

12,13

Адсорбция никеля на поверхности Bi_2Se_3

© Д.А. Пудиков, Е.В. Жижин, Г.Г. Владимиров

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gelbry@gmail.com

(Поступила в Редакцию 8 ноября 2017 г.)

Проведено исследование влияния на электронную структуру физической адсорбции никеля на поверхности топологического изолятора Bi_2Se_3 . С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было исследовано влияние адсорбата на химическую связь между атомами Bi и Se. В работе также продемонстрировано, что при комнатной температуре атомы никеля диффундируют в объем топологического изолятора. Исследования проводились на оборудовании Ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ Научного парка СПбГУ.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45803.319

1. Введение

В настоящее время повышенное внимание уделяется новому классу материалов — топологическим изоляторам (ТИ), которые обладают рядом уникальных особенностей. Будучи в объеме диэлектриками с широкой запрещенной зоной, на поверхности у них имеются поверхностные состояния, обладающие топологическими свойствами [1–3]. Как и у графена дисперсионная зависимость имеет форму конуса [4], но в отличие от графена он располагается в центре зоны Бриллюэна. Блокирование степеней свободы по спину и моменту количества движения приводит к невозможности упругого рассеяния электронов и изменения направления спина. В результате энергетические потери при прохождении поляризованных по спину электронов практически равны нулю даже при наличии дефектов и неоднородностей на поверхности. Это делает ТИ весьма перспективными материалами для спинтроники.

Внедрение чужеродных атомов позволяет управлять электронными свойствами ТИ. В настоящее время проведены исследования по влиянию как примесей, так и адсорбированных частиц на электронную структуру ТИ. При этом особое внимание уделялось металлам конца четвертого периода периодической таблицы химических элементов, обладающим ферромагнитными свойствами. При наличии магнитного момента, ориентированного по нормали к поверхности, имеет место нарушение инверсии по времени, что приводит к расщеплению топологических поверхностных состояний, сдвигается точка Дирака, формируется запрещенная зона. Становится возможным ряд интересных явлений, таких как аномальный эффект Холла [5,6], топологический магнитоэлектрический эффект [7]. К настоящему времени широко исследовались образцы на основе Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и некоторые производные от них, содержащие примеси атомов Mn, Cr, Fe, Co, Sm, Cu [8–15], а также системы, образующиеся при адсорбции этих атомов [16–22].

На основе таких ферромагнитных ТИ могут быть созданы защищенные ячейки памяти, магнитные сенсоры и другие устройства [23,24]. Введение немагнитных атомов или молекул не приводит к нарушению инверсии по времени, но, тем не менее, может изменить электронную и атомную структуру ТИ [25–31]. Становится возможным Бычков–Рашба расщепление состояний, сосуществующее с конусом Дирака, располагающимся в запрещенной зоне. Ответственными считают загиб зон и/или расширение Ван-дер-Ваальсового промежутка между пятислойками, вызванного интеркаляцией адсорбата.

Большое влияние на электронные свойства оказывает расположение примесных атомов. Введение дозированного количества примесей в процессе формирования систем не приводит к однозначным результатам, поскольку концентрация в поверхностных слоях может существенно отличаться от содержания в объеме. Так, в случае Mn концентрация на поверхности в 3 раза меньше, чем в объеме [32]. В частности, при наличии Mn, Fe не наблюдается появления запрещенной зоны в случае хаотического расположения примесей [33]. Другим способом введения примесей может быть адсорбция. Этот метод может быть более предпочтительным, поскольку позволяет контролировать содержание примесей. Важную роль при этом играет атомное расположение и химическое состояние адсорбированных атомов, их взаимодействие с атомами подложки. Имеющаяся информация в этом отношении скудна. В основном предполагается, что адсорбат располагается поверх поверхности образца. Если это возможно и справедливо при низких температурах ($\sim 15\text{ K}$), то уже при комнатной температуре такого однозначного соответствия нет. В частности, при адсорбции атомов Fe имеются признаки проникновения атомов в подповерхностный слой [34]. В большинстве случаев пока нет однозначного понимания, каково химическое состояние этих атомов и каково их расположение в решетке ТИ.

