

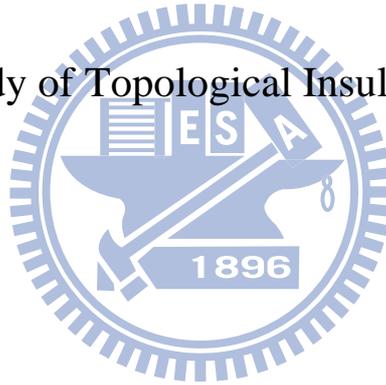
國立交通大學

電子物理學系

碩士論文

拓樸絕緣體 Bi_2Se_3 的核磁共振研究

NMR Study of Topological Insulator Bi_2Se_3



研究生：賴宗佑

指導教授：楊本立 教授

中華民國一百年七月

拓樸絕緣體 Bi_2Se_3 的核磁共振研究

NMR Study of Topological Insulator Bi_2Se_3

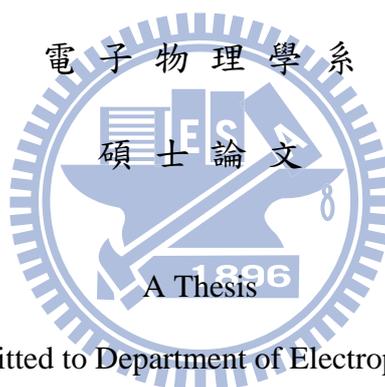
研究生：賴宗佑

Student : Zong-Yo Lai

指導教授：楊本立

Advisors : Prof. Ben-Li Young

國立交通大學



Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electrophysics

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

拓樸絕緣體 Bi_2Se_3 的核磁共振研究

國立交通大學電子物理學系碩士班

學生：賴宗佑

指導教授：楊本立 教授

中文摘要

本論文主要是利用核磁共振 (NMR) 技術來研究五種不同方法製備的 Bi_2Se_3 單晶樣品，探討其晶格缺陷、電子能帶結構、與拓樸絕緣體的物理特性。我們量測樣品中的 ^{209}Bi NMR 訊號，發現每個樣品的頻譜並不盡相同，經譜線分析，我們認為這些樣品皆有不同程度的晶格缺陷，但因材料是半導體，微小缺陷即可造成導電載子濃度巨大的改變，所以造成了 NMR 譜線明顯的不同。從 NMR 譜線的偏移及原子自旋鬆弛時間發現，晶格缺陷較少的樣品，有較小的譜線偏移及較長的原子自旋鬆弛時間。另外，樣品的 ^{209}Bi NMR 頻譜出現了 9 支譜線，其譜線強度看似不像由原子核的 quadrupolar effect 所造成，但是藉由改變樣品與外加磁場的量測角度，我們驗證了這 9 支譜線確實還是由 quadrupolar effect 所造成，並且確定了所觀察到的訊號都是從樣品內部的 Bi 原子核所貢獻，至於 Bi_2Se_3 的特殊拓樸絕緣體表面態則無法由 NMR 技術來觀測到。

NMR Study of Topological Insulator Bi_2Se_3

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

Student: Zong-Yo Lai

Advisors: Prof. Ben-Li Young

Abstract

Topological insulators are novel electric materials that have a bulk band gap like an ordinary insulator but have protected conducting states on the edge or surface. This thesis reports a nuclear magnetic resonance (NMR) study on the topological insulator Bi_2Se_3 . We measured ^{209}Bi NMR in five different Bi_2Se_3 single crystals prepared by different methods. All samples show different NMR spectra. We found that these crystals have different levels of defects. Though these defects are too small to be detected by x-ray diffraction, they can make significant difference in the charge carrier density, owing to the semiconductor nature of Bi_2Se_3 . We were able to extract the charge carrier density information from the NMR frequency shift and nuclear spin lattice relaxation rate, and compare with resistivity measurement. There are 9 peaks in the ^{209}Bi spectrum and their intensities do not look like the ones for the nuclear quadrupolar spectrum. However, by measuring spectra at different crystal orientation, we confirm that the 9 peaks are indeed from quadrupolar splitting and there is only one Bi site seen by NMR. Most NMR signals are from the Bi nuclei in the bulk states and the topological surface states could not be probed by NMR technique.

致謝

歲月匆匆，兩年一下過去了，感謝這些日子以來，對我很照顧的指導教授—楊本立老師，謝謝您這兩年來教導我專業的物理問題與處理事情的方法與態度，在最後即將畢業的時刻，不斷給予我寶貴的經驗與建議，使我能順利完成論文。在實驗室裡面，感謝學長朱培源總是在我需要幫忙的時刻，給與我適時的支援，並且總是在人們看不到的地方為實驗室貢獻，還有我兩位學弟源龍與黃寬，總是任勞任怨的為實驗室作苦差事，以維護實驗室的正常運做，讓我能無後顧之憂的專心完成實驗，還有感謝畢業的學長們教導我關於實驗上的技巧與知識使我有更充足的知識與能力完成學業。

最後，我要感謝父母，對我無怨無悔的付出、一路栽培，讓我今天有機會在交大拿到碩士的文憑，並且感謝朋友們的支持與陪伴，使我在低潮時有繼續的動力與勇氣。

目錄

第一章 簡介.....	1
1-1 拓樸絕緣體(topological insulator).....	1
1-2 研究動機.....	2
1-3 拓譜絕緣體： Bi_2Se_3	3
第二章 核磁共振基本原理.....	7
2-1 黎曼效應(Zeeman Effect).....	7
2-2 NMR 脈衝.....	9
2-3 奈特位移 (Knight shift)	12
2-4 Spin-lattice relaxation time (T_1)	13
2-5 電四極效應(Electric Quadrupole Effect).....	15
第三章 實驗數據與討論.....	17
3-1 樣品資訊.....	17
3-2 ^{209}Bi 頻譜.....	22
3-3 造成 ^{209}Bi 頻譜原因.....	24
3-4 Temperature dependence?	35
3-5 Nuclear spin-lattice relaxation (T_1).....	37
第四章 分析與討論.....	39
4-1 Frequency shift.....	39
4-2 Nuclear spin-lattice relaxation rate ($1/T_1$).....	41
4-3 缺陷的影響.....	43
4-4 NMR 能否量到 Surface state?	44
第五章 結論.....	45
參考文獻.....	46

第一章 簡介

1-1 拓樸絕緣體(topological insulator)

造成絕緣體的原因大致有下列幾種：1. band insulator:因導帶及價帶間有 band gap 的存在；2. Mott insulator：由於電子與電子之間的強庫倫力所造成；3. Anderson insulator：由 disorder induced charge localization 所造成。最近，科學家又發現了一種特殊的絕緣體 — 拓樸絕緣體(topological insulator)，其本身具有絕緣體的特性，但其表面在接觸真空或絕緣的環境下時，會使表面產生導電性。造成此現象的原因，一般解釋是因為材料中有很強的 spin-orbital interaction 並且滿足 time-reversal symmetry。因為 time-reversal symmetry 不會因為外在施加的應力而被破壞，所以拓樸絕緣體的表面金屬特性，並不會因外在應力的破壞而消失。[1]

目前已知的拓樸絕緣體，二維的系統有： $(\text{Hg}, \text{Cd}) \text{Te}$ 的量子井 (quantum wells) 結構；三維的材料有： Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 、與 Sb_2Te_3 。這些二維拓樸絕緣體 [2, 3] 的行為可以用整數的量子霍爾效應 (integer quantum Hall effect) 來解釋，並且可廣泛的應用於石墨 (Graphene) 材料解釋。 [4]

在 2005 年，Kane 和 Mele 首先發現石墨出現拓樸絕緣體的特性

[5]，後來，Bernevig 和 Zhang 也於半導體材料 HgTe 的量子井觀察到這種現象 [6]，之後並陸續有其它二維拓樸絕緣體的材料被合成。直到 2008 年，普林斯頓大學的 Hasan 團隊，從 angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES) 實驗發現，半導體合金 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 有不尋常的能帶結構，才證實了三維拓樸絕緣體的存在 [7]。在很短的時間內，類似 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 結構的材料，如： Bi_2Se_3 ，陸續證實為拓樸絕緣體。 Bi_2Se_3 這個材料在過去的研究中，主要著重在熱電方面的研究，但自從被發現有拓樸絕緣體的行為後，就有更多有趣的物理可以探討，將在節 1-3 中詳述。



1-2 研究動機

研究拓譜絕緣體目前使用最多的工具是 ARPES，因為其可以直接量到樣品內部 (bulk state) 和表面 (surface state) 的電子能帶結構。據我們所知，目前還未有關利用 NMR 來研究拓譜絕緣體的文章發表。NMR 可以微觀量測到材料中局部的各種特性，例如：電子結構、化學鍵結、磁性、與晶格結構等，皆能反應在 NMR 頻譜上，所以我們希望以核磁共振技術的角度，來嘗試探討拓譜絕緣體的特殊物理特性，觀察其表面電子能帶是否也可以反映在 NMR 的頻譜，例如：是否可以量測到表面 (surface state) 及內部 (bulk state) 不同的

電子狀態或是探討樣品可能的晶格缺陷對拓樸絕緣體的影響。本實驗所研究探討的拓樸絕緣體材料為 Bi_2Se_3 。

1-3 拓樸絕緣體： Bi_2Se_3

目前研究最多的三維拓樸絕緣體有 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 ，它們皆有相同的晶格結構，以 Bi_2Se_3 為例，都是由 Bi 與 Se 元素以五層結構 Se-Bi-Se-Bi-Se (Quintuple layers 簡稱 QL) 的離子鍵結所組成，而五層結構之間 (QL 與 QL 之間) 的 Se 與 Se 之間是以凡德瓦爾 (van der Waals) 鍵所鍵結，如圖 1-1 [8]：

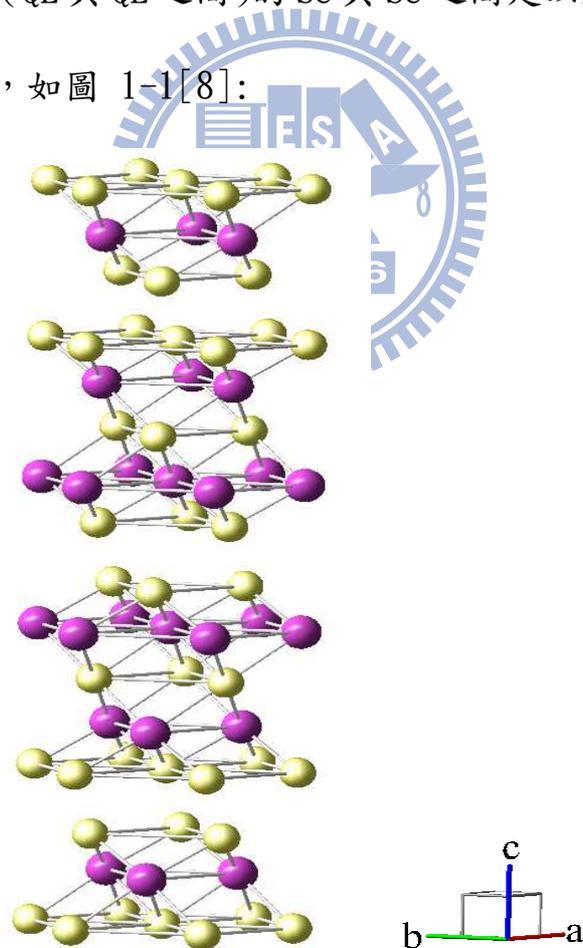


圖 1-1 Bi_2Se_3 在 unit cell 中的結構圖，其中黃色為 Se 元素，紫色為 Bi 元素

拓樸絕緣體具有絕緣體的內部態(bulk state)及金屬的表面態(surface state)。圖 1-2 示意圖中，黑線代表內部態(bulk state)的價帶 (valence band) 及導帶 (conduction band)，兩者中間有一個 band gap，暗示著內部態有形成絕緣體的條件；綠線部分代表表面態(surface state)，表面態直接連接內部態的價帶、導帶，形成 Dirac cone，暗示著表面態擁有金屬的特性，形成具有 chiral 特性的傳導電子。

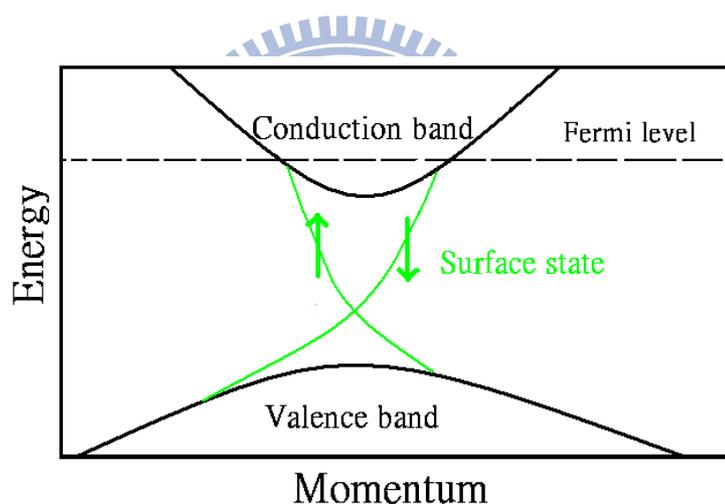


圖 1-2 拓樸絕緣體 Bi_2Se_3 示意圖，黑線部分為 bulk state；綠線部分為 surface state；虛線為 Fermi level。

拓樸絕緣體 Bi_2Se_3 的表面態與晶格結構的厚度有關，若只長幾個 QL，將看不到表面態。圖 1-3 為室溫下量測不同 QL 厚度的 Bi_2Se_3 薄膜的 ARPES [9]，其顯示晶格厚度需在 5QL 以上才會出現表面態，但塊材樣品的表面態有多厚，目前仍未有定論。

