

03
Исследование топологического изолятора Bi_2Te_3 методом ЯМР

© Д.Ю. Подорожкин¹, Е.В. Чарная², А. Антоненко², Р. Мухамадьяров², В.В. Марченков^{3,4},
С.В. Наумов³, J.C.A. Huang⁵, H.W. Weber⁶, А.С. Бугаев⁷

¹ Ресурсный центр диагностики функциональных материалов Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

⁵ National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

⁶ Atominstitut, Vienna University of Technology, Vienna, Austria

⁷ Московский физико-технический институт (Государственный университет), Долгопрудный, Россия

E-mail: charnaya@mail.ru

(Поступила в Редакцию 26 марта 2015 г.)

Приводятся результаты ЯМР-исследований выращенного полупроводникового монокристалла Bi_2Te_3 высокого качества. Сигналы от изотопа ^{125}Te регистрировались методом спинового эха в интервале от 10 К до комнатной температуры. Обнаружено, что спектр ЯМР состоит из двух линий. Линия, имеющая положительный сдвиг резонансной частоты, соответствует объему образца. Линия, имеющая отрицательный сдвиг, интерпретируется как сигнал от поверхности монокристалла. Исследованы температурная и ориентационная зависимости положения линии ЯМР от ядер в объеме образца. Показано, что сдвиг линии преимущественно определяется сдвигом Найта, обусловленным взаимодействием с подвижными носителями заряда. Доказан термоактивационный характер концентрации подвижных зарядов в исследованном кристалле, соответствующий собственной проводимости, и рассчитаны энергетические параметры термоактивационных процессов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 13-07-00157, 14-52-12010 и 14-02-92012), Программы фундаментальных научных исследований УрО РАН (проект № 15-17-2-12) и научной школы НШ-1540.2014.2. ЯМР-измерения проводились на оборудовании ресурсного центра Научного парка СПбГУ „Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники“.

1. Введение

Топологические изоляторы — это новый класс материалов, существование которых было недавно предсказано теоретически, а затем обнаружено экспериментально [1]. Топологические изоляторы характеризуются энергетической щелью в объеме и металлической проводимостью, возникающей на поверхности [2,3]. Было показано, что к топологическим изоляторам относятся полупроводниковые соединения Bi_2Te_3 [4–6]. Ранее Bi_2Te_3 был широко известен благодаря своим термоэлектрическим свойствам [7]. Для получения информации о топологических изоляторах большой интерес представляют исследования свойств подвижных зарядов в объеме образцов и на поверхности. Такие данные в широком диапазоне температур можно получить методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Однако, несмотря на большое количество работ по экспериментальному изучению Bi_2Te_3 , ЯМР-исследования теллурида висмута начались только в последнее время. Были опубликованы результаты ЯМР-измерений номинально чистых и леги-

рованных кристаллических порошков Bi_2Te_3 [8], а также наночастиц Bi_2Te_3 [9]. Для кристаллических порошков микронного размера были получены температурные зависимости сдвига линии ЯМР и времени ядерной спин-решеточной релаксации на ядрах ^{125}Te в объеме. Сигналов от поверхности не наблюдалось. Для наночастиц при комнатной температуре были зарегистрированы сигналы от ^{125}Te в объеме и слабо выраженные изменения линий ЯМР, приписанные сигналам от поверхностных слоев в наночастицах. Однако в имеющихся к настоящему времени исследованиях проводимость образцов Bi_2Te_3 в объеме определялась наличием дефектов определенного вида, которые приводили к появлению высокой концентрации электронов или дырок, слабо зависящей от температуры. Как следствие, сдвиг линии ЯМР в основном определялся взаимодействием с этим типом носителей зарядов и, соответственно, тоже слабо изменялся с температурой. Скорость продольной спиновой релаксации также предполагалась связанной с наличием подвижных зарядов дефектного происхождения. Кроме того, к настоящему времени отсутствуют данные об

исследовании методом ЯМР монокристаллических образцов Bi_2Te_3 .

