

На правах рукописи



Сахин Василий Олегович

**Особенности локальных магнитных моментов в
топологических изоляторах на основе халькогенидов
висмута.**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Казань – 2019

Работа выполнена в Казанском физико-техническом институте им. Е.К.Завойского – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Научный руководитель: **Тейтельбаум Григорий Бенционович**
доктор физико-математических наук,
профессор, ведущий научный сотрудник,
Казанский физико-технический институт им.
Е.К. Завойского - обособленное структурное
подразделение Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр «Казанский научный
центр Российской академии наук», г. Казань

Официальные оппоненты: **Демишев Сергей Васильевич**
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБУН Институт общей физики
им. А.М. Прохорова Российской академии
наук, г. Москва.

Матухин Вадим Леонидович
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБОУ ВО «Казанский
государственный энергетический
университет», г. Казань

Ведущая организация: ФГБУН Физический институт
им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
г. Москва

Защита состоится 17 июня 2019 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: 420008, г.Казань, ул. Кремлёвская, 16а, Институт физики.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского при ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 35. Электронная версия автореферата размещена на официальном сайте Казанского (Приволжского) федерального университета <http://www.kpfu.ru>.

Автореферат разослан « » апреля 2019 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя учёного секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор физ.-мат. наук, профессор



Ерёмин Михаил Васильевич

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Последние годы отмечены стремительным развертыванием исследований топологических изоляторов (ТИ) [1-3]. Они относятся к новым квантовым материалам, которые могут найти применение в спинтронике [4-5], в реализации магнитоэлектрических эффектов [6], в поиске Майорановских фермионов [7,8], при создании элементов квантового компьютера [9] и в других областях. Всеобщему вниманию ТИ обязаны своим нетривиальным электромагнитным свойствам [10]: бесщелевым проводящим состояниям на поверхности, защищённым от рассеяния симметрией относительно обращения времени. Кроме того носителями тока являются безмассовые дираковские фермионы, чьи импульс и спин жёстко связаны друг с другом. Устойчивость к помехам и высокая подвижность носителей делают ТИ привлекательным материалом для практических устройств. Кроме того, ТИ являются системой для реализации новых квантовых состояний и частиц.

Одно из интересных направлений изучения ТИ – исследование систем с локальными магнитными моментами. Такие моменты являются хорошими спиновыми зондами и могут быть использованы как для исследования, так и для контроля магнитного состояния ТИ. Если локальные магнитные моменты образуют в ТИ объемный магнитный порядок, то в дираковском спектре носителей заряда на поверхности открывается энергетическая щель. Это приводит к переходу ТИ в другой класс с изменением свойств проводящего состояния. Дираковские фермионы на поверхности перестают быть безмассовыми. В ТИ становится возможным наблюдать аномальный квантовый эффект Холла [11]. Современные исследования ТИ с магнитными моментами концентрируются на изучении ТИ с большой концентрацией магнитной примеси [10,12]. Другой способ создания магнетизма в ТИ – нанесение слоя ферромагнетика на поверхность [13]. Однако, допирование магнитными ионами – не единственный способ получить ТИ с локальными магнитными моментами. Теоретические расчёты [14,15] показывают возможность формирования собственных магнитных момента при наличии немагнитных дефектов структуры типа замещения. Свойства магнитного состояния и возможность формирования объемного магнитного порядка таких моментов являются открытым вопросом в физике ТИ. Использование магнитных моментов, не связанных с допированием магнитными ионами, может стать тонким инструментом для изменения электромагнитных свойств ТИ.

Для исследования ТИ с локальными магнитными моментами мы использовали методы SQUID-магнитометрии (Superconducting Quantum Interference Device) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Эти методы хорошо дополняют друг друга. Метод магнитного резонанса является очень чувствительным к локальным магнитным полям и позволяет изучить свойства магнитных моментов с малой концентрацией. SQUID-магнитометр измеряет намагниченность всего образца с высокой точностью, что позволяет дополнить картину магнитного состояния ТИ, полученную с помощью ЭПР.

Цель диссертационной работы

Определить особенности магнетизма внедренных (допированных) и собственных магнитных моментов в ТИ.

Для достижения поставленных целей в диссертационной работе надо было решить следующие **задачи**:

1. Исследовать особенности формирования магнитного порядка в ТИ с внедрёнными магнитными моментами;
2. Проанализировать возможность образования собственных магнитных моментов в ТИ при отсутствии внешнего допирования;
3. Установить возможность магнитного упорядочения собственных моментов в ТИ и проанализировать его свойства;

В качестве **объектов исследования** были выбраны трёхмерные ТИ, принадлежащие к группе тетрадимитов, в частности соединения Vi_2Te_3 , допированные ионами Mn и $\text{Vi}_{1.08}\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_2\text{S}$. Соединение Vi_2Te_3 является хорошо изученной системой, в которую достаточно просто допировать магнитные примеси. Соединение $\text{Vi}_{1.08}\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_2\text{S}$ на сегодняшний день является одним из лучших ТИ по своим транспортным свойствам, поэтому обнаружение в таком соединении магнитных моментов, не связанных с внешним допированием, представляет большой интерес.

Научная новизна работы

Впервые с помощью метода ЭПР было исследовано ферромагнитное упорядочение в халькогениде висмута с примесью магнитных ионов. В качестве ЭПР зондов использовались те же самые магнитные моменты, которые принимали участие в упорядочении. Удалось проследить за критическим режимом намагниченности ионов Mn в Vi_2Te_3 вблизи фазового перехода.

В образце $\text{Bi}_{1.08}\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_2\text{S}$ были обнаружены собственные локальные магнитные моменты, не связанные с внешним допированием. Существенно, что, несмотря на ничтожную концентрацию этих моментов, они образуют своеобразно упорядоченную фазу. Выявленные особенности подобного упорядочивания позволяют говорить о суперпарамагнитном состоянии этих магнитных моментов. Была установлена роль распределения магнитных моментов в ТИ при формировании объемного магнитного порядка и нарушении симметрии относительно обращения времени.

Научная и практическая ценность

Полученные данные позволяют лучше понять особенности упорядочения примесных магнитных ионов в ТИ, которое нарушает симметрию относительно обращения времени. Что же касается собственных магнитных моментов, обусловленных немагнитными дефектами типа замещения, то, группируясь в небольшие кластеры, они образуют ферромагнитные включения, растворенные в немагнитной среде, то есть индуцируют суперпарамагнитное состояние. Обнаружение такого состояния открывает перспективы управления этим состоянием и электромагнитными свойствами ТИ с помощью внешнего поля. Результаты работы имеют не только научную ценность, но и могут быть полезны при разработке новых устройств спинтроники на основе ТИ.

Достоверность полученных результатов обеспечена комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, хорошей воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, применением широко апробированных экспериментальных методов и методик, непротиворечивостью результатов, полученных различными методами, логикой и непротиворечивостью сделанных предположений и выводов, а также совпадением отдельных результатов с имеющимися литературными данными для подобных образцов. Кроме того, особенности упорядочения примесных магнитных ионов в ТИ, установленные в настоящей работе, совсем недавно были подтверждены в независимых нейтронных исследованиях магнетизма примесных ионов в халькогенидах висмута.

На защиту выносятся следующие положения и результаты:

1. ЭПР анализ критического поведения магнитных примесей марганца в топологическом изоляторе Bi_2Te_3 , приводящего к их спонтанной поляризации и, соответственно, к нарушению симметрии системы относительно обращения времени.

2. Установление возможности образования собственных магнитных моментов, не связанных с внешним допированием, в образцах трёхмерного топологического изолятора $\text{Bi}_{1.08}\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_2\text{S}$.

