

第一章 引言

1.1 纳米科技的起源

纳米科技是 20 世纪 80 年代末 90 年代初才逐步发展起来的前沿交叉性新兴学科,它是指在纳米尺度(1~100 纳米,1 纳米= 10^{-9} 米)上研究物质(包括原子、分子的操纵)的特性和相互作用,以及如何利用这些特性和相互作用的具有多学科交叉性质的科学和技术[1]。纳米科技的最终目的是利用物质在纳米尺度表现出的新颖的物理、化学和生物学的性质制造出具有特定功能的器件。纳米科技与传统学科相结合,产生出纳米物理学、纳米生物学、纳米化学、纳米电子学、纳米加工技术和纳米计量学等若干学科[2, 3]。

最早提出纳米尺度上科学和技术问题的是著名物理学家、诺贝尔奖获得者费曼(Richard P. Feynman)。1959 年他在美国物理年会上作的以 *There is plenty of room at the bottom* 为题的演讲[4]中提出:物理学的规律不排除在原子/分子尺度进行组装,制备器件的可能性。1974 年,科学家唐尼古奇(Taniguchi)最早使用纳米技术(nanotechnology)一词描述精细机械加工。20 世纪 70 年代后期,埃里克·德雷克斯勒(K. Eric Drexler)提出用原子制造自行复制机器的想法,并大力倡导纳米科技的研究。1982 年,IBM 苏黎士实验室的科学家葛·宾尼(G. Binning)和海·罗雷尔(H. Rohrer)发明了扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)[5-7],它能够在实空间中观测原子在物质表面的排列结构和表面的电子态信息,实现了人类直接“看”到单个原子的愿望,对纳米科技的发展产生了积极的促进作用,他们也因此获得了 1986 年的诺贝尔物理学奖。1990 年 7 月,第 1 届国际纳米科学技术会议在美国巴尔的摩与第 5 届国际扫描隧道显微学会议同时举办,《Nanotechnology》与《Nanobiology》这两种国际性专业期刊也相继问世,标志着纳米科技作为一个相对独立学科的诞生。

从九十年代初起,纳米技术迅速发展,显示出勃勃生机。1990 年 IBM 公司 Almaden 实验室的 D. Eigler 利用低温、超高真空条件下的 STM,在镍(110)表面将 36 个氩原子排出世界上最小的 IBM 商标(图 1.1(a)) [8],首次实现了费曼提出的操纵原子的设想。中国科学院北京真空物理实验室的研究人员于 1994

年初，以超真空下的 STM 为手段，在室温下，在 Si(111)-7×7 重构表面操纵原子写出“中国”等字样（图 1.1(b)）[9]。近年来，一些国家纷纷制定相关战略或者计划，投入巨资抢占纳米技术战略高地。

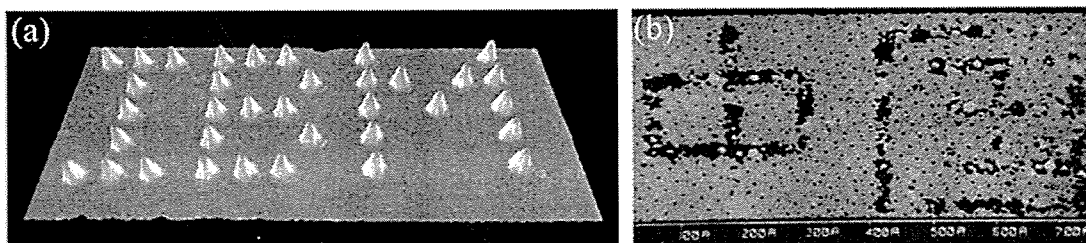


图 1.1 利用 STM 操纵原子形成的纳米结构：(a) 世界上最小的 IBM 商标[8]；
(b) 最小的汉字“中国”字样[9]。

1.2 量子尺寸效应

当材料的尺寸下降至纳米量级时，即在某一方向上的特征尺寸可以与电子的德布罗意波长相比拟时，材料会表现出明显区别于体材料的低维特征，如量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧穿效应等[10]。根据空间受限维度的增加，材料从三维体系变为二维体系（量子阱或超晶格）、一维体系（量子线）和零维体系（量子点）[11, 12]，其结构示意图和相应的电子态密度随能量变化曲线如图 1.2 所示[13]。电子波函数由连续的平面波函数（3D）变为分立的驻波波函数（2D 和 1D）和类 H-原子轨道波函数（0D）；电子态密度由平滑的连续性函数（3D）变为阶梯型（2D）、锯齿型（1D）和 δ 函数（0D）。我们以二维体系（量子阱）为例，详细地阐述量子尺寸效应（量子阱态）及其对材料物理和化学性质的影响。

像量子力学教科书中描述的那样，理解量子阱态最简单的模型就是“particle in a box”模型[14]。电子在一维无限深势阱运动，由于受到势垒的限制，会形成分立的量子阱态，如图 1.3（a）所示。由驻波必须满足的几何条件可给出，

$$\text{允许的波矢 } k = \frac{n\pi}{d} \quad (1-1)$$

$$\text{量子化能级 } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{d} \right)^2 \quad (1-2)$$

$$\text{电子波函数 } \psi \propto \sin\left(\frac{n\pi z}{d}\right) \quad (1-3)$$

其中 n 是量子数（整数）， d 是薄膜厚度（势阱宽度）， m 是自由电子质量。

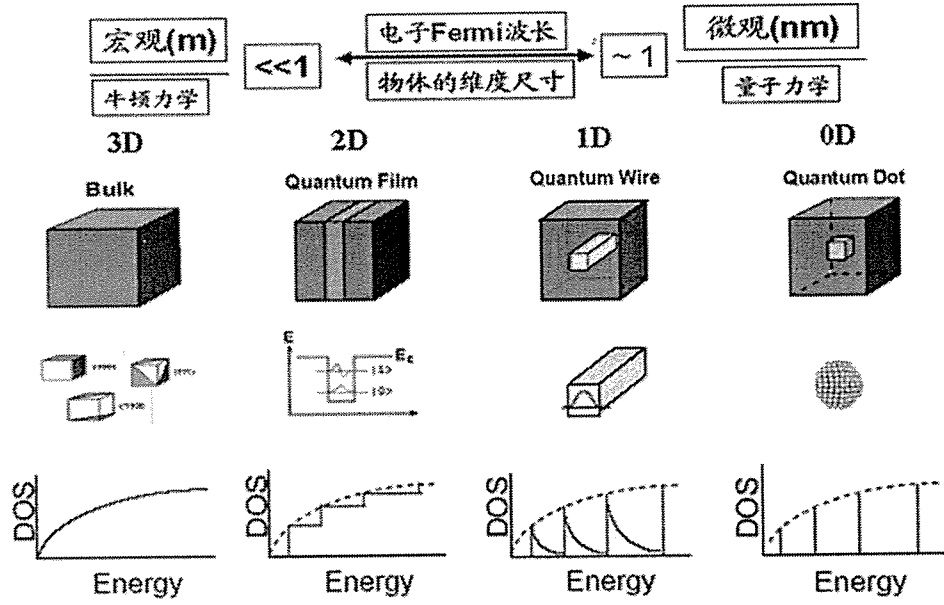


图 1.2 不同维度材料的结构以及电子态密度示意图。

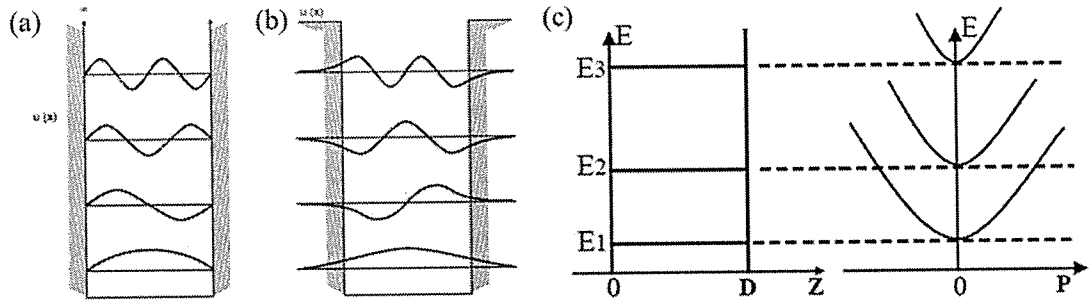


图 1.3 (a)、(b) 一维方势阱中电子波函数示意图，(a) 无限深势阱，(b) 有限深势阱。

(c) 量子化能级的示意图， $P = \sqrt{P_x^2 + P_y^2}$ 代表平面内的动量。

一维无限深势阱仅是理想情况，实际情况中遇到的是有限深势阱，如图 1.3 (b) 所示。此时电子波函数与无限深势阱情况类似，只是阱内波函数在边界处指数衰减并延伸至阱外，因此通过解边界条件就可求得有限深势阱的电子波函数。

二维体系只在一个方向受限，而在另外两个方向是不受限的。如用 MBE 方法生长的薄膜，在垂直膜面方向会形成量子化的能级，而在平行膜面方向则类似于二维电子气。因此体系的能量 E 可表示为：

$$E(k_{||}, n) = \hbar^2 k_{||}^2 / 2m + n^2 \hbar^2 \pi^2 / 2md \quad (1-4)$$

其中整数 n 代表垂直于表面方向的第 n 个能级, $k_{//}$ 代表平行波矢。量子化能级的示意图如图 1.3 (c) 所示, 能带底在 $k_{//}=0$ 的位置。

在实际体系中, 考虑到表面和界面的影响, 利用相位积累模型 (Phase Accumulation Model), 也叫波尔-索莫菲量子化条件, 可以很好地解释金属薄膜中的量子尺寸效应[14-16]。在这个模型中, 假定电子不断地在真空/薄膜的表面以及薄膜/衬底的界面间作往返运动, 如图 1.4 所示。如果电子在薄膜中往返运动的相位加上在界面和表面的相位变化是 2π 的整数倍时, 驻波解对应着特定的束缚态 (量子阱态)。

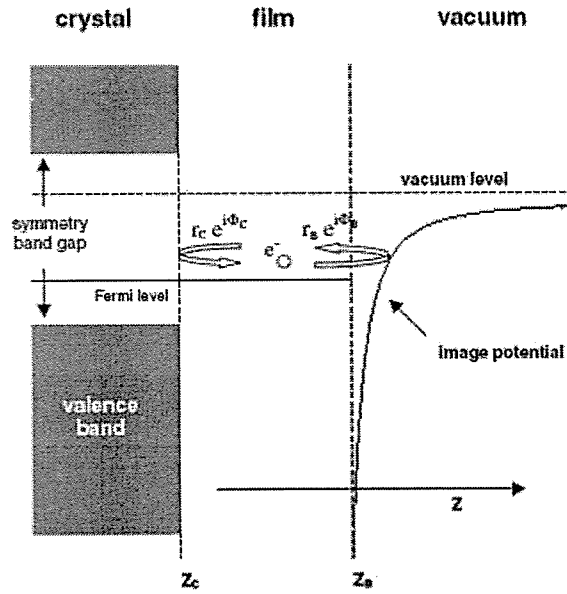


图 1.4 相位积累模型示意图。薄膜中的电子被衬底的能隙以及真空中的镜像势垒所限制, 在薄膜中往返运动, 形成束缚的量子阱态。薄膜厚度为 0 时, 最低的能量状态为表面态, 最高的能量状态对应于镜像势垒态。 r_c 和 r_s 分别代表电子在界面和表面的反射系数[15]。

