

第一章 引言

随着材料制备技术和分析手段的发展，人们的研究体系不断向着微尺度、低维度方向发展。人们发现，当体系某方向的尺度降到可与电子费米波长相比时，体系将出现不同于宏观材料的特殊性质。如一维体系里的 Peierls 相变[1]、电荷密度波与自旋密度波[2,3]，二维体系中的量子霍尔效应[4]、K-T 相变[5]、金属-绝缘体转变[6]、量子阱态 [7,8]等。近年来，各种具有低维结构的新材料也不断涌现，如一维有机导体[9,10]、C₆₀[11]、碳纳米管[12]、石墨夹层化合物[13]、石墨烯[14,15]等等，甚至铜氧化物高温超导体和铁基超导体也具有二维层状结构[16,17]。

总的来说，低维体系特殊性的来源是多方面的。比如，微尺度下电子的波动性变得显著，波函数的相位相干性使得宏观统计规律失效[21]。维度降低会改变体系激发态能谱和拓扑结构而影响电子的行为。另外，低维体系下的电子密度较低，电子间的关联作用不可忽略，还有无序度增大带来的电子定域效应等等[18~20]。这些都是决定低维材料物理性质的重要因素。

本文的第一项工作正是围绕一种低维体系——单原子层超导金属膜来展开的。单层金属膜中的电子几乎被完全限制在一个平面内，接近理想的二维电子气。作为引言，下面先介绍一下在低维特别是二维情况下体系的电子特性。

1.1 低维体系的电子特性[18,19,20]

1.1.1 二维体系及其实例

我们知道，三维自由电子气的能量是连续变化的，满足 $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ ，如果在某方向，如 Z 方向上对系统尺寸加以限制，该方向的能级将产生分裂，电子的能量变为：

$$E_n(k) = E_n + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m} \quad (1.1)$$

上式相当于 Z 方向有一势阱，当其宽度可与电子波长相比时，电子的运动明显受限而形成量子化的能级。如果势阱取无限深方势阱，则 $E_n \propto n^2 / W^2$ （ W 为势阱宽度）。图 1.1 给出了方势阱下的 $E_n(k)$ 示意图，每条抛物线称作一个二维子带，

当体系的费米能级低于 E_2 时，仅最低二维子带被占据，电子没有 Z 方向的运动，这时体系是二维的。如果有多个二维子带被占据，则体系是准二维的。

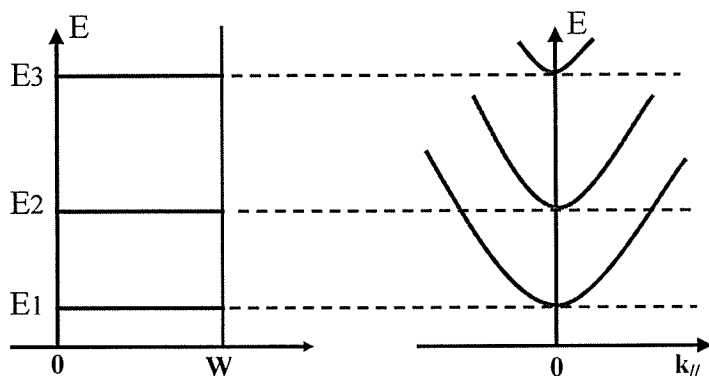


图 1.1 二维体系的能带结构。

最著名的二维体系是半导体异质结或 MOS 管反型层中的二维自由电子气（2DEG，见图 1.2a）。这种界面上的电子被完全限制在导带弯曲形成的势阱中，只有最低能量子带被占据，因而运动接近理想二维。这种电子气的密度较低（ $\sim 10^{12}/\text{cm}^2$ ）并可通过栅压或掺杂来调节。其电子的有效质量小，费米波长较大（30nm 以上）。现代半导体制备技术保证了材料的纯度和界面的平整，使得电子具有很高的迁移率（ $10^4 \sim 10^7 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ）。因此量子霍尔效应和分数量子霍尔效应率先在该体系中被发现[22,23]。

超薄金属膜是另外一种常见的准二维体系，它的电子被限制在真空和衬底所形成的势阱之中而产生了分立的量子阱态（可用图 1.1 的模型定性理解）。图 1.3

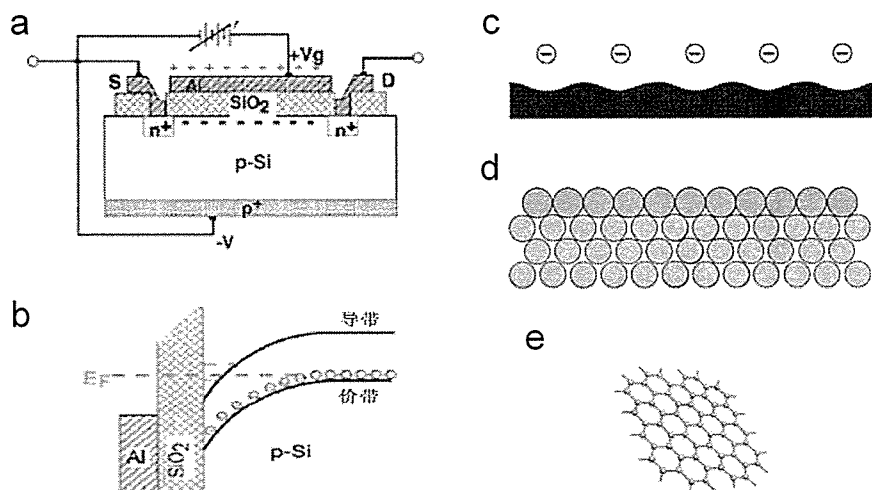


图 1.2 二维体系实例：(a) MOS 反型层中的二维电子气和 (b) 能带结构。(c) 液氮表面的单层电子，(d) 表面吸附的单原子层，(e) 石墨烯。

给出了光电子能谱测量的 Fe(100) 衬底上 Ag 薄膜的量子阱态，可以清楚的看出

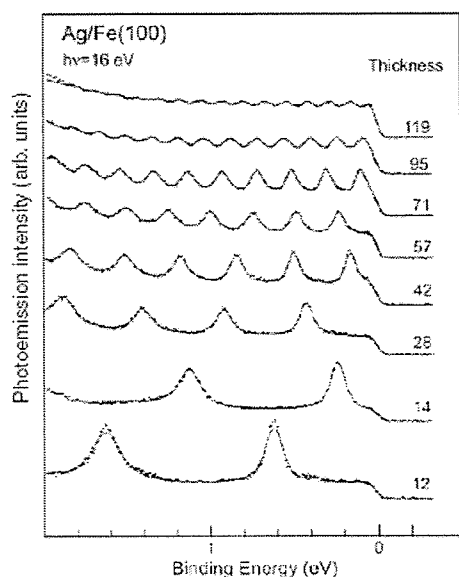


图 1.3 Fe(100) 表面上生长的不同厚度的 Ag 薄膜的光电子谱结果（垂直出射）。

E_n 与膜厚（即 W ）的反比关系[24]。近年来，Pb 薄膜成为人们的研究热点，因为它的许多物理性质（如电导率、临界磁场、超导转变温度、表面化学吸附等）会随膜厚增加产生周期性变化[25~28]。其主要原因是量子阱态不断穿过费米面导致的态密度振荡。

还有一种二维电子气是液氦表面吸附的电子单层[29]（图 1.2c）。电子不能进入液氦但可被其镜像电荷吸引而束缚在表面上。由于这种电子层的面密度非常低（ $\sim 10^8/\text{cm}^2$ ），电子之间的库伦势能远大于其费米动能，因此电子会排列成规则的晶格（Wigner 晶格）来降低其势能。另外在该体系中还发现了二

维等离子体振荡的色散关系 $\omega \propto \sqrt{k}$ 。

其它的二维体系还有石墨上吸附的惰性气体单层，半导体表面的金属原子单层[30,31]，石墨烯以及各种层状化合物等（图 1.2）。

1.1.2 一维和零维体系

如果对二维体系在横向上也加以限制，二维子带将进一步分裂为一维子带，此时的能量表达式与 1.1 式类似。当仅有能量最低的子带被占据时，体系称为一维体系，否则为准一维体系。

一维体系里最著名现象是 Peierls 相变[1]。1955 年 Peierls 指出，当存在电声子相互作用时，一维金属链在低温下是不稳定的，能量更低的状态是晶格发生周期性畸变，发生原子二聚化（图 1.4）。此时费米波矢 k_F 与布里渊区边界重合并出现能隙，系统能量降低。在晶格畸变的同时，电子也会随之产生空间排布的变化，即电荷密度波（CDW）[32,33]。CDW 是人们非常关注的现象，它的波矢只与畸变后的晶格常数 a' （取决于 k_F 的大小）有关，根据 a'/a 是否是有理数可将 CDW 分为公度的和非公度的。公度的 CDW 倾向于与晶格保持固定（被钉扎），

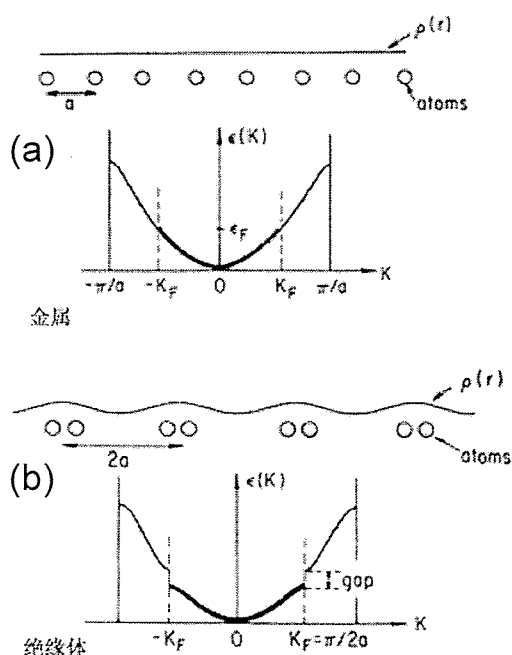


图 1.4 一维金属的 Peierls 相变。(a) 相变前，晶格常数为 a ，(b) 相变后，晶格常数为 $2a$ ，出现能隙和 CDW。

如果要运动则要越过高势垒。而非公度的 CDW 则没有势垒阻碍，因为这时晶格平移周期性消失，CDW 的能量与其相对晶格的位置无关。理论上，非公度 CDW 可形成无阻电流，类似于超导现象[2]（实际材料中会因钉扎而具有电阻）。

目前发现的具有 Peierls 相变和 CDW 的材料有 NbSe_2 、 TaS_3 和 TTF-TCNQ 等，它们都具有各向异性的链状结构，仅在沿链方向有轨道交叠形成高电导，是准一维导体。另外 CDW（包括晶格畸变）根本上是来源于体系费米面的嵌套(nesting)，即费米面上存在可通过（沿着某一矢量）平移而重叠的部分。一维体系的费米面只

有两个点，可以完全嵌套，因此 CDW 最为明显。二、三维体系的费米面是曲面或曲线，能嵌套的情况很少（也有一些体系存在部分嵌套并观察到了 CDW[32]），这也体现了维度带来的差异。

如果进一步对一维体系的剩余自由度进行限制，则系统将只有分立的能级，是零维体系。实际材料接近零维体系的有纳米微粒、纳米团簇、有机大分子（如 C_{60} ）和半导体量子点等。它们包含的物理现象也是非常丰富的，如介观尺度的输运行为、比热和磁化率的奇异性、表面活性、幻数稳定性、库仑阻塞等等[19,21]。

由此可见，低维体系的现象是丰富多彩的，对这些现象的研究正是当今纳米科学的主要任务。但维度的具体作用体现在什么地方呢？下面就维度与激发能谱的关系（包括相变与序），以及维度与电子定域化的关系做简单介绍。

1.1.3 维度与激发能谱

虽然低维体系中的相互作用与三维体系一样，都是电子与电子、电子与晶格以及晶格与晶格相互作用，但维度不同带来了能谱的变化。

首先来看在自由电子气近似下维度对激发能谱的影响。此时电子的动能为

$E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ ，基态是填充的费米球（三维）、费米圆（二维）或线段（一维）。当费米面上的电子被激发（如吸收了波矢 $\vec{q}$ 的声子）后，其动量 $\vec{k}$ 变为 $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$ ，而动能的变化为：

$$\Delta E_k(\vec{q}) = E(\vec{k}') - E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} [(\vec{k} + \vec{q})^2 - k^2]。 \quad (1.2)$$

对三维或二维系统，当 $q < 2k_F$ 时总能找到这么一个初始的 $\vec{k}$ ，使得 $\vec{k} + \vec{q}$ 也落在费米面上（图 1.5a）。这时 ΔE_k 为零，是无能隙的激发。只有当 $q > 2k_F$ 时，激发才需要额外的能量。而一维体系则不一样，因为这时动量都在一直线上， $\vec{k}$ 和 $\vec{q}$ 的夹角不能连续改变，费米面也退化为两个点 $\pm k_F$ ，因此电子只有从费米面一端跳到另一端时激发能才为零，对应的动量变化为 $q = 2k_F$ 。当 $q \neq 2k_F$ 时，激发谱中是有能隙的（图 1.5c）。

