

ПОВЕРХНОСТНАЯ ПРИРОДА КВАЗИДВУМЕРНЫХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ШУБНИКОВА – де ГААЗА В $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

А. А. Капустин^{a}, В. С. Столяров^{a,b,c}, С. И. Божко^a,
Д. Н. Борисенко^a, Н. Н. Колесников^a*

*^a Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

*^b Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

*^c Казанский федеральный университет
420008, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 2 февраля 2015 г.

Для обнаружения поверхностных состояний были проведены магнитотранспортные измерения при температурах жидкого гелия для серии образцов топологического изолятора $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ в диапазоне толщин от 30 до 200 мкм. На всех образцах наблюдалась осцилляции Шубникова – де Гааза (ШдГ) и сублинейная зависимость холловского сопротивления от магнитного поля. Было обнаружено, что период ШдГ-осцилляций по обратному магнитному полю одинаков для всех образцов с точностью до 15 %. Положение ШдГ-осцилляций определяется компонентой магнитного поля, перпендикулярной поверхности. Показано, что полученные результаты хорошо описываются в рамках модели проводимости, оперирующей трехмерной и двумерной группами электронов. Установлено, что двумерные электроны характеризуются величиной удельной проводимости, относительно слабо меняющейся от образца к образцу, а также не имеющей систематической зависимости от толщины. Такое поведение может быть связано только с их поверхностной локализацией. Сравнение результатов магнитотранспортных измерений с результатами сканирующей тунNELьной спектроскопии на атомно-гладкой поверхности кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ в сверхвысоком вакууме показало, что поверхностные носители в результате загиба зон отделены от объемных слоем обеднения толщиной около 100 нм. Благодаря этому эффекту, вклад поверхностных электронов в проводимость образцов с толщинами менее 200 нм должен быть определяющим.

DOI: 10.7868/S0044451015080167

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то что узкощелевые полупроводники с сильным спин-орбитальным взаимодействием, относящиеся к халькогенидам висмута, изучаются уже более 40 лет [1], лишь недавно было предсказано, что они являются топологическими изоляторами [2, 3], которые характеризуются наличием бесщелевых спин-поляризованных поверхностных состояний, энергия которых линейно зависит от квазимпульса [4]. Наличие таких состояний экспериментально подтверждено с помощью фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением для ряда

халькогенидов, в том числе для Bi_2Se_3 [5], Bi_2Te_3 [6] и тройного соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [7].

С точки зрения транспортных свойств, топологические изоляторы интересны гипотетической возможностью управлять спин-поляризованными поверхностными токами в отсутствие внешних магнитных полей. Особенностью этих токов является то, что рассеяние назад поверхностных носителей подавлено [8–10]. К сожалению, в указанных халькогенидах висмута транспортные свойства определяются не только поверхностными, но и объемными носителями [11–13], причем вклад объемных носителей, как правило, преобладает. Большая концентрация объемных носителей в этих соединениях связана с присутствием разнообразных дефектов структуры [1]. Кристаллы образованы так называемыми

*E-mail: kapustin@issp.ac.ru

квинтетами атомарных слоев общей толщиной примерно 1 нм. Каждый квинтет состоит из пяти атомных слоев (X–Bi–X–Bi–X, где X — халькоген), сравнительно сильно связанных друг с другом [1]. Между квинтетами действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы. Такая структура приводит к тому, что трехмерный кристалл легко расслаивается между квинтетами.

Одним из способов повысить роль поверхностных носителей в транспортных свойствах является уменьшение толщины образцов. Существенный вклад в проводимость от поверхностных носителей наблюдался в тонких (толщиной около 10 нм) пленках Bi_2Se_3 [14], где отношение поверхностного тока к объемному достигало 0.4. В работе [15] сообщается о доминировании поверхностных носителей для образцов Bi_2Se_3 толщиной $t \gtrsim 200$ нм. Существующие измерения для $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [16] свидетельствуют о том, что поверхностные носители преобладают в транспортных свойствах пластинок толщиной более 20 нм.

Другой способ увеличения вклада поверхностных носителей в проводимость состоит в том, чтобы выбирать для исследований образцы с большим удельным сопротивлением. В халькенидах висмута могут наблюдаться осцилляции Шубникова–де Гааза (ШдГ) двух типов [11, 17]. В образцах с малым удельным сопротивлением ($\rho \lesssim 1$ мОм·см) ШдГ-осцилляции обычно наблюдаются как в перпендикулярном поверхности скола, так и в параллельном магнитных полях, что однозначно свидетельствует об их объемном происхождении [18]. Напротив, в специально выращенных образцах Bi_2Te_3 [11] и Bi_2Se_3 [12] с относительно большим удельным сопротивлением, а также в $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [13], где удельное сопротивление может достигать значений $\rho \gtrsim 1$ Ом·см [19], наблюдаются квазидвумерные ШдГ-осцилляции, положение которых определяется компонентой магнитного поля вдоль оси третьего порядка c_3 , перпендикулярной поверхности скола.

Вопрос о происхождении квазидвумерных ШдГ-осцилляций в халькенидах висмута требует дополнительного исследования. Это связано с особенностями структуры слоистых соединений, благодаря которым нельзя исключить возможность существования двумерных состояний в объеме (в областях расслоений между квинтетами), а не только на поверхности образца [20, 21]. Кроме того, при наличии значительной анизотропии, а в халькенидах висмута отношение проводимости вдоль слоев к проводимости перпендикулярно слоям, согласно измерениям [22], может достигать

значений примерно 30, поверхность Ферми может быть существенно вытянута. В предельном случае очень сильной анизотропии, если форма поверхности Ферми близка к цилиндрической, то даже основные носители из объема образца будут вести себя при наклоне магнитного поля как двумерные. Такая ситуация имеет место, по-видимому, в сильнолегированном Bi_2Se_3 , в котором наблюдаются двумерные ШдГ-осцилляции и квантовый эффект Холла с зависящими от толщины образца расстояниями между соседними плато [23]. Между тем в родственном соединении BiSbTeSe_2 , имеющем по сравнению с Bi_2Se_3 большое удельное сопротивление, наблюдается квантовый эффект Холла, обусловленный поверхностными носителями [24]. Для однозначного вывода о природе ШдГ-осцилляций в разных халькенидах висмута необходимы исследования образцов разной толщины.

