

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П. Н. ЛЕБЕДЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи
УДК 538.9

Романова Таисия Андреевна

ТРАНСПОРТНЫЕ, МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ И
СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНЫХ
ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА

Специальность 01.04.07 — физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2016

Работа выполнена в Отделении физики твердого тела
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Веденеев Сергей Иванович
(Физический институт им. П.Н. Лебедева
Российской академии наук)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, доцент
Глушков Владимир Витальевич
(Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук)

доктор физико-математических наук,
Бурмистров Игорь Сергеевич
(Институт теоретического физики
им. Л.Д. Ландау
Российской академии наук)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова»

Защита диссертации состоится 20 марта 2017 г. в 12 ч. 00 мин. на
заседании диссертационного совета Д 002.023.03 Физического института
им. П.Н. Лебедева Российской академии наук по адресу: 119991 Москва,
Ленинский проспект д. 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического института
им. П.Н. Лебедева Российской академии наук и на сайте www.lebedev.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2017 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.023.03,
доктор физико-математических наук

А.С. Золотько

Общая характеристика работы

Актуальность. В последние несколько лет в физике конденсированного состояния появился новый класс квантовых материалов — трехмерных (3D) топологических изоляторов (ТИ) и топологических сверхпроводников (ТС) [1, 2, 3]. На поверхностях этих материалов формируется уникальный двумерный (2D) металл, устойчивый к рассеянию на немагнитных примесях и дефектах. К этому приводит сочетание симметрии обращения времени и сильного спин-орбитального взаимодействия (СОВ). Уникальные квазичастицы 2D поверхности (дираковские фермионы) описываются релятивистским уравнением Дирака, характеризуются линейной зависимостью энергии от импульса и ведут себя как безмассовые частицы. В двумерном пространстве эта дисперсионная зависимость изображается в виде конуса Дирака с вершиной в точке Дирака. При обходе электрона вокруг сингулярной точки (точки Дирака), его волновая функция приобретает геометрическую фазу Берри γ , которая в теории, в отличие от классических металлов с параболическим законом дисперсии, имеет значение π . Поверхностные состояния в ТИ аналогичны электронным состояниям 2D графена [4], но в отличие от последних менее чувствительны к дефектам и внешним возмущениям вследствие сильного СОВ.

В настоящий момент наиболее интересным с научной и прикладной точек зрения представляется ряд соединений на основе халькогенидов висмута Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 с ромбоэдрической решеткой (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$). Структуру этих кристаллов можно представить в виде набора сложных слоев — квинтетов (квинтслоев), перпендикулярных оси c . Каждый квинтет состоит из пяти слоев, чередующихся в последовательности: $\text{Te}(\text{Se})^{\{1\}} - \text{Bi} - \text{Te}(\text{Se})^{\{2\}} - \text{Bi} - \text{Te}(\text{Se})^{\{1\}}$ ¹. Элементарная ячейка кристалла состоит из 3 квинтетов, слои в которой формируют плотную гексагональную упаковку. Эти материалы имеют относительно большую полупроводниковую энергетическую щель в объеме (~ 300 и 150 мэВ) и простой спектр поверхностных состояний, состоящий из одного дираковского конуса. При легировании халькогениды висмута становятся сверхпроводниками (возможно топологическими) ($\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$, $T_c = 3.8$ К; $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Pd}_x$,

¹Цифрами «1» и «2» отмечены две неэквивалентные позиции атома халькогена

$T_c = 5.5 \text{ K}$ [5, 6, 7]). Необычная сверхпроводимость в ТС может быть обусловлена наличием бесщелевых поверхностных состояний Майорана, с которыми связаны предсказанные, но пока не открытые экспериментально, майорановские фермионы [8]. В перспективе ТС могут стать основой для формирования кубитов в квантовых компьютерах, которые более устойчивы к внешним воздействиям и шуму. Однако конкретный пример ТС пока неизвестен.

Несмотря на то, что халькогениды висмута широко применяются в термоэлектрических преобразователях и, естественно, тщательно изучались, исследование дираковских и майорановских поверхностных состояний было начато только несколько лет тому назад. Эти новые материалы с необычными свойствами дают возможность изучить не наблюдавшиеся ранее квазичастицы, а также создают предпосылки для появления новых электронных устройств и квантовых компьютеров. Вышесказанное определяет **актуальность** темы данной работы.

Основной экспериментальной проблемой при исследовании нетривиальных поверхностных состояний в 3D ТИ на основе соединений Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 является образование большого числа собственных дефектов при синтезе данных материалов. Поэтому наблюдение изолирующего поведения в объеме 3D кристалла делается невозможным, так как уровень Ферми находится в разрешенных зонах т.н. вырожденного полупроводника. Изменить ситуацию можно при совершенствовании технологии выращивания данных материалов, например, управляя концентрацией носителей заряда при изменении состава исходных компонентов или с помощью легирования примесями. Несмотря на вышеуказанные сложности, данные 3D материалы подробно исследовались в экспериментах по фотоэмиссии с угловым разрешением (ARPES) и сканирующей туннельной микроскопии (STM)(например, [9, 10, 11]). Однако из-за отсутствия доступной информации об их транспортных и магнитотранспортных свойствах, остается много неясного в свойствах и поведении 3D ТИ. В частности, в опубликованных результатах пока нельзя однозначно отделить вклад объемной проводимости от его 2D поверхностной проводимости. Отсутствуют полные данные относительно зависимости положения уровня Ферми и точки Дирака от концентрации носителей в 3D ТИ. До сих пор нет однознач-

ных экспериментальных данных о величине геометрической фазы Берри. Вышесказанное обосновывает необходимость проведения серии транспортных, магнитотранспортных измерений для изучения поведения 3D ТИ в сильных магнитных полях и при низких температурах, что определяет **актуальность исследований**, приведенных в данной работе.

Цель работы заключалась во всестороннем исследовании транспортных, магнитотранспортных и сверхпроводящих характеристик высококачественных монокристаллов халькогенидов висмута, относящихся к классу 3D ТИ, позволяющем предъявить доказательства топологической природы в данных соединениях, выявить особенности электронного транспорта и сверхпроводящего состояния.

