Письма в ЖЭТФ, том 94, вып. 6, с. 500 – 503

Стабильность поверхности (0001) топологического изолятора Bi_2Se_3

О. Е. Терещенко[*+1)], *К. А. Кох*[°], *В. В. Атучин*[*], *К. Н. Романюк*[*+], *С. В. Макаренко*[+], *В. А. Голяшов*[+], *А. С. Кожухов*[*+], *И. П. Просвирин*[∇], *А. А. Шкляев*[*+]

[*] *Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[+] *Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[°] *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[∇] *Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 9 августа 2011 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии продемонстрирована инертность поверхности скола (0001) монокристаллического Bi_2Se_3 к окислению: после месяца хранения образцов на воздухе на поверхности не образуется собственных оксидов висмута и селена. Получены атомно-гладкие поверхности макроскопических размеров ($\sim 1\,см^2$) со средней квадратичной шероховатостью менее 0.1 нм и атомным разрешением структуры (1×1)-(0001) Bi_2Se_3. Измерение туннельной проводимости выявило квазилинейную зависимость поверхностной плотности состояний от энергии в запрещенной зоне Bi_2Se_3.

Интерес к изучению поверхностей (0001) монокристаллов V_2VI_3 связан с проявлением этими соединениями свойств топологических изоляторов (ТИ), открытых несколько лет назад [1]. Данные материалы являются изоляторами в объеме, в то время как их поверхность становится проводящей вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия и возникновения спин-расщепленных поверхностных состояний с непрерывным спектром, образующим дираковский конус [2].

Соединение Bi_2Se_3 кристаллизуется в ромбоэдрической структуре с пространственной группой D_{3d}^5 (R-$3m$). Для описания структуры Bi_2Se_3 удобнее использовать не ромбоэдрическую, а гексагональную элементарную ячейку с параметрами a и c [3]. Эти соединения имеют выраженную слоистую структуру: в плоскости, перпендикулярной оси c (ось симметрии третьего порядка в гексагональной решетке), структуру можно представить в виде набора сложных слоев-квинтетов. Каждый квинтет состоит из пяти слоев, образуя последовательность Se(1)–Bi–Se(2)–Bi–Se(1), в которой атомы последующего слоя располагаются над центрами треугольников, образованных атомами предыдущего слоя (рис. 1). Внутри квинтеслоя атомы имеют преимущественно ионно-ковалентную связь, тогда как между квинтетами преобладает сила Ван-дер-Ваальса [4]. Из-за наличия слоистой структуры кристалл Bi_2Se_3 легко скалывается по плоскости (0001), разрушая слабые межслоевые связи Ван-дер-Ваальса между квинтетами. Поскольку именно поверхность (0001) обладает уникальными металлическими свойствами, представляет интерес изучение структурных и электронных свойств этой поверхности, а также ее взаимодействия с окружающей средой. В случае материалов, обладающих слоистой структурой, таких, как графит и соединения дихалькогенидов переходных металлов, хорошо известно о стабильности и атомной гладкости поверхностей при сколе по межслоевым связям Ван-дер-Ваальса. В частности, на воздухе на поверхности таких соединений удавалось наблюдать атомные ряды с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [5]. Из общих соображений можно предположить, что поверхность (0001) Bi_2Se_3 также должна обладать стабильностью к окислению. Однако в работах [6, 7] было показано, что при экспозиции поверхности (0001) Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 на воздухе оксиды на ней образуются уже в течение первых часов, а после суток экспозиции вырастает слой собственных оксидов (Bi_2O_3, SeO_2, TeO_2) толщиной 1 нм. Образование собственных оксидов на поверхности Bi_2Se_3 может являться причиной деградации свойств топологических поверхностных состояний [6]. К сожалению, в работах [6, 7] не приводится детального анализа структурного совершенства изучаемых поверхностей. В то же время хорошо известно, что инертность к окислению во многом зависит от степени дефектности поверхности (наличие вакансий, дефектов замещения, оборванных связей) [3]. Поскольку поверхность (0001) стабилизируется атомами Se с ковалентными связями, направленными внутрь квинтета, здесь, как и в случае дихалькогенидов, мож-