3. Обнаружение и исследование суперпарамагнетизма собственных магнитных моментов в топологическом изоляторе $\text{Bi}_{1.08}\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_2\text{S}$.

4. Установление возможности использования ЭПР в качестве бесконтактного метода для выявления не только магнитных, но и немагнитных дефектов в топологическом изоляторе.

Личный вклад автора: подготовка образцов к эксперименту: отслаивание пластинок, нанесение электрических контактов, изготовление вставки в транспортный дьюар для транспортных измерений; получение температурных зависимостей сопротивления ТИ; интерпретация данных и аттестация образцов (транспортные измерения, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, SQUID-магнитометрия); основное исследование магнитного состояния ТИ с помощью ЭПР; обработка и интерпретация экспериментальных данных, участие в подготовке статей в печать.

Апробация работы. Результаты были представлены на следующих научных конференциях: Международные конференции «Modern development of magnetic resonance» (г. Казань, Россия, 2015, 2017, 2018); Международная конференция “Superstripes 2016” (г. Искья, Италия, 2016); XXI Международный симпозиум “Нанофизика и наноэлектроника” (г. Нижний Новгород, Россия, 2017); International seminar "Phase transitions and inhomogeneous states in oxides" - International Workshop PTISO17 (г. Казань, Россия, 2017); Moscow International Symposium on Magnetism (г. Москва, Россия, 2017); Winter workshop/school on localization, interactions and superconductivity (г. Черноголовка, Московская область, Россия, 2017); Международная конференция "Quantum Complex Matter 2018" (г. Рим, Италия, 2018); XXIII Международный симпозиум “Нанофизика и наноэлектроника” (г. Нижний Новгород, Россия, 2019).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 13 печатных работах, из них 4 статьи в рецензируемых журналах [A1-A4], удовлетворяющих требованиям ВАК, а также 9 публикаций в сборниках тезисов и материалах вышеперечисленных конференций [A5-A13].

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка авторской и цитируемой литературы. Работа изложена на 112 страницах, включая 37 рисунков.

Во введении обозначена актуальность работы, изложена научная и практическая значимость, сформулированы цели и задачи исследований, а также обоснован выбор методов исследования.

Первая глава «Топологические изоляторы». В ней представлен краткий обзор современного состояния проблемы. Описаны наиболее интересные физические свойства топологических изоляторов и связанные с ними явления. Приведены современные представления о влиянии магнитных моментов на свойства ТИ. Описаны возможные источники локальных магнитных моментов в ТИ.

Вторая глава «Методика эксперимента». В начале главы приводится описание модифицированного метода Бриджмена-Стокбаргера, который использовался для синтеза образцов халькогенидов висмута с примесью магнитных ионов Mn ($\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$), а так же без магнитных ионов в структуре ($\text{Bi}_{1.08}\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_2\text{S}$). Для подготовки образцов к эксперименту, они были механически разделены вдоль плоскостей пятислойной структуры, в результате чего были получены тонкие пластинки, использовавшиеся в экспериментах.

Для проведения транспортных экспериментов, на поверхность образцов были нанесены электрические контакты с помощью проводящей пасты. Кроме того, была собрана специальная вставка в транспортный гелиевый дьюар для измерения сопротивления четырёхконтактным методом. Изготовленная система позволяет плавно изменять температуру образца и учитывать влияние термоЭДС. Так же в этой главе приведено описание оборудования, использованного для характеристики структуры образцов. Приведены параметры SQUID-магнитометров, использованных для измерений намагниченности образцов. Изложены особенности применения метода ЭПР и криогенной техники, использованной для проведения измерений в широком диапазоне температур.

Третья глава «Особенности магнитного упорядочения примесных магнитных моментов в ТИ». В ней представлены результаты экспериментального исследования монокристаллов ТИ с примесными магнитными ионами.

Основные эксперименты были проведены методом ЭПР на ионах Mn, внедрённых в Bi_2Te_3 , где они занимают позиции ионов Bi. Из-за гексагональной симметрии решётки предпочтительная ориентация спинов Mn при ферромагнитном упорядочивании – вдоль гексагональной оси. Эта ось перпендикулярна поверхности образца. Структура соединения показана на рисунке 1.

Сигнал ЭПР был обнаружен только в образцах $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ с концентрацией примеси $x > 0.02$, поэтому в работе обсуждаются результаты только для соединения с $x = 0.05$, которое демонстрирует наиболее типичное поведение. Структура исследуемых кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ была проверена с помощью рентгеновской дифрактометрии, элементный состав – с помощью энергодисперсионной спектроскопии.

На рисунке 2а приведены спектры ЭПР $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_3$ при $H \parallel ab$ при различных температурах. Спектр состоит из двух линий, которые обозначены как «сигнал 1» и «сигнал 2», которые по-разному ведут себя при изменении температуры и ориентации внешнего магнитного поля, то есть соответствуют разным фазам. Для нахождения параметров спектра ЭПР применялось математическое моделирование сигнала с помощью суммы двух дайсоновских линий, на рисунке 2б показан пример такого моделирования. Форма линии Дайсона представляет собой смесь дисперсии и поглощения лоренцевской формы и характерна для локализованных магнитных моментов в металлической среде. Сигнал ЭПР дайсоновской формы от ионов Mn в соединении Bi_2Te_3 наблюдался в работе [16]. Интегральная интенсивность сигнала 2 свидетельствует о том, что фаза, соответствующая «сигналу 2» занимает относительный объем менее 1%. Особенности поведения «сигнала 2» позволили соотнести его с кластерами MnBi.

На рисунке 3а приведены температурные зависимости положения «сигнала 1» из спектра ЭПР $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_3$ при различных ориентациях внешнего магнитного поля относительно плоскости ab образца. Сигнал наблюдался при температурах от 8 до 110 К. При температурах от 15 до 110 К он находится в полях около 3 кЭ, что соответствует $g=2$ (g -фактору свободного электрона), положение сигнала практически не зависит от ориентации внешнего магнитного поля. При охлаждении до 10 К сигнал резко сдвигается в сторону высоких или низких полей в зависимости от направления внешнего магнитного поля относительно поверхности $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_3$. Такой резкий сдвиг сигнала свидетельствует о возникновении магнитного упорядочения.

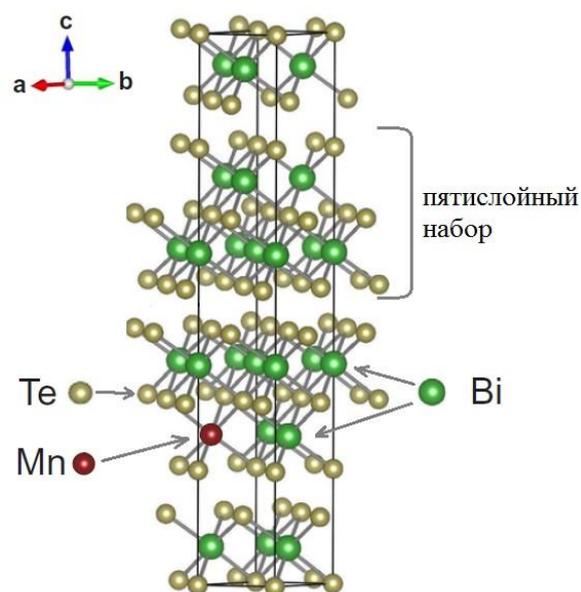


Рисунок 1 – Элементарная ячейка $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$.

