



IKER  
GAZTE  
NAZIOARTEKO  
IKERKETA EUSKARAZ

# I. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2015eko maiatzaren 13, 14 eta 15  
Durango, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:  
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

## ZIENTZIA ZEHATZAK ETA NATUR ZIENTZIAK

**Positroi-Deuseztapen  
Erdibizitzaren Espektroskopia  
Bidezko Ezaugarritze  
Mikroestruturala Memoria  
Formadun Aleazio eta Isolatzaile  
Topologikoetan**

*I. Unzueta, E. Axpe, D. Merida,  
E. Legarra, N. Zabala, V. Sanchez-  
Alarcos, I. Perez-Landazabal,  
V. Recarte, V. Muñoz-Sanjose,  
J. A. Garcia eta F. Plazaola*

371-375 or.  
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.i.50>

ANTOLATZAILEA:



udako  
euskal unibertsitatea

BABESLEAK:



EUSKO JAURLARITZA  
GOBIERNO VASCO



Bizkaiko Foru Aldundia  
Diputación Foral de Bizkaia

eman ta zabal izatu



UPV EHU

LAGUNTZAILEAK:



Universidad de Deusto  
Deustuko Unibertsitatea



MONDRAGON  
UNIBERTSITATEA



UDALBILTZA



Universidad  
Pública de Navarra  
Nafarroako  
Unibertsitate Publikoa

# Positroi-Deuseztapen Erdibizitzaren Espektroskopia Bidezko Ezaugarritze Mikroestruturala Memoria Formadun Aleazio eta Isolatzaile Topologikoetan

I. Unzueta<sup>1,2</sup> eta E. Axpe<sup>1</sup> eta D. Merida<sup>1</sup> eta E. Legarra<sup>1,2</sup> eta N. Zabala<sup>1</sup>

V. Sanchez-Alarcos<sup>3</sup> eta I. Perez-Landazabal<sup>3</sup> eta V. Recarte<sup>3</sup>

V. Muñoz-Sanjose<sup>4</sup> eta J. A. Garcia<sup>2,5</sup> eta F. Plazaola<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Elektrizitate eta Elektronika Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, 48080 Bilbo

<sup>2</sup> BCMaterials, 500 Eraikina, 1 Solairua, Bizkaiko Zientzia eta Teknologia Parkea, 48160 Derio

<sup>3</sup> Fisika Saila, Arrosadiako Campusa, Nafarroako Unibertsitatea UPNA, 31006 Iruñea

<sup>4</sup> Fisika Saila, Valentziako Unibertsitatea, 46100 Burjassot

<sup>5</sup> Fisika Aplikatua II Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU, 48080 Bilbo

## Laburpena

Positroi-deuseztapen erdibizitzaren espektroskopia (PALS) erabiliz, memoria formadun aleazio eta  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  isolatzaile topologikoa ezaugarritu da. Aleazioen kasurako, hutsuneen dentsitatea, transformazio martensitikoaren temperatura zein propietate magnetikoak erlazionaturik daude. Hutsune hauen kontzentrazioak PALS teknikaren bidez neurtzen dira.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  isolatzaile topologikoei dagokionez, egitura kristalinoan ager daitezkeen defektuek zein beren izaerak haien egitura elektronikoa eralda dezakete. Gure lehenengo emaitzen arabera, as-grown laginen akats natiboak honako hauek dira: i) Van de Walls indarren bitartez elkarturiko geruzetan kokatzen diren selenio hutsuneak, eta ii) kargaturiko tranpa ionikoak, segur aski antikokapen erako akatsak direnak.

**Hitz gakoak:** Memoria Formadun Aleazioak, NiMnGa, Isolatzaile Topologikoak,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , Mössbauer, PALS

## Abstract

*We study the microstructure of shape memory alloys and topological insulators by means of positron annihilation lifetime spectroscopy. In shape memory alloys the vacancy concentration, martensitic transformation temperature and magnetism are correlated. Samples are measured by PALS, which is the most suitable technique for the knowledge of vacancy concentration. On the other hand, defects on the crystal structure can influence significantly the topological properties of this materials. Our results indicate that the native defects in the as-grown samples of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  are: i) selenium vacancies between the layers bounded by the Van der Wall forces, and ii) charged shallow traps, probably antisites.*

**Keywords:** Shape Memory Alloys, NiMnGa, Topological Insulators,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , Mössbauer, PALS.

