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

диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н. С.И. Веденеев

Москва — 2016

Оглавление

Введение

1	Обзор Литературы			
	1.1	Введение		
	1.2	2D топологические изоляторы		13
		1.2.1	Квантовый эффекта Холла	13
		1.2.2	Число Черна	16
		1.2.3	Квантовый спиновый эффект холла	19
		1.2.4	\mathbb{Z}_2 топологический инвариант в 2D системах $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	20
		1.2.5	Реальные системы 2D ТИ	23
	1.3	3 3D топологические изоляторы		23
		1.3.1	«Сильные» и «слабые» 3D ТИ	23
		1.3.2	Экспериментальная реализация «сильных» 3D ТИ	24
	1.4	Применение ТИ		
	1.5	Выводы и перспективы		31
2	Poc	т монокристаллов халькогенидов висмута и методика эксперимента 3		
	2.1	Цели	и задачи	32
	2.2	Рости	монокристаллов халькогенидов висмута	33
		2.2.1	Особенности выращивания монокристаллов халькогенидов висмута .	33
		2.2.2	Описание установки для выращивания кристаллов	35

 $\mathbf{4}$

		2.2.3	Составы исходных компонентов	35	
		2.2.4	Температурно-временной режим роста кристаллов	36	
	2.3	Струк	тура, морфология, состав и некоторые транспортные характеристики		
		получ	енных монокристаллов	37	
		2.3.1	Морфология и состав	37	
		2.3.2	Исследование поверхности образцов и деградация при длительном		
			хранении на воздухе	39	
		2.3.3	Рентгеноструктурный анализ	40	
		2.3.4	Удельное сопротивление и эффект Холла монокристаллов ${\rm Bi}_2{\rm Te}_3$ и		
			$\operatorname{Bi}_{2}\operatorname{Te}_{3}\operatorname{Sn}_{x}$	42	
		2.3.5	Удельное сопротивление и эффект Холла монокристаллов ${\rm Bi}_2{\rm Se}_3,$		
			$\operatorname{Bi}_{2-x}\operatorname{Se}_3\operatorname{Cu}_x$ и $\operatorname{Bi}_2\operatorname{Se}_3\operatorname{Cu}_x$	45	
	2.4 Экспериментальные методики		риментальные методики	48	
		2.4.1	Схема измерения и экспериментальная установка для характериза-		
			ции монокристаллов	48	
		2.4.2	Методика магнитотранспортных измерений в сильных магнитных по-		
			лях и низких температурах	52	
		2.4.3	Особенности работы с образцами	55	
	2.5	Вывод	цы к главе 2	58	
3	Ква	антовые осцилляции сопротивления в монокристаллах халькогенидов			
	вис	мута		60	
	3.1	Цели	и задачи	60	
	3.2	Образцы и детали эксперимента			
	3.3	Квантовые осцилляции в Bi _{2-x} Se ₃ Cu _x			
	3.4	Квантовые осцилляции в Bi ₂ Te ₃ Sn _x			
	3.5	Выводы к главе 3			

4	Ква	Квантовые осцилляции сопротивления в сильных магнитных полях в						
	квазидвумерных слоях массивных монокристаллов ${ m Bi}_2{ m Se}_3{ m Cu}_x$							
	4.1 Цели и задачи							
	4.2	Образцы и детали эксперимента	74					
	4.3	2D и 3D характер квантовых осцилляций	76					
	4.4	2D-осцилляции ШдГ и «объёмный» квантовый эффект Холла	82					
	4.5	Определение кинетических параметров 2D системы	86					
	4.6	Выводы к главе 4	91					
5	Φ аза Берри в монокристаллах ${ m Bi}_2{ m Se}_3{ m Cu}_x$							
	5.1	Цели и задачи	92					
	5.2	Особенности построения веерных диаграмм уровней Ландау	94					
	5.3	Веерные диаграммы уровней Ландау	96					
	5.4	Определение фазы Берри из угловой зависимости магнетосопротивления	100					
	5.5	Выводы к главе 5	102					
6	Све	ерхпроводящие свойства селенида висмута, легированного Cu	103					
	6.1	Цели и задачи	103					
	6.2	Образцы и детали эксперимента	104					
	6.3	Угловая зависимость верхнего критического поля H_{c2} в монокристаллах						
		$\operatorname{Bi}_2\operatorname{Se}_3\operatorname{Cu}_x$	106					
	6.4	Выводы к главе 6	109					
Заключение								
Cı	Список публикаций автора							
Литература								

Введение

В последние несколько лет в физике конденсированного состояния появился новый класс квантовых материалов — трехмерных (3D) топологических изоляторов (TИ) и топологических сверхпроводников (TC) [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 Bi₂Se₃ и Bi₂Te₃ с идентичной слоистой структурой. Эти материалы имеют относительно большую полупроводниковую энергетическую щель в объёме (~ 300 и 150 мэВ) и простой спектр поверхностных состояний, состоящий из одного дираковского конуса. При легировании халькогениды висмута становятся сверхпроводниками (возможно топологическими) (Bi₂Se₃Cu_x, $T_c = 3.8$ K; Bi₂Te₃Pd_x, $T_c = 5.5$ K [5, 7, 6]). Необычная сверхпроводимость в TC может быть обусловлена наличием бесщелевых поверхностных состояний Майорана, с которыми связаны предсказанные, но пока не открытые экспериментально, майорановские фермионы [8]. В перспективе TC могут стать основой для формирования кубитов в квантовых компьютерах, которые более устойчивы к внешним воздействиям и шуму. Однако конкретный пример TC 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 TU на основе соединений Bi₂Se₃ и Bi₂Te₃ 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). Однако из-за отсутствия доступной информации об их транспортных и магнитотранспортных свойствах, остается много неясного в свойствах и поведении 3D TU. В частности, в опубликованных результатах пока нельзя однозначно отделить вклад объемной проводимости от его 2D поверхностной проводимости. Полные данные относительно зависимости положения уровня Ферми и точки Дирака от концентрации носителей в 3D TU. До сих пор нет однозначных экспериментальных данных о величине геометрической фазы Берри. Вышесказанное указывает, на необходимость проведения серии транспортных, магнитотранспортных измерений для изучения поведения 3D TU 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 TИ, позволяющем предъявить доказательства топологической природы в данных соединениях, выявить особенности электронного транспорта и сверхпроводящего состояния.

В задачи диссертационной работы входило изучение следующих вопросов:

- 1. Разработка метода выращивания и проведение процессов роста массивных монокристаллов 3D TИ семейства халькогенидов висмута с различным типом и плотностью носителей заряда. Проведение тщательной характеризации 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 ориентация 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 доказатель-

ства участия дираковских фермионов в электронном транспорте 3D ТИ.

 Исследование сверхпроводящих характеристик в сильнолегированных монокристаллах селенида висмута, в частности, изучение угловой зависимости резистивного верхнего критического поля H_{c2}.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

- При исследовании магнитотранспортных свойств высококачественных монокристаллов 3D топологических изоляторов Bi_{2-x}Se₃Cu_x и Bi₂Se₃Cu_x при высоких концентрациях носителей заряда (вплоть до n_{3D} ~ 10²⁰ см⁻³) впервые¹ 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 магнитотраспортных свойств в сильных магнитных полях (до 20 Тл) при температуре T = 0.3 К впервые обнаружено квантование холловского сопротивления R_{xy} в массивном сильно легированном медью монокристалле Bi₂Se₃, в котором эффективная толщина 2D-канала соизмерима с одним квинтслоем кристаллической структуры. Расстояние между плато на полевой зависимости обратного холловского сопротивления 1/R_{xy} на один квинтслой кратно e²/h, что свидетельствует об «объемном (мультислойном)» квантовом эффекте Холла.
- 3. Впервые проведен анализ угловых зависимости верхнего критического поля в сверхпроводящем монокристалле Bi₂Se₃Cu_x. Показано, что сверхпроводимость в легированных медью монокристаллах халькогенида висмута хорошо описываются расширенной моделью Тинкхама для обычного тонкопленочного сверхпроводника.

¹Ранее в работе [9] наблюдались осцилляции де Гааза–ван Альфена в образцах $Cu_{0.25}Bi_2Se_3$ с концентрацией носителей заряда в объеме $n = 4.5 \times 10^{19}$ см⁻³

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

- Впервые наблюдались 2D осцилляции Шубникова-де Гааза в сильно легированных медью монокристаллах 3D топологических изоляторов на основе Bi₂Se₃ с высокой объемной концентрацией носителей заряда (вплоть до n_{3D} ~ 10²⁰ 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 Bi₂Se₃Cu_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 Bi₂Se₃Cu_x, характерном для дираковских фермионов.
- 3. В массивном сильно легированном медью монокристалле Bi₂Se₃Cu_x с эффективной толщиной 2D-каналов, соизмеримой с одним квинтслоем кристаллической структуры (≃ 1 нм), обнаружен «объемный (мультислойный)» квантовый эффект Холла, наблюдавшийся ранее в нелегированном Bi₂Se₃ [10]

 Исследована угловая зависимость резистивного верхнего критического магнитного поля H_{c2} в сверхпроводящих монокристаллах Bi₂Se₃Cu_x (T_c ≃ 3.4 K). 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 Калюжной 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),
- 3. 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 диссертации.

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.

Глава 1

Обзор Литературы

1.1 Введение

С тех пор как древние греки ввели понятие атома, фундаментальная наука была сосредоточена на поиске самых малых элементарных строительных блоков, из которых состоит материя. В XIX веке произошло открытие химических элементов, которое определило его как золотой век химии. В течение XX века фундаментальная наука была во власти поиска элементарных частиц. В физике конденсированного состояния уже не обнаруживают новых строительных блоков: мы имеем дело с теми же атомами и электронамиВ основном развитие этого раздела физики направлено на то, как эти основные строительные блоки соединены, и как можно сформировать новые состояния материи. Электроны и атомы в квантовом мире могут образовывать множество различных состояний: например, они могут образовывать кристаллические твёрдые вещества, магнитноупорядоченные структуры и сверхпроводники.

Триумфом физики конденсированного состояния послужила классификация квантовых состояний (фаз) по принципу спонтанного нарушения симметрии системы [11]. В основе современной теории фазовых переходов лежит симметрийный подход восходящий еще к работам Пьера Кюри использовал Л. Ландау в классической работе 1937 года, которая лежит [12]. Однако обнаружение в 1980 году квантового эффекта Холла (QHE — quantum Hall effect) в сильных магнитных полях открыло совершенно новое состояние, не подчиняющееся известной классификации [13]. В игру вмешалась топология — раздел математики, изучающий свойства объектов, которые остаются инвариантными (неизменными) при различных деформациях (без склеивания или разрезов). Все тривиальные диэлектрики с топологической точки зрения неотличимы от вакуума. Т.е. путем непрерывных преобразований их его электронная структура может быть переведена в таковую для вакуума. По аналогии с топологической классификацией геометрических фигур QHE-изолятору геометрически соответствует тор, в то время как обычный диэлектрик (вакуум) эквивалентен шару. Отсюда получается, что шар никогда не перейдет в тор, если на его поверхности не произвести разрез. То есть если не создать на границе между вакуумом и QHE-изолятором проводящий металлический слой. Так была введена новая классификация фаз по топологическому признаку. И наконец, в 2005 году теоретиками был предсказан [14], а чуть позднее в 2008 году открыт новый класс материалов – топологические изоляторы³ (ТИ) , в которых реализуется новый топологический порядок, но уже в отсутствии магнитного поля за счёт сильного спин-орбитального взаимодействия (СОВ).

Открытие ТИ также стимулировало поиск сверхпроводящего аналога, топологического сверхпроводника TC, в котором сверхпроводимость обусловлена наличием экзотических, не подчиняющихся стандартным статистикам Дирака или Ферми, майорановских квазичастиц. Помимо вызываемого интереса в области фундаментальных исследований новых топологически нетривиальных состояний и квазичастиц, TИ и TC также являются кандидатами для создания новых поколений устройств спинтроники и реализации идеи квантового вычисления.

В данной главе рассмотрены базовые теоретические концепции нового класса топологических материалов. Также приводятся свойства материалов, в которых предсказано и

³Более правильно называть «топологические диэлектрики», однако в англоязычной литературе используется термин «topological insulators»

экспериментально подтверждено наличие топологически нетривиальных состояний и обсуждаются возможности из практического применения.

1.2 2D топологические изоляторы.

Согласно зонной теории, являющейся основой современной теории твердых тел, обычный изолятор (диэлектрик) имеет запрещенную зону (энергетическую щель), между заполненной валентной и незаполненной зоной проводимости (Puc.1.2r). Другими словами в диэлектриках электроны не могут участвовать в переносе заряда (в отличие от электронного газа в металлах), т. к. локализованы на орбиталях ионного остова в кристаллической структуре (см. Puc. 1.2a). Итак, чем же отличаются обычный изолятор от топологического? Отметим, что главной предпосылкой новой классификации фаз по топологическому признаку было открытие квантового эффекта Холла, которое будет описано ниже.

1.2.1 Квантовый эффекта Холла

Эффект Холла Напомним, что классический эффект Холла был открыт Эдвином Холлом (Edwin Hall) в 1878 году на пленке золота [15]. Эффект заключается в появлении поперечной разности потенциалов на проводнике с постоянным током, помещённом в магнитное поле (Рис. 1.1). В классическом режиме напряжённость электрического поля \overrightarrow{E} и плотность электрического тока \overrightarrow{j} связаны через тензор удельного сопротивления или

удельной проводимости:

$$\overleftarrow{j} = \sigma \overrightarrow{E}, \tag{1.1}$$

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{vmatrix}, \qquad (1.2)$$

$$\overrightarrow{E} = \rho \overrightarrow{j}, \qquad (1.3)$$

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xx} \\ \rho_{xx} & \rho_{xx} \end{bmatrix},$$
(1.4)

Матрицы соотносятся как $\sigma \rho = 1$. При рассмотрении изотропной среды мы можем допустить, что $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$, а $\sigma_{xy} = -\sigma_{xy}$. Отсюда поперечное (холловское) сопротивление ρ_{xy} выражается как:

$$\rho_{xy} = B/en,\tag{1.5}$$

где *B* — это поперечное магнитное поле, *e* — элементарный заряд электрона, а *n* — концентрация носителей заряда в образце.



Рис. 1.1: (a) — Схема измерения классического эффекта Холла; (б) — Полевые зависимости продольного и холловского сопротивлений в режим квантового эффекта Холла

Целочисленный квантовый эффект Холла Около сотни лет спустя после открытия эффекта Холла в 1980 году немецкий физик Клицлинг и соавторы, исследуя двухмер-

ную систему, гетероструктуру GaAs, в сильных поперечных магнитных полях (5 - 10 Tr), обнаружили на классической линейной зависимости холловского сопротивления ρ_{xy} от магнитного поля В ступеньки (см. Рис. 1.16), высота которых зависит только от фундаментальных констант и составляет $2\pi\hbar/e^2N~(N=1,2,3\ldots),$ причём в области плато падение напряжения вдоль протекания тока равна нулю, т.е. в нуль обращается продольное сопротивление ρ_{xx} [13]. Этот эффект был назван целочисленным квантовым эффектом Холла (IQHE — Integer Quantum Hall Effect). Уже через год Лафлин [16] дал ему теоретическое объяснение этому эффекту. Рассматривая систему двумерного электронного газа (2D-металл) во внешнем магнитном поле В, электроны под действием силы Лоренца движутся по замкнутым циклотронным траекториям (см. на Рис. 1.26). Каждая циклотронная орбита будет соответствовать определенной энергии. Это означает, что энергия электронов может принимать только дискретные значения, образуя так называемую систему эквидистантных уровней Ландау с энергией, $E_N = \hbar \omega_c (N + 1/2)$, где N — целое число. Таким образом, зонная структура подобна классической зонной структуре обычного диэлектрика, так как образуется запрещенная зона между заполненными и пустыми уровнями Ландау (ниже и выше энергии Ферми). Однако в отличие от диэлектрика, электрическое поле заставляет дрейфовать циклотронные орбиты, вследствие чего наблюдается квантование холловской проводимости, которая выражается как:

$$\sigma_{xy} = \frac{Ne^2}{h},\tag{1.6}$$

где N — фактор заполнения, который в случае IQHE является положительным целым числом.

Краевые состояния в IQHE На краю такой структуры из-за отражения, траектории электронов будут «разрываться»», что означает течение электрического тока. Причем наличие магнитного поля, однозначно определяет направление вращения электронов, то есть краевое 1D проводящее состояние является *киральным*, что физически проявляется как бездиссипативный ток зарядов по краю, устойчивый по отношению к дефектам. Итак, магнитное поле нарушает симметрию относительно обращения времени, а в зонной структуре системы, т.е. в запрещенной зоне будет наблюдаться устойчивое краевое бесщелевое состояние (Рис. 1.2д).

Именно в объяснении этого эффекта произошёл переход к новой классификации фаз в физике конденсированного состояния по топологическому признаку. С точки зрения теории фазовых переходов в топологически нетривиальном состоянии QHE не происходит изменение пространственной симметрии, как это происходит в классическом примере фазового перехода сверхпроводник-нормальный металл. В случае IQHE, говоря на языке топологии, можно сказать, что изменяет свое значение так называемый*топологический инвариант число Черна* (инвариант имеет значение $C_1 = 0$ для тривиальных диэлектриков и в IQHE состоянии $C_1 = 1$, как это показано на Рис. 1.26).

1.2.2 Число Черна

Топология изучает свойства объектов, сохраняющиеся при непрерывных деформациях (без разрывов и склеивания). В случае состояния QHE или TU подобным объектом, подверженным непрерывным деформациям, является зонная структура кристалла. Топологический порядок в материале определяется топологическим инвариантом. В данной части приводятся основные теоретические формулировки для числа Черна. Чтобы понять, чем оно определено необходимо ввести понятие геометрической (топологической) фазы.

Геометрическая фаза Берри Рассмотрим квантово-механическую систему в которой гамильтониан $\hat{H}(\mathbf{R})$ зависит от нескольких параметров $R_1, R_2 \dots R_N$, образующих вектор **R** в *N*-мерном пространстве.

Волновая функция электрона в стационарном состоянии (не зависящем от времени) остается собственной функцией ψ_n с добавлением зависимого от времени фазового множителя:

$$\Psi_n = \psi_n \cdot \exp(-i\frac{E_n t}{\hbar}) \tag{1.7}$$

где ψ_n — собственные функции и E_n — собственные значения гамильтониана.

Начнем адиабатическое изменение параметров гамильтониана данной системы $\mathbf{R}(t)$. При том, что сами собственные функции и собственные значения зависят от времени, изменится также и фазовый множитель. Тогда волновая функция электрона в момент времени t будет иметь вид:

$$\Psi_n = \psi_n(t) \exp(-i\theta_n) \exp(-i\gamma_n), \qquad (1.8)$$

где θ_n является динамической фазой и выражается как

$$\theta_n \equiv -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt'$$
(1.9)

и γ_n — геометрическая фаза

$$\gamma_n \equiv i \int_0^t \langle d\psi_n(t') | \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(t') \rangle dt', \qquad (1.10)$$

которую также называют топологической фазой или *фазой Берри* [17]. Учитывая тот факт, что параметры системы изменяются во времени, дифференцирование собственной функции *n*-ого состояния частицы даст следующее выражение:

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial t} = \frac{\partial \psi_n}{\partial R_1} \frac{dR_1}{dt} + \frac{\partial \psi_n}{\partial R_2} \frac{dR_2}{dt} + \dots + \frac{\partial \psi_n}{\partial R_N} \frac{dR_N}{dt} = (\nabla_R \psi_n) \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dt}.$$
 (1.11)

Подставив данное выражение в формулу (1.10) и изменив переменные, получим:

$$\gamma_n(t) = \int_{R_i}^{R_j} \langle (\psi_n | \nabla_{\mathbf{R}} \psi_n) \rangle \, d\mathbf{R}.$$
(1.12)

Далее, если мы будем циклически изменять волновую функцию в пространстве параметров, то $R_i = R_j$. В таком случае логично записать выражение для геометрической фазы в виде интеграла по замкнутому контуру C:

$$\gamma_n(C) = \oint_C \langle (\psi_n | \nabla_{\mathbf{R}} \psi_n) \rangle \, d\mathbf{R}, \qquad (1.13)$$

где подынтегральное выражение ($\psi_n | \nabla_{\mathbf{R}} \psi_n$) называют также *связанностью Берри* $\mathbf{A}_n(\mathbf{R})$. Далее, используя теорему Стокса, можно привести интеграл по поверхности S, ограниченной контуром C в пространстве параметров:

$$\gamma_n(C) = \iint_S \nabla_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{R}) \, d\mathbf{S},\tag{1.14}$$

где подынтегральным выражением обозначена кривизна Берри $\Omega_n(\mathbf{R})$. Подытожив, можно сказать что, при циклической эволюции гамильтониана происходит набег фазы, связанный с изменением квазистационарного состояния (динамическая фаза) а также набег геометрической фазы Берри, связанной с траекторией движения. Причем наличие топологической фазы напрямую связано с топологическим инвариантом, о котором говорилось раннее.

Первое число Черна Итак, рассмотрим связь между топологическим инвариантом и кривизной Берри. Известно, что двигаясь в периодическом потенциале волновая функция электрона представляется в виде волны Блоха:

$$\psi_{n\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\tag{1.15}$$

где **k** - квазиволновой вектор, $u_{n\mathbf{k}}$ — блоховские функции.

Тогда выражение для связанности Берри имеет следующий вид:

$$\Omega_n(\mathbf{k}) = i \nabla_{\mathbf{k}} \times \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle \tag{1.16}$$

Интегрирование по зоне Бриллюэна, даст выражение для так называемого потока Берри, которое квантуется:

$$\frac{1}{2\pi} \iint_{BZ} \Omega_n(\mathbf{k}) = C_n(C \in \mathbb{Z})$$
(1.17)

Причем целое число C_1 , называемое *первым числом Черна* и есть топологический инвариант [18]. Другими словами число Черна, определяемое измерениями и свойствами материала, относит кривизну поверхности Ферми к определенному классу. В данном случае аналогию можно привести с измерением полной гауссовой кривизны 3D-объекта, в котором в соответствии с теоремой Гаусса-Бонне результат зависит только от «рода» твердого тела, который равен количеству отверстий в объекте [19]. Аналогичным образом, в QHE говорится о проводящих краевых состояниях, которые являются следствием топологической структуры. Это делает их нечувствительными к рассеянию от примесей и объясняет наблюдаемое точное квантование сопротивления Холла.