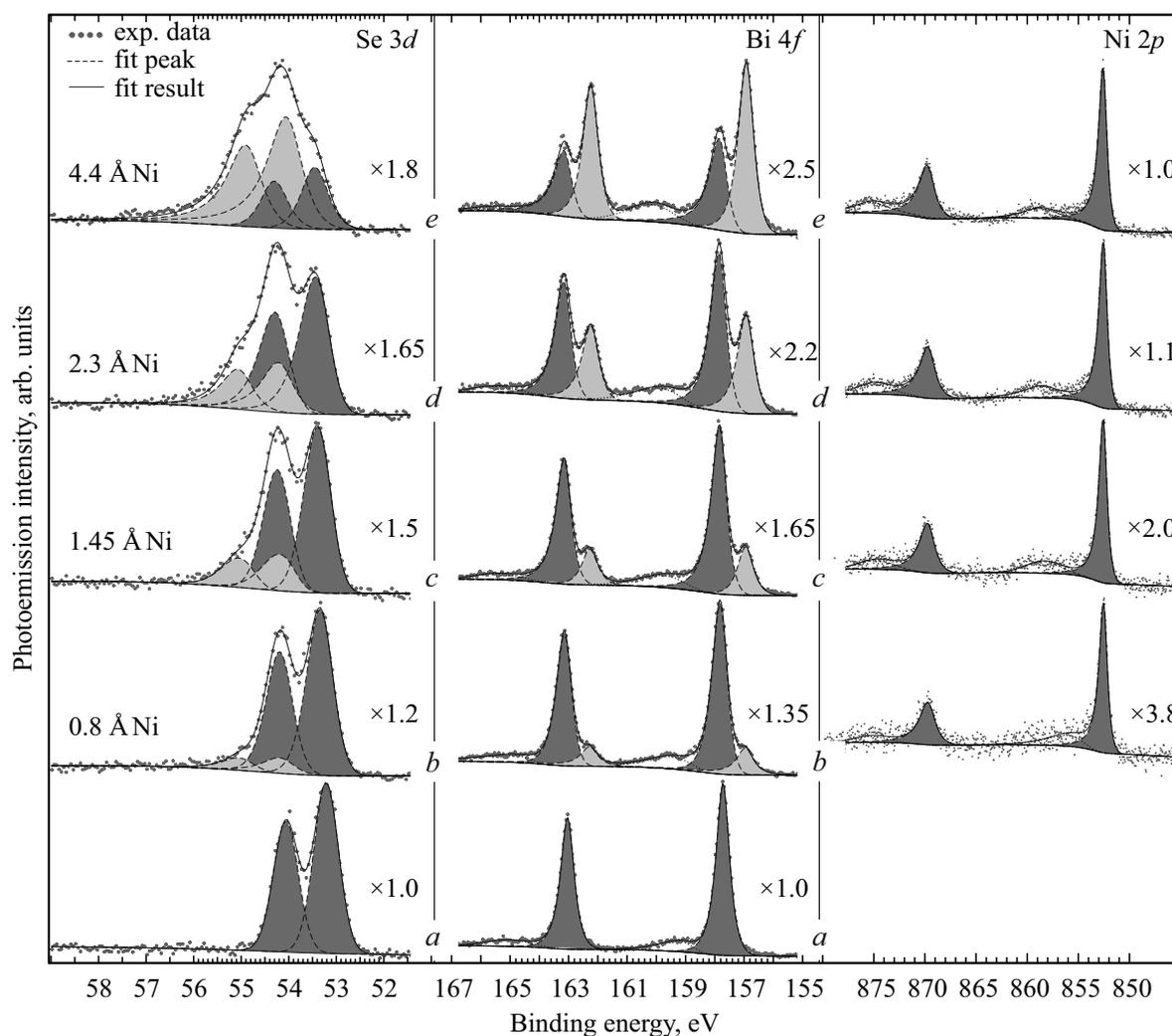


Рис. 1. Эволюция спектров РФЭС для внутренних уровней Se 3d, Bi 4f и Ni 2p при адсорбции никеля при $T = 300$ К: *a* — до напыления, (*b–e*) — после напыления от 0.8 до 4.4 Å никеля.

В связи с этим представляло интерес расширить круг исследованных систем и исследовать влияние атомов никеля на энергетическое положение внутренних уровней Bi_2Se_3 . Он обладает сходной электронной структурой с атомами Fe и Co и близкими химическими свойствами, хотя его магнитный момент существенно меньше, чем у соседних по периодической системе атомов. При этом особое внимание хотелось уделить расположению адатомов.

