Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 8, с. 533 – 538 © 2013 г. 25 октября

Квантовые осцилляции в сильнолегированных халькогенидах висмута

М. В. Голубков, Ю. И. Горина, Г. А. Калюжная, Д. А. Князев, Т. А. Романова, В. В. Родин, А. В. Садаков, Н. Н. Сентюрина, В. А. Степанов[1], *С. Г. Черноок, С. И. Веденеев*

Физический институт им. Лебедева РАН, 117924 Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 сентября 2013 г.

Сообщается о наблюдении осцилляций Шубникова–де Гааза и холловских осцилляций в высококачественных монокристаллах $Bi_{2-x}Cu_xSe_3$. Вращением образцов в магнитном поле доказано, что эти осцилляции возникают из двумерных поверхностных состояний в трехмерных монокристаллах и зависят только от перпендикулярной компоненты магнитного поля.

DOI: 10.7868/S0370274X13200083

В последние пять лет в физике конденсированного состояния появился новый класс квантовых материалов – трехмерные (3D) топологические изоляторы (ТИ). Как и обычный изолятор, ТИ в объемном состоянии имеет энергетическую щель. Однако на его поверхности имеется топологически защищенное бесщелевое состояние. Электроны на поверхности ведут себя как безмассовые частицы и характеризуются линейной зависимостью энергии от импульса. Эта дисперсионная зависимость изображается в виде конусов Дирака, которые касаются друг друга в точке Дирака.

К наиболее простым ТИ относятся соединения Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3, которые подробно изучены с помощью фотоэмиссии с угловым разрешением. К настоящему времени в результате этих исследований, а также наблюдений осцилляций Шубникова –де Гааза (ШдГ) и эффекта Холла в ТИ, по-видимому, доказано существование в них 2D поверхностных состояний (см., например, [1]). Есть основание полагать, что в 3D ТИ Bi_2Se_3, легированном медью, обнаружена поверхностная сверхпроводимость при 3.8 K [2]. Однако в свойствах и поведении ТИ остается еще много неясного. Имеется очень мало доступной информации об их транспортных и магнитотранспортных свойствах. В частности, в опубликованных результатах пока нельзя однозначно отделить вклад объемной проводимости 3D-изолятора от его двумерной (2D) поверхностной проводимости. Практически нет полных данных относительно зависимости положения уровня Ферми и точки Дирака от концентрации электронов и дырок в 3D ТИ. Мы попытались с помощью магнито-транспортных измерений Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 разрешить часть этих вопросов.

Монокристаллические образцы халькогенидов висмута (Bi_2Te_3, Bi_2Se_3, $Bi_{2-x}Cu_xSe_3$ (BiCuSe) и $Bi_{2-x}Sn_xTe_3$ (BiSnTe)) были выращены методом Бриджмена с использованием направленной кристаллизации расплава при медленном охлаждении в тепловом градиентном поле. Наличие градиента приводило к росту образцов, разных по составу и, следовательно, по концентрации носителей на верхнем и нижнем концах кристаллизующегося слитка. Например, содержание Cu в кристаллах BiCuSe в верхней и нижней частях слитка составляло 0.38 и 0.54 ат.% соответственно.

Исходные материалы (Bi, Se, Te и Sn с Cu в качестве легирующих примесей все с чистотой 99.999 %) в требуемом составе шихты запаивались в кварцевые ампулы диаметром 10 мм при давлении $\sim 10^{-4}$ мм.рт.ст. Последние помещались в вертикальную печь с температурным градиентом в зоне кристаллизации $\simeq 3\,^\circ$C/см и выдерживались 24 ч при 800–870 °C. Рост кристаллов происходил при последующем медленном охлаждении до 570–580 °C со скоростью 3–5 °C/ч. Затем производился отжиг в течение 24 ч. Весь процесс занимал 100–150 ч. Монокристаллические образцы с зеркальной поверхностью получались расслоением больших кристаллов (рис. 1) по плоскости (001). В описываемых исследованиях использовались монокристаллы с размерами около $10 \times 5 \times 0.2$ мм^3.

