

第五章 拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 薄膜的掺杂 (Cu 和 Cr) 及其 FeSe 界面结构研究

拓扑绝缘体是一种新的量子物质。由于强的自旋轨道耦合作用，它的体内是有能隙的绝缘态，但表面或边缘是无能隙的金属态。拓扑绝缘体为研究基本的物理问题 (Majorana 量子态和磁单极子等) 提供了平台并可能在自旋电子学和量子计算中得到应用，从而成为当前凝聚态物理研究的热点[1-5]。最近，科学家们发现一类 $A_2^V B_3^VI$ 型层状化合物 (Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3) 为三维强拓扑绝缘体[6-9]。通过 Fe、Mn 和 Cr 等元素的掺杂，这类拓扑绝缘体表现出一些新的性质，如铁磁性[10]、近藤效应[11]和量子反常霍尔效应[12]等。更有意义的是，掺适量 Cu 的 Bi_2Se_3 会表现出超导电性[13]，其 $T_c = 3.8 \text{ K}$ ，这激起了人们极大的兴趣。在本章的工作中，我们利用分子束外延的方法制备出了高质量的 Bi_2Se_3 薄膜并进行了原位的 Cu 掺杂，利用 STM/STS 并结合第一性原理计算获得了 Cu 掺杂 Bi_2Se_3 薄膜的结构和电子性质。我们还研究了 Cr 掺杂的 Bi_2Se_3 薄膜的结构和电子性质以及 Cu 缺陷和 Cr 缺陷对 Bi_2Se_3 的朗道能级的影响。我们为寻找 Majorana 费米子进行了初步的探索，系统地研究了超导 FeSe 薄膜与 Bi_2Se_3 薄膜的界面的结构和电子性质。

5.1 背景介绍

Bi_2Se_3 系列化合物均属于三角晶系，空间群 $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$ ，具体的晶格结构如图 5.1 (a) 所示。这类晶体在 xy 平面上的每层 Bi 和 Se 均具有六角密排结构 (图 5.1 (b))，在 z 方向呈层状结构，以 Se1-Bi-Se2-Bi'-Se1' 五个原子层 (Se1 与 Se2 是不等价的) 为基本结构单元 (图 5.1 (c))，按照 ABC 的排列方式堆积而成。这五个原子层形成 1 QL (Quintuple Layer)。在单个 QL 之内，Bi 原子和 Se 原子之间的化学键是共价-离子型；在相邻的两个 QL 之间，Se 原子和 Se 原子之间是范德瓦尔斯相互作用[14]。这类材料的晶格常数也比较接近，对于 Bi_2Se_3 ， xy 面内晶格常数 $a = 0.414 \text{ nm}$ ， z 方向单个 QL 的高度 $c = 0.955 \text{ nm}$ 。

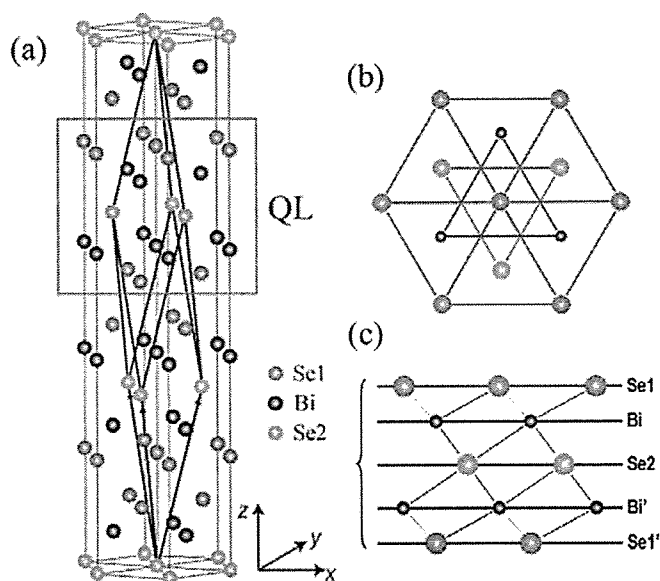


图 5.1 (a) Bi_2Se_3 系列化合物的晶格结构。(b) 晶格结构在 z 方向的俯视图。(c) Bi_2Se_3 系列化合物的基本结构单元, Se1-Bi-Se2-Bi'-Se1'五个原子层。

Bi_2Se_3 系列化合物原先被作为热电材料进行了广泛的研究, 因此人们可以比较容易地制备出高质量的单晶样品。但用固相熔融方法制备出的单晶无法避免缺陷对样品的掺杂效应。从 ARPES 结果中可以看出, 晶体的费米能级通常位于导带中而不是位于带隙内。这说明样品并非本征的拓扑绝缘体[7, 8]。于是人们开始利用掺杂的办法来获得本征的拓扑绝缘体, 如图 5.2 所示。沈志勋

研究组通过在 Bi_2Te_3 中掺入少量 Sn 的办法将费米面调到带隙之中[8]。之后, Hasan 研究组通过在 Bi_2Se_3 中掺入 Ca 的办法实现了载流子类型从 n 型到 p 型的转变。

掺杂作用不仅可以用来调节拓扑绝缘体的费米面, 还会使拓扑绝缘体表现出一些新奇的性质[10-13,16,17]。Cava 研究组[10]研究了 Mn 掺杂的 Bi_2Te_3 单晶样品, 发现其具有铁磁性, 表现出明显的磁滞回线 (图 5.3 (a))。STM 研究结果表明, 掺入的 Mn 原子没有聚集成团簇, 而是取代 Bi 位, 形成替代缺陷 (图 5.3 (b))。未掺杂的 Bi_2Te_3 单晶的 Dirac 点位于费米能级以下, 载流子是电子; 掺 Mn 后的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ 单晶的 Dirac 点位于费米能级以上, 载流子是空穴, 如图 5.3 (c) 和 (d) 所示。这是由于 +2 价的 Mn 原子替代 +3 价的 Bi 原子, 会导致 p 型掺杂。斯坦福大学的崔屹研究组[11]利用 vapor-liquid-solid (VLS) 方法, 采用磁

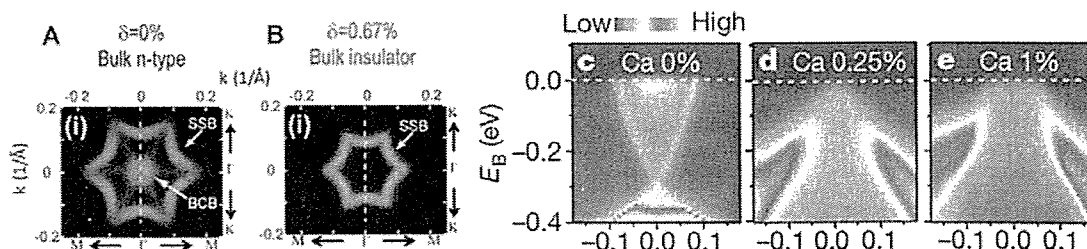


图 5.2 (a)、(b) 未掺杂的以及掺少量 Sn 的 Bi_2Te_3 的费米面[8]。(c)-(e) 不同 Ca 的掺杂浓度的 Bi_2Se_3 的 ARPES 图[15]。

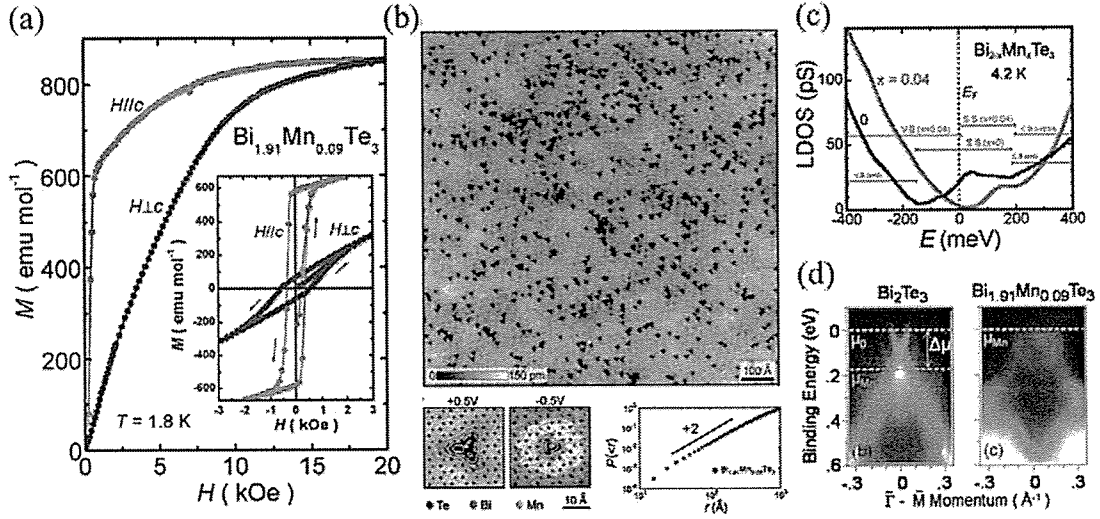


图 5.3 (a) 1.8 K 下, $\text{Bi}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Te}_3$ 单晶在磁场方向平行和垂直于 c 轴的磁化曲线。插图给出的是在这两个方向的磁滞回线。(b) $\text{Bi}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Te}_3$ 单晶大面积的 STM 形貌图及原子分辨像。右下角的图给出的是原子聚集成核的概率。(c)、(d) 未掺杂的及掺 Mn 后的 Bi_2Te_3 的 STS 谱及 ARPES 谱图, 表明 Mn 原子诱导 p 型掺杂[10]。

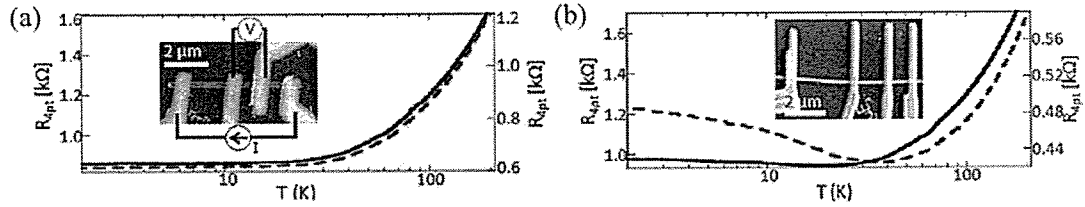


图 5.4 未掺杂及 Fe 掺杂的 Bi_2Se_3 纳米带的电阻随温度变化曲线。(a) Bi_2Se_3 , (b) Fe- Bi_2Se_3 。实线和虚线对应不同的样品[11]。

