

03,05

ЯМР-исследования монокристаллов топологического изолятора Bi_2Te_3 при низких температурах

© А.О. Антоненко¹, Е.В. Чарная^{1,¶}, Д.Ю. Нефедов¹, Д.Ю. Подорожкин¹, А.В. Усков¹, А.С. Бугаев², М.К. Lee³, L.J. Chang³, С.В. Наумов⁴, Ю.А. Перевозчикова⁴, В.В. Чистяков⁴, Е.Б. Марченкова⁴, Н.В. Weber⁵, J.C.A. Huang³, В.В. Марченков^{4,6}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Московский физико-технический институт (Государственный университет), Долгопрудный, Россия

³ National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan

⁴ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁵ Atominstitut, Vienna University of Technology, Vienna, Austria

⁶ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: charnaya@mail.ru

(Поступила в Редакцию 6 октября 2016 г.)

Проведены исследования методом ЯМР ^{125}Te порошкового образца и монокристаллических пластинок топологического изолятора Bi_2Te_3 при комнатной температуре и при низких температурах в интервале 12.5–16.5 К. Спектры монокристаллических пластинок исследовались в ориентации, в которой кристаллографическая ось c была параллельна или перпендикулярна магнитному полю. Для получения спектров регистрировались сигналы спинового эха и строилась их огибающая. Показано, что спектр ЯМР для порошка теллурида висмута и для пластинок с ориентацией $c \perp \mathbf{B}$ состоит из двух линий, которые предположительно обусловлены ядрами теллура в двух кристаллографических позициях в объеме образца. Положение и форма линий определяются химическим сдвигом и сдвигом Найта. Для ориентации пластинок $c \parallel \mathbf{B}$ в спектре имеется дополнительная компонента в области высоких частот, которая не может появиться за счет угловой зависимости сдвигов линий, обусловленных ядрами теллура в объеме топологического изолятора. При низкой температуре дополнительная линия доминирует в спектре.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 14-52-12010, 16-57-52009 МНТ, 14-02-92012), в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Спин“, № 01201463330) при частичной поддержке Комплексной программы УрО РАН (проект № 15-17-2-12), правительства РФ (контракт № 02.A03.21.0006) и Национального научного совета (Тайвань, гранты № 104-2811-M-006-029 и 104-2811-M-006-031).

DOI: 10.21883/FTT.2017.05.44368.370

1. Введение

Топологические изоляторы (ТИ) представляют собой особый класс материалов, имеющих в объеме энергетическую щель между валентной зоной и зоной проводимости электронов, но на поверхности которых возникает металлическая проводимость [1,2]. Топологические характеристики электронной подсистемы в этих материалах отличаются от характеристик в обычных материалах с энергетической щелью, так что бесщелевые состояния электронов на поверхности обеспечивают плавный переход между ТИ и окружением. Существование поверхностных бесщелевых состояний электронов было экспериментально доказано методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) и туннельной микроскопии. Для поверхностных электронов благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию

имеется корреляция ориентаций волнового вектора и спина. В настоящее время известны как двумерные, так и трехмерные ТИ. К последним относятся кристаллы ТИ второго поколения Bi_2Te_3 , которые являются хорошим термоэлектрическим материалом [3].

Электронные свойства ТИ в объеме и на поверхности находятся в фокусе экспериментальных исследований. Полезную информацию о состоянии электронов и их поляризации в магнитном поле могут дать эксперименты, проведенные методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Резонансные линии ЯМР в полупроводниках или металлах дополнительно смещены от положения резонансных линий изолированных ядер за счет взаимодействия с подвижными носителями (электронами и дырками). Это смещение, называемое сдвигом Найта, пропорционально электронной магнитной восприимчивости, что и позволяет получать информацию о состоянии электронной подсистемы.