1.2.3 Квантовый спиновый эффект холла

Реализация фазы QHE имеет высокие требования, такие как очень низкие температуры, сильные магнитные поля, чистота и высокое качество кристаллов. Это спровоцировало поиски нового состояния материи, в котором наблюдаются устойчивые краевые состояния при отсутствии магнитных полей и возможностями функционирования при комнатных температурах.

Еще в конце 1988 года Халдейном (Haldane) [20] было высказано, что нетривиальное топологическое состояние QHE, может реализоваться в 2D системе для электронов, движущихся в кристаллической решетке благодаря нарушению симметрии относительно обращения времени, производимому внутренним магнитным упорядочением (при отсутствии внешнего магнитного поля). Подобные системы, называемые зарядовыми топологическими изоляторами, были рассмотрены в работе Копаева и др. [21]. Однако в настоящее время вещества, в которых возможна реализация бездиссипативного тока по поверхности без воздействия магнитного поля, пока не найдены.

В 2003 году в была приведена упрощённая модель спинового квантового эффекта холла (QSHE — quantum spin Hall effect) [22]. Было показано, что СОВ играет аналогичную роль внешнего магнитного поля в QHE, нарушая симметрию обращения времени только уже для электронов с различными спинами. То есть, в отличие от систем QHE, в QSHE краевые состояния являются спин-поляризованными, то есть электроны с противоположными спинами (спином «вверх» и спином «вниз») двигаются в противоположных направлениях.



Рис. 1.2: Различные виды 2D изоляторов: (a) — тривиальный изолятор: электроны локализованы. имеется энергетическая щель между заполненной валентной и незаполненной зоной проводимости ; (б) — изолятор в режиме QHE, показано *киральное* краевое состояние на границе между вакуумом и QHE изолятором. (в) — 2D TИ, в котором реализуется QSHE. На границе с вакуумом показаны *спиральные* краевые состояния с различным направлением спина. Зонные структуры для обычного изолятора, QHE изолятора и QSHE изолятора изображены на панелях (г), (д), (е), соответственно.

Физически это означает что по поверхности такого вещества протекает бездиссипативный ток спинов, тогда когда ток заряда равен нулю (Рис. 1.2в,е). И наконец, в 2005 году Ч. Кейном (Kane et.al.) и др. в [14] была сделана ключевая теоретическая работа. Было показано, что для 2D-систем состояние QSH отличается от тривиального диэлектрика новым топологическим инвариантом $\mathbb{Z}_2(\nu)$, которое может принимать значения 0 или 1.

1.2.4 \mathbb{Z}_2 топологический инвариант в 2D системах

В последние несколько лет было развито большое количество математической интерпретаций топологического инварианта Z₂ [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]. Здесь мы приводим оригинальный подход Fu и Kane [35], в основе которого лежат функции Блоха $|u_n(\mathbf{k})\rangle$.

Симметрия обращения времени. Теорема Крамерса Напомним, что из квантовой механики симметрия относительно обращения времени (\mathcal{T} -симметрия) представлена антиунитарным оператором:

$$\hat{\Theta} = \exp(\frac{i\pi}{h}S_y)\mathcal{K},\tag{1.18}$$

где S_y — оператор спина, и \mathcal{K} — оператор комплексного сопряжения. Для электронов со спином 1/2 оператор $\hat{\Theta}$ удовлетворяет следующему соотношению

$$\hat{\Theta}^2 = \exp(i\pi \frac{\sigma_y}{2}\mathcal{K} = i\sigma_y(-i\sigma_y^*) = -\sigma_y^2 = -1.$$
(1.19)

Данное свойство оператора приводит к важному ограничению, так называемой *теореме Крамерса*. Согласно этой теореме, все собственные состояния \mathcal{T} -инвариантного гамильтониана являются по крайней мере дважды вырожденными в инвариантных относительно \mathcal{T} -симметрии точках **k**-пространства. В 2D зоне Бриллюэна есть четыре такие особые точки , инвариантные относительно обращения времени (TRIM — time reversal invariant momenta), которые удовлетворяют следующему выражению:

$$\Gamma_a = -\Gamma_a + \mathbf{G},\tag{1.20}$$

где **G** — вектор обратной решетки. На поверхности вдали от TRIM COB снимает вырождение [14, 1], и в очередной раз в игру вступает топология. Существует два способа соединения между TRIM точками. Как видно из Рис. 1.3, данные способы являются топологически неэквивалентными. Только один способ, показанный на Рис. 1.36 гарантирует наличие краевых состояний даже при изменении ширины запрещенной зоны или положения уровня Ферми [36].

Формулировка \mathbb{Z}_2 инварианта Итак, проанализируем свойства Блоховских состояний под действием \mathcal{T} -симметрии, определив унитарные матрицы w_{nm} :

$$w_{nm} = 0 \langle u_m(\mathbf{k}) | \hat{\Theta} | u_n(-\mathbf{k}) \rangle \tag{1.21}$$



Рис. 1.3: (a)— Диаграммы показывающие 2 способа соединения двух вырожденных краевых состояний Крамерса в точках TRIM зоны Бриллюэна. Случай (b), соответствующий фазе 2D ТИ, гарантирует пересечение поверхностных состояний и уровня Ферми [36]

Причем под действием \mathcal{T} -симметрии в точках k и -k связаны соотношением:

$$w^T(\mathbf{k}) = -w_m(-\mathbf{k}) \tag{1.22}$$

Как уже было сказано выше в двух измерениях, , которые мы обозначим через Γ_a (где a = 1, 2, 3, 4):

$$\Gamma_1 = \{0; 0\}^T \qquad \Gamma_2 = \{0; \pi\}^T \qquad \Gamma_3 = \{\pi; 0\}^T \qquad \Gamma_4 = \{\pi; \pi\}^T.$$
(1.23)

Причем в этих точках матрицы $w(\Gamma_a)$ являются кососимметричными, так как

$$w^{T}(\Gamma_{a}) = w(-\Gamma_{a}) = -w(\Gamma_{a}).$$
(1.24)

Математически, определитель кососимметричной матрицы можно записать в виде квадрата Пфаффиана, многочлена матричных элементов. Это позволяет определить четности обращения времени как:

$$\delta_a = \frac{Pfw(\Gamma_a)}{\sqrt{\det \ w(\Gamma_a)}} = \pm 1 \tag{1.25}$$

При условии, что функции Блоха квазинепрерывны во всей зоне Бриллюэна, можно однозначно определить ветвь квадратного корня. Тогда конечное выражение для \mathbb{Z}_2 инварианта примет следующий вид:

$$(-1)^{\nu} = \prod_{a=1}^{4} \delta_a \tag{1.26}$$

Обобщение на трехмерный случай будет приведено в следующем разделе.

1.2.5 Реальные системы 2D ТИ

Впоследствии Bernevig, Hughes и Zhang сделали теоретическое предсказание, что те самые устойчивые поверхностные состояния могут быть реализованы в реальной двумерной системе с квантовыми ямами (Hg,Cd)Te [37]. И наконец, в 2007 году L. Molenkamp и его команда из Университета Вюрцбурга в Германии сумела вырастить тонкие слои (Hg,Cd)Te и экспериментально подтвердить существование ТИ в 2D-системе [38]. Впрочем доказательство предсказания теоретиков не сильно впечатлило научное сообщество, в частности, из-за того, что для получения двумерной системы квантовых ям теллурида кадмия требуется сложная технология. К тому же в своем опыте авторы наблюдали не полностью диэлектрическое состояние внутри образца. Однако этот эксперимент по сути дела определил направление дальнейших поисков уже трехмерных 3D ТИ.

1.3 3D топологические изоляторы

В 2007 в работе J. Моог и др. было показано, что аналогичные топологически нетривиальные состояния возможны и в трехмерных материалах [32]. Ими стали слоистые соединения, названные трёхмерными топологическими изоляторами⁴ (3D TИ), обладающие сильным спин-орбитальным упорядочением [39, 40].

1.3.1 «Сильные» и «слабые» 3D ТИ

Оказалось, что 3D ТИ характеризуются четырьмя Z₂ инвариантами { ν_0 ; ν_1 ; ν_2 ; ν_3 }. Как и для 2D ТИ (QSH-изолятор) существуют точки TRIM, в которых каждое из поверхностных состояний должно быть по-крайней мере дважды вырождено, в силу теоремы Крамерса. Для 3D случая этих точек будет уже 8. Это приводит к тому что, крамерсовы пары образуют в поверхностной зонной структуре двумерные *точки Дирака*.

 $^{{}^{4}}$ Кстати, термин «топологический изолятор» ввел J. Moor, до него Kane и Mele называли это явление длинным названием «новый топологический инвариант \mathbb{Z}_{2} »

Среди четырех топологических инвариантов ν_0 особенно важен, так как он отличает т.н. «сильные» 3D TU ($\nu_0 = 1$) от «слабых» 3D TU ($\nu_0 = 0$, но как минимум один из ν_1 , ν_2 или ν_3 равен 1). Наличие беспорядка нарушает фазу «слабого» 3D TU и изолятор становится обычным зонным, в то время как фаза «сильного» 3D TU устойчива к беспорядку. В фазах «слабого» и «сильного» 3D TU имеются поверхностные состояния с четным и нечетным количеством точек Дирака, соответственно. Вблизи данных точек зависимость энергии от импульса линейна. Например, в случае 2D TU с одной точкой Дирака бесщелевые поверхностные состояния описываются дираковским гамильтонианом с линейной дисперсией:

$$\mathcal{H}_{surf}(\mathbf{k}) = v_F \mathbf{k} \cdot \sigma, \tag{1.27}$$

где v_F — скорость частиц на поверхности Ферми и σ — определяет спины частиц.

1.3.2 Экспериментальная реализация «сильных» 3D ТИ

Теоретическое предсказание спин-поляризованных поверхностных состояний в 3D TИ значительно расширяет объем возможных экспериментов, в которых могут быть изучены топологические свойства твердых тел. Основная часть экспериментальных работ, была сосредоточена на исследовании «сильных» 3D TИ. В этом направлении был достигнут значительный прогресс. В частности, «сильные» 3D TИ были изучены в экспериментах методами ARPES, сканирующей туннельной микроскопии (STM) и измерения транспорта.

Свойства «сильных» 3D ТИ впервые были предсказаны теоретически [41, 42], а затем экспериментально [43] обнаружены в соединении $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. Связь между направлениями импульса и спина электрона на поверхности этого 3D ТИ была установлена при помощи ARPES и фотоэмиссионной спектроскопии с разрешением по спину (SRPES) [44]. Оказалось, что поверхностный энергетический спектр хоть и содержит точку Дирака, зависимость энергии от импульса является немонотонной. К тому же в объеме $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ величина запрещенной зоны составляет всего $E_g = 0.02$ эВ, поэтому он обладает изолирующими свойствами только при низких температурах.

«Сильные» 3D ТИ семейства халькогенидов висмута

Вскоре в 2009 было открыто второе поколение «сильных» 3D ТИ на основе халькогенидов висмута. Данные соединения обладают рядом преимуществ перед сплавом $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. Во-первых, соединения халькогенидов являются стехиометрическими, что значительно упрощает получение монокристаллов высокого структурного совершенства⁵. Во-вторых, халькогениды висмута имеют почти идеальный дираковский спектр. И в-третьих, что особенно важно для возможного практического применения, эти соединения имеют относительно большие значения запрещенной зоны (~ 150 – 300 мэВ).

Кристаллическая и электронная структура Халькогениды висмута — слоистые соединения с ромбоэдрической решёткой (пространственная группа симметрии $R\overline{3}m$). Структуру кристалла можно представить в виде набора сложных слоев — квинтетов, перпендикулярных оси c (Рис. 1.4). Каждый квинтет состоит из пяти слоев, чередующихся в последовательности:

$$\cdots Te(Se)1 - Bi - Te(Se)2 - Bi - Te(Se)1 \cdots Te(Se)1 - Bi - Te(Se)2 - Bi - Te(Se)1 \cdots$$

Элементарная ячейка кристалла состоит из 3 квинтетов, слои в которой формируют плотную гексагональную упаковку. В пределах одного квинтета атомы образуют сильную ионно-ковалентная связь, однако граничащие между собой внешние слои квинтетов связаны слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями.

Зонная структура халькогенидов висмута, была рассчитана в ранних работах (например, [45, 46]). Однако в связи с открытием нового применения данных материалов возник повторный интерес к расчетам зонной структуры и сравнения теоретических расчетов с результатами экспериментов ARPES [47, 48].

⁵Отметим также то, что существуют и некоторые особенности в свойствах халькогенидов висмута, которые необходимо учитывать при разработке технологии выращивания монокристаллов 3D TU. Данный вопрос будет рассмотрен в следующей главе.



Рис. 1.4: (a) — Кристаллическая структура халькогенидов висмута Bi₂Ch₃ (Ch=Se, Te). В элементарной ячейке выделен один квинтет. Между квинтетами стрелками показаны Ван-дер-Ваальсовы щели. Благодаря этой особенности, кристаллы легко раскалываются по границам квинтетов, образующих плоскости спайности (001). Атомы, отмеченные Ch⁽¹⁾ и Ch⁽²⁾, соответствуют двум неэквивалентным положениям атома халькогена

На Рис. 1.56 представлена зонная структура кристалла и Bi₂Se₃. Главной особенностью является то, что точки экстремумов зон находятся внутри первой зоны Бриллюэна (см. Рис. 1.5а и локализованы в направлениях [100] и [110] для валентной зоны и зоны проводимости, соответственно.

Доказательство топологической природы в халькогенидах висмута Результаты ARPES-экспериментов соединений Bi₂Se₃ [49] и Bi₂Te₃ [50] показали наличие почти идеального конуса Дирака в монокристаллах с единственной точкой Дирака в спектре поверхностных состояний (см. Рис.1.6аб). Также при исследовании спиновой разориентации методами ARPES и STM было экспериментально установлено, что поверхностные состояния в данных материалах действительно являются спин-поляризованными.

Стоит отметить, что в отличие от методов, чувствительных к поверхности, к кото-



Рис. 1.5: (а) — Объемная (нижняя часть) и поверхностная зоны Бриллоэна в Bi₂Se₃. Отмечены высокосимметричные точки;(б) — Зонная структура Bi₂Se₃ с учетом СОВ. Рисунки взяты из [39] рым как раз относятся ARPES и STM, изучение транспортных свойств 3D TU осложнено наличием большого количества объемных носителей. Оказалось, что аs-grown кристаллы стехиометрических соединений Bi₂Se₃ и Bi₂Te₃ являются не изоляторами, а «плохими» металлами, а концентрацию носителей заряда определяют собственные антиструктурные дефекты и вакансии. Кроме того, поверхностные состояния по-прежнему уязвимы, из-за возможных химических реакций, при контакте с воздухом. Несмотря на все сложности, в работах Qu и Analytys были приведены первые достаточно убедительные результаты экспериментов, в которых, по-видимому, представлены транспортные свойства поверхностных состояний в объемных монокристаллах Bi₂Te₃ [52] и (Bi_{1-x}Sb_x)₂Se₃ [54] (Puc. 1.7). В работах [5, 6] было показное, что при легировании халькогениды висмута становятся сверхпроводниками. В частности интеркалирование Cu между пятикратными слоями кристаллической структуры слоистого Bi₂Se₃ (Puc. 1.8) приводит к сверхпроводимости ниже

критической температуры $T_c \simeq 3.8 \,\mathrm{K}$ [5]. Есть основания полагать, что именно данное соединение может быть топологическим сверхпроводником [1, 2, 56].



Рис. 1.6: Первые результаты ARPES- и STM экспериментов в классе «сильных» 3D TU: (a) — Результат ARPES -эксперимента в первом 3D TU $\operatorname{Bi}_{1-x}\operatorname{Sb}_x$ иллюстрирует наличие 5 спинполяризованных состояний, пересекающих уровень Ферми. Показана вихревая спиновая структура около точки $\overline{\Gamma}$ [43]. (б) — ARPES эксперимента $\operatorname{Bi}_2\operatorname{Se}_3$: наблюдается конус поверхностных состояний с точкой Дирака в точке $\overline{\Gamma}$ объемной зоны Бриллюэна [49]. (в) — Результаты STM эксперимента в $\operatorname{Bi}_{1-x}\operatorname{Sb}_x$ подтверждают невозможность рассеяния назад на примесях или дефектах, характерное для спиральных поверхностных состояний в 3D TU [51]. (г) Первая экспериментальная работа, в которой сравнивались результаты ARPES и STM исследований $\operatorname{Bi}_2\operatorname{Te}_3$. Показан типичны туннельный спектр, на котором отмечены положения объемной запрещенной и валентной зоны и точки Дирака. Из ARPES экспериментов было получено, что $\operatorname{Bi}_2\operatorname{Te}_3$ имеет простой спектр устойчивых поверхностных состояний, однако точка Дирака в отличие от $\operatorname{Bi}_2\operatorname{Se}_3$ находится у дна валентной зоны [55]



Рис. 1.7: (a) — Транспортные свойства образцов Bi₂Te₃ с диэлектрическим и металлическим ходом сопротивления (обозначение N1 и Q1, соответственно). Угловые зависимости квантовых осцилляций демонстрируют различное поведение [52]. (б) — 2D природа осцилляции магнетосопротивления в (Bi_{1-x}Sb_x)₂Se₃, измеренных при вращении образца в магнитном поле [54]



Рис. 1.8: Сверхпроводимость в Bi₂Se₃ интеркалированном медью: (a) —Показан резистивный сверхпроводящий переход. На вставке показана низкотемпературная часть сверхпроводящего перехода. (б) — Кристаллическая структура интеркалированных образцов. Медь находится в Вандер Ваальсовых щелях. Данные взяты из [5]

1.4 Применение ТИ

ТИ несомненно могут занять ведущее место в спинтронике. Спинтроника — область квантовой электроники, в которой для передачи информации наряду с зарядом используется спин частиц. Существует три основных направления развития спинтроники: квантовый компьютер, спиновый полевой транзистор и спиновая память. Как было описано ранее на поверхности ТИ возникает ток с одинаковым направлением спина (спин-поляризованный ток), причем этот ток устойчив к внешним возмущениям, таким как дефекты поверхности, инородные примеси или внешнее электрическое поле. Это особое свойство, несомненно, может найти применение для создания устройств спинтроники с малой диссипацией энергии. Несомненным преимуществом таких устройств является отсутствие тока зарядов, что способствует миниатюризации устройств, которые не требуют больших поверхностей для отвода джоулева тепла. Уже сегодня предложены некоторые схемы устройств на основе ТИ, однако многие из них пока работают при низких температурах [57].

Свойства ТИ гипотетически могут использоваться для создания квантового компьютера. Здесь встает вопрос о загадочных майорановских частицах [8]. В 1937 году итальянским физиком Этторе Майораной были впервые предсказаны необычные по своим свойствам фермионы — они являются своими собственными античастицами[58]. Из расчетов предполагается что эти частицы чрезвычайно устойчивы к внешним воздействиям и шуму, что, несомненно, является идеальным объектом для построения квантового компьютера. И хотя эти частицы пока еще никем не наблюдались, теоретики рассчитали, что таковые могут быть получены при определённых манипуляциях с ТИ. В частности, они должны существовать на границе таких областей, где ТИ-материал, проводящий ток лишь на поверхности, размещен рядом с обычным сверхпроводником.

Известен также еще один интересный факт: безмассовые релятивистские электроны, движущиеся по поверхности ТИ, имеющей дефекты, хорошо моделируют распространение света по геодезическим линиям в поле массивных объектов [59]. Конечно ТИ имеют большой список возможных применений, в том числе таких потенциально революционных как создание квантового компьютера. С другой стороны, ТИ позволяют изучать абсолютно новые состояния материи и экспериментально проверять некоторые предсказания физики конденсированного состояния.

1.5 Выводы и перспективы

Открытие нового состояния материи, ТИ, несомненно одно из самых громких за последние годы. Новый подход к классификации фаз по топологическому признаку приоткрыл дверь к следующему этапу развития физики конденсированного состояния. Уникальные свойства ТИ могут стать импульсом к очередному научно-технологическому прорыву, связанному с реализацией квантовых компьютеров и различных устройств спинтроники. В то же время открытие ТИ также, несомненно, стимулирует ученых к проверке самых смелых идей связанных, например, с загадочными частицами-античастицами Майорана или монополем Дирака [60].

Исследования ТИ и ТС только начинаются и, несомненно, важно достичь глубокого понимания природы данных соединений. Отсюда возникает необходимость исследования фундаментальных свойств ТИ всевозможными экспериментальными методами. В последующих главах данной диссертационной работы приводятся результаты исследования поведения 3D ТИ с помощью магнитотранспортных измерений. Стоит отметить, что именно транспортные исследования позволяют изучить свойства и поведение уникальных дираковских квазичастиц в реальных условиях и материалах, что особенно важно для практического применения 3D ТИ в будущем.

Глава 2

Рост монокристаллов халькогенидов висмута и методика эксперимента

2.1 Цели и задачи

В 2009 году было открыто второе поколение «сильных» 3D TU на основе халькогенидов висмута [39]. Относительно большой значение энергетической щели (300 и 150 мэВ, для Bi₂Se₃ и Bi₂Te₃, соответственно) в этих полупроводниковых соединениях делает эти материалы наиболее перспективными с прикладной точки зрения. Эксперименты по фотоэмиссии с угловым разрешением на образцах Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ продемонстрировали наличие конуса устойчивых поверхностных состояний в тонком приповерхностном слое объёмных монокристаллов [1, 2]. Однако объемные свойства стехиометрических соединений Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ демонстрируют металлическое поведение. Это объясняется тем, что объёмную концентрацию носителей заряда в кристалле определяют собственные антиструктурные дефекты и вакансии. Для изучения поверхностных состояний 3D TU в экспериментах по переносу заряда необходимо значительно уменьшить количество примесей и дефектов, достичь изолирующего поведения объёма кристаллов, добиться совпадения уровня Ферми с дираковской точкой. Регулирование концентрации носителей заряда достигается путем легирования, варьирования составов исходных компонентов и использования определенного метода выращивания монокристаллов. Несмотря на то, что материалы семейства халькогенидов висмута широко применяются в термоэлектрических приборах и тщательно изучались еще с 60-х годов, исследования новых состояний задает ряд новых требований к технологии их выращивания. В данной главе диссертации приведено подробное описание технологии получения монокристаллов Bi₂Te₃, Bi₂Te₃Sn_x, Bi₂Se₃, Bi_{2-x}Se₃Cu_x, приведены результаты измерений некоторых электронных и транспортных характеристик полученных образцов, необходимых для дальнейшего исследования магнитотранспортных и сверхпроводящих свойств. Также в заключительной части главы приводятся особенности работы с образцами при подготовке к экспериментам в сильных магнитных полях и методика магнитотранспортных измерений.

