

## Динамика решетки $\text{BiTeI}$ при высоких давлениях

Ю. С. Поносов<sup>1)</sup>, Т. В. Кузнецова, О. Е. Терещенко<sup>a,b,c</sup>, К. А. Кох<sup>b,c,d</sup>, Е. В. Чулков<sup>c,e,f,g</sup>

Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

<sup>a</sup>Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>b</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>c</sup>Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

<sup>d</sup>Институт геологии и минералогии им. Соболева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>e</sup>Donostia International Physics Center, 20018 San Sebastian/Donostia, Basque Country, Spain

<sup>f</sup>Departamento de Fisica de Materiales UPV/EHU, Facultad de Ciencias Quimicas, UPV/EHU, 20080 San Sebastian/Donostia, Basque Country, Spain

<sup>g</sup>Centro de Fisica de Materiales CFM-MPC, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, 20080 San Sebastian/Donostia, Basque Country, Spain

Поступила в редакцию 19 августа 2013

После переработки 7 октября 2013

Представлены результаты рамановских измерений фононного спектра  $\text{BiTeI}$  в области давлений до 20 ГПа. Обнаружено уменьшение ширины линии  $E^2$  колебания почти в два раза при увеличении давления до 3 ГПа. При этом частоты всех четырех раман-активных мод монотонно растут при увеличении давления. Эти линии наблюдаются в спектрах до  $\sim 8$  ГПа. В области давлений 8–9 ГПа происходит резкое изменение спектра, свидетельствующее о переходе в фазу высокого давления, сохраняющуюся до 20 ГПа. Переход является обратимым и практически не имеет гистерезиса. При этом в фазе высокого давления образец остается монокристаллическим.

DOI: 10.7868/S0370274X1321008X

**Введение.** Большой интерес к исследованиям свойств узкозонного полупроводника  $\text{BiTeI}$  связан с обнаружением в нем гигантского спинового расщепления электронных зон в объеме и на поверхности [1–6]. Оно обусловлено отсутствием центра инверсии (пространственная группа 156,  $R3m1$ ). Это обещает дать новые возможности управления спиновым транспортом. В [7] было теоретически показано, что в  $\text{BiTeI}$  увеличение давления вследствие изменения величины спин-орбитального взаимодействия приводит при 1.7–4.1 ГПа к уменьшению зонной щели до нуля, а затем к инверсии зон и переходу в фазу топологического изолятора. В топологических изоляторах халькогенидов висмута и сурьмы  $\text{Bi}_2\text{T}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  [8–11] при рамановских исследованиях фононного спектра под давлением были обнаружены аномалии в поведении частот и затухания различных мод. Эти аномалии предположительно связаны с происходящими под давлением электронными топологическими переходами (ЭТП). Кроме того,

в этих системах увеличение давления приводило к ряду структурных переходов и появлению сверхпроводящих свойств [12].

Целью данной работы было исследование динамики решетки  $\text{BiTeI}$  и ее изменений при высоких давлениях, обусловленных возможной перестройкой как кристаллической, так и электронной структуры.

**Эксперимент.** Рамановские измерения были выполнены на монокристаллах  $\text{BiTeI}$ , выращенных модифицированным методом Бриджмена с использованием вращающегося теплового поля [13]. Кристаллы  $n$ -типа имели концентрацию электронов  $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Тонкие фрагменты базисных плоскостей с размерами  $\sim 100 \times 100 \times 10 \text{ мкм}^3$  помещались в камеру высокого давления с алмазными наковальнями. Было выполнено 4 серии измерений. В трех из них в качестве передающей давление среды использовалась смесь метанола с этанолом 4:1, обеспечивающая гидростатические условия до давлений  $\sim 10$  ГПа. В первой серии максимальное давление составляло 6.5 ГПа, во второй – 12 ГПа, в третьей – 20 ГПа. Еще один эксперимент (до 8 ГПа) был осу-

<sup>1)</sup>e-mail: ponosov@imp.uran.ru

пествлен без использования передающей давление среды. Давление в камере контролировалось по сдвигу линии в спектре люминесценции рубина.

