

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.11.022

拓扑绝缘体 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜制备 及其电输运性能研究

张哲瑞, 仇怀利, 周同, 黄文宇, 葛威锋, 杨远俊

(合肥工业大学 物理学院, 安徽 合肥 230601)

摘要:文章利用分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)法,在超高真空的条件下,于蓝宝石衬底上制备超薄的高质量拓扑绝缘体 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜。利用反射高能电子衍射(reflection high-energy electron diffraction, RHEED)仪、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪、显微共焦激光拉曼光谱仪(micro confocal laser Raman spectrometer)和 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)仪对不同 Sb 掺杂量的样品进行表征,并获得最佳的制备参数。研究表明:衬底温度为 460 °C 时 Bi 和 Te 的流量比为 1 : 16 左右;在 Sb 温度为 350、360、370、380 °C 时,可以制得高质量的 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜。利用霍尔效应测量系统测量样品的电阻率、霍尔系数、迁移率和载流子浓度;测量结果表明, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜的载流子浓度和主要载流子类型随 x 的变化而发生相应的变化,并伴随着费米能级位置的调谐,随着 x 的增加,在 $x=0.53$ 到 $x=0.68$ 的掺杂过程中,费米能级从导带下移到带隙,最终进入价带,多数载流子类型也从自由电子转变成空穴, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 实现了从 n 型到 p 型的转化。

关键词:分子束外延(MBE);拓扑绝缘体; $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜;霍尔系数;载流子迁移率

中图分类号: O484.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-5060(2023)11-1580-05

Preparation and electrical transport properties of topological insulator $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin films

ZHANG Zherui, QIU Huaili, ZHOU Tong, HUANG Wenyu, GE Weifeng, YANG Yuanjun

(School of Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China)

Abstract: In this paper, ultrathin high quality topological insulator $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin films were prepared on sapphire substrates by molecular beam epitaxy(MBE) under ultra-high vacuum. The samples with different Sb contents were characterized by reflection high-energy electron diffraction(RHEED), X-ray diffraction(XRD), micro confocal laser Raman spectrometer and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), and the best preparation parameters were obtained. The results show that when the substrate temperature is 460 °C and the flow ratio of Bi to Te is 1 : 16, high quality $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin films can be prepared at the Sb temperature of 350, 360, 370 and 380 °C. The resistivity, Hall coefficient, mobility and carrier concentration of the samples were measured by Hall effect measurement system. The measurement results show that the carrier concentration and main carrier types of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin films change with the content of x , and are accompanied by the tuning of Fermi level position. With the increase of x , in the doping process from $x=0.53$ to $x=0.68$, the Fermi level moves down from the conduction band to the band gap, and finally enters the valence band. Most carrier types also change from free electrons to holes. $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ realizes the transformation from n-type to p-type.

收稿日期: 2022-06-01; **修回日期:** 2022-06-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52072102); 国家研究中心开放课题资助项目(KF2020002)

作者简介: 张哲瑞(1996—), 男, 安徽淮北人, 合肥工业大学硕士生;

仇怀利(1977—), 男, 山东聊城人, 博士, 合肥工业大学副教授, 硕士生导师, 通信作者, E-mail: hlqiu@hfut.edu.cn.

Key words: molecular beam epitaxy(MBE); topological insulator; $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ film; Hall coefficient; carrier mobility

拓扑绝缘体是近些年发现的一种全新的量子物质态,它的体态是有能隙的绝缘态,但表面却是无能隙的金属态(Dirac 型表面态),目前拓扑绝缘体已经发展到拓扑超导体、本征磁性拓扑绝缘体等多种形态,它们分别具有不同的特性,例如量子反常霍尔效应、拓扑磁电效应等。三维拓扑绝缘体由于结构稳定、能带结构简单、体能隙大且都只有一个拓扑狄拉克点等优势逐渐进入人们的视野^[1-2], Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 是其中较具代表性的材料。而 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 是由 n 型的 Bi_2Te_3 与 p 型的 Sb_2Te_3 混合而成的三元化合物, Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 原本各自的费米能级一个位于导带之中,一个位于价带之中,都不是体态绝缘状态。而将这两种材料互相掺杂得到的 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 材料有望中和 n 型和 p 型的载流子,得到位于带隙之中的费米能级,并且通过能带的调节使狄拉克点移动到带隙之中,从而达到体态绝缘的本征拓扑绝缘体状态^[3]。三维拓扑绝缘体的研究展示了一条设计拓扑绝缘器件的新途径,其在半导体输运器件和自旋电子器件中存在着巨大的应用潜力^[4-5]。