Морфология и состав образцов изучались с помощью растрового электронного микроскопа JSM-5910-LV, оснащенного энергодисперсионным анализатором рентгеновского излучения Oxford Instruments с программным обеспечением INCA. Структурные ис-

[1]e-mail: stepanov@sci.lebedev.ru

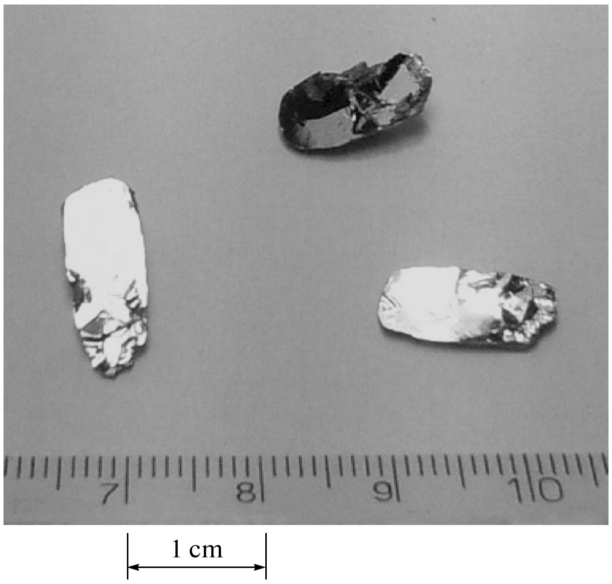

Рис. 1. Монокристаллы $Bi_{2-x}Cu_xSe_3$ и $Bi_{2-x}Sn_xTe_3$ из слитка перед расслоением

следования проводились на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием графитового монохроматора и излучения CuK_α. Параметры решетки определялись по серии симметричных рефлексов дальнего порядка ((0030), (0033) и (0036) вдоль оси c). Дифрактограммы образцов показывали только рефлексы 00L базовых плоскостей кристаллов с кривыми качания 0.15° (предел разрешения нашей установки). Параметр кристаллической решетки a определялся по наиболее интенсивным асимметричным рефлексам с учетом брэгговского угла отражения и наклона соответствующих плоскостей к плоскости (001). Монокристаллы имели слоистую ромбоэдрическую решетку с параметрами $a = (4.379{-}4.401)$ Å, $c = (30.495{-}30.504)$ Å для Bi_2Te_3 и $a = (4.142{-}4.154)$ Å, $c = (28.636{-}28.650)$ Å для Bi_2Se_3. Средний элементный состав, проанализированный с шагом 50–100 мкм, соответствовал стехиометрическому составу с точностью ± 1 ат.%. Все это указывало на однофазность и высокое качество монокристаллов. Для магнитотранспортных измерений на поверхности каждого образца, перпендикулярной оси c кристалла, изготавливалось шесть индиевых контактов: 2 токовых и 4 потенциальных. Сопротивление контактов не превышало 1 Ом. Измерения проводились в постоянном магнитном поле в Quantum Design physical property measurement system (PPMS-9). Были изучены зависимости продольного (R_{xx}) и поперечного (R_{xy}) (холловского) сопротивлений от магнитного поля. В каждом измерении поле изменялось от -9 до $+9$ Тл, чтобы вычесть вклад от R_{xy} в сопротивление R_{xx}, и наоборот. Измерения проводились при различных температурах и различных углах наклона магнитного поля по отношению к оси c образца. Постоянный измерительный ток в плоскости образца всегда был перпендикулярен направлению магнитного поля. При этом в каждом измерении использовалась коммутация направления тока. При температуре 0.5 К измерения проводились в He3-криостате с измерительным током 50 мкА, тогда как при температуре 2 К ток через образец составлял 200 мкА. Температура образца регистрировалась непрерывно с помощью RuO_2-термометра в течение каждой развертки магнитного поля.

На рис. 2a показана температурная зависимость продольного сопротивления ρ_{xx} монокристалла