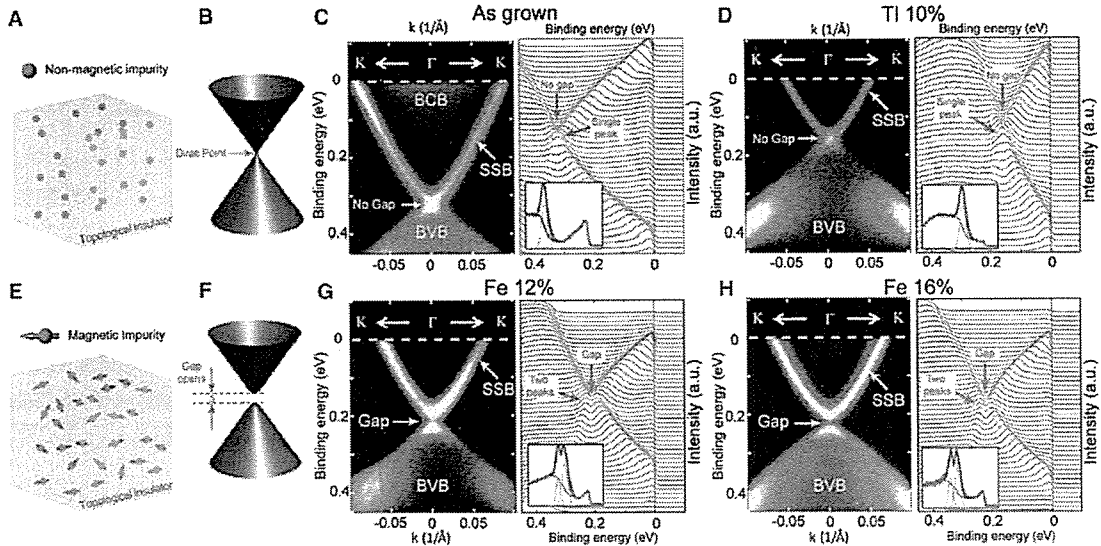


图 5.5 (a)-(d) 非磁性掺杂不会改变 Bi_2Se_3 表面态的性质, (e)-(h) 磁性掺杂会诱导 Bi_2Se_3 表面态的 Dirac 点处打开能隙[16]。

性金属薄膜作为催化剂,成功地制备出 Bi_2Se_3 纳米带。与块体的 Bi_2Se_3 单晶相比, Bi_2Se_3 纳米带具有更高的表面积-体积比,在输运测量中能够更好地反映出表面态的信息。图 5.4 显示的是未掺杂的和掺 Fe 的 Bi_2Se_3 纳米带的电阻随温度变化的测量曲线。对于掺 Fe 的样品,在温度低于 30 K 时,电阻的变化趋势与未掺杂的完全不一样,电阻值随着温度的降低逐渐升高,表现出明显的近藤效应的特点。沈志勋研究组[16]利用 ARPES 研究了未掺杂的及各种掺杂的 Bi_2Se_3 块体单晶的表面态,他们发现非磁性杂质(例如 Tl)的掺杂不会改变表面态的性质,只引起 Dirac 点的相对移动;磁性杂质的掺杂会导致表面态在 Dirac 点处打开一个能隙,此时表面态中的载流子变为有质量的 Dirac 费米子,如图 5.5 所示。

Cava 研究组[13]研究了 Cu 掺杂的 Bi_2Se_3 样品,发现在合适的掺杂浓度下, Bi_2Se_3 表现出超导电性,如图 5.6 (a) 所示。制备样品时,若 Cu、Bi 和 Se 三种元素按照 $\text{Bi}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}_3$ 的比例混合,样品不超导;若 Cu、Bi 和 Se 三种元素按照 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的比例混合,在满足 $0.10 < x < 0.30$ 的条件下,样品超导。对于 $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的样品,其超导转变温度高达 3.8 K, 1.8 K 时的上临界场为 1 T。X-射线衍射实验测得的 Bi_2Se_3 和 $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 样品沿 c 方向的晶格常数分别为 $c = 28.666(1) \text{ \AA}$ 和 $c = 28.736(1) \text{ \AA}$ 。 c 方向的拉长表明 Cu 原子占据了相邻两个 QL 之间范德瓦尔斯夹层的位置。图 5.6 (b) 给出了 Cu 原子占位的结构示意图。在图 5.6 (c) 所示的 STM 形貌图中,他们认为每个三角形的缺陷对应一个处于范德瓦尔斯夹层

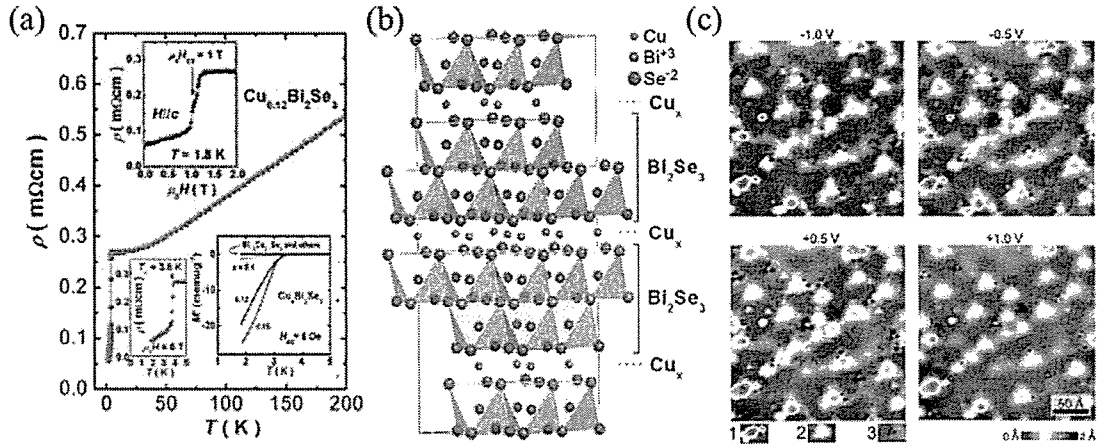


图 5.6 (a) $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 单晶样品的电阻随温度的变化曲线,在 3.8K 时发生超导转变。上面的插图显示的是在 1.8 K 下,在磁场垂直表面情况下的磁阻曲线。样品的上临界场是 1 T。右下角的插图表明超导现象的出现强烈地依赖于 Cu 的掺杂浓度。(b) Cu 原子插入范德瓦尔斯夹层位置的 Bi_2Se_3 的晶体结构。(c) 占据态以及未占据态的 STM 形貌图[13]。

位置的 Cu 原子, Cu 原子没有聚集成团簇, 而是随机地分布。Hasan 研究组[17]利用 ARPES 研究了超导的 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 样品。他们发现体相超导时, 非简并、自旋极化的、二维拓扑表面态依然存在 (图 5.7 (a)), 但是表面态中载流子的费米速度会下降。在 $x=0.05$ 时, 与未掺杂的 Bi_2Se_3 单晶相比, 速度降低约 30%, 如图 5.7 (b) 所示。

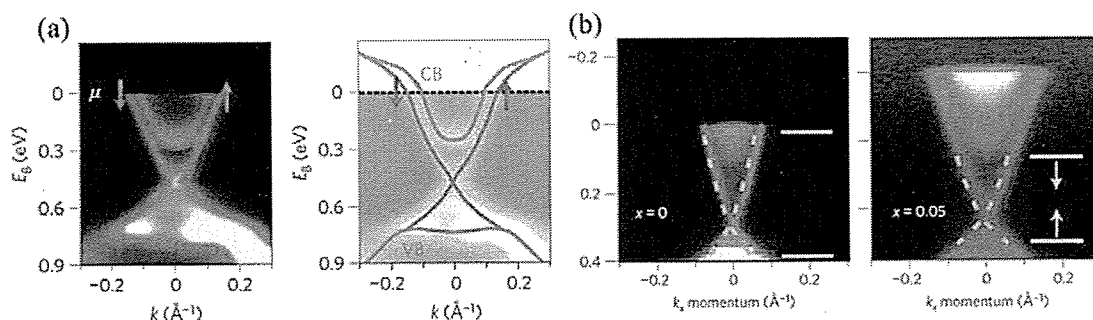


图 5.7 (a) 超导的 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 样品的体态和表面态中的电子在费米能级处是非简并的。

CB 表示导带, VB 表示价带。 (b) Bi_2Se_3 和 $\text{Cu}_{0.05}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的 ARPES 谱图。

$\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 超导电性的发现激起了理论和实验研究的热潮。若 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 是拓扑超导体, 人们就可以在其上观察到 Majorana 态[17,18]。但是 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 样品的结构和电子性质还不是很清楚, 其中还存在着很多问题需要澄清。我们注意到超导的 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 样品, 在低于超导转变温度时, 其电阻并没有降到零 (图 4.6 (a))。这表明样品的组分并不是单一的, 而且超导部分的含量很小。 $\text{Cu}_{0.12}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 样品的载流子浓度为 $n \sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 仅比未掺杂的 Bi_2Se_3 样品的载流子浓度大一个量级, 这与处于范德瓦尔斯夹层位置的 Cu 原子的数目不一致。因此全面地理解 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 样品的结构特点以及 Cu 原子引起的掺杂效应是当前研究中亟待解决的问题。

5.2 实验方法

实验主要是在日本 Unisoku 公司生产的超高真空低温强磁场 (2.25K, 7T) 扫描隧道显微镜以及分子束外延生长 (UHV-LT-STIM-MBE) 联合系统上进行的。角分辨光电子谱 (ARPES) 的测量是在 Omicron 公司生产的 UHV-MBE-STIM-ARPES (VG-Scienta) 系统上进行的。ARPES 采用的是 He-I α (21.21eV) 灯, 用 Scienta SES-2002 分析器进行收集。两个系统的背底真空均维持

在 1×10^{-10} Torr。高纯的 Bi (99.999%)、Se (99.999%)、Cu (99.999%) 和 Fe (99.999%) 是用 K-Cell 蒸发的。 Bi_2Se_3 薄膜和 FeSe 薄膜都生长在 SiC(0001) 表面制备的石墨烯衬底上。生长 Bi_2Se_3 薄膜时, Bi 源、Se 源和衬底的温度分别为 450、116 和 220°C ; 生长 FeSe 薄膜时, Fe 源、Se 源和衬底的温度分别为 1050、113 和 450°C 。在研究 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的结构和电子性质的实验中, 我们利用 20QL 厚的 Bi_2Se_3 薄膜为基底, Cu 原子在特定的衬底温度下蒸发到其表面。Cu 原子的蒸发速率为 ~ 0.033 ML/min, 是用 Cu/Si(111)-(5 × 5) 重构相进行标定的。1ML 定义为表面 Se 原子的面密度, 为 6.74×10^{14} 原子/平方厘米。在研究 FeSe 与 Bi_2Se_3 的界面时, Bi_2Se_3 薄膜采用与在石墨烯上同样的生长方法。