1 样品的制备

本文利用分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)法制备高质量的 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜,该方法是当今世界上最先进的镀膜技术之一。实验中靶材 Bi、Sb、Te 的纯度均为 99.999%。将蓝宝石(Al_2O_3)衬底切为 8 mm×8 mm 的正方形并放入烧杯中,在超声波清洗器中用水、无水乙醇和丙酮各清洗 2 次,每次 10 min;清洗完毕后将衬底放在钼基板上用压片固定,将钼基板传入设备真空室中进行烘烤,烘烤温度为 700 °C,烘烤时间为 50 min,用以清除衬底表面杂质和水气;烘烤后,将装有 Bi、Sb、Te 靶材的束流源分别升温到 510、350、280 °C,此时真空室的本底真空为 2.48×10^{-8} mmHg,利用 BFM 测得对应的 Bi、Sb、Te 流量比约为 1 : 2 : 16,待束流稳定后将衬底挡板打开,生长 8 min,制得厚度约为 8 nm 的样品 a 薄膜。重复上述操作,分别将 Sb 束流源温度改为 360、370、380 °C,记为样品 b、c、d。制备完成后,利用反射高能电子衍射(reflection high-energy electron diffraction, RHEED)仪对样品薄

膜表面进行表面平整度检测,不同 Sb 掺杂量样品的 RHEED 衍射图如图 1 所示。

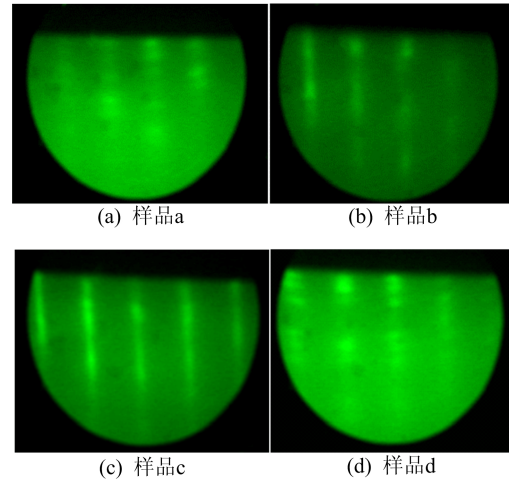


图 1 不同 Sb 掺杂量下样品表面的 RHEED 衍射图

根据 RHEED 的工作原理可知,RHEED 衍射条纹越清晰、越锐利,薄膜的表面越平整、越光滑。样品 a、b、c、d 都呈现出了 RHEED 条纹,代表其生长得都较为平整,但样品 c 的条纹最为锐利、明亮,代表此样品最为平整、光滑。

2 样品的表征

本文通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪对样品进行物相分析,不同 Sb 掺杂量的 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 样品的 XRD 谱图如图 2 所示。