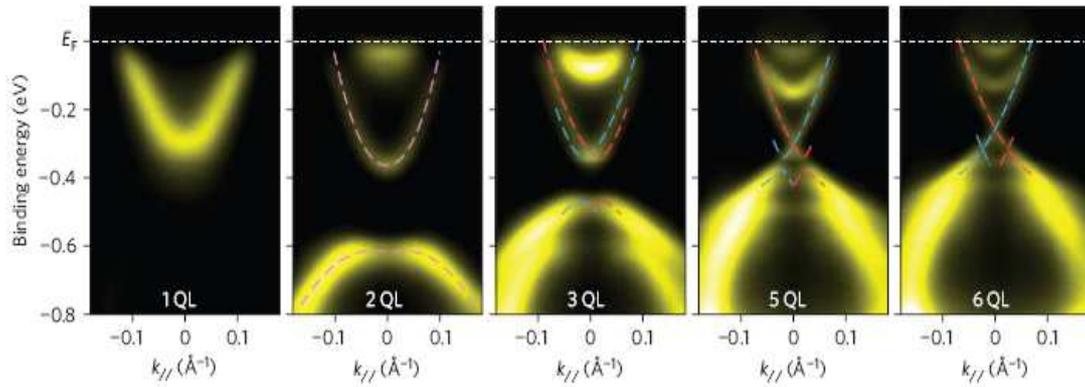


圖 1-3 不同 QL 厚度的 Bi_2Se_3 薄膜的 ARPES 量測

在製備 Bi_2Se_3 的晶體時，容易形成 Se 原子的空缺，而使 Bi 原子去補這個缺陷，因此 Bi_2Se_3 易形成為 n-type 半導體材料。若加入一些受體載子（如：Cu、Ca……），將會使半導體中電洞濃度增加，進而使 n-type 的 Bi_2Se_3 半導體偏向 p-type [10]，能帶圖上也可看到費米能階從導帶下移至價帶形成 p-type 半導體，並且在低溫下會出現超導現象 [11]。摻雜不同濃度的載子，會影響拓樸絕緣體特性：

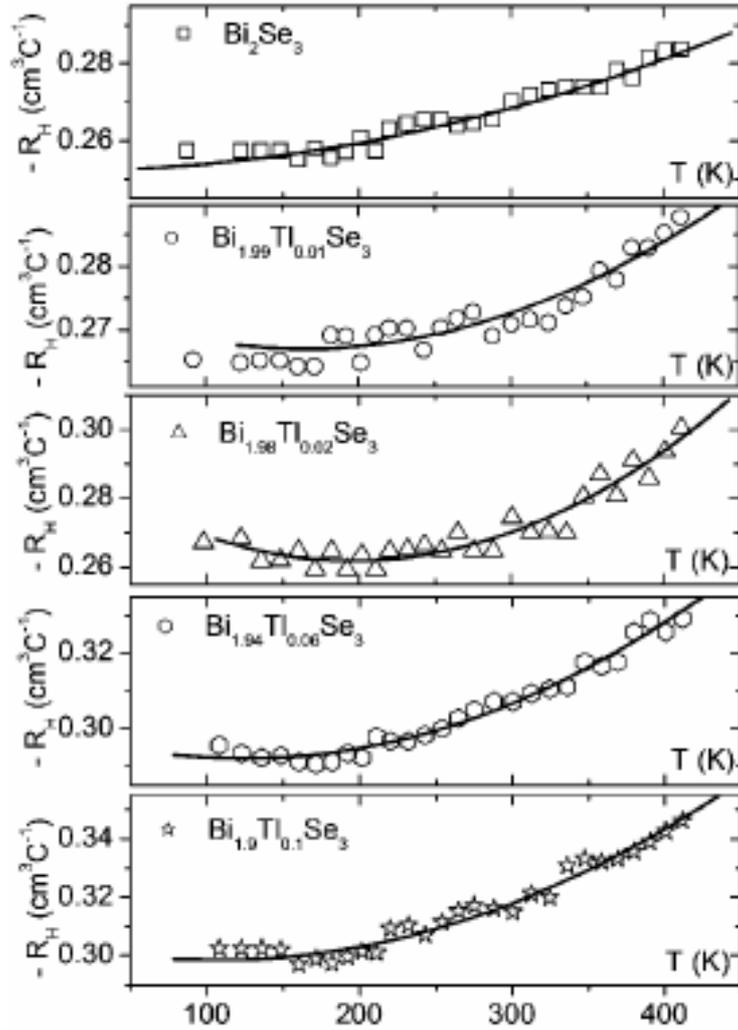


圖 1-4 摻雜濃度不同的電阻率[12]

拓樸絕緣體有許多有趣的問題可以探討，例如：加入磁性雜質，會使連接導帶及價帶間的表面態被打開，並將費米能階落在打開的 gap 之間，可產生有質量的迪拉克費米子 (massive Dirac fermion)，這將可提供一個平台來研究，如：點電荷引起的磁單極、表面態霍爾導電率為 $e^2/2h$ 等問題，使我們能更深入瞭解固態物理、自旋力學及量子計算等應用。

第二章 核磁共振基本原理

利用外加磁場產生的黎曼效應 (Zeeman effect) 使原子核能階分裂，當外加電磁波能量等於能階分裂大小時，則處於基態的原子核會因吸收外加電磁波能量而激發至高能階，但在自然界中，物質會趨向穩定、低能量的狀態，因此，一段時間後，處於激發態的原子核會回到基態，並放出電磁波，這電磁波就是 NMR 所量到的共振訊號。

2-1 黎曼效應 (Zeeman Effect)

原子核在外加磁場下時，原本為簡併態的能階將會分裂，其作用的 Hamiltonian 為：

$$\begin{aligned} H &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \hbar B_0 I_z \\ \Rightarrow E &= -\gamma \hbar B_0 m \end{aligned} \quad (2-1)$$

(2-1) 式中， $\vec{\mu}$ 為原子核磁矩、 $\vec{B} = B_0 \hat{z}$ 為外加磁場的方向、 γ 為 Magnetogyric Ratio、 \hbar 為普朗克常數， \vec{I} 為角動量算符、 I_z 為 \vec{I} 之 z 方向上分量、m 為原子核自旋量子數。

原子核在遵守能階躍遷的選擇定則 ($\Delta m = \pm 1$) 下，所能吸收的能量 $E = \hbar \omega = \gamma \hbar B_0$ ，其中 $\omega_L (= \gamma B_0)$ 為 NMR 共振頻率，定義為拉模頻率 (Larmor frequency)。

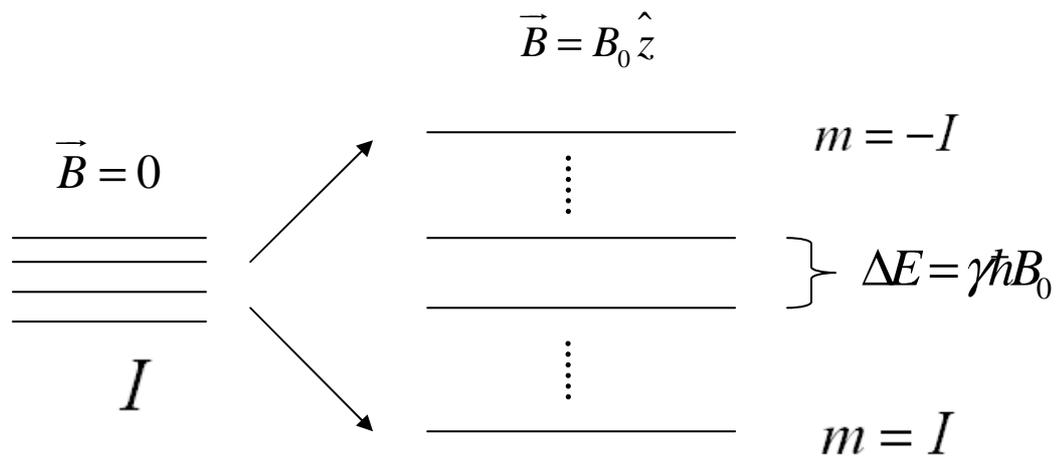


圖 2-1 Zeeman Effect 下的能階分裂[13]

2-2 NMR 脈衝

原子核數目在分裂的能階中遵守波茲曼分佈 (Boltzman Distribution) :

$$\frac{N_{I-1}}{N_I} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}} = e^{\frac{-\gamma\hbar B_0}{kT}} \quad (2-2)$$

根據(2-2)式，在外加磁場下，大部分的原子核處在低能階，只有少部分的原子核數目處在能階，如圖 2-2 :

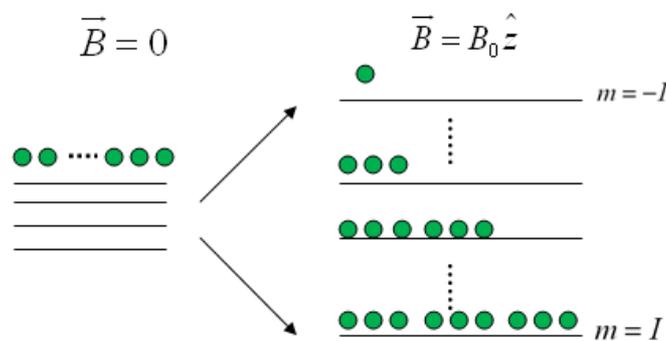


圖 2-2 原子核數目在分裂的能階中遵守 Boltzman Distribution [13]

外加電磁波，使基態的原子核激發至高能階，過一段時間後，處於激發態的原子核會回到低能階，這段躍遷時間稱為 spin-lattice relaxation time (T_1)。

以古典力學的角度解釋，當外加磁場在 z 方向，大部分原子核的自旋磁矩沿著 z 方向作進動，少部分原子核磁矩沿著 -z 方向作進動，但總磁矩 \bar{M} 沿著 z 方向作進動，如圖 2-3：

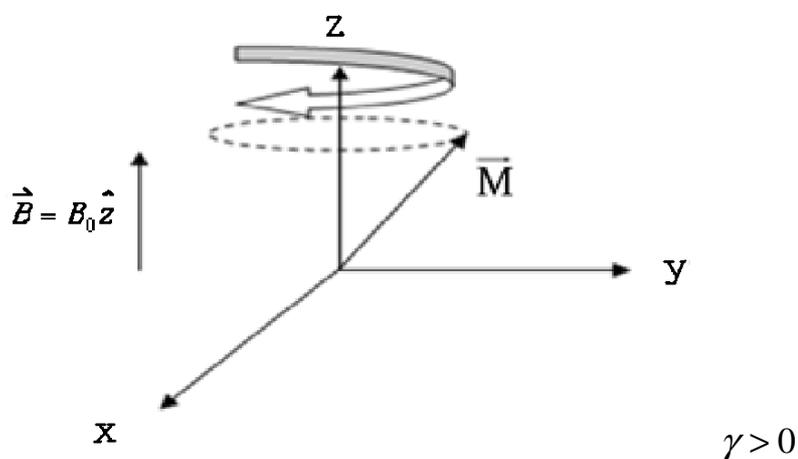


圖 2-3 總磁矩進動示意圖

當外加電磁波的脈衝，可把 \bar{M} 轉至 xy 方向，這脈衝時間稱為 t_{90} ，此時磁矩的進動，可使 NMR 線圈產生感應電動勢，進而產生 NMR 所量測到的 FID(Free Induction Decay)訊號。

原子核在不同環境將感受到不同磁場，因此會有不同頻率的進動，總磁矩 \overline{M}_{xy} 受此影響，隨時間將慢慢消散，表示為 (2-3) 式：

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0)e^{-t/T_2} \quad (2-3)$$

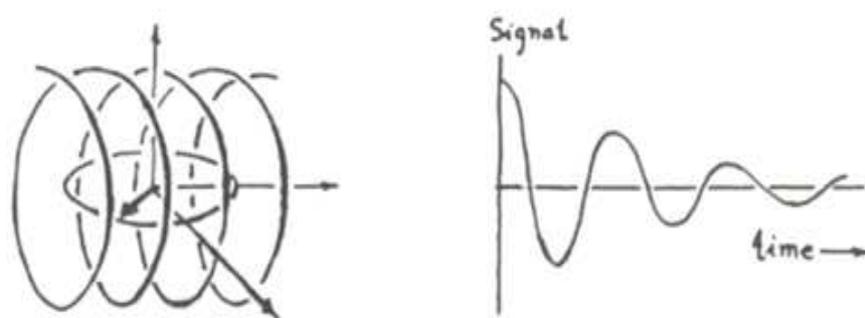


圖 2-4 FID 訊號[14]

上式 T_2 稱為 spin-spin relaxation time，為 FID 的衰退時間。在固態材料中， T_2 往往很短，因此總磁矩 \overline{M}_{xy} 消散很快，為了便於量測，一般會使用 Spin-echo 脈衝序列，如圖 2-5[15]：

- 【1】在 $t=0$ 時，磁化強度(M)受到 \hat{x}' 方向的 90° 脈衝而轉到 \hat{y}' 軸上。
- 【2】在 $t=\tau$ 時，因為不同地區的磁場有異，而有快、慢不同相位，此時，在 \hat{x}' 方向加一個 180° 的脈衝。
- 【3】在 $t=2\tau$ 時，磁化強度重新在 $-\hat{y}'$ 軸上聚集起來。

改變 delay time(τ), 在 2τ 的訊號強度也會改變, 與 T_2 component 有關。設定長的時間 τ , 短 T_2 component 很快就消散完畢, 訊號只將出現長 T_2 component 資訊; 設定短的時間 τ , 長、短 T_2 component 皆未消散完畢, 訊號同時出現長、短 T_2 component 資訊。

Spin echo:

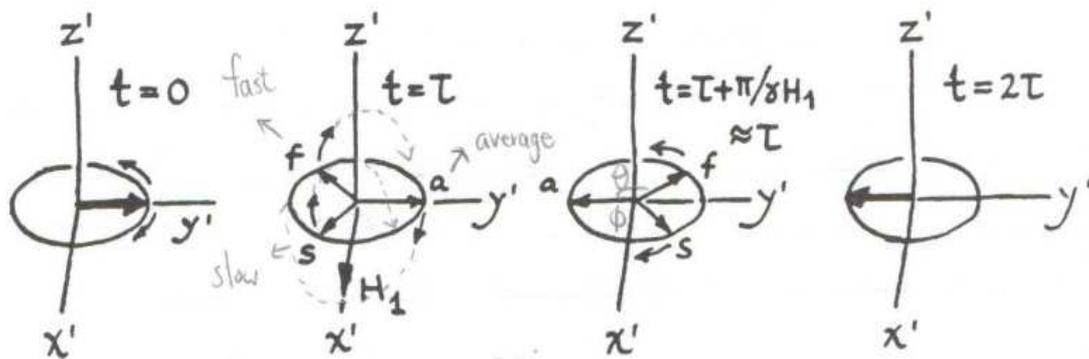
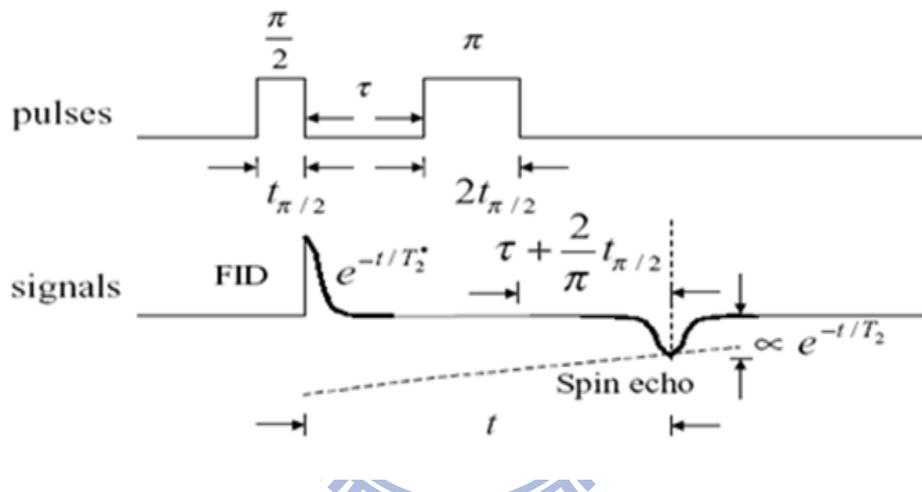