В конкретные **задачи** диссертационной работы входило изучение следующих вопросов:

1. Разработка метода выращивания и проведение процессов роста массивных монокристаллов 3D ТИ семейства халькогенидов висмута с различным типом и плотностью носителей заряда. Проведение тщательной характеристики и отбора образцов с последующей подготовкой к исследованиям в сильных магнитных полях и при низких температурах.
2. Исследование магнитотранспортных свойств выращенных монокристаллов 3D ТИ в сильных магнитных полях при низких температурах. Изучение осцилляций Шубникова–де Гааза при различных ориентациях магнитного поля, относительно поверхности исследуемых образцов, для определения формы поверхности Ферми, выявления эффективной размерности системы и проведения расчета основных кинетических параметров исследуемой электронной системы: циклотронная эффективная масса, подвижность носителей заряда и параметры поверхности Ферми.
3. Определение фазы Берри из анализа фазы квантовых осцилляций для доказательства участия дираковских фермионов в электронном транспорте 3D ТИ.
4. Исследование сверхпроводящих характеристик в сильнолегирован-

ных монокристаллах селенида висмута, в частности, изучение угловой зависимости резистивного верхнего критического поля H_{c2} .

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. При исследовании магнитотранспортных свойств высококачественных монокристаллов 3D топологических изоляторов $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3\text{Cu}_x$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ при высоких концентрациях носителей заряда (вплоть до $n_{3D} \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) *впервые*² наблюдались 2D осцилляции Шубникова–де Гааза. 2D эффективная размерность системы объясняется существованием множества параллельных проводящих 2D-каналов в объеме слоистого 3D ТИ.
2. При измерении магнитотранспортных свойств в сильных магнитных полях (до 20 Тл) при температуре 0.3 К *впервые* обнаружено квантование холловского сопротивления R_{xy} в массивном сильно легированном медью монокристалле Bi_2Se_3 , в котором эффективная толщина 2D-канала соизмерима с одним квантослоем кристаллической структуры. Расстояние между плато на полевой зависимости обратного холловского сопротивления $1/R_{xy}$ на один квантослой кратно e^2/h , что свидетельствует об «объемном (мультислоином)» квантовом эффекте Холла.
3. *Впервые* проведен анализ угловых зависимости верхнего критического поля в сверхпроводящем монокристалле $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$. Показано, что сверхпроводимость в легированных медью монокристаллах халькогенида висмута хорошо описывается расширенной моделью Тинкхама для обычного тонкопленочного сверхпроводника.

Практическая и научная значимость работы заключается в разработке методики для выращивания массивных монокристаллов 3D ТИ на основе халькогенидов висмута с различной плотностью носителей заряда на базе модифицированного метода Бриджмана (метод направленной кристаллизации расплава медленным охлаждением в тепловом градиентном

²Ранее в работе [12] наблюдались осцилляции де Гааза–ван Альфена в образцах $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ с концентрацией носителей заряда в объеме $n = 4.5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$

поле), а также проведении серии экспериментов по изучению транспортных, магнитотранспортных и сверхпроводящих свойств топологических поверхностных состояний носителей заряда в синтезированных монокристаллах халькогенидах висмута. Вышесказанное существенно расширяет области практического применения и стимулирует дальнейшее изучение транспортных свойств в классе 3D ТИ.

Основные положения, выносимые на защиту

1. *Впервые* наблюдались 2D осцилляции Шубникова–де Гааза в сильно легированных медью монокристаллах 3D топологических изоляторов на основе Bi_2Se_3 с высокой объемной концентрацией носителей заряда (вплоть до $n_{3D} \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Наличие 2D вклада в электронный транспорт обусловлено существованием множества параллельных проводящих 2D-каналов с эффективной толщиной 1 – 5 нм в объеме слоистого монокристалла.
2. На основе анализа фазы 2D осцилляций Шубникова–де Гааза, измеренных в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ при разных углах наклона образца относительно магнитного поля, определено значение фазы Берри γ , близкое к теоретическому [1, 2] и не зависящее от направления магнитного поля, что свидетельствует о линейном законе дисперсии носителей заряда в проводящих 2D-каналах $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$, характерном для дираковских фермионов.
3. В массивном сильно легированном медью монокристалле $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ с эффективной толщиной 2D-каналов, соизмеримой с одним квантовым слоем кристаллической структуры ($\simeq 1 \text{ нм}$), обнаружен «объемный (мультислойный)» квантовый эффект Холла, наблюдавшийся ранее в нелегированном Bi_2Se_3 [13].
4. Исследована угловая зависимость резистивного верхнего критического магнитного поля H_{c2} в сверхпроводящих монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ ($T_c \simeq 3.4 \text{ К}$). Установлено, что сверхпроводимость в данных соединениях хорошо описывается моделью для обычного слоистого сверхпроводника.

Личный вклад автора. Автором внесен определяющий вклад в проведение и обработку результатов транспортных и магнитотранспортных измерений. Серии экспериментов по измерению магнитотранспортных свойств в сильных магнитных полях проводились лично автором совместно с к.ф.-м.н. Князевым Д.А., к.ф.-м.н. Садаковым А.В., Прудкоглядом В.А. и к.ф.-м.н. Герасименко Я.А. Также необходимо отдельно отметить, что автор (совместно с Каллюжной Г.А., Гориной Ю.И. и Сентюриной Н.Н.) принимала участие в разработке методики роста монокристаллов, а также лично проводила характеризацию и подготовку монокристаллов к магнитотранспортным измерениям. Анализ и интерпретация результатов проводились совместно с научным руководителем. Рентгеноструктурный анализ был проведен к.ф.-м.н. Родиным В.В., элементный анализ Черноок С.Г.

Апробация работы. Результаты работы лично докладывались автором на семинарах ОФТТ ФИАН, на семинаре Международной лаборатории сильных магнитных полей (Польша, Вроцлав) а также на российских и международных конференциях: V Всероссийская молодежная конференция «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики», 10 – 15 ноября 2013 года (ФИАН, Москва), International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (Campus Saint Martin d’Hères Grenoble, France, July 7 – 11 2014), 20th International Conference on Magnetism (5 – 10 July 2015, Barcelona, Spain), V Международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» (ФПС’15) (Малаховка, 5 – 8 октября 2015 года), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016» (Москва 11 – 15 апреля 2016 года)

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 3 работах в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 5 публикациях в трудах конференций и сборниках. Список публикаций автора приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, 6 глав, заключение, списки авторской и цитируемой литературы. Диссертация состоит из 127 страниц, 2 таблиц и 53 рисунков. Библиография включает 97 наименований.