В настоящей работе представлены результаты ЯМР-исследований монокристаллического образца Bi_2Te_3 высокого качества с собственной проводимостью, в котором концентрация носителей зарядов определялась в основном термоактивационными процессами.

2. Образцы и эксперимент

Теллурид висмута Bi_2Te_3 имеет ромбическую симметрию с пространственной группой $R\bar{3}m$ [10]. В элементарной ячейке содержатся три формульных единицы. Теллурид висмута имеет слоистую структуру, образованную повтором пяти сильно связанных атомных слоев $\text{Te}-\text{Bi}-\text{Te}-\text{Bi}-\text{Te}$. Слои ориентированы перпендикулярно оси c . Пятикратные слои связаны слабым взаимодействием Ван-дер-Ваальса.

Монокристалл Bi_2Te_3 был выращен методом Бриджмена–Стокбаргера. Измеренное отношение сопротивлений при комнатной и при гелиевой температурах равнялось $\rho_{293\text{K}}/\rho_{4.2\text{K}} \approx 25$, что свидетельствует о высокой степени чистоты и совершенства монокристалла. Образец для исследований представлял собой пластину, ориентированную перпендикулярно кристаллографической оси c , с размерами $0.2 \times 3 \times 5$ mm. Для контроля типа основных носителей заряда проводились измерения эффекта Холла по общепринятой методике в интервале температур от 4.2 до 80 K. Эффект Холла был отрицательный, что соответствует проводимости n -типа.

^{125}Te ЯМР измерения проводились в диапазоне температур от 10 до 293 K на импульсном спектрометре Avance400 фирмы Bruker. Использовался низкотемпературный датчик широких линий HPLTSTAT.49 с криостатной системой JANIS RESEARCH STVP-XG. Стабилизация температуры была не хуже 1 K. Для наблюдения линии ЯМР использовалась методика возбуждения спинового эха импульсной последовательностью $\pi/2 - \tau - \pi$. Длительность 90-градусного импульса составляла $2.5 \mu\text{s}$, время между первым и вторым импульсами равнялось $15 \mu\text{s}$. Ввиду слабости сигналов количество накоплений превышало 2^{11} . Положение линии ЯМР ^{125}Te рассчитывалось по универсальной шкале Ξ [11], связанной со сдвигом резонанса ^1H в разбавленном растворе Me_2Te в C_6D_6 .

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показан спектр ЯМР ^{125}Te в монокристалле Bi_2Te_3 при комнатной температуре при ориентации оси c пластины вдоль магнитного поля. Спектр состоит из двух линий с положительным (около 400 ppm) и отрицательным (около -600 ppm) сдвигами. Линия, сдвинутая в сторону высоких частот, имеет положение, близкое к положению единственной линии, наблюдавшейся для кристаллического порошка в работе [8]. Однако ширина

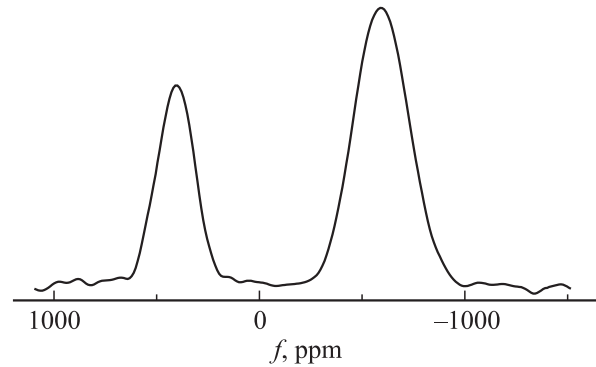


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{125}Te в монокристалле Bi_2Te_3 при комнатной температуре. Ось c кристалла направлена вдоль внешнего магнитного поля.