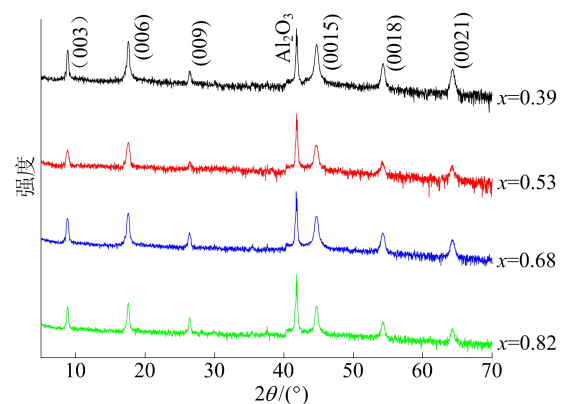


图 2 不同 Sb 掺杂量下样品的 XRD 谱图

由图 2 可知,所观察到的几个峰均与(00L)方向共线,表明单晶生长方向为 c 轴^[6],并且随着

Sb 掺杂量的增加,峰位几乎没有移动,结晶度较好。

不同 Sb 掺杂量的 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 样品的显微共焦激光拉曼光谱仪(micro confocal laser Raman spectrometer)谱图如图 3 所示。 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 的晶体结构由堆积的 5 层组成,这些层之间由共价键内部键合,但彼此之间只表现出相对较弱的范德华相互作用。晶胞由 5 个原子组成,产生了 15 个晶格动力学模,其中 3 个是声学的,12 个是光学的。在测量的波数范围内,这 12 个光学模式中有 3 个是在拉曼光谱中活跃的,分别是 1 个 E_g 和 2 个 A_{1g} 模式^[7]。并且,随着 Sb 掺杂量的增加,Sb 原子逐步取代 Bi 原子,拉曼光谱发生了蓝移,其实是 Sb 比 Bi 轻,导致了更高的频率,因此随着 Sb 掺杂量的增加,拉曼位移也更大,故可以使用拉曼光谱以非破坏性的方式估计 Sb 掺杂量。

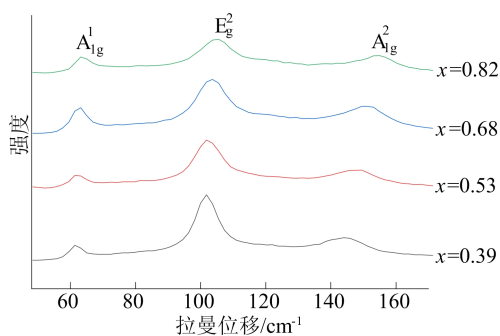
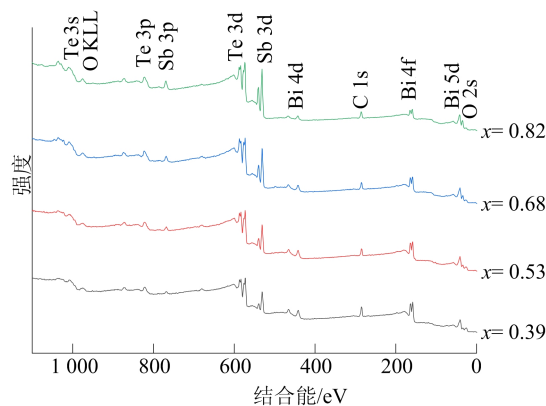


图 3 不同 Sb 掺杂量下样品的拉曼谱图

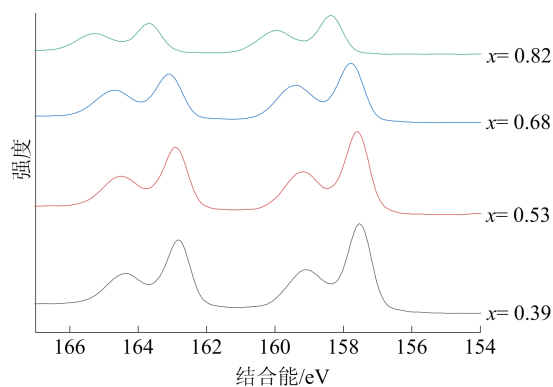
不同 Sb 掺杂量的 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 样品的 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)图如图 4 所示。光谱峰值已由 C 1s 峰(284.78 eV)校准。总谱图 4a 中样品含有不同量的 Bi、Sb、Te 以及 C、O,通过使用面积积分和选择适当的相对原子灵敏度因子的标准程序来计算原子比,计算出样品 a、b、c、d 的 x 分别为 0.39、0.53、0.68、0.82。