2. Экспериментальные детали

Исследования проводились на спектрометре Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi ресурсного центра СПбГУ „Физические методы исследования поверхности“. Поверхность кристалла Bi_2Se_3 подготавливалась сколом верхних слоев непосредственно в приборе. Чистота поверхности контролировалась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Пленки ни-

келя формировались напылением из источника, испарение осуществлялось нагреванием с помощью электронной бомбардировки. Базовое давление составляло $5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Толщина пленки измерялась с помощью кварцевых микровесов, скорость напыления составляла ~ 0.5 Å/min. Фотоэлектронные спектры на различных стадиях формирования системы измерялись при энергии фотонов 1486.6 eV ($\text{AlK}\alpha$). Энергетическое разрешение спектрометра составляло 30 meV.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1. представлена серия фотоэлектронных спектров для основных уровней Se, Bi и Ni, измеренных в направлении нормали к поверхности на различных стадиях формирования пленки никеля.

В случае чистой поверхности в спектре РФЭС присутствуют только пики, связанные с Bi и Se. Максимумы

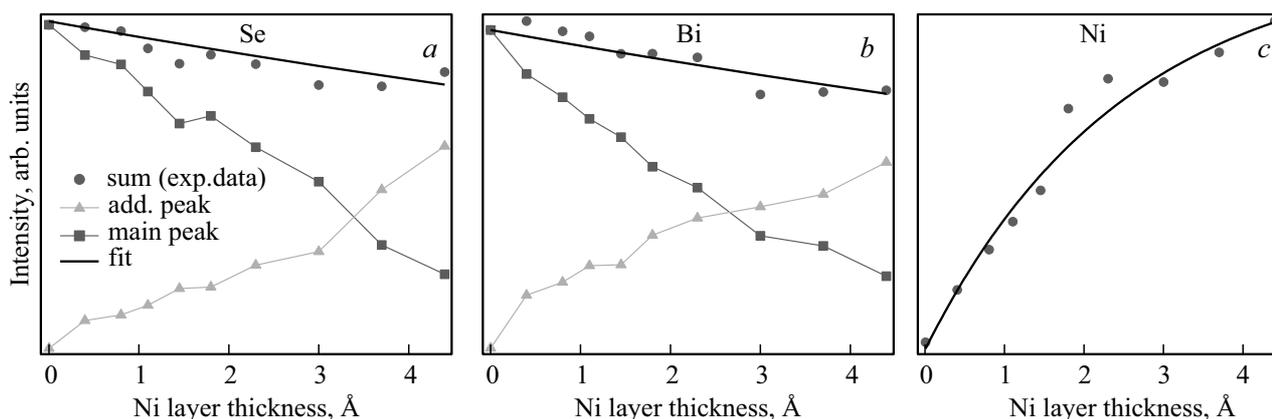


Рис. 2. Зависимости интенсивностей основных (темные квадраты) и дополнительных (светлые треугольники) пиков Se 3*d* (а), Bi 4*f* (b), а также их сумм (темные точки) от количества адсорбированного никеля; (с) — зависимость интенсивности пика Ni 3*p*.

пиков находятся при энергиях связи: у Bi 4*f*_{7/2} — 157.7 eV, 4*f*_{5/2} — 163.03 eV, Se 3*d* — 53.21 и 54.06 eV, Ni 2*3/2* — 852.59 eV, 2*p*_{1/2} — 869.7 eV, что хорошо соответствует известным результатам. Так в работе [35] в случае Bi было получено для уровня 4*f*_{7/2} — 157.7 eV, для 4*f*_{5/2} — 163.3 eV, в [36] — 157.6 и 162.9 eV, соответственно. В случае Se для уровня 3*d* в [35] было получено — 53.3 и 54.0 eV. Положение максимума пиков Ni 2*p* также хорошо совпадают с известными (853 и 870 eV [37]).

