

手性超导体 4Hb-TaS₂ 的开尔文探针力显微术研究

张浩岩^{1,2} 郭剑锋^{1,2} 米烁^{1,2} 李松洋^{1,2} 程志海^{1,2*}

(1. 中国人民大学物理学系 量子态构筑与测控教育部重点实验室 北京 100872;

2. 中国人民大学物理学系 北京市光电功能材料与器件重点实验室 北京 100872)

Kelvin Probe Force Microscopy Study on Chiral Superconductor 4Hb-TaS₂

ZHANG Haoyan^{1,2}, GUO Jianfeng^{1,2}, MI Shuo^{1,2}, LI Songyang^{1,2}, CHENG Zhihai^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Quantum State Construction and Manipulation (Ministry of Education), Renmin University of China,

Beijing 100872, China; 2. Beijing Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials and Devices,

Renmin University of China, Beijing 100872, China)

Abstract Van der Waals material is a new kind of thin material, which is connected by several thin layers of covalent bonds of the same or different atoms through weak van der Waals interaction between layers. 4Hb-TaS₂, which is alternately stacked by superconductor 1H-TaS₂ and Mott insulator 1T-TaS₂, has attracted much attention because of its unique two-dimensional layered structure, excellent electronic properties and special interlayer charge transfer. At present, there is little research on how to regulate this special interlayer charge transfer, which makes the electrical properties of 4Hb-TaS₂ still have a large research space. In this paper, the surface potential difference of 4Hb-TaS₂ was studied by means of Kelvin probe force microscopy (KPFM), and the cleavage layer on its surface can be distinguished by combining the surface morphology information. T-H transformation was realized by high temperature annealing, and 4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005) was successfully prepared. On this basis, the influence of different element doping on the surface electrical properties of 4Hb-TaS₂ was explored. It is found that by doping different elements, the interlayer charge transfer ability of 4Hb-TaS₂ can be controlled and the surface potential difference can be affected. The surface potential difference of 4Hb-TaS₂ is obviously increased after Ti doping, but it is decreased after Se doping. In addition, it is found that 4Hb-TaS₂ is not only stacked alternately in T layer and H layer, but also has some stacking faults. The controllable regulation of interlayer charge transfer provides help for the in-depth study of interlayer charge transfer of this system material. At the same time, it also provides new inspiration for the study of interlayer charge transfer and surface electrical properties of other van der Waals materials.

Keywords Van der Waals material, Surface potential, Kelvin probe force microscope, Charge transfer

摘要 范德瓦尔斯材料是一类由数层相同或不同的共价键原子薄层通过层间微弱的范德华相互作用连接起来的新型薄层材料,其中由超导体 1H-TaS₂ 和莫特绝缘体 1T-TaS₂ 交替堆叠而成的 4Hb-TaS₂ 因其独特的二维层状结构、优良的电子特性和特殊的层间电荷转移备受关注。目前关于如何调控这种特殊层间电荷转移的研究较少,使得 4Hb-TaS₂ 的电学性质仍然有较大的研究空间。在文章中,以开尔文探针力显微术(KPFM)为表征手段,研究了 4Hb-TaS₂ 的表面电势差,结合表面形貌信息可以实现对其表面解理层的分辨。通过高温退火实现了 T-H 转化,成功制备了 4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005),并在此基础上探究了不同元素掺杂对 4Hb-TaS₂ 表面电学性质的影响。研究发现,通过掺杂不同元素,能够调控 4Hb-TaS₂ 中层间电荷转移能力,影响其表面电势差的大小,Ti 掺杂后 4Hb-TaS₂ 的表面电势差明显增大,而 Se 掺杂后表面电势差减小。此外,研究发现 4Hb-TaS₂ 除了 T 层、H 层正常交替堆叠外,还存在部分堆叠层错的现象。实现层间电荷转移的可控调控对进一步探究 4Hb-TaS₂

收稿日期: 2023-05-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(61674045); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)项目(XDB30000000)

* 联系人: Tel: 15910247250; E-mail: zhihaicheng@ruc.edu.cn

的层间电荷转移具有一定的帮助,同时也对其他范德瓦尔斯材料的层间电荷转移和表面电学性质的研究提供了新启发。

关键词 范德瓦尔斯材料 表面电势 开尔文探针力显微镜 电荷转移

中图分类号:TB30

文献标识码:A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202305017

二维材料通常是指厚度为几个原子层的薄层材料,具备优良的导热性能、光电性能和磁学性能。是近年来材料科学领域中人们不断研究和发展的方向^[1]。其中层状过渡金属二硫族化物(LTMDs)由于其独特的结构和电子特性而受到广泛的研究^[2-5]。在这些LTMDs中,金属原子以X-M-X形式夹在两侧硫族元素层之间(M为过渡金属,X为S, Se, Te),并且这些层彼此堆垛构成层状结构^[6]。由于相邻层之间存在范德华(vdW)间隙,且MX₂层的堆叠顺序不同,这些化合物表现出有趣的多态性,称为多型体。多型体具有相同的分子式,但堆叠顺序、金属配位和对称性不同,通常将其命名为1T、2H、3R、4H、4Hb、6H、6R等,数字代表一个晶胞中的层数,字母代表它所适应的晶体对称性^[7]。在这种多型层状结构中,物理性质很大程度上受层间相互作用的影响,能够表现出很多新奇的物理特性,如铁电性、超导性、CDW相变等。

由于层间vdW相互作用以及平坦的原子层表面,二维原子层可以较容易地堆叠成异质结构(HSs),这使得两个相邻层之间的层间耦合成为一个重要的自由度,其可以独立于单个二维原子层的物理特性来进行研究和调控^[8]。通过调控层间耦合能够实现材料性能的调控,到目前为止,许多与这种层间耦合相关的物理过程已经在2D HSs中进行了研究,如层间电荷转移^[9-10]、层间激子^[11]、超导性^[12]和磁近邻效应^[13]等。

