



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

低维拓扑晶态绝缘体合成与表面态电输运研究

作者姓名: 王启胜

指导教师: 何军 研究员

国家纳米科学中心

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 国家纳米科学中心

2015 年 11 月

**Synthesis and Surface States Transport of Low-dimensional
Topological Crystalline Insulators**

By

Qisheng Wang

A Dissertation Submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Condensed Matter Physics

National Center for Nanoscience and Technology, China

November, 2015

摘 要

拓扑晶态绝缘体 SnTe 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{Se})$ 是一种新奇的物质相, 其表面导电而体态绝缘。在晶格对称性保护下, 拓扑晶态绝缘体高对称性晶面具有不受杂质散射的狄拉克电子态, 因而在低能耗的电子器件、自旋电子器件、红外探测器件、热电器件和拓扑逻辑器件等领域具有重大应用价值。然而拓扑晶态绝缘体表面态电输运通常被体态压制, 严重制约了研究者开发由镜像对称性引起的拓扑量子输运现象与拓扑逻辑器件。低维拓扑晶态绝缘体具有大的比表面积, 能显著增强表面态的电输运贡献, 尤其是二维拓扑晶态绝缘体具有占统治地位的上下表面, 是探索拓扑表面输运及拓扑电子器件的理想结构。本研究采用化学气相沉积法(CVD)制备了超薄的二维拓扑晶态绝缘体纳米片, 并实现了低维拓扑晶体绝缘体表面态的量子输运调控。主要研究内容与结论有以下三点:

(1) 制备了超薄的拓扑晶态绝缘体纳米片

拓扑晶态绝缘体具有高度对称的立方晶体结构, 缺少本征的二维各向异性生长动力。本研究创造性使用传统的范德华外延法在云母基底上制备了超薄的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片, 其厚度为 20 nm。进一步, 在表面无序的 SiO_2 和玻璃基底上, 制备了具有垂直取向的超大 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片, 纳米片的平均厚度为 40 nm, 而其纵向尺寸高达 20 μm 。我们详细研究了生长基底表面化学性质对纳米片的生长取向和形貌影响机制。

(2) 实现了低维拓扑晶态绝缘体表面态电输运调控

通过调控化学气相沉积实验源材料中 PbTe 与 SnTe 的摩尔比, 实现了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线中 Sn 含量从 0 到 1 的连续调控, 并通过观测弱局域化效应证实了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线随成分而发生的拓扑相转换。进一步, 本课题实现了栅压调控的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片表面态电输运。当背栅压从 40 V 降低到 -25 V 时, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片磁输运由体态引起的弱局域化转换为表面态诱导的弱反局域化效应, 通过构建能带模型探究了表面态输运增强的物理机制。

(3) 设计了拓扑晶态绝缘体纳米片的高性能红外探测器件

采用微纳加工技术, 并借助于生长基底云母的柔性和绝缘性, 本研究在云母表面原位构建了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片柔性光电探测器件。探测范围覆盖了紫外、可见光和近红外三个波段, 器件响应时间为 ~ 0.8 s, 光响应度达 5.95 A/W。在折叠 100 次后, 弯折的曲率半径为 4 mm 时, 器件依然展现了稳定的光响应。进一步, 以少层的 BN 作

为晶格失配缓冲层，在 SiO_2/Si 功能基底表面直接制备了平面取向的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片，这种设计与传统硅基半导体技术具有良好的兼容性。因此，本研究在少层 $\text{BN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 表面原位构建了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片两端器件，器件的场效应迁移率达到 $4.90 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，在 $1.9\text{-}2.0 \mu\text{m}$ 波段的光响应度为 0.32 A/W 。

关键词： 拓扑晶态绝缘体；二维纳米结构；表面态电输运；范德华外延；栅压调控

ABSTRACT

The recently discovered topological crystalline insulators (TCIs) SnTe and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (Se) have attracted considerable interests due to their novel topological properties. Different from conventional topological insulators (TIs) such as Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 which are protected by time-reversal symmetry, point-group symmetry warrants the robust surface states of TCIs on highly-symmetry crystal planes. Consequently, TCIs show promising applications in low-dissipation electronics devices, spintronics devices, infrared detection, thermoelectronic conversion and topological logic devices. However, the surface states transport of TCIs is always suppressed by bulk states, which makes it a big challenge to explore crystalline symmetry-induced quantum transport phenomenon and topological electronic devices. One way to solve this problem is to grow low dimensional TCIs which has a large surface-to-volume ratio and thus can profoundly enhance the surface states transport. Especially, due to the dominant top and bottom surfaces, two-dimensional (2D) TCIs are considered to be the ideal structure for demonstrating topological electronic transport of TCIs. In this thesis, we have developed an effective way to grow large and thin TCIs nanoplates by chemical vapor deposition (CVD). Have these high-quality TCIs nanoplates, we have realized controllable topological surface transport by gate voltage engineering. The main results are summarized as follows:

(1) Controllable synthesis of ultrathin TCIs nanoplates

TCIs are of rock-salt architecture with isotropic crystal orientation, meaning they lack intrinsic motivation for the growth of 2D geometry. In this study, we have grown ultrathin $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates with planar orientation on layered mica by applying van der Waals epitaxy. The thickness of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates can be controlled to 20 nm. Further, we have grown ultralarge $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplates with vertical orientation on disordered SiO_2 or glass. The lateral dimension of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplates with thickness mainly distributing in 40 nm reaches 20 μm . We have carefully investigated the effect of substrate surface chemistry on the growth orientation and morphology of TCIs nanoplates

(2) Tunable topological surface transport of low dimensional TCIs

By adjusting mole ratio of SnTe to PbTe in the source of CVD, we have realized a continuous modulation of Sn percent from 0 to 1 in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanowires. Low-temperature transport measurements have shown $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanowires exhibited a transition from weak localization (WL) to weak antilocalization (WAL) effect, which is

consistent with the theoretical predication that $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ undergoes a band inversion and becomes a topological nontrivial phase when Sn content exceeds 0.38. Furthermore, we realized gate voltage-controlled topologic surface transport of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplates. As the back gate voltage reduces from 40 to -25 V, the Fermi level moves from the bottom of conduction band to the middle of band gap. As a result, the bulk states transport is suppressed and the surface states transport is enhanced.

(3) Design of high-performance infrared detector based on low dimensional TCIs

By utilizing flexibility and insulating nature of layered mica, we have *in situ* fabricated flexible infrared detector of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplate on mica substrate. The device shows broad response spectra from UV to infrared with a fast switch time of ~ 0.8 s. The responsivity of the device reaches 5.95 A/W. After bending the device 100 times with bending radius of 4 mm, the devices keep high-efficient photoresponse. Further, by using few-layer BN as a lattice mismatching buffer layer, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates have been directly grown on SiO_2/Si . This design shows high compatability with current Si-based semiconductor techniques. Thus, we *in situ* fabricated field effect transistor (FET) of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates on SiO_2/Si substrate which shows mobility of $4.90 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and photoresponsivity of 0.32 A/W in the detection range of 1.9-2.0 μm .

Keywords: topological crystalline insulators, surface states transport, van der Waals epitaxy, gate voltage modulation, infrared detection

目录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第一章 绪论	7
1.1 引言	7
1.2 拓扑晶态绝缘体	7
1.2.1 量子霍尔效应与量子自旋霍尔效应	7
1.2.2 拓扑晶态绝缘体的电学性质与应用前景	15
1.3 低维纳米材料	19
1.3.1 低维纳米材料的特性	19
1.3.2 低维纳米材料的制备	21
1.3.3 低维结构对表面态电运输的意义	23
1.4 量子输运现象与机制	24
1.4.1 AB 干涉效应	24
1.4.2 SdH 振荡	25
1.4.3 弱反局域化 (WAL) 效应	27
1.5 低维拓扑绝缘体合成与表面态电运输研究现状	29
1.6 本课题的研究动机与总体结构	36
第二章 实验仪器与实验原理	38
2.1 本章简介	38
2.2 化学气相沉积系统	38
2.2.1 气相沉积原理	39
2.2.2 气相沉积的特点	41
2.2.3 气相沉积的应用	41
2.3 纳米材料表征技术	42
2.3.1 扫描电子显微镜	42
2.3.2 透射电子显微镜	42
2.3.3 原子力显微镜	43
2.3.4 Raman 光谱仪	45
2.4 电子束曝光 (EBL) 系统	46
2.5 低温强磁场输运技术	47
第三章 拓扑晶态绝缘体纳米线可控合成及表面态电运输	49
3.1 本章简介	49
3.2 金催化剂诱导生长的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线	49
3.2.1 生长方法与形貌	49
3.2.2 成分调控及晶体结构	50
3.3 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线表面电运输研究	52
3.3.1 表面态的弱反局域化现象	52
3.3.2 成分调控的拓扑相转换	54
3.4 本章小结	55
第四章 拓扑晶态绝缘体纳米片范德华外延生长及柔性光电子器件	57
4.1 本章简介	57
4.2 低维材料传统外延与范德华外延	57
4.3 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片范德华外延生长	59
4.3.1 实验方法	59
4.3.2 形貌、成分与晶体结构表征	60
4.3.3 生长机制分析	63
4.4 基于 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的柔性光电子器件	66

4.4.1 柔性光电子器件的制备与性能.....	66
4.4.2 器件稳定性分析.....	68
4.5 本章小结	68
第五章 BN 诱导外延生长的拓扑晶态绝缘体纳米片及其红外探测器件	69
5.1 本章简介	69
5.2 少层 BN 基底诱导的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片外延生长	69
5.2.1 设计方法.....	69
5.2.2 形貌表征.....	69
5.2.3 界面特征.....	71
5.3 少层 BN/ $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片异质结的红外探测性能.....	73
5.3.1 红外探测特性.....	73
5.3.2 温度对光探测的影响.....	74
5.4 本章小结	77
第六章 垂直取向超大拓扑晶态绝缘体纳米片表面态电输运研究	78
6.1 本章简介	78
6.2 基底表面无序对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片生长取向的影响.....	78
6.2.1 形貌与成分调控.....	78
6.2.2 生长机制分析.....	80
6.3 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片表面态电输运	83
6.3.1 四端电子器件的加工.....	83
6.3.2 表面态量子输运研究.....	83
6.3.3 栅压调控的表面态电输运研究.....	85
6.4 本章小结	87
第七章 结论与展望	89
7.1 论文主要结论.....	89
7.2 今后的工作展望.....	90
参考文献	92
发表文章目录	101
致谢	103

第一章 绪论

1.1 引言

近年来,半导体电子器件技术已将人类推向高度信息化、自动化和智能化的现代文明社会。按照摩尔定律的趋势,单个芯片上的电子器件密度每十八个月增加一倍,飞速提升了 CPU 的运算能力。当前最先进的微处理器晶体管尺寸为 10-14 nm, 预计 2023 年这一尺寸可低至 4-6 nm。¹ 然而电子器件高度集成化使得电流泄漏越来越严重,同时散射作用引起的热耗散也困扰科学家多年。2005 年,一种新奇的物质状态—拓扑绝缘体(TIs)的出现为半导体电子工业开辟新的道路。拓扑绝缘体的表面导电而体态绝缘。由于强的自旋轨道耦合作用和时间反演对称性引起的拓扑保护,拓扑绝缘体表面态不受任何非磁性杂质的散射作用;因而在低能耗的电子器件和自旋量子计算领域具有重大的应用潜力。近日研究者发现,除时间反演对称性外,点群对称性同样可以引起强健的拓扑表面态。拓扑晶态绝缘体(TCIs)就是一种由镜像对称引起的量子相,它在可调谐的低能耗自旋电子学器件和拓扑逻辑器件领域具有重大的应用潜力。本章节从拓扑晶态绝缘体的基本概念出发,论述低维拓扑绝缘体的研究历史与现状,阐明本论文的选题意义及拟解决的科学问题。

1.2 拓扑晶态绝缘体

1.2.1 量子霍尔效应与量子自旋霍尔效应

整数量子霍尔效应的发现是凝聚态物理学领域的一项重大历史突破。1980 年, K. V. Klitzing 等人发现在低温强磁场的条件下,² 由于电子的局域化和朗道能级量化,二维自由电子气体的纵向电导 σ_{xx} 消失而霍尔电导 σ_{xy} 出现量子化平台,为量子电导 e^2/h 的整数倍。如图 1.1 所示,霍尔电导的强度与样品的几何、载流子浓度和磁场的均匀度均无关系,具有高度的精确性和普适性。1982 年, Tsui, Stormer 和 Gossard 等人发现了分数量子霍尔效应,³ 也即是 σ_{xy} 为量子电导 e^2/h 的分数倍,研究表明电子关联作用是产生分数量子霍尔效应的重要原因,并导致了分数带电准粒子。⁴

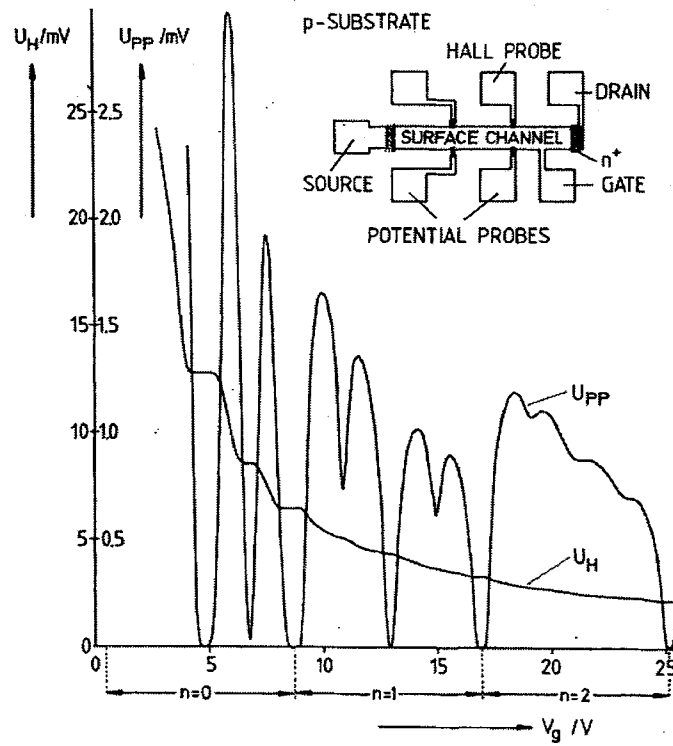


图 1.1 整数量子霍尔效应。引用自参考文献²

Figure 1.1 Integer quantum hall effect.

1982 年 Thouless, Kohmoto, Nightingale 和 den Nijs (TKNN) 四人指出在整数量子霍尔系统中,⁵K 空间由拓扑非平凡的希尔伯特空间描述,该希尔伯特空间的拓扑序由拓扑不变量也即是 TKNN 不变量 ν 定义,因而有霍尔电导

$$\sigma_{xy} = \nu e^2 / h \quad (\nu = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.1)$$

整数量子霍尔效应被认为是最早的拓扑绝缘体。由于朗道量子化,连续的能谱在强磁场作用下发生劈裂,化学势处于带隙间,这类似于传统的绝缘体。然而在量子霍尔绝缘体的边缘存在手性的电子流,如图 1.2 所示,电子流只朝单一方向传播,没有背散射,其单一的边缘态将导带和价带连接起来。整数量子霍尔效应呈现基态简并且由拓扑序描述,相比而言分数量子霍尔效应与拓扑绝缘体没有关联。⁶

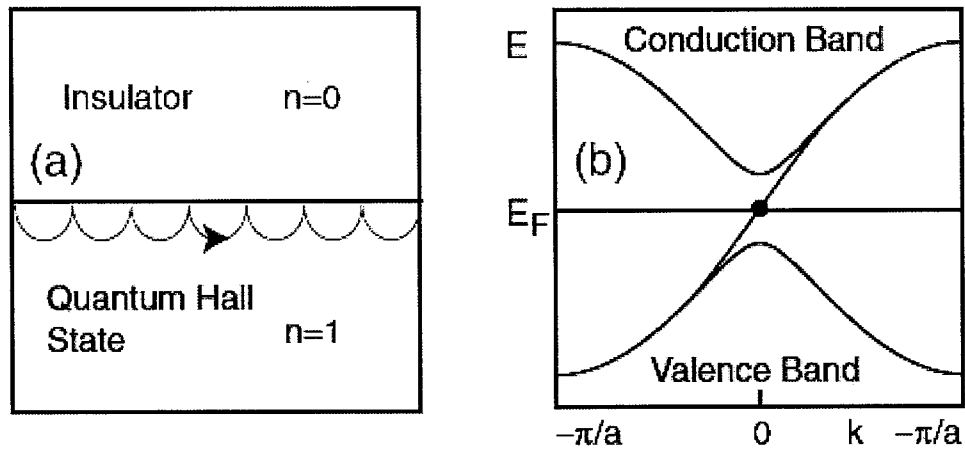


图 1.2 (a) 量子霍尔态与绝缘体的界面, (b) 量子霍尔态能带结构。引用自参考文献⁷

Figure 1.2 (a) Interface state between quantum hall state and insulator, (b) Band structure of quantum hall state.

拓扑绝缘体的概念起源于数学中的拓扑学, 拓扑描述几何物体连续形变过程中保持不变的量。面包圈可以通过拉伸和扭曲之后转变为咖啡杯, 它们在拓扑结构上是等价的, 因而具有相同的拓扑序。然而橘子不能经过连续的变化转变为面包圈, 因此两者具有不同的拓扑不变量。在凝聚态物理学中, 拓扑不变量用 Chern 数来进行标记。对于普通的绝缘体来说, 如图 1.3 所示, 其 Chern 数为 0, 而对于量子霍尔态, 其 Chern 数不为 0。⁷⁻⁹

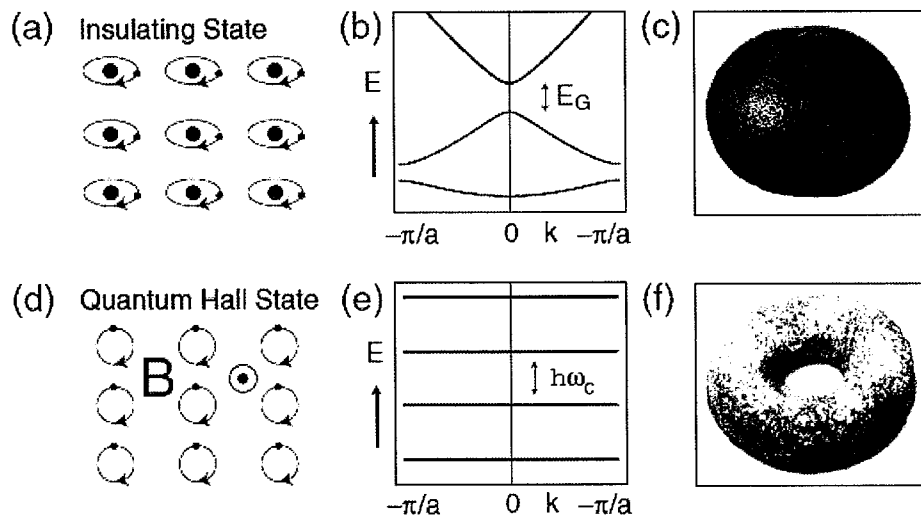


图 1.3 (a-c)绝缘态, (d-f)量子霍尔态。引用自参考文献⁷

Figure 1.3 (a-c) Insulator state, (b-f) Quantum hall state.