Поляризационные измерения рамановских спектров при высоких давлениях были выполнены при возбуждении 633 нм линией гелий-неонового лазера мощностью до 3 мВт, сфокусированной ( $\times 50$  объектив) в пятно  $\sim 10$  мкм. Рассеянный свет регистрировался в квазиобратной геометрии с помощью микроспектрометра Renishaw RM1000, снабженного охлаждаемым многоканальным детектором на основе ПЗС-матрицы (прибор с зарядовой связью). Для определения естественной ширины фононных мод спектральные линии аппроксимировались контурами Фойгта (свертка функции Лоренца, определяющей фонный контур, и функции Гаусса, описывающей спектральное разрешение прибора,  $\sim 2$   $\text{cm}^{-1}$ ).

**Результаты и обсуждение.** Поляризованные рамановские спектры BiTeI для геометрий  $XX$  и  $YX$  (где  $X$  и  $Y$  – направления поляризации падающего (рассеянного) света в базисной плоскости кристалла) показаны на рис. 1. При атмосферном давлении в

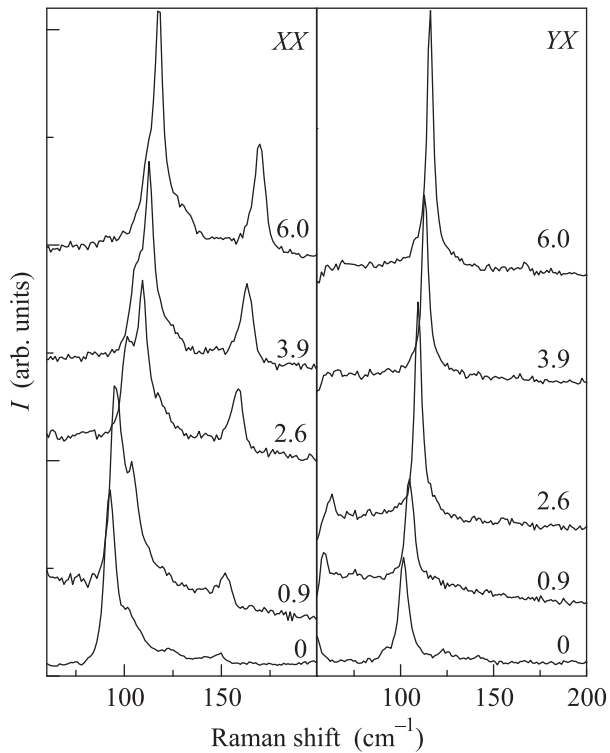


Рис. 1. Рамановские спектры BiTeI, измеренные в различных поляризационных геометриях при нескольких давлениях (цифры около кривых)

спектрах наблюдаются 4 оптические моды,  $2A_1 + 2E$ , разрешенные правилами отбора для данной струк-

туры [14, 15]. С использованным возбуждением на 633 нм моды  $E^1$  ( $56$   $\text{cm}^{-1}$ ) и  $A_1^2$  ( $148$   $\text{cm}^{-1}$ ) имеют слабую интенсивность. При этом первая из них наблюдается не для всех образцов. При увеличении давления интенсивность моды  $A_1^1$  ( $92$   $\text{cm}^{-1}$ ) падает, в то время как интенсивность линии  $A_1^2$  растет. При всех давлениях очевидны поляризационные зависимости спектров. Интенсивность моды  $E^2$  ( $101$   $\text{cm}^{-1}$ ) растет в обоих спектрах, причем более существенно в  $XX$ -спектре.

Как видно из рис. 2, ширина  $E^2$ -линии существенно падает в области низких давлений (до 3–4 ГПа).

