

硼掺杂拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 单晶的电输运性质研究

刘悦¹, 赵可^{1†}, 羊新胜², 赵勇²

1. 西南交通大学 物理科学与技术学院, 成都 610031;

2. 西南交通大学, 超导与新能源研究开发中心, 成都 610031

收稿日期: 2019-04-12; 接收日期: 2019-04-28

【摘要】 本文首次报道了用自溶剂法(self-flux)制备优良的硼(B)掺杂硒化铋($\text{Bi}_2\text{B}_x\text{Se}_{3-x}$)样品的探索. 实验结果显示掺杂样品中大部分B是以替代Se位方式存在, 少量B以插入 Bi_2Se_3 晶格或范德瓦尔斯间隙的形式存在. 当B的含量逐渐增加时, Bi_2Se_3 的晶格常数 c 先减小后增加, 且样品具有清晰的层状结构. 掺杂量 $x=0.05$ 的样品局部区域出现纳米带结构, 同时该样品在低温下出现了明显的金属-绝缘转变现象. Bi_2Se_3 样品电阻率随掺杂含量的增加而增加, 表明B掺杂提高了样品表面态对整体电导的贡献, 同时纳米带结构也有助于增加表面态的贡献.

关键词: Bi_2Se_3 , 掺杂, 纳米带, 电输运性质

PACS: 7460, 7490, 0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.03.008

Study of Transport Properties of Boron-doped Topological Insulator Bi_2Se_3

LIU Yue¹, ZHAO Ke^{1†}, YANG Xinsheng², ZHAO Yong²

1. School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 61003, China;

2. Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials (Ministry of Education), Superconductivity and New Energy R&D Center, Southwest Jiaotong University, Chengdu 61003, China

Received date: 2019-04-12; accepted date: 2019-04-28

【Abstract】 Boron-doped Bi_2Se_3 ($\text{Bi}_2\text{B}_x\text{Se}_{3-x}$) crystals were synthesized by a self-flux method. The crystal structure of B-doped Bi_2Se_3 was investigated by X-ray diffractometry and Raman spectroscopy. The scanning electronic microscopy and physical property measurement system were used to measure the morphology and electrical transport properties. The results show that most of B atoms incorporated into the structure occupy Se sites while some other B atoms are inserted between the lattice sites or in the van der Waals gap. The lattice constant c of Bi_2Se_3 is first decreased and then increased by the increasing the dopant content. Nanoribbon structures appear in some regions of the sample with the doping content $x=0.05$. The resistivity of Bi_2Se_3 sample increases with the increase of doping content, indicating that B doping increases the contribution of surface conductance. The nanoribbon structure also helps increase the surface contribution.

Keywords: bismuth selenide, doping, nanoribbons, electrical transport property

PACS: 7460, 7490, 0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.03.008

Reference method: LIU Yue, ZHAO Ke, YANG Xinsheng, ZHAO Yong, Low. Temp. Phys. Lett. **41**, 0198 (2019)

[†] zhaoke@swjtu.edu.cn

1 引言

近年来,拓扑绝缘体(Topological Insulator, TI)这种新型量子态成为人们研究的热潮,常态下绝缘材料在常温时不导电且没有自由载流子. 拓扑绝缘体是由于强的自旋耦合以及导带和价带得到反转而拥有体内绝缘态,同时表面态导电的一种特殊材料. 这种特殊性质是因为拓扑序的存在,样品表面态能被时间反演对称保护,从而能抵抗体系在晶体缺陷、非磁性杂质等因素,所以电子能顺利的无散耗运输^[1-3].