量子霍尔态的独特特性使得其在低功耗的电子器件领域具有重要的应用价值。遗憾的是实现量子霍尔效应要求强磁场和超低温,严重制约了其在实际电子工业中的应用。2005年 C. L. Kane 提出了量子自旋霍尔效应。在量子自旋霍尔绝缘体中,强的自旋轨道耦合作用取代了量子霍尔态中的强磁场驱动电流朝单一方向移动。^{10, 11}2006年 S. C. Zhang 等人亦独立提出了量子自旋霍尔效应,¹²量子自旋霍尔效应由两个量化的自旋霍尔效应组成,如图 1.4 所示,自旋极化的手性边缘态朝着两个单独的方向移动。在带隙之内,两条自旋分辨的边缘态从导带延伸到价带,并在 $k=0$ 处相交,自旋在相交点是简并的,在交点附近,能量与动量满足线性的色散关系。量子自旋霍尔效应属于新的拓扑学分类 (Z_2), Z_2 拓扑不变量类似于量子霍尔效应中的 Chern 数,由时间反演不变的哈密顿量定义,在时间反演对称性的保护下,量子自旋霍尔态表面不受任何非磁性杂质散射。值得注意的是量子自旋霍尔态已取代量子霍尔态成为凝聚态物理学中所指的拓扑绝缘体。

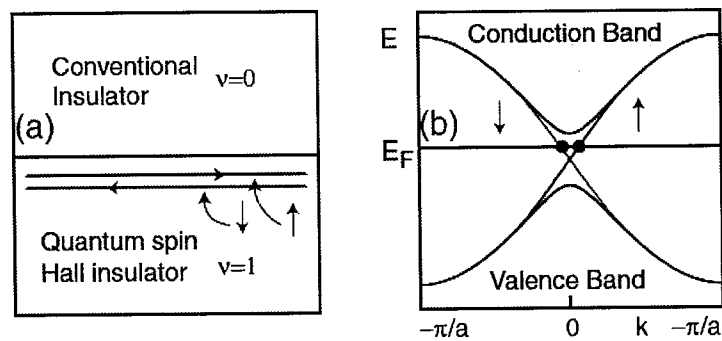


图 1.4 量子霍尔效应边缘自旋极化电流(a)与能带结构(b)。引用自参考文献⁷

Figure 1.4 Spin-polarized current (a) and band structure (b) at the edges of quantum hall state.

S. C. Zhang 等人于 2006 年进一步提出了实现量子自旋霍尔效应的材料模型 -CdTe/HgTe/CdTe 量子阱。¹³如图 1.5 (a-c) 所示,在三明治的结构中,受 CdTe 的影响,当量子阱的厚度 d 小于临界值 d_c 时, s 电子形成的导带 E_1 位于 p 电子形成的价带 H_1 之上,当 d 逐渐大于临界值 d_c 时,能带发生反转, H_1 将位于 E_1 之上,相应地一对边缘态出现在 HgTe 的能隙中。该二维拓扑绝缘体模型于 2007 年被德国 Laurens W. Molenkamp 等人实验证实,¹⁴如图 1.5 (d) 所示,他们在量子阱的厚度 $d=7.3$ nm 的样品中观测到量子化的电导行为 (II, III, IV),宽度和长度分别为 $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}$ 的四端器件的电导为 $2e^2/h$ (III),而厚度 $d=5.5$ nm 的量子阱输运不表现量子输运行为 (I)。

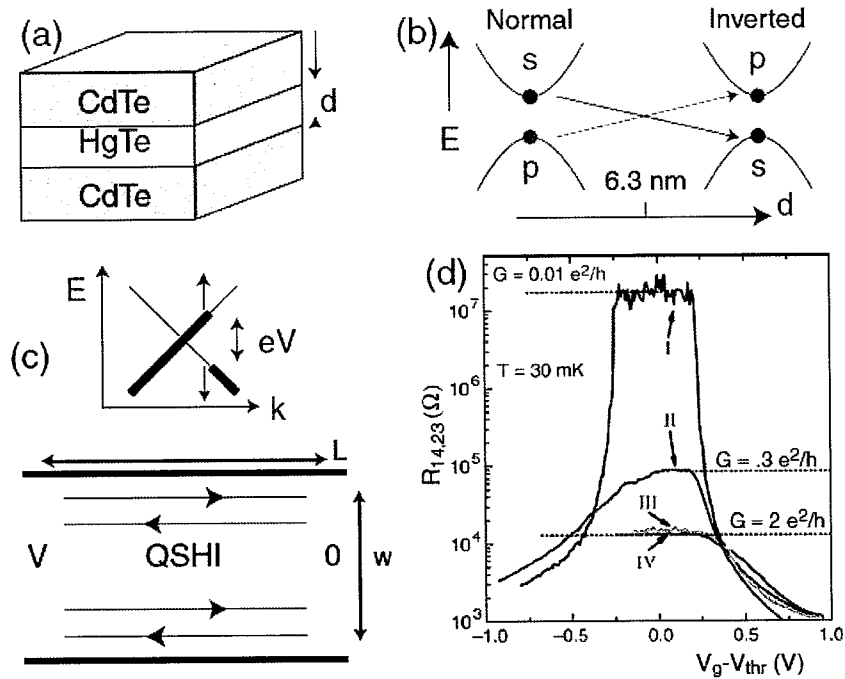


图 1.5 (a)二维拓扑绝缘体的结构模型, (b)拓扑相随量子阱厚度的增加而发生反转, (c)量子自旋霍尔态表面螺旋边缘态, (d)量子自旋霍尔态的量子输运现象。引用自参考文献^{7, 13, 14}

Figure 1.5 (a) Model of two dimensional TIs, (b) Inversion of topological phase with the increase of quantum well thickness, (c) Surface helical states of quantum spin hall state, (d) quantum transport of quantum spin hall state.

量子自旋霍尔效应的发现激起了研究者们对拓扑绝缘体的强烈兴趣, 2006 年 L. Fu 等人提出铋锑合金($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$)为三维拓扑绝缘体,¹⁵ 三维拓扑绝缘体相对于二维拓扑绝缘体而言, 其表面拓扑态具有二维的性质, 其表面态的布里渊区有 4 个时间反演对称性点, 三维拓扑绝缘体由四个 Z_2 不变量表征。纯的 Sb 具有较弱的自旋轨道耦合作用, 属于拓扑平凡体系; 相比而言, 由于过强的自旋轨道耦合作用, Bi 属于拓扑平凡体系, 当 x 的成分处于 0.07 和 0.22 之间时, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 成为强的拓扑绝缘体。该理论预期于 2008 年被 Hasan 等人采用角分辨光电子能谱 (ARPES), 如图 1.6 所示, 他们观测到在 $T-M$ 之间, 表面态与费米面相交为奇数次, 并进一步证实表面态是自旋分辨的。^{16, 17} 然而, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的带隙较窄, 仅为 10 meV, 且其表面态较为复杂。

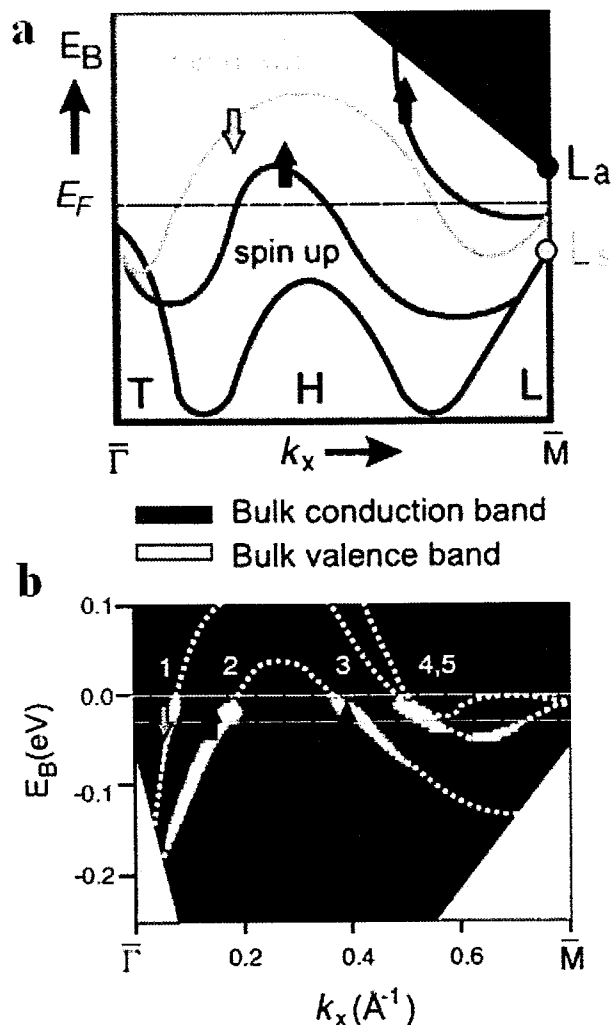


图 1.6 (a) 自旋分辨表面态原理性示意图, (b) 表面能带的色散关系图。引用自参考文献^{16,17}

Figure 1.6 (a) Spin-resolved surface states, (b) Dispersion relation of surface states.

2009 年 S. C. Zhang 等人预言了一类全新的三维拓扑绝缘体,¹⁸ 如图 1.7 所示, 他们指出 Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 的布里渊空间 T 点仅有一个狄拉克点。在理论提出的同时, Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 的表面态即被实验证实。Z. X. Shen 采用角分辨光电子能谱证实 Bi_2Te_3 表面包含一个狄拉克锥, 通过掺杂费米能级可调节到表面态中间。M. Z. Hasan 等人亦观测到 Bi_2Se_3 表面的单狄拉克锥。¹⁹ 三维拓扑绝缘体 Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 的发现, 再次激起了研究者尤其是化学家们的研究兴趣,²⁰ 它们具有远高于室温能量级别的带隙, 其中 Bi_2Se_3 的带隙高达 0.3 eV, 这类拓扑绝缘体的化学计量比简单, 具有层状结构, 在化学合成上具有独特的优势。此后, 拓扑绝缘体纳米结构可控合成及表面态电输运研究得到了巨大的发展, 相关内容将在 1.5 节中详细阐述。

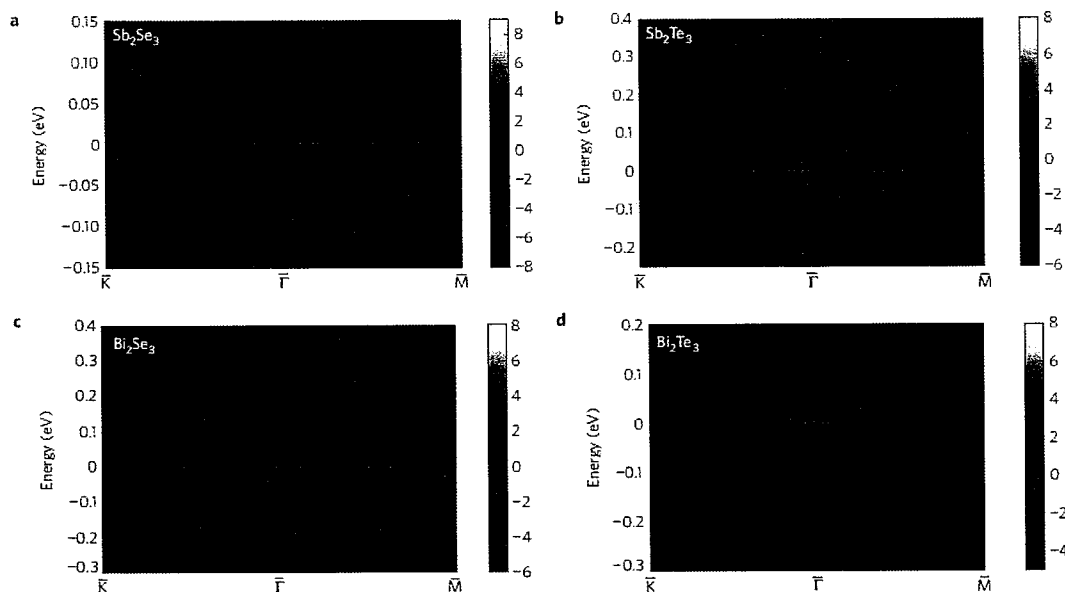


图 1.7 (a-d) 三维拓扑绝缘体 Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 表面态电子结构。引用自参考文献¹⁹

Figure 1.7 Surface electronic structure of 3D TIs Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 .

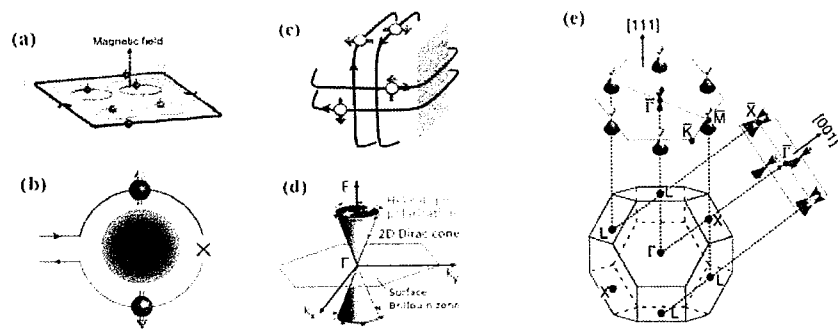
2011 年, L. Fu 等人指出除了时间反演对称性保护的三维拓扑绝缘体以外, 晶格对称性同样可以引起强健的拓扑态, 这类拓扑绝缘体称之为拓扑晶态绝缘体。²¹ 这类材料通常具有高度的点群对称性。2012 年 L. Fu 课题组进一步预言了具体的拓扑晶态绝缘体材料体系,²² 也即是 SnTe 、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, 三者都具有立方结构, 在高对称性面如(110), (110)和(111)面具有拓扑表面态。该理论预期随即被三个小组独立证实,²³⁻²⁵ 他们采用 ARPES 证实了表面态的存在, 并指出表面态随着成分和温度发生变化。拓扑晶态绝缘体的发现拓展了拓扑绝缘体的体系。相比于拓扑绝缘体, 拓扑晶态绝缘体在以下三个方面展现出不同的特性: (1) 拓扑晶态绝缘体具有高对称性的晶体结构, (2) 拓扑晶态绝缘体的表面狄拉克态仅存在于高对称性面如(110), (110)和(111)面 (3) 拓扑晶态绝缘体表面态可通过晶格对称性, 成分和温度来调制。表 1 列举了拓扑晶态绝缘体与拓扑绝缘体的基本信息, 在接下来的 1.2.2 节中我们将详细讨论拓扑晶态绝缘体新奇的电学特性。

表 1.1 拓扑绝缘体与拓扑晶态绝缘体的基本信息。插图: (a)二维电子气体的量子霍尔效应, (b) 拓扑绝缘体表面态不受非磁性杂质散射;²⁶ (c) 三维拓扑绝缘体表面螺旋边缘态, (d) 三维拓扑绝缘体表面态自旋非简并散射关系;²⁷ (e) (001)表面^{28,29} 与 (111)表面³⁰ 的表面态分布。³⁰

Table 1.1 Fundamental information of TIs and TCIs. Insets: (a) Quantum Hall effect in 2D electron system with dissipationless edge states. (b) Back scattering from non-magnetic impurities in TIs surface is prohibited. Reproduced with permission. (c) 2D helical surface states of 3D TIs. (d) Energy dispersion of spin non-degenerate surface states on 3D TIs. Reproduced with permission. (e) Dirac-cone surface states on two different surface planes of (001) and (111).

量子霍尔效应		量子自旋霍尔效应			
		2D TIs	3D TIs	2D TCIs ³¹	3D TCIs
材料体系	2D 电子气体	CdTe/HgT e/CdTe, AlSb/InAs /GaSb/Al Sb, Bi 双 层	Bi _{1-x} Sb _x , Sb, Bi ₂ Se ₃ , Bi ₂ Te ₃ , Sb ₂ Te ₃ , Ag ₂ Te, Bi ₂ (Se _{1-x} Te _x) ₃ , (Bi _{1-x} Sb _x) ₂ Te ₃	单层 IV-VI 半 导体 XY (X=Ge, Sn, Pb, 和 Y=S, Se, Te	SnTe, Pb _{1-x} Sn _x Te, Pb _{1-x} Sn _x Se,
晶体结构	-	层状晶体结构 (除 2D 量子阱)			立方结构
带隙	-	<30 meV (除 Bi 双层 0.1 eV))	~0.3 eV (除 Sb (半金属))	单层 PbTe 为 0.26 eV	~0-0.3 eV, 带隙随着温度与成分发生反转
拓扑保护	TKKN 不变量	时间反演不变量 (Z2 拓扑序)			点群对称性 (镜像陈数)
表面态特征	要求强磁场	Bi ₂ Se ₃ , Bi ₂ Te ₃ , Sb ₂ Te ₃ , Ag ₂ Te, Bi ₂ (Se _{1-x} Te _x) ₃ , (Bi _{1-x} Sb _x) ₂ Te ₃ 具有单狄拉克锥, 强的自旋轨道耦合, 大的体带隙, 简单的化学计量比			每个高对称性面有四个狄拉克锥形, 强自旋轨道耦合, 高对称性, 表面态可通过应变, 成分和温度调控, 简单的化学组成

原理图



1.2.2 拓扑晶态绝缘体的电学性质与应用前景

早在上世纪 60 年代, SnTe, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 的电子结构便得到了广泛的研究。1966 年 A. J. Strauss 等人采用光致发光实验提出了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 能带反转模型。³² 如图 1.8 所示, 其带隙随着 Sn 的含量增加而逐渐减少至 0, 随后导带 L_6^- 与价带 L_6^+ 倒置, 带隙打开并逐渐增加到 SnTe 的 0.3 eV。1967 年 A. J. Strauss 通过光透射谱分析了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 带隙 E_g 随温度与成分的变化规律,³³ 并给出其三者的数学关系, 也即是

$$E_g = 0.13 + (4.5 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1})T - 0.89x$$

这里 T 为温度, x 为 Sn 的百分比含量。

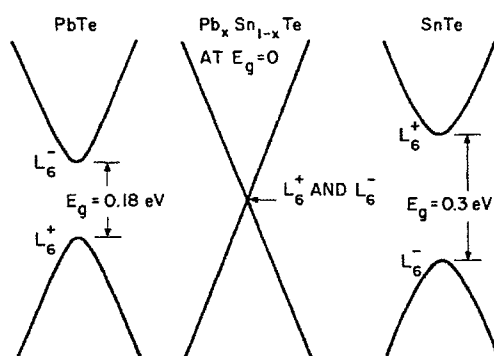


图 1.8 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 能带反转模型。引用自参考文献³²

Figure 1.8 Model of band inversion in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

SnTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 具有直接的窄带隙, 探测范围可通过成分调控至十几个微米的中远红外范围。而且它们的载流子有效质量小 ($\sim 10^{-2} m_e$),³⁴ 迁移率高 (4.2 K 时为 $8 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$),³⁵ 介电常数大 ($\epsilon \sim 10^{13}$),³⁶ 化学配比简单, 化学性质稳定, 易于合成。 SnTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 为红外探测器件的发展带来了新的契机。上世纪 90 年代 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 在中远红外探测和激光成像领域的应用就得到了一定程度的发展。1996 年瑞士 W. Buttler 课题组采用分子束外延法制备了基于 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 的长波红外探测器件, 构建了具有 128×128 个像素阵列的热成像传感器系统。³⁷ 2008 年日本 Y. Oyama 课题组开发了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 双异质结激光二极管, 并探索了其中红外光谱成像领域的应用。³⁸ 他们采用常温液相外延法制备了 In 掺杂的 n 型 PbTe /p 型 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ /Ti 掺杂的 p 型 PbTe 液相外延层激光器, 其辐射波长为 $7.4 \mu\text{m}$ 。他们验证了该激光器在 Si 片载流子分布成像和生物医药检测领域的应用。

例如甘氨酸的 CH_2 功能团的红外吸收峰为 1350 cm^{-1} , 这与激光器的辐射中心相吻合, 因此该激光器可检测甘氨酸的分布及含量。图 1.9 是该激光器探测的 Si 表面甘氨酸浓度分布, 左图和右图分别甘氨酸浓度分布的二维和三维成像图。2014 年日本 A. Yasuda 课题组同样采用气相外延法制备了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}/\text{PbTe}$ 双异质结中红外探测器件, 研究了 Sn 的百分比对激光辐射峰值的影响。随着 Sn 含量从 0 增加到 0.11, 激光二极管的辐射峰值从 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $9.4\text{ }\mu\text{m}$ 。³⁹ 然而, 截至目前为止, 几乎没有报道 SnTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米结构红外探测的相关工作。纳米级红外探测器件的开发不仅带来由尺寸效应引起的新奇电学特性, 也将推动军事与民用领域红外光电器件技术革命性的发展。高性能微纳红外传感器将成为微分辨检测仪, 便携式红外监测仪和微型大气监测仪等设备的关键电子元件。

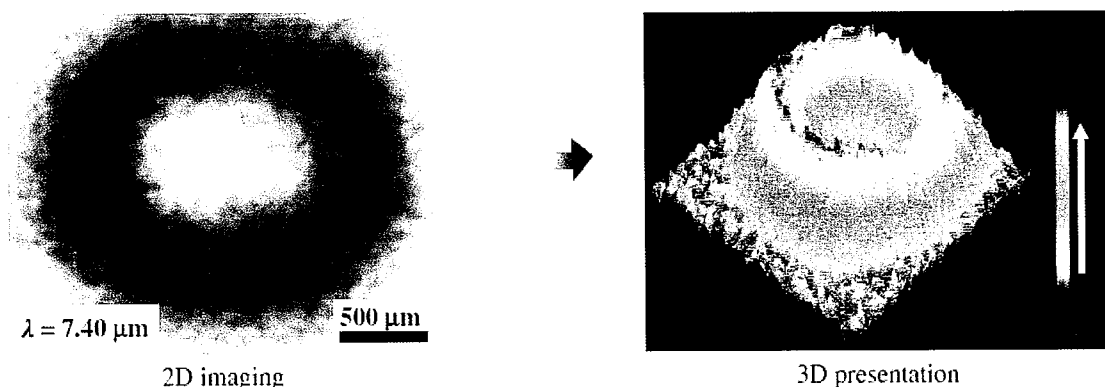


图 1.9 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 双异质结红外激光器在探测 Si 表面甘氨酸浓度分布应用. 引用自参考文献³⁸

Figure 1.9 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ double heterostructure infrared laser imaging system used as the detector of glycine density on surface of Si.

2012 年 SnTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 再次引起了全球科学家的关注。美国 MIT 的 L. Fu 教授提出 SnTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 为拓扑晶态绝缘体, 它的每一个高对称性表面具有四个狄拉克点。图 1.10 (a-c) 是 SnTe 的 (100) 面电子结构, 具有相反镜像本征值的两个表面能带相互交叉并沿着 TX 点形成一个狄拉克点。如图 1.10 (b) 所示, 在四个等效的 TX 上可以观察到四个狄拉克点。表面狄拉克态展现一个 Lifshitz 转变, 也即是费米表面首先在 X 点外形成两个不相连的空形包。如图 1.10 (c) 所示, 随着费米能的减少, 两个不相连的空形包逐渐靠近并相互接触, 最终形成一个内部含有孔洞的大电子包。^{21, 22} 拓扑晶态绝缘体另一个重要特征在于拓扑表面态可通过成

分和温度调控。图 1.10 (d) 显示 $\text{Pb}_{0.77}\text{Sn}_{0.23}\text{Se}$ 的 (001) 表面在各个温度下的角分辨光电子能谱, 当温度逐渐降低到 100 K 时, 导带与价带接触, 随后能带反转, 狄拉克表面态出现, 带隙为 0。⁴⁰ X. Chen 等人在分子束外延生长的高质量 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 薄膜表面观察到了成分调制的拓扑相转换现象, 如图 1.11 所示, 当 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 薄膜中 Sn 的成分超过 0.3 时, 表面狄拉克态出现。⁴¹ V. Madhavan 等人指出拓扑晶态绝缘体的非拓扑区域同样具有表面态。^{42, 43} 随着 Sn 含量减少至平凡相的临界值, 表面态电子由无质量的狄拉克费米子转变为有质量的狄拉克电子。由于表面晶格对称性扭曲, 晶格对称性保护的无质量狄拉克费米子与有质量的狄拉克电子共存于表面态, 并且晶格对称性扭曲的强度在拓扑与非拓扑区域保持不变。

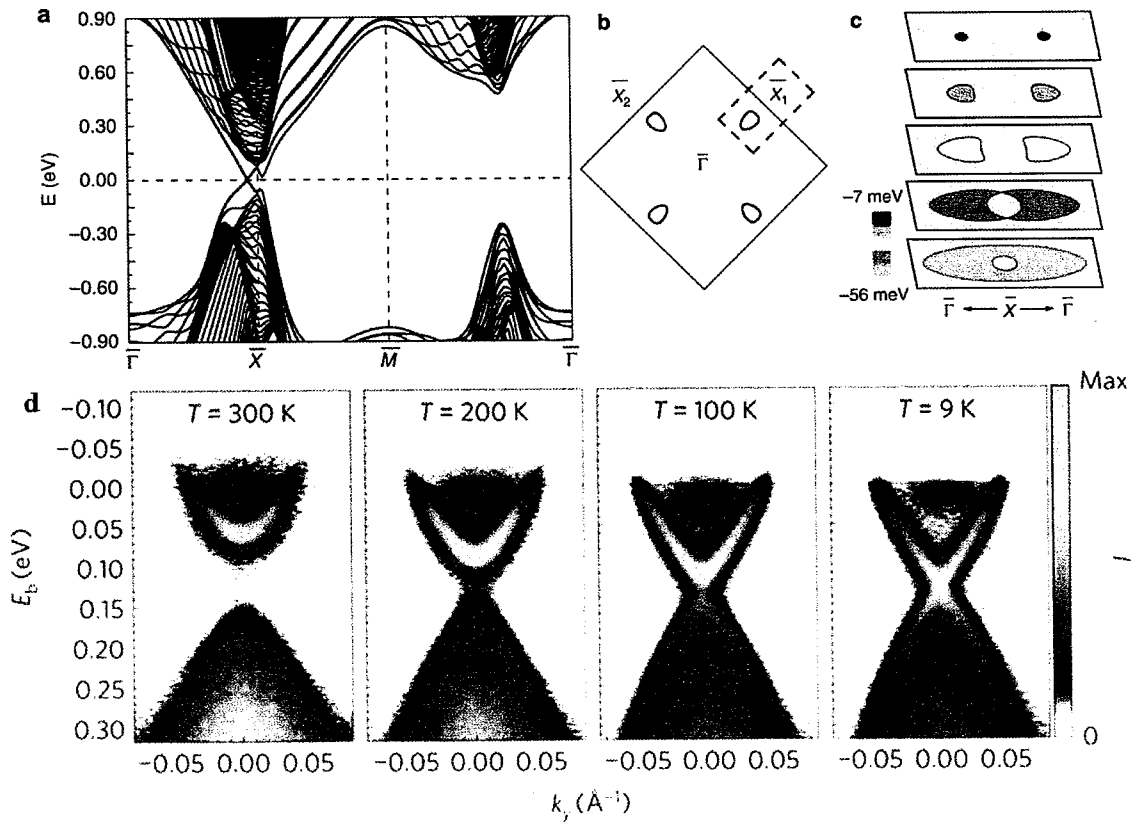


图 1.10 (a-c) SnTe 的 (100) 面电子结构,²² (d) 温度依赖的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 的 (001) 表面角分辨光电子能谱. 引用自参考文献⁴⁰

Figure 1.10 (a) Band structure and (b) Fermi surface of SnTe (001) surface. (c) A set of Fermi surface at different energy with a Lifshitz transition. (d) Temperature-dependent ARPES spectra in the vicinity of X.

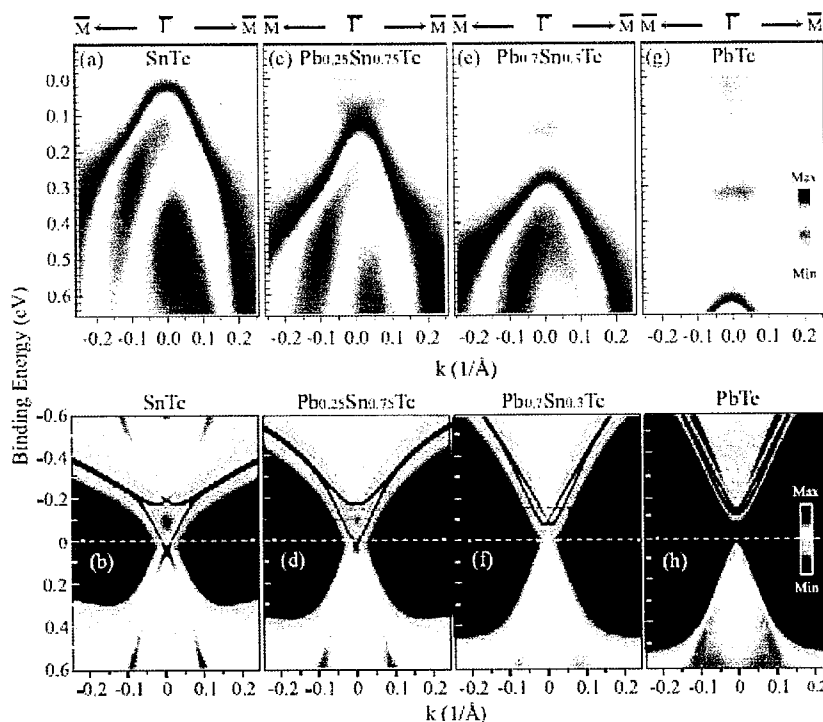


图 1.11 组分依赖的表面态。(a, c, e, g) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 的(001)表面角分辨光电子能谱, (b, d, f, h) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 的(001)表面电子结构的理论计算结果。引用自参考文献⁴¹

Figure 1.11 Component-dependent surface states. (a, c, e, g) ARPES on (001) surface of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, theoretical results of surface electronic structure on (001) surface of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

拓扑晶态绝缘体一重要特征在于其表面态可通过应变和电场调控。由于其拓扑性质依赖于晶格对称性,通过施加垂直于拓扑晶态绝缘体薄膜的垂直电场,可调控晶格的对称性,进而调控表面态的属性。基于该理论, Liang Fu 等人首次提出了拓扑晶体管器件,⁴⁴他们指出在 11 个原子层厚的 SnTe 薄膜内施加垂直方向的电场时,由于晶格对称性的破坏,表面狄拉克线性色散关系消失。图 1.12 显示 SnTe (001) 表面的电子结构,当施加 0.1 V 的垂直电压时,表面带隙打开。他们进一步指出 SnTe 的铁电型结构扭曲同样打开部分甚至所有狄拉克点。而且垂直磁场引起分离的朗道能级,平面磁场则引起狄拉克点间的非对称性。^{45, 46}

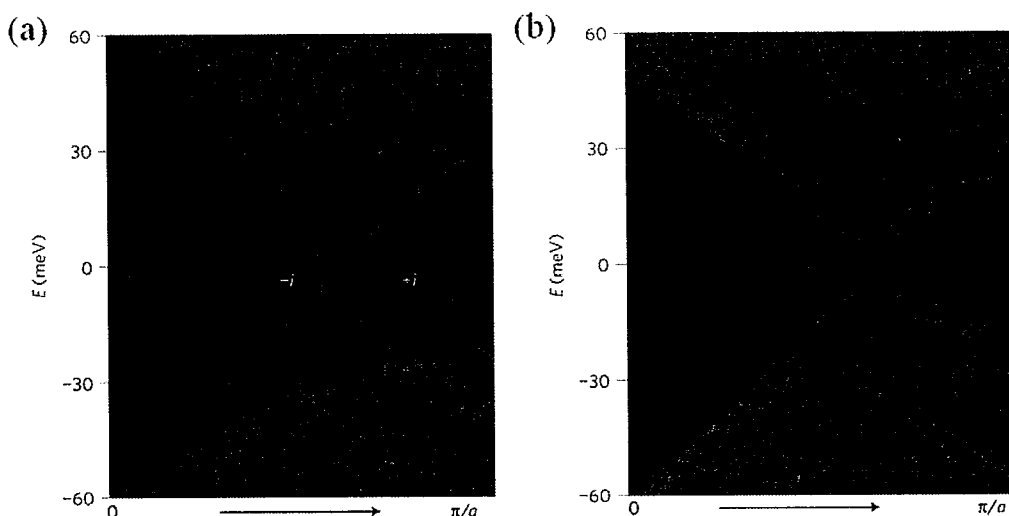


图 1.12 SnTe 薄膜(001)表面电子结构随垂直电场变化。(a)施加电场前, (b)施加 0.1 V 的偏压。引用自参考文献⁴⁵

Figure 1.12 (a) Gapless edge states of an 11-layer SnTe thin film. (b) The edge state opens up when applying a perpendicular electrical field.

近期研究发现在拓扑晶态绝缘体中掺杂可产生新的物质相, 如 In 掺杂的 SnTe 被证实为拓扑超导体, 这种物质相是 Majorana 费米子的载体, 而 Majorana 费米子是一种电中性粒子, 也即是其反粒子为其本身, 其重要意义在于可作为无容错拓扑量子计算基本量子位。⁴⁷ 而且基于拓扑晶态绝缘体的杂化结构如拓扑晶态绝缘体与超导体、铁磁绝缘体和绝缘体的界面预期带来诸多新奇的物理特性。理论计算表明, 由于超导近邻效应, 拓扑晶态绝缘体与超导体界面可产生 Majorana 费米子。⁴⁸⁻⁵⁰ 这些新的物质形态必将推动量子科学的发展, 并有可能引起新的信息技术革命。

1.3 低维纳米材料

1.3.1 低维纳米材料的特性

著名物理学家、诺贝尔物理奖获得者费曼于 1959 年首次提出了纳米科学科技的概念, 提出操控单个原子与分子的设想。伴随扫描隧道显微镜 (Scanning tunneling microscope, STM) 的发明, 纳米科学技术的发展进入了一个新的台阶, 1990 年召开的第一届国际纳米科学技术会议正式将纳米材料科学纳入材料科学的分支, 自此纳米科学受到全世界科学家的广泛关注。

纳米科学与技术是研究尺度在纳米量级物质运动与变化的科学, 及该尺度范围内对原子或分子的操控与加工技术。区别于块体材料, 纳米材料至少某一个维度的尺寸

定义在 1-100 nm, 按受限的维度可分为 0 维、1 维和 2 维纳米材料。0 维材料在三维空间都受到限制, 如 InAs 量子点和富勒烯; 1 维材料两个方向受限, 如 ZnO 纳米线和碳纳米管; 而 2 维材料仅有一个方向受限, 如二维石墨烯; 尺寸急剧减小显著改变了纳米材料的电学、光学、热学、力学及磁学性能, 并产生了新奇的物理效应; 接下来将详细阐述纳米材料的几个典型性质。

1.3.1.1 表面效应

随着尺寸的减小, 纳米颗粒的表面积急剧增大。尺寸为 10 nm 的纳米粒子, 比表面积为 $90 \text{ m}^2/\text{g}$, 当粒子尺寸减小到 5 nm 时, 比表面积达 $180 \text{ m}^2/\text{g}$, 而这一数值在粒子尺寸为 2 nm 时迅速增加到 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 。比表面积的增加意味着表面原子占有比例和表面能升高。表面原子配位数低, 化学活性极高, 因而纳米粒子与外界环境作用更强, 在光电吸收、光催化降解及化学催化等领域具有重要的应用价值, 其电学特性在表面与界面处也因对称性严重破缺而产生新奇的电子能谱, 并展现奇异的电输运行为。⁵¹

1.3.1.2 量子尺寸效应

根据能带理论, 一般在高温或者宏观尺度下, 金属的费米能级附近电子能级为连续态。而当粒子尺寸减低到某一值时, 纳米粒子只有有限个导电电子, 此时金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级或者半导体纳米粒子能隙加宽, 这一现象即为量子尺寸效应。上世纪 60 年代, Kubo 提出了金属粒子中能级间距 δ 与粒子中总电子数 N 的关系, 也即是

$$\delta = \frac{4E_f}{3N} \quad (1.1)$$

其中 E_f 为金属粒子的费米能级。对于宏观物体而言, N 趋近于无穷大, 能级间距 δ 趋近于 0。而对于纳米粒子, 其包含的原子数目 N 值有限, 进而导致能级发生劈裂, δ 有一定的值。不同维度的纳米粒子, 其电子能态的分裂形式不同,⁵² 二维纳米结构的电子在 z 方向受限, 其能级为驻波状; 一维纳米粒子两个方向受限, 能级为锯齿状; 而三维受限系统的能级为完全分立的不连续能级。当能级间距 δ 的值大于纳米粒子的热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导态的凝聚能时, 量子尺寸效应发挥作用, 纳米粒子在力、热、光、电、磁、超导电性将展现出新奇的特性。介观系统中, 电子的波动性更加显著并引起特殊性质, 如强非线性光学、高的氧化性和还原性、独特的光催化特性。

1.3.1.3 小尺寸效应

当纳米颗粒的尺寸接近于德布罗意波长、光波波长和超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸时,晶体周期性边界条件遭到破坏,而且非晶态纳米粒子的颗粒表面层附近的原子密度减小,并引起材料物理化学性质的变化,称之为尺寸效应。典型的小尺寸效应有光吸收显著增强,并产生吸收峰的等离子共振频移;超导相到正常相的转变;磁有序态向无序态的过渡;纳米粒子熔点显著减低,如块状 Au 的熔点为 1337 K,而 2 nm 颗粒的熔点为 600 K。

1.3.1.4 宏观量子隧道效应

隧道效应是指微观粒子的总能量即便是小于势垒的高度也能贯穿势垒的一种现象,表现了微观粒子(如质子、中子、电子等)的波动性。宏观量子隧道效应是指微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等物理量在量子相干器件中的隧道效应。⁵³