对于厚度为 d 的薄膜, 量子化能级所对应的驻波解可以表示为

$$\phi_c + 2kd + \phi_s = 2\pi n \quad (1-5)$$

其中 ϕ_s 和 ϕ_c 分别是电子在表面和界面反射时的相位变化, k 是电子在垂直薄膜表面方向上的波矢, $2kd$ 对应于电子在薄膜中往返运动的相位积累。

$$\phi_c = 2 \arcsin[(E - E_L) / (E_U - E_L)]^{1/2} - \pi \quad (1-6)$$

$$\phi_s / \pi = [3.4 / (E_U - E)]^{1/2} - 1 \quad (1-7)$$

其中 E_L 和 E_U 分别为能隙底和能隙顶的能量,真空能级为 E_V ,束缚态的能级为 E ,都是以电子伏特为单位。

量子尺寸效应能够调制材料的电子结构,进而对其物理性质与化学性质产生重要的影响。人们发现金属薄膜的很多性质,例如磁耦合[17,18]、热稳定性[19]、超导转变温度[20]、电声子耦合强度[21]、扩散系数[22]、Au 颗粒的催化活性[23]、Pb 的氧化[24]以及酞菁类分子的吸附[25]等,都可以由量子尺寸效应来进行调制。

1.3 薄膜生长

薄膜的生长作为一个复杂的非平衡过程,是动力学因素和热力学因素相互竞争的结果。其中,热力学因素指驱使材料形成能量最低的结构的因素,如晶格失配、表面能和界面能等;动力学因素是指生长过程中的一些具体条件,如生长速率、生长温度等。生长动力学因素对薄膜的生长有着至关重要的作用,不同的生长过程所获得的结构可能是完全不同的[26-29]。

在薄膜生长中原子扩散是一个极为重要的动力学过程,具体表现为:原子在表面上的吸附、脱附、扩散、聚集成核和原子岛的长大等过程,如图 1.5 所示。

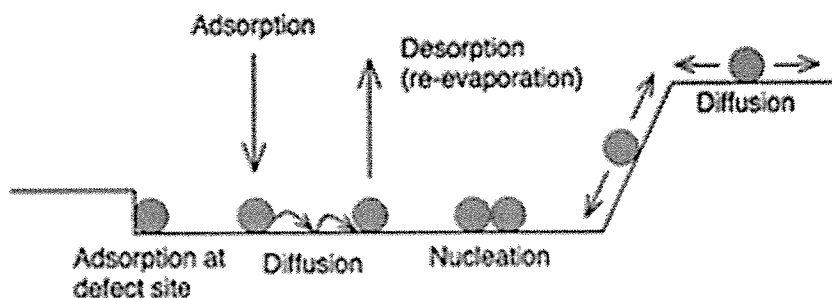


图 1.5 薄膜生长中原子成核和生长的示意图[26]。

通常薄膜生长可以分为以下三种生长模式:层状生长(Frank-van der Merwe, FM 或 layer-by-layer, LBL)、混合生长(Stranski-Krastanov, SK)和岛状生长(Volmer-Weber, VW),如图 1.6 所示。从热力学角度来说,外延生长过程中的不同生长模式取决于衬底的表面能 $\gamma_{\text{substrate}}$ 、外延层的表面能 γ_{outlayer} 和界面能 $\gamma_{\text{interlayer}}$ 的比较关系 $\Delta\gamma = \gamma_{\text{substrate}} - \gamma_{\text{outlayer}} - \gamma_{\text{interlayer}}$,以及由于晶格失配所导致的应力能。

(1) 层状生长：满足 $\Delta\gamma \geq 0$ 且外延层与衬底晶格匹配，沉积原子倾向于与衬底原子键合，一个原子层接着一个原子层地生长成平整的薄膜；

(2) 岛状生长：满足 $\Delta\gamma \leq 0$ 且外延层与衬底晶格失配，此时沉积原子易与其它的沉积原子相互结合形成三维岛，避免与衬底原子键合，从而使表面变粗糙；

(3) 混合生长：在最开始一两个原子层厚度时采用层状生长，之后转化为岛状生长。虽然满足 $\Delta\gamma \geq 0$ ，但由于外延层和衬底之间晶格失配较大，沉积原子将先按照 FM 生长模式形成二维薄膜，随着厚度的增加，应力越来越大，当薄膜超过一定临界厚度后，沉积原子将会按照 VM 生长模式形成三维岛以释放应力。

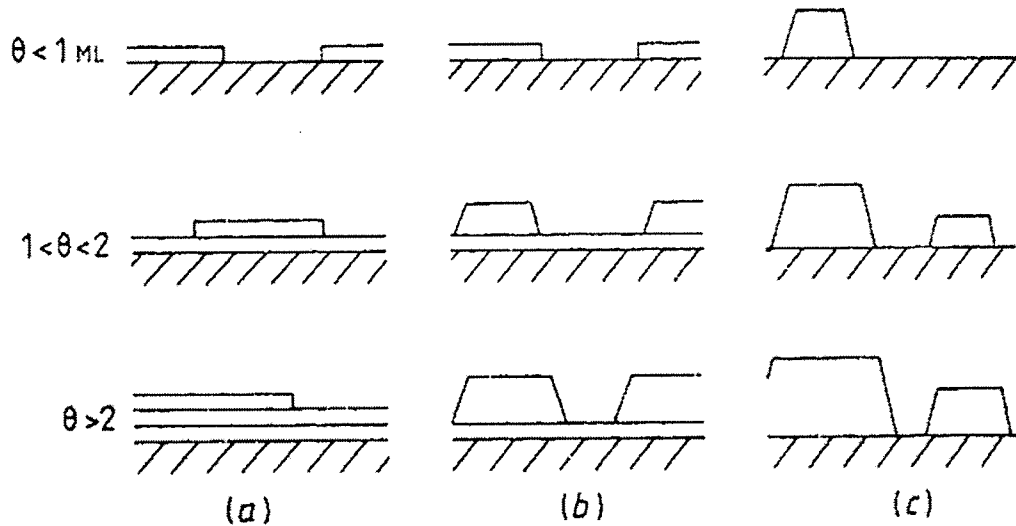


图 1.6 薄膜生长模式示意图[26]。(a) 层状生长，(b) 先层状生长后岛状生长，(c) 岛状生长。

在异质外延生长中，还有一种很重要的方法，叫作范德瓦尔斯外延 (van der Waals epitaxy)，可用来制备晶格失配很大的异质结[30,31]。对于表面存在着悬挂键的以共价键结合的衬底，适合生长晶格失配很小的材料，因为共价键的长度和方向是很难改变的，如图 1.7 (a) 所示。对于离子键结合的衬底，对生长材料的晶格失配的要求会降低，因为这时会在界面处形成中间层来实现晶格常数的逐渐过渡，如图 1.7 (b) 所示。当一个层状材料生长在另一个表面没有悬挂键的层状材料上时，两者之间是范德瓦尔斯作用，其晶格失配可以完全释放，这种生长方式就叫作范德瓦尔斯外延，如图 1.7 (c) 所示。若利用某些元素将衬底表面的悬挂键饱和，再生长层状材料，可以实现准范德瓦尔斯外延的生长，如图 1.7 (d) 所示。范德瓦尔斯外延也适用于有机材料的生长。本论文中讲到的石墨烯表面

$F_{16}CuPc$ 分子、 Bi_2Se_3 薄膜和 $FeSe$ 薄膜的生长，以及 $FeSe$ 薄膜表面 Bi_2Se_3 薄膜的生长均属于范德瓦尔斯外延。

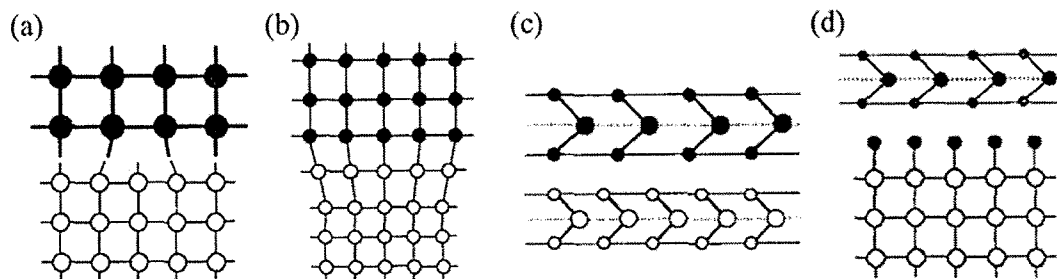


图 1.7 界面结合的几种方式[31]。(a) 共价键，(b) 离子键，(c)范德瓦尔斯力，(d) 准范德瓦尔斯力。

1.4 石墨烯

石墨烯 (graphene) 是继零维富勒烯 (C_{60}) 和一维碳纳米管之后被科学家发现的另一种新型低维碳材料[32]，它是由单层碳原子组成的蜂窝状二维晶体。它可以包裹起来形成富勒烯，卷起来形成纳米碳管，层层堆积形成石墨，如图 1.8 所示[33]。一方面，石墨烯独特的能带结构和载流子性质可用来验证物理学中的一些重要理论；另一方面，石墨烯可在电子、信息、能源等多个领域获得重要的实际应用，因此石墨烯自 2004 年发现以来就成为全世界范围内的研究热点[34]。2010 年 10 月 5 日，瑞典皇家科学院在斯德哥尔摩宣布，将本年度的诺贝尔物理学奖授予英国曼彻斯特大学的安德烈·盖姆 (Andre Geim) 和康斯坦汀·诺沃肖洛夫 (Konstantin Novoselov)，以表彰他们在二维材料石墨烯方面的开创性实验研究。

1.4.1 石墨烯的晶体结构与能带结构[35]

石墨烯中每个碳原子以 sp^2 杂化轨道与最邻近的三个碳原子形成 σ 键，键间夹角均为 120° ，另一个 p 电子轨道 (长轴垂直于石墨烯平面) 与相邻碳原子的 p 电子形成 π 键，所有的 π 键在石墨烯平面内形成了大 π 键，对应的电子称为 π 电子。石墨烯是六角晶格，每个元胞有两个碳原子 (A 和 B)，如图 1.9 所示。