当前比较热门的三维拓扑绝缘体是五六族化合物(V_2VI_3 结构)且为 R-3m 空间群的 Bi_2Se_3 , 它是有层状结构的半导体,属于第二代 TI. 由于 Bi_2Se_3 的表面态是单个 Dirac 锥,其结构简单,化学相容易合成,且有较大的能隙(0.3 eV),所以常常是作为研究拓扑绝缘体的理想材料^[4]. 但由于缺陷等原因,目前制备的 Bi_2Se_3 单晶材料少能观察到表面态的输运形态. 2015 年 Fu 等人^[5]采用气相沉积法得到 Bi_2Se_3 纳米带结构样品,但也存在大量 Se 位空缺. Niu 等人^[6]理论上计算出非磁性元素(B、C、N)针对 Se 位掺杂的样品能够调控拓扑特性,减少 Se 位空缺,更能避免由于磁性元素掺杂导致的团簇与第二相对磁性的贡献. 然而至今鲜有轻元素掺杂 Bi_2Se_3 的实验报道,尤其是硼(B)掺杂的工作未见有报道. 基于上述情况,本文探索用硼对 Bi_2Se_3 进行掺杂,并对掺杂样品结构,形貌和电输运性质进行研究,以期能够扩展学术界对 Bi_2Se_3 体系进行掺杂调控的视野.

2 实验

2.1 样品制备

选择纯度是 99.999% 的 Bi 粉、Se 粉和纯度为 99.999% 的硼粉作为原材料,在有 Ar 气氛下的手套箱中按照名义组分 $Bi_2B_xSe_{3-x}$ ($x=0.0, 0.05, 0.12$ 和 0.15) 进行称量、研磨和压片,压成的片与少许 Se 单质抽真空后密封在石英管中并将石英管放置于管式炉中烧结,加入的 Se 单质是为了抑制 Se 的挥发导致的缺位. 从室温经过 12 h 上升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 7 h,后将管式炉均匀降温到 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 后保温 7 天,再将烧制成功的石英管推入冷水中,得到 B 掺杂 Bi_2Se_3 样品. 所得样品能解理出有金属光泽且大

小为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 左右的小块,符合 Bi_2Se_3 单晶样品的特征.

2.2 样品测量

本文使用的是荷兰帕纳科公司生产的 X 射线粉末衍射仪(Cu 靶,波长: 0.15418 nm ,扫描步长: 0.013°)以及法国 HORIBA 公司生产的激光拉曼光谱仪(激光波长: 532 nm ,激光强度: 5%)来表征样品结构. 采用日本电子公司制备型号为 JSM-7001F 的扫描电子显微镜来观察样品的形貌. 测量电磁输运性能使用美国 Quantum Design 公司制备的综合物性测量系统,测试方法是标准四引线法. 测试条件为:磁场 $0\sim 9\text{ T}$,温区范围: 1.9 K -室温. 实验中使用的样品均为解理出的薄片.

3 结果与讨论

3.1 物相分析

B 掺杂 Bi_2Se_3 ($x=0.0, 0.05, 0.12$ 和 0.15) 样品的 XRD 图谱如图 1(a) 所示. 由图中趋势可以得知, B 掺杂样品的图谱均和纯 Bi_2Se_3 的图谱几乎一致,表明所有样品都有着相同的六方相晶格,没有致使第二相杂峰显现,均归为 R-3m 空间群^[7-8]. 另外,四组样品的衍射峰与(00L)晶面族吻合,考虑到 XRD 装置的设置,这代表样品的单晶性能很好且 c 轴垂直于样品台. 插图是最高强度衍射峰(006)的放大图,当 B 的掺杂量增至 $x=0.12$ 时,衍射峰有向高角度偏移的趋势,但当掺杂量增加到 $x=0.15$ 时,衍射峰又向小角度偏移. 这说明根据掺杂含量的变化,晶格常数 c 先减小后增大. 图 1b 显示了晶格参数 c 的随掺杂量的这种变化趋势. 晶格常数 c 随掺杂量的增加而减少的原因很可能是 B 原子半径(0.82 \AA)要比 Se 原子半径(1.60 \AA)小^[9], Se 元素被 B 元素替代所以晶胞缩小. 而当掺杂量继续增加时晶格常数 c 又变大了^[10-11],这与 Bi_2Se_3 自身结构能良好的融合外来原子有关. Bi_2Se_3 属于层状结构,其排列方式是 $Se_1-Bi-Se_2-Bi-Se_1$,称为一个五原子层(QL),两个 QL 层之间的 Se_1-Se_1 间由较弱的范德瓦尔斯力连接着^[12],所以 B 元素有可能插入范德瓦尔斯间隙 QL-QL,从而导致晶格参数 c 增加. 随着掺杂量的变化,后面这种效应逐步增加,所以我们看到了晶格参数的先减小再增大.