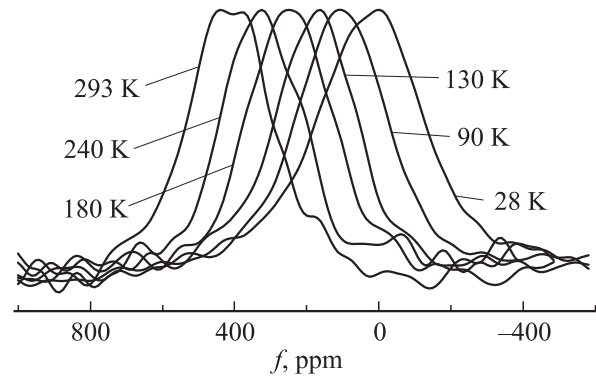


Рис. 2. Линия ЯМР ^{125}Te от объема образца при нескольких температурах.

линии, полученная в настоящей работе для монокристалла, более чем в два раза меньше ширины линии для порошка. Вторая линия, сдвинутая к низким частотам, ранее для Bi_2Te_3 не наблюдалась. Однако в работе [9] для наночастиц Bi_2Te_3 на широкой линии ЯМР ^{125}Te в области отрицательных сдвигов наблюдались искажения, которые были интерпретированы как дополнительные резонансные линии, обусловленные ядрами теллура на поверхности наночастиц. Следуя такой интерпретации, линию, наблюдаемую нами вблизи -600 ppm, следует приписать вкладу поверхности образца, который заметен благодаря тому, что исследуемый образец имел форму тонкой пластины. Предварительные исследования температурной зависимости положения второй линии выявили очень слабые изменения ее сдвига от комнатной температуры вплоть до 80 K, что согласуется с металлическим характером проводимости на поверхности топологического изолятора. В настоящей работе основное внимание уделяется изучению свойств линии ЯМР от объема монокристалла Bi_2Te_3 .

На рис. 2 показана температурная эволюция линии ЯМР ^{125}Te с положительным сдвигом резонансной частоты при ориентации плоскости пластины перпендикулярно магнитному полю, как на рис. 1. Как видно

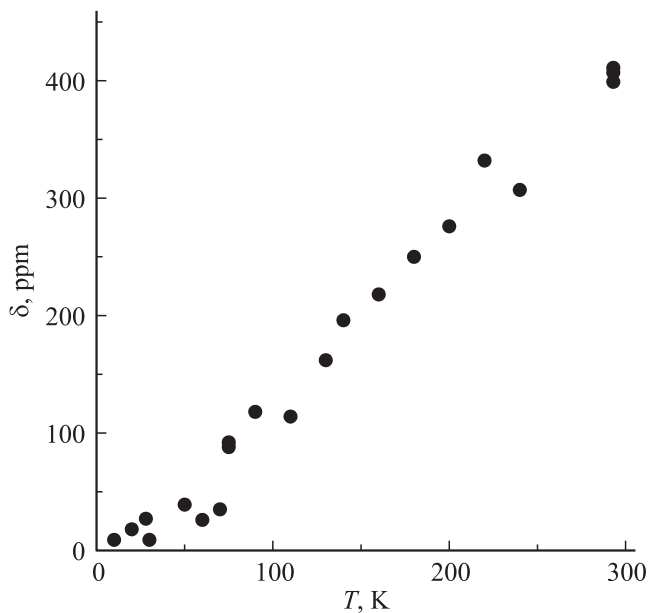


Рис. 3. Температурная зависимость сдвига δ линии ЯМР ^{125}Te от объема образца.

из рис. 2, положение линии сильно зависит от температуры. Линия сдвигается в сторону низких частот при уменьшении температуры. При этом ширина линии увеличивается примерно в полтора раза по сравнению с шириной при комнатной температуре.