圖 2-5 Spin-echo 的脈衝序列

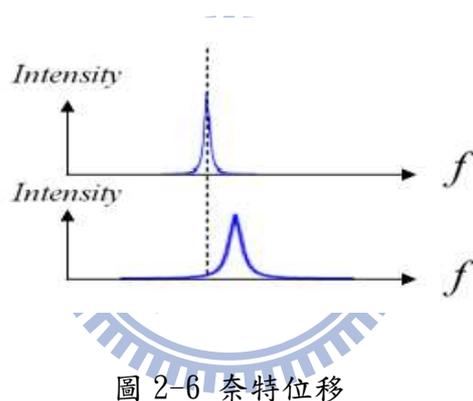
2-3 奈特位移 (Knight shift)

固態材料中的原子核，受到電子及電子軌道等等交互作用力，使共振頻率需多加一項額外磁場項 δB ：

$$\begin{aligned}\omega' &= \gamma(B_0 + \delta B) \\ &= \gamma(1+K)B_0\end{aligned}\quad (2-4)$$

(2-4)式中， $\frac{\delta B}{B_0}$ 定義為奈特位移 K (Knight Shift)。表現在 NMR

頻譜上，如圖 2-6：



奈特位移與材料的磁化率(Susceptibility)成正比，即 $K \propto \chi$

，其表示法又因機制不同而可以表達為(2-5)式：

$$K_{\text{tot}} = K_s + K_{\text{core}} + K_{\text{orb}} + \text{higher order terms} \quad (2-5)$$

(2-5)式中，第一項為 s 電子與原子核間的交互作用力；第二項為 p、d、f 軌域電子對 s 電子的核心極化 (core polarization) 所造成；第三項為電子軌道磁矩對原子核磁矩間的交互作用力。

2-4 Spin-lattice relaxation time (T_1)

原子核在材料中由非平衡態回到平衡態所需時間稱為自旋-晶格鬆弛時間(T_1)。 T_1 的量測方法分為反轉恢復法 (Inversion-recovery) 及飽和-恢復法 (Saturation Recovery Method) 等，本實驗採用的是 Saturating Comb Recovery Method，使用多個 Saturation pulses 將 M_z 分量磁化強度趨近於 0，脈衝序列如圖 2-7：

T_1 measurement:

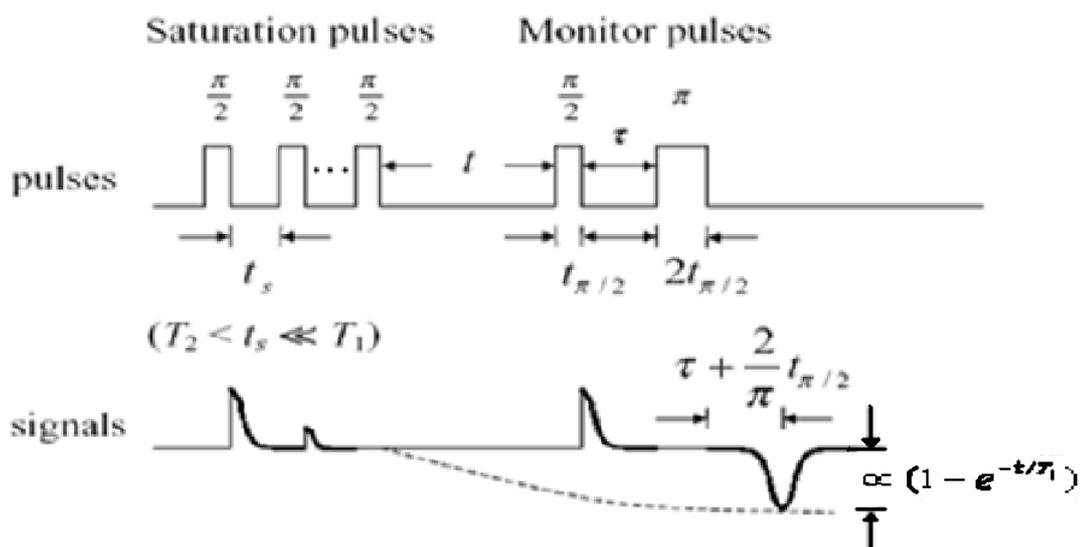


圖 2-7 T_1 量測的脈衝序列

利用費米-黃金定律 (Fermi's Golden Rule)，可推導出 T_1 與躍遷機率有關：

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2}{2} \int_0^{\infty} \langle H_{hf}(t) H_{hf}(0) \rangle e^{i\omega_L t} dt \quad (2-6)$$

(2-6) 式中，表示在時間 t 與 0 時，超精細交互作用 H_{hf} 的相關程度，即原子核與周遭電子間的耦合程度。若假設 $H_{hf}(t)$ 的值是隨機在 $\pm h_0$ 之間：

$$\langle H_{hf}(t) H_{hf}(0) \rangle = h_0^2 e^{-\frac{t}{\tau_c}} \quad (2-7)$$

(2-7) 式中， τ_c 稱為相關時間 (Correlation Time)。

把 (2-6)、(2-7) 兩式結合，可推導出 (2-8) 式：

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2 h_0^2 \tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} \quad (2-8)$$

若材料本身為金屬，可假設為費米氣體狀態：彼此自旋無交互作用力（自由電子間交互作用力為 0）。(2-8) 式將改寫成 Korringa relation 的關係式：

$$T_1 K^2 = \left(\frac{\hbar}{4\pi k_B T} \right) \frac{\gamma_e^2}{\gamma_n^2} \quad (2-9)$$

(2-9) 式中， γ_e 和 γ_n 分別為電子與原子核的磁旋比， T 為溫度， K 為奈特位移 (Knight Shift)。(2-9) 式可知，在金屬材料中， $T_1 T = \text{constant}$ 。

2-5 電四極效應(Electric Quadrupole Effect)

原子核的自旋數 $I > \frac{1}{2}$ 者，電荷分佈非球型對稱，因此原子核會與材料本身的電場梯度產生交互作用，此現象稱為電四極效應。若材料本身為立方晶格，則無電場梯度，也就無電四極效應。

受到電四極效應影響，黎曼效應的能皆分裂將有所改變，圖 2-8 將以 $I = \frac{3}{2}$ 為範例：

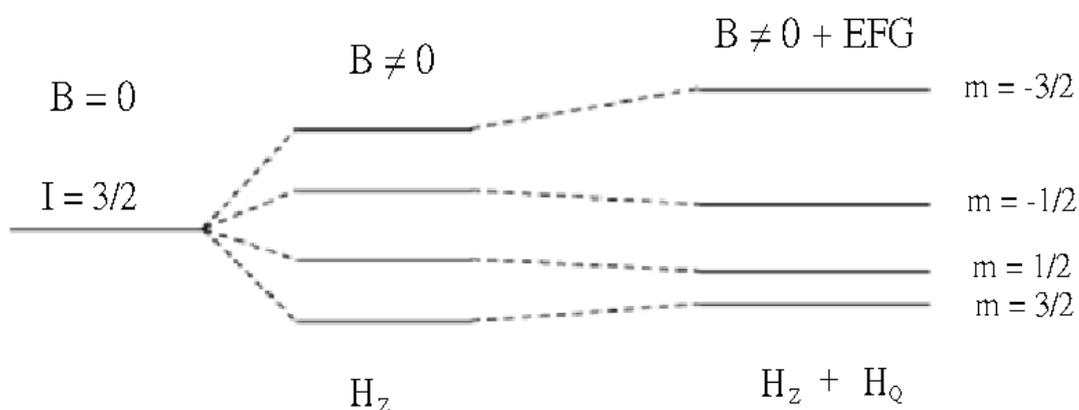


圖 2-8 黎曼效應與電四極效應下的能階分裂

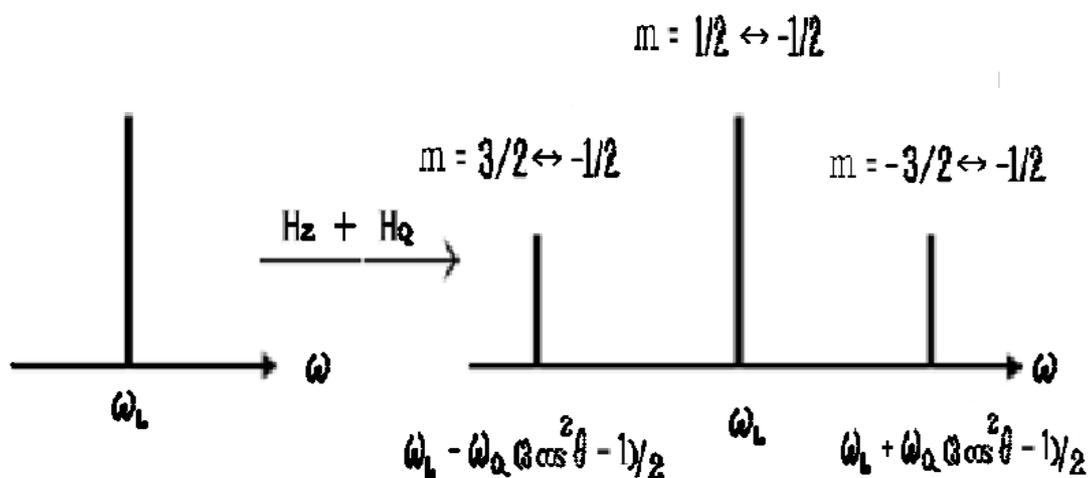


圖 2-9 考慮電四極效應的 NMR 頻譜

兩邊成對譜線稱之為衛星線， $\omega_Q = \frac{3e^2qQ}{2\hbar I(2I-1)}$ ， θ 為外加磁場 z

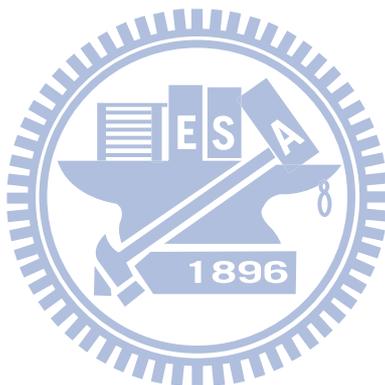
軸方向與電場梯度間的夾角。

原子核自旋數 $I \geq \frac{3}{2}$ 者，其餘衛星線出現的頻率表示為：

$$\omega = \omega_L \pm n\omega_Q \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{2} \quad (2-10)$$

(2-10) 式中， $n=1$ 為 $m = \pm\frac{3}{2} \leftrightarrow \pm\frac{1}{2}$ ， $n=2$ 為 $m = \pm\frac{5}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$ ，依此

類推。



第三章 實驗數據與討論

3-1 樣品資訊

本實驗所研究材料為五種不同製備方法的 Bi_2Se_3 單晶樣品。前三種樣品由台大凝態中心的 Prof. F.C. Chou 所提供，後兩種樣品由 Brookhaven National Laboratory 的 Dr. Genda Gu 所提供。

樣品的差異（不同的製備方法）：

* 樣品一製備方法為 Bridgeman method。

* 樣品二 (GJ04-110) 製備方法為 chemical vapor transport (CVT) method。

* 樣品三 (GJ04-117) 製備方法為 chemical vapor transport (CVT) method，但與樣品二不同的是，此方法有經過 high temperature annealing，是為了要移除在製備 Bi_2Se_3 過程中產生的碘元素雜質相。

* 樣品四製備方法為 traveling solvent zone method。

* 樣品五製備方法為 Se self-flux growth method。

為了便於了解拓樸絕緣體特性，圖 3-1 顯示不同費米能階位置將決定拓樸絕緣體 bulk state 可能出現的電子態。[10]