2.2 Рост монокристаллов халькогенидов висмута

Для выращивания кристаллов Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ нами использовался модифицированный метод Бриджмана — метод направленной кристаллизации расплава медленным охлаждением в тепловом градиентном поле. Наличие температурного градиента должно приводить к росту разных по составу и, следовательно, по концентрации носителей областей монокристалла на верхнем и нижнем концах кристаллизующегося слитка. Однако для получения монокристаллов с заданными свойства важно учитывать особенности синтеза халькогенидов висмута, которые представлены в следующем разделе.

2.2.1 Особенности выращивания монокристаллов халькогенидов висмута

В стехиометрических соединениях Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 концентрацию носителей заряда определяют собственные антиструктурные дефекты типа A_B , B_A и вакансии V_B . В теллуриде висмута, антиструктурные дефекты и вакансии образуются примерно в одинаковых количе-



Рис. 2.1: (a) — Диаграмма состояния Ві—Те в окрестности Ві₂Те₃ [63]. 1 — линия ликвидуса, 2 — линия солидуса. Черным кружком отмечен состав расплава, необходимого для выращивания стехиометрических кристаллов Ві₂Те₃ (б) — Зависимость концентрации носителей от ат.% Те в расплаве [64].

ствах. Как показано на фрагменте диаграммы состояния системы Bi — Te (Puc. 2.1a), компоненты соединения Bi₂Te₃ растворяются друг в друге, образуя область твёрдых растворов (*область гомогенности*), которая при 400 — 520 °C составляет 59.8 — 60.2 ат.% Te [62]. На Puc. 2.1a стрелочкой отмечено смещение максимума линии ликвидуса относительно стехиометрии («смещение стехиометрии»), согласно чему Bi₂Te₃ стехиометрического состава кристаллизуется из расплава, содержащего 63 ат.% Te . Меняя состав от 60 — 63 ат.% Te можно получить соединения с различным типом и концентрацией носителей заряда, а также в узком диапазоне составов (см. Puc. 2.16) возможно получение образцов с максимальной компенсация избыточных «объёмных» дырок и электронов. Получение монокристаллов с различным типом и концентрации носителей заряда возможно также и при легированием Sn [23].

Смещения стехиометрии для соединения Bi₂Se₃ не наблюдается. Состав максимума на кривой ликвидуса Bi–Se почти совпадает со стехиометрией – при сплавлении стехиомет-

рических количеств Ві и Se (40 : 60) состав твердой фазы: Ві — 40.02 ± 0.01 ат.% и Se — 59.98 ± 0.01 ат.% [61]. Стехиометрический Ві₂Se₃ является полупроводником с концентрацией электронов $n \sim 10^{19}$ см⁻³ в результате значительного преобладания одного типа дефектов, а именно вакансий селена (V_{Se}), над другим типом антиструктурного дефекта (Bi_{Se}). Уменьшить число вакансий V_{Se} можно выращиванием Bi₂Se₃ в Se-обогащённой среде, но это увеличивает образование дефектов Se_{Bi} , которые являются донорами. Поэтому Bi₂Se₃ для уменьшения объёмного заряда целесообразно легировать.

2.2.2 Описание установки для выращивания кристаллов

В процессах выращивания монокристаллов использовались шахтные лабораторные электропечи сопротивления типа СШОЛ 1,2.2,85/10 (диаметр и высота рабочего пространства — 12 см и 28.5 см, номинальная температура 1000 °C). В электрической схеме печи предусмотрен регулятор температуры серии ПТ 200–20, предназначенный для регулирования температуры по заданной программе (графику).

При независимом измерении температуры в процессе выращивания монокристаллов используется вольтметр универсальный И7 – 78/1 в комплексе с Pt-PtRh термопарой. Взвешивание исходных материалов производится на лабораторных весах типа HT, HTR (весы Shinko–ViBRA) HTR–220 CE (220 г × 0.1 мг). Запаивание ампул происходит при откачке, для чего используются высоковакуумная аппаратура AV63 с предельным давлением 4 × 10⁻⁶ мм.рт.ст.

2.2.3 Составы исходных компонентов.

Для выращивания монокристаллов в качестве основных компонентов нами использовались Bi, Se, Te . Для легирования для Bi₂Se₃ и Bi₂Te₃ в качестве легирующих примесей к основным компонентам добавлялись Cu и Sn, соответственно. Все материалы имели чистоту не менее 99.999.

Подготовка шихты:
<u>**Bi**</u>₂**Te**₃. Исходная шихта изготавливалась из высокочистых Bi и Te, взятых в стехиометрическом соотношении, а также с избытком теллура: 62.5; 62.6; 62.8 и 63 ат.% Te, где избыток Te связан со смещением стехиометрии. В случае легирования к смеси Bi и Te добавлялось олово.

<u>**Bi₂Se₃**</u>. В качестве легирующего компонента была выбрана медь. Элементарные Bi и Se загружались в ампулы в стехиометрическом соотношении, в случае легирования добавлялась медь. Легирование Cu осуществляется двумя путями:

медь добавляется в виде атомной смеси 2Cu+3Se к стехиометрическому составу Bi₂Se₃;
 элементарная медь добавляется к стехиометрическому Bi₂Se₃.

Кварцевые ампулы диаметром 6 – 10 см загружались расчётным количеством элементов, откачивались до 10^{-4} мм.рт.ст., запаивались и помещались в шахтную печь с линейным температурным градиентом в зоне кристаллизации 2 - 3 °C/см.

2.2.4 Температурно-временной режим роста кристаллов

Перед началом процесса в регулятор температуры вводилась программа температурного режима. Температурный режим можно условно разбить на три этапа:

- Выдержка (гомогенизация расплава). Температура выдержки в типичных рабочих процессах составляла 800 875 °C.
- Медленное охлаждение (рост кристаллов) проводилось со скоростью 2 5 °C/час до температуры 580 590 °C
- Отжиг в течение 24 часов при температуре 585 °C, после чего печь выключалась.

Общее время процесса выращивания составляло 100 — 150 часов. Для обеспечения направленной кристаллизации вдоль ампулы создавался вертикальный градиент температуры, направленный к верху ампулы 3 — 5 °C/см. Положение рабочей ампулы, градиент температуры вдоль ампулы и режим выращивания приведены на Рис. 2.2.



Рис. 2.2: Режим выращивания кристаллов халькогенидов висмута – зависимость температуры роста от времени, рисунок рабочей ампулы и градиент температуры вдоль ампулы

Длительный отжиг монокристаллов для создания градиента состава, проводился в шахтной печи с градиентом температуры ~ 6 °C/см. Время и температура процесса отжига составляли 150 часов и 550 °C, соответственно.

2.3 Структура, морфология, состав и некоторые транспортные характеристики полученных монокристаллов

В данной части приводятся результаты характеризации образцов халькогенидов висмута, полученных в результате роста модифицированным методом Бриджмана.

2.3.1 Морфология и состав

Выращенные слитки длиной ~ 4 см имели диаметр 6 мм (Рис. 2.3) и состояли из одного или нескольких монокристаллических блоков. Из полученных слитков выкалывались отдельные пластинчатые монокристаллы с зеркально-гладкой поверхностью. Размеры полученных кристаллов в плоскости *ab* составляли (1×1) мм², толщина 30 – 100 мкм(Рис. 2.4, 2.5a, 2.5б).



Рис. 2.3: Фотография закристаллизовавшихся слитков халькогенидов висмута



Рис. 2.4: Внешний вид кристаллов, выколотых из монокристаллических слитков халькогенидов висмута



Рис. 2.5: Электронномикроскопические изображения двух типичных пластинчатых монокристаллов халькогенидов висмута, крестики на панели (б) — точки анализа состава. Данные предоставлены С.Г. Черноок

Морфология и состав выросших кристаллов изучались с помощью растрового электронного микроскопа JSM5910LV, оснащенного переориентационным анализатором рентгеновского излучения Oxford Instruments с программным обеспечением INCA. Эта система позволяла регистрировать характеристическое рентгеновское излучение всех элементов, начиная с бора.

Средний элементный состав, определённый на кристаллах Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и проанализированный с шагом 50 – 100 мкм в зависимости от размера образцов, соответствовал стехиометрическому составу с точностью ± 1 ат.%. В выращенных кристаллах $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3\text{Cu}_x$ была обнаружена медь на уровне погрешности метода.

2.3.2 Исследование поверхности образцов и деградация при длительном хранении на воздухе

Также проводилось исследование поверхности монокристаллов халькогенидов висмута проводилось методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Для формирования образа рельефа поверхности использовался микроскоп СММ-2000, работающий в режиме СТМ. Сканирование проводилось с поддержанием постоянного значения туннельного тока 2 нА. Напряжение между иглой и образцом составляло 0.1 В.

Как уже было описано выше, халькогениды висмута это слоистые соединения, которые имеют пространственную группу симметрии $R\overline{3}m$. Элементарная ячейка состоит из 3 пятикратных слоев (квинтетов), которые связаны слабыми связями типа Ван-дер-Ваальса. Соединения халькогенидов висмута легко скалываются по границам квинтетов, на которых атомы халькогена (Se или Te) образуют Ван-дер-Ваальсову (BдB) поверхность.

Для исследований были взяты монокристаллы Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 со свежими сколами, а также образцы, хранящиеся на воздухе в течение нескольких месяцев. На Рис. 2.6а представлен СТМ-образ поверхности кристалла $Bi_2Te_3Sn_x$ с ориентацией (001). Хорошо видны ступени роста (области 2, 3, 4). Высота ступени (область 4) составляет 3.8 нм (38 Å), что соответствует с учётом погрешности одному монослою. В области 3 на Рис. 2.6а видна двойная ступенька, высота которой составляет 6.5 нм. Наличие ступеней роста свидетельствует о том, что в данных монокристаллах реализуется послойный рост.

На Рис. 2.66 представлен СТМ-образ монокристалла Bi₂Te₃ хранившегося на воздухе около трёх месяцев. Наблюдаются наноразмерные образования аморфных гидрофобных оксидов по всей видимости теллура и висмута, оксидные образования ориентированы. Подобные данные были получены при изучении BдB-поверхностей слоистого полупроводника InSe [65].

Таким образом, на образцах, хранящихся на воздухе, наблюдалась неплотная оксидная пленка, которая затрудняла подробное исследование поверхности. На свежих сколах наблюдается рельеф поверхности, видны ступени роста, высота которых соответствует одной элементарной ячейке.

2.3.3 Рентгеноструктурный анализ

Структурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН2.0, с использованием графитового монохроматора и излучения CuK_{α} .

На Рис. 2.7а, 2.7б приведены стандартные дифрактограммы полученных монокристал-



Рис. 2.6: (а) — СТМ-образ поверхности монокристалла $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Sn}_x$ с кристаллографической ориентацией (001). Размер кадра 1х1 мкм, разброс высот по всему кадру — 15 нм;высота ступенек H = 6.5 нм (двойная ступенька 3) и H = 3.8 нм (одинарная ступенька 4; (б) — СТМ-образ поверхности монокристалла Bi_2Te_3 с кристаллографической ориентацией (001), хранившегося на воздухе в течение нескольких месяцев. Размер кадра 2 × 2 мкм, разброс высот по всему кадру — 141 нм, шероховатость поверхности по всему кадру $R_a=17.2$ нм. Данные предоставлены Б.А. Логиновым

лов Bi₂Te₃ и Bi_{2-x}Se₃Cu_x Монокристаллы имели ромбоэдрическую решётку и относились к пространственной группе $R\overline{3}m$. Параметры решётки вдоль оси с определялись по серии симметричных рефлексов дальнего порядка (0 0 30), (0 0 33) и (0 0 36), на которых хорошо разделяется дублет $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$, что повышает точность измерений. Параметр кристаллической решётки *a* определялся по наиболее интенсивным асимметричным рефлексам (1 0 25), (1 0 28) и (2 0 26) с учётом брэгтовского угла отражения и наклона соответствующих плоскостей к плоскости (001). Параметры решётки полученных монокристаллов Bi₂Te₃ составляли: a = 4.379 - 4.401 Å и c = 30.495 - 30.504 Å, а для монокристаллов Bi₂Se₃ a = 4.142 - 4.154 Å, c = 28.636 - 28.650 Å, что соответствует литературным данным [63].

Полученные монокристаллы обладали высоким структурным совершенством. Полуширина кривых качания монокристаллов составляла 0.1° (Рис. 2.8а, 2.8б), что определяется техническими возможностями дифрактометра.



(б)

Рис. 2.7: Дифрактограммы монокристаллов Bi_2Te_3 (а) и $Bi_{2-x}Se_3Cu_x$ (б). Данные предоставлены В.В. Родиным

2.3.4 Удельное сопротивление и эффект Холла монокристаллов ${ m Bi}_2{ m Te}_3$ и ${ m Bi}_2{ m Te}_3{ m Sn}_x$

Для отбора образцов для дальнейших исследований проводились измерения температурной зависимости сопротивления и эффекта Холла на нескольких кристаллах для каждого процесса роста.

Кристаллы, выросшие из шихты, содержащей только Ві и Те в разных соотношениях, имели металлическое поведение в диапазоне температур 4 — 300 K с отношением сопротивлений R(293 K)/R(4 K) 20 — 80 (Рис. 2.9а). При содержании Те в шихте 60 ат.% Те по данным измерения эффекта Холла (Рис. 2.9б) носителями заряда в кристаллах являются



Рис. 2.8: Кривые качания для рефлекса 0015 монокристаллов $Bi_2Te_3(a)$ и $Bi_{2-x}Se_3Cu_x(6)$. Данные предоставлены В.В. Родиным

дырки с достаточно высокой концентрацией $p \simeq 1.9 \times 10^{19} \,\mathrm{cm^{-3}}$. Увеличение концентрации Те в шихте до 63 ат.% Те приводит к смене знака носителей заряда, при этом холовская концентрация электронов составляет $n \simeq 6 \times 10^{20} \,\mathrm{cm^{-3}}$. В легированных оловом



Рис. 2.9: Зависимости электрического сопротивления от температуры, нормированные на сопротивление при 300 K (а) и холловского сопротивления от магнитного поля при T = 4 - 7 K (б) монокристаллов Bi₂Te₃ (кривые 1, 2) и Bi₂Te₃Sn_x (кривые 3)



(a)



Рис. 2.10: Транспортные характеристики монокристаллов Bi_{2-x}Te_{3+x}: (a) — Температурная зависимость удельного сопротивления для образцов с различной концентрацией носителей заряда; (б) — зависимость остаточного сопротивления при T = 4 K от концентрации носителей заряда; (в) — зависимость холловской подвижности от концентрации носителей заряда

монокристаллах $\operatorname{Bi}_{1.87}\operatorname{Te}_3\operatorname{Sn}_{0.03}$ и $\operatorname{Bi}_{1.865}\operatorname{Te}_3\operatorname{Sn}_{0.035}$ наблюдалось немонотонное поведение сопротивления от температуры (кривая 3 на Рис. 2.9а) и существенно меньшее отношение сопротивлений $R(293 K)/R(4 K) \sim 2 - 4$. Эти кристаллы имели носители заряда *p*-типа (кривая 3 на Рис. 2.96) с относительно низкой концентрацией $(2 - 4) \times 10^{18} \,\mathrm{cm}^{-3}$.

Более подробно исследовались транспортные свойства нелегированных кристаллов $Bi_{2-x}Te_{3+x}$, выращенных из составов с различным содержанием теллура в расплаве (62 – 63 ат.% Те). Для образцов, полученных из пяти различных составов, наблюдалась изменение типа носителей заряда, а также появление немонотонной зависимости удельного сопротивления от температуры (Рис. 2.10а) и увеличение остаточного сопротивления (Рис. 2.10б) в образце с наименьшей концентрацией носителей заряда 7 × 10¹⁷ см⁻³. На Рис. 2.10а (прерывистая кривая) видно, что при изменении знака типа носителей заряда удельное сопротивление имеет металлических характер.

Все исследуемые образцы имели большие значения холловской подвижности образцов $\mu^H \simeq 10000 - 30000 \,\mathrm{cm^2/Bc}$. На Рис. 2.10в видно, что в образце с наименьшей концентрацией носителей заряда наблюдается увеличение холловской подвижности.

2.3.5 Удельное сопротивление и эффект Холла монокристаллов ${\rm Bi}_2{ m Se}_3, { m Bi}_{2-x}{ m Se}_3{ m Cu}_x$ и ${ m Bi}_2{ m Se}_3{ m Cu}_x$

Нелегированные кристаллы Bi_2Se_3 , выросшие из шихты с стехиометрическим соотношением $Bi:Se \ 40 : 60$, имели металлическое поведение в диапазоне температур 4 – 300 K с отношением сопротивлений $R(293 K)/R(4 K) \sim 1.5 - 2$. По данным измерения эффекта Холла в этих кристаллах носителями заряда являются электроны с высокой концентрацией $(2 - 2.5) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Также были исследованы легированные образцы двух типов, с различными способами введения меди:

1. Си добавляется в виде атомной смеси 2Cu+3Se к стехиометрическому составу Bi₂Se₃



Рис. 2.11: Транспортные характеристики монокристаллов селенида висмута для образцов с различным легированием: 1 — нелегированный Bi_2Se_3 ; 2, 4 — $Bi_{2-x}Se_3Cu_x$ с различной концентрацией меди, 3 — $Bi_2Se_3Cu_x$ интеркалированный медью. (а) — Температурная зависимость удельного сопротивления; на верхней вставке: низкотемпературная часть зависимости удельного сопротивления, образца после недельного отжига; (б) — зависимость остаточного сопротивления при T = 4 K от концентрации носителей заряда; (в) — холловское сопротивление от магнитного поля при T = 4 - 7 K.

и образует в кристаллической решётке $\operatorname{Bi}_{2-x}\operatorname{Se}_3\operatorname{Cu}_x$ дефект Cu_{Bi} , который работает как акцептор;

 элементарная медь добавляется к стехиометрическому Bi₂Se₃. В подобном случае преобладает механизм интеркаляции меди в междоузлия (медь выступает в роли донорной примеси) [5].

Типичные зависимости первого типа образцов описываются кривой 2 на Рис. 2.11а. По данным измерения эффекта Холла (Рис. 2.11в) концентрация электронов была меньше, чем для нелегированных образцов. Для образцов интеркалированных медью (второй тип введения меди) наблюдалось увеличение концентрации электронов а также уменьшение остаточного сопротивления при T = 4 К (Рис. 2.116). Кривая 4 на Рис. 2.11а описывает температурную зависимость удельного сопротивления образца $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3\text{Cu}_x$, подвергавшемуся недельному отжигу. В низкотемпературной области наблюдается неметаллический ход сопротивления (Вставка на Рис. 2.11а), а также значительное снижение концентрации электронов до 8×10^{17} см⁻³, что возможно связано с уменьшением вакансий селена.

Были также определены некоторые транспортные характеристики монокристаллов $Bi_2Se_3, Bi_{2-x}Se_3Cu_x$ и $Bi_2Se_3Cu_x$, которые представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1: Некоторые транспортные свойства селенида висмута для образцов с различным легированием и временем отжига.

№ п/п	Соединение	Легирующая	Время от-	$n_{Hall}, \mathrm{cm}^{-3}$	$\mu_{Hall}, \mathrm{cm}^2/\mathrm{Bc}$	m R(293K)/
		примесь	жига, час			$R(4.2 \mathrm{K})$
1	$\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{Se}_{3}$	_	24	$-2-3 \times 10^{19}$	800 - 1100	3
2	$\operatorname{Bi}_{2-x}\operatorname{Se}_3\operatorname{Cu}_x$	2Cu + 3Se	24	$-2-6 \times 10^{18}$	7000 - 9500	4 - 5
3	$\operatorname{Bi}_{2-x}\operatorname{Se}_3\operatorname{Cu}_x$	2Cu + 3Se	150	$-7 - 8 \times 10^{17}$	6000 - 7000	3 - 4
4	$\operatorname{Bi}_{2-x}\operatorname{Se}_3\operatorname{Cu}_x$	Cu	24	$-1\!-\!2\!\times\!10^{20}$	700 - 800	1.6 - 1.8

2.4 Экспериментальные методики

В данном разделе главы описаны методики и схемы экспериментальных установки, на которых проводились измерения удельного сопротивления и эффекта Холла для характеризации образцов, а также методика магнитотранспортных измерений в сильных магнитных полях и низких температурах. В третье части данного раздела обсуждаются особенности при работе с образцами.

2.4.1 Схема измерения и экспериментальная установка для характеризации монокристаллов

Электрическое сопротивление и эффект Холла кристаллов измерялись методом Ван-дер-Пау на постоянном токе с коммутацией направления. Монокристаллические образцы халькогенидов висмута, вырезанные в форме четырёхугольника, возможно более близкому к квадрату, с длинами сторон 0.8 – 1.2 мм монтировались на специальном держателе путем прижатия индиевых контактов к углам образца (сопротивление контактов не превышало 1 Ом). Далее держатель с образцом устанавливался на оригинальной вставке для измерения магнитотранспортных характеристик (Рис. 2.12) и подключался согласно электрической схеме измерений (Рис. 2.13).

Температурные зависимости удельного сопротивления полученных монокристаллов измерялись в диапазоне 4—300 К при охлаждении путем плавного опускания вставки, разработанной М.В. Голубковым, с образцом в дьюар с жидким гелием. Изменение температуры образца производилось путем плавного опускания вставки с образцом в дьюар с жидким гелием. Локальная температура образца измерялась с помощью угольного термометра, расположенного в непосредственной близости к образцу. Ток через образцы выбирался из условия отсутствия нагрева при низких температурах и составлял 50 — 200 мкА.

Измерения **температурной зависимости сопротивления** образцов проводились в двух конфигурациях контактов (Рис. 2.14а, 2.14б) при непрерывном изменении направле-



Рис. 2.12: Экспериментальная установка для измерения магнитотранспортных характеристик



Рис. 2.13: Схема измерений магнитотранспортных характеристик кристаллов халькогенидов висмута. Сплошными линиями показано подключение источника тока 6221 и нановольтметра 2182А при измерении сопротивления (одна из двух необходимых конфигураций), пунктирными — при измерении эффекта Холла.



