

# 外尔半金属 $\text{WTe}_2$ /Ti 异质结的热稳定性拉曼散射研究\*

刘娜<sup>1)</sup> 王译<sup>1)†</sup> 李文波<sup>1)</sup> 张丽艳<sup>2)</sup> 何世坤<sup>3)</sup> 赵建坤<sup>3)</sup> 赵纪军<sup>1)</sup>

1) (大连理工大学物理学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

2) (大连理工大学化工学院, 大连 116024)

3) (浙江驰拓科技有限公司, 杭州 311305)

(2022 年 4 月 16 日收到; 2022 年 5 月 17 日收到修改稿)

外尔半金属  $\text{Td-WTe}_2$  是一种新型的拓扑量子材料, 具有很强的自旋轨道耦合作用和独特的拓扑能带结构, 被认为是一种非常有潜力的自旋电子材料. 通过构造  $\text{WTe}_2$ /Ti 异质结构, 能够解决原本在  $\text{WTe}_2$  上无法直接制备出具有垂直磁各向异性铁磁层的难题. 与现有半导体工艺相兼容, 器件集成需要经受高温处理过程, 因此  $\text{WTe}_2$ /Ti 的热稳定性对于实际器件制备和应用至关重要. 然而,  $\text{WTe}_2$ /Ti 界面的热稳定性目前仍然不清楚. 本文利用显微拉曼散射技术系统研究了不同温度退火后的  $\text{WTe}_2$ /Ti 异质结的热稳定性, 发现  $\text{WTe}_2$  和 Ti 的界面热稳定性与  $\text{WTe}_2$  纳米片的厚度相关,  $\text{WTe}_2$  纳米片厚度适当增加,  $\text{WTe}_2$ /Ti 异质结更加稳定. 此外, 高温退火会导致更加强烈的界面反应, 在 473 K 退火 30 min 后,  $\text{WTe}_2$  (12 nm) 与 Ti 发生明显界面反应, 生成 Ti-Te 化合物, 该现象与高分辨透射电子显微镜测量和元素分析结果高度一致. 研究结果为进一步探究  $\text{WTe}_2$ /Ti 界面对于自旋轨道转矩效应的影响提供有用信息, 激发基于  $\text{WTe}_2$  等拓扑材料的低功耗自旋器件研究.

**关键词:** 外尔半金属  $\text{WTe}_2$ ,  $\text{WTe}_2$ /Ti 异质结, 热稳定性, 拉曼散射

**PACS:** 75.70.Tj, 81.05.Bx, 85.75.-d, 78.30.-j

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220712

## 1 引言

磁矩的高效调控是自旋电子器件发展和应用的重要前提, 也是近二十年中自旋电子学领域的重要研究方向. 电学调控磁矩的一种机制是自旋转移力矩 (spin transfer torque, STT) 效应<sup>[1,2]</sup>, 由此诞生了自旋转移力矩磁随机存储器 (STT-MRAM) 并且已经量产. 然而 STT-MRAM 应用存在速度和寿命两方面的物理限制. 近年来, 一种新型的调控磁矩的物理机理被发现, 即自旋轨道转矩 (spin orbit torque, SOT) 效应, 其可以更高效地翻转磁

矩<sup>[3-8]</sup>. 基于该效应的自旋轨道转矩磁随机存储器 (SOT-MRAM) 有望突破 STT-MRAM 的上述物理限制. 因此, 人们致力于寻找能够产生更强 SOT 效应的自旋轨道耦合材料, 来研发新一代 SOT-MRAM. 在前期研究中, 利用 Pt<sup>[9,10]</sup>, Ta<sup>[7]</sup>, W<sup>[11]</sup> 等重金属材料和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ <sup>[12-15]</sup> 等拓扑绝缘体材料可以产生较强 SOT, 实现更低电流驱动磁矩翻转. 最近的研究表明, 二维过渡金属硫族化物及其界面也可以具有很强的自旋轨道耦合作用<sup>[16]</sup>. 其中, 第二类外尔半金属  $\text{WTe}_2$  就是一种代表性的新型拓扑材料, 表现出独特的电子结构和量子输运现象<sup>[17]</sup>. 实验上观测到单晶  $\text{WTe}_2$  和非晶  $\text{WTe}_x$  表现出与

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12074052)、辽宁省自然科学基金优秀青年基金计划 (批准号: 2021-YQ-06) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: DUT20LK30) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yiwang@dlut.edu.cn

拓扑绝缘体相媲美的高电荷-自旋转换效率以及 SOT 效应<sup>[18–21]</sup>, 此外,  $\text{WTe}_2$  薄膜通常比拓扑绝缘体具有更高的电导率<sup>[13,20]</sup>, 因此外尔半金属是一类非常有潜力的 SOT 材料, 用于低功耗 SOT 器件开发. MacNeill 等<sup>[18]</sup>在机械剥离的  $\text{WTe}_2/\text{NiFe}$  异质结构中发现当电流沿着  $\text{WTe}_2$  的  $a$  轴流动时, 不但观察到面内类阻尼 SOT, 而且首次发现了一种新的面外类阻尼 SOT, 此现象在化学气相沉积  $\text{WTe}_2$  磁性异质结中也被观察到<sup>[22]</sup>, 这主要源于  $\text{WTe}_2$  材料的晶体对称性, 这有望实现无磁场辅助的 SOT 驱动磁矩翻转, 更有利于器件集成. Shi 等<sup>[20]</sup>在  $\text{WTe}_2/\text{NiFe}$  异质结中实现了室温下电流驱动磁矩翻转.