Несмотря на возможности, предоставляемые методом ЯМР для изучения электронных свойств в ТИ, имеется лишь малое число ЯМР-исследований трехмерных ТИ второго поколения [4–9]. В частности, в работах [5,6,9] представлены результаты ЯМР-исследований кристаллического Bi_2Te_3 . В [5] были представлены спектры ЯМР ^{125}Te для порошка теллурида висмута при комнатной температуре. Спектр состоял из одной несимметричной линии с максимумом около 500 ppm по унифицированной шкале Ξ [10]. В [6] методом ЯМР ^{125}Te исследовались наночастицы теллурида висмута разного размера при комнатной температуре. Резонансные линии имели форму, похожую на форму линии ЯМР в порошке Bi_2Te_3 , но в области низких частот около -500 ppm наблюдалось небольшое усиление сигнала, интерпретируемое как сигнал от поверхности наночастиц с металлической проводимостью. В работе [9] наблюдался спектр ЯМР ^{125}Te , состоящий из двух линий со сдвигами около 400 и -600 ppm, и исследовалась температурная зависимость сдвига линии большей интенсивности (в области 400 ppm). При низкой температуре линия сдвигалась к низким частотам, и ее положение имело термоактивационную зависимость. В настоящей работе представлены результаты исследований полного спектра ЯМР ^{125}Te в монокристаллическом и порошковом образцах Bi_2Te_3 при низкой и комнатной температурах. Для монокристаллических образцов теллурида висмута кристаллографическая ось c ориентировалась параллельно и перпендикулярно внешнему квантующему магнитному полю: $c \parallel \mathbf{B}$ и $c \perp \mathbf{B}$.

2. Образцы и эксперимент

Монокристалл Bi_2Te_3 выращивался методом Бриджмена–Стокбаргера. Известно, что кристаллы теллурида висмута могут иметь значительное количество собственных дефектов, которые приводят к высокой концентрации подвижных зарядов уже при низкой температуре. Поэтому показателем качества кристаллов Bi_2Te_3 является отношение сопротивлений при комнатной и при гелиевой температурах. В исследуемом нами кристалле это отношение равнялось $\rho_{293\text{K}}/\rho_{4.2\text{K}} \approx 25$, что свидетельствует о малой концентрации дефектов. Для контроля типа основных носителей заряда проводились измерения эффекта Холла по стандартной методике в интервале температур от 4.2 до 80 К. Эффект Холла был отрицательным, что соответствует проводимости n -типа. Из выращенного монокристалла вырезались три пластинки толщиной около 0.2 mm, поверхность которых была ориентирована перпендикулярно кристаллографической оси c . Ориентация пластинок контролировалась методом дифракции рентгеновских лучей, которая показала, что две пластины имели блочную структуру с поворотом блоков вокруг общей оси c в пределах 10° . Порошок теллурида висмута был получен измельчением части монокристалла вручную в агатовой ступке.

Кристаллы Bi_2Te_3 имеют ромбическую симметрию с пространственной группой $R\bar{3}m$ [11]. Элементарная ячейка содержит три формульные единицы. Теллурид висмута имеет слоистую структуру в направлении оси c . Структура образована повтором пяти сильно связанных атомных слоев $\text{Te}-\text{Bi}-\text{Te}-\text{Bi}-\text{Te}$. Пятикратные слои связаны слабым взаимодействием Ван-дер-Ваальса. Таким образом, в теллуриде висмута имеется две неэквивалентные кристаллографические позиции теллура.

ЯМР-измерения проводились на изотопе теллура ^{125}Te при температуре от 12.5 до 16.5 К для разных образцов и при комнатной температуре на импульсном спектрометре Avance400 фирмы Bruker. Использовался низкотемпературный датчик широких линий. Стабилизация температуры была не хуже 0.2 К. При измерениях применялась импульсная последовательность $\pi/2-\tau-\pi$ для возбуждения спинового эха. Длительность 90-градусного импульса равнялась от 2.5 до 4 μs в зависимости от температуры. Ввиду слабости сигналов количество накоплений превышало 2^{11} . Поскольку спектр ^{125}Te в теллуриде висмута был широким, измерялась интенсивность сигналов эха при изменении частоты возбуждения, а затем строилась огибающая. Сдвиги частоты ЯМР ^{125}Te рассчитывались по универсальной шкале Ξ [10]. Измерения для монокристаллических образцов проводились для сложенных стопкой пластинок при ориентации оси c параллельно или перпендикулярно магнитному полю.

