

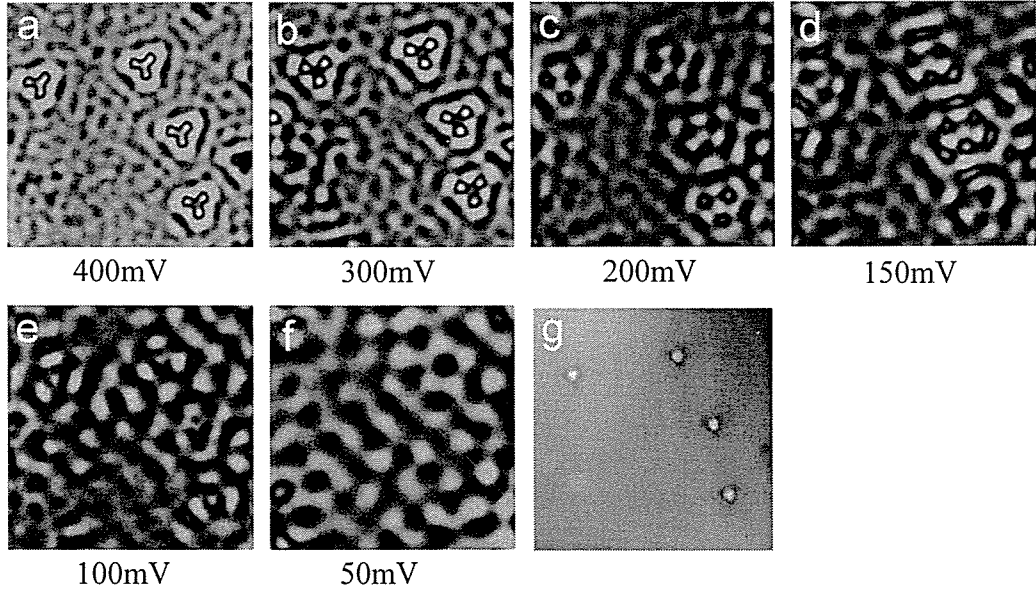


图 4.9 (a-f) 在 Ag 原子周围得到的 dI/dV 图像，扫描偏压范围：400mV~50mV。电流：0.1nA。扫描空间范围：28nm $\times$ 28nm，图像分辨率：128 $\times$ 128。(g) 该区域的 STM 形貌像。

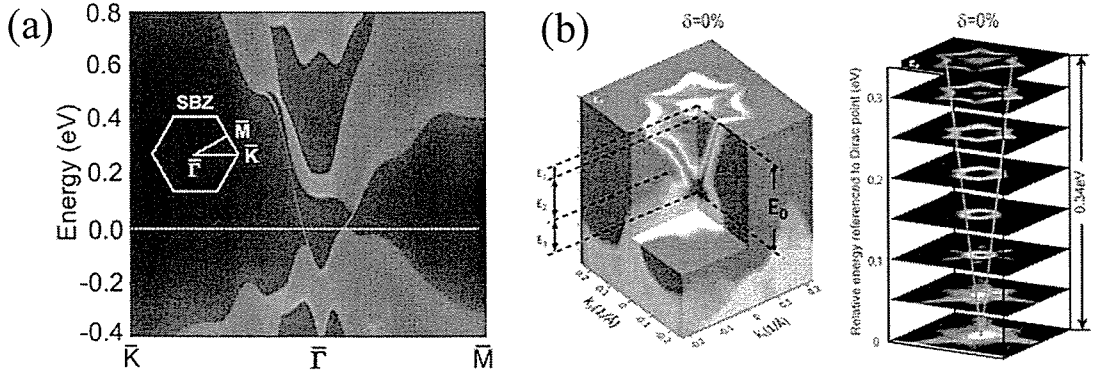


图 4.10 (a) 计算得到的 Bi_2Te_3 能带结构和表面布里渊区示意图 (b) ARPES 测量的 Bi_2Te_3 能带结构，右图给出了等能面形状。

电子驻波的出现说明 Bi_2Te_3 上确实存在表面态，这是继 ARPES 之后对拓扑绝缘体表面态存在的又一证明。进一步的我们可以用傅里叶变换来研究散射过程。如果用波矢 $\vec{k}$ 来表示某一表面态，则弹性散射过程可以表示为 $\vec{k}_i = \vec{k}_f + \vec{q}$ 。其中 $\vec{k}_i$ 、 $\vec{k}_f$ 分别代表入射和出射波矢，它们位于同一等能面。 $\vec{q}$ 是散射矢量，代表散射过程中的动量转移（表面驻波的波长即为 $2\pi/q$ ）。通过 dI/dV 成像的傅里叶变换可直接得到散射矢量 $\vec{q}$ 的大小和方向[24,25]。图 4.11a~f 分别给出了图 4.9a~f

的傅里叶变换（表面布里渊区和高对称点 $\bar{\Gamma}$ 、 $\bar{K}$ 、 $\bar{M}$ 也在图中给出，它们是根据实际的晶格取向确定的）。可以看出，每幅图像里都显示出围绕中心 $\bar{\Gamma}$ 点的六个对称亮点，说明散射矢量 $\bar{q}$ 集中指向 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向，而 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向则几乎没有散射。 $\bar{q}$ 的大小随偏压减小而减小，这是 E-k 色散关系决定的，但散射的各向异性需要进一步的解释。

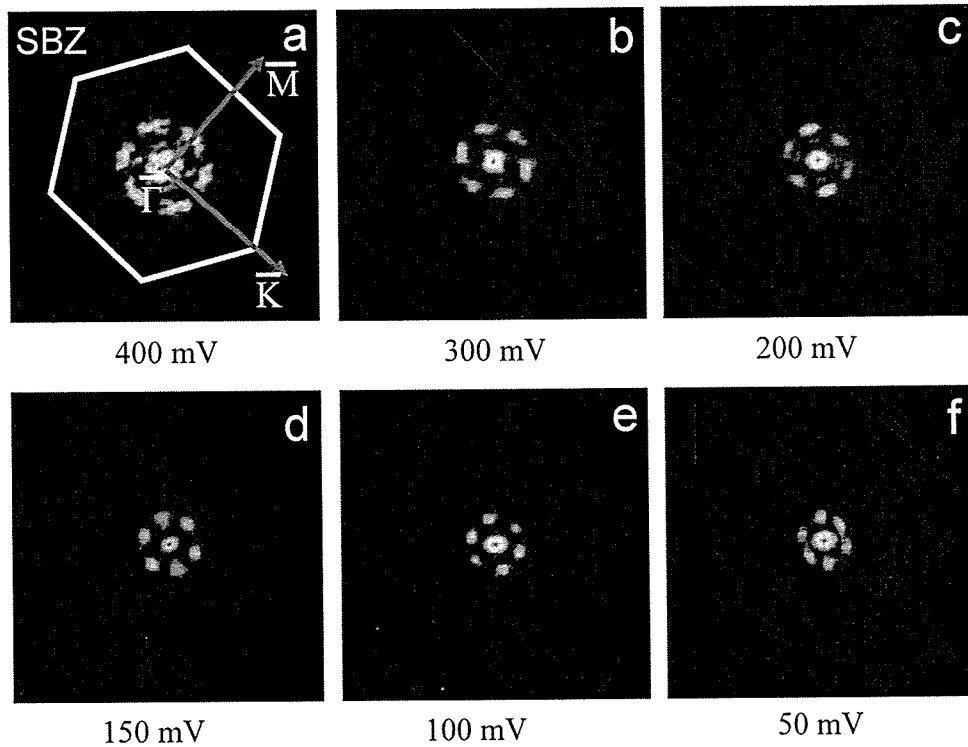


图 4.11 (a~f): 图 4.9a~f 的傅里叶变换, (a)图中示出了根据原子分辨确定的表面布里渊区的取向。可看出 FFT 中的亮点均沿着 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向。

为了理解散射的具体过程，我们建立了图 4.12 所示的 k 空间等能面模型。根据 ARPES 实验的结果，等能面上的态密度在 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向上较大而在 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向上较小。为简化分析，我们认为发生在 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向表面态之间的散射贡献最大（因为该方向态密度高并具有高对称性），其它方向的散射暂忽略不计。所以如果假定入射波沿某个 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向，那么它可以被散射到其它 5 个等价的 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向，这样就得到 3 类不同的散射矢量，在图 4.12 中标记为 $\bar{q}_1$ 、 $\bar{q}_2$ 和 $\bar{q}_3$ 。其中 $\bar{q}_1$ 和 $\bar{q}_3$ 沿 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向，而 $\bar{q}_2$ 指向 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向。这些散射矢量本应都出现在傅里叶变

换中，但我们只看到了 $\bar{\Gamma}-\bar{\text{M}}$ 方向的 $\bar{q}_2$ ， $\bar{q}_1$ 和 $\bar{q}_3$ 并没有出现，这是为什么呢？

从图 4.12 中可以看出， $\bar{q}_1$ 正是入射波 $\bar{k}_i$ 所对应的背散射矢量（即 $\bar{k}_f = -\bar{k}_i$ ），背散射在一般的表面态散射中起主导作用[24]，而在此却消失不见。可能的解释是拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 特有的表面态造成了背散射缺失。如第一章中所介绍，三维拓扑绝缘体的表面态是自旋手性的，其自旋方向始终与动量方向垂直，动量相反的态自旋取向也相反，因此时间反演对称性将动量相反的态直接关联起来，即：

$$|\bar{k} \downarrow\rangle = \hat{T} |-\bar{k} \uparrow\rangle \quad (\hat{T} \text{ 为时间反演算符, 对费米子 } \hat{T}^2 = -1)$$