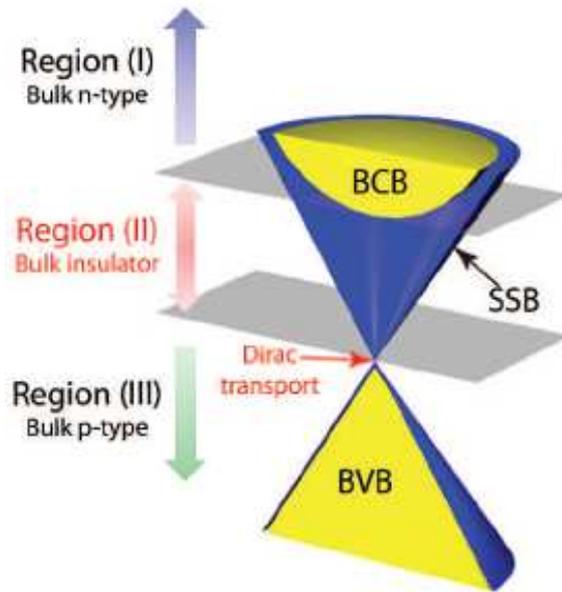


圖 3-1 費米能階與 bulk state 關係圖

樣品一、二、三並未提供 ARPES 及電阻率量測，因此下文中只介紹樣品四及樣品五的 ARPES 及電阻率量測：

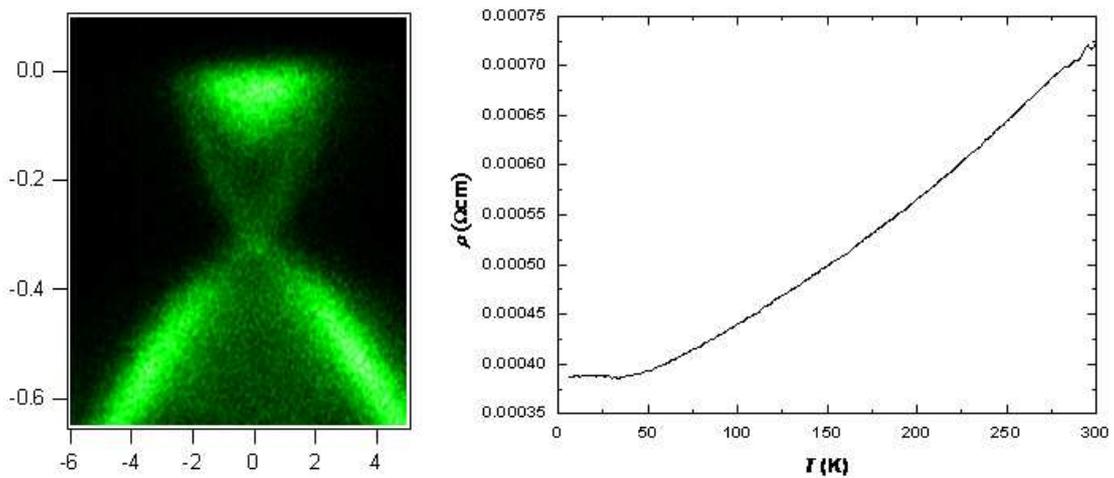


圖 3-2 樣品四 ARPES 及電阻率量測，可判斷為 bulk n-type。

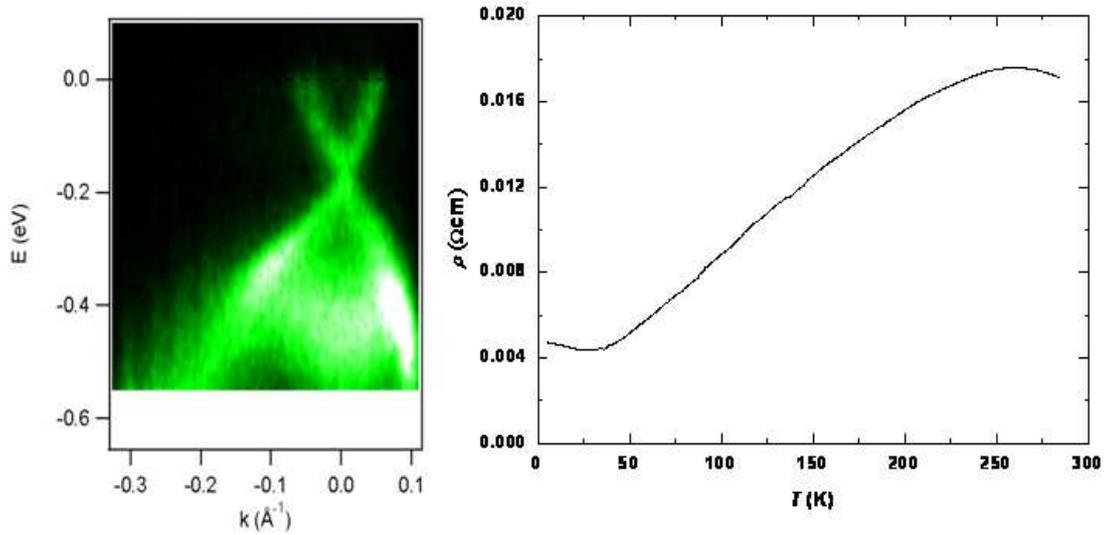


圖 3-3 樣品五 ARPES 及電阻率量測，可判斷為 bulk n-type，但很接近 bulk insulator，因此樣品電阻率比樣品四大了十倍左右。

樣品四及樣品五有相同的磁矩對溫度及磁場量測：

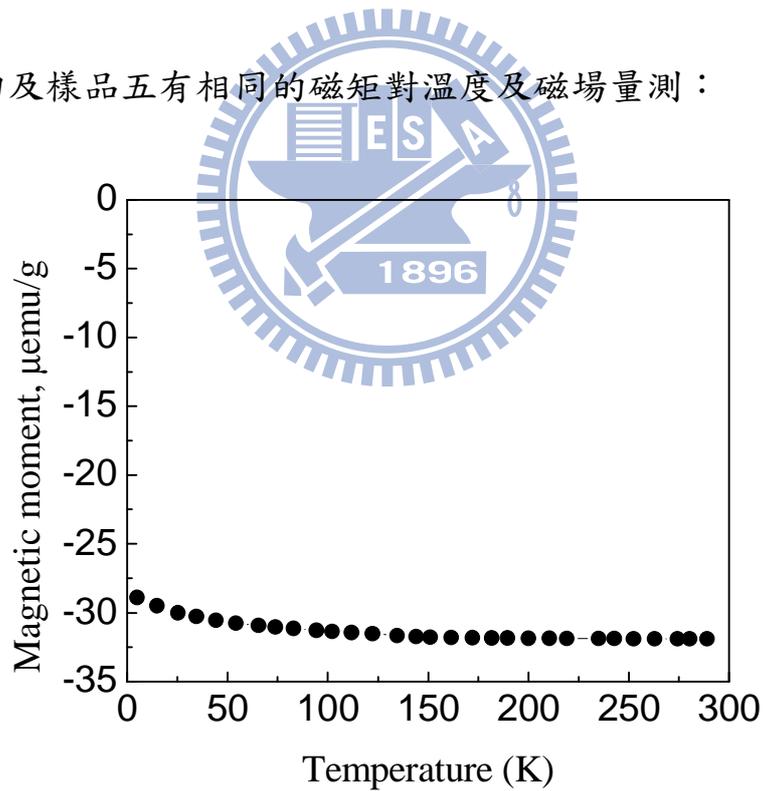


圖 3-4 磁矩對溫度量測

圖 3-4 中，溫度 $T > 100$ K 時，磁矩維持在負值，可確定此材料為逆磁性；但在低溫 $T < 100$ K 時，磁矩出現微弱的溫度相關現象。

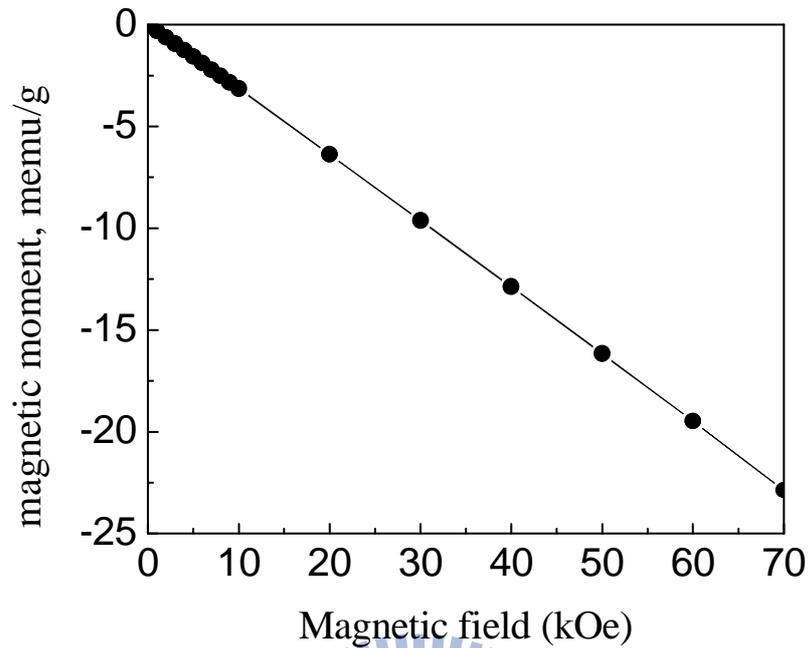


圖 3-5 磁矩對磁場量測

圖 3-5 中，斜率為負值再次證明此材料為逆磁性材料，且磁矩與磁場無影響。

圖 3-6 為拓樸絕緣體 Bi_2Se_3 的晶格結構圖。在晶格結構角度下，Bi 有一種 site (藍色)，Se 有兩種 site (橙色、黃色)，但是 Bi#1 和 Bi#2 兩種反對稱結構的 site 在 NMR 須外加磁場的角度下，是否仍為等價？

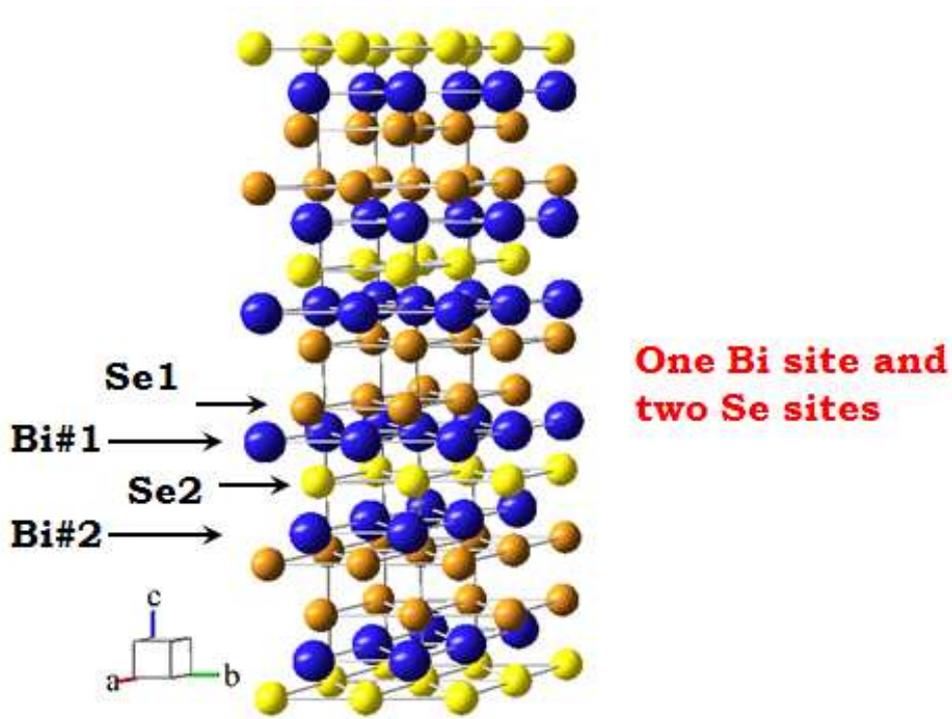


圖 3-6 Bi_2Se_3 晶格結構圖

若 Bi#1 和 Bi#2 在 NMR 中為兩種 site，將會擁有不同的 frequency shift (K)。以軸對稱的 frequency shift (3-1) 式解釋 Bi 原子核是否為等價的 site：

$$K(\theta) = K_{iso} + K_{ax}(3\cos^2\theta - 1) \quad (3-1)$$

(3-1) 式中， $K_{iso} = \frac{K_{\parallel} + 2K_{\perp}}{3}$ ， $K_{ax} = \frac{K_{\parallel} - K_{\perp}}{3}$ ， θ 為外加磁場和 c 軸之間夾角。分別把 Bi#1 和 Bi#2 兩個 θ 相差 180° 、反對稱結構的 site 帶入(3-1)式：

$$K_{Bi\#1}(\theta) = K_{Bi\#2}(\pi - \theta) = K_{Bi\#2}(\theta) \quad (3-2)$$

Bi#1 和 Bi#2 為等價的 site，那 NMR 應該出現幾根 peak？無電場梯度 (EFG) 下，Bi 頻譜只會出現一根 peak；有電場梯度 (EFG) 下，因為 Bi 原子核 $spin = 9/2$ ，Bi 頻譜為 9 根 peak。

3-2 ^{209}Bi 頻譜

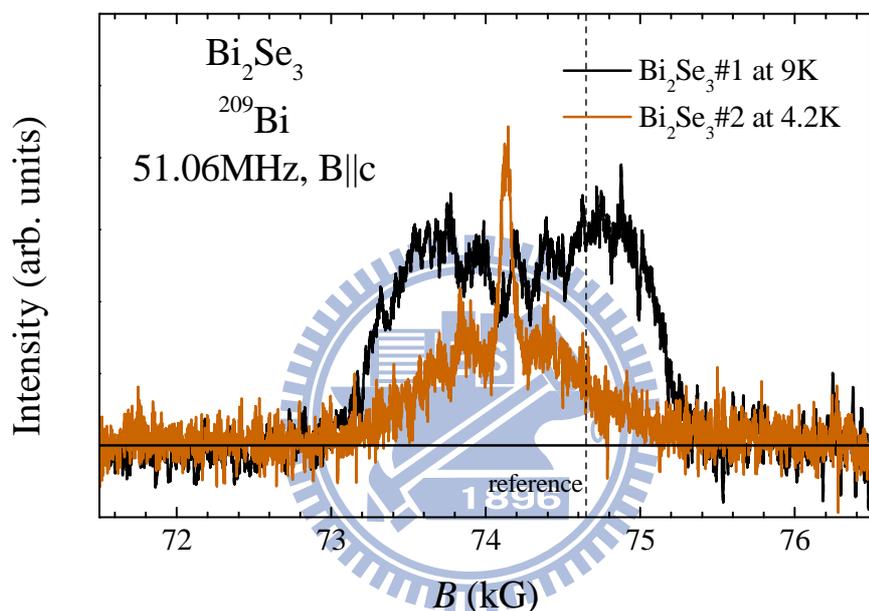


圖 3-7 樣品一及樣品二兩個早期樣品的頻譜

樣品一及樣品二有不同的頻譜，但仍可看出兩者解析度都很低，無法分辨出頻譜有幾根 peak，可分辨的 peak 線寬又很寬，暗指兩樣品有較多的雜相或缺陷。圖 3-7 以虛線標示沒有 frequency shift 的 Bi 原子核 central peak 所應出現位置。

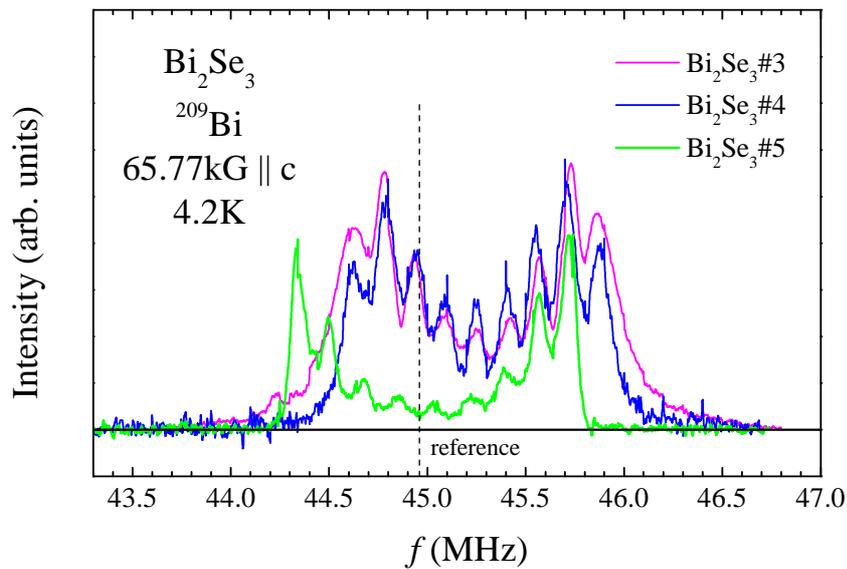


圖 3-8 樣品三、樣品四及樣品五的頻譜

三個樣品皆有較高的解析度，都可分辨出頻譜有 9 根 peak，並且左右兩邊 peak 訊號強度大於 central peak。樣品三及樣品四有相同的 frequency shift，而與樣品五不同。樣品三、樣品四及樣品五的品質雖然比樣品一及樣品二有明顯改善，但卻非我們所預測的單一 site、9 根 peak、central peak 訊號強度大於左右兩邊 peak。

