

## 04 Исследования топологического изолятора $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ методом ЯМР в широком температурном диапазоне

© А.О. Антоненко<sup>1</sup>, Е.В. Чарная<sup>1,¶</sup>, Д.Ю. Нефедов<sup>1</sup>, Д.Ю. Подорожкин<sup>1</sup>, А.В. Усков<sup>1</sup>,  
А.С. Бугаев<sup>2</sup>, М.К. Lee<sup>3</sup>, L.J. Chang<sup>3</sup>, С.В. Наумов<sup>4</sup>, Ю.А. Перевозчикова<sup>4</sup>,  
В.В. Чистяков<sup>4</sup>, J.C.A. Huang<sup>3</sup>, В.В. Марченков<sup>4,5,6</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (Государственный университет),  
Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup> National Cheng Kung University,  
Tainan, Taiwan

<sup>4</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>5</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

<sup>6</sup> Atominstitut, Vienna University of Technology,  
Vienna, Austria

¶ E-mail: charnaya@mail.ru

(Поступила в Редакцию 25 апреля 2017 г.)

Проведены исследования методом ЯМР  $^{125}\text{Te}$  топологического изолятора теллурида висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в широком диапазоне от комнатной температуры до 12.5 К. Измерения проводились на импульсном ЯМР-спектрометре Bruker Avance 400. Спектры ЯМР были получены для порошка, приготовленного из монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , и для монокристаллических пластин в ориентациях  $c \parallel \mathbf{V}$  и  $c \perp \mathbf{V}$ . Спектры при комнатной температуре состояли из двух линий, которые были отнесены к двум неэквивалентным позициями ядер теллура  $\text{Te1}$  и  $\text{Te2}$ . Параметры тензора сдвига частоты ЯМР были найдены из спектра для порошка. Температурные зависимости спектров для порошка и пластин в ориентации  $c \perp \mathbf{V}$  согласовывались между собой. Изменения положения линий с понижением температуры объяснялись уменьшением сдвига Найта. Была оценена энергия термоактивации носителей заряда. Спектры для пластин в ориентации  $c \parallel \mathbf{V}$  демонстрировали особенности ниже 91 К. Измерены времена спин-решеточной релаксации для порошка и монокристаллических пластин в обеих ориентациях при комнатной температуре.

Данная работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 14-02-92012 и 16-57-52009), ФАНО России (программа „Спин“ № 01201463330), правительством Российской Федерации (государственный контракт № 02.A03.21.0006) и Национальным научным советом Тайваня. ЯМР-измерения и рентгеновская дифракция проводились в Научном парке СПбГУ.

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45225.170

### 1. Введение

Топологические изоляторы (ТИ) представляют собой новый класс материалов с электронной энергетической щелью в объеме и топологически защищенными бесщелевыми поверхностными состояниями (см. обзоры [1,2]). В топологических изоляторах абстрактное пространство, натянутое на электронные волновые функции, имеет нетривиальную топологию. Уменьшение энергетической щели до нуля на поверхности ТИ обеспечивает плавный переход к топологии обычного пространства. Носители заряда на поверхности ведут себя как дираковские фермионы со спином, связанным с их импульсом. Такие поверхностные состояния могут иметь перспективное применение в квантовых компьютерах [3] и спинтронике [4].

Теллурид висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  принадлежит к трехмерным топологическим изоляторам второго поколения. Эти

кристаллы ранее были известны как хорошие термоэлектрические материалы и изучались в течение длительного времени [5]. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что нетривиальная топология в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и возникновение поверхностных состояний, как и в других сильных топологических изоляторах, связаны с инверсией зон при наличии сильного спин-орбитального взаимодействия [6–8]. Таким образом, спиновые свойства электронов в объеме и на поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  представляют значительный интерес. С помощью ядерного магнитного резонанса можно получить ценную информацию о спиновой поляризации электронов. В полупроводниках и металлах на положение и форму линий ЯМР влияет взаимодействие атомов с локальными магнитными полями, которые индуцируются электронами проводимости, поляризованными внешним магнитным полем [9–11]. Результирующее смещение частоты ЯМР называется сдвигом Найта. Сдвиг Найта

для дипольных ядер, квадрупольный момент которых равен нулю, складывается с химическим сдвигом [9]. В полупроводниках сдвиг Найта обычно сильно зависит от температуры из-за изменения концентрации носителей заряда. Спин-решеточная релаксация ядер в металлах и полупроводниках также зависит от поляризации спина электрона и сверхтонкой связи с электронами проводимости.

Существует всего несколько работ, посвященных ЯМР-исследованиям трехмерных топологических изоляторов второго поколения [12–18]. В частности, в работах [13,14,17,18] были проведены ЯМР-исследования кристаллического теллурида висмута на ядрах  $^{125}\text{Te}$ . В работе [13] был получен ЯМР-спектр  $^{125}\text{Te}$  и измерено время спин-решеточной релаксации для порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Наблюдалась одна линия со сдвигом около 500 ppm по универсальной шкале  $\Xi$  [19] при комнатной температуре. Положение линии слабо зависело от температуры в диапазоне от 150 до 400 К из-за большого количества собственных дефектов в образце, которые создают носители заряда даже при низкой температуре. Результаты исследований наночастиц теллурида висмута при комнатной температуре представлены в работе [14]. Форма линий  $^{125}\text{Te}$  для наночастиц большого размера оказалась подобной линиям для порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Однако для меньших частиц наблюдалось плечо в области низких частот в районе  $-500$  ppm, которое интерпретировалось как вклад от поверхности наночастиц. Спектр ЯМР  $^{125}\text{Te}$  в монокристаллическом теллуриде висмута состоял из двух линий со сдвигами резонансной частоты 400 и  $-600$  ppm [17]. Для линии с большей интенсивностью (с положением при комнатной температуре около 400 ppm) изучалась температурная зависимость сдвига. Было показано, что смещение линии к низким частотам с уменьшением температуры следовало термоактивационному закону. В работе [18] представлены спектры ЯМР  $^{125}\text{Te}$  порошка и монокристаллических пластинок топологического изолятора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при комнатной температуре и в интервале 12.5–16.5 К. ЯМР-спектр  $^{125}\text{Te}$  порошкового образца состоял из двух линий со сдвигами резонансной частоты 500 и  $-400$  ppm при комнатной температуре. Для монокристаллических пластинок с ориентацией  $c \perp \mathbf{B}$  спектр ЯМР  $^{125}\text{Te}$  был похож на спектр для порошка. В случае монокристаллических пластинок с ориентацией  $c \parallel \mathbf{B}$  спектр ЯМР  $^{125}\text{Te}$  имел существенные отличия.