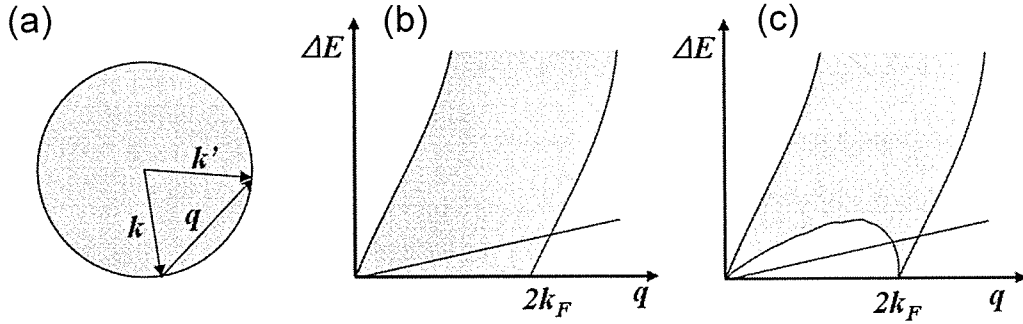


图 1.5 (a) 二维和三维体系费米面上的散射。(b) 二维和三维体系的激发谱，(c) 一维体系的激发谱。

因为能隙的存在，一维体系中只有 $q = 2k_F$ 附近的声子才能与电子发生显著作用。1959 年 Kohn 指出，由于电声作用，晶格中波矢为 $2k_F$ 的声子频率会降低，即 Kohn 反常[34]。前面的原因使得一维体系的 Kohn 反常特别显著。在低温下， $2k_F$ 声子的振动频率可降至零，这意味着晶格发生了永久形变，即 Peierls 相变。

再来看维度与体系态密度 $\rho(E)$ （单位能量内的状态数）的关系，后者是体系能态分布的重要特征。根据周期性边界条件，动量间的最小间隔为 $2\pi/L$ （ L 为体系边长），则在动量空间内，处于 k 至 $k + dk$ 之间的状态数为：

$$dn = \begin{cases} dk / \frac{2\pi}{L} = \frac{L}{2\pi} dk & \text{一维} \\ 2\pi k dk / \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 = \frac{L^2 k}{2\pi} dk & \text{二维} \\ 4\pi k^2 dk / \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{L^3 k^2}{2\pi^2} dk & \text{三维} \end{cases}$$

对电子型的准粒子激发有 $E(k) \propto k^2$ ，则态密度为：

$$\rho(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{dn}{dk} \bigg/ \frac{dk}{dE} \propto \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{E}} & \text{一维} \\ C (\text{常数}) & \text{二维} \\ \sqrt{E} & \text{三维} \end{cases} \quad (1.3)$$

我们知道低能激发态对体系的影响是最大的，因为它们被热运动激发的几率比高能态大得多。如果低能激发态的态密度大，体系的热涨落就强，有序程度就要降低乃至消失。因此低能态密度的大小直接决定了体系的序和相变。由上式我

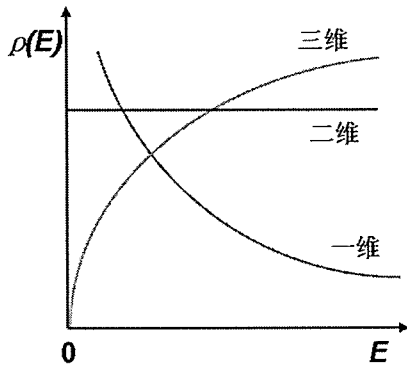


图 1.6 不同维度下的态密度。

们看到，不同维度体系的低能态密度有很不相同的行为。对三维体系， $\rho(E)$ 随 E 的减小而趋向于零，因而低温下热运动引起的涨落很弱，三维体系可在低温下保持长程有序。对于一维体系， $\rho(E)$ 随 E 的减小而趋向无穷大，因此即使在低温下其热涨落仍然强烈，所以一维体系不具有长程序。而二维体系介于一维和三维之间，其态密度是常数，于是总存在一定的热起伏。这将导致二维系统在热力学极限（即 $V \rightarrow \infty$ ）

下，不能保持长程有序，而只能在一定范围内维持准长程序。

准长程序是二维体系区别于三维和一维的重要特征，作为具体的实例，我们看一下晶格排列的有序性和维度的关系。晶格的序参量可取做格点（原子）对平衡位置的偏离 $\bar{u}$ ，其平方的平均值 $\langle u_n^2 \rangle$ 代表了晶格的有序度。利用能量均分定理，每个晶格振动模的能量为 $\frac{1}{2} k_B T$ ，在考虑了所有格波的贡献后可得到：

$$\langle u_n^2 \rangle = \frac{k_B T}{NM c^2} \int \frac{g(q) dq}{q^2} \quad (1.4)$$

其中 $g(q)$ 为声子态密度, 利用声子能谱 $\omega(\vec{q}) = cq$ (其中声速 $c = a\sqrt{\beta/M}$, a 为晶格常数, β 为简谐力常数), 可得不同维度下的 $g(q)$ 为, 一维: L/π ; 二维: $L^2 q/\pi$; 三维: $3L^3 q^2/2\pi^2$ (L 为系统尺度)。把它们代入 1.4 式得到:

$$\langle u_n^2 \rangle = \begin{cases} \frac{k_B T}{2\pi^2 \beta} \frac{L}{a} & \text{一维} \\ \frac{k_B T}{\pi \beta} \ln \frac{L}{2a} & \text{二维} \\ \frac{3k_B T}{2\pi \beta} & \text{三维} \end{cases} \quad (1.5)$$

可以看出对于一维晶格, $\langle u_n^2 \rangle \propto L/a$, 当体系的尺度 L 很大时, 即使在低温下 $\langle u_n^2 \rangle$ 也很大, 晶格将是无序的。对于三维晶格, $\langle u_n^2 \rangle$ 与 L 无关, 低温下可存在长程序。二维体系则比较特殊, 一方面在 L 趋于无穷时, $\langle u_n^2 \rangle$ 也趋于无穷, 无长程序; 但 $\langle u_n^2 \rangle$ 随 L 增加较慢, 因此在低温下和不太大范围内 $\langle u_n^2 \rangle$ 仍然可保持较小, 这就是准长程序。从 1.4 式还可看出, $\langle u_n^2 \rangle$ 随维度的变化正是源于态密度 $g(q)$ 随维度的变化, 当 $q \rightarrow 0$ 时, $g(q)$ 越大则低能激发态密度越大, 体系就越难维持有序。

以上推导利用了简谐近似。1960 年代末期, Mermin, Wagner 和 Hohenberg 等人利用 Bogoliubov 不等式严格证明了在 $T>0$ 时, 二维体系不能存在长程序 [35,36]。常见的三维体系中存在的序, 如晶格序、磁有序 (包括 XY 模型和海森堡模型)、超流和超导等的序参量在二维体系里均为零。通常意义上, 相变是用序参量是否消失来判断的, 那么这是否就意味着二维体系里不存在相变了呢? 1973 年 Kosterlitz 和 Thouless 等人指出, 尽管二维体系序参量整体为零, 但在序参量自由度为 2 时 (上面提到的序均满足), 体系可随温度出现由准长程序到无序的变化。同时, 体系的拓扑性质也发生改变, 由低温下正反拓扑缺陷 (涡旋) 两两配对, 变为出现自由运动的拓扑缺陷。这种反映体系 “拓扑序” 改变的相变称为 K-T 相变 [5]。

需要说明的是, 以上低维体系无长程序的论证是针对理想一维和二维体系的, 实际的低维体系难免会与环境耦合而变得非理想化, 从而使热涨落得到抑制并能产生相变 (如 Peierls 相变)。另外, 对实际的二维体系, 准长程序的范围可

能很大，但拓扑缺陷是始终存在的，K-T 相变反映的是拓扑缺陷的行为。

1.1.4 维度与电子定域化

以上的讨论都针对理想体系，但实际的体系中往往含有缺陷和杂质，也就是都有不同程度的无序。1958 年 Anderson 指出[6]，当系统的无序足够强时，不仅电子运动的自由程会大大减小，而且所有电子态都会定域化，从而产生金属—绝缘体转变。1979 年 Abrahams 等四人进一步提出了定域的标度(scaling)理论[37]，该理论以电子的扩展态和绝缘态为边界条件进行内插，研究了维度和无序度对电子局域化的影响。

理论的出发点是引入一个反映体系电导行为随尺寸 L 变化的无量纲参数——Thouless 比，它定义为 $g(L) = \frac{G(L)}{e^2/\hbar} = \frac{\delta E(L)}{\Delta E(L)}$ 。其中 $G(L)$ 为体系电导， $\Delta E = \frac{1}{\rho_0 L^d}$ 是能级间隔，它反映了不同电子态的能量差。 δE 是电子态的交叠积分，它反映了波函数的扩展性。当体系处于扩展态时，有 $G(L) = \sigma L^{d-2}$ (d 为维度)， $g(L) = \frac{\hbar}{e^2} \sigma L^{d-2}$ 。当体系接近定域态时 ($g(L)$ 很小)，电导则来自能量相近的态之间的隧穿，隧穿几率与距离成负指数关系，即 $g(L) = g_d \exp(-L/\xi)$ (ξ 为定域化长度， g_d 是与维度有关的常数)。

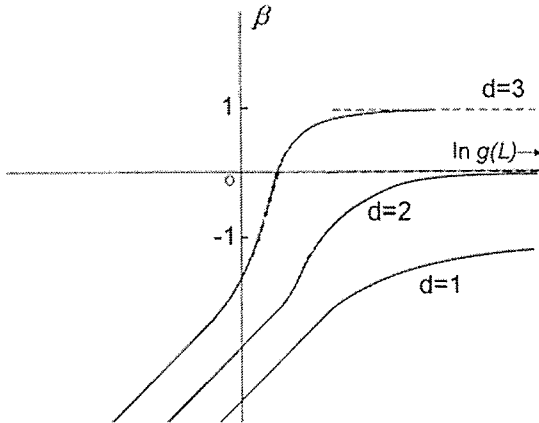


图 1.7 不同维度下标度理论给出的 β 随 $\ln g$ 的变化。

然后该理论又引入参数 $\beta = \frac{d \ln g(L)}{d \ln L}$ ，

并认为全范围的 β 值可通过 $g(L) \rightarrow \infty$ 和 $g(L) \rightarrow 0$ 两个边界渐进条件内插得到，进而可求出 $g(L)$ 随 L 的变化关系。

由上的讨论，两个边界分别对应 $\beta = d - 2$ 和 $\beta = \ln(g/g_d)$ ，内插结果见图 1.7。

标度理论的主要结果为：(1) 对于三维体系，存在金属——绝缘体转变。因为图中 $d=3$ 的曲线要过零点(g_c)，当系统初值 $g_0 > g_c$ 时，随 L 增大 $g(L)$ 也增大，体系变为导体，当 $g_0 < g_c$ 时， $g(L)$ 的

解将沿负方向变化，体系最终变为绝缘体。(2) 对二维体系， β 的值始终小于零。这样对任意给定的初值 $g_0 = g(L_0)$ ，求解的结果总是当 $L \rightarrow \infty$ 时， $g(L) \rightarrow \exp(-L/\xi) \rightarrow 0$ 。所以二维体系没有真正的扩展态，但在 L 达到定域化长度 ξ 之前， $g(L)$ 下降的很慢，体系可以在有限的尺度内保持扩展态。(3) 对于一维体系， β 值小于零而且绝对值较大，随着 L 增加体系很快进入绝缘态。

由此可见，对一维和二维体系，即使很低的无序度也会使系统进入定域态，这是维度效应的又一体现。但需要注意的是，该理论给出的是 $T=0$ 时的基态，而且没有考虑电子间相互作用。1990 年代人们观察到了半导体二维电子气的金属——绝缘体转变[38]，但它不能只用标度理论解释，二维无作用电子气的基态仍处于争论之中[39]。

1.2 拓扑绝缘体简介

本文第二部分工作是对拓扑绝缘体的研究。拓扑绝缘体是最近才为人们所发现的新的物质形态，它的产生是自旋-轨道耦合和时间反演对称性共同作用的结果。拓扑绝缘体具有不同寻常的性质。例如，其体能带具有能隙，而表面或边缘却具有导电的金属态，并且这些表面态受到时间反演对称性的保护，不会因缺陷散射而局域化。如果让拓扑绝缘体和磁性物质或超导材料相作用，还可能发现新的物质相和预言中的粒子，它们在未来的自旋电子学和量子计算中将会有重要应用[40~42]。现在拓扑绝缘体已经引起了巨大的研究热潮。本节简单介绍一下拓扑绝缘体的由来，包括理论和实验的研究。

1.2.1 拓扑绝缘体与量子霍尔效应

顾名思义，拓扑绝缘体和拓扑学有着紧密联系。拓扑学是数学的一个分支，它研究的是几何物体在连续的形变中所保持的不变量。例如一个茶杯形状可以通过拉伸和扭曲变成一个环体，说明它们在拓扑学上是等价的，具有相同的拓扑不变量。而一个圆球不能连续形变成为面包圈（除非在其上钻一个洞），所以它们有不同的拓扑不变量。事实上，一个闭合曲面的拓扑不变量（即高斯曲率在整个表面上的积分）和表面上的“洞”的

