

MBE/MOCVD 专题

生长温度对 Cr 原子掺杂在 Bi_2Se_3 中位置及磁性的影响

徐永康 闫鹏飞 代兴泽 张小龙 王瑾 王双海 何亮*
(南京大学电子科学与工程学院 南京 210000)

The Effects of Growth Temperature on the Position and Magnetic Properties of Cr in Bi_2Se_3

XU Yongkang, YAN Pengfei, DAI Xingze, ZHANG Xiaolong,
WANG Jin, WANG Shuanghai, HE Liang*

(School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210000, China)

Abstract This paper reports the preparation of chromium (Cr) - doped Bismuth Selenide ($\text{Cr-Bi}_2\text{Se}_3$) thin films by Molecular Beam Epitaxy (MBE). $\text{Cr-Bi}_2\text{Se}_3$ was tested by Reflective High Energy Electron Diffraction (RHEED), X-ray diffraction (XRD) and electromagnetic transport system. The experimental results show that most Cr atoms enter Bi_2Se_3 and replace Bi site to form Cr_{Bi} at low growth temperatures; At higher temperatures, a significant part of Cr atoms enter the van der Waals gap forming interlayer Cr_{I} , which leads to different magnetic properties of $\text{Cr-Bi}_2\text{Se}_3$. Therefore, we can adjust the Cr doping position by controlling the growth temperature to obtain a better effect.

Keywords Molecular beam epitaxy, Doping, $\text{Cr-Bi}_2\text{Se}_3$, Growth temperature

摘要 本文报道用分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 技术制备了优良的铬 (Cr) 掺杂硒化铋 ($\text{Cr-Bi}_2\text{Se}_3$) 薄膜样品。通过反射高能电子衍射 (Reflective High Energy Electron Diffraction: RHEED)、X 射线衍射 (X-ray diffraction: XRD) 技术和电磁输运系统对 $\text{Cr-Bi}_2\text{Se}_3$ 进行测试。实验结果显示: 较低的生长温度下 Cr 进入 Bi_2Se_3 中替代 Bi 位形成 Cr_{Bi} ; 较高的生长温度下 Cr 进入 Bi_2Se_3 中的范德瓦尔斯间隙形成层间 (Interlayer) Cr_{I} , 这一区别导致 $\text{Cr-Bi}_2\text{Se}_3$ 在生长速率及磁性等方面表现出不同的性质。所以可以通过控制生长温度来调制 Cr 的掺杂位置, 得到更理想的效果。

关键词 分子束外延 掺杂 $\text{Cr-Bi}_2\text{Se}_3$ 生长温度

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202209012

近年来, 拓扑绝缘体 (Topological insulator, TI) 由于强的自旋轨道耦合导致的导带和价带的反转, 而拥有体内绝缘态和表面导电态的一种特殊材料^[1-5], 例如 Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 。而在这类材料中掺杂磁性元素来获得磁性拓扑绝缘体, 从而发现例如量子反常霍尔效应 (QAHE)^[6-8]、拓扑磁电效应^[9]、镜像磁单极子效应^[10]等新奇的物理效应, 是目前研究的热门。但是在这些实验和理论研究中, 同样掺杂浓度的磁性拓扑绝缘体的性能存在着非常大的差距。

而这种差距存在的原因可能就是磁性原子在 TI 中处于不同掺杂位置所导致的。

本文主要研究的是在 Bi_2Se_3 中掺杂磁性元素 Cr。通过对不同温度下生长的 $\text{Cr-Bi}_2\text{Se}_3$ 样品的结构、生长速率和输运测试的结果分析发现: 较低的生长温度下大部分 Cr 进入 Bi_2Se_3 中替代 Bi 位形成 Cr_{Bi} ; 较高的生长温度只有一部分 Cr 形成 Cr_{Bi} , 另一部分的 Cr 进入 Bi_2Se_3 中的范德瓦尔斯间隙形成层间 Cr_{I} 。这一区别导致不同生长温度的 $\text{Cr-Bi}_2\text{Se}_3$ 在表现出不同的磁性。

收稿日期: 2022-09-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.61974061)

