

5.3.4 缺陷对 Bi_2Se_3 薄膜的朗道能级的影响

在 Bi_2Se_3 薄膜的表面可观测到表面态的 Dirac 型电子的朗道能级[21], 我们在此基础上研究了掺杂的 Cu 和 Cr 诱导的缺陷对朗道能级的影响。

图 5.24 (a) 给出了 Bi_2Se_3 薄膜在室温下沉积少量 Cu 后的 STM 形貌图, 此时共有 G 和 H 两类缺陷, 缺陷密度很低, 可以研究单个缺陷对朗道能级的影响。图 5.24 (b) 给出的是沿 G 和 H 两个缺陷之间的连线做的一系列的 STS 谱, 研究朗道能级随到缺陷距离的变化。我们可以看到在远离缺陷的地方存在非常明显的朗道能级; 随着向缺陷靠近, 朗道能级没有变差的迹象; 在缺陷 G 和 H 的中心, 依然可以观察到非常好的朗道能级。上述结果表明在缺陷密度很低时, 处于间隙位置的单个 Cu 缺陷对朗道能级没有影响。我们在缺陷 H 的中心做了一系列变磁场的 STS 谱, 并提取朗道能级的一级峰与零级峰的能量间隔 (LL1-LL0) 做与 $\sqrt{B}$ 的线性拟合, 结果如图 5.24 (c) 所示。我们看到此时样品中的载流子依然满足线性 Dirac 电子的性质。进一步增加 Cu 缺陷的密度, 如图 5.25 (a) 所示, 此时表面态的朗道能级消失 (图 5.25 (b))。上述结果表明在缺陷密度很高时, 缺陷会抑制表面态的朗道能级。

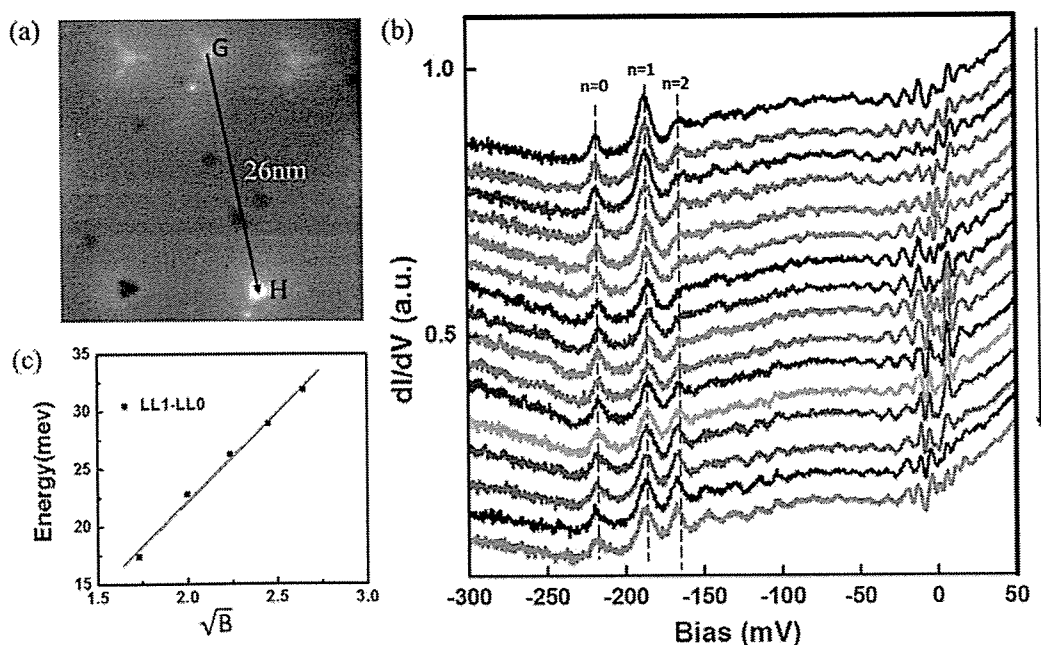


图 5.24 (a) Bi_2Se_3 薄膜表面沉积少量 Cu 后的 STM 形貌图 ($32 \text{ nm} \times 32 \text{ nm}$, 0.5 V , 0.1 nA)。 (b) 7 T 磁场下, 沿(a)中的直线所做的一系列的 STS 谱。做谱条件: $V = 0.05 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$ 。 (c) 朗道能级的一级峰与零级峰的能量间隔 (LL1-LL0) 与 $\sqrt{B}$ 的关系及线性拟合。

