

06

Электронная структура ультратонких интерфейсов Cs/Bi₂Se₃

© Г.В. Бенеманская¹, С.Н. Тимошнев²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: timoshnev@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 24 октября 2022 г.

Принято к публикации 25 октября 2022 г.

Проведены исследования электронной структуры ультратонких интерфейсов Cs/Bi₂Se₃ методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Эксперименты проведены *in situ* в сверхвысоком вакууме при субмонослойных покрытиях Cs на образцах Bi₂Se₃. Обнаружено, что адсорбция Cs вызывает изменения в спектрах остовных уровней Bi 4*f*, Bi 5*d*, Se 3*d*. Установлено, что атомы Cs адсорбируются преимущественно на атомы Bi в верхнем поверхностном слое. Исследованы состояния валентной зоны как для чистой поверхности Bi₂Se₃, так и для интерфейса Cs/Bi₂Se₃. Вблизи уровня Ферми обнаружены 2D-топологические состояния. При адсорбции Cs в области валентной зоны появляются два индуцированных поверхностных состояния.

Ключевые слова: топологические изоляторы, электронная структура, ультратонкие интерфейсы, фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.24.54020.19236

В настоящее время перспективным является новый класс веществ с топологически защищенными поверхностными электронными состояниями — так называемые топологические изоляторы (ТИ), которые демонстрируют уникальные электронные свойства [1]. ТИ характеризуются изолирующим объемом и проводящей поверхностью вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия и возникновения спин-расщепленных поверхностных состояний с непрерывным спектром, образующим дираковский конус. Использование ТИ в высокотехнологичных отраслях позволит создать новые электронные, спинтронные и магнетоэлектрические приборы [2]. Однако транспорт через топологические состояния может ограничиваться электрон-фононным и другими взаимодействиями. Поэтому крайне важно исследовать, каким образом топологические состояния изменяются, например, при деформации, адсорбции и интеркаляции. Для эффективного использования ТИ на практике необходимо детальное исследование свойств и электронной структуры поверхности и устойчивости свойств к внешним воздействиям. Bi₂Se₃ является ярким представителем ТИ и имеет выраженную слоистую структуру в виде набора квинт-слоев, состоящих из Se–Bi–Se–Bi–Se с ионно-ковалентной связью. Между квинтами преобладает слабая сила Ван-дер-Ваальса. ТИ Bi₂Se₃ исследованы во многих аспектах как теоретически, так и экспериментально [3,4]. Модификация электронной структуры ТИ при адсорбции атомов металлов исследовалась в работах [5–9]. В [5] изучалась адсорбция рубидия на Bi₂Se₃. Было установлено, что адсорбция Rb приводит к сильному изгибу зон вниз и смещению линий остовных уровней Bi и Se на 0.4 eV в сторону

больших энергий связи. Тем не менее многие аспекты взаимодействия при образовании интерфейсов еще не изучены.

В настоящей работе проведены исследования электронной структуры ТИ Bi₂Se₃ и интерфейса Cs/Bi₂Se₃ с помощью метода фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Фотоэлектронная спектроскопия является мощным методом изучения электронных свойств и получения наиболее полной информации о зонной структуре материала. Методика отличается высокой чувствительностью к химическим состояниям поверхности.

Фотоэмиссионные исследования проводились на RGL-станции синхротрона BESSY II (Берлин, Германия). Энергия фотонов находилась в диапазоне 72–900 eV. Исследования проводились *in situ* в сверхвысоком вакууме $5 \cdot 10^{-10}$ Торр при комнатной температуре. Регистрировались фотоэлектроны в направлении нормали к поверхности, возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45°. Полное энергетическое разрешение составляло 50 meV. Bi₂Se₃ был выращен по модифицированному методу Бриджмена, который более подробно описан в [10]. Образцы предварительно отжигались при температуре ~ 650 К. Измерение фотоэмиссионного спектра при энергии возбуждения 900 eV наличия остовного уровня кислорода O 1*s* не выявило, тем не менее незначительное количество углерода C 1*s* было зафиксировано. Атомарно-чистый цезий напылялся пошагово на чистую поверхность образца из стандартного источника. Следует отметить, что один монослой (ML) определяется как один полный слой атомов Cs и равен для сингулярной поверхности $\sim 6.25 \cdot 10^{14}$ atoms/cm².