* 联系人: E-mail: heliang@nju.edu.cn

1 实验与方法

样品通过分子束外延 (MBE) 系统进行生长。衬底为云母片 (Mica), 生长前将 Mica 黏附在钼制的样品托上, 然后剥离表面一层并放入生长腔内。生长腔内压力达到 1.5×10^{-7} Pa。Bi 和 Se 在束源炉中蒸发, 蒸发温度分别为 525℃ 和 125℃, 蒸发速率为 1 : 10, 以便更好地形成 Bi_2Se_3 。掺杂 5%、10% 和 15% 时, Cr 束源的蒸发温度分别为 1103℃、1120℃ 和 1147℃。样品的生长温度分别为 370℃ 和 420℃, 分别记作 G_{370} 和 G_{420} 。所有 Cr- Bi_2Se_3 的样品厚度为 10 层。生长的时候, 用 RHEED 对生长过程进行实时监测, RHEED 的工作电压为 16 kV, 并通过检测衍射峰的强度振荡来确定薄膜样品的生长速率。生长完成后, 通过 XRD 技术对样品进行测试, 扫描范围 (2θ) 为 $10^\circ \sim 60^\circ$, 得到晶体结构和晶格参数。最后用离子束刻蚀 (Ion Beam Etching: IBE) 将薄膜制备成 Hall bar 图形, 然后使用牛津输运系统进行测试, 得到样品的电磁性质, 测量时的温度范围为 2 ~ 300 K, 最大可用磁场为 14 T。

2 结果与讨论

图 1(a) 和 (c) 显示了 G_{370} 和 G_{420} 样品的 XRD 图谱。由图中趋势可知, 掺杂 Cr 和未掺杂 Cr 的 Bi_2Se_3 样品的 XRD 图谱几乎一致, 表明所有样品都有着相同的六方相晶格, 没有其他任何杂质相的存在, 均为 (R-3m) 空间群^[11]。图 1(b) 和 (d) 分别为图 1(a) 和 (c) 中 (006) 布拉格峰的放大图, 可以看出 G_{370} 和 G_{420} 对应的布拉格峰相对于未掺杂的 Bi_2Se_3 的布拉格峰向更低的角度移动。并且作者根据 (006) 峰的偏移计算了 c 方向晶格常数的值, 公式如下:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

$$2d \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (2)$$

式中 n 为波长的整数倍数 $n=1$, d 为平面间距, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ 为入射波波长, θ 为入射光与晶面之间的夹角^[12-13]。结合式 (1) 和 (2) 得出 c 方向的晶格常数, 结果如图 1(e)-(i) 所示。通过对比发现 G_{370} 在 (006) 峰的偏移量明显小于 G_{420} 峰的偏移量, 随着 Cr 含量的增加, 两组样品在 c 方向的晶格常数都有明显的升高, 这是因为在生长的过程中存在着 Cr_1 造成的, 但是 G_{370} 中 c 的变化幅度上升幅度明显小于 G_{420}

中 c 方向的晶格常数, 并趋于线性。该变化说明: G_{370} 中的 Cr 大部分进入 Bi_2Se_3 中 Bi 位置形成替代位 Cr_{Bi} ; G_{420} 样品中 Cr 有部分进入了 Bi_2Se_3 的层间, 形成层间掺杂的 Cr_1 。

a 方向的晶格常数根据 RHEED 条纹中的 d -spacing 如图 2(a) 所示计算得出:

$$\frac{d_{\text{Mica}}}{d_{\text{Cr-Bi}_2\text{Se}_3}} = \frac{a_{\text{Cr-Bi}_2\text{Se}_3}}{a_{\text{Mica}}} \quad (3)$$

式中 d 为 Mica 和 Cr- Bi_2Se_3 的 d -spacing, a 为面内晶格常数, 其中 $a_{\text{Mica}}=5.3 \text{ \AA}$ ^[14-15]。根据不同的 Cr- Bi_2Se_3 的 d -spacing 得到不同 Cr 掺杂浓度下的 a , 如图 1(e)-(ii) 所示。从图中可以看出, G_{370} 明显遵循 Vegard 定律 (由于 Cr 原子半径小于 Bi 原子半径, 晶格常数随掺杂浓度的增加线性递减)^[16], 而 G_{420} 则不遵循 Vegard 定律。 a 和 c 方向的晶格常数变化说明在 G_{370} 中 Cr 的掺杂主要是取代 Bi 形成 Cr_{Bi} ; 而 G_{420} 中 Cr 掺杂主要进入间隙位置形成 Cr_1 。 Cr_1 和 Cr_{Bi} 的形成也导致了 G_{370} 和 G_{420} 的生长速率 (V) 和居里温度 (T_c) 存在差异。