Для понимания ядерной спиновой поляризации в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и в других трехмерных топологических изоляторах, представляется важным изучить температурные зависимости спектров ЯМР  $^{125}\text{Te}$  как для порошка, так и для монокристаллических образцов. Это должно помочь в идентификации компонент спектра, выделении сдвига Найта и в оценке величины изотропного сдвига и анизотропии. Целью настоящей работы является проведение исследований методом ЯМР  $^{125}\text{Te}$  монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и порошка, полученного из монокристалла, в широком температурном диапазоне ниже комнатной температуры.

## 2. Образцы и эксперимент

Исследуемый образец  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  был выращен методом Бриджмена–Стокбаргера. Известно, что кристаллы теллурида висмута могут иметь собственные дефекты, которые приводят к слабой зависимости проводимости от температуры. Совершенство кристаллической структуры может быть охарактеризовано отношением сопротивлений при 4.2 К и при комнатной температуре. Для образца, исследуемого в данной работе, это соотношение равнялось  $\rho_{293\text{K}}/\rho_{4.2\text{K}} \approx 25$ . Такое высокое значение свидетельствует о наличии лишь малого количества собственных дефектов. Эффект Холла в диапазоне температур от 4.2 до 80 К был отрицательным, что соответствует проводимости  $n$ -типа.

Из выращенного монокристалла были вырезаны три пластины с поверхностями, перпендикулярными кристаллографической оси  $c$ . Толщина пластинок составляла примерно 0.2 mm, а площадь поверхности — около 20 mm<sup>2</sup>. Ориентация пластинок контролировалась посредством рентгеновской дифракции. По данным рентгеновской дифракции две пластины имели блочную структуру, при этом блоки были повернуты относительно общей оси  $c$  на угол порядка 10°. Для получения порошка часть монокристалла теллурида висмута была измельчена вручную в агатовой ступке.

Кристаллы теллурида висмута имеют ромбоэдрическую симметрию с пространственной группой  $R\bar{3}m$  [20]. Элементарная ячейка содержит три формульные единицы. Структура теллурида висмута состоит из пятикратных атомных слоев  $\text{Te1}-\text{Bi}-\text{Te2}-\text{Bi}-\text{Te1}$ , расположенных вдоль оси  $c$  (рис. 1). Слои связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Два положения теллура, внутреннее  $\text{Te2}$  и внешнее  $\text{Te1}$ , кристаллографически

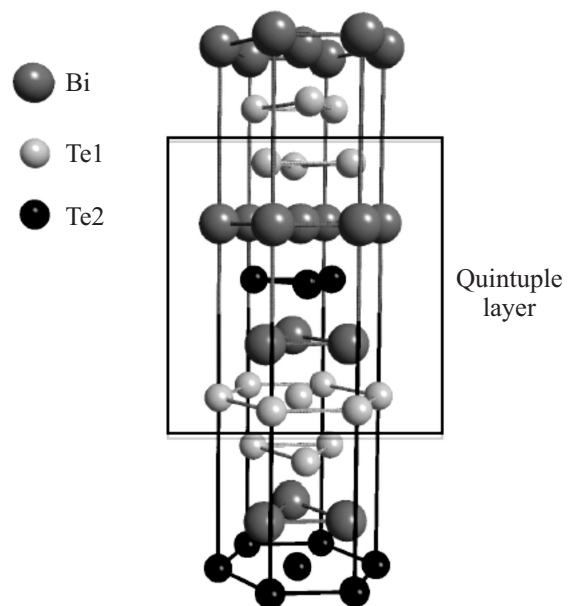


Рис. 1. Структура кристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

неэквивалентны. Ядра  $^{125}\text{Te}$  имеют спин  $1/2$  и соответственно не обладают квадрупольным моментом.

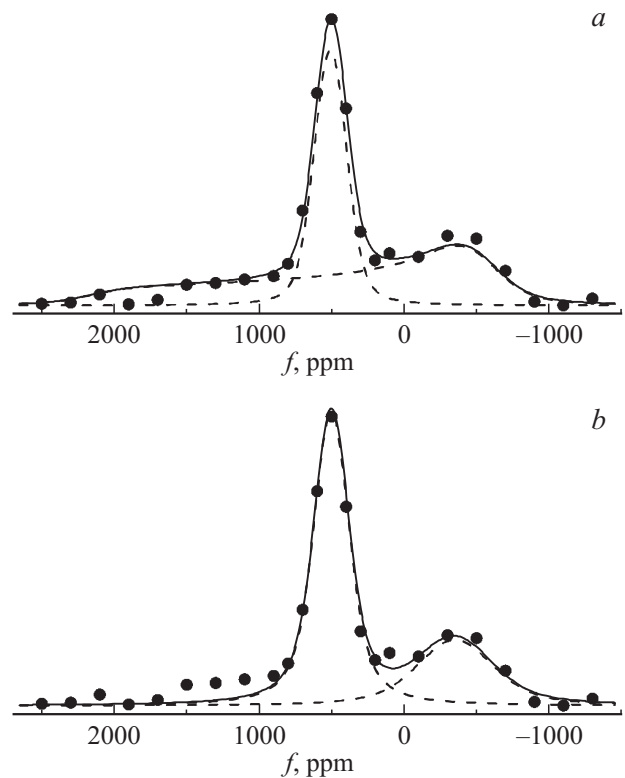
ЯМР-измерения на ядрах  $^{125}\text{Te}$  проводились в диапазоне от 12.5 К до комнатной температуры на импульсном ЯМР-спектрометре Bruker Avance 400. Рабочая частота для ядер  $^{125}\text{Te}$  равна 126.26 МГц. Использовался датчик широких линий с криостатом. Температурная стабилизация была не хуже 0.5 К. Для наблюдения спектра ЯМР использовалась последовательность импульсов спинового эха  $\pi/2-\tau-\pi$  с различной отстройкой по частоте. Длительность 90-градусного импульса для всех образцов составляла от 2.5 до 4  $\mu\text{s}$ . Из-за слабости сигналов количество накоплений превышало  $2^{11}$ . Было получено два типа спектров. Первый представлял собой огибающую интенсивностей спинового эха на различных частотах. Второй тип спектров получался при наложении и суммировании спектров на разных частотах. Температурная эволюция спектров ЯМР изучалась для порошка и трех монокристаллических пластинок, сложенных стопкой вдоль кристаллографической оси  $c$ . Пластины ориентировались во внешнем магнитном поле таким образом, что кристаллографическая ось  $c$  была направлена либо параллельно, либо перпендикулярно полю. Сдвиги частоты ЯМР  $^{125}\text{Te}$  рассчитывались по универсальной шкале  $\Xi$  [19]. Времена спин-решеточной релаксации находились по восстановлению спинового эха после инверсии обеих линий в спектре для порошка и монокристаллических пластинок в ориентации  $c \perp \mathbf{B}$ , а также для монокристаллов в ориентации  $c \parallel \mathbf{B}$  для более интенсивной линии (см. разд. 3). Время спин-решеточной релаксации  $T_1$  измерялось только при комнатной температуре из-за большой длительности измерений.

