

在预刻蚀的衬底上通过分子束外延直接生长出 拓扑绝缘体薄膜的微器件*

韦庞¹⁾²⁾ 李康²⁾ 冯硝²⁾³⁾ 欧云波²⁾ 张立果²⁾³⁾ 王立莉²⁾³⁾
何珂^{2)3)†} 马旭村²⁾³⁾ 薛其坤^{3)‡}

1) (北京邮电大学电子工程学院, 北京 100876)

2) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

3) (清华大学物理系, 低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084)

(2013年12月11日收到; 2013年12月17日收到修改稿)

在利用光刻将拓扑绝缘体外延薄膜加工成微米尺寸结构的过程中, 所用的各种化学物质会导致薄膜质量的下降. 在实验中, 通过在钛酸锶衬底上预先光刻出 Hall bar 形状的凸平台并以此为模板进行拓扑绝缘体 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ 薄膜的分子束外延生长, 直接获得了薄膜的 Hall bar 微器件, 从而避免了光刻过程对材料质量的影响. 原子力显微镜和输运测量结果均显示该微器件保持了 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ 外延薄膜原有的性质. 这种新的微器件制备方法有助于在拓扑绝缘体中实现各种新奇的量子效应, 并可推广于其他外延生长的低维系统.

关键词: 拓扑绝缘体, 钛酸锶, 光刻, 霍尔效应

PACS: 73.40.-c, 03.65.Vf, 81.15.Hi, 85.40.Hp

DOI: 10.7498/aps.63.027303

1 引言

拓扑绝缘体因其独特的电子结构和性质成为近年来凝聚态物理研究的热点领域. 三维拓扑绝缘体具有绝缘型的体能带和受时间反演对称性保护的金属型表面态. 这种表面态在动量空间具有狄拉克型的色散关系, 并且在狄拉克点之外的地方是自旋非简并的. 这种独特的拓扑表面态有可能导致多种新奇的量子现象, 如表面量子霍尔效应、激子凝聚现象、量子反常霍尔效应等^[1,2]. 三维拓扑绝缘体已经在很多材料中被预言或发现, 其中 Bi_2Se_3 家族的化合物 (Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3) 因为其简单的表面态结构、较大的体能隙、较易制备等优点成为目前研究最多的一类三维拓扑绝缘体材料^[3]. 人们已通过分子束外延方法 (molecular beam epitaxy,

MBE) 在多种衬底上生长出高质量的 Bi_2Se_3 家族拓扑绝缘体薄膜, 并在其中观测到了一些新奇的量子现象和物理性质^[4,5].

拓扑绝缘体很多独特的输运性质需要在微米尺度甚至亚微米尺度的结构中才能观测到. 例如, 拓扑绝缘体的表面态具有电子弹性散射的背散射缺失的特性^[1,2,5]. 要想观测到此特性对输运性质的影响, 需要样品尺寸小于电子的非弹性散射平均自由程, 从而使弹性散射主导输运过程. 与此相关的量子自旋霍尔效应正是在 $1\ \mu\text{m}$ 大小的二维拓扑绝缘体 Hall bar 器件中才被观测到的^[6]. 为了将一个外延薄膜加工成微器件, 一般需要对其进行紫外光刻或电子束刻蚀. 而微器件制作工艺需要使材料表面接触各种化学物质, 如光刻胶、显影液、各种有机溶剂等. 尽管由于拓扑保护, 这些化学物质不会

* 国家自然科学基金面上项目 (批准号: 11174343) 和国家自然科学基金重点项目 (批准号: 11134008) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: kehe@iphy.ac.cn

‡ 通讯作者. E-mail: qkxue@mail.tsinghua.edu.cn

破坏拓扑绝缘体的表面态, 但与这些物质的接触却有可能显著改变载流子浓度和迁移率, 从而影响各种量子效应的观测. 最近发现在磁性掺杂拓扑绝缘体中观测到的量子反常霍尔效应非常容易被表面环境的变化所破坏^[7,8]. 因此人们亟需一种可以在不影响拓扑绝缘体外延薄膜表面环境的情况下对其进行微加工的方法, 以便在其中实现各种量子现象.