作者用 Vesta 对 Cr 在 Bi_2Se_3 中的位置, 即 Cr_{Bi} 和 Cr_1 进行模拟并讨论, 如图 1(f) 所示。 Bi_2Se_3 沿 c 轴顺序排列有 5 个原子层, 即-(Se-Bi-Se-Bi-Se)-, 每一个厚度约为 1 nm。每一层内部 Bi 和 Se 主要以共价键结合, Bi_2Se_3 层与层之间的相互作用力是比较弱的范德瓦尔斯键。文献 [17-18] 中报道, Cr 在 Bi_2Se_3 的掺杂位置包括层间 Cr_1 和 Cr 取代 Bi 和 Se 的取代位, 分别表示为 Cr_{Bi} 和 Cr_{Se} , 以及含 Cr 原子的二聚体配合物, 如 $\text{Cr}_{\text{Bi}}\text{-Cr}_{\text{Se}}$ 和 $\text{Cr}_{\text{Bi}}\text{-Cr}_1$ 。但是在文献 [17] 中证实 Cr_{Se} 在能量上更不容易产生, 所以作者可以确定系统中的 Cr 的主要位置为 Cr_1 、 Cr_{Bi} 以及二聚体配合物 $\text{Cr}_{\text{Bi}}\text{-Cr}_1$ 。

接下来讨论 G_{370} 和 G_{420} 的生长速率 (V) 的区别。图 2(a)-(i) 和 (a)-(ii) 分别为衬底 Mica 和 Cr- Bi_2Se_3 样品的 RHEED 图像。图中可以看出 Cr- Bi_2Se_3 样品的 RHEED 图像很锐利且清晰的条纹, 这表明 Cr- Bi_2Se_3 样品在生长过程中是以层层堆叠的生长模式进行的, 并且具有光滑平整的结晶表面^[19-20]。其中, layer-by-layer 的生长模式会使 RHEED 衍射峰的强度会随着时间出现周期性的振荡^[21], 振荡的周期对应了薄膜每生长一层所需要的时间。图 2(b) 和 (c) 分别为 G_{370} 和 G_{420} 样品在生长过程中 RHEED 衍射峰强度振荡变化。作者选取每个峰对应的时间, 计算 Bi_2Se_3 的平均生长速率, 实验得到的生长速率分

