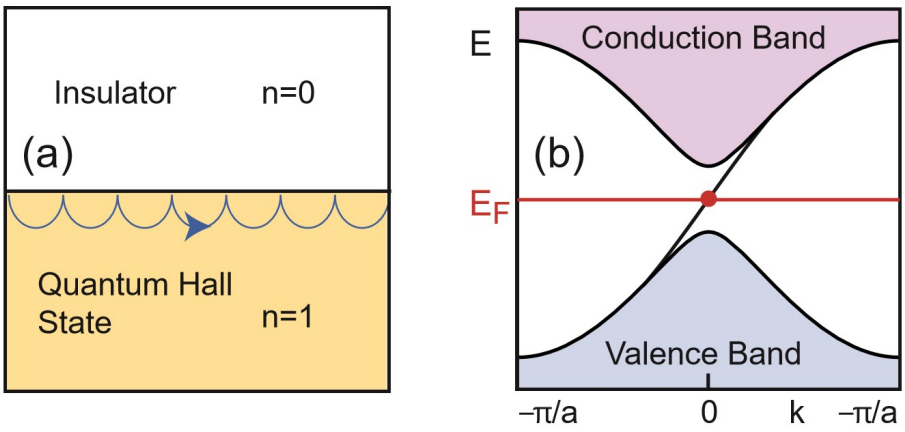
Haldane [15] je uklonio degeneraciju lomljenjem $\mathcal{T}$ simetrije magnetskim poljem prosječne vrijednosti nula, ali sa potpunom simetrijom rešetke. Takva perturbacija omogućava $h_z(\mathbf{k})$ ima vrijednost različitu od nule i daje masu izrazima vezanima uz Diracove točke. Simetrija pariteta $\mathcal{P}$ u tom slučaju zahtjeva da mase u $\mathbf{K}$ i $\mathbf{K}'$ imaju suprotan predznak $m' = -m$. Haldane je pokazao da takvo stanje sa procjepom nije izolatorsko, već kvantno Hall stanje sa $\sigma_{xy} = e^2/h$. Hallova se vodljivost sa vrijednošću različitom od nule može razumjeti u okvirima jednadžbe (4.2). Za Hamiltonijan sa dvije razine oblika (4.4), poznato je [8] da je Berrijev tok povezan sa prostornim kutom kojeg određuje jedinični vektor $\hat{h}(\mathbf{k} = \mathbf{h}(\mathbf{k})/|\mathbf{h}(\mathbf{k})|$. Jednadžba (4.2) onda izgleda:

$$n = \frac{1}{4\pi} \int d^2\mathbf{k} (\partial_{k_x} \hat{h} \times \partial_{k_y} \hat{h}) \cdot \hat{h}. \tag{4.5}$$

Navedeni izraz jednostavno broji koliko puta $\hat{h}(\mathbf{k})$ obilazi jediničnu sferu kao funkcija ovisna o $\mathbf{k}$. Za mase $m = m' = 0$, $\hat{\mathbf{k}}$ je zatvoren u ekvatorijalnu ravninu $h_z = 0$ i pridodaje (odnosno oduzima) broj za svaki obilazak oko Diracove točke u kojoj je $|\mathbf{h}| = 0$. Za mali, ali konačni m, $|\mathbf{h}| \neq 0$ u svim točkama te se $\hat{h}(\mathbf{K})$ nalazi na sjevernom ili južnom polu sfere, ovisno o predznaku m. Slijedi da svaka Diracova točka doprinosi Hallovoj vodljivosti σ_{xy} sa $\pm e^2/2h$. U izolatorskom stanju sa $m = m'$ dva se doprinosa oduzimaju pa imamo $\sigma_{xy} = 0$, dok se u kvantnom Hall stanju zbrajaju. Nezaobilazno je postojanje parnog broja Diracovih točaka, jer bi se inače Hallova vodljivost kvantizirala na pola cijelog broja. Postoji *fermion doubling theorem* [16], koji garantira da za $\mathcal{T}$ invarijantni sustav Diracove točke dolaze u parovima.

4.5 Površinska stanja i volumno-rubna korespodencija

Fundamentalna posljedica topološke klasifikacije vrpčastih energetskih struktura s procjepom, postojanje je vodljivih stanja bez procjepa na prijelazima na kojima se topološka invarijanta mijenja. Takva su površinska stanja dobro poznata na prijelazima između stanja kvantnog Hall efekta i vakuuma [17]. Ona se mogu shvatiti u kontekstu ciklotronskog kretanja elektrona sa putanjama koje se susreću s granicom. Elektronska stanja odgovorna za takvo ponašanje, kiralna su u smislu da propagacije elektrona u jednom smjeru duž granice. Takva su stanja neovisna o neredu, jer



Slika 4.4: (a) Ciklotronske putanje elektrona na rubu. (b) Vrpca sa vodljivim rubnim stanjima, koja sječe E_F povezuje valentnu i vodljivu vrpcu. Slika preuzeta iz izvora [3].

ne postoje stanja u koja bi se mogli raspršiti unatrag. Nedozvoljeno raspršenje unatrag, osnova je savršeno kvantiziranog elektronskog transporta u kvantnom Hallovom efektu.

Postojanje takvog jednosmjernog rubnog stanja, duboko je povezano sa topologijom volumnog kvantnog Hall stanja. Zamislimo granicu u kojoj kristal, kao funkcija prostora y, sporo prelazi između stanja kvantnog Hall efekta $(n = 1)$ i trivijalnog izolatora $(n = 0)$. Negdje na putu između stanja energijski procjep mora iščezavati jer bi inače bilo nemoguće da se topološka invarijanta promjeni. Dakle, postojat će niskoenergetska elektronska stanja vezana za područje u kojem energetski procjep prolazi kroz nulu. Takav odnos između topologije i stanja bez procjepa, neizbježan je u fizici i javlja se u puno slučajeva. Originalno je pronađen sa strane Jackiwa i Rebbija u analizi 1D teorije polja [18]. Po uzoru na njihov rad, može se razviti jednostavan model kiralnih rubnih stanja korištenjem Diracovog modela (4.4) sa dvije vrpce. Uzmimo prijelaz pri kojem masa m u jednoj od Diracovih točaka mijenja predznak kao funkcija y. Puštamo $m \to m(y)$, gdje $m(y) > 0$ daje izolator za $y > 0$ i $m(y) < 0$ daje kvantno Hallovo stanje za $y < 0$. Pretpostavimo da je $m' > 0$ konstantan. Schroedingerova jednadžba dobivena zamjenom $\mathbf{q}$ za $-i\nabla$ u (4.4) ima jednostavno rješenje

$$\psi_{q_x}(x, y) \propto e^{iq_x x} e^{-\int_0^y dy' m(y') dy'/v_F} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{4.6}$$

uz $E(q_x) = \hbar v_F q_x$. Ova se vrpca stanja siječe sa Fermijevom energijom E_F koja od-

govara pozitivnoj grupnoj brzini $dE/dq_x = \hbar v_F$ i definira kiralni rubni mod kretanja, prikazan na Slici 4.4. Obojeni dijelovi Slike 4.4(b) predstavljaju volumnu valentnu i vodljivu vrpcu, koje formiraju kontinuirana stanja. Prikazan je energetski procjep u blizini **K** i **K'** te jedna vrpca koja povezuju valentnu i vodljivu vrpcu i opisuje vodljiva rubna stanja s pozitivnom grupnom brzinom.

Moguće je mijenjanjem Hamiltonijana u blizini ruba, modificirati rubna stanja. Recimo, izrazu $E(q_x)$ možemo dodati svojstvo koje će dovesti do križanja rubnih stanja sa E_F i to tri puta; dva puta sa pozitivnom grupnom brzinom i jednom sa negativnom. Razlika $N_R - N_L$ između broja modova sa desnim i lijevim gibanjem ostaje konstantna i određena je topološkom strukturom volumnih stanja. To se naziva volumno-rubnom korespodencijom:

$$N_R - N_L = \Delta n \tag{4.7}$$

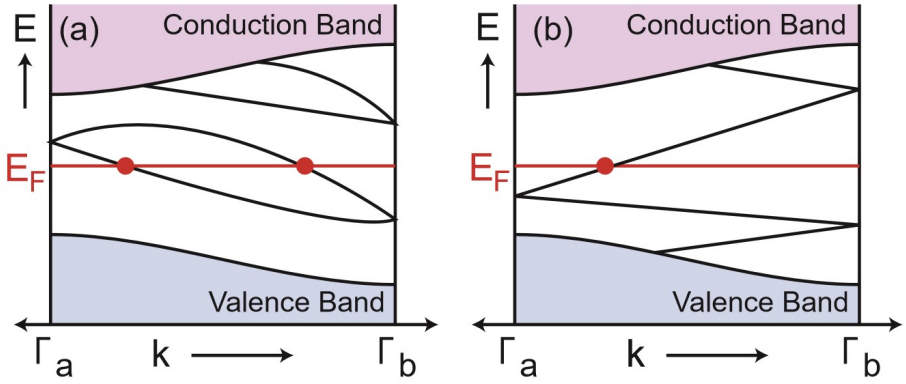
Takve promjene u Hamiltonijanu mogu biti uzrokovane defektima u kristalnoj rešetci.

4.6 Z_2 topološki izolator

Obzirom da je Hallova vodljivost neparna za operator vremenske inverzije $\mathcal{T}$, topološki netrivijalno stanje kvantnog Hall efekta opisano u prethodnom poglavlju, može se pojaviti jedino kada je $\mathcal{T}$ simetrija slomljena. Međutim, spin-orbit interakcija omogućava drugačiju topološku klasu izolatorskih vrpčastih struktura kad $\mathcal{T}$ simetrija nije slomljena [19]. Razumijevanje nove topološke klase, olakšano je proučavanjem uloge $\mathcal{T}$ simetrije za čestice spina $1/2$.

$\mathcal{T}$ se simetrija opisuje antiunitarnim operatorom $\Theta = exp(i\pi S_y/\hbar)K$, gdje je S_y spin operator, a K kompleksna konjugacija. Za elektrone [13], Θ ima svojstvo $\Theta^2 = -1$. To vodi do bitnih ograničenja, popisanih u Kramerovom teoremu, prema kojem su sva svojstvena stanja $\mathcal{T}$ invarijantnog Hamiltonijana barem dvostruko degenerirana. Kada bi postojala nedegenirana stanja $|\chi\rangle$ imali bi $\Theta|\chi\rangle = c|\chi\rangle$ za neku konstantu c. To bi vodilo na $\Theta^2|\chi\rangle = |c|^2|\chi\rangle$, što nije dozvoljeno jer $|c|^2 \neq -1$. U odsutstvu spin orbit interakcije, Kramerova degeneracija, degeneracija je između spina gore i dolje. U prisustvu spin-orbit interakcije javljaju se netrivijalne posljedice. $\mathcal{T}$ invarijantan

[13] spina 1/2



Slika 4.5: Elektronska disperzija između dvije granične Kramer degenerirane točke $\Gamma_a = 0$ i $\Gamma_b = \pi/a$. Druga je strana $-\pi/a < k < 0$ zrcalna preslika. (a) Broj površinskih stanja, koja sijeku Fermijevu energiju E_F, paran je, dok je u (b) neparan. Neparan broj križanja vodi do topološki zaštićenih metalnih rubnih stanja. Slika preuzeta iz izvora [3].

Bloch Hamiltonijan mora zadovoljavati

$$\Theta\mathcal{H}(\mathbf{k})\Theta^{-1} = \mathcal{H}(-\mathbf{k}). \tag{4.8}$$

Može se definirati klasa ekvivalencije Hamiltonijana koji zadovoljavaju ovakva ograničenja i mogu biti polagano deformirani bez zatvaranja energetskog procjepa. TKNN invarijanta je $n = 0$, ali postoji i dodatna invarijanta sa dvije moguće vrijednosti $\nu = 0$ ili 1 [19]. Činjenica da postoje dvije topološke klase može biti shvaćena primjenjujući volumno-rubnu korespodenciju.

Na Slici 4.5 su prikazani grafovi analogni Slici 4.4(b), koji prikazuju elektronska rubna stanja $\mathcal{T}$ invarijantnog 2D izolatora, kao funkciju Blochovog valnog vektora duž ruba. Samo je pola Brillouinove zone $0 < k_x < \pi/a$ prikazano, jer $\mathcal{T}$ simetrija zahtjeva da druga strana $-\pi/a < k < 0$ bude zrcalna preslika. Kao na Slici 4.4(b), obojane površine predstavljaju volumnu valentnu i vodljivu vrpcu razdvojene procjepom. Ovisno o Hamiltonijanu mogu i nemoraju postojati stanja vezana za rub unutar procjepa. Ukoliko su takva stanja prisutna, Kramerov teorem zahtjeva da budu dvostruko degenerirana za $\mathcal{T}$ invarijantan i $k_x = 0$ i $k_x = \pi/a$ (isto kao i za $-\pi/a$). Dalje od tih posebnih točaka, označenih sa $\Gamma_{a,b}$ na Slici 4.5, spin-orbit interakcija će ukloniti degeneraciju.

Postoje dva načina na koja se stanja u $k_x = 0$ i $k_x = \pi/a$ mogu spojiti. Na Slici 4.5(a) spojeni su u parove. U tom se slučaju rubna stanja mogu eliminirati

izbacivanjem svih vezanih stanja iz procjepa. Između $k_x = 0$ i $k_x = \pi/a$, vrpce se sijeku sa E_F paran broj puta. Suprotno, rubna stanja sa Slike 4.5(b), ne mogu se eliminirati i vrpce sijeku E_F neparan broj puta.

Koji će se od tih režima ostvariti ovisi o topološkoj klasi volumne vrpčaste strukture. Obzirom da svaka vrpca koja siječe E_F u k_x ima Kramer partnera na $-k_x$, volumno-rubna korespodencija povezuje broj N_K Kramerovih parova rubnih stanja, koja sjeku E_F sa promjenom u Z_2 invarijanti duž prijelaza,

$$N_K = \Delta\nu \text{ mod } 2. \tag{4.9}$$

Zaključujemo da 2D topološki izolator ima topološki zaštićena rubna stanja koja čine jedinstveni 1D vodič. Transport preko tih zaštićenih stanja, iznimno je perspektivan jer su elektroni kiralni, odnosno se ne mogu raspršavati unatrag, što je osnova odlične vodljivosti. Navedena se razmatranja mogu generalizirati na 3D topološke izolatore sa zaštićenim površinskim stanjima.

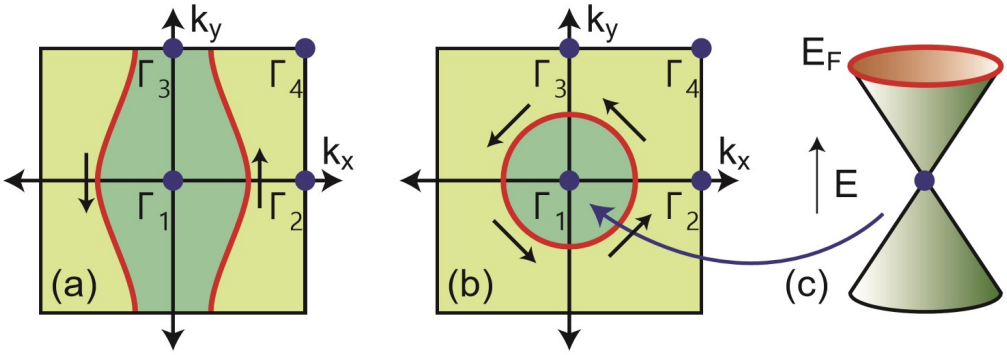
4.7 3D topološki izolatori

U ljeto 2006. godine tri su skupine teoretičara nezavisno otkrile da se topološka karakterizacija kvantnog Hall stanja može generalizirati u tri dimenzije. Moore i Balents, iz jedne od navedenih skupina, nazvali su novu električnu fazu 'topološki izolator' [20]. Fu, Kane i Mele [21] su ustvrdili vezu između volumnog topološkog uređenja i jedinstvenih vodljivih površinskih stanja. Nedugo nakon, ta je faza predviđena u nekoliko materijala, uključujući HgTe, $\alpha - Sn$ i $Bi_{1-x}Sb_x$, na kojem je prvom eksperimentalno dokazano stanje 3D topološkog izolatora 2008. godine [22].