本文以钛酸锶 (SrTiO_3 , STO) 衬底上 MBE 生长的三维拓扑绝缘体 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ ^[9] 为例, 展示了一种不需对拓扑绝缘体薄膜本身进行刻蚀而将其制成微器件的新方法. 我们将 STO 衬底利用紫外光刻预先刻蚀出一个具有 Hall bar 器件形状、高度为几十纳米的凸平台. 以这样的凸平台为模板, 利用 MBE 可以直接生长出具有 Hall bar 形状的拓扑绝缘体 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ 薄膜. 这种微器件制作方法不会对薄膜质量产生影响, 解决了阻碍拓扑绝缘体各种量子效应实现的一个关键问题.

2 实验

本实验使用的衬底是从合肥科晶购买的 STO(111) 单晶衬底. 将其切成约 $2\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 大小进行后续的微加工过程和 MBE 生长. 图 1 是制备拓扑绝缘体薄膜微器件的原理示意图, 整个过程分 5 步.

第 1 步, 将 STO 衬底在 $115\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 1 min, 以去除吸附在表面的水分. 然后在 STO 表面旋涂光刻胶, 如图 1(a), (b) 所示. 本实验所用的光刻胶是浓度为 2% 的 S1813 的正性胶, 所用胶层厚度约为 400 nm.

第 2 步, 利用预先准备好的具有 Hall bar 图形

的掩模板和掩模对准式紫外曝光机 (MA6, Karl Süss) 对 STO 衬底上的光刻胶进行曝光, 然后将样品在 MF 319 显影液中浸泡 1 分钟显影. 衬底上剩余的未被曝光的光刻胶呈现掩模板的 Hall bar 形状, 如图 1(c) 所示.

第 3 步, 利用反应离子刻蚀系统 (PlasmaLab 80 Plus, Oxford Instruments) 产生的氩离子轰击 STO 衬底表面. 没有被光刻胶覆盖的 STO 衬底将被刻蚀, 而被光刻胶覆盖的 Hall bar 形状区域则不会受到离子束影响, 如图 1(d) 所示.

第 4 步, 利用丙酮清洗掉 STO 衬底表面的光刻胶, 这样就获得了具有 Hall bar 形状凸平台的衬底. 利用获得清洁 STO(111) 表面的标准方法对此衬底进行处理: 首先将其置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的去离子水中加热 2 小时, 然后将其置于管式炉中, 在氧气气氛下、 $930\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下退火 2 小时, 这样在凸台上就可以获得适于拓扑绝缘体薄膜 MBE 生长的重构表面^[10].

第 5 步, 将处理过的 STO 传入超高真空 MBE 腔 (本底真空 $1 \times 10^{-10}\text{ mbar}$), 进行 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ 薄膜的生长. 在 MBE 生长过程中, STO 衬底温度设为约 $180\text{ }^\circ\text{C}$, Bi, Sb 和 Te 均由 Knudsen Cell 蒸发, Sb(Bi) 与 Te 束流比约为 $1:10$ ^[4,9]. 本工作中我们所生长的薄膜是 5 QL (quintuple layer) 厚的 $(\text{Bi}_{0.04}\text{Sb}_{0.96})_2\text{Te}_3$. 这种薄膜接近电荷中性点, 是探测拓扑表面态各种效应的理想系统^[9]. 当薄膜厚度远小于凸平台高度时, 平台上外延生长的薄膜与衬底其他部分上的薄膜不会有电接触, 并具有凸平台的 Hall bar 形状, 这样就获得 Hall bar 微器件. 我们利用商用的物性测量系统 (PPMS, Quantum Design) 对所获得的 Hall bar 器件进行输运性质的表征.