尽管自2D HSs出现以来,研究人员已经从理论和实验上对其进行了大量研究,但近期本征异质结因其特殊的组成和性质引起了人们的注意,本征异质结是一种无需人工堆叠,能够天然形成的异质结,可以通过CVD生长、热退火转化等手段直接生成。典型的本征异质结材料有MnBi₂Te₄(Bi₂Te₃)_n^[14]、CrTe₃^[15]、TaS₂^[12]、SiC^[16-18]等。这种本征异质结生长方法巧妙,质量较高,有助于构建新的界面结构和探索新的性质和应用,例如,利用CrTe₃在特定温度窗口内可加热降解成CrTe₂的特性,成功制备出由单层CrTe₂和单层CrTe₃组成的横向面内磁性金属-半导体异质结,这种面内磁性异质结构的成功制备将促进基于二维范德华材料的反铁磁自旋电子器

件的发展^[15]。Devarakonda等^[19]在Ba₆Nb₁₁S₂₈中发现了干净的二维超导性,这种本征异质结由交替的2D超导体NbS₂层和间隔层Ba₃NbS₅组成,由于间隔层Ba₃NbS₅保护,NbS₂层具备比单个无保护层更清晰的2D超导性。受保护的NbS₂层中的电子迁移率比未受保护的对应层的电子迁移率高三个数量级,高迁移率和低维的结合可能会产生奇特的量子相。

在这些本征异质结材料中,TaS₂表现出许多有趣的多型性,例如1T、2H、3R和4Hb等。尤其是4Hb-TaS₂,一种天然的本征异质结,其结构由1H-TaS₂层和1T-TaS₂层交替堆叠而成。有研究者发现其在超导跃迁时,会突然出现时间反演对称破缺,可能是一种手性超导体^[20]。后续也有研究表明,在4Hb-TaS₂中发现了拓扑节点超导态,表明其是一种拓扑节点超导体^[21]。除此之外,人们发现1H-TaS₂层和1T-TaS₂层堆叠在一起时,能够产生有趣的原子和电子性质,两层之间存在一定程度的电荷转移^[9]。但在目前的研究中调控这种层间电荷转移的方法较少,使得4Hb-TaS₂的电学性质仍然有较大的研究空间。

本文以开尔文探针力显微术(KPFM)为表征手段,研究了4Hb-TaS₂解理面的表面电势差,结合KPFM像和AFM像分辨了解理层类型,通过高温退火实现了T-H转化,成功制备了4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005),并在此基础上进一步探究了不同元素掺杂对4Hb-TaS₂表面电学性质的影响。此外,研究发现4Hb-TaS₂除了T层、H层交替堆垛,还存在部分堆垛层错的现象。

1 实验细节

本文研究的材料是采用化学气相传输法所制备的高质量4Hb-TaS₂体单晶。具体的生长方法如下:研磨适量的钽(Ta)和硫(S),为提高样品质量,添加少量的硒(占S量的1%)混合,将化学计量混合物在真空条件下密封在石英管中,并加入适量的碘作为输运剂。然后将石英管放入两温区炉中,热端加热至800℃,生长区保持在750℃。约30天后,将石英管放入冷水中淬火。即可得到典型尺寸为5

mm×5 mm×0.1 mm 的单晶。

利用化学气相传输法生长了高质量的 1T-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.5 %) 块体单晶。将 Ta、TaCl₅、S 和 Ti 粉末以 1 : 1/50 : x : 2.05(x = 0.5 %) 的摩尔比例充分混合, 将化学计量混合物在真空条件下密封在石英管中, 并加入 0.15 g 的碘作为输运剂。将石英管在 1.33×10^{-3} Pa 高真空下密封, 然后在双区炉中加热 7 天, 加热源和生长温度分别固定在 960℃ 和 860℃。之后迅速将石英管从炉中取出, 并在冰水中淬火, 得到 1T-Ta_{1-x}Ti_xS₂ 薄片, 用于进一步表征和测量。

以开尔文探针力显微术 (KPFM) 为表征手段, 测量了 4Hb-TaS₂ 样品的表面形貌以及电学性质, 采用型号为 Park NX10 的原子力显微镜。表征过程在室温大气条件下进行, 表征过程中微悬臂的品质因子 Q 和谐振频率分别为 196.812 和 68.3 kHz。扫描探针采用铂铱镀层探针 PPP-EFM, 尖端半径为 25 nm, 力常数为 2.8 N/m。施加 1.0 V 交流偏压在探针上, 频率为 17 kHz, 可以避免扫描过程中形貌信号与表面电学信号之间的相互串扰, 针尖扫描速率设置为 0.2 Hz。利用金对针尖进行校准, 可得针尖与所测样品表面 V_{CPD} 为 300 mV, 金的功函数为 5.1

eV, 通过计算可知针尖的功函数为 4.8 eV。

2 结果与讨论

2.1 原子结构与性质

4Hb-TaS₂ 是一种典型的范德瓦尔斯异质结构, 天然地实现了 1T-TaS₂ 和 1H-TaS₂ (2H-TaS₂ 的一半) 的交替堆叠, 图 1(a), (b) 分别给出了 1T-TaS₂、2H-TaS₂ 结构的三维示意图, 其中 1T-TaS₂ 为八面体结构, 沿 c 轴方向以单层 1T-TaS₂ 为单位周期, 单位晶胞层厚为一层, 层间具有较弱的范德华相互作用, 2H-TaS₂ 为三棱柱结构, 沿 c 轴方向以两层 1H-TaS₂ 为单位周期, 单位晶胞层厚为两层。图 1(c) 为 4Hb-TaS₂ 的三维结构示意图, 可以看出 4Hb-TaS₂ 由 1T 层和 1H 层交替构成, 沿着 c 轴方向以四层 TaS₂ 为单位周期, 单位晶胞层厚为四层, 属于 P6₃/mmc 六方空间群, 整个晶体为反演对称, 反演中心位于 1T 层的中心^[20]。