面向低功耗、高密度的信息存储应用, 具有垂直磁各向异性的异质结材料体系受到广泛关注. 然而, 直接在  $\text{WTe}_2$  上制备磁性薄膜, 如  $\text{NiFe}$ ,  $\text{CoFeB}$  等, 很难具有垂直磁各向异性. 为了解决这个问题, 可以通过在  $\text{WTe}_2$  与磁性薄膜材料界面处引入插层来提高垂直磁各向异性. Ti 是一种轻金属材料, 具有极弱的自旋轨道耦合作用, 同时具有长的自旋扩散长度, 因此 Ti 插层对 SOT 强度的衰减影响很小<sup>[23–25]</sup>. 相反, 前期报道通过 Ti 插层还可以进一步提高界面自旋传输效率和 SOT 强度<sup>[26]</sup>. 最近, Xie 等人<sup>[25]</sup>在磁控溅射制备的  $\text{WTe}_x$  薄膜与  $\text{CoFeB}$  之间插入 Ti, 不但实现了垂直各向异性, 而且成功演示了  $\text{WTe}_x$  的 SOT 翻转  $\text{CoFeB}$  磁矩. 在现有的半导体集成后道工艺 (BEOL) 中, 器件通常需要经受  $\sim 350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 min 的高温处理过程, 因此材料的热稳定性研究对于实际器件应用至关重要. 我们前期的实验研究表明, 外尔半金属  $\text{WTe}_2$  纳米片具有良好的热稳定性, 在  $425\text{ }^\circ\text{C}$  的高温下仍能保持稳定<sup>[27]</sup>. 然而,  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  异质结的热稳定性尚未有研究. 拉曼散射能够高效无损检测晶体结构<sup>[28]</sup>、确定晶体取向<sup>[20,29]</sup>、研究相变<sup>[30,31]</sup>以及界面反应<sup>[32]</sup>等, 已经广泛应用于二维过渡金属硫族化合物材料的相关研究.

本文制备了外尔半金属  $\text{WTe}_2$  (12–32 nm)/Ti 异质结系列样品, 利用显微拉曼散射技术系统研究了其在制备态和 323–523 K 退火后的  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  界面热稳定性. 发现  $\text{WTe}_2$  (12 nm)/Ti 异质结在制备态已经发生了微弱的界面反应, 在 473 K 退火 30 min 后, 所有  $\text{WTe}_2$  (12–32 nm)/Ti 异质结都发生了比较显著的界面反应, 并形成了 Ti-Te 化

合物, 高分辨透射电子显微镜测量结果进一步证实了该现象.

## 2 实验过程

高质量外尔半金属 Td- $\text{WTe}_2$  (下文统称为  $\text{WTe}_2$ ) 纳米片是通过机械剥离  $\text{WTe}_2$  单晶块体 (购买于 HQ Graphene 公司) 而得到的<sup>[18,20]</sup>. 我们首先在千级超净间中将  $\text{WTe}_2$  纳米片剥离并转移在具有 300 nm 热氧化硅层的硅基片上, 然后立即转移到高真空磁控溅射仪 (AJA, ATC-2200-UHV) 的真空腔中, 避免  $\text{WTe}_2$  在空气中被氧化<sup>[33]</sup>. 随后直接在  $\text{WTe}_2$  纳米片上沉积薄膜, 制备出  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  (3 nm)/ $\text{SiO}_2$  (6 nm) 异质结用于研究界面热稳定性. 此外, 利用同样工艺, 还制备了  $\text{WTe}_2/\text{SiO}_2$  (6 nm) 作为拉曼散射测量对照样品. 真空腔背底真空度优于  $5 \times 10^{-9}$  Torr (1 Torr  $\approx 133.322$  Pa), 薄膜沉积氩气流量为 20 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 气压为 2 mTorr, 直流溅射金属 Ti 的功率为 60 W, 射频溅射  $\text{SiO}_2$  的功率为 120 W. 最后利用真空退火装置对异质结样品进行退火, 退火温度区间为 323–523 K, 退火时间为 30 min. 通过原子力显微镜 (AFM) 测量获得异质结样品中  $\text{WTe}_2$  层的厚度和表面形貌; 通过共焦显微拉曼光谱仪 (Renishaw inVia Qontor) 测量样品在偏振和非偏振态下的拉曼光谱, 激光波长为 633 nm, 光斑尺寸约为  $2\text{ }\mu\text{m}$ , 功率低于  $400\text{ }\mu\text{W}$ ; 通过聚焦离子束刻蚀制备截面样品并使用高分辨透射电子显微镜 (HR-TEM, JEM-F200) 表征退火后的  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  界面.

## 3 实验结果与讨论

首先在室温下测量了  $\text{WTe}_2$  纳米片的拉曼光谱,  $\text{WTe}_2$  纳米片被  $\text{SiO}_2$  绝缘层保护. 图 1(a) 给出了  $\text{WTe}_2$  层状晶体结构, 其具有扭曲的正交结构, 属于  $Pmn2_1$  空间群. 沿着  $b$  轴方向, 相邻 W 原子之间以两种间距交替排布; 沿着  $a$  轴方向, W 原子之间形成“之”字形链; 沿着  $c$  轴方向,  $\text{WTe}_2$  层与层之间依靠范德瓦耳斯力相结合. 图 1(b) 给出了一个代表性  $\text{WTe}_2$  纳米片的光学显微镜照片. 在红色虚线方框区域进行了拉曼光谱测量. 图 1(c) 给出了室温下  $\text{WTe}_2$  纳米片的拉曼光谱, 从上到下

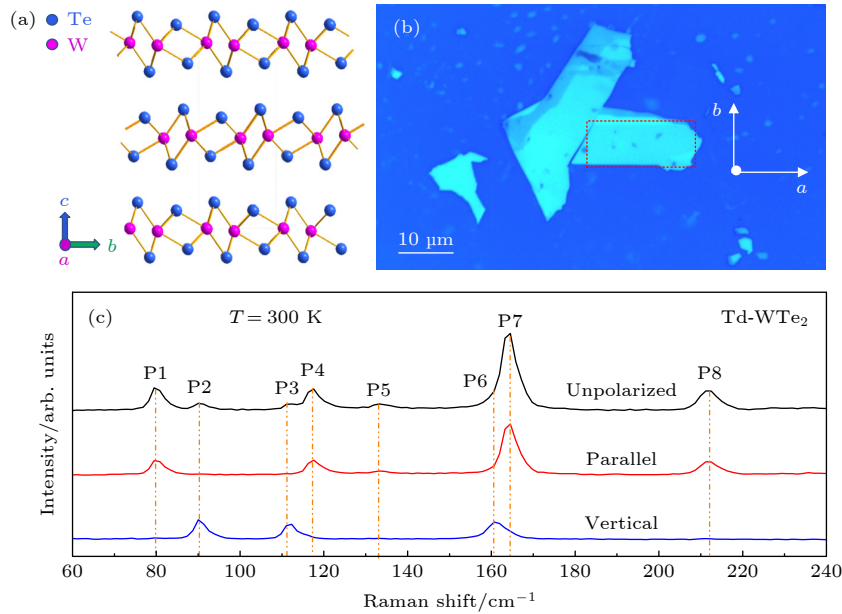


图 1 (a) 外尔半金属 Td-WTe<sub>2</sub> 单晶的晶体结构示意图; (b) 机械剥离的 WTe<sub>2</sub> 纳米片的光学显微镜照片; (c) 机械剥离的 WTe<sub>2</sub> 纳米片的室温拉曼光谱图, 测量区域为图 (b) 中红色虚线框所示

