

拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 的热膨胀系数研究*

李平原¹⁾ 陈永亮¹⁾ 周大进¹⁾ 陈鹏¹⁾ 张勇¹⁾ 邓水全¹⁾
崔雅静¹⁾ 赵勇^{1)2)†}

1)(西南交通大学, 材料先进技术教育部重点实验室, 超导与新能源研究开发中心, 成都 610031)

2)(School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney 2052 NSW, Australia)

(2014年1月12日收到; 2014年2月27日收到修改稿)

利用低温 X 射线衍射研究了 Bi_2Te_3 晶体的线热膨胀系数. 结果表明: 拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 晶体的线热膨胀系数 α_{\parallel} 和 α_{\perp} 表现为各向异性, 并遵从不同的温度依赖关系. 反映 a - a 平面内的膨胀系数 α_{\perp} 在较宽的温区内服从 Debye 关系, 而反映垂直于 a - a 平面方向的膨胀系数 α_{\parallel} 在 100 K 左右就开始出现与 Debye 模型在定性上的差别. 利用 Debye 模型并结合 Bi_2Te_3 晶体的面内和层间原子之间的键合特性对 α_{\parallel} 和 α_{\perp} 所表现出的不同温度依赖特性进行了解释.

关键词: 拓扑绝缘体, 热膨胀系数, 德拜模型, 格律乃森关系

PACS: 73.40.-c, 65.40.De, 63.70.+h, 64.30.Jk

DOI: 10.7498/aps.63.117301

1 引言

拓扑绝缘体是最近几年发现的一种新奇的量子物质态, 拓扑绝缘体所具有的特殊性质使其在未来的自旋电子学和量子计算等领域有着重要的应用前景, 受到科学界的广泛关注^[1-5]. 近年来, 拓扑绝缘体的研究在世界范围内进展迅速. 自拓扑绝缘体被预言以来^[6], 典型的 3D 拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 相继被发现^[7,8]. 高质量的拓扑绝缘体薄膜样品也很快被制备出, 并从实验上观察到了表面态和朗道能级^[9,10].

拓扑绝缘体的体能带像普通的绝缘体一样具有能隙, 但在表面却表现出无能隙、自旋劈裂, 且具有狄拉克型线性色散关系, 这种无能隙表面态受到时间反演对称性的保护^[11]. 在拓扑绝缘体中引入磁有序会破坏时间反演对称性, 这将导致多种奇异的量子现象, 例如, 拓扑磁电效应、量子化反常霍尔效应^[12]、镜像磁单极效应、表面态诱导的磁有序等^[13]. 此外, Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 由于它们具

有牢固简单的表面态, 因此是三维拓扑绝缘体材料体系中最有趣的化合物^[14]. 尽管这些化合物在 20 世纪五六十年代作为卓越的热电材料进行过广泛的研究, 但是一些基本的物理性质仍然有待进一步认识. 热膨胀特性就是其中之一.

热膨胀反映的是材料在加热和冷却过程中尺寸大小和形状变化的趋势. 它对器件的设计与工程学应用都很重要. 因为其感应应变可以造成器件的形变并影响到其振动力学. 此外, 热膨胀系数的研究对开发拓扑绝缘体材料的定向生长技术以及对认识其生长机理都非常重要的^[14,15]. 利用变温状态下的 X 射线衍射分析, Chen 等^[16] 研究了拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 晶体的热膨胀系数, 发现其线热膨胀系数 α 在低温区域与德拜模型符合得很好, 但在 150 K 温度以上表现出反常行为, 同时线热膨胀系数在 α_{\parallel} 和 α_{\perp} 方向表现出各向异性 (α_{\parallel} 和 α_{\perp} 分别表示平行和垂直于晶体 c 轴方向上的线热膨胀系数). 此外, Dutta 等^[17] 在利用电容膨胀计测量 Sb_2Te_3 单晶体的线热膨胀系数时, 发现在

* 国家自然科学基金(批准号: 11104224, 11004162, 51271155)、高等学校博士学科点专项科研基金新教师类课题(批准号: 20110184120029)和四川省科技计划项目(批准号: 2011JY0031, 2011JY0130)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yzhao@home.swjtu.edu.cn

221—228 K 很窄的温度窗口中, Sb_2Te_3 单晶体的线热膨胀系数出现一个很深的 V 形反常变化. 对于这些反常现象的产生机理, 人们至今并不清楚. 事实说明, 这类拓扑绝缘体除了具有独特的电子输运性质外, 其内部声子的运动也可能具有某些反常行为, 值得我们深入研究. 特别是, 上述所观察到的热膨胀系数反常是否代表拓扑绝缘体中具有一定普适性的现象, 值得进一步探索. 为此, 我们制备了 Bi_2Te_3 单晶样品, 并对其线热膨胀系数随温度变化的特性以及各向异性特征进行了研究.