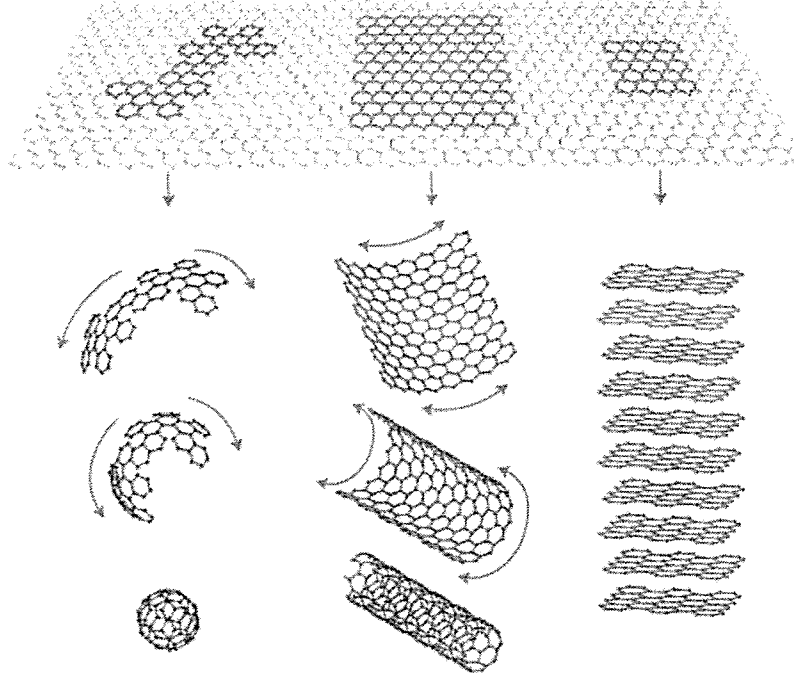


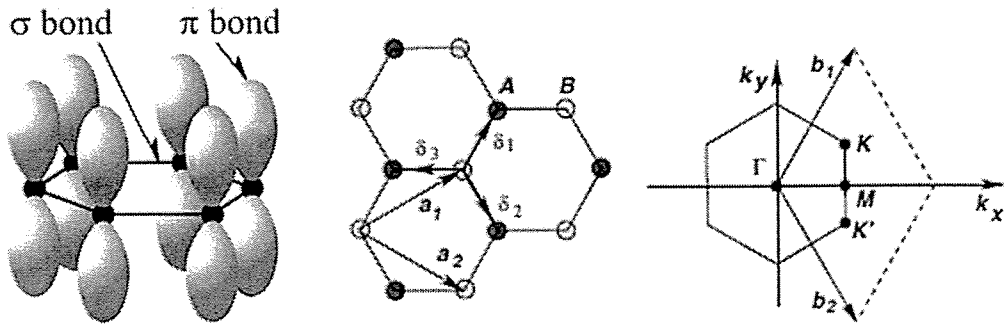
图 1.8 石墨烯及其构建的零维富勒烯、一维碳纳米管和三维石墨。

晶格基矢
$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (1-8)$$

这里 $a \approx 1.42 \text{ \AA}$, 是碳-碳之间的距离。

倒空间的晶格矢量为
$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (1-9)$$

石墨烯的物理性质主要是由分布在布里渊区(Brillouin zone)角上的 K 和 K' 点处的能带结构决定的。早在1947年, 华莱士(P. R. Wallace)就首次计算了石墨烯的电子结构, 并且发现其具有奇特的线性色散关系[36]。图1.10给出了石墨烯的能带结构, 导带与价带交于 K 和 K' 点, 这点就叫作石墨烯的Dirac点。在 K 和 K' 点附近, 我们可以把波矢 $\mathbf{k}$ 写成 $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$, 其中 $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$ 。通过将能带在Dirac点展开,

图 1.9 石墨烯的 sp^2 杂化轨道、六角晶格和布里渊区。

我们可以得到电子能量和波矢的关系,

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) \approx \pm v_F |\mathbf{q}| + O[(q/K)^2], \quad (1-10)$$

其中 $\mathbf{q}$ 是相对于 Dirac 点的动量, $v_F \approx 1 \times 10^6 \text{ m/s}$, 是费米速度。略去高阶小项, 得到线性色散关系,

$$E(\vec{k}) = \pm \hbar v_F \vec{k} \quad (1-11)$$

在凝聚态物理中, 绝大部分的体系是用薛定谔方程来描述的, 它们的色散关系满足 $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$, 其中 m^* 是电子有效质量。石墨烯是个例外, 它的线性的色散关系导致载流子的有效质量为零。由于线性色散关系, 能带在 Dirac 点附近为两个对顶的圆锥, 也叫狄拉克圆锥 (图 1.10)。石墨烯中每个原胞包含 A 和 B 两个原子, 在 Dirac 点处 (K 和 K') 电子的波函数可以表示成 A 和 B 原子波函数的线性组合, 这与电子自旋有相同的数学表示, 所以被称作赝自旋。赝自旋表征电子波函数在 A 原子和 B 原子位置的相对大小。综合考虑石墨烯中载流子的这些特点, 在狄拉克点附近, 载流子的运动可以用相对论性的狄拉克方程来描述, 因此载流子叫做无质量的 Dirac 费米子[37]。

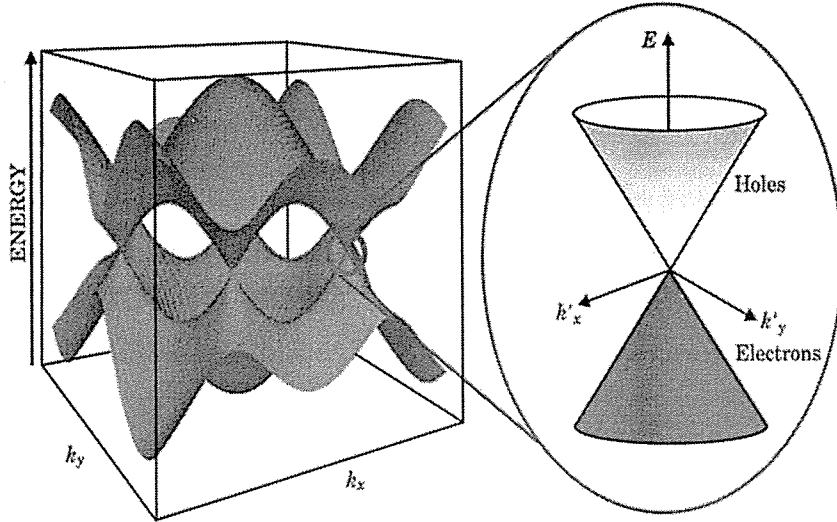


图 1.10 石墨烯的能带结构。导带与价带交于 K 和 K' 点, 被称为 Dirac 点。

1.4.2 石墨烯的制备方法

石墨烯的制备方法, 经过近几年的研究, 已经取得了突破性进展, 下面就介绍一下常用的三种方法。

(1) 微机械剥离

石墨烯的首次制备便是采用这种方法[32]。用胶带粘住石墨薄片的两侧，撕开胶带，薄片也随之分为二。不断地重复这个过程，石墨越来越薄，最终就可以得到一定层数的石墨烯。这种方法制备的石墨烯晶体结构较为完整，缺陷较少，弱点是无法控制单层石墨烯的尺寸大小，无法应用于量产。

(2) 过渡族金属催化外延法[38]

以过渡族金属（如 Ni(111) [39], Ru(0001) [40], Pt(111) [41], Ir(111) [42], Pd(111) [43], Co(0001) [44], Rh(111) [45], Cu(111) [46] 等）为基底，将碳氢化合物吸附于表面，通过加热使吸附气体催化脱氢从而形成石墨烯结构。外延生长的大面积的石墨烯可以方便地转移到其它的衬底上[47, 48]，这为石墨烯器件的制作提供了可能性。

(3) 高温热解碳化硅（SiC）[49]

由于硅的饱和蒸气压比碳的大，碳化硅加热到高温后， $\text{SiC} \xrightarrow{\text{加热}} \text{Si} \uparrow + \text{C}$ ，表面的硅原子就会蒸发逃逸，留下的碳原子重新组合形成石墨烯。在碳化硅表面生长的石墨烯具有很高的质量且衬底为半导体，可以直接利用现有的基于 Si 片的半导体工业技术制作器件。我们使用的石墨烯均是用这种方法制备的。

碳化硅具有层状结构，其基本构成单元为一层硅原子和一层碳原子组成的硅碳双层。根据硅碳双层堆积的形式，SiC 有 200 多种构型，分别属于立方晶格和六角晶格，人们常用的是六角晶格的 4H-和 6H-SiC 来生长石墨烯[37]。我们使用的是 6H-SiC，图 1.11 所示是它的晶体结构。碳化硅是极性晶体，在与 c 轴垂直

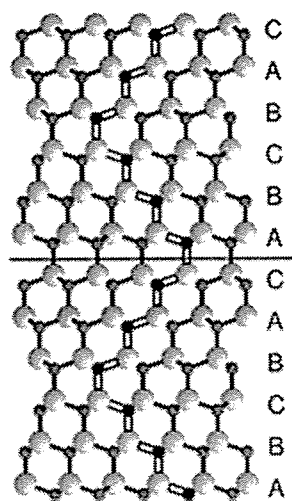


图 1.11 6H-SiC 的晶体结构

的晶体表面，一个是硅终止的，叫硅面（(0001)面），一个是碳终止的，叫碳面（(000-1)面）。这两个表面均可用于生长石墨烯，但其结构和性质是很不一样的。在硅面，石墨烯的生长是自限制的，厚度只有几个原子层。在碳面，石墨烯比较厚，10 层左右，由于石墨烯层与层之间的堆积是无序的，因此每层石墨烯都保持单层石墨烯的性质[50]。我们使用的石墨烯是在 6H-SiC(0001) 表面外延生长的。在硅面生长的石墨烯与衬底 SiC 之间存在着缓冲层(buffer layer)，

它向石墨烯转移电子，导致石墨烯的 Dirac 点远离费米面，形成电子型掺杂。随着石墨烯层数增加，由于电子屏蔽作用，石墨烯的掺杂浓度迅速降低，Dirac 点也逐渐接近费米面，如图 1.12 所示[51]。

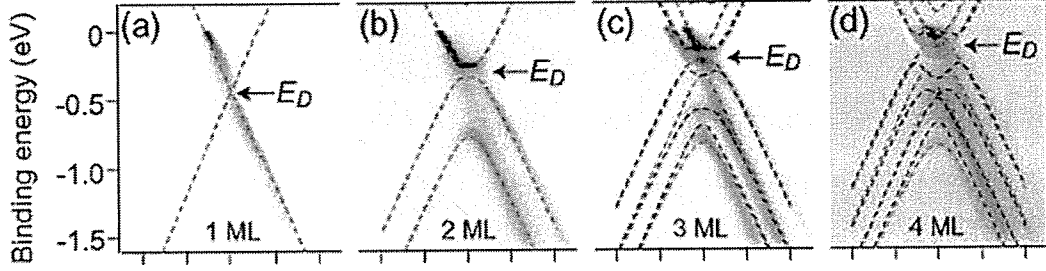


图 1.12 1-4ML 的石墨烯在 Dirac 点附近的 ARPES 谱[51]。

1.4.3 石墨烯的物理性质

(1) 高的载流子迁移率

科学家们通过微加工技术制备出悬空的石墨烯并测得在载流子浓度 $n=2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 时其载流子迁移率可高达 $200000 \text{ cm}^2/\text{V s}$ ，平均自由程约为 $1.2 \text{ }\mu\text{m}$ ，和器件的尺度相当($\sim 2 \text{ }\mu\text{m}$) [52]。此时石墨烯器件中的输运性质应当用弹道输运来描述。