### 3. Результаты

На рис. 2, *a* показана огибающая сигналов эха  $^{125}\text{Te}$  при комнатной температуре для порошка. Спектр состоит из двух линий с максимумами около 500 и  $-400$  ppm. Температурная эволюция огибающих эха и суммарных спектров представлена для данного образца на рис. 3. Сдвиг обеих линий в сторону низких частот с понижением температуры носит приблизительно одинаковый характер. Высокочастотная компонента спектров доминирует при всех температурах. Зависимости максимумов линий на кривых огибающих эха от температуры приведены на рис. 4.

На рис. 5 показаны изменения огибающих эха и суммарных спектров ЯМР с температурой для сложенных стопкой монокристаллических пластинок в ориентации  $c \perp \mathbf{B}$ . Спектры при комнатной и более низких температурах похожи на спектры для порошка. Они также состоят из двух линий, сдвиги которых уменьшаются с понижением температуры. Температурная зависимость максимумов линий для данной ориентации показана на рис. 6.

Спектры монокристаллических пластинок с ориентацией  $c \parallel \mathbf{B}$  при различных температурах (рис. 7) суще-

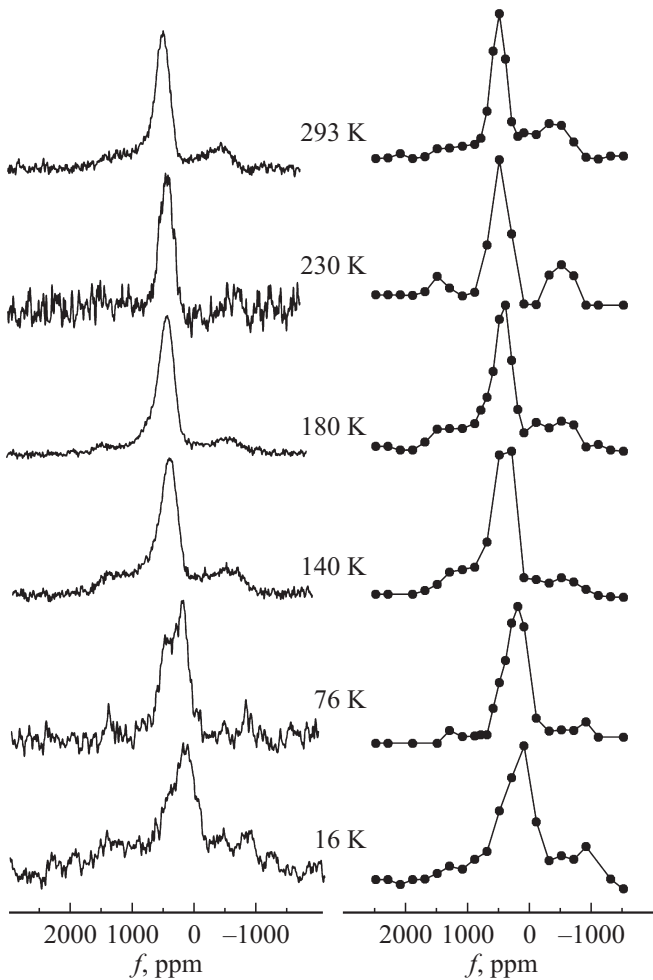


**Рис. 2.** Огибающая сигналов эха  $^{125}\text{Te}$  для порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при комнатной температуре с подгонкой в рамках двух моделей, описанных в тексте. Пунктирные кривые — линии для двух позиций теллура, сплошные кривые — их сумма.

ственно отличаются от спектров пластинок для ориентации  $c \perp \mathbf{B}$  и порошка. При комнатной температуре спектр состоит из двух линий, одна из которых имеет большую интенсивность и положение порядка 800 ppm, тогда как вторая линия, с гораздо меньшей интенсивностью и уширенная, наблюдается в области более высоких частот (2200 ppm). Линия с максимумом около 800 ppm остается более интенсивной вплоть до 132 К и слабо смещается. При более низких температурах спектры для  $c \parallel \mathbf{B}$  сильно изменяются. При температуре около 91 К спектр состоит из двух интенсивных линий, которые смещаются в сторону более высоких частот с понижением температуры. При 16.5 К наблюдается очень широкая сложная линия с максимумом около 1500 ppm.

Времена  $T_1$  спин-решеточной релаксации  $^{125}\text{Te}$  при комнатной температуре для порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и монокристаллических пластинок в ориентациях  $c \perp \mathbf{B}$  и  $c \parallel \mathbf{B}$  для линий, относящихся к Te1 и Te2

Образец	$T_1$ (ms), Te1	$T_1$ (ms), Te2
Порошок	$140 \pm 20$	$400 \pm 50$
Пластины $c \perp \mathbf{B}$	$64 \pm 15$	$230 \pm 30$
Пластины $c \parallel \mathbf{B}$	$130 \pm 20$	



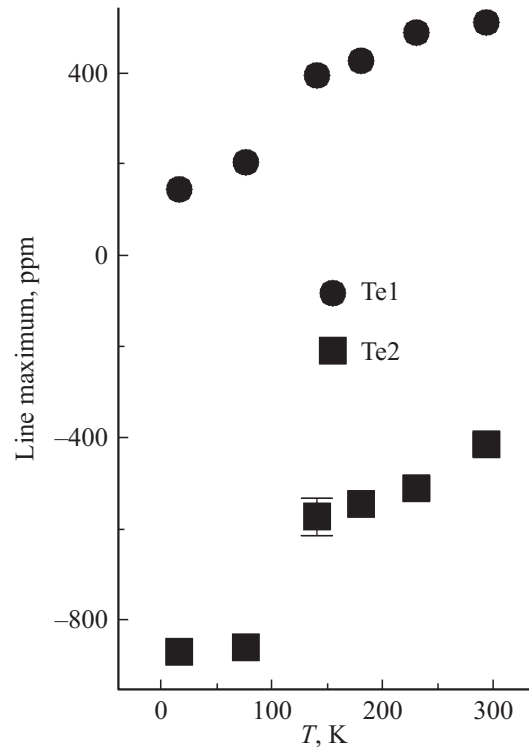
**Рис. 3.** Суммарные спектры (слева) и огибающие сигналов эха (справа) для порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при температурах, указанных на рисунке.