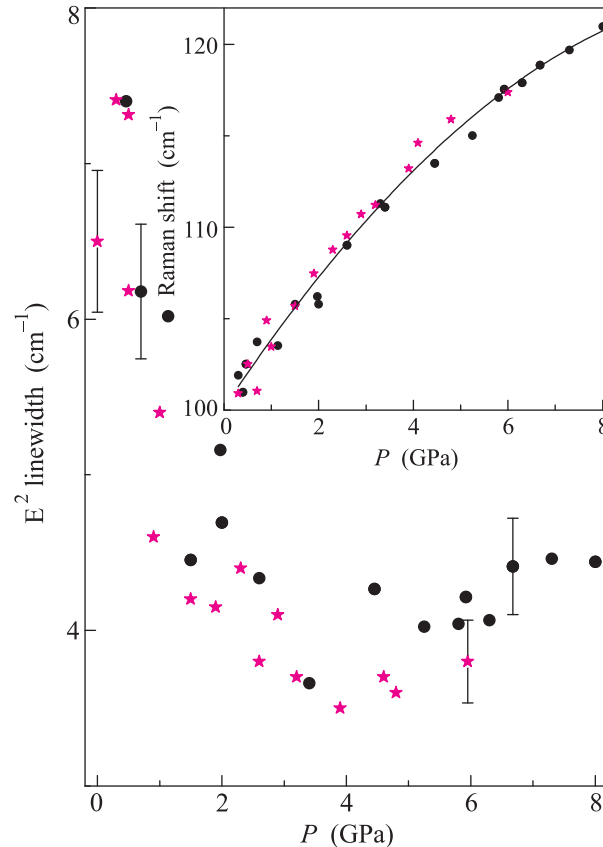


Рис. 2. Зависимости собственной ширины и частоты (вставка)  $E^2$ -моды от давления, полученные из измерений в поляризационной геометрии  $YX$ . Различные маркеры соответствуют двум сериям измерений в гидростатических условиях

Зависимости энергий всех мод от давления аппроксимировались полиномами второй степени. Коэффициент при линейном члене  $(\partial\omega/\partial P)_{P=0}$  для  $E^2$ -линии составил  $3.9(2)$   $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$  (вставка к рис. 2). Ширина линии  $A_1^1$  несколько возрастает при увеличении давления. Ширина  $A_1^2$ -моды от давления практически не зависит. Частоты других линий также монотонно увеличиваются с ростом давления, не проявляя за-

метных аномалий (рис. 3). Коэффициенты для других мод  $R3m1$ -фазы равны: для  $E^1$   $3.5(9) \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ , для  $A_1^1$   $4.6(3) \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ , для  $A_1^2$   $4.1(3) \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ .

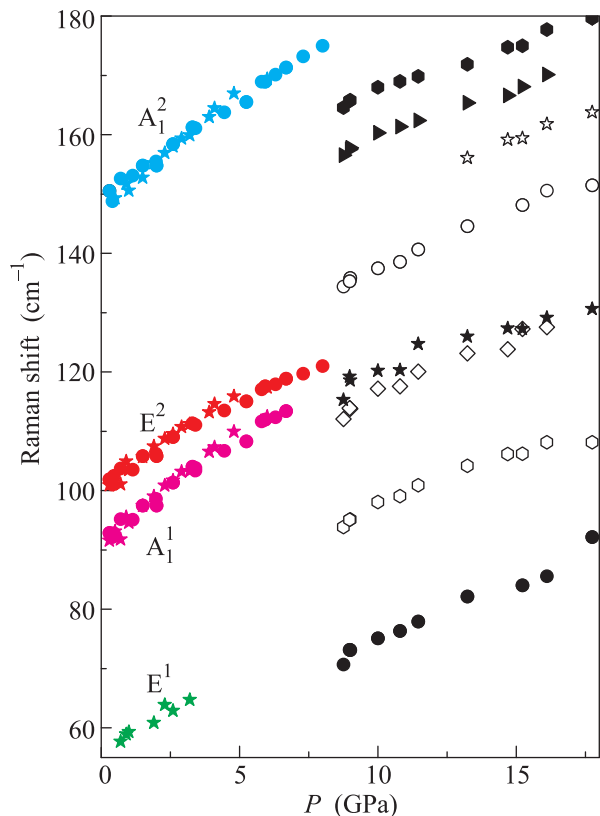


Рис. 3. Зависимости частот обеих фаз  $\text{BiTeI}$  от давления. Для фазы атмосферного давления представлены данные двух серий измерений в гидростатических условиях