由于 Ag 原子是非磁性的，它所引起的散射势 $\hat{U}$ 是时间反演不变的：

$$\hat{T} \hat{U} \hat{T}^{-1} = \hat{U}$$

则我们可得到[26]： $\langle -\bar{k} \uparrow | \hat{U} | \bar{k} \downarrow \rangle = -\langle \bar{k} \downarrow | \hat{U} | -\bar{k} \uparrow \rangle^* = -\langle -\bar{k} \uparrow | \hat{U} | \bar{k} \downarrow \rangle = 0$ ，即动量相反的态之间的散射强度为零。因此 $\bar{q}_1$ 的消失是时间反演对称性保护造成的，这是拓扑绝缘体表面态的特有性质。

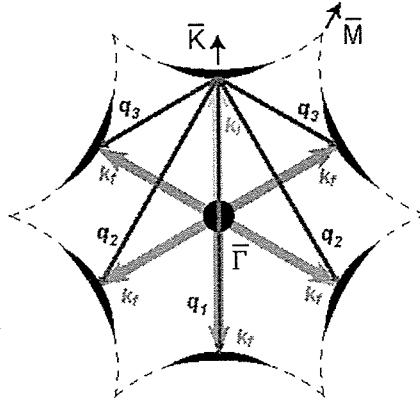


图 4.12 散射过程示意图。主要的散射发生在不同的 $\bar{\Gamma}-\bar{\text{K}}$ 方向之间， k_i 为入射波矢（粉红色箭头）， k_f 为散射波矢（红色箭头）。 q_1 、 q_2 、 q_3 是三个可能的散射波矢（蓝色箭头）。

上面的分析比较简略而且不能解释 $\bar{q}_3$ 的消失，最近已有文章已经给出了 Bi_2Te_3 表面态散射的全面计算。2009 年底 L. Fu 利用 $\bar{k} \cdot \bar{p}$ 理论详细计算了 Bi_2Te_3 的表面能带，发现其等能面在狄拉克点以上由圆形逐渐过渡为弯边六边形[27]，与 ARPES 实验和图 4.12a 的形状非常符合。接着 C. J. Wu 组计算了等能面上所

有高对称点之间的散射，发现散射的强度非常依赖于电子沿等能面的自旋取向[28]。如图 4.13b， $\vec{q}_3$ 来自于等能面的谷间散射，其初末态自旋的 z 分量接近反平行，因此散射强度很低。在考虑了所有来自高对称方向的散射后，他们给出的模拟 FFT 图像（图 4.13c），其散射强度也集中 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向，和我们的实验结果十分相近。

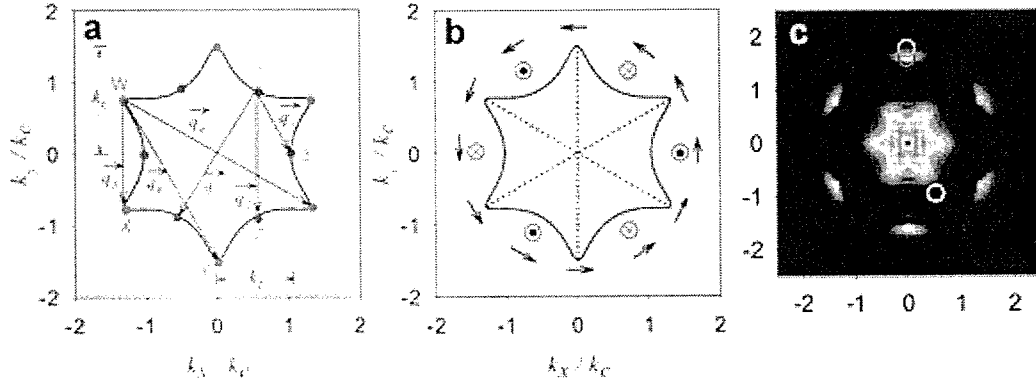


图 4.13 (a) Bi_2Te_3 完整等能面轮廓，箭头给出各对称点之间的散射矢量。(b) 等能面上的自旋取向分布。(c) 模拟的驻波散射，白色圆环是 $\vec{q}_3$ 的位置。(图像引自[28])

根据上述散射机制我们可以计算表面态的 $E-k$ 关系。由图 4.12a 中的几何关系可得 $q_2 = \sqrt{3}k$ (k 沿 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向)，通过测量图 4.11 中不同能量对应的 q 值，即可得到 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向的 $E-k$ 关系(如图 4.14)。理论指出拓扑绝缘体表面态由 Dirac 费米子描述，有 $E = \hbar v_F k$ 。图 4.14 的直线拟合很好的满足该关系，并得到费米速度 v_F 为 $4.8 \times 10^5 \text{ m/s}$ ，与 ARPES 的测量以及理论计算相符[11]。另外延长直

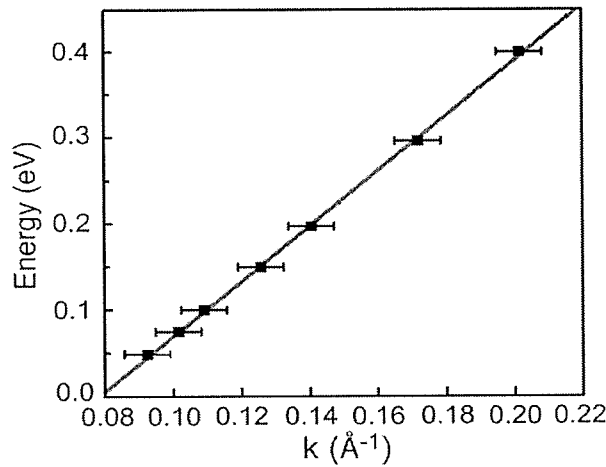


图 4.14 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向的 $E-k$ 色散关系，根据图 4.11 的 FFT 测量得到。

线到 $k=0$ 处可得 Dirac 点的位置为 -0.25eV ，也与前面的分析吻合。

另外表面上的原子台阶也能散射表面态而形成驻波[29]，图 4.15 给出了在台阶上边缘（原子层断面）上得到的 dI/dV 成像。可以看到在负偏压下也出现了清晰的干涉条纹，这是因为台阶的散射势要大于 Ag 原子。需要注意的是 Bi_2Te_3 薄膜是外延生长得到的，台阶边缘总沿着能量最低的密堆积线方向（也就是 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向，见图 4.4），所以形成驻波波矢总指向 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向。但其散射机制也可按图 4.12 来分析，即干涉条纹是由 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向入射的表面态形成的，散射矢量 $q = \sqrt{3}k$ 。通过傅里叶变换我们同样可得到 q 随能量的变化，并且再次给出了线性的 $E-k$ 关系（图 4.15i），拟合后的费米速度也为 $4.8 \times 10^5 \text{ m/s}$ 。

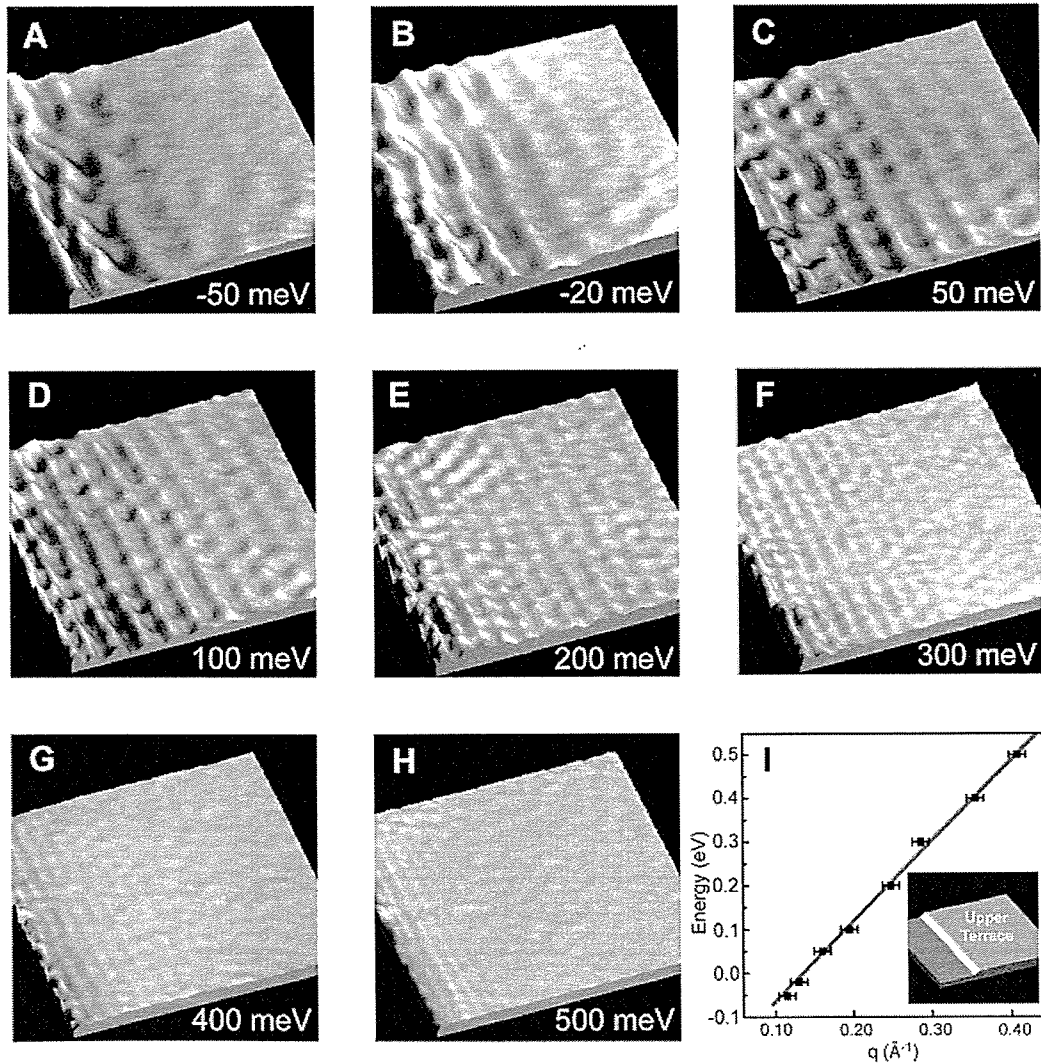


图 4.15 (a~h) Bi_2Te_3 台阶边缘形成的驻波条纹。图像为 dI/dV 成像，扫描面积均为 $35\text{nm} \times 35\text{nm}$ 。(i) 拟合得到的 $E-k$ 色散关系。