由于 4Hb-TaS₂ 特殊的异质结构, 其物理性质很大程度上受层间耦合的影响, 本征 2H-TaS₂ 在 $T_c=75$ K 时发生 CDW 相变, 具有 3×3 的 CDW 结构, 本征 1T-TaS₂ 的 CDW 相变温度为 $T_c=347$ K, 具有典型的 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 的 CDW 结构^[22], 但在 4Hb-TaS₂

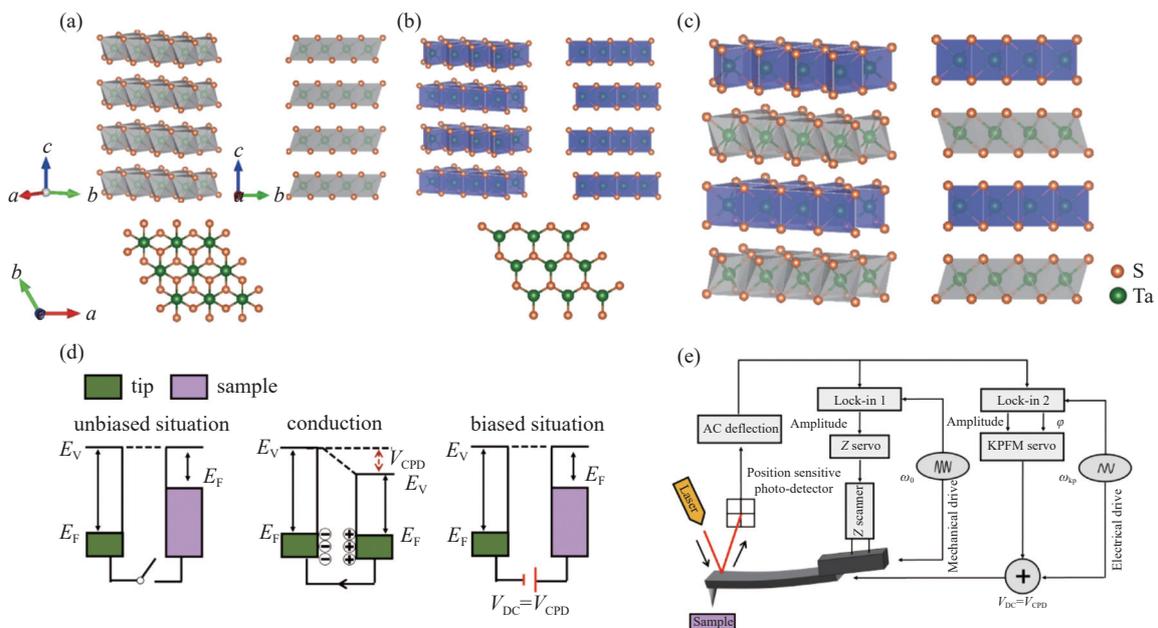


图1 TaS₂ 体系材料的结构示意图及 KPFM 原理。(a)-(c) 1T、2H、4Hb-TaS₂ 晶体结构的三维示意图。(d) 接触电势差的检测原理示意图。(e) KPFM 的原理示意图

Fig. 1 The structure of TaS₂ system material and KPFM principle. (a)-(c) Three-dimensional schematic of the crystal structure of 1T, 2H and 4Hb-TaS₂. (d) Schematic diagram of detection principle of contact potential difference. (e) The schematic diagram of measurement principle of KPFM

中 1T-TaS₂ 的 CDW 相变温度为 $T_c=315$ K, 1H-TaS₂ 的 CDW 相变温度为 $T_c=22$ K^[23]。此外, 2H-TaS₂ 为临界温度 $T_c=0.7$ K 的超导体, 而 1T-TaS₂ 是一种莫特绝缘体, 电子局限在三角晶格上, 可能存在量子自旋液体基态。因此, 4Hb-TaS₂ 天然地组成了一个非常特殊的系统, 即超导层 1H 层位于具有强自旋涨落的 1T 层附近, 相比于块体 2H-TaS₂, 4Hb-TaS₂ 的超导临界温度增加到 2.7 K, 并且在 T_c 以下打破时间反演对称性^[20]。此外, 有研究表明在 4Hb-TaS₂ 中 1T-TaS₂ 层与相邻的 1H-TaS₂ 层之间存在一定程度的电荷转移, 电荷由 T 层转移至 H 层^[24], 这种层间电荷转移可能会对 4Hb-TaS₂ 的电学性质产生一定的影响。

对这种范德华异质结构进行实验剥离, 其解理面具有两种不同的类型。为分辨不同解理面类型, 以及探究层间电荷转移带来的表面电学性质的变化, 以开尔文探针力显微镜 (KPFM) 为表征手段, 成功获得 4Hb-TaS₂ 样品解理面的表面电学特性。图 1(d) 为针尖和样品间接触电势差 (CPD) 的测量原理示意图^[25-26], 针尖和样品在通常情况下, 两者功函数存在一定差异, 当针尖和样品未发生电学导通时, 费米能级不相等, 而真空能级一致。当两者发生电学导通时, 针尖和样品表面电荷会产生相对移动, 从而使得费米能级相等, 此时两者会产生稳定的接触电势差 V_{CPD} 。

$$V_{CPD} = \frac{\Phi_{sample} - \Phi_{tip}}{e} = \varphi_{sample} - \varphi_{tip} \quad (1)$$

式 (1) 中 Φ_{sample} 为样品功函数; Φ_{tip} 为针尖功函数; e 为单位元电荷; φ_{sample} 和 φ_{tip} 代表样品和针尖的表面电势。

一般情况下, 利用与接触电势差 V_{CPD} 方向相反, 大小相等的外加电压, 来补偿探针与样品之间的 V_{CPD} , 从而导致针尖和样品的真空能级重新相等, 电势差的大小与外部电压相等。如果得到针尖的功函数, 能够通过计算获取所测样品表面电势^[27]。