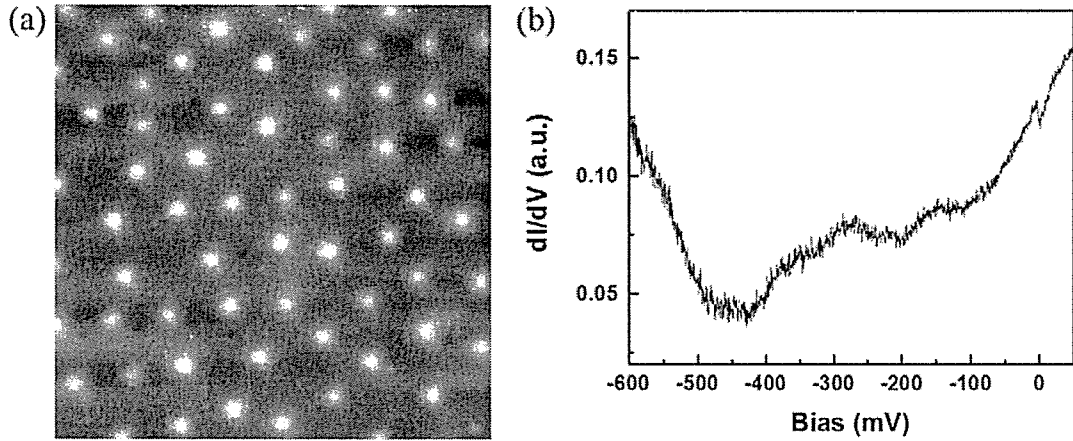


图 5.25 (a) Bi_2Se_3 薄膜表面沉积 0.5ML Cu 后的 STM 形貌图 ($50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, 1.0 V, 0.1 nA)。 (b) 7T 磁场下, 在(a)对应的表面做的 STS 谱。做谱条件: $V = 0.05 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$ 。

掺 Cu 后的样品在 480 K 退火, 处于间隙位置的 Cu 原子扩散到层间, 形成 CuBiSe_2 化合物, 表面恢复为 Bi_2Se_3 的表面。在这样的表面上我们研究朗道能级的变化, 结果如图 5.26 所示。我们看到此时表面态的朗道能级非常好, 甚至比本征的 Bi_2Se_3 薄膜的朗道能级还要清楚。我们以各个朗道能级峰对应的能量值为纵坐标, 以 $\sqrt{nB}$ 为横坐标, 得到能量值与 $\sqrt{nB}$ 的关系, 如图 5.26 (b) 所示。两者满足很好的线性关系, 表明此时 Bi_2Se_3 薄膜的线性的狄拉克费米子的能带色散关系得以维持, 这种条件下的 Cu 掺杂并没有改变 Bi_2Se_3 薄膜的表面态。

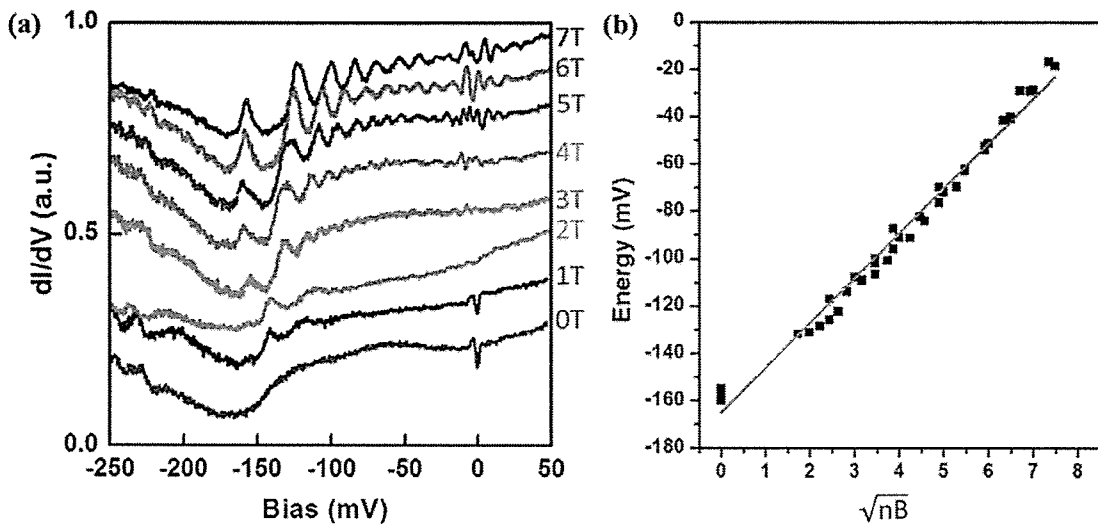


图 5.26 (a) 掺入 0.5 ML 的 Cu 的 Bi_2Se_3 薄膜经 480 K 退火后, 在表面在所做的一系列的不同磁场下的 STS 谱。做谱条件: $V = 0.05 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$ 。 (c) 各个朗道能级峰对应的能量值与 $\sqrt{nB}$ 的关系及线性拟合。

下面我们研究 Cr 缺陷对朗道能级的影响。低温沉积 Cr 加 500K 退火得到的 Bi_2Se_3 薄膜表面有很多 Cr 团簇。为避免其对朗道能级的影响, 我们采用先生长 20QL 的 Bi_2Se_3 薄膜, 然后在表面共沉积 1QL 的 Bi, Cr 和 Se 的方法制备样品, 其形貌如图 5.27 (a) 所示。我们研究了不同的 Cr 的缺陷密度的情况下, 缺陷对朗道能级的影响。与 Cu 诱导的缺陷类似, 在低的缺陷密度下 (5.27 (b)), 表面态不受破坏, 缺陷对朗道能级没有影响 (5.27 (d)); 在高的缺陷密度下 (5.27 (c)), 表面态的朗道能级消失 (5.27 (e))。