實驗量測與預測不符的原因，猜測為以下三種可能：

1. 電四極 quadrupolar splitting 所造成?但 quadrupolar splitting 通常只會使 central peak 訊號強度大於左右兩邊 quadrupolar peak，與實驗中所測不符。

2. 雜相或缺陷所造成？但雜相或缺陷通常只會造成譜線變寬，就算因此形成多餘的 peak，也不會形成如此對稱的頻譜。
3. 是否量測到拓樸絕緣體的 bulk 和 surface state 的電子態所造成？

3-3 造成 ^{209}Bi 頻譜原因

若 peak 是由 quadrupolar splitting 所造成，peak 位置將遵循

(3-1)式、peak 訊號強度會如同圖 3-9 所示：

$$f_{m \leftrightarrow (m-1)} = \gamma(1+K)B + \frac{1}{2}v_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) (3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\phi) + (2\text{nd order}) \quad (3-1)$$

K : frequency shift; v_Q : NQR frequency; η : asymmetric parameter; θ, ϕ : magnetic field angles

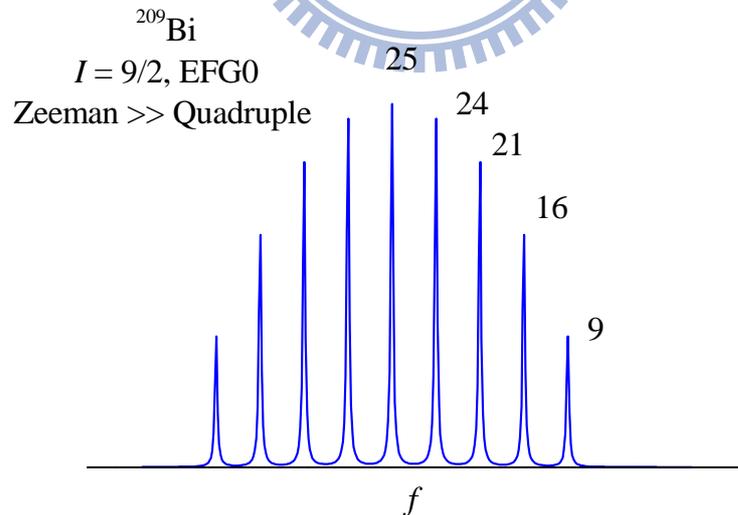


圖 3-9 $I=9/2$ 訊號強度比例

為了得到實驗頻譜如同圖 3-9，小心的調整每根 peak 的 NMR 脈衝參數，卻發現每根 peak 都有它最佳的脈衝參數，比對整體的強度比例，發現脈衝參數不會影響整體的輪廓，也就是說：不管脈衝參數如何調製，中間 peak 的訊號強度始終比兩旁低。

為了證明並非脈衝參數未調整至最佳化，以致頻譜兩邊 peak 訊號強度大於中間 peak，將改變 NMR 脈衝參數以觀察 peak 訊號強度變化：

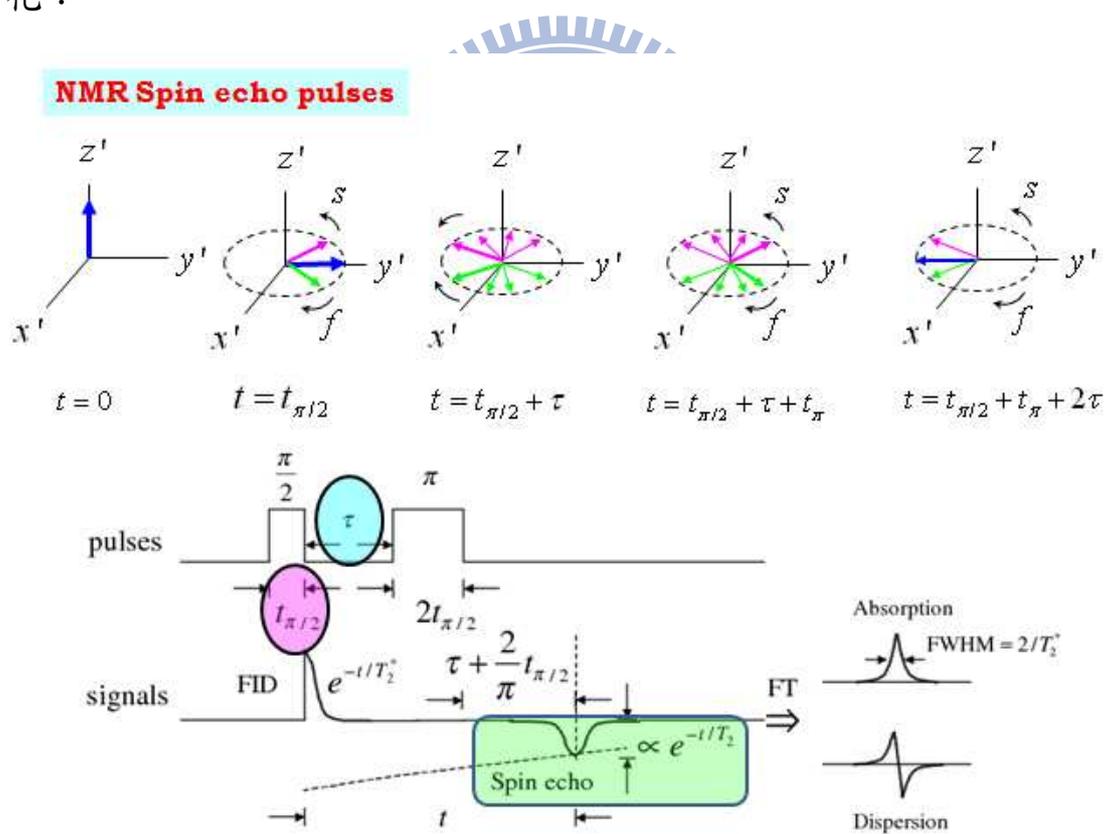


圖 3-10 NMR 脈衝示意圖，改變的參數以不同顏色標示

改變圖 3-11 標示的脈衝參數 ($t_{\pi/2}$)，以觀察訊號強度比例變化：

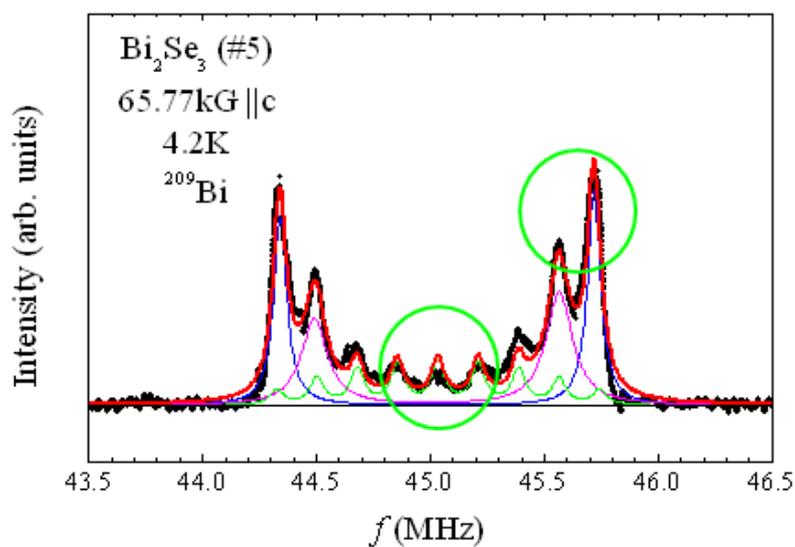


圖 3-11 改變脈衝參數 ($t_{\pi/2}$)，比較樣品五中間及右邊 peak 訊號強度

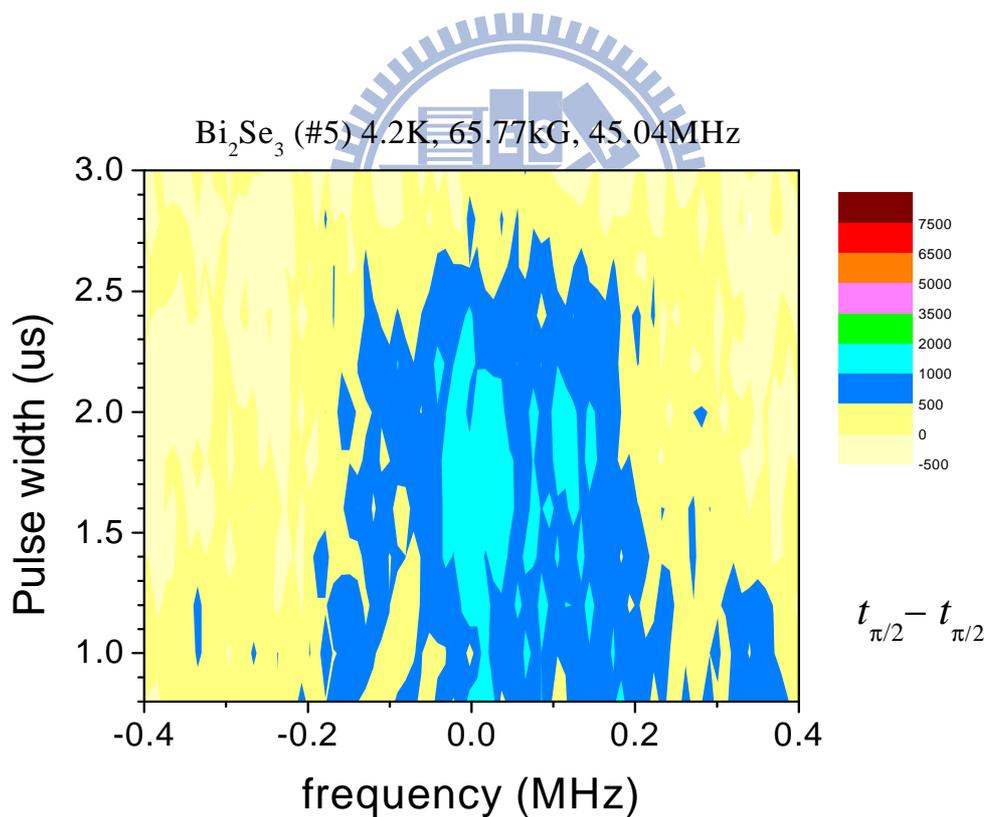


圖 3-12 中間 peak 訊號強度變化

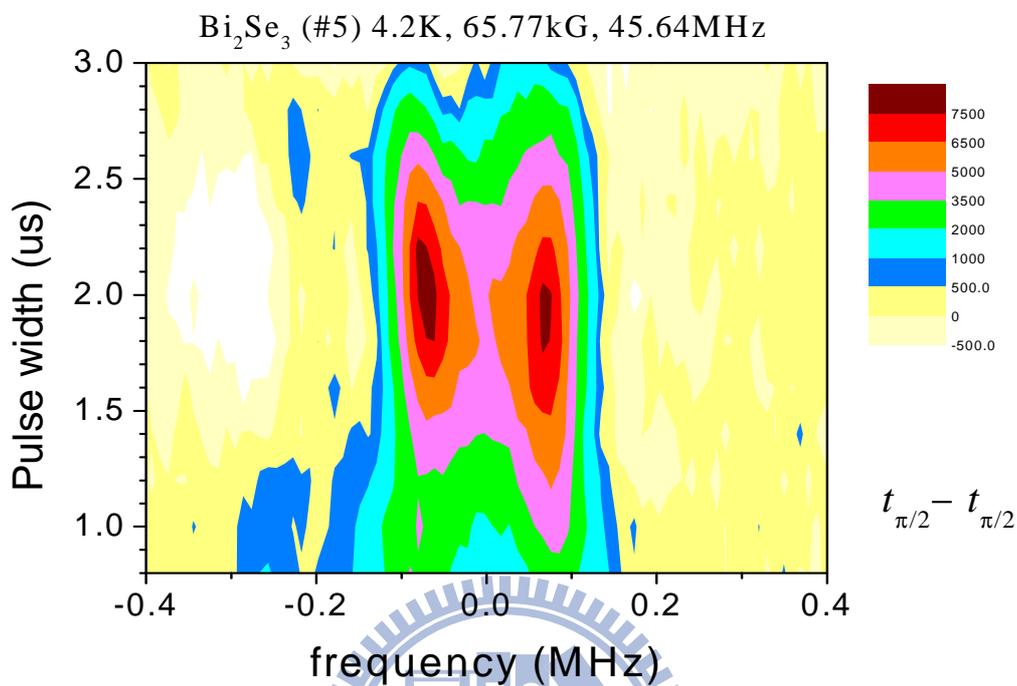


圖 3-12 右邊 peak 訊號強度變化

比較圖 3-11 及圖 3-12 訊號強度所代表的顏色，中間 peak 訊號強度總是低於右邊 peak，因此，所量測到的中間 peak 訊號強度低於兩邊 peak 為正確的，並非實驗誤差。