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the crystal structure of Weyl semimetal Td-WTe<sub>2</sub> single crystal; (b) optical image of mechanically exfoliated WTe<sub>2</sub> flake; (c) room temperature Raman spectra of mechanically exfoliated WTe<sub>2</sub> flake, the measurement area is indicated by the red dashed box in panel (b).

依次是在非偏振、平行偏振  $z(xx)z$  以及垂直偏振  $z(xy)z$  状态下得到的拉曼光谱 ( $x, y, z$  方向分别平行于 WTe<sub>2</sub> 纳米片的  $a, b, c$  轴), 光谱采集范围为 60—240 cm<sup>-1</sup>. 在非偏振状态下, WTe<sub>2</sub> 纳米片有 8 个拉曼特征峰, 分别位于 ~80.2, ~90.7, ~111.6, ~117.5, ~133.7, ~160.4, ~163.9 和 ~212.0 cm<sup>-1</sup>, 与之前文献报道的沿着  $a$  轴测量的单晶 WTe<sub>2</sub> 拉曼光谱结果一致 [28,29,33,34]. 为了讨论简便, 将上述 8 个特征峰分别标记为 P1—P8. 需要指出的是, 偏振拉曼光谱可以区分出 WTe<sub>2</sub> 纳米片的  $a$  轴和  $b$  轴 [20,28]. 本文中所有的拉曼光谱都是在入射激光的偏振方向沿着  $a$  轴条件下采集的. 在非偏振状态下, WTe<sub>2</sub> 的 P6 和 P7 拉曼峰几乎融合成一个特征峰, 然而在平行和垂直偏振散射构型下, P6 和 P7 两个拉曼峰能明显被区分开, 因此本文利用非偏振和偏振拉曼光谱相结合的方式来进行研究.

图 2(a) 是 WTe<sub>2</sub>/Ti (3 nm) 异质结的光学显微镜照片, 其中编号 1—5 依次代表具有不同 WTe<sub>2</sub> 厚度的 5 个区域. 图 2(b) 所示是利用 AFM 测量得到的异质结薄膜表面形貌图, 对应的是图 2(a) 中的红色虚线方框区域. 通过分析图 2(b) 中沿红色虚线的高度剖面, 得到编号 1 区域的 WTe<sub>2</sub> 厚度约为 12 nm. 利用相同的测量方法分别获得编号 2—5 区

域的 WTe<sub>2</sub> 厚度依次为 18, 19, 20 和 32 nm.

图 3 给出了室温下 WTe<sub>2</sub> (12—32 nm)/Ti 异质结的非偏振和偏振拉曼光谱. 为了方便对照, 图中还包含了对照样品 WTe<sub>2</sub> 单晶纳米片的拉曼光谱 (用 WTe<sub>2</sub> 标记). 图 3(a) 所示为具有不同厚度的 WTe<sub>2</sub> 异质结的非偏振拉曼光谱, 当 WTe<sub>2</sub> 厚度在 19 nm 以上时, WTe<sub>2</sub>/Ti 异质结的拉曼光谱与 WTe<sub>2</sub> 单晶纳米片的拉曼光谱基本一致, 而且没有观察到新峰出现, 表明此时异质结及其界面没有发生变化. 但是随着 WTe<sub>2</sub> 层的厚度减小到 18 nm, P4 (约 117.5 cm<sup>-1</sup>) 和 P5 (约 133.7 cm<sup>-1</sup>) 两个拉曼峰开始减弱. 当 WTe<sub>2</sub> 层的厚度降低到最薄, 即 12 nm 时, P4 和 P5 两个拉曼峰已经不容易被分辨出来, 而且在拉曼频移约为 141.8 cm<sup>-1</sup> 的位置附近似乎有微弱的新峰出现. 为了更好地分析当 WTe<sub>2</sub> 变薄后异质结拉曼光谱的变化, 我们对所有异质结的同一位置处的偏振拉曼光谱 (平行偏振和垂直偏振) 进行了细致的对比, 如图 3(b) 和图 3(c) 所示. 在图 3(b) 中, 当 WTe<sub>2</sub> 的厚度小于 19 nm 时, 除了在 P2 (约 90 cm<sup>-1</sup>), P3 (约 112 cm<sup>-1</sup>) 和 P6 (约 161 cm<sup>-1</sup>) 处出现 WTe<sub>2</sub> 的拉曼特征峰以外, 还可以明显地观测到新峰的出现, 即波数约为 141.8 cm<sup>-1</sup> (WTe<sub>2</sub> 为 18 nm) 和 141.4 cm<sup>-1</sup> (WTe<sub>2</sub> 为 12 nm),