Краткое содержание диссертации

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В **главе 1 «Литературный обзор»** рассмотрены базовые теоретические концепции нового класса топологических материалов, приводятся свойства материалов, в которых предсказано и экспериментально подтверждено наличие топологически нетривиальных состояний и обсуждаются возможности их практического применения.

В **главе 2 «Рост монокристаллов халькогенидов висмута и методика эксперимента»** приведено подробное описание технологии получения монокристаллов Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Sn}_x$, Bi_2Se_3 , $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3\text{Cu}_x$, представлены результаты характеристики полученных образцов, дано описание экспериментальных установок и методик измерений. Также обсуждаются особенности подготовки образцов к магнитотранспортным измерениям при низких температурах.

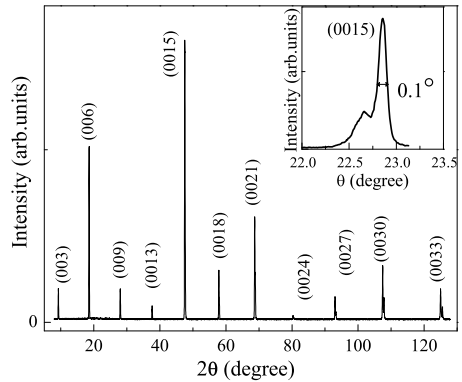
Для выращивания кристаллов Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 использовался модифицированный метод Бриджмана — метод направленной кристаллизации расплава медленным охлаждением в тепловом градиентном поле.

Монокристаллические образцы с зеркально-гладкими поверхностями были получены из выращенных слитков путем скалывания вдоль базисной плоскости (001). Однофазность и высокое структурное совершенство кристаллов было подтверждено рентгеноструктурным и элементным анализом:

- на дифрактограммах полученных образцов имеются только серии рефлексов 00L;
- значение полуширины кривых качания составляет 0.1° (предел разрешения установки);
- элементный состав, определенный с помощью растрового электронного микроскопа кристаллов Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 соответствовал стехиометрическому в пределах погрешности метода (± 1 ат.%).



(a)



(б)

Рис. 1: (а) — Внешний вид кристаллов, выколотых из монокристаллических слитков халькогенидов висмута; (б) — Дифрактограмма монокристалла и $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3\text{Cu}_x$. На вставке показана кривая качания рефлекса (00 15)

Для дальнейших исследований проводился тщательный отбор образцов, были изучены температурной зависимости сопротивления и эффекта Холла на нескольких кристаллах для каждого процесса роста. Первичная характеристика показала, что полученные монокристаллы имеют различный тип и плотность заряда ($\sim 10^{17} \div 10^{20} \text{см}^{-3}$). Исследование температурной зависимости сопротивления и эффекта Холла показало, что легирование Cu в случае Bi_2Se_3 и Sn в случае Bi_2Te_3 привело к снижению концентрации объёмных носителей заряда и неметаллическому поведению сопротивления в этих монокристаллах, т.е. позволило приблизиться к трёхмерному диэлектрику. Также были получены монокристаллы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$, интеркалированные медью, с относительно высокой концентрацией электронов ($\sim 10^{20} \text{см}^{-3}$), необходимые для исследования сверхпроводящих свойств 3D ТИ на основе халькогенидов висмута.

В заключительной части главы представлены экспериментальные методики магнитотранспортных измерений, а также обсуждаются особенности работы с образцами халькогенидов висмута, рассмотрены различные способы изготовления электрических контактов к образцам, в том числе стабильные прижимные индиевые контакты с сопротивлением $\sim 1 \text{ Ом}$.

В главе 3 «Квантовые осцилляции сопротивления в монокристаллах халькогенидов висмута» приведены результаты исследования транспортных и магнитотранспортных свойств монокристаллов халькогенидов висмута в магнитных полях до 9 Тл.

Известно, что в металлах и полупроводниках вследствие квантования Ландау в присутствии сильных магнитных полей плотность состояний является периодической функцией магнитного поля. Это приводит к осцилляциям ШдГ и холловского сопротивления, которые периодичны по обратного магнитному полю. Благодаря соотношению Лифшица–Онзагера [14], связывающему частоту осцилляций с экстремальным сечением поверхности Ферми, возможно воссоздать форму поверхности Ферми и тем самым отделить поверхностный 2D-вклад в проводимость от объемного.

При исследовании магнетосопротивления в полях до 9Тл в монокристалле $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3\text{Cu}_x$ с объемной концентрацией носителей $n = 5.2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (образец № 1а) были наблюдаемы осцилляции ШдГ (Рис. 2а). Для доказательства, что наблюдаемые осцилляции возникают из 2D поверхностных состояний в 3D монокристаллах, полевые зависимости продольного сопротивления $\rho_{xx}(H)$ снимались при различной ориентации магнитного поля относительно плоскости ab образца (схема эксперимента показана на вставке Рис. 2а). Для лучшего разрешения осцилляций в дальнейшем использовались зависимости $\Delta\rho_{xx}(H)$, полученные вычитанием из первичных данных $\rho_{xx}(H)$ их гладких составляющих.

На Рис. 2б показаны полевые зависимости продольного сопротивления $\Delta\rho_{xx}$, измеренные при различных углах θ ($T = 2 \text{ К}$) (для наглядности кривые смещены вверх относительно кривых, измеренных при $\theta = 0^\circ$). Видно, что с увеличением угла θ от 0° до 90° амплитуды осцилляций $\Delta\rho_{xx}$ резко уменьшаются и при $\theta > 75^\circ$ они не наблюдаются в пределах экспериментального разрешения. Было найдено, что положения H_N каждого максимума на $\Delta\rho_{xx}(H)$ имеют зависимость $1/\cos\theta$. Отсюда следует, что магнитотранспорт, определяемый уровнями Ландау 2D-поверхности Ферми, зависит только от перпендикулярной компоненты магнитного поля $H_\perp = H \cos\theta$.