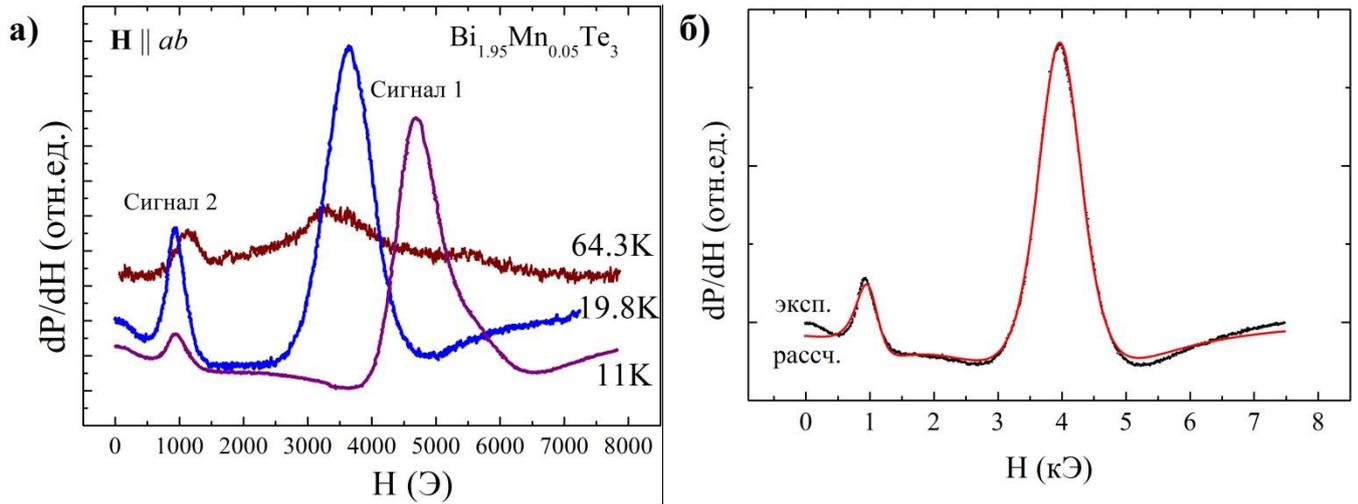


Рисунок 2 – а) спектры ЭПР $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_3$ при $H \parallel ab$ при различных температурах; спектр содержит две линии; анализ поведения сигналов при изменении температуры и ориентации внешнего магнитного поля показал, что «сигнал 1» соответствует основной фазе $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_3$, а «сигнал 2» - кластерам MnBi ; отсутствие тонкой структуры сигнала ЭПР от ионов Mn говорит о наличии корреляций между ними, которые приводят к обменному сужению; б) пример моделирования спектра ЭПР с помощью линий дайсоновской формы, то есть смеси поглощения и дисперсии лоренцевской формы.

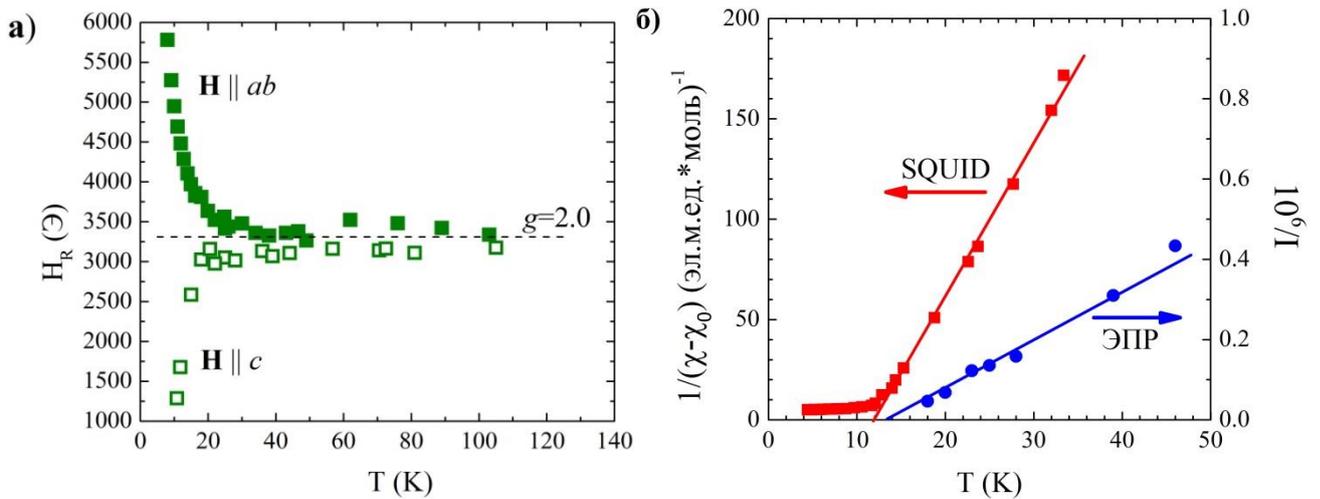


Рисунок 3 – а) температурные зависимости положения «сигнала 1» из спектра ЭПР $\text{Bi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_3$ при различных ориентациях внешнего магнитного поля; при высоких температурах положение сигнала стабильно, около 3 кЭ, резкое смещение при приближении температуры к 10 К отражает критическое поведение ионов Mn при ферромагнитном упорядочении: возникающие магнитно-упорядоченные области приводят к появлению дополнительного поля анизотропии H_A , которое смещает сигнал ЭПР; б) сравнение температурных зависимостей обратной магнитной восприимчивости и обратной интегральной интенсивности «сигнала 1».

Интегральная интенсивность сигнала ЭПР также имеет особенность при приближении к $T=10$ К. Температурные зависимости обратной интегральной интенсивности и обратной магнитной восприимчивости показаны на рисунке 3б. Данные SQUID-магнитометрии имеют вид, характерный для системы с ферромагнитным упорядочением. Магнитная восприимчивость при $T>15$ К подчиняется закону Кюри-Вейсса: $\chi - \chi_0 = C/(T - \Theta)$, где температура Кюри-Вейсса $\Theta = 11$ К, $\chi_0 = 0.002$ эл.м.ед./моль – не зависящий от температуры вклад, $C = 0.13$ – константа Кюри. С помощью $C = N_A \mu_B^2 \mu^2 c / 3k_B$, где N_A – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора, c – концентрация ионов Mn, k_B – постоянная Больцмана, можно рассчитать эффективный магнитный момент μ , приходящийся на 1 атом Mn. Полученная нами величина $\mu=4.6\mu_B$ сопоставима со значениями момента найденными в работе [12] соединения $\text{Vi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ с $x=0.02$, а так же с величиной момента установленной по данным рассеяния нейтронов для соединения $(\text{Vi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{Te}_3$ [17].

Схожее поведение интегральной интенсивности сигнала ЭПР и обратной магнитной восприимчивости говорит о том, что источником «сигнала 1» является основная фаза, соответствующая разбавленному ферромагнетику $\text{Vi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_3$. Прямое обменное взаимодействие слишком мало при таких концентрациях Mn. Поэтому их магнитное упорядочение, судя по всему, возникает из-за косвенного обменного взаимодействия Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ) через носители заряда [18,19].

Это подтверждается линейной зависимостью ширины сигнала ЭПР от температуры, которая показана на рисунке 4. Такая зависимость характерна для релаксации корринговского типа и наблюдается в спектрах ЭПР локализованных магнитных моментов в металлах, как, например, в работе [20]. Из-за наличия непрямого обменного взаимодействия отсутствует тонкая структура сигнала ЭПР ионов Mn в $\text{Vi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_3$.