При адсорбции уже небольшого количества атомов никеля имеет место усложнение спектров Bi и Se, что можно объяснить появлением дополнительных пиков, вызванных влиянием атомов никеля. Разложение их на составляющие показало, что у Se 3*d* появляются пики, смещенные на 0.7–0.8 eV в сторону больших энергий связи. Появляющиеся одновременно дополнительные пики Bi 4*f* смещены в направлении меньших энергий связи. Интересно, что никаких изменений в расположении и форме пика Ni 2*p* не наблюдается вплоть до высоких концентраций адсорбата. Между тем, положение внутренних уровней у атома никеля крайне чувствительно к химическому состоянию. Такое поведение можно ожидать только в том случае, если атом никеля вступает во взаимодействие не только с атомами селена, но и с атомами висмута. Видимо он оказывает только косвенное влияние, вследствие которого происходит перераспределение электронной плотности между атомами Bi и Se. Атом никеля служит своеобразным посредником, с помощью которого происходит обмен электронной плотностью между селеном и висмутом.

Особый интерес представляют зависимости интенсивности пиков (площадь под соответствующими пиками) от концентрации адсорбата. На рис. 2 приведены зависимости интенсивностей пиков Se, Bi и Ni от толщины адсорбата. Уже первые порции адсорбата приводят к снижению интенсивности основных пиков. Существенно, что появление дополнительных особенностей имеет место одновременно у Bi и Se, хотя при скальвании на

поверхности располагается слой из атомов Se. Казалось бы, влияние атомов Ni должно распространяться в первую очередь на атомы Se, и лишь затем, с увеличением концентрации адсорбата, на нижележащие атомы Bi.

При увеличении концентрации адсорбата уменьшение основного пика и рост дополнительного практически линейны от концентрации адсорбата, причем синхронно и у Bi, и у Se. Если построить аналогичные зависимости для суммы основного и дополнительного пиков, то видно, что имеет место некоторое уменьшение количества эмитированных атомами электронов: у Se — до 86.5% от первоначального значения, у Bi — до 81.06%.

Источником фотонов являлся алюминиевый анод. Поэтому кинетическая энергия эмитируемых электронов составляла 1300–1400 eV для основных линий Bi и Se и 600–650 eV для линии Ni 2*p*. Если воспользоваться эмпирическим выражением для определения длины пробега электронов до рассеяния [38]:

$$\lambda = 1430/(E^2) + 0.54\sqrt{E}, \quad (1)$$

где E — кинетическая энергия электрона, то для указанного интервала энергий, имеем $\lambda = 19.5 \text{ \AA}$ (в случае фотоэлектронов из Bi), 20.2 \AA (Se) и 13 \AA (Ni). Ввиду высокой энергии фотоэмиссионный сигнал формируется в области, простирающейся на значительную глубину. Кристаллическая структура Bi₂Se₃ в направлении [111] представляет собой набор пятислойек Se–Bi–Se–Bi–Se, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса (рис. 3). Как показывают исследования атомной структуры, расстояния между слоями в пятислойке, начинаются с верхнего слоя селена 1.56 (1.62)–1.96 (1.95)–2.01 (1.95)–1.53 (1.62) Å (в скобках приведены значения для пятислойки в объеме кристалла). Расстояние между пятислойками 2.51 (2.42) Å. Таким образом, электроны при прохождении верхней пятислойки должны преодолеть путь, равный 9.57 Å, а в объеме — 9.56 Å. Составим выражения для оценки вкладов слоев, находящихся на различном расстоянии от поверхности, в суммарный фототок с образца. Для

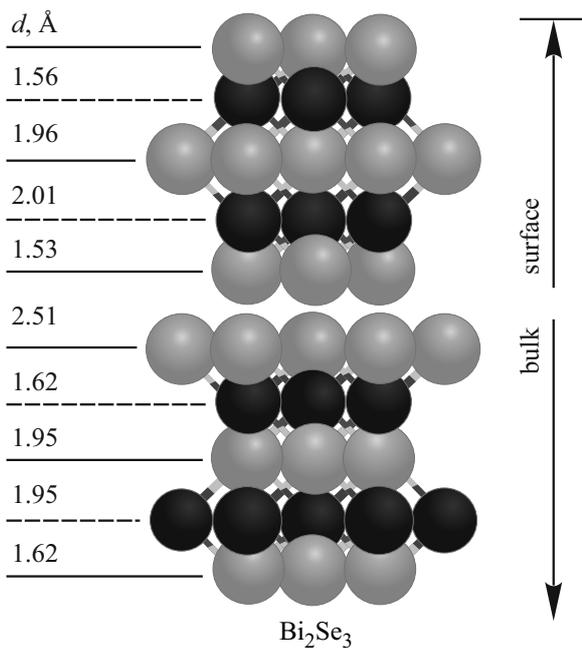


Рис. 3. Атомная структура поверхности Bi_2Se_3 . Указаны расстояния между слоями в Å [30].