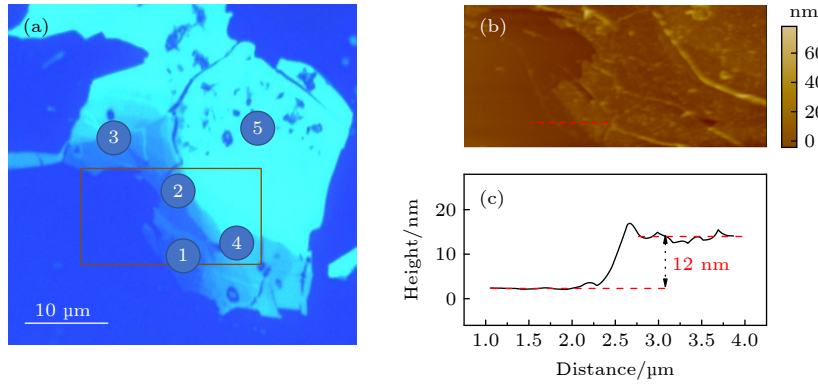


图 2 (a)  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  异质结的光学显微镜照片, 图中①—⑤代表具有不同  $\text{WTe}_2$  厚度的异质结区域; (b) AFM 扫描图, 测量区域为图 (a) 中红色虚线框所示; (c) 从 AFM 扫描图中沿着红色虚线的异质结台阶高度图

Fig. 2. (a) Optical image of  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  heterostructures with different  $\text{WTe}_2$  thickness denoted by ①–⑤; (b) AFM image of  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  heterostructure, the scanned area is denoted by the red dashed box in panel (a); (c) the height of one  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  step along the red dashed line in panel (b).

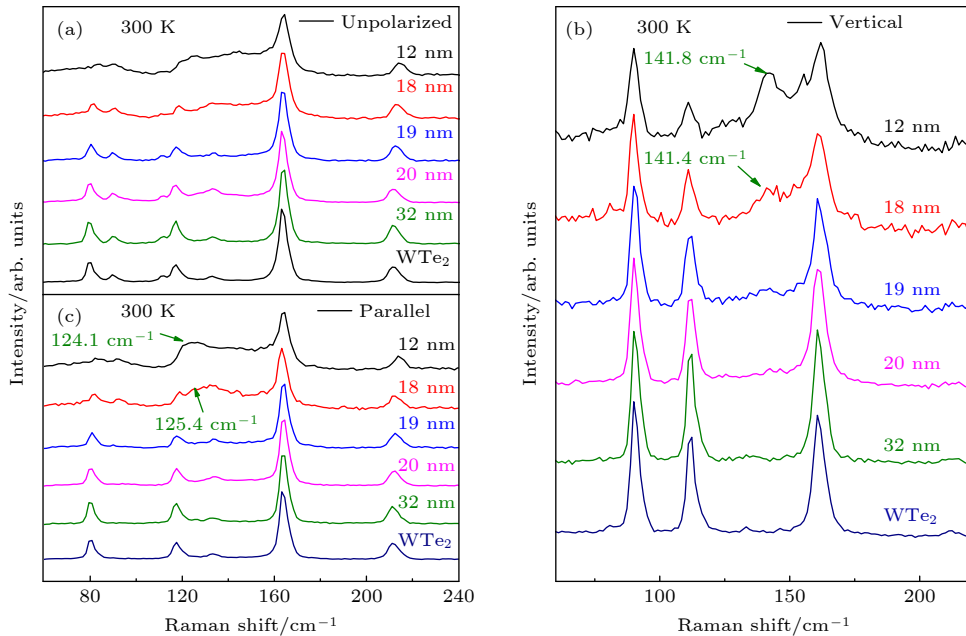


图 3 室温下  $\text{WTe}_2$  (12–32 nm)/Ti 异质结的 (a) 非偏振拉曼光谱图, (b) 垂直偏振拉曼光谱图, (c) 平行偏振拉曼光谱图. 图中数字代表不同的  $\text{WTe}_2$  厚度, “ $\text{WTe}_2$ ”代表机械剥离的  $\text{WTe}_2$  单晶对照样品, 其厚度大于 100 nm

Fig. 3. (a) Unpolarized Raman spectra, (b) vertically polarized Raman spectra, and (c) parallel polarized Raman spectra of  $\text{WTe}_2$  (12–32 nm)/Ti heterostructures at room temperature. The numbers in all figures represent  $\text{WTe}_2$  thickness, “ $\text{WTe}_2$ ” denotes the mechanically exfoliated  $\text{WTe}_2$  single crystal with thickness larger than 100 nm.

这个新峰并不属于  $\text{WTe}_2$  的特征峰<sup>[28,29,33]</sup>. 金属材料通常不表现出极化率的变化, 因而没有拉曼振动, 因此这个新峰也不来源于 Ti 层, 我们推测这个新拉曼峰很可能来源于一种新的物质. 在平行偏振下采集的  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  异质结拉曼光谱图也表现出类似的现象, 如图 3(c) 所示, 当  $\text{WTe}_2$  的厚度降低到 18 和 12 nm 时, 在约 125 和 124  $\text{cm}^{-1}$  的位置分别出现新的拉曼峰. 在之前的报道中, Ti 与  $\text{CdTe}$ <sup>[35]</sup>,  $\text{GeTe}$ <sup>[36]</sup> 和  $\text{PbTe}$ <sup>[37]</sup> 等二维材料界面会发生界面反

应并形成  $\text{Ti}_x\text{Te}_{1-x}$ , 并且组分会随着退火温度的变化而变化. 因此, 新拉曼峰应该来源于  $\text{WTe}_2$  与 Ti 的界面反应.

为了进一步确认异质结的界面反应情况, 对  $\text{WTe}_2$  (12–32 nm)/Ti 异质结进行了不同温度退火处理, 并进行了拉曼光谱测量. 图 4(a) 给出了  $\text{WTe}_2$  (12 nm)/Ti 异质结的非偏振拉曼光谱随退火温度的变化, 所有拉曼光谱测量都是在室温下进行的. 我们发现, 随着退火温度的增加, 在