Соединение $\text{Vi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_3$ с понижением температуры становится одноосным ферромагнетиком с легкой осью намагничивания сонаправленной

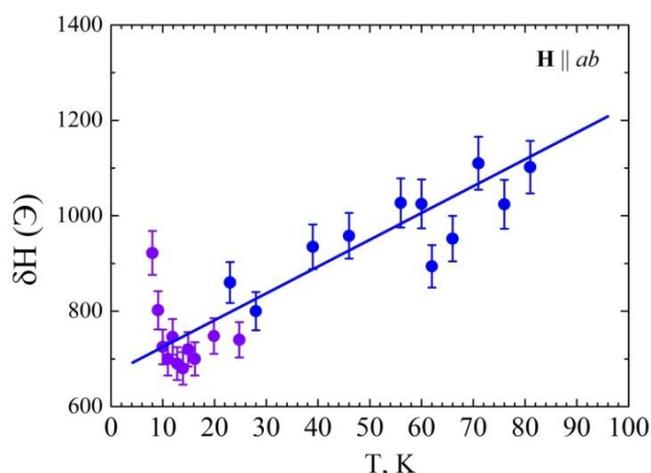


Рисунок 4 – Температурная зависимость ширины сигнала ЭПР $\text{Vi}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Te}_3$, прямая линия иллюстрирует линейную часть, которая указывает на корринговский механизм релаксации и косвенное обменное взаимодействие ионов Mn через носители заряда (РККИ).

гексагональной оси симметрии кристалла [12]. Соответствующее поле анизотропии H_A , возникает уже при температурах выше перехода за счет критического замедления флуктуаций намагниченности и возрастает при приближении к температуре Кюри $T_C=11.8$ К.

В случае магнитного поля перпендикулярного гексагональной оси резонансную частоту можно записать как $\omega_0^2 = \gamma^2 H_0 (H_0 - 2H_A)$. Так как поле H_A увеличивается при охлаждении до T_C , то при фиксированной частоте спектрометра положение резонансного сигнала будет сдвигаться в сторону высоких полей.

При внешнем поле, направленном вдоль оси лёгкого намагничивания (ось c) резонансную частоту можно записать в виде $\omega_0 = \gamma(H_0 + 2H_A)$. В этом случае при понижении температуры сигнал будет сдвигаться в сторону низких полей. Именно такое поведение мы и наблюдали в эксперименте. Из наших экспериментальных данных следует, что при температурах ~ 11 К величина поля анизотропии $H_A \sim 1600$ Э. Очевидно, что положение сигнала с $H_R=5600$ Э при направлении поля перпендикулярном гексагональной оси соответствует тому же самому значению поля анизотропии H_A . Масштаб размагничивающих полей, определённый из данных SQUID-магнитометрии, составил $4\pi M=96$ Э при температуре 10.8 К и $H \parallel ab$.

Таким образом, экспериментальные данные демонстрируют специфическое критическое поведение ионов Mn и подтверждают возникновение ферромагнитного упорядочения типа «разбавленный ферромагнетик». Наличие объемного магнитного порядка в ТИ приводит к нарушению симметрии относительно обращения времени и переходу в другое топологическое состояние.

Четвёртая глава «Особенности магнитного упорядочения собственных магнитных моментов в ТИ» связана с монокристаллами $\text{Bi}_{1.09}\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_2\text{S}$ (BSSTS).

Исследования, представленные здесь, были стимулированы работами [14, 15], в которых на основе расчетов из первых принципов было обнаружено, что в популярных ТИ соединениях Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 вследствие немагнитных дефектов замещения в центральном Te(Se) слое характерной пятислойной структуры могут появиться локальные магнитные моменты. Они возникают в условиях, когда некоторые из Te(Se) атомов в этом слое замещаются на атом Bi. Величина таких локальных моментов, связанных с p -орбиталью гостевого атома Bi, составляет $\sim 0.6\mu_B$. Такой механизм, который отличается от механизма дефекта вакансий, дает новое понимание происхождения магнетизма.

Совсем недавно собственные магнитные моменты подобного происхождения были обнаружены нами [11] у более нового представителя семейства висмутатов - BSSTS [12], который признан одним из лучших 3D-топологических изоляторов. После описания структуры и основных свойств этого соединения нами будут изложены его магнитные свойства, установленные с помощью ЭПР-спектроскопии и СКВИД-магнитометрии.

Характеризация монокристаллов BSSTS.

На рисунке 5 приведена структура элементарной ячейки BSSTS, она типична для халькогенидов висмута и состоит из пятислойных наборов. На рисунке 6 приведены рентгеновская дифрактограмма BSSTS и рассчитанный спектр. В целом, наблюдается хорошее соответствие структуры синтезированного нами образца BSSTS расчётным данным.

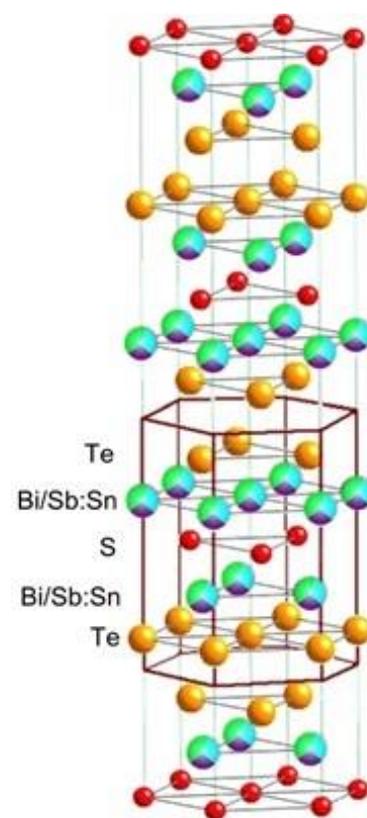


Рисунок 5 – Элементарная ячейка BSSTS.

На рисунке 7 приведена **температурная зависимость удельного сопротивления**. Она имеет характерный для ТИ вид: полупроводниковый характер при высоких температурах, соответствующий объемной проводимости BSSTS, который при низких температурах меняется на металлический, соответствующий вкладу от поверхностной проводимости. Максимум удельного сопротивления достигается при температурах около 100 К и составляет порядка 60 Ом*см. Моделируя полупроводниковую часть зависимости можно определить величину запрещенной зоны в объеме BSSTS: $\Delta E = 90$ мэВ.

SQUID-магнитометрия монокристаллов BSSTS. На рисунке 8 приведены температурные зависимости намагниченности BSSTS с разными историями охлаждения: в присутствии магнитного поля H (FC) и в нулевом поле (ZFC).

Во-первых, характер этих зависимостей означает, что в исследованных образцах без магнитной примеси присутствуют магнитные моменты. **Во-вторых**, мы наблюдаем гистерезисное поведение намагниченности, разницу между FC и ZFC, при температурах вплоть до 280 К; это означает, что в BSSTS магнитные моменты коррелируют друг с другом.

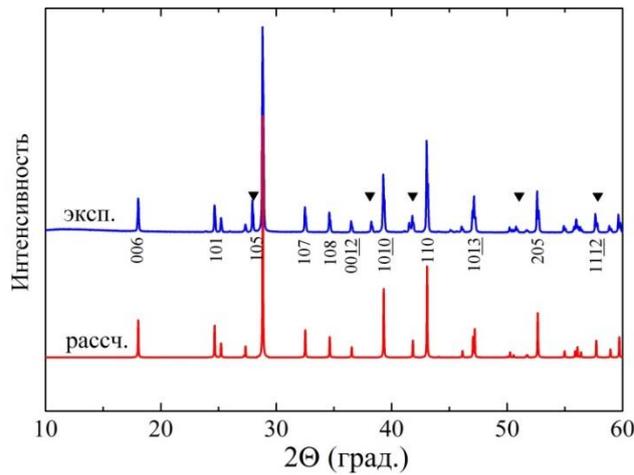


Рисунок 6 – Рентгеновская дифрактограмма BSSTS и рассчитанный спектр. Слабые дополнительные пики (отмечены треугольниками) могли возникнуть из-за размалывания и отжига образца перед измерением.