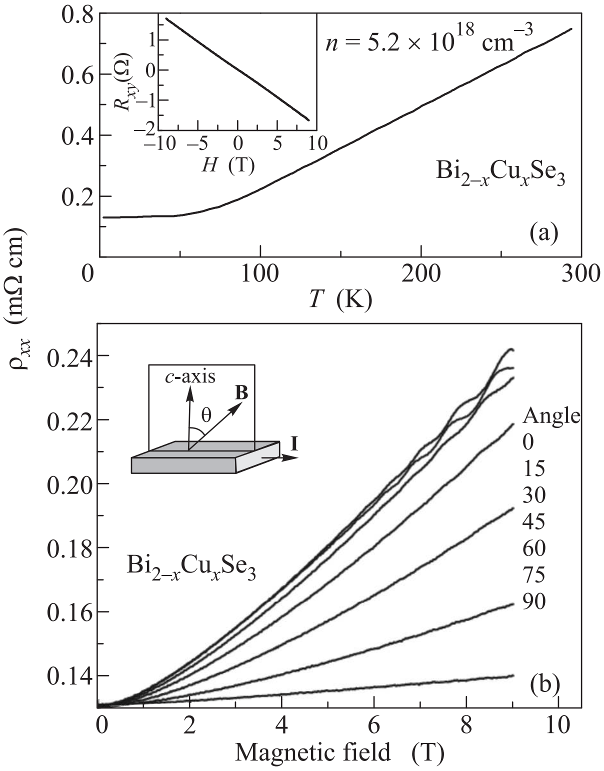

Рис. 2. (a) – Температурная зависимость продольного удельного сопротивления ρ_{xx} монокристалла $Bi_{2-x}Cu_xSe_3$ в отсутствие магнитного поля. На вставке показано холловское сопротивление R_{xy} для того же образца как функция магнитного поля при $T = 2$ К. (b) – Сопротивление ρ_{xx} в зависимости от магнитного поля, измеренное при различных углах θ наклона образца относительно направления магнитного поля при $T = 2$ К. На вставке показана геометрия эксперимента

BiCuSe в области 2–300 К. Образец n-типа с концентрацией носителей в объеме $n = 5.2 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ показывает металлическое поведение $d\rho/dT > 0$

до температуры ≈ 35 К с насыщением при низких температурах. Рис. 2b показывает продольное сопротивление ρ_{xx} монокристалла BiCuSe как функцию магнитного поля, измеренное при различных углах наклона θ образца относительно направления магнитного поля (схематически показано на вставке) при температуре $T = 2$ К. Как видно, продольное сопротивление осциллирует с увеличением магнитного поля. При увеличении угла θ экстремумы сдвигаются в сторону больших полей. Более того, что особенно важно, при изменении угла наклона θ от 0 до 45° амплитуда осцилляций ρ_{xx} резко уменьшается и при $\theta > 45°$ в пределах разрешения $\rho_{xx}(H)$ они не наблюдаются. Осцилляции ρ_{xy} в магнитном поле были значительно слабее.

Остановимся на случае перпендикулярного магнитного поля ($\theta = 0°$). Чтобы лучше выявить осцилляции сопротивлений и изучить их особенности, мы вычли из ρ_{xx} и ρ_{xy} их гладкие составляющие. На рис. 3 приведены осцилляции $\Delta\rho_{xx}$ (a) и $\Delta\rho_{xy}$ (b) в перпендикулярном магнитном поле при 2 К. Фурье-анализ осцилляций выявил лишь одну частоту, $H_{\mathrm{F}} = 65$ Тл. Это позволяет интерпретировать наблюдаемые осцилляции как осцилляции ШдГ вследствие образования уровней Ландау в магнитном поле. Оказалось, что величины отношения H_{F}/H_N, где H_N – положение каждого из минимумов ρ_{xx} и ρ_{xy}, очень близки к целым числам, которые мы приписали соответствующему N-му уровню Ландау. Вставки к рис. 3a и b показывают зависимость H_{F}/H_N от N. Видно, что данные хорошо ложатся на прямую линию с наклоном 1. В случае продольного сопротивления $\Delta\rho_{xx}$ (рис. 3a) эта линия пересекает горизонтальную ось N в точке $\beta \approx 0.23$.

В эффекте ШдГ сопротивление осциллирует как $\Delta\rho_{xx} \sim \cos[2\pi(H_{\mathrm{F}}/H + \gamma + \beta)]$, где $\gamma = 1/2$, а $2\pi\beta$ – фаза Берри (см., например, [3]). Волновая функция электрона на циклотронной орбите приобретает фазу Берри, если дисперсия линейна вблизи вырожденной точки Дирака в ТИ. В обычных металлах $\beta = 0$ [4]. Данные вставки к рис. 3a позволяют найти фазу Берри в наших монокристаллах BiCuSe. Она оказалась равной 1.44. Теория предсказывает, что $\gamma = 0$, когда вклад фазы Берри становится существенным.