Восстановление продольной намагниченности при комнатной температуре описывалось одной экспонентой для всех образцов. Примеры измерений  $T_1$  представлены на рис. 8. Измерения повторялись несколько раз. Средние значения  $T_1$  приведены в таблице. Для монокристаллов в ориентации  $c \parallel \mathbf{V}$  измерения скорости релаксации проводились только для более интенсивной линии (со сдвигом 800 ppm), поскольку вторая линия (с большим сдвигом) была слишком слабой. Скорость релаксации для порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и пластин в ориентации  $c \perp \mathbf{V}$  для обеих линий была различна. Время релаксации  $T_1$  оказалось значительно короче для более интенсивной линии. По сравнению с порошком, релаксация в монокристаллических пластинах с ориентацией  $c \perp \mathbf{V}$  шла быстрее.

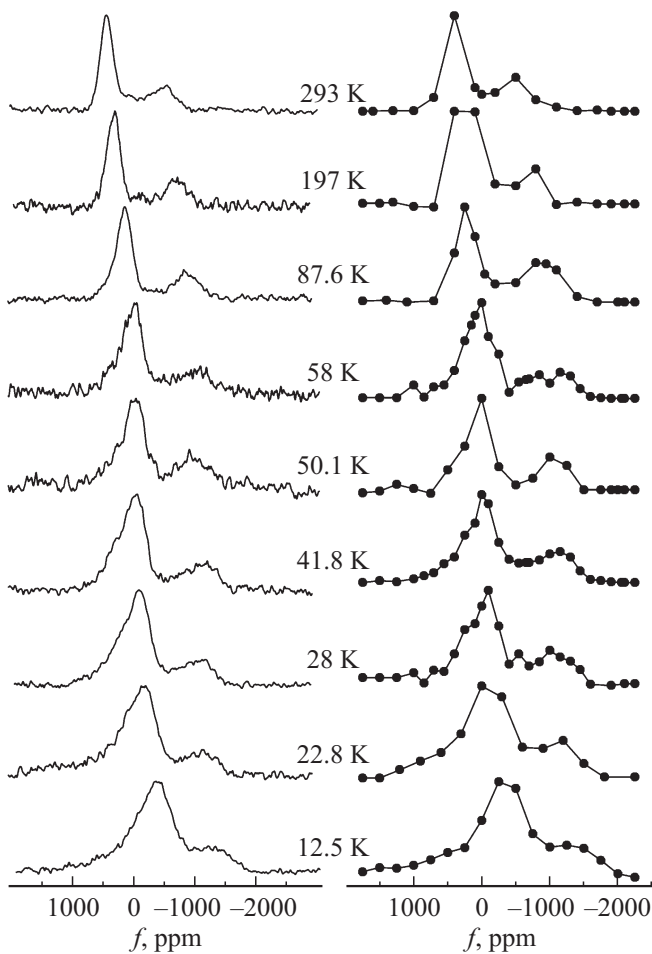
#### 4. Обсуждение

Рассмотрим сначала спектр, полученный для порошка теллурида висмута при комнатной температуре, пред-

ставленный на рис. 2. Он состоит из двух линий с различными временами продольной релаксации. Спектр на рис. 2 отличается от одной линии, наблюдавшейся ранее для порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в работе [13]. Двухкомпонентный спектр  $^{125}\text{Te}$  был ранее найден в работе [17] для монокристаллического образца, а также в работе [18] для монокристаллических образцов и порошка, но только при комнатной и гелиевой температурах. Поскольку в структуре топологического изолятора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  содержатся два кристаллографически неэквивалентных иона теллура, полученные линии можно соотнести с Te1 и Te2. Ионов типа Te1 в 2 раза больше, чем ионов типа Te2. Поэтому линию с большей интенсивностью следует приписать Te1, а менее интенсивную — Te2. ЯМР-спектры порошка, обусловленные сдвигом Найта и химическим сдвигом, описываются похожими теоретическими соотношениями [9]. Таким образом, для спектра на рис. 2 могут быть определены такие параметры как полный изотропный сдвиг  $\delta_{iso}$ , анизотропия  $\delta$  и асимметрия  $\eta$  в обозначениях Хаберлена [21]. Разложение спектра на две линии может быть проведено двумя различными способами. Первый способ иллюстрируется на рис. 2, а. Линия с большей интенсивностью, соответствующая Te1, достаточно симметрична и не демонстрирует особенности, характерные для анизотропного сдвига. Следовательно, анизотропия сдвига меньше или сравни-



**Рис. 4.** Температурные зависимости максимумов линий в спектрах  $^{125}\text{Te}$  порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Кружки и квадраты соответствуют линиям, относящимся к Te1 и Te2 соответственно. Погрешность показана только в тех случаях, когда она превышала размер символа.