4.7.1 Jaki i slabi topološki izolatori

3D topološki izolator, karakteriziran je sa 4 Z_2 topološke invarijante $(\nu_0; \nu_1\nu_2\nu_3)$ [20, 21], koje je najlakše shvatiti pomoću volumno-rubne korespodencije iz prethodnog poglavlja. Površinska se stanja 3D kristala mogu opisati 2D Blochovim vektorom **k**.

Postoje četiri $\mathcal{T}$ invarijante točke $\Gamma_{1,2,3,4}$ na površini Brillouinove zone, gdje su površinska stanja nužno Kramer degenerirana. Dalje od tih specijalnih točaka, spin-



Slika 4.6: Fermijevi krugovi na površini Brillouinove zone za (a) slabi i (b) jaki topološki izolator. Kod jednostavnih jakih topoloških izolatora, Fermijev krug zatvara jednu Diracovu točku (c). Slika preuzeta iz izvora [3].

orbit interakcija uklanja degeneraciju. Ove Kramer degenerirane točke stvaraju 2D Diracove točke u vrpčastoj strukturi površine (Slika 4.6(c)). Između parova Γ_a i Γ_b, površinska će stanja izgledati kao na Slici 4.5. u ovisnosti o parnosti broja križanja Fermijeve površine i vrpce koja spaja Γ_a i Γ_b. Za neparan broj križanja imamo topološki zaštićena površinska stanja. Koja će se od dvije opcije manifestirati ovisi o 4 volumne Z_2 invarijante.

Najjednostavniji netrijvalni 3D topološki izolator, može se konstruirati slaganjem slojeva 2D stanja kvantnog Hall efekta. Rubna stanja slojeva postaju anizotropna površinska stanja. Moguća Fermijeva površina površinskih stanja slabo povezanih slojeva složenih duž y osi, prikazana je na Slici 4.6(a). Na toj slici jedna površinska vrpca sječe Fermijevu energiju između Γ_1 i Γ_2 te između Γ_3 i Γ_4, što vodi do netrivijalne vodljivosti prikazane na 4.5(b). Ovakvo se 3D stanje ostvareno slabo povezanim slojevima naziva slabim topološkim izolatorom i ima $\nu_0 = 0$. $(\nu_1\nu_2\nu_3)$ se mogu interpretirati kao Millerovi indeksi, koji opisuju orijentaciju slojeva. Za razliku od 2D rubnih stanja jednog sloja, $\mathcal{T}$ simetrija ne štiti ovakva 3D površinska stanja.

$\nu_0 = 1$ označava fazu nazvanu jakim topološkim izolatorom, koju se ne može interpretirati pomoću 2D stanja kvantnog Hall efekta. Kao što je navedeno u prethodnom poglavlju, ν_0 određuje parnost broja Kramerovih točaka zatvorenih površinskim Fermijevim krugom. Kod jakog topološkog izolatora Fermijev krug zatvara neparan broj Kramer degeneriranih Diracovih točaka. Najjednostavniji slučaj, sa jednom Di-

racovom točkom, može se opisati Hamiltonijanom

$$H_{surface} = -i\hbar v_F \sigma \cdot \nabla \tag{4.10}$$

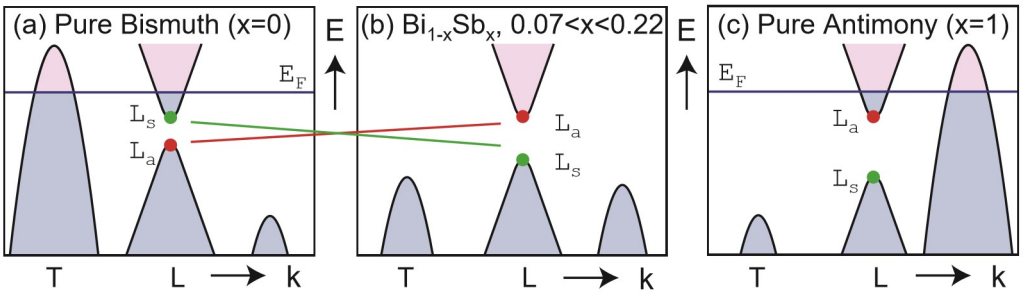
gdje je σ spin elektrona. Površinska je elektronska struktura topološkog izolatora slična grafenu, osim što umjesto 4 Diracove točke postoji jedna. Ta razlika stvara probleme u vidu ranije spomenutog *fermion doubling theorema* koji nalaže da Diracove točke u $\mathcal{T}$ invarijantnom sustavu dolaze u parovima. Smatra se da je par Diracove točke na suprotnoj površini kristala.

Površinska stanja jakih topoloških izolatora imaju jedinstveno metalno ponašanje [23]. Za razliku od običnih metala, koji imaju elektrone spina gore i dolje u svakoj točki Fermijeve površine, kod površinskih stanja topoloških izolatora nema spin degeneracije. $\mathcal{T}$ simetrija zahtijeva da stanja momenta **k** i **-k** imaju suprotne spinove pa spin rotira sa **k** oko Fermijeve površine, kao što je prikazano na Slici 4.6(b).

4.7.2 Prvi 3D topološki izolator $Bi_{1-x}Sb_x$

Prvi eksperimentalno utvrđeni topološki izolator, bio je poluvodička slitina $Bi_{1-x}Sb_x$, čije su se neobične površinske vrpce prikazale ARPESom [22]. Bizmut antimon slitine su se dugo proučavale zbog termoelektričnih svojstava. Čisti je bizmut polumetal sa jakom spin-orbit interakcijom i njegova je struktura vrpci skicirana na Slici 4.7. Vidljivo je kako se preklapaju valenta i vodljiva vrpca, što vodi do skupine šupljina pored T točke u Brillouinovoj zoni i skupine elektrona blizu tri ekvivalentne L točke. Valentna i vodljiva vrpca u L točki imaju mali energijski procjep Δ. Stanja blizu L imaju gotovo linearnu disperziju dobro opisanu 3+1 dimenzionalnom Diracovom jednadžbom sa malom masom.

Zamjenom bizmuta antimonom mijenjamo energije vrpčaste strukture. Za udio od $x \approx .04$, procjep se Δ između L_a i L_s zatvara te se pojavljuje 3D Diracova točka s disperzijom bezmasene čestice. Kako se x dalje povećava, procjep se otvara sa suprotnim uređenjem. Za $x > .07$ vrh se valentne vrpce u točki T nalazi u razini dna vodljive vrpce u točki L i materijal prelazi u običan izolator. Za $x \approx .09$ postoji direktni energetski procjep, a kako x prelazi 0.22, valentna vrpca u određenim točkama raste iznad vodljive vrpce i vraća se polumetalno stanje. Obzirom da čisti bizmut i antimon oboje imaju direktni energetski procjep među vrpcama, valentne im se vrpce mogu



Slika 4.7: Shematski prikaz vrpci u $Bi_{1-x}Sb_x$, koji prelazi iz polumetalnog ponašanja za $x < 0.07$ u poluvodičko za $0.07 < x < 0.22$ pa ponovo u polumetalno za $x > 0.22$. Slika preuzeta iz izvora [3].

topološki klasificirati.

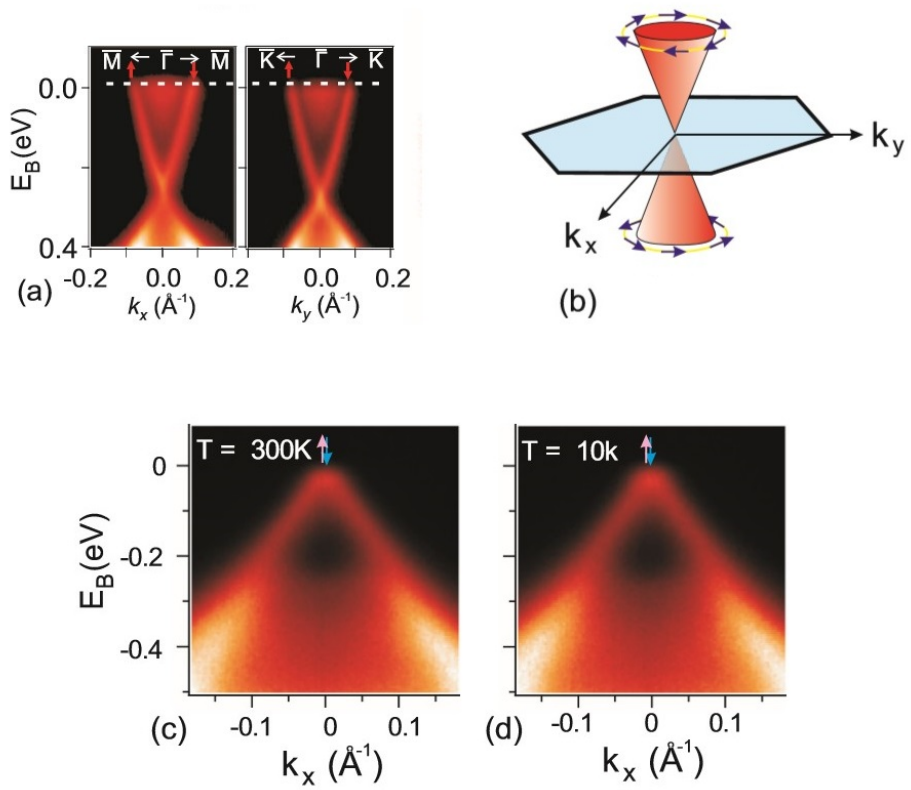
Uspješni eksperimenti električnog transporta u 2D, pokazali su se problematičnima kod 3D materijala, jer je teško odvojiti površinska stanja od utjecaja volumena [24]. ARPES je idealno rješenje za ispitivanje topološkog karaktera površinskih stanja. Metoda koristi foton, koji izbija elektron iz kristala te utvrđuje površinsku ili volumnu elektronsku strukturu pomoću analize momenta emitiranog elektrona. ARPES visoke razlučivosti sa fotonima moduliranih energija omogućava izolaciju površinskih stanja od volumnog utjecaja zbog činjenice da se površinska stanja ne disperziraju okomito na površinu za razliku od volumnih stanja. Također, ARPES se može izvesti i u spinskom modu, čime se mjeri orijentacija spinova na Fermijevoj površini, što omogućava procjenu Berry faza na površini. Rezolucija spina je od kritične važnosti za ispitivanje zaključanog heliciteta kod površinskih stanja. Spin polariziranim ARPESom, napravljena je analiza čistog bizmuta i antimona. Potvrđena je pretpostavka da će površinska stanja Sb nositi Berryevu fazu i svojstvo kiralnosti za razliku od konvencionalnih spin-orbit metala poput zlata.

4.7.3 Druga generacija materijala Bi_2Se_3, Bi_2Te_3, Sb_2Te_3

Površinska struktura vrpci $Bi_{1-x}Sb_x$, pokazala se prilično kompliciranom, a procjep je između valentne i vodljive vrpce bio prevelik. To je motiviralo znanstvenike da nađu topološke izolatore sa većim procjepom i jednostavnijim površinskim spektrom. Druga generacija 3D topoloških izolatora, posebno Bi_2Se_3, pokazala je topološki zaštićeno ponašanje u običnim kristalima na sobnoj temperaturi i van magnetskog polja [3].

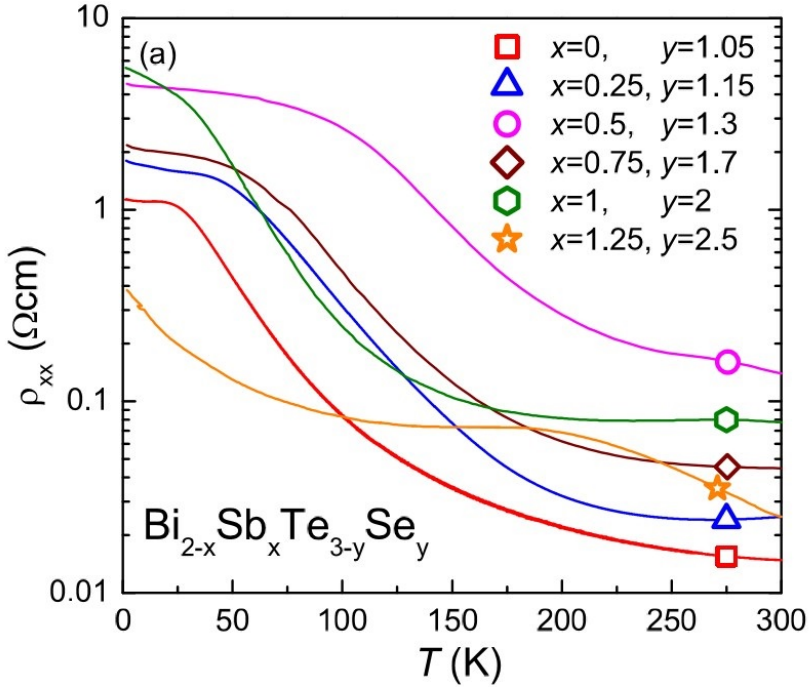
U 2008. godini, grupa je znanstvenika s Princetona pomoću ARPESA i osnovnih računskih alata proučavala površinsku energetsku strukturu Bi_2Se_3 i pronašla karakterističan potpis topoloških izolatora u obliku jednog Diracovog stošca. Iako je uočena faza bila jednaka po topološkoj invarijanti $\nu_0 = 1$ kao kod $Bi_{1-x}Sb_x$, postoje tri bitne razlike, koje novu generaciju čine boljom za eksperimente.

Površinska su stanja Bi_2Se_3 proučena ARPESom i uočen je jedan gotovo idealiziran Diracov stožac prikazan na Slici 4.8(a). Druga je bitna razlika što je Bi_2Se_3 dan u stehiometrijskom omjeru (za razliku od slitine poput $Bi_{1-x}Sb_x$) pa se u principu može sintetizirati materijal veće čistoće. Treća je i vjerojatno najbitnija razlika u velikom procjepu od otprilike 0.3 eV (3600 K). Ukoliko se sintetizira materijal vrlo visoke čistoće, ponašanje se topološkog izolatora može vidjeti na sobnoj temperaturi, što naravno uvećava potencijal za upotrebu u raznim uređajima.



Slika 4.8: Monokristal Bi_2Se_3. (a) Diracov stožac dobiven ARPESom. (b) Spin-ARPESom je utvrđeno da kiralnost mijenja predznak s druge strane Diracove točke. (c,d) Diracov stožac ostaje gotovo nepromjenjen pri sobnoj temperaturi, što znači da su i efekti površinske vodljivosti stabilni. Slika preuzeta iz izvora [3].