В этой работе мы выполнили магнитотранспортные измерения в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ с толщинами 30–200 мкм и со средним удельным сопротивлением 0.2–3.0 Ом·см. Помимо весьма большого удельного сопротивления этот материал обладает сравнительно широкой щелью, поверхностные состояния внутри которой имеют близкий к идеальному дираковский спектр [7], а также упорядоченной структурой слоев [1], которая может способствовать подавлению формирования дефектов [13]. Наши измерения туннельных характеристик атомно-гладких поверхностей образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, выполненные в сверхвысоковакуумном сканирующем туннельном микроскопе, свидетельствуют о наличии поверхностных (дираковских) состояний с энергиями внутри запрещенной зоны объемного спектра топологического изолятора. Наблюданная в разных образцах периодичность по обратному магнитному полю квазидвумерных ШдГ-осцилляций оказалась почти одинаковой и близкой к измеренной в работах [13, 19]. Аналогично работе [13], измеренная сублинейная зависимость холловского сопротивления от магнитного поля была описана в модели с двумя независимыми параллельными каналами проводимости, реализуемыми трехмерными (объемными) и двумерными электронами с плотностью, определяемой из периода ШдГ-осцилляций. Основной вклад в проводимость всех образцов дают объемные электроны, концентрация и удельное сопротивление которых меняются от образца к образцу случайным образом, а амплитуда изменения достигает порядка величины. Сопротивление на квадрат двумерных электронов, не имея систематической зависимости от толщины, характеризуется гораздо меньшим разбросом около

среднего значения 3.6 кОм. Это свидетельствует о том, что в объемных образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ наблюдаемые нами ШдГ-осцилляции обусловлены поверхностными носителями.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Селенотеллурид висмута $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ синтезировали из элементов высокой чистоты (Bi, Te — 99.9999 %, Se — 99.999 %). Монокристаллы выращивали в тиглях из кварцевого стекла методом вертикальной зонной плавки [25] под давлением аргона 5 МПа. Скорость движения зоны составляла 4–5 мм/ч при температурном градиенте на фронте кристаллизации 30–35 град/см. Рентгеновский энергодисперсионный анализ показал, что состав наших образцов приближенно соответствует формуле $\text{Bi}_{2+x}\text{Se}_{1-x}$, где x может меняться от образца к образцу в диапазоне $0 \leq x \leq 0.2$.

Образцы для измерения транспортных свойств были изготовлены в виде прямоугольных параллелепипедов с характерными размерами $3 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times t$, отколотых от больших монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Толщина t параллелепипедов определялась как среднее значение, видимое в оптический микроскоп. Для измерений выбирались образцы однородные по толщине с резким, хорошо видным в микроскоп краем.

Каждый образец клался на стекло, и два его противоположных торца (площадью $1 \text{ mm} \times t$) заливались токопроводящим эпоксидным kleem Chemtronics CW2400. Эти торцы служили токовыми контактами. Потенциальные контакты припаивались индием на другие торцы образца (площадью $3 \text{ mm} \times t$). Контактное сопротивление не превышало 10 Ом при $T = 0.5 \text{ K}$.

Компоненты тензора магнитосопротивления измерялись по четырехточечному методу при температурах 4.2 К и 0.5 К в криостате с откачкой паров ^3He на переменном токе 3–20 мкА низкой частоты с использованием синхронного детектирования. В ряде случаев для улучшения соотношения сигнал/шум в качестве предусилителя использовался трансформатор (UNIPAN 233.7.1).

В большинстве образцов сигналы, измеренные с разных пар холловских контактов, количественно не совпадают, но качественно ведут себя идентично. В связи с этим мы приводим данные, полученные обработкой кривых, усредненных по всем парам холловских контактов на образце.

Дополнительная характеристика чистых атомно-гладких поверхностей $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ была выполнена

в сверхвысоковакуумном сканирующем туннельном микроскопе OMICRON VT AFM XA с базовым вакуумом $8 \cdot 10^{-11}$ мбар. Исследуемые поверхности получались сканированием кристалла в загрузочной камере при давлении $P \sim 10^{-8}$ мбар, после чего специальным манипулятором образец сразу переносился в сверхвысоковакуумную камеру. Измерения сканирующей туннельной спектроскопии были выполнены при температуре $T = 35 \text{ K}$. Дифференциальный туннельный ток измерялся при отключенной обратной связи на частоте $f = 1140 \text{ Гц}$ с помощью синхронного детектирования. Амплитуда модуляции напряжения, прикладываемого между зондом и образцом, составляла $V_{out} = 40 \text{ мВ}$ от пика до пика.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследованные нами образцы характеризуются диэлектрической температурной зависимостью удельного сопротивления, которая становится заметно слабее при $T \lesssim 30 \text{ K}$, но сохраняет тот же знак производной. Низкотемпературное значение удельного сопротивления разных образцов (при $T = 0.5 \text{ K}$) находится в диапазоне $\rho \approx 0.2\text{--}3.0 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Заметим, что это сопротивление гораздо больше, чем в основной массе других халькогенидов висмута. В частности, в Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 обычно $\rho \sim 1 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ [11, 18, 23]. Большая величина удельного сопротивления позволяет рассчитывать на относительно большой вклад поверхностных состояний в проводимость $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ даже в макроскопически толстых образцах.

На рис. 1 a показаны осцилляции ШдГ, измеренные при температуре $T = 0.5 \text{ K}$ в образце $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ толщиной $t \approx 130 \text{ мкм}$. Кривые $\rho_{xx}(B)$, соответствующие разным углам ϕ между магнитным полем и нормалью к поверхности скола (ось c_3), для удобства сравнения сдвинуты вдоль оси ординат. Конфигурация, в которой происходило вращение образца, показана на рис. 1 g . При отклонении магнитного поля от нормали соответствующие особенности на кривых сдвигаются в сторону больших магнитных полей. Изменение положения одного из максимумов при изменении угла ϕ показано на рис. 1 a стрелками. Рисунок 1 b демонстрирует, что положения максимумов и минимумов на кривых магнитосопротивления являются функциями только перпендикулярной поверхности скола компоненты магнитного поля $B \cos \phi$ и не зависят от величины параллельной

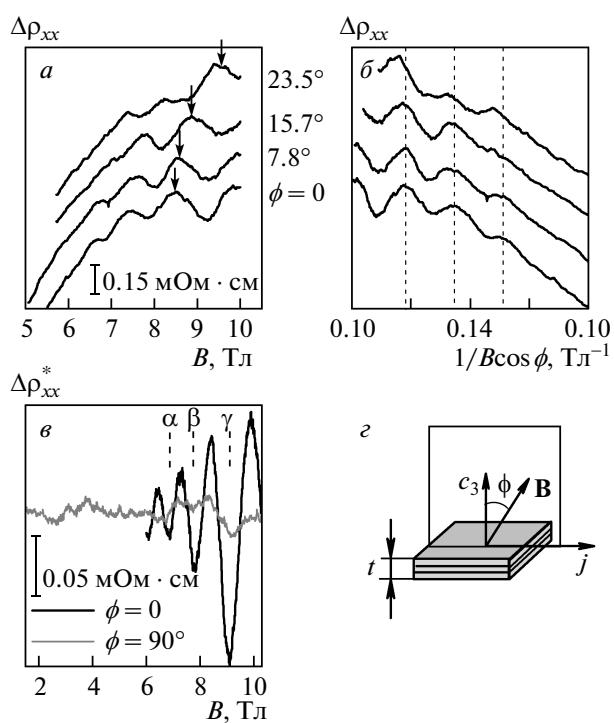


Рис. 1. Осцилляции ШдГ, измеренные на образце $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ толщиной $t \approx 130$ мкм при $T = 0.5$ К для разных углов наклона ϕ магнитного поля к оси c_3 , перпендикулярной поверхности слоев, построенные (а) как функция полного магнитного поля и (б) в обратном поле как функция компоненты, параллельной оси c_3 . Кривые $\Delta\rho_{xx}$ сдвинуты вдоль оси ординат для удобства сравнения. (в) Исчезновение осциллирующей части магнитосопротивления при повороте образца относительно магнитного поля на угол $\phi = 90^\circ$. Зависимости $\Delta\rho_{xx}^*(B)$ получены вычитанием монотонного хода из кривых $\Delta\rho_{xx}(B)$.