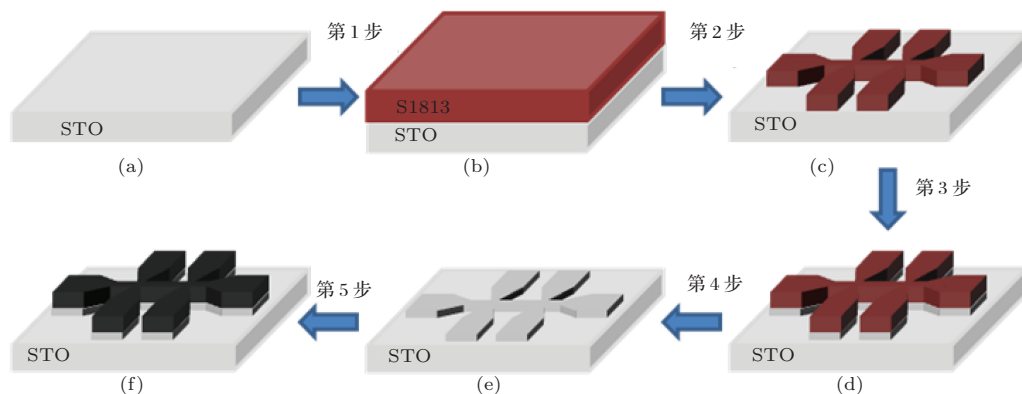


图 1 在 STO 衬底上通过预刻蚀获得 Hall bar 形状凸平台, 并利用 MBE 方法制备出拓扑绝缘体薄膜的 Hall bar 器件的原理示意图

3 实验结果与分析

图 2(a) 显示了对 STO 衬底经过紫外光刻后的光学显微镜照片. 从中可以分辨出具有 6 个电极的 Hall bar 形状的凸平台, 其中 1, 4 电极为电流电极, 2, 3, 5, 6 电极为电压电极. 我们所制作的 Hall bar 的宽度约为 $50\ \mu\text{m}$, 相邻电压电极之间距离约为 $150\ \mu\text{m}$; 设计的 Hall bar 器件具有最大到毫米级的电极尺寸, 其优点是在 MBE 生长过程中仍可以利用高能电子衍射 (reflective high energy electron diffraction, RHEED) 对凸平台上薄膜的生长进行监控.

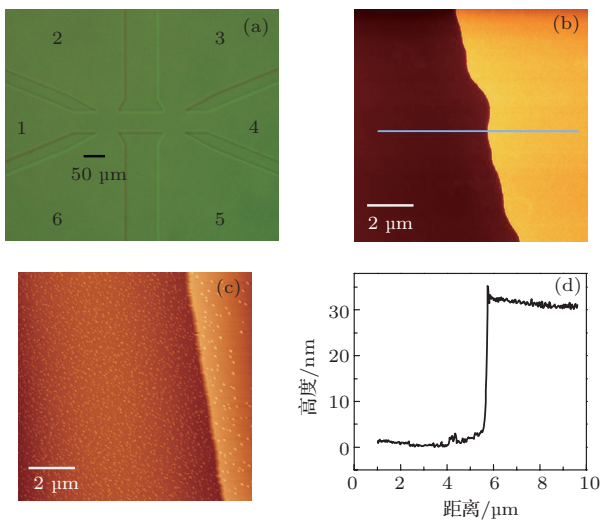


图 2 (a) 光刻后的 STO 衬底的光学显微镜照片, 其中颜色较浅的区域是未被氩离子刻蚀的 Hall bar 凸平台, 较深的区域为被氩离子刻蚀的部分; (b) STO 衬底 Hall bar 凸平台边缘附近的 AFM 图 ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$), 氩离子刻蚀功率为 $100\ \text{W}$; (c) STO 衬底 Hall bar 凸平台附近的 AFM 图 ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$), 氩离子刻蚀功率为 $150\ \text{W}$; (d) 为图 (b) 中灰色线对应的 line profile 曲线

图 2(b) 显示在 Hall bar 凸平台边缘附近获得的原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 图. 可以看到衬底无论在平台上还是平台下都具有清洁、平整的表面. 从 AFM 的 line profile (见图 2(d)) 可以测量出凸平台的高度约为 $30\ \text{nm}$. 凸平台上的高度起伏约为 $0.5\ \text{nm}$, 和未经光刻的 STO(111) 衬底表面类似.