数目（记为 g ）是直接对应的，我们可以用 g 来区分不同的拓扑曲面。显然对于球面来说 $g=0$ ，而对于环面 $g=1$ （图 1.8）。

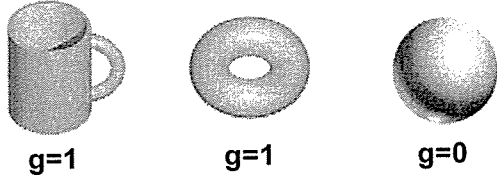


图 1.8 几何物体的拓扑性质。

在物理学研究中人们也经常用到拓扑学，一个著名例子就是量子霍尔效应（QHE），它和拓扑绝缘体的发现有着密切联系。

QHE 发生在强磁场下的二维自由电子气中，此时电子的能带分裂

为量子化的朗道能级。而朗道能级只能被整数个填充，余下的则完全空着，这样在填充和未填充能级之间就出现了类似绝缘体的能隙。外加电场后样品产生霍尔电流，其霍尔电导 σ_{xy} 是量子化的（有 $\sigma_{xy} = Ne^2/h$ ）。重要的是 σ_{xy} 对体系的轻微改变，如增加一些缺陷等很不敏感，因而有着很高的测量精度（达 10^{-9} ）。Thouless 等人于 1982 年指出，这种对系统自身变化的不敏感源于 QHE 体系的拓扑不变性[43]（描述它的拓扑不变量称为 Chern 数）。因此，虽然 QHE 体系也有能隙但它和普通绝缘体在拓扑上是不同的（Chern 数不同），就像球面和环面的不同一样[44,45]。类似地，拓扑绝缘体也在拓扑上区别于其它绝缘体，同时也区别于 QHE。

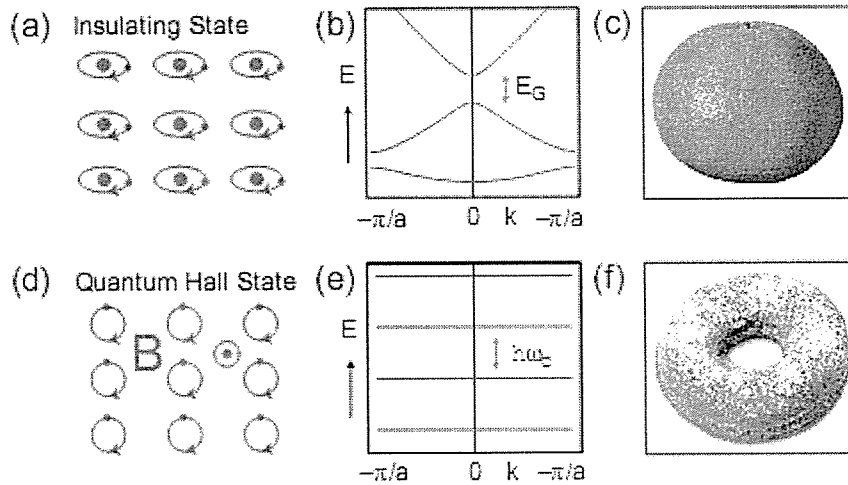


图 1.9 (a,b,c,) 一般绝缘态，(a) 电子全部局域在原子周围，(b) 具有填满的价带（蓝色）和空的导带（红色）。(d,e,f) 量子霍尔态，(d) 电子在磁场下做回旋运动，(e) 有类似绝缘体的能带结构。(c) 和 (f) 给出与两种不同曲面的类比，Chern 数就类似于区分曲面的 g 值。（图片引自[41]）。

QHE 还有一个重要特征是它具有一维导电的边缘态，也就是样品的边缘有导电通道（而样品内部实际上是绝缘的，类似于一般绝缘体）。有趣的是，电流在每个通道中只能单向传播，而正反方向的通道位于样品的不同边缘。这样通道中的电子就不能被缺陷散射回来了（因为无路可回），因而边缘通道是始终导电的（图 1.10a）。始终导电的边缘通道也体现了 QHE 态和普通绝缘体在拓扑上的不同。普通绝缘体实际上和真空有相同的拓扑分类，因此其表面上（即和真空的界面上）不能具有始终导电的表面态。而 QHE 态和真空不等价，它们具有不同的拓扑不变量，在 QHE 态与真空的界面上（也就是在样品边缘），前者的拓扑不变量必须发生变化，这导致了无能隙始终导电的边缘态出现（图 1.10b,c）。

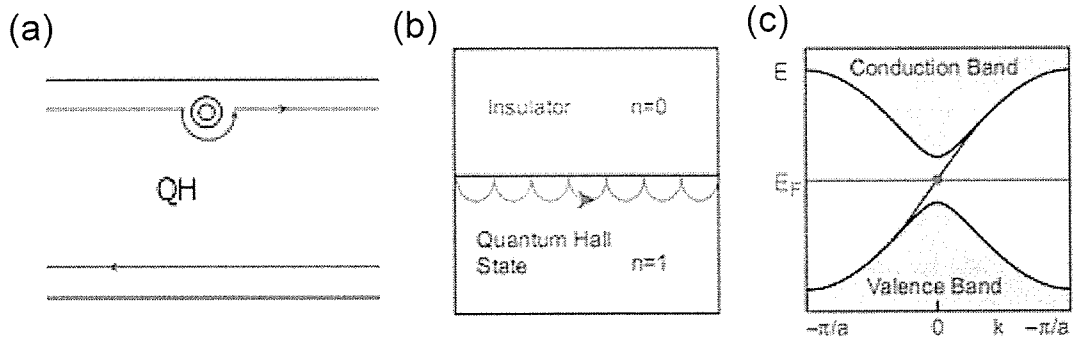


图 1.10 (a) 量子霍尔效应中的边缘态，其单向性保证了电子不被散射。(b)量子霍尔态与一般绝缘体（等同于真空）的界面，边缘态可视为回转轨道受界面反弹而形成，体现了体内拓扑不变量在界面处的改变。(c) 量子霍尔态单个边缘的能带结构，边缘态只有一支，而且始终穿过费米能级。（图片引自[40,41]）

QHE 的实现必须要外加磁场，这大大限制了它的实际应用（磁场也破坏了时间反演对称性）。有没有办法不加磁场而实现类似的效应呢？人们早就设想，如果能利用电子的自旋自由度，在一维情况下按自旋和传播方向把导电通道分为两组（在空间上分开），就能达到类似的效果。如图 1.11a 所示，此时样品的两个边缘各有一对自旋和传播方向都相反的通道，它们的总电流可为零但却一定有净的自旋流，而且不同边缘的自旋流方向相反，这样就形成了一种新的霍尔效应——量子自旋霍尔效应（QSHE）。2005 和 2006 年 Kane[47]和 Bernevig[48]等人各自预言，利用电子的自旋轨道耦合，无需外加磁场的（保持时间反演对称性）量子自旋霍尔态可以实现。而实现它的体系，就是二维拓扑绝缘体。

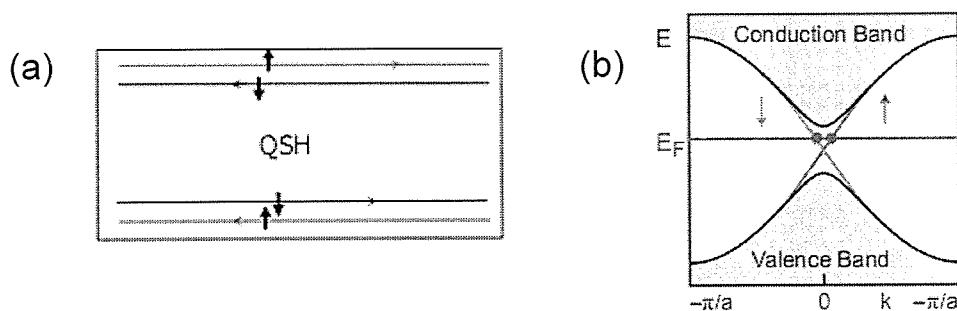


图 1.11 (a) 量子自旋霍尔效应的边缘态。(b) 二维拓扑绝缘体的能带结构，两支边缘态具有不同方向的自旋，始终穿过费米能级。(引自[40,41])

图 1.11b 是二维拓扑绝缘体的能带结构。在能隙之内，两支具有不同自旋取向的边缘态从导带一直延伸到价带并在 $k=0$ 处交于一点，它们的自旋只有在 $k=0$ 时是简并的。在交点附近，能量随动量的变化关系是线性的（即 $E \propto k$ ）。和量子霍尔态类似的是，不管边缘态能带的形状发生什么变化，费米面始终会穿过它，这体现了拓扑不变性。另外，虽然 QSH 的边缘态同时具有向前和向后的通道，但非磁性杂质引起的背散射仍然是禁止的。这是因为动量相反的电子其自旋取向也相反（时间反演对称性的要求）。非磁杂质的散射不能翻转自旋而破坏时间反演对称性，因而不能引起背散射。

在二维拓扑绝缘体理论提出不久，人们就发现该理论可以扩展到三维

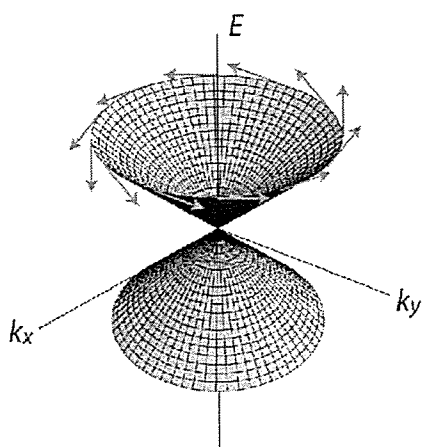


图 1.12 三维拓扑绝缘体的表面态，红色箭头给出不同动量对应的自旋取向。

体系[54,55]。三维拓扑绝缘体具有二维的表面态，它同样是无能隙的。与一维边缘态类似，二维表面态不同动量方向的 E - k 色散关系曲线交于一点，形成如图 1.12 所示的对顶圆锥形状。圆锥顶点附近的色散关系是线性的，这和量子场论中无质量 Dirac 费米子的色散关系一样。所以通常用二维 Dirac 费米子来描述三维拓扑绝缘体表面态，它满足 Dirac 方程。图 1.12 中的圆锥被称为 Dirac 锥，其顶点称为 Dirac 点。值得一提的是，

Dirac 锥形状的能带结构也存在于石墨烯中[15]，不同的是拓扑绝缘体具有奇数个 Dirac 锥，而石墨烯有偶数个。另外同样由于自旋轨道耦合，三维

拓扑绝缘体表面态的自旋始终垂直于动量方向，是非简并的。在时间反演对称性的保护下，动量相反的表面态之间的散射仍然是禁止的。

现在我们可以比较一下拓扑绝缘体和 QHE 以及一般绝缘体的异同了。这三者的共同点是体内都有能隙，不同是前两者在边缘或表面上具有无能隙的表面态。并且 QHE 的边缘态是自旋简并的并只有特定的动量方向，而拓扑绝缘体的表面态是自旋分辨的，其电子的动量取向可不相同，但自旋与动量始终保持一定的手性关系。这些特殊的表面态都是拓扑不变量在界面上发生改变而产生的，一般绝缘体则没有无能隙表面态。

以上只是简单介绍，真正的拓扑绝缘体理论工作可追溯到 2001 年，Zhang 等首次提出了四维形式下时间反演不变的 QHE 模型[46]。2005 年 Kane 等提出了无相互作用二维体系的拓扑能带理论，具体指出了拓扑绝缘体和一般绝缘体有不同的拓扑不变量（ Z_2 分类）[47]。2008 年 Qi 等给出了更完整的拓扑场理论[49]，利用有效作用量 S_θ 将所有非磁绝缘体分为两类（拓扑上平凡的与非平凡的）。他们还进一步给出了寻找拓扑绝缘体的一般方法。

与此同时，拓扑绝缘体的实验工作也有了很大进展，二维和三维拓扑绝缘体的存在已经被证实，更多新的拓扑绝缘体材料正在研究中。下面就简单介绍一下这些实验工作。

1.2.2 寻找拓扑绝缘体

拓扑绝缘体的形成需要强的自旋轨道耦合，这是一种在重元素中才显著的效应。2006 年 Bernevig, Hughes 和 Zhang 提出了一种寻找拓扑绝缘体的一般理论，并预言 HgTe /GdTe 超晶格结构可以实现量子自旋霍尔效应，是二维拓扑绝缘体[48]。他们的理论基于能带翻转（band inversion）。我们知道对于一般半导体材料，s 电子形成的导带位于 p 电子形成的价带之上。而在某些重元素化合物中，强的自旋轨道耦合可以把 p 带被推到 s 带之上，形成能带翻转。HgTe 就属此类化合物，它可以和自旋轨道耦合较弱的 GdTe 形成超晶格结构（图 1.13a），当 HgTe 层厚度 d 较小时，受 GdTe 影响其 s 电子导带 E_1 将位于 p 电子价带 H_1 之上，而当 d 逐渐增大时，能带翻转发生， H_1 将位于 E_1 之上（临界厚度 d_c 为 6.5nm）。计算表

明能带翻转之后 HgTe 的能隙之中会产生一对边缘态，而翻转之前则没有（图 1.13b）。两支边缘态具有相反的自旋并交于一点，这正是二维拓扑绝缘体的特征。

一年之后，Molenkamp 研究组证实了该理论预言[50]。他们制备出了不同厚度的 HgTe/GdTe 超晶格，并在零磁场下进行了电导测量。结果如图 1.13c 所示， $d < d_c$ 的样品几乎绝缘，而 $d > d_c$ 的样品具有两倍量子电导 $2e^2/h$ ，并与样品长度无关。这说明样品只有边缘态参与导电，是二维拓扑绝缘体。