этого пренебрежем различием в толщинах верхней пятислойки и объемной и будем считать, что возможное внедрение адатомов не приводит к изменению межплоскостных расстояний. Кроме того, положим, что межслоевое расстояние имеет такую же рассеивающую способность, что и плотно упакованные слои. Наконец, будем считать, что интенсивность пучка фотонов не меняется с расстоянием от поверхности и релаксация поверхностных слоев не влияет на длину пробега фотоэлектронов и поперечное сечение ионизации. Тогда можно написать следующее соотношение:

$$I = I_5 + I_5 \exp(-(\Delta/\lambda)) + I_5 \exp(-2(\Delta/\lambda)) + \dots$$

$$= I_5 \cdot 1 / (1 - \exp(-(\Delta/\lambda))), \quad (2)$$

где Δ — толщина пятислойки ($\Delta = 9.56 \text{ \AA}$ с учетом промежуточного расстояния), I_5 — фототок от атомов соответствующего сорта пятислойки. В случае селена вклад в интенсивность дают три слоя атомов:

$$I_5 = I_1 + I_1 \exp(-3.52/\lambda) + I_1 \exp(-7.06/\lambda) = 2.54I_1, \quad (3)$$

где I_1 — интенсивность фототока от одного слоя. В результате имеем для полного тока с атомов селена:

$$I = I_1 \cdot 2.54 / (1 - \exp(-0.47)) = 6.74I_1. \quad (4)$$

Вклад верхнего (первого) слоя селена составляет всего лишь 14.8% в общий сигнал, второго $\sim 12.5\%$, третьего — 10.4%. Суммарно пятислойка дает вклад в

общий сигнал всего лишь 37.7%. Между тем, понижение интенсивности пика атомов Se, не подвергающихся воздействию никеля, при наибольшей концентрации составляет 68%. Аналогичные расчеты можно провести и для эмиссии электронов из атомов висмута:

$$I_5 = I_1 \cdot \exp(-1.56/\lambda) + \exp(-5.53/\lambda) = 1.67I_1, \quad (5)$$

$$I = I_1 \cdot 1.67 / (1 - \exp(-0.49)) = 4.31I_1. \quad (6)$$

Вклад ближайшего к поверхности слоя висмута в общий сигнал составляет 21.4%, второго — 17.4%. Суммарно пятислойка дает вклад в общий сигнал для атомов Bi всего лишь 38.8%. Между тем уменьшение сигнала в случае этих атомов составляет 77.4%. Из этого следует, что вклад в появляющийся дополнительный пик дают атомы, располагающиеся не только в Ван-дер-Ваальсовом промежутке или в пределах первой пятислойки, но и на глубине. На рис. 2, a, b приведены также зависимости сумм основного и дополнительного пиков. С увеличением концентрации адсорбата наблюдается небольшое уменьшение этой величины: на 17% в случае Bi и на 19% в случае селена Se. Понижение количества фотоэлектронов может вызываться двумя причинами. Возможно, что на поверхности образуются кластеры адсорбата, увеличивающие рассеяние фотоэлектронов. Наиболее вероятным представляется увеличение межслоевых расстояний при внедрении атомов никеля в подложку, что увеличивает длину пробега фотоэлектронов. На эту возможность указывал уже ряд авторов [26,27].

О диффузии атомов никеля при комнатной температуре свидетельствует и зависимость интенсивности пика никеля от толщины напыленного слоя. При столь малых концентрациях адсорбата можно было ожидать практически прямолинейной зависимости площади пика от толщины слоя, по крайней мере, до толщин порядка монослоя, чему соответствует приблизительно 2 Å. Как видно из рис. 2, c экспериментальная кривая значительно отличается от рассчитанной в предположении сплошного слоя. При наибольшем покрытии уменьшение сигнала составляет 31.5–37%. Это также свидетельствует о проникновении атомов никеля в объем.