样品生长完成后, 被传至低温 STM 部分进行 STM/STS 的观测, 或传至分析室用 ARPES 进行观测。所有的 STM 测量都是在恒流模式下进行的, 样品温度一般维持在 4.8K (液氮降温)。使用的针尖是化学方法腐蚀的钨针。dI/dV 谱是利用标准的锁相技术得到的, 其中交流调制信号的振幅在做大范围谱时为 20 mV, 做小范围谱时为 0.2 mV, 频率 987.5 Hz。

5.3 实验结果及讨论

5.3.1 Bi_2Se_3 薄膜的分子束外延生长

图 5.8 给出的是 Bi-Se 的二元合金相图。当 Se 的原子百分比大于 0.6 时, Bi 和 Se 在很广的温度范围内只形成 Bi_2Se_3 化合物, 没有其它相的生成。因此, 生长 Bi_2Se_3 不用要求 Se 源和 Bi 源的束流比保持在 3:2, 只要保证富 Se 的环境, 即 Se 源和 Bi 源的束流比远大于 1 即可。在满足 Se/Bi 的束流比 $\theta \geq 10$ 时, Bi 源和 Se 源的温度分别为 450 和 116°C 。为了使多余的 Se 脱附, 衬底的温度应在 Bi 源和 Se 源的温度之间, 我们将其设定在 $T_{\text{sub}} = 220^\circ\text{C}$ 。我们使用的衬底是 SiC(0001) 表面外延生长的石墨烯, 它的表面光滑而且没有悬挂键, 非常堕性(图 5.9 (a)、(b))。 Bi_2Se_3 是层状化合物, 表面也没有悬挂键, 它在石墨烯表面的生长属于范德瓦尔斯外延类型。这种生长模式很好地避免了界面处的元素反应以及晶格失配, 可以得到很高质量的 Bi_2Se_3 薄膜[19-21]。图 5.9 (c)-(f) 是我们生长的 20QL 厚的 Bi_2Se_3 薄膜, 它以层状形式生长 (QL-by-QL), 每一层的高度为

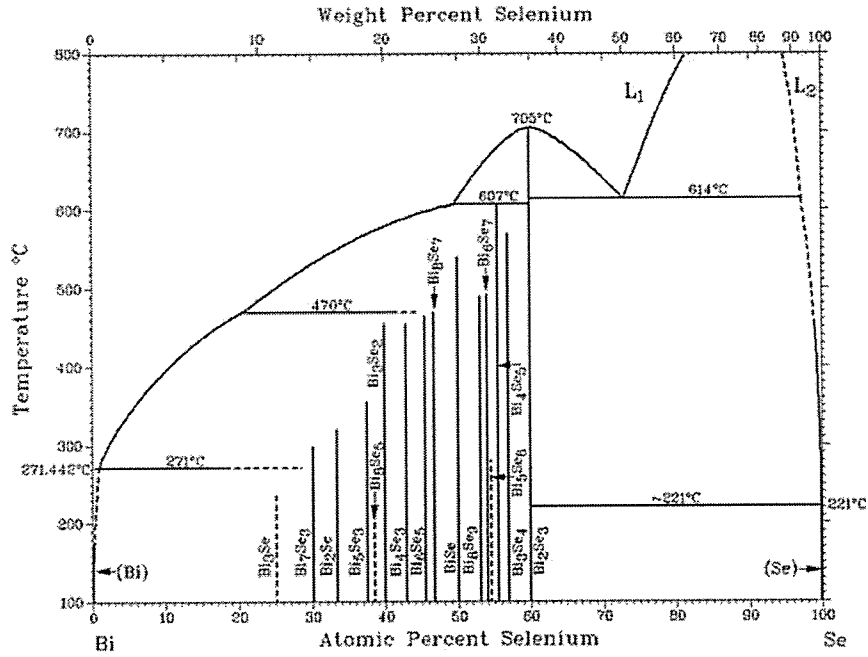


图 5.8 Bi-Se 二元合金相图。

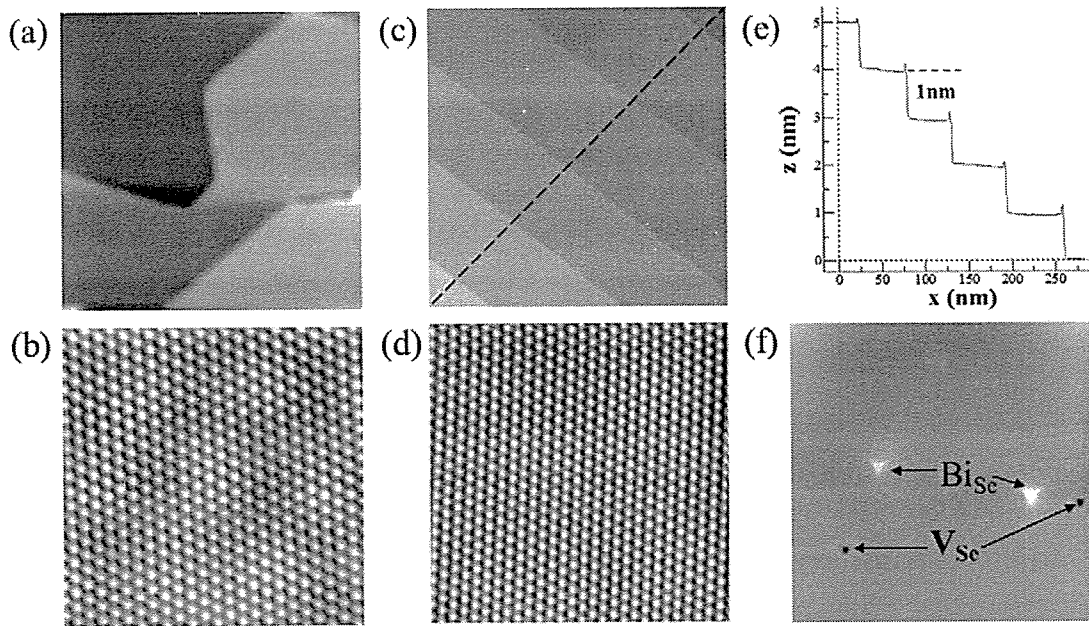


图 5.9 (a) SiC(0001)表面外延生长的石墨烯的 STM 形貌图 ($200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$, 5.0 V , 0.1 nA)。 (b) 石墨烯的原子分辨 ($5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$, 0.01 V , 0.1 nA)。 (c) 20QL 厚的 Bi_2Se_3 薄膜 ($200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$, 3.0 V , 0.1 nA)。 (d) Bi_2Se_3 的原子分辨像 ($10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$, -0.01 V , 0.1 nA)。 (e) 沿(c)中虚线所做的截面高度图, 台阶高度均为 1 nm 。 (f) Bi_2Se_3 薄膜中的缺陷形貌图 ($50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$, 5.0 V , 0.1 nA)。

0.95 nm , 对应于 1QL 的高度。在原子分辨像中, 每个亮点对应一个表面 Se 原子, 原子间距 $a = 0.41 \pm 0.01\text{ nm}$, 原子排列为六角晶格结构。利用 MBE 方法生

长的 Bi_2Se_3 薄膜的缺陷密度非常低,主要有两种类型, Bi_{Se} 的反占位缺陷 (三叶草形的突起) 和 Se 的空位缺陷 (三角形的凹陷), 如图 5.9 (f) 所示。这样高质量的 Bi_2Se_3 薄膜为我们研究 Cu 的掺杂提供了很好的基础。

5.3.2 Bi_2Se_3 薄膜的 Cu 掺杂

我们研究了在不同的衬底温度下, Cu 原子的掺杂效果。图 5.10 (a) 和 (b) 显示的是在 100 K 和 300 K 的衬底温度下, 沉积 0.5 ML 的 Cu 原子后的 Bi_2Se_3 表面的 STM 形貌图。在 100 K 时, Bi_2Se_3 表面被很小的半径约为 1.5 nm 的 Cu 团簇所覆盖; 在 300 K 时, 除了在下台阶边缘出现一些小的团簇外, 表面几乎没有变化。衬底温度为 100 K 和 300 K 时的形貌的巨大区别可由 Cu 原子在表面的扩散行为来理解。根据常用的扩散理论, 扩散系数 D 可用 Arrhenius 方程表示, $D = D_0 \exp(-E / kT)$, 在这里 D_0 是频率因子, E 是扩散激活能, k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度。对于最简单的情形, $D_0 = \nu a^2$, 在这里 ν 是振动频率, 约为 10^{12} Hz, a 是晶格常数。第一性原理计算得到的 Cu 原子在平行于和垂直于 Bi_2Se_3 表面方向的扩散激活能分别为 $E_{//}=0.317$ eV 和 $E_{\perp}=0.944$ eV。扩散势垒的各向异性起源于 Bi_2Se_3 的层状结构, 在 QL 之内是共价-离子键, 在 QL 之间是范德瓦尔斯相互作用。这种扩散的各向异性与 Cu 原子在 Bi_2Te_3 单晶内的扩散行为[22] 是一致的。我们将各项参数代入扩散系数的表达式, 在不同温度下平行于和垂直