4.4 Bi_2Se_3 表面态朗道能级的 STM 观察

正如上一节所看到的, 拓扑绝缘体的表面态在 Dirac 点附近具有线性色散关系。在量子电动力学里, 具有线性色散关系的粒子(如中微子)为无质量的 Dirac 费米子, 其哈密顿量可写为: $H = v_F \hat{\mathbf{p}} \cdot \vec{\sigma}$ ($\vec{\sigma}$ 为描述自旋的泡利矩阵), 色散关系为 $E = \hbar v_F k$ 。我们知道在外磁场下, 二维自由电子气将产生分立的朗道能级, 其能量满足 $E_n = (n + 1/2) \hbar \omega_c$ ($\omega_c = eB/m$, $n=0, 1, 2, \dots$), 即朗道能级是等间隔的。

而对于 Dirac 费米子, 其磁场下的哈密顿量为 $H = v_F (\hat{\mathbf{p}} + e\hat{\mathbf{A}}) \cdot \vec{\sigma}$, 本征能量变为:

$$E_n = E_D + \text{sgn}(n) \sqrt{2e\hbar v_F^2 |n| B} \quad n=0, \pm 1, \pm 2. \quad (1)$$

即朗道能级不再是等间距的, 而是与 n 和 B 的平方根成正比, E_D 是 Dirac 点的能量位置。

磁场下朗道能级的出现是二维电子体系的重要特征, 也是产生量子霍尔效应的根源[30~32]。2009 年 Strociso 组报道了石墨烯上 Dirac 费米子的朗道能级[33], 如图 4.16 所示, 磁场下隧穿电导中出现了朗道能级造成的态密度尖峰, 它们随磁场的变化很好的满足(1)式。类似的实验在其它体系也有报道[34]。

既然拓扑绝缘体的表面态也可用二维 Dirac 费米子描述, 那么它们是否也会出现朗道能级呢, 这是本节所要回答的问题。

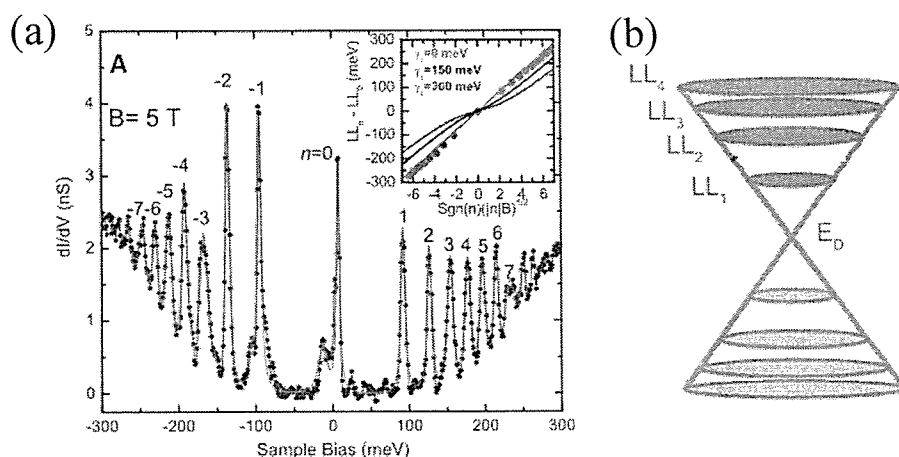


图 4.16 (a) 在 $B=5$ T 磁场下, 外延石墨烯表面得到的 dI/dV 谱, 电导峰上的数字是朗道能级的序号。(b) Dirac 费米子的朗道能级的示意图

4.4.1 实验方法:

从图 4.2 所示的能带图和 dI/dV 谱可以看到, Bi_2Te_3 的价带掩盖掉了 Dirac 点, 这不利于朗道能级的观测。为此我们选择了 Dirac 点位于能隙之中的 Bi_2Se_3 作为我们的研究对象。

Bi_2Se_3 薄膜的生长过程和 Bi_2Te_3 相似, 但衬底我们改用了在碳化硅(SiC)上外延生长的石墨烯[35,36]。原因是我们发现 Si(111)上生长的 Bi_2Se_3 缺陷较多(可能是由于 Se 在高温下有较高的化学活性, 易与 Si 形成化合物而影响了外延生长)。而覆盖了石墨层的碳化硅表面非常惰性而平滑, Bi_2Se_3 可以在其上形成良好的外延薄膜。

实验也是在 Unisoku 极低温超高真空 STM 系统上进行的, 我们采用 Si 终止的碳化硅(p 型, 低阻)作为初始衬底, 生长石墨烯的方法如下[37]:

1. 先在 600~700℃ 的温度下去气 2 小时以上, 除去吸附的水汽和有机物。
2. 加热至 850~900℃, 除去表面氧化物。这个过程中要使用另外的硅蒸发源补充硅原子到表面上, 避免表面粗糙化。处理完毕后, 碳化硅表面会变得非常平整并出现 3×3 重构。
3. 直接加热至 1300~1400℃, 碳化硅表面将生成一到两层的石墨层(图 4.17)。

生长 Bi_2Se_3 时, Se 源采用纯度 99.999% 的 Se 单质, 蒸发温度在 150℃ 左右。生长过程中保持衬底温度为 240~250℃, 同时保证 Se 的束流远大于 Bi 的束流, 这样能减少 Se 空位缺陷的产生。 Bi_2Se_3 膜的厚度一般要在 50nm 以上, 这样可以消除衬底的影响, 得到较大的原子台面并使 Dirac 点接近费米面, 这对测量朗道能级是非常重要的。

薄膜生长完后, 还可在 Se 的气氛中进行较高温度的退火, 这样可以得到更大的原子台面并减少 Se 空位缺陷。样品处理完毕后随即传入 STM 腔, 在 4.2K 的温度和强磁场下进行测量。

4.4.2 结果与讨论:

图 4.17a~d 给出了石墨化的碳化硅衬底和 Bi_2Se_3 薄膜的形貌图像。和 Bi_2Te_3 类似, Bi_2Se_3 也是沿(111)方向层状生长, 终止面为 Se 面。我们得到的典型台面宽度为 50~80nm。图 4.17e 给出了 Bi_2Se_3 表面的 STS 谱, 图中的电导最低点即对应 Dirac 点, 在费米面下 200meV 左右, 比理论值要低(图 4.2c), 这是少量 Se

空位造成的电子掺杂效应。

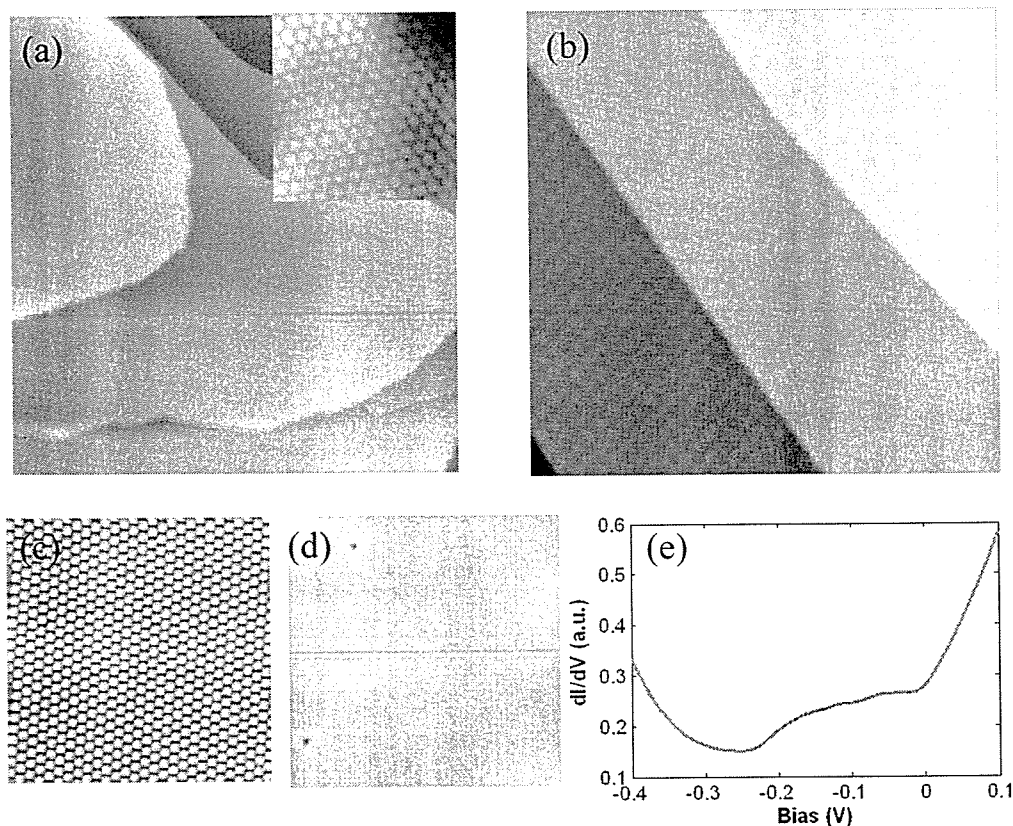


图 4.17 (a) 碳化硅上外延的石墨层, $300\text{nm} \times 300\text{nm}$, 小图为石墨晶格的原子分辨。(b) Bi_2Se_3 薄膜的形貌像, $300\text{nm} \times 300\text{nm}$ 。(c) Bi_2Se_3 表面的原子分辨像, $8\text{nm} \times 8\text{nm}$ (d) Bi_2Se_3 表面的 Se 空位缺陷。(e) Bi_2Se_3 表面的 dI/dV 谱。