以 $x=0.39$ 为例进行分析:由图 4b 可知,在 $(\text{Bi}_{0.61}\text{Sb}_{0.39})_2\text{Te}_3$ 样品结合能约为 157.53 eV 和 163.83 eV 处观察到 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2} 能级峰,Bi 4f 能级的自旋-轨道分裂为 6.30 eV;由图 4c 可知,在 Sb 3d_{5/2}、Sb 3d_{3/2} 能级的结合能分别为 530.52 eV 和 539.88 eV,Sb 3d 能级分裂为 9.36 eV。要注意的是,当 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜暴露于环境条件下时,它们最终会被氧化,会为每种元素获得额外的芯能级光谱。原始 Bi 4f 峰附近观察到结合能分别为 159.11 eV 和 164.35 eV 的

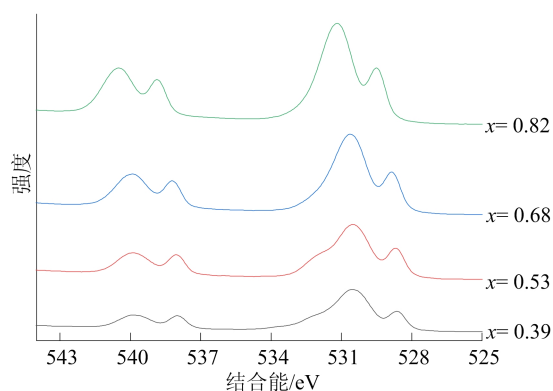
其他组分,Sb 3d 峰附近观察到结合能分别为 528.61 eV 和 537.97 eV 的其他组分,都是由于相应元素氧化造成的^[8]。随着 x 的增加,Bi 4f 峰的结合能会略微增大,峰值会逐渐减弱;Sb 3d 峰的结合能也会略微增大,但峰值却逐渐增强。这是由于 Sb 掺杂量的不断提高,Sb 原子逐步代替 Bi 原子位置的结果。



(a) $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 的总谱图



(b) 样品的 Bi 4f 芯能级光谱



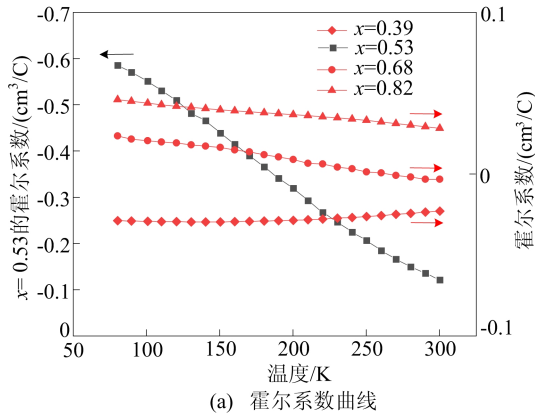
(c) 样品的 Sb 3d 芯能级光谱

图 4 样品的 XPS 谱图

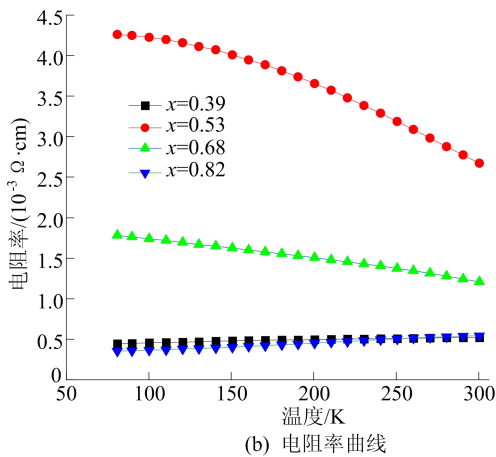
3 样品的电学性质

在对样品进行霍尔效应测量之前,需要对样品的 4 个角沾上导电银胶,制作为霍尔器件。霍尔器件随温度变化的霍尔系数、电阻率曲线如图

5 所示。Bi₂Te₃ 是 n 型半导体,霍尔系数为负, n 型反位缺陷 Te_{Bi} 占据主导地位;Sb₂Te₃ 是 p 型半导体,霍尔系数为正,p 型反位缺陷 Sb_{Te} 占主导地位。