我们发现光刻后 STO 衬底表面的清洁程度和表面形貌对氩离子刻蚀的条件非常敏感. 首先, 刻蚀掉几十 nm 厚的 STO 衬底需要较长的刻蚀时间, 而氩离子的长时间连续轰击会导致光刻胶的变性, 使其难以去除. 为了解决这个问题, 我们将刻蚀的

程序设置为每刻蚀 1 分钟停 2 分钟以减轻光刻胶的变性, 并且在氩刻后用氧等离子体处理表面, 以帮助光刻胶的消除. 其次, 我们发现当氩离子功率设定过高时, 衬底在氧气氛下高温退火后其表面会变得粗糙. 图 2(c) 所示为 $150\ \text{W}$ 功率时氩离子刻蚀后的 STO 衬底在氧气氛下高温退火后的表面形貌, 可以看到表面上出现横向尺寸约为 $100\ \text{nm}$ 、高度约为 $10\ \text{nm}$ 的团簇, 甚至大量出现在凸平台上方. 我们猜测, 这是由于高能氩离子轰击后在表面产生了易于分解和迁移的小尺寸晶粒在高温下重新聚集的结果. 当把氩离子功率降低到 $100\ \text{W}$ 时, 这种团簇很少出现在表面上 (图 2(b)).

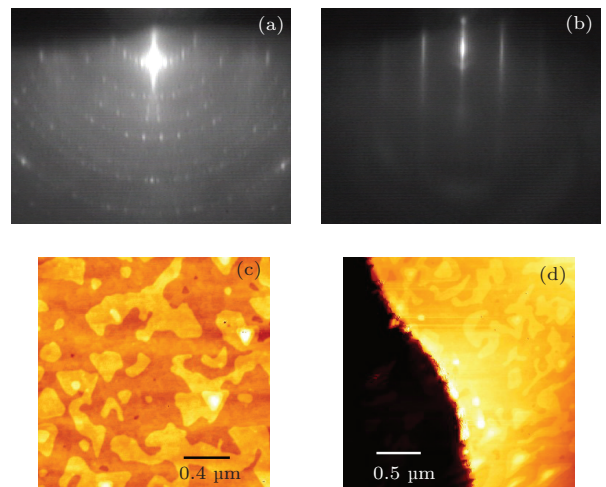


图 3 (a) 具有凸平台的 STO 衬底清洁表面的 RHEED 图; (b) 具有凸平台的 STO 衬底上外延生长的 5 QL ($\text{Bi}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}$) $_2\text{Te}_3$ 薄膜的 RHEED 图; (c) STO 衬底凸平台上外延生长的 5 QL ($\text{Bi}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}$) $_2\text{Te}_3$ 薄膜的 AFM 图 ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$); (d) 凸平台边缘附近 5 QL ($\text{Bi}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}$) $_2\text{Te}_3$ 薄膜的 AFM 图 ($2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$)

图 3(a) 显示了光刻后的 STO 衬底经过退火处理后的 RHEED 图案. 可以看到, 表面显示出锐利的、具有重构的衍射条纹, 这正是生长拓扑绝缘体和量子反常霍尔薄膜所需的 $n \times n$ ($9/5 \leq n \leq 6$) 重构表面^[10,11]. 在此表面上利用 MBE 方法生长约 5 QL 的 ($\text{Bi}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}$) $_2\text{Te}_3$ 薄膜, RHEED 图案演化成如图 3(b) 所示, 细长的 1×1 条纹表明薄膜以二维模式生长. 图 3(c) 显示了在凸平台上方外延薄膜的 AFM 形貌图. 可以看到在原子级平整的薄膜表面上分布着高度约为 $1\ \text{nm}$ 的二维岛, 这对应着 ($\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$) $_2\text{Te}_3$ 在 $[111]$ 方向 1 QL 的高度^[3]. 薄膜的形貌和在普通的 STO 衬底上生长的薄膜没有区别. 图 3(d) 显示了在凸平台边缘附近的 AFM 图. 可以看到平台边缘附近高度变化非常迅速, 表

明了平台上下薄膜的不连续. 在平台边缘附近约 300 nm 范围内的薄膜上还分布着一些具有较高高度的小岛, 这非常类似在 MBE 生长中常见的台阶修饰 (step decoration) 现象^[12], 很可能是由于平台边缘对原子扩散的限制使得在其附近原子密度更高、更易成核所致. 通过对衬底温度、束流等 MBE 生长条件的优化有可能减轻这种现象.