Рис. 2.14: Конфигурации контактов образца для измерения сопротивления (а, б) и эффекта Холла (в). Показаны подключение и полярность источника тока (I) и нановольтметра (U) и на (в) направление магнитного поля (H). (г) — схема условия эксперимента при измерении эффекта Холла.

ния тока в образце с помощью программного обеспечения, написанного в программной среде Labview.

Удельное сопротивление ρ в единицах в Ом×см было рассчитано по методу Ван-дер-Пау [67]:

$$\rho = d \cdot \frac{R_1 + R_2}{2} \cdot f \tag{2.1}$$

где d — толщина образца в см; R_1 и R_2 — сопротивления образца при конфигурациях контактов на Рис. 2.14а, 2.14б, соответственно; f — поправочный коэффициент в методе Ван-дер-Пау. Толщина образца определялась по фотографии торца кристалла, снятой с помощью цифровой камеры Moticam 2300, установленной на микроскопе. Измерение необходимого размера осуществлялось с помощью программного обеспечения Motic 2.0, поставляемого с цифровой камерой.

Также из экспериментальных данных определялся параметр отношения сопротивления *RRR* при 290 и 4 К:

$$RRR = \frac{\rho(290K)}{\rho(4K)}.$$
(2.2)

Эффект Холла измерялся в диапазоне магнитного поля до 1.5 Тл при температуре 4–7 К в области насыщения примесной проводимости. Магнитное поле прикладывалось перпендикулярно плоскостям (001) монокристалла и всегда было перпендикулярно направлению тока (Рис. 2.14г). Конфигурация контактов показана на Рис. 2.14в. Развертка магнитного поля осуществлялась путем изменения тока через сверхпроводящий соленоид. Холловская концентрация в единицах 10¹⁸ см⁻³ вычислялась по формуле:

$$n_{Hall} = \frac{B}{edR_{xy}},\tag{2.3}$$

где B — магнитное поле в Тл; e — заряд электрона в Кл; d — толщина образца в м; $R_{xy} = \frac{R_{xy1}-R_{xy2}}{2}$ — холловское сопротивление в Ом; R_{xy1} — отношение напряжения на контактах 2-3 к току через контакты 1-4 (Рис. 2.14в) при магнитном поле, ориентированном, как показано на Рис. 2.14в; R_{xy2} — отношение напряжения на контактах 2-3 к току через контакты 1-4 при магнитном поле, ориентированном противоположно показанному на Рис. 2.14в. Концентрация вычислялась с учетом знака: «+» соответствует носителям заряда с отрицательным зарядом, «-» соответствует носителям заряда с отрицательным зарядом.

Коэффициент Холла *R_H* в единицах см³/Кл был вычислен исходя из выражения:

$$R_H = \frac{1}{0.16n_{Hall}}.$$
 (2.4)

Холловская подвижность в единицах см²/Вс выражается как:

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho},\tag{2.5}$$

где R_H берется по абсолютной величине. Результат округлялся до двух значащих цифр из-за конечного размера контактов и неоднородности толщины выколотого кристалла.

2.4.2 Методика магнитотранспортных измерений в сильных маг-

нитных полях и низких температурах

В данной части работы приведено краткое описание установок для изучения магнитотранспортных свойств 3D ТИ в сильных магнитных полях и низких температурах. Рассмотрены принципиальные схемы измерения магнетосопротивления и эффекта Холла.

Магнитные системы

Серии магнитотранспортных измерений 3D TИ были проведены с использованием различных магнитных систем. Часть магнитотранспортных измерений халькогенидов висмута, описываемая в главе 3, была проведена в полях сверхпроводящего соленоида Nb₃Sn с магнитным полем до 9 Tл на установке PPMS производства Quantum Design. Для детального изучения фазы осцилляций ШдГ были необходимы более сильные магнитные поля. Эксперименты, результаты которых описываются в главах 4, 5 и 6, проводились на NbTi комбинированных Nb₃Sn/NbTi сверхпроводящих соленоидах с максимальным полем либо до 15 Tл (Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур во Вроцлаве) либо до 21 Tл (ЦКП ФИАН).

Для поддержания рабочей температуры (~ $4.2 \,\mathrm{K}$) сверхпроводящие соленоиды устанавливают в криостаты, заполненные жидким ⁴He, которые также оснащены низкотемпературной системой. Дополнительная теплоизоляция, позволяющая держать всю установку охлажденной длительное время, осуществляется при помощи так называемой «суперизоляции» (отражающее покрытие) и азотной ванны ($T = 77 \,\mathrm{K}$). Схема криостата с верхней загрузкой (top loading) представлена на Рис. 2.15.

Величина магнитного поля в сверхпроводящем соленоиде контролируется величиной тока, проходящего через шунт. Однако для определения магнитного поля важно понимать, что при охлаждении некоторое магнитное поле может быть «заморожено» в толще сверхпроводящего провода, из которого сделан соленоид. Данный вопрос можно решить



Рис. 2.15: Схема криостата с верхней загрузкой (top loading).

при помощи установки датчика Холла вблизи измеряемого образца.

Низкотемпературные измерения

Для измерений при низких температурах до 0.3 К использовались криогенные системы, работающие по принципу откачки изотопа ³He. Установка замкнутого типа принципиально состоит из внешнего баллона для хранения ³He, низкотемпературной вставки, в отдельной точке которой имеется тепловой контакт между разделенными объемами ³He и ⁴He и криосорбционного угольного насоса для откачки паров ³He. Объем ³He представляет из себя цилиндрическую шахту, в которую на специальном штоке помещается образец. ⁴He находится в градусной камере, которая подразумевает систему забора и внешнюю откачку паров ⁴He. Для конденсации ³He в градусной камере за счет непрерывной откачки ⁴He создается и поддерживается температура $T \simeq 1.5$ K. Чтобы понизить температуру ниже T_{cond} ($T_{min} = 0.3 - 0.4$ K), использовалась откачка ³He криосорбционным насосом. Для стабилизации давления паров ³He температура угольного насоса регулировалась при помощи нагревателя и ПИД-регулятора.

Также в некоторых экспериментах использовались системы с минимальной температурой 1.5 K, работающих по принципу откачки паров ⁴He, осуществляемой внешним форвакуумным насосом.

Измерения температуры в течение экспериментов, осуществлялось при помощи калиброванных термометров CERNOX, а также резистивного низкотемпературного термометра RuO₂, расположенных на медных пластинах в непосредственной близости к образцу. При измерениях в магнитных полях и низких температурах точность определения температуры осуществлялась за счет стабилизации давления паров, а также введения поправок от магнетосопротивления калиброванных термометров, эмпирические зависимости которых подробно изучались, например, в [68, 69].

Для изучения угловых зависимостей магнетосопротивления, использовались криогенные вставки с возможностью вращения смонтированного образца в магнитном поле. Образец всегда устанавливался так, чтобы при любой ориентации магнитного поля к его поверхности измерения магнетосопротивления проходили в скрещенном магнитном и электрическим поле. Для системы ³Не использовалась вставка фирмы Cryogenic. Вращение в данной вставке осуществляется посредством установленного вне криостата шагового двигателя, который передает вращение к червячному механизму в низкотемпературной части по тонкому штоку. Вращение шагового двигателя устанавливалась через компьютер.

Схема измерения электросопротивления

Для измерения продольного и холловского сопротивления использовалась методика AC детектирования при помощи синхронного детектора SR850 или техника синхронного детектирования. Данная техника позволяет измерять малые сигналы с большим отношением сигнал/шум. Подготовленный образец (подробнее будет описано в пункте 2.4.3) устанавливался на криогенную вставку и помещался в криостат в центр поля сверхпроводящего соленоида. Схема подключения к синхронному детектору изображена на Рис. 2.16. Пе-



Рис. 2.16: Схема измерения продольного и холловского сопротивления

ременный ток с заданной частотой, задавался источником тока, управляемый опорным напряжением на синхронном детекторе. При установке частоты необходимо исключить частоты кратные частоте сети ~ 50 Гц. Перед тем как попасть на синхронный измеряемые сигналы U_{xx} и U_{xy} усиливались внешними усилителями напряжения (K = 10 - 100 раз). Помимо очевидного эффекта усиления, внешние усилители обладают высоким входным сопротивлением, что важно для соблюдения правила измерения напряжений: сопротивлением.

2.4.3 Особенности работы с образцами

Подготовка образцов

Как описывалось ранее, отдельные образцы халькогенидов висмута получали из выращенных слитков, состоящих их монокристаллических блоков. Халькогениды висмута довольно мягкие материалы, что позволило легко получать образцы нужной формы. Образцы для исследования вырезались в форме прямоугольной пластины с характерными размерами (500 × 1500 × 50) мкм и далее устанавливались в конфигурации «холловского мостика» (Puc. 2.17a, 2.17б) на подготовленный площадку-держатель из фольгированного тексталита, которая непосредственно прикреплялась к измерительной вставке.

Особенности создания электрических контактов

При изготовлении омических контактов к образцам для транспортных и магнитотранспортных измерений важно удовлетворить следующим требованиям:

- 1. Размер контакта должен быть как можно меньше, что особенно важно для расчета удельного сопротивления.
- 2. Сопротивление контактов по отношению к сопротивлению образца не должно превышать нескольких десятков Ом. Это необходимо, чтобы исключить локальный перегрев образца в контактной области из-за выделения джоулева тепла при пропускании измерительного тока порядка нескольких мА. Это требование особенно важно при измерении транспортных и магнитотранспортных характеристик при низких температурах.

Учитывая данные требования, было выбрано несколько способов изготовления контактов, в том числе изготовление контактов с помощью проводящей серебряной пасты и индиевых прижимных контактов.

Серебряная проводящая паста Одним из предложенных вариантов было изготовление контактов с помощью серебряной проводящей пасты RS, основным растворителем в которой является бутилацетат. Несмотря на его довольно большую скорость испарения, паста растекалась по образцу, что обеспечивало стабильность механических свойств контактов. Однако оказалось, что сопротивление таких контактов резко увеличивалось, и уже через несколько часов достигало нескольких десятков Ом. Деградация контактов возможно связана с реакцией между поверхностью кристалла и компонентами, входящими в состав серебряной пасты (ацетон, бутилацетат). С подобной проблемой также столкнулись авторы работы [52] при исследовании транспортных свойства теллурида висмута. Чтобы избежать локального перегрева в контактной области при пропускании электрического тока до 2 мA, было предложено уменьшить сопротивление контактов с помощью напыле-







(a)





Рис. 2.17: Варианты контактов к образцам монокристаллов халькогенидов висмута: (a) — образец с контактами выполненный с помощью проводящей серебрянной пасты; (б) — образец с прижимными контактами из индия; (в) — два образца с контактами, смонтированных на подложке

ния золотых контактных площадок, с последующим приклеиванием золотой проволоки (диаметр 0.015 мм) серебряной пастой (Рис. 2.17а). Также золотые площадки защищали поверхность кристалла от действия растворителя. Слои золота 70 - 150 мкм напылялись с помощью вакуумного распыления с использованием теневых масок. Стоит отметить, что изготовленные подобным способом контакты имели сопротивление $\simeq 1 - 5$ Ом и были стабильны даже при длительном хранении на воздухе. Однако при непосредственном измерении температурных зависимостей сопротивления образца, наблюдалось увеличение уровня сигнал-шум, особенно в области низких температур. Индиевые прижимные контакты Несмотря на то, что с помощью пасты возможно создать контакты диаметром 150 – 200 мкм, было предложено использовать прижимные индиевые контакты (Рис. 2.176). К образцу были подведены дорожки шириной 200 – 250 мкм (как показано на Рис. 2.17в), на которые были нанесены капли из индия. Далее металл прижимался к поверхности образца, создавая при этом стабильные в течение времени электрические контакты с сопротивлением $\simeq 1 - 2$ Ом. Размеры выращенных кристаллов позволяли подготавливать образцы относительно большого размера, чтобы компенсировать ошибку, связанную с размерами контактов. Основным преимуществом подобных контактов является их механическая прочность, а также возможность их корректировки во время и после монтирования монокристалла на разводную площадку.

Скорость охлаждения образцов

Важной особенностью магнитотранспортных измерений монокристаллов семейства халькогенидов висмута является их медленное охлаждение от комнатной температуры до температуры жидкого гелия. Из-за слоистой структуры и вследствие наличия слабых Ван-дер Ваальсовых связей между квинтетами при быстром охлаждении возможно возникновение трещин, что может повлечь за собой изменение транспортных характеристик образца. Исходя из этого, цикл охлаждения проходил в течение 7 – 9 часов.

2.5 Выводы к главе 2

Методом направленной кристаллизации расплава медленным охлаждением в тепловом градиентное поле, включая метод выращивания из растворов-расплавов на основе халькогена, выращены высококачественные монокристаллы Bi₂Te₃, Bi_{2-x}Te₃Sn_x (x=0.004; 0.005), Bi₂Se₃ и Bi_{2-x}Se₃Cu_x. Исследована их морфология, состав, структура. Измеренные зависимости проводимости и холловского напряжения от температуры и магнитного поля, показали что полученные монокристаллы характеризуются

различным типом и плотностью заряда ($\sim 10^{17} \div 10^{20} \text{см}^{-3}$).

- Исследование температурной зависимости сопротивления и эффекта Холла показало, что легирование Cu в случае Bi₂Se₃ и Sn в случае Bi₂Te₃ привело к снижению концентрации объёмных носителей заряда и неметаллическому поведению сопротивления в этих монокристаллах, т.е. позволило приблизиться к трёхмерному диэлектрику.
- Получены монокристаллы Bi₂Se₃Cu_x, интеркалированные медью, с относительно высокой концентрацией электронов, необходимые для исследования сверхпроводящих свойств 3D ТИ на основе халькогенидов висмута.
- Тщательно отобранные образцы были подготовлены для изучения магнитотранспортных свойств в сильных магнитных поля. Рассмотрены различные способы изготовления электрических контактов к образцам, в том числе стабильные прижимные индиевые контакты с сопротивлением ~ 1 Ом.

Глава 3

Квантовые осцилляции сопротивления в монокристаллах халькогенидов висмута

3.1 Цели и задачи

За последние несколько лет одной из тем в физике конденсированного состояния, получившей бурное развитие, является открытие нового класса материалов, топологических изоляторов (ТИ) [1, 2]. Различия между основными состояниями обычного и ТИ устанавливаются топологическим инвариантом \mathbb{Z}_2 [14]. Под симметрией \mathbb{Z}_2 понимается инвариантость системы по отношению к преобразованию обращения времени. Первоначально новое квантовое состояние было теоретически предсказано [37], позже экспериментально обнаружено в двумерных (2D) структурах CdTe/HgTe/CdTe [38]. Однако наиболее активно эти состояния стали изучаться в трехмерных (3D) ТИ [1, 2, 3]. В настоящий момент наиболее интересными с научной и прикладной точек зрения 3D ТИ являются слоистые соединения Bi₂Se₃ и Bi₂Te₃ [39]. Существует ряд работ, в которых эти соединения подробно изучены с помощью методики ARPES (например, [49, 50, 75]). В работах [52, 54] представлены наблюдения 2D осцилляций Шубникова–де Гааза (ШдГ) и эффекта Холла в 3D ТИ, что, по-видимому, доказывает существование в них 2D поверхностных состояния с в состояния состояния в наказивает существование в них 2D поверхностных состояния в состояния состояния состояния состояния состояния существование в них 2D поверхностных состояния в состояния состояния состояния состояния состояния состояния и прикладной состояния в них 2D поверхностных состояния в состояния состояния состояния состояния состояния состояния и прикладной и прикладной и прикладной точе состояния состояния по-

ний. Есть основание полагать, что в монокристаллах Bi₂Se₃, легированных медью обнаружена поверхностная сверхпроводимость при 3.8 K [5]. Однако остается много неясного в свойствах и поведении TИ из-за отсутствия доступной информации об их транспортных и магнитотранспортных свойствах. В частности, в опубликованных результатах пока нельзя однозначно отделить вклад объемной проводимости 3D изолятора от его 2D поверхностной проводимости. Полные данные относительно зависимости положения уровня Ферми и точки Дирака от концентрации носителей в 3D TИ.

Несомненно изучение квантовых осцилляций магнетосопротивления, основанных на эффекте Шубникова-де Гааза является сильной методикой, позволяющей исследовать особенности электронной структуры в 3D TU. Напомним, что квантовые осцилляции обусловлены вырождением системы носителей заряда с формированием дискретных уровней Ландау [70] в присутствие сильных магнитных полей ($\mu_B H >> k_B T$, где μ_B — магнетон Бора и k_B — константа Больцмана). В контексте изучения поверхностных состояний в 3D TU можно выделить три основных момента. Во-первых, благодаря соотношению Лифшица–Онзагера [72, 71], связывающему частоту осцилляций с экстремальным сечением поверхности Ферми, возможно воссоздать форму поверхности Ферми и тем самым отделить поверхностный 2D-вклад в проводимость от объемного. Во-вторых, при изучении фазы квантовых осцилляций можно получить значение фазы Берри, которая из теории в случае линейного дираковского спектра должна иметь значение π . И в-третьих, исходя из теории, развитой Лифшицем и Косевичем [74, 73], анализ температурных зависимостей амплитуды осцилляций позволяет оценить основные кинетические параметры системы, такие как эффективная циклотронная масса и подвижность.

Однако реальные эксперименты по переносу заряда для изучения поверхностных нетривиальных состояний 3D TИ осложняются тем, что в 3D-материалах проводимость, связанная с объемными носителями всегда доминирует над вкладом поверхностной проводимости [1]. Предполагается, что для наблюдения 2D транспорта в объемных TИ необходимо, чтобы уровень Ферми пересекал только поверхностные состояния и находился вблизи точки Дирака, т.е необходима как можно более полная компенсация избыточных «объёмных» дырок и электронов.

В главе 2 настоящей работы было показано, что контролируя состав исходных компонентов в расплаве, можно получить монокристаллы халькогенидов с различными концентрациями носителей заряда, как более близкие к диэлектрику, так и сильнолегированные металлические образцы. Поэтому объектами исследования в этой главе были выбраны соединения наиболее близкие диэлектрикам: это монокристаллы теллурида висмута, легированные свинцом, а также селенида висмута, легированного медью. Представленные в данной главе исследования описывают магнитотранспортные измерения высококачественных монокристаллов 3D ТИ на основе халькогенидов висмута в полях до 9 Тл и температурах до 2 К.

3.2 Образцы и детали эксперимента

Измерения магнитотранспорта проводились на установке PPMS-9 в ЦКП ФИАН. Были изучены зависимости продольного и холловского сопротивления от магнитного поля в полях от -9 Tл до +9 Tл при различных фиксированных температурах и в различных углах наклона магнитного поля к поверхности образца. При температуре 0.5 К измерения проводились в ³He криостате с измерительным током 50 мкA, тогда как при температуре 2 К ток через образец был 200 мкA. Температура образца регистрировалась непрерывно с помощью RuO₂ термометра в течение каждой развёртки магнитного поля.

В данной главе приводятся результаты исследования магнитотранспортных характеристик двух монокристаллов $\operatorname{Bi}_{2-x}\operatorname{Se_3Cu}_x$ (обозначение № 1а и № 16). Температурная зависимость продольного удельного сопротивления $\rho_{xx}(T)$ в области 2 – 300 К и полевая⁶ зависимость холловского сопротивления $\rho_{xy}(H)$ представлена на Рис. 3.1а. Измерения эффекта Холла показали, что исследуемые образцы п-типа и имели концентрацию элек-

⁶Известно, что магнитная индукция $B(T_{J})$ связанна с напряженностью H через соотношение $B = \mu_0 H$. Для удобства в дальнейшем изложении μ_0 опускается и магнитное поле обозначено через H.

тронов в объеме $n = 5.2 \times 10^{18} \,\mathrm{cm}^{-3}$, что на порядок меньше чем для нелегированных образцов $\mathrm{Bi}_2\mathrm{Se}_3$. Температурная зависимость демонстрирует металлическое поведение и имеет положительный наклон $d\rho/dT > 0$ вплоть до температуры $\approx 35 \,\mathrm{K}$ с насыщением в низкотемпературной области.

Также в данной главе был исследован образец $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Sn}_x$ ($\mathbb{N}^{\circ}2$). Зависимость $\rho_{xx}(T)$ для данного образца немонотонная, как это видно из Рис. 3.16. Вследствие легирования, образец р-типа имел концентрацию дырок в объеме $p = 4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Из расчетов зонной структуры и ARPES- экспериментов известно, что в соединении Bi_2Te_3 точка Дирака находится вблизи валентной зоны, что в нашем случае обуславливает выбор образца с дырочной проводимостью.

3.3 Квантовые осцилляции в $Bi_{2-x}Se_3Cu_x$

В данном разделе представлены исследования двух монокристаллов $\operatorname{Bi}_{2-x}\operatorname{Se_3Cu}_x$ (№ 1а и № 16). Рис. 3.2а показывает продольное сопротивление ρ_{xx} образца № 1а, как функцию магнитного поля, измеренное при различны углах наклона θ образца относительно направления магнитного поля (схематически показано на вставке Рис. 3.2а) при температуре $T = 2 \operatorname{K}$. Как видно, продольное сопротивление осциллирует с увеличением магнитного поля. При увеличении угла θ экстремумы сдвигаются в сторону больших полей. Также особенно важно отметить, что при изменении угла наклона от 0° до 45° амплитуда осцилляций ρ_{xx} резко уменьшается, а при угле $\theta > 45°$ в пределах разрешения $\rho_{xx}(H)$ они не наблюдаются. Осцилляции холловского сопротивления ρ_{xy} в магнитном поле (см. Рис. 3.2б) были значительно слабее.

Остановимся на случае перпендикулярного магнитного поля ($\theta = 0^{\circ}$). Для лучшего разрешения квантовых осцилляций и изучения особенностей из зависимостей ρ_{xx} и ρ_{xy} были вычтены их гладкие (монотонные) составляющие (чаще всего полином 4-й степени). На Рис. 3.3а, 3.36 приведены осцилляции $\Delta \rho_{xx}$ и $\Delta \rho_{xy}$ в перпендикулярном магнитном



(б)

Рис. 3.1: Температурные зависимости удельного сопротивления для образцов $Bi_{1.85}Se_3Cu_{0.15}$ (a) и $Bi_2Te_3Sn_x$ (б).