图 2 是 B 掺杂 Bi_2Se_3 样品的拉曼谱. Bi_2Se_3 的拉曼特征峰一共有四个振动模式,分别是 E_g^1 、 E_g^2 、

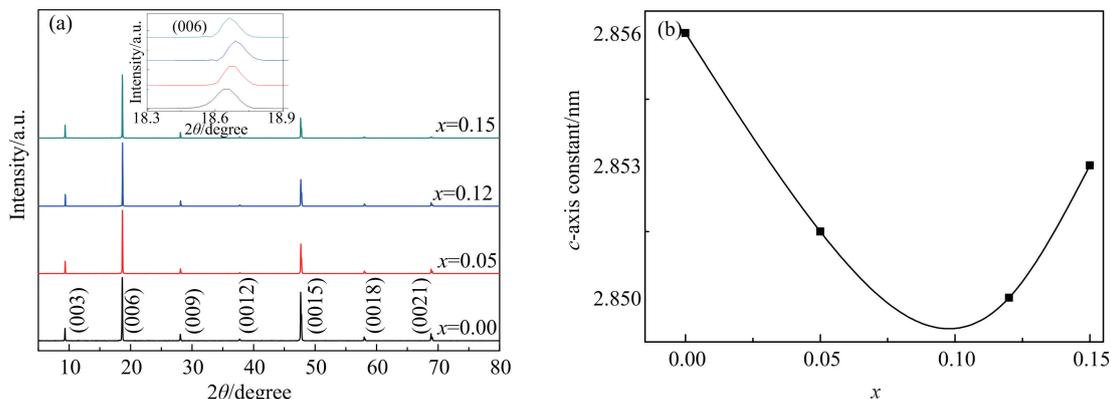


图1 $\text{Bi}_2\text{B}_x\text{Se}_{3-x}$ 样品 XRD 图和晶格参数 c 随 B 掺杂量变化图

A_{1g}^1 和 A_{1g}^2 [13], 但图中只有 E_g^2 、 A_{1g}^1 和 A_{1g}^2 这三种振动模式且分别在 78 cm^{-1} , 134 cm^{-1} , 179 cm^{-1} 附近, 这可能是由于测试拉曼的仪器扫描频率范围较窄导致还有一种振动模式没能显示出来. 其中 E_g^2 模式是 Bi-Se₁ 的面内振动 (in-plane vibrational mode), 原子在面内按水平方向振动; A_{1g}^1 和 A_{1g}^2 模式是面外振动 (out-plane vibrational mode), 原子按垂直水平方向的面振动, 特征峰的高低展现了振动强弱 [14]. 所有掺杂样品的拉曼曲线图与纯 Bi_2Se_3 样品的拉曼图谱有一样的特征, 没有出现其它的峰, 即代表 B 掺杂后 Bi_2Se_3 的晶体结构没有发生变化. 图 2 插图是 A_{1g}^2 振动模式峰位随掺杂浓度偏移的关系图, 表明该振动模式的峰位向右发生了偏移 (蓝移). 拉曼谱蓝移表明原子变轻或能隙增大 [15], 而 B 元素质量小于 Se 元素质量, A_{1g}^2 振动模式发生蓝移表明 B 元素替代了 Se 位, 而插入 QL 层间的 B 原子可能对拉曼光谱没有直接影响, 但增加了晶格常数 c 的值.