1.3.2 低维纳米材料的制备

“自上而下”(Top-Down)和“自下而上”(Bottom-Up)两大类方法是当前制备纳米结构的主要技术手段。“自上而下”以微电子加工技术为主,多采用物理手段,例如机械剥离或激光刻蚀法。而“自下而上”以化学技术为主,组装分子、原子为新的功能材料和器件,包括分子束外延(MBE)、化学气相沉积(CVD)、沉淀法、水热法和溶胶凝胶法等。分子束外延法生长的样品质量结晶度高,样品成分易于控制,然而分子束外延设备复杂,价格昂贵。沉淀法、水热法和溶胶凝胶法三种方法适用于大量制备纳米结构材料,然而它们涉及复杂的化学反应过程,腐蚀性溶液的使用也给实验带来危险,样品表面也易于被污染。相比而言,化学气相沉积法具有设备廉价,操作过程简单和样品质量高等优点。下文将论述分子束外延、化学气相沉积法、沉淀法、水热法和溶胶凝胶等方法相关内容。

1.3.2.1 分子束外延法

通过精确控制超高真空蒸发,分子束外延技术(Molecular Beam Epitaxy, MBE)可制备半导体多层超薄单晶薄膜。通过加热组元获得原子束或者分子束,束流入射到加热的衬底表面并发生化学反应。分子束外延法技术能精准地控制薄膜的厚度与组分。最初分子束外延技术被用于生长 III-V 族化合物半导体,如 GaAs 等。后来逐渐扩展,用于生长 II-VI 族、IV 族等半导体薄膜、金属薄膜、超导薄膜以及介质薄膜等等,还可用于生长超晶格材料。⁵⁴ 分子束外延法可以在原子尺度上精确控制外延层厚

度、组分、掺杂及异质结平整度,是其他外延技术所不能实现的。但是分子束外延生长需要复杂的超高真空设备、仪器操作复杂、设备价格昂贵、样品生长周期长。

1.3.2.2 化学气相沉积法

化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)是利用加热,等离子体激励或光辐照等方法使得气态或者蒸汽态物质发生化学反应,冷却过程中在适当的衬底上凝聚长大形成薄膜或涂层的方法。⁵⁵CVD 是利用气态物质在固体表面进行反应生成固态沉积物的过程,是一种在高温下利用热能进行热分解和热化合的沉积技术。它一般工艺过程为:原料处理、预热与混气、化学反应、气体运输、成核与微粒长大、冷凝收集、尾气处理等。最典型的化学气相沉积反应有:热解法、化学合成反应、化学传输反应和物理方法激励反应等。影响化学气相沉积质量的因数有:(1) 化学反应,不同的沉积反应可以引起沉积速度与结晶度及其成分的变化;(2) 沉积温度,温度是影响气体质量传输的重要物理参数,同时也决定了化学反应的活性及速率,晶体的生长取向及暴露的晶面都与温度具有很大关系;(3) 气体压强,气相沉积要求一定的过饱和度,气压影响过饱和度,进而控制晶体的成核与生长;(4) 生长基底,沉积反应在生长衬底进行,所以生长基底的表面性质对晶体生长有重要影响,主要体现在基底表面缺陷态对成核的影响,基底表面化学成分对化学反应的影响,基底的晶格排列对外延生长的影响。CVD 具有设备简单、廉价、操作维护方便、灵活性强等优点。但是 CVD 反应温度较高,沉积速率较低(一般每小时只有几 μm 到几百 μm),难以局部沉积;参与沉积反应的气源和反应后的余气都有一定的毒性。⁵⁶

1.3.2.3 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法将金属有机或无机化合物直接溶解形成溶胶或经解凝形成溶胶,再经热过干燥或焙烧而形成固体化合物。溶胶凝胶法是应用胶体化学原理制备无机材料的一种湿(溶液)化学法,主要步骤分为溶胶-凝胶的转化,凝胶的陈化,凝胶的干燥。⁵⁷溶胶凝胶法工艺设备简单,反应条件温和,容易在不同形状和材料基底上制备薄膜。但是溶胶-凝胶法所用原料多为有机化合物,成本较高,某些对健康有害,前驱物大都是正硅酸烷基酯,价格昂贵且有毒;干燥过程中由于溶剂、小分子的挥发,材料内部产生收缩应力,致使材料脆裂。

1.3.2.4 水热法

水热法采用水作为反应介质,在高压釜里的高温、高压环境下,使难溶或者不溶

的物质进行溶解进而制备纳米材料。典型的化学反应方式有：水热沉淀、水热氧化、水热还原、水热合成、水热晶化和水热分解。水热法可制备各种单晶及超晶、无团聚或者少团聚的粉体材料，以及在较低的温度下烧结某些陶瓷材料。水热法之所以能使这些反应实现，是因为在高温高压的水热体系中，水的性质将产生下列变化：蒸汽压变高，密度变低，表面张力变低，粘度变低，离子积变高，产生类似水蒸气的性质。从而使得重要离子间的反应加速、水解反应加剧、氧化还原电势发生明显的变化，有利于原子、离子的再分配与重结晶。水热法最大优点是一般不需要高温烧结即可直接得到晶体粉末，避免了可能形成微粒硬团聚，也省去了研磨及由此带来的杂质。而且水热法的低温、等压、溶液条件，有利于生长缺陷极少、取向好、完美的晶体。但是水热法一般只能制备氧化物粉体，关于晶核形成过程和晶体生长过程影响因素的控制等很多方面缺乏深入的研究，同时水热法需要高温高压步骤，使其对生产设备的依赖性比较强，影响和阻碍了水热法的发展。⁵⁷

1.3.2.5 沉淀法

沉淀法首先在溶液状态下将不同化学成分的物质混合，然后在混合溶液中加入适当的沉淀剂获得纳米粒子的前驱体，再经干燥或煅烧制得相应的纳米粒子。沉淀法的化学反应过程为：晶核形成，晶核长大，晶型沉淀和无定型沉淀的形成。其突出的优点就是操作简便，不需要高温条件就可以生成接近化学计量比的产物，且产物的均匀性较高。但与此同时，沉淀法也存在以下缺点：(1)沉淀为胶状物，水洗、过滤困难；(2)沉淀剂容易作为杂质混入沉淀物；(3)沉淀过程中各种组分的分离；(4)水洗时，某些沉淀物发生部分溶解。⁵⁷

1.3.3 低维结构对表面态电运输的意义

因强健的表面电子态不受非磁性杂质散射，拓扑绝缘体在低功耗电子和自旋电子器件领域具有重要的应用潜力。然而尽管拓扑绝缘体如 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 及拓扑晶态绝缘体 SnTe 、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 具有较大的禁带宽度(带隙可达 0.3 eV)，室温下拓扑绝缘体热扰动作用依然较强，样品的电运输几乎由体内热激发载流子和缺陷态所支配，拓扑表面态相关的量子输运现象难以实现。低维纳米结构具有较大的比表面积，能够显著增加拓扑表面态对电运输的贡献比例，研究者已在纳米结构的拓扑绝缘体观测到了显著的表面电运输现象。同时在纳米尺度下，拓扑表面电子相干长度与纳米结构的尺度接近，电子的波动特性得以体现，量子相干效应变得十分明显。实

验凝聚态物理研究者在拓扑绝缘体纳米线、纳米片和薄膜实现了狄拉克电子的量子输运现象如 AB 干涉效应、SdH 振荡和弱反局域化效应。⁵⁸⁻⁶⁰ 在各种纳米结构中, 二维纳米结构被认为是较理想的探索表面态电子输运的结构, 这是因为 (1) 二维纳米结构具有占统治地位的上下表面; (2) 二维纳米结构厚度薄, 易于栅压调控, 可以显著调控载流子浓度, 增强表面态效应。而且, 二维结构与当前的微纳加工技术和柔性基底具有良好的兼容性。尤其对于拓扑晶态绝缘体而言, 由于其表面态受晶格对称性保护, 通过顶栅和底栅施加垂直电场, 可调控二维纳米结构的晶格对称性, 来实现拓扑相在平凡与非平凡间转换, 最终实现高速拓扑逻辑器件, 获得基于表面态的运算功能。

1.4 量子输运现象与机制

1.4.1 AB 干涉效应

Aharonov-Bohm(AB)干涉效应体现了电子的波动性,⁶¹ 如图 1.13 所示, 电子束在 S 处分为两束, 经由路径 P1 和 P2 分别经过双缝, 到达干涉面。在干涉面某一点处, 不考虑磁矢势, 也即是 $\vec{A} = 0$, 相干电子的波函数为

$$\psi(\vec{r}) = \psi_1(\vec{r}) + \psi_2(\vec{r})$$

其中 $\psi_1(\vec{r})$ 和 $\psi_2(\vec{r})$ 分别为经 P1 和 P2 两条路径电子的波函数, 现在双缝后引入磁场 B , 磁通量为 Φ 。此时在路径 P1 和 P2 处的电子束磁场强度 $B=0$, 然而磁矢势 $\vec{A} \neq 0$, 波函数 $\psi_1(\vec{r})$ 和 $\psi_2(\vec{r})$ 分别引入一个相位因子, 相干电子波函数为

$$\psi(\vec{r}) = \psi_1^{(0)}(\vec{r}) \exp\left\{\frac{-ie}{\hbar c} \int_{P1} \vec{A}(\vec{r}) d\vec{r}\right\} + \psi_2^{(0)}(\vec{r}) \exp\left\{\frac{-ie}{\hbar c} \int_{P2} \vec{A}(\vec{r}) d\vec{r}\right\}$$

变形后为

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \exp\left\{\frac{-ie}{\hbar c} \int_{P1} \vec{A}(\vec{r}) d\vec{r}\right\} \left\{ \psi_1^{(0)}(\vec{r}) + \psi_2^{(0)}(\vec{r}) \exp\left\{\frac{-ie}{\hbar c} \left[\int_{P2} \vec{A}(\vec{r}) d\vec{r} - \int_{P1} \vec{A}(\vec{r}) d\vec{r} \right] \right\} \right\} \\ &= e^{i\beta} \left\{ \psi_1^{(0)}(\vec{r}) + \psi_2^{(0)}(\vec{r}) e^{i\delta} \right\} \end{aligned} \quad (1.2)$$

(1.2)式中

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{-e}{\hbar c} \int_{P1} \vec{A}(\vec{r}) d\vec{r} \\ \delta &= \frac{-e}{\hbar c} \left\{ \int_{P2} \vec{A}(\vec{r}) d\vec{r} - \int_{P1} \vec{A}(\vec{r}) d\vec{r} \right\} = \frac{-e}{\hbar c} \oint_l \vec{A}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned}$$

$$\delta = \frac{-e}{\hbar c} \oint_S \nabla \times \vec{A}(\vec{r}) d\vec{s} = \frac{-e}{\hbar c} \oint_S \vec{B} d\vec{s} = -\frac{e\Phi}{\hbar c} \quad (1.3)$$

公式 (1.3) 的磁通量 Φ 为 $\oint_S \vec{B} d\vec{s}$ ，因此在有磁场的情况下，两条路径的粒子波函数有一个相位差 $-2\pi e\Phi / \hbar c$ ，因此随着磁通量 Φ 的变化，相位 δ 也发生变化，干涉条纹以周期 $\Phi_0 = \hbar c / q$ 发生变化，成为 $\hbar c / q$ 振荡，也即是 AB 干涉效应。该现象已经在介观金属环⁶²和碳纳米管⁶³中观察到。拓扑绝缘体表面态相位相干长度长，拓扑绝缘体纳米结构的尺寸与相位相干长度可比拟时，将表现出显著的波动性。AB 振荡适用于观测一维拓扑绝缘体的表面态量子干涉输运现象。

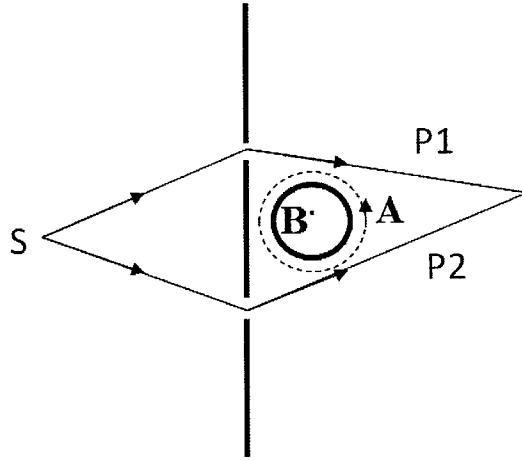


图 1.13 AB 干涉效应示意图。

Figure 1.13 AB interference effect

1.4.2 SdH 振荡

Shubnikov-de Haas (SdH) 振荡效应是磁场中固体电子能量朗道量子化的宏观表现。当自由电子气体在 Z 方向施加磁场时，也即是磁矢势为

$$\vec{A} = (-By, 0, 0)$$

电子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\vec{P} + q\vec{A})^2$$

这里 $\hat{H}$ 代表哈密顿量， m 为电子质量， $\vec{p}$ 为电子动量， q 为电子电量。将哈密顿量带入波函数

$$\frac{1}{2m}[(\hbar k_x - qBy)^2 + \hat{p}_y^2 + \hbar^2 k_z^2]\psi = E\psi \quad (1.4)$$

求解方程 (1.4) 得能量本征值为

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0$$

其中

$$\omega_0 = \frac{qB}{m}$$

由此可见, 自由电子在垂直于磁场的平面内能量发生量子化, 抛物线能带劈裂为一系列的子带, 子带间能量相差 $\hbar\omega_0$, K 空间中, 原本均匀分布的准连续费米球由于量子化凝聚成为一串相套的圆筒, 圆筒的横截面

$$A_n = (n + \frac{1}{2})(2\pi eB / \hbar c)$$

因此, 在外磁场增加时, 朗道能级逐渐增大, 当通过费米面, 费米能级上的电子态密度达到极大值, 从而引起电导的周期性振荡, 该振荡即为 SdH 振荡。图 1.14 是石墨烯表面狄拉克锥在磁场作用下能量量化示意图。SdH 振荡是研究半导体电子属性的有力工具, 它能判断载流子浓度、迁移率和有效质量。SdH 振荡对于研究拓扑绝缘体表面态具有重要的意义, 它可以定量分析二维的拓扑表面态, 求解表面态的贝利相值, 进而反映表面电子是否为无质量的狄拉克费米子。在 SdH 振荡中, 电导与磁场倒数 $1/B$ 的关系为

$$\Delta\sigma_{xx} \sim \cos[2\pi(\frac{F}{B} + \frac{1}{2} - \beta)]$$

这里 F 为振荡频率, β 为相因子。当 β 为 1 时, 对应狄拉克费米子, 能量与动量满足线性的色散关系。当 β 为 0 时, 电子的能量与动量为抛物线型的色散关系。除此之外, 还可以通过 LL 范图判定电子是否为二维的狄拉克电子。SdH 振荡作为一种强大的磁输运工具已广泛的应用于研究拓扑绝缘体表面态的特性。⁶⁴

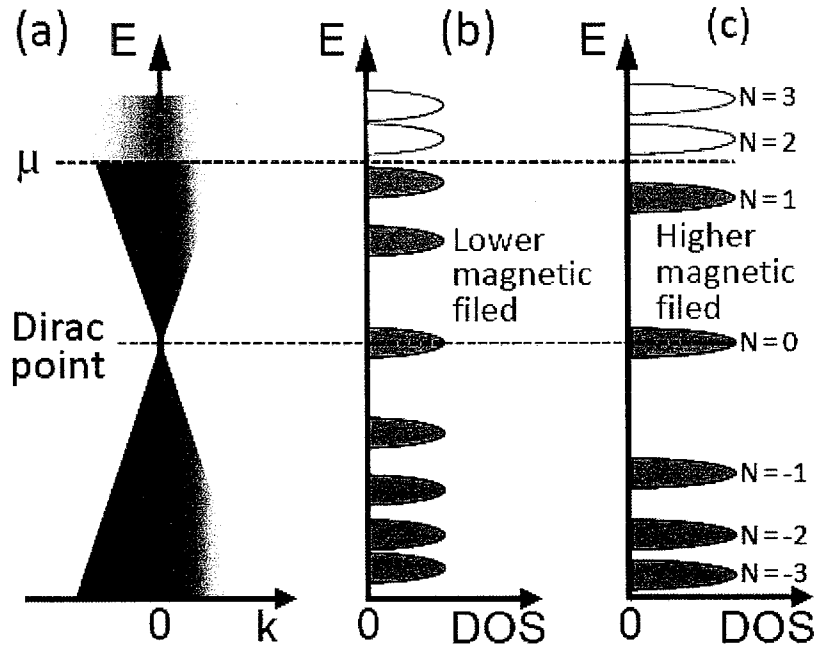


图 1.14 石墨稀狄拉克锥朗道量子化示意图。(a) 狄拉克锥, (b)低磁场下与 (c) 高磁场下的能级劈裂示意图。 μ 为化学势, N 为朗道能级。引用自参考文献⁶⁴

Figure 1.14 Landau quantization of the Dirac cone. (a) Partially-filled 2D Dirac cone, Landau quantization of Dirac cone at lower magnetic field (b) and higher magnetic field (c).

1.4.3 弱反局域化 (WAL) 效应

弱局域化与弱反局域化效应是无序系统中电子的量子相干效应。无规系统中, 电子由 A 点到达 B 存在多种路径, 经典力学认为电子由 A 到达 B 的电阻取决于各种路径概率的简单相加, 而量子力学认为电子由 A 到达 B 的概率由两部分组成, 一是各种路径的概率和, 另外各种路径间的干涉也影响了电子由 A 到达 B 的概率, 因而实际情况是电子环绕散射中心做回旋运动。图 1.15 列举了电子在无规系统中的三种输运方式, 电子在输运过程中的行为由三个重要的参量决定, (1) 电子的平均自由程 l , 它指电子连续两次弹性散射间的平均距离; (2) 电子的相位相干长度 l_ϕ , 它指电子能够保持初始相位的平均距离, l_ϕ 取决于非弹性散射时间, 如电声子相互作用及电子-电子相互作用; (3) 样品的尺度 L 。

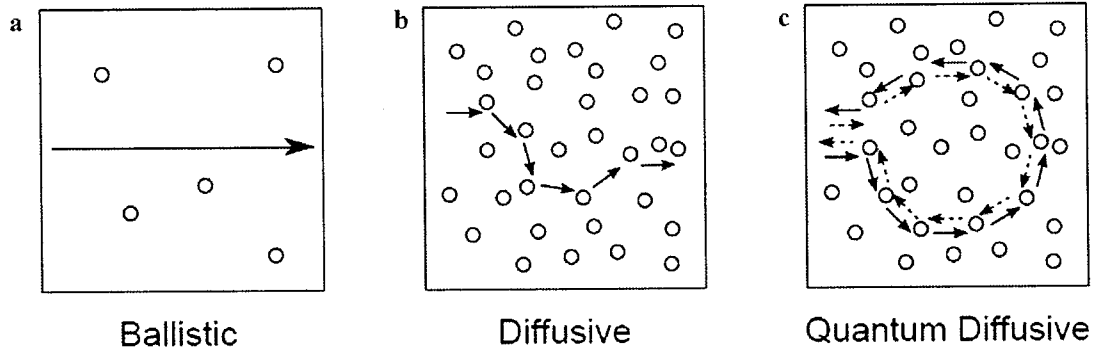


图 1.15 电子的输运方式: 弹道输运, 扩散输运和量子扩散。引用自参考文献⁶⁵

Figure 1.15 Schematic diagram of different electronic transport regimes in solids: ballistic, diffusive and quantum diffusive.