поле при T = 2 К. Фурье-анализ осцилляций (см. Рис. 3.3в) выявил лишь одну частоту, $H_F = 65$ Тл. Это позволило интерпретировать наблюдаемые осцилляций 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 $\Delta \rho_{xx}$ и $\Delta \rho_{xy}$, очень близки к целым числам, которые мы приписали соответствующего N-му уровню Ландау, Вставки на Рис. 3.3а, 3.36 показывают зависимость H_F/H_N от N. Видно, что данные хорошо ложатся на прямую линию с наклоном 1. В случае продольного сопротивления линия пересекает горизонтальную ось N в точке $\beta \approx 0.23$.

Из теории известно, что в случае линейной дисперсии вблизи вырожденной точки Ди-



Рис. 3.2: Полевые зависимости $\rho_{xx}(H)$ (а) и $\rho_{xy}(H)$ (б) монокристалла $\operatorname{Bi}_{2-x}\operatorname{Se_3Cu}_x$ (образец № 1а), измеренные при различных углах наклона θ при температуре T = 2 К. На вставке панели (а) изображена схема эксперимента.

рака в ТИ волновая функция электрона на циклотронной орбите приобретает фазу Берри, когда для обычных металлов фаза равна 0. С другой стороны в эффекте ШдГ сопротивление осциллирует как $\Delta \rho_{xx} \sim \cos[2\pi (H_F/H + \frac{1}{2} + \beta])$, а $2\pi\beta$ — фаза Берри. Таким образом, данные вставки Рис. 3.3а позволяют найти фазу Берри в исследуемых монокристаллах. Отметим, что ненулевая фазы Берри равная 1.44, может указывать на то, что наблюдаемые осцилляции обусловлены дираковскими фермионами. Тем самым выявляется необходимость продолжения исследования квантовых осцилляций в более сильных магнитных полях, для увеличения точности определения фазы Берри.

Путем вращения образца в магнитном поле можно доказать, что наблюдаемые осцилляции возникают из 2D поверхностных состояний в 3D монокристаллах. На Рис. 3.4а и 3.4б показаны продольное $\Delta \rho_{xx}$ и холловское $\Delta \rho_{xy}$ сопротивления монокристалла как функции магнитного поля, измеренные при различных углах θ при температуре T = 2 К (для наглядности кривые смещены вверх относительно кривых, измеренных при $\theta = 0^{\circ}$).





Рис. 3.3: Осцилляции $\Delta \rho_{xx}$ (а) и $\Delta \rho_{xy}$ (б), полученные вычитанием из ρ_{xx} и ρ_{xy} их гладких составляющих, в магнитном поле, перпендикулярном поверхности образца $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3\text{Cu}_x$ (№ 1а) ($\theta = 0^\circ$, при T = 2 К. Вставки показывают зависимость H_F/H_N от N, где $H_F = 65$ Тл, H_N — положение каждого минимума ρ_{xx} и ρ_{xy} . (в) — Результат Фурье-анализа осцилляций ρ_{xx} .

Как и ожидалось, при лучшем разрешении осцилляций сопротивлений $\Delta \rho$ с увеличением угла θ от 0° до 90° амплитуды осцилляций $\Delta \rho_{xx}$ и $\Delta \rho_{xy}$ резко уменьшаются и при $\theta > 75^{\circ}$ они не наблюдаются в пределах экспериментального разрешения. Было найдено, что положения H_N каждого максимума (минимума) на $\Delta \rho_{xx}(H)$ и $\Delta \rho_{xy}(H)$ имеют зависимость $1/\cos \theta$. В качестве примера на Рис. 3.4в, 3.4г соответственно приводится угловая зависимость положения 5-го максимума для $\Delta \rho_{xx}$ и 7-го минимума для $\Delta \rho_{xy}$ на оси H (данные экстремумы отмечены стрелкой на Рис. 3.4а, 3.4б). Видно, что данные хорошо ложатся на



Рис. 3.4: Зависимости продольного (а) и холловского сопротивления монокристалла $\operatorname{Bi}_{2-x}\operatorname{Se_3Cu}_x$ (образец № 1а), измеренные при различных углах θ при температуре $T = 2 \operatorname{K}$ (для наглядности кривые смещены вверх относительно кривой для $\theta = 0^\circ$). (в) — Положение 5-го максимума осцилляций продольного магнетосопротивления на оси H (отмечено стрелкой на панели а) как функция θ . Видно, что H_{5max} изменяется с θ как $1/\cos\theta$ (сплошная линия). (г) — Угловая зависимость положения 7-го минимума холловских осцилляций (отмечено стрелкой на панели б). Как и в случае осцилляций магнетосопротивления положение H_{7min} изменяется с θ как $1/\cos\theta$.

кривые $H_N(\theta = 0^\circ)/\cos\theta$ (сплошные линии). Отсюда следует что магнитотранспорт, определяемый уровнями Ландау 2D-поверхности Ферми, зависит только от перпендикулярной компоненты магнитного поля $H_{\perp} = H \cos \theta$.

Концентрацию носителей заряда в n_{2D} в поверхностном 2D-слое можно найти из осцилляций ШдГ через соотношение Лифшица-Онзагера [73], в котором частота $H_F = 65$ Тл прямо связано с площадью поперечного сечения 2D поверхности Ферми. Для спинотфильтрованных поверхностей получаем: $n_{2D} = 2eH_F/h = 3.1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, где e -элементарный заряд электрона; h — постоянная Планка. Сравнивая данную величину с концентрацией носителей в объеме $n_{3D} = 5.2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, найденной из холловских измерений, можно определить эффективную величину 2D-слоя: $d_{2D} = n_{2D}/n_{3D} = 6$ нм. Это составляет 6 «пятикратных слоев» (квинтетов), каждый из которых имеет толщину 1 нм.

На Рис. 3.5 приведено сопротивление для монокристалла с концентрацией носителей в объеме $n = 3 \times 10^{18}$ см⁻³ в магнитном поле, перпендикулярном поверхности образца при разных фиксированных 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, $H_F = 54$ Тл. Эта величина дает концентрацию носителей в 2D поверхностном слое $n_{2D} = 2.6 \times 10^{12}$ см⁻², которая довольно близка к найденной выше для образца № 1а. На нижней вставке приведено положение 6-го минимума на оси H как функция от θ при T = 0.5 К. Видно, что оно изменяется с θ как $1/\cos \theta$, что доказывает 2D характер осцилляций ШдГ.

Следуя общепринятой процедуре анализа осцилляций ШдГ, вначале мы подобрали зависимость амплитуды 6-го минимума $\Delta \rho_{xx}$ от температуры из Рис. 3.5, отвечающую формуле Лифшица-Косевича [73] (более подробный анализ будет представлен в следующей главе). В качестве подгоночного параметры была использована 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. Полевая зависимость найденных величин $\Delta E_N(H)$ для разных минимумов осцилляций хорошо ложится на пря-



Рис. 3.5: Сопротивление $\Delta \rho_{xx}$ монокристалла Bi_{2−x}Se₃Cu_x (образец № 16) в магнитом поле, перпендикулярном поверхности образца, при разных температурах. На верхней вставке показан результат Фурье-анализа осцилляций с одной частотой, $H_F = 54$ Tл. На нижней вставке приведено положение 6-го минимума на оси *B* как функция θ при температуре T = 0.5 K. Видно, что оно изменяется с θ как 1/ соз θ (сплошная линия).

мую линию. Из наклона данной прямой была определена величина эффективной массы носителей $m^* \simeq 0.13 m_e$, поскольку $\Delta E_N(H) = heB/2\pi m^*$, где m_e и e — масса и заряд свободного электрона. Найденная величина m^* очень близка к полученный ранее для 2D поверхностной проводимости в ТИ на основе Bi₂Te₂Se и Bi₂Se₃.

Стандартный анализ данных $\Delta \rho_{xx}$ позволил определить температуру Дингла: $T_D = h/4\pi^2 \tau k_B \simeq 16$ К. Из нее было найдено время релаксации $\tau \simeq 7.5 \times 10^{-14}$ с (k_B — постоянная Больцмана). Эти величины находятся в хорошем согласии свеличинами T_D и τ полученными ранее в других работах [53, 10].



Рис. 3.6: (a) — Квантовые осцилляции продольного сопротивления образца $Bi_2Te_3Sn_x$; (б) — Зависимости ΔR_{xx} и ΔR_{xy} от обратной величины магнитного поля (1/*H*) при температуре 0.5 и 2 К соответственно. Данные приведены для угла $\theta = 0^\circ$. На вставке представлен Фурье-спектр осцилляций ШдГ, где стрелками отмечены 2 частоты: 12.5 и 25 Тл.

3.4 Квантовые осцилляции в $Bi_2Te_3Sn_x$

В данном разделе приведены исследования квантовых осцилляций в монокристалле теллурида висмута, легированного оловом. На Рис.3.6а приведены полевые зависимости продольного магнетосопротивления для различных углах наклона θ между направлением магнитного поля и нормалью к плоскости *ab* образца. После вычета гладких составляющих из зависимостей $R_{xx}(H)$ и $R_{xy}(H)$ в перпендикулярном поле($\theta = 0^{\circ}$) были получены зависимости ΔR_{xx} и ΔR_{xx} от обратной величины магнитного поля, которые приведены на Рис.3.66. Видно, что максимумы осцилляций эквидистантны в обратном поле, а частотный анализ осцилляций, проведенный с помощью Фурье-преобразования (см.вставку Рис.3.66) выявил два пика с частотами 12.5 и 25 Тл, т.е. в данном случае наблюдаются две гармоники основной частоты.

На Рис. 3.7а изображена полевая зависимость $\Delta R_{xx}(H)$ для различных углов θ . Для



(б)

Рис. 3.7: (а) — Зависимости продольного сопротивления монокристалла $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Sn}_x$ (образец № 2) от магнитного поля, измеренное при различных угла θ при температуре T = 2 K (для наглядности кривые смещены вверх относительно кривой $\theta = 0^\circ$. (б) — Положение 2-го минимума на оси H (отмечено стрелкой на панели (а)) как функция θ . Видно, что положения H_{2min} сильно отклоняются от зависимости $1/\cos\theta$ (сплошная линия).

наглядности кривые смещены вверх относительно кривой для $\theta = 0^{\circ}$. Наблюдается смещение осцилляций при увеличении угла θ , при незначительном уменьшении амплитуды осцилляций вплоть до $\theta = 60^{\circ}$. Построенная угловая зависимость положения 2-го мини-
мума (отмечено стрелкой на Рис. 3.7а) осцилляций ΔR_{xx} при различных θ , изображена на Рис. 3.76. Наблюдается отклонение экспериментальных данных (отмечено символами) от зависимости $1/\cos\theta$, характерной для 2D поверхностной проводимости, как имело место в случае исследования $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_3\text{Cu}_x$ в предыдущем параграфе. Отсюда следует, что наблюдаемые осцилляции ШдГ для образца $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Sn}_x$ имеют объемный характер и обусловлены объемными носителями из валентной зоны.

3.5 Выводы к главе 3

- Вращением Ві_{2-x}Se₃Cu_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.
- Хотя из ARPES экспериментов следует, что в ТИ за транспорт отвечают 2D поверхностные состояния лишь в образцах с концентрацией носителей n ~ 10¹⁷ см⁻³ [75], показано, что в монокристаллах Bi_{2−x}Se₃Cu_x при высокой 3D концентрации может наблюдаться объемный транспорт, показывающий 2D осцилляции ШдГ, связанные с несколькими параллельными 2D проводящими каналами, как это имеет место в нелегированных кристаллах Bi₂Se₃ [10].
- Эффективная толщина 2D поверхностного слоя составляет 6 «пятикратных слоев» кристалла (2 элементарные ячейки)
- Отличная от нуля фаза Берри, может указывать на наличие топологически нетривиальных состояний, обусловленные наличием дираковских фермионов. Для разрешения данного вопроса, необходима серия транспортных измерений в сильных магнитных полях и в более низких температурах.

Глава 4

Квантовые осцилляции сопротивления в сильных магнитных полях в квазидвумерных слоях массивных монокристаллов Bi₂Se₃Cu_x

4.1 Цели и задачи

Среди исследованных 3D TИ соединение Bi_2Se_3 вызывает наибольший интерес. Во-первых, это соединение имеет относительно большую энергетическую щель в объеме (300 мэВ) и вместе с тем обладает простым спектром поверхностных состояний, который в импульсном пространстве представляет из себя один конус Дирака с вершиной в точке Дирака. Это делает Bi_2Se_3 весьма перспективным для применения его уникальных свойств при комнатной температуре. Во-вторых, при легировании Cu, данный 3D TИ становится сверхпроводником ($T_c \sim 3.8$ K). Этот факт указывает на то что, именно в данном 3D TИ (топологическом (?) сверхпроводнике) гипотетически возможно обнаружение экзотических майорановских фермионов. Как уже было отмечено, изучение транспорта, в частности квантовых осцилляций в 3D TИ осложнено обязательным преобладанием объемного вклада в проводимость над поверхностным. Тем не менее, авторами работы [54] были исследованы транспортные свойства образцов Bi₂Se₃ с немонотонными зависимостями удельного сопротивления и с предельно низкой концентрацией объемных носителей, в которых наблюдались 2D осцилляции ШдГ. С другой стороны, в предыдущей главе было показано, что при высокой 3D концентрации носителей заряда в легированных образцах Bi₂Se₃ с металлическим характером удельного сопротивления может наблюдаться объемный транспорт, показывающий 2D осцилляции ШдГ [76], также как и для случая нелегированного селенида висмута [10]. Одним из возможных объяснений 2D осцилляций при больших объемных концентраций может быть образование так называемых проводящих каналов в объеме слоистого кристалла. Однако результаты, представленные в главе 3, были получены в магнитных полях до 9 Tл и оставляют неразрешенными ряд вопросов, таких как, например, разделение поверхностного и объемного вкладов в проводимость. Поэтому интерес вызывает изучение поведения 3D TИ в более сильных магнитных полях и низких температурах.

В данной главе представлено продолжение исследования магнитотранспортных свойств 3D TИ, но уже в сильных магнитных полях до 20 Tл при температурах до 0.3 K. Следует отдельно сказать, что в данной главе уделяется внимание изучению магнитотранспортных свойств в *сильно* легированных медью (более близких к металлам) монокристаллах $Bi_2Se_3Cu_x$ с концентрациями ~ $10^{19} - 10^{20}$ см⁻³, в которых возможно сосуществование поверхностных топологически нетривиальных состояний и сверхпроводимости.

4.2 Образцы и детали эксперимента

В данной главе приводятся результаты исследований трех монокристаллов $Bi_2Se_3Cu_x$ с разной концентрацией носителей заряда. Монокристаллы для магнитотранспортных измерений в конфигурации «холловского мостика» подготавливались в соответствие с ме-

тодикой, описанной в главе 2. Электрическое сопротивление измерялись стандартным четырех-контактным методом на переменном токе. Температурные зависимости удельного сопротивления измерялись в диапазоне 4 – 300 K при токе 1.7 мA, 400 μ A и 500 μ A для образцов № 3, № 4 и № 5 соответственно. Измерение магнетосопротивления и коэффициента Холла образца № 3 проводилось в магнитных полях сверхпроводящего соленоида ($0 \le H < 14$ Tл) при температуре до 1.5 K на переменном токе частотой 13.313 Гц в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур (Польша, Вроцлав). Образцы № 4 и № 5 исследовались в стационарном магнитном поле (до 20 Тл) при температуре до 0.3 K в ЦКП ФИАН. Для компенсации асимметрии электрических контактов запись кривых осуществлялась как в прямом, так и в обратом поле. Ток был направлен вдоль слоев кристалла и всегда был перпендикулярен магнитному полю. В течение каждой развертки магнитного поля локальная температура образцов измерялась с помощью термометров CERNOX.

На Рис. 4.1а, 4.16 показаны температурные зависимости продольного сопротивления монокристаллов Bi₂Se₃Cu_x (обозначение № 3 и № 4) в области температур 4.2 – 300 K (Рис. 4.1а) и 2 – 300 K (4.16). На вставках показаны полевые зависимости удельного холловского сопротивления. Объемная концентрация в образцах № 3 и № 4 составляла соответственно $n_{3D} = 2.8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $1.1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (относительная ошибка определения трехмерной концентрации определялась точностью определения толщины образца и примерно равна 20 - 25%). Следует отметить, что данный тип образцов, по сравнению с исследуемыми в главе 3, имеет более низкое остаточное сопротивление и высокую концентрацию электронов, что позволяет характеризовать полученные образцы как более близкие к металлам. Как будет показано далее, некоторые образцы являлись сверхпроводящими.



(б)

Рис. 4.1: Типичные температурные зависимости продольного удельного сопротивления ρ_{xx} для исследованных монокристаллов Bi₂Se₃Cu_x (№ 3 и № 4 на панелях (а) и (б), соответственно) в области температур 4.2 – 300 K (а) и 2 – 300 K (б) . На вставках показано удельное холловское сопротивление ρ_{xy} для тех же образцов как функция магнитного поля, измеренное при указанных на вставках температурах. Объемная концентрация в образцах № 3 и № 4 составляла соответственно $n_{3D} = 2.8 \times 10^{19} \,\mathrm{cm}^{-3}$ (а), $1.1 \times 10^{20} \,\mathrm{cm}^{-3}$ (б)

4.3 2D и 3D характер квантовых осцилляций

На Рис. 4.2,4.3 и 4.4 представлены зависимости от магнитного поля продольного ρ_{xx} и холловского ρ_{xy} сопротивлений для трех монокристаллов Bi₂Se₃Cu_x (обозначение № 3, № 4 и



Рис. 4.2: Продольное $\rho_{xx}(a)$ и холловское ρ_{xy} (б) сопротивление монокристалла Bi₂Se₃Cu_x (образец № 3) как функции магнитного поля измеренные при различных углах наклона θ между направлением магнитного поля и осью *с* образца (схематически показана но вставке панели (а) при температуре 1.5 K

№ 5), измеренные из различных углах наклона θ между направлениями магнитного поля и осью *c* образца (схематически показано на вставке к Рис. 4.2а) при температурах 1.5, 0.3 и 0.4 К для образцов № 3, № 4 и № 5, соответственно. Видно, что с увеличением магнитного поля продольное сопротивление ρ_{xx} осциллирует и расстояние между максимумами осцилляций возрастает. При увеличении угла θ перпендикулярная компонента магнитного поля уменьшается, начало осцилляций ШдГ смещается в сторону больших полей, в то время как их амплитуда уменьшается.

При $\theta > 30^{\circ}$ осцилляций $\rho_{xx}(H)$ не наблюдались даже в полях до 19.5 Тл. На вставке Рис. 4.3 показана зависимость холловского сопротивления $\rho_{xy}(H)$ в области полей 15 — 19 Тл в перпендикулярном магнитном поле. На данной зависимости при высоких магнитных вместо осцилляций имеются плато, речь о которых пойдет в следующих параграфах данной работы.

На Рис. 4.2а показана верхняя часть полевых зависимостей $\rho_{xx}(H)$, но тем не менее ясно, что образец № 3 является сверхпроводящим. Сверхпроводящим свойствам будет по-



Рис. 4.3: Полевые зависимости $\rho_{xx}(H)$ и $\rho_{xy}(H)$ монокристалла $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{Cu}_x(\text{образец }\mathbb{N}^{\circ}4)$, измеренные при различных углах наклона θ при температуре T=0.3 K

священа отдельная глава настоящий работы.

Известно, что в случае квантования Ландау плотность состояний является периодической функцией магнитного поля. Это приводит к осцилляциям ШдГ и холловского сопротивления, которые периодичны по обратного магнитному полю. Как и в главе 3 при анализе квантовых осцилляций использовались величины $\Delta \rho_{xx}$ и $\Delta \rho_{xy}$, полученные в результате вычитания из сопротивлений ρ_{xx} и ρ_{xy} их гладких составляющих. На Рис. 4.5а, 4.56,приведены осцилляции $\Delta \rho_{xx}$ и $\Delta \rho_{xy}$ 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. По сравнению с Рис. 4.2а осцилляции разрешены лучше, но их амплитуда по-прежнему уменьшается с увеличением угла θ , а при $\theta > 31.5^{\circ}$ осцилляции исчезают. 2D-характер этих осцилляций очевиден, так как положение максимумов на кривых зависит только от перпендикулярной компоненты магнитного



Рис. 4.4: Полевые зависимости $\rho_{xx}(H)$ и $\rho_{xy}(H)$ монокристалла $\operatorname{Bi}_2\operatorname{Se}_3\operatorname{Cu}_x($ образец № 5), измеренные при различных углах наклона θ при температуре T=0.4 K.

поля H_{\perp} и оно не меняется с изменением угла θ .

На Рис. 4.5в приведены те же осцилляции $\Delta \rho_{xy}$ что и на Рис. 4.5б, но в более широкой области полей. На кривых хорошо видны осцилляции с большим периодом, на которые налагаются осцилляции с малым периодом 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 в отличие от осцилляций с малым периодом. Это позволяется предположить, что осцилляции с большим периодом обусловлены квантованием Ландау 3D-поверхности Ферми.

Частота наблюдаемых ШдГ и холловских осцилляций определялась с помощью быстрого преобразования Фурье (*FFT*). Из Фурье-спектра ШдГ и холловских осцилляций в



(B)

Рис. 4.5: Осцилляции $\Delta \rho_{xx}$ (а) $\Delta \rho_{xy}$ (б,в) как функции обратной величины перпендикулярной составляющей магнитного поля $1/H_{\perp}$, измеренные на образце № 3 при различных углах наклона. 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. Результаты проведенного Фурье анализа осцилляций $\Delta \rho_{xy}$ в зависимости от угла θ для образца № 3 представлены на Рис. 4.6а. Также на Рис. 4.66 изображен Фурье-спектр холловских осцилляций образца № 3 при $\theta = 60^{\circ}$, на котором наблюдаются 9 максимумов, соответствующих высшим гармоникам основной частоты F_B). Как показано на вставке на Рис. 4.66 значение максимумов, отмеченных черными стрелками кратно значению основной частоты. Проявление высших гармоник (вплоть до 9-й) говорит о высокой когерентности в наших образцах.



Рис. 4.6: (а)— Результаты Фурье-анализа осцилляций $\Delta \rho_{xy}$ образца № 3, которые отражают угловую зависимость частот осцилляций (вставка). (б) — Фурье- $\Delta \rho_{xy}$ образца № 3 $\theta = 60^{\circ}$. Стрелками обозначены основная частота $F_B(60^{\circ})$ и ее высшие гармоники. На вставке показана линейная зависимость частоты основной и высших гармоник от номера N гармоники.