На рис. 3 сведены все полученные результаты для положения линии δ при изменении температуры в такой же ориентации пластины относительно направления квантующего магнитного поля. Положение линии изменялось более чем на 400 ppm при уменьшении температуры от комнатной до 10 К. Такая сильная зависимость положения линии от температуры является характерной для случая, когда сдвиг резонансной частоты в основном определяется взаимодействием с подвижными зарядами (сдвигом Найта) в полупроводниках с собственной проводимостью [12]. При низких температурах зависимость положения линии от температуры ослабляется, что указывает на возрастающую роль химического сдвига [13]. Из измерений сдвига линии, показанных на рис. 3, можно оценить величину химического сдвига δ_{ch} как 9 ppm. Тогда сдвиг Найта равен $K = \delta - \delta_{\text{ch}}$.

Сдвиг Найта в полупроводниках для атомов с заполненными внутренними оболочками связан с взаимодействием с электронами в зоне проводимости и дырками в валентной зоне. Общее выражение для сдвига Найта за счет взаимодействия с электронами в зоне проводимости может быть записано в виде [12]

$$K = \frac{8\pi}{3} \gamma_e^2 \hbar^2 \langle |\varphi(0)|^2 \rangle_{E_0} \frac{n_e}{k_B T}, \quad (1)$$

где γ_e — гиромангнитное отношение для электронов, \hbar — постоянная Планка, $\langle |\varphi(0)|^2 \rangle_{E_0}$ — плотность электронов на дне зоны проводимости в месте расположения ядра,

n_e — концентрация электронов. Аналогичное выражение может быть написано для случая дырок. Для полупроводников с несобственной проводимостью концентрация носителей зарядов слабо зависит от температуры и сдвиг Найта обратно пропорционален температуре. Для полупроводников с собственной проводимостью концентрация электронов (и дырок) растет с температурой по следующему закону

$$n_e = \frac{2}{h^3} (2\pi m_e^* k_B T)^{3/2} e^{-(E_g - E_F)/k_B T}, \quad (2)$$

где m_e^* — эффективная масса электронов, E_g — ширина запрещенной зоны и E_F — энергия Ферми. Комбинируя (1) и (2), получаем для температурной зависимости сдвига Найта следующее выражение:

$$K = C T^{1/2} e^{-(E_g - E_F)/k_B T}, \quad (3)$$

где C не зависит от температуры. Учет вклада дырок приводит к изменению коэффициента C , но вид зависимости от температуры не изменяется. Согласно (3) сдвиг Найта в собственных полупроводниках растет с температурой из-за роста плотности носителей заряда.

На рис. 4 построен график зависимости отношения $K/T^{1/2}$ от обратной температуры. В диапазоне от комнатной температуры до 50 К эта зависимость хорошо ложится на экспоненциальный закон, соответствующий выражению (3), с $E_g - E_F = 0.011$ eV, что соответствует 128 К. Для кристалла теллурида висмута ширина запрещенной зоны равна 0.16 eV [4]. Таким образом, в

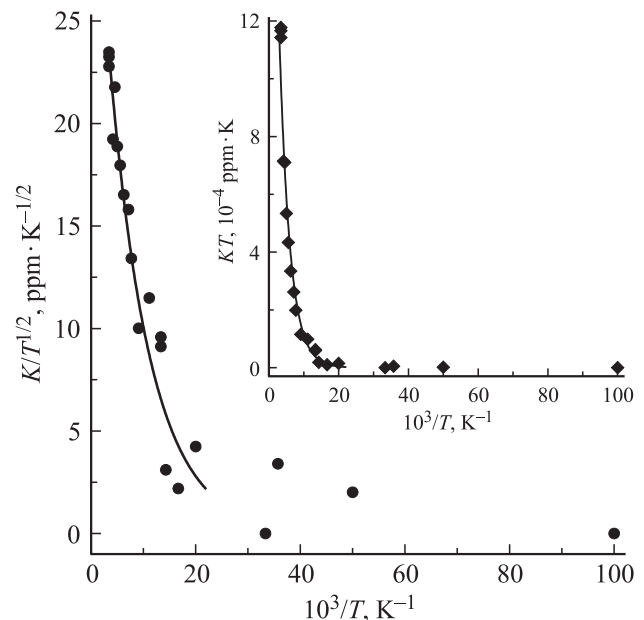


Рис. 4. График зависимости отношения $K/T^{1/2}$ от обратной температуры. Символы — экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимация экспоненциальной зависимостью в интервале температур от комнатной до 50 К. На вставке показана зависимость произведения KT от обратной температуры и ее аппроксимация экспонентой в таком же температурном интервале.