Определив из эксперимента частоту осцилляций $H_F = 65 \text{ Тл}$, концентрацию носителей заряда в n_{2D} в поверхностном 2D-слое можно найти с

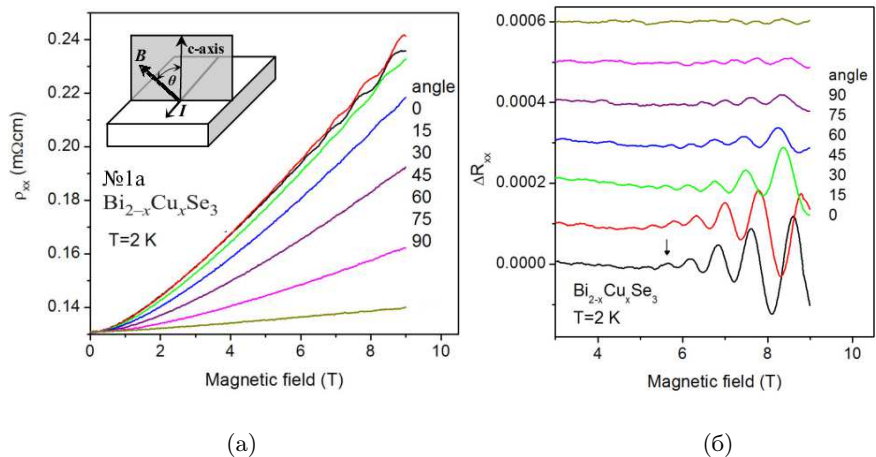


Рис. 2: (а) — Полевые зависимости продольного сопротивления $\rho_{xx}(H)$ (а) монокристалла $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3\text{Cu}_x$ (образец № 1а), измеренные при различных углах наклона θ при температуре $T = 2\text{ K}$. На вставке панели (а) изображена схема эксперимента. (б) — Полевые зависимости $\Delta\rho_{xx}(H)$ того, же монокристалла

помощью соотношения Лифшица-Онзагера[14] для спин-отфильтрованных поверхностей: $n_{2D} = 2eH_F/h = 3.1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, где e — элементарный заряд электрона; h — постоянная Планка. Сравнивая данную величину с концентрацией носителей в объеме n_{3D} , найденной из холловских измерений, можно оценить эффективную величину 2D-слоя: $d_{2D} = n_{2D}/n_{3D} = 6 \text{ нм}$. Это составляет 6 «пятикратных слоев» (квинтетов), каждый из которых имеет толщину $\simeq 1 \text{ нм}$. Таким образом, вращением образцов в магнитном поле было доказано, что наблюдаемые осцилляции обусловлены 2D состояниями. Однако при исследовании фазы осцилляций ШдГ было получено ненулевое экспериментальное значение фазы Берри равное 1.44, что почти в два раза отличается от теоретического значения π для дираковских фермионов. Это определило направление дальнейшего исследования монокристаллов селенида висмута в сильных магнитных полях.

В главе 4 «Квантовые осцилляции сопротивления в сильных магнитных полях в квазидвумерных слоях массивных монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ » представлены результаты экспериментов, которые

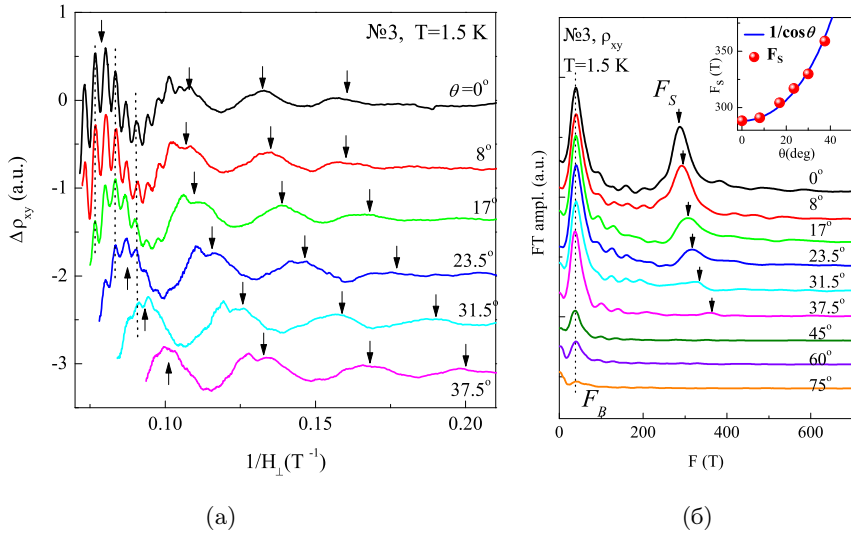


Рис. 3: (а) — Осцилляции $\Delta\rho_{xy}$ как функции обратной величины перпендикулярной составляющей магнитного поля $1/H_{\perp}$, измеренные на образце №3 при различных углах наклона. (б) — Результаты Фурье-анализа осцилляций $\Delta\rho_{xy}$ образца №3, которые отражают угловую зависимость частот осцилляций (вставка)

являются продолжением исследования магнитотранспортных свойств 3D ТИ, но уже в сильных магнитных полях до 20 Тл при температурах до 0.3 К. Следует отдельно сказать, что в данной главе уделяется внимание изучению магнитотранспортных свойств в *сильно* легированных медью (более близких к металлам) монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ с концентрациями $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$, в которых возможно сосуществование поверхностных топологически нетривиальных состояний и сверхпроводимости.