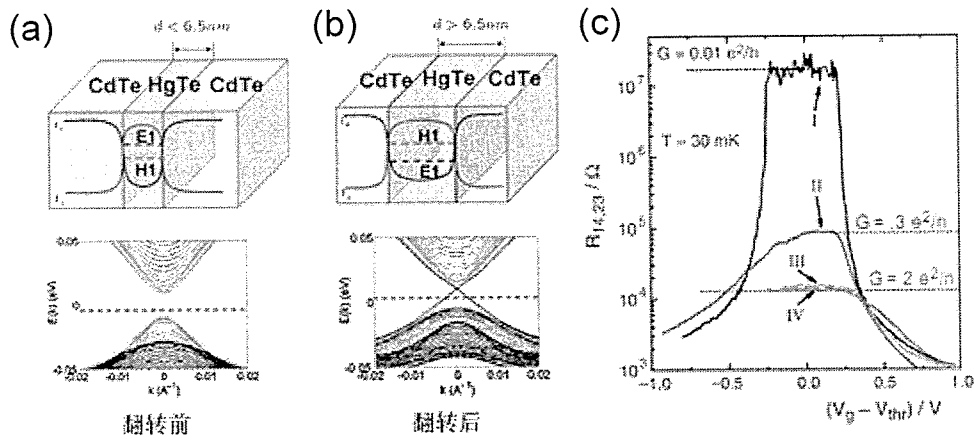


图 1.13 (a) 小于临界厚度 d 的 HgTe/GdTe 超晶格和其能带结构(无边缘态)。(b) 超过临界厚度 d 的情况，能带发生翻转，产生边缘态。(c) 能带翻转前（曲线 I）和翻转后（曲线 II, III）电阻的变化。

三维拓扑绝缘体的研究起源于 Fu、Kane 和 Mele 组[55]以及 Moore 和 Balents 组[54]的理论。2007 年 Fu 和 Kane 预言了第一种三维拓扑绝缘体材料——铋锑合金 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$) [51]，随后 Hasan 组在 2008 年用角分辨光电子能谱 (ARPES) 观测到了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的表面态[52]（图 1.14a）。2009 年自旋分辨光电子谱进一步给出了这些拓扑表面态的自旋取向[53]。

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的能带结构是复杂的，但它引起了人们寻找新的拓扑绝缘体材料的热情。2009 年，中科院物理所的方忠研究组与斯坦福张首晟组合作预言了一类新的三维拓扑绝缘体材料，包括 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 [56]。由于自旋轨道耦合效应和能带翻转，这三种材料都具有连接导带和价带的表面态，并且只在 Γ 点处形成一个 Dirac 点，能带结构简单易于测量。更重要的是这些化合物有较大的体能隙（ Bi_2Se_3 为 0.3 eV），因此抗热扰动

能力强，为将来制作室温工作的自旋电子器件提供了可能。另外，这些化

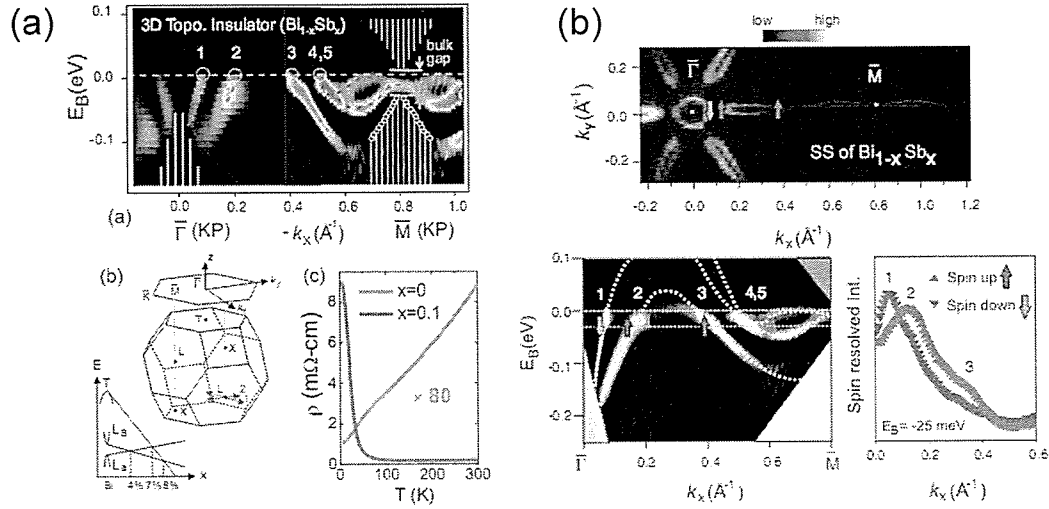


图 1.14 (a) Bi_{1-x}Sb_x 表面态的 ARPES 能谱，体相和表面布里渊区结构，以及不同 Sb 含量下合金的输运测量。(b) Bi_{1-x}Sb_x 表面态自旋分辨的 ARPES 能谱。

合物还有确定的化学配比，使其制备变得容易。这些特点决定了 Bi₂Se₃ 类拓扑绝缘体优于 Bi_{1-x}Sb_x 和 HgTe 等早期材料，具有更好的应用前景，因而被称为第二代拓扑绝缘体[57]。本文的第二部分工作便是围绕 Bi₂Te₃、Bi₂Se₃ 等材料展开的。

参考文献

- [1] R. E. Peierls, *Quantum Theory of solids* (Oxford Univ. Press 1955)
- [2] H. Frohlich, *Proc. R. Soc., London*, **A223**, 296 (1954)
- [3] A. W. Overhauser, *Phys. Rev. B*, **9**, 2441 (1977)
- [4] K. V. Klitzing, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980)
- [5] J. M. Kosterlitz, D. J. Thouless, *J. Phys. C*, **6**, 1181 (1973)
- [6] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958)
- [7] T. Miller, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1404 (1988)
- [8] T. C. Chiang, *Surf. Sci. Rep.* **39**, 181 (2000)
- [9] F. Wudl, G. M. Smith E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1453 (1970)
- [10] C. K. Chiang, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977)
- [11] H. W. Kroto, *et al.*, *Nature*, **318**, 162 (1985)

- [12] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991)
- [13] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **51**,1 (2002)
- [14] K. S. Novoselov, *et al.*, *Science* **306**, 666 (2004)
- [15] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007)
- [16] J. G. Bednorz, K. A. Muller, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 585 (1988)
- [17] Y. Kamihara, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008)
- [18] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976)
- [19] 阎守胜 《固体物理基础》 (第二版 北京大学出版社, 2003)
- [20] 孙鑫 *物理学进展* **5**, 467 (1985)
- [21] 阎守胜, 甘子钊 《介观物理》 (北京大学出版社, 1995)
- [22] K. V. Klitzing, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 519 (1986)
- [23] D. C. Tsui, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1559 (1982)
- [24] J. J. Paggel, T. Miller, T. C. Chiang, *Science* **283**, 1709 (1999)
- [25] W. B. Su, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5116 (2001)
- [26] Y. Guo, *et al*, *Science*, **306**, 1915 (2004)
- [27] Y. F. Zhang, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 96802 (2005)
- [28] X. C. Ma, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104**, 9204 (2007)
- [29] C. C. Grimes, G. Adams, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 795 (1979)
- [30] S. Hasegawa, *et al.*, *Prog. Surf. Sci.* **60**, 89 (1999)
- [31] E. Rotenberg, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 246404 (2003)
- [32] G. Gruner, *Density Wave in Solids*. (Reading:Addison-Wesley, 1994)
- [33] J. M. Carpinelli, *et al.*, *Nature* **381**, 398 (1996)
- [34] W. Kohn. *Phys. Rev. Lett.* **2**, 293 (1959)
- [35] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **176**, 250 (1968)
- [36] P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **158**, 383 (1967)
- [37] E. Abrahams, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 6730(1979)
- [38] S. V. Kravchenko. *et al.*, *Phys. Rev. B.* **50**, 8039 (1994)
- [39] E. Abrahams *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 251 (2001)
- [40] X. L. Qi, S. C. Zhang, *Phys. Today* **63**, 33 (2010)
- [41] M. Z. Hasan, C. L. Kane arXiv:1002.3895 (2010)
- [42] J. E. Moore, *Nature* **461**, 194 (2010)
- [43] D. J. Thouless *Phys. Rev. Lett.* **49**, 405 (1982)

- [44] S. C. Zhang, *Int. J. Mod. Phys. B* **6**, 25 (1992)
- [45] J. E. Avron, D. Osadchy, R. Seiler, *Phys. Today* August 2003, **38** (2003)
- [46] S. C. Zhang, J. P. Hu, *Science* **294**, 823 (2001)
- [47] C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005)
- [48] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, S. C. Zhang, *Science* **314**, 1757 (2006)
- [49] X. L. Qi, T. Hughes, S. C. Zhang, *Phys. Rev. B.* **78**, 195424 (2008)
- [50] M. Konig et al., *Science* **318**, 766 (2007)
- [51] L. Fu, C. L. Kane, *Phys. Rev. B.* **76**, 045302 (2007).
- [52] D. Hsieh et al., *Nature* **452**, 970 (2008)
- [53] D. Hsieh et al., *Science* **323**, 919 (2009)
- [54] J. E. Moore, L. Balents, *Phys. Rev. B.* **75**, 121306 (2007)
- [55] L. Fu, C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007)
- [56] H. J. Zhang et al., *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009)
- [57] J. Moore, *Nat. Phys.* **5**, 378 (2009)

第二章 实验仪器与原理

我们的实验是在超高真空低温强磁场扫描隧道显微镜 (STM) 系统中完成的, 实验过程中涉及到的技术有: 超高真空技术, 低温强磁场技术, 分子束外延技术 (MBE) 和扫描隧道显微镜技术 (STM/STS) 等, 本章简单地介绍一下这些技术。

2.1 超高真空技术

表面分析研究要求样品不能受其它气体分子污染, 这就要把样品置于真空环境内。可以简单估算一下, 对于吸附系数为1 (即不脱附) 的表面, 即使在 10^{-9} Torr 的真空下 (Torr为压强单位, 相当于1毫米汞柱), 吸附一层气体分子只需1小时 [1]。因此为了长时间保持样品清洁, 得到表面的真实信息, 实验需要在超高真空下 (1×10^{-10} Torr) 进行。

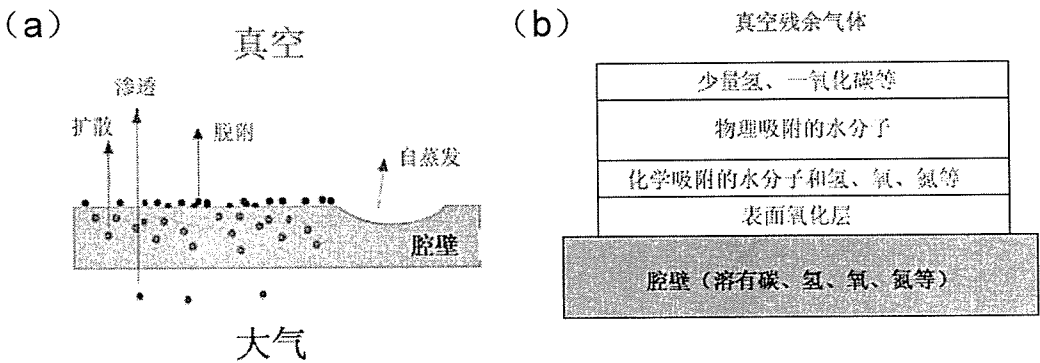


图 2.1 (a) 超高真空中残余气体的主要来源, (b) 腔壁表面吸附层结构示意图

为了实现超高真空, 我们应该首先了解真空腔里残余气体的主要来源。根据不同的物理过程, 残余气体来源可分四类 [2] (图 2.1a)。(1) 表面脱附。主要是吸附在腔壁和零部件表面的气体的热脱附, 或者是电子、离子轰击导致气体的脱附。(2) 材料体内扩散逸出。这部分主要是溶解在腔壁和零部件体内的气体扩散到表面并逸出。温度越高, 扩散逸出的气体越多。(3) 大气的渗透。在超高真空的腔壁内外存在气压差, 大气中的气体可以通过渗透进入到超高真空系统中, 尤其是质量较小的气体, 如氢气和氦气。(4) 材料本身的蒸发。任何物质都会自发的向外蒸发, 但蒸汽压各有不同。一般的金属材料 (不锈钢, Cu、Al

等)和多数无机材料(玻璃、陶瓷,石棉等)常温下蒸汽压都很低,不会影响超高真空。但有些材料如 Zn、Cd、Sn、S 和大多数有机物,具有较高的蒸汽压,超高真空中要尽量避免使用。为了达到超高真空,必须对上面的气体来源一一找出对策。图2.1(b)给出了通常在腔壁表面吸附的气体。吸附能较弱的气体在真空中脱附速度较快,能够在较短的时间内被真空泵抽走。吸附能较大的气体(大分子)在真空中几乎不会脱附,不会对超高真空产生大的影响。对超高真空影响较大的是吸附能居中的气体,如水分子和油脂等,它们在真空中的脱附速度较慢,不能在短时间内被真空泵抽走,但可以通过升高腔壁温度,增加其脱附速度。这就是通过烘烤达到超高真空的原因(系统暴露大气后,通常烘烤时间为1-2 天,烘烤温度在150℃左右)。并且烘烤也可以减小溶解在材料中的气体,因此新制备的超高真空系统第一次烘烤的时间要尽量长一些(通常新系统首次烘烤都要经过一周左右的时间)。大气渗透的气体是无法避免的,所以必须根据系统的大小、窗口的多少等具体情况选择适当抽速的真空泵来维持超高真空。