2 实验过程

采用自助溶剂法制备了高质量大尺寸的 Bi_2Te_3 单晶. 制备方法如下: 首先, 将纯度为 99.999% 的 Bi 和 Te 按化学计量比在高纯氩气环境保护下的手套箱中称量, 研磨并压制成直径为 10 mm 的样品片, 再将其封装在真空石英管中, 在 850 °C 烧结 5 h. 然后以 5 °C/h 的速率降温至 550 °C, 并淬火到室温, 由此得到尺度接近 10 mm × 10 mm × 1.0 mm 的 Bi_2Te_3 单晶.

将大尺度的 Bi_2Te_3 单晶经过研磨粉碎后进行 X 射线粉末衍射分析(采用铜靶的 $K\alpha$ 辐射, $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$). 所用设备为荷兰帕纳科公司的 X'Pert Prox 型 X 射线衍射仪. X 射线粉末衍射分析中, 采用牛津公司制造的 X 射线衍射仪低温平台对样品的温度进行控制. 温度测试区间为 11—288 K.

采用 JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜(FM-SEM)对样品的表面形貌和微观结构进行了表征. 采用 EDS 对样品的成分进行了分析.

3 结果与讨论

如图 1 所示, Bi_2Te_3 和 Bi_2Se_3 晶体结构相似, 即每个三角形晶胞是具有 5 个原子的六方晶体结构. 这一晶体结构可以被理解为用一个被 5 层单胞原子隔开的六方格子. 与石墨类似, 层内的原子以共价键相结合, 而相邻的 Te-Te 层则通过较弱的范德瓦尔斯力结合在一起.

图 2 给出了 Bi_2Te_3 单晶典型的形貌图, 单晶的解理面呈镜面. SEM 结果显示, Bi_2Te_3 单晶的微观结构呈典型的层状结构, 这与其晶格结构的层状特性相一致.

Bi_2Te_3 样品在低温 (11 K) 至常温下 (288 K) 下 X 射线衍射的典型谱图如图 3(a) 所示. 衍射结果分析表明, 所有衍射峰均可以用六方晶体结构的 Bi_2Te_3 相进行指标化, 即样品表现为 Bi_2Te_3 的单相结构, 反映出所获的样品属于高纯的 Bi_2Te_3 相. 此外, 在所测试的温度范围内, 不同温度下样品 X 射线衍射谱图的基本特征均相同, 即它们的衍射峰都可以用六方晶体结构的 Bi_2Te_3 相进行指标化, 表明在 11—288 K 的温区内, 样品没有发生结构相变.

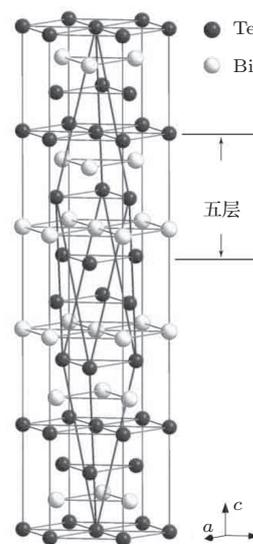


图 1 Bi_2Te_3 晶格结构示意图

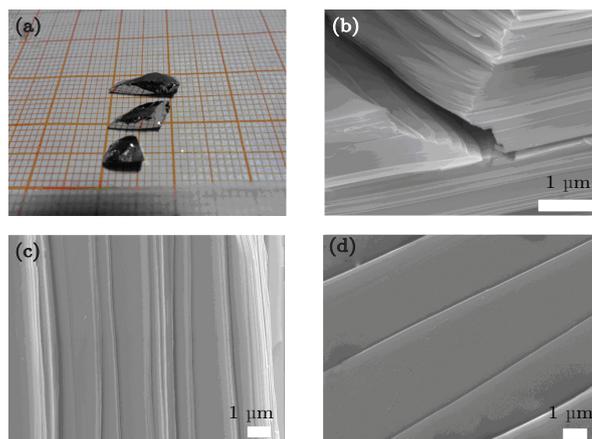


图 2 Bi_2Te_3 单晶典型的形貌图

然而, 随着样品温度的变化, Bi_2Te_3 样品 X 射线衍射谱中的衍射峰的位置发生系统的移动. 图 3(b) 给出的是 Bi_2Te_3 射线衍射谱中 (205) 衍射峰位置随温度的变化行为. 从中可见, 随着温度