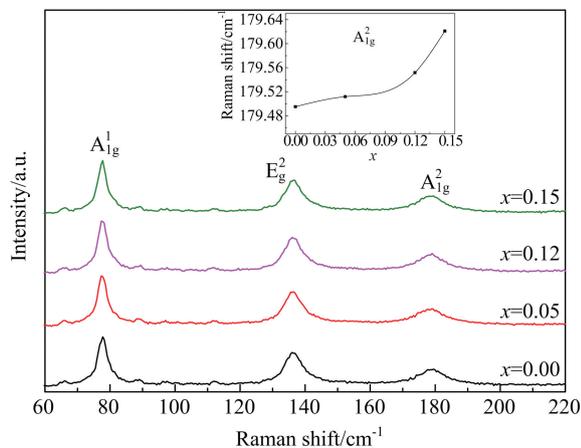


图2 $\text{Bi}_2\text{B}_x\text{Se}_{3-x}$ 样品拉曼光谱图

3.2 样品的微观形貌

图 3(a)~3(d) 是 B 掺杂 Bi_2Se_3 样品在放大倍数为 30000 倍下的扫描电镜图. 图 3(a) 是纯样的微观形貌, 具有良好的层状结构, 所有层都按一个方向生长, 且台阶处光滑平整. 图 3(b) 至图 3(d) 是掺杂后的形貌图, 其形貌与纯样的基本一致, 并无太大差异. 随着掺杂量的逐渐增加, 样品的“台阶”也在增多, 这可能是 B 掺杂后晶体内存应变增加, 导致层状

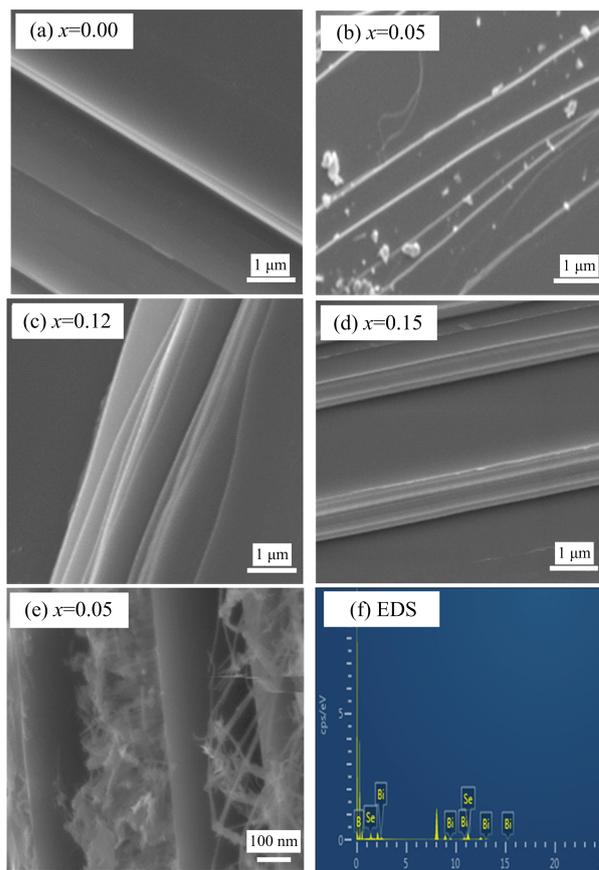


图3 $\text{Bi}_2\text{B}_x\text{Se}_{3-x}$ 晶体样品的 SEM 和 EDS 图

结构更加容易断裂. 图 3(e)是掺杂量 $x=0.05$ 样品的放大图,层与层之间有许多无序生长的纳米带结构,对其做 EDS 分析,如图 3(f)所示,发现这些纳米带结构的成分依然是 Bi 和 Se,并且包含 B 元素,和掺杂样品的成分一致.

3.3 样品电输运性质

图 4 分别是 B 掺杂 Bi_2Se_3 样品在外加磁场 H 为 0、1、3、5、7 T 下电阻率伴随温度变化曲线图. 样品的电阻率总体上随温度增加而增加,呈现金属性行为. 此外所有样品在外加磁场增加时,电阻率也增加,即磁电阻为正值. 随着 B 掺杂量的增加,样品电阻率也在逐渐增加,这与掺杂杂质提高样品内电离散射相关^[16-17],即增大了掺杂杂质对单散射的贡

献. 除去掺杂量 $x=0.05$ 样品,其它掺杂样品的曲线趋势和纯 Bi_2Se_3 样品曲线趋势基本一致,在低温区与温度近似幂指数关系,在高温区近似线性关系,并没有出现在外加磁场作用下诱导的金属绝缘转变行为. 而对于 $x=0.05$ 样品,如插图所示,当温度降到 30 K 附近时电阻率不再减小,甚至有所增加,体现为类似半导体的行为. 该温度称为载流子冻结温度点,曲线趋势对应弱金属绝缘转变^[18]. $x=0.05$ 样品的金属绝缘转变行为可能与该样品中存在 Bi_2Se_3 纳米带导致其比表面积要大于其它样品有关. 该样品表面态的输运性质有更大的贡献,体态的行为也可能因此与其它样品有所不同^[19].