На Рис. 3а приведены осцилляции $\Delta\rho_{xy}$ как функции обратной величины перпендикулярной составляющей магнитного поля $1/H_{\perp} = 1/H \cos \theta$, измеренные на образце №3 при различных углах наклона θ в полях до 14 Тл. На кривых хорошо видны осцилляции с большим периодом, на которые налагаются осцилляции с малым периодом, наблюдаемые при высоких полях. Следует отметить, что амплитуда осцилляций с большим периодом практически не уменьшается с изменением угла наклона, но их период и

положение максимумов (отмечено стрелками) уже зависят от угла магнитного поля. Это позволяет предположить, что осцилляции с большим периодом обусловлены квантованием Ландау 3D-поверхности Ферми. В то же время, с увеличением угла θ , амплитуда осцилляций с малым периодом значительно уменьшается, а при $\theta > 31.5^\circ$ они исчезают. 2D-характер этих осцилляций очевиден, т.к. положение максимумов на кривых зависит только от перпендикулярной компоненты магнитного поля H_\perp и оно не меняется с изменением угла θ . Из Фурье-спектра ШдГ и холловских осцилляций в перпендикулярном поле ($\theta = 0^\circ$) были определены две частоты : $F_S = 287$ Тл и $F_B = 39$ Тл, соответствующие 2D и 3D вкладам в проводимость (Рис. 3б). Тем самым проведенный анализ квантовых осцилляций доказывает, что в сильно легированном медью селениде висмута с концентрацией в объеме $n_{3D} \sim 10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ имеются 2D осцилляции ШдГ, которые обусловлены транспортом в 2D проводящих каналах с концентрацией $n_{2D} \sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Причем эффективная толщина этих квазидвумерных каналов $\simeq 1 - 5$ нм, что коррелируется с толщиной квинтслоя в кристаллической структуре селенида висмута.

В монокристалле $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ с эффективной толщиной 2D-канала около 1 нм, что соответствует одному квинтслою кристаллической структуры данного соединения, в сильных магнитных полях (до 20 Тл) и низких температурах (0.3 К) наблюдалось квантованное холловское сопротивление R_{xy} . Расстояние $\Delta(1/R_{xy})$ между ступенями на полевой зависимости величины $1/R_{xy}$ оказалось постоянным для различных уровней Ландау и равным $\simeq e^2/h$ на каждый квазидвумерный канал (см. Рис. 4а). Как и в случае нелегированного Bi_2Se_3 [13] в монокристалле $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ впервые обнаружен «объемный(мультислоеный)» квантовый эффект Холла, обусловленный транспортом через множество параллельных проводящих 2D-каналов в 3D монокристалле .

В заключительной части главы приведен анализ температурных зависимостей осцилляций ШдГ в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ (см. Рис. 4б). Пользуясь соотношением Лифшица-Косевича [14], были определены кинетические параметры 2D системы. Полученные значения эффективная масса m_{eff} , температуры Дингла T_D и времени рассеяния τ_D для различных образцов соответствуют параметрам, полученным в других рабо-

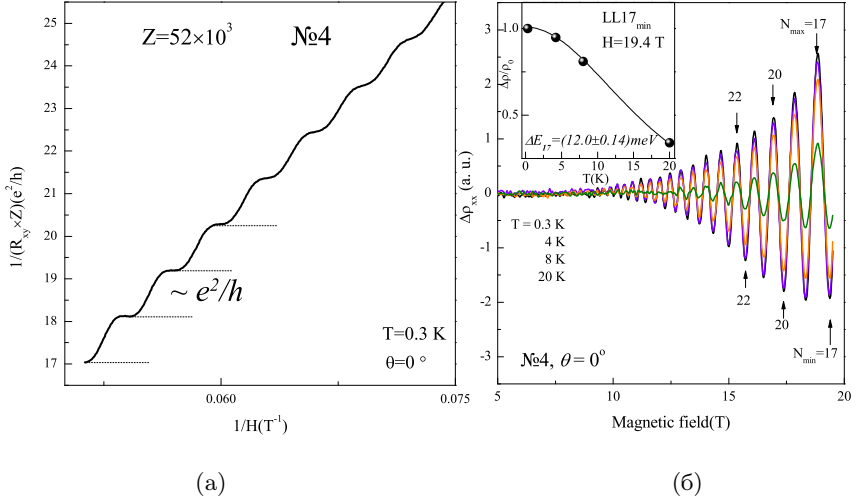


Рис. 4: (а) — Обратное холловское сопротивление $1/R_{xy}$ в области полей 15 – 19.5 Тл в перпендикулярном магнитном поле и при температуре $T = 0.3$ К, как функция от обратного магнитного поля $1/H$. Число $Z = 52 \times 10^3$ равно количеству квинтслоев толщиной 1 нм в образце № 4 толщиной $d_{3D} = 52$ мкм; (б) — Сопротивление $\Delta\rho_{xx}$ для образца № 4 в магнитном поле, перпендикулярном поверхности образца, при разных температурах. На вставке панели (б) относительные амплитуды $\Delta\rho_{xx}$ 17-го минимума (отмечено на панели (б) стрелкой) в зависимости от температуры (сплошная линия отвечает формуле Лифшица-Косевича [14] при значении энергетического зазора между 17 и 18-м уровнем Ландау $\Delta E_{17} = 12$ мэВ)

тах (например, [13, 15]). Отмечено, что при увеличении на порядок 3D-концентрации носителей в образцах вследствие легирования медью, значения скорости на поверхности Ферми v_F , времени рассеяния τ_D и длины свободного пробега ℓ_F остаются практически неизменными. И хотя данный факт может косвенно указывать на возможность того, что 2D осцилляции связаны с дираковскими фермионами, однозначным доказательством присутствия безмассовых частиц является определение фазы Берри (для дираковских фермионов она равна π). Данный вопрос рассмотрен в следующей главе диссертации.

В главе 5 «Фаза Берри в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ » основное внимание сосредоточено на экспериментальной оценке фазы Берри, одной из ключевых характеристик, подтверждающих наличие дираковских квазичастиц в 3D ТИ.

Из теории известно, что в ТИ, в которых реализуется линейный закон дисперсии, при обходе вокруг точки Дирака в импульсном пространстве, волновая функция электрона приобретает геометрическую фазу Берри, равную π [16]. Для тривиальных материалов со спин-орбитальным взаимодействием, в которых закон дисперсии имеет параболический характер, фаза Берри должна быть равна нулю.