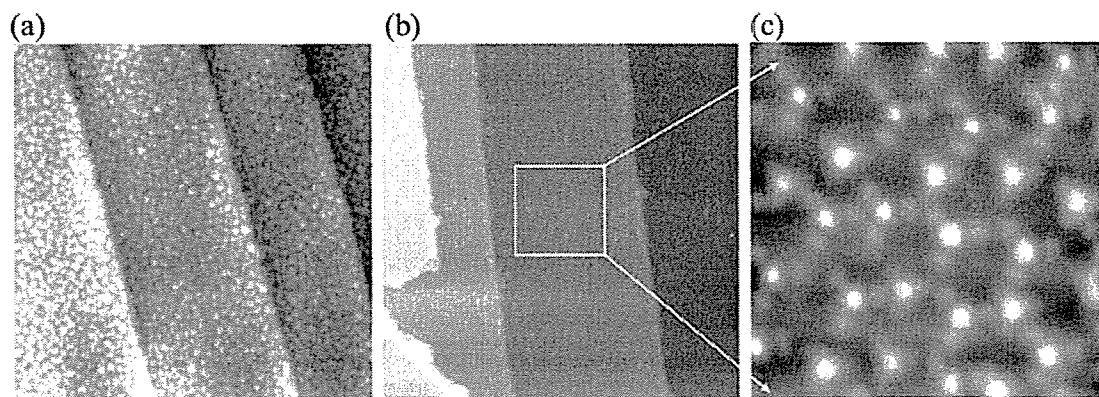


图 5.10 (a)、(b) 不同衬底温度下 Bi_2Se_3 表面沉积 0.5ML Cu 原子后的 STM 形貌图 (3 V, 0.1 nA)。(a) $T_{\text{sub}} = 100$ K (100 nm×100 nm), (b) $T_{\text{sub}} = 300$ K (200 nm×200 nm)。(c) Bi_2Se_3 表面 Cu 原子诱导的缺陷 (25 nm×25 nm, -1.0 V, 0.1 nA)。

于表面的结果列于表 5-1 中。在 100 K 时, Cu 原子几乎冻结在表面, 不扩散, 与随后沉积的 Cu 原子形成团簇; 在 300 K 时, Cu 原子扩散速度很快, 在遇到其它原子之前就插入到范德瓦尔斯层间, 从而不会在表面形成团簇。由于范德瓦尔斯层间的间隙很大而且相互作用很弱[23], Cu 原子在其内的扩散系数与在表面的几乎相同。在 300 K 时, 不可避免的会有小部分 Cu 原子垂直扩散, 进入 QL 之内形成如图 5.10 (c) 所示的三角形缺陷, 这些缺陷的具体结构我们将在后面讨论。

表 5-1 在 100K 和 300K 下, 平行于和垂直于表面的扩散系数。

D \ T	100K	300K
$D_{//}$	$\sim 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{sec}$	$\sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$
$D_{\perp}$	$\sim 10^{-50} \text{ cm}^2/\text{sec}$	$10^{-18} \text{ cm}^2/\text{sec}$

与未掺杂的 Bi_2Se_3 薄膜相比, 尽管在 300 K 掺 Cu 的 Bi_2Se_3 薄膜在 STM 形貌图上变化不大, 但它的电子结构却表现出明显的不同。图 5.11 (a) 给出的是未掺杂的 (上) 以及室温掺 Cu (下) 的 Bi_2Se_3 薄膜的 dI/dV 谱, 电导最低值 (箭头所示) 对应着拓扑绝缘体表面态的 Dirac 点, 分别为费米能级以下 200 meV (Bi_2Se_3) 和 350 meV ($\text{Cu-Bi}_2\text{Se}_3$)。由于 Bi_2Se_3 薄膜中 Se 空位型的缺陷占绝大多数, 因此未掺杂的 Bi_2Se_3 薄膜是 n 型的。室温掺 Cu 后, Bi_2Se_3 薄膜的 Dirac

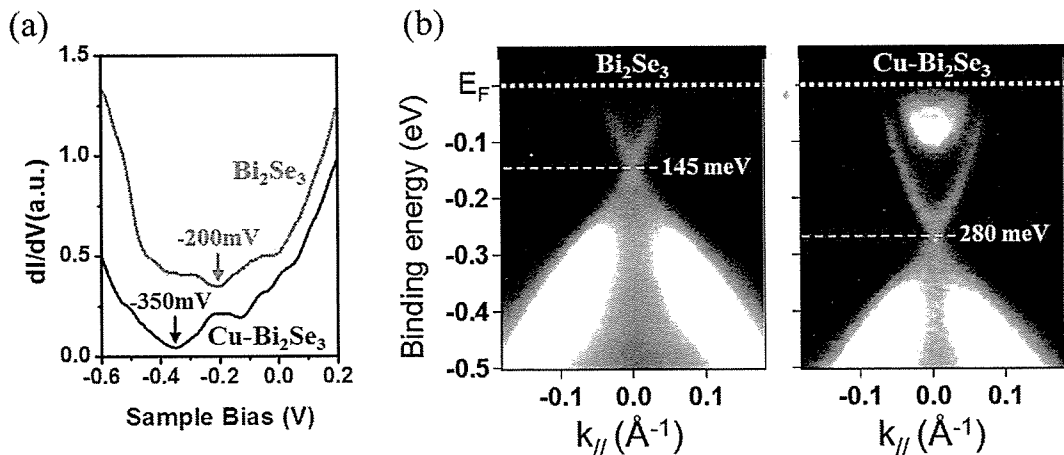


图 5.11 (a) 未掺杂的 (上) 及室温掺 Cu (下) 的 Bi_2Se_3 薄膜的 STS 谱。做谱条件: $V = 0.2 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$ 。箭头指示的是 Dirac 点的位置。(b) 未掺杂的 (左) 及室温掺 Cu (右) 的 Bi_2Se_3 薄膜沿 Γ -K 方向的 ARPES 谱。虚线指示的是 Dirac 点的位置。STS 谱及 ARPES 谱均表明 Cu 原子引起 n 型掺杂。

点更加远离费米面 ~ 150 meV, 表明掺入的 Cu 原子作为施主, 向 Bi_2Se_3 转移电子。Cu 原子的施主行为也被 ARPES 实验证实。图 5.11 (b) 给出的是未掺杂的 (左) 和室温掺 Cu (右) 的 Bi_2Se_3 薄膜在 Γ 点附近的 ARPES 谱。对于未掺杂的 Bi_2Se_3 薄膜, 费米能级处于能隙之内, 表明用 MBE 方法生长的 Bi_2Se_3 薄膜是本征的拓扑绝缘体。ARPES 测得的未掺杂的 Bi_2Se_3 薄膜的 Dirac 点位于费米能级以下 145 meV, 与 STS 测得的 Dirac 点的位置有点偏差, 这是由于在 STS 谱测量过程中针尖与样品间的静电场引起的电荷感应效应引起的[21]。室温掺 Cu 后, Bi_2Se_3 薄膜的 Dirac 点位于费米能级以下 280 meV, 与未掺杂的相比远离费米面 ~ 135 meV, 与 STS 的结论是一致的。值得注意的是室温掺 Cu 后, Bi_2Se_3 薄膜的能带结构几乎没变, 相对于未掺杂的薄膜只是有一些刚性的整体移动。Dirac 点相对于导带和价带的位置以及 Dirac 点附近能带的斜率都没有变化, 表面态的性质得到很好的保持。STS 和 ARPES 的测量结果表明掺入的 Cu 原子只作为施主, 引起 Bi_2Se_3 薄膜的 n 型掺杂, 并不改变 Bi_2Se_3 薄膜的能带结构。

我们又进一步研究了不同温度下 Cu 掺杂的 Bi_2Se_3 薄膜的表面结构。图 5.12 显示的是在衬底温度为 100、160、220 和 300K 时, 沉积少量 Cu 原子得到的 STM 形貌图。很明显, 不同衬底温度下, Cu 原子形成的缺陷类型是不一样的, 而且这些缺陷与 Bi_2Se_3 薄膜的本征的缺陷有显著的区别。这些缺陷是在沉积 Cu 原子以后才观察到的, 我们将其称为 Cu 诱导的缺陷。在 100 K 时形成的缺陷 A 表现为一个亮点, 周围被一圈三角形的凹陷所环绕。在 160 K 时形成的缺陷 B 和缺陷 A 的表现出的特点类似, 但具体结构是不同的, 我们将在后面讨论。

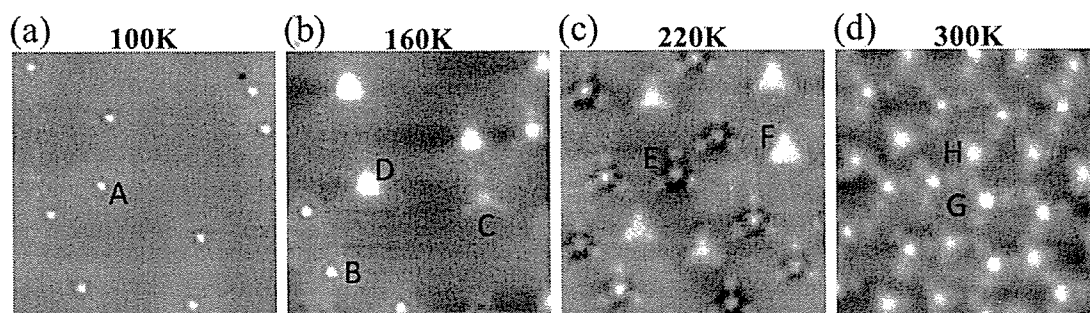


图 5.12 (a)-(d) 不同衬底温度下, 少量 Cu 原子沉积到 Bi_2Se_3 薄膜表面后形成的缺陷的形貌图 ($24\text{ nm} \times 24\text{ nm}$, $I = 0.1\text{ nA}$)。 (a) 100 K, 0.0017 ML ($V = 0.5\text{ V}$), (b) 160 K, 0.017 ML ($V = 0.5\text{ V}$), (c) 220 K, 0.2 ML ($V = -1\text{ V}$), (d) 300 K, 0.5 ML ($V = -1\text{ V}$)。字母 A-H 用来标记不同的缺陷类型。