г) Геометрия измерений

компоненты. Через максимумы на рис. 1б проведены вертикальные штриховые линии, каждая из которых соответствует фиксированному фактору заполнения. Максимумам на рис. 1а, отмеченным стрелками, отвечает левая из этих линий. Осцилляции являются периодичными в обратном магнитном поле, что лучше всего видно на нижней кривой рис. 1б, соответствующей $\phi = 0$. При повороте образца так, чтобы магнитное поле стало параллельным поверхности скола, осцилляции пропадают с точностью до случайных отклонений, что продемонстрировано на рис. 1в, где изображены кривые за вычетом монотонного магнитосопротивления. Отклонения, видимые на кривой $\phi = 90^\circ$, не могут быть связаны с ШдГ-осцилляциями, так как они наблюдаются с той

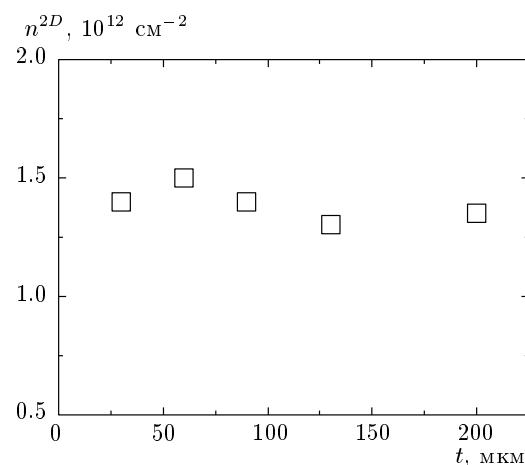


Рис. 2. Величины концентраций носителей n^{2D} , определенные из периодов осцилляций ШдГ в обратном магнитном поле в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ с разными толщиныами t

же по порядку величины амплитудой даже в слабых полях $B \lesssim 4$ Тл, где ШдГ-осцилляции затухают.

В дальнейшем будем называть осцилляции, такие как на рис. 1, квазидвумерными, имея в виду, что они могут происходить от объемных носителей с сильно деформированной, например, сплюснутой или вытянутой, поверхностью Ферми. Осцилляции, подобные изображенным на рис. 1, удалось наблюдать в магнитосопротивлении пяти разных образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, которые имели толщины t в диапазоне 30–200 мкм. Ниже обсуждаются данные, полученные на этих пяти образцах. Образцы отличаются друг от друга толщиной t .

Периоды ШдГ-осцилляций в обратном магнитном поле, которое направлено вдоль оси c_3 , $\Delta(1/B) \approx 0.018$ Тл $^{-1}$, оказались близкими во всех образцах. В предположении снятого по спину вырождения были вычислены соответствующие этим периодам концентрации n^{2D} , которые приведены на рис. 2. Во всех образцах величины n^{2D} совпадают с точностью 15 % и находятся в районе значения $1.5 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$. Более того, с точностью 20 % период, измеренный нами, совпадает с периодами ШдГ-осцилляций, измеренных другими экспериментальными группами [13, 19] в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, изготовленных из слитков, выращенных в других установках. Соответствующие особенности в магнитосопротивлении, связанные с осцилляциями, наблюдаются во всех наших образцах примерно в одинаковых магнитных полях. Это говорит об общей природе наблюдаемых в разных образцах ШдГ-осцилляций.

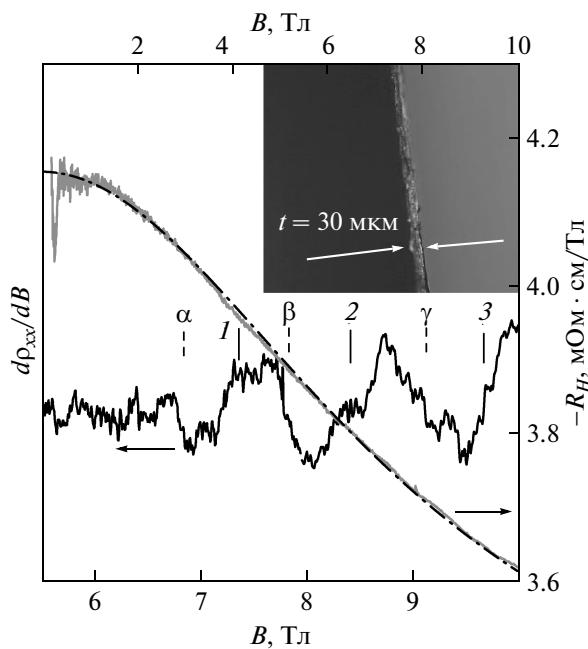


Рис. 3. Нижняя и левая оси — производная $d\rho_{xx}/dB$ в образце толщиной $t \approx 30$ мкм при $T = 4.2$ К, демонстрирующая наличие ШдГ-осцилляций. Вертикальные линии 1, 2, 3 — положения минимумов осцилляций ρ_{xx} ; штриховые линии α , β , γ — соответствующие минимумы осцилляций ρ_{xx} , измеренных на другом образце ($t \approx 130$ мкм). Правая и верхняя оси — экспериментальная зависимость $R_H(B)$, измеренная одновременно с ρ_{xx} : серая кривая — эксперимент; штрихпунктирная — теоретическая кривая, наиболее хорошо описывающая эксперимент. На вставке показана фотография боковой поверхности этого образца, сделанная в оптический микроскоп

В качестве примера на рис. 3 показана производная $d\rho_{xx}/dB$ диагональной компоненты тензора магнитосопротивления, измеренного при $T = 4.2$ К в образце толщиной $t \approx 30$ мкм. Магнитные поля, отвечающие минимумам ШдГ-осцилляций, показаны сплошными вертикальными линиями 1, 2, 3. Штриховые линии α , β и γ отмечают положения аналогичных минимумов, измеренных на другом образце, $t \approx 130$ мкм (см. также рис. 1 δ).