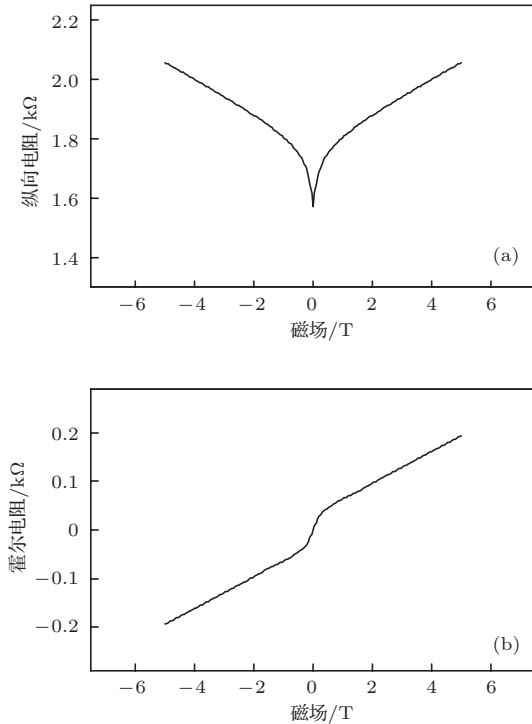


图 4 5 QL $(\text{Bi}_{0.04}\text{Sb}_{0.96})_2\text{Te}_3$ 薄膜 Hall bar 器件的纵向电阻 (a) 和霍尔电阻 (b) 随磁场的变化, 测量温度为 2 K

图 4 (a) 和 (b) 分别显示的是我们获得的 5 QL $(\text{Bi}_{0.04}\text{Sb}_{0.96})_2\text{Te}_3$ 薄膜的 Hall bar 微器件在 2 K 下的磁电阻和霍尔效应测量结果. 磁电阻曲线显示出零磁场附近电阻呈现一个突然的下降, 这是三维拓扑绝缘体中典型的反弱局域化现象^[1,2,10]. 霍尔电阻随磁场呈现非线性的关系. 这种非线性的霍尔效应说明薄膜内同时存在两种载流子, 证明薄膜的确处于电荷中性点附近. 因此无法通过只适用于一种载流子情况下的霍尔系数 (R_H) 的表达式 $R_H = 1/(ne)$ (n 为载流子浓度, e 为电子电量) 来直接估算薄膜的载流子浓度. 但具有两种载流子的系统在高磁场下的霍尔系数会趋近, $R_H = 1/[(n_h - n_e)e]$, 其中 n_h , n_e 分别为空穴和电子的浓度. 所以可以通过高磁场下测得的霍尔系数 ($R_H = 1/(ne)$) 获得载流子浓度的一个上限. 根据图 4 (b) 的数据可以知道薄膜具有更多的 p 型载流

子, 其浓度低于 $1.8 \times 10^{13}/\text{cm}^2$. 这样, 我们可以估计薄膜的载流子迁移率应高于 $433 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. 这个数值和未经光刻的 5 QL $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ 薄膜的迁移率接近, 说明我们所采用的微器件制作工艺对薄膜的质量几乎没有影响.

4 结 论

从上述的实验结果可以看出, 在预先刻蚀好 Hall bar 形状凸平台的衬底上进行 MBE 生长可以直接实现拓扑绝缘体薄膜微器件的制备. 在此方法中, 由于微加工过程被提到了衬底处理和 MBE 生长之前, 因此所获得薄膜在质量上和普通 MBE 生长的薄膜基本没有区别. 这尤其适合拓扑绝缘体外延薄膜和量子反常霍尔系统的微器件制作. 由于这种方法对于衬底和薄膜的材料没有特别的要求, 因此可以适用于多种材料系统, 特别为低维超导、表面电子系统等对表面敏感的材料提供了一种很好的微器件加工方法^[13-15]. 尽管此实验仅使用紫外光刻进行衬底的预刻蚀, 原则上也可以使用电子束刻蚀和聚焦离子束刻蚀技术预刻蚀衬底, 以获得更小尺寸的器件. 利用此方法所能获得均匀薄膜的尺寸下限是由薄膜 MBE 生长的成核间距决定. 这个尺度由 MBE 生长动力学决定, 对不同的系统和生长条件有很大不同, 在某些情况下可以达到纳米尺度. 因此, 此方法无论从材料、尺寸、工艺上都具有广泛的适用性, 有希望促进对外延的二维系统的介观输运性质的研究.