图 1(e) 为 KPFM 的信号检测原理图, 将 DC 电压和 AC 电压外加在探针尖端, 能够导致针尖和样品间产生电学导通, 两者间的静电力为

$$F = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [V_{dc} - V_{CPD} + V_{ac} \sin(\omega t)]^2 \quad (2)$$

由式 (1) 与式 (2) 可得探针与样品之间的静电力由 3 部分构成, 其中一倍频静电相互作用 F_{ω} 为

$$F_{\omega} = -\frac{\partial C}{\partial z} (V_{dc} - V_{CPD}) \times V_{ac} \sin(\omega t) \quad (3)$$

样品的表面电势可以利用测量 F_{ω} 获得。当外加电压弥补掉接触电势差时, $V_{CPD}=V_{DC}$, 因此一倍频信号最小。针尖与样品两者之间的 V_{CPD} 可以通过测量外加在探针尖端上的 V_{DC} 得到, 最终利用式 (1) 获得样品表面电势大小。

2.2 4Hb-TaS₂ 的电学性质研究

在 4Hb-TaS₂ 中, 1T 层与 1H 层之间会发生电荷转移, 在 1T 层和 1H 层之间的界面处, 1T 层的总电荷缺陷 (即转移到 1H 层的总电荷) 约为每个 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 单元 0.31 个电子^[24], 这种电荷转移会使样品的表面电学性质发生变化。

图 2(a)-2(c) 为 1T-TaS₂ 的形貌图、KPFM 图以及对应的 KPFM 表面电势曲线。通过表面形貌信息可以发现, 在利用胶带剥离后能够获得表面较为干净的样品, 且不同层之间有非常明显的高度差。利用开尔文探针显微镜表征发现, 台阶两侧不同层厚的 1T-TaS₂ 电学性质相同, 无明显电势差别。图 2(d)-2(f) 为 4Hb-TaS₂ 的形貌像、KPFM 图以及对应的 KPFM 表面电势曲线。4Hb-TaS₂ 在解理之后, 因其特殊的结构, 必然存在不同的解理面类型, 通过形貌图, 可以看到不同层之间的高度差, 但仅根据高度信息无法判断解理层类型。通过 4Hb-TaS₂ 的 KPFM 信息, 能够发现其具备两种表面电势不同的解理层, 电势的高低可以通过图像中的亮暗进行表示, 1T 层表面电势低于 1H 层, 结合 KPFM 图像信息即可判断出相应的解理层类型, 根据绿色虚线箭头对应的 KPFM 表面电势曲线可以看出, 从左往右依次为 1T→1H, 且 1T 层与 1H 层之间由于层间电荷转移存在明显的表面电势差, 约为 342 mV。

利用上述表征方法, 通过形貌图与 KPFM 图结合能准确分辨 4Hb-TaS₂ 的解理层类型, 图 2(g)-(j) 为通常情况下 4Hb-TaS₂ 中解理层的表面形貌、KPFM 图像以及红色绿色虚线箭头的高度示意图。从图中可以看出, 不同层间的最小高度差为 6 Å, 与报道中单层 TaS₂ 的理论高度一致^[28], 结合 KPFM 图像中明显的对比度, 沿绿色虚线箭头可以看出台阶两侧的电势信号不同, 结合高度信息可以判断绿色虚线箭头途径台阶的堆叠方式从上到下依次为 1T→1H。根据红色虚线箭头代表的高度曲线图可以看出, 该虚线经过的台阶高度为 12 Å, 大约为两层 TaS₂ 高度, 结合 KPFM 图像发现, 红色虚线途径区域无电势差别, 说明台阶两侧表面均为 1H 层, 因