## 1 Sarrera eta motibazioa

Teknika nuklearren bitartez, eskala atomikoko informazioa lor daiteke, materialak maila oso lokalizatu batean karakterizatu daitezkeelarik. Ezaugarritze hori, zehazki, atomo indibidualen mailararte egin daiteke, bai eta atomoen inguru hurbilean. Horrela, teknika nuklearrek, materialen propietate makros-

kopikoak maila atomikoko ezaugarriekin erlazionatzea ahalbideratzen dute. Puntu honek bilakatzen du interesgarri teknika nuklearra, jakina baita propietate fisiko eta kimikoez izaera atomikoan dutela oinarria.

Teknika nuklearrek familia handia osatzen duten arren, talde honetan nagusiki positroi-deuseztapen erdibizitzaren espektroskopia (PALS), eta Mössbauer espektroskopia dira gehienbat erabiltzen direnak. PALS-aren bitartez, solidoen sare kristalinoan ager daitezken akatsak identifika daitezke, hutsuneak, anti-kokapen erako akatsak eta abar (R. Krause-Rehberg, 1999). Aleazioen kasurako ere akatsen azterketarako tresna egokienetarikoa bat da PALS (Dupasquier *et al.*, 2004). Mössbauer teknikarekin aldiz, Mössbauer efektuarekiko sentikorrek diren atomoen inguru zuzena ezaugarritzen da, interakzio nuklearren ondoriozko energia mailak bereiztu daitezkeelako. Mössbauer nukleoak dituzten memoria formadun aleazio metamagnetikoen kasurako bi teknika hauek konbinatuz maila atomikoko ezaugarritze orokor bat burutu daiteke. Hala ere, lan honetan PALS teknikan zentratuko da gehienbat, hutsuneen inguruko informazio zuzena lortzen baita honekin.

## 2 Arloko Egoera eta Helburuak

Memoria formadun aleazioei dagokionez, NiMnGa konposatu ternarioak arreta berezia piztu du eremu magnetikoaren aplikazioarekin lortzen diren deformazioak direla eta (Chernenko eta Besseghini, 2008). Hala ere, arlo honetan, egitura kristalinoko akatsek transformazio martensitikoarengan duten eraginaren inguruko oso lan gutxi burutu izan dira, batez ere, hauen detekzio zuzenaren zailtasunagatik.

Talde honetan, memoria formadun aleazioetan egin diren lanetan, hutsuneek transformazio martensitikoan eta ordenamendu-prozesuan duten eragina aztertu izan da (Merida *et al.*, 2012; Sanchez-Alarcos *et al.*, 2011). Azterketak NiMnGa aleazioan burutu dira orain arte, nahiz eta gaur egun, metamagnetikoei deritzen NiMnZ(In,Sn,Sb) laginak ere aztertzen ari diren.

Isolatzaile topologikoei dagokionez, hauek, esperimentalki aurkitu baino lehen, teorikoki aurrean ziren (Fu *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2009). Material hauen propietate elektroniko bitxiak direla eta gainazal egoera eroaleak dituzte, momentu-energia espazioan Dirac-en konoaz ezagutzen den egitura aurkezten dutelarik. Sare kristalinoko akatsek Dirac-en kono horretan zuzenean eragiten dute, propietate elektronikoak eraldatzen dituelarik. Honegatik, egitura elektronikoaren gaineko kontrola, ezinbesteko erronka bilakatu da material hauen garapenerako (Wang *et al.*, 2011). PALS neurketekin akats hauek zuzenean detekta daitezke eta hauen eragina hobeto ulertu.

## 3 Ikerketaren Muina

### Memoria Formadun Aleazioak

Akats estrukturalak, memoria formadun aleazioen propietateetan duten eragina aztertzeko PALS neurketak burutu dira. Lehenik, NiMnGa laginak arku-labe baten sintetizatu dira, purutasun handiko elementuak argonezko atmosferan urtu eta gero. Ondoren, laginak 24h-z 1273K-tara homogeneousatu dira konposizioaren uniformitatea ziurtatzeko. Azterturiko laginen konposizioa 1 Taulan ageri da.