[1)] e-mail: teresh@thermo.isp.nsc.ru

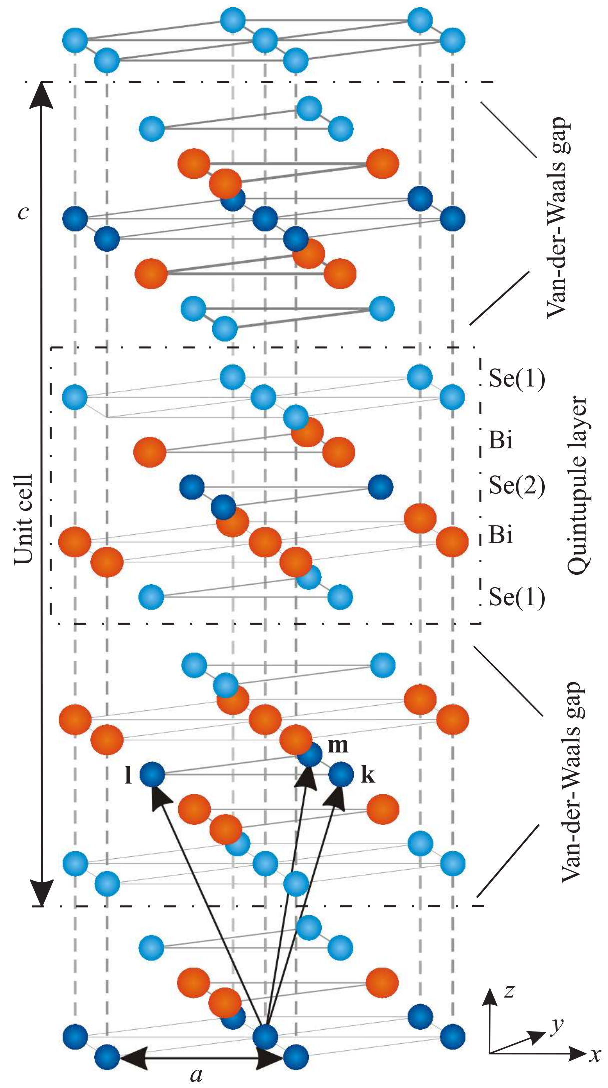

Рис. 1. Векторы элементарных трансляций ромбоэдрической элементарной ячейки и элементарная ячейка в гексагональном представлении

но ожидать стабильности (инертности) совершенных поверхностей (0001) V_2VI_3 к окислению.

Целью данной работы являются изучение пассивирующих свойств поверхности (0001) Bi_2Se_3 и установление взаимосвязи между структурным совершенством, химической стабильностью и ТИ-свойствами монокристаллического селенида висмута.

Для синтеза поликристаллического Bi_2Se_3 использовались элементарные Bi и Se чистотой 99.99%. Взвешенные компоненты отпаивались в ампуле, откаченной до остаточного давления $\sim 10^{-4}$ Торр. Затем ампула нагревалась в печи со скоростью 20 град/ч до температуры на 20 °C выше плавления (T_{melt} = 705 °C). После однодневной выдержки печь выключалась. Перекристаллизация полученных слитков проводилась по методу Бриджмена в вертикальном исполнении с использованием вращающегося теплового поля [8]. Выращенные кристаллы обычно состояли из одного или нескольких крупных монокристаллических блоков. Кристаллы обладали электронным типом проводимости с концентрацией $n = 1 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ и подвижностью электронов 2000 см^2/(В·с) при T = 77 К. В работе изучались поверхности селенида висмута, полученные сколом по плоскости спайности (0001). Состав и стехиометрия монокристаллов Bi_2Se_3 изучались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Эксперименты по изучению химического состава слоев проводились на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия) с полусферическим анализатором PHOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновским монохроматором FOCUS-500 (излучение AlKα = 1486.74 эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней Au$4f_{7/2}$ (84.00 эВ) и Cu$2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Энергия связи (ЭС) и полная ширина на полувысоте (ПШПВ) представлены с точностью 0.05 эВ. Давление в камере анализа не превышало $5 \cdot 10^{-10}$ Торр. Для определения стехиометрии бинарного соединения Bi_2Se_3 были измерены РФЭ-спектры элементарных Bi, Se, что позволило определить факторы элементной чувствительности непосредственно на установке, на которой проводились измерения. Сопоставление интенсивности линий Bi и Se в Bi_2Se_3 показало стехиометрическое соотношение Bi/Se $\approx$ 2/3. Изображения и профили поверхности (0001) Bi_2Se_3 были получены на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) производства Omicron и атомно-силовом микроскопе Solver P-47H.