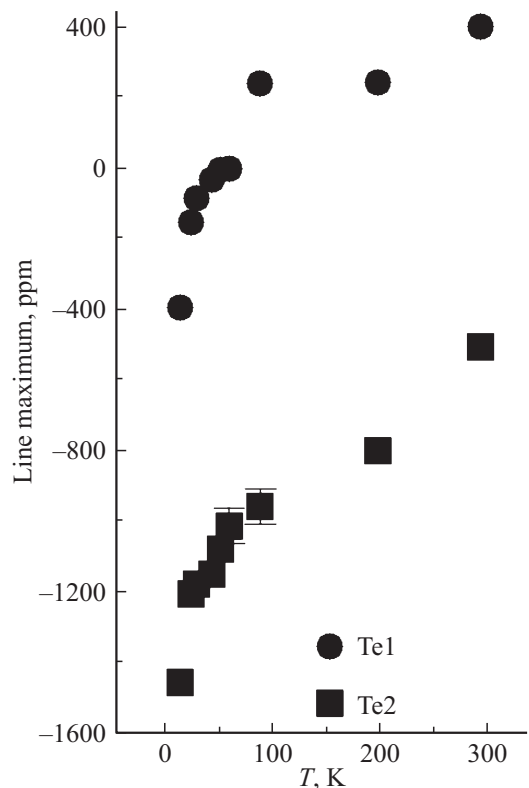
**Рис. 5.** Суммарные спектры (слева) и огибающие сигналов эха (справа) для монокристаллических пластин  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в ориентации  $c \perp \mathbf{B}$  при температурах, указанных на рисунке.

ма с другими механизмами уширения. Для конкретной линии, представленной на рис. 2, анизотропия должна быть меньше 200 ppm. Изотропный сдвиг для этой линии равен 500 ppm. Вторая сильно ассиметричная линия, имеющая меньшую интенсивность, характеризуется изотропным сдвигом  $\delta_{iso} = 380$  ppm, анизотропией  $\delta = 1800$  ppm и асимметрией  $\eta$ , близкой к 0. При таком разложении спектра отношение интенсивностей линий равно 0.56, что близко к отношению числа ионов Te2 и Te1. Альтернативный способ интерпретации спектра представлен на рис. 2, b. В этом случае обе линии приблизительно симметричны. Можно оценить только изотропные сдвиги, которые совпадают с положениями максимумов линий. Отношение интенсивностей двух линий в данном случае равно 0.46, что также согласуется с отношением числа ионов Te2 и Te1. Обе рассмотренные модели дают адекватное описание спектра. Наиболее подходящая из них может быть выбрана в ходе последующих экспериментов.

Как видно из рис. 3, линии спектра порошка сдвигаются в сторону низких частот с понижением тем-

пературы. Эта тенденция наблюдается как при рассмотрении огибающей, так и для суммарных спектров. Обе линии сдвигаются почти одинаково. Из данных, представленных на рис. 3, температурное поведение изотропных сдвигов двух линий может быть найдено для двух моделей спектра. Поскольку изотропные сдвиги реально отличаются от положений линий только для линий меньшей интенсивности и для первого способа подгонки, температурная зависимость изотропного сдвига для этого случая представлена на рис. 9. Чтобы построить эту зависимость, мы использовали данные из огибающих амплитуд эха.

Сильное уменьшение изотропных сдвигов с понижением температуры обусловлено изменением сдвига Найта из-за уменьшения количества носителей заряда [11,22]. Это позволяет предположить, что изотропный сдвиг при низкой температуре должен определяться, в основном, химическим сдвигом. Поскольку спектры порошка при низкой и комнатной температурах выглядят примерно одинаково, анизотропия химического сдвига должна играть доминирующую роль в формировании вида спектра. Примерно одинаковое смещение линий для двух положений теллура Te1 и Te2 при понижении температуры свидетельствует о том, что сдвиги Найта для обоих положений близки по величине. Сдвиг Найта



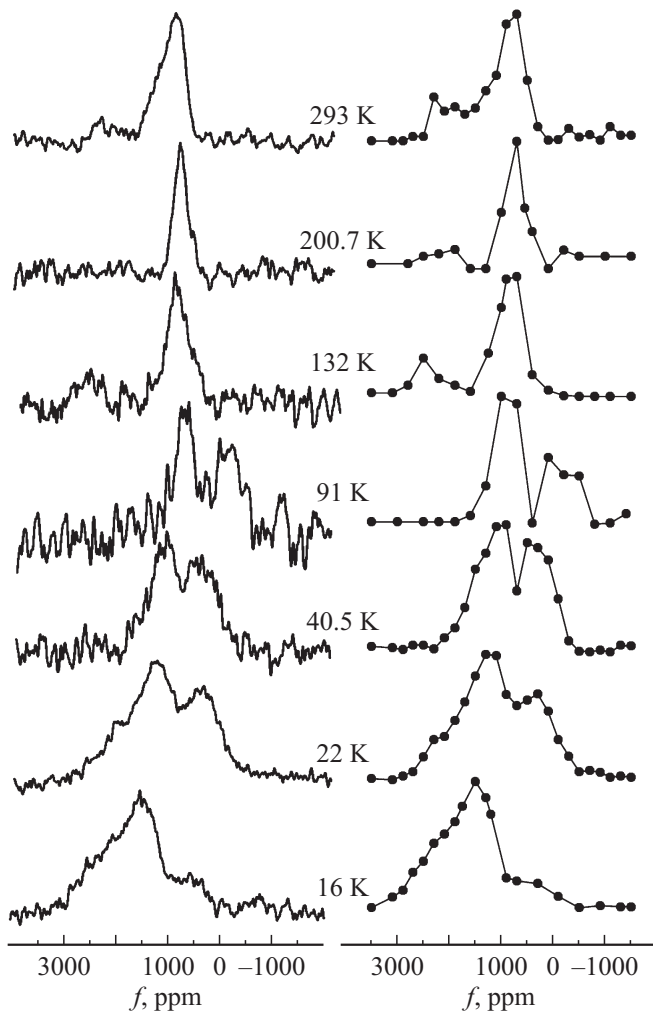
**Рис. 6.** Температурные зависимости максимумов линий в спектрах  $^{125}\text{Te}$  монокристаллических пластин  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в ориентации  $c \perp \mathbf{B}$ . Кружки и квадраты соответствуют линиям, относящимся к Te1 и Te2 соответственно. Погрешность показана только в тех случаях, когда она превышала размер символа.

для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  был рассчитан в работе [23] для различных плотностей электронов и дырок. Для двух положений теллура было получено значительное различие между сдвигами Найта. При этом сдвиг Найта для Te2 был отрицателен для вкладов электронов и дырок, что не соответствует нашим экспериментальным данным.