Следует отметить, что в последние годы 3D ТИ селенид висмута исследовался главным образом методом ARPES, который в свою очередь позволяет измерить распределение спиновой ориентации на поверхности Ферми и экспериментально оценить фазу Берри [1, 2]. Также возможно определение фазы Берри из анализа фазы осцилляций ШдГ. При исследовании осцилляций ШдГ продольная проводимость является периодической функцией обратного магнитного поля:

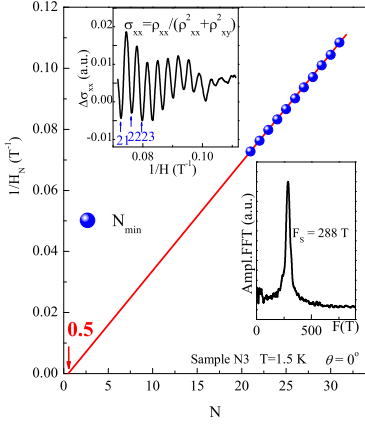
$$\Delta\sigma_{xx} \propto \cos\left(2\pi\left[\frac{F}{H_N} + \frac{1}{2} - \beta\right]\right), \quad (1)$$

где β — фазовый сдвиг (Фаза Берри $\gamma = 2\pi\beta$), F — частота осцилляций ШдГ, H_N — поле при котором заполнено N уровней Ландау.

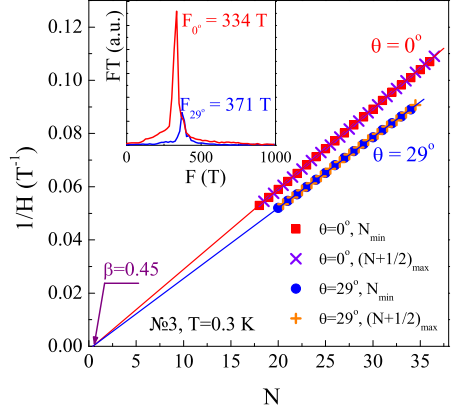
Для определения фазы Берри строят так называемую веерную диаграмму, которая представляет собой зависимость обратного магнитного поля H_N от индекса уровней Ландау N . Придерживаясь подходов, развитых в работах [17, 18], для построения веерных диаграмм было использовано значение магнитного поля в *минимуме продольной проводимости* $H_{min}(\sigma_{xx})$. Это потребовало провести расчет полевых зависимостей $\sigma_{xx}(H)$ и $\sigma_{xy}(H)$, используя следующие соотношения, связывающие удельную проводимость σ и сопротивление ρ , которое измерялось непосредственно в ходе эксперимента:

$$\sigma_{xx} = \frac{\rho_{xx}}{(\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2)}, \quad (2)$$

$$\sigma_{xy} = -\frac{\rho_{xy}}{(\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2)}. \quad (3)$$



(a)



(б)

Рис. 5: (а) — Верная диаграмма уровней Ландау для образца № 3. Символами показаны положения минимумом σ_{xx} в обратном магнитном поле $1/H$ от N при угле $\theta = 0^\circ$ и температуре $T = 1.5$ К. (б) — Верная диаграмма уровней Ландау для двух значений угла θ между направлением магнитного поля и нормалью к поверхности образца № 4

Анализ фазового параметра 2D осцилляций ШдГ позволил экспериментально определить фазу Берри для трех монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ для различных углов наклона нормали к плоскости ab образцов относительно направления магнитного поля. Для примера на Рис. 5 представлены диаграммы уровней Ландау для образцов № 3 и № 4. Полевая зависимость $\Delta\sigma_{xx}(H)$ для образца № 4 была получена из измеренных значений ρ_{xx} и ρ_{xy} при углах наклона $\theta = 0^\circ$ и 29° , используя формулу (2). Чтобы убедиться в справедливости выбора H_N , согласно работам [17, 18] на Рис. 5б приведены также данные, соответствующие максимумам $N + 1/2$ проводимости σ_{xx} . Из Рис. 5 видно, что данные хорошо ложатся на прямые с фиксированным наклоном, а их экстраполяция $H_N \rightarrow 0$, например, для образца № 4, дает значение фазового параметра осцилляций $\beta = 0.45 \pm 0.06$, которое соответствует фазе Берри равной π .

Таким образом, для трех образцов фаза Берри, полученная из анализа фазового сдвига осцилляций продольной и холловской проводимости

близка к π ($\beta = 0.5, 0.45, 0.6$) и не зависит от направления магнитного поля. Данный факт доказывает, что в исследуемых образцах $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ наблюдаемые 2D-осцилляции ШДГ связаны с дираковскими фермионами в параллельных проводящих 2D-каналах в объеме монокристалла.

В главе 6 «Сверхпроводящие свойства селенида висмута, легированного Си» представлены результаты исследования сверхпроводимости в сильнолегированных медью монокристаллах селенида висмута.

После открытия ТИ появились теоретические предпосылки к существованию топологических сверхпроводников (ТС). Среди известных кандидатов в ТС на данный момент наиболее перспективным является Bi_2Se_3 , легированный медью [5]. Теоретическое исследование $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ показало, что он может быть топологическим сверхпроводником [19, 20]. Для проверки возможного существования топологической сверхпроводимости в данном 3D ТИ исследования были сфокусированы на изучении одной из основных характеристик сверхпроводника, второго критического поля H_{c2} и его анизотропии.

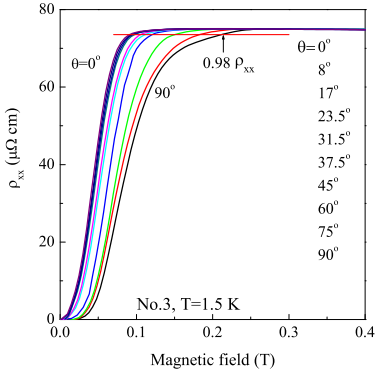
Кривые резистивного сверхпроводящего перехода, измеренные для монокристалла $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ (образец № 3) при разных углах наклона магнитного поля по отношению к поверхности образца, представлены на Рис. 6а.