的升高, 衍射角系统地向高角度方向移动. 其他衍射峰位置随着温度变化的规律也与之相同, 表明 Bi_2Te_3 的晶格常数随温度升高发生了明显的膨胀.

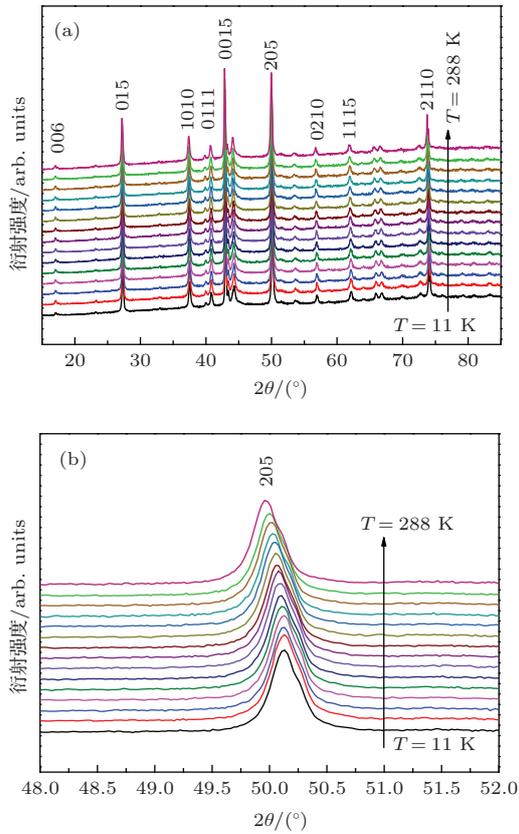


图3 Bi_2Te_3 随温度变化的 XRD 衍射图谱

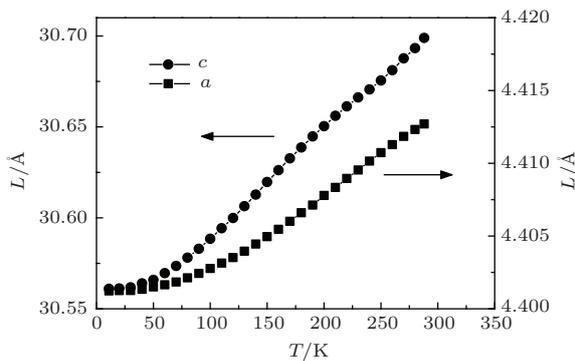


图4 Bi_2Te_3 晶体晶格参数随温度变化

通过对实验观测的全部衍射峰信息进行精修, 得到了不同温度下 Bi_2Te_3 的晶格常数值. 图4给出了实验所得的晶格常数 a 和 c 随温度变化的关系曲线, 其中可见晶格参数 a 和 c 随温度升高单调地增大, 这与图3(b)中衍射峰位置随温度升高系统地向高角度移动的现象相一致. 根据晶格常数与温度

的变化关系曲线, 并利用线热膨胀系数的定义

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}, \quad (1)$$

其中 L 是晶格常数 (即 a_{hex} 或 c_{hex}), T 为绝对温度, 可以获得 Bi_2Te_3 线热膨胀系数与温度的变化曲线.

图5显示了实验所得的 Bi_2Te_3 线热膨胀系数 α 随温度的变化曲线, 其中 α_{\perp} 和 α_{\parallel} 分别代表垂直和平行于晶体 c 轴的两个分量, 它们分别反映 a - a 平面内和 a - a 平面间的线膨胀特性. 从图中可见, α_{\parallel} 与 α_{\perp} 在数值上和温度依赖特性上均有所不同, 反映出 Bi_2Te_3 线热膨胀具有显著的各向异性. 线热膨胀系数的各向异性可能与该系统晶体结构的层状特性有关, 反映出材料中原子在面内与面间的成键强度有明显差距. 如果用弹性常数 C_{11} 与 C_{13} 之比: C_{11}/C_{13} 来表征化学键的各向异性, 对 Bi_2Te_3 来讲, 其比值为 $C_{11}/C_{13} = 2.5$ ^[18,19]. 显然, 这一比值与 α_{\parallel} 和 α_{\perp} 在 100 K 时的比值 $\alpha_{\parallel}(100 \text{ K}) : \alpha_{\perp}(100 \text{ K}) = 2.2$ 比较接近, 表明它们之间存在着某种内在的关联.