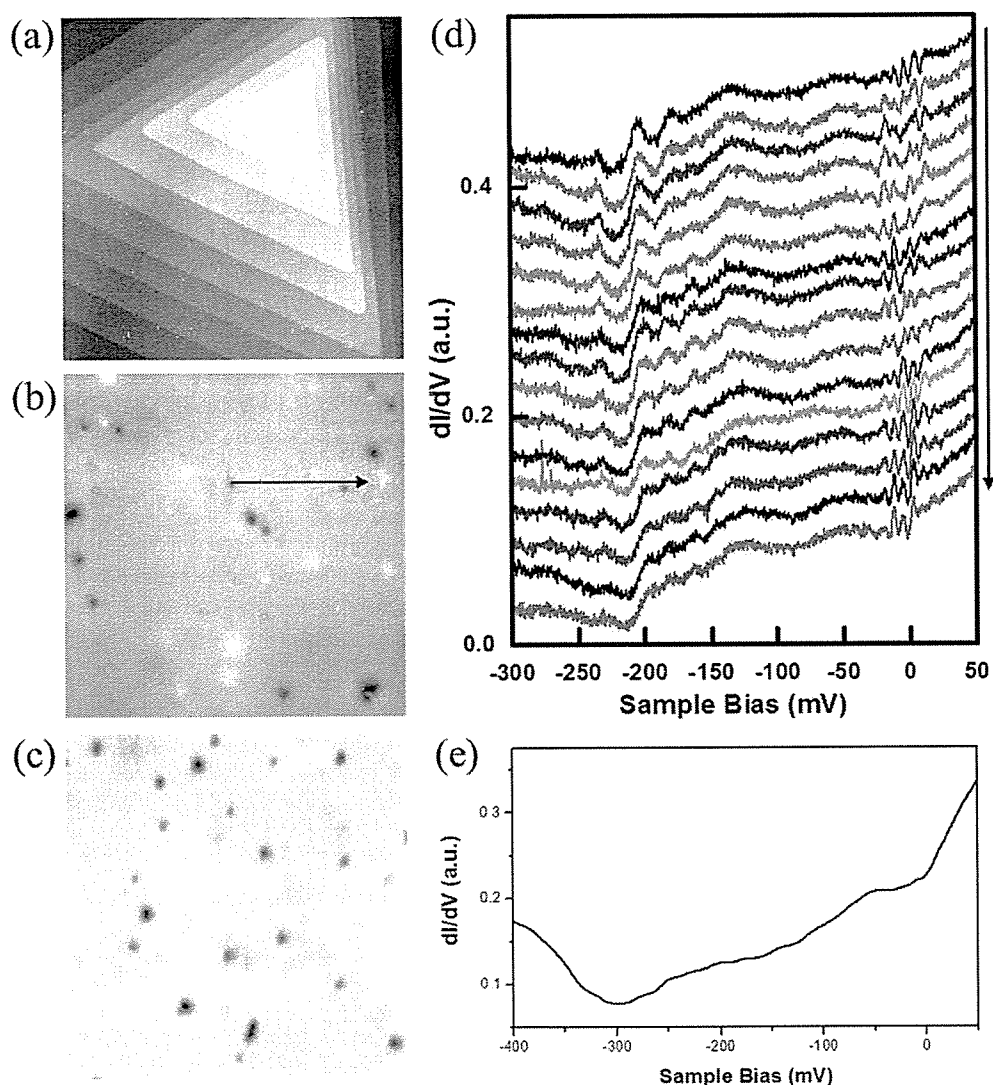


图 5.27 (a) Bi_2Se_3 薄膜表面共沉积 1QL 的 Bi, Cr 和 Se 的样品的 STM 形貌图 ($450 \text{ nm} \times 450 \text{ nm}$, 3.0 V , 0.05 nA)。 (b)、 (c) 低 Cr 缺陷密度(b)和高 Cr 缺陷密度(c)的样品的 STM 形貌图 ($40 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$, 1.0 V , 0.1 nA)。 (d) 7 T 磁场下, 沿(b)中的直线 (16 nm) 所做的一系列 STS 谱。做谱条件: $V = 0.05 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$ 。 (e) 在高 Cr 缺陷密度的表面做的 STS 谱。做谱条件: $V = 0.05 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$ 。

下面我们就来讨论缺陷对朗道能级的影响。在垂直的恒定的外磁场作用下，电子在平面内做圆周运动，磁长度 $l_B = \sqrt{\hbar / eB}$ 决定了其转动半径。在 7T 磁场下，做圆周运动的最小半径为 10 nm。电子在运动过程中，还要受到缺陷等因素的散射，使其准粒子寿命减小。当缺陷间距大于磁长度时，电子的圆周运动几乎不受影响，因此可以观察到清楚的朗道能级；当缺陷间距小于或等于磁长度时，电子不可避免的要受到缺陷的散射，无法完成圆周运动，导致观察不到朗道能级。缺陷密度是影响朗道能级的重要因素。