(2) 朗道能级

在磁场下，石墨烯的线性色散关系演变为分立的非等间隔的朗道能级 $E_n = E_D + \text{sgn}(n)\sqrt{2e\hbar v_F^2 B|n|}$ ， $n = \dots -2, -1, 0, 1, 2, \dots$ ，这与传统二维电子气的朗道能级 $E_n = (n+1/2)\hbar\omega_c$ ($\omega_c = eB/m, n = 0, 1, 2, \dots$) 明显不同，如图 1.13 (a) 和 (b) 所示。Stroscio 研究组利用 STM/STS 在 4.3K 下研究了石墨烯的朗道能级，如图 1.13 (c) 所示 [53]；在更低温度下 (13mK)，他们观察到了石墨烯在 $N=1$ 的四重简并态，如图 1.13 (d) 所示 [54]。

(3) 量子霍尔效应

室温下，人们在 SiO_2 表面剥离的单层石墨烯上就观察到了量子霍尔效应 [55,56]，这一方面是由于石墨烯高的迁移率，另一方面是由于石墨烯朗道能级的能量间隔比较大。室温下观察到的量子霍尔效应是半整数的，在低温条件下，人们在悬空的石墨烯上还观察到了分数量子霍尔效应 [57,58]。

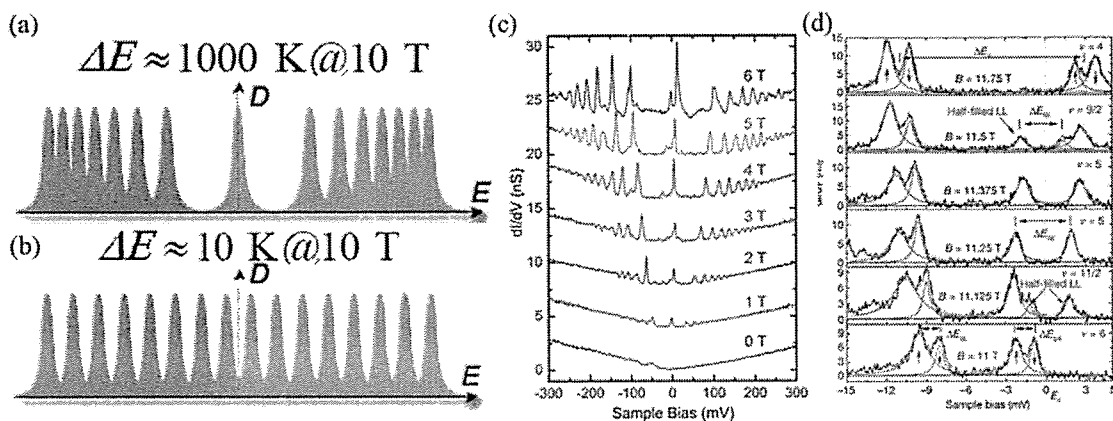


图 1.13 (a)、(b) 石墨烯和传统二维电子气的朗道能级示意图。(c)、(d) 利用 STS 观察到的外延石墨烯表面的朗道能级和四重简并态。

1.5 拓扑绝缘体简介

拓扑绝缘体是一类由自旋-轨道耦合作用导致的新奇的量子物质态[59-64]。它完全不同于传统意义上的“金属”和“绝缘体”，它的体内是有能隙的绝缘态，但表面或边缘是无能隙的金属态。这种无能隙的表面金属态也完全不同于一般意义上的由于表面未饱和键或者是表面重构导致的表面态，它来源于材料的体电子态的拓扑结构，并受时间反演对称性的保护。这种表面态形成一种无有效质量的二维电子气，它需要用狄拉克方程描述，而不能用薛定谔方程。与石墨烯的不同之处在于它的表面态有奇数个 Dirac 点而且自旋分辨的；石墨烯有偶数个 Dirac 点而且自旋简并的。如果使拓扑绝缘体与磁性或者超导材料相作用，将有可能发现新的物质相或者理论预言中的粒子，如磁单极子[65]和 Majorana 费米子[66]等。拓扑绝缘体这些独特性质为自旋电子学器件设计和量子计算开辟了新的途径，是当前凝聚态物理领域中的一个热点问题。

1.5.1 拓扑学与量子霍尔效应

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。拓扑学只关心空间本质的性质，例如一个面包圈和一个带把手的杯子是没有区别的：每一个都有一个洞，能够通过不带有粘合和切割的操作得到另一个，它们有相同的拓扑不变量；而面包却不能通过同样的办法变为面包圈，除非在其

上打个洞，它们有不同的拓扑不变量（见图 1.14）。拓扑不变量（记为 g ）定义为高斯曲率在整個曲面上的积分，它们与曲面上“洞”的数目是直接对应的。对于带把的杯子或者面包圈， $g=1$ ；而对于面包， $g=0$ 。

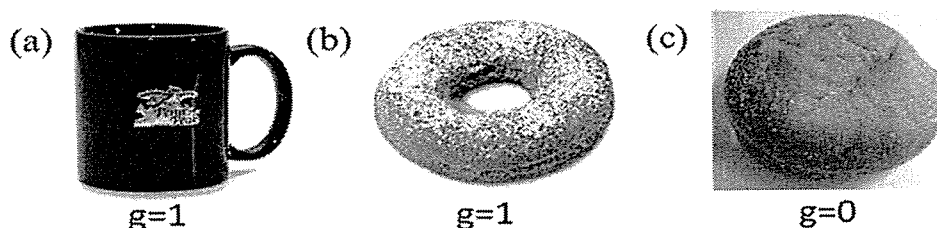


图 1.14 物体形状的拓扑性质。(a) 杯子，(b) 面包圈，(c) 面包。

在上世纪 80 年代以前，人们是利用朗道的对称性自发破缺理论对物态进行分类的，但随着量子霍尔效应的发现及对其的深入了解，材料的拓扑性质作为物态分类的新标准开始扮演日益重要的角色[67]。

1980 年，K. V. Klitzing 等人发现了整数量子霍尔效应（IQHE）[68]，1982 年，崔琦等人又发现了分数量子霍尔效应（FQHE）[69]，二者合称为量子霍尔效应（QHE）。当外加磁场增强到一定程度后，二维电子气的霍尔电导不再随磁场成连续变化，而是呈现一个一个的量子化平台。进一步的研究发现，当体系处于量子霍尔态时，样品内部处于绝缘态，只是在体系边缘上存在着一维的无耗散的电流通道，并且此边缘态具有手征性，也就是说边缘态电子只能沿着边界朝某一个固定的方向传播。电子除了电荷属性外还具有自旋属性，是否存在量子自旋霍尔效应，使得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？2005 年 C. J. Kane 和 E. J. Mele 在研究 Graphene 的自旋轨道耦合效应时指出其中会出现量子自旋霍尔效应[70]，但由于 Graphene 中自旋轨道耦合太弱，形成的体能隙非常小，大约只有 10^{-3}meV [71]，以至于在实验中很难被观察到。2006 年 Bernevig 等人提出了在自旋轨道耦合相互作用非常强的 CdTe-HgTe-CdTe 量子阱中可以通过调制 HgTe 层的厚度实现量子自旋霍尔态[72]，随后在 2007 年，这一效应被 Molenkamp 研究组的实验所证实[73]。

量子霍尔态和量子自旋霍尔态是两种新的物质态，他们的体态都显示出绝缘态能带结构的特点，但它们与绝缘态有本质的不同。图 1.15 具体类比了此三种

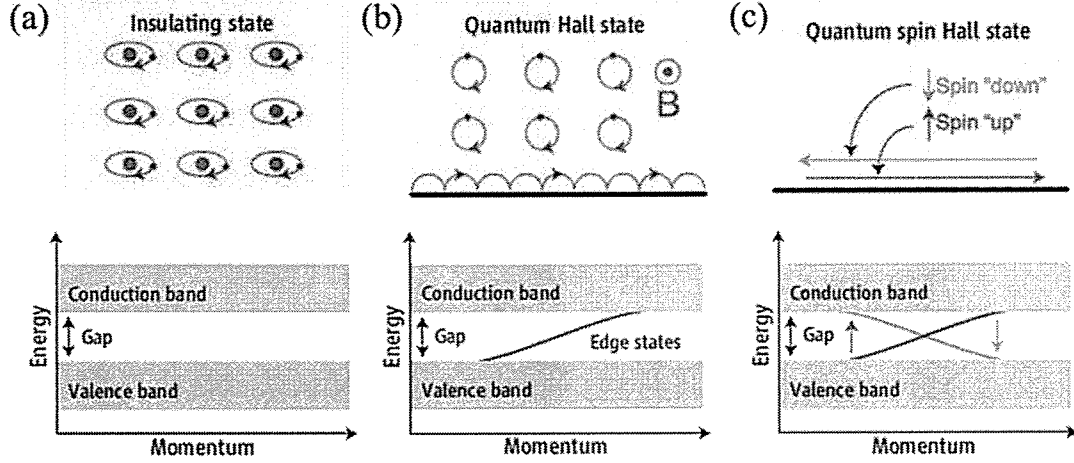


图 1.15 绝缘态、量子霍尔态和量子自旋霍尔态的电子结构。(a) 绝缘态中电子都被束缚在原子周围做局域化轨道运动；其电子结构中有一个体能隙把占据态和非占据态分开。(b) 强磁场下的二维量子霍尔态中的电子在洛伦兹力下同样沿着局域化轨道运动，但是在体系边缘处会发生电子运动的跳跃行为，所以会出现导电的边缘态；其电子结构类似绝缘态情况会有一个体能隙，但在能隙中存在一支边缘态连接价带和导带。(c) 量子自旋霍尔态类似量子霍尔态，在能带结构中存在一个体能隙，而且边缘态位于体能隙之中连接导带和价带。所不同的是，这里边缘态是自旋分辨的，自旋相反的两支表面态沿着相反的方向运动[74]。

物质态的电子结构[74]。这些物质态虽然体能带结构是相似的，但是可以从数学上的拓扑分类来区分这些体能带结构，进而区分出这些物质态。绝缘态是一种拓扑平庸态，而量子霍尔态和量子自旋霍尔态都属于拓扑非平庸态。对于量子霍尔态，我们用 Chern 拓扑数 (n) 来区分[75]。当 Chern 数 $n=0$ 时，体系处于普通的绝缘态，当 Chern 数 $n \neq 0$ 时，体系处于量子霍尔态，在体系边缘会出现手征性的边缘态。对于量子自旋霍尔态可以用 Z_2 拓扑数来分类[59,76,77]， Z_2 数非平庸时，体系处于量子自旋霍尔态，体系边缘会出现 helical 性质的边缘态。

1.5.2 三维拓扑绝缘体

我们前面提到的实现量子自旋霍尔态的体系，就是二维拓扑绝缘体[59]。二维量子自旋霍尔态的概念可以被直接推广到三维体系[78, 79]，称为强拓扑绝缘体。同样，强拓扑绝缘体也是由自旋轨道耦合效应产生的一种物质态。我们首先利用 Z_2 拓扑不变量对受时间反演保护的二维绝缘体进行分类，再将其推广到三维体系。图 1.16 给出的是时间反演不变的二维绝缘体的电子态示意图，其动量沿着边缘的方向。Kramer 定理要求边缘态在时间反演不变的动量点 $k_x = 0$ 和 π/a