此外, α_{\parallel} 和 α_{\perp} 均表现出随温度的强烈变化特性, 这与其他研究小组在 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 单晶中观察到的行为有类似之处^[16,17], 即低温下 ($T < 150 \text{ K}$) 线热膨胀系数随温度呈较为急剧的上升; 但在 $T > 150 \text{ K}$ 的温区, 线热膨胀系数随温度的上升趋势减缓. 然而, 我们所得的 $\alpha(T)$ 结果与 Chen 等^[16] 在 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 观察到的线热膨胀系数随温度变化的行为仍有不同: 在本研究中, 随着温度进一步上升, $\alpha_{\perp}(T)$ 逐步达到饱和并出现缓慢的下降, 而 $\alpha_{\parallel}(T)$ 则在 150 K 到 280 K 的宽泛温区内随温度非单调地变化. 同时, 本研究中, $\alpha_{\parallel}(T)$ 在 150—280 K 温区内呈现的反常变化也与 Dutta 等^[17] 在 Sb_2Te_3 中观察到的 211—218 K 狭窄温区中的深 V 形反常现象显著不同.

为了理解 Bi_2Te_3 热膨胀系数表现出来的独特的温度依赖关系, 下面利用格律乃森关系^[20] 对其进行分析. 根据热膨胀的格律乃森关系

$$C_v \gamma = \kappa \beta, \quad (2)$$

其中 C_v 是比热, γ 是格律乃森常量, κ 是晶体的体积弹性模量, $\beta = 2\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp}$ 为体热膨胀系数^[16,19]. 通常情况下, γ 和 κ 对温度依赖很弱, 表明热膨胀系数和比热一样有着基本相同的温度依赖关系. 尽管 Bi_2Te_3 线热膨胀具有显著的各向异性, 但理论研究表明^[21], $\alpha(T)$ 和 $C_v(T)$ 的这种类似的温度依

赖关系对各向异性材料仍然有效. 因此, 可以采用 Debye 模型对实验数据进行拟合分析. 根据 Debye 模型, 固体的热膨胀系数 α 可以表示为

$$\alpha = \alpha_0 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (3)$$

式中

$$x = \frac{h\nu_D}{kT} = \frac{\theta_D}{T}, \quad \theta_D = \frac{h\nu_D}{k}.$$

θ_D 是德拜特征温度, h 为普朗克常数, k 为玻尔兹曼常数, ν_D 称为德拜频率, α_0 是与温度独立的拟合参数 [16–20].