Вернемся к Рис. 4.6а. Видно, что частота F_B объемных осцилляций практически не изменяется с углом θ , что соответствует малой анизотропии поверхности Ферми в плоскости изменения угла θ . Частота F_S поверхностных осцилляций изменяется с θ и, как показано на вставке Рис. 4.6а, данные для частоты F_S при разных углах хорошо аппроксимируются зависимостью $F \propto 1/\cos\theta$ (сплошная линия). Это еще раз подтверждает, что эти осцилляции зависят только от перпендикулярной компоненты магнитного поля и связаны с уровняли Ландау 2D-поверхности Ферми.



Рис. 4.7: Осцилляции $\Delta \rho_{xx}$ как функции обратной величины перпендикулярной составляющей магнитного поля $1/H_{\perp}$, измеренные на образце №4 при различных углах наклона. На вставке показаны Фурье-спектры для двух зависимостей $\Delta \rho_{xx}$. Для наглядности кривые смещены по вертикальной оси

4.4 2D-осцилляции ШдГ и «объёмный» квантовый эффект Холла

Известно, что зная период осцилляций ШдГ можно найти концентрацию носителей n_{2D} в 2D слое, используя соотношение Лифшица–Онзагера [73], в котором частота осцилляций F_S пропорциональна поперечному сечению поверхности Ферми S_F :

$$F_S = \frac{\hbar}{2\pi \, e} S_F,\tag{4.1}$$



Рис. 4.8: Осцилляции $\Delta \sigma_{xx}$ (а) $\Delta \sigma_{xy}$ (б) как функции обратной величины перпендикулярной составляющей магнитного поля $1/B_{\perp}$, измеренные на образце № 5 при различных углах наклона θ . Магнетопроводимости были рассчитаны из данных, представленных на Рис. 4.4

где $\hbar = h/2\pi$ и h — постоянная Планка; e - заряд электрона. Приняв сечение поверхности Ферми за круг, можно определить волновой вектор k_F :

$$k_F = \sqrt{\frac{S_F}{\pi}}.\tag{4.2}$$

Определив значение k_F можно получить концентрацию носителей n_{2D} , которая выражается как:

$$n_{2D} = \frac{gk_F^2}{4\pi},\tag{4.3}$$

где g — фактор вырождения уровней Ландау. В нашем случае спин-отфильтрованных состояний мы приняли фактор вырождения g = 2[77]. Для образца № 3 величина $F_3 = 287$ Тл, откуда было рассчитано значение $n_{2D} = 1.4 \times 10^{13}$ см⁻². Из Фурье-анализа осцилляций приведенных на Рис. 4.8 была получена частота $F_5 = 300$ Тл, из которой следовало, что $n_{2D} = 1.4 \times 10^{13}$ см⁻² для образца № 5. Для образца № 4 была определена частота $F_5 = 300$ Тл и $n_{2D} = 1.6 \times 10^{13}$ см⁻². Сравнивая эти величины с концентрациями n_{3D} носителей в объеме, найденных при измерении эффекта Холла, можно оценить эффективную



Рис. 4.9: Обратное холловское сопротивление $1/R_{xy}$ в области полей 15 — 19.5 Тл в перпендикулярном магнитном поле и при температуре T=0.3 K, как функция от обратного магнитного поля 1/H. Число $Z = 52 \times 10^3$ и равно количеству пятикратных слоев толщиной 1 нм в образце № 4 с толщиной $d_{3D} = 52$ мкм

толщину 2D-слоев:

$$d_{2D} = \frac{n_{2D}}{n_{3D}}.$$
 (4.4)

Из указанных выше концентраций была найдена толщина 2D-слоя в образце № 3 равная 4.9 нм, что приблизительно составляет 5 «пятикратных слоев» в структуре монокристалла, каждый из которых имеет толщину ~ 1 нм. Для образцов № 4 и № 5 величина d_{2D} была оценена как 1.4 нм и 2.1 нм, соответственно. В этом случае эффективная толщина соответствует уже примерно одному или двум пятикратным слоям.

На Рис. 4.9 показана полевая зависимость обратного холловского сопротивления $1/R_{xy}(1/H)$ в области полей 15 — 19.5 Тл в перпендикулярном магнитном поле, деленное на число «пятикратных слоев» Z в объемном кристалле. Чтобы определить Z — необходимо точно знать толщину кристалла, однако исследуемый образец имел клиновидную форму: толщина на противоположных краях монокристалла различалась на 8 — 10 мкм. В данном случае была измерена толщина образца равная 52 мкм, откуда количество пятикратных слоев (1 нм) определяется как $Z = 52 \times 10^3$. Нетрудно видеть, что на зависимости $1/R_{xy}(1/H)$ при высоких полях вместо осцилляций имеются плато. Расстояние $\Delta(1/R_{xy})$ между ступенями оказалось постоянным для различных уровней Ландау и равным $\sim e^2/h$ на каждый пятикратный слой. По-видимому, как и в случае нелегированного Bi₂Se₃ имеет место многослоевой или «объемный» квантовый эффект Холла, обусловленный транспортом через множество параллельных проводящих 2D-каналов в 3D монокристалле Bi₂Se₃Cu_x. «Объемный» квантовый эффект Холла, в котором квантованные величины сопротивления R_{xy} определяются обратной толщиной образца, ранее наблюдался в слоистых 3D-материалах, например, в мультиквантовых ямах GaAs/AlGaAs [80]. Действительно, как и в цитируемых работах, в нашем случае:

$$R_{xy} = \frac{h}{e^2} \frac{1}{NZ},\tag{4.5}$$

где N — соответствующий номер Ландау. Например, для N = 18 (см. Рис. 4.9) соответствующее плато на сопротивлении R_{xy} при B = 18.5 Тл должно наблюдаться при 0.027 Ом, как и следует из вставке на Рис. 4.3. Это означает, что в монокристалле № 4, в котором эффективная толщина, определенная из анализа квантовых осцилляций, была близка к одному пятикратному слою, наблюдаются 2D осцилляции и квантовый эффект Холла, связанные с каждым пятикратным слоем в структуре и образующие так называемые проводящие 2D-каналы. Для сравнения, в образце № 3, как уже говорилось выше, параллельные проводящие 2D-каналы по какой-то причине (возможно из-за дефектов) состоят из 5 пятикратных слоев. По всей вероятности из-за этого сказывается сильно влияние квантования Ландау 3D-поверхности Ферми, видное на Рис. 4.26 и квантовый эффект Холла не наблюдается.



Рис. 4.10: Зависимости $\rho_{xx}(H)$ в перпендикулярном магнитном поле, измеренные на образце № 3(а) № 4(б) при различных температурах. На вставке панели (б) приведена зависимость $\rho_{xx}(H)$ для образца № 4

4.5 Определение кинетических параметров 2D системы

Известно, что измерение температурной зависимости осцилляций ШдГ согласно теории Лифшица–Косевича позволяет найти основные кинетические параметры, связанные с проводимостью 2D-системы. В нашем случае, для определения двумерной подвижности μ_{eff}^{2D} были использованы полевые зависимости удельного сопротивления, измеренные при различных фиксированных температурах. На Рис. 4.10 показаны зависимости $\rho_{xx}(H)$ и $\rho_{xy}(H)$ для образцов №4 и №5. Хорошо видно, что с ростом температуры амплитуда осцилляций значительно уменьшаешься вследствие температурного размытия уровней Ландау.

Рассмотрим дальнейший анализ квантовых осцилляций на примере образца № 4. На Рис. 4.11а приводится зависимость $\Delta \rho_{xx}$ от перпендикулярного поля с вычтенными монотонными составляющими, измеренная для образца № 4.

Согласно теории Лифшица-Косевича [73] температурная зависимость амплитуды ос-



Рис. 4.11: (a) — Сопротивление $\Delta \rho_{xx}$ для образца №4 в магнитном поле, перпендикулярном поверхности образца, при разных температурах. На вставке панели (a) относительные амплитуды $\Delta \rho_{xx}$ 17-го минимума (отмечено на панели (a) стрелкой) в зависимости от температуры (сплошная линия отвечает формуле Лифшица-Косевича [73] при значении $\Delta E_{17} = 12 \text{ мэВ}$). (б) — Полевая зависимость полученных ΔE_N , сплошной линией показана линейная аппроксимация данных.в- Зависимость логарифма функции Дингла $D = \Delta RH \sinh[\alpha T/\Delta E_N(H_{min(max)})]$ от обратного магнитного поля для температуры 0.3 и 4 К (сплошной линией показана линейная аппроксимация данных)

цилляций ШдГ выражается в виде:

$$\Delta R_{xx}(H,T) \propto \frac{2\pi^2 k_B T / \Delta E_N(H)}{\sinh[2\pi^2 k_B T / \Delta E_N(H)]} \exp\left[-2\pi^2 k_B T_D / \Delta E_N(H)\right], \tag{4.6}$$

где T_D и ΔE_N являются подгоночными параметрами, а H — соответствует магнитному полю в минимуме (максимуме) продольного магнетосопротивления R_{xx} .В свою очередь величина ΔE_N - есть энергетический зазор между N-м и (N + 1)-м уровнем Ландау и выражается как:

$$\Delta E_N = \frac{heH}{2\pi m_{eff}},\tag{4.7}$$

где m_{eff} — эффективная циклотронная масса, h — постоянная Планка, e — элементарный заряд электрона.

Параметр T_D соответствует температуре Дингла :

$$T_D = \frac{h}{4\pi^2 \tau_D k_B},\tag{4.8}$$

где au_D — время релаксации носителей заряда вследствие рассеяния.

На вставке Рис. 4.11а точками показана температурная зависимость амплитуды осцилляций ШдГ образца № 4 при поле 19.4 Тл, нормированная на максимальную амплитуду осцилляций ΔR_{xx} , которая соответствует самой низкой температуре $T_0 = 0.3$ K, при которой проводились измерения. Сплошной линией показана аппроксимация экспериментальных данных следующим выражением:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{T}{T_0} \frac{\sinh[\alpha T_0 / \Delta E_N(H_{min(max)})]}{\sinh[\alpha T / \Delta E_N(H_{min(max)})]},\tag{4.9}$$

где $\alpha = 2\pi k_B$ и k_B — константа Больцмана.

Из рассчитанных значений k_F , m_{eff} и τ_D для образца № 4 была определена скорость на поверхности Ферми $v_F = \hbar k_F/m_{eff} = 6.4 \times 10^5 \text{ м/c}$, длина свободного пробега $\ell_F = v_F \tau_D =$ 34 нм а также эффективная 2D-подвижность $\mu_{2D} = e\ell\hbar k_F = 513 \text{ см}^2/\text{Bc}$, которая немного меньше, чем 3D-подвижность $\mu_{3D} = 900 \text{ см}^2/\text{Bc}$, определенная из холловских измерений.

На Рис. 4.11б построена зависимость значений ΔE_N , рассчитанных для каждого минимума (максимума) осцилляций ШдГ от магнитного поля $H_{min(max)}$. В результате линейной интерполяции полученных данных методом наименьших квадратов (МНК) была рассчитана эффективная циклотронная масса m_{eff} , которая для образца № 4 составила 0.194 m_0 (m_0 — масса свободного электрона). Из наклона линейной зависимости натурального логарифма функции Дингла $D = \Delta RH \sinh[\alpha T/\Delta E_N(H_{min(max)})]$ от обратного магнитного поля (см. Рис. 4.11в) при температуре 0.3 К была получена температура Дингла $T_D = (23.8 \pm 0.5)$ К, которой соответствует время релаксации $\tau_D = 5.2 \times 10^{-14}$ с.

Из таблицы видно, что при увеличении на порядок 3D-концентрации носителей в образцах вследствие легирования медью значения v_F , τ_D и ℓ_F остаются практически неизменными. Подобные зависимости наблюдались в работах [9, 10] для Bi₂Se₃, Bi₂Te₂Se и воз-



Рис. 4.12: Зависимость приведенной циклотронная массы, полученной из транспортных экспериментов на монокристаллах Bi₂Se₃ с различным легированием [78, 9, 10, 79] от фермиевского волнового вектора

Параметр	№ 3	<u>№</u> 4	№ 5	$Cu_{0.25}Bi_2Se_3[9]$	$\operatorname{Bi}_2\operatorname{Se}_3[10]$
$n_{3D}^{Hall}, \mathrm{cm}^{-3}$	-2.8×10^{19}	-1.1×10^{20}	-9.5×10^{19}	-4.3×10^{19}	-4.7×10^{19}
$F_S,$ Тл	288	330	300	325	162
$n_{2D}^{SdH}, \mathrm{cm}^{-2}$	1.4×10^{13}	$1.6 imes 10^{13}$	$1.5 imes 10^{13}$	_	0.78×10^{13}
k_F, HM^{-1}	0.94 ± 0.03	1.01 ± 0.03	0.97 ± 0.03	0.44	-
m_{eff}	$(0.16 \pm 0.04)m_0$	$(0.192 \pm 0.08)m_0$	_	$0.194m_0$	$0.14m_0$
T_D, K	21.8 ± 0.5	23.8 ± 0.8	_	23.5	25
$ au_D, c$	5.6×10^{-14}	5.2×10^{-14}	—	5.2×10^{-14}	5×10^{-14}
$\mu_{2D}^{SdH},$ см $^2/({ m Bc})$	614	513	_	_	620
$v_F,{ m m/c}$	$6.8 imes 10^5$	6.4×10^5	—	$5.8 imes 10^6$	_
$\ell_F, { m HM}$	38	34	—	30	_

Таблица 4.1: Параметры двумерной и трехмерной системы для образцов Bi₂Se₃Cu_xи Bi₂Se₃

можно указывают на присутствие дираковских фермионов в исследуемых образцах. На Puc. 4.12a показана зависимость приведенной эффективной циклотронном массы m_{eff} от фермиевского волнового вектора k_F для монокристаллов селенида висмута с различным легированием. Видно что, экспериментальные данные (отмечены символами) в хорошем соответствии с теоретической линейной зависимостью, описывающей безмассовые дираковские фермионы (сплошная линия). Отметим, что подобные зависимости наблюдались также и для дираковских фермионов в графене [4].

Расчет параметров 2D-системы был проведен также и для образца № 3, используя зависимости, приведенные на Рис. 4.10а. В Таблице 4.1 приведены все указанные величины для образцов № 3, № 4, № 5. Величины этих параметров очень близки к полученным ранее для 2D-проводимости в нелегированном и легированном медью образцах Bi₂Se₃ [10].

4.6 Выводы к главе 4

- Из анализа угловых зависимостей квантовых осцилляций продольного магнетосопротивления а также холловских осцилляций было показано наличие 2D и 3D вклада. Доказано, что в сильно легированном медью селениде висмута с концентрацией в объеме n_{3D} ~ 10¹⁹ − 10²⁰ см⁻³ имеются 2D осцилляции Шубникова–де Гааза, которые могут быть обусловлены транспортом в 2D проводящих каналах в объеме монокристалла с эффективными толщинами ~ 1 − 5 нм, что коррелируется с толщиной квинтета в кристаллической структуре селениде висмута.
- При высоких магнитных полях (до 20 Тл) и низких температурах (0.3 К) наблюдалось квантованное холловское сопротивление R_{xy}. Расстояние между ступеньками на полевой зависимости величины 1/R_{xy} оказалось постоянным для различных уровней Ландау и равным ~ e²/h на каждый квазидвумерный канал толщиной около 1 нм, соответствующий одному пятикратному слою в кристаллической структуре. Таким образом, в массивных монокристаллах Bi₂Se₃Cu_x в 2D-каналах толщиной около 1 нм наблюдается режим «объемного квантового эффекта Холла».
- Пользуясь соотношением Лифшица–Косевича, были определены кинетические параметры 2D системы. Показано, что при увеличении на порядок 3D-концентрации носителей в образцах вследствие легирования медью, значения v_F, τ_D и 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 будет рассмотрен в следующей главе данной диссертации.

Глава 5

Фаза Берри в монокристаллах Bi₂Se₃Cu_x

5.1 Цели и задачи

Данная глава диссертационной работы сфокусирована 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 [81]. 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 TU селенид висмута исследовался главным образом методом ARPES, который в свою очередь позволяет измерить распределение спиновой ориентации на поверхности Ферми и экспериментально оценить фазу Берри. Также возможно определение фазы Берри из анализа фазы осцилляций ШдГ. При исследовании осцилляций ШдГ продольная проводимость является периодической функцией обратного магнитного поля:

$$\Delta \sigma_{xx} \propto \cos\left(2\pi \left[\frac{F}{H_N} + \frac{1}{2} - \beta\right]\right),\tag{5.1}$$

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

Однако до сих пор данные полученные из ARPES- и транспортных экспериментов не являются однозначными, хотя фаза Берри должна оказывать важное влияние на поведение ТИ в магнитном поле [1]. В реальных 3D ТИ дисперсия не строго линейная и содержит параболическую компоненту, это может сказаться на экспериментальном значении фазы Берри и отклонении ее от значения π [82]. Следует также отметить, о возможном влиянии эффекта Зеемана на фазовый параметр осцилляций при исследовании ТИ в сильных магнитных полях. Например, в работе [84] фаза Берри имела значение π в слабых магнитных полях (при больших N), тогда как в сильных магнитных полях (с уменьшением N) фаза Берри обращалась в нуль. Можно считать, что вопрос относительно экспериментального значения фазы Берри остается открытым.

В предыдущей главе было показано, что в сильнолегированных образцах селенида висмута с высокой концентрацией носителей наблюдались 2D осцилляции ШдГ. А при исследовании селенида висмута в полях до 9 Тл в главе 3 было показано что фаза Берри равна 1.44, что отличается от значения π почти в 2 раза.

В данной главе основной целью было разрешить вопрос относительно фазы Берри при помощи магнитотранспортных измерений в сильных магнитных полях и низких температурах. В частности исследование магнитотранспорта в сильных магнитных полях даст возможность извлечь информацию из большего числа осцилляций ШдГ, что позволит выяснить связаны ли наблюдаемые осцилляции ШдГ с дираковскими фермионами.

5.2 Особенности построения веерных диаграмм уровней Ландау

Фазу Берри можно определить по так называемой веерной диаграмме, которая представляет собой зависимость обратного магнитного поля H_N от индекса уровней Ландау. Однако в литературе встречаются различные способы построения веерных диаграмм. Вопервых, разногласия проявляются при выборе экстремумов осцилляций для определения H_N : в разных работах используют либо минимум либо максимум осцилляций. Во-вторых, нет однозначного мнения о том, какие именно полевые зависимости использовать для корректного определения фазы Берри: зависимость продольного магнетосопротивления ρ или магнетопроводимости σ . Следует отметить, что неверное определение индекса поля N может оказывать значительное влияние на величину Берри фазы. В настоящей работе мы придерживались подхода, развитого в работах [52, 83].

Для лучшего понимания, рассмотрим предельный случай квантового эффекта Холла (Рис. 5.1). Из теории следует, что в ситуации, когда уровень Ферми пересекает уровень Ландау, наблюдается максимум продольной проводимости, что соответствует максимуму плотности состояний. Тогда напротив, минимуму продольной проводимости соответствует случай, когда уровень Ферми находиться между двумя соседними уровнями Ландау. Обобщая можно сказать, что минимум σ_{xx} можно поставить в соответствие определенный индекс N, а максимуму N + 1/2. Кроме того, экстремумы холловских осцилляций σ_{xy} сдвинуты по фазе относительно осцилляций продольной проводимости σ_{xx} на $\pi/2$.

Важно понимать, что в ходе эксперимента непосредственно измеряется удельное сопротивление ρ , в то время как в теории обсуждается удельная проводимость σ . Как было определено выше, для построения веерных диаграмм необходимо использовать значение магнитного поля в *минимуме продольной проводимости*. Поэтому необходимо привести соотношение, связывающее проводимость σ и сопротивление ρ .

Известно, что для полупроводников с анизотропным законом дисперсии при направ-



Рис. 5.1: Квантовый эффект холла в ТИ. На левой верхней панели показан конус Дирака. Правее изображена схематическая зависимость плотности состояний от энергии при фиксированном значении E_F для различных значений магнитного поля. При увеличении магнитного поля система уровней Ландау растягивается. Внизу схематическая зависимость диагональной σ_{xx} и холловской σ_{xy} проводимости от энергии Ферми. Точками B_1 и B_2 на зависимости $\sigma_{xy}(E_F)$ показаны состояния в соответствующих магнитном полях.

лении магнитного поля вдоль осей симметрии кристалла третьего, четвертого и шестого порядка тензор проводимости имеет вид:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0\\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0\\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$
(5.2)

При этом компоненты тензора сопротивления ρ_{ij} связаны с компонентами тензора про-

водимости σ_{ij} соотношениями:

$$\sigma_{xx} = \frac{\rho_{xx}}{(\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2)},\tag{5.3}$$

$$\sigma_{xy} = -\frac{\rho_{xy}}{(\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2)}$$
(5.4)

В случае полупроводников с малыми концентрациями носителей заряда, когда холловская проводимость преобладает над продольной проводимостью ($\sigma_{xy} \gg \sigma_{xx}$), можно пренебречь значением слагаемого ρ_{xx}^2 . В результате получим:

$$\sigma_{xx} = \rho_{xx} / \rho_{xy}^2, \tag{5.5}$$

$$\sigma_{xy} = -\rho_{xy}/\rho_{xx}^2 \tag{5.6}$$

Рассмотрим также другой предельный случай. Известно, что в металлах и вырожденных полупроводниках поперечное холловское сопротивление достаточно мало ($\rho_{xx} \ll \rho_{xy}$), поэтому пренебрегая слагаемым ρ_{xy} получаем выражение:

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{\rho_{xx}},\tag{5.7}$$

$$\sigma_{xy} = -\frac{1}{\rho_{xy}} \tag{5.8}$$

В данном случае возможно построение веерной диаграммы по максимумам осцилляций магнетосопротивления. Однако несмотря на то, что исследуемые в данной работе образцы вследствие сильного легирования близки к металлам, холловское сопротивление ρ_{xx} сопоставимо с продольным сопротивлением ρ_{xx} . Из этого следует, что пересчет магнетосопротивления необходимо производить по формулам (5.3) и (5.4).

5.3 Веерные диаграммы уровней Ландау

Для изучения Берри фазы мы использовали полевые зависимости магнетосопротивления образцов № 4, № 5 и № 6. На Рис. 5.2 приведена зависимость значения обратного поля 1/H

в минимумах σ_{xx} от индекса поля для образца № 3. Величина σ_{xx} , показанная на верхней вставке была рассчитана с использованием формулы (5.3) по данным Рис. при угле $\theta = 0^{\circ}$ и температуре T = 1.5 K.