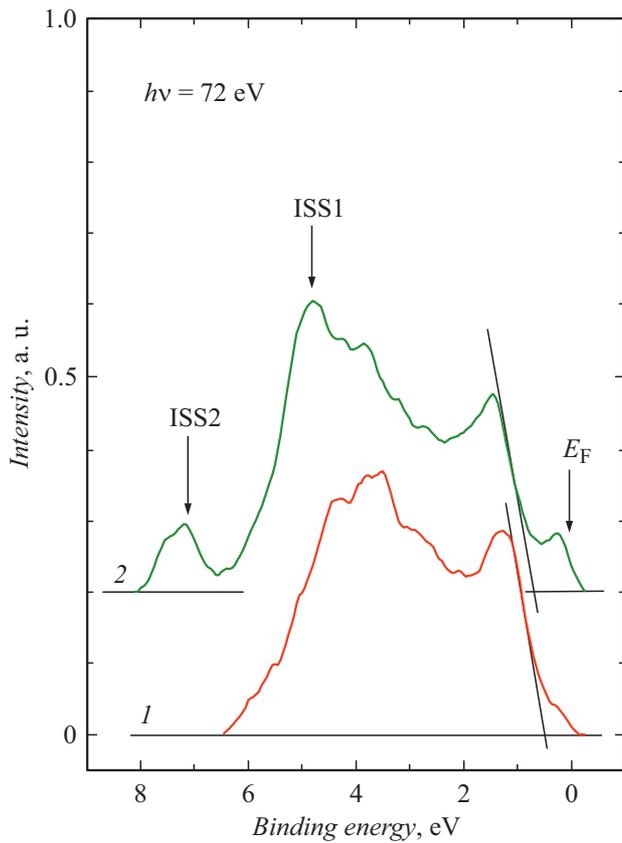


Рис. 1. Фотоэмиссионные спектры в области валентной зоны для чистого образца Bi₂Se₃ (1) и интерфейса Cs/Bi₂Se₃ (2) при покрытии Cs 1 ML. Энергия возбуждения $h\nu = 72$ eV.

Степень субмонослойного покрытия оценивалась также по уменьшению интенсивности фотоэмиссии основного уровня Bi 4*f*.

На рис. 1 представлены спектры фотоэмиссии в области валентной зоны для образца Bi₂Se₃ и ультратонкого интерфейса Cs/Bi₂Se₃ при покрытии Cs 1 ML при энергии возбуждения $h\nu = 72$ eV. Фон был вычтен по методу Ширли. Эффекта зарядки образца не наблюдалось, поскольку Bi₂Se₃ обладает высокой проводимостью. Валентная зона расположена в диапазоне от 0 до 6 eV. В [11] было обнаружено, что валентная зона состоит в основном из парциальной плотности состояний Bi 6*p* и Se 4*p*. Полученные экспериментальные данные в области валентных состояний демонстрируют две четко определенные особенности. Одна расположена при низких энергиях ~ 1.3 eV, наибольший вклад в нее может вносить орбиталь Se 4*p*. Вторая особенность (при энергии ~ 4 eV) отражает основной вклад орбиталей Bi 6*p*. Положение максимума валентной зоны E_{VBM} получено путем линейной аппроксимации переднего края спектра валентной зоны. Положение E_{VBM} получено при энергии на 0.45 eV ниже уровня Ферми E_F для чистой поверхности Bi₂Se₃. С учетом того, что ширина запрещенной зоны Bi₂Se₃ равна 0.3 eV [12],

было установлено, что уровень Ферми расположен в зоне проводимости на 0.15 eV выше минимума зоны проводимости. Это совпадает с результатами, представленными в [13]. Вблизи уровня Ферми расположены топологические поверхностные состояния. Адсорбция Cs приводит к смещению спектра валентной зоны на 0.25 eV в сторону больших энергий связи. В спектре при энергиях ~ 5 и ~ 7 eV обнаружены два индуцированных адсорбцией Cs поверхностных состояния: ISS1 и ISS2 соответственно. Также за счет большого изгиба зон вниз происходит заполнение объемной зоны проводимости легированными состояниями вблизи E_F (рис. 1, кривая 2). Причиной изгиба зон является перенос заряда между адсорбированным слоем цезия и поверхностью Bi₂Se₃, что приводит к созданию поверхностного диполя.