5.3.5 Bi_2Se_3 薄膜与超导 FeSe 薄膜的界面研究

我们利用 MBE 方法成功地制备出拓扑绝缘体薄膜，为了寻找 Majorana 费米子，需要在此基础上制备出超导体的薄膜，得到很好的拓扑绝缘体和超导体的界面[33]。我们首先在 Bi_2Se_3 薄膜表面沉积元素超导体—铅 (Pb)，得到的 STM 形貌图如图 5.28 所示。Pb 在 Bi_2Se_3 表面的生长是岛状生长模式，不能形成好的超导薄膜，而且界面是很糟糕的，因此不适于我们研究 Majorana 费米子。

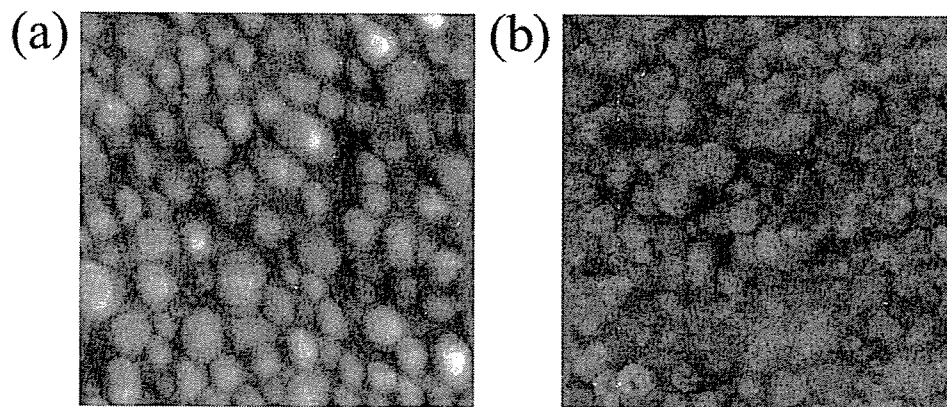
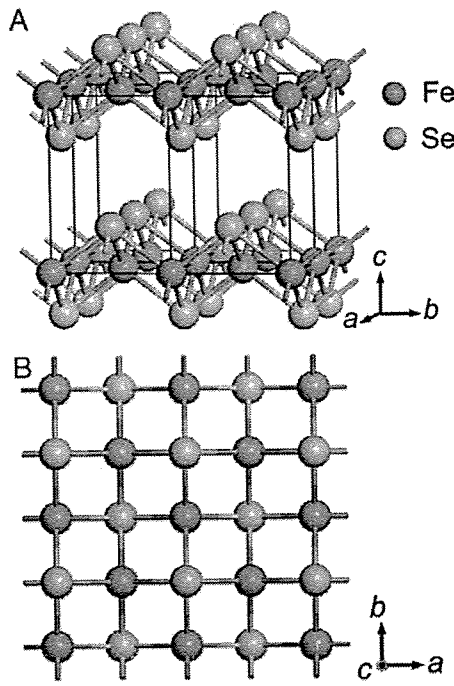


图 5.28 (a) 衬底温度为 200 K 时生长 4ML 的 Pb，并在室温退火 2 小时后的 STM 形貌图 (200 nm×200 nm, 3 V, 0.1 nA)。 (b) 图 (a) 的样品在室温长时间退火后的 STM 形貌图 (200 nm×200 nm, 3 V, 0.1 nA)。

在最近发现的铁基超导体中，有一类“11”体系的化合物—FeSe，它结构简单而且是层状化合物，在 Bi_2Se_3 表面的生长会采用范德瓦尔斯外延模式，应当可以得到很好的界面。Fe-Se 的相图非常复杂，图 5.29 给出的是超导的 β -FeSe 相的晶体结构示意图[34]。它与 PbO 的结构类似，沿 c 轴方向，Se-Fe-Se 三个原子

图 5.29 β -FeSe 相的结构示意图。

层 (TL, Triple Layer) 组成一个原胞, 堆垛而成, $c = 0.552 \text{ nm}$; 在 a - b 平面, 原子排列成四方结构, $a = b = 0.378 \text{ nm}$ 。上下各两个 Se 原子与一个 Fe 原子以共价键结合, 形成 FeSe_4 的四面体结构, Fe 原子位于四面体的中心。在相邻两个 TL 之间, Se 原子和 Se 原子之间是范德瓦尔斯相互作用。 Bi_2Se_3 薄膜在比较高的衬底温度 ($>300^\circ\text{C}$) 下会脱附, 但在 220°C 条件下制备出的 FeSe 是富 Se 相, β -FeSe 相的超导电性对组分非常敏感, 因此在 Bi_2Se_3 表面生长 FeSe 可以得到很好的界面, 但生长的 FeSe 是不超导的。

我们首先制备出超导的 FeSe 薄膜, 然后再进行 Bi_2Se_3 薄膜的生长。图 5.30 显示的是我们利用 MBE 方法在衬底温度为 450°C 的条件下制备的超导 FeSe 薄膜及利用 STM/STS 进行的表征。我们可以清楚地观测到超导能隙及磁通, 但磁通的形状是椭圆形, 表明 FeSe 中电子配对函