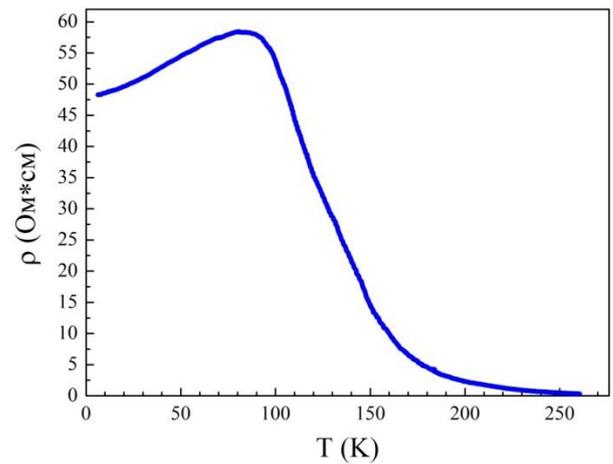


Рисунок 7 – температурная зависимость удельного сопротивления BSSTS. При высоких температурах имеет полупроводниковый ход, соответствующий проводимости объема. При $T \sim 100$ K ход меняется на металлический, главный вклад в проводимость вносит поверхность.

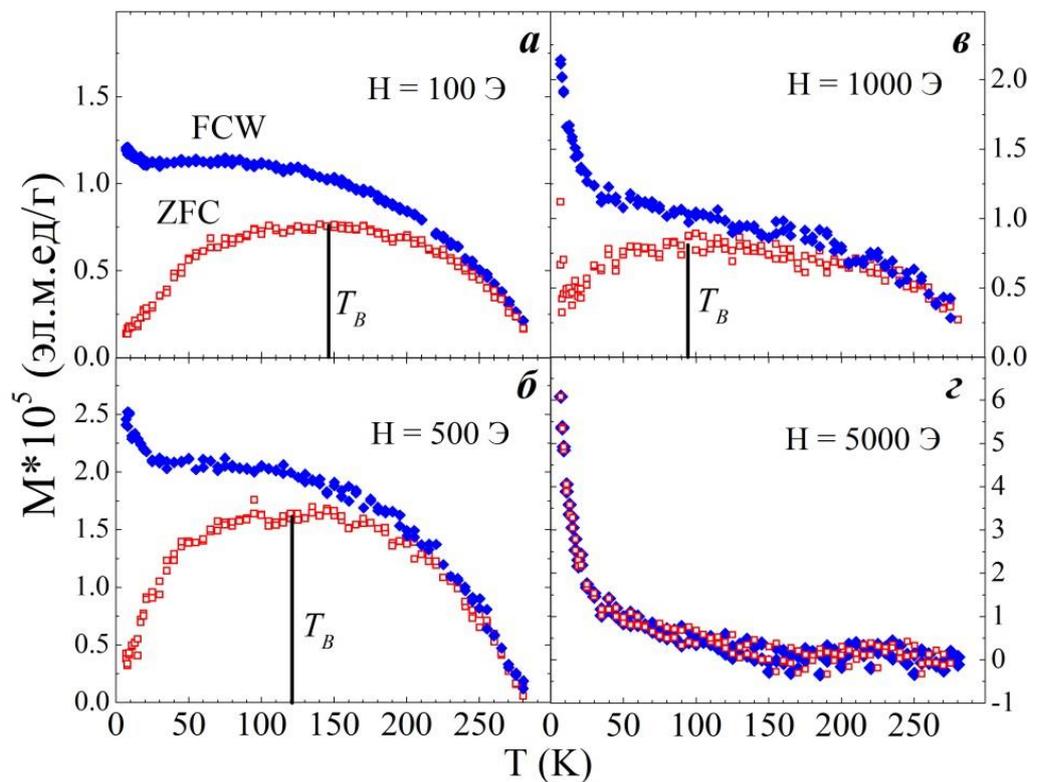


Рисунок 8 – Температурные зависимости намагниченности BSSTS. Величина намагниченности зависит от истории охлаждения образца – это признак корреляции собственных магнитных моментов. При этом насыщения намагниченности при низких температурах не происходит. Разница намагниченностей после процедур FCW и ZFC наблюдается вплоть до 280 K. Намагниченность, полученная в режиме ZFC, имеет особенность – максимум, который мы обозначили как температура блокировки (T_B)

Кривые намагниченности, полученные в режиме ZFC, имеют выраженный максимум. Соответствующую максимуму температуру мы обозначили как температуру блокировки (T_B). В случае приложенного поля величиной $H= 100; 500; 1000$ Э температура блокировки равна $T_B = 160; 140; 100$ К соответственно.

Была получена зависимость намагниченности от величины приложенного магнитного поля: она представляет собой гистерезисную петлю, характерную для системы с магнитным упорядочением. Пример такой кривой для температуры 100 К приведён на рисунке 9. Однако, поведение температурной зависимости намагниченности не предполагает возникновения объемного магнитного порядка

Используя теоретически рассчитанную величину магнитного момента, связанного с дефектом замещения в Bi_2Te_3 из работы [14] $0.6\mu_B$ мы оценили относительную концентрацию дефектов: она составила 0.01% от количества атомов S. Мы оценили расстояния между отдельными моментами в случае равномерного распределения, оно составило 500 нм. Таким образом, мы имеем дело с системой, в которой слишком низкая концентрация магнитных моментов для возникновения объемного магнитного порядка с помощью прямого обмена, косвенный обмен так же будет неэффективен. Объяснить гистерезисное поведение намагниченности можно тем, что происходит нетривиальное локальное упорядочение моментов.

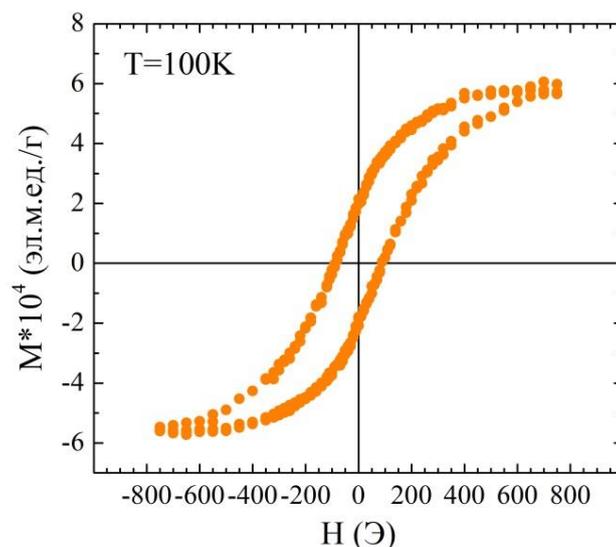


Рисунок 9 – Зависимость $M(H)$ BSSTS, представляет собой типичную петлю гистерезиса, характерную для ферромагнетиков, при этом концентрация магнитных моментов слишком мала (0.01%) для случая прямого обмена.

ЭПР спектроскопия монокристаллов BSSTS. Для прояснения особенностей упорядочения магнитных моментов приводятся данные ЭПР анализа. На рисунке 10 показаны спектры ЭПР BSSTS, полученные в широком диапазоне температур. При высоких температурах $T > 100$ К сигнал находится в полях, соответствующих $g=2.15$ и его положение стабильно. При $T < 100$ К сигнал сдвигается в область низких полей. Характерные свойства ЭПР спектров подтверждают наличие в монокристаллах BSSTS собственных магнитных моментов, которые и являются источником ЭПР сигналов.