3. Результаты

На рис. 1–3 представлены спектры ЯМР ^{125}Te , полученные построением огибающей сигналов спинового эха, соответственно для монокристаллических пластинок с ориентацией $c \perp \mathbf{B}$ и $c \parallel \mathbf{B}$ и для порошка при двух температурах. Как видно из рис. 3, спектр для порошка при комнатной температуре выглядит как наложение двух линий, максимумы которых отстоят друг от друга примерно на 900 ppm. Более интенсивная линия сдвинута к высоким частотам и имеет максимум около 500 ppm. Менее интенсивная линия сдвинута в сторону низких частот, и ее максимум лежит около -400 ppm. Ширины обеих линий близки по величине. Спектр при низкой температуре имеет похожий вид, но значительно сдвинут в сторону низких частот. Кроме того, более интенсивная линия заметно уширена по сравнению с наблюдаемой при комнатной температуре.

Для монокристаллических пластинок с ориентацией $c \perp \mathbf{B}$ спектр ЯМР ^{125}Te похож на спектр для порошка (рис. 1). Положения линий в спектре для данной ориентации практически совпадают с положением линий для порошка. Спектры при комнатной и низкой температуре сдвинуты относительно друг друга при сохранении частотного интервала между максимумами, как и для порошка.

Спектр ЯМР ^{125}Te для монокристаллических пластинок с ориентацией $c \parallel \mathbf{B}$ имеет другой вид (рис. 2). При комнатной температуре более интенсивная линия имеет максимум около 800 ppm. Низкочастотная компонента, которая видна в спектрах для порошка и монокристаллических пластинок в другой ориентации, отсутствует. Вместо нее при комнатной температуре имеется слабая линия с максимумом около 2250 ppm. Основная линия спектра несколько смещается при низкой температуре в сторону меньших частот, но слабее, чем для порошка. Однако при низкой температуре доминирующей становится вторая линия, интенсивность которой более чем в 2 раза превышает интенсивность линии, которая была основной при комнатной температуре. Максимум этой (второй) линии находится около 1500 ppm.

4. Обсуждение результатов

Двухкомпонентный спектр ЯМР ^{125}Te для порошка теллурида висмута, показанный на рис. 3, не наблюдался