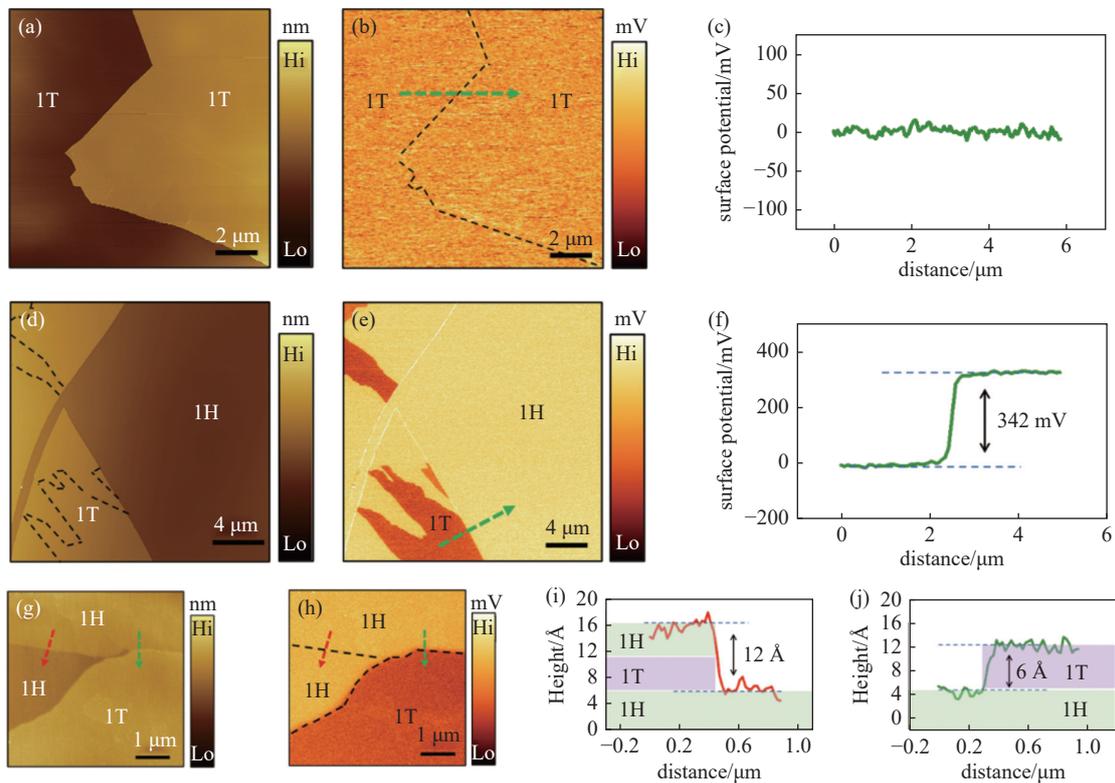


图2 1T-TaS₂与4Hb-TaS₂的KPFM表征图。(a)-(c) 1T-TaS₂的表面形貌、KPFM图像以及绿色虚线箭头对应的表面电势图。比例尺为2 μm。(d)-(f) 4Hb-TaS₂的表面形貌、KPFM图像以及绿色虚线箭头对应的表面电势图。比例尺为4 μm。(g)-(j) 4Hb-TaS₂中解理层的表面形貌、KPFM图像以及红色绿色虚线箭头对应的高度示意图

Fig. 2 KPFM characterization image. (a)-(c) Surface topography and KPFM images of 1T-TaS₂ and Surface potential diagram corresponding to green dotted arrow. Scale bar: 2 μm. (d)-(f) Surface topography and KPFM images of 4Hb-TaS₂ and Surface potential diagram corresponding to green dotted arrow. Scale bar: 4 μm. (g)-(j) Surface topography and KPFM images of cleavage layer in 4Hb-TaS₂ and the height profile corresponding to dotted arrow. Scale bar: 1 μm

此红色虚线箭头途径台阶的堆叠方式从上到下依次为1H→1T→1H。

2.3 高温退火诱导T-H转化

为了进一步探究4Hb-TaS₂层间电荷转移的影响因素,作者对1T-TaS₂进行了掺Ti处理,通过热退火转化制备了4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005),并对4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)进行了KPFM表征。有研究表明^[24,29],将块体1T-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)在超高真空(UHV)中进行480℃热退火,能够诱导1T-1H结构转变,图3(a)为发生在1T-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)中的热退火转化示意图,在1T-1H退火转化过程中,热退火主要提供了活化能,使得1T相能够转化为更稳定的2H相。

图3(b)-(g)分别为1T-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)与退火转化生成的4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)的形貌图、KPFM图以及对应的KPFM表面电势曲线。通过

对比可以看出,退火前1T-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)不同层间无表面电势差别,退火后生成的4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)中产生了两种电学性质不同的解理层,表明热退火成功实现了1T-1H结构转化,并且转化生成的1H层与1T层之间有明显的表面电势差,约为487 mV,高于4Hb-TaS₂中的342 mV,表明掺杂Ti元素可能会增强其层间电荷转移能力。

图3(h)-(m)为4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)中解理层的形貌像、KPFM像以及红色虚线箭头的高度曲线图。结合AFM形貌图与KPFM图像可以辨别热退火生成的4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)的解理层类型,其解理层与本征4Hb-TaS₂一致,同样为1T→1H交替堆叠排列。

2.4 掺杂对4Hb-TaS₂的电学性质的影响

一般来说,取代掺杂会引起TMDs材料的性质发生一系列变化,通过将TMDs材料的主体原子利

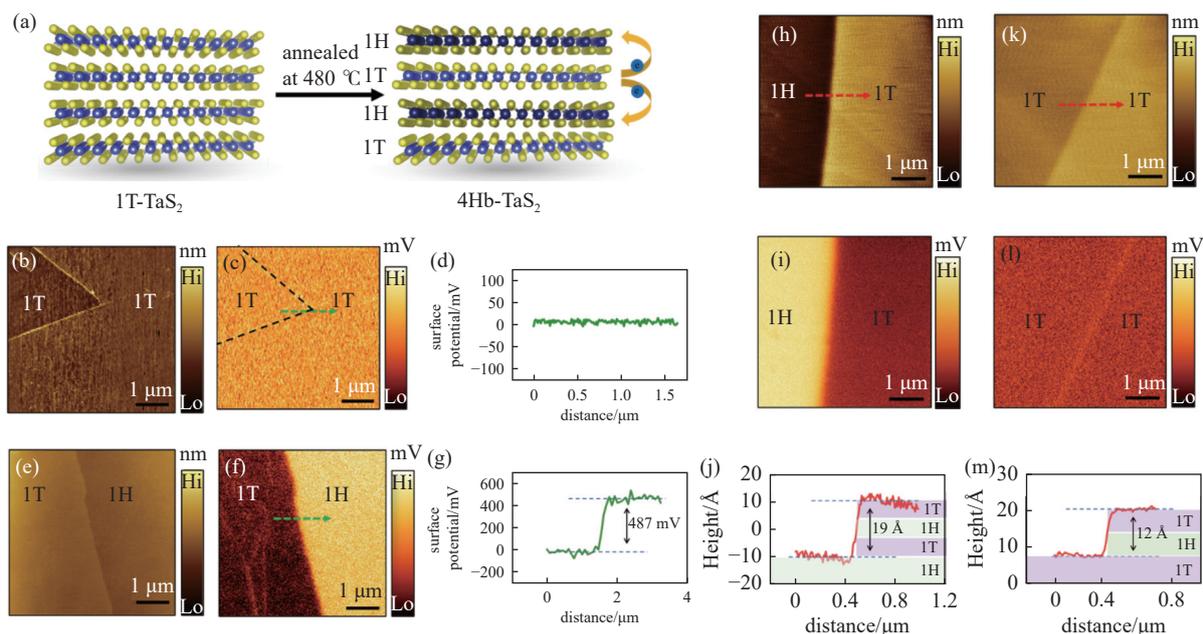


图3 4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)退火转化及KPFM表征。(a) 4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)退火转化示意图。(b)-(g)为1T-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)和4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)的表面形貌、KPFM图像以及绿色虚线箭头对应的表面电势图。比例尺均为1 μm。(h)-(m) 4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)中解理层的表面形貌、KPFM图像以及红色虚线箭头的高度示意图