(Kramer 简并点) 是二重简并的，即边缘态在 Kramer 简并点处自旋向上和自旋向下的电子的能量是相同的。远离 Kramer 简并点之间，由于自旋轨道耦合作用，自旋向下和自旋向上的电子的能量简并性消失。有两种连通方式可以将 $k_x = 0$ 和 π/a 的电子态联系起来，这两种连通方式之间的拓扑性不同，可用前面提到的 Z_2 拓扑不变量 ν 来区分： $\nu=0$ 表示在两个 Kramer 简并点之间边缘态与费米能级相交的次数是偶数次（图 1.16 (a)）； $\nu=1$ 表示在两个 Kramer 简并点之间边缘态与费米能级相交的次数是奇数次（图 1.16 (b)）。按照图 1.16 (a) 方式连接的边缘态可以被挪开从而空出能隙避免与费米能级相交，而按照图 1.16 (b) 方式连接的边缘态则不可避免地要与费米能级相交。前者对应于拓扑性平庸的绝缘态，其边缘态很容易受到外界的干扰而打开能隙；而后者对应于拓扑性非平庸的绝缘态，在哈密顿量被连续改变的情况下始终存在着无能隙的边缘态。

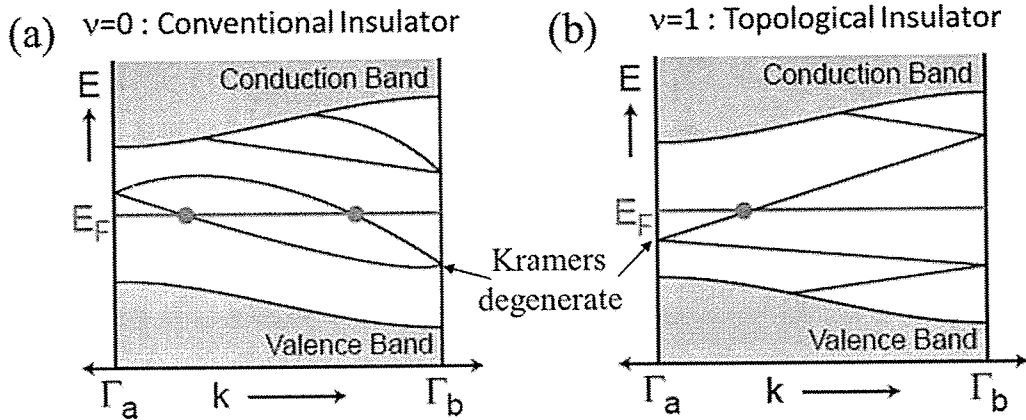


图 1.16 在两个 Kramer 简并点 ($\Gamma_a=0$, $\Gamma_b=\pi/a$) 之间电子态示意图[63]。(a) 普通绝缘体的表面态穿过费米能级的次数是偶数次。(b) 拓扑绝缘体的表面态穿过费米能级的次数是奇数次。

三维拓扑绝缘体要用 4 个 Z_2 拓扑不变量 ($\nu_0; \nu_1\nu_2\nu_3$) 来描述, 这 4 个 Z_2 拓扑不变量都只取 0 或者 1 两种值, ($\nu_1\nu_2\nu_3$) 类似于描述晶面取向的 Miller 指数, ν_0 的取值不受 ($\nu_1\nu_2\nu_3$) 取值的影响。三维晶体的表面态可以用二维的晶体动量来标记。在表面布里渊区中存在 4 个时间反演对称的点, 若体系存在表面态, 在这些特殊的点上, 会出现 Kramer 简并, 从而在表面能带结构中形成二维的 Dirac 锥结构, Dirac 锥的顶点称为 Dirac 点, 如图 1.17 所示。在 Dirac 点附近, 能量与动量之间满足线性的色散关系, 由狄拉克方程所描述。远离 Dirac 点, 自旋轨道耦合将导致自旋向下和自旋向上的电子的能量简并性消失, 并且表面态的自旋始终垂直于动量方向。这些 Dirac 点之间的连通方式与二维情形类似, 取决于费米面与连接 Γ_a 和 Γ_b 的线的交点的数目是奇数还是偶数, 即取决于表面布里渊区中 Dirac 点数目的奇偶性。如果是奇数, 表面态是受拓扑保护的。具体属于哪种类型, 是由 4 个 Z_2 拓扑不变量来决定的。当参数 $\nu_0=1$ 时, 体系被称为“强拓扑绝缘体”; 当 $\nu_0=0$ 而 $\nu_{1,2,3}$ 不为零时, 即是“弱拓扑绝缘体”, 此时材料是否展现 Dirac 型能谱的表面态, 取决于表面的指向。

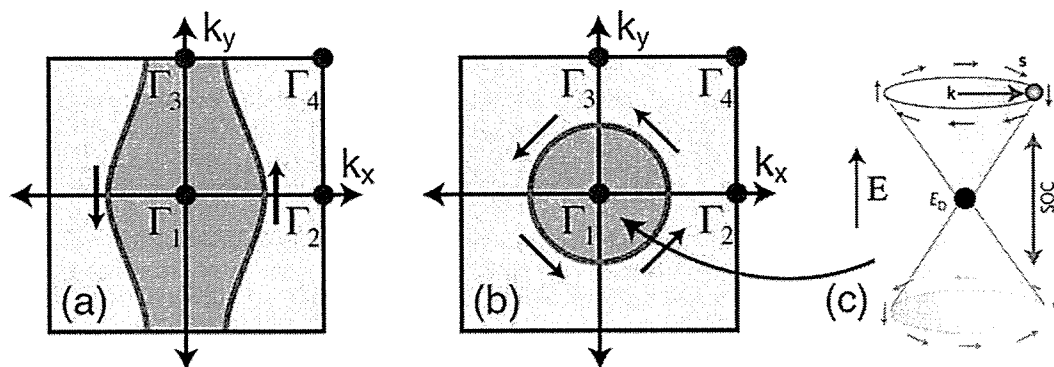


图 1.17 (a)、(b) 弱拓扑绝缘体和强拓扑绝缘体表面布里渊区的费米环[63]。(c) 最简单的三维强拓扑绝缘体的表面态, 红色和蓝色箭头给出不同动量对应的自旋取向[80]。

2007 年, Fu 和 Kane 等人预言了第一种三维拓扑绝缘体材料—铋锑合金 ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$) ($0.07 < x < 0.22$) [77]。2008 年 Hasan 研究组利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, 从实验上首次证实这种铋锑合金是三维拓扑绝缘体[81]。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 是合金材料, 其组分不容易控制; 而且它的能带结构非常复杂, 费米能级穿过表面态有五次之多, 因此它不是理想的拓扑绝缘体材料。2009 年, 中科院物理所的戴希、方忠研究组与张首晟合作, 通过第一性原理计

算预言了一类新的强拓扑绝缘体材料系统 (Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3) [82]。与此同时, Hasan 研究组也独立预言并验证了 Bi_2Se_3 是强拓扑绝缘体[83]。很快, 一系列实验结果便证实了这一理论预言的正确性, 如图 1.18 所示[83-85]。这类拓扑绝缘体材料有着独特的优点: 首先, 这类材料有明确的化学配比, 非常稳定且容易合成; 第二, 这类材料表面态中只有一个 Dirac 点存在, 是最简单的强拓扑绝缘体, 这为理论模型的研究提供了很好的平台; 第三, 这类材料的体能隙是非常大的, 特别是 Bi_2Se_3 , 大约是 0.3 eV, 远远超出室温能量尺度 (26 meV), 这也意味着有可能实现室温低能耗的自旋电子器件。 Bi_2Se_3 族拓扑绝缘体的出现引发了全世界的研究热潮, 它们被称为第二代拓扑绝缘体[60]。随着对拓扑绝缘体的深入研究, 人们陆续发现在一些三元化合物中也存在大量拓扑绝缘体材料, 如 half-Heusler 和 Chalcopyrite 两大类三元化合物家族[86-90]。

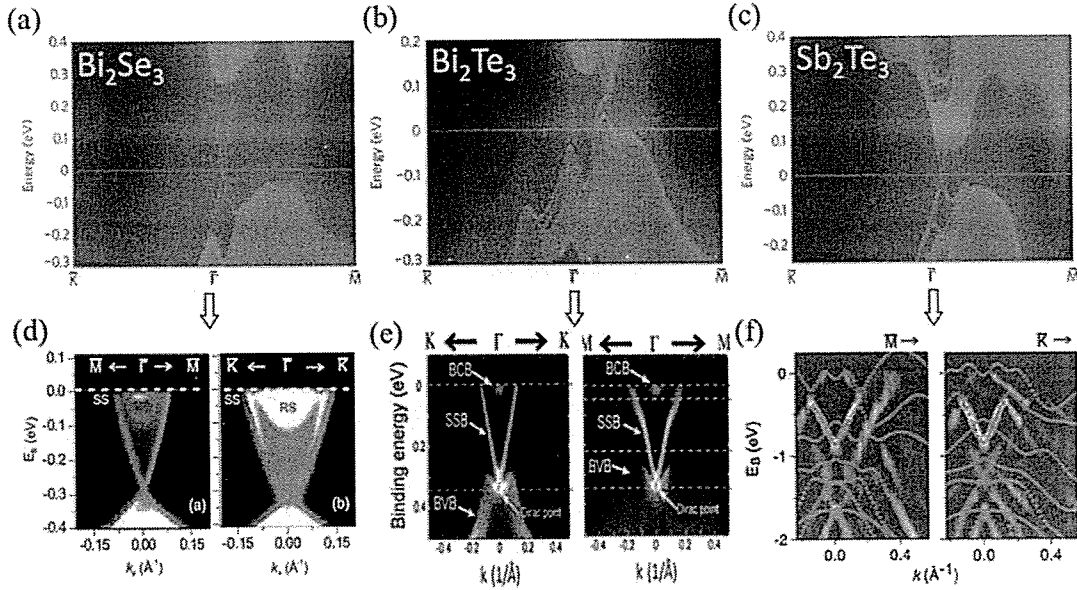


图 1.18 (a)-(c) 基于 LDOS 得到的 Bi_2Se_3 族材料的 ab 面上的表面态结构[82]。(d)-(f) 角分辨光电子谱得到的 Bi_2Se_3 族材料的表面态。(d) Bi_2Se_3 [83], (e) Bi_2Te_3 [84], (f) Sb_2Te_3 [85]。

人们在寻找新的拓扑绝缘体的同时, 还研究了拓扑绝缘体的许多新奇性质。科学家们通过 STM 实验证实了拓扑绝缘体表面态的被散射的缺失 (图 1.19 (a)) [91,92]; 还观察到了表面态电子的朗道量子化 (图 1.19 (b)), 证明其是相对论性质的 Dirac 费米子[93,94]。表面态是局域在薄膜的表面附近, 电子分布随着 z 方向深度的增加逐渐减弱, 成衰减趋势。表面态的扩展厚度大概是 2-3 QL

(Quintuple Layer) [95]。当薄膜厚度薄至几个 QL 时, 上下两个表面态会发生耦合并打开能隙, 从而导致 Dirac 点的简并被解除 (图 1.19 (c)) [96]。