Несмотря на схожесть наблюданной картины ШдГ-осцилляций, наши образцы значительно различаются по своему удельному сопротивлению. На рис. 4 a приведены удельные сопротивления ρ всех пяти образцов разных толщин t , измеренные при $B = 0$ и $T = 0.5$ К. Изменение ρ от образца к образцу носит случайный характер, а диапазон изменения

превышает порядок величины: $\rho_{min} = 0.184$ Ом·см в образце $t \approx 130$ мкм, $\rho_{max} = 3$ Ом·см в образце $t \approx 90$ мкм. Точность определения ρ зависит главным образом от погрешности измерения толщины t . Учитывая однородность наших образцов по толщине (см. вставку на рис. 3, где изображена боковая поверхность образца $t \approx 30$ мкм, самого тонкого), мы полагаем, что указанная погрешность не очень высока. Она во всяком случае не превышает 40 %, поскольку мы отличаем образцы $t \approx 130$ мкм и $t \approx 90$ мкм друг от друга. На наш взгляд наблюдаемый нами большой разброс значений ρ (например, $\rho(200$ мкм)/ $\rho(130$ мкм) = 0.87 Ом·см/0.184 Ом·см ≈ ≈ 5) нельзя объяснить погрешностью определения геометрических размеров образцов.

Мы также грубо определили полную концентрацию n носителей заряда в каждом образце, измесяя поперечную компоненту тензора магнитосопротивления. При этом мы пренебрегли зависимостью коэффициента Холла $R_H = \rho_{xy}/B$ от магнитного поля, пользуясь средним наклоном кривой $\rho_{xy}(B)$. Определенные таким образом концентрации приведены на рис. 4 b . Их разброс превышает порядок величины. Найденным значениям n и ρ соответствует подвижность $\mu = 1/\rho n e \lesssim 100$ см²/Вс, что свидетельствует о невозможности описания транспортных свойств Bi₂Te₂Se в терминах одной группы носителей заряда. В противном случае в магнитном поле $B \approx 6$ Тл, где начинаются ШдГ-осцилляции, $\omega_c \tau \ll 1$, что противоречит самому факту наблюдения осцилляций. Приведенные выше наблюдения свидетельствуют о том, что в образце присутствует несколько групп носителей заряда, причем носители первой группы имеют относительно маленьющую подвижность, но дают основной вклад в проводимость, а ШдГ-осцилляции происходят от другой группы носителей, которые характеризуются маленькой плотностью и гораздо большей подвижностью.

Присутствие в наших образцах нескольких групп носителей заряда также подтверждается тем, что каждая из них имеет сублинейный по магнитному полю эффект Холла, подобный наблюденному в Bi₂Te₂Se ранее [13]. В качестве примера на рис. 5 a показана зависимость $\rho_{xy}(B)$, измеренная на образце $t \approx 130$ мкм (сплошная линия). Чтобы исключить подмешивание продольной компоненты измеряемого сигнала в поперечную компоненту, мы выполняли измерения с переполюсовкой магнитного поля, вычитая сигналы при двух противоположных направлениях поля. Холловская компонента тензора магнитосопротивления ρ_{xy} мала по сравнению с диагональной компонентой ρ_{xx} (ср. рис. 5 a и σ). На рис. 5 b

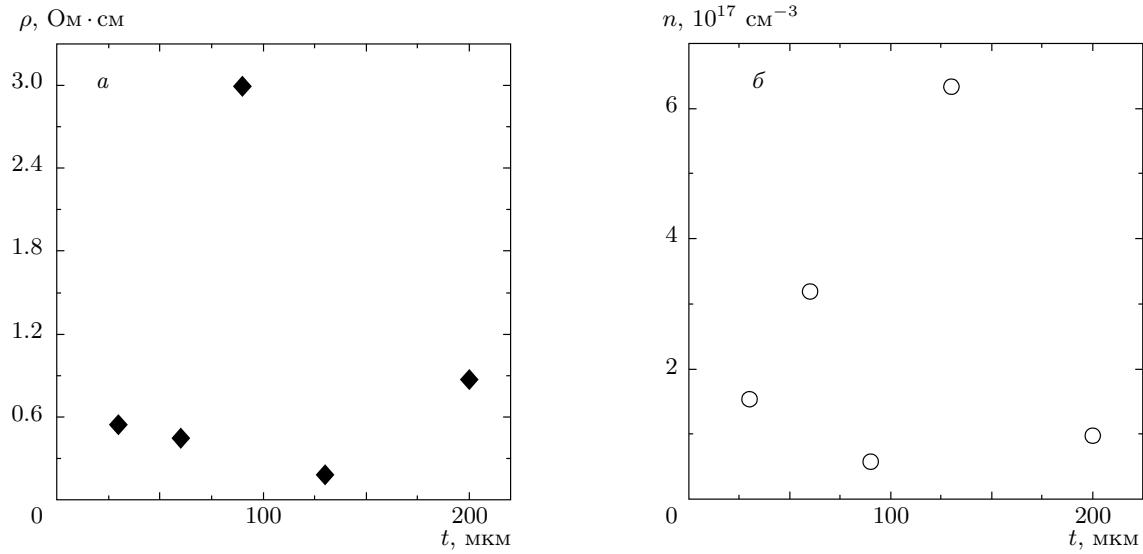


Рис. 4. Объемные свойства образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ разной толщины t : *а* — среднее удельное сопротивление ρ в нулевом магнитном поле при $T = 0.5$ К; *б* — концентрация n носителей, определенная из среднего наклона кривой $\rho_{xy}(B)$ в пренебрежении его зависимостью от магнитного поля

экспериментальная зависимость $\rho_{xy}(B)$ перестроена в коэффициент Холла $R_H(B)$ (сплошная линия). С ростом магнитного поля он уменьшается почти в два раза по сравнению со значением $R_H(B = 0)$. Во всем диапазоне магнитного поля $R_H < 0$, что соответствует электронной проводимости. Зависимость $R_H(B)$ показана также для образца $t \approx 30$ мкм при $T = 4.2$ К на рис. 3.

Таким образом, наши экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в совершенно разных по своим объемным свойствам образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, в которых сопротивления и концентрации основных носителей меняются хаотически и различаются от образца к образцу на порядок величины, наблюдаются квазидвумерные осцилляции ШдГ, обусловленные второй, неосновной, группой носителей заряда, плотность которых меняется от образца к образцу весьма слабо. Нам представляется возможным объяснить такое качественное различие свойств носителей заряда в обеих группах тем, что неосновные носители пространственно отделены от основных, например, находятся в поверхностном слое. Вместе с тем кажется маловероятным, чтобы такое качественное различие могло возникнуть между двумя группами объемных носителей в одном образце.