真空泵的抽气能力和极限真空度各不相同,实践上一般用多级真空泵级联来获得超高真空。常用的真空泵包括机械泵,涡轮分子泵、溅射离子泵和钛升华泵,前两种是抽出气体型,后两种是气体反应型。

机械泵又可分为油封式(Rotary Pump)和干式(Scroll Pump)两类。图2.2(a, b)给出了油封式机械泵的实物和原理图:它通过一个偏心的圆柱转子,先将气体从入口处吸入腔内,然后压缩并排出,如此周而复始。为了保证工作时不漏气,需要用泵油进行密封,使用时也要注意定期补充泵油。干式机械泵也有很多种,常用的是涡旋泵,图2.2(c, d)给出了其实物 and 原理图。涡旋泵采用渐开线形状的一对涡旋槽进行抽气,分为定子和转子。工作时转子以一定的回转半径进行平行转动(并不自转),定子和转子之间形成吸气腔和压缩腔。吸入气体后的工作腔的容积随着转子的运动而缩小,并从外圈向中心移动最终排出气体。涡旋泵是不需要用油密封的,它可以达到 10^{-3} Torr 的极限真空。两种机械泵都可独立使用或作为涡轮分子泵的前级,但真空系统是严禁进油的,涡旋泵是无油泵因而更适合超高真空系统。

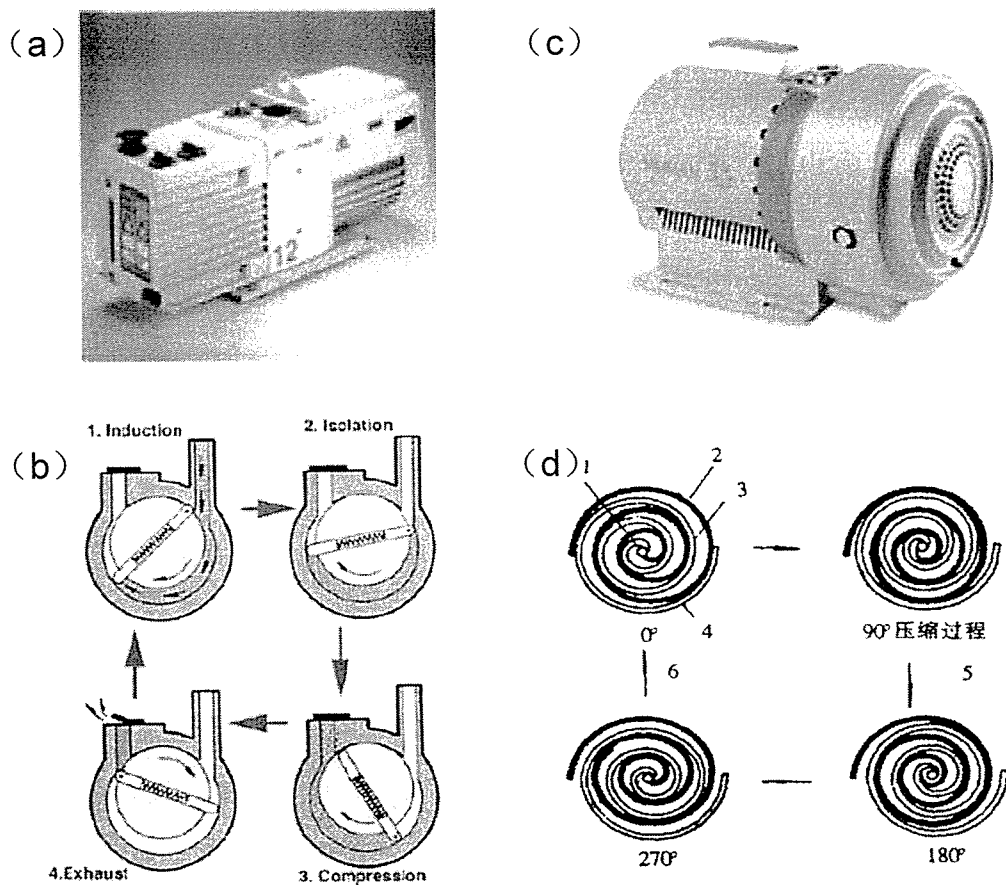


图 2.2 (a) 油封式机械泵, (b) 原理图。 (c) 涡旋泵实物图, (d) 涡旋泵原理图。

涡轮分子泵是利用高速旋转的叶片驱使气体分子定向流动的真真空泵, 它工作在分子流状态 (即分子自由程远大于容器尺寸), 适用压强范围为 10^{-2} Torr至 10^{-10} Torr, 需要机械泵作为前级。分子泵具有启动快和抽气能力强的特点, 但是

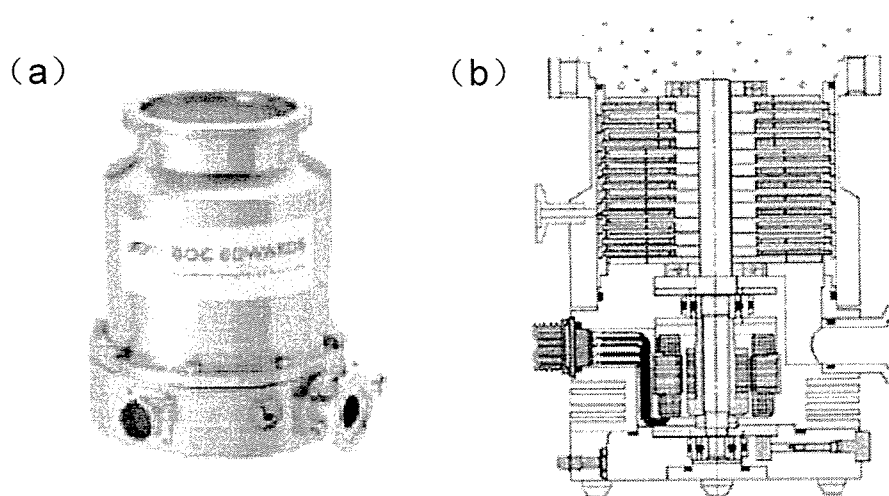


图 2.3 (a) 涡轮分子泵实物图。 (b) 涡轮分子泵结构示意图。

对氢气和氦气抽气能力相对较弱。图2.3给出了涡轮分子泵的实物和结构示意图，它由泵体、多级动叶轮、静叶轮和驱动系统等组成。在工作时动叶轮外缘的线速度高达气体分子热运动的速度（150~400米/秒），可以有效的将动能传递给与之碰撞的气体分子并将其逐渐排出泵外。分子泵干净无油适合于超高真空系统，但要注意因其叶片高速旋转（大于50000 rpm），工作时要尽量保持分子泵稳定以免损伤轴承，也要防止固体碎屑进入泵内造成叶片的损伤。

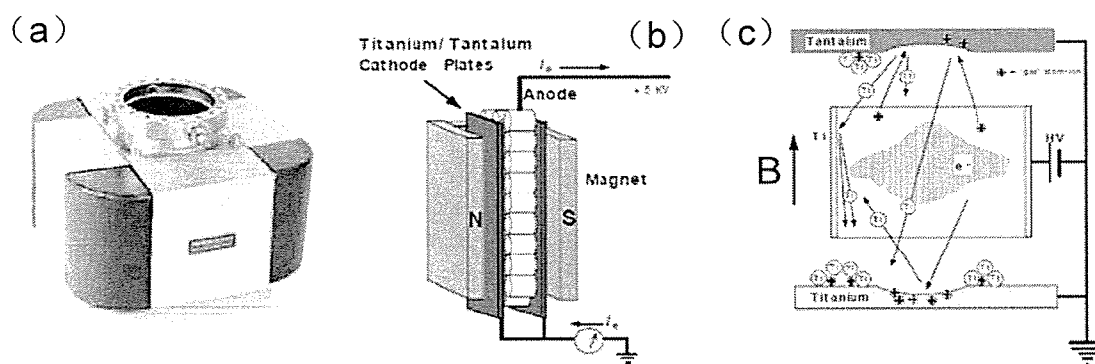


图 2.4 (a) 离子泵实物。(b) 离子泵内部结构示意图。(c) 离子泵工作原理。

溅射离子泵是气体反应型真空泵，它的工作原理如图2.4所示。离子泵由阳极（一系列薄壁的不锈钢圆筒）、阴极（钛板，固定在阳极的两边）和永磁铁所构成。工作时阳极和阴极间加有3-7千伏的直流电压，从而产生潘宁（penning）放电，放出的电子在磁场中做螺旋运动，有更大的几率与气体分子发生碰撞并将其电离。分子电离后向钛阴极加速并嵌入钛阴极，这同时也会溅射钛阴极材料使之沉积在阳极筒内壁上，这些新鲜钛膜对气体有很强的吸附能力。溅射离子泵的工作压强为 10^{-6} Torr 到 10^{-11} Torr，具有工作稳定、寿命长、无振动等特点，适合于维持超高真空。

钛升华泵也是利用了金属钛对气体有很强烈的化学吸附能力的特点，主要是作为溅射离子泵的辅助手段。它通过在短时间内用很大的电流（40A以上）加热钛丝，使其升华并在泵壳表面上形成薄膜，这些新鲜的活性钛膜会强烈的吸附气体、迅速提高系统真空度。另外用液氮给钛膜降温可以进一步提高其吸附能力。

除了真空泵以外，超高真空系统还需要真空计来监视真空度。热阴极超高真空电离计是超高真空中常用的真空计（图 2.5b）。它通过热灯丝发射电子，经高

压加速后将真空中的气体分子电离，通过测量电离分子的离子流获知真空度。通常的离子真空规测量范围为 10^{-4} Torr 到 10^{-11} Torr。

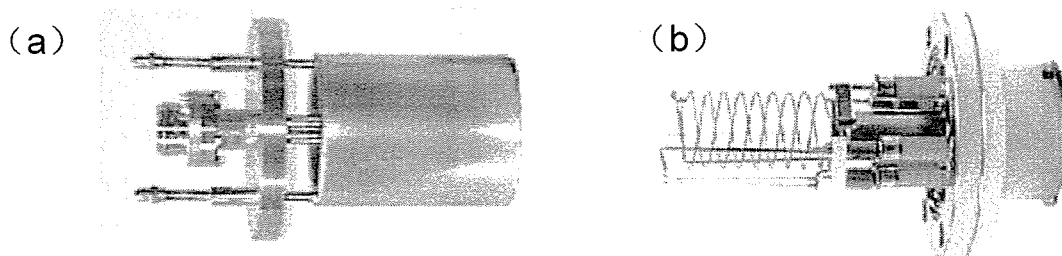


图 2.5 (a) 钛升华泵 (b) 电离真空规

2.2 低温和强磁场技术[3,4]

低温技术在物理学研究中起着极重要的作用，因为在低温条件下，被热噪声淹没的物理过程可以清晰显现，新的物质形态才能为人们所发现（如超导、超流等）。低温技术应用到 STM 上可以提高其多方面的性能，如减小热漂移，降低热噪音，提高扫描隧道谱的能量分辨率等。在液氦温度下，STM 稳定的隧道结可使针尖操纵得以实现，如操纵原子分子使其移动，用针尖诱导化学反应等。在 ^3He 温区（0.3~0.4K），隧道谱的能量分辨率可达 0.1meV，可测量低温超导电性和自旋激发等。另外低温下还可以利用超导磁实现强磁场，更加拓宽了 STM 的研究范围。下面结合我们的实验仪器，对实验中涉及到的低温技术和强磁场技术做简单地介绍。

实验中的低温是在 Cryogenic 低温杜瓦中获得的，它采用 ^4He 和 ^3He 两级制冷，设计的最低温度为 0.3K，另外配有超导磁（最大磁场为 11T）。整个低温杜瓦（图 2.10a）可以分为三部分：（1）真空隔热层，（2）制冷剂（液氮、液氦）存储仓，（3） ^3He 制冷系统 (Insert)。真空隔热层包括真空层和热辐射屏蔽层，其中真空层是杜瓦的最外层，可通过杜瓦上部的抽口抽真空（每年用涡轮分子泵抽一次以保证真空度），真空层可以阻止外部的热量通过热传导的方式传入杜瓦的内部，从而减小制冷剂消耗量。隔热层的第二部分是热辐射屏蔽层，它由特殊的热辐射反射率较高的材料（如抛光的铝膜）组成，可将来自杜瓦外壁（室温）的热辐射反射回去，也是重要的绝热手段。杜瓦中部是制冷剂的储存室，给杜瓦冷却时，先灌入液氮进行预冷，再将液氮排出灌入液氦。杜瓦的最底部是 STM