(a) 霍尔系数曲线



(b) 电阻率曲线

图 5 不同温度下霍尔器件的霍尔系数和电阻率曲线

从图 5a 可以看出,(Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ 薄膜的多子类型随 x 的变化而发生相应的变化,并伴随着 n 型缺陷(Te_{Bi})与 p 型缺陷(Sb_{Te})竞争时费米能级位置的调谐。随着 x 的增加,费米能级从导带下移到带隙,最终进入价带^[9]。霍尔系数的大小和符号与费米能级的移动是一致的。当 $x=0.53$ 时,霍尔系数为负,此时是 n 型半导体;随着 Sb 掺杂量的提高,当 $x=0.68$ 时,薄膜在较低温度时霍尔系数为正,是 p 型半导体,多子为空穴,随着温度的升高,多子慢慢由空穴转化为了自由电子,在 270 K 左右时,从 p 型转化为了 n 型;当 $x=0.82$ 时,薄膜在整个温度范围内都是 p 型,表明费米能级已经完全进入到了价带。由此可以得出,在 $x=0.53$ 到 $x=0.68$ 的掺杂过程中,薄膜实现了从 n 型到 p 型的转化。

从图 5b 可以看出:薄膜的电阻率强烈依赖于成分, $x=0.39$ 和 $x=0.82$ 的薄膜在较宽的温度

范围内具有较小的电阻率和变化幅度;相反,在 $x=0.53$ 和 $x=0.68$ 时,其电输运大致处于 n 型和 p 型缺陷几乎完全相互补偿的双极区,在所研究的温度范围内,电阻率随温度的升高而降低。

当电子和空穴都对输运有贡献时,霍尔系数 R_H 可以表示为:

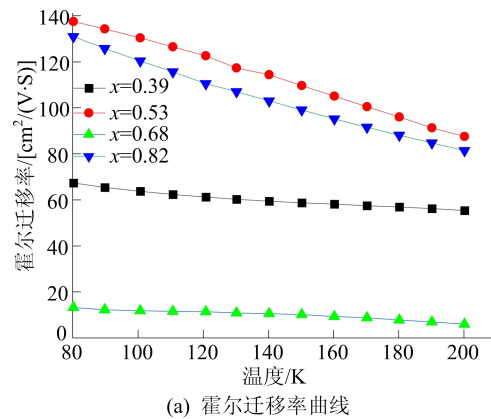
$$R_H = -\frac{1}{e} \frac{n\mu_c^2 - p\mu_p^2}{(n\mu_c + p\mu_p)^2} \quad (1)$$

其中: e 代表基本电荷; n, p, μ_c, μ_p 分别代表电子密度、空穴密度、电子迁移率、空穴迁移率。载流子迁移率 μ 的计算公式为:

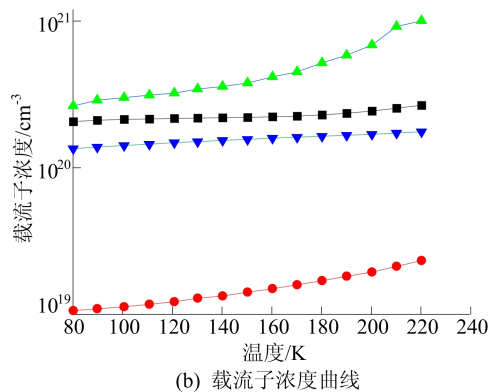
$$\mu = R_H / \rho \quad (2)$$

其中, ρ 为电阻率。

霍尔器件随温度变化的迁移率、载流子浓度曲线如图 6 所示。



(a) 霍尔迁移率曲线



(b) 载流子浓度曲线

图 6 不同温度下霍尔器件的迁移率和载流子浓度曲线

当电子和空穴都对输运有贡献时,使用单载流子模型来计算 μ 是不够的。根据图 5a 霍尔系数得出的结论, $x=0.53$ 到 $x=0.68$ 处薄膜的费米能级位于带隙内或靠近带边。这些薄膜有可能来自电子和空穴的显著贡献,这使得迁移率的定量计算和比较变得不可靠^[10]。然而,由图 6a 可知,迁移率随着测量温度的升高而降低的趋势