В Bi_2Se_3 известно наблюдение [23] двумерных ШдГ-осцилляций и квантового эффекта Холла, обусловленных объемными носителями, которые находят-

сятся в слабосвязанных слоях, поставленных друг на друга «стопкой». Чтобы прояснить природу носителей (объемных или поверхностных), дающих квазидвумерные ШдГ-осцилляции, наблюдаемые нами в $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, необходимо выяснить, есть ли систематическая зависимость их сопротивления от толщины t образца. В случае, если это объемные носители, то нужно ожидать, что их сопротивление на квадрат систематически уменьшается с ростом t . В случае, если это поверхностные носители, их сопротивление на квадрат не должно иметь систематической зависимости от t . Из сублинейной зависимости $\rho_{xy}(B)$ в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ разной толщины мы определили удельную проводимость носителей, связанных с ШдГ-осцилляциями, пользуясь методом, предложенным в работе [13] и основанным на вычислении тензора магнитосопротивления в модели с двумя группами носителей заряда [26]. При этом полная проводимость образца определяется двумя вкладами:

$$\sigma = \sigma^{3D} + \sigma^{2D}/t, \quad (1)$$

где $\sigma^{3D} = 1/\rho^{3D}$ — удельная проводимость в нулевом магнитном поле трехмерных (объемных) электронов, играющих в $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ основную роль, а $\sigma^{2D} = -1/\rho^{2D}$ — проводимость на квадрат носителей, дающих ШдГ-осцилляции. Мы считали, что эти носители тоже являются электронами, поскольку нам не удалось с приемлемой точностью описать экспери-

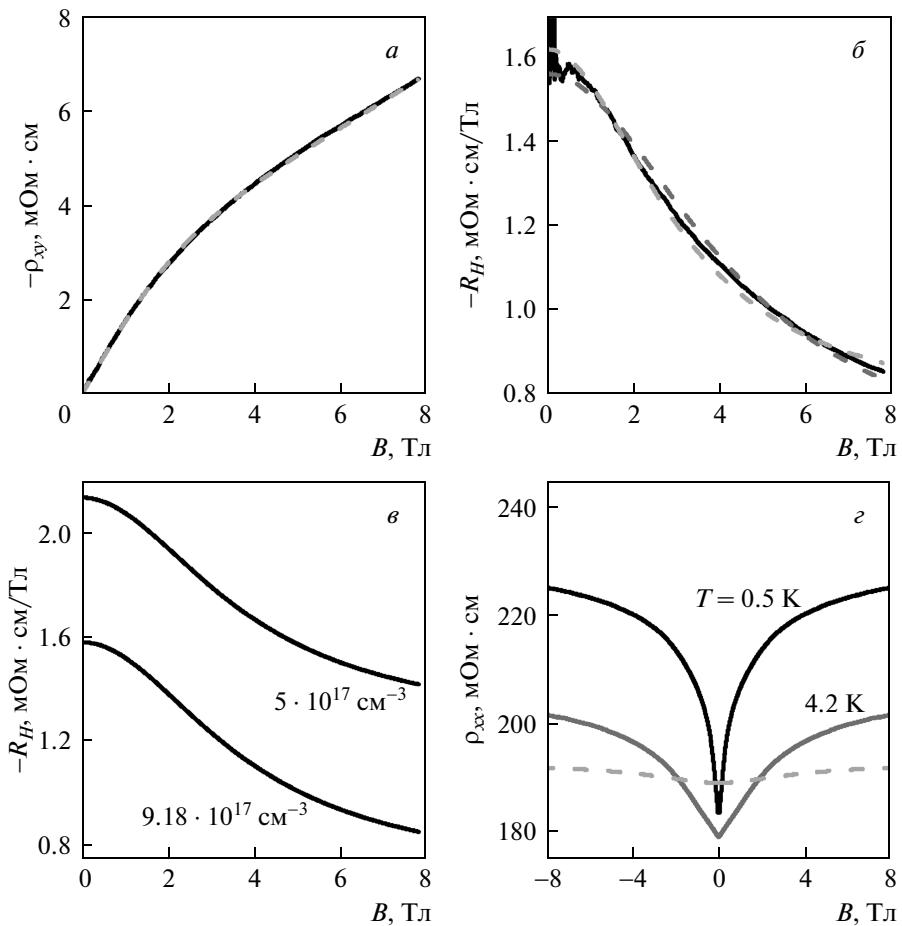


Рис. 5. а) Сублинейная магнитополевая зависимость недиагональной компоненты тензора магнитосопротивления $\rho_{xy}(B)$, измеренная в образце $t \approx 130$ мкм при $T = 0.5$ К в магнитном поле, направленном вдоль оси c_3 : черная линия — эксперимент; серая штриховая — расчет с параметрами $n^{2D} = 1.3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $\rho^{2D} = 1.81 \text{ кΩ}$, $n^{3D} = 9.18 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\rho^{3D} = 288.5 \text{ мΩ·см}$, при которых совпадение теории с экспериментом наилучшее. б) Коэффициент Холла $R_H = \rho_{xy}/B$: сплошная линия — эксперимент; темная и светлая штриховые линии — теоретические кривые, соответствующие верхней и нижней границам значений ρ^{2D} , для которых, подбирая параметр ρ^{3D} (при известных концентрациях), можно достаточно точно описать экспериментальную зависимость $R_H(B)$. в) Две теоретические кривые $R_H(B)$ для различных концентраций трехмерных электронов. Остальные параметры совпадают с использованными для построения штриховой кривой на рис. 5а. г) Сплошные линии — диагональная компонента тензора магнитосопротивления $\rho_{xx}(B)$, измеренная при $T = 0.5$ К и $T = 4.2$ К. Штриховая линия (для удобства сдвинута вдоль оси ординат): рассчитанный орбитальный эффект в магнитосопротивлении с использованием тех же параметров, что и для построения штриховой кривой на рис. 5а

ментальные кривые $\rho_{xy}(B)$ теоретическими, полагая знаки носителей в двух группах разными. В образцах, где одновременно присутствуют электроны и дырки, может наблюдаться не только нелинейный по магнитному полю, но даже и знакопеременный эффект Холла [11], однако в нашем случае наклон $d\rho_{xy}(B)/dB < 0$ не меняет знак.

Тензор магнитосопротивления выражается через удельные сопротивления ρ^{2D} , ρ^{3D} , а также концен-

трации n^{2D} , n^{3D} носителей обеих групп. В качестве концентраций электронов, связанных с ШДГ-осцилляциями, мы использовали значения n^{2D} (см. рис. 2). Концентрации трехмерных электронов n^{3D} в принципе можно вычислить, зная предел, к которому стремится постоянная Холла R_H в большом магнитном поле,

$$R_H = -1/e(n^{3D} + n^{2D}/t),$$

здесь $e > 0$ — абсолютная величина заряда электрона. Фактически, предела большого магнитного поля мы не достигали. Однако оказалось, что в экспериментально достижимой области параметров изменение концентрации n^{3D} в широком интервале значений приводит лишь к параллельному сдвигу кривой $R_H(B)$ вдоль оси ординат, как показано на рис. 5в. Это дает возможность весьма точно определить n^{3D} , даже не достигая предельного значения $R_H(B \rightarrow \infty)$.