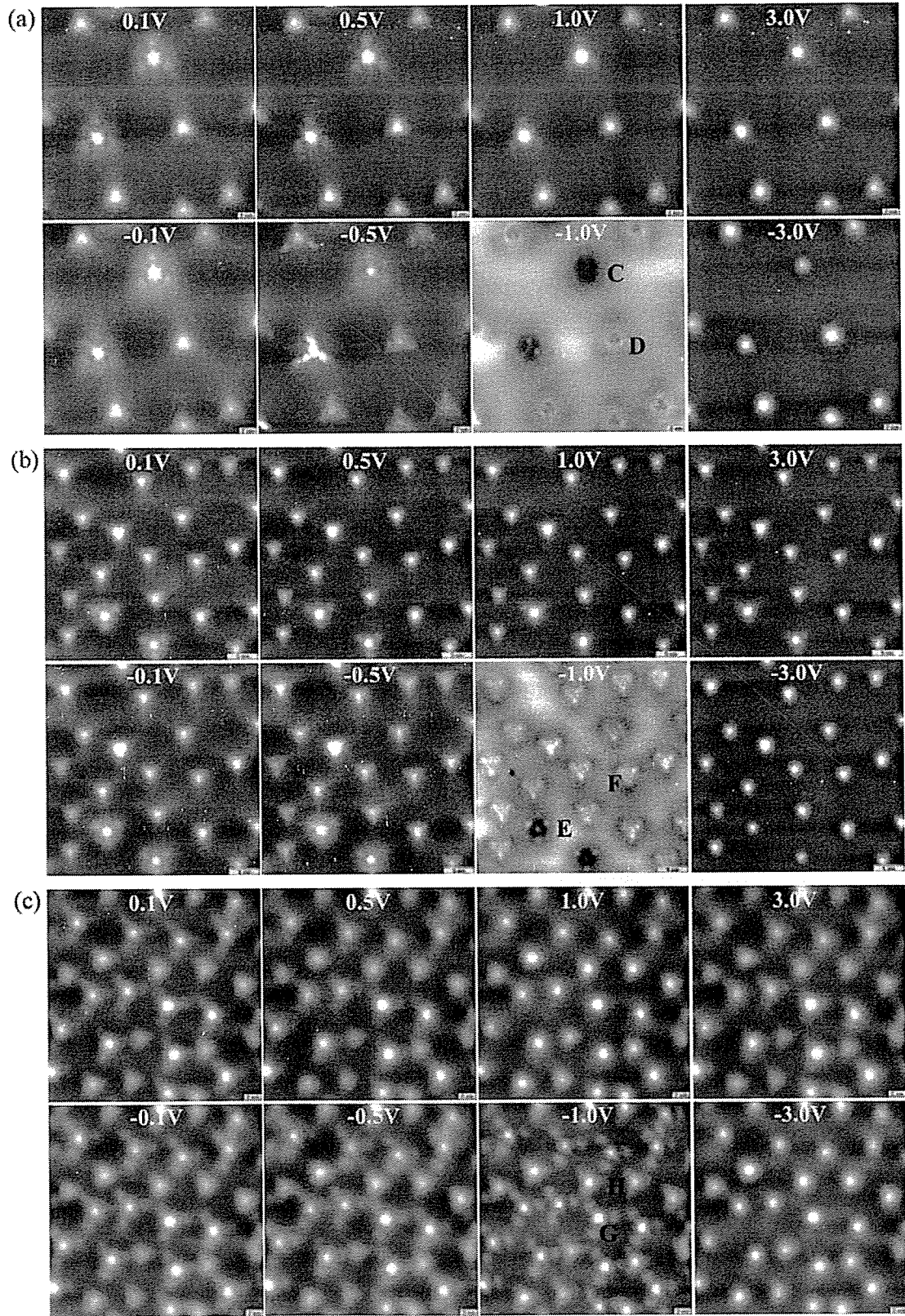


图 5.13 不同衬底温度形成的缺陷(C-H)的变偏压的 STM 形貌图。(a) 160 K, (25 nm×25 nm, 0.1 nA), (b) 220 K, (35 nm×35 nm, 0.1 nA), (c) 300 K, (25 nm×25 nm, 0.1 nA)。

在 160 K 时形成的缺陷 (C 和 D) 与在 220 K 和 300 K 时形成的缺陷 (E-H) 都表现为扩展的三角形。所有缺陷都表现为三角形, 这是由于 Bi_2Se_3 的晶体结构沿 z 轴是三重对称的。在变偏压的 STM 形貌图中可以明显地判断出缺陷 C 到 H 中的每一个都对应一种缺陷类型, 如图 5.13 所示。比较 C 到 H 六种缺陷在 -1 V 的形貌图, 可以清楚地看到每种缺陷都有自己独特的特点。这些缺陷还表现出一些很有意思的特点: (1) 在占据态 (-1 V 除外) 和未占据态都表现为亮的三角形。这个特点不能简单地用半导体中常见的能带弯曲效应来解释, 还需要进一步的研究。(2) 这些缺陷不会表现出杂质态或束缚态。以在室温下形成的缺陷 G 和 H 为例, 如图 5.14 所示, 在缺陷中心所做的 STS 谱与没有缺陷的干净表面的 STS 谱几乎完全一样。(3) 这些缺陷在退火时会发生转化并最终消失。图 5.15 给出的 STM 形貌图表明室温下形成的缺陷 G 和 H 经 400 K 退火后会转变为在 220 K 形成的缺陷 E 和 F, 经 480 K 退火后所有 Cu 诱导的缺陷都消失了。(4) 这些缺陷在表面的起伏都很小。在 0.5 V 的扫描偏压下, 缺陷 A 到 H 的中心的高度为 46 pm, 39 pm, 32 pm, 22 pm, 30 pm, 23 pm, 38 pm 和 32 pm。这些特点为我们研究 Cu 原子的位置提供了很重要的信息。

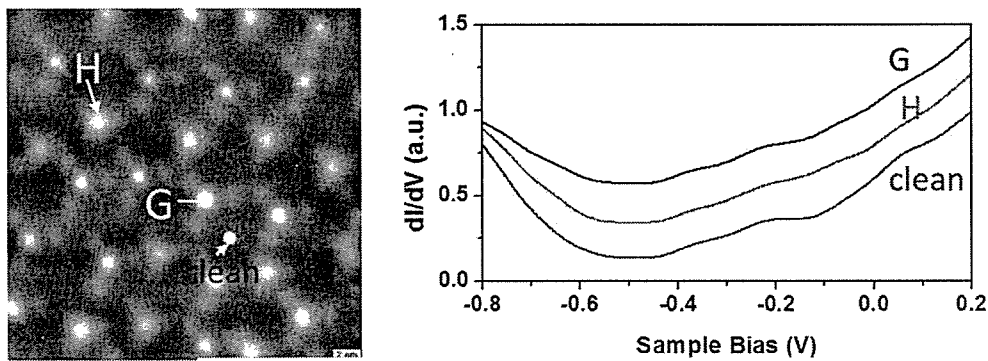


图 5.14 缺陷 (G 和 H) 中心及干净表面的 STS 谱。

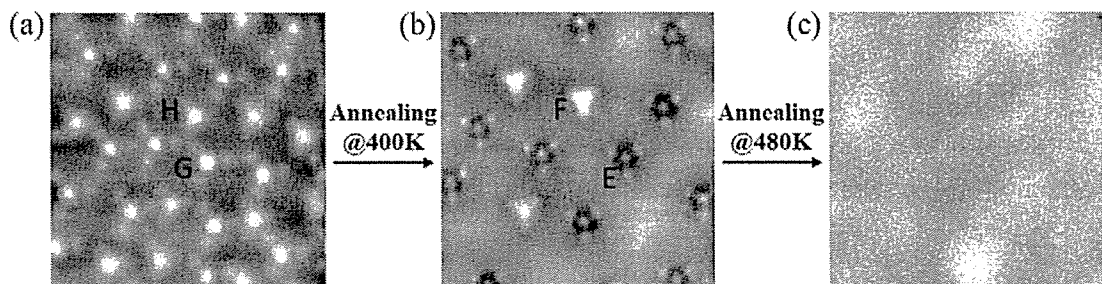


图 5.15 室温下形成的缺陷经 400 K 和 480 K 退火后表面的 STM 形貌图 (-1 V, 0.1 nA)。 (a) 25 nm×25 nm, (b) 30 nm×30 nm, (c) 50 nm×50 nm, Cu 诱导的缺陷会发生转化并最终消失。

图 5.16 所示的这些缺陷的原子分辨像可以帮助我们更好地理解它们。在 100 K 时形成的缺陷 A (图 5.16 (a)) 是单个 Cu 原子, 吸附在表面 Se 原子的顶位。在足够低的衬底温度和生长束流时, 在拓扑绝缘体表面可以得到单个原子, 因此可以在实验上进行研究受 Dirac 电子调节的磁性原子间的 RKKY 相互作用[24]。图 5.16 (b) 显示的是在 160 K 时形成的缺陷 B 的原子分辨像。它表明 Cu 原子吸附在表面 Se 原子的顶位并聚集成紧凑的三角形三聚体结构。Cu 原子在 100 K 时形成单聚体是由于此温度下 Cu 原子在表面的运动被冻结; Cu 原子在 160 K 时形成三聚体是由于此温度下 Cu 原子在表面有一定的扩散长度 ($D \sim 0.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$)。Cu 原子的单聚体和三聚体在针尖的扰动作用下, 会很容易地在表面移动, 这与 Cu 原子在表面很小的扩散势垒是一致的。缺陷 C 到 H 分别对应于图 5.16 (c) - (h), 它们的一个共同特点是表面的 Se 原子是连续的, 没有明显的形变, 表明 Cu 原子位于 QL 的内部。我们推测每个三角形缺陷对应一个 Cu 原子, 它的竖直位置对应于缺陷的中心, 这可以从 STM 形貌图中的亮暗来判断。除了缺陷 G 的中心位于原子 Se 的位置外, 其它缺陷的中心都位于相邻三个 Se 原子的中心位置。缺陷 A 和 B 已经确定位于 Bi_2Se_3 的表面且吸附在 Se 的顶位, 下面我们将详细地讨论缺陷 C 到 H 在 QL 之内的具体位置。

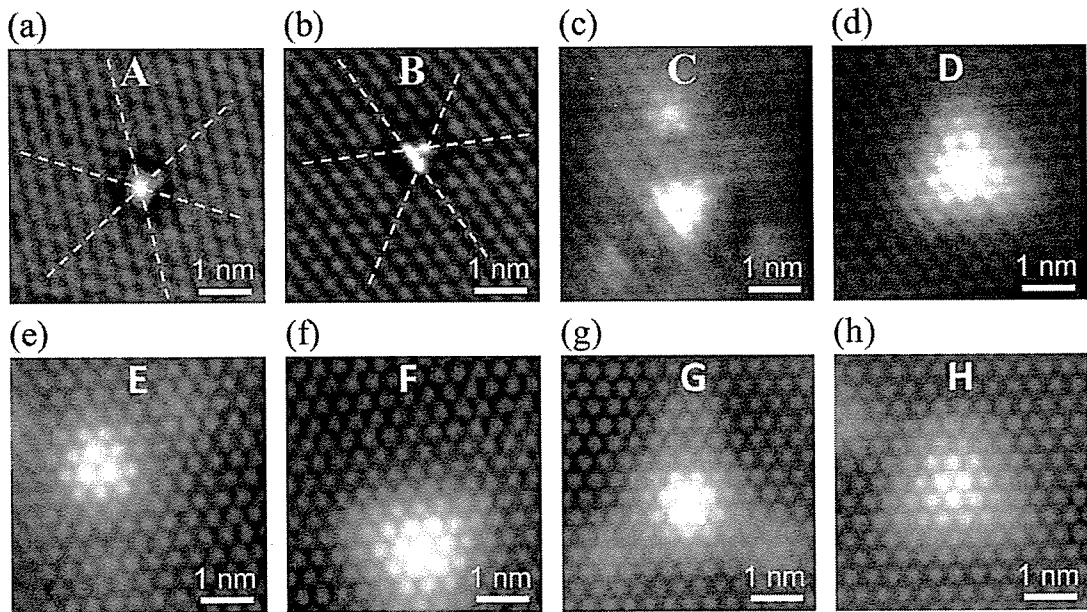


图 5.16 缺陷 (A-H) 的原子分辨 STM 图像 ($5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$)。 (a) A (136 mV, 0.7 nA), (b) B (-1 V, 0.1 nA), (c) C (8 mV, 0.7 nA), (d) D (8 mV, 0.7 nA), (e) E (10 mV, 0.2 nA), (f) F (10 mV, 0.2 nA), (g) G (1 mV, 1 nA), (h) H (1 mV, 1 nA)。