Исходя из того, что транспорт в магнитном поле в изученных образцах определялся проводящими 2D-слоями, было предложено обработать данные с помощью модели, которая была успешно использована для описания угловой зависимости H_{c2} в слоистых высокотемпературных сверхпроводящих купратах на основе Bi [21]. Согласно модели тонкого сверхпроводящего слоя, рассмотренной в основополагающей работе Тинкхама [22] соотношение между угловой зависимостью критического поля $H(\theta)$ и верхним критическим полем $H_{c2\perp}$ имеет вид:

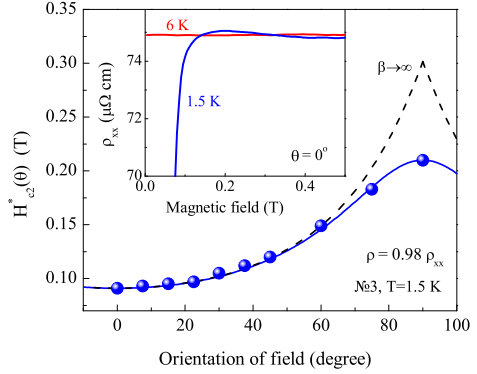
$$H(\theta) \sin \theta + \gamma' H^2(\theta) \cos^2 \theta = H_{c2\perp}, \quad (4)$$

где через $\gamma' = H_{c2\perp}/H_{c2\parallel}^2$ обозначена анизотропия верхнего критического поля.

На Рис. 6б показана угловая зависимость резистивного верхнего критического магнитного поля $H_{c2}(\theta)$ (данные отмечены точками), полученного из Рис. 6а для значения $\rho = 0.98\rho_{xx}$. Пунктирная линия отвечает выра-



(a)



(б)

Рис. 6: (а) — Кривые сверхпроводящего перехода при различных углах θ между направлением магнитного поля и осью c образца (Образец $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ (№3), $T=1.5$ K). Стрелкой отмечен уровень $\rho = 0.98\rho_{xx}$. Исходя из этих значений, в дальнейшем определялось верхнее критическое поле H_{c2} ; (б) — угловая зависимость резистивного верхнего критического магнитного поля $H_{c2}(\theta)$ (данные отмечены точками), полученного из данных на панели (а) для значения $\rho = 0.98\rho_{xx}$. Пунктирная и сплошная линии отвечают модели, рассмотренной в [21] с экспериментальным параметром $\gamma' \approx 2.1 \text{ Тл}^{-1}$

жению (4) с экспериментальный параметром $\gamma' \approx 2.1 \text{ Тл}^{-1}$. Сплошной линией на Рис. 6б показана аппроксимация экспериментальных данных расширенной моделью Тинкхама [21]. Видно, что они хорошо описываются уравнениями для обычного сверхпроводника. Подставив экспериментальное значение параметра анизотропии γ' в соотношение $d \approx \sqrt{6\hbar c\gamma'/e}$ (c — скорость света в вакууме, e — заряд электрона и $\hbar = h/2\pi$, h — постоянная Планка), была оценена эффективная толщина сверхпроводящего слоя в образце, которая составила 50 нм, в то время как толщина 2D-слоя, определенная из транспортных измерений в образце №3 равна 4.9 нм. Таким образом, сверхпроводящий 3D ТИ можно рассматривать, как массивный сверхпроводник, состоящий из сверхпроводящих слоев с эффективной толщиной около 50 нм.

В **заключении** приведены основные результаты диссертации.

Основные результаты и выводы:

- Методом направленной кристаллизации расплава медленным охлаждением в тепловом градиентном поле выращены высококачественные монокристаллы Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Sn}_x$, Bi_2Se_3 , $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3\text{Cu}_x$ n - и p -типа с разной концентрацией носителей заряда. Рентгеноструктурный и элементный анализ указывает на однофазность и высокое структурное совершенство полученных монокристаллов.
- Исследованы квантовые осцилляции в соединениях халькогенидов висмута в полях до 9 Тл. Вращением $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3\text{Cu}_x$ в магнитном поле доказано, что магнитотранспорт, определяемый уровнями Ландау 2D поверхности Ферми, зависит только от перпендикулярной компоненты магнитного поля, т.е. наблюдаемые осцилляции ШдГ возникают из 2D поверхностных состояний. Также проведены исследования транспортных и магнитотранспортных свойств монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ в магнитных полях до 20 Тл. Показано, что объемный транспорт в сильно легированных медью монокристаллах 3D топологических изоляторов $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ с концентрацией носителей заряда $n_{3D} \sim 10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ характеризуется наличием 2D осцилляций ШдГ, связанных с проводящими 2D-каналами с эффективной толщиной 1 – 5 нм. В монокристалле $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ в 2D-каналах толщиной 2D-канала около 1 нм обнаружен «объемный(мультислоный)» квантовый эффект Холла.
- Из анализа температурных зависимостей 2D осцилляций ШдГ определены основные кинетические параметры 2D системы. Незменность характеристик 2D Ферми поверхности может косвенно указывать на наличие дираковских фермионов с линейной дисперсией.
- Проведен подробный анализ фазового параметра осцилляций ШдГ для определения фазы Берри в 3D ТИ. Построены веерные диаграммы двумерных уровней Ландау для различных углов наклона относительно направления магнитного поля, а также исследована угловая зависимость продольного магнетосопротивления ρ_{xx} при фиксированном значении магнитного поля. Полученное из этих зависимо-

стей экспериментальное значение фазы Берри в исследуемых монокристаллах близко к π и не зависит от направления магнитного поля. Полученные данные позволяют подтвердить, что за транспорт в исследуемых образцах отвечают дираковские фермионы.

- Исследована угловая зависимость резистивного верхнего критического поля H_{c2} в сверхпроводящих монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ ($T_c \simeq 3.4\text{ К}$) при температуре 1.5 К. Установлено, что угловая зависимость критического поля хорошо согласуется с расширенной моделью Тинкхама для тонкого сверхпроводящего слоя. Показано, что объемный монокристалл $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x$ можно рассматривать как массивный сверхпроводник, состоящий из сверхпроводящих слоев с эффективной толщиной около 50 нм. Из приведенных исследований сверхпроводящих свойств можно сделать вывод, что высоколегированные 3D ТИ на основе селенида висмута демонстрируют поведение, свойственное обычным сверхпроводникам.