4. Заключение

Полученные результаты показывают, что при адсорбции атомов никеля на поверхности Bi_2Se_3 (111) при комнатной температуре атомы никеля диффундируют в объем ТИ, проникая на глубину в несколько пятислоек. Этому, видимо, способствует сравнительно рыхлая атомная структура соединения. Кроме того, атомы никеля оказывают влияние на химическую связь между атомами Bi и Se, хотя сами находятся в неизменном состоянии, соответствующему нейтральному металлу.

Список литературы

- [1] G.A. Fiete. *Science* **332**, 546 (2011).
- [2] X.-L. Qi, S.-C. Zhang. *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1057 (2011).
- [3] M.Z. Hasan, J.E. Moore. *Ann. Rev. Condens. Matter Phys.* **2**, 55 (2011).
- [4] E.V. Zhizhin, A. Varykhalov, A.G. Rybkin, A.A. Rybkina, D.A. Pudikov, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, I.I. Klimovskikh, G.G. Vladimirov, O. Rader, A.M. Shikin. *Carbon* **93**, 984 (2015).
- [5] H. Weng, R. Yu, X. Hu, X. Dai, Z. Fang. *Adv. Phys.* **64**, 227 (2015).
- [6] R. Yu, W. Zhang, H.-J. Zhang, S.-C. Zhang, X. Dai, Z. Fang. *Science* **329**, 61 (2010).
- [7] A.M. Essin, J.E. Moore, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 146805 (2009).
- [8] Y. Sugama, T. Hayashi, H. Nakagawa, N. Miura, V.A. Kurbachinskii. *Phys. B Condens. Matter* **298**, 531 (2001).
- [9] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J.H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, L. Patthey, J.G. Checkelsky, N.P. Ong, A.V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan. *Nature* **460**, 1101 (2009).
- [10] Y.L. Chen, J.-H. Chu, J.G. Analytis, Z.K. Liu, K. Igarashi, H.-H. Kuo, X.L. Qi, S.K. Mo, R.G. Moore, D.H. Lu, M. Hashimoto, T. Sasagawa, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.X. Shen. *Science* **329**, 659 (2010).
- [11] P. Larson, W.R.L. Lambrecht. *Phys. Rev. B* **78**, 195207 (2008).
- [12] T. Chen, W. Liu, F. Zheng, M. Gao, X. Pan, G. Van Der Laan, X. Wang, Q. Zhang, F. Song, B. Wang, B. Wang, Y. Xu, G. Wang, R. Zhang. *Adv. Mater.* **27**, 4823 (2015).
- [13] J. Kim, S.-H. Jhi. *Phys. Rev. B* **92**, 104405 (2015).
- [14] Y.-L. Wang, Y. Xu, Y.-P. Jiang, J.-W. Liu, C.-Z. Chang, M. Chen, Z. Li, C.-L. Song, L.-L. Wang, K. He, X. Chen, W.-H. Duan, Q.-K. Xue, X.-C. Ma. *Phys. Rev. B* **84**, 75335 (2011).
- [15] A.M. Shikin, I.I. Klimovskikh, S.V. Eremeev, A.A. Rybkina, M.V. Rusinova, A.G. Rybkin, E.V. Zhizhin, J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, I.P. Rusinov, E.V. Chulkov, K.A. Kokh, V.A. Golyashov, V. Kamyshlov, O.E. Tereshchenko. *Phys. Rev. B* **89**, 125416 (2014).
- [16] M.R. Scholz, J. Sánchez-Barriga, D. Marchenko, A. Varykhalov, A. Volykhov, L.V. Yashina, O. Rader. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 256810 (2012).
- [17] M. Ye, S.V. Eremeev, K. Kuroda, E.E. Krasovskii, E.V. Chulkov, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Okamoto, S.Y. Zhu, K. Miyamoto, M. Arita, M. Nakatake, T. Okuda, Y. Ueda, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Kimura. *Phys. Rev. B* **85**, 205317 (2012).
- [18] L.A. Wray, S.Y. Xu, Y. Xia, D. Hsieh, A.V. Fedorov, Y.S. Hor, R.J. Cava, A. Bansil, H. Lin, M.Z. Hasan. *Nature Phys.* **7**, 32 (2011).
- [19] E. Wang, P. Tang, G. Wan, A.V. Fedorov, I. Miotkowski, Y.P. Chen, W. Duan, S. Zhou. *Nano Lett.* **15**, 2031 (2015).