Путем вращения образца в магнитном поле можно доказать, что наблюдаемые осцилляции возникают из 2D поверхностных состояний в 3D неметаллических монокристаллах. На рис. 4a и 5a показаны продольное ($\Delta\rho_{xx}$) и холловское ($\Delta\rho_{xy}$) сопротивления монокристалла BiCuSe как функции магнитного поля, измеренные при различных углах θ при температуре 2 К (для наглядности кривые смещены вверх

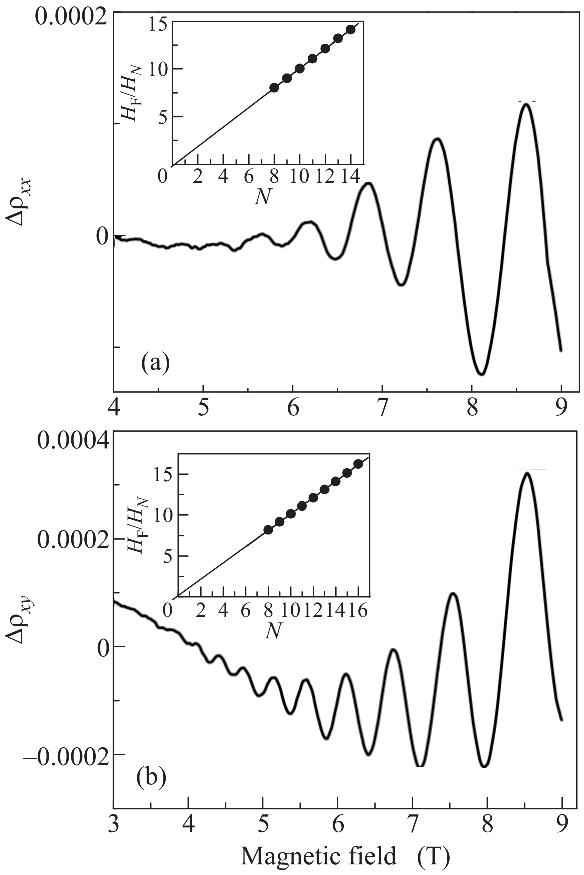

Рис. 3. Осцилляции $\Delta\rho_{xx}$ (a) и $\Delta\rho_{xy}$ (b), полученные вычитанием из ρ_{xx} и ρ_{xy} их гладких составляющих, в магнитном поле, перпендикулярном поверхности образца $Bi_{2-x}Cu_xSe_3$ ($\theta = 0°$), при $T = 2$ К. Вставки показывают зависимость H_{F}/H_N от N, где $H_{\mathrm{F}} = 65$ Тл – результат фурье-анализа осцилляций, H_N – положение каждого минимума ρ_{xx} и ρ_{xy}

относительно кривых для $\theta = 0°$). Как и ожидалось, при лучшем разрешении осцилляций сопротивлений $\Delta\rho$ с увеличением угла наклона θ от 0 до 90° амплитуды осцилляций $\Delta\rho_{xx}$ и $\Delta\rho_{xy}$ резко уменьшаются и при $\theta > 75°$ они не наблюдаются в пределах экспериментального разрешения. Было найдено, что положения H_N каждого максимума (минимума) на кривых $\Delta\rho_{xx}(H)$ и $\Delta\rho_{xy}(H)$ имеют зависимость $1/\cos(\theta)$. В качестве примера на рис. 4b и 5b приведено положение 5-го максимума для $\Delta\rho_{xx}$ и 7-го минимума для $\Delta\rho_{xy}$ на оси H (отмечены стрелками) как функций угла θ. Видно, что данные хорошо ложатся на кривые $H_N(\theta = 0)/\cos\theta$ (сплошные линии). Магнитотранспорт, определяемый уровнями Ландау 2D-поверхности Ферми, зависит только от перпендикулярной компоненты магнитного поля $H_\perp = H\cos\theta$.

Концентрацию носителей n_{2D} в 2D поверхностном слое можно найти из осцилляций ШдГ через со-