Fig. 3 Annealing transformation and KPFM characterization. (a) Schematic diagram of annealing transformation in 4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005). (b)-(g) Surface topography and KPFM images of 1T-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005) and 4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005) respectively and the potential profile corresponding to dotted arrow. Scale bar: 1 μm. (h)-(m) Surface topography and KPFM images of cleavage layer in 4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005) and the height profile corresponding to dotted arrow. Scale bar: 1 μm

用掺杂原子取代,可以将过量的电子或空穴引入TMDs材料,改变其电子能带结构以及固有电荷转移过程^[30-32],因此引入不同元素掺杂是调控电子转移的有效手段之一。在上述研究的基础上,为了进一步确定掺杂对4Hb-TaS₂电学性质的影响,分别对4Hb-TaS₂、4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)以及4Hb-TaS_{2-x}Se_x(x=0.7)进行了开尔文探针力显微镜的表征,为避免在大气环境中放置过久对样品表面电势差造成影响,对于不同掺杂的4Hb-TaS₂表征均在样品解理之后的新鲜表面上进行,能够更准确的反映样品本征的表面电势差。图4(a)-(c)为解理后新鲜表面的4Hb-TaS₂的形貌像以及相应的KPFM像,结合绿色虚线箭头所对应的表面电势图可以看出1T层与1H层之间的电势差约为409 mV,图4(d)-(f)与图4(g)-(i)分别为4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)、4Hb-TaS_{2-x}Se_x(x=0.7)的形貌像、KPFM像,通过对比三者的表面电势图像,可以发现,不同元素掺杂对4Hb-TaS₂的表面电势差有明显的影响。4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005)的表面电势差明显提高,为473 mV,表明掺杂金属元素Ti可以增强层间电荷转移能力,使更多

的1T层莫特电子转移至1H层,从而导致1T层与1H层间的表面电势差增大。而4Hb-TaS_{2-x}Se_x(x=0.7)的表面电势差有一定程度的下降,约为371 mV,表明非金属元素Se掺杂会减弱其层间电荷转移能力,减少了1T层与1H层的层间电荷转移数,导致表面电势差减小。由于4Hb-TaS_{2-x}Se_x(x=0.7)中S原子与Se原子为等效替代,并无引入电子或空穴,因此4Hb-TaS_{2-x}Se_x(x=0.7)的表面电势差下降幅度较小,影响其下降的物理机制有待进一步研究。

2.5 4Hb-TaS₂中的堆垛层错

在利用开尔文探针力显微镜对4Hb-TaS₂样品表征的过程中,通过形貌图与KPFM图结合能准确分辨4Hb-TaS₂的解理层类型,研究发现,4Hb-TaS₂除了1T层和1H层交替堆垛的正常排列顺序以外,还存在部分堆垛层错的现象,是金属材料中经常出现的一种面缺陷^[33,34]。图5(a)-(d)和图5(e)-(h)分别为4Hb-TaS₂中1H层堆垛层错和1T层堆垛层错的形貌像、KPFM像,解理层类型的分辨方法同上,可以发现4Hb-TaS₂除了1T层和1H层交替堆垛的解理层以外,可能会由于T-H转化未完全等因素导致

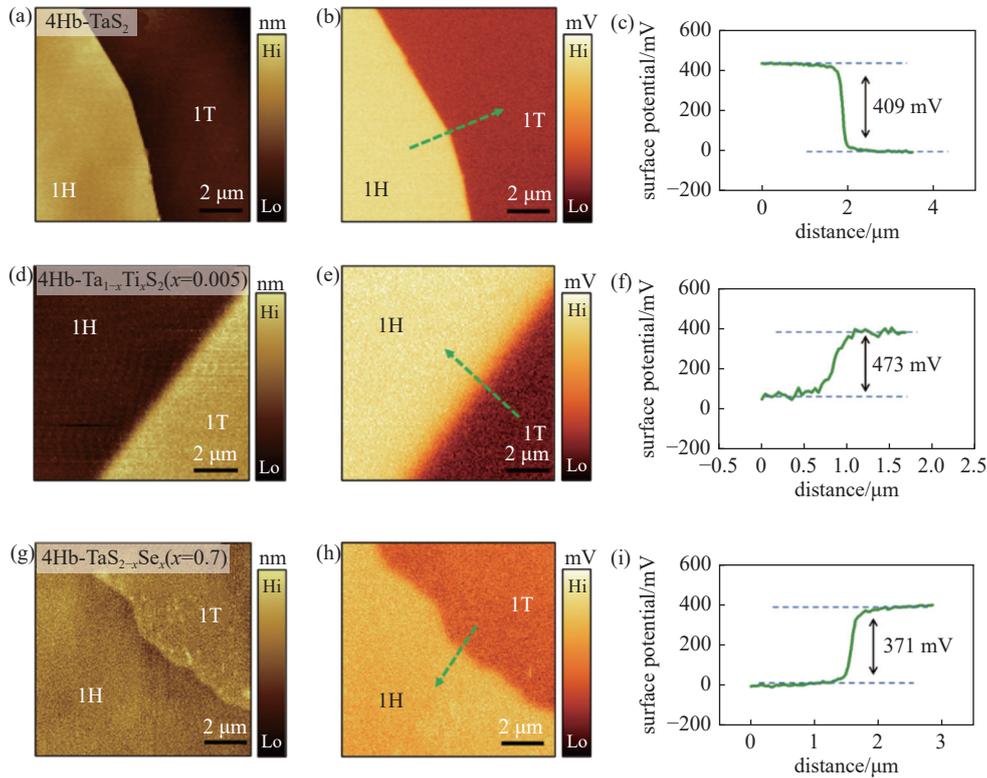


图4 不同元素掺杂对 4Hb-TaS₂ 电学性质的影响。(a)-(c) 4Hb-TaS₂ 的表面形貌、KPFM 图像和绿色虚线箭头对应的表面电势图。(d)-(f) 4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005) 的表面形貌、KPFM 图像和绿色虚线箭头对应的表面电势图。(g)-(i) 4Hb-TaS_{2-x}Se_x(x=0.7) 的表面形貌、KPFM 图像和绿色虚线箭头对应的表面电势图。比例尺大小为 2 μm