在加上垂直于样品表面的磁场以后, 一系列分立的电导峰在 STS 谱上出现了, 这正是量子化的朗道能级。图 4.18 给出了谱峰随磁场的变化关系, 可以看到 Dirac 点处一直有位置不随磁场变化的峰, 这是零级朗道能级。当磁场高于 2T 时, 高序数的朗道能级开始能够辨认, 到 11T 时, 可以看到 10 个以上的朗道能级。容易看出不同能级的间距随能量增加而减小, 并且随磁场增加, 所有能级之间的间距都在增加, 这些都反映了(1)式所描述的 Dirac 费米子朗道能级的特征。但是在 Dirac 点以下我们却没有看到任何能级, 这与石墨烯上的情况不同 [33], 根据 ARPES 实验, 可能的解释是 Dirac 点接近于价带, 其下方的表面态被混入体态而不能被观察到了[35]。

进而我们按照(1)式对各个磁场下的能级位置进行了拟合, 如图 4.18b。图中横坐标为 $\sqrt{nB}$, 纵坐标为能量。可以看到在零偏压 (费米面) 附近的能级能很

好的满足线性关系，图中的直线就是按此处的能级拟合的。但低序数的能级偏离了直线关系，其中的原因可能有两方面。一是针尖引起的电荷积累效应，有 $\rho = \varepsilon_0 V / d$ ，对于典型的隧穿状态 ($V = -100\text{mV}$, $d = 1\text{nm}$)，它引起的电荷密度为 $10^{12}/\text{cm}^2$ 量级。而 Bi_2Se_3 表面态提供的载流子密度为 $E^2 / 4\pi\hbar^2 v_F^2$ (E 为费米能级相对 Dirac 点的能量)，对我们的样品 E 约为 -200meV ，相应的载流子密度为 $3 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ ，这与针尖引起的电荷积累在一个量级。因此在做谱的时候，积累的电荷将使 Dirac 点将向负偏压方向移动，从而使朗道能级位置偏离与 $\sqrt{nB}$ 的线性关系。另一种原因可能是表面态的色散关系在我们测量范围内已不是完全线性的，那么图 4.18b 中各能级能量随 $\sqrt{nB}$ 的变化就反映了实际色散关系的变化（因为由 $E = \hbar v_F k$ 和(1)式可知第 n 级朗道能级对应的动量 k_n 等于 $\sqrt{2enB/\hbar}$ ）。

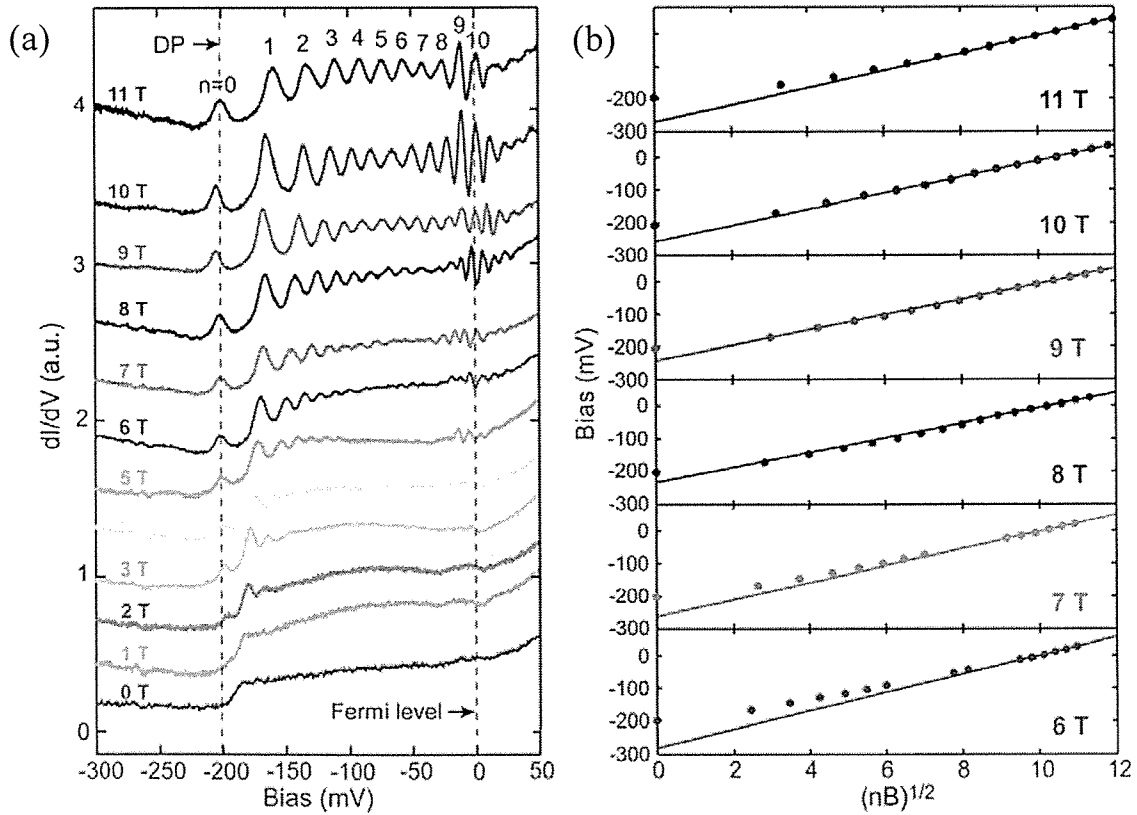


图 4.18 (a) 不同磁场下 Bi_2Se_3 表面的 dI/dV 谱，做谱条件： $V = 0.1\text{V}$ ， $I = 0.2\text{nA}$ ， $\Delta V = 2\text{mV}$ 。(b)朗道能级峰位与 $\sqrt{nB}$ 的关系。

另外通过拟合可看出朗道能级的峰宽是随能量变化的（图 4.19）。低序数的能级展宽较小，随能量增加展宽逐渐变大，而在费米面处又迅速变小。这可能是

多种因素共同作用的结果。我们知道能级的展宽反比于准粒子寿命，后者会受到多方面因素的影响，如缺陷散射、晶格散射、电子间相互作用等，不规则针尖形状引起的诱导电荷不匀也会导致谱峰展宽。费米面处小的峰宽对应了较大的准粒子寿命，应可归因于低偏压下小的针尖效应和弱的电子间相互作用[34]。另外根据费米面处的峰宽 $\Delta E = 5 \text{ meV}$ ，我们可估算准粒子的平均自由程为 $l = v_F \tau = \hbar v_F / \Delta E \approx 60 \text{ nm}$ ，这正相当于我们样品的台阶宽度，所以限制准粒子寿命的主要原因可能是台阶边缘的散射。

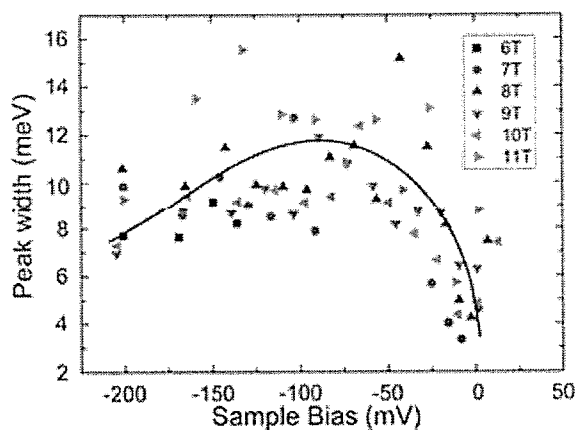


图 4.19 朗道能级峰宽随能量的变化，峰宽利用高斯线形拟合得到。

总之，朗道能级的出现证明了 Bi_2Se_3 上表面态的存在，不等间距的能级分布也体现了无质量 Dirac 费米子的行为。由于各种能级展宽因素的存在，更深入的研究还有赖于更大台面、低缺陷的样品的制备。

4.5 本章小结

- 一、利用超高真空 MBE，我们制备了高质量的、接近本征的 Bi_2Te_3 和 Bi_2Se_3 薄膜，为将来的拓扑绝缘体研究提供了良好的实验体系。
- 二、利用低温 STM，我们观察到了 Bi_2Te_3 表面态因杂质散射产生的驻波，给出了表面态存在的直接实验证据。通过进一步分析散射过程，我们发现非磁性杂质引起的背散射是不存在的，这是时间反演对称性所决定的。通过测量不同能量下的散射波矢，我们得到了线性的 E-k 关系，符合理论预期和 ARPES 试验结果。

三、在低温强磁场下，我们观测到了 Bi_2Se_3 表面态的朗道量子化，并发现朗道能级的能量与 $\sqrt{nB}$ 成正比。这再次证明了表面态的存在并体现了其二维无质量 Dirac 费米子的特征。

参考文献：

- [1] C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005)
- [2] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, S. C. Zhang, *Science* **314**, 1757 (2006)
- [3] M. König, *et al.*, *Science* **318**, 766 (2007)
- [4] L. Fu, C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007)
- [5] J. E. Moore, L. Balents, *Phys. Rev. B* **75**, 121306 (2007)
- [6] X. L. Qi, T. L. Hughes, S. C. Zhang, *Phys. Rev. B* **78**, 195424 (2008)
- [7] D. Hsieh, *et al.*, *Nature* **452**, 970 (2008)
- [8] D. Hsieh, *et al.*, *Science* **323**, 919 (2009)
- [9] H. J. Zhang, *et al.*, *Nature Phys.* **5**, 438 (2009)
- [10] Y. Xia, *et al.*, *Nature Phys.* **5**, 398 (2009)
- [11] Y. L. Chen, *et al.*, *Science* **325**, 178 (2009)
- [12] D. Hsieh, *et al.*, *Nature* **460**, 1101 (2009)
- [13] D. Hsieh, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 146401 (2009)
- [14] G. Wang, *et al.* (in preparation)
- [15] Y. Y. Li, *et al.*, arXiv:0912.5054 (2009)
- [16] *ASM Handbook V3 Alloy Phase Diagrams* (1992)
- [17] S. Urazhdin, *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 161306 (2002)
- [18] S. Urazhdin, *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 085313 (2004)
- [19] Y. S. Hor, *et al.*, *Phys. Rev. B* **79**, 195208 (2009)
- [20] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Nature* **363**, 524 (1993)
- [21] Y. Hasegawa, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1071 (1993)
- [22] P. T. Sprunger, *et al.*, *Science* **275**, 1764 (1997) (Be 0001)
- [23] J. E. Hoffman *et al.*, *Science* **297**, 1148 (2002). (BSCCO)
- [24] G. A. Fiete, E. J. Heller, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 933 (2003)