Sva su bitna svojstva topoloških stanja nove generacije demonstrirana na Bi_2Se_3, jer on ima najjednostavniju stožastu strukturu Fermijeve površine i najveći procjep



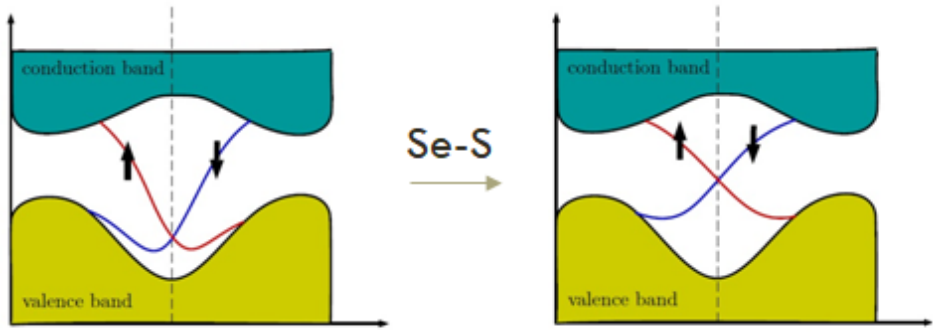
Slika 4.9: Otpornost u ovisnosti o temperaturi za razne kompozicije $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$. Slika preuzeta iz izvora [25].

između valentne i vodljive vrpce. Bi_2Te_3 pokazuje velike devijacije od jednostavnog Diracovog stožca, ali je zbog povoljnih termoelektričnih svojstava već pronašao upotrebu u termoelektričnim inžinjerskim sustavima blizu sobne temperature. Dva svojstva koja definiraju topološke izolatore su: očuvanje heliciteta kod površinskih stanja i π Berryjeva faza. Oboje je jasno prikazano na kristalima Bi_2Se_3.

4.7.4 BTS i BSTS

Problem sa većinom poznatih 3D topoloških izolatora, bila je njihova mala volumna otpornost. Smanjivanjem temperature raste otpornost kod izolatora pa tako i u unutrašnjosti topoloških izolatora. Veća otpornost unutrašnjosti (volumena) kristala znači da će na višim temperaturama vodljiva površina dolaziti do izražaja te će se generalno površinska stanja moći bolje i preciznije promatrati.

Nakon materijala druge generacije prikazanih u prošlom poglavlju, velika je unutrašnja otpornost u kombinaciji sa čistim kvantnim oscilacijama uočena u tetradimitnom topološkom izolatoru Bi_2Te_2Se (BTS). U tom su materijalu halkogeni elementi (Te i Se) raspoređeni na različitim mjestima u kristalnoj rešetci i formiraju uređene Te-Bi-Se-Bi-Te slojeve. Pokazano je da je takav raspored s gledišta kemije povoljan



Slika 4.10: Shematski prikaz pomicanja Diracove točke zamjenjivanjem selenija sumporom. Diracova se točka energetski pomiče od stanja valentne vrpce pa su efekti topološkog izolatora izraženiji.

za smanjenje defekata u kristalu, a sam je materijal povoljan za proučavanje instrinsičnog režima topološkog izolatora u kojem su volumni nosioci naboja zanemarivi. Smatrano je da se mogu postići bolja volumno-izolacijska svojstva kod halkogenih tetradimitnih topoloških izolatora pa se u tom pogledu zanimljivom pokazala čvrsta otopina $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ (BSTS), jer je za neke kombinacije x i y vodljivost materijala iznimno niska.

Osim za kompozicije bliske Sb_2Se_3, BSTS kristalizira u romboedarskoj strukturi poput Bi_2Te_3, Bi_2Se_3 i Sb_2Te_3, koje smo prikazali u prethodnom poglavlju. Očekuje se da će BSTS biti topološki izolator sve dok ima romboedarsku strukturu. Valja primjetiti da i BTS spoj, u kojem se pojavljuje uređenje halkogenih elemenata, spada u ovu skupinu. (x=0, y=1).

Dva su dominantna električna defekta, koja se pojavljuju u BSTS, a to su defekt zamjene mjesta (Bs,Sb)/Te u rešetci i praznina na mjestu Se atoma. Specifičnim omjerima x i y se mogu maksimizirati volumna izolacijska svojstva u vidu poništavanja nosioca naboja suprotnih predznaka. Slika 4.9 prikazuje kako su optimizirane kompozicije čvrstih otopina za izolatorsko ponašanje. Za kompoziciju sa $(x, y) = (0.5, 1.3)$, postignuta je najveća otpornost.

Kompozicija za koju smo odlučili napraviti električnu i termoelektričnu karakterizaciju jeste $BiSbTeSe_2$. U navedenom je materijalu Fermijeva energija blizu Diracove točke, koja se nalazi u ravnini sa nekim stanjima valentne vrpce. Supstituiranjem selenija sa sumporom i telurijem dobivamo $BiSbTe_2S$.

5 Sinteza i transportna mjerenja

Kako bi karakterizirali određeni materijal, prvo je potrebno pripremiti uzorke za mjerenja. U tu je svrhu modificirana Bridgmanova metoda hlađenja uzoraka za izrast monokristala odabranih topoloških izolatora. Iz kristala su izrezani uzorci određenih dimenzija, koji su zatim stanjeni pomoću *capton* trake. Opisana je priprema uzoraka za različita transportna mjerenja, metode mjerenja i pri tom korišteni uređaji.

5.1 Sinteza

Za sintezu odabranih monokristala, potrebno je promiješati elemente visoke čistoće ($> 99.99\%$), rastaliti ih i ohladiti na način da izrastu u monokristal. Mješanje se elemenata izvodi u inertnoj atmosferi pomoću vage visoke preciznosti. Zatim se unose u kvarcnu ampulu, koja se zatvara zataljivanjem, nakon čega se zagrijavaju u peći do temperature taljenja. Taljevina se homogenizira kroz određeni period frekventnim mješanjem te se zatim sporo hladi, kako bi se omogućila kristalizacija.

5.1.1 Priprema ampula s materijalima

Kristali od interesa pripadaju skupini tetradimitnih kristala, koji se mogu dobiti taljenjem elemenata, homogeniziranjem taljevine i potom hlađenjem na način koji omogućava kristalizaciju.

Kako bi rastalili elemente, potrebno je imati ampulu koja može podnijeti potrebne visoke temperature i vakuum. Koriste se kvarcne ampule napravljene od dugačke cijevi željene širine Φ. Odredi se željena dužina ampule nakon čega se izreže oko tri puta duži dio kvarcne cijevi. Kvarc se tali tek oko temperature od 1500^oC pa je potrebno koristiti plamenik sa vodikom i kisikom, kako bi rastalili dio cijevi i na taj je način zatvorili. Rotacijom cijevi iznad fiksiranog plamenika, kvarc se topi i zbog rotiranja zatvara cijev. Unutrašnjost ampule zatvorene s jedne strane, čisti se jako razrijeđenom flourovodičnom kiselinom i ispire acetonom. Potom se u nju stavljaju elementi visoke čistoće u atmosferi nekog inertnog plina.

Taj se dio posla izvodi pomoću gloveboxa. Glovebox je dobro zabrtvljena, s jedne strane prozirna kutija u kojoj se nalazi atmosfera nekog inertnog plina. Na Institutu Ruđer Bošković, glovebox je punjen argonom, koji se nalazi pod malo višim tlakom od atmosferskog kako bi spriječio ulazak plinova iz atmosfere. Na prozirnoj strani glo-



Slika 5.1: (lijevo) Glovebox komora korištena za miješanje elemenata za sintezu. (desno) Zatvaranje druge strane ampule nakon ispumpavanja.

veboxa postoje dvije gumene rukavice, koje omogućavaju vaganje elemenata unutar gloveboxa te njihovo stavljanje u pripremljenu ampulu. Nakon što su elementi promješani u željenom omjeru ampula se zatvara ventilom i priprema za zataljivanje. Kako bi onemogućili reakciju sastavnih elemenata kristala sa atomima zraka, s jedne strane zatvorena ampula, priključuje se na specijalni stalak te se zatim u njoj stvara vakuum kombinacijom rotacijske i difuzijske pumpe. Koristi se mokri papirnati ubrus za oblaganje ampule prije zataljivanja plamenikom. Oblaže je se ispod i iznad mjesta zatvaranja i često je dobro omotati ubrus oko dijela gdje se nalazi materijal, kako bi mu se smanjilo zagrijavanje. Nakon toga se ispumpanu ampulu zatvara pomoću plamenika čime postaje spremna za stavljanje u peć.

Za kristale $BiSbTeSe_2$ korištena je ampula $\Phi = 12\,mm$ dužine otprilike 10 cm, a za $BiSbTe_2S$ se sinteza radila u dvije ampule promjera $\Phi = 10\,mm$ i $\Phi = 12mm$. Svi su elementi čuvani u gloveboxu na IRB-u i svi su visoke čistoće ($> 99.99\%$). Bizmut, antimon, telurij i selenij dolaze u granulama, dok je sumpor u prahu. Prilikom stavljanja sumpora u ampulu, dodalo se 0.5% na predviđenu masu jer se uvijek mali dio izgubi prilikom zataljivanja ampule. Uzorci su dopirani sa malo kositra (maseni udio manji od promila), koji dolazi u obliku žice, kako bi se pomakla Fermijeva energija od Diracove točke.

5.1.2 Taljenje, homogenizacija i kristalizacija

Taljenje, homogenizacija taljevine i kristalizacija, izvode se u dva odvojena procesa. Nakon što se materijali rastale potrebno ih je držati neko vrijeme na tempe-

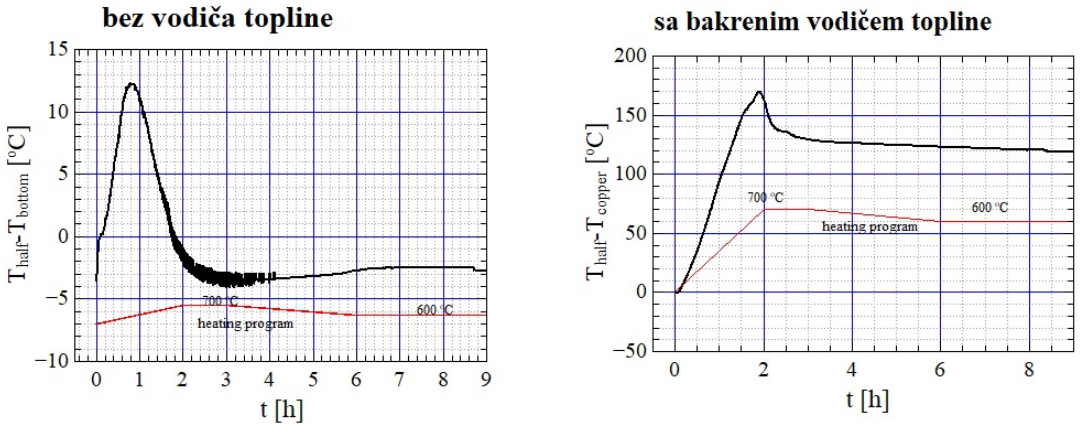


Slika 5.2: Peći u kojima se izvodila sinteza. U desnoj je materijal rastaljen i homogeniziran, dok se lijeva sa instaliranim bakrenim vodičem topline koristila za hlađenje (kristalizaciju).

raturi iznad tališta i frekventno miješati sadržaj ampule, kako bi ga homogenizirali. Miješanje se izvodi dugačkim hvataljkama unutar peći, rotiranjem ampule. Prilikom otvaranja vrata peći, unutrašnjost se hladi pa je potrebno miješanje izvoditi u kratkim vremenskim intervalima. Oba smo materijala rastalili istim programom zagrijavanja. Temperatura se peći mijenjala od sobne do 800^oC kroz 24 sata i tamo zadržala 4 dana u kojima se frekventno miješao sadržaj ampule.

Kristalizacija se općenito odvija na način da se temperatura peći sporo spusti kroz talište i onda zadrži na nekoj temperaturi ispod tališta kako bi se materijal anilirao, odnosno kako bi se ispravili defekti kristalne rešetke. Kod aniliranja se materijal drži na povišenoj temperaturi ispod tališta kako bi atomi imali dovoljno energije za savladavanje malih potencijalnih barijera za postizanje lokalnih minimuma, ali ne i dovoljno da se materijal rastali. Hlađenje se za oba materijala izvodilo po sljedećem programu; temperatura je spuštena sa 800^oC na 700^oC kroz 12 sati i onda kroz 3 dana sa 700^oC do 450^oC. Na toj je temperaturi zadržano 3 dana kako bi se materijal anilirao nakon čega je izvađen iz peći direktno na sobnu temperaturu.

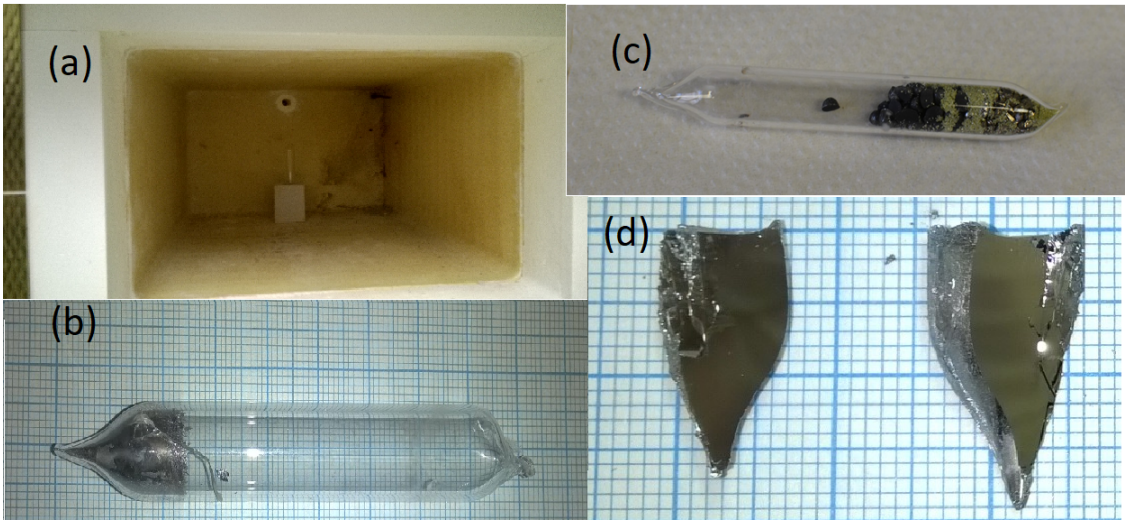
Kod prve sinteze kristala $BiSbTeSe_2$, prilikom hlađenja je ampula postavljena