Отношения частоты 2D осцилляций ШдГ F_s , определенной с помощью Фурье анализа (нижняя вставка на Рис. 5.2) к величине магнитного поля в минимумах осцилляций H_{min} были близки к целым числам. Эти числами были обозначены соответствующие индексы уровней Ландау. На верхней вставке Рис. 5.2 показаны осцилляции продольной проводимости σ_{xx} после вычета гладкой составляющей, где стрелками отмечены номера осцилляций (индексы уровней Ландау). Видно, что данные хорошо ложатся на прямую с фиксированным наклоном, которая пересекает ось N в точке 0.5. Как отмечалось выше, в ТИ при



Рис. 5.2: Веерная 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.

исследовании эффекта ШдГ продольная проводимость осциллирует как:

$$\Delta \sigma_{xx} \propto \cos\left(2\pi \left[\frac{F}{H_N} + \frac{1}{2} - \beta\right]\right),\tag{5.9}$$

Отсюда следует, что фазовый параметр $\beta = \gamma/2\pi$, определенный из веерной диаграммы, соответствует фазе Берри равной π . На Рис.5.36, 5.4а, 5.46 приведены веерные диаграммы уровней Ландау для образцов № 4 и № 5. Данные соответствуют σ_{xx} и σ_{xy} , полученным используя формулы (5.3) и (5.4) из измеренных значений ρ_{xx} и ρ_{xy} для различных углов наклона образца θ относительно направления магнитного поля. На Рис. 5.3а показана зависимость рассчитанной продольной проводимости σ_{xx} для образца № 4 от обратной величины перпендикулярной составляющей магнитного поля при угле $\theta = 0^\circ$ и 29°. Чтобы убедиться в справедливости выбора H_N согласно работам [52, 83] на Рис. 5.36 приведены также данные, соответствующие максимумам N + 1/2 проводимости σ_{xx} . Видно, что



Рис. 5.3: (а) — Продольная проводимость $\Delta \sigma_{xx} = \rho_{xx}/(\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2)$ образца № 4 как функция от обратного магнитного поля для углов $\theta = 0^\circ$, 29° между направлением магнитного поля и нормалью к поверхности образца. Для наглядности кривая для угла 29° смещена вверх относительно кривой в перпендикулярном поле. (б) — Веерная диаграмма уровней Ландау для двух значений угла θ между направлением магнитного поля и нормалью к поверхности образца № 4. Данные соответствуют минимумам осцилляций $\Delta \sigma_{xx}$, приведенных на панели (а).



Рис. 5.4: Веерная диаграмма уровней Ландау для различных углов наклона образца № 5 в магнитном поле. Данные, отмеченные символами, соответствуют обратному значению магнитного поля в минимуме осцилляций $\Delta \sigma_{xx} = \rho_{xx}^2 / (\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2)$ (a) и $\Delta \sigma_{xy} = -\rho_{xy}^2 / (\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2)$ (б).

экстраполяция данных $H_N \rightarrow 0$ дает значение фазового параметра осцилляций $\beta = 0.45$.

Также из полевых зависимостей продольной проводимости и холловской проводимости были построены веерные диаграммы для образца № 5 (Рис. 5.4а, 5.46). Фазовый параметр холловской проводимости $\Delta \sigma_{xy}$ для образца № 5, определенный по веерной диаграмме, изображенной на Рис. 5.46 имеет значение 0.9, в то в время как для продольной проводимости $\Delta \sigma_{xx}$ значение $\beta = 0.6$. Разница $\Delta \beta \sim 0.3$ может быть объяснена наличием фазового сдвига холловских осцилляций по отношению к осцилляциям магнетосопротивления на $\pi/2$. Учитывая данный факт, фазовый параметр β из холловских осцилляций равен 0.65±0.08. Таким образом, для трех образцов фаза Берри, полученная из анализа фазового сдвига осцилляций продольной и холловской проводимости близко к π ($\beta = 0.5, 0.45, 0.6$) и не зависит от направления магнитного поля.

5.4 Определение фазы Берри из угловой зависимости

магнетосопротивления

В данном разделе диссертационной работы приводится еще один способ определения фазы Берри из угловой зависимости сопротивления ρ_{xx} при постоянной величине магнитного поля, предложенный в работе [85]. Для образца № 5 была исследована угловая зависимость при фиксированном значении магнитного поля 19.8 Тл и температуре 0.6 К. Для этого использовались низкотемпературная вставка ³Не с вращением (подробное описание установки представлено в Главе 2). Скорость вращения образца в магнитном поле составляла 2 градуса в минуту.

Итак, в ТИ сопротивление осциллирует как,

$$\Delta \rho_{xx} \propto \cos\left[2\pi \left(\frac{F}{H_N} + \beta\right)\right],$$
(5.10)

где $H_{eff} = H \cos \theta$, F и β — частота и фаза осцилляций. Максимумы в сопротивлении имеют место при следующем соотношении:

$$F/H_{eff} + \beta = N, \tag{5.11}$$

где N — индекс уровня Ландау. Следовательно, уровень Ферми пересекает N-й уровень Ландау в углах в соответствие со следующем выражением:

$$\theta = \arccos[F/H_{eff}(N-\beta)]. \tag{5.12}$$

На Рис. 5.5 показана угловая зависимость сопротивления образца № 5 в магнитном поле 19.8 Тл при температуре 0.6 К. Хорошо видны 5 максимумов в сопротивлении при углах 14.5°, 24°, 29.5°, 34.5° и 39°. Значение эффективных магнитных полей в этих углах равнялись $H_{eff} = 19.1, 18.1, 17.2, 16.3, 15.4$ Тл. Так, как мы имеем дело с 2D осцилляциями ШдГ (что доказано в предыдущей главе), эффективное поле H_{eff} по сути является перпендикулярной составляющей H_{\perp} . Отсюда следует, что частота осцилляций, пропорциональная сечению поверхности Ферми, должна оставаться постоянной. Как и ожидалось, частота



Рис. 5.5: Угловая зависимость сопротивления Δρ_{xx} образца №5 в магнитном поле 19.8 Тл при температуре 0.6 К. Стрелками отмечены максимумы в сопротивлении при θ = 14.5°, 24°, 29.5°, 34.5° и 39°

осцилляций, полученная при анализе угловой зависимости совпала с частотой, полученной ранее из полевых зависимостей магнетосопротивления и равнялась $F = 300 \,\mathrm{Tr}$.

Исходя из выражения (5.11), было найдено что первый максимум соответствует индексу N = 16 при $\beta = 0.36$. По аналогии было определено, что для индексов N = 17, 18, 19, 20фаза осцилляций $\beta = 0.38, 0.60, 0.61, 0.50$, соответственно. Тогда среднее значение $\beta \approx 0.5$, соответствует фазе Берри, равной π . Таким образом, эти данные еще раз доказывают, что квантовые осцилляции ШдГ в данном случае связаны с дираковскими фермионам в параллельных проводящих 2D-каналах в 3D монокристаллах Bi₂Se₃Cu_x.

5.5 Выводы к главе 5

- Анализ полевых зависимостями продольной и холловской проводимости позволил построить веерные диаграммы 2D уровней Ландау для трех образцов монокристаллов Bi₂Se₃Cu_x для различных углов наклона образцов относительно направления магнитного поля. Для трех образцов № 3 № 4 и № 5 определено, что фазовый сдвиг осцилляций продольного магнетосопротивления β = 0.5, 0.45, 0.6, соответственно. Значение фазы Берри γ = 2πβ близко к π.
- Исследована угловая зависимость продольного магнетосопротивления *ρ_{xx}* при фиксированном значении магнитного поля 19.8 Тл. Показано, что величина фазы Берри в исследуемых монокристаллах Bi₂Se₃Cu_x не зависит от направления магнитного поля.
- Можно утверждать, что в исследуемых образцах Bi₂Se₃Cu_x наблюдаемые 2Dосцилляции ШдГ связаны с дираковскими фермионами в параллельных проводящих 2D-каналах в объеме монокристалла.

Глава 6

Сверхпроводящие свойства селенида висмута, легированного Си

6.1 Цели и задачи

После открытия ТИ появились теоретические предпосылки к существованию топологических сверхпроводников (TC). В объеме TC имеет обычную полупроводниковую щель, а на поверхности TC по аналогии с TИ реализуется топологически защищенные сверхпроводящие т. н. Андреевские состояния [92], защищенные топологическим инвариантом. Некоторые теории указывают на существование майорановских частиц [1, 2]. Эти необычные частицы являются своими собственными античастицами, т.е. оператор уничтожения равен оператору их рождения [8]. Повышенный интерес к TC несомненно связан с возможным применением их свойств для построения квантового компьютера [88]. К тому же сосуществование топологически защищенных состояний и сверхпроводимости может привести нас к пониманию механизмов сверхпроводимости. Однако конкретный пример такого TC пока неизвестен.

Среди известных кандидатов в TC на данный момент наиболее перспективным является Bi₂Se₃ легированный медью [5]. Теоретическое исследование Bi₂Se₃Cu_x показало, что он может быть топологическим сверхпроводником [56, 90]. Причем поверхностные топологические состояния при легировании остаются неповрежденными. Этот вывод был подтвержден исследованиями $Bi_2Se_3Cu_x$ методом ARPES [86]. Измерения удельного сопротивления, магнитного момента, магнитной восприимчивости, критических магнитных полей, температурной зависимости теплоемкости кристаллов $Bi_2Se_3Cu_x$ показали, что спаривающее взаимодействие является сильным и состояния в энергетической щели, по-видимому, отсутствуют [7]. Тем не менее, небольшие отличия полученных данных от БКШ наводят на мысль о возможности необычного спаривания в этом материале [94]. Однако исследования в литературе весьма ограничены, из-за сложности получения монокристаллов с большим объемом сверхпроводящей фазы, что по-видимому связано с плохо контролируемым введением меди в процессе роста [95].

В предыдущих главах было показано, что при исследовании магнетосопротивления в сильнолегированных медью образцах (например, образце № 3) наблюдается сверхпроводящий переход с критической температурой ниже 4 К. В данной главе работы, приводятся более детальное исследование сверхпроводимости, в частности исследования были сфокусированы на изучении одной из основных характеристик сверхпроводника, второго критического поля H_{c2} и его анизотропии.

6.2 Образцы и детали эксперимента

На Рис. 6.1а представлена температурная зависимость продольного удельного сопротивление сильнолегированного образца $Bi_2Se_3Cu_x$ с концентрацией носителей $n \simeq 1.2 \times 10^{20}$ см⁻³. Такая высокая концентрация электронов соответствует преобладанию механизма интеркалаяции меди в Ван-дер Ваальсовы щели. Как и в других образцах (подробно см. в главе 2) с понижением температуры наблюдается металлическое поведение удельного сопротивления, но также при температуре $\simeq 3.4$ К наблюдается сверхпроводящий переход. На вставке Рис. 6.1а более подробно показан сверхпроводящий переход в низкотемпературной области. Следует отметить, что как и в работе [5] сопротивление в данном образце не падает до нуля, что может быть объяснено малым объёмом сверхпроводящей фазы в кристалле вследствие неравномерного распределения меди в междоузлиях.

Тем не менее На Рис. 6.2аб приведены температурные зависимости продольного ρ_{xx} и холловского сопротивления ρ_{xy} в нулевом магнитом поле, а также при постоянном внешнем поле 0.5 Тл. Видно, что переход смещается в область низких температур, что характерно для обычных сверхпроводников. Отметим, что в отличие от продольного сопротивления холловское сопротивление падает до 0. Данный факт может быть объяснен тем, что сигнал холловского напряжения был измерен в области монокристалла с более однородным распределением меди.

Измерения удельного сопротивления проводились четырех-контактным методом с по-



Рис. 6.1: Температурная зависимость продольного удельного сопротивления ρ_{xx} для монокристалла Bi₂Se₃Cu_x (образец № 6) в области температур 2 – 300 К. На вставке показан сверхпроводящий переход в низкотемпературной области с критической температурой $T_c \simeq 3.4$ К.



Рис. 6.2: — Сопротивление ρ_{xx} (а) ρ_{xy} (б) в магнитных поля 0 Тл и 0.5 Тл в области температур 2-4 К.

мощью установки PPMS. Для изучения угловой зависимости были измерены полевые зависимости резистивного сверхпроводящего перехода при различных углах θ между направлением магнитного поля и осью *с* образца. Ток всегда протекал вдоль слоев образца и был перпендикулярен направлению магнитного поля. Подробно методика и схема эксперимента рассматривались в предыдущих главах.

6.3 Угловая зависимость верхнего критического поля H_{c2} в монокристаллах ${ m Bi}_2{ m Se}_3{ m Cu}_x$

В данной части приводятся исследования угловой зависимости образца №3, чьи транспортные и магнитотранспортные свойства были подробно изучены в предыдущих главах. Кривые резистивного сверхпроводящего перехода представлены на Рис. 6.3.

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 [97]. Согласно модели тонкого сверхпроводящего слоя, рассмотренной в основополагающей работе Тинкхама [96] соотношение между угловой зависимостью критического поля $H(\theta)$ и верхним критическим полем $H_{c2\perp}$ имеет вид:

$$H(\theta)\sin\theta + \gamma' H^2(\theta)\cos^2\theta = H_{c2\perp},\tag{6.1}$$

где через $\gamma' = H_{c2\perp}/H_{c2\parallel}^2$ обозначена анизотропия верхнего критического поля. В работе [97] была рассмотрена расширенная модель Тинкхама, в которой учитывались неоднородности сверхпроводящего слоя, вследствие возможных дефектов и разрывов сверхпроводящих слоев в монокристалле. Согласно расширенной модели, угловая зависимость второго



Рис. 6.3: Кривые сверхпроводящего перехода при различных углах θ между направлением магнитного поля и осью *c* образца (Образец Bi₂Se₃Cu_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} .


Рис. 6.4: Угловая зависимость резистивного верхнего критического магнитного поля $H_{c2}(\theta)$ (данные отмечены точками), полученного из Рис. 6.3 для значения $\rho = 0.98\rho_{xx}$. Пунктирная и сплошная линии отвечают модели, рассмотренной в [97] с экспериментальным параметром $\gamma' \approx 2.1 \text{ Tr}^{-1}$ критического поля выражается следующим образом:

$$H_{c2}(\theta) = \frac{\beta}{\gamma'} \int_{0}^{\infty} duu \exp(-\beta u^2) \frac{\sin\sqrt{\theta^2 + u^2}}{\cos^2 \theta} \times \left[\sqrt{1 + \frac{4H_{c2\perp ab}\gamma'\cos^2 \theta}{\sin^2\sqrt{\theta^2 + u^2}}} - 1 \right].$$
(6.2)

Помимо параметра анизотропии γ' в расширенной модели (формула (6.2)) присутствует независимый от температуры параметр β , определяющий смещение сверхпроводящих слоев и их возможное укорочение. Причем для формулы (6.1) параметр $\beta \to \infty$.

На Рис. 6.4 показаны угловые зависимости резистивного верхнего критического магнитного поля $H_{c2}(\theta)$ (данные отмечены точками), полученного из Рис. 6.3 для значения $\rho = 0.98\rho_{xx}$. Пунктирная линия отвечает выражению (6.1) с экспериментальный параметром $\gamma' \approx 2.1 \text{ Tr}^{-1}$. Сплошной линией на Рис. 6.4 аппроксимация экспериментальных данных с помощью выражения (6.2). Видно, что экспериментальные данные хорошо описываются уравнениями (6.1) и (6.2) для обычного тонкопленочного сверхпроводника.

Известно, что через параметр анизотропии $\gamma' = H_{c2\perp}/H_{c2\parallel}^2$ можно оценить эффективную толщину сверхпроводящих слоев в образце, пользуясь следующим соотношением:

$$d \approx \sqrt{6\hbar \, c\gamma'/e},\tag{6.3}$$

где *с* — скорость света в вакууме, *е* — заряд электрона и $\hbar = h/2\pi$, *h* — постоянная Планка. Подставив экспериментальное значение γ' , мы получили, что эффективная толщина сверхпроводящего слоя в образце составляет 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.

6.4 Выводы к главе 6

- Проведенные исследования подтвердили сверхпроводимость в монокристаллах 3D $Bi_2Se_3Cu_x$ при T = 3.4 К. Исследована угловая зависимость резистивного верхнего критического поля H_{c2} при температуре 1.5 К. Установлено, что угловая зависимость критического поля хорошо согласуется с расширенной моделью Тинкхама для тонкого сверхпроводящего слоя, которая успешно была применена к высокотемпературным купратам на основе Bi [97]. Показано, что объемный монокристалл Bi₂Se₃Cu_x можно рассматривать как массивный сверхпроводник, состоящий из сверхпроводящие с эффективной толщиной около 50 нм.
- Из приведенных в данной главе исследований сверхпроводящих свойств монокристаллов Bi₂Se₃Cu_x можно сделать вывод, что данные 3D ТИ демонстрируют поведение, свойственное обычным сверхпроводникам.

Заключение

Основные результаты и выводы:

- Методом направленной кристаллизации расплава медленным охлаждением в тепловом градиентном поле выращены высококачественные монокристаллы Bi₂Te₃, Bi₂Te₃Sn_x, Bi₂Se₃, Bi_{2-x}Se₃Cu_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 осцилляций в соединениях халькогенидов висмута в полях до 9 Тл. Вращением $Bi_{2-x}Se_3Cu_x$ 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. Проведены исследования транспортных и магнитотранспортных свойств монокристаллов $Bi_2Se_3Cu_x$ в магнитных полях до 20 Тл. Показано, что объемный транспорт в сильно легированных медью монокристаллах 3D топологических изоляторов $Bi_2Se_3Cu_x$ с концентрацией носителей заряда $n_{3D} \sim 10^{18} 10^{20}$ см⁻³ характеризуется наличием 2D осцилляций ШдГ, связанных с проводящими 2D-каналами с эффективной толщиной 1 5 нм. В монокристалле $Bi_2Se_3Cu_x$ с 2D-каналах толщиной 2D-канала около 1 нм обнаружен «объемный» квантовый эффект Холла.
- Из анализа температурных зависимостей 2D осцилляций ШдГ определены основные кинетические параметры 2D системы. Неизменность характеристик 2D Ферми

поверхности может косвенно указывать на наличие дираковских фермионов с линейной дисперсией.

- Для определения фазы Берри в 3D ТИ проведен подробный анализ фазового параметра осцилляций ШдГ. 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 19.5 Тл. Полученное из этих зависимостей 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.
- Подтверждена сверхпроводимость в монокристаллах $Bi_2Se_3Cu_x$. Исследована угловая зависимость резистивного верхнего критического поля H_{c2} при температуре 1.5 К. Установлено, что угловая зависимость критического поля хорошо согласуется с расширенной моделью Тинкхама для тонкого сверхпроводящего слоя, которая успешно была применена к высокотемпературным купратам на основе Bi. Показано, что объемный монокристалл $Bi_2Se_3Cu_x$ можно рассматривать как массивный сверхпроводник, состоящий из сверхпроводящих слоев с эффективной толщиной около 50 нм. Из приведенных исследований сверхпроводящих свойств монокристаллов $Bi_2Se_3Cu_x$ можно сделать вывод, что высоколегированные 3D ТИ на основе селенида висмута демонстрируют поведение, свойственное обычным сверхпроводникам.

Благодарности

Я выражаю свою искреннюю признательность моему научному руководителю д.ф.-м.н. Сергею Ивановичу Веденееву, за предоставленную возможность проведения работы, конструктивную критику и колоссальное терпение. Мне хотелось бы сказать о сильном влиянии на понимание себя в профессиональной сфере Г.А. Калюжной, моей научной руководительницы по магистерской квалификационной работе. Я никогда не забуду инициатора данной работы, трагически ушедшего от нас академика Копаева Ю.В., проявлявшего большой интерес к нашей работе. Я благодарна Чарахчьяну А.А. за то, что еще с самого детства привил любовь к научным исследованиям и в нужный момент направил меня к стенам ФИАНа. Отдельно хочу отметить дружный коллектив лаборатории сверхпроводниковых структур. Искренне благодарю Горину Ю.И. и Сентюрину Н.Н. за консультации и помощь в получении монокристаллов. Я признательна Степанову В.А. за переданный мне опыт «ювелирной» работы с образцами, Родину В.В. за проведение рентгеноструктурного анализа и искреннюю поддержку, Черноок С.Г. за проведение элементного анализа. М.В. Голубкову за помощь в проведении экспериментов по характеризации кристаллов. Хотелось бы поблагодарить моих друзей и коллег Андрея Садакова и Дмитрия Князева, с которыми мы дружно работали как в стенах ФИАНа, так и в международной лаборатории сильных магнитных полей во Вроцлаве. Спасибо за ваше теплое отношение и поддержку во всех начинаниях. Я выражаю свою благодарность Прудкогляду В.А. и Герасименко Я.А. за помощь в проведении измерений в сильных магнитных полях на оборудовании ЦКП ФИАН, а также всем, кто так или иначе содействовал выполнению данной работы.

Список публикаций автора

- A. Transport, Magnetic, and Tunneling Characteristics of FeSe Crystals / J.I. Gorina, G.A. Kaljuzhnaia, M.V. Golubkov, V.V. Rodin, A.V. Sadakov, N.N. Sentjurina, V.A. Stepanov, S.G. Chernook, T.A. Romanova, S.I. Vedeneev // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2013. Vol. 26. Issue 9. P. 2875-2876.
- Б. Квантовые осцилляции в сильно легированных халькогенидах висмута / М.В. Голубков, Ю.И. Горина, <u>Г.А. Калюжная</u>, 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.
- В. Рост, структура, некоторые транспортные свойства монокристаллов топологических изоляторов на основе халькогенидов висмута / М.В. Голубков, Ю.И. Горина, <u>Г.А. Калюжная</u>, **Т.А. Романова**, В.В. Родин, Н.Н. Сентюрина, С.Г. Черноок // Кристаллография. — 2014. — Т. 59. — № 5. — С. 824.
- Γ. Superconducting properties of sulfur-doped iron selenide / Mahmoud Abdel-Hafiez, Yuan-Yuan Zhang, Zi-Yu Cao, Chun-Gang Duan, G. Karapetrov, V.M. Pudalov, V.A. Vlasenko, A.V. Sadakov, D.A. Knyazev, **T.A. Romanova**, D.A. Chareev, O.S. Volkova, A. N. Vasiliev, and Xiao-Jia Chen // Phys.Rev.B. 2015. Vol. 91. P. 165109.
- Д. Квантовые осцилляции в сильных магнитных полях, фаза берри и сверхпроводимость в трехмерных топологических изоляторах Bi_{2-x}Cu_xSe₃ / C.И. Веденеев, Д.А. Князев, В.А. Прудкогляд, **Т.А. Романова**, А.В. Садаков // ЖЭТФ. — 2015.