Возможная причина аномального поведения ширины линии – уменьшение под давлением плотности состояний акустических фононов (например, аномальные сдвиги их частот при ЭТП), на которые распадаются оптические фононы в случае ангармонического механизма. Связь наблюдаемого уменьшения ширины  $E^2$ -моды с электронным топологическим переходом, т.е. с изменением формы поверхности Ферми, предполагает, что распад фонона на электронно-дырочные пары в окрестности точки  $A$  зоны Бриллюэна дает значительный вклад в затухание фонона, который модифицируется приложением давления вследствие уменьшения плотности электронных состояний. Такие вклады наблюдаются в металлах, в основном при низких температурах, и значительно уменьшаются с ростом температуры из-за сильного рассеяния электронов [16, 17]. Температурные зависимости электросопротивления в  $\text{BiTeI}$  [18] пред-

полагают, что это рассеяние слабо зависит от температуры, что не исключает наблюдения указанных вкладов даже при комнатной температуре. Для прояснения причины наблюдаемого поведения ширины  $E^2$ -моды оказываются полезными низкотемпературные измерения под давлением [19].

Ранее уменьшение ширины фоновых линий под давлением наблюдалось в халькогенидах висмута и сурьмы [8–11]. Вместе с особенностями в зависимостях частот, наблюдаемыми в области давлений обнаруженных ЭТП, подобное поведение ширины линий трактовалось как свидетельство проявления таких переходов в рамановских спектрах.

Увеличение давления выше 8 ГПа приводит к существенному изменению спектра (рис. 4). В нем по-

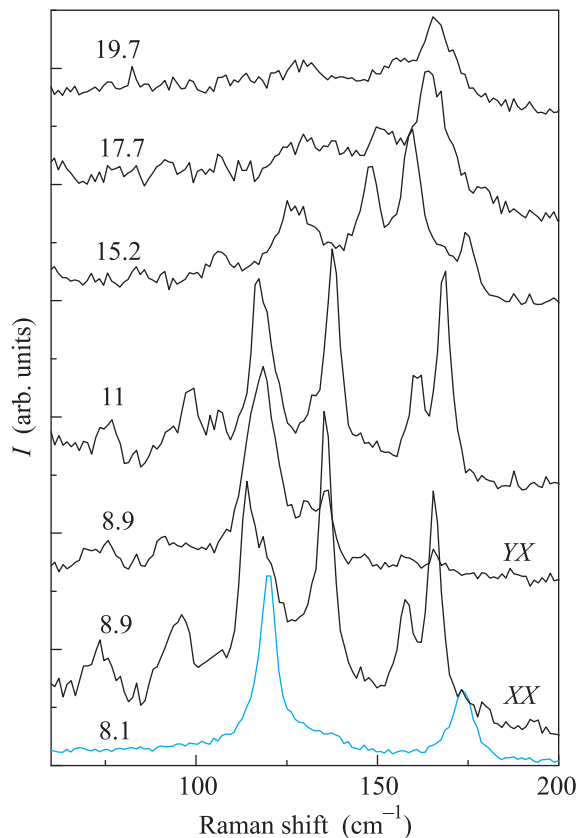


Рис. 4. Спектры двух фаз  $\text{BiTeI}$ , измеренные при увеличении давления в поляризационных геометриях  $XX$  и  $XY$  (для одного давления в новой фазе). Интенсивность спектра исходной фазы уменьшена в три раза

является по меньшей мере 7 новых линий. Это свидетельствует о структурном переходе, который происходит между 8 и 9 ГПа. Во второй серии измерений давление уменьшалось от максимального значения  $\sim 12$  ГПа. Обратный переход был зафиксирован при давлениях всего на 0.5 ГПа меньших, чем прямой