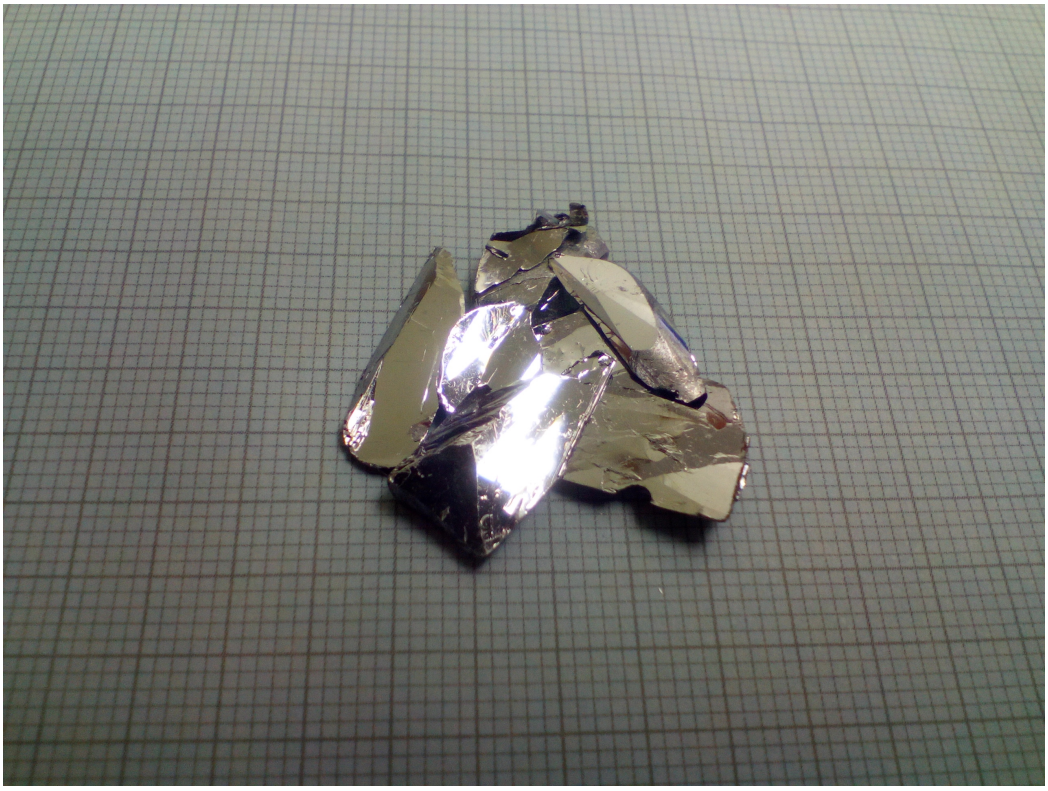
Slika 5.3: Razlike u temperaturi sredine i dna ampule bez bakrenog vodiča topline (lijevo) i sa bakrenim vodičem topline (desno). Program grijanja peći je od sobne temperature do 700^oC u tri sata, zatim se spušta kroz tri sata do 600^oC i tamo se zadržava do završetka.

vertikalno u peći i što je uzrokovalo izrast polikristala u materijalu. Naime, u sredini peći gotovo da nema temperaturnog gradijenta, što je omogućilo nastajanje mnogih centara nukleacije u kristalu. Kako se uzorak hladi, kristalizacija mora početi u nekim točkama. Te se točke zovu centri nukleacije i najčešće se radi o nekakvim nečistoćama. Postoji Bridgmanova metoda hlađenja u kojoj se uzorak vrlo sporo izvlači iz peći i na taj način stvara temperaturni gradijent u taljevini pa nukleacija počinje s jedne strane. Idealno bi bilo postići nukleaciju iz jedne točke jer bi se tad radilo o monokristalu.

Kod ponovnog pokušaja sinteze, iskorištena je modificirana Bridgmanova metoda ostvarena pomoću bakrenog vodiča topline. Ampula sa taljevinom se postavi vertikalno na stalak u peći na način da joj donji kraj dira bakrenu šipku koja izlazi iz peći. S obzirom da je puno veći dio bakrene šipke izvan peći na sobnoj temperaturi, preko kontakta se odvodi toplina iz donjeg dijela ampule efektivno stvarajući temperaturni gradijent. Temperaturni gradijent je mjeren pomoću termočlanka od platine i legure platine i rodija, a razlike su u temperaturi prikazane na Slici 5.3. Vidljivo je kako je gradijent jako malen, ako nema bakrenog vodiča topline između dna i sredine ampule. Korištenjem vodiča postiže se razlika od preko 100^oC i stvaraju se bolji uvjeti za rast monokristala. Ostvarena je nukleacija iz jedne jezgre i dobiveni su monokristali materijala. Sinteza $BiSbTe_2S$, izvodila se u dvije ampule. Hlađenjem obe modificiranom Bridgmanovom metodom, dobiveni su polikristali materijala. Međutim, bilo ih je nekoliko i mogli su se odvojiti dobri uzorci za karakterizaciju.



Slika 5.4: (a) Unutrašnjost lijeve peći sa Slike 5.2. Ampula s taljevinom, postavlja se u stalak na čijem je dnu bakreni vodič topline, koji izlazi iz peći kroz rupu poput one vidljive iznad ampule. (b) Ohlađena taljevina $BiSbTeSe_2$ u ampuli. (c) Promješani elementi za sintezu $BiSbTe_2S$ u obostrano zataljenoj ampuli prije taljenja. (d) Dobiven je monokristal $BiSbTeSe_2$ koji se duž nekih ravnina lako kala. Na takve se glatke slojeve prislanja *capton* traka. Osim što dobivamo jednu sjajnu površinu (zalijepljenu na traku), stvaramo dobru osnovu za dobivanje glatke površine druge strane uzorka na traci.



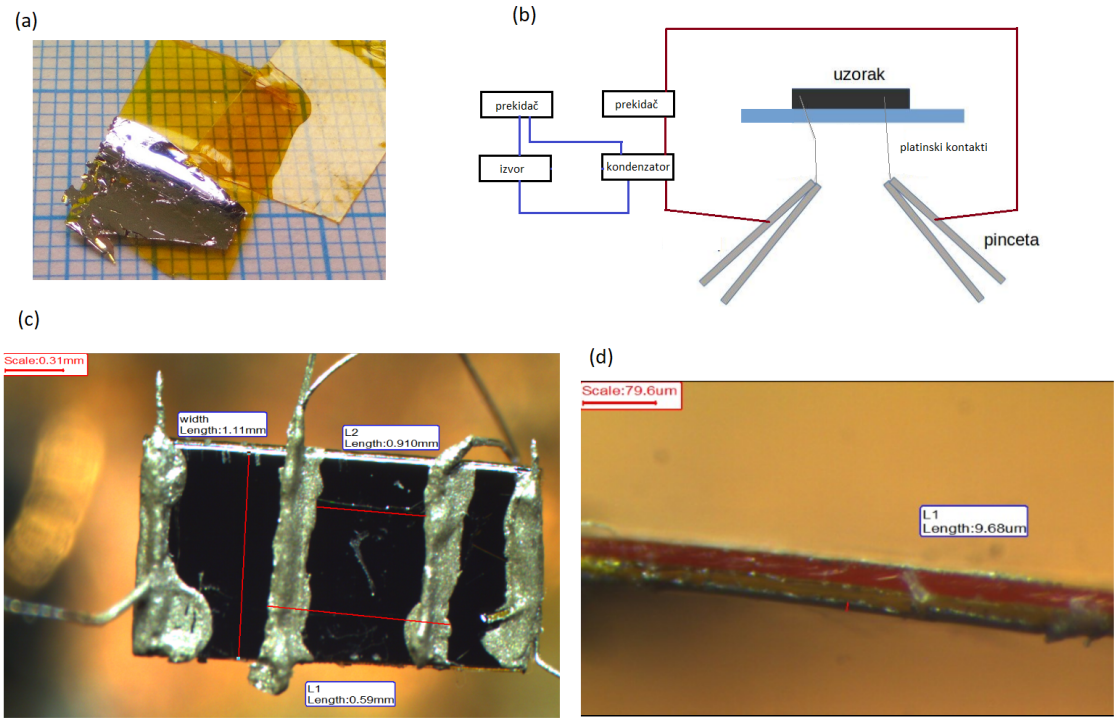
Slika 5.5: Raskomadani izrasli polikristal $BiSbTe_2S$. Iako nismo dobili lijep monokristal, kao i za $BiSbTeSe_2$ prikazan na predhodnoj slici, nakon lomljenja kristala dobiveno je nekoliko sjajnih uzoraka pogodnih za pripremu.

5.2 Priprema za karakterizaciju

Za oba je materijala izmjerena otpornost, magnetootpor, Hallov napon i Seebeckov koeficijent. Zato smo odlučili pripremati po četiri uzorka svakog materijala. Dobiveni su se kristali prvo kalali oštricom u tanke i sjajne slojeve dovoljno velike površine, koji su se mogli odrezati na željene dimenzije. Kalanje oštricom, izvodi se vrlo jednostavno duž određenih ravnina i pažljivim se odvajanjem zarezanih dijelova lagano dobivaju sjajne površine. U vrlo tanke slojeve (red veličine $10\mu m$), odvajaju se pomoću *capton tape* ljepljive trake. *Capton* se traka ne deformira značajno na niskim temperaturama, a testirani se ohlađeni uzorci nisu mijenjali termičkim cikliranjem. Dodatna je prednost *capton* trake pružanje mehaničke potpore veoma tankim uzorcima s kojima je trebalo baratati prilikom stavljanja kontakata za mjerenje i instalacije na nosače. Problem pri izradi tankih uzoraka, nalazi se u procesu odljepljivanja trake sa glatke površine kristala pri čemu se često odljepljena strana nabora zbog savijanja trake kod odmicanja. Određeni broj pokušaja, rezultirao je sa dovoljno velikom glatkom površinom za rezanje na željene dimenzije. Glatka i sjajna površina, bitna je kod ovih uzoraka jer se metalno ponašanje primjećuje u vodljivosti površinskih stanja, a teško je odrediti površinu vodljive površine ako je ista naborana. Odlučili smo raditi uzorke dimenzija oko 2 mm $\times$ 1 mm, koji su izrezivani skalpelom iz glatkih dijelova.

Slijedeći je stadij stavljanje dobrih kontakata za transportna mjerenja. Pripremljeni su uzorci sa nekoliko različitih pasti na bazi srebra i jednom na bazi grafita. Korištene su platinske kontaktne žice promjera $25\,\mu m$. Kod mjerenja Seebeckovog koeficijenta, korišteni su zlatni naponski kontakti jer su žice već bile izbaždarene za termoelektrična mjerenja. Utvrđeno je koja je od srebrnih pasti najbolja za kontakte i s njom se nastavila priprema. Ono što je najdrastičnije poboljšalo sve kontakte, puštanje je struje kroz njih. Mjereni su otpori kontakata prije i poslije puštanja struje po uzoru na točkasto varenje što je uzrokovalo smanjenje i do 50 puta. Slika 5.6(b) prikazuje shemu po kojoj se to radi. Pomoću jednog se prekidača napuni kondenzator i onda se drugim isprazni kroz zaljepljene kontakte. Metoda se izvodi nakon što se srebrno ljepilo osuši, a puštana se struja progresivno pojačava dok se otpor ne smanji desetak puta. Nakon toga više nema daljnjeg pozitivnog efekta.

Pripremljena su 4 uzorka svake vrste za mjerenje otpornosti do temperature od 4.2 K. Cilj je tog mjerenja bio provjeriti pokazuju li otpornosti svih uzoraka karakteristično ponašanje topoloških izolatora. Također, to je prvo od mjerenja otpornosti

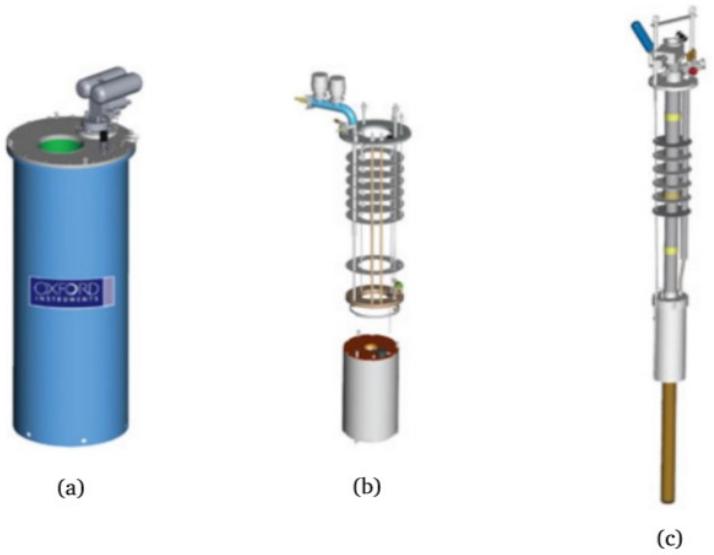


Slika 5.6: (a) Uzorak stanjen pomoću *capton* trake. Uzorak se na traci reže oštrim nožem i na njega se postavljaju platinski kontakti pomoću srebrne paste (c). Slike (c) i (d) su slikane mikroskopom i prikazuju uzorke postavljene na nosač. Može se pokušati odrediti debljina uzoraka, ali se pri tom javlja problem savijanja ruba prilikom rezanja. (b) Shema za poboljšavanje kontakata puštanjem struje. Kroz srebrom zaljepljene žice, pušta se mala struja pražnjenjem i punjenjem kondenzatora po uzoru na točkasto varenje.

na nekim od uzoraka, jer je prilikom sljedećeg mjerenja, mjerenja Seebeckovog koeficijenta, ponovo bilježena otpornost i utvrđeno je da termičko cikliranje ne utječe na uzorak. Mjerenje je otpornosti izvršeno u kriostatu na Institutu za fiziku i neki od uzoraka pod mikroskopom na nosaču prikazani su na slikama 5.6(c),(d). Prilikom određivanja debljine uzoraka, teško je raspoznati granicu između trake i materijala, jer se prilikom rezanja dio ruba materijala savije preko trake. Problem određivanja debljine i uklanjanja uzoraka s trake će biti razrađen na nekom od sljedećih projekata. Na slici je također vidljiv raspored kontakata na uzorku. S vanjske se strane nalaze dva kontakta pomoću kojih se pušta struja kroz uzorak. Dva kontakta s unutarnje strane služe za mjerenje pada napona. Uzorci su postavljeni na nosač i ohlađeni u kriostatu.

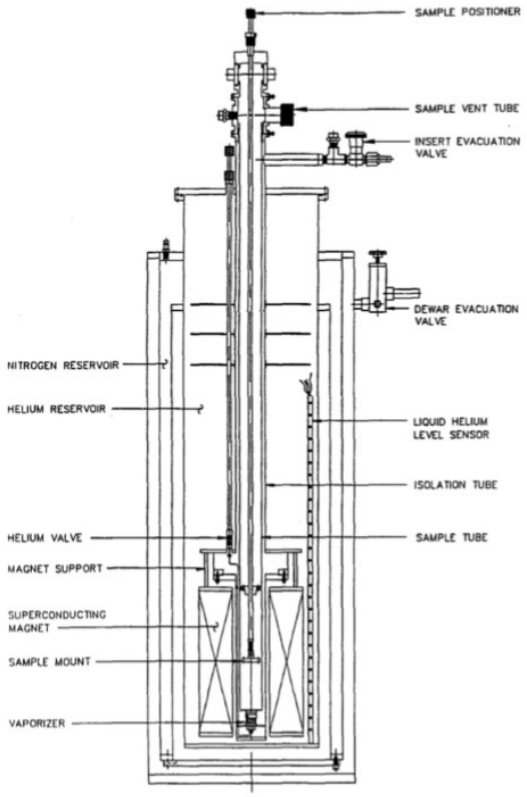
Kriostati su uređaji koji služe za održavanje niskih, kriogenih temperatura uzoraka i uređaja stavljenih unutar kriostata. Niske se temperature mogu postizati u kriostatima na razne načine. Kriostat na kojem su izvršena mjerenja otpornosti i Se-

ebeckovog koeficijenta koristi kriogenu kupku tekućeg helija. Preostala mjerenja na kriogenim temperaturama, odrađena su u magnetskom polju.



Slika 5.7: Dijelovi postava na kojem je izvedeno mjerenje u magnetskom polju. Oxford Instruments kriostat, prikazan je na slici. (a) Kriostat koji se sastoji od više slojeva. Vanjski je sloj je spremnik za tekući dušik izoliran vakuumom od vanjske atmosfere. Također, vakuumom izoliran unutar njega, nalazi se spremnik tekućeg helija. (b) Supravodljivi magnet koji se stavlja unutar kriostata (a) i hladi tekućim helijem. Može proizvesti magnetsko polje jakosti $\pm 16T$. (c) *Variable Temperature Insert* (VTI) koji se stavlja s gornje strane u sredinu kriostata. Unutar njega se nalazi uzorak i grijači koji služe za podešavanje temperature.