感谢北京大学化学与分子工程学院彭海琳副教授的讨论.

参考文献

- [1] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
- [2] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [3] Zhang H J, Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z, Zhang S C 2009 *Nature Phys.* **5** 438
- [4] Chen X, Ma X C, He K, Jia J F, Xue Q K 2011 *Adv. Mater.* **23** 1162
- [5] Zhang T, Cheng P, Chen X, Jia J F, Ma X C, He K, Wang L L, Zhang H J, Dai X, Fang Z, Xie X C, Xue Q K 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 266803
- [6] König M, Wiedmann S, Brüne C, Roth A, Buhmann H, Molenkamp L W, Qi X L, Zhang S C 2007 *Science* **318** 766

- [7] Chang C Z, Zhang J, Feng X, Shen J, Zhang Z C, Guo M H, Li K, Ou Y B, Wei P, Wang L L, Ji Z Q, Feng Y, Ji S H, Chen X, Jia J F, Dai X, Fang Z, Zhang S C, He K, Wang Y Y, Lu L, Ma X C, Xue Q K 2013 *Science* **340** 167
- [8] He K, Ma X C, Chen X, Lü L, Wang Y Y, Xue Q K 2013 *Chin. Phys. B* **22** 067305
- [9] Zhang J S, Chang C Z, Zhang Z C, Wen J, Feng X, Li K, Liu M H, He K, Wang L L, Chen X, Xue Q K, Ma X C, Wang Y Y 2011 *Nat. Commun.* **2** 574
- [10] Zhang G H, Qin H J, Chen J, He X Y, Li Y Q, Wu K H 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2351
- [11] Russell B C, Castell M R 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 6538
- [12] Shen J, Kirschner J 2002 *Surf. Sci.* **500** 300
- [13] Zhang T, Cheng P, Li W J, Sun Y J, Wang G, Zhu X G, He K, Wang L L, Ma X C, Chen X, Wang Y Y, Liu Y, Lin H Q, Jia J F, Xue Q K 2010 *Nature Phys.* **6** 104
- [14] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [15] Ding Y, Shen J, Pang Y, Liu G T, Fan J, Ji Z Q, Yang C L, Lü L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 167401 (in Chinese)[丁玥, 沈洁, 庞远, 刘广同, 樊洁, 姬忠庆, 杨昌黎, 吕力 2013 物理学报 **62** 167401]

Growth of micro-devices of topological insulator thin films by molecular beam epitaxy on substrates pre-patterned with photolithography*

Wei Pang¹⁾²⁾ Li Kang²⁾ Feng Xiao²⁾³⁾ Ou Yun-Bo²⁾ Zhang Li-Guo²⁾³⁾ Wang Li-Li²⁾³⁾
He Ke^{2)3)†} Ma Xu-Cun²⁾³⁾ Xue Qi-Kun^{3)‡}

1) (School of Electronic Engineering, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

2) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 11 December 2013; revised manuscript received 17 December 2013)

Abstract

In the fabrication of micrometer-sized structures from an epitaxial topological insulator thin film with photolithography, the film is usually deteriorated by the chemicals used in the process. By molecular beam epitaxy of $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ topological insulator onto Hall bar-shaped plateaus pre-lithographed on SrTiO_3 substrate, we have directly prepared Hall bar devices of epitaxial topological insulator thin film, avoiding the degradation of film quality in photolithography. Atomic force microscope and transport measurements have demonstrated that the Hall bar devices have the similar properties as that of $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ films epitaxied on ordinary SrTiO_3 substrates. The new microfabrication method can not only help to realize various novel quantum phenomena predicted in topological insulators but be applied to other epitaxial low-dimensional systems as well.

Keywords: topological insulator, SrTiO_3 , photolithography, Hall effect

PACS: 73.40.-c, 03.65.Vf, 81.15.Hi, 85.40.Hp

DOI: 10.7498/aps.63.027303

* Project supported by the General Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174343) and the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11134008).

† Corresponding author. E-mail: kehe@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: qkxue@mail.tsinghua.edu.cn