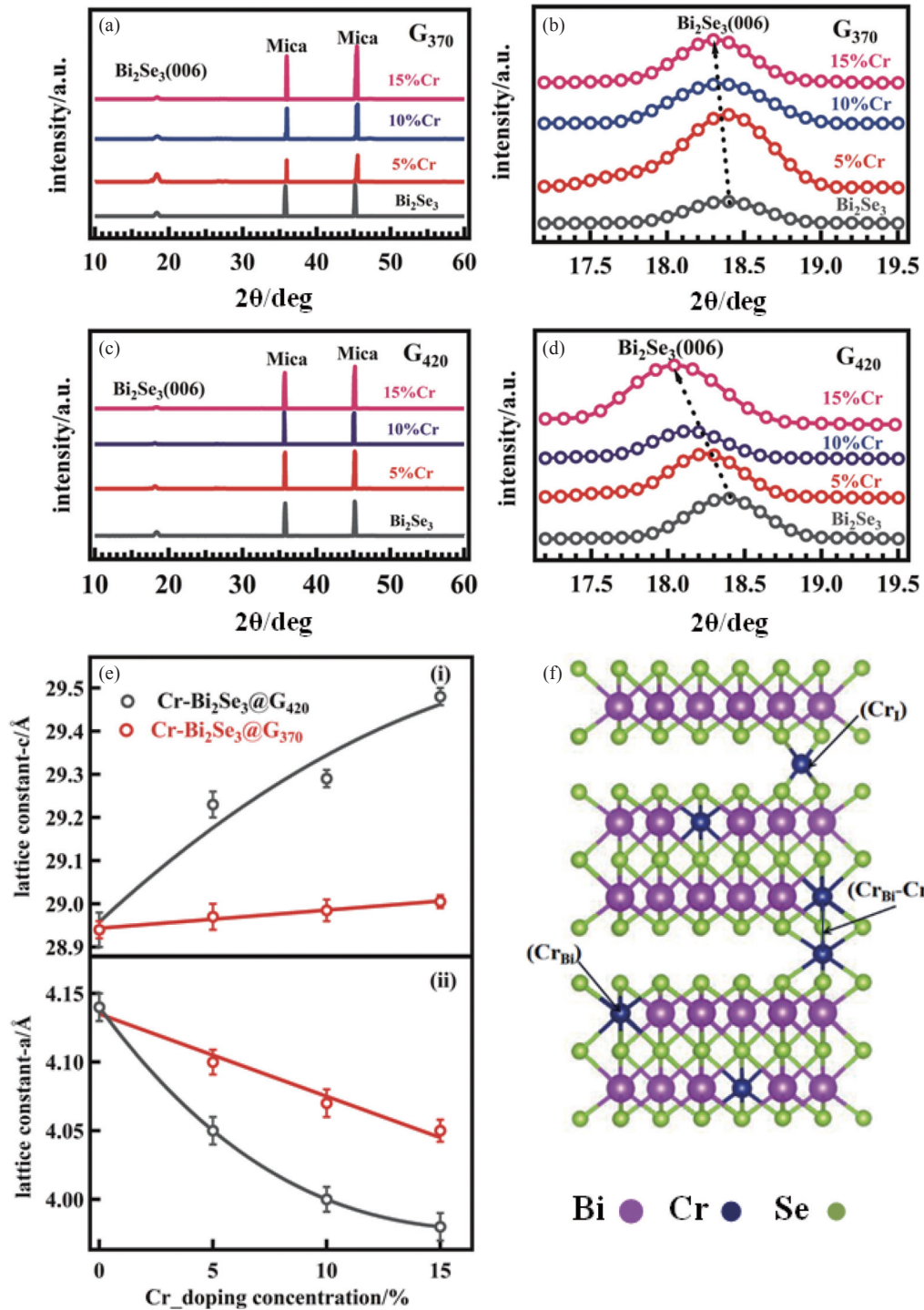


图1 XRD 分析。(a) 和 (b) 不同温度下生长得 Cr- Bi_2Se_3 XRD 图谱, (c) 和 (d) Bi_2Se_3 峰放大图, (e) 不同生长温度下的 Cr- Bi_2Se_3 的 a 和 c 方向得晶格常数变化, (f) Cr- Bi_2Se_3 中的三种主要缺陷

Fig. 1 XRD analysis. (a) and (b) XRD patterns of Cr- Bi_2Se_3 grown at different temperatures, (c) and (d) enlarged view of Bi_2Se_3 peak, (e) lattice constant changes in the A and C directions of Cr- Bi_2Se_3 at different growth temperatures, (f) three main defects in Cr- Bi_2Se_3

别为 $V_{G370}=96$ s/L 和 $V_{G420}=93$ s/L, 如图 2(d) 所示。理论计算得到的不同 Cr 掺杂浓度下的 Cr- Bi_2Se_3 生长速率, 计算公式如下:

$$V' = \frac{V}{(1+x)} \quad (4)$$

式中 V' 为 Cr- Bi_2Se_3 薄膜的生长速率, V 为 Bi_2Se_3 薄

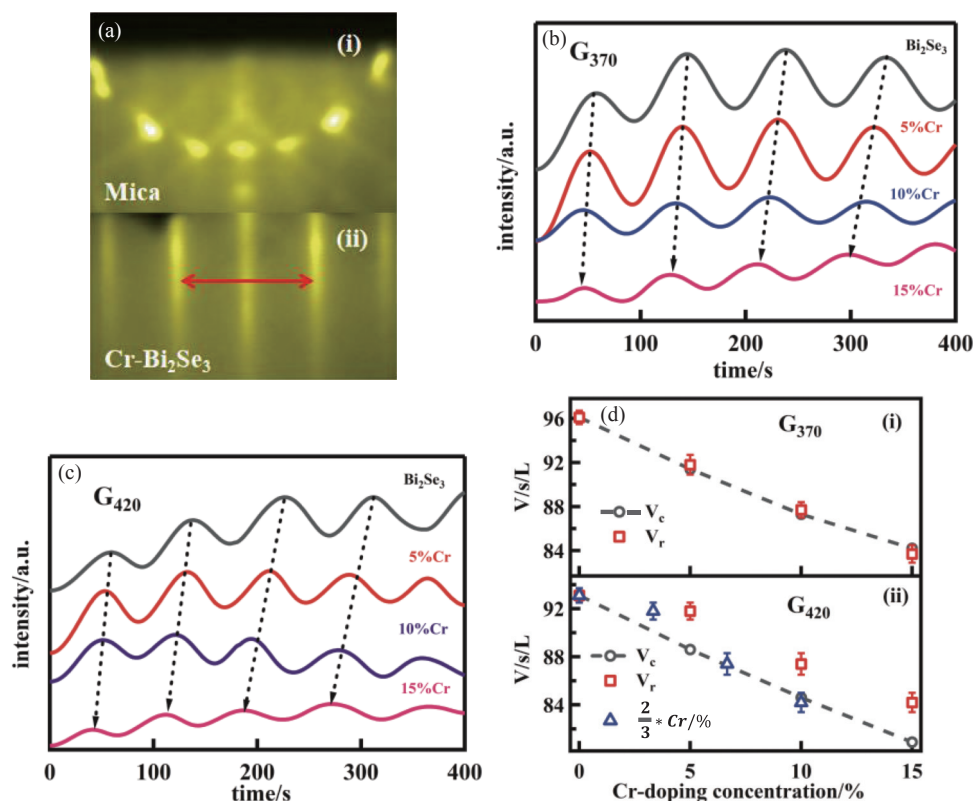


图2 生长情况。(a) 衬底和 Cr- Bi_2Se_3 的 RHEED 图像, (b) 和 (c) 根据 RHEED 所得的 370℃ 和 420℃ 下生长不同 Cr 掺杂浓度时的震荡周期, (d) 370℃ 和 420℃ 生长温度下计算所得和实验所得 Cr- Bi_2Se_3 的生长速率对比

Fig. 2 Growth. (a) RHEED images of substrate and Cr- Bi_2Se_3 , (b) and (c) the oscillation period when different Cr doping concentrations are grown at 370℃ and 420℃ according to RHEED, (d) comparison of the growth rates of Cr- Bi_2Se_3 calculated and experimental at 370℃ and 420℃

膜的生长速率 (s/L), x 为掺杂 Cr 的百分比。通过计算得到 370℃ 和 420℃ 生长 Cr- Bi_2Se_3 薄膜的理论速率 V_c , 具体数值如表 1 所示。

表 1 不同生长温度下对应 Cr- Bi_2Se_3 薄膜的生长速率

Tab. 1 Growth Rate of Cr- Bi_2Se_3 films at different growth temperatures

Cr-doping/%	V_c @370℃	V_r @370℃	V_c @420℃	V_r @420℃
0	96	96	93	93
5	91	91	88	91
10	87	87	84	87
15	83	93	80	84

图 2(d)-(i) 中可以看出, 370℃ 下薄膜的生长速率 V_r 与 V_c 基本吻合, 表明大部分掺杂的 Cr 原子都进入了 Bi 的替代位。而 420℃ 下薄膜的 V_r 与 V_c 存在很大的偏差, 如图 2(d)-(ii) 所示。通过对比发现 V_{G420} 的掺杂浓度在乘以 2/3 后其速率基本与 V_{G370} 相重合如图 2(d)-(ii) 中蓝色符号所示。由此可以推

断, 在 420℃ 下有大约 2/3 的 Cr 原子进入了 Bi 的替代位, 剩下的 1/3Cr 原子进入了间隙位形成 Cr_i , 从而导致 V_{G420} 变大。这一结果符合作者在讨论 XRD 时提出的猜想。