改變兩脈衝之間參數 (τ)，觀察到每根 peak 訊號強度都出現震盪

周期約 6 μ s 的現象：

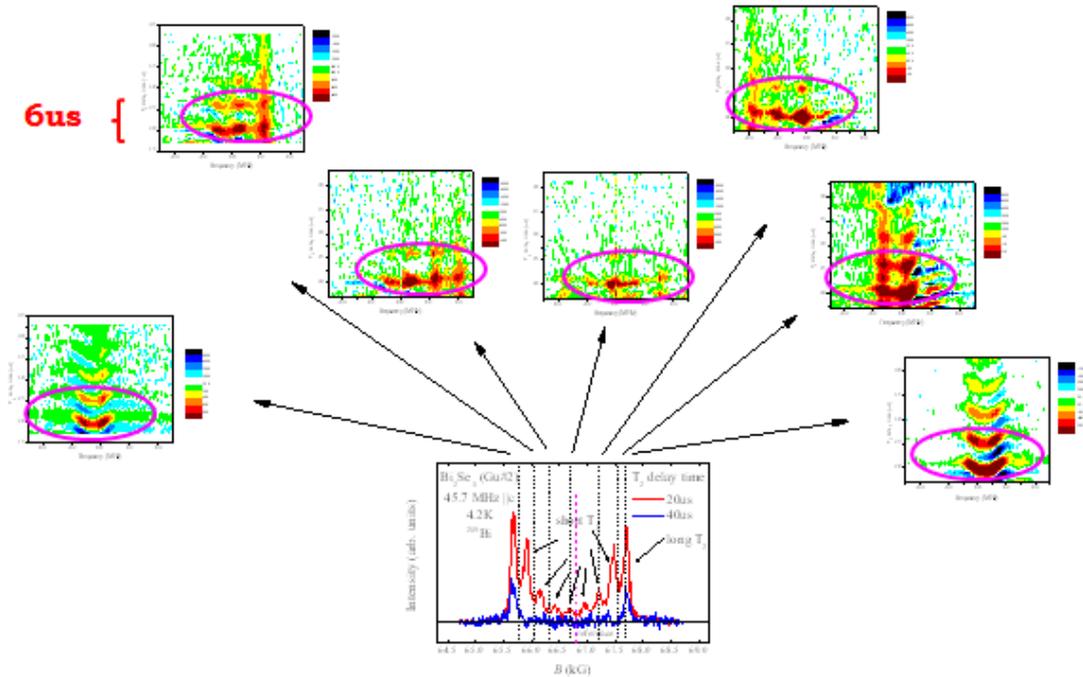


圖 3-13 樣品五在改變脈衝參數 τ 下，peak 訊號強度都出現震盪的現象

圖 3-13 每根 peak 都有震盪現象，標示出圖 3-14 peak 以說明：

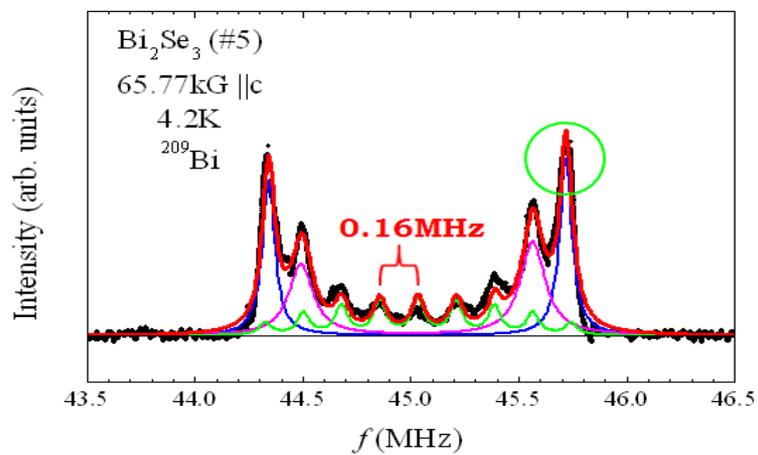


圖 3-14 標示出樣品五右邊 peak 以說明

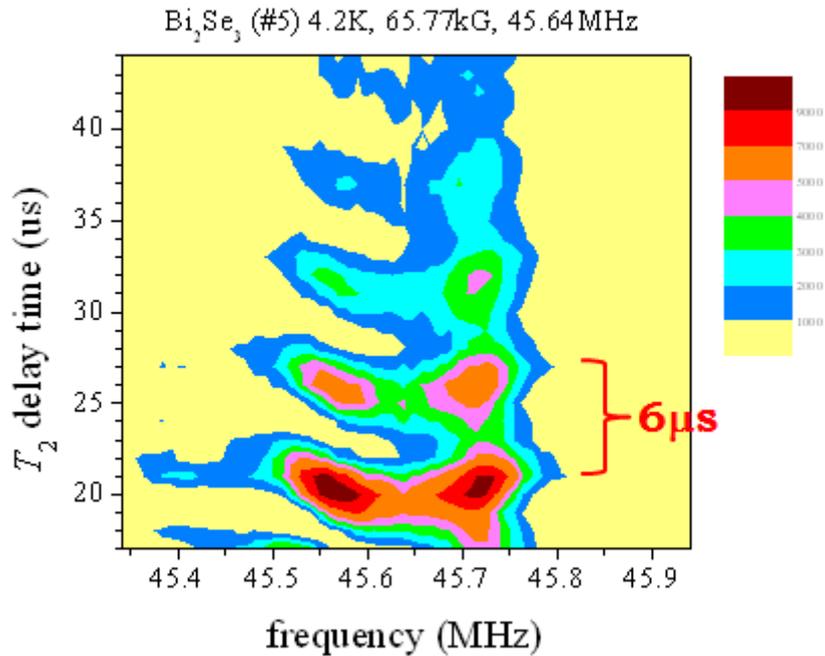


圖 3-15 右邊 peak 盪周期約 6us

訊號強度震盪周期 $\tau \sim 6 \text{ us}$ 、satellite peak 間距 $\Delta\nu_q \sim 0.16 \text{ MHz}$ ，符合 $\Delta\nu_q \cdot \tau \sim 1$ 這一相關式，間接證明了這些 peak 可能是由 quadrupolar splitting 所造成。[16]

為了要再次證明這些 peak 是由 quadrupolar splitting 所造成，可以在不同外加磁場下作頻譜量測，並分別將 central peak 平移到同一位置，若其餘 peak 位置皆可重疊，並且 peak 間距不隨外加磁場而改變，則可證實 peak 是由 quadrupolar splitting 所造成：

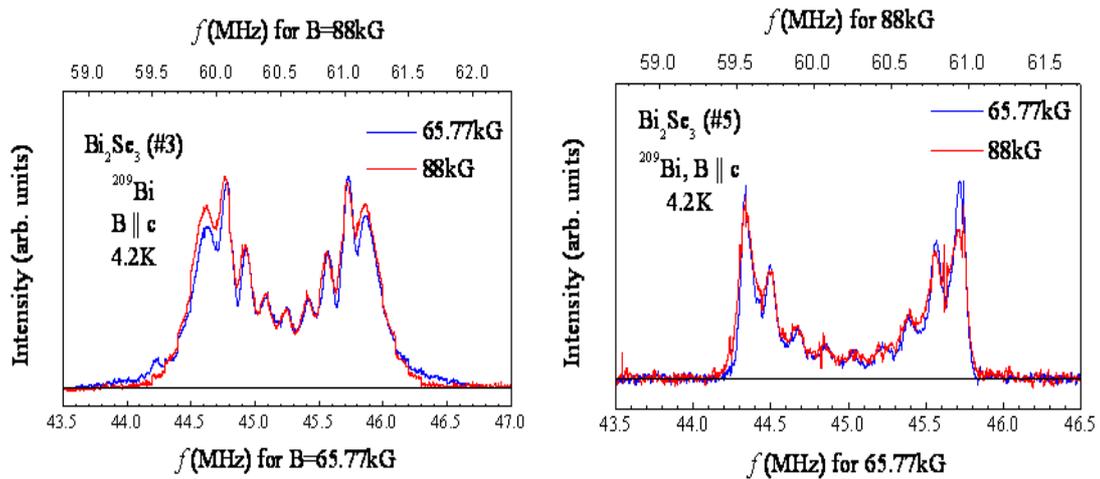


圖 3-16 平移不同外加磁場的頻譜

peak 間距不隨外加磁場改變如同 (3-1) 式第二項 quadrupole frequency 項為不隨外加磁場改變的，再次暗示這些 peak 是由 quadrupolar splitting 所造成。

如果這些 peak 真的是由 quadrupole effect 所造成，為何 central peak 訊號強度會低於兩邊 satellite peak？是否有其他 peak 隱藏在這些 satellite peak？

不同脈衝參數 τ 量測頻譜，可分離解析出長 T_2 與短 T_2 component，以了解是否有其他 peak 隱藏在這些 satellite peak：

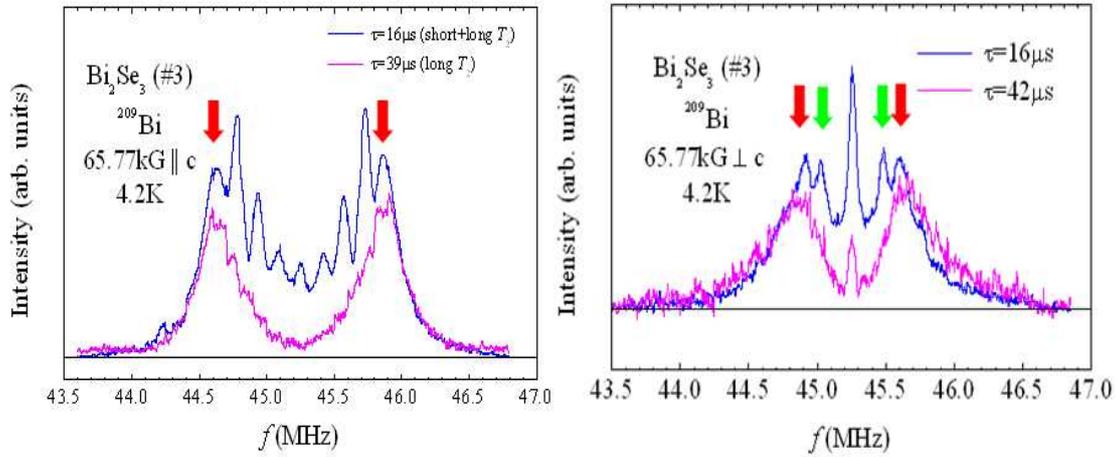


圖 3-17 顯示樣品三外加磁場在不同角度下，不同的 T_2 component

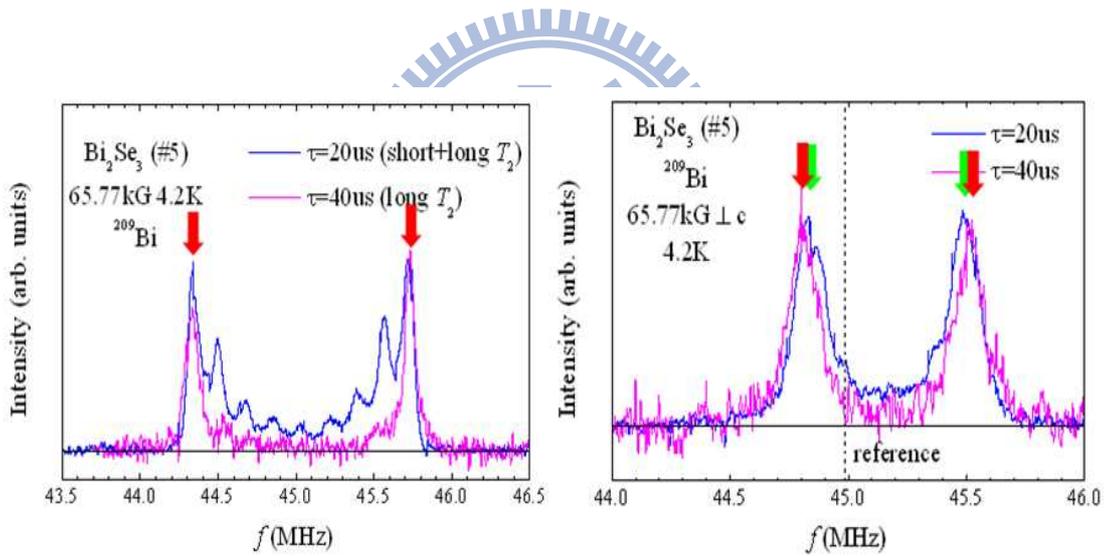


圖 3-18 顯示樣品五外加磁場在不同角度下，不同的 T_2 component

圖 3-18 中，標示的 peak 含有不同 T_2 component，猜測原因可能為以下兩種：

1. Quadrupolar peak 所形成的不同 T_2 component。 [17]

2. ^{209}Bi 原子核不只感受到一個環境，可能為內部場感受到如同反鐵磁材料般的 surface state：感受自旋向上的 frequency shift 為正值；感受自旋向下的 frequency shift 為負值。

在不同角度下量測頻譜，可分辨為何 peak 中含有不同 T_2 component，也可解決頻譜是否由雜質造成：

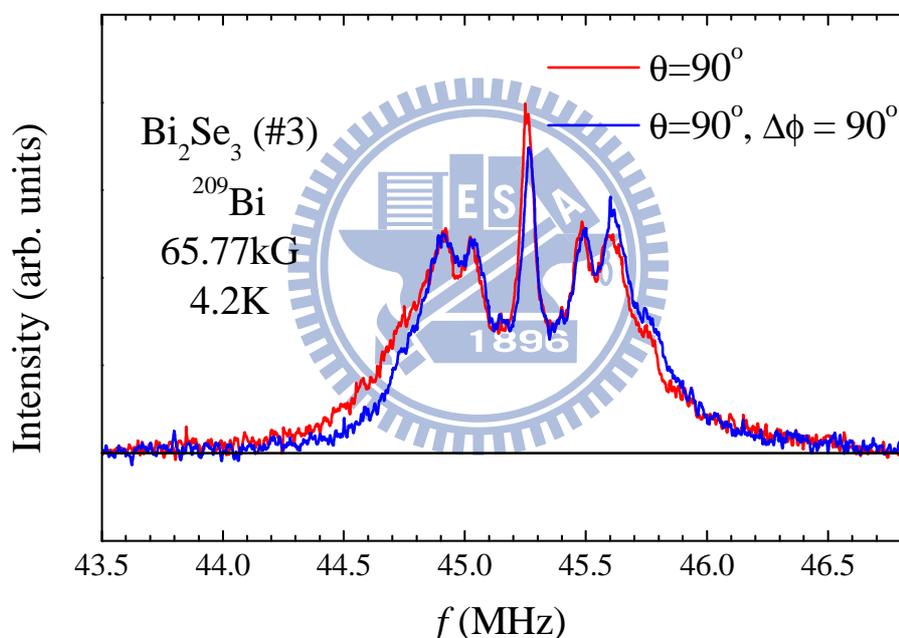


圖 3-19 不同 ϕ 角度下的頻譜

磁場處在不同 ϕ 角下，頻譜不會改變，暗示 central peak 左右各兩對 peak 並非由雜質或 twinning 所造成，因為雜質或 twinning 現象會破壞軸對稱。在不同 ϕ 角下，可以看到對稱的 peak，間接證實了 Asymmetric parameter $\eta = 0$ 。