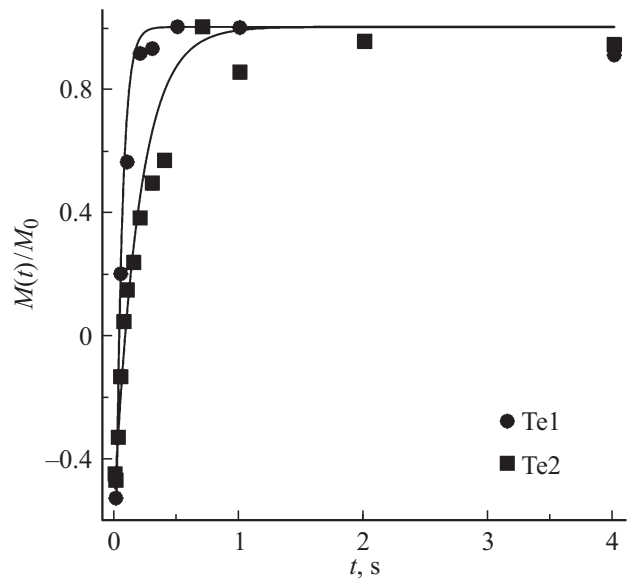
Сдвиг Найта в полупроводниках пропорционален плотности носителей заряда и обратно пропорционален температуре [11]:  $K_s \propto n/T$ . Предполагая термоактивную природу носителей зарядов в собственных полупроводниках, имеем

$$K_s \propto n_0 \exp(-E_a/k_B T)/T, \quad (1)$$

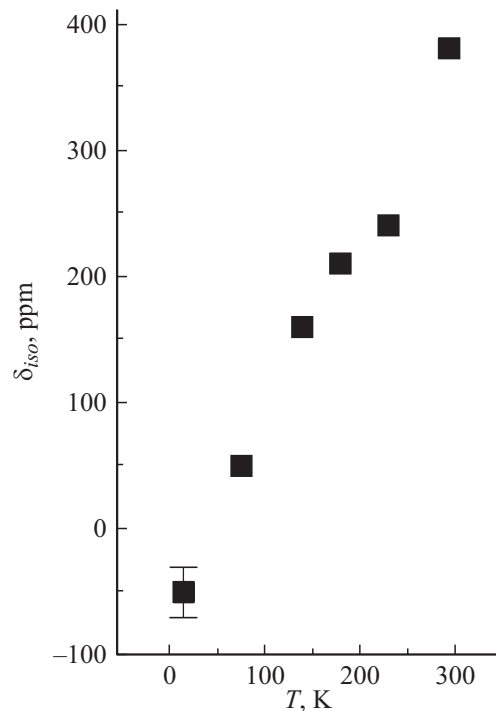
где  $n_0$  — плотность заряда в высокотемпературном пределе,  $E_a$  — энергия активации и  $k_B$  — константа Больцмана. Согласно выражению (1), для расчета энергии активации следует вычесть низкотемпературные величины сдвига из полных изотропных сдвигов линий и построить зависимость  $K_s T$  от  $1/T$ . Такие графики показаны на рис. 10, а для более интенсивной линии, сдвинутой к



**Рис. 7.** Суммарные спектры (слева) и огибающие сигналов эха (справа) для монокристаллических пластин  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в ориентации  $c \parallel \mathbf{B}$  при температурах, указанных на рисунке.

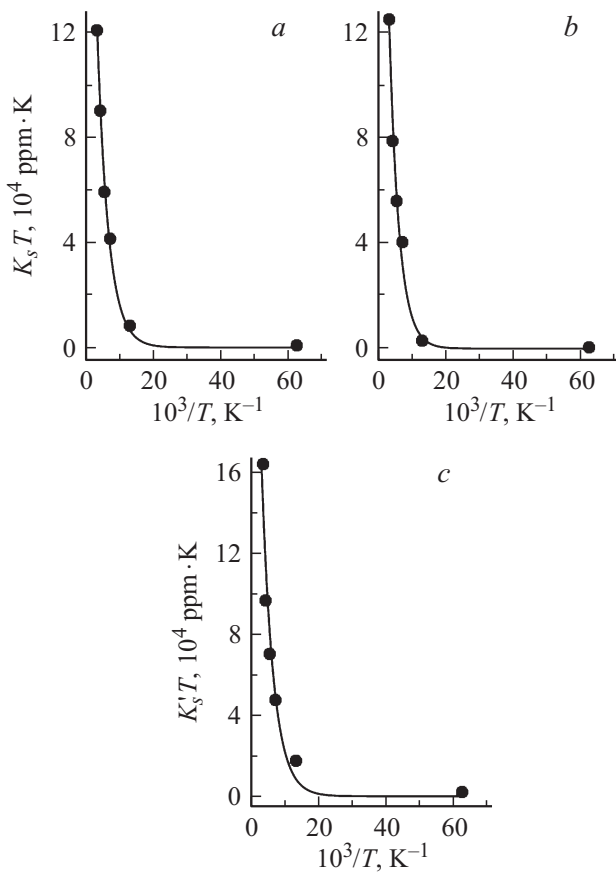


**Рис. 8.** Кривые восстановления продольной намагниченности  $^{125}\text{Te}$  для монокристаллических пластин  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в ориентации  $c \perp \mathbf{B}$ . Кружки и квадраты относятся к линиям, соответствующим Te1 и Te2. Сплошные линии — экспоненциальное восстановление.



**Рис. 9.** Температурная зависимость изотропного сдвига  $\delta_{iso}$  для линии, относящейся к Te2, в спектре порошка для первой модели. Погрешность показана только в тех случаях, когда она превышала размер символа.

высоким частотам и приписываемой Te1, и на рис. 10, b, c для линии, относящейся к Te2, в спектре порошка для второй и первой моделей спектра соответственно. Энер-



**Рис. 10.** Зависимости произведения сдвига Найта и температуры от обратной температуры, найденные из спектров порошка для линии, относящейся к Te1 (a), а также для линии, относящейся к Te2, для второй (b) и первой (c) моделей.  $K_s$  — разность частот максимумов линий на рис. 4 при определенной температуре и в низкотемпературном пределе.  $K'_s$  — разность между значениями  $\delta_{iso}$  на рис. 9 при определенной температуре и в низкотемпературном пределе.