随后, 采用离子束刻蚀 (IBE) 技术, 将薄膜样品刻蚀成如图 3(a) 所示的 Hall bar 图形, 进行输运测量, 以研究 Cr- Bi_2Se_3 薄膜的磁性。通过两个外部触点提供频率为 13 Hz 的 1 μA 的恒定电流, 测量 Hall bar 两端的电压来测量纵向电阻 (R_{xx})。图 3(b) 给出了 370℃ 生长的 5%Cr- Bi_2Se_3 样品在不同温度下的磁阻。在低磁场和低温下观察到具有清晰的弱反局域化 (WAL) 现象, 这是拓扑表面态存在的特征^[19-21]。而曲线尖峰间的场强大小代表着薄膜有磁性, 导致了往返扫描磁场时, WAL 尖峰的错位。其差距对应于 2 倍的矫顽力 (H_c)^[22]。根据图 3(b), 提取了 Cr- Bi_2Se_3 薄膜样品在不同温度下的 H_c , 并绘制出温度 vs H_c 的关系曲线, 如图 3(c) 所示。在 50 K 温度时, H_c 等于零, 这里将该温度定义为居里温度

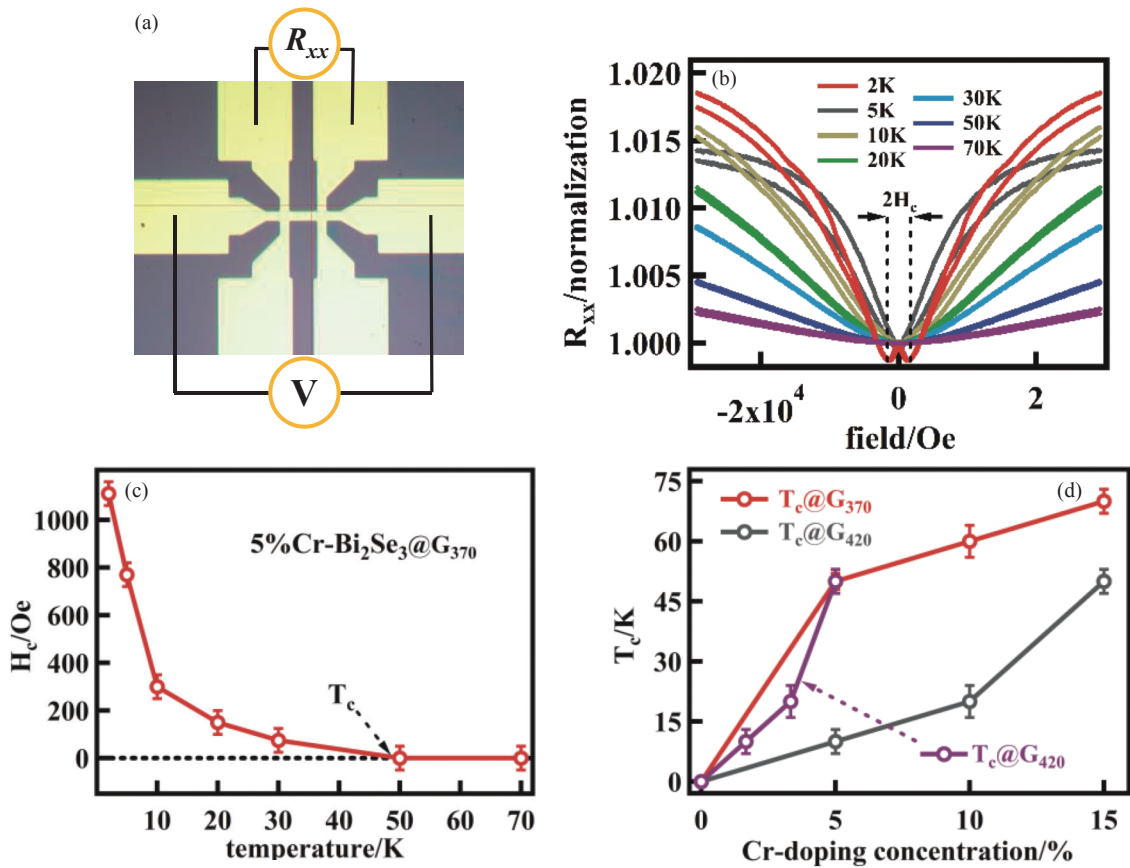


图3 磁输运测量。(a) 输运测量器件示意图, (b) 和 (c) 不同温度下 R_{xx} 以及根据 R_{xx} 推出的 H_c , (d) 根据输运测试所得的 370℃ 和 420℃ 下生长温度下所得 Cr-Bi₂Se₃ 的 T_c 以及两种生长温度下 T_c 的对应关系