Fig. 4 Effect of doping with different elements on the electrical properties of 4Hb-TaS₂. (a)-(c) Surface topography and KPFM images of 4Hb-TaS₂ and Surface potential diagram corresponding to green dotted arrow. (d)-(i) Surface topography and KPFM images of 4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005) and 4Hb-TaS_{2-x}Se_x(x=0.7) respectively and Surface potential diagram corresponding to green dotted arrow. Scale bar: 2 μm

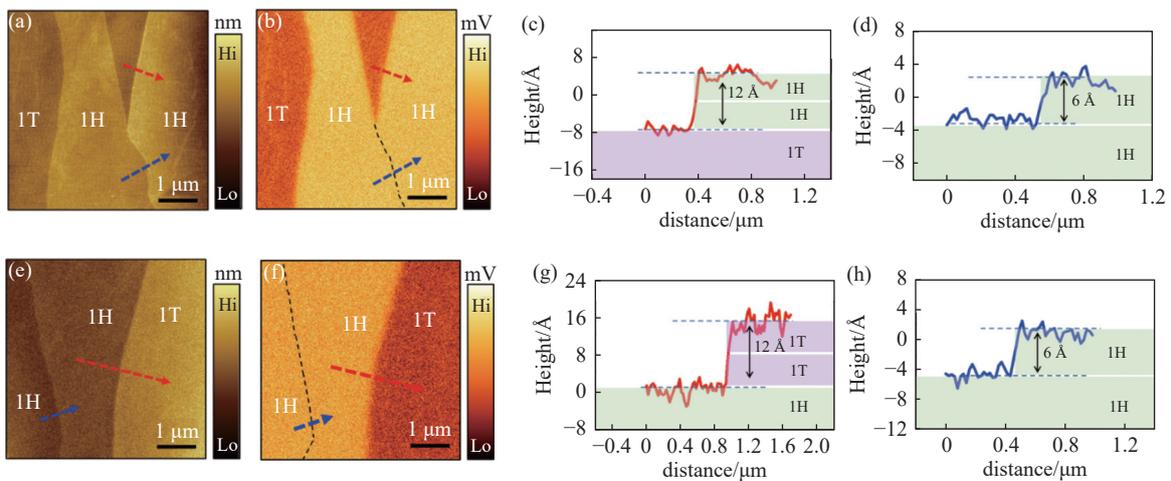


图5 4Hb-TaS₂ 中的堆垛层错。(a)-(d) 4Hb-TaS₂ 中 1H 层堆垛层错的表面形貌、KPFM 图像以及红色蓝色虚线箭头的高度示意图。(e)-(h) 4Hb-TaS₂ 中 1T 层堆垛层错的表面形貌、KPFM 图像以及红色蓝色虚线箭头的高度示意图。(a)-(h) 中比例尺为 1 μm

Fig. 5 Stacking faults in 4Hb-TaS₂ (a)-(d) Surface topography and KPFM images of 1H stacking fault in 4Hb-TaS₂ and the height profile corresponding to dotted arrow. Scale bar: 1 μm. (e)-(h) Surface topography and KPFM images of 1T stacking fault in 4Hb-TaS₂ and the height profile corresponding to dotted arrow. Scale bar: 1 μm

4Hb-TaS₂ 样品结构中产生异常排列顺序的堆垛层错, 比如在垂直方向上的 1H→1H 堆垛层错, 以及 1T→1T 堆垛层错, 这种堆垛层错通常会改变样品的晶体结构, 进一步改变其性能。同时, 这种层错的发现对于理解晶体内部复杂层错结构具有一定的学术意义^[35]。

3 结论

本文利用开尔文探针力显微镜研究了 4Hb-TaS₂ 的表面电学性质, 通过高温退火实现了 T-H 转化, 成功制备了 4Hb-Ta_{1-x}Ti_xS₂(x=0.005), 并在此基础上进一步探究了不同元素掺杂对 4Hb-TaS₂ 表面电学性质的影响。研究发现, 在 4Hb-TaS₂ 中, 1H 层的表面电势较 1T 层高~400 mV, 结合表面形貌信息和 KPFM 表面电势的测量, 可以确认材料的解理层类型。通过掺杂金属元素 Ti、非金属元素 Se, 结合 KPFM 表面电势的测量, 可以发现不同元素掺杂能够调控 4Hb-TaS₂ 层间电荷转移能力, 影响其表面电势差的大小, Ti 掺杂后 4Hb-TaS₂ 的表面电势差明显增大, 而 Se 掺杂后表面电势差减小。此外, 研究发现 4Hb-TaS₂ 除了 T 层、H 层正常排列堆垛, 还存在部分堆垛层错的现象。

以上研究结果对 4Hb-TaS₂ 体系材料的电子器件的性能具有重要的指导作用。实现层间电荷转移的可控调控对进一步探究 4Hb-TaS₂ 的层间电荷转移具有一定的帮助, 同时也对其他范德瓦尔斯材料的层间电荷转移和表面电学性质的研究提供了新启发。