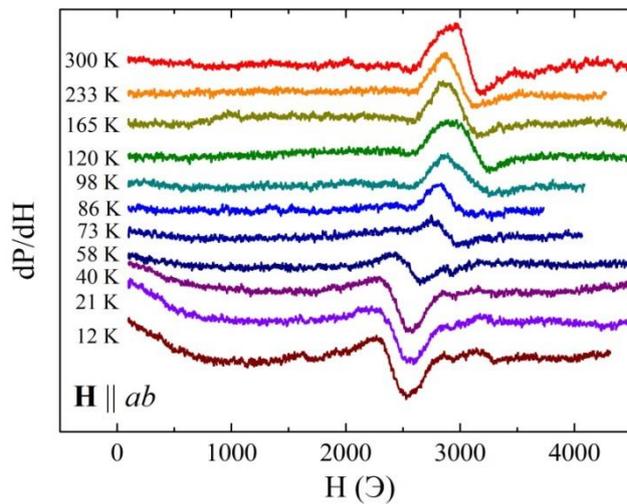


Рисунок 10 – Спектры ЭПР BSSTS. Источник сигнала – собственные магнитные моменты, обусловленные немагнитными дефектами структуры. При высоких температурах сигнал находится в полях, соответствующих $g=2.15$, при температурах ниже 100 К сигнал смещается в низкие поля.

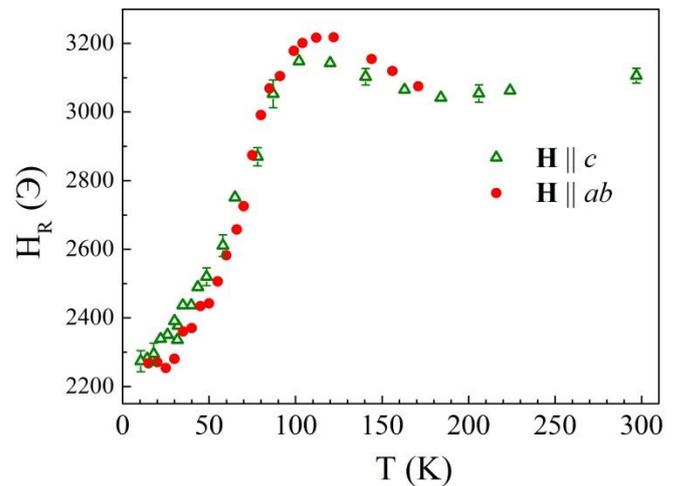


Рисунок 11 – Температурная зависимость положения линии ЭПР BSSTS при $H \parallel ab$ и $H \parallel c$. Обращает на себя внимание сдвиг сигнала в низкие поля при охлаждении и слабая зависимость положения сигнала от ориентации внешнего магнитного поля.

Следует особо отметить существенный сдвиг сигнала ЭПР в низкие поля при уменьшении температуры, масштаб которого говорит о возникновении упорядочения в системе. Однако, оценки концентрации локальных моментов по интенсивности сигнала ЭПР так же, как и по данным SQUID-магнитометрии, приводят к очень малым значениям $\sim 10^{-1} - 10^{-2} \%$. Это позволяет считать, что прямое обменное взаимодействие локальных моментов в случае их однородного распределения не сможет привести к магнитному упорядочению ввиду большого расстояния между спинами. Косвенное РККИ взаимодействие здесь тоже малоэффективно, так как объемная проводимость связана с термоактивацией носителей через щель порядка 1000 К. Таким образом, совокупность данных ЭПР-спектроскопии совместно с данными SQUID-магнитометрии не позволяют объяснить проявление эффектов магнитного упорядочения в рамках предположения об однородном пространственном распределении собственных магнитных моментов в соединении BSSTS.

Особенности магнитного состояния собственных магнитных моментов в BSSTS. Решение отмеченной выше проблемы состоит в том, что собственные магнитные моменты неоднородно распределены в объеме образца: они образуют ферромагнитные однодоменные наночастицы, находящиеся в немагнитной среде. Поскольку оси магнитной анизотропии таких наночастиц направлены случайным образом, то средняя намагниченность всей системы равна нулю и не может привести к нарушению симметрии относительно обращения времени.

Однодоменные ферромагнитные невзаимодействующие частицы в немагнитной среде формируют суперпарамагнитное состояние (см. например, главу 1.3) . Направление намагниченности каждой такой наночастицы задается ее магнитной анизотропией и может переориентироваться вдоль приложенного магнитного поля только при достаточно большой его величине или же за счёт термоактивации. В связи с этим считается, что магнитное состояние остается заблокированным вплоть до некоторой температуры блокировки, T_B , при достижении которой половина магнитных моментов наночастиц частиц преодолевает энергетический барьер, обусловленный энергией магнитной анизотропии, и может свободно менять направление. Скорость термоактивации можно записать в соответствии с законом Аррениуса: $1/\tau = f_0 \exp(\Delta E/k_B T)$, где f_0 – частота попыток смены направления магнитного момента, k_B – постоянная Больцмана, $\Delta E = KV_{SP}$ – величина энергетического барьера, где K – плотность энергии анизотропии, V_{SP} – объем суперпарамагнитной частицы. Существенно, что получаемая в различных экспериментах температура блокировки T_B зависит от характерного временного масштаба эксперимента t_0 : при $T < T_B$ время жизни заблокированного состояния τ превышает характерное время эксперимента t_0 , а при $T > T_B$ имеет место противоположная ситуация и магнитное состояние воспринимается как разблокированное. Используя данные, полученные с помощью SQUID-магнитометрии ($t_0^{SQUID} \sim 10^2$ с, $T_B \sim 100$ К) и ЭПР ($t_0^{ЭПР} \sim 10^{-10}$ с, $T_B \sim 15$ К) можно определить частоту попыток $f_0 = 2.15 \cdot 10^{11}$ с⁻¹.

Температурная зависимость положения сигнала отражает различные режимы блокировки магнитных моментов частиц. Частота резонанса может быть записана как $\omega = \gamma(H_R + H_I)$. Здесь H_R – приложенное внешнее магнитное поле, H_I – эффективное внутреннее поле, определяемое кристаллической и другими магнитными анизотропиями. Для набора ферромагнитных частиц в немагнитной среде H_I будет пропорционально полю анизотропии этих частиц. Для случая частиц сферической формы (в пользу этого свидетельствует слабая зависимость резонансного поля от его ориентации, представленная на рисунке 10) с кубической симметрией эффективное поле анизотропии, найденное в [21], равно $H_a^{SP} = H_a [1 - 10x^{-1}L(x) + 35x^{-2} - 105x^{-3}L(x)]/L(x)$. В этой формуле H_a – поле анизотропии объемного кристалла, $L(x) = \coth x - 1/x$ – функция Ланжевена, $x = KV_{SP}/k_B T$. При понижении температуры такое поле анизотропии приводило бы к смещению сигнала в область низких полей, что и наблюдается в эксперименте. На рисунке 12 показана рассчитанная с помощью этой модели температурная зависимость положения сигнала ЭПР. Она совпадает с экспериментальными данными при $T < 60$ К и при $T > 150$ К. Отклонение в диапазоне температур от 60 до 150 К возникает из-за того, что в реальности

суперпарамагнитные частицы имеют распределение по размерам и отклонения от сферичности, которые не учтены в расчетах.

Экспериментальные данные позволяют оценить средний размер суперпарамагнитных частиц, V_{SP} . Эта величина входит в выражение для энергии активации: $\Delta E = KV_{SP}$, где плотность эффективной энергии анизотропии $K = M_S H_a / 2$. M_S – намагниченность насыщения, определяемая из зависимости $M(H)$, H_a – поле анизотропии, $H_a = 2150$ Э.