拓扑绝缘体不仅本身具有新奇的性质, 而且在与其它材料形成的界面处也会产生许多新奇的物理现象 (图 1.19 (d)) [97]。2008 年, Kane 等人[97]研究了在拓扑绝缘体与普通超导体的界面处的相互作用。由于超导近邻效应, 库伯对可以隧穿至拓扑绝缘体内, 在表面诱导出超导能隙。由于表面态是自旋分辨的, 因此在拓扑绝缘体表面形成的这种二维的超导态与 $P_x + iP_y$ 的拓扑超导态相类似, 在其涡旋中心将产生零能量的 Majorana 费米子态。Majorana 费米子与我们熟知的 Dirac 费米子不同, 它的反粒子是其自身, 服从 non-Abelian 统计。它不会由于微小扰动而使量子态退相干, 从而导致计算错误, 这使得拓扑绝缘体可以应用于未来的量子计算和量子信息处理。

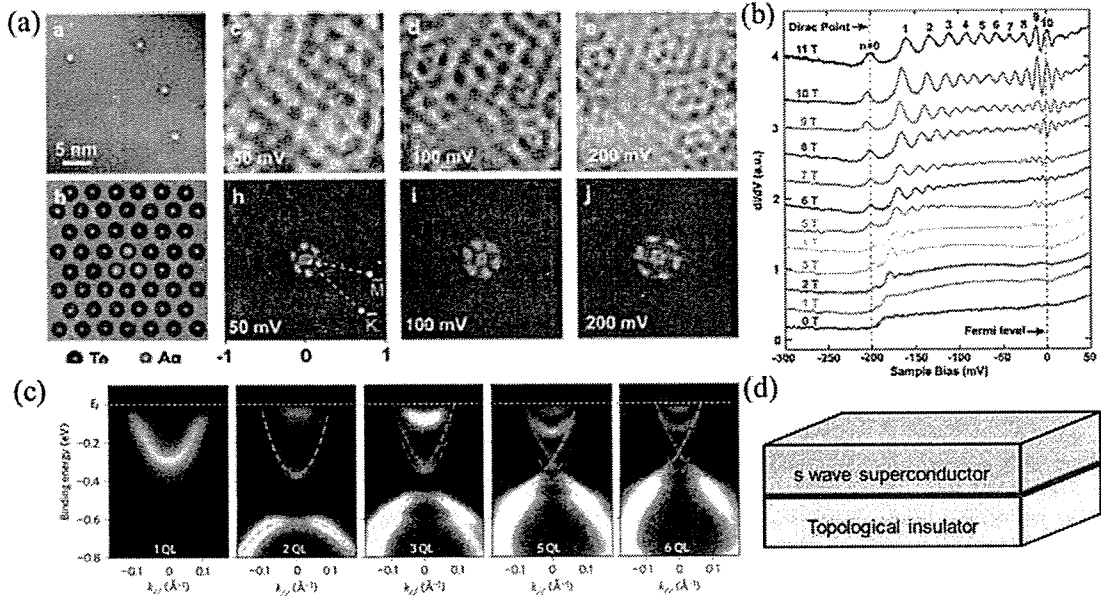


图 1.19 (a) Bi_2Te_3 表面上 Ag 原子的形貌图、能量依赖的 dI/dV 图和 FFT 图。(b) Bi_2Se_3 表面态的朗道能级。(c) 从 1 QL 到 6 QL 的 Bi_2Se_3 薄膜的表面态的变化。(d) 拓扑绝缘体与超导体形成的异质结能产生 Majorana 费米子。

参考文献:

- [1] 白春礼, *纳米科技及其发展前景*, 科学通报, **46**, 89 (2001).
- [2] 白春礼, *纳米科学和技术*, 云南科技出版社, 昆明 (1995).
- [3] 张立德, 牟季美, *纳米材料和纳米结构*, 科学出版社, 北京 (2001).
- [4] R. P. Feynman, *Engineering and Science* **23**, 22 (1960).
- [5] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- [7] G. Binnig, H. Rohrer, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615 (1987).
- [8] D. M. Eigler, and E.K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).
- [9] Q. J. Gu, N. Liu, W. B. Zhao, Z. L. Ma, Z. Q. Xue, and S. J. Pang, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1747 (1995).
- [10] 张立德, 牟季美, *纳米材料学*, 辽宁科学技术出版社, 沈阳 (1994).
- [11] B.V. Zeghbroeck, *Principles of Semiconductor Devices*, Colarado University.
- [12] D. A. B. Miller, *Semiconductor Optoelectronics Devices*, Stanford University.
- [13] A. P. Alivisatos, *Science* **271**, 933 (1996)
- [14] M. Milun, P. Pervan, and D. P. Woodruff, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 99 (2002).
- [15] T. C. Chiang, *Surf. Sci. Rep.* **39**, 181 (2000).
- [16] N. V. Smith, N. B. Brookes, Y. Chang, and P. D. Johnson, *Phys. Rev. B* **49**, 332 (1994).
- [17] S. S. P. Parkin, N. More, and K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
- [18] S. S. P. Parkin, R. Bhadra, and K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2152 (1991).
- [19] D. A. Luh, T. Miller, J. J. Paggel, M. Y. Chou, and T. C. Chiang, *Science*, **292**, 1131 (2001).
- [20] Y. Guo, Y. F. Zhang, X. Y. Bao, T. Z. Han, Z. Tang, L. X. Zhang, W. G. Zhu, E. G. Wang, Q. Niu, Z. Q. Qiu, J. F. Jia, Z. X. Zhao, and Q. K. Xue, *Science*, **306**, 1915 (2004).
- [21] Y. F. Zhang, J. F. Jia, T. Z. Han, Z. Tang, Q. T. Shen, Y. Guo, Z. Q. Qiu, and Q. K. Xue, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 96802 (2005).
- [22] L. Y. Ma, L. Tang, Z. L. Guan, K. He, K. An, X. C. Ma, J. F. Jia, and Q. K. Xue,

- Phys. Rev. Lett. **97**, 266102 (2006).
- [23] M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman, Science, **281**, 1647 (1998).
- [24] X. C. Ma, P. Jiang, Y. Qi, J. F. Jia, Y. Yang, W. H. Duan, W. X. Li, X. H. Bao, S. B. Zhang, and Q. K. Xue, Proc. Natl. Acad. Sci. **104**, 9204 (2007).
- [25] P. Jiang, X. C. Ma, Y. X. Ning, C. L. Song, X. Chen, J. F. Jia, and Q. K. Xue, J. Am. Chem. Soc. **130**, 7790 (2008).
- [26] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys. **47**, 399 (1984).
- [27] 吴自勤, 王兵, 薄膜生长, 科学出版社, 北京 (2001).
- [28] 王恩哥, 薄膜生长中的表面动力学, 物理学进展, **23**, 1 (2003).
- [29] 王恩哥, 薄膜生长中的表面动力学, 物理学进展, **23**, 145 (2003).
- [30] A. Koma, K. Sunouchi, and T. Miyajima, J. Vac. Sci. Technol. B **3**, 724 (1985).
- [31] A. Koma, Thin Solid Films **216**, 72 (1992).
- [32] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).
- [33] A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nat. Mater. **6**, 183 (2007).
- [34] 任文才, 成会明, 石墨烯: 丰富多彩的完美二维晶体, 物理, **39**, 855 (2010).
- [35] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [36] P. R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- [37] 吴孝松, 碳化硅表面的外延石墨烯, 物理, **38**, 409 (2009).
- [38] 杨蓉, 高敏, 潘毅, 郭海明, 时东霞, 高鸿钧, Graphene 的制备与结构特性, 物理, **38**, 371 (2009).
- [39] Y. S. Dedkov, M. Fonin, U. Dierker, and C. Laubschat, Phys. Rev. Lett. **100**, 107602 (2008).
- [40] A. L. Zúñiga de Parga, F. Calleja, B. Borca, M. C. G. Passeggi, J. J. Hinarejos, F. Guinea, and R. Miranda, Phys. Rev. Lett. **100**, 056807 (2008).
- [41] P. Sutter, J. T. Sadowski, and E. Sutter, Phys. Rev. B **80**, 245411 (2009).
- [42] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, and T. Michely, Phys. Rev. Lett. **97**, 215501 (2006).

- [43] S.-Y. Kwon, C. V. Ciobanu, V. Petrova, V. B. Shenoy, J. Bareño, V. Gambin, I. Petrov, and S. Kodambaka, *Nano Lett.* **9**, 3985 (2009).
- [44] A. Varykhalov and O. Rader, *Phys. Rev. B* **80**, 035437 (2009).
- [45] A. B. Preobrajenski, M. L. Ng, A. S. Vinogradov, aring, and N. rtensson, *Phys. Rev. B* **78**, 073401 (2008).
- [46] L. Gao, J. R. Guest, and N. P. Guisinger, *Nano Lett.* **10**, 3512 (2010).
- [47] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science* **324**, 1312 (2009).
- [48] A. Reina, H. Son, L. Jiao, B. Fan, M. S. Dresselhaus, Z. Liu, and J. Kong, *J. Phys. Chem. C* **112**, 17741 (2008).
- [49] C. Berger, Z. M. Song, T. B. Li, X. B. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. T. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912 (2004).
- [50] W. A. de Heer, C. Berger, X. S. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. B. Li, T. B. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski, and G. Martinez, *Solid State Commun.* **143**, 92 (2007).
- [51] T. Ohta, A. Bostwick, J. L. McChesney, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206802 (2007).
- [52] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- [53] D. L. Miller, K. D. Kubista, G. M. Rutter, M. Ruan, W. A. de Heer, P. N. First, and J. A. Stroscio, *Science* **324**, 924 (2009).
- [54] Y. J. Song, A. F. Otte, Y. Kuk, Y. Hu, D. B. Torrance, P. N. First, W. A. de Heer, H. Min, S. Adam, M. D. Stiles, A. H. MacDonald, and J. A. Stroscio, *Nature* **467**, 185 (2010).
- [55] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [56] Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
- [57] X. Du, I. Skachko, F. Duerr, A. Luican, and E. Y. Andrei, *Nature* **462**, 192 (2009).

- [58] K. I. Bolotin, F. Ghahari, M. D. Shulman, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature* **462**, 196 (2009).
- [59] C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146802 (2005).
- [60] J. Moore, *Nat. Phys* **5**, 378 (2009).
- [61] J. E. Moore, *Nature* **464**, 194 (2010).
- [62] X. L. Qi and S. C. Zhang, *Phys. Today* **63**, 33 (2010).
- [63] M. Z. Hasan and C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
- [64] X. L. Qi and S. C. Zhang, arXiv:1008.2026.
- [65] X. L. Qi, R. D. Li, J. D. Zang, and S. C. Zhang, *Science* **323**, 1184 (2009).
- [66] L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 096407 (2008).
- [67] 叶飞, 苏刚, *拓扑绝缘体及其研究进展*, 物理, **39**, 564 (2010).
- [68] K. v. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980).
- [69] D. C. Tsui, H. L. Stormer, and A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1559 (1982).
- [70] C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005).
- [71] Y. Yao, F. Ye, X.L. Qi, S.C. Zhang, and Z. Fang, *Phys. Rev. B* **75**, 041401 (2007).
- [72] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, *Science* **314**, 1757 (2006).
- [73] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, *Science* **318**, 766 (2007).
- [74] C. L. Kane and E. J. Mele, *Science* **314**, 1692 (2006).
- [75] Y. Hatsugai, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3697 (1993).
- [76] L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **74**, 195312 (2006).
- [77] L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
- [78] L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007).
- [79] J. E. Moore and L. Balents, *Phys. Rev. B* **75**, 121306 (2007).
- [80] H. C. Manoharan, *Nat. Nano* **5**, 477 (2010).
- [81] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature* **452**, 970 (2008).
- [82] H. J. Zhang, C. X. Liu, X. L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S. C. Zhang, *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009).