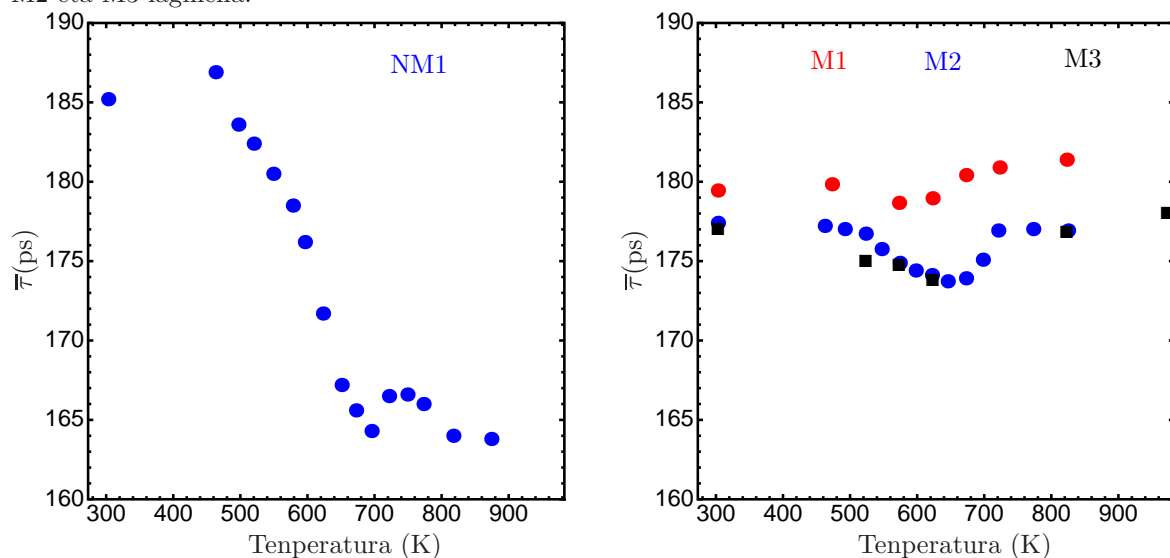
1 Taula: Sintetizaturiko NiMnGa laginen konposizioa. NM adierarekin ez-modulatuak adierazi dira eta M-rekin aldiz modulatuak.

|        | M1   | M2   | M3   | MM1  |
|--------|------|------|------|------|
| Ni (%) | 49.5 | 50.4 | 53.0 | 52.6 |
| Mn (%) | 28.5 | 25.2 | 21.0 | 26.7 |
| Ga (%) | 22.0 | 21.4 | 26.0 | 20.7 |

Lagin horietatik hiru (M1, M2 eta M3) modulatuak dira eta NM1 aldiz ez modulatuak. Aleazio hauetan, hutsuneen kontzentrazioaren eboluzioa ikusteko, laginak 1179K-tik tenplatu eta suberatu egin dira. Suberaketa 30 minutukoa izan da tenperatura bakoitzerako. Positroiaren batzbesteko bizitzaren

neurketak ( $\bar{\tau}$ ), ahalik eta denbora laburrenak neurtzeko eran konfiguratutako PALS espektrometro batean burutu dira, 240ps-ko bereizmen nominala duen espektrometro batekin.

1 Irudia: Ezkerrean NM1 laginean, positroiaren batzbesteko erdibizitza denbora  $\bar{\tau}$ . Eskuman aldiz, M1, M2 eta M3 laginena.



1 Irudian, suberaketa temperaturaren funtzio, positroiaren batzbesteko erdibizitzaren aldaketa ikus daiteke lagin modulatu zein ez modulatueterako. Modulatuetan positroiaren batzbesteko bizi-denboraren aldaketa nahiko txikia da suberaketa temperatura igo ahala. Lagin modulatuaren kasuan aldiz, jeitsiera nabarmena ikus daiteke.

## Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Isolatzailerik Topologikoa

Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> isolatzaile topologikoari dagokionez akats kristalino ezberdinak, PALS neurketaren bidez aztertu dira eta lorturiko bizi-denborak, akats konkretuekin erlazionatzeko, kalkulu teorikoak burutu. Positroiaren  $\tau$  bizi-denbora,  $\lambda$  deuseztapen ratioaren alderantzizkoa da, eta materialaren  $n_-(\mathbf{r})$  dentsitate elektronikoaren eta positroiaren dentsitate elektronikoaren gainezarmenaren bidez kalkula daiteke;

$$\frac{1}{\tau} = \lambda = \pi r_0^2 c \int d\mathbf{r} |\psi_+(\mathbf{r})|^2 n_-(\mathbf{r}) \gamma[n(\mathbf{r})] \quad (1)$$

non  $r_0$  elektroien erradio klasikoa den,  $c$  argiaren abiadura hutsean eta  $\gamma(\mathbf{r})$  positroiak elektroien eragiten duen erakarpenak sortutako dentsitate elektronikoaren gehikuntza barneratzen duen terminoa. Bizi-denbora teorikoa kalkulatzeko, solidoaren egitura elektronikoa kalkulatu da (sólido perfektuan eta akatsadunetan). Ondoren positroiaren uhin-funtzioarekin batera  $\lambda$  deuseztatze-ratioa estimatu da. Dentsitate elektronikoa kalkulatzeko, supergelaxka metodoa erabili da Puska eta Nieminen-en gainezarmen atomikoaren metodoa erabiliz (Puska eta Nieminen, 1983). Sare kristalinoan, positroiaren presentziak sortzen duen dentsitate elektronikoaren gehikuntza kontuan hartzeko ( $\gamma(\mathbf{r})$ ) Boronski-Nieminen parametrizazioa erabili da (Robles *et al.*, 2007).

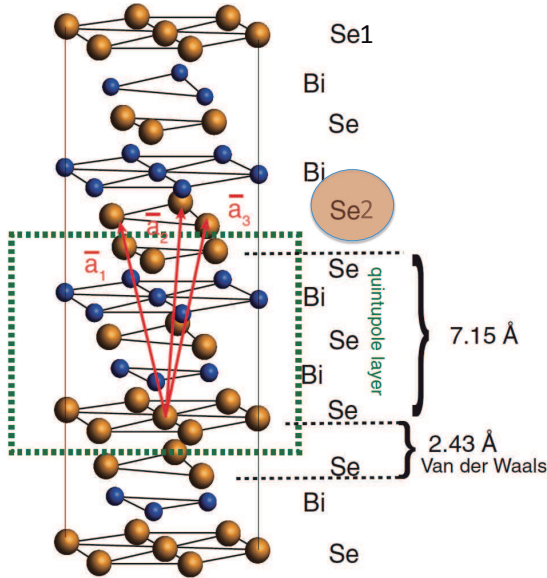
2 Taula: Akats mota bakoitzarekin erlazionatutako bizi-denbora teorikoa Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kasurako.

|                          | Akatsik Gabe | Se1 Hutsunea | Se2 Hutsunea | Bi Hutsunea |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| Bizi-denbora $\tau$ (ps) | 226          | 229          | 268          | 250         |

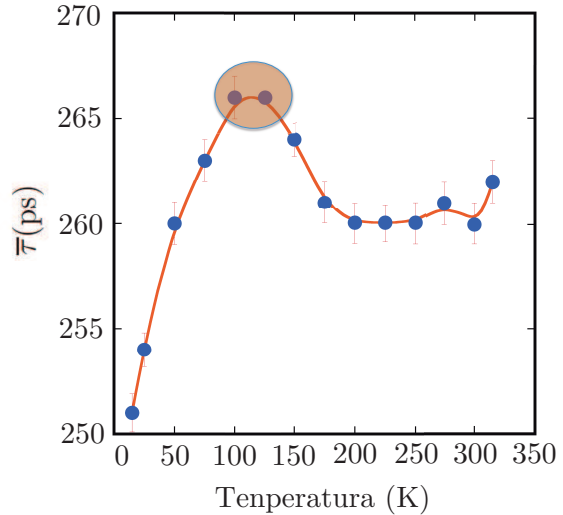
Gelaxka unitatea sortu ostean, selenio zein bismuto atomoen hutsuneak sartu dira. Simulazioa 20x20x20 eta 40x40x40 supergelaxkekin burutu da. Bi kasuetan emaitzak berdinak izan dira, 2 Taulan