腔所在处，它是首先被冷却的。超导磁也位于杜瓦底部，紧靠 STM 腔。

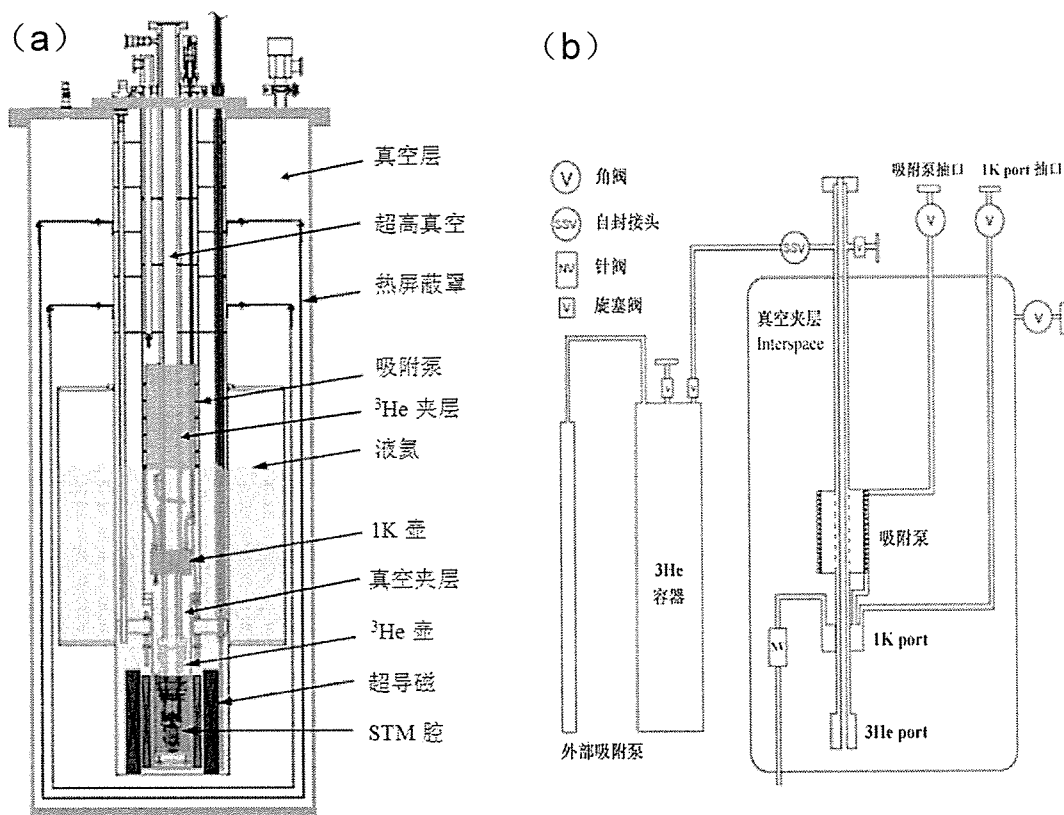


图2.6 (a) 低温杜瓦的结构示意图, (b) ^3He 制冷系统的示意图。

杜瓦的中轴线处是整个低温系统的核心—— ^3He 制冷系统 (^3He Insert)，这部分由日本 Unisoku 公司制造，它的外层是密闭的不锈钢壳，有一个由针阀控制开合的液氮吸入口，整体置于杜瓦中心。 ^3He 制冷系统内部由真空夹层、吸附泵、1K 壶 (1K Port)、 ^3He 气体夹层和 ^3He 壶 (^3He Port) 组成。STM 腔位于制冷系统的最下方，与 ^3He 壶直接相连，是制冷的最终目标。真空夹层 (即外壳与 1K Port 和 ^3He Port 之间的部分) 是 ^3He 制冷系统降至 0.4K 低温所必须的，它将内部系统与外部制冷剂 (杜瓦内的液氮、液氦) 的直接热交换隔开，从而使内部系统能以减压的方法获得低于外部制冷剂的温度。

^3He 制冷系统可以工作在多个温区：液氮 (77K)、液氦 (4.2K) 和用 ^3He 制冷的最低温度 0.4K。在液氮 (77K) 和液氦 (4.2K) 的工作温度下，使用方法比较简单，只需打开液氮储存室和 1K Port 之间的针阀，让液氮或者液氦进入 1K Port，因为此时 ^3He 处于气态，1K Port 将通过 ^3He 气体导热的方式将 STM 降到

同样的温度。降到最低温度是通过给液态 ^3He 减压，降低其沸点来实现的。（根据 ^3He 的气化线[2]，仅需将其蒸汽压降至 10^{-2} Torr，这利用低温吸附泵即可实现，而同样的气压下 ^4He 只能达到 1K 左右）。当然系统的最终温度还取决于制冷功率和系统漏热情况，我们系统能达到的最低温度为 0.40K。图 2.6b 显示的是整个 ^3He 制冷系统的示意图，包括 ^3He 气体的存储罐和低温杜瓦部分。在开始 ^3He 降温操作之前，必须将真空夹层抽至较高真空（ $\sim 1 \times 10^{-7}$ Torr），并保证 STM 部分已降至液氮温度，还要盖上 STM 上部的屏蔽罩来降低来自超高真空腔高温部分的热辐射。

液化 ^3He 并降温的步骤包括：

一、将存储罐中的 ^3He 气体全部吸入吸附泵。此时要关闭抽 1K Port 的阀门，用机械泵抽吸附泵的出口（图 2.10c），这样从 1K Port 抽出的低温 ^4He 蒸汽将使吸附泵降温，最终降到 4K 左右。吸附泵内部为活性碳，在 4K 下对 ^3He 气体产生强烈吸附，大约 5 分钟即可将全部 ^3He 气体吸入。此时 ^3He 存储罐上的气压表应已降为零，确认后关闭 ^3He 存储罐的阀门。

二、液化 ^3He 。首先关闭吸附泵的出口，通过抽 1K Port 使其降温至 1K 左右。然后加热吸附泵，使其吸附的 ^3He 逐步地放出，放出的 ^3He 气体将在 1K Port 处被液化，流入 ^3He Port 并使 ^3He Port 降温。当吸附泵加热到 50K 后，吸附的 ^3He 气体全部放出，此时 ^3He Port 存储的 ^3He 液体的量也达到最大（我们系统 ^3He Port 最大可以存储 30mL 的 ^3He 液体）。

三、降温到 0.4K。停止抽 1K Port，开始抽吸附泵的出口，再次将吸附泵温度降至 4K 左右，强烈吸附使 ^3He 的蒸汽压迅速降低， ^3He 液体的温度也随之降低，最终进入 0.4K。和 ^3He Port 直接相连的 STM 的温度也会同时进入 0.4K。此后只要维持吸附泵在低温（5K 左右），保证 ^3He 的低气压状态，就能保持系统温度在 0.4K，直到 ^3He 液体耗尽。系统在 0.4K 的维持时间（holding time）取决于 ^3He 液体的多少、系统的漏热速率等因素，我们系统的维持时间在 12 小时左右。

如果经上述过程后系统不能达到 0.4K 温度，可能的问题有：（1）样品架出现松动，导致热传导不良而降温缓慢。（2）真空夹层的真空度过低，导致外部的 ^4He （温度 4.2K）与 ^3He Port 之间有热传导。（3）吸附泵或 1K Port 的出口通道

发生堵塞（需要用热的氦气来排堵）。

降温过程离不开对温度的准确测量，为此系统中采用了多种温度计。主要有半导体温度计（Silicon Diode, 1.4K-500K）、热偶和陶瓷电阻温度计（Cernox）等。Cernox 的测温范围较宽（0.1K~420K），并且受外磁场的影响较小，是主要的低温温度计。测量温度采用的是 Lakeshore 公司的低温控制单元，采用四端法测温，精度较高。该单元还可以通过加热来调节系统各部分的温度，并提供 PID 控制，可以实现变温实验。

强磁场的获得需要用超导导线作励磁线圈（超导磁）。我们所使用的超导磁是 Cryogenic 公司所生产，由两组同心的超导导线螺线圈绕成。内线圈材料是 NbSn 合金，外线圈为 NbTi 合金，设计的最高磁场为 11T（对应电流约 100A）。控制单元的型号为 SMS120C，通过改变线圈内电流的大小来改变磁场强度。在使用超导磁之前，要先检查杜瓦中液氦量，保证使用过程中超导线圈始终浸没在液氦中，否则可能出现失超的情况。图 2.7 是超导磁和控制器连接的示意图，蓝色为超导导线。加磁场的过程如下：（1）给控制电阻（superconducting switch）通电流加热，使得电阻附近的超导导线失超。（2）通过控制单元给超导线圈加电流，由于电阻附近的超导导线失超，电流都从超导磁线圈经过。（3）到达设定的磁场之后，停止给电阻加热，电阻附近的超导导线重新进入超导状态。（4）缓慢地撤除外电路中的电流，电流开始从电阻附近的超导导线流过，最终超导导线和超导磁线圈的回路中形成稳定的电流，进入恒流模式。在恒流模式下，可以将超导磁的控制单元关闭，减少电噪声，是我们实验中经常使用的一种模式。撤除磁场的过程是加磁场的逆过程，先将外电路的电流增大到原先设定的值，打开控制电阻的电流，使其失超，超流从超导线圈流向控制单元，最后缓慢地将电流降至零。

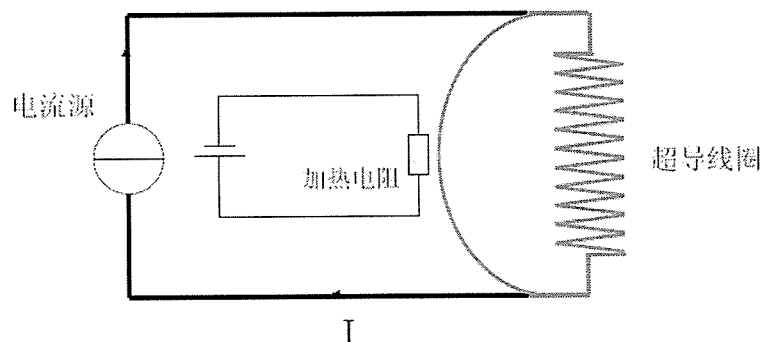


图2.7 超导磁及其控制单元，蓝色为超导线缆。

2.3 分子束外延技术

分子束外延（Molecular Beam Epitaxy, MBE）是生长高质量单晶薄膜和纳米结构的重要手段[1,5]。MBE 首先在 GaAs 的外延生长（即薄膜的晶格与衬底的晶格保持严格的延伸关系）中获得成功，其基本原理是在超高真空的条件下（ $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torr），通过加热蒸发源使具有一定动能的分子或原子沉积到单晶衬底表面，发生吸附、迁移或和表面发生反应后实现材料的外延生长。分子束外延本质上是一种非平衡生长过程。它是气相原子沉积到衬底表面变为固相的过程，是动力学和热力学相互作用的结果。

蒸发源是分子束外延系统的重要组成部分，商用的 MBE 源一般为努森扩散炉（Knudsen Diffusion Cell, K-Cell）。如图 2.8a, K-Cell 包括以下几个主要部分：

（1）坩锅，由热解氮化硼（PBN）、氧化铝（ Al_2O_3 ）或石墨做成，根据蒸发材料的性质选择不同类型。（2）给坩锅加热用的电阻丝，通常是钨丝。（3）由薄钽片做的多层热屏蔽罩，可减小由于热辐射而导致的热量损耗，保证束源温度的均匀。（4）热电偶，用于测量坩锅的温度。再加上一个温控仪就可以精确的通过电流控制坩锅温度来达到希望的束流。（5）用于安装源炉的法兰。另外坩锅前端还配有自动控制的挡板，用来精确控制生长时间。

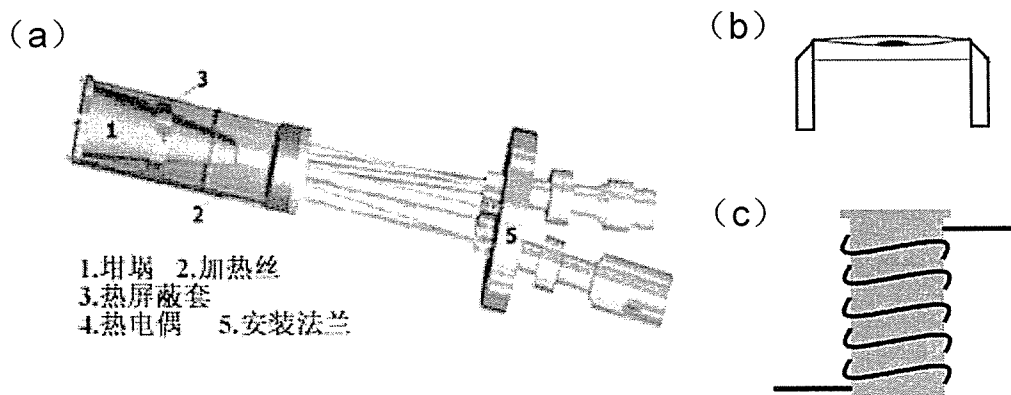


图 2.8 (a) K-cell 蒸发源 (b) 自制钽舟 (c) 自制简易坩锅炉

另外对一些要求不高的材料生长，我们可以自制简易蒸发源，其优点是成本低，方便灵活而且占用空间小。图 2.8b 所示的用薄钽片（厚度小于 0.1mm）制作的舟形装置是最常用的简易源，使用时将蒸发材料置于钽舟中心，通过电流直接加热而蒸发，温度最高可达 1500℃ 以上（可用红外测温仪来测量）。目前我们

尝试过可用钼舟蒸发的材料有 Al、Ag、Au、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Gd、In、Li、Mn、Pb、Sb、Se、Sn、Te、V 和一些有机大分子（如酞菁、C₆₀、并五苯）等。但要注意 Si 和 Ge 等不能用钼舟蒸发，它们在高温下有腐蚀性会破坏钼舟。另外钼舟容量较小，如果需要较高的蒸发量可以自制简易坩埚炉（图 2.8c），即将钨丝绕于小型氧化铝坩埚外，通电流可加热至 500℃ 以上。