исследованном кристалле уровень Ферми сдвинут ближе к зоне проводимости.

С другой стороны, во многих полупроводниках рост концентрации носителей зарядов с температурой хорошо описывается активационным законом с энергией активации E_a [14]:

$$n_e = Ae^{E_a/k_B T}, \quad (4)$$

где коэффициент A не зависит от температуры. Если использовать выражение (4) для интерпретации температурной зависимости сдвига Найта, то для энергии активации можно получить величину $E_a = 0.028$ eV. Соответствующая зависимость показана на вставке на рис. 4. Видно, что активационная формула для концентрации подвижных носителей заряда, как и соотношение (2), хорошо соответствует экспериментальным результатам. Полученная при использовании соотношения (4) энергия активации также значительно меньше половины ширины запрещенной зоны и означает сдвиг уровня Ферми к зоне проводимости. Следует отметить, что выражение (2) для концентрации носителей заряда должно соответствовать закону Аррениуса только при условии температурной независимости ширины запрещенной зоны и уровня Ферми. Однако теоретические и экспериментальные данные для теллурида висмута (см. [15] и ссылки в этой работе) показывают некоторое сужение запрещенной зоны с ростом температуры. Тем не менее, если температурная зависимость ширины запрещенной зоны приблизительно линейная, то она слабо сказывается на расчетных значениях энергии [14]. С другой стороны, соотношение (4) в предположении постоянной энергии активации теоретически справедливо только при условии температурной независимости уровня Ферми [14]. Таким образом, соотношения (2) и (4) в общем случае должны приводить только к приблизительным оценкам для энергий, входящих в показатели экспоненты. В пределах экспериментальной точности ЯМР измерений для кристалла теллурида висмута оба соотношения (2) и (4) согласуются с данными для сдвига Найта. При этом полученное различие между значениями E_a и $E_g - E$ следует отнести на счет приближенного характера теоретических соотношений и неточности в определении сдвига Найта.

Положение линии ЯМР ^{125}Te от объема образца монокристалла теллурида висмута изменялось при изменении ориентации кристалла в магнитном поле, демонстрируя анизотропию сдвига Найта. На рис. 5 показано изменение сдвига этой линии при комнатной температуре при изменении угла между кристаллографической осью c и направлением внешнего магнитного поля. Образец вращался в измерительной катушке вокруг ее оси. Наличие анизотропии сдвига Найта согласуется с симметрией кристаллической решетки Bi_2Te_3 .

В заключение в настоящей работе приведены результаты исследований монокристалла Bi_2Te_3 методом ЯМР. Монокристалл был выращен методом Бриджмена–Стокбаргера и обладал незначительным количе-