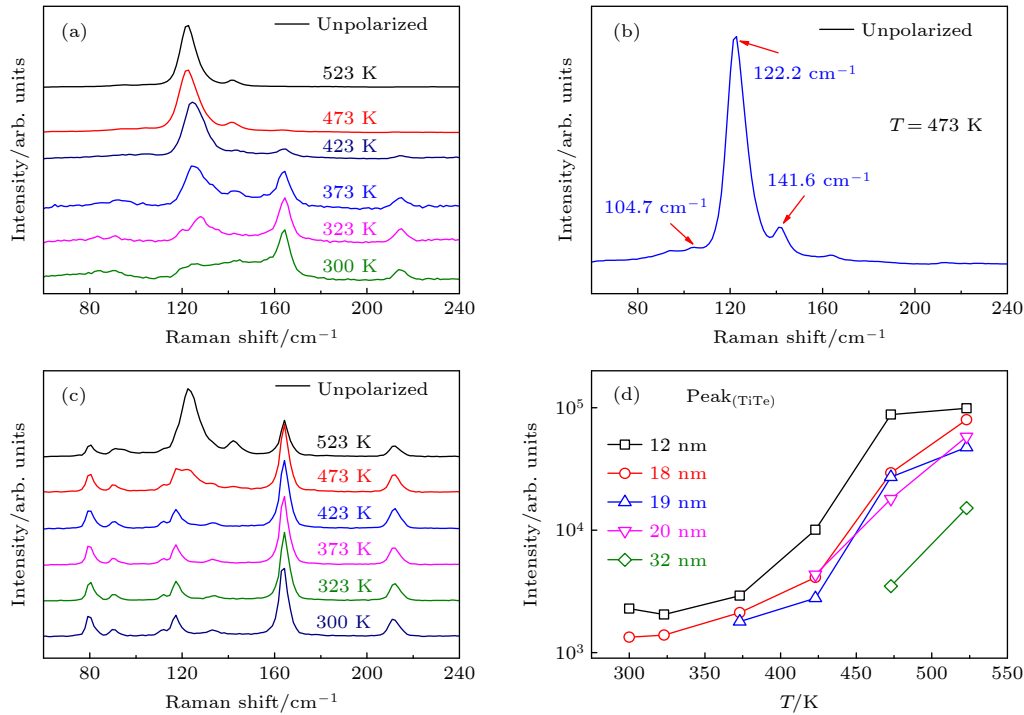


图 4 不同温度退火的  $\text{WTe}_2$  (12–32 nm)/Ti 异质结的室温拉曼光谱 (a)  $\text{WTe}_2$  (12 nm)/Ti 异质结分别在制备态和 323–523 K 退火后的非偏振拉曼光谱图; (b)  $\text{WTe}_2$  (12 nm)/Ti 异质结在 473 K 退火后界面反应生成 Ti-Te 化合物的非偏振拉曼光谱放大图; (c)  $\text{WTe}_2$  (32 nm)/Ti 异质结分别在制备态和 323–523 K 退火后的非偏振拉曼光谱图; (d)  $\text{WTe}_2$  (12, 18, 19, 20, 32 nm)/Ti 异质结退火后界面生成 Ti-Te 的拉曼峰峰强随着退火温度的变化曲线

Fig. 4. Room temperature Raman spectra of  $\text{WTe}_2$  (12–32 nm)/Ti heterostructures annealed at different temperatures: (a) Unpolarized Raman spectra of  $\text{WTe}_2$  (12 nm)/Ti heterostructure at as-grown state and annealed at 323–523 K, respectively; (b) enlarged unpolarized Raman spectra of Ti-Te interfacial reaction layer in  $\text{WTe}_2$  (12 nm)/Ti heterostructure annealed at 473 K; (c) unpolarized Raman spectra of  $\text{WTe}_2$  (32 nm)/Ti heterostructure at as-grown state and annealed at 323–523 K, respectively; (d) Raman intensity of the Ti-Te interfacial reaction layer in  $\text{WTe}_2$  (12, 18, 19, 20, 32 nm)/Ti heterostructures as a function of the annealing temperature.

122–127  $\text{cm}^{-1}$  和 141–145  $\text{cm}^{-1}$  范围内出现了两个新的拉曼峰, 而且当退火温度达到 473 K 时, 这两个拉曼峰变得非常明显. 上述测量结果表明, 随着异质结退火温度的增加,  $\text{WTe}_2$  与 Ti 的界面反应越来越显著. 值得说明的是, 在所有退火温度下,  $\text{WTe}_2$  层的拉曼特征峰都能被观测到, 只是由于在 473 与 523 K 温度下新拉曼峰异常强, 数据归一化后, 导致  $\text{WTe}_2$  的拉曼特征峰变得不容易被观察到. 为了确认界面生成物质, 提取并放大了 473 K 退火后的  $\text{WTe}_2$  (12 nm)/Ti 异质结拉曼光谱. 如图 4(b) 所示, 可以清楚观察到界面生成物的 3 个拉曼特征峰, 分别处于约 104.7, 122.2, 141.6  $\text{cm}^{-1}$ . 根据拉曼选择定则和实验报道,  $\text{TiTe}_2$  有两个拉曼活性模式 ( $E_g$  和  $A_{1g}$ ), 拉曼频移分别约为 102 和 145  $\text{cm}^{-1}$ [38–41]. 其中  $E_g$  模式 (对称的面内弯曲) 代表着原子沿  $ab$  平面振动,  $A_{1g}$  模式 (对称的面外拉伸) 表示平行于  $c$  轴的原子振动[39]. 除了这两种模

式, 还观察到了位于约 122.2  $\text{cm}^{-1}$  的强峰, Rajaji 等[39] 在多数层  $\text{TiTe}_2$  中观察到此峰, 并且命名为  $M$  模式, 归因于可能是一种区域折叠拉曼 (Zone-folded Raman) 活性模式. 上述结果表明,  $\text{WTe}_2$  (12 nm)/Ti 异质结界面形成了 Ti-Te 化合物, 很可能以  $\text{TiTe}_2$  为主. 图 4(c) 给出了  $\text{WTe}_2$  (32 nm)/Ti 异质结的非偏振拉曼光谱随退火温度的变化. 在 473 K 退火后, 异质结样品的拉曼光谱开始发生变化, 当退火温度继续上升到 523 K 时, 在约 122.2  $\text{cm}^{-1}$  处同样观察到明显的新拉曼峰, 并且与图 4(a) 和图 4(b) 中观察到的现象一致, 表明较厚的  $\text{WTe}_2$  纳米片与 Ti 接触后在更高温退火后也发生了界面反应, 生成 Te-Ti 的化合物. 用同样的方法测量了具有其他  $\text{WTe}_2$  厚度的  $\text{WTe}_2$ /Ti 异质结在不同温度退火后的非偏振拉曼光谱, 提取了约 122  $\text{cm}^{-1}$  附近的新拉曼峰峰强, 并画出了该峰强随退火温度的变化曲线, 如图 4(d) 所示. 从图 4(d)