当 $l \gg L$, 电子输运不受散射, 为弹道输运, 对应 1.15 (a)。在相反的情况下, 也即是 $l \ll L$, 电子在样品中运动时经历多次散射, 为扩散输运, 对应图 1.15 (b)。在扩散输运区域, 如果电子的平均自由程 $l \gg l_\phi$, 电子的输运为半经典扩散; 如果 $l \ll l_\phi$, 电子即使经历多次散射依然能保持相位, 这种输运为量子扩散, 对应图 1.15 (c)。量子扩散中, 时间反演的散射环相互干涉, 进而对电导进行修正。弱局域化与弱反局域化即是分别对经典电阻正的和负的修正。量子干涉引起的电导修正 σ^{qi} 与 l_ϕ 和 l 的关系为

$$\sigma^{qi} \propto \pm \frac{e^2}{\pi h} \ln \frac{l_\phi}{l}$$

这里 e^2/h 为量子电导, +号与-号分别对应弱反局域化和弱局域化, σ^{qi} 代表两个时间反演散射环的量子干涉, 如图 1.16(a)所示, 在磁场作用下, 量子干涉被破坏引起弱局域化负的磁阻效应和弱反局域化正的磁阻效应。由于电子的平均自由程 l 依赖于弹性散射, l_ϕ 取决于非弹性散射, 取决于温度, 低温下 l_ϕ 显著增大, 量子干涉 σ^{qi} 变得更加明显, 如图 1.16 (b) 所示。

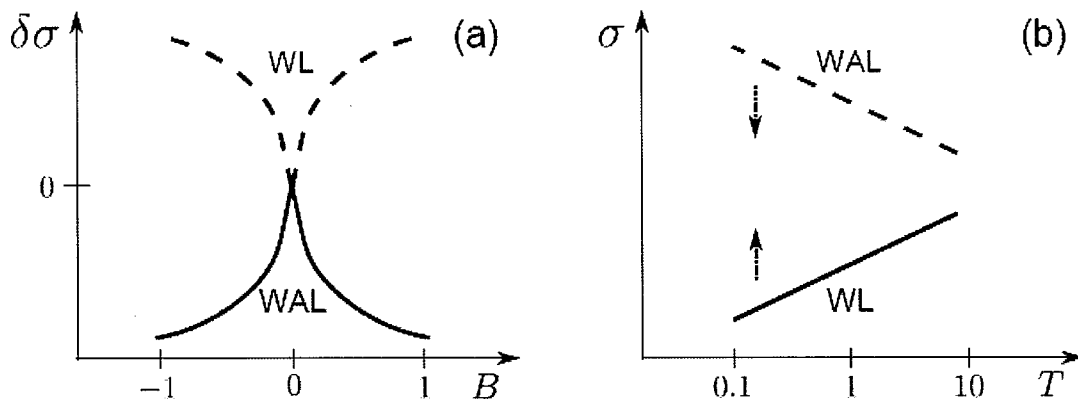


图 1.16 WAL 与 WL 与弱反局域化效应的宏观表现模式。(a) WAL 与 WL 的磁电导表现形式, (b) WAL 与 WL 中电导与温度的关系。引用自参考文献⁶⁵

Figure 1.16 Signatures of 2D WAL and WL effect. Change of magnetoconductivity as the function of magnetic field B (a) and temperature T (b).

拓扑绝缘体二维表面态电子具有强的自旋轨道耦合作用, 电子的动量被自旋锁定, 环绕散射中心运动一周的电子自旋发生反转, 入射电子流自旋向上, 而反射电子流自旋向下, 相位相差 π , 相干相消, 被散射概率为 0。引入磁场时, 电子相位发生变化, 量子相干相消被破坏, 引起正的磁阻效应, 也即是弱反局域化效应。拓扑绝缘体即使在样品质量较差的情况下, 相位相干长度在液氢温度下可达 100 nm 到 1 μ m 之间, 而电子平均自由程仅有 10 nm 量级, 所以拓扑绝缘体适合观测弱反局域化效应, 根据 Hikami-Larkin-Nagaoka (HLN)模型, 弱反局域化效应引起的磁电导为

$$\Delta\sigma = \sigma(B) - \sigma(0) = [-(\alpha e^2 / 2\pi\hbar)][\ln(B_0 / B) - \Psi(1/2 + (B_0 / B))]$$
 (1.5)

式中 Ψ 为丁伽马(digamma)函数, 代表二维电导的量子修正, 且

$$B_0 = \hbar / (4el_\phi^2)$$

α 代表量子输运通道的数量, 每一个量子通道的 α 值为-0.5, 对于具有单狄拉克锥的三维拓扑绝缘体薄膜, α 的理想值为-1, 然而由于体态的干扰和上下表面态耦合, α 一般介于-0.5 到-1 之间。

1.5 低维拓扑绝缘体合成与表面态电输运研究现状

目前应用于制备拓扑绝缘体的方法主要有机械剥离法、分子束外延法和化学气相沉积法。机械剥离法最早被用于剥离单层的石墨烯, 随后亦被广泛的应用于剥离单层或少层的层状化合物, 2010 年美国加州大学河滨分校 A. A. Balandin 课题组采用机械

剥离法制备了薄层的 Bi_2Te_3 纳米片;⁶⁶ 然而机械剥离法制备的样品形貌不规则, 量极少, 不利于大规模制备功能器件。分子束外延法是一种高真空气相沉积技术, 通过加热源材料获得蒸汽分子, 蒸汽分子在基底表面化学键合形成高质量的单晶薄膜, 例如 Q. K. Xue 课题组采用该方法制备了多种拓扑绝缘体薄膜,^{67, 68} 并探索了薄膜表面态相关的奇特输运特性如量子反常霍尔效应;⁶⁹ 然而分子束外延法设备昂贵, 操作复杂, 生产周期长。相比而言, 化学气相沉积法具有设备简单、价格便宜、易于操作和晶体结晶度高等优点。鉴于本课题拟采用化学气相沉积法制备拓扑晶态绝缘体纳米结构, 接下来将详细阐述化学气相沉积法制备低维拓扑绝缘体的研究现状。

2009 年 Y. Cui 课题组采用 Au 催化的气-液-固相沉积法制备了拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 纳米线和纳米带,⁷⁰ 该方法是一种制备纳米线常用的方法。如图 1.17 所示, 源材料在热的作用下蒸发出化合物分子, 在下游与 Au 纳米液滴融合, 在固溶体中化合物分子逐渐达到饱和, 进而从催化剂中析出结晶, 在析出过程中, 纳米晶选择生长速度最快的方向生长, 并最终暴露最稳定的晶体面, 催化剂的诱导作用促成了一维的几何结构。而纳米带的不同形貌取决于 (1) 晶体的本征结构和 (2) 给定实验条件下晶面的表面能大小。

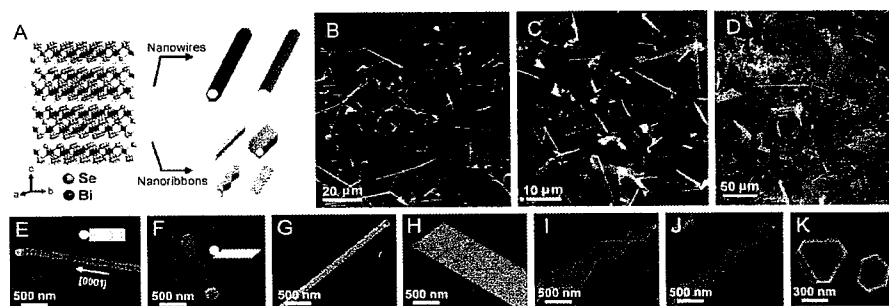


图 1.17 Au 催化气-液-固生长的拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 纳米线和纳米带。(a) Bi_2Se_3 晶体结构示意图, (b-d) Bi_2Se_3 纳米线与纳米带低倍 SEM 图, (e-j) 金催化生长的 Bi_2Se_3 纳米线与纳米带高倍 SEM 图, (k) Bi_2Se_3 纳米片。引用自参考文献⁷⁰

Figure 1.17 Au-catalysed vapor-liquid-solid growth of TIs Bi_2Se_3 nanoribbons and nanowires. (a) Crystal structure of Bi_2Se_3 , (b-d) SEM images of Bi_2Se_3 nanowires and nanoribbons, (e-j) High-resolution SEM images of Au-catalysed Bi_2Se_3 nanowires and nanoribbons, (k) Bi_2Se_3 nanosheets.

2010 年他们又采用直接的气-固 (VS) 沉积法制备了 Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 的少层纳米片, 其厚度控制在 4 nm 左右。⁷¹ 得益于层状的晶体结构, Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 在化学气相沉积过程中具有生长成二维形貌的内在驱动力。Z. F. Liu 课题组 2012 年进一步发

展了 VS 法制备 Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 纳米片的技术, 采用范德华外延生长 (vdWE) 策略在云母基底上制备了位置和取向可控的拓扑绝缘体纳米片阵列。如图 1.18 所示, Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 纳米片取向趋于一致, 排列整齐。范德华外延采用的生长基底如层状的氟金云母 (mica) 和氮化硼 (BN) 表面没有悬挂键且化学活性差, 通过弱的范德华作用与吸附原子相互作用, 因而允许生长材料与基底间有较大的晶格失配。⁷² 2013 年他们将带有规则网格的掩模版放置在云母基底上, 然后用氧等离子体刻蚀云母基底, 在云母基片上形成了规则的阵列, 被刻蚀区域将不具备范德华外延生长条件。采用化学气相沉积法, 他们发现拓扑绝缘体选择性地在没有被刻蚀的网格区域生长, 进而获得了拓扑绝缘体纳米结构阵列。⁷³

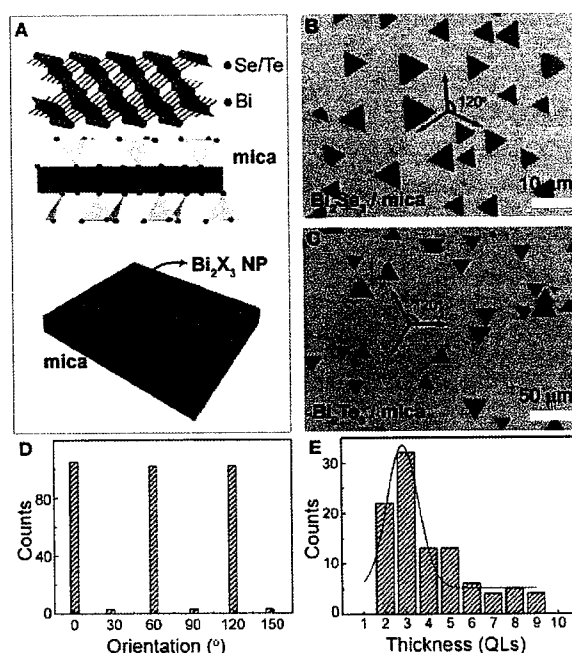


图 1.18 (a) 范德华外延生长的拓扑绝缘体纳米片示意图, (b, c) 云母表面 Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 纳米片的光学显微照片, (d) 纳米片的取向主要为 0° , 60° 和 120° , (e) 纳米片厚度分布在 3 层左右。引用自参考文献⁷²。

Figure 1.18 (a) Schematic illumination of van der Waals epitaxial TIs nanosheets, (b, c) Optical microscope images of Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 nanosheets, (d) Orientation of TIs nanosheets, it mainly distributes at 0° , 60° and 120° , (e) The thickness of most TIs nanosheets is 3-layers.

基于化学气相沉积制备的拓扑绝缘体纳米结构, Y. Cui 课题组 2010 年首次在拓扑绝缘体纳米带中实现了表面态的量子相干现象,⁵⁸ 如图 1.19 所示, 当沿着纳米带方向施加磁场时, 纳米带的电阻做周期性振荡, 他们证实该振荡为 AB 干涉效应。由于表面态的相位相干长度大, 表面电子在环绕纳米带运动时能保持初始相位, 获得磁通

量后相位发生改变进而发生随磁场变化的周期性干涉。该工作开创了纳米结构表面态量子相干输运研究的先河,随后 AB 干涉效应被广泛的应用于探索表面态的量子输运行为,如 Kang L. Wang 课题组在拓扑绝缘体 Ag_2Te 纳米线中也观测到了显著的 AB 振荡现象。有一点需要指出,AB 干涉效应适用于观测一维纳米结构表面态输运,对于二维的纳米结构,由于电子环绕表面输运距离较长,很难保持原有相位,因而不易观测到表面电子的相干。此外,Y. Cui 课题组于 2011 年使用化学气相沉积法,制备了 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ 纳米片,并通过调节源材料中 Bi_2Te_3 与 Sb_2Te_3 的比例取得了成分连续可调的 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ 纳米片,进而调控了 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ 纳米片的载流子浓度,获得了双极性的拓扑绝缘体纳米片,且通过栅压抑制了体态载流子浓度,实现了增强的拓扑表面态输运。

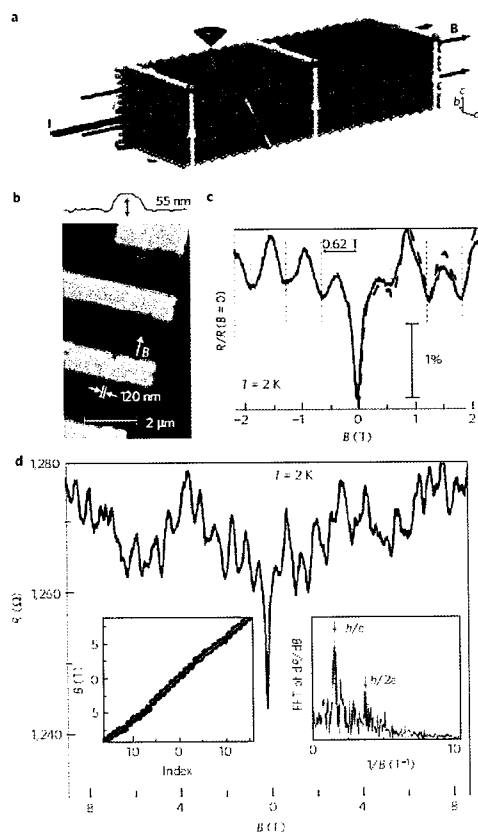


图 1.19 拓扑绝缘体纳米带中的 AB 干涉现象。(a) 磁场方向与拓扑绝缘体纳米带方向的关系,表面电子在环绕纳米带边缘运动时获得磁通量。(b) AB 干涉效应测试器件 SEM 图,(c, d) 拓扑绝缘体纳米带磁阻振荡现象,电阻随磁场周期性变化,这反应了表面电子波的干涉效应。引用自参考文献⁵⁸

Figure 1.19 AB oscillations of the topological surface states. (a) Schematic diagram of topological surface states on TIs nanoribbons, (b) SEM image of the device, (c, d) AB oscillations of TIs nanoribbons.

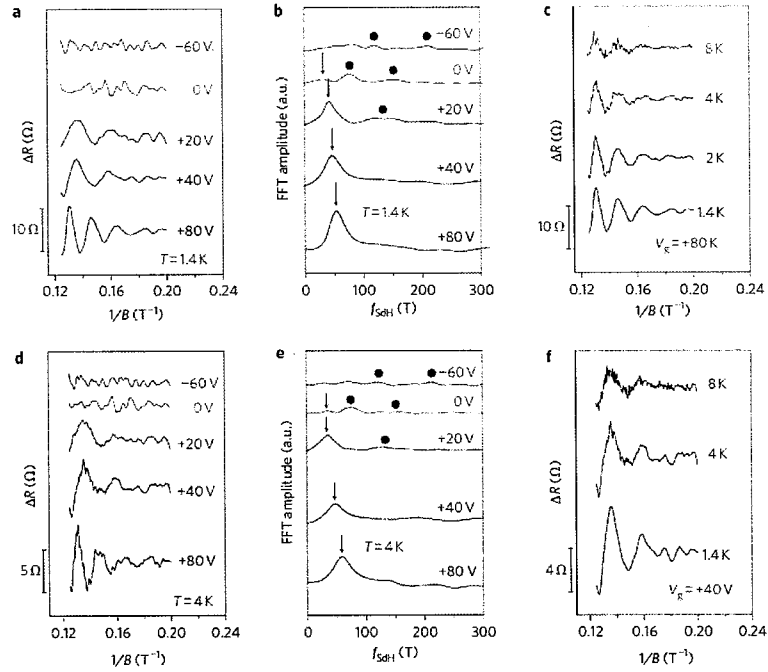


图 1.20 栅压调控的拓扑绝缘体表面态 SdH 振荡。(a-f) 不同温度和不同栅压下拓扑表面态量子振荡现象。(a) 1.4 K 时和(d) 4 K 时栅压从 -60 V 增加到 +80 V, SdH 振荡逐渐增强。(b)和(e)为相应的傅里叶变换谱。(c) $V_g = +80$ V 和(f) $V_g = +40$ V 时不同温度下的 SdH 振荡。引用自参考文献⁶⁰

Figure 1.20 Gate voltage-controlled SdH oscillation in TIs nanoribbon. (a-f) Quantum oscillation at different temperature and gate voltages. SdH oscillation at (a) 1.4 K and (d) 4 K with gate voltage increasing from -60 to +80 V. (b) and (e) are corresponding FFT spectra. SdH oscillation at (c) $V_g = +80$ V and (f) $V_g = +40$ V at various temperature.