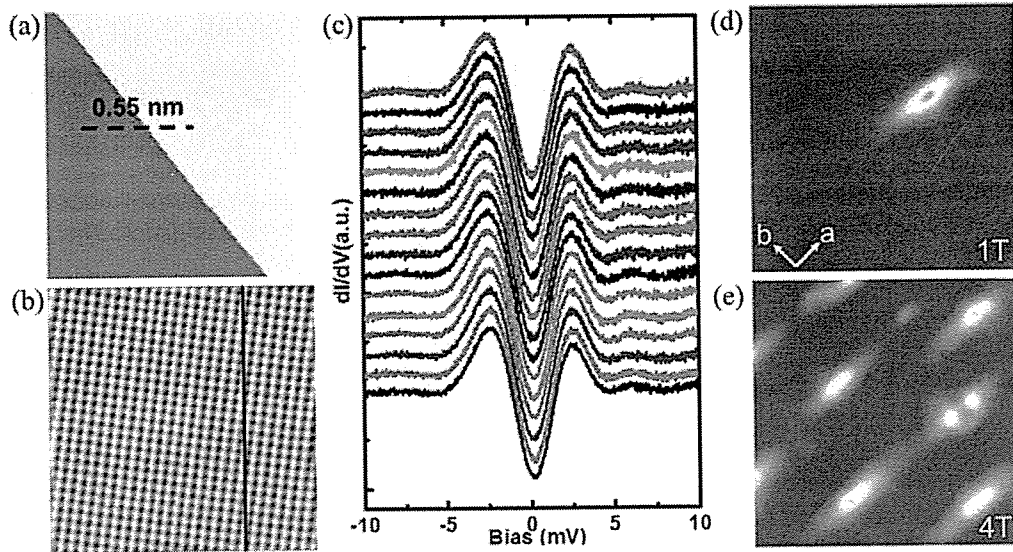


图 5.30 (a) FeSe 薄膜的 STM 形貌图 ($100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, 2.5 V , 0.1 nA)。台阶高度为 0.55 nm , 与理论值非常接近。(b) FeSe 表面的原子分辨图像 ($10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$, 10 mV , 0.1 nA)。(c) 4.8 K 下沿图(b)中黑线做的一系列 STS 谱, 表明样品的电子结构非常均匀。做谱条件: $V = 10 \text{ mV}$, $I = 0.1 \text{ nA}$ 。(d)和(e) 不同磁场下的磁通分布 ($60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$, 10 mV , 0.1 nA)。

数具有 C_2 对称性。关于 FeSe 薄膜的生长及性质的更详细的介绍见参考文献[35]。

制备出超导的 FeSe 薄膜后, 我们以此为衬底生长 Bi_2Se_3 薄膜。 Bi_2Se_3 薄膜的生长方法与在石墨烯衬底上生长的方法一样, 衬底温度保持在 220°C 。图 5.31 是我们得到的生长了 0.5 QL 的 Bi_2Se_3 后表面的 STM 形貌图。在原本光滑平整的 FeSe 表面 (图 5.31(a)) 出现了一些条纹结构 (图 5.31(b)), 条纹结构平铺在 FeSe 表面并随着 FeSe 表面的起伏而连续的变化。在没有条纹结构的区域, 表面依然是平整的, 台阶高度为 0.55 nm , 与 FeSe 一个 TL 的高度一致; 条纹结构的高度为 0.4 nm , 与 Bi_2Se_3 一个 QL 的高度 (0.95 nm) 不一致。高分辨的条纹结构和 FeSe 界面的 STM 形貌图如图 5.32 所示, 两者之间形成很明显的分界面。此时的 FeSe 表面不再是 (1×1) 相, 而变为富 Se 的 $\sqrt{5}\times\sqrt{5}$ 相 (图 5.32 (b)), 仍然为四方结构。 $\sqrt{5}\times\sqrt{5}$ 相不再表现超导性质, 它是半导体性质的[35]。图 5.32 (c) 显示的是条纹结构的原子分辨图, 原子排列成密堆积的六角结构, 晶格常数 $a = 0.41 \pm 0.01\text{ nm}$, 原子连续的变化形成略有起伏 ($\Delta h = 0.089\text{ nm}$) 的条纹结构。

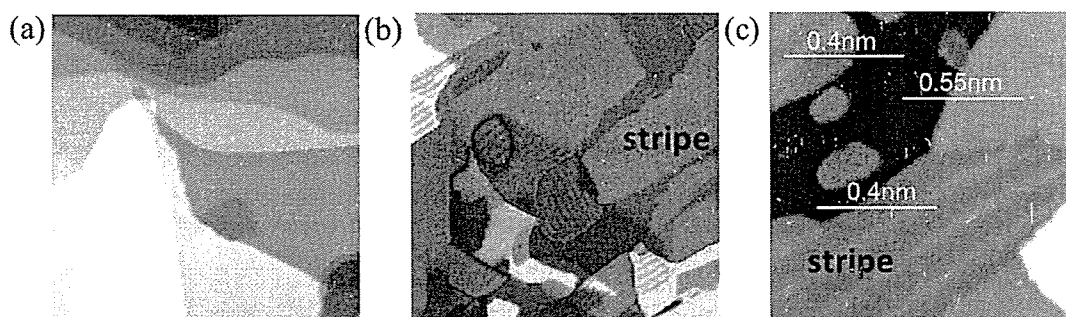


图 5.31(a) FeSe 薄膜表面的大面积的 STM 形貌图 ($300\text{ nm} \times 300\text{ nm}$, 5 V , 0.1 nA)。 (b) 生长了 0.5QL 的 Bi_2Se_3 后表面的 STM 形貌图, 出现了很多条纹结构 ($300\text{ nm} \times 300\text{ nm}$, 5 V , 0.1 nA)。 (c) 放大的条纹结构与 FeSe 表面的 STM 形貌图 ($60\text{ nm} \times 60\text{ nm}$, 2.5 V , 0.1 nA)。