对于需要非常高温（~2000℃）才能获得合适束流的材料，如 W、Mo、Nb、Ta 等，可以通过电子束（e-beam）轰击蒸发源来进行生长。而对于常温下是气体、液体的分子或者蒸汽压较高（易升华的）的固体必须用漏阀（Leak valve）引入真空腔来生长。对于比较活泼的金属，如碱金属和一些碱土金属，其单质易氧化，要利用其化合物在特殊的装置中蒸发（SAES Getters）。

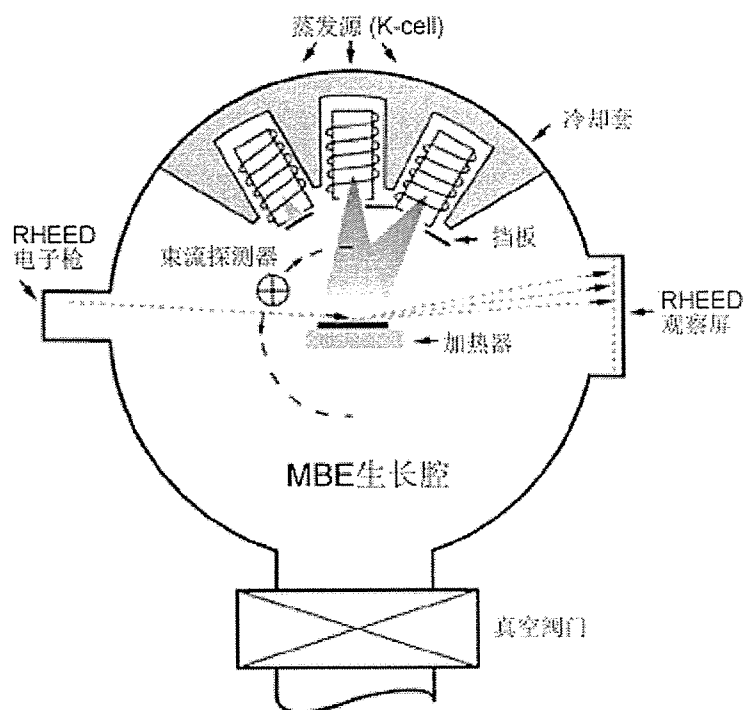


图 2.9 分子束外延系统的示意图

图 2.9 给出了典型 MBE 系统示意图[5]，腔内可以有多个蒸发源，进行多元素共沉积或者掺杂。生长腔内壁可装配冷阱，通入液氮冷却后可以提高系统真空度，减少杂质的影响。K-Cell 蒸发源还配有循环水冷却套，减少对周围环境的热辐射。另外还可以配备 RHEED（反射式高能电子衍射）装置对薄膜生长进行实时观测（由于电子是掠入射，不影响生长过程），得到有关表面相结构，薄膜质

量和生长动力学过程（如 RHEED 振荡）等的许多信息。MBE 技术与其他方法相比有其独特的优点：生长过程是在超高真空环境下进行，衬底清洁，外延材料纯度高。因为蒸发速率较慢（0.1~1 nm/s）而稳定，生长过程具有原子尺度的可控性，可以精确控制薄膜厚度。另外由于生长温度较低，有助于避免衬底或外延层中原子的互扩散以及产生高温热缺陷的，可以得到陡峭的异质界面，适合于生长超晶格、量子阱等特殊结构。

2.4 扫描隧道显微技术

1982年，IBM公司苏黎世实验室的G. Binnig 和H. Rohrer等人发明了扫描隧道显微镜（STM）[6,7]。STM 通过用针尖扫描样品表面，并探测针尖与样品之间的隧道电流实现了原子分辨，从此人们可以在实空间获得物质表面的原子结构信息和电子态信息。发明者也因此获得了1986 年的诺贝尔物理学奖。STM有着广泛的应用范围，它可以在真空、大气、高温/低温和强磁场等环境下工作，甚至还可以在电解质溶液中进行扫描[8,9]，它的出现极大地推动了表面科学的发展并成为纳米结构表征中不可或缺的研究手段。

在STM扫描探针的设计思想下，人们又发展出了原子力显微镜(AFM)、磁力显微镜(MFM)、扫描近场光学显微镜(SNOM)等，统称扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscope-SPM)家族。目前SPM已经广泛地应用于物理、化学、材料和生物学的研究中。STM本身也通过联合极低温，激光等新技术而在不断发展着。下面就结合我们的实验仪器介绍一下STM的基本原理、结构和应用。

2.4.1 STM的基本原理

STM 的工作基于量子力学的电子隧穿效应。当STM 针尖与样品表面的距离达到几个nm 左右时，两者的电子波函数出现交叠，此时如果在两者之间加上偏压 V ，电子就会从一侧穿越真空势垒到另一侧的隧穿，并随之产生一个微弱的隧道电流（图2.10）。当偏压 V 较小时，该电流的大小满足公式：

$$I \propto V \rho_s(E_f) e^{-2kZ} \quad (2.1)$$

其中 $k = \sqrt{2m\phi}/\hbar$ ， ϕ 为样品功函数， ρ_s 为样品局域态密度， Z 是针尖与样品的

距离[8]。功函数的典型值为4eV，由此得到 k 约为 $1\text{\AA}^{-1}$ 。可见当样品和针尖的距离 Z 每增加 $1\text{\AA}$ 时，隧穿电流就会变化一个量级。STM正是利用隧穿电流随间距 Z 指数变化来探测表面的微小起伏，具有很高的纵向分辨率。

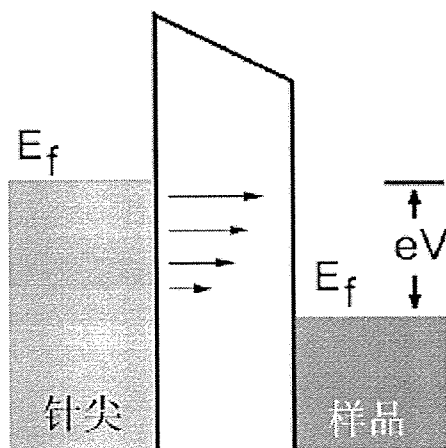


图 2.10 STM 电子隧穿示意图

当针尖与样品间偏压 V 较大时，应采用Bardeen用微扰论给出的电流表达式[10]：

$$I(V) = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E - eV) - f(E)] \rho_s(E - eV) \rho_t(E) |M|^2 dE \quad (2.2)$$

其中 ρ_s ， ρ_t 分别为样品和针尖的局域态密度， $f(E)$ 为费米分布函数， M 是隧穿矩阵元，它的值取决于样品和针尖波函数的交叠积分。可见隧道电流是样品和针尖电子态的卷积和隧穿矩阵元所共同决定的。因此理论上STM图像要经过分析才能获得真实的表面信息。一般情况下 ρ_t 对金属性的针尖可认为是常数， M 在费米能级附近也变化不大，此时1.2式简化为：

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E_F - eV + \varepsilon) d\varepsilon \quad (2.3)$$

上式对 V 求微分得：

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(E_F - eV) \quad (2.4)$$

可见隧道电流的微分（即微分电导）正比于样品的态密度，测量不同偏压下的微分电导值就得到了样品态密度随能量变化，这就是后面要介绍的扫描隧道谱。另

外由图2.10可看出，当样品加正偏压时，电子将由针尖流向样品的空态。反之加负偏压时，电子将由样品的占据态流向针尖的空态。通过改变偏压正负，就可以同时得到样品的占据态与空态的信息，这也是STM的优点之一。

2.4.2 STM的基本构造

STM 技术广泛涉及到精密机械、电子线路设计、计算机自动控制和图形图像处理等，是一门综合技术。STM 系统大体分为机械系统和控制系统两部分，机械系统由针尖、压电扫描器、粗调定位器、样品台、振动隔离系统等构成，控制系统由前置放大器，反馈控制器、进针和扫描系统以及计算机终端等构成，如图 2.11 所示。下面就重点部分予以介绍。

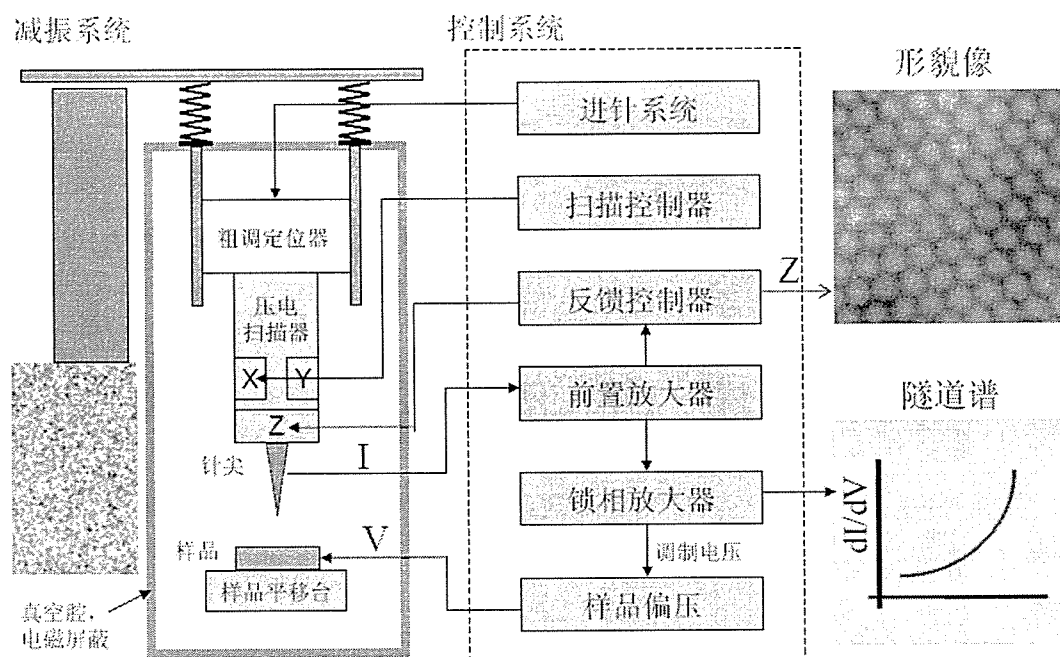


图 2.11 STM 系统示意图

（一）压电扫描器：

为了实现原子分辨，STM需要控制针尖在纳米级的距离上精确移动，这是一般机械装置无法完成的。为此人们利用压电陶瓷材料（PZT）的逆压电效应发明了压电扫描器。加上偏压后，压电扫描器会产生形变，形变量的大小与偏压成线性关系。对一般的压电材料，1伏的偏压可产生5~10nm的位移，因此可以精确控

制针尖移动。

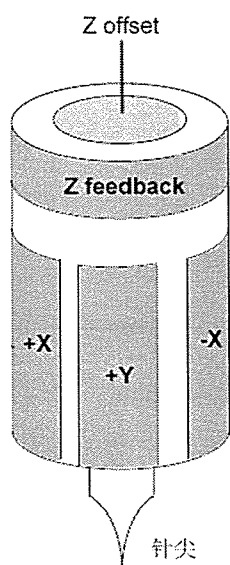


图 2.12 单管扫描器

压电扫描器有几种实现形式[8]，我们系统所用的是单管扫描器[11]（图2.12），它由一根中空的PZT管经过径向极化后做成。管的外壁被划分为+ x ，- x ，+ y ，- y 四个象限然后镀上电极，用来控制针尖在XY平面内扫描。陶瓷管后端外壁和内壁也镀上电极，用来控制针尖Z方向的移动。当连上反馈回路(feedback)后，系统会自动控制陶瓷管在Z方向的长度以维持恒定的隧道电流。

（二）粗调定位器：

前面提到过，STM工作时针尖距样品只有1nm左右的距离，怎样使处于宏观距离的针尖逐步逼近样品最终达到隧穿状态呢，这时我们就要用到粗调定位器，也就是进针装置。对于我们的系统，进针装置是一个三棱柱形的滑块，三个面上各有一对压电陶瓷片，单管扫描器就位于滑块内部（图2.13a）。当压电陶瓷片被施加一定电压后，将发生剪切形变，带动单管扫描器向前运动，然后忽然撤去电压，压电陶瓷片恢复原来的形状。整个过程中滑块受惯性作用，会沿着滑轨向前运动一步(前进距离可小至几个nm)，因此被称作步进器。这样在连续的偏压脉冲作用下扫描管就会沿Z方向连续运动，实现了进针或退针。此