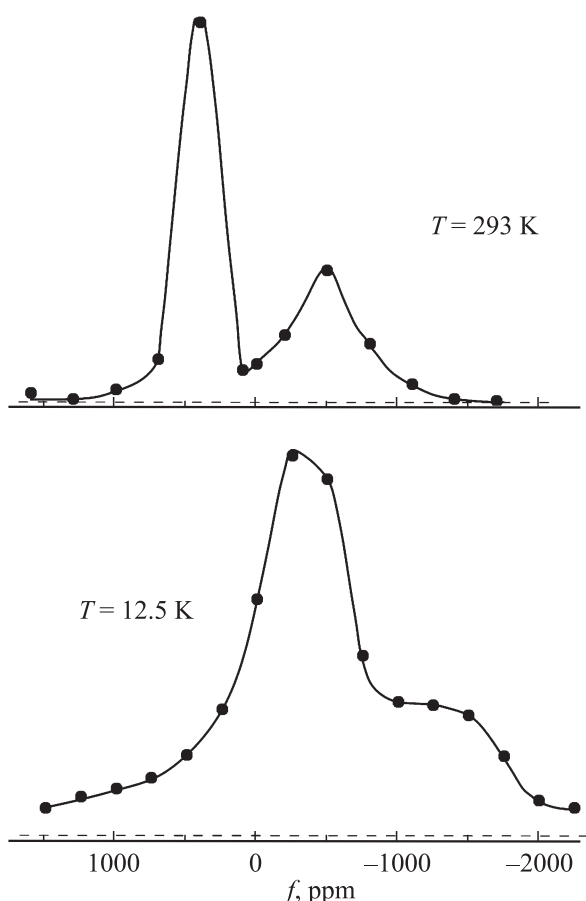


Рис. 1. Нормированные спектры ЯМР ^{125}Te для монокристаллических пластинок Bi_2Te_3 с осью c , ориентированной перпендикулярно магнитному полю. Экспериментальные точки — амплитуда сигналов спинового эха на заданной частоте. Сплошные линии — сглаженная огибающая сигналов эха. Температуры измерений приведены около спектров. Штриховые прямые указывают положение нуля на вертикальной оси.

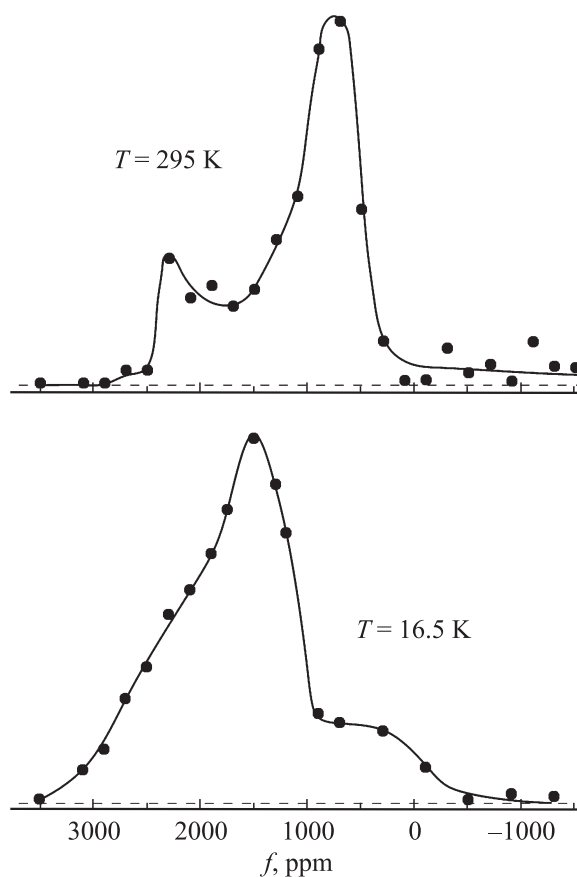


Рис. 2. Нормированные спектры ЯМР ^{125}Te для монокристаллических пластинок Bi_2Te_3 с осью c , ориентированной параллельно магнитному полю. Обозначения те же, что на рис. 1.

ранее в работах [5,6]. Небольшое плечо в области частот, где находится вторая компонента (около -500 ppm), обнаруженное для наночастиц теллурида висмута, интерпретировалось в [6] как сигнал от поверхности. В [9] были обнаружены две линии в спектре ЯМР, однако основное внимание в этой работе было направлено на исследование температурной зависимости линии с положительным сдвигом. Можно предположить, что две линии в спектре порошка (рис. 3) обусловлены ионами теллура, находящимися в объеме порошинок и расположенными в неэквивалентных кристаллографических позициях. Ядра изотопа ^{125}Te имеют спин $1/2$ и, следовательно, не обладают квадрупольным моментом. Положение и форма линии ЯМР определяются химическим сдвигом и сдвигом Найта. Поскольку исследуемые образцы теллурида висмута имеют мало носителей заряда при низкой температуре, химический сдвиг является при этих температурах доминирующим [9]. При комнатной температуре существенную роль играет сдвиг Найта. Моделирование спектра ЯМР при комнатной температуре, проведенное в предположении, что две линии соответствуют двум неэквивалентным позициям теллура в кристаллической решетке, дает для изотропного суммарного сдвига (химического и сдвига Найта) вели-