参 考 文 献

- [1] Wang H, Xu M, Zheng R. Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures.[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(1): 017301
- [2] Vogel E M, Robinson J A. Two-dimensional layered transition-metal dichalcogenides for versatile properties and applications.[J]. *MRS Bulletin*, 2015, 40(7): 558–563
- [3] Guo B, Xiao Q, Wang S, Zhang H. 2D layered materials: synthesis, nonlinear optical properties, and device applications.[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2019, 13: 1800327
- [4] Choi W, Nitin C, Han G, et al. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications.[J]. *Materials Today*, 2016, 20(3): 116–130
- [5] Xu R, Ji W, Cheng Z H, et al. Visualization of strain-engineered nanopattern in center-confined mesoscopic WS₂ monolayer flakes.[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(16): 7184–7192
- [6] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides.[J]. *Nature nanotechnology*, 2012, 7(11): 699–712
- [7] Naik S, Pradhan A, Mishra A, et al. Evolution of structural properties in Fe intercalated 2H-NbSe₂: phase transformation induced by strong host–guest interaction.[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(32): 13762–13773
- [8] Pei S H, Wang Z H, Xia J. Interlayer coupling: an additional degree of freedom in two-dimensional materials [J]. *ACS nano*, 2022, 16(8): 11498–11503
- [9] Doran N, Wexler G, Woolley A. Fermi surfaces, charge-transfer and charge-density-waves in 4Hb-TaS₂. [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1978, 11 (14).
- [10] Hong X, Kim J, Shi S F, et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂ /WS₂ heterostructures. [J]. *Nature nanotechnology*, 2014, 9: 682–686
- [11] Seyler K L, Rivera P, Yu H, et al. Signatures of moiré-trapped valley excitons in MoSe₂/WSe₂ heterobilayers.[J]. *Nature*, 2019, 567(7746): 66–70
- [12] Lado J L, Liljeroth P. A layered unconventional superconductor.[J]. *Nature Physics*, 2021, 17: 1287–1288
- [13] Persky E, Bjørlig A V, Feldman I, et al. Magnetic memory and spontaneous vortices in a van der Waals superconductor.[J]. *Nature*, 2022, 607: 692–696
- [14] Mi S, Guo J, Wang H, et al. Scanning Kelvin probe microscopy study of magnetic topological insulators MnBi₂Te₄ (Bi₂Te₃)_n. [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2022, 42(08): 584–591
- [15] Yao J, Wang H, Yuan B, et al. Ultrathin van der waals antiferromagnet CrTe₃ for fabrication of In-plane CrTe₃/CrTe₂ monolayer magnetic heterostructures.[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34: 2200236
- [16] Sha Z, Wu X, Zhu G. Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of SiC thin films.[J]. *Microfabrication Technology*, 2006(01): 23–26
- [17] Lin H, Xie E, Ma Z, et al. Study of 3C-SiC and 4H-SiC films deposited using RF sputtering method.[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(8): 2780–2785
- [18] Song S, Shen H, Wang M, et al. Influence of manganese

- doping on microstructures and optical properties of SiC films.[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2008, 28(03): 240–243
- [19] Devarakonda A, Kriener M, Kaxiras E, et al. Clean 2D superconductivity in a bulk van der waals superlattice.[J]. *Science*, 2020, 370: 231–236
- [20] Aribak R, Majlin S, Mograbi M, et al. Chiral superconductivity in the alternate stacking compound 4Hb-TaS₂[J]. *Science Advances*. 2020, 6 (13).
- [21] Nayak A K, Steinbok A, Roet Y, et al. Evidence of topological boundary modes with topological nodal-point superconductivity.[J]. *Nature Physics*, 2021, 17: 1413–1419
- [22] Wilson J, Salvo D, Mahajan S. Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides.[J]. *Advances in Physics*, 2001, 50(8): 1171–1248
- [23] Silber I, Mathimalar S, Mangel I, et al. Chiral to nematic crossover in the superconducting state of 4Hb-TaS₂, arXiv: 2208.14442v1, (2022).
- [24] Wang Z Y, Sun Y Y, Abdelwahab I, et al. Surface-limited superconducting phase transition on 1T-TaS₂[J]. *ACS nano*, 2018, 12(12): 12619–12628
- [25] Wu X, Wei J, Chang D, et al. Application and research status of kelvin probe force microscope.[J]. *Micronano-electronic Technology*, 2018, 55(10): 751–756
- [26] Muñoz-Rojo M, Caballero-Calero O, Martín-González M. Electrical contact resistances of thermoelectric thin films measured by kelvin probe microscopy.[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(18): 183905
- [27] Jin C, Xu J, Wang H, et al. High-sensitivity Kelvin probe force microscope measurement method and its research status.[J]. *Micronano-electronic Technology*, 2021, 58(06): 545–557
- [28] Daiki S, Zheng L, Kazutomo S, et al. Direct observation of mono-layer, bi-layer, and tri-layer charge density waves in 1T-TaS₂ by transmission electron microscopy without a substrate. [J]. *npj Quantum Materials*. 2017, 2 (1).
- [29] Sung S H, Schnitzer N, Novakov S, et al. Two-dimensional charge order stabilized in clean polytype heterostructures.[J]. *Nature communications*, 2022, 13: 413
- [30] Zhang A, Liang Y X, Zhang H, et al. Doping regulation in transition metal compounds for electrocatalysis.[J]. *Chemical Society reviews*, 2021, 50(17): 9817–9844
- [31] Liu Y, Li L J, Sun Y P, et al. Coexistence of superconductivity and commensurate charge density wave in 4Hb-TaS_{2-x}Se_x single crystals[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(4): 043915
- [32] Liu Y, Li L J, Sun Y P, et al. Superconductivity induced by Se-doping in layered charge-density-wave system 1T-TaS_{2-x}Se_x, *Applied Physics Letters*. 2013, 102 (25): 192602.
- [33] Liu C Z, Li G P, Yuan F S, et al. Stacking faults in Zr(Fe, Cr)₂ Laves structured secondary phase particle in Zircaloy-4 alloy.[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(5): 2249–2254
- [34] Li Z C, Yan X X, Tang Z K, et al. Direct observation of multiple rotational stacking faults coexisting in freestanding bilayer MoS₂. [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 8223
- [35] Koren E, Knoll A W, Duerig U, et al. Direct experimental observation of stacking fault scattering in highly oriented pyrolytic graphite meso-structures.[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 5837