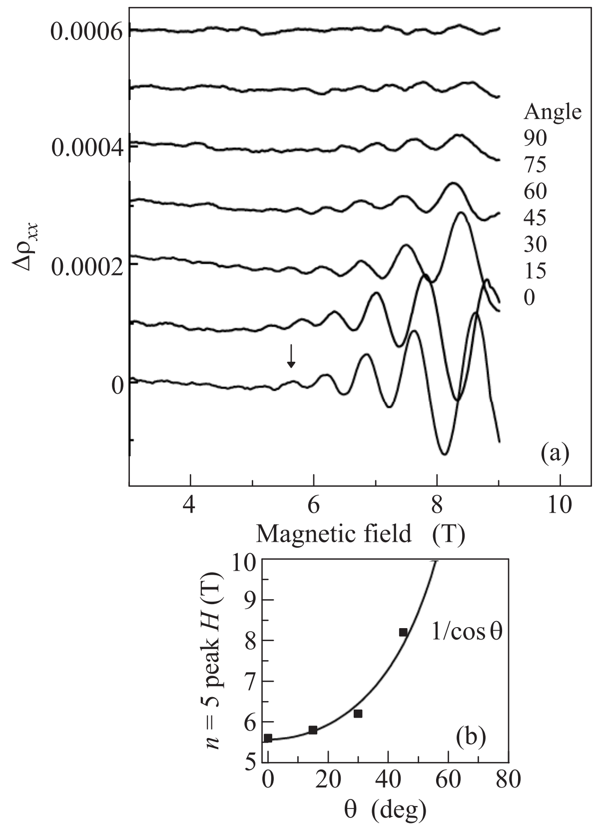

Рис. 4. (a) – Зависимости продольного сопротивления монокристалла $Bi_{2-x}Cu_xSe_3$ от магнитного поля, измеренные при различных углах θ при температуре 2 К (для наглядности кривые смещены вверх относительно кривой для $\theta = 0°$). (b) – Положение максимума $N = 5$ на оси H (отмечено стрелкой на рис. a) как функция θ. Видно, что H_5 изменяется с θ как $1/\cos\theta$ (сплошная линия)

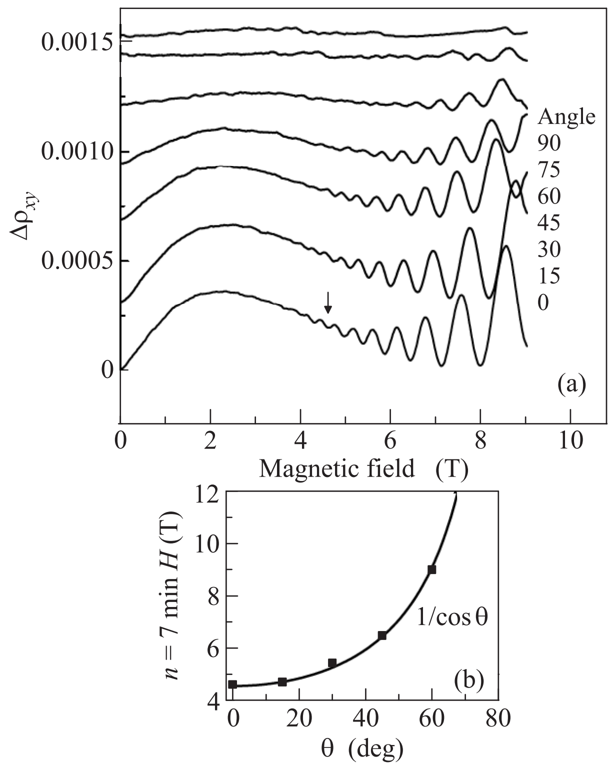

Рис. 5. (a) – Зависимости холловского сопротивления монокристалла $Bi_{2-x}Cu_xSe_3$ от магнитного поля, измеренные при различных углах θ при температуре 2 К (для наглядности кривые смещены вверх относительно кривой для $\theta = 0°$). (b) – Положение 7-го минимума на оси H (отмечено стрелкой на рис. a) как функция θ; H_7 изменяется с θ как $1/\cos\theta$ (сплошная линия)

отношение Лифшица–Онзагера [5], в котором частота $H_{\rm F} = 65$ Тл прямо связана с поперечным сечением поверхности Ферми. Для спин-отфильтрованных поверхностных состояний получаем $n_{\rm 2D} = 2eH_F/h = 3.1 \cdot 10^{12}\,\text{см}^{-2}$, где e – заряд электрона и h – постоянная Планка. Сравнивая эту величину с концентрацией носителей в объеме, $n_{\rm 3D} = 5.2 \cdot 10^{18}\,\text{см}^{-3}$, найденной из холловских измерений (см. выше), можно определить эффективную толщину 2D поверхностного слоя: $d_{\rm 2D} = n_{\rm 2D}/n_{\rm 3D} = 6$ нм. Это составляет 6 "пятикратных слоев" в структуре кристалла, каждый из которых имеет толщину 1 нм [6].