На рис. 2a приведено АСМ-изображение, отражающее морфологию поверхности (0001) Bi_2Se_3. Рис. 2b показывает профиль изменения высоты поверхности (peak-to-peak) вдоль линии, изображенной на рис. 2a. Видно, что на масштабе 5 мкм изменение высоты в среднем не превышает 0.1 нм. Отметим, что масштаб шкал по двум координатам отличается на четыре порядка. Среднеквадратичная шероховатость поверхности на площади 5×5 мкм^2 составила 0.06 нм. Эта величина фактически является пределом разрешения АСМ-метода. Изучение рельефа поверхности (0001) Bi_2Se_3 площадью $\sim$1 см^2 в разных точках образца показало аналогичную картину, что говорит о высокой однородности поверхности скола. Таким образом, можно заключить, что флуктуации высоты рельефа оказываются в несколько раз меньше атомного размера на макроскопических участках поверхности и определяются разрешающей способностью АСМ-метода. Атомная гладкость поверхности (0001)

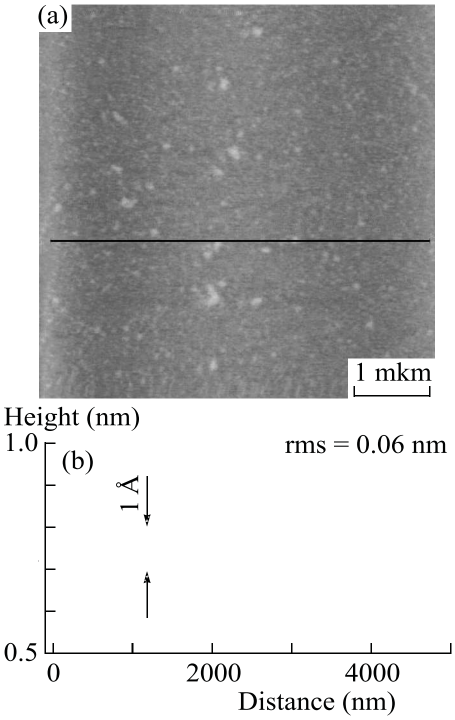

Рис. 2. (a) АСМ-изображение (5×5 мкм^2) поверхности (0001) Bi_2Se_3. (b) Профиль рельефа, соответствующий линии, проведенной на рис. 2a

Bi_2Se_3 макроскопических размеров была также подтверждена воздушными и вакуумными исследованиями методом СТМ. Изучение морфологии с течением времени показало, что рельеф поверхности не меняется в течение месяцев хранения образцов на воздухе. Это может означать однородное окисление поверхности либо высокую стабильность (пассивность) по отношению поверхности к взаимодействию с газовой атмосферой окружающей среды. Для проверки выдвинутых гипотез был изучен состав поверхности методом РФЭС при различных экспозициях на воздухе.

На рис. 3 приведены РФЭ-спектры линий дублетов $4f$ Bi и $3d$ Se после 1 мин экспозиции на воздухе во время загрузки в СВВ-камеру (a) и после хранения образцов в течение 30 дней (b). Известно, что химический сдвиг компонент в линиях Bi и Se в соединении с кислородом (Bi_2O_3, SeO_2) составляет 1.5 и 3.5 эВ для висмута и селена соответственно [6, 9]. Из рис. 3a видно, что в РФЭ-спектрах поверхности Bi_2Se_3 отсутствуют химически сдвинутые компоненты, относящиеся к соединениям Bi и Se с кислородом. Экспозиция поверхности (0001) Bi_2Se_3 на воздухе в течение 30 дней также не привела к появлению оксидных компонент в спектрах (рис. 3b). Отсутствие кислорода на поверхности подтверждается отсутствием в спектрах РФЭС линии O1s. Таким образом, поверхность скола (0001) монокристалла Bi_2Se_3 инертна к окислению и сохраняет пассивирующие свойства в течение месяцев. Эти результаты находятся в противоречии с результатами работы [6], в которой образование оксидов Bi и Se наблюдалось с первых секунд экспозиции поверхности на воздухе. Возможным объяснением столь существенной разницы в поведении поверхности на воздухе является разное кристаллическое совершенство исходных поверхностей. В пользу этой гипотезы говорит тот факт, что в работе [6] вначале наблюдалось окисление висмута и только после этого – окисление селена. Поскольку в идеальном кристалле верхний слой заканчивается атомами селена, окисление атомов висмута возможно только через дефекты (вакансии селена, замещение висмутом верхних атомов селена). Именно в этом случае на поверхности имеются оборванные связи висмута [10], с которыми может взаимодействовать кислород.