如 1.4 节所述, 另外两种常用于表征拓扑绝缘体 2D 表面态电输运的方式是 SdH 振荡和 WAL 效应, SdH 振荡起源于磁场作用下, 朗道能级连续通过费米能级, 导致费米能级处能态密度的周期性变化。SdH 振荡的相因子可直接判断系统的贝利相 (Berry phase), 贝利相反应了电子的维度, 对于二维的拓扑表面态, 其贝利相位为 π , 而普通电子的贝利相位为 0。SdH 振荡是一种强大的磁输运手段, 它不仅能判断表面电子是否为狄拉克费米子, 而且可以获得表面电子的有效信息, 如费米速度, 电子迁移率和有效质量。N. P. Ong 等人 2010 年报道了 Bi_2Te_3 薄膜二维拓扑表面态的 SdH 振荡现象,⁷⁴ 并证实了表面电子迁移率高达 $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。在使用 SdH 振荡探索低维纳米结构表面电输运特性方面, K. L. Wang 课题组取得了巨大成功。^{60, 75, 76} 例如 2011 年 K. L. Wang 等人在拓扑绝缘体纳米带中观测到 SdH 振荡, 进一步地他们通过给纳米带施加栅压, 通过调控费米能级的位置, 显著增强了拓扑表面态的 SdH 振

荡强度。如图 1.20 所示, SdH 量子振荡随着栅压由负到正逐渐增强, 研究指出正的栅压将拓扑绝缘体中多数载流子空穴耗尽, 显著降低了体态的贡献, 进而实现了增强的 SdH 振荡。

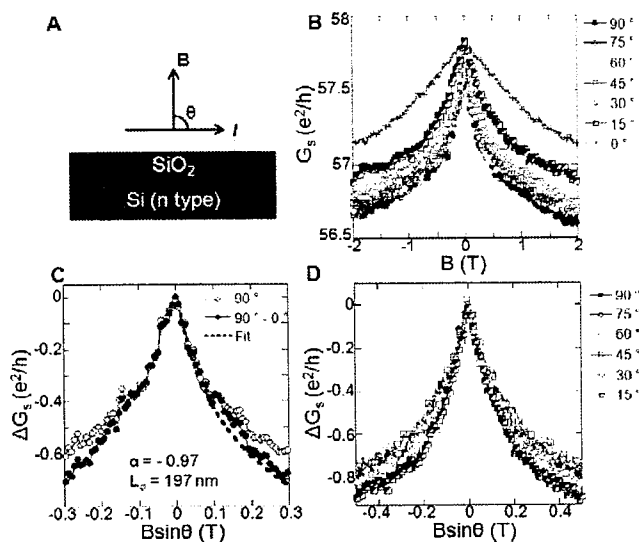


图 1.21 $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ 纳米片表面态弱反局域化效应。(a) 器件结构示意图, (b) 角度依赖的弱反局域化现象, (c) 理论拟合给出的相干长度 197 nm, 量子输运通道数 0.97, (d) 磁导的变化量与磁场垂直分量的关系。引用自参考文献⁸⁰

Figure 1.21 WAL effect of $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ nanoribbons. (a) Schematic of the device, (b) Angle-dependent WAL effect, (c) Theoretical fitting gives phase coherence length 197 nm and numbers of transport 0.97, (d) Chang of magnetoconductance as the function of vertical component of magnetic field.

为获得连续多个 SdH 振荡周期, 要求施加较大的磁场。而弱反局域化现象的观测对磁场的强度要求不高, 仅需极小的磁场即可观测到表面态的局域化行为。如前文所述, 弱反局域化是一种量子扩散现象, 是对经典电阻负的修正, 其物理模型为强自旋轨道耦合电子在遭遇杂质或缺陷中心散射时发生相干相消, 而小的磁场使得电子获得相位, 引起相干相长干涉, 进而增加电子被散射的概率, 引起正的磁阻效应。弱反局域化效应在研究磁性杂质及栅压对拓扑绝缘体薄膜表面态的影响发挥了巨大作用, 2010 年 K. H. Wu 等人采用背栅压调控 Bi_2Se_3 薄膜化学势的位置,⁷⁷ 通过观察弱反局域化效应的变化, 获得了增强拓扑表面态的方法; 2011 年 J. Wang 课题组通过观察弱反局域化效应,⁷⁸ 提出磁性杂质如 Fe 通过打破时间反演对称性可破坏拓扑表面态 π 贝利相, 该现象同样被 Y. Wang 等人在 Cr 掺杂的拓扑绝缘体薄膜中观察到。⁷⁹ 2012 年 Y. Cui 课题组合成了三元的 $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ 纳米带与纳米片,⁸⁰ 并观察到了表面态的

弱反局域化效应, 如图 1.21 所示, 拓扑表面态的弱反局域化仅仅依赖于磁场的垂直分量, 磁导的变化量在小磁场强度范围内随 $B\sin\theta$ 的变化趋于一致, 证实了表面态的二维性质。

值得一提的是, 作为一种量子自旋霍尔效应绝缘体, 拓扑绝缘体为前沿科学研究提供了材料基础, 2013 年 Q. Xue 等在拓扑绝缘体中掺入磁性元素 Cr, 获得了铁磁性的拓扑绝缘体, 并观测到了量子反常霍尔效应,⁸¹ 如图 1.22 所示, 在零磁场下, 拓扑绝缘体薄膜的霍尔电导等于量子电导 e^2/h , 其纵向电导却急剧下降。2014 年 Y. P. Chen 等人在 BiSbTeSe₂ 拓扑绝缘体薄膜中观测到了拓扑表面态的整数量子霍尔效应。⁸² 在强磁场下纵向电阻消失而横向电导为量子电导的整数倍, 这些重要的发现为解决电子器件发热问题开辟了新的途径。

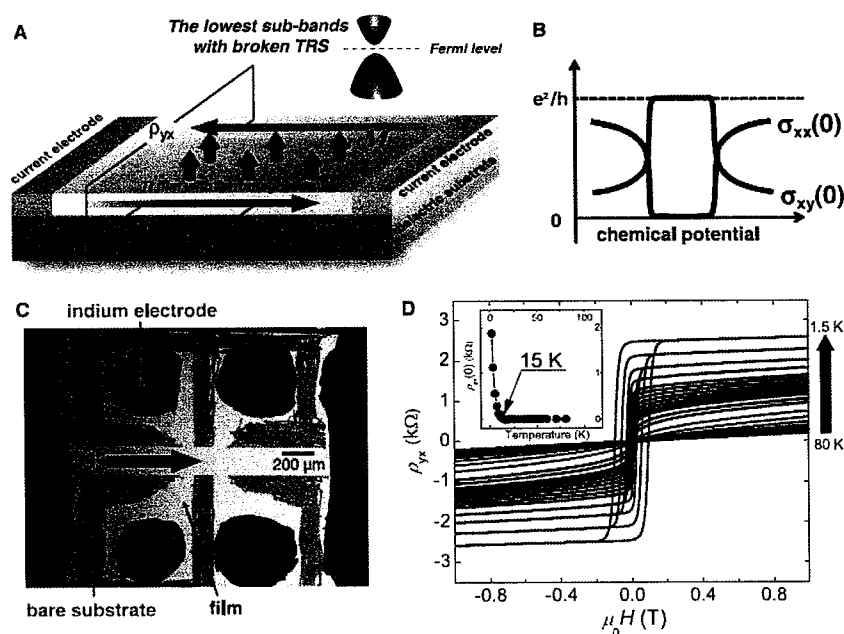


图 1.22 量子反常霍尔效应。⁸¹(a) 铁磁性拓扑绝缘体薄膜量子反常霍尔效应原理图, (b) 化学势依赖的纵向电导与横向电导示意图, (c) 器件结构光学照片, (d) 霍尔电阻与磁场的强度的关系, 在磁场为 0 时, 霍尔电阻保持为量子电阻。引用自参考文献⁸¹

Figure 1.22 Quantum anomalous Hall effect. (a) Schematic drawing of quantum anomalous hall effect in a Cr-doped TI thin film with ferromagnetism. (b) Schematic drawing of the expected chemical potential dependence of zero-field σ_{xx} and σ_{xy} . (c) Optical images of a Hall har device. (d) Magnetic field dependence of Hall resistance as the function of magnetic field.

相比于拓扑绝缘体纳米结构的可控合成, 鲜有报道拓扑晶态绝缘体 SnTe, Pb_{1-x}Sn_xTe 和 Pb_{1-x}Sn_xSe 纳米结构可控合成的工作。相关的研究有 Y. Cui 课题组和 J.

Song 课题组化学气相沉积法合成的 PbSe 纳米线多枝杈结构,^{83, 84} 他们都发现低熔点金属纳米颗粒如 In 和 Ga 起到催化剂的作用, 诱导了纳米线的生长并促成其多枝杈结构; 然而理论表明 PbSe 处于非拓扑相区域, 并不能用于研究拓扑表面电输运研究。而且, 尽管以 L. Fu 课题组为代表的理论凝聚态物理学家发展了拓扑晶态绝缘体的理论体系,^{42, 45, 46} 提出了基于拓扑晶态绝缘体功能器件的理论模型; 拓扑晶态绝缘体的电学实验研究发展相对滞后, 点群对称性引起的新奇拓扑表面态的电学性质在电输运上没有得到体现。

1.6 本课题的研究动机与总体结构

综上所述, 拓扑晶态绝缘体的发现拓宽了量子自旋霍尔绝缘体的体系, 并带来诸多新奇的量子特性。它为开发低功耗的自旋电子器件、红外探测器件和拓扑晶体管器件奠定了坚实的基础。拓扑晶态绝缘体的理论发展迅速, 相关的应用在理论上也得到证实; 然而拓扑晶态绝缘体表面态电学特性的实验及相关应用研究一直滞后于理论的发展。鉴于以上考虑, 本论文致力于发展低维尤其是二维拓扑晶态绝缘体化学气相沉积法可控制备、表面态电输运和光电子器件应用研究, 这将为实验研究晶格对称性保护的拓扑表面态量子输运现象提供重要的材料源; 并为发展低功耗功能电子器件、高速拓扑晶体管器件和高性能微纳红外光电器件奠定坚实的实验与理论基础; 拟解决的两个重要科学问题为:

(1) 立方结构拓扑晶态绝缘体二维各向异性生长热动力学问题;

SnTe, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 为岩矿石结构, 具有高度的立方对称性, 缺少本征的二维各向异性生长驱动力。此外, SnTe, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 拓扑保护的表面态仅存在于高对称性的晶面, 这对生长工作提出了严格的要求, 即控制纳米结构的晶面为高对称性面如 (100), (110) 和 (111)。解决 拓扑晶态绝缘体二维结构生长动力学问题是研究拓扑晶态绝缘体表面态电输运及电子器件应用的前提。

(2) 低维拓扑晶态绝缘体表面态输运机制;

拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 受时间反演对称性保护, 表面仅有一个狄拉克态, 表面输运的物理模型简单; 相比而言, SnTe, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 的表面态受晶格对称性保护, 高对称性面具有四个狄拉克态, 表面电输运面临更加复杂的物理过程, 阐明其物理机制需要更多深入而细致的工作。

文章整体思路及框架为：

第一章，论文选题的目的与意义。介绍拓扑晶态绝缘体的基本概念、电学特性及发展前景、阐述低维纳米结构的性质与制备、量子输运基本现象与原理；论述本论文的研究动机与结构。

第二章，实验方法与原理。详细论述本研究涉及的实验仪器系统与实验原理。

第三章，论述了拓扑晶态绝缘体纳米线的化学气相合成方法及原理，阐明 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线成分调控机理，讨论了成分对表面态电输运的影响机制；

第四、五和六章，揭示拓扑晶态绝缘体 ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$) 纳米片生长动力学问题和表面态电输运现象，同时探索拓扑晶态绝缘体纳米片在柔性光电器件与硅兼容红外传感器件领域的应用；

第七章，结论与展望。总结了论文的主要研究成果，阐明本课题实验结果对拓扑晶态绝缘体基础研究与器件应用的意义，提出了当前工作存在的不足之处与该课题后续工作几个可能的方向。

第二章 实验仪器与实验原理

2.1 本章简介

本课题涉及化学气相沉积生长,材料表征,器件加工和输运测试。为方便描述第三到第六章的研究内容,本章介绍了研究中使用的气相合成设备,常规表征仪器与器件加工设备与流程,低温输运设备与测试方法。

2.2 化学气相沉积系统

化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)是直接利用气态或者蒸汽态的物质,在气态下发生化学反应,最后在冷却过程中凝聚长大形成超微粒子的方法。⁵⁵化学气相沉积系统最基本的装置是反应器。根据反应器结构的不同,可将CVD技术分为开管气流法和封管气流法两种基本类型。

开管法:开管气流法的特点是能够连续地进行充气 and 排气,物料的输运一般是靠外加的不参加反应的中性气体来实现的。按照加热方式的不同,开管气流法可分为热壁式和冷壁式两种。开管法的优点是试样容易放进或取出;统一装置可以反复多次利用;沉积工艺条件利于控制等。

封管法:该反应系统是把一定量的反应剂和适宜的衬底分别放在反应管的两端,管内抽真空后充入一定量的输运剂,然后密封。再将管置于双温区炉内,使反应管中形成一定的温度梯度(如图2.1所示)。由于温度梯度造成的负自由能变化是传输反应的驱动力,所以物料就从封管的一端传输到另一端并沉积下来。封管法的优点是:(1)可降低来自空气或气氛的偶然污染;(2)不必连续抽气也可保持真空,对于必须在真空下进行的沉积十分方便;(3)可以将高蒸汽压物质限制在管内充分反应,原料转化率高。其缺点是:(1)材料生长速率慢,不利于大批量生产;(2)反应管(一般为高纯石英玻璃管)只能使用一次,提高了沉积成本;(3)管内压力测定困难,具有一定的危险性。因此,反应器材料的选择、装料时压力的计算和温度的控制是封管法的几个关键环节。

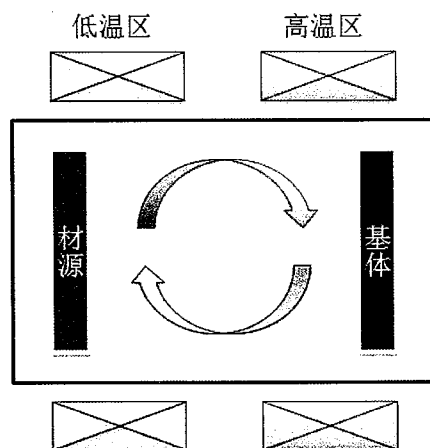


图 2.1 封管法化学气相沉积反应器示意

Figure 2.1 Schematic of sealing CVD

2.2.1 气相沉积原理

CVD 是利用气态物质在固体表面进行反应生成固态沉积物的过程，是一种在高温下利用热能进行热分解和热化合的沉积技术。它一般工艺过程(如图 2.2 所示)为：原料处理、预热与混气、化学反应、气体运输、成核与微粒长大、冷凝收集、尾气处理等。最典型的化学气相沉积反应有：热解法、化学合成反应、化学传输反应和物理方法激励反应等。本课题涉及的 CVD 生长机制为气—液—固(Vapor—Liquid—Solid, VLS)和气—固(Vapor—Solid, VS)两种。

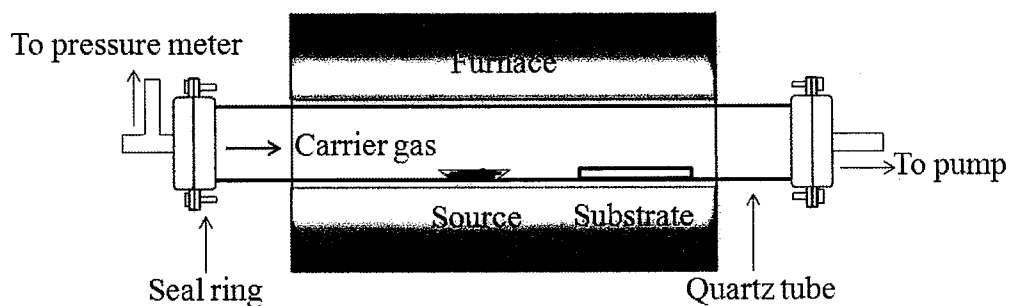


图 2.2 CVD 反应系统示意图

Figure 2.2 Schematic of CVD system

VLS 生长是通过气相反应制备一维纳米线的典型方法之一。自 1964 年 R. S. Wagner⁸⁵ 用金属颗粒 Au、Ni、Cu 作为催化剂长出了 Si 单晶晶须并提出 VLS 生长机

制之后，人们利用该方法制备了大量的半导体纳米线、单质及化合物晶须等等。

如图 2.3 所示，VLS 的基本特征是纳米线头部存在球形催化剂颗粒。这就要求一般情况下 VLS 生长需要呈化学惰性的催化剂或媒触。在适当的温度下，液态催化剂吸收、传输生长材料的气相前驱物并促进其解离，再与其中的目标组元互熔形成液态的共熔物。由于目标组元可不断从气相中获得，且生长环境的温度和压力也会发生微小的波动，从而导致液态的溶质组元达到过饱和状态。此时溶质会沿着固—液界面能最低的方向析出而形成晶须状的结构。在整个生长过程中，反应前驱物为气态，催化剂为液态，产物为固态，故这种生长方法称为 VLS 生长。

VLS 生长的主要优点是：可根据目标成分的相图选择合适的催化剂和反应温度；获得的纳米线为单晶且基本没有位错；可以根据要求调控纳米线的直径和长度。主要缺点是产物中会混有微量的催化剂成分，对其物理化学性质的研究和表征带来影响。

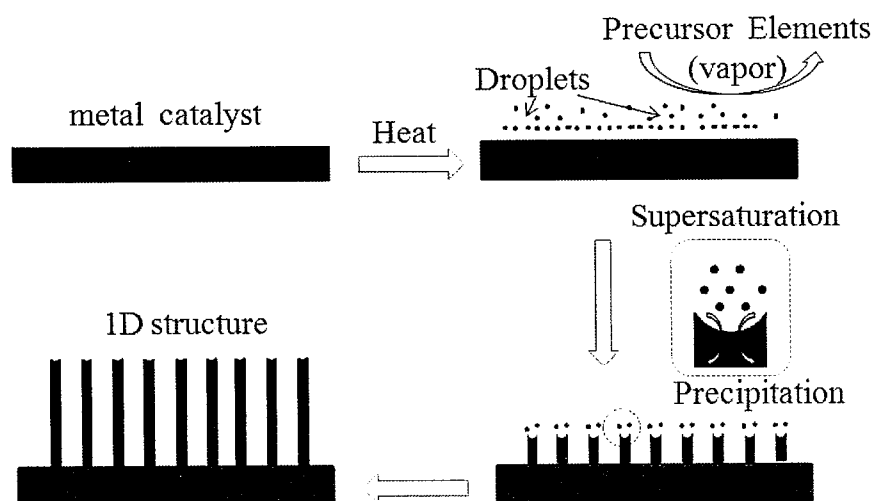


图 2.3 VLS 生长机制示意图

Figure 2.3 Mechanism of VLS growth

VS 生长机制也是一种气相法中常用的经典生长机制。在 VS 生长过程中，上游的气相前驱物由热蒸发、气相反应或者化学分解反应生成，然后在气流的带动下被运输至下游，并在下游的温度较低的基底上沉积生成纳米线或者纳米片。总的来说，VS 生长即在高温下源材料被蒸发，蒸发产生的蒸汽在特定的温度、压力、气氛、基底等条件下凝聚形成产物，而生成的纳米产物的尺寸、形貌、相结构等可以通过改变源材料、过饱和度、生长温度、温度梯度、生长时间、基底、气流速率等因素进行调控。⁸⁶

2.2.2 气相沉积的特点

化学气相沉积的技术特点为：

一、CVD 技术工艺设备简单，操作和维护方便，灵活性强，可用于生长多种材料；

二、在常压或者负压下就可以进行沉积，不需要超高真空条件；

三、通过控制生长参数(如生长压强、生长温度、生长时间等)可以调节材料沉积的纳米结构、沉积速度以及厚度等。

四、CVD 反应所需温度较高，沉积速率较低，且难以进行局部的沉积。⁸⁷

2.2.3 气相沉积的应用

在化学气相沉积技术发展初期，CVD 主要用于工件表面的特殊处理，以满足工件在不同工作环境中对硬度、强度、耐蚀性等的要求。而随着纳米科技的蓬勃发展，CVD 以其操作方便、工艺简单、适应性强的优势，被越来越多地用于制备和合成各种纳米材料，包括晶体或晶体薄膜、晶须、纳米线、纳米片、多晶材料或者非晶材料薄膜、纳米粉末以及集成的纳米线阵列等等。图 2.4 即为 P. D. Yang 课题组利用 CVD 技术在蓝宝石基底上生长的氧化锌纳米线阵列。⁸⁸ 其生长机制为 VLS，以金作为催化剂。