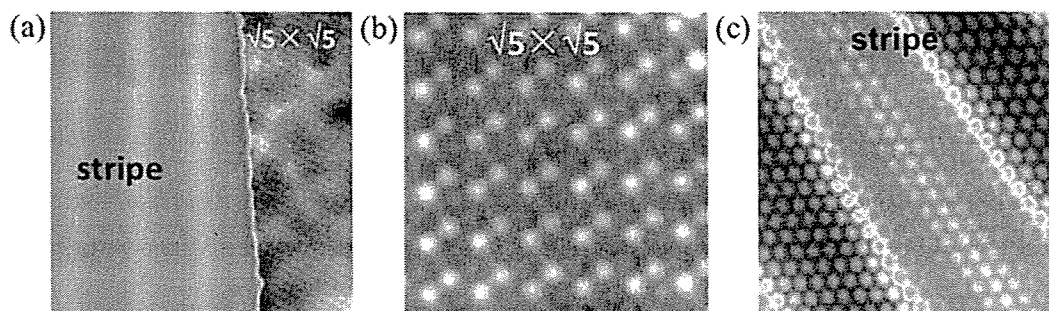


图 5.32 (a) 条纹结构和 FeSe 界面的高分辨的 STM 形貌图 ($30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$, 0.5 V , 0.1 nA)。 (b) $\sqrt{5}\times\sqrt{5}$ 相的原子分辨 ($5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$, 1 mV , 0.1 nA)。 (c) 条纹结构的原子分辨 ($7\text{ nm} \times 7\text{ nm}$, 1 mV , 0.1 nA)。

当表面全部被条纹结构铺满后,继续生长 Bi_2Se_3 ,表面会出现高度为 0.95 nm 高的岛,如图 5.33 (a) 所示。岛的高度,表面的原子分辨图以及 STS 谱(图 5.34 (b))均表明生成的岛就是 1QL 的 Bi_2Se_3 薄膜。继续增加覆盖度, Bi_2Se_3 薄膜呈现 QL-by-QL 的生长模式,与在石墨烯上的生长模式一样(图 5.33 (b))。当 Bi_2Se_3 薄膜的厚度为 4QL 时,条纹结构将消失掉(图 5.33 (c))。图 5.26 所示为界面的条纹结构,1QL 和 2QL 的 Bi_2Se_3 薄膜的高度截面图和 STS 谱。随着 Bi_2Se_3 层数的增加,条纹的起伏从 $\Delta h = 0.089 \text{ nm}$ 逐渐减弱到 $\Delta h = 0.024 \text{ nm}$ 。从图 5.33 (a) 可以清楚地看到,1QL 厚的 Bi_2Se_3 薄膜的条纹结构与界面的条纹结构是重合的。1QL 厚的 Bi_2Se_3 薄膜没有条纹结构[19]。若它长在具有条纹结构的衬底上,它将克隆衬底的结构特征,表现出条纹的特点。但由于它和衬底之间还存在着范德瓦尔斯相互作用,这可以减弱衬底对其结构的影响,所以 1QL 厚的 Bi_2Se_3 薄膜的条纹起伏比界面处弱。同理条纹起伏在 2QL 厚的 Bi_2Se_3 薄膜中会更弱,在 Bi_2Se_3 薄膜厚度为 4QL 时消失。我们再比较它们电子结构的特点。界面条纹结构的 STS 谱比较复杂,不易分析;1QL 和 2QL 厚的 Bi_2Se_3 薄膜的 STS 谱中的峰分别对应各自的量子阱态。条纹顶部和底部的量子阱态的峰位在 2QL 厚时基本重合;在 1QL 厚时偏离很多,这可能是由于结构形变引起的。我们重点研究了界面条纹的结构和电子态的特点。