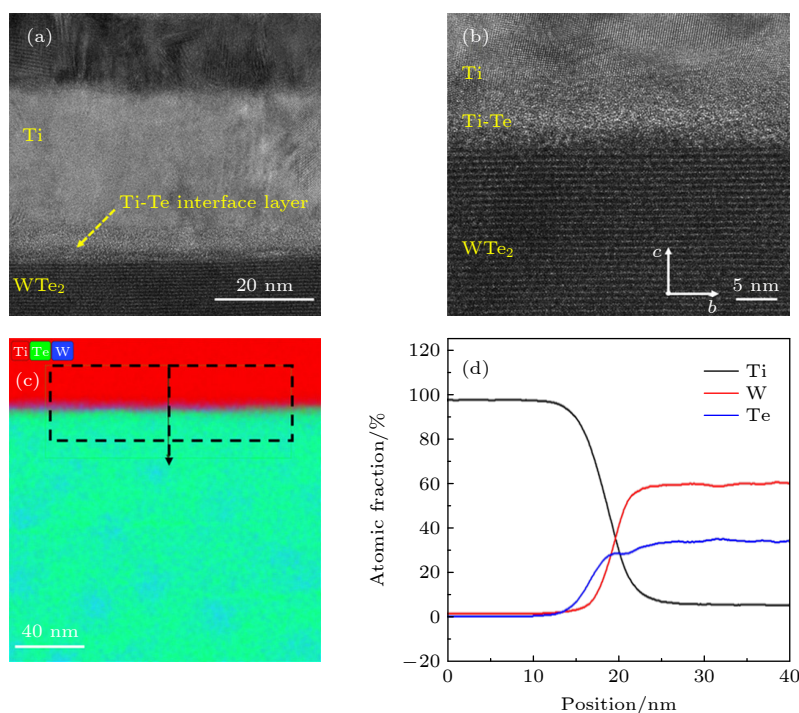


图 5 (a) WTe<sub>2</sub>/Ti (30 nm) 异质结的高分辨 TEM 图片, 样品在 473 K 退火 30 min; (b) 放大的 WTe<sub>2</sub>/Ti 界面高分辨 TEM 图片; (c) EDS 元素分析图像; (d) 沿着图 (c) 中箭头方向的 EDS 线扫结果

Fig. 5. (a) High-resolution TEM image of WTe<sub>2</sub>/Ti (30 nm) heterostructure annealed at 473 K for 30 min; (b) enlarged high-resolution TEM image of WTe<sub>2</sub>/Ti interface; (c) EDS mapping image; (d) EDS line scanning along the arrow direction in panel (c).

可以清楚地看到, 随着退火温度的升高, Ti-Te 界面生成物的拉曼光谱强度逐渐增强. 在 523 K 退火后, 拉曼峰强相对于制备态显著提高了约两个数量级, 表明高温退火会导致更加强烈的界面反应. 此外还发现, 在同一个退火温度处理后, 具有较厚 WTe<sub>2</sub> 层的异质结界面的 Ti-Te 拉曼峰峰强相对较小, 表明界面反应较弱. 实验结果表明, WTe<sub>2</sub> 纳米片厚度适当增加, WTe<sub>2</sub>/Ti 异质结更加稳定.

为了更加清晰地观察 WTe<sub>2</sub> 与 Ti 的界面在高温退火后发生的具体变化, 我们使用高分辨透射电子显微镜对 WTe<sub>2</sub>/Ti 异质结进行了测量. 为了更加清晰地体现界面变化, 故意增加了 Ti 的厚度, 制备了 WTe<sub>2</sub>/Ti (30 nm) 异质结构, 然后采用同样的退火工艺在 473 K 退火 30 min. 图 5 给出了异质结的高分辨 TEM 截面图像和能量色散 X 射线谱 (EDS) 测量结果. 如图 5(a) 所示, 退火后, 位于下层的 WTe<sub>2</sub> 仍然具有均匀清晰的层状结构, 结晶质量没有发生变化, 这与我们之前报道的 WTe<sub>2</sub> 单晶纳米片可以在 698 K 的高温下保持结构与成分的稳定相一致<sup>[27]</sup>. 然而在 WTe<sub>2</sub> 与 Ti 的界面处可以观察到明显变化, 出现了一个新的连续的界面层. 根据拉曼光谱测量结果, 我们确定该界

面层是 Ti-Te 化合物层. 图 5(b) 是 WTe<sub>2</sub> 和 Ti 界面的放大高分辨 TEM 图片, 很明显观测到一层厚度约 6—10 nm 的界面反应层, 而且与 WTe<sub>2</sub> 和 Ti 层能够明显地被区分开. 进一步, 对界面层进行了 EDS 元素分析. 图 5(c) 给出了界面附近区域的 Ti, Te, W 元素分布, 图 5(d) 给出了沿图 5(c) 中黑色箭头方向的 EDS 线扫结果. 我们可以在界面层中清楚地观察到 Ti 和 Te 元素共存, 并且宽度大约为 8 nm, 这与高分辨 TEM 结果一致. 上述测量结果进一步证实了 WTe<sub>2</sub> 与 Ti 的界面在退火处理后确实发生了显著的反应. 因此, 在基于 WTe<sub>2</sub>/Ti 异质结的器件研究中, 异质结的界面反应是一个不容忽视的问题, 要充分考虑 WTe<sub>2</sub> 纳米片的厚度以及器件制备工艺中的温度对界面的影响, 同时也要探究界面反应产生的 Ti-Te 化合物对器件性能的影响以及如何通过界面工程来提高其稳定性和可靠性.