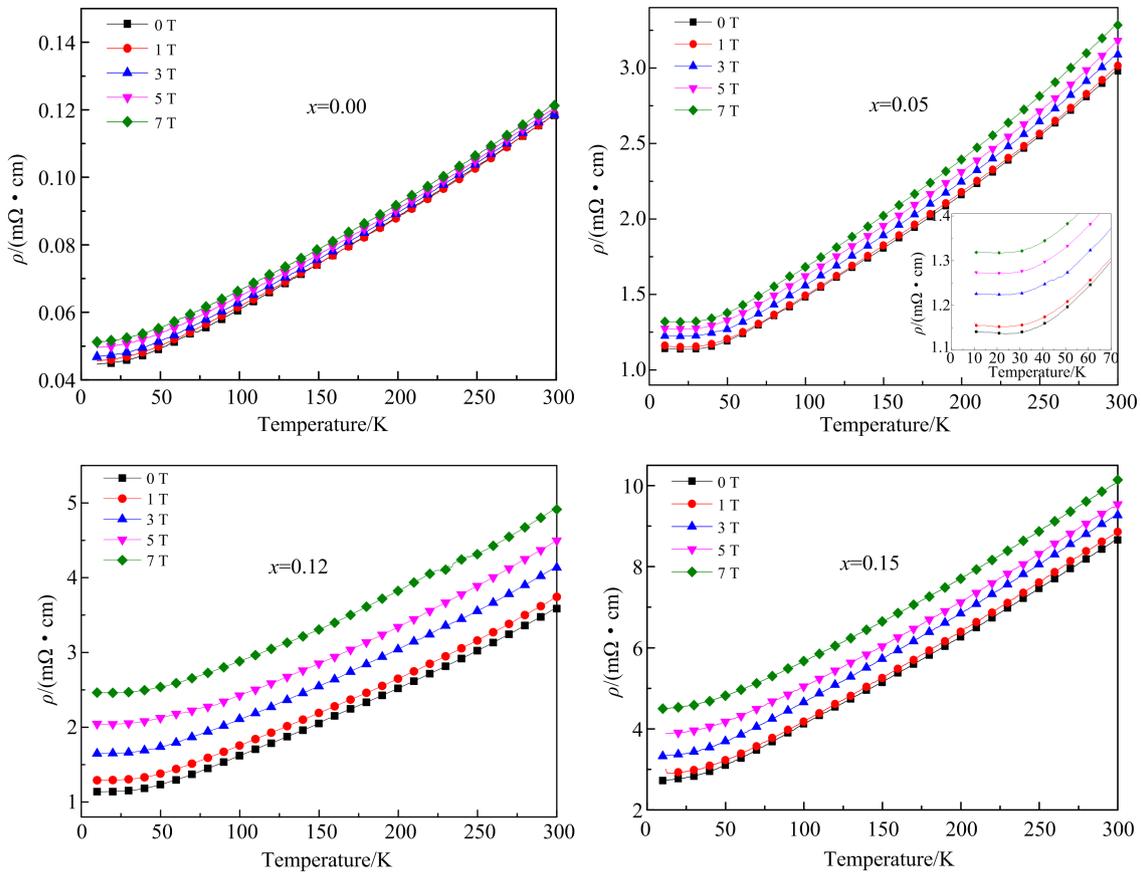


图 4 不同的磁场下 $\text{Bi}_2\text{B}_x\text{Se}_{3-x}$ 样品电阻率随温度变化图

图 5 分别是 B 掺杂 Bi_2Se_3 样品在外加磁场为 1、3、5、7 T 时磁致电阻(MR)随温度的变化曲线图. 样品在外加磁场下其电阻率的变化被称为磁电阻效应^[20]. 磁致电阻(MR)的定义为:

$$\text{MR} = (\rho_H - \rho_0) / \rho_0 \times 100\%$$

其中: ρ_0 代表 0 T 下的电阻率; ρ_H 代表外加磁

场下的电阻率.