Kriostat sa supravodljivim magnetom na kojem su izvršena mjerenja magnetootpora i Hallove vodljivosti, komercijalni je Oxford Instruments kriostat. Ovaj uređaj omogućava spuštanje temperature do 1.5 K i magnetska polja jačine do 18 T. Sastoji se iz ugrubo tri dijela prikazana na Slici 5.7. Prvi je dio sam kriostat, višeslojna posuda čiji je cilj spriječiti tekući helij od isparavanja efektivno održavajući temperaturu od 4.2 K u unutarnjem spremniku. Unutarnji spremnik, u kojem je tekući helij, nalazi se unutar većeg spremnika punjenog tekućim dušikom. Između dva spremnika, vakuumski je izolacijski sloj. Vanjski spremnik s tekućim dušikom, također je izoliran vakuumskim slojem od vanjske atmosfere. Cijeli je kriostat dodatno zakopan u zemlju do visine od jednog metra. Na taj se način efikasno postiže dobra izolacije unutrašnjeg spremnika s tekućim helijem. Unutar kriostata, nalazi se supravodljivi magnet hlađen tekućim helijem, koji postiže polja do 18 T, no za to je potrebno dodatno pumpanje helija u sustav pa smo se služili poljem jakosti do 16 T.

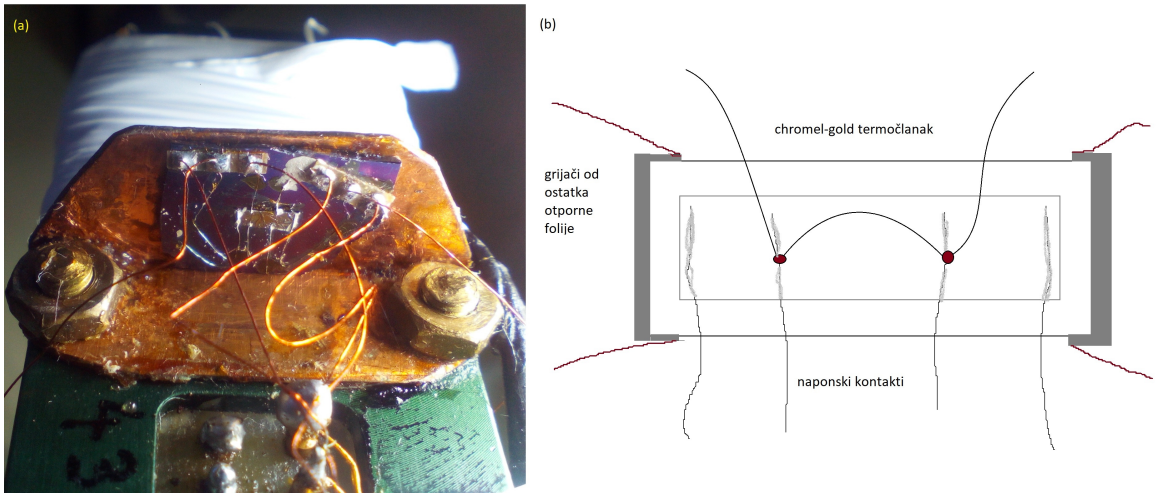


Slika 5.8: Shema složenih djelova sa prethodne slike.

Treći je dio *Variable Temperature Insert* (VTI). To je dodatni spremnik koji se stavlja s gornje strane u sredinu kriostata i na njemu se nalaze grijači za podešavanje temperature oko uzorka umetnutom na nosaču. Temperatura se uzorka mjeri CERNOX senzorom i kontrolira LakeShore temperaturnim kontrolerom. VTI omogućava ispumpavanje spremnika i punjenje preko VTI *needle* ventila čime efektivno u kombinaciji s grijačem postiže raspon temperatura od $1.5 - 300$ K. Za mjerenje u magnetskom polju, potrebno je staviti 6 kontakata na svaki uzorak (Slika 5.9). Preko dva vanjska kontakta, pušta se struja kroz uzorak, pomoću dva se kontakta paralelna toku struje mjeri magnetootpor, a pomoću dva okomita na tok struje Hallov napon. Cijeli je uzorak GE-lakom zaljepljen na elektroizolacijsku termalno vodljivu safirnu pločicu. Na safirnu su pločicu dodatno zaljepljene vodljive površine pomoću kojih su fiksirani tanki platinski kontakti produženi čvršćim bakrenim vodičima. Oni su pak zalemljeni na pinove nosača preko kojeg su dalje spojeni na mjerne instrumente.

Kao izvor istosmjerne struje, koristi se uređaj Yokogawa 7651, a za mjerenje pada potencijala dva dvokanalna Agilent 34420a voltmetra. Kod svih je mjerenja korišten digitalni filter, koji usrednjava nekoliko vremenski bliskih vrijednosti i daje srednju

vrijednost kao točku za graf. Struja je puštana u oba smjera, dok je magnetsko polje promjenjeno od -16 do 16 T, a gradijent temperature kod mjerenja Seebeckovog koeficijenta, napravljen je u oba smjera uzorka.



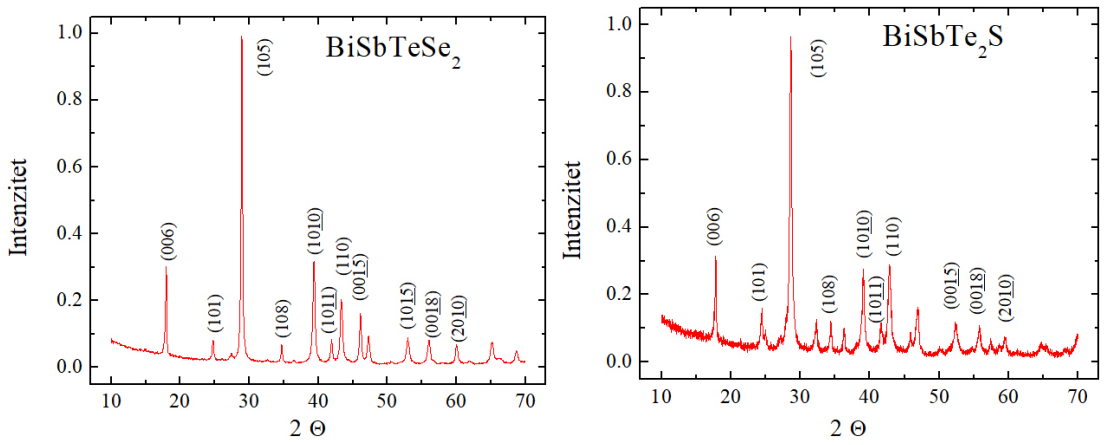
Slika 5.9: (lijevo) Uzorak pripremljen za mjerenje u magnetkom polju na nosaču. Uzorak je zaljepljen GE-lakom za safirnu pločicu na kojoj se nalaze vodljive površine za mehaničku stabilnost. Kontaktne platinske žice, dodatno su učvršćene za safirnu pločicu GE-lakom i na vodljivim se površinama nastavljaju čvršćim žicama kako se uzorak ili kontakti nebi oštetili. (desno) Shema postave za mjerenje Seebeckovog koeficijenta. Uzorak (unutarnji pravokutnik) je zalijepljen GE-lakom za obostrano izbrušeni otpornik (vanjski pravokutnik) debljine oko 1 mm, kojem je ostavljen dio otporne folije, prikazane na rubovima pločice. Puštajući struju kroz otporne djelove stvaramo gradijent temperature duž uzorka. Razlika u temperaturi, mjerena je pomoću chromel-gold termočlanka. Razliku potencijala mjerimo pomoću zlatnih naponskih kontakata.

Na Slici 5.9 je prikazana shema uzorka na termički vodljivoj, strujno izolacijskoj pločici s dva grijača. Pločice su izrađene od brušenih otpornika otpora $10k\Omega$ obloženih otpornim filmom. Nakon što se otpornik stanji na debljinu manju od milimetra, on postane keramička pločica sa okvirom otporne folije. Skinu se dijelovi folije duž uzorka i ostavi je se samo na krajevima. Puštajući struju kroz te ostatke otporne folije (otpor ostatka folije na rubovima je oko 100Ω) grijemo strane uzorka stvarajući gradijent temperature. Razlika se u temperaturi mjeri termočlankom od zlata i chromela. Chromel je slitina nikla i kroma, koja se u kombinaciji sa zlatom često koristi za termočlanke u kriogenim sustavima. Zlato često u takvim termočlancima sadrži oko 0.1 % željeza i daje veliku preciznost na jako niskim temperaturama (u usporedbi s drugim kombinacijama termočlanaka), dok chromel zadržava osjetljivost kod sobnih temperatura. U ovisnosti o udjelu željeza variraju raspon temperature i osjetljivost (osjetljivost tipično oko $15\mu V/K$ pri niskim temperaturama).

6 Rezultati i diskusija

U ovom će poglavlju biti prikazani rezultati mjerenja otpornosti, Seebeckovog koeficijenta, magnetootpora i Hallove otpornosti. Otpornost i Seebeckov koeficijent su mjereni na kriostatu bez supravodljivog magneta na Institutu za fiziku. Pripremljena su četiri uzorka svakog materijala i za sve je provjereno pokazuju li im krivulje otpornosti karakteristično ponašanje za topološki izolator. Mjeren je Seebeckov koeficijent na jednom uzorku svakog materijala i usput je provjereno je li termičko cikliranje oštetilo uzorak. Mjeren je magnetootpor i Hallov napon za po jedan uzorak svake vrste u magnetskom polju u rasponu od -16 do +16 T na Oxford Instruments kriostatu na PMFu. U literaturi je navedeno kako se za $BiSbTeSe_2$ ne uočavaju kvantne oscilacije, što je bio slučaj i kod nas. Kod uzoraka $BiSbTe_2S$ su uočene naznake kvantnih oscilacija u magnetootporu[14] što je vjerojatno posljedica dugog držanja na zraku i uništenja uzorka.

6.1 Analiza rendgenskom difrakcijom

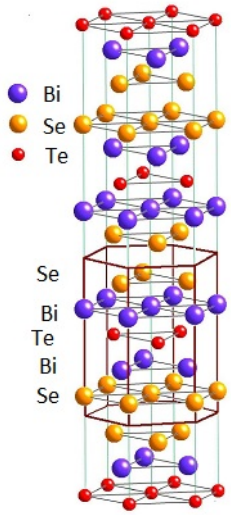


Slika 6.1: Rezultati analize rendgenskom difrakcijom $BiSbTeSe_2$ (lijevo) i $BiSbTe_2S$ (desno). Uočava se sličnost kristalne strukture izabranih materijala. Oba kristaliziraju u romboedarskoj strukturi. Parametri rešetke za $BiSbTeSe_2$ su $a = 4.16$ Å i $c = 29.41$ Å, a kod $BiSbTe_2S$ imamo $a = 4.21$ Å i $c = 29.55$ Å.

Fragmenti izraslih kristala su smrvljeni i na njima je obavljena analiza rendgenskom difrakcijom. Ona je obavljena kako bi provjerili jesmo li izrasli željeni kristal, odnosno ima li prisustva neke druge faze (Slika 6.1). Iz rezultata analize zaključujemo da se radi o željenim materijalima bez prisustva neke neželjene faze.

[14] nisu bile izražene

Korištenjem programa PowderX, dobiveni su parametri rešetke $a = 4.16$ Å i $c = 29.41$ Å za $BiSbTeSe_2$ te $a = 4.21$ Å i $c = 29.55$ Å kod $BiSbTe_2S$. Na Slici 6.2 je prikazana romboedarska struktura[15] u kojoj kristaliziraju čvrste otopine BSTS. Na slici nisu prikazani atomi antimona i sumpora. Kod oba sintetizirana materijala antimon (Sb) dolazi na polovicu mjesta koje zauzima bizmut[16] te sumpor i telurij u $BiSbTe_2S$ dolaze na mjesta selenija.

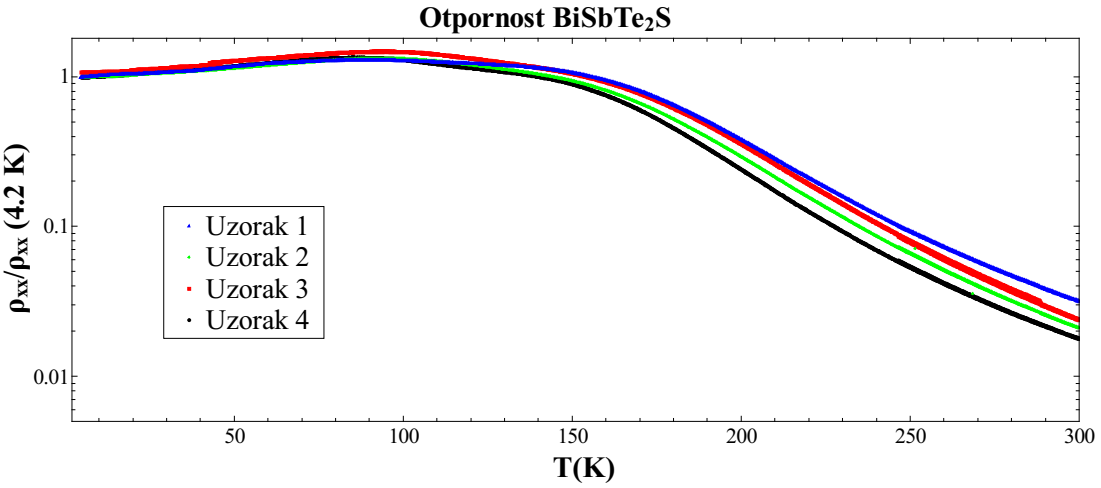


Slika 6.2: Romboedarska struktura u kojoj kristaliziraju BSTS kristali. Atomi antimona zamjenjuju atome bizmuta, dok sumpor i telurij dolaze na mjesta selenija u $BiSbTe_2S$.

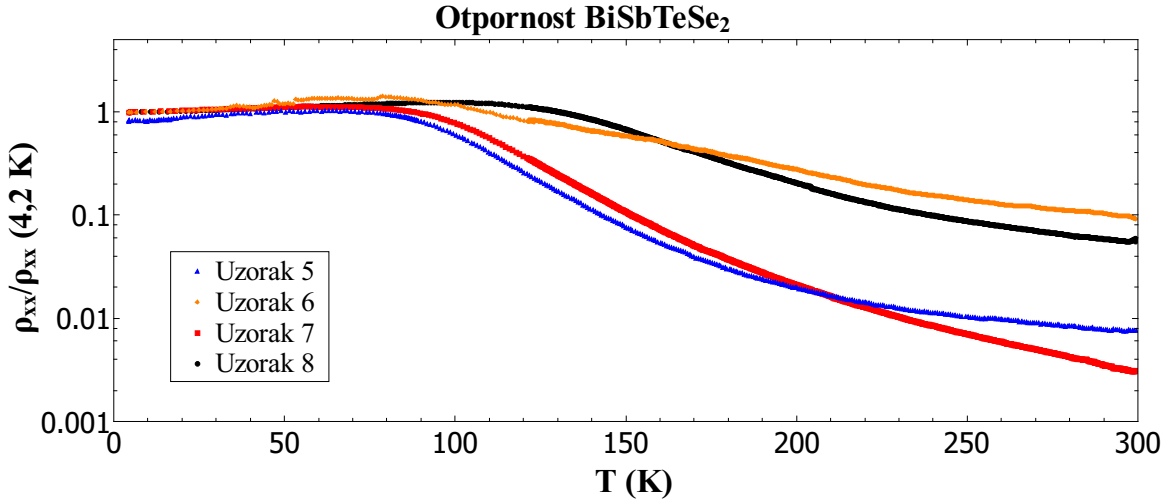
6.2 Otpornost

Za mjerenje je otpornosti korištena metoda četiri kontakta kao što je opisano i prikazano u prošlom poglavlju. Karakterizirana su četiri uzorka oba materijala i krivulje otpornosti su im prikazane na slikama 6.3 i 6.4. Oba materijala pokazuju karakterističnо ponašanje za topološke izolatore. Topološki izolatori se sastoje od izolatorske unutrašnjosti i vodljive površine. Kao kod običnih izolatora, otpornost im raste padom temperature i onda se na određenoj temperaturi povećava udio vodljivosti metalne površine pa rast otpornosti staje. Prema nižim temperaturama površina postaje bitnija i konačno imamo pad u otpornosti koji dolazi od porasta moblinosti zbog smanjenog utjecaja fononskog raspršenja.