Публикации по результатам диссертационной работы

Статьи:

1. Рост, структура, некоторые транспортные свойства монокристаллов топологических изоляторов на основе халькогенидов висмута / М.В. Голубков, Ю.И. Горина, Г.А. Калюжная, **Т.А. Романова**, В.В. Родин, Н.Н. Сентюрина, С.Г. Черноок // Кристаллография. — 2014. — Т. 59, № 5. — С. 824–828.
2. Квантовые осцилляции в сильно легированных 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, С.Г. Черноок, С.И. Веденеев // Письма в ЖЭТФ. — 2013. — Т. 98, № 8. — С. 533–538.
3. Квантовые осцилляции в сильных магнитных полях, фаза Берри и сверхпроводимость в трехмерных топологических изоляторах $\text{Bi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}_3$ / С.И. Веденеев, Д.А. Князев, В.А. Прудкогляд, **Т.А. Романова**, А.В. Садаков // ЖЭТФ. — 2015. — Т. 148, № 1. — С. 75–87.

Тезисы докладов:

1. Квантовые осцилляции в топологических изоляторах на основе халькогенидов висмута / Д.А. Князев, **Т.А. Романова**, А.В. Садаков // Труды 5 Всероссийской молодежной конференции «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики», ФИАН, Москва — 2013. — С. 92.
2. Quantum oscillations in Cu-heavily doped superconductive bismute selenide single crystals / Dmitry Knyazev, Valeriy Prudkoglyad, **Taisiia Romanova**, Andrey Sadakov // International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Campus Saint Martin d'Нères Grenoble, France. Book of abstracts. — 2014.
3. Quantum oscillations in high magnetic fields, Berry phase, quantum Hall effect and superconductivity in Cu-doped bismute selenide single crystals / S.I. Vedeneev, Dmitry Knyazev, **Taisiia Romanova**, Andrey Sadakov // 20th International Conference on Magnetism, Barcelona, Spain. Book of Abstracts. — 2015.
4. Квантовые осцилляции в сильных магнитных полях, фаза Берри и сверхпроводимость в трехмерных топологических изоляторах / С.И. Веденеев, Д.А. Князев, В.А. Прудкогляд, **Т.А. Романова**, А.В. Садаков // Сборник тезисов докладов конференции "Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости"(ФПС'15). — 2015. — С. 209–210.
5. Квантовые осцилляции, квантовый эффект Холла, фаза Берри и сверхпроводимость в сильнолегированном $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_{0.15}$ / **Т.А. Романова**, Д.А. Князев, В.А. Прудкогляд, А.В. Садаков // Сборник тезисов докладов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016», Москва. — 2016. — С. 267–268.

Список литературы

- [1] Hasan, M.Z. Topological Insulators / M.Z. Hasan, C.L. Kane // Rev. Mod. Phys. — 2010. — Vol. 82. — P. 3045.
- [2] Xiao, L. Topological insulators and superconductors/ L. Xiao, S.-C. Zhang // Rev. Mod. Phys. — 2011. — Vol. 83. — P. 1057.
- [3] Ando, Y. Topological Insulator Materials // Journal of the Physical Society of Japan. — 2013. — Vol. 82. — P. 102001.
- [4] Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene / K.S. Novoselov, A.K. Geim et. al. // Nature. — 2005. — Vol. 438. — P. 197–200.
- [5] Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ and its implications for pairing in the undoped topological insulator / Y.S. Hor [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 104. — P. 057001.
- [6] Topological Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ / S. Sasaki [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Vol. 107. — P. 217001.
- [7] Superconductivity and non-metallicity induced by doping the topological insulators Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 / Y.S. Hor [et al.] // cond-mat/1006.0317
- [8] Wilczek, F. Majorana returns/ F. Wilczek // Nature Phys. — 2009. — Vol. 5. — P. 614.
- [9] Observation of a large-gap topologicalinsulator class with a single Dirac cone on the surface / Y. Xia [et al.] // Nature Phys. — 2009. — Vol. 5(6). — P. 398.
- [10] Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 / Y.L. Chen [et al.] // Science. — 2009. — Vol. 325(5937). — P. 178.

- [11] STM Imaging of Electronic Waves on the Surface of Bi_2Te_3 : Topologically Protected Surface States and Hexagonal Warping Effects / Z. Alpichshev [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 104. — P. 016401.
- [12] Lawson, B.J. Quantum Oscillations in the Topological Superconductor Candidate $\text{Cu}_{0.25}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ / B.J. Lawson, Y.S. Hor, L. Liu // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Vol. 109. — P. 226406.
- [13] Quantized Hall Effect and Shubnikov–de Haas Oscillations in Highly Doped Bi_2Se_3 : Evidence for Layered Transport of Bulk Carriers/ H. Cao [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Vol. 108. — P. 216803.
- [14] Shoenberg, D. Magnetic Oscillations in Metals. — Cambridge : Cambridge Univ. Press, 1984.
- [15] Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ / Z. Ren [et al.] // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 82. — P. 241306.
- [16] Mikitik, G.P. Manifestation of Berry’s Phase in Metal Physics / G.P. Mikitik, Yu.V. Sharlai // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 82. — P. 2147.
- [17] Quantum oscillations and hall anomaly of surface states in the topological insulator Bi_2Te_3 / D.-X. Qu [et al.] // Science. — 2010. — Vol. 329. — P. 821.
- [18] High-field Shubnikov–de Haas oscillations in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ / J. Xiong [et al.] // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 86. — P. 045315.
- [19] Observation of topological order in a superconducting doped topological insulator/ L.A. Wray [et al.] // Nature Phys. — 2010. — Vol. 6. — P. 855.
- [20] Fu, L. Odd-Parity Topological Superconductors: Theory and Application to $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ / L. Fu, E. Berg // Phys. Rev. Lett. — 2010.— Vol. 105. — P. 097001.

- [21] Vedeneev, S.I. Angular dependence of the upper critical field in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ / S.I. Vedeneev, Yu.I. Ovchinnikov // Pis'ma v ZhETF. — 2002. — Vol. 75, Iss. 4. — P. 228.
- [22] Tinkham, M. Effect of Fluxoid Quantization on Transitions of Superconducting Films / M. Tinkham // Phys. Rev. — 1963. — Vol. 129. — P. 2413.