На рис. 2 представлены фотоэмиссионные спектры основного уровня Bi 4*f*, полученные для чистой поверхности Bi₂Se₃ (кривая 1) и ультратонкого интерфейса Cs/Bi₂Se₃ при монослойном покрытии Cs (кривая 2). Наблюдаются два отчетливых пика, соответствующих спин-орбитально расщепленным компонентам Bi 4*f*_{7/2} и Bi 4*f*_{5/2}. Установлено положение пиков основных уровней Bi 4*f*_{7/2} (энергия связи 157.9 eV) и Bi 4*f*_{5/2} (энергия связи 163.2 eV). Также в фотоэмиссионном спектре основного уровня Bi 4*f* обнаружен неболь-

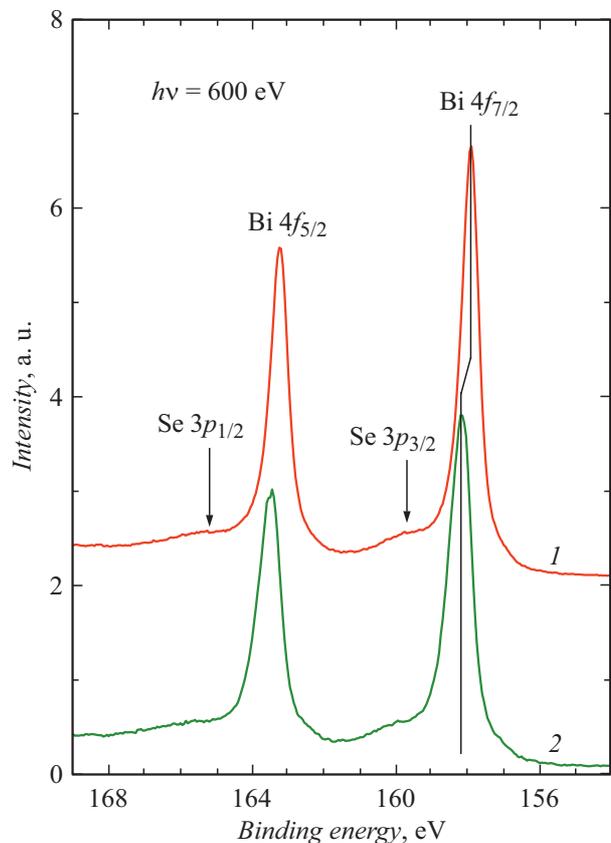


Рис. 2. Фотоэмиссионные спектры основного уровня Bi 4*f* для чистого образца Bi₂Se₃ (1) и интерфейса Cs/Bi₂Se₃ (2) при покрытии Cs 1 ML. Энергия возбуждения $h\nu = 600$ eV.