我们从 Bi_2Se_3 的晶体结构出发, 分析 Cu 原子可能占据的位置。Cu 原子可占据以下四个位置: (1) Se 晶格的位置; (2) Bi 晶格的位置; (3) QL 之间范德瓦尔斯夹层位置; (4) QL 之内间隙位置。通过仔细分析 Cu 诱导的缺陷的形成机制, 我们排除了前面两个位置的可能。Se, Bi 和 Cu 元素的电负性分别为: $X_{\text{Se}} = 2.55$, $X_{\text{Bi}} = 1.90$ 和 $X_{\text{Cu}} = 1.90$ 。由于 Cu 和 Bi 的电负性相同, 两者很难形成共价键, 因此 Cu 原子不可能占据 Se 晶格的位置。如果 Cu 原子占据 Bi 晶格的位置, 则形成的缺陷形状应当类似于 Ca 掺杂的 Bi_2Se_3 [25] 和 Mn 掺杂的 Bi_2Te_3 [10], 这与我们观察到的缺陷形状是不一致的。一个 QL 之内的上下两个 Bi 原子层将只产生两种形状的替代缺陷, 这与我们观察到的多种缺陷是不一致的。若 +1 价的 Cu 替代 +3 价的 Bi, 样品应当是 p 型掺杂的, 这也与我们的结果不符。更重要的是, 如果 Cu 替代 Bi, 由于 Cu 与 Se 会形成很强的共价键, 480 K 退火不会将 Cu 诱导的缺陷消除掉。通过以上的分析, 在我们的实验中 Cu 原子是不会替代 Bi 晶格的位置。

Cu^{+1} 离子的半径为 ~ 96 pm, Bi_2Se_3 范德瓦尔斯夹层的间隔为 ~ 336 pm[23], 加上我们前面讨论的 Cu 原子在 Bi_2Se_3 表面的扩散性质, 因此很容易理解 Cu 原子插入范德瓦尔斯夹层, 形成夹层缺陷。这种缺陷类型的 Cu 原子将表现施主行为, 与我们的实验结果是一致的。这种夹层缺陷在我们的 STM 形貌图中是观察不到的, 我们前面介绍的在不同温度下形成的三角形的缺陷 (C-H) 对应于处于间隙位置的 Cu 原子。一个 QL 之内有很多种间隙位置, 如图 5.17 (a) 所示。一个 QL 之内 Bi-Se1 (Bi-Se2) 的间距为 284 pm (304 pm)[23], 这么大的空间足以容纳 Cu^{+1} 离子, 形成间隙缺陷。处于间隙位置的 Cu 原子失去电子表现为施主, 与我们的实验结果一致。

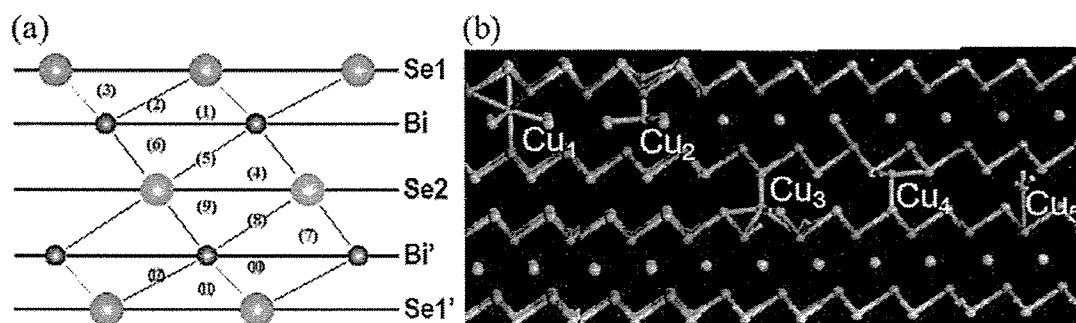


图 5.17 (a) Bi_2Se_3 的一个 QL 内多个 Cu 原子可能占据的间隙位置。 (b) 第一性原理计算出的比较稳定的间隙位置和夹层位置。

因此 Cu 原子可位于夹层的位置和间隙的位置。图 5.17 (b) 所示为第一性原理计算出的比较稳定的间隙位置和夹层位置。处于夹层位置的 Cu 原子更稳定, 能量差最大为 ~ 0.28 eV。由于缺陷的扩展范围很大, 很难模拟出不同间隙位置的 Cu 原子对应的 STM 图像, 因此我们无法将不同温度下得到的缺陷类型与间隙位置一一对应。Cu 原子有两个稳定的间隙位置, 一个位于 Se1 层原子正下方, Se2 层原子的空洞位上方 $0.8 \text{ \AA}$ (Cu_1 , 标记为(5)的位置); 另一个位于 Bi1 层原子正下方, Se2 层原子的空洞位上方 $0.2 \text{ \AA}$ (Cu_2 , 标记为(4)的位置)。由于 Bi-Se1 ($\text{Bi}'\text{-Se1}'$) 层的间距比 Bi-Se2 ($\text{Bi}'\text{-Se2}$) 层的间距小, 所以标记为(1)-(3) ((10)-(12)) 的位置的 Cu 原子相对不稳定。标记为(6)-(9)的位置的 Cu 原子最终将会驰豫到(4)和(5)的位置。对于夹层的缺陷, 有三个可能的位置: Cu_3 ($\text{Se1}'$ 层原子正下方, Se1 层原子的空洞位上方 $0.3 \text{ \AA}$); Cu_4 (Se1 层原子正上方, $\text{Se1}'$ 层原子的空洞位下方 $0.2 \text{ \AA}$); Cu_5 (Se1 层原子的空洞位正下方, $\text{Se1}'$ 层原子的空洞位下方 $1.1 \text{ \AA}$)。将 Cu 掺杂的样品在 480 K 退火, 则处于间隙位置的 Cu 原子可采用间隙扩散机制, 从一个间隙位置跳跃到另一个间隙位置, 最终移出一个 QL。此时将会形成一个新的相, 我们下面将讨论。

图 5.18(a)所示为室温掺 0.5 ML 的 Cu 的 Bi_2Se_3 样品经 480 K 退火后的 STM 形貌图。Cu 诱导的缺陷全部消失, 但此时表面上出现一些 0.34 nm 高的小岛。岛顶部的原子分辨图像如图 5.18 (b) 所示, 它与 Bi_2Se_3 的原子分辨像类似, 呈六角结构, 晶格常数 $a = 0.41 \pm 0.01 \text{ nm}$ 。图 5.18 (c) 所示的是在岛上得到的 dI/dV 谱, 它具有半导体性质, 存在着一个 0.4 eV 的能隙。在能隙之内, 电导值随着偏压的增加而线性的增加。远离岛的区域 dI/dV 谱(图 5.18 (d)) 的特点与未掺杂的 Bi_2Se_3 表面一样, Dirac 点的位置也一样, 这表明此时 Cu 原子 n 型掺杂的性质已不再维持。这些结果表明退火之后表面出现的小岛是 Cu、Bi 和 Se 形成的新的化合物 (记为 X 相), 其中的 Cu 原子既不提供也不得到电子。当 Cu 原子的存在形式从间隙或夹层缺陷转变为化合物时, 其掺杂性质也从电子型转变为中性的。

为了研究 X 相, 我们又进行了 Cu、Bi 和 Se 三元素共沉积的实验, 结果如图 5.19 所示。图 5.19 (a) 所示的是生长的薄膜的典型的 STM 形貌图, 表现为 layer-by-layer 的生长模式。薄膜表面是比较光滑平整的, 但存在着畴界 (图中虚

线所示), 从 STS 谱上区分, 它们将表面主要分成两个区域: I 和 II。区域 I 上的 STS 谱如图 5.19 (b) 所示, 它和 X 相的 STS 谱相同。它们的原子分辨图像也一样, 表明他们应当是同一种相。区域 II 上的 STS 谱如图 5.19 (c) 所示, 它和 Bi_2Se_3 的谱的特点类似, Dirac 点位于费米能级以下 170 meV。在台面上我们没有观察到处于间隙或替代位置的缺陷, 其 Dirac 点的移动可能是由于 Cu、Bi 和 Se 形成的其它化合物引起的掺杂效果。我们用共沉积的方法得到的是一个相分离的薄膜, 这对于理解和研究 Cu-Bi-Se 三元化合物的相平衡过程具有重要的意义。我们重点关注 X 相对应的结构。最常见的 Cu-Bi-Se 的三元化合物是 CuBi_3Se_5 、 Cu_3BiSe_3 和 CuBiSe_2 [26]。 CuBi_3Se_5 的晶体结构属于三斜晶系, 它的晶胞常数为: $a = 4.168 \text{ \AA}$, $b = 7.182 \text{ \AA}$, $c = 13.388 \text{ \AA}$, $\alpha = 85.4^\circ$, $\beta = 81.3^\circ$, $\gamma = 73.0^\circ$ 。 Cu_3BiSe_3