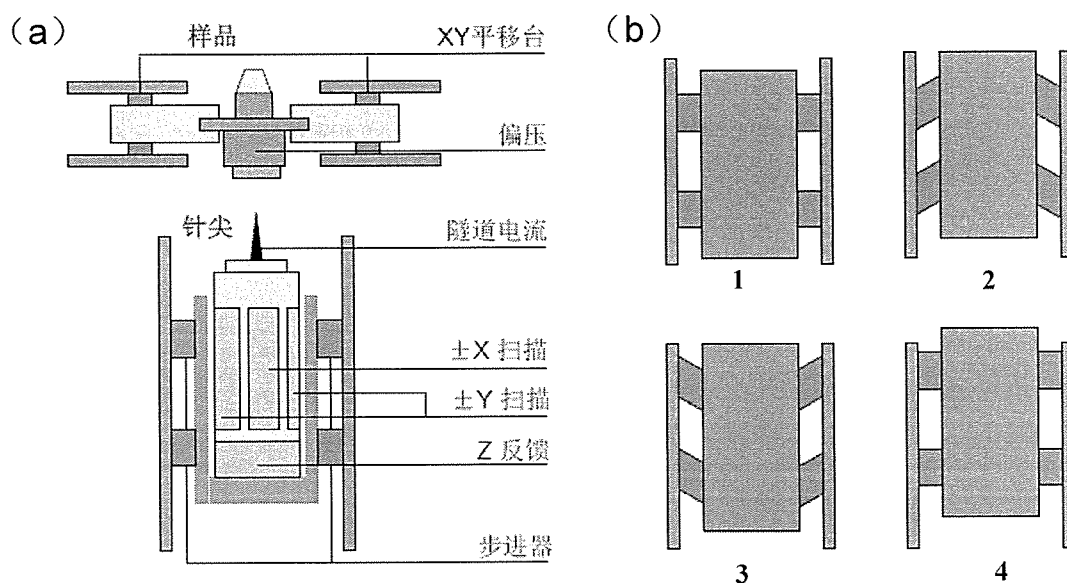


图2.13 (a) 惯性步进器和XY平移台示意图，(b) 步进器运动示意图。

种形式的步进方式由S. H. Pan最先提出[12]。另外系统还配有XY平移台（图2.13a上部），它可以让样品在XY平面内移动（最大移动距离0.5mm），移动原理和步进器相似。有了XY平移台的帮助，我们可以方便的扫描样品的不同区域，因为扫描管的最大扫描范围是很有限的（小于 $1\mu\text{m}$ ）。

（三）反馈系统：

针尖进入隧穿状态后，反馈系统便开始起作用。因为针尖在扫描过程中，样品的表面是起伏不平的，反馈的作用就是维持隧道电流的恒定。如果隧道电流大于设定值，反馈回路就会减小加在扫描管Z电极上的电压，让针尖远离表面；如果隧道电流小于设定值，反馈就会增大Z电极上的电压，让针尖向表面靠近。具体的反馈过程如图2.14所示，隧道电流先经前置放大器转换为电压信号，再经对数放大器使其与距离成正比（见2.1式），然后与设定电流值相比较，得到的误差信号经过增益（gain）后进入积分电路（积分时间 T_c 可调），最后经高压运放放大反馈到扫描管Z电极上。这样，通过记录XY平面每一点上Z电极电压的变化，并将其转化为扫描管的伸缩量，就得到了STM的形貌像（恒流像）。

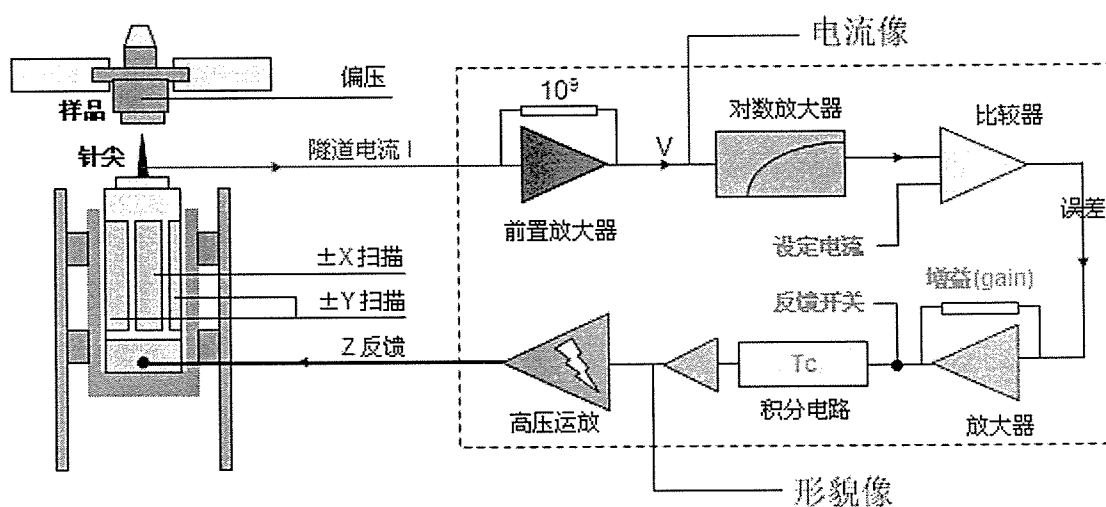


图2.14 STM 反馈电路示意图

恒流模式是STM最常用的模式，但在某些情况下我们也可以关掉反馈进行扫描。此时扫描管的长度将不再变化，称为恒高模式。恒高模式下我们可以记录隧道电流随位置的变化，得到电流像。在原子级平整没有台阶的表面上，利用恒高模式可以得到态密度在一个平面内的真实变化，这对扫描电子驻波有一定用处。

(见第四章)，前提是要保证隧道结的绝对稳定。

(四) 振动隔离和噪声屏蔽：

良好的振动隔离是STM获得原子分辨的必要保证。我们系统的减振措施分为三级：减振沙坑、气动减振台和减振弹簧。前二者过滤掉了20Hz以上的振动噪声，但减振弹簧和STM头附近的连线还需仔细调节来降低更低频的振动。一般来讲弹簧系统的固有频率越低，STM头的固有频率越高，减振效果越好[8]。

电子学噪声是影响STM工作的另一重要因素。因为隧道电流是nA量级的，微弱的电噪声混入都将极大的影响成像质量。我们采取的屏蔽措施主要有：所有与STM测量有关仪器统一接地（地线最好采用深埋于地下的专用地线），并避免其它强电仪器的干扰。所有线缆的屏蔽层保证完整并良好接地，隧道电流线和偏压线的屏蔽层给予两端接地。另外环境中的高频电磁波（射频）能在导线中产生激发，并容易穿过真空腔上的陶瓷通穿(feed through)进入腔内，因此要在必须保留的通穿前面加装射频滤波器。

2.4.3 扫描隧道谱（STS）

由 1.4 式可知，STM 不仅可以获得表面形貌信息，还可以测量表面的局域态密度(LDOS)，这项应用就是扫描隧道谱(Scanning Tunnelling Spectroscopy, STS)。

在进行 STS 测量时，我们首先要关掉反馈系统来保持针尖距离恒定，然后线性的改变偏压并记录电流值，这就得到了 $I \sim V$ 谱。如果要得到 $dI/dV \sim V$ （微分电导）谱，我们可以对 $I \sim V$ 谱进行数值微分，但更好的方法是采用锁相放大器（Lock in）。做法是先在样品偏压上加一个小的调制信号，然后用锁相放大器从隧道电流中取出与调制同频的信号，其幅值就正比于该偏压下的 dI/dV 值。其原理可分析如下：

设原样品偏压为 V_0 ，所加调制偏压为 $\Delta V = V' \cos(\omega t)$ ，因为 ΔV 为小量，可将隧道电流 I 在 V_0 处展开，得到：

$$I(V_0 + \Delta V) = I(V_0) + \left. \frac{dI}{dV} \right|_{V_0} V' \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 I}{dV^2} \right|_{V_0} V'^2 \cos^2(\omega t) + \dots \quad (2.5)$$

可见电流中与 ΔV 的同频信号（一阶响应）就是 V_0 处的 dI/dV 值，即对应于样品的局域态密度值。因为锁相放大器有极强的抗干扰能力，适合于微弱信号的采集，

用它所得到 dI/dV 谱远优于数值微分。

如果在 STM 采取形貌像的同时也记录下每一点的 dI/dV 值, 即可得到 dI/dV 成像 (mapping), 它反映了样品局域态密度在实空间上的变化, 是非常重要的测量手段。

近年来 STS 的重要发展有自旋极化隧道谱 (SPSTS) 和非弹性隧道谱 (IETS)。SPSTS 是利用磁性针尖, 通过隧道磁阻效应来获得表面的磁性信息 [14,15]。IETS 利用二次微分谱 (d^2I/dV^2) 来提取分子振动或磁激发态的信息, 它是 W. Ho 组在单分子振动测量中首次实现的 [16]。图 2.15(a) 是他们的实验结果, 在 C_2H_2 分子上的二阶微分谱中, 358 mV 处出现了特征峰, 对应 C_2H_2 分子 C-H 键的伸缩振动。他们还进一步做了同位素实验, 发现 C_2D_2 分子的特征峰移动到了 266 mV。这是由于氘原子的质量较大, 振动频率降低造成的。

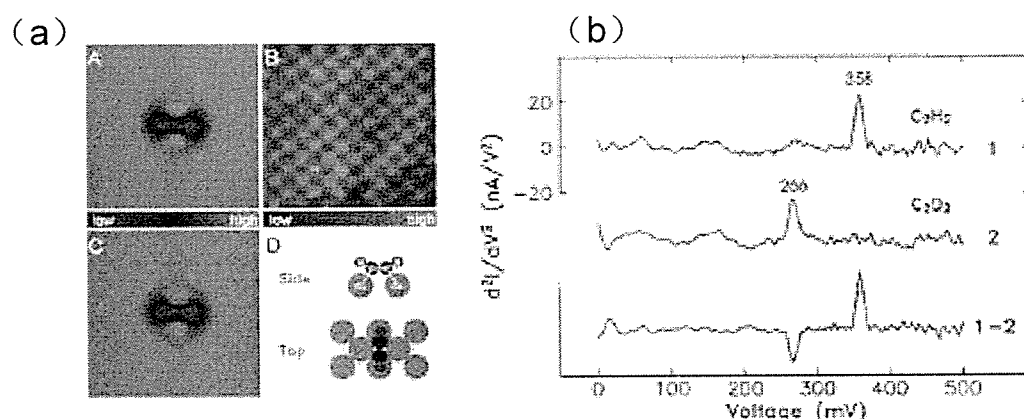


图2.15 (a) C_2H_2 分子在Cu表面的吸附构型, (b) 单分子振动谱的同位素效应。

2.4.4 STM 针尖制作与处理:

针尖是 STM 试验中至关重要的因素, 由 2.2 式, 隧道电流正比与样品与针尖态密度的卷积。无论成像还是做谱 (STS), 针尖态密度都要参与其中。在早期的 STM 试验中, 人们最关注的是如何获得原子分辨像。现在大多数实验和理论都表明: 一个清洁的金属性良好的针尖 (S 波针尖 [13]), 在通常的隧道状态下, 并不能提供金属表面的原子分辨的 [8]。对于做谱来说, 尤其是做超导能隙和磁激发态等在费米面处的 dI/dV 谱, 一个金属性良好的针尖是必须的, 因为这时可认为针尖态密度在费米面附近为常数, 得到的谱可以最大程度反映样品的态密度。可见, 获得清洁的可重复的针尖非常重要, 最常用的两种针尖制备方法是电

化学腐蚀法和机械剪切法。

(一) 电化学腐蚀:

适用于制作钨, 金, 银等针尖。以较为常用的钨针尖为例, 电解液采用去离子水配制的 5mol/L NaOH 溶液。电流源采用自行设计的自动断针恒流源。对 0.5mm 的钨丝, 腐蚀电流约 50-100mA。针尖伸入液面下约 1mm 即可, 腐蚀过程中注意维持液面恒定高度, 仔细调节断针电压使得针尖尖锐。金针尖可采用盐酸做电解液 (浓盐酸与水 1 比 2 混合), 银针尖用浓氨水, 腐蚀方法类似。针尖做好后用乙醇冲洗一下尽快传入真空腔。

(二) 机械剪切:

适用于制作铂铱、铌或其他不太硬的金属针尖。先用砂纸将金属丝打磨光亮, 然后用电子钳或剪刀斜剪出楔形的针尖。用显微镜观察针尖前端, 只要形状规则尖端无毛刺即可。剪切的针尖虽看起来不如腐蚀的尖锐, 但处理后使用效果相近。

针尖传入真空腔后, 因其表面难免有氧化物, 还需要进一步清洁处理。清洁针尖最好的方法是场发射[8] (包括原位场发射), 但需要专门的设备 (还有一定危险性), 一般系统不具备。常用的是电子束轰击处理和原位针尖处理。

1. 电子束轰击加热处理:

此法能有效去除针尖前端氧化层和扫描过程中沾染的样品物质。方法是先将灯丝与针尖距离调至 3mm 以内, 然后灯丝加负高压 (-1200V~-1500V), 针尖放在操纵台上处于接地状态。此时增大灯丝电流, 使灯丝温度达到 1000 度以上, 热电子便发射出来轰击到针尖上使其加热。对于我们的系统, 发射电流在 2 毫安以上可使针尖红热 (1200K 以上), 针尖温度越高清洁效果越好, 但同时针尖可能会被轰击变钝, 需要进一步在金属样品上处理使其尖锐。

2. 原位针尖处理:

原位处理的目的是使针尖前端变尖锐, 消除多针尖现象, 同时保证针尖的金属性。样品采用 Si 衬底上生长的 Pb 岛 (或 Ag 岛)。先将针尖移至岛面上, 加 7-10V 的正偏压脉冲后, 铅原子会在强电场作用下迁移到针尖之上。此时监视 Z 方向反馈, 会看到针尖伸长 (一般几十纳米), 这是因为针尖前端形成了一个由铅原子组成的新针尖。经验表明, 这个新形成的针尖通常是非常尖锐的。通过扫描铅岛边缘和原子台阶, 可判断尖针尖锐程度和有无双针尖。如果有小的双针