依旧明显,说明形成 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 合金增加了晶格无序,特别是在少数载流子冻结的低温下,合金的散射效应仍然存在。在本研究中,迁移率在 $x=0.68$ 时达到最小,表明载流子的最强散射发生在该组成附近。

载流子浓度 n 与霍尔系数成反比关系,即

$$n = \frac{1}{e}R_H \quad (3)$$

此外,载流子浓度也与迁移率成反比关系。由图 6b 可知,在不同 Sb 的掺杂量下,载流子浓度随着温度的升高而升高,此测试结果与迁移率呈现相反的变化趋势,是符合规律的;并且载流子浓度的测试结果也可以与其霍尔系数良好地吻合,进一步验证了实验的准确性。在 $x=0.68$ 处,呈现出了最大载流子浓度。

4 结 论

本文采用 MBE 法制备了 Sb 掺杂量不同的 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 异质结薄膜,用 RHEED 对样品表面平整度做了研究,利用 XRD 和 Raman 进行物相检测,XPS 用于成分分析,以上表征手段证明本研究制备了结晶度较好的高质量样品。采用霍尔效应测量系统对该样品进行了电输运测试,测量结果表明, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜随着 x 的增加,Sb 原子会逐渐代替 Bi 原子的位置,n 型反位缺陷(Te_{Bi})与 p 型反位缺陷(Sb_{Te})会发生竞争,并伴随着费米能级位置的调谐。在 $x=0.53$ 到 $x=0.68$ 的掺杂过程中,费米能级会从导带下移到带隙,最终进入价带,多数载流子类型也从自由电子转变为空穴,实现了从 n 型到 p 型的转化。除此之外, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜的电阻率强烈依赖于成分,并且形成 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 合金增加了晶格无序,在 $x=0.68$ 时迁移率达到最小,载流子的最强散射发生在该组成附近。样品的电输运特性展示了三维拓扑绝缘体 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 在半导体器件和输运器件方面的巨大应用潜力。

[参 考 文 献]

- [1] LU Q, LI P, GUO Z, et al. Giant tunable spin Hall angle in sputtered Bi_2Se_3 controlled by an electric field[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 1-8.
- [2] 周勇, 仇怀利, 王朝东, 等. 拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 光电性能研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2019, 42(10): 1353-1356.
- [3] ZHANG J, CHANG C Z, ZHANG Z, et al. Band structure engineering in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ternary topological insulators[J]. Nature Communications, 2011, 2(1): 1-6.
- [4] BAI M, WEI X K, FENG J, et al. Proximity-induced superconductivity in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ topological-insulator nanowires[J]. Communications Materials, 2022, 3(1): 1-7.
- [5] PAN Y, WANG Q Z, YEATS A L, et al. Helicity dependent photocurrent in electrically gated $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin films[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1-9.
- [6] KELLNER J, ESCHBACH M, KAMPMEIER J, et al. Tuning the Dirac point to the Fermi level in the ternary topological insulator $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(25): 251603.
- [7] WEYRICH C, DRÖGELER M, KAMPMEIER J, et al. Growth, characterization, and transport properties of ternary $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ topological insulator layers[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016, 28(49): 495501.
- [8] CONCEPCION O, GALVAN-ARELLANO M, TORRESCOSTA V, et al. Controlling the epitaxial growth of Bi_2Te_3 , BiTe , and Bi_4Te_3 pure phases by physical vapor transport [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(16): 10090-10099.
- [9] YOSHIMI R, TSUKAZAKI A, KOZUKA Y, et al. Quantum Hall effect on top and bottom surface states of topological insulator $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ films[J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 1-6.
- [10] LIU W, STOICA V, CHI H, et al. Epitaxial growth and improved electronic properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ thin films grown on sapphire (0001) substrates: The influence of Sb content and the annealing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647: 50-56.

(责任编辑 胡亚敏)