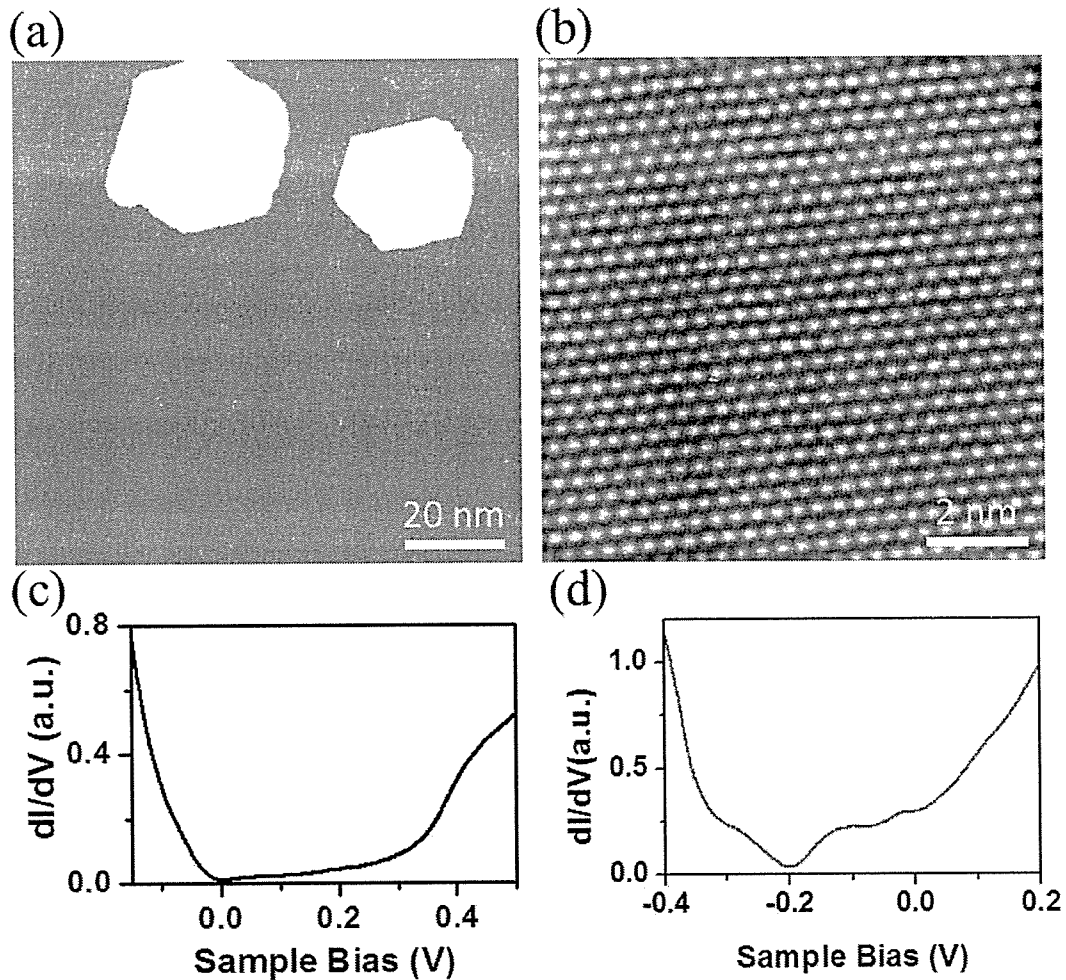


图 5.18 (a) 室温掺 0.5 ML 的 Cu 的样品经 480 K 退火后的 STM 形貌图 ($100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$, 3 V, 0.05 nA)。 (b) 岛顶部的原子分辨图 ($10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$, 0.07 V, 0.1 nA)。 (c)、(d) 岛上及远离小岛的台面的 dI/dV 谱。做谱条件为: $V = 0.5 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$ (c) 和 $V = 0.2 \text{ V}$, $I = 0.1$

的晶体结构属于单斜晶系, 它的晶胞常数为: $a = 13.66 \text{ \AA}$, $b = 4.17 \text{ \AA}$, $c = 14.86 \text{ \AA}$, $\alpha = 119.1^\circ$ 。这两种相的晶体结构都和我们得到的六角 X 相的结构不符。 CuBiSe_2 属于半导体的三元化合物 $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ 家族, 它具有面心立方的晶体结构, 晶格常数为: $a = 5.69 \text{ \AA}$ [27]。它和 AgBiSe_2 [28] 及 TlBiSe_2 的晶体结构相似, 后者已在理论上预测 [29,30] 和实验上证实 [31,32] 为一类具有单个 Dirac 点的三维强拓扑绝缘体。这类结构也可以看作是三角晶系结构, 隶属于空间群 D_{3d}^5 , 各个原子层按照 -Cu-Se-Bi-Se- 的次序交替排列, 在每个平面内是六角结构, 晶格常数为: $a = 4.02 \text{ \AA}$ 。在掺 Cu 的样品 480 K 退火和共沉积的实验中观察到的新的化合物的对称性和晶格常数与 CuBiSe_2 接近, 因此我们认为 X 相是 CuBiSe_2 。在 CuBiSe_2 中, Cu 为 +1 价, Bi 为 +3 价, Se 为 -2 价, 因此 CuBiSe_2 是中性的化合物。关于 CuBiSe_2 相的进一步的研究还在进行中。

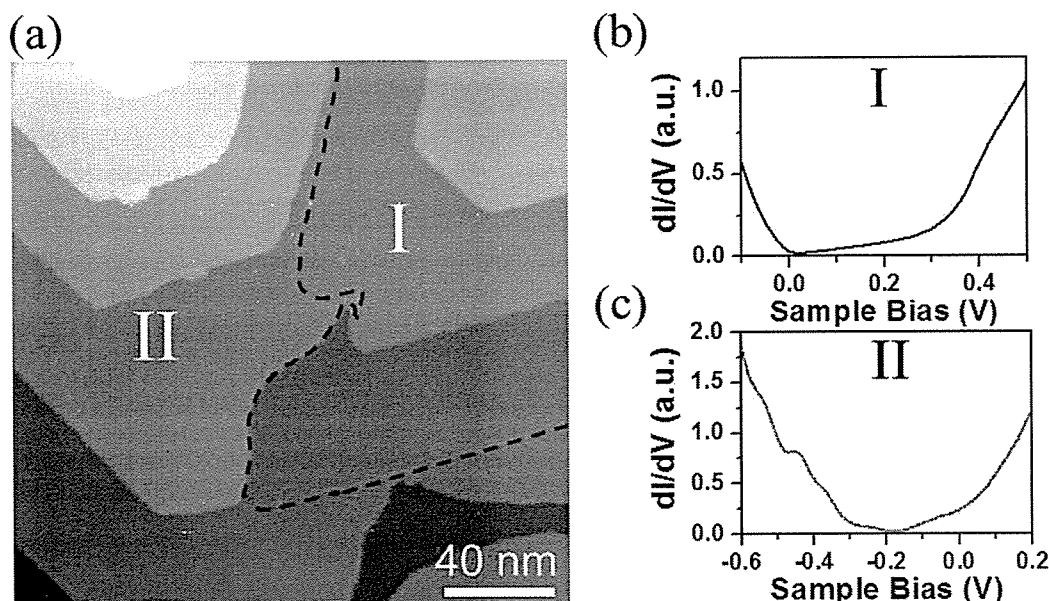


图 5.19 (a) Cu、Bi 和 Se 三元素共沉积制备的薄膜的 STM 形貌图 ($200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$, 3 V, 0.1 nA)。虚线表示的是畴界, I 和 II 表示两种不同的相。(b)、(c) 区域 I 和 II 上的 dI/dV 谱。做谱条件为: $V = 0.5 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$ (b) 和 $V = 0.2 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$ (c)。

5.3.3 Bi_2Se_3 薄膜的 Cr 掺杂

我们利用与 Cu 掺杂类似的方法, 研究了 Cr 掺杂的 Bi_2Se_3 薄膜的结构和电子性质。图 5.20 (a) 给出了在衬底温度为 100 K 时沉积少量 Cr 得到的表面的

STM 形貌, 此时 Cr 以单个原子的形式存在, 与 Cu 原子类似。低温沉积的样品在室温下退火, Cr 原子聚集成团簇并随机分布在表面, 如图 5.20 (b) 所示。 Bi_2Se_3 表面没有观察到新的缺陷类型, 表明此时 Cr 原子没有进入一个 QL 之内。图 5.20 (c) 给出了 Bi_2Se_3 表面低温沉积 0.01ML 的 Cr 并在 500 K 退火 7 小时后的 STM 形貌图, 此时表面依然存在大量的 Cr 原子团簇。在裸露的 Bi_2Se_3 表面, 我们观察到不同于 Bi_2Se_3 的本征缺陷的缺陷类型, 如图 5.20 (d) - (f) 所示。无论在正负偏压下, Cr 诱导的缺陷都表现为三角形的暗点, 在原子分辨图上 Cr 缺陷处相邻的三个 Se 原子较周围暗, 表明此时 Cr 原子替代上面一层的 Bi 原子, 形成替代缺陷。上述实验结果表明, 与 Cu 原子不同, Cr 原子在 Bi_2Se_3 表面的扩散速率很小, 而且它在 500 K 下会进入一个 QL 之内, 形成替代缺陷。

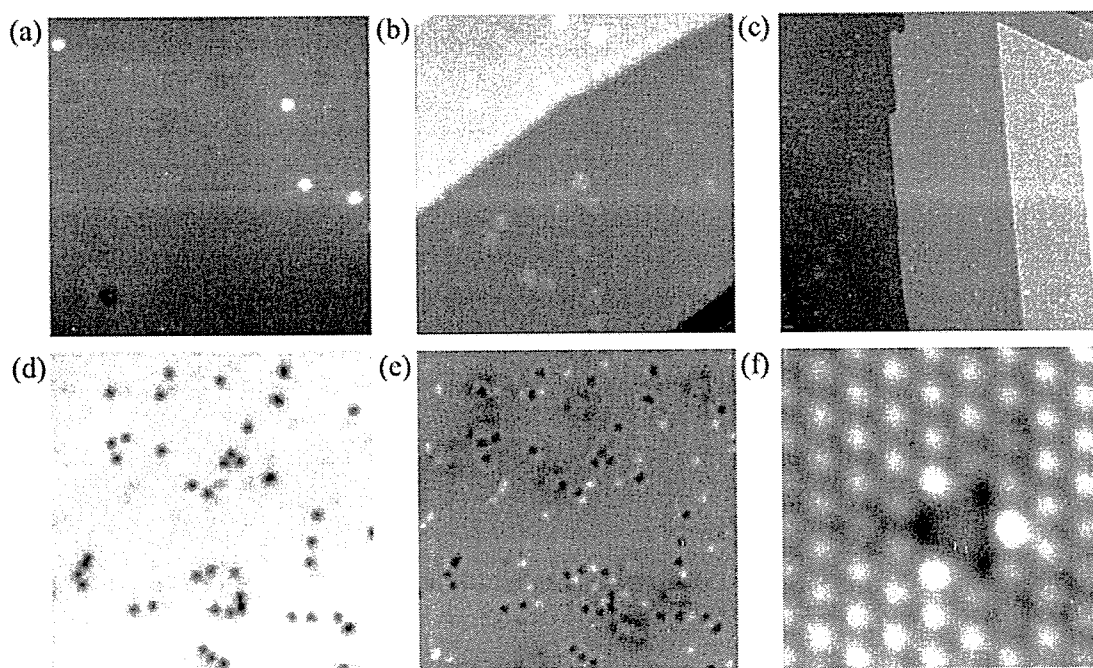


图 5.20 (a) Bi_2Se_3 表面在 100K 时沉积 0.001ML 的 Cr 的 STM 形貌图 ($20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$, 1 V, 0.05 nA)。 (b) (a) 对应的样品在室温退火后的 STM 形貌图 ($100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$, 5 V, 0.05 nA)。 (c) Bi_2Se_3 表面低温沉积 0.01ML 的 Cr 并在 500K 退火 7 小时后的 STM 形貌图 ($300\text{ nm} \times 300\text{ nm}$, 5 V, 0.05 nA)。 (d)、(e) (c) 对应的样品的裸露的 Bi_2Se_3 表面在不同偏压下的 STM 形貌图 ($30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$, 0.1 nA)。 (d) 1 V。 (e) -1 V。 (f) Cr 诱导的缺陷的原子分辨图 ($3\text{ nm} \times 3\text{ nm}$, -1 V, 0.1 nA)。