Fig. 3 magnetic transport measurement. (a) schematic diagram of transport measurement devices, (b) and (c) R_{xx} at different temperatures and H_c derived from R_{xx} , (d) according to the T_c of Cr-Bi₂Se₃ obtained at the growth temperature of 370℃ and 420℃ and the corresponding relationship of T_c at the two growth temperatures

(T_c), 这与以前文献 [16-17] 报道的数据相吻合。

本文使用相同的方法分别确定所有 G_{370} 和 G_{420} 样品的居里温度 (T_c), 结果如图 3(d) 所示。其中红色曲线表示 G_{370} 的 T_c , 掺杂 10% 和 15%Cr 的 Cr-Bi₂Se₃ 样品对应的 T_c 分别 60 K 和 70 K, 这与文献 [17] 报道的相符; 图 3(d) 中的黑色曲线为 G_{420} 的 T_c , 不同 Cr 掺杂浓度的 Cr-Bi₂Se₃ 薄膜对应的 T_c 分别 10、20 和 50 K。整体上, G_{420} 系列的样品的居里温度都要比相同掺杂浓度的 G_{370} 系列的样品要低。进一步地仔细观察, 发现 420℃ 生长的 15%Cr-Bi₂Se₃ 的 T_c (50 K) 与 370℃ 生长的 5%Cr-Bi₂Se₃ 的 T_c (50 K) 相等, 两者浓度大约是十分之一的关系。

G_{420} 系列样品的磁性的变小可以这么来理解。根据前面生长速率的分析, 在 420℃ 的生长温度下, 掺杂入样品的 15% 的 Cr 原子中, 有 5% 的 Cr 原子处于间隙为 Cr_i , 有 10% 的 Cr 处于 Bi 的替代为 Cr_{Bi} 。

这时, 每个 Cr_i 就会与一个 Cr_{Bi} 形成 $\text{Cr}_{\text{Bi}}-\text{Cr}_i$ 的二聚体, 如图 1(f) 所示。单独的 Cr_{Bi} 和 Cr_i 的都表现出铁磁性, 其自旋力矩 (m_{spin}) 都为大约 3 μB /原子 [18-21], 轨道力矩 (m_{orb}) 为负值且值很小。而 $\text{Cr}_{\text{Bi}}-\text{Cr}_i$ 的二聚体中两个 Cr 原子是反铁磁排列的, 从而导致总的磁矩 m_{total} 约为 0 [19-23]。这时, 仅有剩下的 5% 的 Cr_{Bi} 对总的磁矩有贡献。所以, 420℃ 下生长的 15%Cr-Bi₂Se₃ 薄膜中虽然掺杂了 15% 的 Cr, 但是磁性质与 370℃ 生长的 5%Cr-Bi₂Se₃ 磁性质相等。

3 结论

本文用分子束外延技术分别在 370℃ 与 420℃ 下制备了 Cr-Bi₂Se₃ 的薄膜样品, 研究发现 Cr-Bi₂Se₃ 薄膜样品没有改变本体的晶格结构, 并且有明显的层状结构。随着 Cr 掺杂量的增加, G_{370} 的晶格常数比 G_{420} 的晶格常数变化范围小。通过对 G_{370} 和 G_{420} 样品的磁性分析推测出: 在较低的生长温度下

Cr 进入 Bi_2Se_3 中替代 Bi 位形成 Cr_{Bi} ; 在较高的生长温度下 Cr 进入 Bi_2Se_3 中的范德瓦尔斯间隙形成层间 Cr_I , 因此才导致 Cr- Bi_2Se_3 薄膜样品在晶格常数, 生长速率和 T_c 产生如此大的区别, 这一发现将为以后的薄膜生长提供宝贵的经验。