- [25] G. M. Rutter *et al.*, *Science* **317**, 219 (2007)
- [26] 曾谨言 《量子力学》 第四版 **V9** (科学出版社, 2007)
- [27] L. Fu. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266801 (2009)
- [28] W. C. Lee, *et al.*, *Phys. Rev. B.* **80**, 245439 (2009)
- [29] Z. Alpichshev, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016401 (2010)
- [30] K. v. Klitzing, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 519 (1986)
- [31] K. S. Novoselov, *et al.*, *Nature* **438**, 179 (2005)
- [32] Y. B. Zhang, *et al.*, *Nature* **438**, 201 (2005)
- [33] D. L. Miller, *et al.*, *Science* **324**, 924 (2009)
- [34] G. H. Li, A. Luican, E. Y. Andrei. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 176804 (2009)
- [35] Y. Zhang, *et al.*, arXiv:0911.3706 (2009)
- [36] C. L. Song, *et al.*, (unpublished)
- [37] Q. Z. Xue, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2648 (1999)
- [38] T. Zhang, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266803 (2009)
- [39] P. Cheng, *et al.*, arXiv:1001.3220 (2009)

第五章 利用分子配体调控单个 Mn 原子的自旋态

5.1 引言

随着现代微电子技术的发展,常规的磁存储单元和电子器件的尺寸逐渐接近其经典极限。为了突破这个极限,人们开始研究单原子/分子尺度上的磁学和电学性质,自旋电子学、分子电子学等应运而生。在这些研究中,很重要的一点是探测并调控单原子或分子的自旋,这是一般的实验手段如磁共振、中子散射等难以做到的,因为它们只能探测大量自旋作用的平均值。

近年来,STM 在单自旋研究上体现出了独特的优势[2~17]。因为 STM 不仅能实现原子分辨、探测表面电子态密度,还能通过操纵原子/分子来构造纳米结构和诱导表面化学反应。这些功能让人们有能力调控自旋之间以及自旋与环境之间的耦合。具体来讲,STM 可通过多种物理过程来探测自旋,主要包括:

一、Kondo 效应[1~7]。当自旋磁矩被衬底的传导电子屏蔽后,在一定温度(Kondo 温度)下,费米面上会出现由自旋激发引起的 Kondo 共振峰[1]。通过观测 Kondo 峰的变化可以间接获得自旋的信息,最近的工作包括 Kern 组发现 CO 分子与 Co 原子成键后会增强后者与 Cu 衬底的耦合,导致 Kondo 温度提升[3];侯建国组发现用偏压脉冲使 CoPc 分子脱氢后可以恢复其被 Au 衬底淬灭的磁矩[4];高鸿钧组发现 FePc 在 Au 上的吸附位置会对其 Kondo 效应产生影响[5];我们组则观测到了 Pb 量子阱态对 MnPc 分子 Kondo 温度的调制[6];还有 Crommie 组利用 Kondo 效应观察到了 V 原子通过 TCNE 分子发生的磁耦合[7]等。

二、非弹性隧道谱(IETS)[8~13]。IETS 是在单原子尺度上探测磁激发、自旋耦合以及磁各向异性等信息的有力手段,其原理见图 5.1。当电子在隧穿过程中遇到具有低能激发态的分子或原子(团)时,可以激发起该模式并损失相应的激发能 E (前提是电子的能量要大于 E)。这样在微分电导谱中 $V=\pm E/e$ 处会出现对应的台阶,这是非弹性隧穿引起的电导突变。相应的二次微分谱上则会出现对称的峰和谷。

1998 年 Ho 组最早利用 IETS 观测到了单分子的振动谱[8]。自旋激发的 IETS 谱于 2004 年被 Eigler 组在 Mn 原子上观察到[9]。2006 年他们又利用原子操纵构

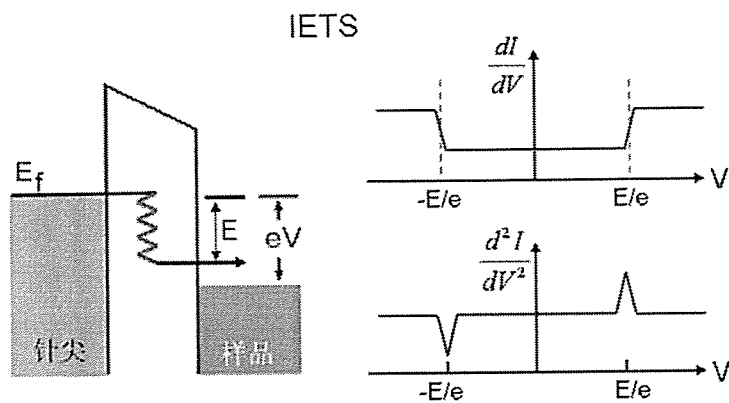


图 5.1 非弹性隧道谱示意图

建了 Mn 自旋链，观察到了多个 Mn 原子的自旋耦合 [10]。2007 年，Hirjibehedin 等利用 IETS 发现了 Fe 原子在 CuN 衬底上的磁晶各向异性（零场分裂），并通过

外加不同方向的磁场确定了其易磁化轴的取向，这是首次在原子尺度上观察到磁各向异性的存在[11]。随后 Tsukahara 等人又观察到了 FePc 分子的磁各向异性，而且发现 FePc 与 CuO 衬底的作用可以改变其易磁化方向[12]。同时我们组则观测到了 CoPc 分子链中的超交换作用[13]。这些工作对人们理解单原子/分子尺度上的磁性具有重要意义。值得注意的是上述工作中的 IETS 都是在薄绝缘层上测得的，使用绝缘层（也称退耦合层）的目的是把磁性原子与衬底隔开，降低传导电子对磁矩的影响，这样可使被研究的自旋接近自由状态。

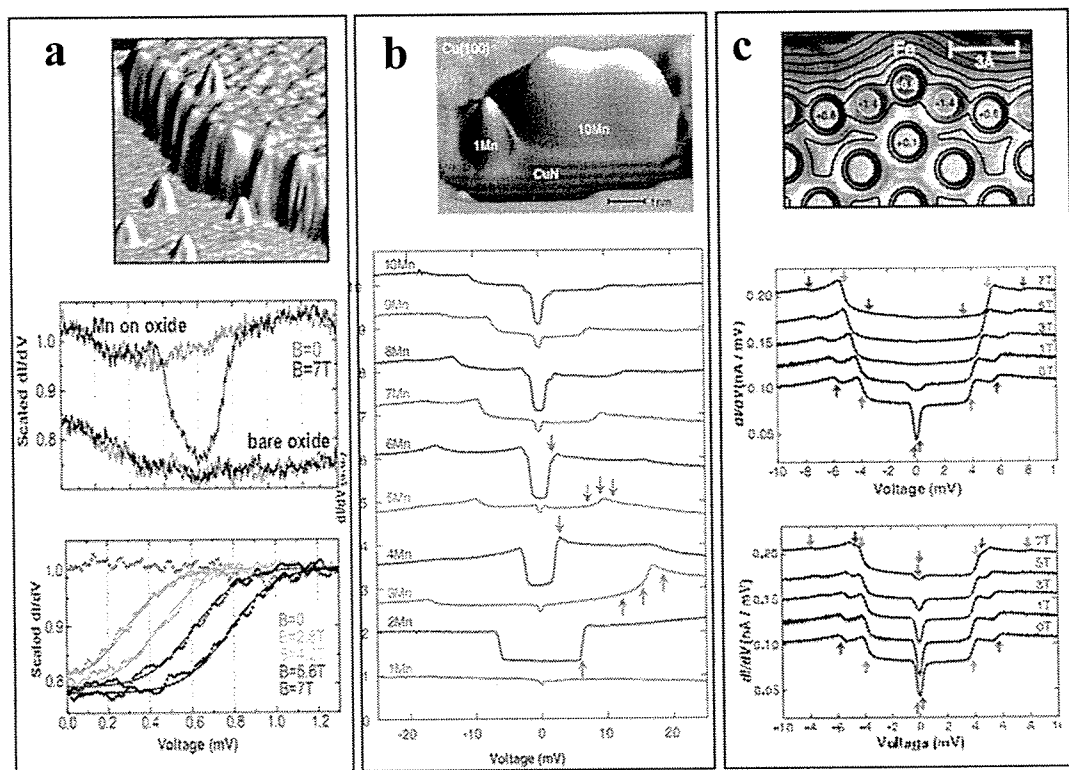


图 5.2 (a) 生长在 Al_2O_3 上的单个 Mn 原子的 Zeeman 效应。(b) Mn 原子链中自旋耦合的非弹性隧道谱。(c) CuN 衬底上 Fe 原子的磁各向异性现象。

另外 STM 还可以利用自旋极化的针尖 [14,15], 和通过磁性杂质在超导能隙中的束缚态来探测自旋[16,17], 这二者的应用也是很广泛的。

在本章的工作中, 我们利用 STM 原子操纵和非弹性隧道谱 (IETS), 研究了分子氰基配体在和 Mn 原子产生配位键后对 Mn 自旋的调制作用。我们发现在不对称配位场作用下, 本来接近自由的 Mn 磁矩产生了零场分裂 (磁各向异性), 这是第一次利用 STM 人工诱导化学反应来调制原子的磁晶各向异性。同时我们还观测到了单个 Mn 原子和 Mn 二聚体的磁激发谱。实验采用生长在 Pb 岛上的 PbO 做退耦合层来消除衬底对 Mn 磁矩的影响[18]。