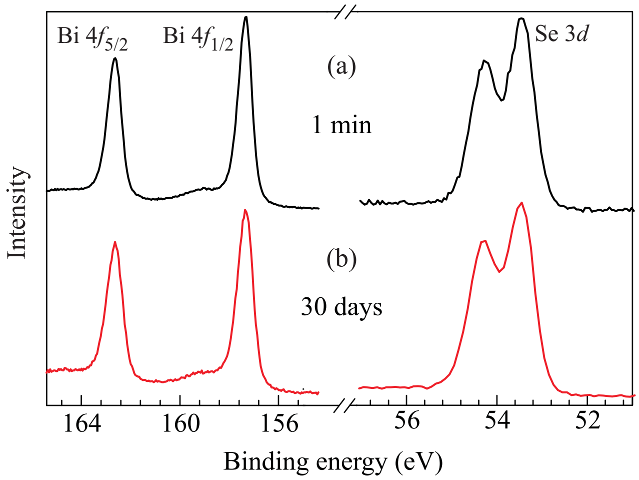

Рис. 3. РФЭ-спектры линий $4f$ Bi и $3d$ Se поверхности (0001) Bi_2Se_3 после 1 мин экспозиции на воздухе (a) и после 30 дней на воздухе (b)

На рис. 4a приведена СТМ-картина поверхности (0001) Bi_2Se_3, полученная с атомным разрешением после двухнедельной экспозиции на воздухе. На ней хорошо видна двумерная гексагональная решетка Se-терминированной нереконструированной поверхности (1×1)-(0001) Bi_2Se_3. Проведенные СТМ-исследования подтвердили атомарную гладкость поверхности, а также низкую плотность дефектов на поверхности скола монокристаллического селенида висмута. Период на поверхности составляет 0.4 нм при амплитудной модуляции рельефа в несколько сотых нанометра рис. 4b.

Поверхностные состояния (0001) Bi_2Se_3 изучались методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Проведенные СТС-измерения демонстрируют дифференциальную туннельную проводимость

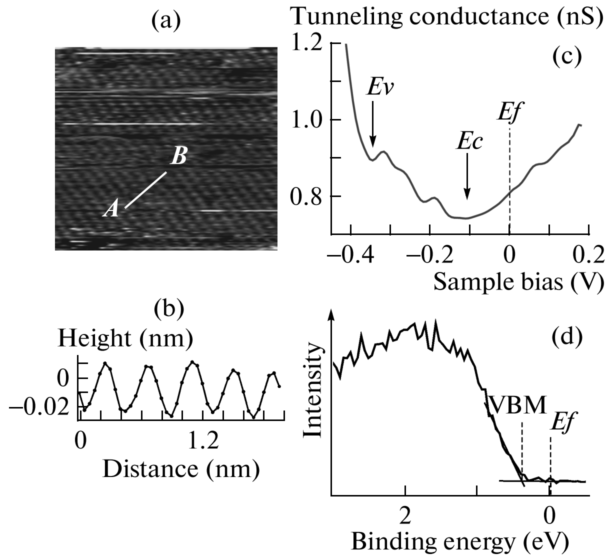

Рис. 4. (a) СТМ-изображение (8×8 нм^2) поверхности (0001) Bi_2Se_3, $Vs = -0.8$ В, $I = 30$ пА. (b) Профиль вдоль линии AB на рис. 4a. (c) Спектр туннельной проводимости, измеренный в центре рис. 4a. (d) РФЭ-спектр валентной зоны вблизи потолка валентной зоны