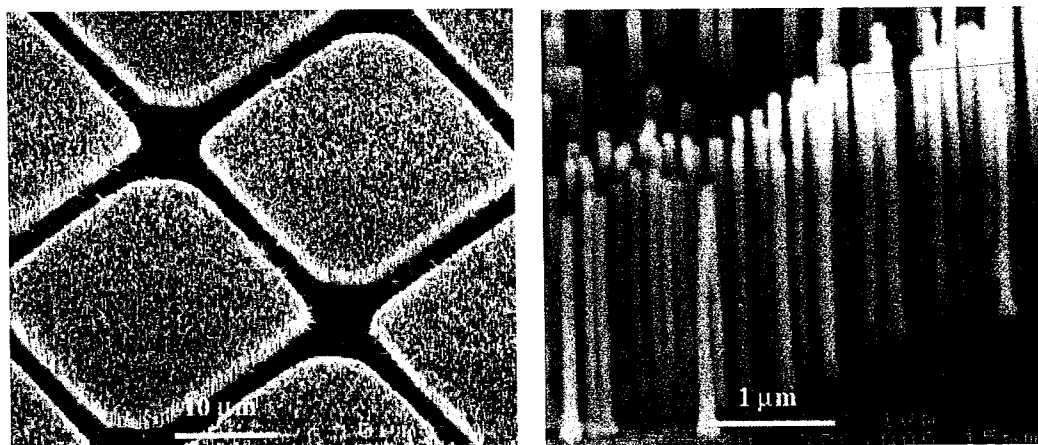


图 2.4 蓝宝石基底上生长 ZnO 纳米线阵列的扫描电镜照片. 引用自参考文献⁸⁸

Figure 2.4 SEM image of vertical ZnO nanowires array on sapphire

2.3 纳米材料表征技术

2.3.1 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)简称扫描电镜, 是利用聚焦电子束在试样上按照一定的时间和空间顺序扫描时, 激发的某些物理信号调制一个同步扫描的显像管在相应位置的亮度而形成的一种显微镜。扫描电子显微镜与其他分析仪器(如能谱仪、波谱仪)相结合, 能够满足表面微区形貌、组织结构和化学成分三位一体同为分析的需要。⁸⁹

扫描电镜的工作原理就是由热阴极电子枪(即灯丝)发出的电子束(直径约在 50 μm 左右)在加速电场作用下, 经过三级电磁透镜(其中以、二级为聚光镜, 第三级为物镜)聚焦成直径极细(最小直径为 1 到 5 μm , 能量范围为几 eV 到 50 KeV)的入射电子束照射到样品表面。在扫描线圈的控制下, 入射电子束在样品表面进行逐点扫描。当入射电子束打到样品表面时, 与样品发生相互作用, 激发样品产生各种物理信号(如二次电子、背散射电子、X 射线等), 信号强度随着样品表面形貌的不同而发生变化, 从而产生信号衬度被信号检测器接受, 获得样品的放大成像。

SEM 主要有三种类型的成像方式: 二次电子成像、背散射电子成像和元素 X 射线图。当高能原电子与电子相互作用时, 发生与原子内电子的非弹性散射或与原子核的弹性散射。在与电子的非弹性散射碰撞中, 原电子将其部分能量传递给其他电子。当传递的能量足够大时, 其他电子将从样品中激发出来。如果激发电子能量小于 50 eV, 称其为二次电子。背散射电子是发生弹性散射的高能电子, 实际具有的能量与入射电子或原电子的能量相同。背散射几率随着样品材料的原子序数而提高。虽然背散射成像不能用于元素的确定, 但在样品中不同原子序数的区域之间形成有用的对比度。SEM 中其他的电子的相互作用为, 原电子与样品中原子的内壳电子碰撞并使其逃逸。激发原子通过发射特征 X 射线光子或俄歇电子而退激为基态, 两者用于化学表征⁹⁰。本课题所使用的扫描电子显微镜的型号为 S4800 (Tokyo, Japan)。

2.3.2 透射电子显微镜

透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)是以波长极短的电子束作为照明源、用电磁透镜聚焦成像的一种高分辨率、高放大倍数的电子光学仪器⁹¹。

其测试的对象要求对电子束透明(厚度小于 200 nm)。透射电子显微镜主要由电子光学系统、电源与控制系统及真空系统三部分组成。

透射电子显微镜之所以具有高的放大倍数和分辨率,是小的有效电子波长产生的结果,由德布罗意关系给出:

$$\lambda = \frac{h}{(2mqV)^{1/2}}$$

其中, m 为电子质量, q 为电荷, h 为普朗克常量⁹⁰。

透射电镜的工作原理为:由电子枪产生电子束→经二聚光镜聚焦后电子束轰击试样的某一微小区域表面→部分电子束穿透样品表面→入射的电子与被检测纳米材料的相互作用→透射的电子经物镜聚焦成像→经中间镜、透射镜放大投射在观察图形的荧光屏上,显出与观察试样区的形貌、组织、结构一一对应的图像。

选区电子衍射(Selected Area Electron Diffraction, SAED),是通过借助设置在物镜像平面的选区光阑,对产生衍射的样品区域进行选择并限制衍射体积,使得在荧光屏上观察到的电子衍射花样仅来自于选区范围内晶体的贡献。选取衍射图案通常用于确定晶体材料的布拉菲点阵和晶格常数。由于选取衍射所选的区域很小,因此能在晶粒十分细小的多晶体试样内选取单个晶粒或各自析出相进行分析,从而为研究材料单晶结构提供有利的条件⁹¹。例如,选区衍射用来确定单个纳米材料如纳米晶体或纳米棒以及样品中不同部位的晶体结构⁹⁰。

高分辨透射电子显微镜(High-Resolution Transmission Electron Microscope, HR-TEM)是观察材料微观结构的方法。其分辨率很高,200 kV 的透射电镜点分辨率为 0.2 nm,1000 kV 的透射电镜点分辨率为 0.1 nm⁹²。故运用 HRTEM 既可以获得晶胞排列的信息,也可以确定晶胞中原子的位置。其成像原理为:用物镜光阑选择透射波,观察到的像为明场像;用物镜光阑选择一个衍射波,观察到的是暗场像;在后焦面上插上大的物镜光阑可以获得合成像,即高分辨电子显微像。高分辨电子显微像的衬度是由合成的透射波和衍射波的相位差所形成的。本课题所使用的透射电子显微镜的型号为 FEI Tecnai F20。

2.3.3 原子力显微镜

图 2.5 所示是原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)的结构和工作原理

图。⁹³ 一个对微弱力很敏感的弹性微悬臂(简称悬臂)一端固定于压电陶瓷扫描器上,而另一端装有尖锐的探针。当针尖与试样表面靠近时,针尖端头原子与试样表面发生微弱的作用力(引力或斥力),使得微悬臂发生微小的弹性形变。AFM 系统就是通过检测这个形变量,从而获得样品表面形貌及其他表面相关性质(如表面的弹性、塑性、硬度、黏着力、摩擦力等)。AFM 检测试件表面微观形貌时,采用三种不同的扫描成像模式,即接触扫描成像模式(contact mode)、非接触扫描成像模式(non-contact)和轻敲扫描成像模式(tap-ping mode)。⁹⁴

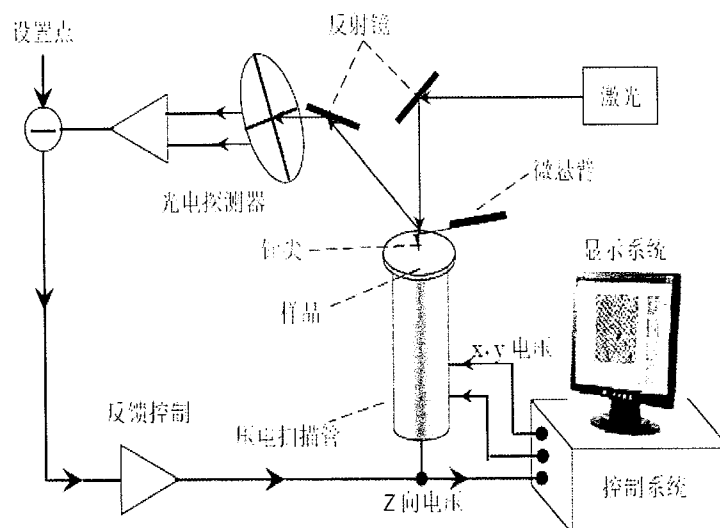


图 2.5 原子力显微镜原理示意图。引用自参考文献⁹³

Figure 2.5 Schematic of AFM

(1)接触扫描成像模式

采用接触扫描成像模式时,探针尖始终与试件表面接触并在表面上滑动。针尖-试件间的相互作用力,是接触原子同外层电子相互排斥的库伦力,库伦力大小为 10^{-11} - 10^{-8} N。

采用接触扫描成像模式时,探针尖与试件表面接触,因此可以稳定地获得高分辨率的试件表面微观形貌图像,可达到原子级的测量分辨率。检测时,微悬臂作用在探针上的弹簧压力一般很小(小于 10^{-9} N),对普通的硬试件表面不会造成划伤。

(2)非接触扫描成像模式

在非接触扫描模式测量时,测量的作用力时以范德华力为主的吸引力,针尖-试

件间距大致为5-20 nm。由于范德华力很微弱，测量灵敏度不高，常采用微悬臂振动的调制信号检测法、相位成像技术等。由于这种扫描模式下针尖-试件间距离较大，必然会降低测量分辨率。非接触测量法现在达到的分辨率为纳米级，很难达到原子级别的测量分辨率。

非接触扫描测量模式的主要优点是探针和试件不接触，针尖测量时不会使试件表面变形，不会损伤试样，适用于弹性模量低的试件。此外，因针尖和试件不接触，测量不受毛细力的影响，同时针尖也不易磨损。但非接触测量扫描模式测量灵敏度相较于其它扫描模式略低。

(3)轻敲模式

轻敲模式是一种在材料(尤其是高聚物材料)表征中最为广泛的操作模式。以轻敲模式工作时，微悬臂以固有(共振)振动频率或相近于该频率相对试样上下振动，其振幅一般在20 nm以上，同时沿试样表面扫描。针尖在微悬臂振动间断地与试样表面接触。

这种模式具有十分明显的优势。首先，由于针尖间断地同试样相接触，该模式能达到与接触模式相近的分辨率；其次，由于操作时针尖与试样间的相互作用力很小，几乎可以完全避免由垂直作用力引起的试样非弹性形变导致的试样损伤；再次，由于针尖与试样接触时间非常短暂，由针尖扫描产生的剪切力几乎完全消失，所以由侧向力引起的效应可以忽略⁹⁵。本课题所使用的原子力显微镜的型号为Atomic force microscopy (AFM, Veeco Multimode)。

2.3.4 Raman 光谱仪

Raman 光谱仪是一种微信号检测仪器，配合红外光谱吸收，它可鉴定分子结构信息和运动状态。⁹⁶而且 Raman 光谱仪可以对无机材料的应力分布和晶体结构进行解析。Raman 光谱仪的基本工作原理为 Raman 散射，1928 年印度物理学家 C. V. Raman 发现光透过溶液后，一部分出射光与入射光的频率不再相同，一部分入射光发生了散射，频率位移与液体中分子的结构有关，这种光的散射现象称为 Raman 散射。Raman 散射有斯托克斯和反斯托克斯散射。Raman 散射的基本过程为： E_1 和 E_2 为基态 ($E_2 > E_1$)， E_3 为虚能态，基态能级受激跃迁到虚态 E_3 ，再回到基态 E_2 ，分子能量损失 $h\nu = E_2 - E_1$ ，该散射过程称之为非弹性的斯托克斯散射。若 E_2 能级激发到 E_3 而后回

到 E_1 , 此时分子能量增加了 $h\nu=E_2-E_1$, 这种散射为反斯托克斯散射。根据光学系统的不同, Raman 光谱仪可分为色散型激光拉曼光谱仪和傅里叶变换拉曼光谱仪。色散型激光 Raman 光谱仪的主要元件包括激光光源, 光栅单色器、光电检测器件和数据分析系统。常用的激光器有波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器和波长 515 nm 的 Ar 激光器。检测器件有光电倍增管和光子计数器。Raman 光谱的横坐标为波数, 纵坐标为强度, 由于 Raman 位移与激发光无关, 通常只用斯托克斯部分。本课题使用的 Raman 光谱仪型号为 Renishaw InVia, 光源为 532 nm 激光器。

2.4 电子束曝光(EBL)系统

电子束曝光系统是包括真空、机械、电子和光学等设备的复杂系统, 主要由电子光学, 工作台和图形发生器三部分组成。⁹⁷ 电子光学元件用于产生电子和聚焦电子, 是 EBL 系统的主体部分, 包括电子枪、束阑和偏转线圈, 电子经加速和聚焦作用形成电子束斑, 经偏转线圈的控制, 在 X-Y 轴上扫描。工作台承载样品并用于场拼接, 这个过程需要精密的步进马达和激光干涉仪。图形发生器则用于精密控制电子束偏转、开关和工作台位置的控制。图形发生器起到电子束曝光系统大脑作用, 这是电子束曝光系统与扫描电子显微镜的主要区别, 它定义了电子束扫描的图形, 主要通过控制束阑的开关、偏转线圈的位置和控制工作台的坐标来实现这一功能。除相关的硬件外, 电子束曝光系统的软件也至关重要, 它对整个系统进行控制, 对图形进行处理, 并对曝光过程进行控制。本课题制备微纳电极使用的电子束曝光系统型号为 Vistec EBPG 5000plus ES, 最小分辨率达 10 nm。制备微纳器件的主要流程如下: (1) 设计图案, 采用 L-Edit 编辑需要的电极图案, 然后导入曝光软件中。(2) 甩胶, 将清洗好的 SiO_2/Si 样品旋涂 PMMA 正胶, 厚度为 300 nm, 180 °C 烘烤 2 分钟。(3) 曝光, 将设计好的图案通过曝光系统在样品表面刻蚀设计好的图案。(4) 显影与定影, 使用显影液除去抗腐蚀剂被电子辐照部分, 再通过定影液清除残留的显影液体。(5) 镀膜, 采用热蒸镀仪蒸镀 8 nm Cr/100 nm Au 电极层。(6) 剥离, 采用丙酮去除 PMMA, 由于与 SiO_2 直接接触的电极粘附性大, 而 PMMA 易溶于丙酮, 之后形成预期的电极阵列。图 2.6 为电子束曝光制作电极过程示意图。

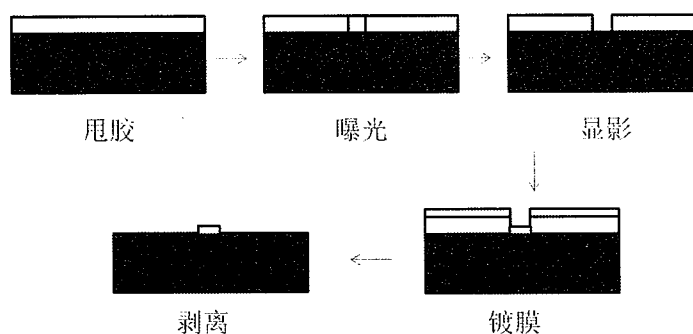


图 2.6 电子束曝光制备电极的过程示意图

Figure 2.6 EBL process for electrodes fabrication

2.5 低温强磁场输运技术

低温强磁场输运技术是凝聚态物理学研究的一种重要研究手段。极低温度下，噪声被抑制，物质的性质会发生奇妙的变化，如导体电阻消失，液氮粘滞性变为零。极低温度下强自旋轨道耦合材料的非弹性散射强度减弱，相位相干长度变长，量子相干性得以体现。本课题主要采用 Quantum Design 公司的 PPMS-9 测量低温下纳米结构拓扑晶态绝缘体的量子相干输运现象。

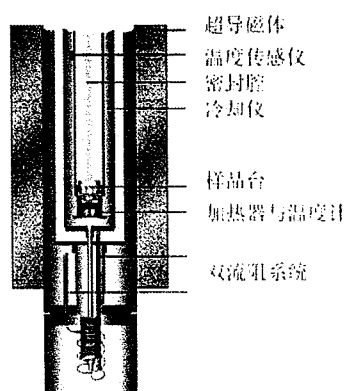


图 2.7 Quantum design PPMS-9 的主体结构

Figure 2.7 Structure of quantum design PPMS-9

图 2.7 是本课题使用的 PPMS-9 的主要结构框架，包括温度控制，磁场控制，直流电学控制和软件控制系统。系统的硬件设施有样品腔、普通液氮杜瓦瓶、超导磁体、真空泵、计算机和电子控制系统。样品室的内径在 2.5 cm 左右，腔体一般处于粗真空状态，样品腔体通过液氮接触室壁进而冷却样品。温控系统是 PPMS 至关重要的部分，极低温度下样品温度的稳定性关系到测量的精确度，PPMS 系统采用液氮双流阻

保证系统 4.2 K 下实现无限长时间的连续低温测试。此外，腔内壁底部用高热导无氧铜制造，保证样品温度持续稳定。磁场通过浸泡在腔体内部的超导磁体励磁获得，PPMS 的磁场具有以下几个特点：磁场的均匀度高、噪音低、损耗的液氮小。本研究使用的 PPMS 磁场范围在正负 9 T，分辨率为 0.1 Oe。

本课题的测试需要控制电流与磁场的夹角，因此选用可旋转的样品杆，如图 2.8 所示，样品底座提供四端器件和霍尔器件测试的接线口，在测试之前需要做好以下工作（1）微纳器件制备，采用 EBL 系统制备四端或霍尔器件，从纳米线或纳米片上引出电极，电极的终端面积保证大于 $200 \times 200 \mu\text{m}$ ；（2）采用超声波点焊机从电极处引出直径 $80 \mu\text{m}$ 的金线，为避免点焊机接线时引起基底漏电，金电极厚度需保证在 100 nm 以上；或采用人工的办法，在光学显微镜下用银胶从金电极处引出金线；（3）采用电烙铁将引出的金线与样品底座相应的接口焊接起来。

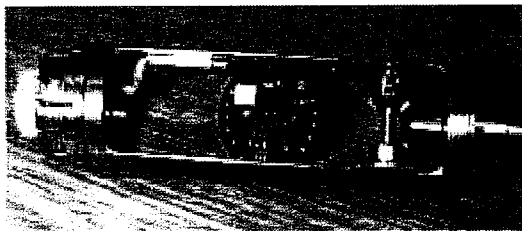


图 2.8 可旋转样品杆

Figure 2.8 Rod with rotated sample stage

本课题采用标准的四端或霍尔器件测试低温磁阻，图 2.9 是霍尔器件结构示意图，在长方形纳米结构的样品表面采用 EBL 法构建六个电极，电极两两对称，水平方向的对电极为主路。样品放置在水平平面，施加从 I_+ 流至 I_- 的电流，平行方向的内电极测量纵向方向的电压 V_{xx} ，垂直方向的对电极测试霍尔电压 V_{xy} ，通过 V_{xx} 和 V_{xy} 即可求出磁阻和霍尔电阻。四端法的可以消除接触电阻对测试的影响。