Параметры ρ^{3D} и ρ^{2D} определялись так, чтобы наилучшим образом описать нелинейную форму кривой $R_H(B)$. Фиксируя ρ^{2D} и меняя ρ^{3D} , мы выяснили, что существует лишь относительно небольшой интервал значений $[\rho^{2D}]$, для которого можно подобрать ρ^{3D} так, чтобы теоретическая кривая хорошо описывала экспериментальную. На рис. 5а серой штриховой линией показана теоретическая кривая, наиболее хорошо описывающая экспериментально измеренную зависимость $\rho_{xy}(B)$ для образца $t \approx 130$ мкм. Параметры, которые использовались для построения этой кривой, приведены в подписи к рисунку. Штриховые линии рис. 5б, не очень хорошо совпадающие со сплошной экспериментальной кривой $R_H(B)$, соответствуют крайним значениям интервала $[\rho^{2D}]$, в котором, как мы считали, теоретические кривые хорошо описывают экспериментальную. Точность определения удельного сопротивления по описанной выше процедуре (т. е. величина интервала $[\rho^{2D}]$) зависит от того, насколько нелинейна кривая $R_H(B)$. Для образца $t \approx 30$ мкм из теоретической штрихпунктирной кривой рис. 3, описывающей зависимость $R_H(B)$ при $T = 4.2$ К, мы получили $\rho^{2D} = 3.46$ кОм. Аналогичная кривая при $T = 0.5$ К дает в пределах нашей точности то же значение ρ^{2D} .

Несмотря на то что, пользуясь моделью с двумя группами носителей заряда, нам удалось весьма хорошо описать зависимости $\rho_{xy}(B)$ в наших образцах (ср. черную кривую и серую штриховую кривую на рис. 5а, а также сплошную и штрихпунктирную кривые на рис. 3), эта модель оказывается недостаточной для описания зависимостей $\rho_{xx}(B)$. Это видно из рис. 5г, где сплошными кривыми показаны экспериментально измеренные зависимости $\rho_{xx}(B)$ в образце $t \approx 130$ мкм при двух температурах, 0.5 К и 4.2 К, а штриховая линия представляет рассчитанную диагональную компоненту тензора магнитосопротивления в модели с двумя типами носителей заряда с использованием параметров носителей, найденных из зависимости $\rho_{xy}(B)$ при $T = 0.5$ К, как описано выше. Видно, что орбитальный эффект в

магнитосопротивлении, вызванный наличием двух типов носителей, пренебрежимо мал по сравнению с другим эффектом, приводящим к большому провалу $\rho_{xx}(B)$ в нулевом магнитном поле, глубина которого увеличивается при понижении температуры. Это магнитосопротивление вызвано, по-видимому, квантовыми поправками к проводимости антилокализационного типа, появление которых ожидается в материалах с сильным спин-орбитальным взаимодействием, таких как $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [10]. Отметим, что в двумерном случае квантовая поправка, связанная с антилокализацией, не входит в коэффициент Холла в отличие от продольного магнитосопротивления [27].

Мы проверили, что при повороте образца относительно магнитного поля на угол $\phi = 90^\circ$ провал на зависимости $\rho_{xx}(B)$ в поле $B = 0$ остается того же порядка величины, что и при $\phi = 0$. Это подтверждает сделанное предположение, что основной вклад в проводимость дают трехмерные носители. Пользуясь параметрами, найденными выше для образца $t \approx 130$ мкм и приведенными в подписи к рис. 5, а также формулой (1), мы определили, что в образце $t \approx 130$ мкм ток двумерных носителей составляет примерно 1 % от полного тока. Наша попытка описать зависимость $\rho_{xy}(B)$, считая, что электроны в обеих группах являются трехмерными, т. е. используя формулу $\hat{\sigma} = \hat{\sigma}_1^{3D} + \hat{\sigma}_2^{3D}$ и предполагая, что поверхность Ферми в $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ имеет такую же форму, как поверхность Ферми в зоне проводимости Bi_2Te_3 (см. [1, стр. 197]), привела к противоречию. Оно связано с тем, что подвижность электронов, дающих ШдГ-осцилляции, оказалась на три порядка меньше, чем подвижность электронов во второй группе.

С помощью измеренных сублинейных зависимостей $\rho_{xy}(B)$ мы определили удельное сопротивление ρ^{2D} в пяти образцах толщинами $t = 30, 60, 90, 130, 200$ мкм. Эти значения ρ^{2D} построены для разных t на рис. 6. Интервалы $[\rho^{2D}]$, показывающие точность определения удельного сопротивления двумерных электронов (см. выше), изображены вертикальными отрезками. Сопротивление на квадрат ρ^{2D} в образцах разных толщин не зависит систематически от t . Такое поведение характерно для поверхностных, а не объемных носителей. Как и ожидается для поверхностных носителей, вклад в полную проводимость σ^{2D}/t уменьшается с ростом толщины образцов. Так, например, для образца $t \approx 30$ мкм ток поверхностных носителей составляет около 5 % от полного тока, что в пять раз превышает аналогичную величину в образце $t \approx 130$ мкм. Если бы ШдГ-осцилляции происходили от объемных носите-

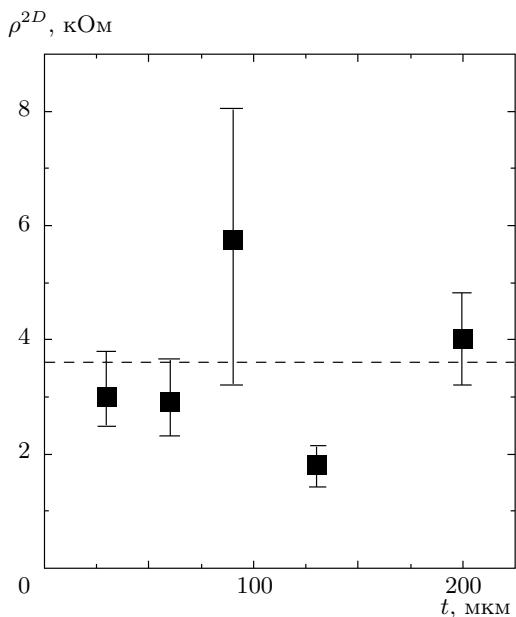


Рис. 6. Значения параметров ρ^{2D} , обеспечивающих наилучшее совпадение теоретических и экспериментальных кривых $\rho_{xy}(B)$, определенные для образцов разной толщины t

лей, то их сопротивление на квадрат систематически уменьшалось с толщиной, а вклад в полную проводимость не имел систематической зависимости от t , как и для электронов первой группы, дающих основной вклад в проводимость наших образцов (см. рис. 4a).

Отметим, что рост доли поверхностного тока с уменьшением толщины искажается из-за различия полных удельных сопротивлений образцов, имеющего несистематический характер. Горизонтальная штриховая линия рис. 6 ($\rho_{RMS}^{2D} = 3.6$ кОм) проведена так, чтобы среднеквадратичное отклонение от точек было минимальным. Тот факт, что величина ρ^{2D} отклоняется от ρ_{RMS}^{2D} и меняется от образца к образцу, может означать наличие расслоений внутри образца между квинтетами, в результате чего появляются дополнительные параллельные каналы двумерной проводимости. Этому способствует наличие слабых ван-дер-ваальсовых связей. Количество таких расслоений в образце является случайной величиной. О возможности существования подобных расслоений ранее сообщалось в слоистом соединении InSe, в котором, как и в $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, имеются двумерные осцилляции магнитосопротивления [20, 21]. Еще одной причиной отличия ρ^{2D} от ρ_{RMS}^{2D} может быть влияние объемных носителей на поверхностные. Та-

кое объяснение выглядит правдоподобным, поскольку поведение ρ^{2D} на рис. 6 напоминает поведение ρ на рис. 4a, хотя разброс значений ρ^{2D} существенно меньше. В этом случае некоторая неодинаковость поверхностных свойств разных образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ вызвана сильным различием их объемных свойств.