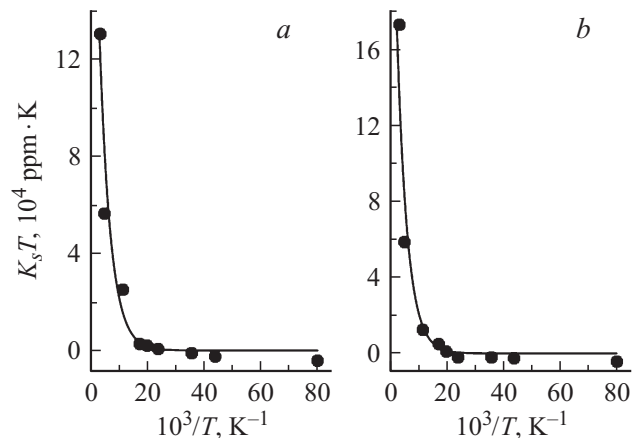
гия активации, вычисленная из рис. 10, a-c, оказалась одинаковой в пределах экспериментальной погрешности и равнялась  $28 \pm 5$  meV. Полученное значение примерно в 3 раза меньше, чем ширина запрещенной зоны, найденная для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в [24]. Уменьшение сдвига линии ЯМР с понижением температуры обычно свидетельствует о том, что главный вклад в сдвиг Найта вносят электроны проводимости [22]. В этом случае энергия активации может быть записана как  $E_a = E_c - E_F$ , где  $E_c$  — дно зоны проводимости и  $E_F$  — уровень Ферми. Для идеального собственного полупроводника уровень Ферми лежит в середине запрещенной зоны, что приводит к  $E_a = E_g/2$ . Это соответствует проводимости n-типа, что согласуется с отрицательным знаком эффекта Холла.

Спектр  $^{125}\text{Te}$  для стопки из трех пластин с ориентацией  $c \perp \mathbf{V}$  состоит из двух линий с положениями 400 и  $-510$  ppm, что незначительно отличается от положений линий в спектре порошка. Это хорошо согласуется с обеими моделями спектра порошка, предложенными

выше. Согласно второй модели, центры обеих линий должны лежать в пределах ширины линий в спектре порошка. Для первой модели сдвиг менее интенсивной линии в ориентации  $c \perp \mathbf{V}$  определяется компонентой  $\delta_{xx}$  тензора сдвига. Используя найденные для порошкового спектра значения  $\delta_{iso}$  и  $\delta$ , легко получить  $\delta_{xx} = -520$  ppm, что также согласуется с положением линии.

Температурная зависимость спектров  $^{125}\text{Te}$  для пластин в ориентации  $c \perp \mathbf{V}$  близка к температурной зависимости спектров порошка. Обе линии сдвигаются в сторону низких частот с понижением температуры. Графики зависимости  $K_s T$  от  $1/T$  для двух линий спектров представлены на рис. 11. Вычисленные значения энергии активации для обеих линий отличаются только на 1 meV, что лежит в пределах погрешности. Среднее значение энергии активации равно  $23 \pm 6$  meV. Оно совпадает в пределах погрешности со значением энергии активации, полученным из температурных зависимостей для спектров порошка. Таким образом, спектры для порошка и для монокристаллических пластин с ориентацией  $c \perp \mathbf{V}$  согласуются друг с другом.

Спектр при комнатной температуре для пластин с ориентацией  $c \parallel \mathbf{V}$  также состоит из двух линий. Положение более интенсивной линии слегка сдвинуто в область высоких частот. Максимум этой линии лежит около 800 ppm. Разница между положениями более интенсивных линий для двух ориентаций пластин  $c \parallel \mathbf{V}$  и  $c \perp \mathbf{V}$  имеет порядок анизотропии  $\delta$ , оцененной по спектру порошка. Таким образом, интенсивные линии в спектрах для двух ориентаций монокристаллических пластин согласуются между собой в рамках одной и той же модели сдвига линии ЯМР. Центр менее интенсивной линии для пластин с ориентацией  $c \parallel \mathbf{V}$  лежит около 2200 ppm. Значительный сдвиг этой линии



**Рис. 11.** Зависимости произведения сдвига Найта и температуры от обратной температуры, найденные из спектров для монокристаллических пластин в ориентации  $c \perp \mathbf{V}$ . (a) и (b) относятся к Te1 и Te2 соответственно.  $K_s$  — разность между частотами максимумов линий на рис. 6 при определенной температуре и в низкотемпературном пределе.

в сторону высоких частот по сравнению с ориентацией  $c \perp \mathbf{B}$  может найти объяснение только в рамках первой модели спектра порошка (см. рис. 2). Величина сдвига при этом определяется компонентой  $\delta_{zz}$  тензора сдвига, равной 2180 ppm, как нетрудно найти из величин изотропного сдвига  $\delta_{iso}$  и анизотропии  $\delta$  [21].

Температурная зависимость спектров для монокристаллических пластин с ориентацией  $c \parallel \mathbf{B}$  согласуется с температурной зависимостью спектров порошка и пластин с ориентацией  $c \perp \mathbf{B}$  только до 132 К (рис. 7). Выше этой температуры вид спектров, в целом, не меняется. Однако при более низких температурах наблюдаются сильные изменения. При 91 К более и менее интенсивные линии меняются местами. С дальнейшим понижением температуры не наблюдается регулярного смещения линий ЯМР к низким частотам, а при 16.5 К линия, лежащая в низкочастотном диапазоне, становится очень слабой. Такое поведение полностью противоречит поведению спектров порошка при низких температурах. Эта несогласованность может быть связана с влиянием поверхности. В ориентации  $c \parallel \mathbf{B}$  поверхности пластин лежат перпендикулярно внешнему магнитному полю. Следовательно, квантование Ландау должно сильно сказываться на поверхностных состояниях в данной ориентации. Из-за сильного спин-орбитального взаимодействия квантование Ландау на поверхности ТИ сильно отличается от случая обычных двумерных полупроводников [25] и приводит к сильным изменениям поверхностной электронной восприимчивости. Так как сдвиг Найта на поверхности ТИ остается примерно пропорциональным восприимчивости электронов [26], сдвиг линии ЯМР  $^{125}\text{Te}$  для ориентации пластин  $c \parallel \mathbf{B}$  может иметь аномалии за счет поверхностного вклада.