На рис. 6 приведено сопротивление $\Delta\rho_{xx}$ для монокристалла BiCuSe с концентрацией носителей в объеме $n_{\rm 3D} = 3 \cdot 10^{18}\,\text{см}^{-3}$ в магнитном поле, перпендикулярном поверхности образца, при разных температурах. Хорошо видно, что с увеличением температуры от 0 до 20 К амплитуда осцилляций значительно уменьшается. На верхней вставке показан результат фурье-анализа осцилляций с одной частотой, $H_{\rm F} = 54$ Тл. Эта величина дает концентрацию носителей в 2D поверхностном слое $n_{\rm 2D} = 2.6 \cdot 10^{12}\,\text{см}^{-2}$, которая довольно близка к найденной выше. На нижней вставке приведено положение 6-го минимума на оси H как функция θ при $T = 0.5$ К. Видно, что оно изменяется с θ как $1/\cos\theta$ (сплошная линия).

Следуя общепринятой процедуре анализа осцилляций ШдГ, вначале мы подобрали зависимость амплитуды 6-го минимума $\Delta\rho_{xx}$ от температуры из рис. 6, отвечающую формуле Лифшица–Косевича [5]. В качестве подгоночного параметра мы использовали разность энергий ΔE_N между N-м и $N+1$-м уровнями Ландау. Из довольно хорошего совпадения экспериментальных данных с теорией было получено значение $\Delta E_6 = 7.6$ мэВ. Затем мы нашли величины ΔE_N для разных минимумов $\Delta\rho_{xx}$. Они хорошо описываются линейной зависимостью ΔE_N от H. Наклон последней определяет величину эффективной массы носителей $m^\star \simeq 0.13 m_e$, посколь-

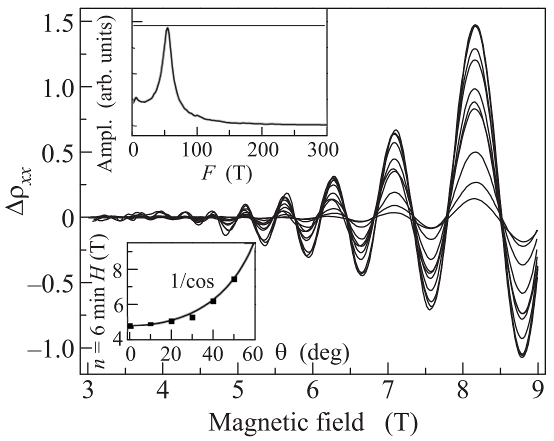

Рис. 6. Сопротивление $\Delta\rho_{xx}$ другого монокристалла $Bi_{2-x}Cu_xSe_3$ в магнитном поле, перпендикулярном поверхности образца, при разных температурах. На верхней вставке показан результат фурье-анализа осцилляций с одной частотой, $H_F = 54$ Тл. На нижней приведено положение 6-го минимума на оси H как функция θ при $T = 0.5$ К. Видно, что оно изменяется с θ как $1/\cos\theta$ (сплошная линия)

ку $\Delta E_N(H) = heH/2\pi m^\star$ [5]. Здесь m_e и e – масса и заряд свободного электрона. Найденная величина $m^\star$ очень близка к полученной ранее для 2D поверхностной проводимости в ТИ Bi_2Te_2Se [7] и Bi_2Se_3 [8].

Стандартный анализ данных $\Delta\rho_{xx}$ позволил определить температуру Дингла: $T_D = h/4\pi^2\tau k_B \simeq \simeq 16$ К. Из нее было найдено время релаксации $\tau \simeq 7.5\cdot10^{-14}$ с (здесь k_B – постоянная Больцмана). Эти величины находятся в хорошем согласии с величинами T_D и τ, полученными ранее [7, 8].

Для сравнения на рис. 7а приведено продольное сопротивление $\Delta\rho_{xx}$ монокристалла BiSnTe p-типа с концентрацией носителей в объеме $n_{3D} = 4\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ в зависимости от магнитного поля, измеренное при различных углах θ при температуре 2 К (для наглядности кривые смещены вверх относительно кривой для $\theta = 0°$). Видно, что наблюдаемые осцилляции зависят от угла наклона магнитного поля. Вместе с тем, в отличие от BiCuSe, амплитуда осцилляций $\Delta\rho_{xx}$ с увеличением угла наклона от 0 до 60° уменьшается очень мало. Положение отмеченного стрелкой минимума на кривых $\Delta\rho_{xx}(H)$ (рис. 7b) сильно отклоняется от ожидаемой для 2D поверхностной проводимости зависимости $1/\cos\theta$ (сплошная линия). Эти данные указывают на то, что наблюдаемые осцилляции ШдГ в данном монокристалле BiSnTe обусловлены объемными (3D) носителями из зоны проводимости.