- [20] M. Ye, K. Kuroda, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Okamoto, S.-Y. Zhu, K. Shirai, K. Miyamoto, M. Arita, M. Nakatake, T. Okuda, Y. Ueda, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Kimura. *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 232201 (2013).
- [21] M.M. Otrokov, A. Ernst, K. Mohseni, H. Fulara, S. Roy, G.R. Castro, J. Rubio-Zuazo, A.G. Ryabishchenkova, K.A. Kokh, O.E. Tereshchenko, Z.S. Aliev, M.B. Babanly, E.V. Chulkov, H.L. Meyerheim, S.S.P. Parkin. *Phys. Rev. B* **95**, 205429 (2017).
- [22] A. Polyakov, C. Tusche, M. Ellguth, E.D. Crozier, K. Mohseni, M.M. Otrokov, X. Zubizarreta, M.G. Vergniory, M. Geilhufe, E.V. Chulkov, A. Ernst, H.L. Meyerheim, S.S.P. Parkin. *Phys. Rev. B* **95**, 180202 (2017).
- [23] T. Fujita, M.B.A. Jalil, S.G. Tan. *Appl. Phys. Express* **4**, 94201 (2011).
- [24] D.A. Abanin, D.A. Pesin. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 136802 (2011).
- [25] Z.-H. Zhu, G. Levy, B. Ludbrook, C.N. Veenstra, J.A. Rosen, R. Comin, D. Wong, P. Dosanjh, A. Ubaldini, P. Syers, N.P. Butch, J. Paglione, I.S. Elfimov, A. Damascelli. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 186405 (2011).
- [26] H.M. Benia, C. Lin, K. Kern, C.R. Ast. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 177602 (2011).
- [27] P.D.C. King, R.C. Hatch, M. Bianchi, R. Ovsyannikov, C. Lupulescu, G. Landolt, B. Slomski, J.H. Dil, D. Guan, J.L. Mi, E.D.L. Rienks, J. Fink, A. Lindblad, S. Svensson, S. Bao, G. Balakrishnan, B.B. Iversen, J. Osterwalder, W. Eberhardt, F. Baumberger, P. Hofmann. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 96802 (2011).
- [28] T. Valla, Z.-H. Pan, D. Gardner, Y.S. Lee, S. Chu. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 117601 (2012).
- [29] Y. Okada, W. Zhou, D. Walkup, C. Dhital, S.D. Wilson, V. Madhavan. *Nature Commun.* **3**, 1158 (2012).
- [30] S. Roy, H.L. Meyerheim, K. Mohseni, A. Ernst, M.M. Otrokov, M.G. Vergniory, G. Mussler, J. Kampmeier, D. Grützmacher, C. Tusche, J. Schneider, E.V. Chulkov, J. Kirschner. *Phys. Rev. B* **90**, 155456 (2014).
- [31] R. Shokri, H.L. Meyerheim, S. Roy, K. Mohseni, A. Ernst, M.M. Otrokov, E.V. Chulkov, J. Kirschner. *Phys. Rev. B* **91**, 205430 (2015).
- [32] I. Vobornik, U. Manju, J. Fujii, F. Borgatti, P. Torelli, D. Krizmancic, Y.S. Hor, R.J. Cava, G. Panaccione. *Nano Lett.* **11**, 4079 (2011).
- [33] J. Honolka, A.A. Khajetoorians, V. Sessi, T.O. Wehling, S. Stepanow, J.L. Mi, B.B. Iversen, T. Schlenk, J. Wiebe, N.B. Brookes, A.I. Lichtenstein, P. Hofmann, K. Kern, R. Wiesendanger. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 256811 (2012).
- [34] T. Schlenk, M. Bianchi, M. Koleini, A. Eich, O. Pietzsch, T.O. Wehling, T. Frauenheim, A. Balatsky, J.-L. Mi, B.B. Iversen, J. Wiebe, A.A. Khajetoorians, P. Hofmann, R. Wiesendanger. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 126804 (2013).
- [35] T.P. Debies, J.W. Rabalais. *Chem. Phys.* **20**, 277 (1977).
- [36] V. Nascimento, V. de Carvalho, R. Paniago, E. Soares, L. Ladeira, H. Pfannes. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **104**, 99 (1999).
- [37] J. Chastian, J.F. Moulder. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data* (1995).
- [38] M.P. Seah, W.A. Dench. *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).