Осцилляции ШдГ, которые мы наблюдаем, могут происходить от поверхностных состояний с линейным законом дисперсии, характерных для топологических изоляторов, или от состояний в квантовой яме, образованной приповерхностным загибом зон. В последнем случае трудно объяснить одинаковость периодов осцилляций в разных образцах, поскольку можно ожидать, что загиб зон зависит от состояния поверхности и может меняться от образца к образцу.

О наличии загиба зон у поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ свидетельствуют данные сканирующей тунNELьной спектроскопии. На рис. 7a показана типичная dI/dV -характеристика, измеренная нами в сверхвысоком вакууме на сколотой атомно-гладкой поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. На ней виден весьма широкий провал (светлая область), который естественно интерпретировать как следствие наличия зонной щели в объеме полупроводника. Темные области соответствуют участкам, на которых начинается резкий рост dI/dV -сигнала. Мы объясняем этот рост началом заполнения состояний валентной зоны (слева) и зоны проводимости (справа). Величина щели $\Delta \gtrsim 0.6$ эВ, полученная с помощью тунNELьной спектроскопии (нижняя граница ее значений соответствует ширине светлой области на рис. 7a), превышает щель 0.4 эВ, которая наблюдается при помощи фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением [7]. Мы связываем это с влиянием электрического поля острия на загиб зон у поверхности образца. Можно считать, что в районе уровня Ферми, $V_s = 0$, это влияние пренебрежимо мало, но оно становится все более существенным по мере удаления от уровня Ферми. В пределах светлой области на рис. 7a сигнал dI/dV_s , пропорциональный тунNELьной плотности состояний, не обращается в нуль, а приблизительно линейно зависит от напряжения V_s , приложенного к образцу относительно иглы. Линейная зависимость плотности состояний от энергии ожидается у поверхностных носителей с дираковским спектром.

Отсутствие дрейфа иглы от поверхности при измерении тунNELьного сигнала с отключенной обратной связью проверено построением нормированной кривой $(dI/dV_s)/(I/V_s)$, которая показана на рис. 7b. Нормированный таким образом сигнал в

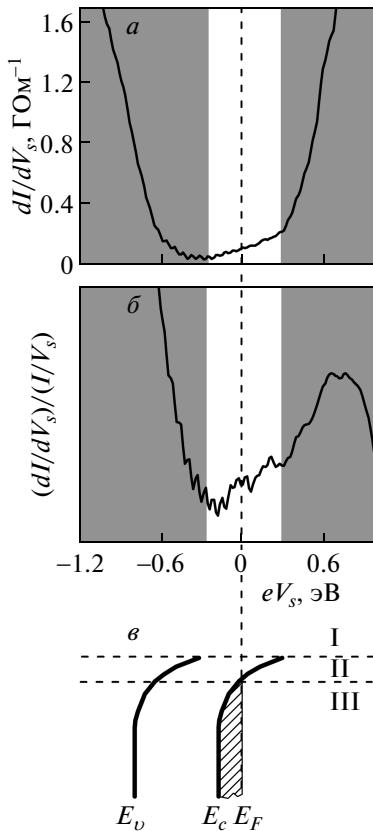


Рис. 7. а) Типичная dI/dV -характеристика, измеренная на поверхности образца $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ в сверхвысоком вакууме $P \approx 8 \cdot 10^{-11}$ мбар при температуре образца $T = 35$ К, V_s — напряжение, приложенное на образец относительно иглы. б) Та же кривая, что и на рис. 7а, но нормированная. в) Схематический рисунок загиба зон у поверхности, который позволяет согласовать результаты транспортных измерений и сканирующей туннельной спектроскопии; E_v — потолок валентной зоны в объеме, E_c — дно зоны проводимости в объеме, I — поверхность $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, II — слой обеднения, III — объем $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Штриховкой показаны заполненные электронные состояния в зоне проводимости

окрестности уровня Ферми не зависит от параметров туннельного барьера [28] и с точностью до видимого на рис. 7б шума отражает линейное изменение туннельной плотности состояний с V_s .

Качественно измеренная нами dI/dV -характеристика на поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ скорее напоминает характеристику Bi_2Se_3 [29], чем характеристику Bi_2Te_3 [30], где внутри провала зависимость $dI(V_s)/dV_s$ существенно нелинейна из-за неидеаль-

ности дираковского конуса. Отсутствие заметных искажений дираковского конуса в $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ при энергиях ниже дна зоны проводимости согласуется с данными работы [31], согласно которым искажение конуса наиболее ярко проявляется лишь в области, где состояния зоны проводимости сосуществуют с поверхностными состояниями, о чём свидетельствуют наблюдения интерференции и анизотропного рассеяния квазичастиц на поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$.

Обращает на себя внимание тот факт, что на типичной dI/dV -характеристике $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ уровень Ферми у поверхности (обозначен с помощью штриховой линии, проведенной через $V_s=0$ на рис. 7) располагается приблизительно в середине щели. С помощью измерений dI/dV -характеристик $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ положение уровня Ферми внутри щели было установлено также в работах других авторов [31, 32]. Наши результаты измерения dI/dV -характеристик не согласуются с данными магнитотранспортных измерений, приведенными выше, которые показывают электронную проводимость в объеме $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, что свидетельствует о положении уровня Ферми выше дна зоны проводимости.

Снять это противоречие можно, предположив существование приповерхностного загиба зон, как схематически нарисовано на рис. 7в. При таком загибе зон поверхностный слой (I) оказывается отделенным от объема образца (III) слоем обеднения (II). Можно ожидать, что существование такого слоя обеднения в наших образцах приводит к ослаблению влияния объемных носителей на поверхностные. Очень грубо толщину этого слоя в теллуридах висмута мы оцениваем по формуле

$$d = \sqrt{\epsilon \epsilon_0 \Delta / N^D e^2} \approx 100 \text{ нм},$$

где $\Delta \approx 0.4$ эВ — величина щели в $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [7], $\epsilon \approx 100$ — диэлектрическая проницаемость теллурида висмута в длинноволновом пределе [1], $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \Phi/\text{м}$, а $N^D \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ — концентрация донорных примесей, которую мы берем по порядку величины равной концентрации объемных носителей заряда в $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (см. рис. 4б). Исходя из этой оценки можно ожидать, что в транспортных свойствах образцов толщиной $t \lesssim 2d = 200$ нм будут доминировать поверхностные носители. Отметим работу [16], в которой авторы на основании измерения температурных зависимостей сопротивления пришли к заключению, что уровень Ферми в тонких (примерно 20 нм) пленках $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ находится в щели, что согласуется с приведенной выше картиной.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ характерно наличие квазидвумерных осцилляций ШдГ, положение которых зависит только от компоненты магнитного поля вдоль оси c_3 и которые пропадают с точностью до случайных отклонений при повороте образца так, чтобы поверхность скола стала параллельна магнитному полю. Наши экспериментальные результаты свидетельствуют о наличии в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ толщиной от 30 до 200 мкм двух типов носителей заряда, объемных и поверхностных электронов, причем наблюдаемые нами ШдГ-осцилляции магнитосопротивления связаны с поверхностными электронами. Последнее заключение основывается на двух экспериментально установленных нами фактах: 1) периоды ШдГ-осцилляций, измеренные на разных образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, почти одинаковы; 2) несмотря на сильное различие объемных свойств от образца к образцу, величина сопротивления на квадрат электронов, связанных с ШдГ-осцилляциями, характеризуется сравнительно небольшим разбросом и не зависит систематически от толщины образцов.