Отношение между температурой блокировки и средним объемом суперпарамагнитной частицы определяется видом распределения частиц по объему. Для трёх случаев [22] это соотношение может быть записано как: $V_{SP} = \alpha k_B T_B |\ln(f_0 t_0^{\text{ЭПР}})| / K$. Значения α могут быть следующими: $\alpha=2$ для равномерного распределения: $f(V) = 1/(2V_{SP})$ в диапазоне $V \leq 2V_{SP}$, 0 при $V > 2V_{SP}$; $\alpha=1.8$ для распределения Пуассона: $f(V) = (4V/V_{SP}) \exp(-2V/V_{SP})$; $\alpha=1$ для распределения в виде дельта-функции $f(V) = \delta(V - V_{SP})$. Последний случай можно исключить исходя из зависимости положения сигнала ЭПР от температуры. Учитывая, что 1 магнитный момент приходится на 10^4 элементарных ячеек, плотность энергии анизотропии равна $K=4.4 \cdot 10^4$ эрг/см³. Это позволяет оценить средний размер суперпарамагнитных частиц: $D=9.7$ нм в случае равномерного распределения, $D=10$ нм для случая распределения Пуассона. Исходя из размера, такие частицы содержат около 10^3 отдельных спинов, поэтому магнитный момент суперпарамагнитной частицы может быть в 10^2 - 10^3 раз больше отдельного магнитного момента. Такое распределение магнитных моментов означает, что расстояние между ферромагнитными частицами, случайно распределёнными в объеме BSSTS, составляет порядка 1000 нм.

Отметим, что суперпарамагнитная фаза демонстрирует интересное поведение в магнитном поле. При низких температурах она представляет собой случайный массив наноразмерных однодоменных ферромагнетиков, который приобретает ненулевую намагниченность только в конечном магнитном поле и проявляет сильные гистерезисные и коэрцитивные свойства. Однодоменные

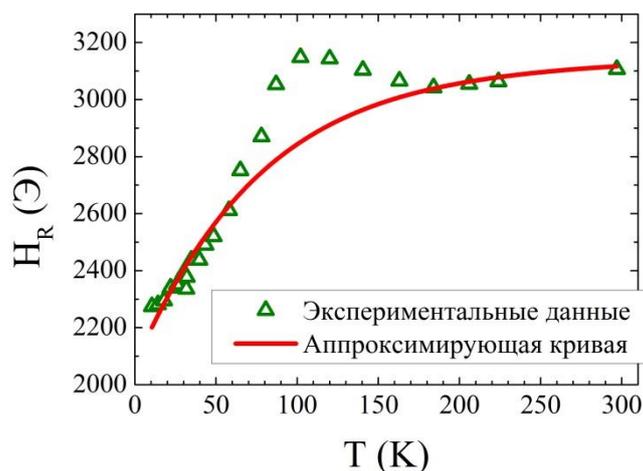


Рисунок 12 – Температурная зависимость положения сигнала ЭПР BSSTS при $H \parallel c$: сравнение эксперимента с расчетными данными для резонансного поля, обсуждавшимися в тексте.

ферромагнитные частицы при высоких температурах могут вести как совокупность ланжевеновских парамагнитных атомов. Основное отличие состоит лишь в том, что момент частицы может в 10^2 - 10^3 раза превышать атомный момент.

В Заключении представлены основные результаты исследования:

1. С помощью ЭПР и SQUID-магнитометрии установлено, что косвенное взаимодействие между допированными в топологический изолятор Bi_2Te_3 магнитными ионами Mn может обусловить их переход в фазу типа «разбавленный ферромагнетик». Выявлены особенности критического поведения системы в процессе этого перехода. Существенно, что возникающая при этом спиновая поляризация приводит к нарушению характерной для ТИ симметрии относительно инверсии времени.
2. С помощью методов ЭПР и СКВИД-магнитометрии обнаружены собственные магнитные моменты в одном из лучших трехмерных ТИ $\text{Bi}_{1.09}\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_2\text{S}$. Для появления таких моментов не нужно внешнего допирования, поскольку обусловлены они немагнитными дефектами кристаллической структуры.
3. Обнаружена и изучена суперпарамагнитная фаза, которая может сформироваться из собственных магнитных моментов в ТИ $\text{Bi}_{1.09}\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_2\text{S}$. Она представляет собой совокупность распределенных в немагнитной среде однодоменных ферромагнитных частиц со случайным направлением намагниченности. Поскольку суммарная поляризация ансамбля таких наночастиц равна нулю, в системе не нарушается симметрия относительно инверсии времени. При высоких температурах эти частицы ведут себя как совокупность ланжевеновских парамагнитных атомов с той лишь разницей, что магнитный момент частиц в 10^2 - 10^3 раза превышает атомный.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что магнитные моменты в зависимости от своего происхождения могут оказывать различное влияние на свойства топологических изоляторов. Магнитные моменты, индуцированные внешним допированием, за счет нарушения симметрии относительно инверсии времени способны перевести систему в другой топологический класс, соответствующий квантовым материалам с иными

свойствами. Что же касается собственных магнитных моментов, обусловленных наличием дефектов структуры, то они не приводят к столь радикальным изменениям свойств топологических изоляторов, создавая возможности для контролируемого воздействия на их спиновые и зарядовые токи. Последнее обстоятельство может играть важную роль в спинтронике.

Полученные результаты создают основу для дальнейшего исследований магнетизма топологических изоляторов.

Цитируемая литература

- [1] Colloquium: Topological insulators / M.Z. Hasan, C.L. Kane // *Rev.Mod.Phys.* – 2010. – Vol.82, №.4. – P.3045-3067.
- [2] Topological insulators and superconductors / X.L. Qi, S.C. Zhang // *Rev.Mod.Phys.* – 2011. – Vol.83, №.4. – P.1057-1110.
- [3] Topological superconductors: a review / M. Sato, Y. Ando // *Reports on Progress in Physics.* – 2017. – Vol.80. – P.076501.
- [4] Electric-field control of spin-orbit torque in a magnetically doped topological insulator / Y. Fan, X. Kou, P. Upadhyaya, Q. Shao, L. Pan, M. Lang, X. Che, J. Tang, M. Montazeri, K. Murata. // *Nature Nanotechnology.* – 2016. – Vol.11. – P.352-359.
- [5] Spin-transfer torque generated by a topological insulator / A. Mellnik, J. Lee, A. Richardella, J. Grab, P. Mintun, M. Fischer, A. Vaezi, A. Manchon, E. Kim, N. Samarth, D. Ralph // *Nature.* – 2014. – Vol.511. – P.449-451.
- [6] Quantized Faraday and Kerr rotation and axion electrodynamics of a 3D topological insulator / L. Wu, M. Salehi, N. Koirala, J. Moon, S. Oh, N. Armitage // *Science.* – 2016. – Vol.354. – P.1124-1127.
- [7] Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator / L. Fu, C. Kane // *Physical Review Letters.* – 2008. – Vol.100. – P.096407.
- [8] Signatures of Majorana Fermions in Hybrid Superconductor-Semiconductor Nanowire Devices / V. Mourik, K. Zuo, S. Frolov, S. Plissard, E. Bakkers, L. Kouwenhoven // *Science.* – 2012. – Vol.336. – P.1003-1007.