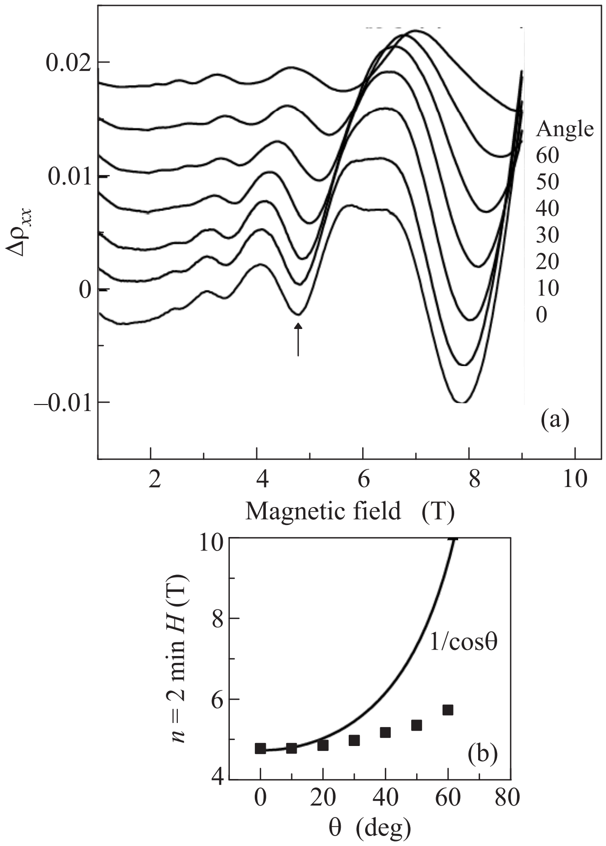

Рис. 7. (a) – Зависимости продольного сопротивления монокристалла $Bi_{2-x}Sn_xTe_3$ от магнитного поля, измеренные при различных углах θ при температуре 2 К (для наглядности кривые смещены вверх относительно кривой для $\theta = 0°$). (b) – Положение 2-го минимума на оси H (отмечено стрелкой на рис. а) как функция θ; H_2 сильно отклоняется от зависимости $1/\cos\theta$ (сплошная линия)

Таким образом, хотя из ARPES-экспериментов [1] следует, что в ТИ 2D поверхностные состояния за транспорт отвечают лишь в образцах с концентрацией носителей $n \lesssim 10^{17}$ см$^{-3}$, наши результаты показали, что и при высокой концентрации, $n \sim (3{-}5)\cdot10^{18}$ см$^{-3}$, в ТИ может наблюдаться объемный транспорт, который обнаруживает 2D-осцилляции Шубникова–де Гааза, связанные с несколькими параллельными 2D проводящими каналами в монокристалле BiCuSe, как это имеет место в нелегированном Bi_2Se_3 [8].

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (ГК # 16.513.11.3149 и, частично, грант # 8375). Измерения были выполнены с использованием оборудования ЦКП ФИАН.

1. D.-X. Qu, Y. S. Hor, J. Xiong et al., Science **329**, 821

(2010); X.-L. Qi and Sh.-Ch. Zhang, Rev. Mod. Phys **83**, 1057 (2011).
2. Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 057001 (2010); M. Kriener, K. Segawa, Z. Ren et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 127004 (2011).
3. Y. Zhang, Y.-W. Tan, L. Stormer et al., Nature (London) **438**, 201 (2005).
4. G. P. Mikitik and Yu. V. Sharlai, Phys. Rev. Lett. **82**, 2147 (1999).
5. D. Shoenberg, *Magnetic Oscillations in Metals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984.
6. S. S. Hong, W. Kundhikanjana, J. J. Cha et al., Nano Lett. **10**, 3118 (2010).
7. Z. Ren, A. A. Taskin, and S. Sasaki, Phys. Rev. B **82**, 241306(R) (2010).
8. H. Cao, J. Tian, I. Miotkowski et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 216803 (2012).