Как видно из рис. 8, спин-решеточная релаксация в порошке  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и монокристаллических образцах при комнатной температуре описывается одной экспонентой в пределах точности эксперимента для обоих положений теллура. Для сдвинутой к высоким частотам линии, соответствующей Te1, этот результат согласуется с одноэкспоненциальным восстановлением намагниченности для единственной линии, наблюдаемой в работе [13] для порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Однако время релаксации для этой линии в спектре порошка (140 ms) в 2 раза длиннее времени релаксации (76 ms), полученного в работе [13]. Отличие времен может быть вызвано различным количеством решеточных дефектов в образцах. Найденное в работе [14] время продольной релаксации для порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , размолотого в ступке с пестиком, составило 133 ms, что согласуется с нашими измерениями. Данные по релаксации для второй, низкочастотной, линии нельзя сравнить с предыдущими результатами, поскольку эта линия не наблюдалась ранее ни в работе [13], ни в работе [14] для порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Гораздо более короткое время релаксации для монокристаллических пластин в ориентации  $c \perp \mathbf{B}$  может указывать на сильную угловую зависимость времени спин-решеточной релаксации в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

## 5. Заключение

Спектры ЯМР  $^{125}\text{Te}$ , полученные для порошка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , во всем температурном диапазоне измерений состояли из двух линий. Эти линии были сопоставлены двум положениям теллура Te1 и Te2. Спектр моделировался в предположении двух наборов параметров тензора сдвига. Обе модели согласовались со спектрами для комплекса монокристаллических пластин  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с ориентацией  $c \perp \mathbf{B}$ , однако высокотемпературные спектры для ориентации  $c \parallel \mathbf{B}$  могут быть объяснены только в рамках первой модели. Была оценена энергия активации, ответственная за термическую активацию носителей заряда. Ее значение указывает на смещение уровня Ферми к зоне проводимости в соответствии с проводимостью  $n$ -типа в исследованном теллуриде висмута. Значительное отличие низкотемпературных спектров для монокристаллических пластин в ориентации  $c \parallel \mathbf{B}$  от спектров порошка и пластин в ориентации  $c \perp \mathbf{B}$  может быть связано с квантованием Ландау на поверхности. Спин-решеточная релаксация  $^{125}\text{Te}$  была одноэкспоненциальной при комнатной температуре для обеих линий в спектрах порошка теллурида висмута, а также для пластин в ориентации  $c \perp \mathbf{B}$  и для более интенсивной линии в спектре пластин с ориентацией  $c \parallel \mathbf{B}$ .

Авторы благодарят профессора Ю. Хаазе (Лейпцигский университет, Германия) за ценные замечания и профессора Х.В. Вебера (Венский технический университет, Атомный институт) за плодотворные обсуждения и внимательное прочтение рукописи.

## Список литературы

- [1] L. Fu, C.L. Kane. Phys. Rev. B **76**, 045302 (2007).
- [2] M.Z. Hasan, C.L. Kane. Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
- [3] N. Read. Phys. Today **65**, 38 (2012).
- [4] D. Pesin, A.H. MacDonald. Nature. Mater. **11**, 409 (2012).
- [5] S.K. Mishra, S. Satpathy, O. Jepsen. J. Phys. Condens. Matter **9**, 461 (1997).
- [6] Y.L. Chen, J.G. Analytis, J.H. Lu, Z.K. Liu, S.K. Mo, X.L. Qi, H.J. Zhang, D.H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.X. Shen. Science **325**, 178 (2009).
- [7] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J.H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A.V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan. Phys. Rev. Lett. **103**, 146401 (2009).
- [8] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan. Nature Phys. **5**, 398 (2009).
- [9] A. Abragam. Principles of Nuclear Magnetism. Oxford University Press, Oxford (1985).
- [10] J. Winter. Magnetic Resonance in Metals. Clarendon Press, Oxford (1971).
- [11] H. Selbach, O. Kanert, D. Wolf. Phys. Rev. B **19**, 4435 (1979).
- [12] S. Mukhopadhyay, S. Krämer, H. Mayaffre, H.F. Legg, M. Orlita, C. Berthier, M. Horvatić, G. Martinez, M. Potemski, B.A. Piot, A. Materna, G. Strzelecka, A. Hruban. Phys. Rev. B **91**, 081105 (2015).



- [13] R.E. Taylor, B. Leung, M.P. Lake, L.S. Bouchard. *J. Phys. Chem. C* **116**, 17300 (2012).
- [14] D. Koumoulis, T.C. Chasapis, R.E. Taylor, M.P. Lake, D. King, N.N. Jarenwattananon, G.A. Fiete, M.G. Kanatzidis, L.S. Bouchard. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 026602 (2013).
- [15] B.-L. Young, Z.-Y. Lai, Z. Xu, A. Yang, G.D. Gu, Z.-H. Pan, T. Valla, G.J. Shu, R. Sankar, F.C. Chou. *Phys. Rev. B* **86**, 075137 (2012).
- [16] N.M. Georgieva, D. Rybicki, R. Guehne, G.V.M. Williams, S.V. Chong, K. Kadowaki, I. Garate, J. Haase. *Phys. Rev. B* **93**, 195120 (2016).
- [17] Д.Ю. Подорожкин, Е.В. Чарная, А. Антоненко, Р. Мухамадьяров, В.В. Марченков, С.В. Наумов, J.C.A. Huang, H.W. Weber, А.С. Бугаев. *ФТТ* **57**, 1698 (2015).
- [18] А. Антоненко, Е.В. Чарная, Д.Ю. Нефедов, Д.Ю. Подорожкин, А.В. Усков, А.С. Бугаев, М.К. Lee, L.J. Chang, С.В. Наумов, Ю.А. Перевозчикова, В.В. Чистяков, Е.Б. Марченкова, H.W. Weber, J.C.A. Huang, В.В. Марченков. *ФТТ* **59**, 836 (2017).
- [19] R.K. Harris, E.D. Becker, S.M.C. De Menezes, R. Goodfellow, P. Granger. *Pure Appl. Chem.* **73**, 1795 (2001).
- [20] W. Wong-Ng, H. Joress, J. Martin, P.Y. Zavalij, Y. Yan, J. Yang. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 082107 (2012).
- [21] M. Mehring. *Principles of High Resolution NMR in Solids*. Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [22] J.Y. Leloup, B. Sapoval, G. Martinez. *Phys. Rev. B* **7**, 5276 (1973).
- [23] S. Boutin, J. Ramírez-Ruiz, I. Garate. *Phys. Rev. B* **94**, 115204 (2016).
- [24] B.Yu. Yavorsky, N.F. Hinsche, I. Mertig, P. Zahn. *Phys. Rev. B* **84**, 165208 (2011).
- [25] Z. Wang, Z.-G. Fu, S.-X. Wang, P. Zhang. *Phys. Rev. B* **82**, 085429 (2010).
- [26] M.M. Vazifeh, M. Franz. *Phys. Rev. B* **86**, 045451 (2012).