- T. 148. - Nº 1. - C. 75–87.

- E. C-axis Resistivity of Superconductive FeSe Single Crystals: Upper Critical Field and its Angular Behavior/A.V. Sadakov, T.A. Romanova , D.A. Knyazev, D.A. Chareev, V.P. Martovitsky// Physics Procedia. — 2015. — Vol. 75. — P. 364–368.
- Ж. Эволюция структурных и сверхпроводящих свойств кристаллов FeSe при длительном хранении /Горина Ю.И., Калюжная Г.А., Голубков М.В., Родин В.В., Романова Т.А., Сентюрина Н.Н., Черноок С.Г.// Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 318–322.

Труды конференций:

- а. Взаимосвязь структурных и сверхпроводящих свойств кристаллов селенида железа /
 В.В. Родин, Т.А. Романова// Научная сессия МИФИ–2012. Зоянваря 04 февраля 2012, НИЯУ МИФИ, Москва. 2012. Т. 2. С. 129.
- б. Структурные и сверхпроводящие характеристики кристаллов FeSe и FeSe_xTe_{1-x}, выращенных методом из раствора-расплаава KCl /T.A. Романова. 1-й Всероссийский конгресс молодых ученых. 10-13 апреля 2012 ИТМО, Санкт-Петербург. — 2012. —С.
- в. Структурные и сверхпроводящие свойства кристаллов FeSe/ М.В. Голубков, Ю.И. Горина, Г.А. Калюжная, Т.А. Романова, В.В. Родин, Н.Н. Сентюрина, С.Г. Черноок // Труды конференции стран СНГ по росту кристаллов, 1-5 октября 2012, Институт монокристаллов (НАН Украины), Харьков. — 2012. — С. 324.
- г. Рост, морфология и структурные свойства кристаллов FeSe/ М.В. Голубков, Ю.И. Горина, Г.А. Калюжная, Т.А. Романова, В.В. Родин, Н.Н. Сентюрина, С.Г. Черноок//Труды XIV всероссийской молодежной научной школы «Актуальные проблемы физики» 7–10 Ноября 2012, Звенигород. —

- д. 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.
- e. Quantum oscillations in Cu-heavily doped superconductive bismute selenide single crystals / Dmitriy Knyazev, Valeriy Prudkoglyad, Taisiia Romanova, Andrey Sadakov //International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Campus Saint Martin d'Hères Grenoble, France. Book of abstracts. — 2014.
- ж. 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.
- з. 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 // "Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости" (ФПС'15). — 2015. — С. 209–210.
- и. Квантовые осцилляции, квантовый эффект Холла, фаза Берри и сверхпроводимость в сильнолегированном Bi₂Se₃Cu_{0.15} / Д.А. Князев, В.А. Прудкогляд, **Т.А. Романо**ва, А.В. Садаков // Сборник тезисов докладов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016», Москва. — 2016. — С 267–268.

Публикации по результатам диссертационной работы:

- Рост, структура, некоторые транспортные свойства монокристаллов топологических изоляторов на основе халькогенидов висмута / М.В. Голубков, Ю.И. Горина, <u>Г.А. Калюжная</u>, **Т.А. Романова**, В.В. Родин, Н.Н. Сентюрина, С.Г. Черноок // Кристаллография. — 2014. — Т. 59. — № 5. — С. 824.
- Квантовые осцилляции в сильно легированных халькогенидах висмута / М.В. Голубков, Ю.И. Горина, <u>Г.А. Калюжная</u>, 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.
- Квантовые осцилляции в сильных магнитных полях, фаза берри и сверхпроводимость в трехмерных топологических изоляторах Bi_{2-x}Cu_xSe₃ / 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:

- 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 / Dmitriy Knyazev, Valeriy Prudkoglyad, Taisiia Romanova, Andrey Sadakov //International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Campus Saint Martin d'Hères 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.

- 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 Bi₂Se₃Cu_{0.15} / Д.А. Князев, В.А. Прудкогляд, **Т.А. Романо**ва, А.В. Садаков // Сборник тезисов докладов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016», Москва. — 2016. — С. 267–268.

Литература

- [1] Hasan, M.Z. and Kane, C.L. Topological Insulators // Rev. Mod. Phys. 2010. Vol. 82.
 P. 3045.
- [2] 'i, Xiao-Liang, Zhang, Shou-Cheng. Topological insulators and superconductors// 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,
 S.V. Morozov, et. al. // Nature. 2005. Vol. 438. P. 197-200.
- [5] Superconductivity in Cu_xBi₂Se₃ and its implications for pairing in the undoped topological insulator / Hor Y.S., Williams A.J., J.G. Checkelsky et al. // Phys. Rev. Lett. - 2010. - Vol. 104. - P. 057001.
- [6] Superconductivity and non-metallicity induced by doping the topological insulators Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃ / Y.S. Hor, J.G. Checkelsky, D.Qu et al.// cond-mat/1006.0317
- [7] Topological Superconductivity in Cu_xBi₂Se₃ / Satoshi Sasaki, M. Kriener, Kouji Segawa, et.al.// Phys. Rev. Lett. - 2011. - Vol. 107. - P. 217001.
- [8] Wilczek F. Majorana returns // Nature Phys. -2009. Vol. 5. PP. 614–618.

- [9] Lawson, Ben J., Hor, Y.S., and Liu, Lu. Quantum Oscillations in the Topological Superconductor Candidate Cu_{0.25}Bi₂Se₃ // Phys. Rev. Lett. - 2012. - Vol. 109. -P. 226406.
- [10] Quantized Hall Effect and Shubnikov-de Haas Oscillations in Highly Doped Bi₂Se₃: Evidence for Layered Transport of Bulk Carriers/ Helin Cao, Jifa Tian, Ireneusz Miotkowski, et. al. // Phys. Rev. Lett. - 2012. - Vol. 108. - P. 216803.
- [11] Anderson, Philip W. (1997) [1984]. Basic notions of condensed matter physics // Reading, Massachusetts: Addison-Wesley.Basic Notions of Condensed Matter Physics
- [12] Ландау, Л.Д. К теории фазовых переходов. // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. С. 627.
- [13] von Klitzing, K., Dorda, G., and Pepper, M. Quantized Hall Resistance // Phys. Rev. Lett. - 1980. - Vol. 45. - P. 494.
- [14] Kane, C.L. Mele, E.J. Z₂ Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect // Phys.
 Rev.Lett. 2005. Vol. 95. P. 146802.
- [15] Hall, E.H. On a New Action of the Magnet on Electric Currents // Am. J. Math. 1879.
 Vol. 2. № 3. P. 287–292.
- [16] Laughlin, R.B. Quantized Hall conductivity in two dimensions // Phys. Rev. B. 1981.
 Vol. 23. P. 5632.
- [17] Berry, M.V. Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 1984.
 —Vol. 392. № 1802. P. 45–57.
- [18] Quantized Hall conductance in a two-dimensional periodic potential / D.J. Thouless,
 M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 49.
 P. 405.

- [19] Nakahara, M. Geometry, topology and physics // Bristol, Adam Hilger 1990.
- [20] Haldane, F.D.M. Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the "Parity Anomaly"// Phys. Rev. Lett. — 1988. — Vol. 61. — P. 2015.
- [21] Копаев, Ю.В., Горбацевич, А.А., Белявский, В.И. Зарядовые и спиновые топологические диэлектрики // Кристаллография. — 2011. — Т. 56. — № 5. — С. 906–916.
- [22] Murakami, Nagaosa, N. Zhang S.-C. Spin-Hall insulator // Phys. Rev. Lett. 2004. --Vol. 93. - P. 156804.
- [23] Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi₂Te₃./Y.L. Chen,
 J.G Analytis., J.-H. Chu et al.// Science. 2009. Vol. 325. P. 178.
- [24] Qi, X.-L Hughes, T.L. and Zhang, S.-C. Topological field theory of time-reversal invariant insulators // Phys. Rev. B. - 2008. - Vol. 78. - P. 195424.
- [25] Fukui, T. and Hatsugai Y. Quantum Spin Hall Effect in Three Dimensional Materials: Lattice Computation of Z₂ Topological Invariants and Its Application to Bi and Sb // J. Phys. Soc. Jpn. - 2007. - Vol. 76. - P. 053702.
- [26] Fukui, T. Topological Meaning of Z₂ Numbers in Time Reversal Invariant Systems. /
 T. Fukui, Fujiwara, Y. Hatsugai // J. Phys. Soc. Jpn. 2008. Vol. 77. P. 123705.
- [27] Roy, R. Z2 classification of quantumspin Hall systems: An approach using time-reversal invariance // Phys. Rev. B. - 2009. - Vol. 79. - P. 195321.
- [28] Roy, R. Topological phases and the quantum pin Hall effect in three dimensions. Phys.
 Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 195321.
- [29] Roy, R. Characterization of three-dimensional topological insulators by two dimensional invariants.// New J. Phys. - 2010. - Vol. 12. - P. 065009.

- [30] Equivalent topological invariants of topological insulators /Z. Wang, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang // New J. Phys. 2010. Vol. 12. P. 065007.
- [31] Soluyanov, A.A. Computing topological invariants without inversion symmetry /
 A.A. Soluyanov, D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83. P. 235401.
- [32] Moore, J.E. and Balents, L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. Phys. Rev. B. - 2007. - Vol. 75. - P. 121306.
- [33] Kane, C.L. and Mele, E.J. Quantum Spin Hall Effect in Graphene // Phys. Rev. Lett.
 2005. Vol. 95. P. 226801.
- [34] Fu, L., Kane, C.L. Time reversal polarization and a Z2 adiabatic spin pump // Phys.
 Rev. B. 2006. Vol. 74. P. 195312.
- [35] Fu, L. and Kane, C.L. Topological insulators with inversion symmetry// Phys. Rev. B . - 2007. - Vol. 76. - P. 045302.
- [36] Fu, L. and Kane, C.L. Topological insulators with inversion symmetry// Phys. Rev. B. - 2007. - Vol. 76. - P. 045302.
- [37] Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells /
 B.A. Bernevig, T.L. Hughes, S.-C. Zhang // Science. 2006. Vol. 314. P. 1757-1761.
- [38] Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells /Kønig, et al. // Science. 2007. – Vol. 318. – P. 766–770.
- [39] Topological insulators in Bi₂Se₃,Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface/ H. Zhang et al.// Nature Phys. - 2009. - Vol. 5. - P. 438-442.
- [40] Experimental Realization of a Three- Dimensional Topological Insulator Phase in Ternary Chalcogenide TlBiSe₂ / K. Kuroda, M. Ye, A. Kimura et.al. // Phys. Rev. Lett. - 2010.
 - Vol. 105. - P. 146801.

- [41] Surface states and topological invariants in three-dimensional topological insulators:
 Application to Bi_{1-x}Sb_x / J.C.Y. Teo, L. Fu, and C.L. Kane. // Phys. Rev. B. 2008.
 Vol. 78. P. 045426.
- [42] Electronic Structures and Surface States of Topological Insulator Bi_{1-x}Sb_x / H.-J. Zhang,
 C.-X. Liu, X.-L. Qi, et.al.// Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. P. 085307.
- [43] A topological Dirac insulator in quantum spin Hall phase / D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, et.al // Nature. - 2008. - Vol. 452. - P. 970-974.
- [44] Observation of topologically protected Dirac spin-textures and π Berry's phase in pure Antimony (Sb) and topological insulator BiSb /D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray et.al. // Science. - 2009. - Vol. 323. - P. 919–923.
- [45] Олешко, Е.В., Королышин, В.Н. Квазирелятивистский зонный спектр селенида висмута // ФТП. — 1985. — Т. 19(10). — С.1839–1841.
- [46] Pacher, P., Toussaint, G. Electronic structure and bonding in bismuth telluride // Phys.
 Lett. A. 1989. Vol. 135. № 3. P. 223-226.
- [47] Mishra, S.K., Satpathy, S., Jepsen, O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and selenide // J. Phys.:Condens. Matter. 1997. Vol. 9. P. 461–470.
- [48] Electronic structure of Bi₂X₃ (X=S, Se, Te) compounds: Comparison of theoretical calculations with photoemission studies / P. Larson, V.A. Greanya, W.C. Tonjes et.al. // Phys. Rev. B. - 2000. - Vol. 65 - P. 085108.
- [49] Observation of a large-gap topologicalinsulator class with a single Dirac cone on the surface / Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh et.al. // Nature Physics. 2009. Vol. 5(6). P. 398.

- [50] Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi₂Te₃ /Y.L. Chen,
 J.G. Analytis, J.-H. Chu et.al. // Science. 2009. Vol. 325(5937). P. 178.
- [51] Topological surface states protected from backscattering by chiral spin texture /
 P. Roushan, J. Seo, C.V. Parker et.al. // Nature. 2009. Vol. 460. P. 1106.
- [52] Quantum oscillations and hall anomaly of surface states in the topological insulator Bi₂Te₃
 / Dong-Xia Qu, Y.S. Hor, J. Xiong et al. // Science. 2010. Vol. 329. P. 821.
- [53] Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator Bi₂Te₂Se / Zhi Ren, A.A. Taskin, Satoshi Sasaki, Kouji Segawa, and Yoichi Ando // Phys. Rev. B. - 2010. - Vol. 82. - P. 241306.
- [54] Two-dimensional surface state in the quantum limit of a topological insulator / James G. Analytis, Ross D. McDonald, Scott C. Riggs et.al. // Nature Physics. 2010.
 Vol. 6(12). P. 960.
- [55] STM Imaging of Electronic Waves on the Surface of Bi₂Te₃: Topologically Protected Surface States and Hexagonal Warping Effects / Z. Alpichshev, J.G. Analytis, J.H. Chu et.al. // Phys. Rev. Lett. - 2010. - Vol. 104. - P. 016401.
- [56] Observation of topological order in a superconducting doped topological insulator/
 L.Andrew Wray, Su-Yang Xu, Yuqi Xia et al.// Nature Phys. 2010. Vol. 6. —
 P. 855.
- [57] Dirac-fermion-mediated ferromagnetism in a topological insulator / J.G. Checkelsky,
 Ye.J. Onose, Y. Iwasa et.al. // Nature Physics. 2012. Vol. 8. P. 729-733.
- [58] Majorana, E. A symmetric theory of electrons and positrons // Nuovo Cimento. 1937.
 Vol. 5. P. 171.
- [59] Geodesic scattering by surface deformations of a topological insulator / J.P. Dahlhaus,
 C.-Y. Hou, A.R. Akhmerov et.al. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82. P. 085312.

- [60] Inducing a Magnetic Monopole with Topological Surface States /Xiao-Liang Qi et. al.// Science express. - 2009. -Vol. 323. - P. 1184-1187.
- [61] Okamoto, H. Bi–Se phase diagram // unpublished. From ASM Handbook. Alloy Phase Diagrams. 1992. — Vol. 3.
- [62] Okamoto, H. and Tanner, L.E. Bi–Te phase diagram // unpublished. From ASM Handbook. Alloy Phase Diagrams. 1992. — Vol. 3.
- [63] Гольцман, Б.М., Кудинов, В.А., Смирнов, И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂ Te₃. / Под. ред. Б. Я. Мойжеса. — М.: Издательство «Наука», глав. ред. физ-мат. литературы — 1973.
- [64] Satterthwaite, C.B. and Ure, R.W. Jr. Electrical and Thermal Properties of Bi_2Te_3 // Phys.Rev. - 1957. - Vol. 108 - No. 5.
- [65] Ван-дер-Ваальсова поверхность InSe как возможный стандарт нанорельефа в метрологии нанообъектов / А.И. Дмитриев, В.В. Вишняк и др. //ФТТ. — 2011. — Т. 53. — Вып. 3. — С. 579–589
- [66] Кучис, Е.В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. М.: Радио и связь, 1990. — 264 с.
- [67] Van der Pauw, L.J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape // Philips Res. Repts. - 1958. - Vol. 13. - P. 1-9.
- [68] Brandt, B.L., Liu, D.W., Rubin, L.G. Low temperature thermometry in high magnetic fields. VII. Cernox sensors to 32 T // Review of Scientific Instruments. 1999. Vol. 70.
 P. 104–110.
- [69] Calibration of a cernox thermometer magnetoresistance using pulsed magnetic fields : Rep. National High Magnetic Field Laboratory ; Executor: J. B. Betts, I. Mihut, S. Riggs, 2005.

- [70] Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М. Статистическая физика. Часть 1. Издание 2-е, переработанное. — М.: Наука, 1964. — 568 с. — («Теоретическая физика», том V).
- [71] Ашкрофт, Н., Мермин, Н. Физика твердого тела: В двух томах / М.И Каганов. М.: Мир, 1979.
- [72] Onsager, L. Interpretation of the de Haas-van Alphen effect // Phil. Mag. 1952. Vol. 43 Issue 344. P. 1006.
- [73] Shoenberg, D. Magnetic Oscillations in Metals. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 1984.
- [74] Лифшиц, И.М., Косевич, А.М. К теории эффекта де Гааза–ван Альфена для частиц с произвольным законом дисперсии // ДАН СССР. — 1954. — Т. 96. — с. 963.
- [75] Bulk Fermi surface coexistence with Dirac surface state in Bi₂Se₃: A comparison of photoemission and Shubnikov–de Haas measurements / James G. Analytis, Jiun-Haw Chu, Yulin Chen et. al. // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 205407.
- [76] Квантовые осцилляции в сильно легированных халькогенидах висмута / М.В. Голубков, Ю.И. Горина, Г.А. Калюжная, Д.А. Князев, Т.А. Романова и др. // Письма в ЖЭТФ. — 2013. — Т. 98. — № 8. — С. 533–538.
- [77] Köhler, H., Wüchner, E. g-Factor of Conduction Electrons in Bi₂Se₃ // Phys. stat. sol.
 1975. Vol. 67. P. 665.
- [78] Evolution of the Fermi surface of a doped topological insulator with carrier concentration
 / E. Lahoud, E. Maniv, M. Shaviv, et.al. // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 88. P. 195107.
- [79] Quantum oscillations in $Cu_x Bi_2 Se_3$ in high magnetic fields / B. J. Lawson, G. Li, F. Yu et.al. // Phys. Rev. B. -2014. - Vol. 90. - P. 195141.

- [80] Quantization of the Hall effect in an anisotropic three-dimensional electronic system /
 H.L. Störmer, J. P. Eisenstein, A. C. Gossard et.al. // Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 56.
 P. 85.
- [81] Mikitik, G.P. and Sharlai, Yu.V. Manifestation of Berry's Phase in Metal Physics // Phys. Rev. Lett. - 1999. - Vol. 82. - P. 2147.
- [82] Taskin, A.A., Ando, Y. Berry phase of nonideal Dirac fermions in topological insulators // Phys. Rev B. - 2011. - Vol. 84. - P. 035301.
- [83] High-field Shubnikov-de Haas oscillations in the topological insulator Bi₂Te₂Se / Jun Xiong, Yongkang Luo, YueHaw Khoo et.al // Phys. Rev. B. - 2012. - Vol. 86. -P. 045315.
- [84] Probing the surface states in Bi₂Se₃ using the Shubnikov-de Haas effect /
 M. Petrushevsky, E. Lahoud, A. Ron et.al // Phys. Rev B. 2012. Vol. 86. P. 045131.
- [85] Квантовые осцилляции в сильных магнитных полях, фаза берри и сверхпроводимость в трехмерных топологических изоляторах Bi_{2-x}Cu_xSe₃ / С.И. Веденеев, Д.А. Князев, В.А. Прудкогляд, Т.А. Романова, А.В. Садаков // ЖЭТФ. 2015. Т. 148. № 1. С. 75–87.
- [86] Observation of topological order in a superconducting doped topological insulator/
 L. Andrew Wray, Su-Yang Xu, Yuqi Xia et al. // Nature Phys. 2010. Vol. 6. —
 P. 855.
- [87] Fu, L., Kane, C.L., Mele, E.J. Topological insulators in three dimensions // Phys.Rev.Lett. - 2009. - Vol. 100. - P. 096407.
- [88] Kitaev, A.Yu. Unpaired Majorana fermions in quantum wires // Phys. Usp. 2001. --Vol. 44. - P. 131-136.

- [89] Alicea J. New directions in the pursuit of Majorana fermions in solid state system // Rep. Prog. Phys. - 2012. - Vol. 75 - P. 076501.
- [90] Fu, L. and Berg, E. Odd-Parity Topological Superconductors: Theory and Application to Cu_xBi₂Se₃ // Phys. Rev. Lett. - 2010.- Vol. 105. - P. 097001.
- [91] Fu, C.,Kane, L. Superconducting proximity effect and Majorana fermions at the surface of a topological insulator // Phys. Rev. Lett. - 2008. - Vol. 100. - P. 096407.
- [92] Kashiwaya, S. and Tanaka, Y. Tunnekkug effects on surface bound states in unconventional superconductors // Rep. Prog. Phys. -2000. - Vol. 63. - № 10. - P. 1641.
- [93] Spin-triplet vortex state in the topological superconductor Cu_xBi₂Se₃ / Pradip Das, Yusuke Suzuki, Masashi Tachiki, and Kazuo Kadowaki // Phys. Rev. B. - 2011. -Vol. 83. - P. 220513(R).
- [94] Bulk Superconducting Phase with a Full Energy Gap in the Doped Topological Insulator $Cu_xBi_2Se_3$ / M. Kriener, Kouji Segawa, Zhi Ren et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. Vol. 106. P. 127004.
- [95] Electrochemical synthesis and superconducting phase diagram of $Cu_x Bi_2 Se_3 / M$. Kriener, Kouji Segawa, Zhi Ren et al. // Phys. Rev. B. -2011. - Vol. 84. - P. 054513.
- [96] Tinkham, M. Effect of Fluxoid Quantization on Transitions of Superconducting Films // Phys. Rev. - 1963. - Vol. 129. - P. 2413.
- [97] Vedeneev, S.I., Ovchinnikov, Yu.I. Angular dependence of the upper critical field in $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$ // Pis'ma v ZhETF. 2002. Vol. 75. Iss. 4. PP. 228-232.