- [83] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nat. Phys.* **5**, 398 (2009).
- [84] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J. H. Chu, Z. K. Liu, S. K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z. X. Shen, *Science* **325**, 178 (2009).
- [85] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 146401 (2009).
- [86] M. Franz, *Nat. Mater.* **9**, 536 (2010).
- [87] S. Chadov, X. L. Qi, J. Kubler, G. H. Fecher, C. Felser, and S. C. Zhang, *Nat. Mater.* **9**, 541 (2010).
- [88] H. Lin, L. A. Wray, Y. Q. Xia, S. Y. Xu, S. A. Jia, R. J. Cava, A. Bansil, and M. Z. Hasan, *Nat. Mater.* **9**, 546 (2010).
- [89] K. Kuroda, M. Ye, A. Kimura, S. V. Eremeev, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, Y. Ueda, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Shimada, H. Namatame, and M. Taniguchi, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 146801 (2010).
- [90] W. X. Feng, J. Ding, D. Xiao, and Y. G. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 016402 (2011).
- [91] P. Roushan, J. Seo, C. V. Parker, Y. S. Hor, D. Hsieh, D. Qian, A. Richardella, M. Z. Hasan, R. J. Cava, and A. Yazdani, *Nature* **460**, 1106 (2009).
- [92] T. Zhang, P. Cheng, X. Chen, J. F. Jia, X. C. Ma, K. He, L. L. Wang, H. J. Zhang, X. Dai, Z. Fang, X. C. Xie, and Q. K. Xue, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 266803 (2009).
- [93] P. Cheng, C. L. Song, T. Zhang, Y. Y. Zhang, Y. L. Wang, J. F. Jia, J. Wang, Y. Y. Wang, B. F. Zhu, X. Chen, X. C. Ma, K. He, L. L. Wang, X. Dai, Z. Fang, X. C. Xie, X. L. Qi, C. X. Liu, S. C. Zhang, and Q. K. Xue, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 076801 (2010).
- [94] T. Hanaguri, K. Igarashi, M. Kawamura, H. Takagi, and T. Sasagawa, *Phys. Rev. B* **82**, 081305 (2010).
- [95] W. Zhang, R. Yu, H. J. Zhang, X. Dai, and Z. Fang, *New J. Phys.* **12**, 065013 (2010).

- [96] Y. Zhang, K. He, C. Z. Chang, C. L. Song, L. L. Wang, X. Chen, J. F. Jia, Z. Fang, X. Dai, W. Y. Shan, S. Q. Shen, Q. Niu, X. L. Qi, S. C. Zhang, X. C. Ma, and Q. K. Xue, Nat. Phys. **6**, 584 (2010).
- [97] L. Fu and C. L. Kane, Phys. Rev. Lett. **100**, 096407 (2008).

第二章 实验技术与原理

本论文的工作是在超高真空-分子束外延-低温强磁场扫描隧道显微镜联合系统中完成的，实验过程中涉及到的技术有：超高真空技术、分子束外延技术、低温强磁场技术、扫描隧道显微镜和扫描隧道谱技术等。本章主要简单地介绍一下这些技术。

2.1 超高真空技术[1,2]

2.1.1 真空的含义及特点

在真空科学中，真空的含义是指在给定的空间内低于一个大气压力的气体状态。人们通常把这种稀薄的气体状态称为真空状况。这种特定的真空状态与大气状态相比较，主要有如下几个基本特点[2]：

- (1) 与大气压有压力差。
- (2) 单位体积中的气体分子数，即分子数密度 (n) 低。
- (3) 平均自由程 (λ) 长。
- (4) 在表面上形成单分子层的时间 (t_{ML}) 长。

表 1 给出了常温下 n , λ , t_{ML} 与真空状态的关系[1]。

真空度	P (Torr)	$n (m^{-3})$	$\lambda (m)$	$t_{ML} (s)$
大气	760	2×10^{25}	7×10^{-8}	3×10^{-9}
低真空	1	3×10^{22}	5×10^{-5}	2×10^{-6}
中真空	10^{-3}	3×10^{19}	5×10^{-2}	2×10^{-3}
高真空	10^{-6}	3×10^{16}	50	2
超高真空	10^{-10}	3×10^{12}	5×10^5	2×10^4

为了保证研究对象尽量不受其它气体分子的污染，样品表面要长时间保持清洁，因此我们的实验必须要在超高真空环境中进行。

2.1.2 超高真空的获得

超高真空的获得，需要依靠一系列不同功能的真空泵对系统进行抽气。真空

泵可以定义为：利用机械、物理、化学或物理化学的方法对被抽容器进行抽气而获得真空的器件或设备。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，后两种是残余气体反应型。通常是先利用抽出气体型真空泵获得很高的真空度，再利用反应型真空泵达到和维持超高真空。图 2.1 给出了各种真空泵的实物图和原理图。

(1) 机械泵：机械泵可分为油封式和干式两类。油封式机械泵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。为了保证在排气和吸气空腔间不漏气，还采用蒸汽压较低而有一定黏度的机械泵油作密封填隙。为防止返油造成腔壁的污染，通常会在进气口加电磁阀。干式机械泵有很多种，常用的是涡旋泵。涡旋泵泵体由固定涡旋片和旋转涡旋片两部分组成。进来的气体在固定、旋转涡旋片之间构成的空间内随着螺旋线的运动，由进气口带向排气口，并在此过程中被压缩，达到排气的目的。机械泵的极限真空为 10^{-4} Torr，可以单独使用或充当下一级泵的前级泵。

(2) 涡轮分子泵：抽气范围为 10^{-3} Torr~ 10^{-10} Torr，需要前级泵才能工作。其工作原理是通过高速旋转的叶片将动能传递给与之碰撞的气体分子，被转子缝隙捕获的分子优先朝定子缝隙方向飞去，最终被逐渐排出腔体。分子泵具有启动快、停止快的优点，且对分子量大的气体抽气效率高，但对 H_2 和 He 等分子量小的气体抽气效率低。分子泵工作时要尽量保持稳定以免损伤轴承，也要防止固体碎屑进入泵内造成叶片的损伤。

(3) 溅射离子泵：工作范围为 10^{-7} Torr~ 10^{-11} Torr。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，从而产生潘宁放电，在 0.1~0.2 T 的磁场下，放出的电子作螺旋运动，有更大的几率与气体分子发生碰撞并将其电离。分子电离后在电磁场作用下向钛阴极移动，最终撞击并嵌入钛阴极，同时也会溅射钛阴极材料，使之产生新鲜表面来继续吸附离子和气体。离子泵具有无振动、无噪音、寿命长和工作稳定等优点，适合于维持系统的超高真空。

(4) 钛升华泵：这是一种间歇使用的泵，一般与维持真空的主要泵（如离子泵）联合起来使用。其工作原理是通过给钛丝直流加热使其升华，在泵体表面形成薄膜，利用钛很高的化学活性来吸附真空腔中的气体，快速提高真空度。

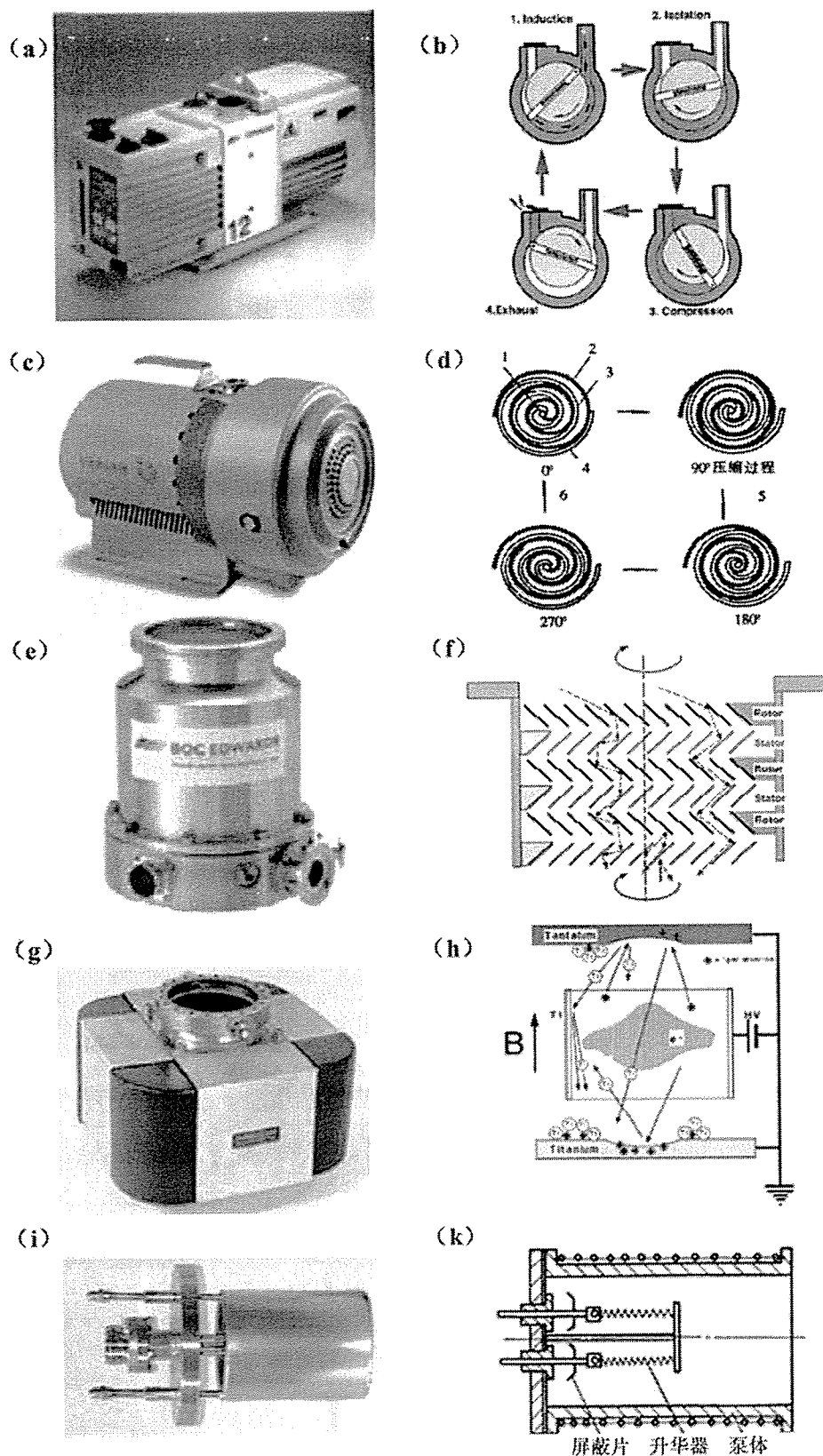


图 2.1 (a)、(b) 油封式机械泵实物图与原理图；(c)、(d) 涡旋泵实物图与原理图；(e)、(f) 涡轮分子泵实物图与原理图；(g)、(h) 离子泵实物图与原理图；(i)、(k) 钛泵实物图与原理图。