переход. Таким образом, структура  $R\bar{3}m1$  восстанавливалась при  $P = 7.5$  ГПа (рис. 5а). Спектры исход-

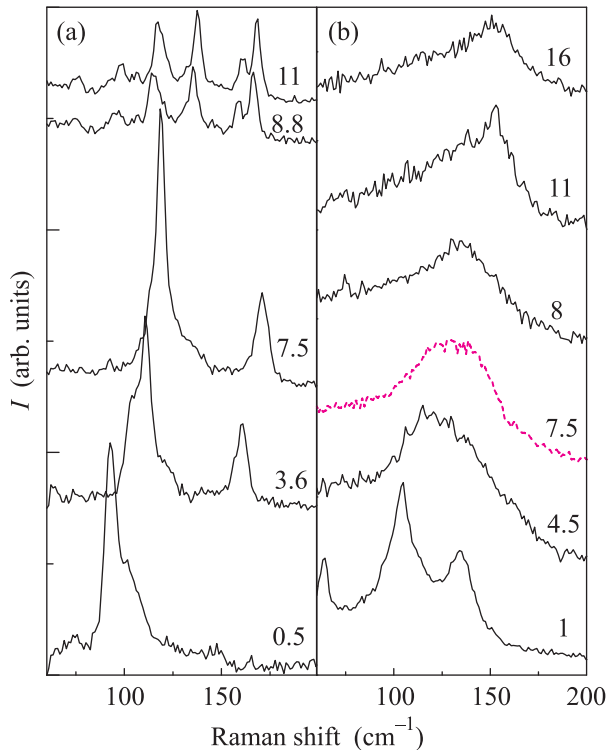


Рис. 5. (а) – Рамановские спектры  $\text{BiTeI}$  в поляризационной геометрии  $XX$  при уменьшении давления в гидростатической области. (б) – Рамановские спектры  $\text{BiTeI}$  в поляризационной геометрии  $XX$  при уменьшении давления от 20 ГПа. Спектр, показанный штриховой линией, измерен в серии без использования передающей давление среды

ной фазы показали хорошую воспроизводимость после разгрузки образца для обеих исследованных поляризаций. Следует отметить, что и в фазе высокого давления спектры обладают значительной зависимостью от поляризации (на рис. 4 для  $P = 8.9$  ГПа спектры для  $XX$  и  $YX$  различны). Это указывает на монокристалличность данной фазы. Структура новой фазы на сегодняшний день неизвестна. Полученные нами поляризационные данные могут быть использованы для ее идентификации.

В третьей серии измерений максимальные давления составили 20 ГПа. При давлениях выше 13 ГПа в спектре появляется линия на  $154 \text{ cm}^{-1}$ , которая увеличивается по интенсивности и становится доминирующей (рис. 4). При самых высоких давлениях имеют место значительное падение интенсивности, уширение линий и исчезновение зависимости от поляризации. Попытка разгрузить образец от 20 ГПа приводит к появлению широкого бесструктурного спектра,

форма которого с понижением его частоты сохраняется до давлений  $\sim 3$  ГПа (рис. 5б). При более низких давлениях в спектре появляются узкие линии, характерные для фазы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [9, 20] (нижний спектр на рис. 5б). Аналогичную картину мы наблюдали в серии измерений без использования передающей давление среды. Здесь широкий пик становился доминирующим в спектре уже при 7 ГПа (на рис. 5б этот спектр показан штриховой линией). При уменьшении давления до нуля наблюдался спектр  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Можно предположить, что в обоих случаях негидростатическое сжатие образца приводит к существенному беспорядку в подрешетке йода. Нарушение правил отбора по волновому вектору вызывает активность колебаний всей зоны Бриллюэна. В результате индуцируя широкий бесструктурный спектр, вероятно отражающий плотность высокоэнергетических колебаний атомов  $\text{Bi}$  и  $\text{Te}$  [14]. При этом йод уходит из решетки. При снятии давления происходит упорядочение (со значительным гистерезисом) в структуре  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

**Закключение.** Итак, барические зависимости колебательных возбуждений  $\text{BiTeI}$  были исследованы нами в области давлений до 20 ГПа методом рамановской спектроскопии. В области давлений 3–4 ГПа обнаружено существенное уменьшение затухания  $E^2$ -моды. Предположительно оно может быть обусловлено электронным топологическим переходом в этой области давлений. При давлениях 8–9 ГПа происходит резкий обратимый структурный переход в фазу высокого давления с сохранением монокристаллической структуры.