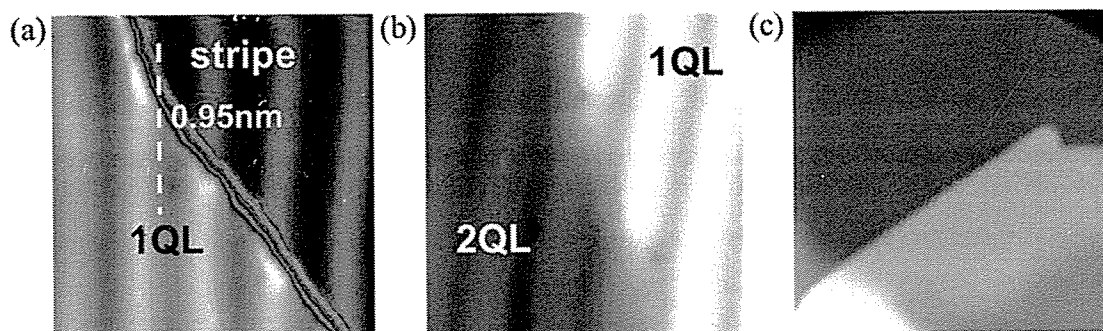


图 5.33 不同覆盖度下,表面的 STM 形貌图。(a) 1.2 QL (30 nm × 30 nm, 2.5 V, 0.1 nA), (b) 2.5 QL (30 nm × 30 nm, 0.5 V, 0.1 nA), (c) 4.0 QL (100 nm × 100 nm, 5.0 V, 0.1 nA)。

界面条纹结构的周期因所处的边界条件的不同而不同,如图 5.35 所示。在两端受限的体系中,周期比较小;在两端不受限的体系中,周期比较大。这种结构特点排除了条纹起源于界面的晶格与衬底的晶格形成莫尔条纹的可能性。两种材料之间存在着晶格失配,在界面处会产生应力能。应力的释放会形成这种条纹

状结构。

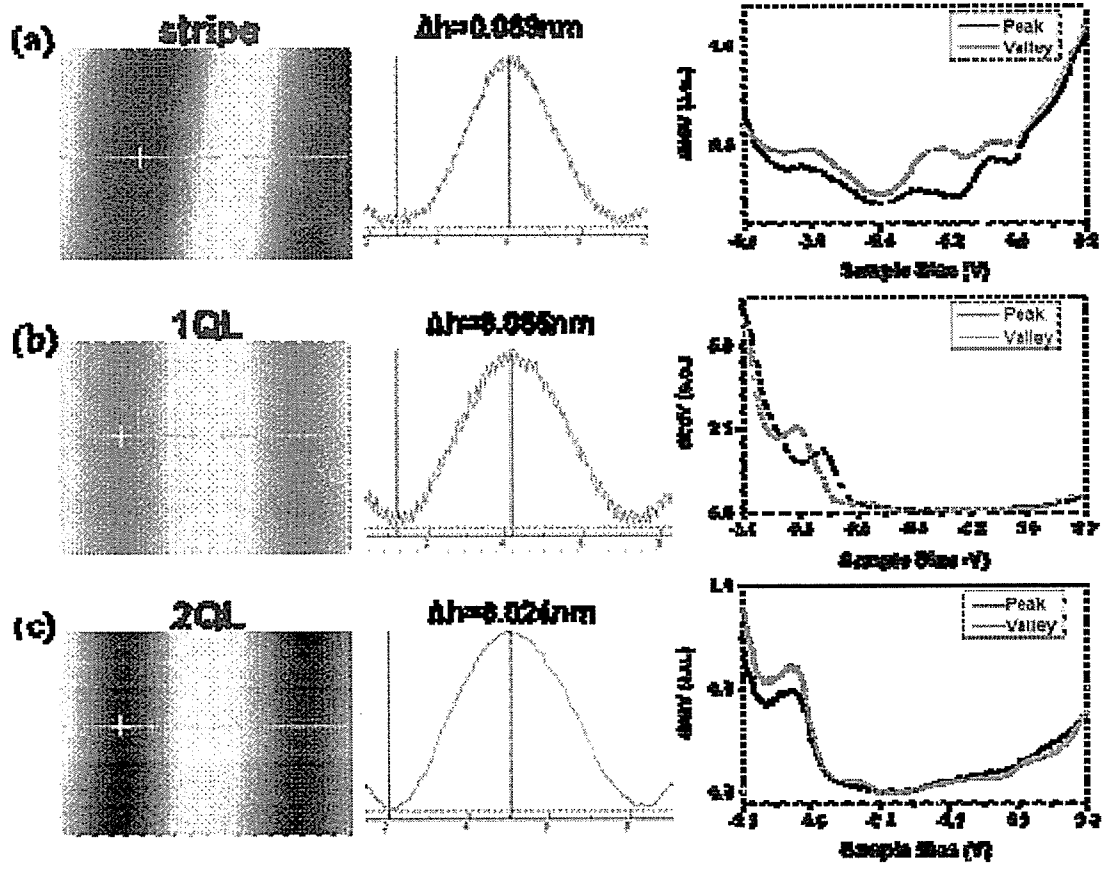


图 5.34 不同表面的 STM 形貌图, 高度截面图和 STS 谱 ($10 \text{ nm} \times 7.5 \text{ nm}$, 0.5 V , 0.1 nA)。