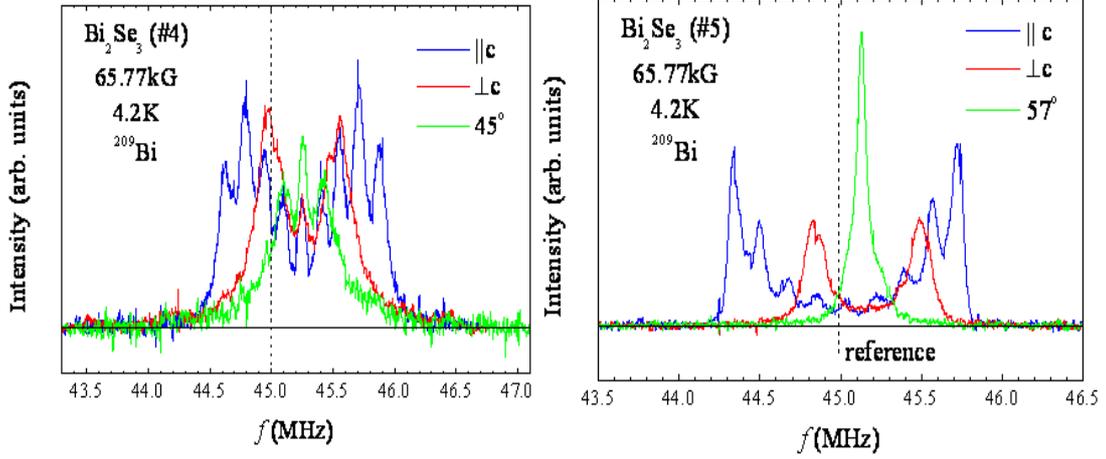


圖 3-20 不同 θ 角度下的頻譜

為了要證實含有不同 T_2 component 的 peak 並非 ^{209}Bi 原子核感受到不同環境所造成。假設 \vec{B}_o 為外加磁場， \vec{B}_{int} 為受到 surface state 自旋向上及向下影響的磁場，因此 ^{209}Bi 原子核感受到的磁場為：

$$\vec{B} = \vec{B}_o + \vec{B}_{\text{int}} \quad (3-2)$$

考慮不同自旋方向的 \vec{B}_{int} ，(3-2)式可改寫成：

$$|\vec{B}_{\pm}| = \sqrt{B_o^2 + B_{\text{int}}^2 \pm 2B_o B_{\text{int}} \cos \theta} \quad (3-3)$$

因為 $f_{\pm} = \gamma |\vec{B}_{\pm}|$ ，peak 間距表示為：

$$\Delta f = \gamma \left| \sqrt{B_o^2 + B_{\text{int}}^2 + 2B_o B_{\text{int}} \cos \theta} - \sqrt{B_o^2 + B_{\text{int}}^2 - 2B_o B_{\text{int}} \cos \theta} \right|$$

定性考慮以下兩種情形：
$$\begin{cases} \Delta f_{\text{max}} = 2\gamma B_{\text{int}}, & \text{at } \theta = 0; \\ \Delta f_{\text{min}} = 0, & \text{at } \theta = \pi/2. \end{cases}$$

在 $\theta = \pi/2$ 時，圖 3-20 並未如同預測般 peak 間距為 0，因此 ^{209}Bi 頻譜並非量測到 surface state。

為了確定頻譜中不同 T_2 component 是否為 quadrupolar splitting 所造成，以(3-1) 式 fit 頻譜位置而不考慮訊號強度比例，因為 peak 可以含有不同的 T_2 component：

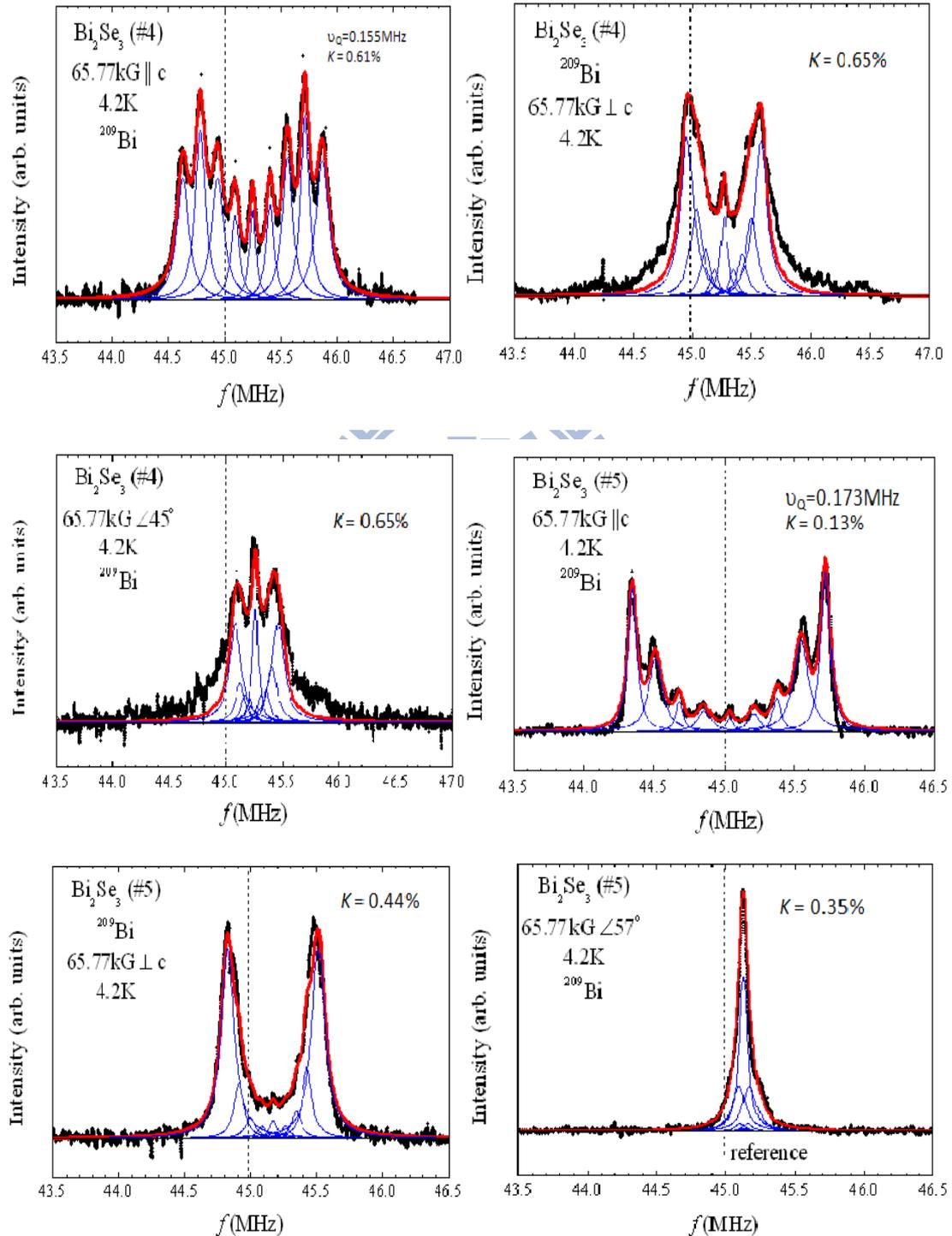


圖 3-21 以(3-1)式 fit 頻譜

(3-1)式可以很好的 fit 實驗頻譜，確定頻譜中不同 T_2 component 為 quadrupolar splitting 所造成。

3-4 Temperature dependence ?

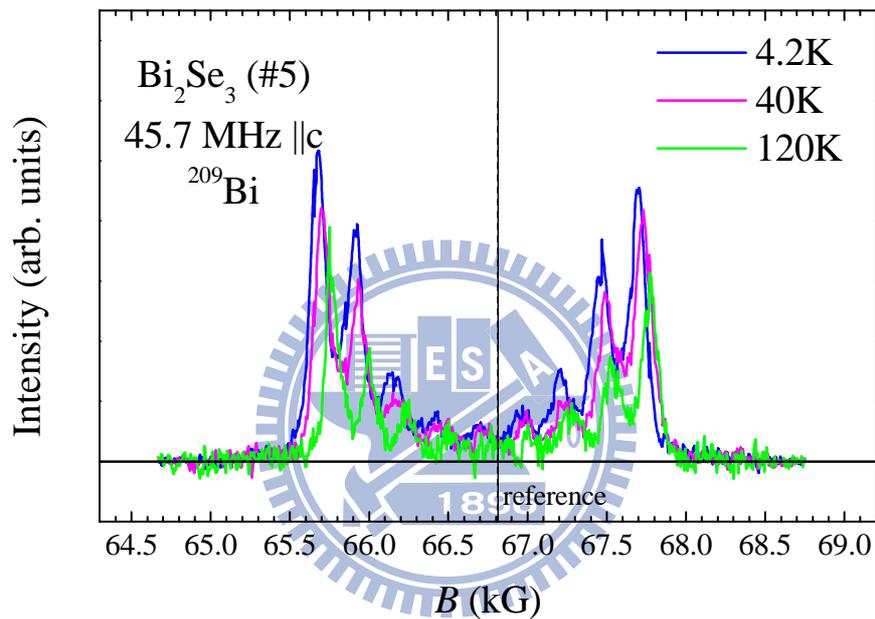


圖 3-22 不同溫度下的頻譜

頻譜輪廓並未隨溫度改變，但當溫度降低，頻譜輪廓整體往左偏移、frequency shift 變大。在圖 3-4 磁矩-溫度量測中，同樣可觀察到低溫下有微弱的 Temperature dependence 現象：

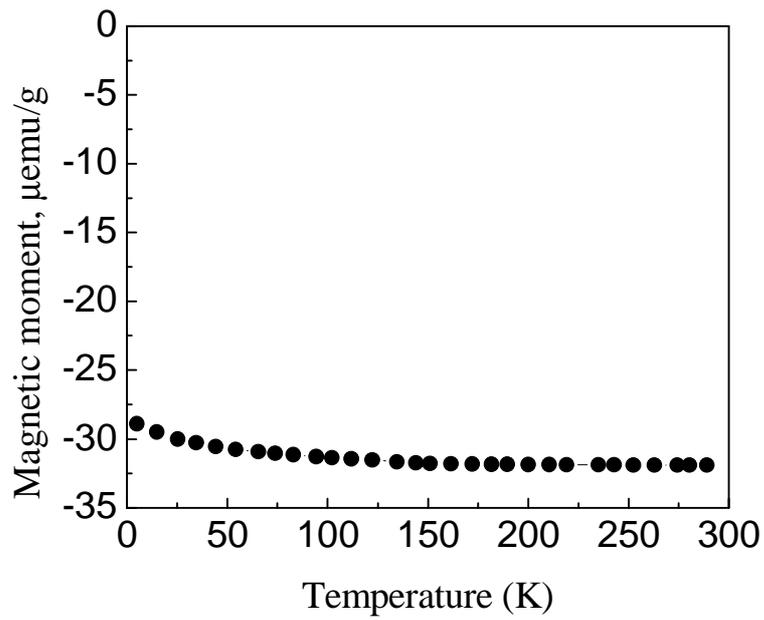


圖 3-4 磁矩-溫度量測

逆磁性材料 Bi_2Se_3 在低溫下擁有 Temperature dependence 的現象為 intrinsic。



3-5 Nuclear spin-lattice relaxation (T_1)

量測圖 3-23 所標示 peak 的 T_1 ，是否遵守金屬材料的 Korringa relation ($T_1 T = \text{constant}$) 現象，以再次證實是否有量測到 surface state：

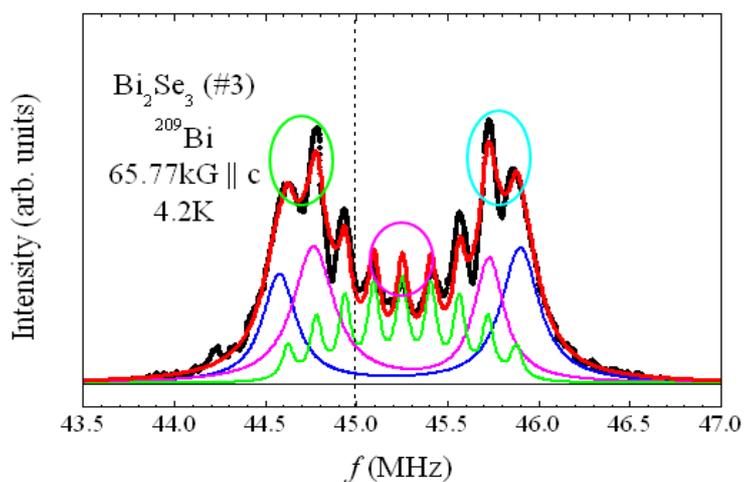


圖 3-23 標示出量測 T_1 的 peak

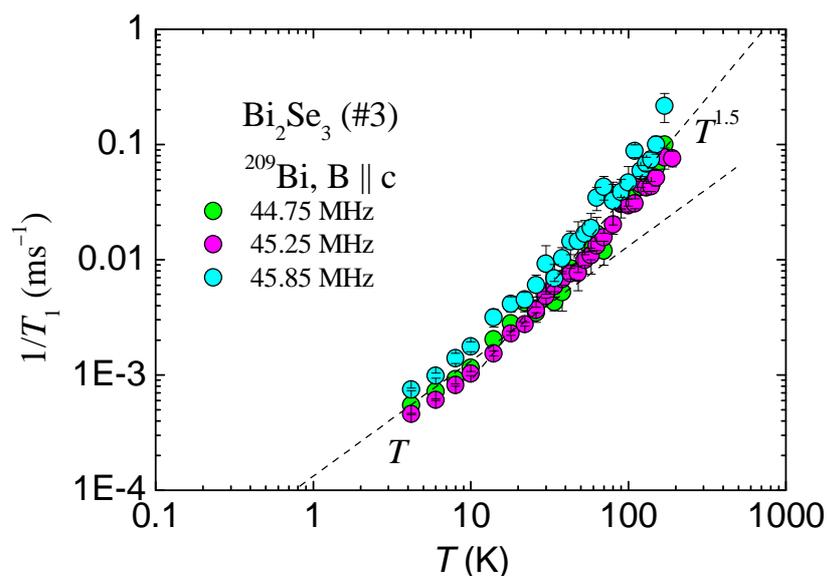


圖 3-24 不同 peak 的 T_1 量測

為了便於觀察趨勢，圖 3-24 縱軸經過 log 化。所量測的 peak 皆有相近的 T_1 值，並在溫度 $T < 20\text{K}$ 時，線性行為似乎遵守金屬的 Korringa relation。