[15] ekvivalentna heksagonalnoj
[16] oba zauzimaju ekvivalentne pozicije



Slika 6.3: Relativna otpornost uzoraka $BiSbTe_2S$, otpornost se pri danoj temperaturi normira vrijednošću uzetoj na 4.2 K. Kao kod izolatora, otpornost raste s padom temperature. Na temperaturi od oko 100 K se povećava udio vodljivosti metalne površine, zaustavlja se rast otpornosti materijala i prema nižim temperaturama otpornost počinje padati. Takav trend krivulje otpornosti odgovara topološkim izolatorima. Svi uzorci ga pokazuju i vrlo se malo razlikuju međusobno, što sugerira veliku homogenost materijala.



Slika 6.4: Relativna otpornost uzoraka $BiSbTeSe_2$, otpornost se pri danoj temperaturi normira vrijednošću uzetoj na 4.2 K. Svi uzorci pokazuju ponašanje karakteristično za topološke izolatore. Zaključujemo da su uzorci ovog materijala manje homogeni jer nekima otpornost naraste dva reda veličine, a nekima jedan vjerojatno kao posljedica drugačije koncentracije nosioca naboja u unutrašnjosti. Uzorci koji pokazuju manje izolatorsko ponašanje imaju veću koncentraciju volumnih nosioca naboja. Iako se dobio manje homogen materijal, temepraturni je profil ostao gotovo nepromjenjen.

Pripremljeni uzorci $BiSbTe_2S$ pokazuju velika podudaranja u krivuljama otpornosti, koja raste dva reda veličine padom temperature. Podudaranje krivulja je pokazatelj homogenosti izraslog kristala. S druge strane, kod uzoraka $BiSbTeSe_2$ je

uočena manja homogenost. Nekim uzorcima naraste otpornost za dva reda veličine spuštanjem temperature, a nekima jedan red veličine. Razlike dolaze vjerojatno zbog različite koncentracije volumnih nosioca naboja, što ćemo potvrditi budućim mjerenjima. Temperatura na kojoj otpornost prestaje rasti odgovara temperaturi na kojoj Seebeckovi koeficijenti počinju s trendom $S \propto T$, što je odlika metala i što će biti prikazano u poglavlju 6.5.

6.3 Određivanje energetskog procjepa između vrpci

Kako bi karakterizirali pripremljene uzorake, određen je energetski procjep između vrpci. Povezanost između temperaturne ovisnosti otpornosti uzoraka poluvodiča ρ i energetskog procjepa E_g između vodljive i valentne vrpce je dana sa [1]:

$$\rho \propto e^{\frac{E_g}{2k_B T}} \tag{6.1}$$

Logaritmiranjem se izraz može prilagoditi za određivanje vrijednosti E_g metodom najmanjih kvadrata preko mjerenih otpornosti u ovisnosti o temperaturi. Podatke prikažemo u grafu $ln(\rho_{xx})$ - $1/T$ i od interesa nam je procjep na temperaturama blizu sobne, čemu odgovara lijevi dio krivulje[17] prikazan na Slici 6.5. Konačno se napravi prilagodba na pravac nagiba $E_g/2k_B$ dijela krivulje od interesa.

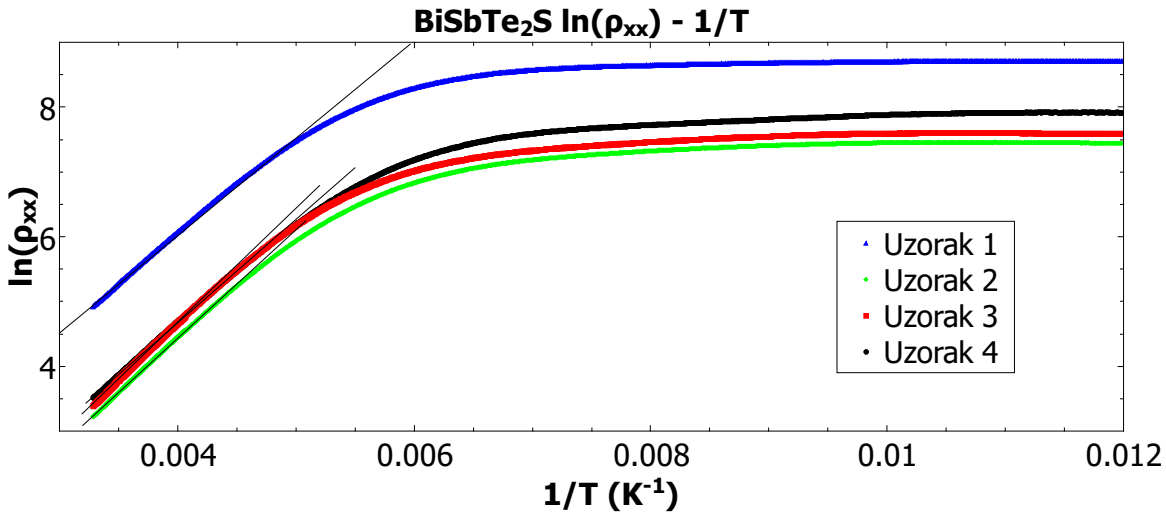
Za uzorke $BiSbTe_2S$ su dobiveni procjepi redom od uzorka 1 do 4: 260 meV, 253 meV, 257 meV i 255 meV. Sudeći po bliskim vrijednostima, zaključujemo i ovdje da se radi o vrlo homogenom materijalu. Za uzorke $BiSbTeSe_2$ su dobivene vrijednosti[18] 106 meV, 48 meV, 149 meV i 255 meV. Veća raznolikost dobivenih vrijednosti $BiSbTeSe_2$ upućuje na materijal manje homogenosti.

6.4 Utjecaj termičkog cikliranja

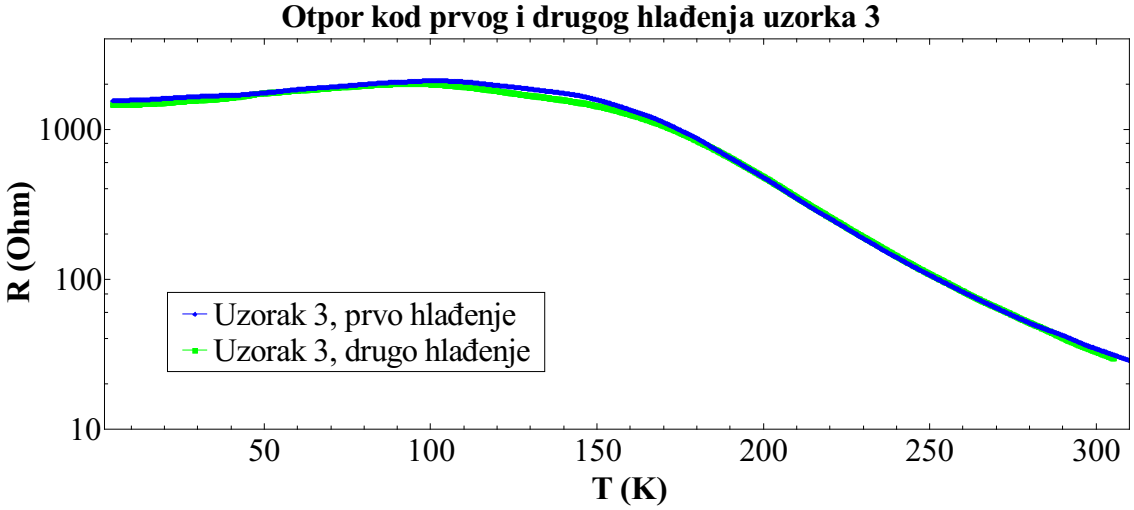
Uzorci su stanjeni *capton* trakom na debljinu od otprilike 10μm. Ostavljeni su zaljepljeni na traci kako bi im poboljšali mehanička svojstva. Razlog tome je što izvođenje nekoliko mjerenja na istom uzorku zahtjeva montiranje na druge nosače prilikom čega lagano dolazi do pucanja. Potencijalni problem priljubljenosti uzoraka uz traku je moguća deformacija trake na niskim temperaturama koja bi rezultirala

[17] za vrijednosti $1/T < 0.01$ K^{-1}

[18] od 5. do 8. uzorka respektivno



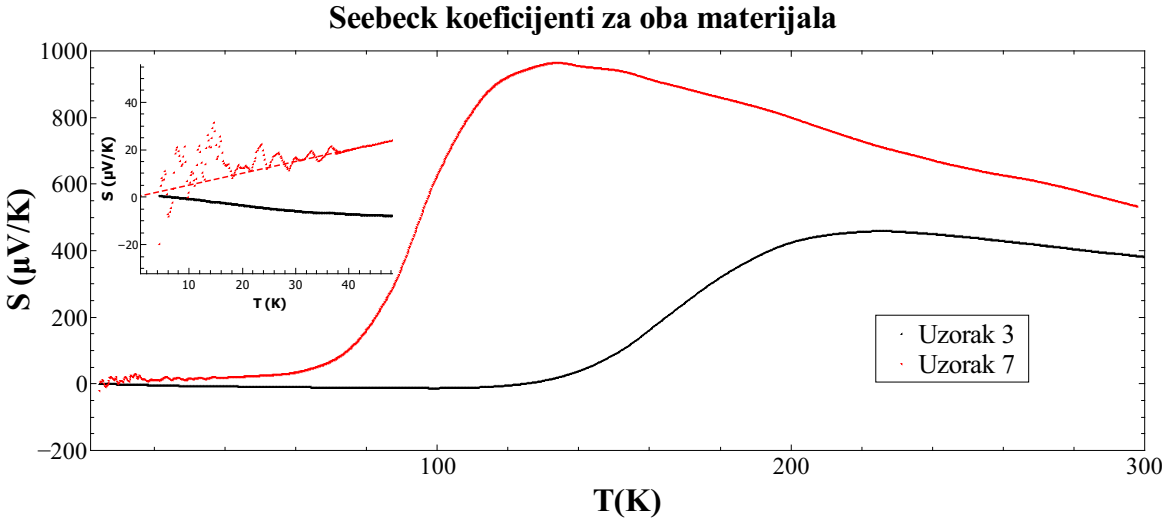
Slika 6.5: Procedura određivanja širene procjepa E_g. Krivulje logaritma otpornosti u ovisnosti o inverzu temperature se prikažu u grafu i odredi se nagib pravca prilagođenog na lijevi dio krivulje koji odgovara ponašanju na sobnoj temperaturi. Prikazane su vrijednosti mjerene na $BiSbTe_2S$.



Slika 6.6: Otpor uzorka 3 prilikom prvog i drugog hlađenja. Ovim se mjerenjem pokazalo da se *capton* traka ne deformira značajno pri niskim temperaturama i da kao takva neće oštetiti uzorak. Mjerenje je odrađeno na uzorku broj 3 $BiSbTe_2S$.

i deformacijom samog uzorka. Iz tog se razloga mjerilo otpornost istog uzorka prilikom drugog hlađenja i krivulje otpora u ovisnosti o temperaturi su im prikazane na Slici 6.6. Prilikom hlađenja nije uočeno pucanje uzoraka niti se uzorak odljepljivao od trake. Cikliranje nije utjecalo na svojstva te nisu primjećeni efekti starenja uzorka[19].

[19] mjerenja su obavljena u razmaku od nekoliko dana



Slika 6.7: Usporedba Seebeckovog koeficijenta oba materijala. Kod $BiSbTeSe_2$ imamo generalno veću vrijednost koeficijenta i pad prema nižim vrijednostima se događa na temperaturama nižim nego kod $BiSbTe_2S$. Iznad temperature na kojoj počinje pad koeficijenata uzorci pokazuju rast Seebeckovog koeficijenta smanjenjem temperature. Rast Seebeckovog koeficijenta se može povezati sa rastom otpornosti na istim temperaturama, što je posljedica poluvodičkog ponašanja. Na niskim temperaturama koeficijent oba materijala linearno prilazi nuli što je odlika metala. Tada očito postaje dominantna vodljiva površina i to se događa otprilike na temperaturama kada otpornost prestaje rasti. Devijacije kod mjerenja su vjerojatno posljedica loše termalizacije tankih uzoraka priljubljenih uz traku sa različitim svojstvima od mjerenih materijala i osjetljivosti samog termočlanka.

6.5 *Seebeckov koeficijent*

Mjerenje Seebeckovog koeficijenta je izvršeno pomoću izbrušenog otpornika kao što je opisano u prošlom poglavlju. Ono što je bitno primjetiti je da se razlikuju temperature na kojima metalna površina postaje značajna u vodljivosti. Kod $BiSbTe_2S$ se to događa kod više temperature i isto je primjećeno kod krivulja otpornosti. Mjerene vrijednosti su prikazane na Slici 6.7. Iznad temperature na kojoj počinje pad koeficijenata uzorci pokazuju rast Seebeckovog koeficijenta smanjenjem temperature. Rast Seebeckovog koeficijenta se može povezati sa rastom otpornosti na istim temperaturama, što je posljedica poluvodičkog ponašanja. Kod uzoraka $BiSbTe_2S$ Seebeckov koeficijent nakon pada prilazi linearno vrijednosti $S = 0$ u $T = 0$ u čemu prepoznajemo potpis metalnog ponašanja. Pretpostavlja se da se radi o vodljivosti površine, što implicira mogućnost da se ovdje radi o efektu koji je upravljan vodljivim elektronima na površini. Da bi mogli tvrditi da je metalno ponašanje Seebeckovog koeficijenta na niskim temperaturama posljedica metalne površine potrebno je još napraviti mnoga mjerenja i otkloniti mogućnost da navedeno ponašanje dolazi od

drugih efekata kao što je recimo uska metalna vrpca od nečistoća u materijalu[20]. Kod $BiSbTeSe_2$ imamo sličan trend krivulje. Ispod određene temperature također počinje linearno približavanje nuli, samo što ovdje zbog šumova pri mjerenju na vrlo niskim temperaturama ne možemo postaviti konkrente zaključke. Ovdje se prilazi nuli s pozitivne strane, što sugerira da su nosioci naboja šupljine. Uočene zanimljivosti se planiraju proučiti u bliskoj budućnosti.

6.6 *Mjerenje u magnetskom polju*

Mjerenje u magnetskom polju je odrađeno na PMFu u laboratoriju za električni transport i niske temperature. Za odabrani uzorak svake vrste materijala je mjeren pad potencijala paralelan toku struje kroz uzorak i pad potencijala okomit na tok.