Во время написания данной статьи нам стало известно об оптических исследованиях  $\text{BiTeI}$  под давлением [21, 22], в которых также были обнаружены свидетельства структурного и электронного переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Свердловской области и РФФИ (гранты # 11-02-00306, 13-02-96046-Урал-а).

1. K. Ishizaka, M. S. Bahramy, H. Murakawa et al., *Nature Mater.* **10**, 521 (2011).
2. S. V. Ereemeev, I. A. Nechaev, Yu. M. Koroteev et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 246802 (2012).
3. G. Landolt, S. V. Ereemeev, Yu. M. Koroteev et al., *Phys. Rev. Lett.* **109**, 116403 (2012).
4. S. V. Ereemeev, I. A. Nechaev, and E. V. Chulkov, *JETP Lett.* **96**, 437 (2012).
5. A. Crepaldi, L. Moreschini, G. Autres et al., *Phys. Rev. Lett.* **109**, 096803 (2012).

6. M. Sakano, M. S. Bahramy, A. Katayama et al., *Phys. Rev. Lett.* **110**, 107204 (2013).
7. M. S. Bahramy, B.-J. Yang, R. Arita, and N. Nagaosa, *Nature Communications* **3**, 679 (2012).
8. O. Gomis, R. Vilaplana, F. J. Manjon and, *Phys. Rev. B* **84**, 174305 (2011).
9. R. Vilaplana, O. Gomis, F. J. Manjon et al., *Phys. Rev. B* **84**, 104112 (2011).
10. R. Vilaplana, D. Santamaria-Perez, O. Gomis et al., *Phys. Rev. B* **84**, 184110 (2011).
11. A. Bera, K. Pal, D. V. S. Muthu et al., *Phys. Rev. Lett.* **110**, 107401 (2013).
12. K. Kirshenbaum, P. S. Syers, A. P. Hope et al., arXiv:1302.6488v1.
13. K. A. Kokh, B. G. Nenashev, A. E. Kokh, and G. Yu. Shvedenkov, *J. Cryst. Growth* **275**, E2129 (2005).
14. I. Yu. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen et al., *Phys. Rev. B* **86**, 094302 (2012).
15. V. Gnezdilov, D. Wulferding, P. Lemmens et al., arXiv:1303.4333.
16. Ю. С. Поносов, Г. А. Болотин, Г. П. Ковтун, В. А. Еленский, *ФТТ* **26**, 815 (1984); Ю. С. Поносов, Г. А. Болотин, *ФТТ* **27**, 2636 (1985).
17. Yu. S. Ponosov, G. A. Bolotin, C. Thomsen, and M. Cardona, *Phys. stat. sol. (b)* **208**, 257 (1998).
18. В. А. Кульбачинский, В. Г. Кыгин, З. В. Лаврухина и др., *Физика и техника полупроводников* **44**, 1596 (2010).
19. Yu. S. Ponosov, I. Loa, V. E. Mogilenskikh, and K. Syassen, *Phys. Rev. B* **71**, 220301A(R) (2005); Yu. S. Ponosov, S. V. Streltsov, and K. Syassen, *High Pressure Research* **32**, 138 (2012).
20. V. Chis, I. Yu. Sklyadneva, K. A. Kokh et al., *Phys. Rev. B* **86**, 174304 (2012).
21. X. Xi, Ch. Ma, Zh. Liu et al., arXiv:1305.0959v1
22. M. K. Tran, J. Levallois, P. Lerch et al., arXiv:1305.5485v2