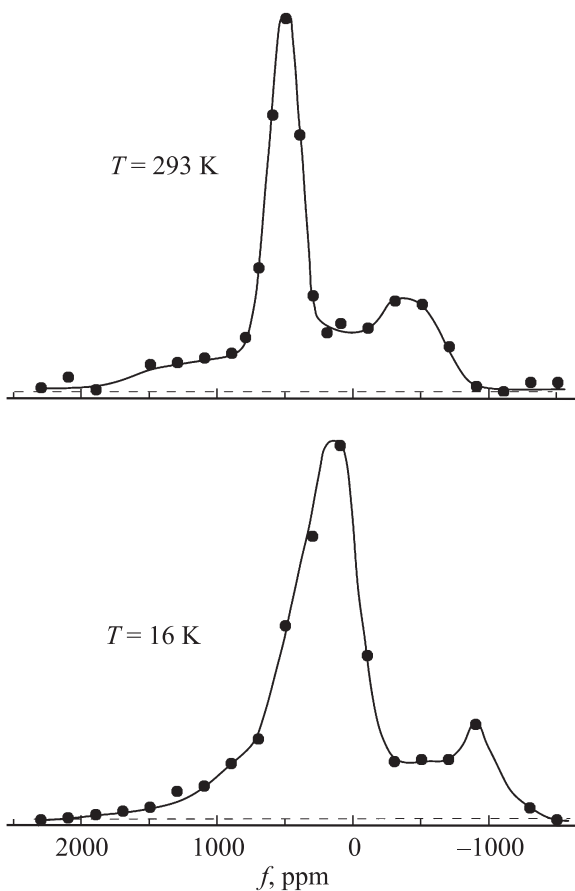


Рис. 3. Нормированные спектры ЯМР ^{125}Te для порошка Bi_2Te_3 . Обозначения те же, что на рис. 1.

чины 505 и -350 ppm. Смещение линий при понижении температуры показывает, что для обеих позиций теллура сдвиг Найта является положительным и приблизительно одинаковым. Это не согласуется с результатами теоретических оценок [12], согласно которым изотропный сдвиг Найта для разных позиций теллура имеет разный знак. Чтобы обеспечить наблюдаемую ширину и симметричную форму обеих линий, модуль анизотропии суммарного сдвига не должен по порядку величины превышать значения 100 и 150 ppm для высокочастотной и низкочастотной линий соответственно. Такой порядок анизотропии в целом согласуется с теоретическими оценками [12].

Проведенный анализ экспериментальных данных показывает, что высокочастотная компонента спектра, наблюдаемая как при комнатной температуре, так и при 16.5 K для ориентации монокристаллических пластинок с осью $\mathbf{c} \parallel \mathbf{V}$, не может возникать из-за угловой зависимости химического сдвига и сдвига Найта. Действительно, различие положений низкочастотной линии на рис. 1 (нижний фрагмент) и высокочастотной линии на рис. 2 (нижний фрагмент) — порядка 3000 ppm — намного превышает анизотропию сдвигов. Кроме того, анизотропия сдвигов линий не может объяснить значительно возросшую относительную интенсивность

высокочастотной компоненты спектра при низкой температуре по сравнению с наблюдаемой при комнатной температуре. Для интерпретации появления в спектре монокристаллических пластинок с ориентацией $\mathbf{c} \parallel \mathbf{V}$ линии в области 2000 ppm необходимы дополнительные теоретические и экспериментальные исследования. Одно из возможных предположений состоит в том, что дополнительная линия в высокочастотной области (рис. 2) обусловлена ядрами теллура, находящимися в поверхностных областях. При этом линии в спектре, соответствующие двум неэквивалентным кристаллографическим позициям теллура, возможно, при этой ориентации сливаются в одну за счет анизотропии сдвигов.