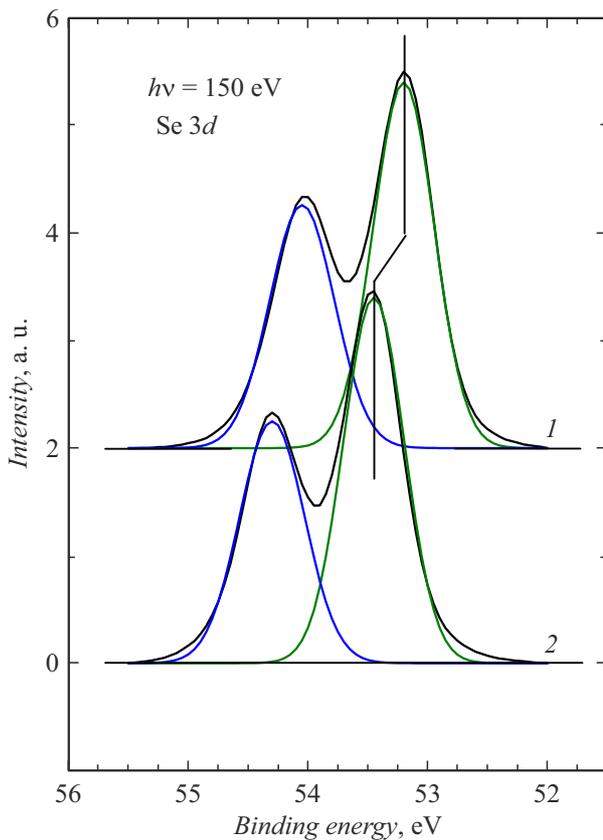


Рис. 3. Фотоэмиссионные спектры основного уровня Se 3d для чистого образца Bi_2Se_3 (1) и интерфейса Cs/ Bi_2Se_3 (2) при покрытии Cs 1 ML. Энергия возбуждения $h\nu = 150$ eV.

шой вклад основного уровня Se 3p, что согласуется с данными [13]. Ширина пика на полувысоте (FWHM) для $\text{Bi } 4f_{7/2}$ и $\text{Bi } 4f_{5/2}$ равна 0.64 eV. Адсорбция Cs приводит к смещению линий основных уровней $\text{Bi } 4f$ на 0.25 eV в сторону большей энергии связи, а также к увеличению FWHM до 0.70 eV как для $\text{Bi } 4f_{7/2}$, так и для $\text{Bi } 4f_{5/2}$. Сдвиг основного уровня $\text{Bi } 4f$ согласуется с аналогичным сдвигом спектра валентной зоны. Помимо этого сдвига наблюдается уменьшение интенсивности основных уровней.

На рис. 3 представлены фотоэмиссионные спектры основного уровня Se 3d, полученные для чистой поверхности Bi_2Se_3 (кривая 1) и интерфейса Cs/ Bi_2Se_3 при монослойном покрытии Cs (кривая 2). Основной уровень Se 3d, как и уровень $\text{Bi } 4f$, хорошо описывается дублетом Se $3d_{5/2}$ и Se $3d_{3/2}$ при энергиях связи 53.2 и 54.0 eV соответственно. Разложение спектров произведено с помощью функций Гаусса. FWHM для Se $3d_{5/2}$ равна 0.60 eV, а для Se $3d_{3/2}$ — 0.64 eV, величина FWHM не меняется при напылении цезия. Адсорбция Cs приводит к смещению спектра основного уровня Se на 0.25 eV в сторону большей энергии связи. Это смещение согласуется с аналогичными сдвигами спектров валентной зоны и основного уровня $\text{Bi } 4f$. Из-за электростатического

характера сдвига пики основных уровней $\text{Bi } 4f$ и Se 3d изменяют свое положение на одинаковую величину. За исключением этого сдвига, форма основного уровня Se 3d практически не изменилась. Анализируя спектры основных уровней, можно утверждать, что атомы Cs эффективно взаимодействуют также с атомами висмута во втором слое. Можно предположить, что это происходит при замещении атомов селена атомами цезия и при наличии вакансий селена в верхнем слое. Например, в работе [8] было продемонстрировано, что расположение атомов Cs в вакантном месте атома Se энергетически выгодно.