几乎所有 B 掺杂 Bi_2Se_3 样品 MR 随温度变化曲线趋势大致相同,即 MR 的大小随温度的升高而降低,每个样品的 MR 在 0~300 K 范围内都呈现递增的趋势,即表现为正磁电阻行为. 当 B 掺杂量增加到 $x=0.12$ 时,样品在低温 30 K 附近出现了

非常大的 MR. 一般认为这是由于样品在低温和外加磁场作用下,声子散射作用导致磁电阻增加. 且温度越低,磁场越大,其散射几率增大致使磁电阻的值变大^[21].

从掺杂量为 $x=0.05$ 的样品中能看到,在低温 30 K 附近时有拐点出现,而其它掺杂样品与纯

Bi_2Se_3 样品均无拐点且曲线随温度的降低有上升的趋势. 该拐点温度和体载流子冻结温度一致,表明低温下样品电输运通道从主要是体电导输运变为主要是表面电导的贡献. 这也说明了 B 掺杂能提高 Bi_2Se_3 样品表面态电导对体系电导贡献^[22].

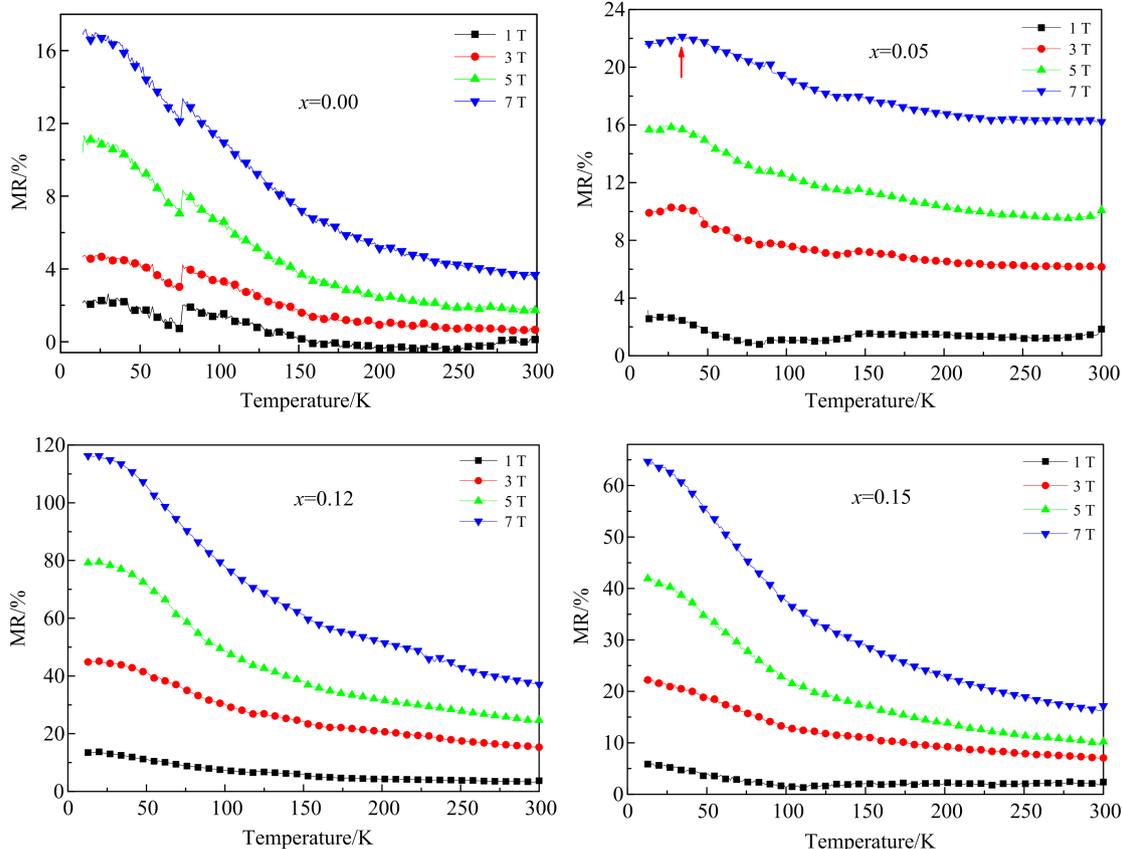


图 5 不同磁场下 $\text{Bi}_2\text{B}_x\text{Se}_{3-x}$ 样品的磁电阻 (MR) 随温度的变化

4 结论

硼掺杂 Bi_2Se_3 样品没有改变母体的晶体结构. 掺杂后的单晶样品有良好的性能,样品有明显的层状结构,掺杂量 $x=0.05$ 会出现无序生长的纳米带结构. 当 B 掺杂量逐渐增加时,晶格常数 c 先减小后增大,与 B 取代 Se 的设想一致. 样品的电阻率随掺杂量的增加而增加,这表明掺杂量越大,样品内电离杂质的散射贡献越大. 值得注意的是掺杂量为 $x=0.05$ 的样品具有纳米带结构且在低温 30 K 附近出现弱的金属绝缘转变点. 所有 Bi_2Se_3 样品磁电阻在

0~300 K 温区内均表现为正的磁电阻行为. 由于低温和外加磁场的作用下,样品的声子散射几率变大,最终在低温区的 MR 增幅变化非常大. 同时掺杂量为 $x=0.05$ 的样品在 30 K 附近出现了 MR 的拐点,这与体载流子冻结温度基本一致. 因此可以说适当的 B 掺杂能够提高 Bi_2Se_3 样品表面态电导对整个体系电导的贡献. 初步的探索表明 B 掺杂是一条非常有潜力的调控 Bi_2Se_3 样品物理性质的手段,对实现廉价优质的三维拓扑绝缘体材料有非常大的意义.

参 考 文 献

- [1] L. Fu, C. L. Kane, *Phys. Rev. B*, **76** (2007), 4.
- [2] M. Z. Hasan, C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.*, **82** (2010), 4.
- [3] H. Zhang, C. X. Liu, X. L. Qi, *Nat. Phys.*, **5** (2009), 6.
- [4] J. Seo, Roushan, H. Beidenkopf, *Nature*, **66** (2010), 7304