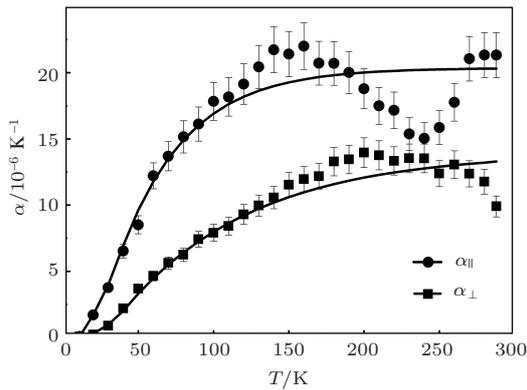


图5 Bi₂Te₃ 晶体的线热膨胀系数 α 随温度的变化关系

利用 (3) 式拟合的 Bi₂Te₃ 晶体的线热膨胀系数随温度变化的理论曲线如图 5 所示. 由理论拟合所得的 Debye 温度 $\theta_D = 158.05$ K. 这与 Pavlova 等 [22] 获得 Bi₂Te₃ 的 $\theta_D = 164$ K 的结果非常一致, 也与 Chen 等获得的 Bi₂Se₃ 的 $\theta_D = 160$ K, Sb₂Te₃ 的 $\theta_D = 200$ K [16] 相接近. 由于 Bi₂Se₃ 和 Sb₂Te₃ 的晶体结构与 Bi₂Te₃ 的晶体结构相同, 晶格振动模式应该基本一致, 原子质量相差不是很大, 因此具有相近的德拜温度是合理的. 结果表明: 在 $T < 100$ K 温区, α_{\parallel} 和 α_{\perp} 都较好地服从 Debye 模型所遵从的温度依赖关系, 热膨胀系数的理论值与 Bi₂Te₃ 的实验值也基本符合. 随着温度的进一步升高, a - a 平面内的线膨胀系数 α_{\perp} 继续服从 Debye 模型所遵从的温度依赖关系, 直到 150 K 时开始在数值上表现出与理论值的偏离. 尤其值得注意的是, 当温度高于 230 K 时, α_{\perp} 随温度的变化出现与 Debye 模型在定性的差别, 即 α_{\perp} 随温度升高而降低, 与 Debye 理论描述的热膨胀系数随温度单调增加的特征相背离. 与 α_{\perp} 的温度依赖特性不同, 在垂直与 a - a 平面方向上的线膨胀系数 α_{\parallel} 则在较低的温度下 ($T = 100$ K) 就表现出对 Debye 模型的偏离.

Bi₂Te₃ 晶体中, a - a 平面内的线膨胀系数 α_{\perp} 在较宽泛的温区内与 Debye 模型相符合, 反映了在 a - a 平面内, Te-Te 原子间以及 Bi-Bi 原子间的共价键特性. 通常由这类键合组成的晶体能较好地服从 Debye 规律. 在较高温区出现对 Debye 模型的偏差往往由于多声子激发导致的高阶非谐效应所致. 因为高阶非谐效应往往使得 $\gamma(T)$ 出现对温度的反常依赖, 从而导致线膨胀系数偏离 Debye 理论. 与之不同, Bi₂Te₃ 晶体中, 在垂直于 a - a 平面的方向上, 原子间的键合涉及 Te-Bi 原子间的共价结合以及 Te-Te 原子间的范德华键合. 通常范德华键合较弱, 使得在垂直与 a - a 平面方向上的线膨胀系数 α_{\parallel} 在较低的温度下就出现与 Debye 模型的偏离. 特别是在接近室温时, 热运动能量达到约 2.5 kJ/mol, 而范德华结合能通常在 0.4—4 kJ/mol 的范围 [23], 这种能量上的消涨很可能是导致 α_{\parallel} 在室温附近发生反常变化的起因之一. 综合本研究以及其他小组在 Bi₂Se₃ 和 Sb₂Te₃ 中得到的实验结果, 不难看出, 在 Bi₂Se₃, Sb₂Te₃ 以及 Bi₂Te₃ 这三种具有相同晶体结构的拓扑绝缘体材料中, 线热膨胀系数仅仅在较低温度 ($T < 100$ K) 与 Debye 理论很好地符合, 100 K 以上开始出现与 Debye 理论的偏离, 这一温度显著低于材料的 Debye 温度. 与此同时, 线热膨胀系数的温度依赖行为还表现出某些显著的反常变化, 这些反常变化的具体特征随具体材料的不同而不同.

4 结 论

综上所述, 我们在 11 K 到 288 K 的温区内测量了 Bi₂Te₃ 晶体的线热膨胀系数, 并利用德拜模型对其热膨胀系数的实验值进行了拟合. 研究发现: 拓扑绝缘体 Bi₂Te₃ 晶体的线热膨胀系数具有显著的各向异性, 并遵从不同的温度依赖关系. 反映 a - a 平面内的膨胀系数 α_{\perp} 在较宽的温区内服从 Debye 关系, 而反映垂直于 a - a 平面方向的膨胀系数 α_{\parallel} 在 100 K 以上就表现出与 Debye 模型定性的差别. 考虑到 Bi₂Te₃ 晶体的键合特性, 我们认为 α_{\parallel} 表现出的反常现象与 Te-Te 相邻层之间的范德华键合特性有关.

衷心感谢与西南交通大学物理科学与技术学院洪时明教授、贾焕玉教授、刘福生教授和黄整教授所做的有益讨论.