5.2 实验方法

实验在 Unisoku 极低温强磁场 STM 系统上进行, 背底真空保持在 1×10^{-10} torr。衬底采用 Si(111) 单晶, 清洁方法与第三章中的相同 (快速升温闪样)。生长 Pb 岛时先在 Si 衬底上常温沉积~10ML Pb (用标准的 K-cell 蒸发源), 然后常温退火 60 分钟, 这样得到的岛的尺寸在 300nm 以上 (厚度约 20ML)。PbO 的生长采用两步法[19,20]:

一、低温吸附: 保持样品温度在 100K 左右, 用漏阀通入高纯氧气 (99.999%), 压强维持在 2×10^{-7} torr, 保持 60~90 秒。这一步的作用是物理吸附氧分子, 为进一步的氧化提供成核中心。

二、室温氧化: 将样品缓慢升至室温, 然后继续通入氧气 (5×10^{-7} torr) 并维持 30 分钟, 此时氧化将以自催化的形式进行[21]。为了得到较大的 PbO 畴, 氧化时背底真空越高越好, 因为杂质气体分子会吸附在 PbO 畴的边界上而阻止畴的长大。

得到覆盖了 PbO 的样品后, 我们用低温沉积的方法引入了 Mn 原子和有机配体 (二腈基联苯)。分子和原子都是采用自制 Ta 舟蒸发。生长时先将源加热, 然后将处于液氮温度下 (4.2K) 的样品快速传出, 生长数秒钟后马上传回 STM 腔。这样样品生长时温度可处于 50K 以下, 这对得到单个 Mn 原子十分必要, 如果温度过高将会引起 Mn 原子扩散或使之与 PbO 反应而失去磁矩。

实验采用超导的 Nb 针尖, 并提前经过电子束轰击和原位处理。在做零磁场下的隧道谱时, 超导能隙外侧尖锐的态密度将使谱的特征分辨得到提高 (在后面

的数据中会看到) [17]。实验中的隧道谱都是在 0.4K 温度下获得的, 能量分辨率为 0.1~0.2 meV, 这对观察 meV 量级的自旋激发是十分必要的。

5.3 实验结果与讨论

两步氧化法得到的样品形貌如图 5.3a 所示。PbO 畴成块状覆盖在 Pb 岛面上, 且都只有两个原子单层的厚度[18]。畴上不同取向的条状结构是 PbO 的四方晶格与 Pb(111)的六角晶格形成的摩尔条纹。这里单个 PbO 畴的尺度可超过 30nm, 为原子和分子操纵提供了方便。另外我们没有让表面完全氧化成 PbO, 目的是用露出的 Pb 表面来处理针尖。图 5.3b 是低温吸附在 PbO 畴上的单个 Mn 原子, 其表观高度可达 0.25nm, 一定程度上表明它们是物理吸附在表面上的。

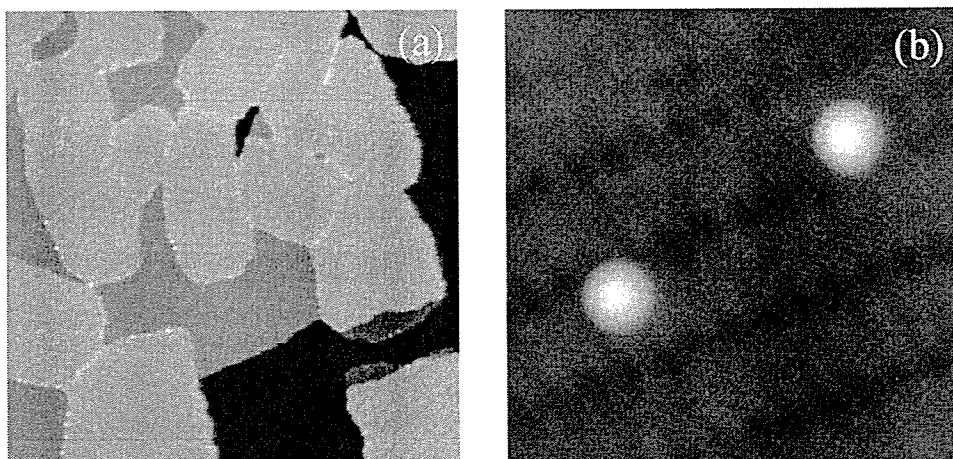


图 5.3 (a) Pb 岛上生长的 PbO 畴, 100nm × 100nm. 3.0V, 0.1nA. (b) PbO 表面吸附的单个 Mn 原子, 8nm × 8nm, 1.0V, 0.1nA。

图 5.4a 显示了单个 Mn 原子在垂直于表面磁场下的 dI/dV 谱, 可看到零偏压处有明显的电导台阶, 且其宽度随磁场增加而增加, 这是 Mn 原子的 Zeeman 分裂导致的非弹性隧穿。磁场下 Mn 原子的自旋简并解除, 相邻磁能级 (不同自旋取向) 间的能量差为 $\Delta E = g\mu_B B$ (g 为朗德因子)。电子在隧穿过程中将有一定几率损失 ΔE 的能量引起磁能级间的跃迁, 并在费米能级两侧产生相应的电导台阶。通过拟合不同磁场下的 ΔE , 我们得到 $g=1.90$ (图 5.4b), 这个结果与以往在 Al_2O_3 和 CuN 等退耦合层上的值很相近[9,10,11], 说明 PbO 也起到了很好的隔离衬底电子的作用, Mn 原子可能保持了其自由状态下的自旋(5/2)。另外注意到拟合的直线并不严格过零点, 而是有一个很小的零场分裂 (0.1meV), 这可能

是具有极性的 PbO 表面引起的磁各向异性[11]。

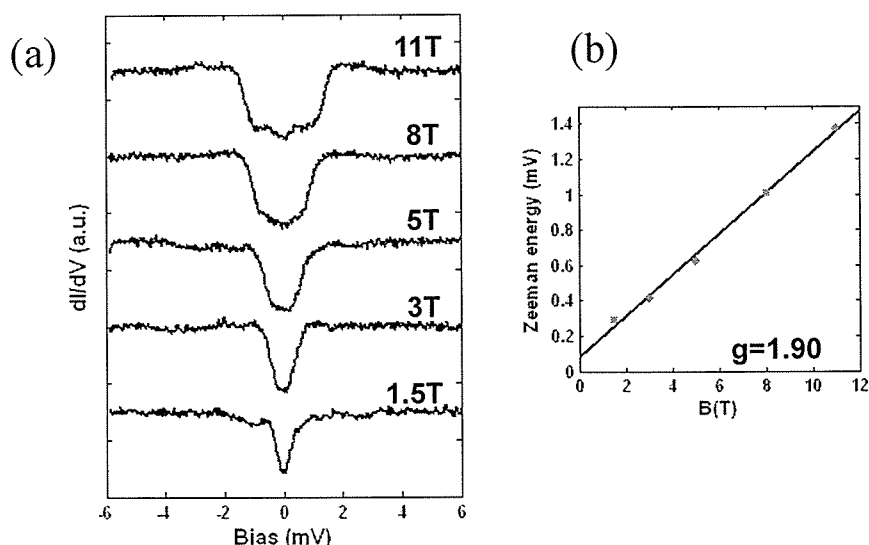


图 5.4 (a) 不同磁场下单个 Mn 原子的非弹性隧道谱, 做谱条件: $V=10\text{mV}$, $I=0.4\text{nA}$, $\Delta V=50\mu\text{V}$ 。 (b) 由(a)图拟合得到的 Zeeman 分裂能与磁场的关

在 PbO 上我们还实现了对 Mn 原子的垂直原子操纵[22~25], 即利用针尖把原子提起然后放到表面另一个位置。具体方法是: 提起原子时, 先降低扫描偏压至 0.5V 以下, 将针尖悬于原子上方并适当移近距离, 然后加偏压至 $0.7\sim 0.8\text{V}$ (此为阈值电压), 原子就会在电场作用下跳到针尖上; 要放下原子时, 首先把针尖移近表面 (要足够近), 然后关掉反馈回路, 加 $-1\text{V}\sim -2\text{V}$ 的负脉冲, 原子便有一定几率落回表面上。用来操纵的针尖前端要尽量尖锐和规则 (最好用场发射方法处理过), 才能保证操纵的成功率。

图 5.5a 是一个用原子操纵构建的 Mn 二聚体, 其原子间距估计为 $0.25\text{nm}\sim 0.3\text{nm}$ 。它的 dI/dV 谱 (图 5.5b) 与单个 Mn 有很大不同, 低磁场下就在较高能量处出现了对称的电导台阶, 并且随着磁场增加, 每个台阶又进一步分裂为三个小台阶 (图 5.4b)。这意味着两个 Mn 原子之间存在反铁磁磁耦合, 基态是自旋单态 ($S=0$), 而电导台阶处对应了其第一激发态——自旋三重态 ($S=1$)。在强磁场下自旋三重态的简并解除, 因而台阶产生分裂, 相邻小台阶的间隔对应于 Zeeman 能量 $g\mu_B B$ (图 5.4d)。

自旋之间的耦合可用海森堡 (Heisenberg) 模型来描述, 其哈密顿量为: $H = -J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ (J 为交换积分, 代表耦合强度)。Mn 二聚体是反铁磁耦合 ($J < 0$), 其基态 ($S=0$) 与第一激发态 ($S=1$) 的能量差正好等于 J , 而与 Mn 自身的自旋