ikus daiteken bezela.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -ren PALS neurketak 15K etik 315K-eko tartean burutu dira, temperaturaren zehar positroiaren batzbesteko erdibizitza denboraren eboluzioa ikusteko. Kasu honetan ere, memoria formadun aleazioak neurtzeko erabili den espektrometro bera erabili da, bereizmen berberarekin. Puntu bakoitzean hiru neurketa ezberdin burutu dira, neurketaren errorea estimatzeko.

2 Irudia: Ezkerrean  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -ren gelaxka unitatea. Eskubian, positroiaren batzbesteko erdibizitza denbora temperaturaren funtzioan. Se2 erako hutsuneen bizi-denbora ia bat dator espektruaren maximoarekin.



Marco Bianchi et al, *Semicond. Sci. Technol* **27**, 124001 (2012)



2. Irudian, positroiaren batzbesteko erdibizitza denboraren eboluzioa ikus daiteke. Temperatura baxuetatik hasita eta 130K-erarte, bizi-denbora 266ps-raino igotzen dela ikus daiteke. Ondoren, 200K ingururarte bizi-denbora hau jeitsi egiten da, 260ps-ko balio baterarte erlaxatzen delarik temperatura altuetara. Batzbesteko bizitzaren forma sigmoidal hau, antikokapen eta hutsune erako akatsen presentzia azaldu daiteke (R. Krause-Rehberg, 1999).

#### 4 Ondorioak

$\text{NiMnGa}$  aleazio modulatua eta ez-modulatuetan egindako azterketek, hauen arteko hutsune-kontzentrazioaren alde nabarmena erakusten dute. Autore batzuek, modulatua eta ez modulatuen arteko bereizmen bezela,  $T_c-T_{MT}$  temperaturaren erlazioei egiten diote erreferentzia, eta bide batez temperatura hauek orden atomikoarekiko menpekoak direla ere argudiatzen dute (Mariager *et al.*, 2014). Burututako ikerketa hauekin, hutsuneen kontzentrazioak tratamendu termikoekiko duen portamoldea ere bereizketarako beste parametro bat bezela erabil daitekeela erakusten da.

Isolatzaile topologikoaren kasuan, positroiaren batzbesteko erdibizitza denboraren eboluzioa antikokapen eta Se2 erako hutsuneen presentzia azaldu daiteke. Temperatura baxuetan, antikokapen erako akatsekin erlazioatutako bizi-denboraren gorakada ikusten da. Temperatura igo ahala, positroien energia termikoa geroz eta handiagoa da eta antikokapen erako akatsen egoera-lotu ahuletatik ihes egiteko nahiko energia hartzen dute, ondoren Se2 hutsuneetan harrapatzen direlarik. Kalkulu teorikoei erreparatuz, Se2 erako hutsuneen bizi-denborak eta batzbesteko bizitzaren kurbaren maximoaren balioa nahiko hurbil daude. Gainera, Van der Waals indarrez loturiko Se2 erako hutsuneen aktibazio termikoa, indar kobalentez loturik daudenena baino askoz ere probableago da, indar lotzailea ahulagoa delako.

## 5 Etorkizuna

NiMnGa laginean egindako lan eta emaitza hauek, NiMnZ(Z=Sn,In,Sb) aleazio metamagnetikoen kasurako ere erabilgarriak izan daitezke, orden atomikoak azken lagin hauen propietate magnetikoetan izan dezakeen eragina PALS teknikaren bitartez ere iker daitekeelako. Estainuzko aleazioen kasuan, Mössbauer espektroskopiak ere informazio gehigarria eman dezake hutsune hauen kokapen eta eboluzioaren inguruan.