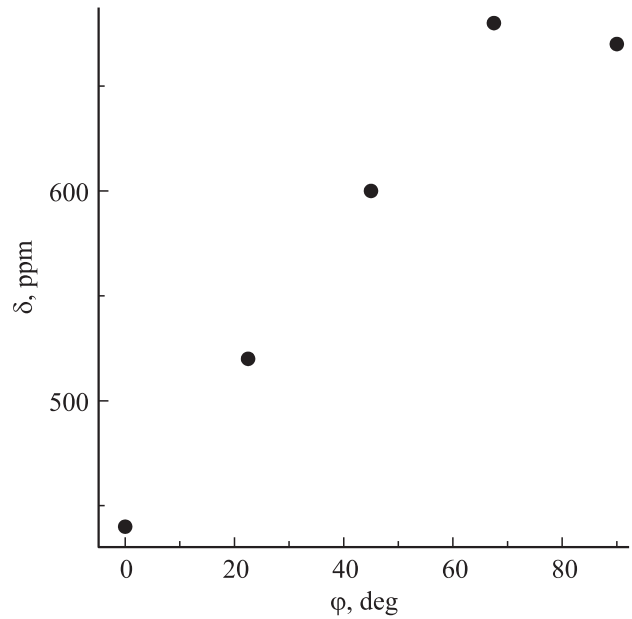


Рис. 5. Сдвиг линии ЯМР ^{125}Te в монокристалле Bi_2Te_3 при комнатной температуре в зависимости от угла ϕ между кристаллографической осью c и направлением внешнего магнитного поля.

ством дефектов, о чем свидетельствует большая величина отношения сопротивления при комнатной и гелиевой температурах ($\rho_{293\text{K}}/\rho_{4.2\text{K}} \approx 25$). Проводимость, согласно измерениям эффекта Холла, имела электронный характер. Образец представлял собой тонкую пластину. Было обнаружено, что спектр ЯМР ^{125}Te состоял из двух линий. Одна линия имела положительный сдвиг резонансной частоты и соответствовала ядрам в объеме образца. Ее положение на частотной шкале согласуется с данными для спектра ЯМР ^{125}Te в кристаллическом порошке теллурида висмута [8]. Вторая линия имела отрицательный сдвиг и ранее не наблюдалась для объемных образцов теллурида висмута. Эта линия была интерпретирована как сигнал от поверхности монокристалла в соответствии с результатами исследований наночастиц Bi_2Te_3 [9]. Положение линии ЯМР от объема образца сильно изменялось с ростом температуры. Возрастание сдвига линии ЯМР означает доминирующий вклад в резонансную частоту сдвига Найта, пропорционального концентрации подвижных зарядов в образце с собственной проводимостью. На основании температурной зависимости сдвига Найта в интервале от 10 до 293 К был показан термоактивационный характер проводимости в исследованном кристалле и рассчитаны энергетические параметры термоактивационных процессов.

Список литературы

- [1] M.Z. Hasan, C.L. Kane. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [2] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang. *Nature Phys.* **5**, 438 (2009).

- [3] B. Yan, H.-J. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, T. Frauenheim, S.-C. Zhang. *Phys. Rev. B* **82**, 161 108 (2010).
- [4] Y.L. Chen, J.G. Analytis, J.H. Chu, Z.K. Liu, S.K. Mo, X.L. Qi, H.J. Zhang, D.H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.X. Shen. *Science* **325**, 178 (2009).
- [5] D. Hsieh, 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, M.Z. Hasan. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 146 401 (2009).
- [6] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan. *Nature Phys.* **5**, 398 (2009).
- [7] S.K. Mishra, S. Satpathy, O. Jepsen. *J. Phys. Cond. Matter* **9**, 461 (1997).
- [8] R.E. Taylor, B. Leung, M.P. Lake, L.-S. Bouchard. *J. Phys. Chem. C* **116**, 17 300 (2012).
- [9] D. Koumoulis, T.C. Chasapis, R.E. Taylor, M.P. Lake, D. King, N.N. Jarenwattananon, G.A. Fiete, M.G. Kanatzidis, L.-S. Bouchard. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 026 602 (2013).
- [10] W. Wong-Ng, H. Joress, J. Martin, P.Y. Zavalij, Y. Yan, J. Yang. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 082 107 (2012).
- [11] R.K. Harris, E.D. Becker, S.M.C. De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger. *Pure Appl. Chem.* **73**, 1795 (2001).
- [12] H. Selbach, O. Kanert, D. Wolf. *Phys. Rev. B* **19**, 4435 (1979).
- [13] А. Абрагам. *Ядерный магнетизм*. ИИЛ, М. (1963) 551 с.
- [14] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников*. Энергия, М. (1967) 416 с.
- [15] P. Larson, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis. *Phys. Rev. B* **61**, 8162 (2000).