Экстраполируя результаты, полученные нами на толстых образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, в область меньших толщин, можно ожидать, что поверхностные носители будут доминировать в транспортных свойствах пластинок или пленок толщиной $t \lesssim 200$ нм. В нашей работе получено экспериментальное свидетельство того, что даже в толстых образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, где доминируют объемные носители, можно наблюдать ШдГ-осцилляции, связанные с поверхностными носителями. Мы объясняем это относительно низкой подвижностью объемных носителей и относительно высоким удельным сопротивлением $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, благодаря чему вклад поверхностных носителей в транспортные свойства оказывается сравнительно большим. Известные нам измерения кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ в больших магнитных полях [33] ($B \leq 45$ Тл) не обнаруживают появления осцилляций с другим периодом, которые могли бы быть связаны с объемными носителями.

Мы хотим подчеркнуть, что существование слоя обеднения в условиях сверхвысокого вакуума делает маловероятным появление у поверхности наших образцов электронных состояний размерного квантования подобных тем, которые наблюдались на образцах Bi_2Se_3 в работе [15]. Из измерений фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением [34, 35] известно, что при экспозиции халькогенидов висмута в атмосфере на их поверхности происходит загиб зон на величину, меньшую или

приблизительно равную 0.2 эВ, в сторону обогащения электронами (дно зоны проводимости смещается по энергии вниз). В наших образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, где уровень Ферми находится посередине щели шириной $\Delta \approx 0.4$ эВ, такой загиб может привести лишь к уменьшению слоя обеднения. Это является аргументом в пользу того, что поверхностные ШдГ-осцилляции, наблюдаемые нами в $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, происходят от топологических поверхностных состояний, а не от состояний размерного квантирования. Окончательный ответ на этот вопрос могло бы дать исследование ШдГ-осцилляций в образцах, снабженных задним затвором.

Мы благодарны С. И. Дорожкину, Н. А. Абдуллаеву, М. Ю. Мельникову, Э. В. Девятову, А. А. Шашкину, В. С. Храпаю и В. В. Дремову за обсуждения на разных стадиях этой работы. Мы также благодарим И. С. Бурмистрова за прочтение чернового варианта нашей статьи и замечания и Д. В. Матвеева за проведение рентгеновского энергодисперсионного анализа. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-00015), а также программы ОФН РАН «Спинtronика». Один из авторов (В. С. С.) также благодарит Министерство образования и науки РФ за частичную поддержку работы в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки 2014–2020» (Соглашения № 14.587.21.0006, уникальный идентификатор RFMEF158714X0006).

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов, *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* , Наука, Москва (1972).
2. L. Fu and C. L. Kane, Phys. Rev. B **76**, 045302 (2007).
3. Y. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 102001 (2013).
4. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi et al., Nature Phys. **5**, 438 (2009).
5. Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh et al., Nature Phys. **5**, 398 (2009).
6. Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu et al., Science **325**, 178 (2009).
7. K. Miyamoto, A. Kimura, T. Okuda et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 166802 (2012).
8. T. Zhang, P. Cheng, X. Chen et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 266803 (2009).

9. S. Kim, S. Yoshizawa, Y. Ishida et al., Phys. Rev. Lett. **112**, 136802 (2014).
10. J. Chen, X. Y. He, K. H. Wu et al., Phys. Rev. B **83**, 241304(R) (2011).
11. D.-X. Qu, Y. S. Hor, J. Xiong et al., Science **329**, 821 (2010).
12. J. G. Analytis, R. D. McDonald, S. C. Riggs et al., Nature Phys. **6**, 960 (2010).
13. Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki et al., Phys. Rev. B **82**, 241306(R) (2010).
14. A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 066803 (2012).
15. N. Bansal, Y. S. Kim, M. Brahlek et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 116804 (2012).
16. P. Gehring, B. Gao, M. Burghard et al., Appl. Phys. Lett. **101**, 023116 (2012).
17. М. В. Голубков, Ю. И. Горина, Г. А. Калюжная и др., Письма в ЖЭТФ **98**, 533 (2013).
18. K. Eto, Z. Ren, A. A. Taskin et al., Phys. Rev. B **81**, 195309 (2010).
19. J. Xiong, A. C. Petersen, D. Qu et al., Physica E **44**, 917 (2012).
20. Г. Л. Беленький, М. О. Годжаев, В. Н. Зверев, Письма в ЖЭТФ **43**, 594 (1986).
21. Г. Л. Беленький, Е. А. Выродов, В. Н. Зверев, ЖЭТФ **94**, 276 (1988).
22. Н. А. Абдуллаев, С. Ш. Каҳраманов, Т. Г. Керимова и др., ФТП **43**, 156 (2009).
23. H. Cao, J. Tian, I. Miotkowski et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 216803 (2012).
24. Y. Xu, I. Miotkowski, C. Liu et al., Nature Phys. **10**, 956 (2014).
25. N. N. Kolesnikov, E. B. Borisenko, D. N. Borisenko et al., J. Cryst. Growth **300**, 294 (2007).
26. Дж. Займан, *Принципы теории твердого тела*, Мир, Москва (1974), с. 283–287.
27. H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 18 (1983).
28. C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford Univ. Press (2008), p. 337.
29. S. Urazhdin, D. Bilc, S. D. Mahanti et al., Phys. Rev. B **69**, 085313 (2004).
30. Z. Alpichshev, J. G. Analytis, J.-H. Chu et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 016401 (2010).
31. M. Nurmamat, E. E. Krasovskii, K. Kuroda et al., Phys. Rev. B **88**, 081301(R) (2013).
32. S. Jia, H. Beidenkopf, I. Drozdov et al., Phys. Rev. B **86**, 165119 (2012).
33. J. Xiong, Y. Luo, Y. Khoo et al., Phys. Rev. B **86**, 045314 (2012).
34. C. Chen, S. He, H. Weng et al., Proc. Nat. Acad. Sci. USA **109**, 3694 (2012).
35. K. Hoefer, C. Becker, D. Rata et al., Proc. Nat. Acad. Sci. USA **111**, 14979 (2014).