## 4 结 论

利用拉曼散射技术研究了 WTe<sub>2</sub>/Ti 在不同温度退火后的界面热稳定性, 其中 WTe<sub>2</sub> 是通过机械

剥离方法得到的单晶纳米片.  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  异质结在高于 473 K 退火 30 min 后, 都出现了明显的新拉曼峰, 研究表明,  $\text{WTe}_2$  与 Ti 的界面发生了明显的界面反应, 并生成 Ti-Te 化合物. 高分辨 TEM 和 EDS 测量进一步清晰地显示了这个界面层.  $\text{WTe}_2$  和 Ti 的界面反应程度与  $\text{WTe}_2$  的厚度、退火温度紧密相关, 即对于同一个异质结, 随着退火温度升高,  $\text{WTe}_2$  和 Ti 的界面反应变得更加剧烈; 在同一温度退火后, 异质结中  $\text{WTe}_2$  层越薄,  $\text{WTe}_2$  与 Ti 的界面反应越明显, 甚至在制备态就观察到了微弱的界面反应. 本文的研究结果对基于  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  的垂直磁性异质结和器件的 SOT 研究和应用提供了有用信息.

## 参考文献

- [1] Slonczewski J C 1996 *J. Magn. Magn. Mater.* **159** L1
- [2] Berger L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 9353
- [3] Miron I M, Garello K, Gaudin G, Zermatten P J, Costache M V, Auffret S, Bandiera S, Rodmacq B, Schuhl A, Gambardella P 2011 *Nature* **476** 189
- [4] Bhatti S, Sbiaa R, Hirohata A, Ohno H, Fukami S, Piramanayagam S N 2017 *Mater. Today* **20** 530
- [5] Lee K S, Lee S W, Min B C, Lee K J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 112410
- [6] Fukami S, Anekawa T, Zhang C, Ohno H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 621
- [7] Liu L Q, Pai C F, Li Y, Tseng H W, Ralph D C, Buhrman R A 2012 *Science* **336** 555
- [8] Liu L Q, Lee O J, Gudmundsen T J, Ralph D C, Buhrman R A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 096602
- [9] Wang Y, Deorani P, Qiu X P, Kwon J H, Yang H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 152412
- [10] Liu L Q, Moriyama T, Ralph D C, Buhrman R A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 036601
- [11] Pai C F, Liu L Q, Li Y, Tseng H W, Ralph D C, Buhrman R A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 122404
- [12] Wang Y, Deorani P, Banerjee K, Koirala N, Brahlek M, Oh S, Yang H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 257202
- [13] Wang Y, Zhu D P, Wu Y, Yang Y M, Yu J W, Ramaswamy R, Mishra R, Shi S Y, Elyasi M, Teo K L, Wu Y H, Yang H 2017 *Nat. Commun.* **8** 1364
- [14] Wang Y, Zhu D P, Yang Y M, Lee K, Mishra R, Go G, Oh S H, Kim D H, Cai K M, Liu E, Pollard S D, Shi S Y, Lee J, Teo K L, Wu Y H, Lee K J, Yang H 2019 *Science* **366** 1125
- [15] Han X F, Wan C H, Yu G Q 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 180401
- [16] He C L, Xu H J, Tang J, Wang X, Wei J W, Shen S P, Chen Q Q, Shao Q M, Yu G Q, Zhang G Y, Wang S G 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127501 (in Chinese) [何聪丽, 许洪军, 汤建, 王潇, 魏晋武, 申世鹏, 陈庆强, 邵启明, 于国强, 张广宇, 王守国 2021 物理学报 **70** 127501]
- [17] Qiang X B, Lu H Z 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 027201 (in Chinese) [强晓斌, 卢海舟 2021 物理学报 **70** 027201]
- [18] MacNeill D, Stiehl G M, Guimaraes M H D, Buhrman R A, Park J, Ralph D C 2017 *Nat. Phys.* **13** 300
- [19] MacNeill D, Stiehl G M, Guimaraes M H D, Reynolds N D, Buhrman R A, Ralph D C 2017 *Phys. Rev. B* **96** 054450
- [20] Shi S Y, Liang S H, Zhu Z F, Cai K M, Pollard S D, Wang Y, Wang J Y, Wang Q S, He P, Yu J W, Eda G, Liang G C, Yang H 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 945
- [21] Li P F, Kang Y, Zhao Y B, Qin J H, Song W G 2018 *ISA Trans.* **80** 1
- [22] Shi S Y, Li J, Hsu C H, Lee K, Wang Y, Yang L, Wang J Y, Wang Q S, Wu H, Zhang W F, Eda G, Liang G C, Chang H X, Yang H 2021 *Adv. Quantum Technol.* **4** 2100038
- [23] Yang Y M, Xie H, Xu Y J, Luo Z Y, Wu Y H 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 034072
- [24] Wu H, Zhang P, Deng P, Lan Q Q, Pan Q J, Razavi S A, Che X Y, Huang L, Dai B Q, Wong K, Han X F, Wang K L 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 207205
- [25] Xie H, Talapatra A, Chen X, Luo Z Y, Wu Y H 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 042401
- [26] Lee H Y, Kim S, Park J Y, Oh Y W, Park S Y, Ham W, Kotani Y, Nakamura T, Suzuki M, Ono T, Lee K J, Park B G 2019 *APL Mater.* **7** 031110
- [27] Zhang L Y, Liu N, Li W B, Luo L M, Wang Y 2022 *Solid State Commun.* **342** 114620
- [28] Ma X L, Guo P J, Yi C J, Yu Q H, Zhang A M, Ji J T, Tian Y, Jin F, Wang Y Y, Liu K, Xia T L, Shi Y G, Zhang Q M 2016 *Phys. Rev. B* **94** 214105
- [29] Kong W D, Wu S F, Richard P, Lian C S, Wang J T, Yang C L, Shi Y G, Ding H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 081906
- [30] Lv Y Y, Cao L, Li X, Zhang B B, Wang K, Pang B, Ma L G, Lin D J, Yao S H, Zhou J, Chen Y B, Dong S T, Liu W C, Lu M-H, Chen Y L, Chen Y F 2017 *Sci. Rep.* **7** 44587
- [31] Zhou Y H, Chen X L, Li N N, Zhang R R, Wang X F, An C, Zhou Y, Pan X C, Song F Q, Wang B G, Yang W G, Yang Z R, Zhang Y H 2016 *AIP Adv.* **6** 075008
- [32] Salmón Gamboa J U, Barajas Aguilar A H, Ruiz Ortega L I, Garay Tapia A M, Jiménez Sandoval S J 2018 *Sci. Rep.* **8** 8093
- [33] Cao Y, Sheremetyeva N, Liang L B, Yuan H, Zhong T T, Meunier V, Pan M H 2017 *J. Mater.* **4** 035024
- [34] Kim M, Han S, Kim J H, Lee J U, Lee Z, Cheong H 2016 *J. Mater.* **3** 034004
- [35] Cordes H, Schmidfetz R 1995 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **6** 118
- [36] Cooley K A, Mohny S E 2019 *J. Vac. Sci. Technol. A* **37** 061510
- [37] Yu C C, Wu H J, Agne M T, Witting I T, Deng P Y, Snyder G J, Chu J P 2019 *APL Mater.* **7** 013001
- [38] Hangyo M, Nakashima S I, Mitsuishi A 1983 *Ferroelectrics* **52** 151
- [39] Rajaji V, Dutta U, Sreeparvathy P C, Sarma S C, Sorb Y A, Joseph B, Sahoo S, Peter S C, Kanchana V, Narayana C 2018 *Phys. Rev. B* **97** 085107
- [40] Ding H, Xu B 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 224509
- [41] Khan J, Nolen C M, Teweldebrhan D, Wickramaratne D, Lake R K, Balandin A A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 043109