参考文献

- [1] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
- [2] Ding Y, Shen J, Pang Y, Liu G T, Fan J, Ji Z Q, Yang C L, Lü L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 167401 (in Chinese)[丁玥, 沈洁, 庞远, 刘广同, 樊洁, 姬忠庆, 杨昌黎, 吕力 2013 物理学报 **62** 167401]
- [3] Li X G, Zhang G F, Wu G F, Chen H, Dimitrie C, Zhang Z Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 097306
- [4] Guo J H, Qiu F, Zhang Y, Deng H Y, Hu G J, Li X N, Yü G L, Dai N 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 106801
- [5] Wei P, Li K, Feng X, Ou Y B, Zhang L G, Wang L L, He K, Ma X C, Xue Q K 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 027303 (in Chinese)[韦庞, 李康, 冯硝, 欧云波, 张立果, 王立莉, 何珂, 马旭村, 薛其坤 2014 物理学报 **63** 027303]
- [6] Bernevig B A, Hughes T L, Zhang S C 2006 *Science* **314** 1757
- [7] Qi X L, Hughes T L, Zhang S C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 195424
- [8] Yu R, Zhang W, Zhang H J, Dai X, Fang Z 2011 *Science* **329** 5987
- [9] Li Y Y, Wang W, Zhu G, Xue Q K 2010 *Adv. Mater.* **22** 36
- [10] Chen X, Ma X C, He K, Jia J F, Xue Q K 2011 *Adv. Mater.* **23** 9
- [11] Qi X L, Zhang S C 2010 *Phys. Today* **63** 33
- [12] Yu R, Zhang W, Zhang H Z, Zhang S C, Dai X, Fang Z 2010 *Science* **329** 61
- [13] Qi X L, Hughes T L, Zhang S C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 195424
- [14] Chen Y L, Analytis J G, Chu J H, Liu Z K, Mo S K, Qi X L, Zhang H J, Lu D H, Dai X, Fang Z, Zhang S C, Fisher I R, Hussain Z, Shen Z X 2009 *Science* **325** 178
- [15] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [16] Chen X, Zhou H D, Kiswandhi A, Miotkowski I, Chen Y P, Sharma P A, Lima Sharma A L, Hekmaty M A, Smirnov D, Jiang Z 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 261912
- [17] Dutta P, Bhoi D, Midya A, Khan N, Mandal P, Samatham S, Ganesan V 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 251912
- [18] Jenkins J O, Rayne J A, Ure R W 1972 *Phys. Rev. B* **5** 3171
- [19] Huang B L, Kaviany M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125209
- [20] Grüneisen E 1912 *Ann. Phys.* **39** 257
- [21] Choy C L, Wong S P, Young K 1984 *Phys. Rev. B* **29** 1741
- [22] Pavlova L M, Shtern Yu I, Mironov R E 2011 *High Temperature* **49** 369
- [23] Gibbons T G 1973 *Phys. Rev. B* **7** 1410

Research of thermal expansion coefficient of topological insulator Bi_2Te_3 *

Li Ping-Yuan¹⁾ Chen Yong-Liang¹⁾ Zhou Da-Jin¹⁾ Chen Peng¹⁾ Zhang Yong¹⁾
Deng Shui-Quan¹⁾ Cui Ya-Jing¹⁾ Zhao Yong^{1)2)†}

1) (Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education of China, Superconductivity and New Energy R & D Center, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney 2052 NSW, Australia)

(Received 12 January 2014; revised manuscript received 27 February 2014)

Abstract

Topological insulator Bi_2Te_3 crystals were grown and their thermal expansion was studied with X-ray diffraction at various temperatures. It was shown that the linear thermal expansion coefficients, α_{\parallel} and α_{\perp} , which reflect, respectively, the thermal expansion within and out-off a - a plane of the Bi_2Te_3 crystal, exhibit quite different temperature dependent features. The α_{\perp} obeys the Debye law in a relatively wide temperature range, while α_{\parallel} deviates qualitatively from the Debye law at 100 K. Possible mechanisms behind the observed phenomena were explained using the crystal structure and the bonding features between the atoms in Bi_2Te_3 crystal.

Keywords: topological insulator, coefficient of thermal expansion, Debye model, Grüneisen relation

PACS: 73.40.-c, 65.40.De, 63.70.+h, 64.30.Jk

DOI: 10.7498/aps.63.117301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11104224, 11004162, 51271155), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20110184120029), and the Science Foundation of Sichuan Province, China (Grant Nos. 2011JY0031, 2011JY0130).

† Corresponding author. E-mail: yzhao@home.swjtu.edu.cn