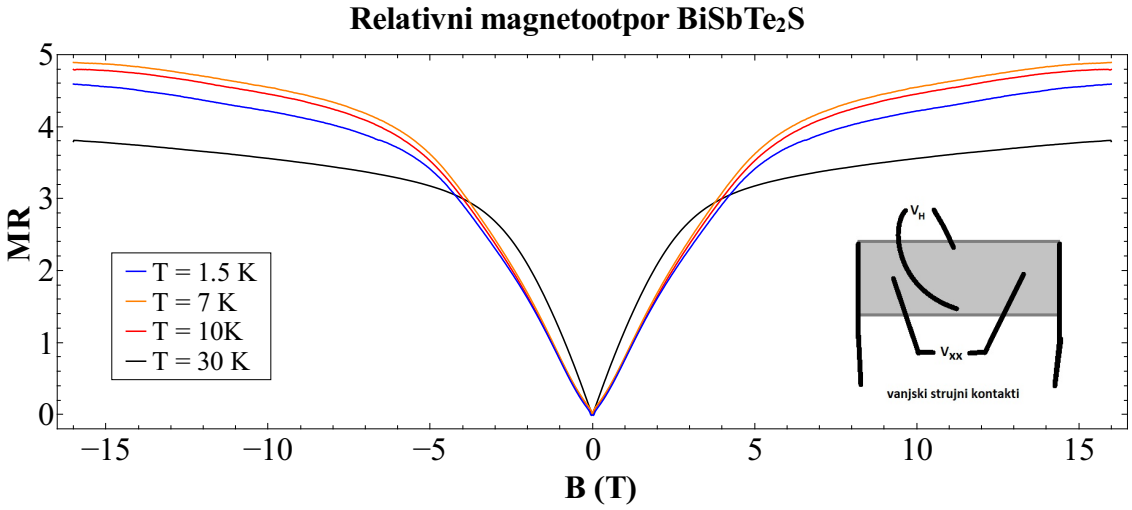
Za uzorak $BiSbTe_2S$ je napravljeno mjerenje na četiri različite temperature. Nakon što je uzorak ohlađen na najnižu temperaturu $T = 1.5$ K varirano je magnetsko polje od 0 do 16 T. Zatim je temperatura dignuta na 30 K i uzorak je karakteriziran od 16 T do -16 T. Na temperaturama od 10 i 7 K se nakon toga magnetsko polje analogno variralo u punom rasponu i konačno sa vrijednosti od -16 T vratilo na nulu pri temperaturi od $T = 1.5$ K završavajući prvu krivulju. S obzirom da kontakti na uzorcima nisu postavljeni savršeno paralelno ili okomito na tok struje, mjerene razlike potencijala sadržavaju komponentu paralelnog pada potencijala i Hallovog napona. Iskorištavanjem simetričnosti i antisimetričnosti tih veličina u odnosu na magnetsko polje, simetrizirane su krivulje kako bi prikazivale odvojene komponente. Nazovimo vrijednosti mjerene kontaktima prikazanim na umetku u Sliku 6.8 V_1 i V_2. V_1 je razlika potencijala mjerena pomoću kontakata postavljenih naizgled okomito na tok struje, dok je V_2 razlika potencijala naizgled paralelno toku struje. Kao što je već rečeno oba mjerena pada potencijala sadržavaju komponente V_{xx} i V_{yx}. Kako je veličina V_{xx} simetrična u odnosu na predznak magnetskog polja, komponentu možemo izdvojiti iz V_2 preko $V_{xx}(\pm B) = \frac{V_2(\mp B)+V_2(\pm B)}{2}$. Analogno tome, antisimetričnu komponentu $V_{yx} = V_H$ dobivamo iz $V_H(\pm B) = \frac{\mp V_1(\mp B)\pm V_1(\pm B)}{2}$. Iz pada potencijala paralelnog struji dolazi se do otpornosti ρ_{xx} poznavajući dimenzije uzoraka. Promatrajući ovisnost ρ_{xx} o magnetskom polju dolazimo do relativnog magnetoot-

[20] *impurity band*

pora. Relativan magnetootpor je definiran kao

$$MR = \frac{\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(B = 0T)}{\rho_{xx}(B = 0T)} \tag{6.2}$$

i biti će prikazan za oba materijala.



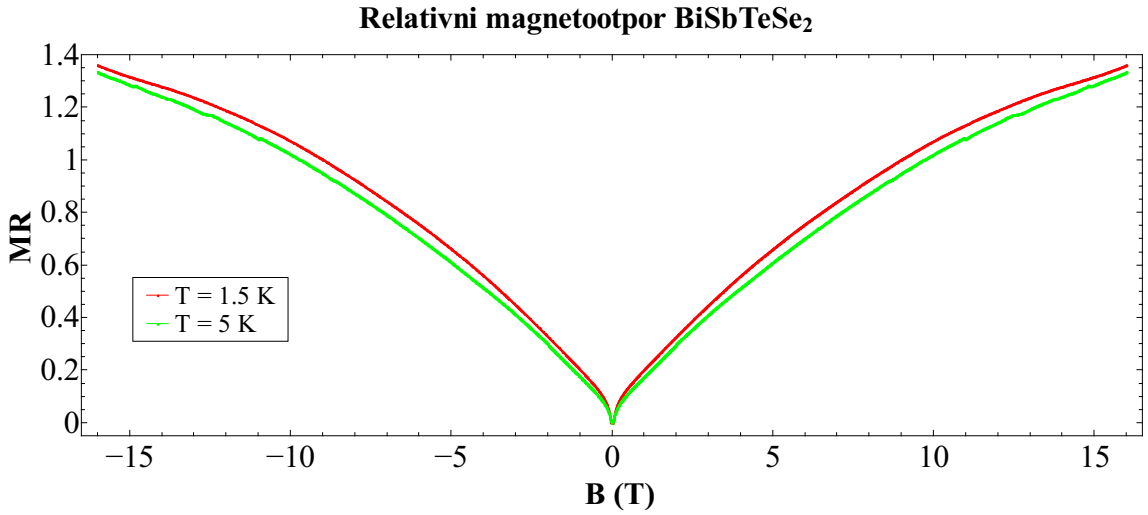
Slika 6.8: Relativni magnetootpor za $BiSbTe_2S$. Vidimo da krivulje relativnog magnetootpora imaju slična ponašanja, tri izmjerene na nižim temperaturama imaju bliske vrijednosti, dok se ona izmjerena pri 30 K odvaja. Kako krivulje podsjećaju na log ovisnost, prepoznat je *weak anti-localization* [27] efekt u krivuljama magnetootpora. Na umetku u sliku je prikazan raspored kontakata pomoću kojih se mjerio magnetootpor i Hallova otpornost uzoraka.

Na Slici 6.8 je prikazan relativni magnetootpor $BiSbTe_2S$ i uočen je porast od gotovo 500% kod polja od ± 16T pri temperaturama nižim od 10 K. Od tri bliske krivulje je osjetno udaljena ona izmjerena pri 30 K. Najveći relativni magnetootpor izmjeren u polju od 16 T pri temperaturi od 10 K, slijedi 7 K i konačno 1.5 K, dok je manji od svih tih vrijednosti izmjeren pri 30 K. Efekt koji uzrokuje porast magnetootpora i ima sublinearnu[21] ovisnost otpornosti na višim poljima se naziva *weak anti-localization* i karakterističan je za sustave sa jakom spin-orbit interakcijom. Zbog vezanja spina i momenta dolazi do destruktivne interferencije putanja nosioca naboja što rezultira s manjom vodljivošću [27].

$BiSbTeSe_2$ je karakteriziran na dvije temperature i na Slici 6.9 mu je prikazan relativni magnetootpor. Vidimo da se ovdje radi o manjem rastu otpornosti nego kod $BiSbTeSe_2$. Uočen je porast od gotovo 150% kod polja od 16 T te MR poprima veće vrijednosti u svim točkama na nižoj od dvije mjerene temperature. Za male

[21] možda čak i logaritamsku

vrijednosti magnetskog polja MR raste linearno i onda iznad 0.5 T počinje sa logaritamskim trendom. Ovdje se također prepoznaje *weak anti-localization* efekt zbog kojega dolazi do sublinearnog trenda otpornosti pri višim poljima.



Slika 6.9: Relativni magnetootpor za $BiSbTeSe_2$. Na nižoj temperaturi je izmjeren veći porast u magnetootporu mjerenog uzorka. Kao kod $BiSbTe_2S$ se iz logaritamske ovisnosti prepoznaje *weak anti-localization* efekt.

U drugom je poglavlju predstavljen Hallov napon jednostavnim modelom da se prikaže osnovni koncept zbog čega dolazi do efekta. U modelu s dvije vrpce imamo dva različita kanala transporta naboja pa izraz za Hallovu konstantu poprima sljedeći oblik [28]:

$$R_H = \frac{(\mu_1^2 n_1 + \mu_2^2 n_2) + (\mu_1 \mu_2 B)^2 (n_1 + n_2)}{e[(\mu_1 |n_1| + \mu_2 |n_2|)^2 + (\mu_1 \mu_2 B)^2 (n_1 + n_2)^2]}. \tag{6.3}$$

u kojem su μ_1 i μ_2 mobilnosti dviju vrsta nosioca naboja, a n_1 i n_2 koncentracije nosioca naboja. Vidljivo je kako izraz 6.3 ovisi o parametrima koje ne možemo mjeriti direktno te će prilagodba biti napravljena u skoroj budućnosti jer primjena pouzdane metode zahtjeva mnogo vremena.

U modelu sa dvije vrpce u aproksimaciji malih magnetskih polja, izraz 6.3 poprima pojednostavljen oblik za Hallov koeficijent:

$$R_H = \frac{n_1 \mu_1^2 + n_2 \mu_2^2}{e(|n_1|\mu_1 + |n_2|\mu_2)^2} \tag{6.4}$$

gdje su n_1 i n_2 koncentracije nosioca naboja te μ_1 i μ_2 predstavljaju mobilnosti nosioca naboja[22]. Koncentracije koje predstavljaju negativne nosioce naboja ulaze u

[22] često se radi o elektronima i šupljinama

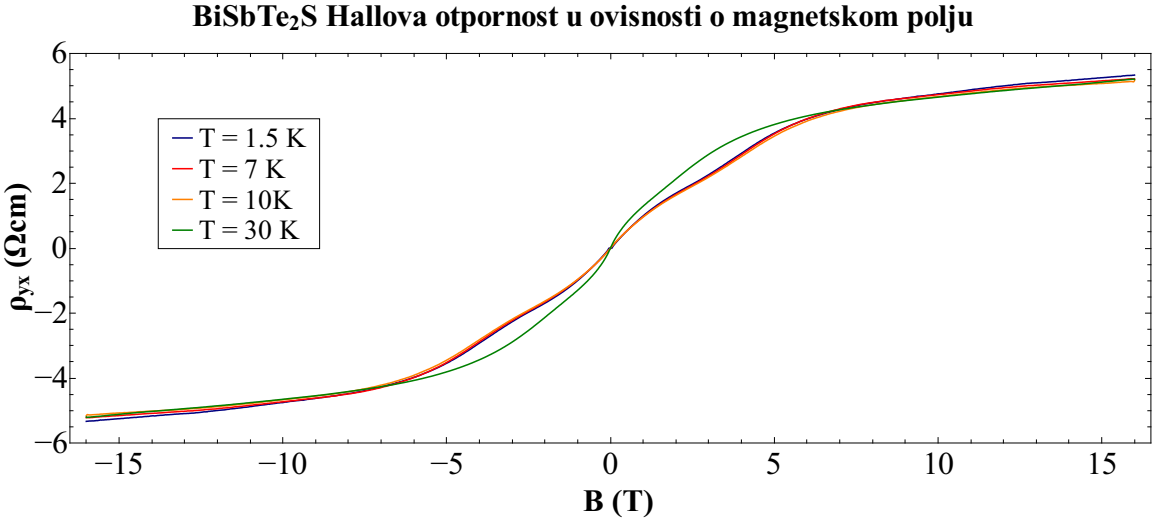
jednadžbu s negativnim predznakom. Pomoću izraza 6.4 možemo iz nagiba krivulje odrediti koji su nosioci naboja dominantni[23] te ga se dalje može prilagoditi na oblik 2.15 predstavljen u drugom poglavlju. Umjesto gustoće nosioca naboja n, pišemo efektivnu gustoću nosioca naboja:

$$R_H = \frac{1}{en_{eff}}. \tag{6.5}$$

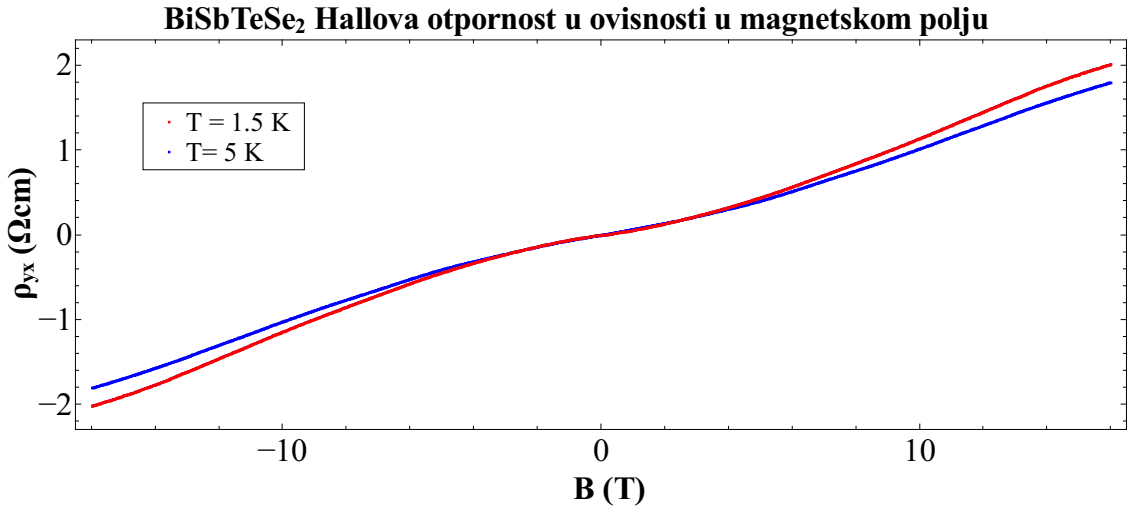
Ovdje predznak nije bitan, jer je iz 6.4 određeno jesu li šupljine ili elektroni dominantni nosioci. Ovaj izraz se može smatrati pokazateljem "kvalitete" materijala i služi kao parametar za ocjenu koncentracije nosilaca naboja[24]. Da bi dobili točnije podatke treba napraviti *two-band fit* prema 6.2 što je planirano u skoroj budućnosti.