S 无关。因此测量台阶处能量我们就可得到 J 的值为 -7.9meV ，略大于文献[10]中的结果，这可能是衬底不同导致的 Mn 原子间距差异造成的。

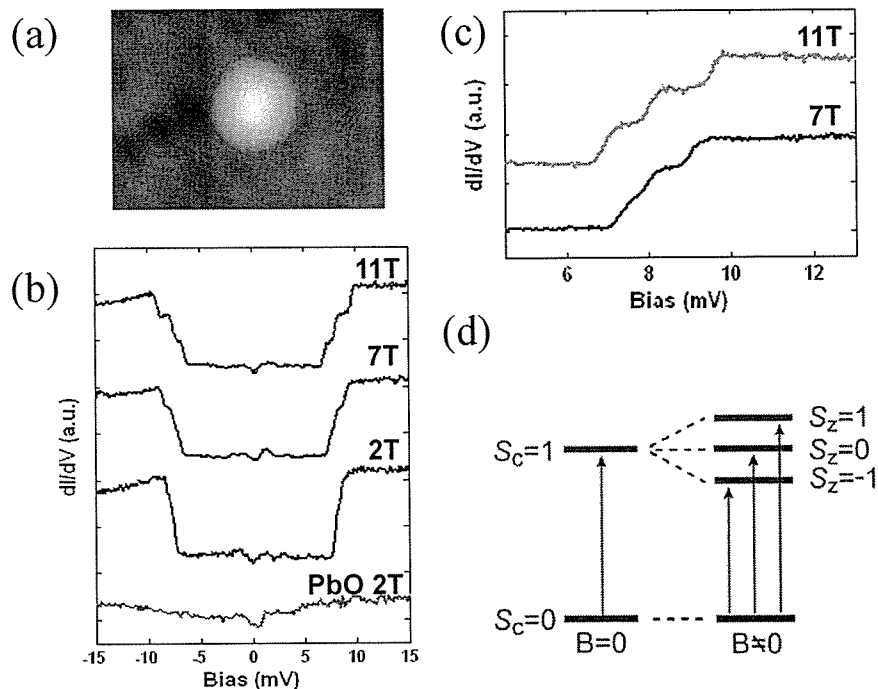


图 5.5 (a) Mn 二聚体的形貌像， $4.6\text{nm} \times 3.3\text{nm}$ 。(b) Mn 二聚体自旋激发的非弹性隧道谱（蓝色），同时给出 PbO 上的测得的谱（红色）作为比较。做谱条件同图 5.4。(c) 给出(b)中的电导台阶在高场下的分裂。(d) 自旋单态到自旋三重态的跃迁示意图。

另外实验用的 Nb 针尖、Pb 衬底都是超导体，但前面的隧道谱都是在磁场下测得的，因此超导态被破坏而无能隙结构。图 5.6a 给出了在 4.2K 温度和零磁场下在 Mn 二聚体上得到的 dI/dV 谱。符合预想的是费米面附近出现了超导能隙

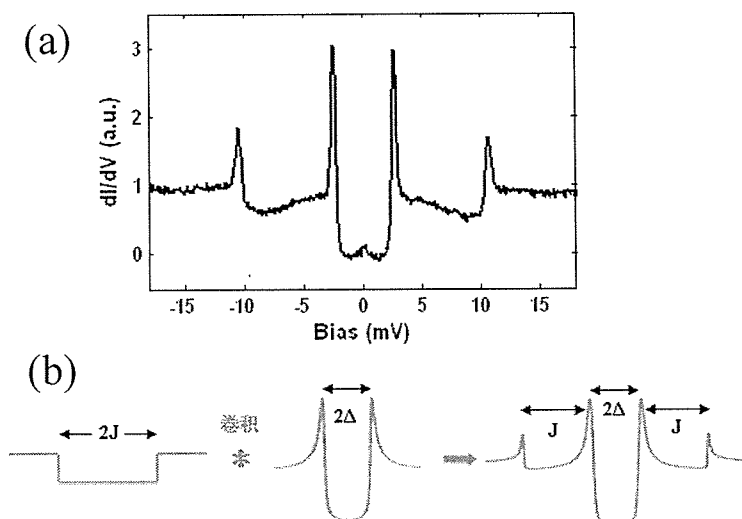


图 5.6 (a) 零磁场下用 Nb 针尖得到的 Mn 二聚体的隧道谱。(b) 模拟图，演示用超导针尖测量 IETS 的结果。

和相干峰，并且是 SIS 隧穿的情况。但同时在能隙外侧，自旋激发态的能量处也出现了尖锐的峰（箭头所示）。经过计算模拟后我们认为，这是 Nb 针尖超导相干峰处具有高态密度的电子发生非弹性隧穿造成的。根据式 2.2，微分电导正比于样

品和针尖态密度的卷积。如果把 IETS 的电导台阶也认为是样品态密度，它和超导态密度卷积后就得到类似图 5.6a 的结果（见图 5.6b，注意卷积后台阶对应的能量外移了 Δ 值）。因为电导台阶处出现了尖峰，我们可以更容易的分辨非弹性隧穿并确定激发态能量位置（类似于二次微分谱）。这是超导针尖的一个独特应用，其缺点是只能用于零磁场下。

以上讨论了 Mn 原子之间的磁耦合，接着我们用低温生长把一种含有氰基的分子——4,4'-二腈基联苯（结构见图 5.7c）引入到了表面上。图 5.7a 显示了在 PbO 上吸附的单个分子和 Mn 原子。利用分子操纵[25]，我们可以将分子移近 Mn 原子。一旦分子的氰基接触到 Mn 原子，后者的表观高度会发生很大变化（由 0.25nm 降到 0.1nm），而且分子不能再自由移动而只能围着原子转动。这些现象表明氰基与原子生成了配位键（图 5.7b）[3,7,28]。在配位化学中，氰基是强场配体，它可以使 Mn 的 d 轨道发生能级分裂。原来单占据轨道上的 d 电子会配对并双占据低能 d 轨道（这将使总自旋降低），空出的 d 轨道则与氮原子的孤对电子形成配位键[29]。成键之后，Mn 原子的 dI/dV 谱跟未成键时（图 5.4）完全不同。首先在零磁场下，超导能隙外侧出现了小的尖峰（图 5.7d）。根据图 5.6

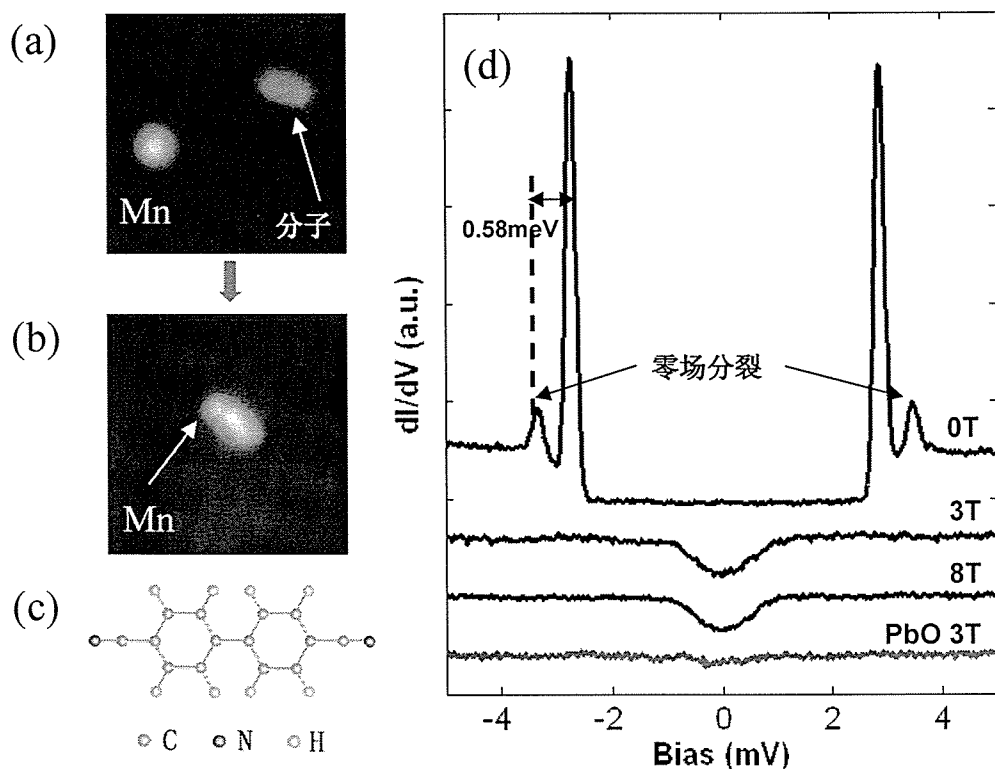


图 5.7 (a) 独立的 Mn 原子与二腈基联苯分子，5.8nm × 5.8nm。(b) 生成了配位键的 Mn 原子与分子。(c) 二腈基联苯分子的化学结构。(d) 在配合物中的 Mn 原子上得到的隧道谱（蓝色），磁场分别为 0T，3T，8T，同时给出 PbO 衬底上的谱作为比较（红色），做谱条件同上。

中的分析, 这表示 Mn 原子出现了零场分裂 (即磁各向异性) [30~32], 其激发态能量为 0.58V (在分子上做谱则无以上特征)。外加垂直于表面的磁场后, 超导能隙消失, 典型的 IETS 电导台阶出现。但随着磁场增加 (一直到 8T), 激发态台阶的位置并不发生变化, 其能量和零场时基本相同 ($\sim 0.6\text{meV}$), 这意味着磁各向异性的易磁化轴 (或易磁化面) 平行于样品表面[11,12]。因为图 5.7b 中的分子配体也平行于表面, 所以该配体产生的不对称配位场 (晶体场) 很可能是导致 Mn 磁各向异性的原因[33,34]。

根据描述各向异性环境下自旋激发的哈密顿量[29]:

$$\hat{H} = g\mu_B \vec{B} \cdot \hat{\vec{S}} + D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (5.1)$$

如果存在易磁化轴 (可能就沿着分子的中轴线), 则 $D < 0$, 零磁场下自旋的基态平行于该轴, 图 5.7b 中的激发态可能反平行于该轴或者位于面内。这样垂直于表面的磁场就不产生 Zeeman 分裂 (上式第一项)。要完全确定 5.1 式的参数需要探测不同方向磁场下的激发态的变化, 进一步确定该激发态的来源, 但我们的系