- [5] F. Liu, M. Liu, A. Liu, C. Yang, C. Chen, *J. Mater. Sci.*, **26** (2015), 6.
- [6] C. Niu, Y. Dai, Z. Zhang, *App. Phys. Lett.*, **100** (2012), 25.
- [7] Y. L. Wang, Y. Xu, Y. P. Jiang, *Phys. Rev. B*, **84** (2011), 84.
- [8] 吕莉, 张敏, 杨立芹, *材料导报* **27** (2013), 11.
- [9] N. L. Allinger, X. Zhou, J. Bergsma, *J. Mol. Struct: Theochem*, **312** (1994), 1.
- [10] Z. Wei, L. Lv, M. Zhang, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **28** (2015), 7.
- [11] M. Zhang, L. Lv, Z. Wei, *J. Mod. Transp.*, **22** (2014), 1.
- [12] H. Zhang, C. X. Liu, X. L. Qi, *Nat. Phys.*, **5** (2009), 6.
- [13] H. Köhler, C. R. Becker, *Phys. Status Solidi (B)*, **61** (1974), 2.
- [14] J. Zhang, Z. Peng, A. Soni, *Nano Lett.*, **11** (2011), 6.
- [15] W. Richter, C. R. Becker, *Phys. Status Solidi (B)*, **84** (1977), 2.
- [16] Y. S. Hor, A. Richardella, P. Roushan, *Phys. Rev. B*, **79** (2009), 19.
- [17] T. Caillat, M. Carle, P. Pierrat, *J. Phys. Chem. Solids*, **53** (1992), 8.
- [18] H. Yang, L. G. Liu, *Solid State Commun.*, **241** (2016), 26.
- [19] H. Peng, K. Lai, D. Kong, X. L. Qi, S. C. Zhang, Z. X. Shen, *Nat. Mater.*, **9** (2010), 3.
- [20] 高知丰, 张兵临, 马毓堃, 姚宁, *真空与低温*, **14** (2008), 4.
- [21] 魏占涛, 杨辉, 张敏, *硅酸盐学报* **45** (2017), 7.
- [22] M. Liu, J. Zhang, C. Z. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, **108** (2012), 1.