Проведены исследования электронной структуры чистого образца Bi_2Se_3 и ультратонких интерфейсов Cs/ Bi_2Se_3 методом фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения в диапазоне энергий возбуждения 72–900 eV. Обнаружено, что адсорбция Cs приводит к сдвигу на ~ 0.25 eV спектров валентной зоны и основных уровней $\text{Bi } 4f$ и Se 3d в сторону больших энергий связи. Можно предположить, что это связано с легированием поверхности атомами Cs. Форма и интенсивность основных уровней Se 3d практически не изменилась при адсорбции Cs, в то время как интенсивность основных уровней $\text{Bi } 4f$ уменьшилась значительно. Можно предположить, что Cs адсорбируется преимущественно на атомы Bi в позицию Se в самом верхнем слое. Также установлена структура валентной зоны как для чистой поверхности Bi_2Se_3 , так и для интерфейса Cs/ Bi_2Se_3 при различных энергиях возбуждения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Берлинскому центру материалов и энергии им. Гельмгольца за предоставление возможности проведения экспериментов на синхротроне BESSY II и помощь во время экспериментов. Авторы благодарят также О.Е. Терещенко за предоставление образцов и М.Н. Лапушкина за помощь в эксперименте.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Moore, Nat. Phys., **5**, 378 (2009). DOI: 10.1038/nphys1294
- [2] A.R. Mellnik, J.S. Lee, A. Richardella, J.L. Grab, P.J. Mintun, M.H. Fischer, A. Vaezi, A. Manchon, E.-A. Kim, N. Samarth, D.C. Ralph, Nature, **511**, 449 (2014). DOI: 10.1038/nature13534
- [3] C.-T. Kuo, S.-C. Lin, J.-P. Rueff, Z. Chen, I. Aguilera, G. Bihlmayer, L. Plucinski, I.L. Graff, G. Conti, I.A. Vartanyants, C.M. Schneider, C.S. Fadley, Phys. Rev. B, **104** (24), 245105 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.104.245105

- [4] G. Tse, D. Yu, *Comput. Condens. Matter*, **4**, 59 (2015). DOI: 10.1016/j.cocom.2015.09.001
- [5] M. Bianchi, R.C. Hatch, Z. Li, P. Hofmann, F. Song, J. Mi, B.B. Iversen, Z.M. Abd El-Fattah, P. Löptien, L. Zhou, A.A. Khajetoorians, J. Wiebe, R. Wiesendanger, J.W. Wells, *ACS Nano*, **6** (8), 7009 (2012). DOI: 10.1021/nn3021822
- [6] А.Г. Рябищенкова, М.М. Отроков, В.М. Кузнецов, Е.В. Чулков, *ЖЭТФ*, **148** (3), 535 (2015). DOI: 10.7868/S0044451015090114 [A.G. Ryabishchenkova, M.M. Otrokov, V.M. Kuznetsov, E.V. Chulkov, *JETP*, **121** (3), 465 (2015). DOI: 10.1134/S1063776115090186].
- [7] T. Valla, Z.-H. Pan, D. Gardner, Y.S. Lee, S. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **108** (11), 117601 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.117601
- [8] 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** (20), 205429 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.205429
- [9] H. Zhu, W. Zhou, J.A. Yarmoff, *Surf. Sci.*, **683**, 17 (2019). DOI: 10.1016/j.susc.2019.01.006
- [10] O.O. Shvetsov, V.A. Kostarev, A. Kononov, V.A. Golyashov, K.A. Kokh, O.E. Tereshchenko, E.V. Deviatov, *Europhys. Lett.*, **119** (5), 57009 (2017). DOI: 10.1209/0295-5075/119/57009
- [11] D. Biswas, S. Thakur, G. Balakrishnan, K. Maiti, *Sci. Rep.*, **5**, 17351 (2015). DOI: 10.1038/srep17351
- [12] I.A. Nechaev, R.C. Hatch, M. Bianchi, D. Guan, C. Friedrich, I. Aguilera, J.L. Mi, B.B. Iversen, S. Blügel, Ph. Hofmann, E.V. Chulkov, *Phys. Rev. B*, **87** (12), 121111 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.121111
- [13] L.V. Yashina, J. Sánchez-Barriga, M.R. Scholz, A.A. Volykhov, A.P. Siroтина, V.S. Neudachina, M.E. Tamm, A. Varykhalov, D. Marchenko, G. Springholz, G. Bauer, A. Knop-Gericke, O. Rader, *ACS Nano*, **7** (6), 5181 (2013). DOI: 10.1021/nn400908b