Различие вкладов в спектр ЯМР ^{125}Te ядер, расположенных вблизи поверхности при разной ориентации пластинок относительно магнитного поля, может быть связано с квантованием Ландау. При ориентации $\mathbf{c} \parallel \mathbf{V}$ основная площадь поверхности перпендикулярна внешнему полю. Электроны на поверхности распределены по уровням Ландау. Электронная восприимчивость для такого случая рассмотрена теоретически в работе [13]. Показано, что восприимчивость зависит от магнитного поля в соответствии с заселенностями уровней Ландау. Поскольку сдвиг Найта для поверхности ТИ в первом приближении пропорционален электронной восприимчивости [14], следует ожидать значительного изменения сдвига Найта в этой ориентации. С другой стороны, при ориентации $\mathbf{c} \perp \mathbf{V}$ квантуется только проекция волнового вектора электронов, перпендикулярная полю. Это может приводить к сильному размытию вклада от поверхности в сигналы ЯМР, в результате чего наблюдаются только линии ЯМР от ядер, находящихся в объеме монокристаллов.

5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что ЯМР спектр ^{125}Te для порошкового образца Bi_2Te_3 состоит из двух линий, предположительно соответствующих двум позициям теллура в кристаллической решетке. Линии спектра при комнатной температуре сдвинуты к высоким частотам по сравнению с линиями при $T = 16$ K, что соответствует положительному изотропному сдвигу Найта для обеих линий. Аналогичный вид и поведение демонстрирует спектр для монокристаллических пластинок, поверхность которых ориентирована параллельно магнитному полю ($\mathbf{c} \perp \mathbf{V}$). Для пластинок, поверхность которых ориентирована перпендикулярно магнитному полю ($\mathbf{c} \parallel \mathbf{V}$), в спектре появляется дополнительная линия в области высоких частот, положение которой не может быть связано с анизотропией химического сдвига и сдвига Найта для ядер теллура в объеме топологического изолятора. Эта линия доминирует в спектре ^{125}Te при $T = 16.5$ K. Появление дополнительной линии при ориентации монокристаллических пластинок $\mathbf{c} \parallel \mathbf{V}$ требует проведения дополнительных исследований.

Список литературы

- [1] L. Fu, C.L. Kane. Phys. Rev. B **76**, 045302 (2007).
- [2] M.Z. Hasan, C.L. Kane. Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
- [3] S.K. Mishra, S. Satpathy, O. Jepsen. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 461 (1997).
- [4] S. Mukhopadhyay, S. Krämer, H. Mayaffre, H.F. Legg, M. Orlita, C. Berthier, M. Horvatić, G. Martinez, M. Potemski, B.A. Piot, A. Materna, G. Strzelecka, A. Hruban. Phys. Rev. B **91**, 081105 (2015).
- [5] R.E. Taylor, B. Leung, M.P. Lake, L.S. Bouchard. J. Phys. Chem. C **116**, 17300 (2012).
- [6] 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**, 026602 (2013).
- [7] B.-L. Young, Z.-Y. Lai, Z. Xu, A. Yang, G.D. Gu, Z.-H. Pan, T. Valla, G.J. Shu, R. Sankar, F.C. Chou. Phys. Rev. B **86**, 075137 (2012).
- [8] N.M. Georgieva, D. Rybicki, R. Guehne, G.V.M. Williams, S.V. Chong, K. Kadowaki, I. Garate, J. Haase. Phys. Rev. B **93**, 195120 (2016).
- [9] Д.Ю. Подорожкин, Е.В. Чарная, А. Антоненко, Р. Мухамадьяров, В.В. Марченков, С.В. Наумов, J.C.A. Huang, H.W. Weber, А.С. Бугаев. ФТТ **57**, 1698 (2015).
- [10] R.K. Harris, E.D. Becker, S.M.C. De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger. Pure Appl. Chem. **73**, 1795 (2001).
- [11] W. Wong-Ng, H. Joress, J. Martin, P.Y. Zavalij, Y. Yan, J. Yang. Appl. Phys. Lett. **100**, 082107 (2012).
- [12] S. Boutin, J. Ramírez-Ruiz, I. Garate. Phys. Rev. B **94**, 115204 (2016).
- [13] Z. Wang, Z.-G. Fu, S.-X. Wang, P. Zhang. Phys. Rev. B **82**, 085429 (2010).
- [14] M.M. Vazifeh, M. Franz. Phys. Rev. B **86**, 045451 (2012).