参 考 文 献

- [1] Hasan M Z, Kane C L. Colloquium: Topological insulators[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82(4): 3045–67
- [2] Moore J E. The birth of topological insulators[J]. *Nature*, 2010, 464(7286): 194–8
- [3] Sun G, Qin X, Li D, et al. Enhanced thermoelectric performance of n-type Bi_2Se_3 doped with Cu[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 639: 9–14
- [4] Haazen P P J, Laloë J B, Nummy T J, et al. Ferromagnetism in thin-film Cr-doped topological Insulator Bi_2Se_3 [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(8)
- [5] Tu J, Zhao Y, Zhang X, et al. Impurity band assisted carrier relaxation in Cr doped topological insulator Bi_2Se_3 [J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 118(8)
- [6] Walas L A, Smyth C M, Barton A T, et al. Interface chemistry of contact metals and ferromagnets on the topological insulator Bi_2Se_3 [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(42): 23551–63
- [7] Zhang D, Richardella, Rench D W, et al. Interplay between ferromagnetism, surface states, and quantum corrections in a magnetically doped topological insulator [J]. *Physical Review B*, 2012, 86(20)
- [8] Kou X F, Jiang W J, Lang M R, et al. Magnetically doped semiconducting topological insulators[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(6)
- [9] Kou X, He L, Lang M, et al. Manipulating surface-related ferromagnetism in modulation-doped topological insulators[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(10): 4587–93
- [10] Kou X, Lang M, He L, et al. Interplay between different magnetisms in Cr-doped topological insulators[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 9205–9212
- [11] Urkued R R, Sagdeo A, Rawat R, et al. Observation of kondo behavior in the single crystals of Mn-doped Bi_2Se_3 topological insulator[J]. *AIP Advances*, 2018, 8(4)
- [12] Li M, Wang Z, Yang L, et al. From linear magnetoresistance to parabolic magnetoresistance in Cu and Cr-doped topological insulator Bi_2Se_3 films[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 128: 331–6
- [13] Ryu S, Schnyder A P, Furusaki A, et al. Topological insulators and superconductors: tenfold way and dimensional hierarchy[J]. *New Journal of Physics*, 2010, 12(6)
- [14] Chong S V, Williams G V M, Moody R L. The effect of manganese incorporation in Bi_2Se_3 on the thermal, electrical transport and magnetic properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 686: 245–51
- [15] Jun J H, Kim J, Kim S W, et al. Signature of topological states in antiferromagnetic Sm-substituted Bi_2Te_3 [J]. *Sci Rep*, 2020, 10(1): 9615
- [16] Kander N S, Biswas S, Das A K. The effect of magnetic impurity (Mn-manganese) incorporation in Bi_2Se_3 topological insulator [Z]. *Proceedings of Advanced Material, Engineering & Technology*. 2020.10.1063/5.0019428
- [17] Ning J, Zhao Y, Chen Z, et al. Ultra-sensitive anomalous hall effect sensors based on Cr-doped Bi_2Te_3 topological insulator thin films[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020, 53(50)
- [18] Zhang J-M, Ming W, Huang Z, et al. Stability, electronic and magnetic properties of the magnetically doped topological insulators Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , and Sb_2Te_3 [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(23)
- [19] Liu W, Damien West, He L, et al. Atomic-scale magnetism of Cr-doped Bi_2Se_3 thin film topological insulators[J]. *Nano Lett*, 2015, 9(10): 10237–10243
- [20] Chen J, Wang L, Zhang M, et al. Evidence for magnetic skyrmions at the interface of ferromagnet/topological-insulator heterostructures[J]. *Nano Lett*, 2019, 19(9): 6144–51
- [21] Yang Z R, Zhou X, Pan J F, et al. RHEED pattern study on GaAs surface grown by MBE[J]. *Vacuum*, 2010, 47(02):1002-0322
- [22] Mogi M, Yoshimi R, Tsukazaki A, et al. Magnetic modulation doping in topological insulators toward higher-temperature quantum anomalous hall effect[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(18)
- [23] Liu W, He L, Xu Y, et al. Enhancing magnetic ordering in Cr-doped Bi_2Se_3 using high-TC ferrimagnetic insulator[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(1): 764–9