Iz nagiba krivulje zaključujemo da su šupljine dominantni nosioci naboja u oba materijala, a za efektivnu gustoću dominantnih nosioca n_{eff} se dobivaju vrijednosti reda veličine 10^{14} cm^{-3} za oba materijala. Dobivena vrijednost sugerira da imamo malu gustoću nosioca naboja, što je bio i cilj sinteze. Kod sinteze se nastojalo minimizirati koncentraciju volumnih nosioca naboja kako bi površina vodila većinu struje prilikom transporta na niskim temperaturama. Preciznost određivanja gustoće nosioca naboja je kao i Hallova otpornost ograničena procjenom debljine uzoraka. Na-

[23] pozitivni ili negativni
[24] je li visoka ili niska



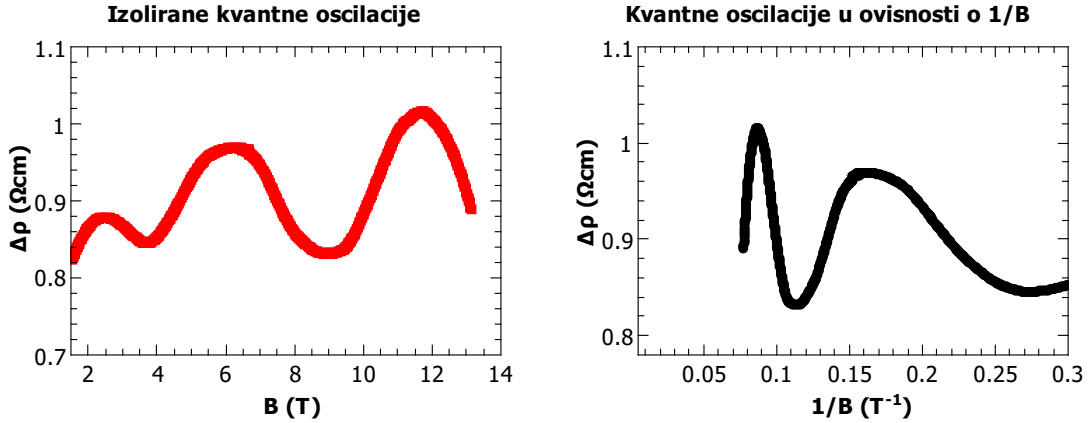
Slika 6.10: Hallova otpornost za $BiSbTe_2S$. Vidimo da krivulje Hallove otpornosti imaju slična ponašanja, tri izmjerene na nižim temperaturama imaju bliske vrijednosti, dok se ona izmjerena pri 30 K odvaja. Postoje i naznake o oscilatornom ponašanju.



Slika 6.11: Hallova otpornost za $BiSbTeSe_2$. Mjerene su vrijednosti na dvije temperature(1.5 i 5 K) u rasponu magnetskog polja ± 16 T. Napravljena je linearna prilagodba za segment krivulja na poljima manjeg intenziteta od 0.5 T i dobivena je efektivna gustoća nosioca naboja.

kon što se optimizira metoda određivanja debljine uzoraka, stvorit će se bolje osnove određivanja gustoće nosioca naboja.

Mjereni Seebeckov koeficijent se slaže s mjerenjima u magnetskom polju za uzorak $BiSbTe_2S$, dok za $BiSbTeSe_2$ preko Seebeckovog koeficijenta ispada da se radi o elektronima kao dominantnim nosiocima. Za ikakve konkrente tvrdnje i zaključke bi valjalo napraviti više mjerenja na više uzoraka.



Slika 6.12: Procedura izolacije uočenih kvantnih oscilacija iz mjerene krivulje. Oduzima se pravac istog nagiba kao krivulja pa se izolirane oscilacije prikazuju u odnosu prema $1/B$. U takvom prikazu, kao na desnom grafu, oscilacije bi trebale biti periodične kako bi odgovarale SdH oscilacijama. Os ordinate ne predstavlja bitne vrijednosti jer su brojčano dobivene oduzimanjem od pravca proizvoljno udaljenog od krivulje i može odgovarati razlici potencijala ili otpornosti, ovisno iz koje su krivulje izolirani. Veličina od interesa nam je bila period oscilacija.

U krivuljama Hallove otpornosti uzorka $BiSbTe_2S$ su uočene naznake o kvantnim oscilacijama. Uobičajena procedura kod proučavanja kvantnih oscilacija je izoliranje istih iz mjerenih krivulja. Na Slici 6.12 su prikazani koraci u proceduri gdje je od mjerene krivulje oduzet pravac sa nagibom na proizvoljnoj udaljenosti od krivulje. Brojčane vrijednosti na osi ordinate nisu od značaja jer su dobivene oduzimanjem vrijednosti od proizvoljno udaljenog pravca od krivulje. Zadržane su kako bi se vidjela razlika potencijala između dna i vrha oscilacije. Os ordinate na takvim grafovima može odgovarati otpornosti ili mjerenom Hallovom naponu. Nakon izolacije oscilacija iste se prikazuju u odnosu prema $1/B$ i u takvom prikazu bi morale biti periodične. Kao što se vidi na slici, to kod $BiSbTe_2S$ nije slučaj i moguće je da se radi o superpoziciji oscilacija različitih frekvencija. Također je moguće da su se površine uzoraka degradirale zbog baratanja i zbog toga što je sinteza davno napravljena. Analiza nije u potpunosti napravljena zbog nedovoljno odrađenih mjerenja za utvrđivanje frekvencija superponiranih oscilacija. U budućnosti se planira mjeriti druge uzorke sa svježom površinom koje bi trebale dati izraženije oscilacije.

7 Zaključak

U radu su prikazane osnovne procedure kod rasta monokristala $BiSbTeSe_2$ i $BiSbTe_2S$. Opisan je postupak pripreme uzorka, od miješanja elemenata i priprema ampula do modificiranja metode za kristalizaciju taljevine. Korištena je ljepljiva traka za dobivanje vrlo tankih uzoraka ($\approx 10\mu m$) te su predstavljene prednosti i mane takve metode stanjivanja. Odabrano je najprikladnije srebrno ljepilo za izradu kontakata, koji su dodatno poboljšani puštanjem struje, analogno metodi točkastog varenja. Mjerenja su izvršena na kriostatu unutar i izvan magnetskog polja. Svi su pripremljeni uzorci pokazali karakterističnо ponašanje za topološki izolator trendom krivulje otpornosti. Na određenoj temperaturi vodljivost površine mjerenih materijala postaje sve dominantnija i očitava se smanjenjem otpornosti na nižim temperaturama. Temperature tih prijelaza odgovaraju temperaturama na kojima mjereni Seebeckovi koeficijenti počinju linearno prilaziti nuli s temperaturom, što je odlika metala. S obzirom da su uzorci podvrgnuti mehaničkim deformacijama kako bi se pripremili u tankom obliku željenih dimenzija, praćenje trenda karakterističnog topološkim izolatorim kod svih mjerenih uzoraka na neki način dokazuje topološku zaštićenost vodljivih površinskih stanja invarijantnih na deformacije kristalne rešetke.

Kod kristala $BiSbTeSe_2$ je uočena manja homogenost iz krivulja otpornosti nego kod $BiSbTe_2S$. Također se do istog zaključka došlo određivanjem energetskog procjepa mjerenih uzoraka. Podudaranjem krivulja otpornosti prvog i drugog mjerenja na istom uzorku nije primjećeno da termičko cikliranje mijenja svojstva uzorka te se iz toga zaključilo da $capton$ traka ne djeluje negativno na uzorak. Kod mjerenja Seebeckovog koeficijenta su određeni dominantni nosioci naboja. Za materijal $BiSbTeSe_2$ se pokazalo da su šupljine dominantni nosioci, dok se kod $BiSbTe_2S$ radi o elektronima kao dominantnim nosiocima. Mjerenje za materijal $BiSbTeSe_2$ se slaže sa zaključkom provedenom nakon mjerenja Hallove otpornosti. Pokazano je kako se iz nagiba Hallove otpornosti za mala polja mogu odrediti dominantni nosioci i njihova efektivna gustoća. Dobivene vrijednosti su reda veličine 10^{14} cm^{-3}. Problem s preciznim određivanjem je u procjeni debljine uzoraka na traci. Nagib krivulje Hallove otpornosti za $BiSbTe_2S$ govori da se radi o šupljinama kao dominantnim nosiocima naboja, u suprotnosti sa zaključkom iz mjerenja Seebeckovog koeficijenta. Za ispitivanje i provjeravanje navedene zanimljivosti još nije odrađeno dovoljno mjerenja i

planira se dopuniti u nekom od budućih projekata. Određeni su odnosi relativnog magnetootpora za uzorke na mjerenim temperaturama i pokazalo se da $BiSbTe_2S$ ima veći porast. Kod mjerenja $BiSbTe_2S$ u magnetskom polju, uočene su naznake kvantnih oscilacija u magnetootporu i Hallovoj otpornosti. Izolirane kvantne oscilacije iz krivulja Hallove otpornosti, pokazale su da se ne radi o klasičnim SdH oscilacijama, već je moguće da je uočena superpozicija oscilacija različitih frekvencija koju treba dodatno ispitati.

Dodaci

Dodatak A Berry faza

Valne su funkcije karakterizirane amplitudom i fazom, koje mogu ovisiti o određenim parametrima. Adijabatskim mijenjanjem parametara po kružnoj putanji[25] valna funkcija poprima geometrijsku fazu. Ona se javlja kao posljedica geometrijskih svojstava parametarskog prostora Hamiltonijana [29]. Za očekivati je da će valna funkcija biti jednaka kada se vrati u početno stanje[26]. No, ako je ciklička parametarska promjena duž petlje, a ne na način naprijed-natrag, postoji mogućnost da se početno i konačno stanje razlikuju u fazi. Ta fazna razlika se naziva Berry fazom i njeno postojanje često upućuje na singularitetno ponašanje za određene parametre.

Neka je $\mathbf{R}(t)$ set parametara ovisnih o vremenu i smatrajmo ih vektorom u parametarskom prostoru. Hamiltonijan sustava određenog sa $\mathbf{R}(t)$ pišemo kao $H[\mathbf{R}(t)]$ i njegovo je n-to svojstveno stanje $|n, \mathbf{R}(t)\rangle$. Schroedingerova je jednadžba onda

$$H[\mathbf{R}(t)]\,|n, \mathbf{R}(t)\rangle = E_n[\mathbf{R}(t)]\,|n, \mathbf{R}(t)\rangle\,. \tag{A.1}$$

Evolucija stanja, biti će

$$H[\mathbf{R}(t)]\,|n, (t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,|n, t\rangle \tag{A.2}$$

pa imamo stanje u trenutku t dano sa

$$|n, t\rangle = exp\Big(\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' L_n[\mathbf{R}(t')]\Big)\,|n, \mathbf{R}(t)\rangle\,, \tag{A.3}$$

gdje je

$$L_n[\mathbf{R}(t)] = i\hbar\dot{\mathbf{R}}(t)\cdot\langle n, \mathbf{R}(t)|\,\nabla_R\,|n, \mathbf{R}(t)\rangle - E_n[\mathbf{R}(t)]. \tag{A.4}$$

Izraz (A.3) se može napisati koristeći relaciju (A.4):

$$|n, t\rangle = exp\Big(-\int_0^t dt'\dot{\mathbf{R}}(t)\cdot\langle n, \mathbf{R}(t)|\,\nabla_R\,|n, \mathbf{R}(t)\rangle\Big)\,|n, \mathbf{R}(t)\rangle \times exp\Big(\frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' E_n[\mathbf{R}(t')]\Big) \tag{A.5}$$

U ovom izrazu prvi eksponencijalni izraz predstavlja netrijvijalni efekt kvantno-mehaničke

[25] Tako da je završno stanje početno.
[26] Karakterizirano amplitudom i fazom.

faze dobivene u vremenskoj evoluciji, dok je drugi eksponencijalni izraz trivijalan i poznat kao dinamička faza. Kada $\mathbf{R}$ promjenimo po zatvorenoj petlji C od $t = 0$ i vratimo u početno stanje u $t = T$ [27] Berry faza $\gamma_n[C]$ za petlju C je definirana kao

$$\begin{aligned}\gamma_n[C] &\equiv \int_0^T dt\dot{\mathbf{R}}(t) \cdot i \langle n, \mathbf{R}(t)| \nabla_R |n, \mathbf{R}(t)\rangle \\ &= \oint_C d\mathbf{R} \cdot i \langle n, \mathbf{R}| \nabla_R |n, \mathbf{R}\rangle \\ &\equiv -\oint_C d\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \\ &= -\int_S d\mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_b(\mathbf{R})\end{aligned} \tag{A.6}$$

Zadnja jednakost dolazi iz Stokesovog teorema. Tu se definira Berry poveznica

$$\mathbf{A}_n(\mathbf{R}) = -\langle n, \mathbf{R}| \nabla_R |n, \mathbf{R}\rangle , \tag{A.7}$$

i njena rotacija

$$\mathbf{B}_n(\mathbf{R}) = \nabla_R \times \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \tag{A.8}$$

predstavlja Berryjev tok.

[27] $\mathbf{R}(T) = \mathbf{R}_0$

Bibliography

[1] Ashcroft N. W., Mermin, D. *Solid State Physics*. 1st ed. Saunders College Publishers. 1976

[2] M. Cutler, N.F. Mott. Phys. Rev. 181, 1336 (1969)

[3] M. Z. Hasan, C. L. Kane *Topological insulators* arXiv:1002.3895v2 [cond-mat.mes-hall] 9 Nov 2010

[4] Von Klitzing, K., G. Dorda and M. Pepper, 1980, Phys. Rev. Lett. 45, 494

[5] Prange, R. E. and S. M. Girvin, 1987, *The Quantum Hall Effect* (Springer, New York).

[6] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs, Phys. Rev. Lett. 49, 405 (1982)

[7] Nakahara, M., 1990, *Geometry, Topology and Physics* (Adam Hilger, Bristol).

[8] Berry, M. V., 1984, Proc. R. Soc. Lond. A 392, 45.

[9] Haldane, F. D. M., 1988, Phys. Rev. Lett. 61, 2015.

[10] Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, 2005, Nature 438, 197.

[11] Geim A. V. and K. S. Novoselov, 2007, Nature Mater. 6, 183.

[12] Castro Neto, A. H., F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, 2009, Rev. Mod. Phys. 81, 109.

[13] DiVincenzo, D. P. and E. J. Mele, 1984, Phys. Rev. B 29, 1685.

[14] L.P Biro, P. Nemes, P. Lambin *Graphene: Nanoscale processing and recent applications* DOI: 10.1039/c1nr11067e

[15] Haldane, F. D. M., 1988, Phys. Rev. Lett. 61, 2015.

[16] Nielssen, H. and N. Ninomiya, 1983, Phys. Lett. 130B, 389.

[17] Halperin, B. I., 1982, Phys. Rev. B 25, 2185.

[18] Jackiw, R. and C. Rebbi, 1976 Phys. Rev. D 13, 3398.

[19] Kane, C. L. and E. J. Mele, 2005a, Phys. Rev. Lett. 95, 226801.

[20] Moore, J. E. and L. Balents, 2007, Phys. Rev. B 75, 121306(R).

[21] Fu, L. and C. L. Kane, 2006, Phys. Rev. B 74, 195312.

[22] Hsieh, D., Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, 2009c, Phys. Rev. Lett. 103, 146401.

[23] Fu, L. and C. L. Kane, 2009, Phys. Rev. Lett. 102, 216403.

[24] Moore, J. E., 2009, Nature Phys. 5, 378.

[25] Zhi Ren, A. A. Taskin, Satoshi Sasaki, Kouji Segawa, and Yoichi Ando arXiv:1110.1788.

[26] Yoichi Ando *"Topological Insulator Materials"* arXiv:1304.5693v3, 2013.

[27] Hai-Zhou Lu, Shun-Qing Shen arXiv:1409.1299

[28] J. S. Kim, S. S. A. Seo, M. F. Chisholm, R. K. Kremer *"Nonlinear Hall effect and multichannel conduction in LaTiO3/SrTiO3 superlattices"* arXiv:1004.0660

[29] Jeeva Anandan; Joy Christian; Kazimir Wanelik (1997). *"Resource Letter GPP-1: Geometric Phases in Physics"*. Am. J. Phys. 65 (3): 180