- [9] Scalable designs for quasiparticle-poisoning-protected topological quantum computation with Majorana zero modes / T. Karzig, C. Knapp, R. Lutchyn, P. Bonderson, M. Hastings, C. Nayak, J. Alicea, K. Flensberg, S. Plugge, Y. Oreg, C. Marcus, M. Freedman // *Physical Review B*. – 2017. – Vol.95. – P.235305.
- [10] Topological Insulator Materials / Y. Ando // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2013. – Vol.82. – P.102001.
- [11] Dirac-fermion-mediated ferromagnetism in a topological insulator / J. Checkelsky, J. Ye, Y. Onose, Y. Iwasa, Y. Tokura // *Nature Physics*. – 2012. – Vol.8. – P.729-733.
- [12] Development of ferromagnetism in the doped topological insulator $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ / Y. Hor, P. Roushan, H. Beidenkopf, J. Seo, D. Qu, J. Checkelsky, L. Wray, D. Hsieh, Y. Xia, S. Xu // *Physical Review B*. – 2010. – Vol.81. – P.195203.
- [13] Spin pumping in Ferromagnet-Topological Insulator-Ferromagnet Heterostructures / A. Baker, A. Figueroa, L. Collins-McIntyre, G. Laan, T. Hesjedal // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol.5. – P.7907.
- [14] Unexpected Room-Temperature Ferromagnetism in Nanostructured Bi_2Te_3 / G. Xiao, C. Zhu, Y. Ma, B. Liu, G. Zou, B. Zou // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – Vol.53. – P.729-733.
- [15] Zeeman effect on surface electron transport in topological insulator Bi_2Se_3 nanoribbons / L. Wang, Y. Yan, L. Zhang, Z. Liao, H. Wu, D. Yu // *Nanoscale*. – 2015. – Vol.7. – P.16687-16694.
- [16] Spin dynamics and magnetic interactions of Mn dopants in the topological insulator Bi_2Te_3 / S. Zimmermann, F. Steckel, C. Hess, H. W. Ji, Y. S. Hor, R. J. Cava, B. Buchner, V. Kataev // *Physical Review B*. – 2016. – Vol.94. – P.125205.
- [17] Two dimensional ordering and collective magnetic excitations in the dilute ferromagnetic topological insulator $(\text{Bi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{Te}_3$ / D. Vaknin, D. M. Pajerowski, D. Schlagel, K. Dennis, R. McQueeney // arXiv:1902.10174 [cond-mat.mtrl-sci]
- [18] Magnetic Impurities on the Surface of a Topological Insulator / Q. Liu, C.-X. Liu, C. Xu, X.-L. Qi, S.-C. Zhang // *Phys.Rev.Lett*. – 2009. – Vol.102. – P.156603.

- [19] Ordering of Magnetic Impurities and Tunable Electronic Properties of Topological Insulators / D. Abanin, D. Pesin // *Physical Review Letters*. – 2011. – Vol.106,№.13. – P.136802.
- [20] Korringa Relaxation Rate of Exchange-Coupled Localized Moments in Metals / T. Altshuler, I. Garifullin, E. Kharakhashyan, G. Khaliullin, B. Kochelaev // *Physica Status Solidi (b)*. – 1980. – Vol.98. – P.85-88.
- [21] Anisotropy field of small magnetic particles as measured by resonance / R. Biasi, T. Devezas // *Journal of Applied Physics*. – 1978. – Vol.49. – P.2466-2469.
- [22] Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-SiO₂ and Ni-Al₂O₃films J. Gittleman, B. Abeles, S. Bozowski // *Physical Review B*. – 1974. – Vol.9. – P.3891-3897.

Список публикаций

- [A1] Inhomogeneous state of the Bi₂Te₃ doped with Manganese / V.O. Sakhin, E.F. Kukovitskii, N.N. Garif'yanov, Yu.I. Talanov, G.B. Teitel'baum // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* – 2017. – V.30, №1. – P.63-67.
- [A2] Magnetic Resonance Study of the Bi₂Te₃ Doped with Manganese / Yu.I. Talanov, V.O. Sakhin, E.F. Kukovitskii, N.N. Garif'yanov, G.B. Teitel'baum // *Applied Magnetic Resonance* – 2017 – V.48, №.2 – P.143-154
- [A3] Local Magnetic Moments in the Topological Insulators / V. Sakhin, E. Kukovitskii, N. Garifyanov, R. Khasanov, Yu. Talanov, G. Teitel'baum // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2018. – V.459, – P.290-294.
- [A4] To the intrinsic magnetism of the Bi_{1.08}Sn_{0.02}Sb_{0.9}Te₂S topological insulator / V. Sakhin, E. Kukovitsky, A. Kiiamov, R. Khasanov, Yu. Talanov, G. Teitel'baum // *Pis'ma v ZhETF*. – 2019. – Vol.109,№7. – P.479 – 480.
- [A5] To the ESR studies of the topological insulators / V. Sakhin, E. Kukovitskii, Yu Talanov, G. Teitel'baum // *Abstracts of the international conference “Modern development of magnetic resonance”* – Vol.1. – Kazan:2015 – P.128.
- [A6] Inhomogeneous state of the Mn doped topological insulator Bi₂Te₃ / V. Sakhin, E. Kukovitskii, N. Garif'yanov, Yu. Talanov, G. Teitel'baum // *Abstracts of the international conference “Superstripes 2016”* – Vol.1. – Ischia,Italy:2016 – P.30.

- [A7] Магниторезонансное исследование Bi_2Te_3 , допированного марганцем / В.О. Сахин, Е.Ф. Куковицкий, Н.Н. Гарифьянов, Ю.И. Таланов, Г.Б. Тейтельбаум // Труды XXI международного симпозиума “Нанofизика и наноэлектроника” – Т.1 – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского университета, 2017 – С. 108-109.
- [A8] Local magnetic moments in the topological insulators / V. Sakhin, E. Kukovitskii, N. Garifyanov, R. Khasanov, Yu. Talanov, G. Teitel'baum // Abstracts of the Moscow International Symposium on Magnetism – Vol.1. – Moscow:2017 – P.648.
- [A9] ESR study of intrinsic magnetic moments in topological insulators / V. Sakhin, E. Kukovitskii, N. Garifyanov, R. Khasanov, Yu. Talanov, G. Teitel'baum // Abstracts of the international conference “Modern development of magnetic resonance” – Vol.1. – Kazan:2017 – P.102.
- [A10] Intrinsic magnetic moments in topological insulators and their role in spin-charge conversion / V. Sakhin, E. Kukovitskii, A. Kiyamov, R. Khasanov, Yu. Talanov, G. Teitel'baum // Abstracts of the International Conference “Quantum Complex Matter 2018” – Vol.1. – Rome:2018 – P.89.
- [A11] Особенности локальных магнитных моментов в топологических изоляторах / В.О. Сахин, Е.Ф. Куковицкий, Р.И. Хасанов, Ю.И. Таланов, Г.Б. Тейтельбаум // Труды международной конференции “XXXVIII совещание по физике низких температур” – Т.1. – Шепси:2018 – С.174-175.
- [A12] Magnetic moments in topological insulators studied by EPR / V. Sakhin, A. Kiyamov, E. Kukovitskii, N. Garifyanov, R. Khasanov, Yu. Talanov, G. Teitel'baum // Abstracts of the international conference “Modern development of magnetic resonance” – Vol.1. – Kazan:2018 – P.69.
- [A13] Особенности упорядочения собственных магнитных моментов в топологическом изоляторе / В.О. Сахин, А.Г. Киямов, Е.Ф. Куковицкий, Р.И. Хасанов, Ю.И. Таланов, Г.Б. Тейтельбаум // Труды XXIII международного симпозиума “Нанofизика и наноэлектроника” – Т.1. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского университета, 2019 – С. 276-277.