(a) 界面条纹结构, (b) 1QL 厚的 Bi_2Se_3 薄膜, (c) 2QL 厚的 Bi_2Se_3 薄膜。

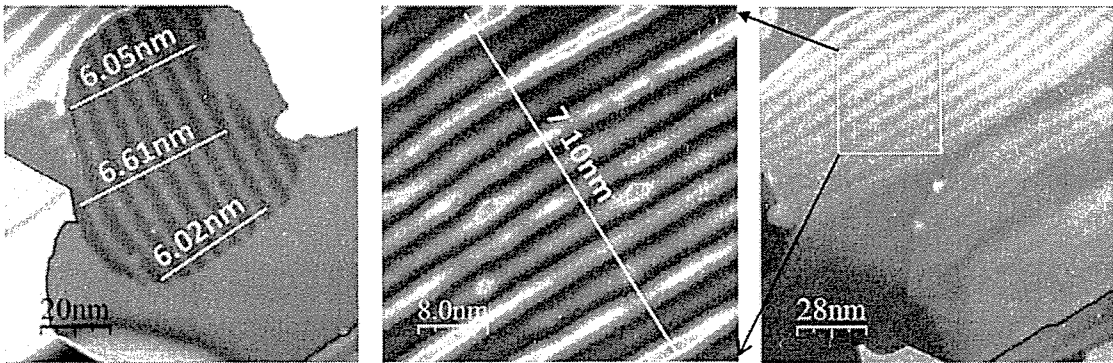


图 5.35 不同的边界条件导致条纹结构的周期不同。

界面条纹结构在电子结构方面还表现出很有意思的特点。图 5.36 (a) 所示是 78 K 下得到的 STM 形貌图, 表面非常光滑; 图 5.36 (b) 所示是 4.8 K 下得到的 STM 形貌图, 表面变得比较粗糙, 分成几个亮点。这表明随着温度的降低, 样品发生相变。在微分模式显示的 STM 形貌图上, 沿着虚线所示的方向, 我们

观察到两倍于界面的晶格常数的周期结构 (图 4.36 (c)), 而且在费米能级处观察到一个大小为 5 meV 的能隙。此能隙基本不受磁场的影响, 随着温度的升高会逐渐消失 (图 5.36 (d))。这些特点都可以用电荷密度波解释。

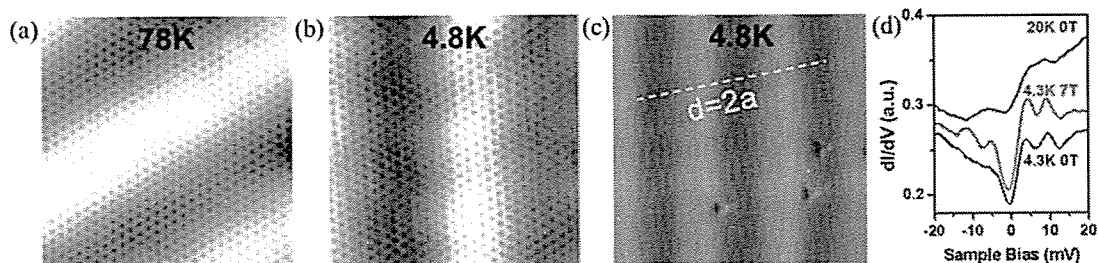


图 5.36 不同温度下正反 STM 形貌图。(a) 78K ($10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$, 1 mV, 0.1 nA)。 (b) 4.8K ($10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$, 2 mV, 0.1 nA)。 (c) 4.8K 下 STM 形貌图的微分模式 ($20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$, 20 mV, 0.1 nA)。 (d) 变温变磁场的 STS 谱。

5.4 本章小结

本章中, 我们研究了 Bi_2Se_3 拓扑绝缘体薄膜的 Cu 和 Cr 掺杂及其与 FeSe 界面的结构和电子性质。由于 Cu 原子在 Bi_2Se_3 表面的扩散具有各向异性的特点 (扩散势垒 $E_{\parallel} = 0.314 \text{ eV}$, $E_{\perp} = 0.944 \text{ eV}$), 在低于室温进行沉积后, 大多数 Cu 原子扩散到范德瓦尔斯层间, 形成夹层缺陷。少数 Cu 原子穿越垂直势垒, 形成间隙缺陷, 在 STM 图中表现为三角形缺陷。处于夹层和间隙位置的 Cu 原子向 Bi_2Se_3 转移一个电子, 表现施主行为。将 Cu 掺杂的样品在 480 K 退火, Cu 与 Bi 和 Se 反应, 形成化合物 CuBiSe_2 , 具有与新发现的三元拓扑绝缘体 TlBiSe_2 相似的结构。化合物中的 Cu 原子既不得到也不失去电子, 表现为电中性。Cr 原子的扩散速度较 Cu 原子慢很多。掺 Cr 的样品在 480 K 退火后, Cr 原子替代 Bi 位, 形成替代缺陷。掺 Cr 的 Bi_2Se_3 薄膜在 Dirac 点处会打开能隙, 这可能是由表面磁性产生的。当 Cu 和 Cr 诱导的缺陷密度低时, Bi_2Se_3 表面态的朗道能级没有受到影响; 缺陷密度高时, 朗道能级消失。超导体 FeSe 薄膜上外延生长 Bi_2Se_3 会形成非常锐利的界面, 且 Bi_2Se_3 在界面上会以 QL-by-QL 的生长。界面表现为条纹结构, 可能是由晶格失配产生的应力导致的; 并在费米能级处打开一个能隙, 可能起源于电荷密度波。