对一真空系统，由于存在着各种漏气、放气等因素，其极限压强并不是真空泵的极限压强，而是泵的抽气作用与这些漏、放气作用间的一种平衡。漏、放气的来源主要有以下四种[2]。(1) 表面脱附。主要是腔壁和零部件表面气体的热脱附。(2) 体内扩散逸出。这部分主要是溶解在腔壁和零部件本体内的气体扩散到表面后逸出的过程。温度越高，扩散逸出的气体越多。(3) 大气渗透作用。超高真空的腔壁内外存在气压差，大气可通过渗透作用进入真空系统内。如果腔壁很薄，渗透作用就会强烈影响超高真空。(4) 材料的蒸汽压。一般的金属材料和玻璃、石英等常温下饱和蒸汽压都很低，不会影响超高真空。但有些材料如黄铜、塑料、尼龙等，具有较高的饱和蒸汽压，在超高真空中要尽量避免使用。

为了达到超高真空，必须尽量降低这些气源。常用的腔体材料是 304 不锈钢，其耐腐蚀、易抛光、易加工、气体渗透率很低，很适合制备超高真空腔体。通过烘烤，升高腔壁的温度 ($\sim 150^{\circ}\text{C}$)，可加速表面脱附和扩散逸出的速率，进一步提高系统的真空度。

2.1.3 真空的测量

在超高真空系统中，用于监测真空度的设备是离子规。离子规由灯丝、栅极和离子收集极组成。图 2.2 给出了离子规的实物图和原理图。热灯丝发射的电子经加正高压的栅极加速后，将真空中的气体分子电离。这些被电离的分子最后被收集极收集，收集极接收到的电流反映的是被电离分子的数量，从而可以反映系统的真空度。通常的离子规的测量范围为 10^{-4} Torr 到 10^{-11} Torr。

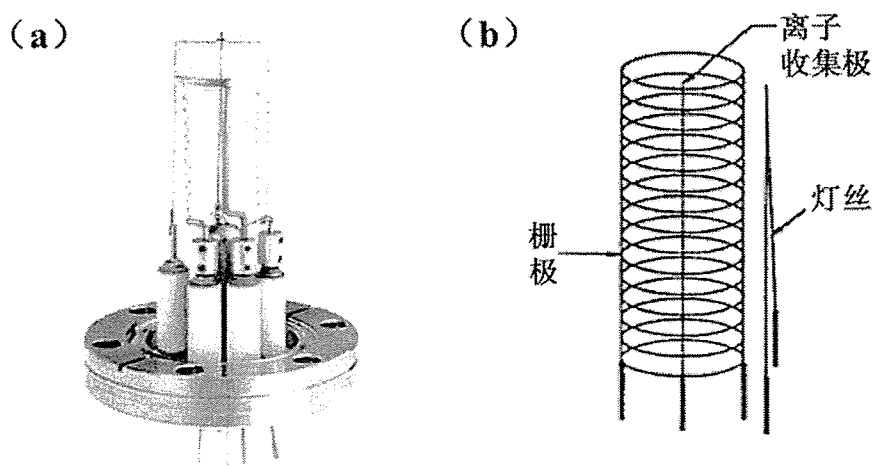


图 2.2 (a)、(b) 离子规的实物图和工作原理图。

2.2 分子束外延技术[1,3]

分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 是在超高真空条件下 ($\sim 10^{-10}$ Torr), 通过加热蒸发源使其组元的分子 (或原子) 喷射到衬底表面, 经过吸附、迁移并和表面发生反应实现材料的外延生长。分子束外延技术是目前生长各种半导体薄膜的重要方法之一, 与其它外延技术不同, 其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。

图 2.3 给出了典型 MBE 系统的示意图, 主要包括蒸发源 (Source Oven)、挡板 (Shutter)、束流探测器 (Beam Flux Detector) 和反射式高能电子衍射仪 (RHEED) 四部分。生长腔内壁可装配冷却罩 (Cooling Panel), 通入液氮冷却后可提高系统的真空度, 减少杂质的影响。

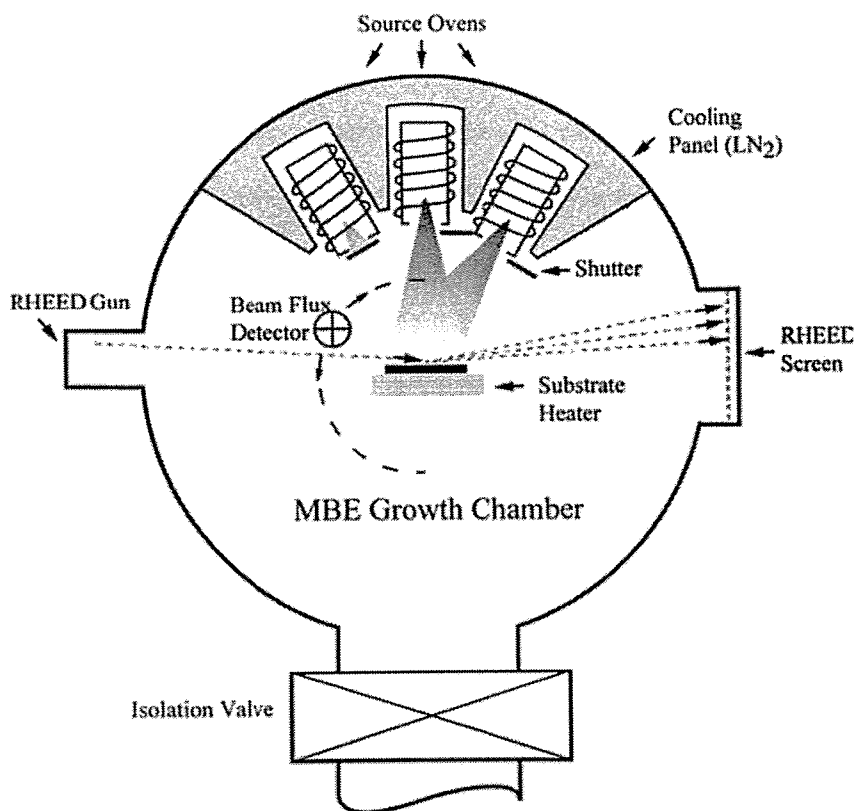
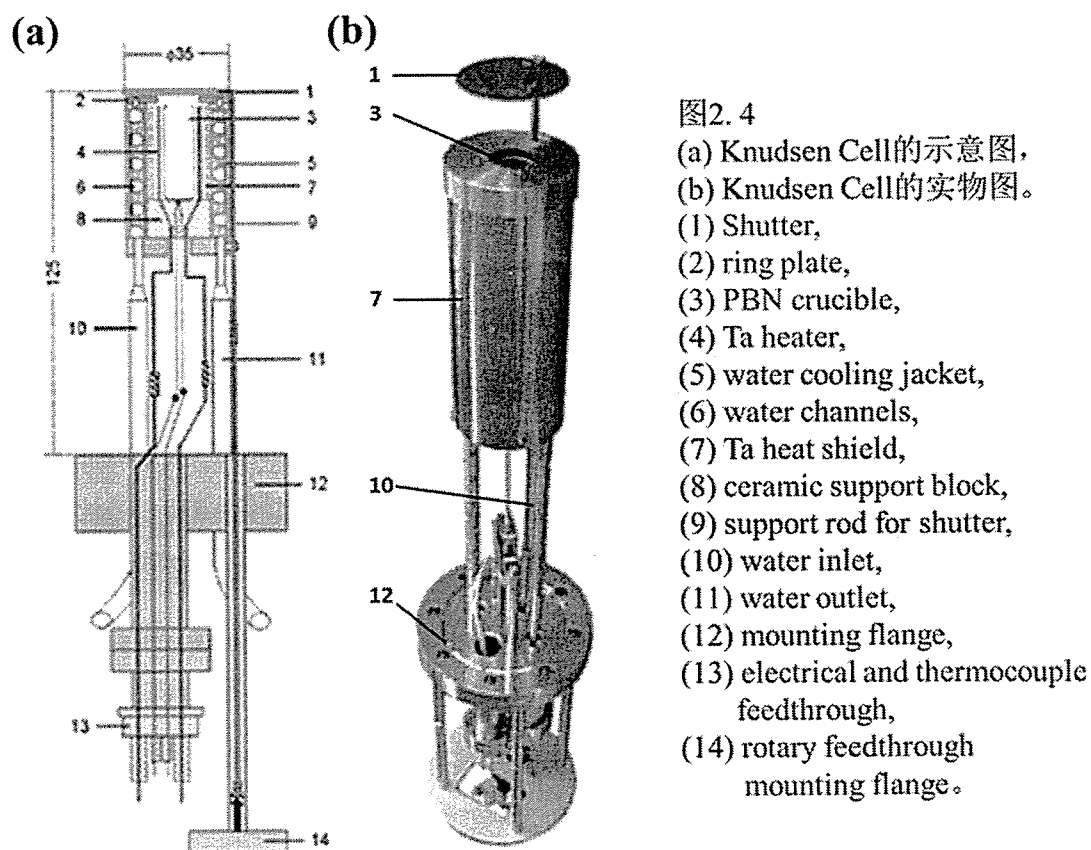


图 2.3 分子束外延系统示意图[3]。

蒸发源是分子束外延系统的重要组成部分, 商用的 MBE 蒸发源一般为努森扩散炉 (Knudsen Diffusion Cell, K-Cell)。如图 2.4 所示, 它主要由坩埚、挡板、

加热丝、热屏蔽罩、热偶和冷却水等几部分组成。坩埚是用来盛放所要生长的材料，一般由热解氮化硼（PBN）或氧化铝（ Al_2O_3 ）做成，根据蒸发材料的性质选择不同的类型。加热坩埚用的电阻丝，通常是钨丝。坩埚外围有一个由薄钽片做成的热屏蔽罩，可使坩埚受热均匀，同时减小由于热辐射导致的热量损耗。坩埚前端有挡板，用来精确控制生长时间。坩埚底部有热电偶，用来测量坩埚温度，与温控仪配套使用可以精确的通过控制坩埚温度来控制生长时的束流并保持其稳定。K-Cell 蒸发源还配有循环水冷却系统，减少对周围环境的热辐射，保证系统在生长样品时处于很高的真空度。腔内可装有多个 K-Cell，进行多元素共沉积和掺杂的研究。



另外，在不需要精确的生长束流的实验中，我们可以利用自制的简易蒸发源生长样品，其优点是方便灵活而且成本低。最常用的简易源是将薄钽片做成舟形装置，把生长材料置于钽舟中心，通过直流加热的方式使其蒸发。可用钽舟蒸发的材料有：Ag、Fe、Cu 和 Cr 等金属和一些有机大分子（如酞菁， C_{60} 等）。Si 和 Ge 不能用钽舟蒸发，它们在高温下会腐蚀破坏钽舟。对于一些需要非常高的温度才能获得合适束流的材料，如 W、Mo、Nb 和 Ta 等，可利用电子束蒸发源