我们又制备了 Cr、Bi 和 Se 三元素共沉积的样品, 结果如图 5.21 所示。图 5.21 (a) 给出的是典型的 STM 形貌图, 我们看到薄膜依然保持 QL-by-QL 的生

长模式, 表面非常平整。Cr 诱导的缺陷与低温沉积加高温退火的缺陷类似, 在正负偏压下均表现为暗点 (图 5.21 (b) 和 (c))。有些缺陷的形状不是很规则, 可能是由几个 Cr 原子聚在一起形成的。我们发现一种新的缺陷类型, 如图 5.21 (d) 所示。缺陷中心位于表面 Se 位的正下方, 这是由于 Cr 替代第二层的 Bi 导致的, 此时的样品可以表示为 $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ 。

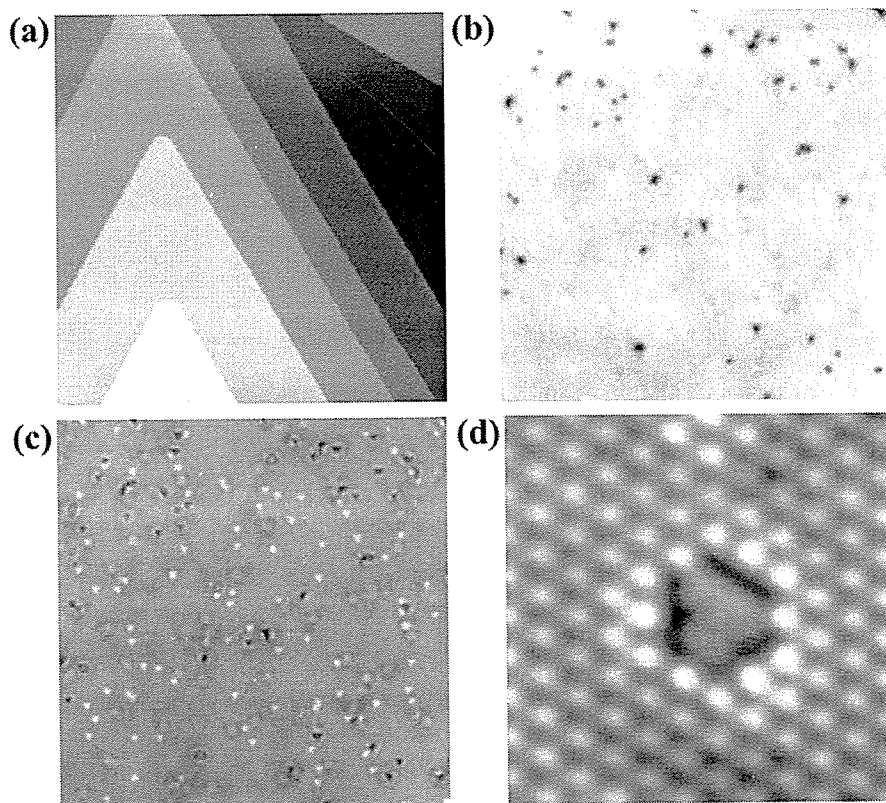


图 5.21 (a) Cr、Bi 和 Se 三种元素共沉积的样品的 STM 形貌图 ($450\text{ nm} \times 450\text{ nm}$, 5 V , 0.1 nA)。 (b)、(c) 样品表面在不同偏压下的 STM 形貌图 ($50\text{ nm} \times 50\text{ nm}$, 0.2 nA)。 (b) 1 V 。 (c) -1 V 。 (d) Cr 诱导的另一类缺陷的原子分辨图 ($4\text{ nm} \times 4\text{ nm}$, -1 V , 0.1 nA)。

下面我们将分析 Cr 掺杂的 Bi_2Se_3 薄膜的电子性质。图 5.22 (a) 给出的是在本征的 Bi_2Se_3 和掺 Cr 的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ 薄膜上得到的 STS 谱。我们可以清楚地看到掺 Cr 的薄膜的 Dirac 点明显地更加远离费米面, 从 -180 meV 变为 -420 meV 。Cr 导致的 n 型掺杂也可以从 ARPES 谱上得到证实, 如图 5.22 (b) 所示。掺 Cr 后的 Bi_2Se_3 薄膜的 Dirac 点变为 -300 meV , 远低于本征的 Bi_2Se_3 薄膜的 Dirac 点 (-150 meV)。Cr 原子替代 Bi 位表现为 +3 价, 是等价替换, 不应当产生如此严重的 n 型掺杂。Cr 原子导致的 n 型掺杂还需要进一步的研究, 可能是由于部分 Cr 原子位于间隙或夹层的位置产生的。更为有意思的是, 掺 Cr 的 Bi_2Se_3 薄膜在 Dirac

点处打开一个大小为 65 meV 的能隙, 如图 5.22 (c) 所示。对于体相是本征的 Bi_2Se_3 薄膜, 只在表面 1QL 共沉积 Cr, Bi 和 Se 的样品 (具体的形貌将在下面讨论), Dirac 点处也打开一个 45 meV 的能隙, 如图 5.23 所示。理论计算表明, 在拓扑绝缘体表面引入磁性杂质, 会诱导表面态打开能隙[24]。Cr 是磁性元素, Cr 掺杂的 Bi_2Se_3 薄膜在 Dirac 点处打开的能隙, 可能是由表面磁性产生的。

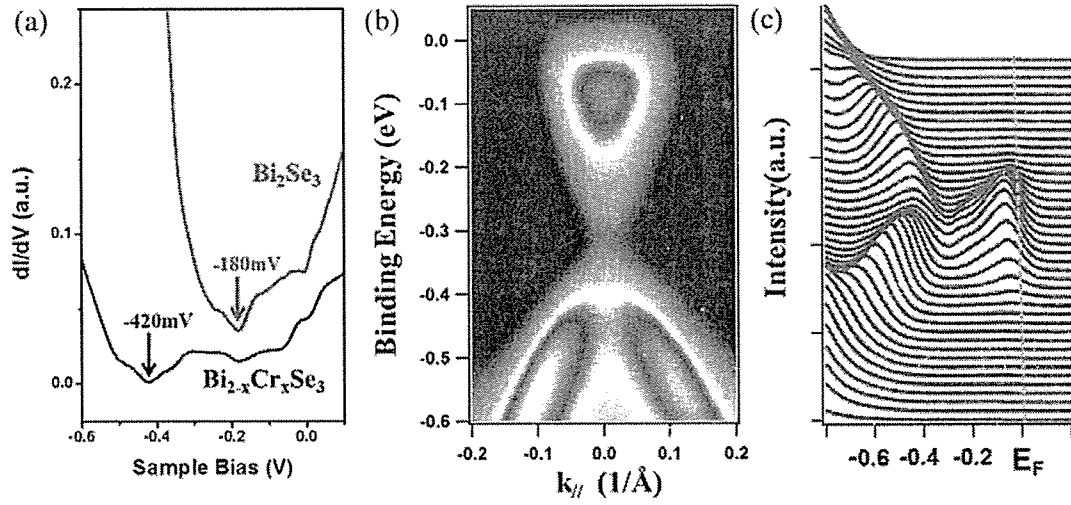


图 5.22 (a) 未掺杂的 Bi_2Se_3 薄膜 (上) 及共沉积 Bi、Cr 和 Se 的 $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ 薄膜的 STS 谱。箭头指示的是 Dirac 点的位置。(b) $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ 薄膜沿 Γ -K 方向的 ARPES 谱。(c) $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Se}_3$ 薄膜的 EDC 谱。

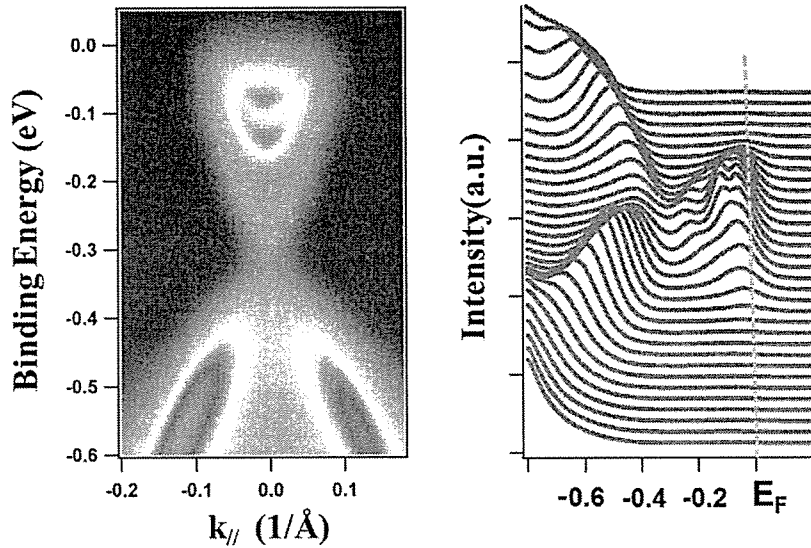


图 5.23 左侧为体相是 Bi_2Se_3 薄膜, 表面 1QL 共沉积 Bi、Cr 和 Se 的薄膜沿 Γ -K 方向的 ARPES 谱。右侧为薄膜的 EDC 谱。