# Thermal stability study of Weyl semimetal $\text{WTe}_2/\text{Ti}$ heterostructures by Raman scattering<sup>\*</sup>

Liu Na<sup>1)</sup> Wang Yi<sup>1)†</sup> Li Wen-Bo<sup>1)</sup> Zhang Li-Yan<sup>2)</sup> He Shi-Kun<sup>3)</sup>  
Zhao Jian-Kun<sup>3)</sup> Zhao Ji-Jun<sup>1)</sup>

1) (*Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

2) (*School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

3) (*Zhejiang Hikstor Technology Company, Hangzhou 311305, China*)

( Received 16 April 2022; revised manuscript received 17 May 2022 )

## Abstract

Weyl semimetal Td-phase  $\text{WTe}_2$ , a novel topological matter, possesses a strong spin-orbit coupling and non-trivial topological band structure, and thus becomes a very promising superior spin current source material. By constructing the  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  heterostructures, the issue that the ferromagnetic layer with perpendicular magnetic anisotropy cannot be directly prepared on  $\text{WTe}_2$  layer can be well addressed, and meet the requirements for high-performance spin-orbit torque devices. To be compatible with the semiconductor technology, the device integration usually involves a high temperature process. Therefore, the thermal stability of  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  is critical for practical device fabrication and performance. However, the thermal stability of  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  interface has not been very clear yet. In this work, the micro-Raman scattering technique is used to systematically study the  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  interface annealed at different temperatures. It is found that the thermal stability of the interface between  $\text{WTe}_2$  and Ti is related to the thickness of  $\text{WTe}_2$  flake; appropriate increase of the  $\text{WTe}_2$  thickness can lead to the improvement of thermal stability in  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  heterostructures. In addition, high temperature annealing can cause a significant interfacial reaction. After annealed at 473 K for 30 min, the interface between  $\text{WTe}_2$  (12 nm) and Ti changes dramatically, leading to the formation of Ti-Te interface layer. This observation is highly consistent with the observations by high-resolution transmission electron microscopy and the elemental analysis results as well. This study will provide useful information for further exploring the influence of the  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  interface on the spin-orbit torque effect, and greatly invigorate the research area of energy efficient spintronic devices based on  $\text{WTe}_2$  and other novel topological materials.

**Keywords:** Weyl semimetal  $\text{WTe}_2$ ,  $\text{WTe}_2/\text{Ti}$  heterostructure, thermal stability, Raman scattering

**PACS:** 75.70.Tj, 81.05.Bx, 85.75.-d, 78.30.-j

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220712

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074052), the Natural Science Foundation for Outstanding Young Scientists of Liaoning Province, China (Grant No. 2021-YQ-06), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. DUT20LK30).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [yiwang@dlut.edu.cn](mailto:yiwang@dlut.edu.cn)



## 外尔半金属 $\text{WTe}_2$ /Ti异质结的热稳定性拉曼散射研究

刘娜 王译 李文波 张丽艳 何世坤 赵建坤 赵纪军

## Thermal stability study of Weyl semimetal $\text{WTe}_2$ /Ti heterostructures by Raman scattering

Liu Na Wang Yi Li Wen-Bo Zhang Li-Yan He Shi-Kun Zhao Jian-Kun Zhao Ji-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 197501 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220712

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220712>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 二维 $\text{WTe}_2$ 晶格对称性的光学研究

Optical study on crystal symmetry of two-dimensional  $\text{WTe}_2$

物理学报. 2022, 71(17): 176301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220804>

#### 单层二维量子自旋霍尔绝缘体 $1T'-\text{WTe}_2$ 研究进展

Research progress of two-dimensional quantum spin Hall insulator in monolayer  $1T'-\text{WTe}_2$

物理学报. 2022, 71(12): 127308 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220100>

#### 二维材料 $\text{WTe}_2$ 用于气体传感器的性能研究

Sensing performance of two-dimensional  $\text{WTe}_2$ -based gas sensors

物理学报. 2019, 68(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190642>

#### 石墨烯封装单层二硫化钼的热稳定性研究

Thermal stability of  $\text{MoS}_2$  encapsulated by graphene

物理学报. 2018, 67(22): 226501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181255>

#### 耐高温CrAlON基太阳能光谱选择性吸收涂层的制备与热稳定性

Preparation and thermal stability of CrAlON based spectrally selective absorbing coatings

物理学报. 2021, 70(2): 027103 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20200845>

#### $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}/\text{Zn}_{15}\text{Sb}_{85}$ 纳米复合多层薄膜在高热稳定性和低功耗相变存储器中的应用

Application of  $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}/\text{Zn}_{15}\text{Sb}_{85}$  nanocomposite multilayer films in high thermal stability and low power phase change memory

物理学报. 2020, 69(14): 146101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200502>