(рис. 4c), которая отражает локальную плотность состояний (ЛПС) с соответствующей энергией. Видно, что ЛПС имеет V-образную форму, соответствующую конусу Дирака, что говорит о сохранении ТИ-свойств поверхностных состояний после длительной экспозиции на воздухе. Минимум туннельной проводимости соответствует потенциалу -0.13 В. В ряде работ такой минимум наблюдался при напряжении -0.3 В и принимался за точку Дирака [11, 12]. Наблюдаемая разница в положении минимума (точки Дирака) относительно уровня Ферми с работами [11, 12], вероятно, связана как с разными температурными условиями измерения (температура измерений в работах [11, 12] составляла 1.5–4.5 К), так и с разной величиной концентрации свободных носителей объемного материала. Область порогового возрастания туннельной проводимости при отрицательных напряжениях (-3.5 В) соответствует туннелированию электронов из валентной зоны (Ev) [13] и определяет положение потолка валентной зоны. Положение дна зоны проводимости (Ec, отмечено стрелкой) соответствует возрастанию проводимости за счет туннелирования электронов с иголки в зону проводимости. Как видно из рис. 4c, уровень Ферми (Ef, нуль напряжения) лежит выше дна зоны проводимости на 0.1 эВ. Расположение уровня Ферми в зоне проводимости связано с высокой концентрацией свободных электронов ($n = 1\cdot10^{19}$ см$^{-3}$). Спектр фотоэмиссии валентной зоны на рис. 4d показывает, что потолок валентной зоны (VBM) лежит на 0.38 эВ ниже уровня Ферми. С учетом ширины запрещенной зоны Bi_2Se_3 при комнатной температуре, 0.25–0.28 эВ [13], положение уровня Ферми оказывается на 0.1 эВ выше дна зоны проводимости, что согласуется с результатами СТС-измерений.

Таким образом, в работе продемонстрированы инертные свойства поверхности (0001) Bi_2Se_3, являющиеся универсальными для слоистых материалов с высокой степенью совершенства поверхности. Стабильность поверхности (0001) Bi_2Se_3 объясняется тем, что поверхностные атомы селена на идеально терминированной поверхности (0001) имеют замкнутые электронные оболочки со связями, направленными внутрь квинтеслоя и с отсутствующими ненасыщенными связями. Полученные результаты продемонстрировали сохранение ТИ-свойств поверхности (0001) объемного топологического изолятора Bi_2Se_3 при длительном хранении в атмосферных условиях.

Авторы выражают благодарность Е.В. Чулкову за введение в тематику топологических изоляторов и С.В. Еремееву за обсуждение результатов и полезные советы.

1. M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. of Mod. Phys. **2**, 3045 (2010), and references therein.
2. D. Hsieh, D. Qian, L. Wray et al., Nature **452**, 970 (2008).
3. Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов, *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе* Bi_2Te_3. М.: Наука, 1972.
4. S. K. Mishra, S. Satpathy, and O. Jepsen, J. Phys. Condens Matter **91**, 461 (1997).
5. X. L. Wu, P. Zhon, and C. H. Lieber, Phys. Rev. Lett. **61**, 2604 (1998).
6. D. Kong, J. J. Cha, and K. Lai, ACS Nano **5**(6), 4698 (2011).
7. H. Bando, K. Koizumi, Y. Oikawa et al., J. Phys. Condens. Mat. **12**, 5607 (2000).
8. K. A. Kokh, B. G. Nenashev , A. E. Kokh, and G. Yu. Shvedenkov, J. Cryst. Growth **275**, E1964 (2005).
9. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, in: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. by J. Chastain, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992.
10. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **91**, 419 (2010).
11. T. Hanaguri, K. Igarashi, M. Kawamura et al., Phys. Rev. B **82**, 081305(R) (2010).
12. S. Kim, M. Ye, K. Kuroda et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 056803 (2011).
13. S. Urazhdin, D. Bilc, S. D. Mahanti, and S. H. Tessmer, Phys. Rev. B **69**, 085313 (2004).