比較不同樣品、不同製備方式，是否也有相近的 T_1 值：

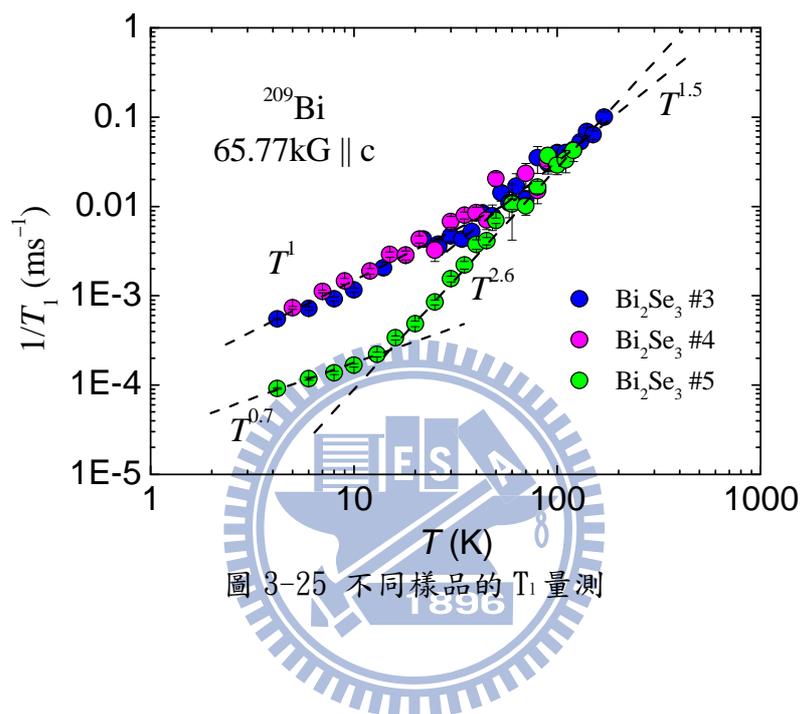


圖 3-25 不同樣品的 T_1 量測

樣品三與樣品四頻譜相似， $1/T_1$ 值也相似；樣品三、四與樣品五頻譜不同， $1/T_1$ 值也不同，暗示樣品特性與 T_1 有關。

第四章 分析與討論

4-1 Frequency shift

frequency shift 主要由以下三項組成，由實驗數據可知其值大於 0：

$$K = A\chi_{Pauli} + B\chi_{dia} + C\chi_{orb} (>0) \quad (4-1)$$

(4-1)式中，第一項為 s 電子和原子核之間的交互作用力，磁化率為正值；第二項為逆磁性材料所貢獻，磁化率為負值，第三項為電子軌道與原子核之間的交互作用力，磁化率為正值。

Bi_2Se_3 為逆磁性材料，因此三項磁化率總和為負值：

$$\chi_{bulk} = \chi_{Pauli} + \chi_{dia} + \chi_{orb} (<0) \quad (4-2)$$

frequency shift 為正值，主要是由第一項及第三項磁化率為正值所致。第一項稱為 Fermi contact 項，會造成各角度下 frequency shift 值一樣 (isotropic frequency shift)。在半導體中，Fermi contact 項正比於的 charge carriers 數目(N)。

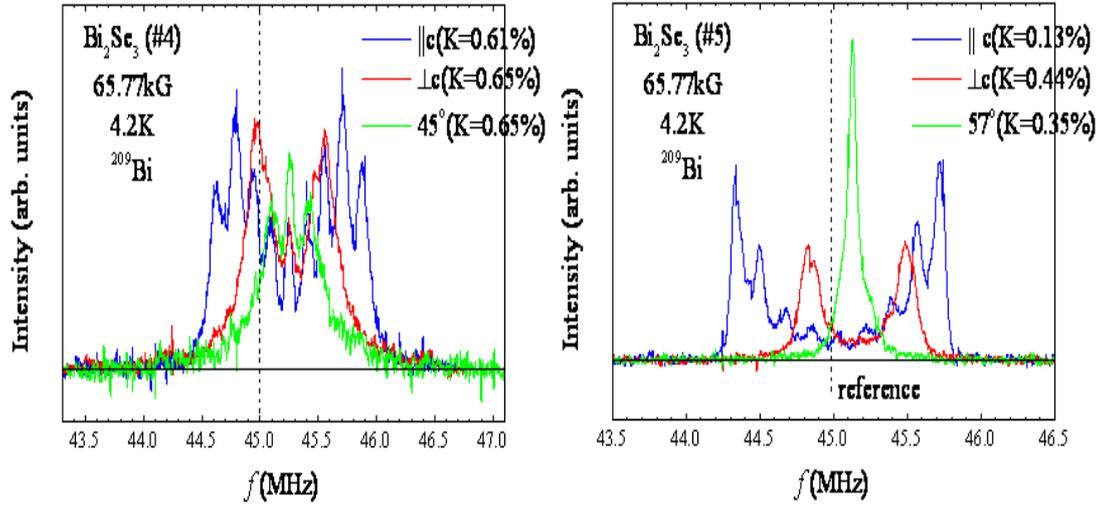


圖 4-1 不同角度下的頻譜及 frequency shift

樣品四為 isotropic frequency shift，意謂樣品四由 Fermi contact 項主導；樣品五在不同角度下，有不同的 frequency shift，意謂著樣品五同時由 Fermi contact 項和電子軌道項主導。

比較樣品四及樣品五的 isotropic frequency shift 值，可驗證是否符合 ARPES 量測中，樣品四比樣品五有更多的 charge carriers 數目。

$$\begin{aligned}
 K(\theta) &= K_{iso} + K_{ax}(3\cos^2\theta - 1), \\
 \begin{cases} K_{\#5}(0) = 0.13\% = K_{iso} + 2K_{ax} \\ K_{\#5}(\pi/2) = 0.44\% = K_{iso} - K_{ax} \end{cases} \\
 \Rightarrow \begin{cases} K_{iso(\#5)} = 0.34\% \\ K_{ax(\#5)} = -0.1\% \end{cases} & \quad (4-3)
 \end{aligned}$$

樣品五的 isotropic frequency shift 值(0.34%)比樣品四(0.65%) 低許多，符合 ARPES 量測中，樣品五比樣品四有更少的 charge carriers 數目。

4-2 Nuclear spin-lattice relaxation rate ($1/T_1$)

Nuclear spin-lattice relaxation rate ($1/T_1$)在半導體中，可歸納為兩項[18]：

$$1/T_1 = (1/T_1)_s + (1/T_1)_q \quad (4-4)$$

(4-4)式中，第一項稱為 Magnetic relaxation，是由 s 電子及原子核散射所造成，與 charge carriers 數目有關：

$$(1/T_1)_s \propto NT^{1/2} \quad (4-5)$$

第二項稱為 Quadrupolar relaxation，是由電場梯度引發晶格震動所致，與 Debye Temperature Θ_D 有關：

$$(1/T_1)_q \propto \begin{cases} T^2, & \text{for } T > \Theta_D \\ T^\alpha, & \text{for } T < \Theta_D \end{cases} \quad (4-6)$$

(4-6)式中，因材料不同， α 值也將改變。比較(4-5)、(4-6)兩式，charge carriers 數目(N)只與Magnetic relaxation 項有關，在圖 3-25 中，溫度大於 100 K 時，三個樣品趨勢線漸漸吻合，猜測為 Quadrupolar relaxation 所主導(與 N 無關)；在溫度小於 100 K 時，樣品四的 $1/T_1$ 值大於樣品五的 $1/T_1$ 值，符合樣品四的 charge carriers 數目大於樣品五，因此猜測為 Magnetic relaxation 所主導(與 N 有關)：

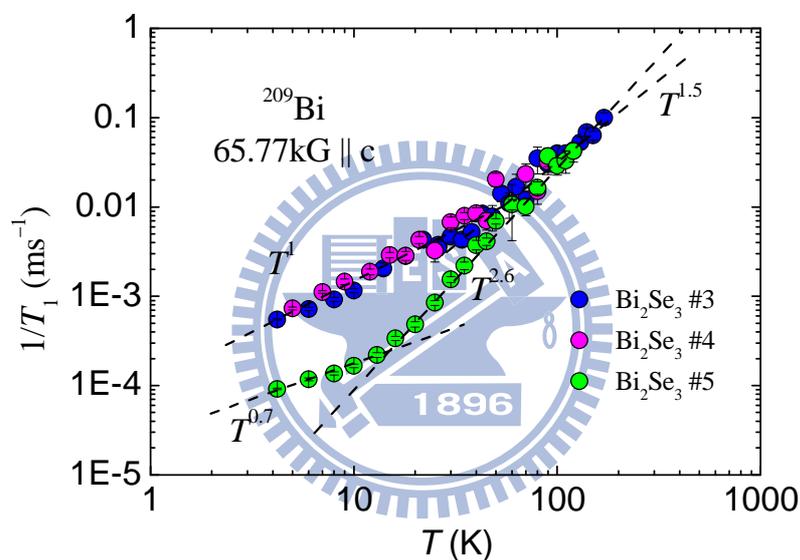


圖 3-25 不同樣品的 T_1 量測

4-3 缺陷的影響

樣品四和樣品五頻譜的線寬相近，但樣品四的 frequency shift (0.61%) 大於樣品五的 frequency shift (0.13%)：

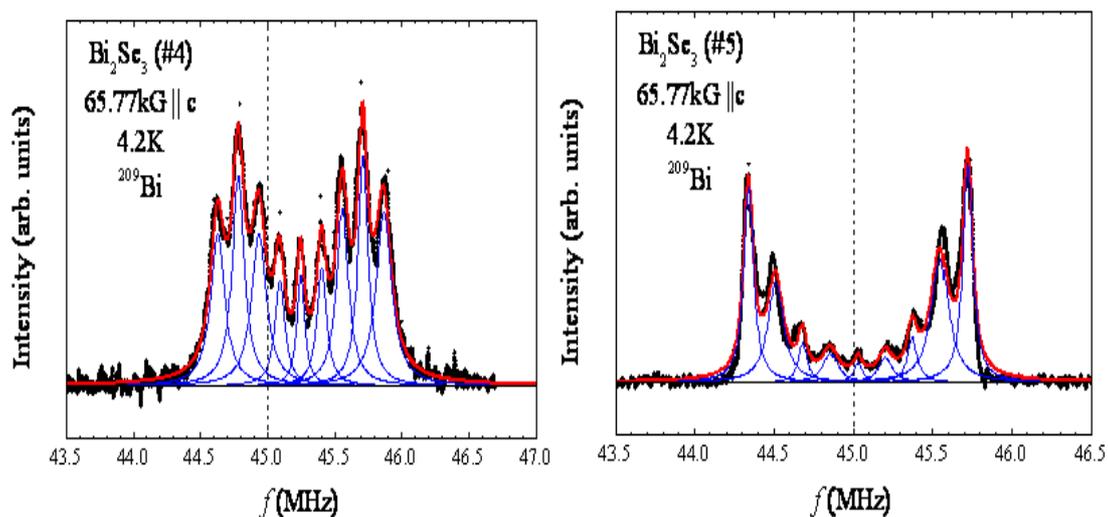


圖 4-2 樣品頻譜

頻譜線寬相近確定了兩者的缺陷程度相近，而兩者的 frequency shift 不同，造就 charge carries 數目不同。微小的缺陷差異造成 ²⁰⁹Bi 原子核感受到不同電子態，進而影響樣品的 charge carries 數目。

4-4 NMR 能否量到 Surface state ?

NMR 探測深度 (δ : Skin depth) 決定多少數目的 ^{209}Bi 原子核被激發：

$$\delta(\mu\text{m}) \approx 50\sqrt{\rho(\mu\Omega \cdot \text{cm}) / f(\text{MHz})} \quad (4-7)$$

計算得出：樣品四 $\delta = 145\mu\text{m}$ 、樣品五 $\delta = 470\mu\text{m}$ 。NMR 所能探測的深度很深、絕大部分為 bulk state，就算有探測到 surface state，也會因為 bulk state 訊號太強而掩蓋掉。



第五章 結論

分別量測五種不同製備方式的 Bi_2Se_3 單晶樣品，頻譜上的差異經由分析後，確認些許的雜質差異就能極大的影響電子態，並且在不同溫度下量測頻譜，知道低溫下的頻譜變化為 intrinsic。雖然有懷疑頻譜的異常現象是因為量測到 surface state，但經過計算 NMR 所能探測的深度，知道 NMR 只能探測 bulk state，無法量測到 surface state。目前量測拓樸絕緣體 Bi_2Se_3 ，使用最多的方法為 ARPES 及電阻率量測，本實驗證實了 NMR 同樣也能如同上述的量測工具般量測到拓樸絕緣體的 bulk state。



參考文獻

- [1] M. Zahid Hasan and Charles L. Kane, *Colloquium: Topological insulators*, *Reviews of Modern Physics*. vol. 82, pp. 3045-3067. (2010)
- [2] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, S.-C. Zhang, *Science* 314, 1757 (2006).
- [3] M. König, S. Wiedmann, C. Brune, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X. L. Qi, and S. C. Zhang, *Science* 318, 766 (2007).
- [4] Thouless, D. J., M. Kohmoto, M. P. Nightingale, and M. den Nijs, 1982, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405.
- [5] C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* 95, 226801 (2005).
- [6] Bernevig, B. A., and S. C. Zhang, 2006, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 106802.
- [7] Hsieh, D., D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, 2008, *Nature London* **452**, 970.
- [8] Hanna Lind, Sven Lidin, and Ulrich Häussermann, *Inorganic Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm University, 106 91 Stockholm, Sweden*, *Phys. Rev. B* **72**, 184101 (2005)
- [9] Ke He, Qi-Kun Xue et al , *Nature Phys.* 6 , 584-588(2010)
- [10] Y. L. Chen, J.-H. Chu, J. G. Analytis , Z. K. Liu , K. Igarashi , H.-H. Kuo, X. L. Qi, S. K. Mo, R. G. Moore, D. H. Lu, M. Hashimoto, T. Sasagawa, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, Z. X. Shen, *Science* 329, 659 (2010)
- [11] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H.W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* 104, 057001

- [12] P. Janck, C. Drasar , L. Benes, and P. Los' ak, Cryst. Res. Technol. 44, No. 5, 505 - 510 (2009)
- [13] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics
- [14] C.P. Sliter, Principles of Magnetic Resonance (Springer-Verlag ,New York,1990)
- [15] E.Fukushima and S.B.W. Roeder, Experimental Pulse NMR(Addison-Wesley,Reading MA,1981)
- [16] Hisashi Abe, Hiroshi Yasuoka and Akira Hirai , JPSJ 21, 77 (1966)
- [17] A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, p. 471
- [18] A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, p. 389 and PR, 164 288 (1967)