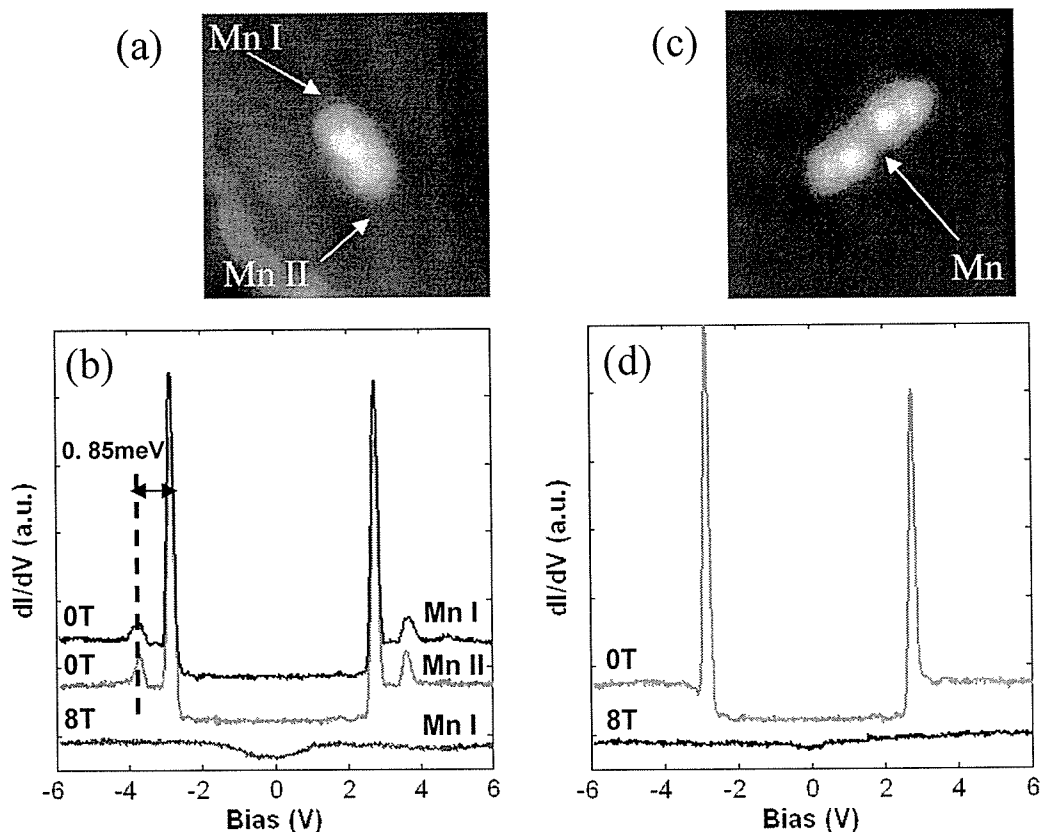


图 5.8 (a) 一个二腈基联苯分子与两个 Mn 原子形成的配合物。(b) 零磁场下在图(a)中的两个 Mn 原子 (I, II) 上做的隧道谱 (蓝色), $B=8\text{T}$ 下在 Mn (I) 上做的隧道谱 (红色)。(c) 两二腈基联苯分子与一个 Mn 原子形成的配合物。(d) 在图(c)中 Mn 原子位置上做的隧道谱。

统只能加垂直磁场因此无法得到更多信息。

我们还可以让分子中的两个氰基分别和两个 Mn 原子成键, 如图 5.8a。此时两个 Mn 原子都产生了零场分裂 (图 5.8b), 但激发态能量变为 0.85meV, 大于一个 Mn 原子时的情况, 并且同样不随垂直磁场变化。这表明此时磁各向异性增强了, 原因可能是 Mn 原子与配体的距离不同引起的配位场强度的变化, 或者 Mn 原子之间产生了交换耦合[7]。通过分子操纵还可以让两个分子同时与一个 Mn 原子成键 (图 5.8c), 此时零场分裂基本消失, 高场下也没有 Zeeman 分裂出现 (图 5.8d)。因此可以确信两个氰基配体使 Mn 的总自旋进一步降低了。但我们看到零场下超导相干峰是左右不对称的 (可能源于微弱的零场分裂或剩余的 Kondo 效应[35]), 因此 Mn 的自旋并不为零。我们推测其基态和低激发态仍位于面内的, 因而没有产生 Zeeman 分裂, 但证明这一点也需要横向磁场。

5.4 本章小结

在本章的研究中, 我们利用 STM 原子/分子操纵和非弹性隧道谱观察到了 Mn 原子的磁耦合, 实现了单分子配位反应, 直接看到了配位场 (晶体场) 引起的 Mn 原子的磁各向异性。因为磁各向异性是让磁性材料 (微磁畴) 保持其磁矩不被热扰动破坏的关键因素[29], 所以该工作对分子磁体的设计和高密度磁性存储都具有重要指导意义[36]。

参考文献:

- [1] L. Kouwenhoven and L. Glazman, *Phys. World* **14**, 33 (2001)
- [2] V. Madhavan, *et al.*, *Science* **280**, 567 (1998)
- [3] P. Wahl, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 166601 (2005)
- [4] A. Zhao, *et al.*, *Science* **309**, 1542 (2005)
- [5] L. Gao, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 106402 (2007)
- [6] Y.S. Fu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 256601 (2007)
- [7] D. Wegner, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 087205 (2009)
- [8] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Science* **280**, 1732 (1998)

- [9] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **306**, 466 (2004)
- [10] C. F. Hirjibehedin, C. P. Lutz, A. J. Heinrich, *Science* **312**, 1021 (2006)
- [11] C. F. Hirjibehedin *et al.*, *Science* **317**, 119 (2007)
- [12] N. Tsukahara, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167203 (2009)
- [13] X. Chen, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 197208 (2008)
- [14] M. Bode, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 523 (2003)
- [15] F. Meier, L.H. Zhou, J. Wiebe, R. Wiesendanger, *Science* **320**, 82 (2008)
- [16] A. Yazdani *et al.*, *Science* **275**, 1767 (1997)
- [17] S. H. Ji *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 226801 (2008).
- [18] Y. S. Fu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 063107 (2009)
- [19] X. C. Ma *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104**, 9204 (2007)
- [20] P. Jiang *et al.*, *Chin. Phys. Lett.* **26**, 016803 (2009)
- [21] K. Thurmer, E. Williams, J. Reutt-Robey, *Science* **297**, 2033 (2002)
- [22] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990)
- [23] D. M. Eigler, C.P. Lutz, W.E. Rudge, *Nature* **352**, 600 (1991)
- [24] L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 697 (1997)
- [25] S. W. Hla, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**(4), 1351 (2005)
- [26] C. S. Feigerle *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2207 (1986)
- [27] D. A. van Leeuwen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1432 (1994)
- [28] S. H. Ji, T. Zhang, *et al.*, (in preparation)
- [29] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, (Oxford Univ. Press, Oxford, 2006)
- [30] P. Gambardella *et al.*, *Science* **300**, 1130 (2003)
- [31] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **365**, 141 (1993)
- [32] T. Balashov, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 257203 (2009)
- [33] K. Yosida, M. Tachiki, *Prog. Theo. Phys.* **17**, 331 (1957)
- [34] A. Edgar, E. Siegel, W. Urban, *J. Phys. C.* **13**, 6649 (1980)
- [35] A. F. Otte, *et al.*, *Nat. Phys.* **4**, 847 (2008)
- [36] O. Kahn. *Molecular Magnetism* (Wiley-VCH, New York, 1993)

结 论

在本博士论文中，我们利用扫描隧道显微镜，特别是高能量分辨的扫描隧道谱技术，系统研究了凝聚态物理中几个受人们关注的问题，即低维超导电性、拓扑绝缘体和单自旋探测。论文得到的主要结论如下：

(1) 发现单原子层金属薄膜也可以具有超导电性

我们利用超高真空 MBE 技术在 Si(111) 表面制备出只有单原子层厚的 Pb 膜和 In 膜，这些薄膜实际上就是金属-半导体界面上的浸润层(wetting layer)。薄膜中有一小部分原子参与和衬底的成键，大部分原子仍以金属键结合并形成高密度的二维电子气。在低温下获得的薄膜的隧道谱中，我们观察到了超导能隙，证明超导序参量仍然可以在这种二维极限下存在。外加磁场后磁通晶格的出现证明超导序参量在很大的范围($>1\mu\text{m}$)内仍然是均匀的，所以薄膜整体上应有宏观零点阻。理论上，二维体系在由超导态向正常态转变时应同时伴随 K-T 相变，即在相变点附近出现自由的拓扑缺陷（磁通涡旋），要证明这一点还需要进一步的实验测量。另外早期的理论认为二维体系不存在真正的金属性基态，而这里我们看到二维极限下的金属膜仍然可以是超导的（虽然并非是输运测量），其中的原因还需进一步探讨。

(2) 给出了拓扑绝缘体表面态存在的直接实验证据

拓扑绝缘体最重要的性质是存在无能隙的、自旋极化的表面态。表面驻波和磁场下的朗道量子化都是二维电子系统特有的现象，因此我们的实验给出了二维表面态存在的直接证据。表面态的自旋极化源于自旋轨道耦合效应，它的直接后果便是非磁性杂质不能引起背散射，我们对 Ag 原子散射的分析证明了这一点。

(3) 在单分子尺度上研究了配位键对中心原子磁矩的作用

我们利用 STM 原子/分子操纵技术实现了单分子与单原子的配位反应。特别需要指出的是反应是氧化物退耦合层上进行的，这消除了金属衬底对自旋的屏蔽作用。通过非弹性隧道谱，我们清楚地看到了强场配体对 Mn 原子磁性的影响，并发现不对称配位场可以诱导出磁各向异性。