Isolatzailerik topologikoaren kasuan, gaur egun, suberaketa isotermaok defektu hauen kontzentrazioan nola eragiten duten aztertzen ari da, baita tenplaketa tenperaturaren funtzio, defektuen saturazioa noiz lortzen den estimatzen. Lehenengo emaitzen arabera, 600K-tik tenplatu osteko laginean defektuen kontzentrazioa saturaziora heltzen dela dirudi.

## 6 Eskerrak eta oharra

Eskerrak eman nahiko genizkioke BCMaterials-eri bere laguntza ekonomikoagaitik. Bestalde, ikerketa hau espainiako *Ministerio de Economía y Competitividad* saila zein Eusko Jaurlaritzako diru laguntzez ere izan da babestua, MAT2012-37923 and IT-443-10 eta proiektuetatik hurrenez-hurren.

## Erreferentziak

- CHEN, Y. L., J. G. ANALYTIS, J.-H. CHU, Z. K. LIU, S.-K. MO, X. L. QI, H. J. ZHANG, D. H. LU, X. DAI, Z. FANG, S. C. ZHANG, I. R. FISHER, Z. HUSSAIN, eta Z.-X. SHEN. 2009. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, *bi2te3*. *Science* 325.178–181.
- CHERNENKO, V.A., eta S. BESSEGHINI. 2008. Ferromagnetic shape memory alloys: Scientific and applied aspects. *Sensors and Actuators A: Physical* 142.542 – 548. The sixth European Magnetic Sensor and Actuator conference The Sixth European Magnetic Sensor and Actuator conference.
- DUPASQUIER, A., G. KGEL, eta A. SOMOZA. 2004. Studies of light alloys by positron annihilation techniques. *Acta Materialia* 52.4707 – 4726.
- FU, LIANG, C. L. KANE, eta E. J. MELE. 2007. Topological insulators in three dimensions. *Phys. Rev. Lett.* 98.106803.
- MARIAGER, S.O., T. HUBER, eta G. INGOLD. 2014. The incommensurate modulations of stoichiometric *ni2mnga*. *Acta Materialia* 66.192 – 198.
- MERIDA, DAVID, JOSE ANGEL GARCIA, ESTIBALIZ APIANIZ, FERNANDO PLAZAOLA, VICENTE SANCHEZ-ALARCOS, JOSE IGNACIO PREZ-LANDEZBAL, eta VICENTE RECARTE. 2012. Positron annihilation spectroscopy study of *ni-mn-ga* ferromagnetic shape memory alloys. *Physics Procedia* 35.57 – 62. Positron Studies of Defects 2011.
- PUSKA, M J, eta R M NIEMINEN. 1983. Defect spectroscopy with positrons: a general calculational method. *Journal of Physics F: Metal Physics* 13.333.
- R. KRAUSE-REHBERG, H.S. LEIPNER. 1999. *Positron Annihilation in Semiconductors. Defect Studies*, volume 27. Springer-Verlag, Berlin.
- ROBLES, J M CAMPILLO, E OGANDO, eta F PLAZAOLA. 2007. Positron lifetime calculation for the elements of the periodic table. *Journal of Physics: Condensed Matter* 19.176222.
- SANCHEZ-ALARCOS, VICENTE, JOSE IGNACIO PREZ-LANDEZBAL, eta VICENTE RECARTE. 2011. Influence of long-range atomic order on the structural and magnetic properties of *ni-mn-ga* ferromagnetic shape memory alloys. *Material Science Forum* 684.85–103.
- WANG, GUANG, XIE-GANG ZHU, YI-YANG SUN, YAO-YI LI, TONG ZHANG, JING WEN, XI CHEN, KE HE, LI-LI WANG, XU-CUN MA, JIN-FENG JIA, SHENGBAI B. ZHANG, eta QI-KUN XUE. 2011. Topological insulator thin films of *bi2te3* with controlled electronic structure. *Advanced Materials* 23.2929–2932.
- ZHANG, HAIJUN, CHAO-XING LIU, XIAO-LIANG QI, XI DAI, ZHONG FANG, eta SHOU-CHENG ZHANG. 2009. Topological insulators in *bi2se3*, *bi2te3* and *sb2te3* with a single dirac cone on the surface. *Nat Phys* 438–442.