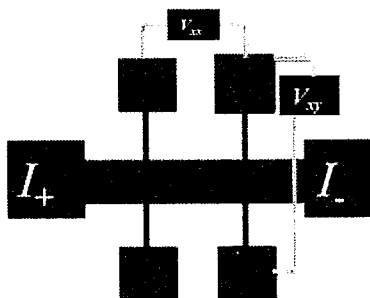


图 2.9 霍尔器件结构图

Figure 2.9 Schematic of Hall device

第三章 拓扑晶态绝缘体纳米线可控合成及表面态电输运

3.1 本章简介

纳米线具有一维的电输运通道,在固态照明、单光子源、场效应管器件和热电转换等领域具有重要的应用。本章介绍了金催化生长 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线的实验方法,研究了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线的形貌与晶体结构,探索了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线中 Sn 元素百分比调控的方法与机理。在此基础上,研究了不同组分 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线的表面态输运现象。结合理论预期,阐明了 Sn 的含量对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线表面态的影响机制。该工作在国际上首次报道了具有高对称性晶面 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线的 VLS 生长方法,并证实了其表面态拓扑学性质,这将为进一步探索拓扑晶态绝缘体表面态量子输运行为和自旋电子学器件应用奠定基础。

3.2 金催化剂诱导生长的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线

3.2.1 生长方法与形貌

图 3.1(a)为 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 的晶体结构,它具有高度对称的立方相。合成 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线的源材料为 0.2 g 的 PbTe 和 0.2 g 的 SnTe 粉末,纯度都为 99.999%。PbTe 和 SnTe 粉末摆放在管式炉的中间位置,如图 3.1(b)所示。使用 HF 去除 SiO_2/Si 基底表面的氧化层,采用热蒸镀仪在 Si 表面蒸镀 8 nm 厚的 Au 作为催化剂,随后将覆盖有金膜的硅基底置于下游用作生长基底。源的温度设置在 800-900 °C,基底的温度设置在 500-600 °C。氩气(Ar)流量为 100 sccm,生长时间为 1 h,随后自然冷却至室温。图 3.1(c)是生长在 Si 片上的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线 SEM 图像,纳米线的长度分布在 20-30 μm 之间。图 3.1(d-f)是 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线各个部位的高分辨 SEM 图像,纳米线由金纳米颗粒催化生长,遵行 VLS 的生长机制,纳米线的直径在 150-200 nm 之间,纳米线的横截面为规则的矩形,根据下文中的 TEM 结果,可以判断棱柱形 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线的暴露面为高对称性的(100)面,这也说明实验中(100)晶面具有更高的稳定性。具有(100)晶面的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线使探索(100)晶面的拓扑性质成为可能。

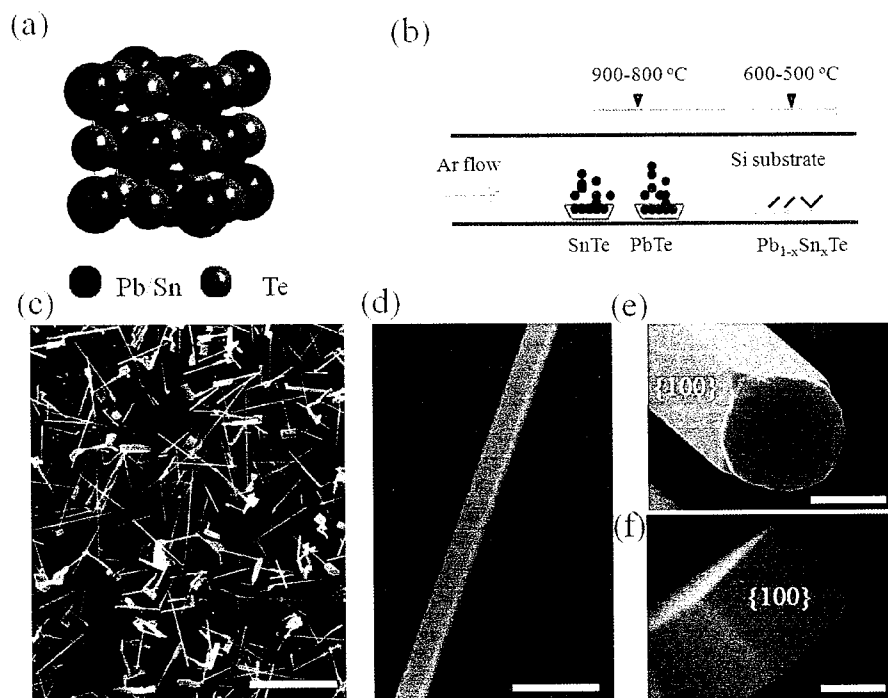


图 3.1 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 形貌表征。(a) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 晶体结构图；(b) CVD 生长示意图；(c) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线的 SEM 图；(d) 单根 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线的放大的示意图；(e) 单根纳米线顶部催化剂放大的 SEM 图；(f) 单根 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线底部放大的 SEM 图； $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线具有方形的截面。图(c), (d), (e) 和 (f)中的标尺分别为 10 μm , 500 nm, 100 nm 和 100 nm。

Figure 3.1 Morphologies of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanowires. (a) Schematic diagram of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ crystal structure. (b) Schematic diagram of the quartz tube furnace showing the positions of the source materials and the substrate along with temperature parameters. (c) SEM image of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanowires. (d) High-resolution SEM image of single nanowire. (e) High-resolution SEM image from the top of a nanowire showing Au particle at tip. (f) High-resolution SEM image from the bottom of nanowire showing perfect square cross-section. Scale bars in (c), (d), (e) and (f) are 10 μm , 500 nm, 100 nm and 100 nm respectively.

3.2.2 成分调控及晶体结构

为了获得 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线的晶体结构信息，我们进一步的进行了 TEM 实验。图 3.2(a)是单根 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线低倍的 TEM 图像。图 3.2(b-e)分别是该 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线中 Pb、Sn、Te 和催化剂 Au 的元素图谱。可以看到 Pb、Sn 和 Te 均匀分布，没有明显的相分离；纳米线顶部具有显著的 Au 信号，进一步证实了纳米线的 VLS 生长机制。图 3.2(f, g)分别为 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线的高分辨 TEM 和选区电子衍射图案 (SAED)， $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线具有高度的单晶性，晶面(200)的晶面间距为 0.33 nm，立

方的衍射图案与 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 的岩矿石结构相一致。图 3.2(h) 是 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线能量散射 X 射线谱 (EDX)，它进一步证实了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线由 Pb、Sn 和 Te 组成。Au 的信号来源于催化剂，Ni 和 Cu 信号来自用于 TEM 表征的铜网。图 3.2(i) 显示 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线中 Sn 的百分比含量随着源材料中 SnTe 与 PbTe 的摩尔比变化关系，可以看到随着 SnTe 的摩尔百分比升高， $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线中 Sn 的原子比逐渐升高，这说明 Sn 的含量可通过调控源材料中 Sn 的原子百分比来调控。

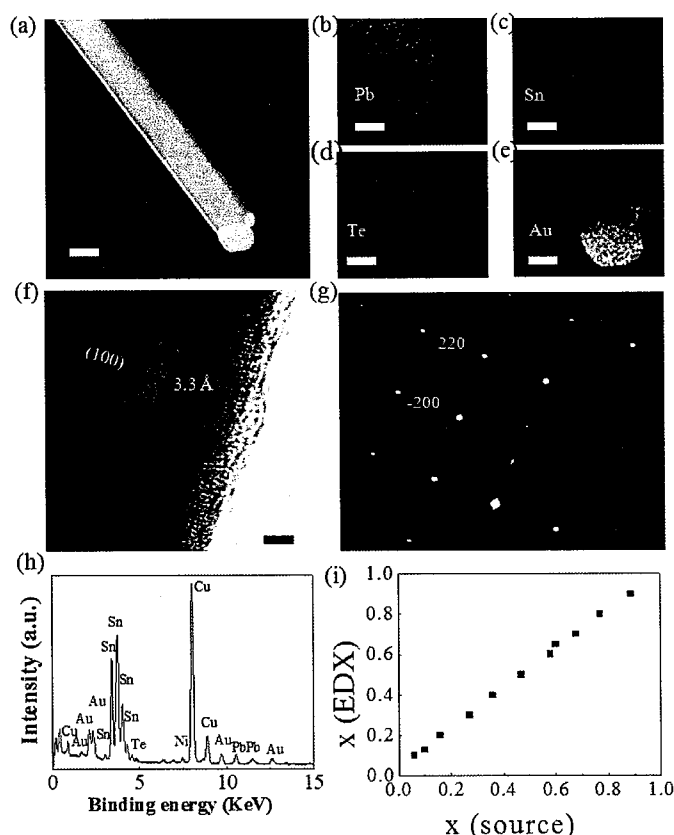


图 3.2 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线的成分与晶体结构。(a) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线明场 TEM 图像；(b-e) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线元素图谱分析，(a-e) 中的标尺为 200 nm；(f) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线高分辨的 TEM 图像；(g) 纳米线的选取衍射图案 (SAED)；(h) 纳米线的元素分析 (EDX)；(i) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线中 Sn 含量随着蒸发源中 SnTe 与 PbTe 摩尔比例的变化。

Figure 3.2 Composition and crystal structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanowires. (a) Bright-field TEM image of an individual $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanowire. (b-e) Elemental mapping of the same region of nanowire indicating even elemental distribution of Pb, Sn and Te, strong Au signals can be clearly seen on the top of nanowire. Scale bars in (a-e) are 200 nm. (f) HRTEM image and (g) corresponding SAED pattern clarify the $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanowire are high symmetry cubic crystal structure. Scale bar in (f) is 2 nm. (h) TEM-EDX spectrum of the nanowire depicts the presence of Pb, Sn, Te and catalyst Au. (i) Composition of Sn content (x) in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanowires versus Sn atomic ratio (x) in the source powder.

3.3 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线表面电输运研究

3.3.1 表面态的弱反局域化现象

具有高对称性面的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线为拓扑表面态电输运提供了材料源。为制备纳米线四端器件，将生长在 Si 片表面的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线分散在酒精溶液中，然后转移至 SiO_2/Si 基底， SiO_2 的厚度为 300 nm。采用 FEI Nanolab 600i SEM/FIB 聚焦离子束系统构建 Pt 电极。为防止样品被污染，采用电子束诱导沉积(EBID)引出电极，工作电压为 1 kV。图 3.3 是 $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 纳米线表面态的弱反局域化现象，图 3.3(a) 是 $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 纳米线的电阻 R 随温度 T 的变化关系，随着温度的减少，电声子相互作用减弱，电阻随着温度的降低而逐渐减小，表现出典型的金属性电输运行为；最后在极低温下趋于稳定值(2-10 K)，这可能是由于极低温下，体态输运被压制，表面电输运占主导。

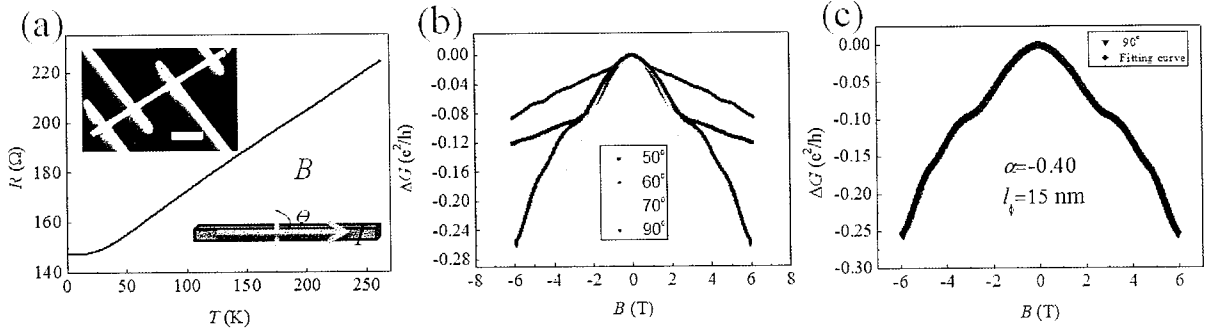


图 3.3 $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 纳米线的弱反局域化现象。(a) $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 纳米线的四端器件的变温电阻，上部插图：四端器件的 SEM 图，标尺为 2 μm ，下部插图：磁场与纳米线中电流的关系， θ 为磁场方向与电流方向的夹角；(b) 不同磁场角度下，磁导的变化随磁场变化的关系；(c) 基于 2D 局域化理论拟合得到的相干长度与输运通道数，磁场与电流的角度为 90° 。

Figure 3.3 Weak antilocalization effect of $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ nanowire. (a) Temperature-dependent resistance of four-terminal $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ nanowire device, top insert: SEM image of four-terminal $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ nanowire device, scale bar=2 μm , bottom insert: schematic diagram of the measurement setup, θ represents angle between the direction of magnetic field and current flow in the nanowire. (b) Change of magnetoconductance measured at various angle, indicating pronounced WAL effect. (c) Fitting of ΔG at tilt angle 90° based on 2D localization theory.

图 3.3(b) 是 $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 纳米线磁电导的变化量 ΔG 与磁场强度 B 的关系，测试温度为 2 K。在不同的角度 θ 下， ΔG 曲线在小磁场范围出现尖锐的小峰，展现了显

著的弱反局域化现象。如图 3.3(c)所示, 根据 HLN 模型, 我们拟合了 $\theta=90^\circ$ 时 $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 纳米线的弱反局域化, 从公式(1.5)中, 可以得到 $\alpha=-0.40$, 相干长度 l_ϕ 为 15 nm, 因此量子输运通道数 $|2\alpha|$ 为 0.8。理论表明 $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 纳米线 (100) 高对称性面的狄拉克锥数为 4, 同时考虑上下表面, 理论上量子通道数应为 8。然而, 实验结果远小于理论结果, 这可能是由于体态对表面态的干扰和不同狄拉克谷间的相互杂化减少了总的量子通道数目。

理论上, 2D 拓扑表面态的弱反局域化仅依赖于垂直的磁场, 也即是 ΔG 曲线在小磁场范围内随着磁场垂直分量的增大将变得更加的尖锐。在研究 2D 拓扑绝缘体如 Bi_2Te_3 薄膜和 $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})$ 纳米带表面态电输运时, 2D 的弱反局域化效应主要来自于上下表面的狄拉克费米子, 随着上下表面垂直方向磁场强度的增加, 2D 的弱反局域化效应变得更加明显。然而, $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 纳米线的弱反局域化现象偏离了理论预期, 随着角度从 50° 增加到 90° , ΔG 曲线在小磁场范围内并没有变得更加的尖锐, 也没有明显的规律, 如图 3.3(b)所示。然而需要注意的是, Bi_2Te_3 薄膜和 $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})$ 纳米带具有占统治地位的上下表面^{78, 80}, 而 $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 纳米线的上下表面面积小, 磁场方向如果最初与 $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 纳米线的上下表面不严格垂直, 那么随着角度从 90° 减少的 50° , 如图 3.4(a)所示, 侧面也将获得磁场的垂直分量。那么侧面表面态将对整个表面电输运也产生贡献, 此时表面态输运变的更为复杂。

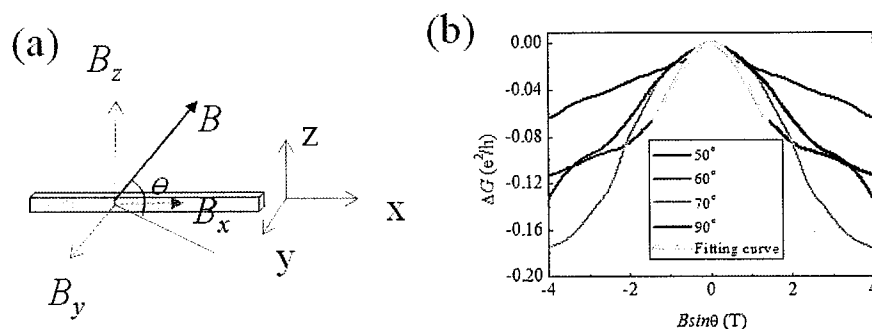


图 3.4 (a) 磁场方向与纳米线方向的真实关系, 由于磁场方向最初很难保证与纳米线的顶部表面垂直, 随着磁场的角度从 90° 减少到 50° , 侧边表面将获得磁场的垂直分量; (b) 磁导的变化量与纳米线上下表面垂直分量 $B \sin \theta$ 的关系。

Figure 3.4 (a) Real angle relation between the direction of magnetic field and the nanowire. Since the magnetic field cannot be kept strictly perpendicular to the top surface of nanowire initially, the lateral surfaces will obtain perpendicular component of magnetic field with the decrease of angle from 90° to 50° . (b) Change of magnetoconductance *versus* perpendicular component of magnetic field on top and bottom surfaces.

尽管如此,从该实验结果依然可以判断 $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 纳米线的弱反局域化主要来自 2D 表面态,因为 3D 的体态弱反局域化与倾斜角度无关,图 3.3(b)显示不同角度下,低磁场下展现的局域化程度有所差异。此外,图 3.4(b)显示磁导的变化量与纳米线上下表面垂直分量 $B\sin\theta$ 的关系, ΔG 曲线在小磁场范围内(± 0.5 T)几乎重合,证实了 2D 表面态是引起弱反局域化的主要原因。不过以上结果仍然不能完全排除 3D 体态对弱反局域化的贡献,这是因为具有强自旋轨道耦合作用将反转弱局域化效应引起的电阻修正符号,而 $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 体态具有强的自旋轨道耦合作用。

3.3.2 成分调控的拓扑相转换

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 的拓扑相可通过 Sn 的百分比含量来调控,本课题通过磁输运证实了这一点。图 3.5 是 PbTe 和 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 纳米线表面态的磁输运现象,图 3.5(a)显示 PbTe 纳米线的电阻随着温度的降低而升高,这说明 PbTe 纳米线具有半导体的电学性质。根据半导体电阻与温度的关系式 $R \sim e^{E_a/k_B T}$, 可得到 $\ln R$ 随 $1/T$ 的关系,进而获得 PbTe 纳米线的热活化能 E_a 为 8.2 meV, 这里 k_B 为玻尔兹曼常数, T 为样品温度。而 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 纳米线却展现了金属性的电输运行为,如图 3.5(d)所示,随着温度的降低, $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 纳米线的电阻逐渐减小,直至极低温时,电阻趋于一稳定值,这可能是由于极低温下表面态输运变得十分明显。在垂直磁场的作用下, PbTe 纳米线展现弱局域化行为,如图 3.5(c),磁电导变化量 ΔG 在小磁场范围内迅速增加,弱局域化效应是由于电子波的自交叉环相干相长干涉引起。与之形成鲜明对比的是 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 纳米线 ΔG 曲线在低磁场范围内形成尖锐的向上的峰值,表现出典型的弱反局域化效应。正如前文所述,在自旋轨道耦合作用下,表面态电子不产生背散射,也即是电子波环绕杂质散射后相干相消,磁场的作用使得电子获得相位,进而引起电子波的自交叉环相干相长干涉,使得电导减小。然而随着温度的升高,热激发载流子增多,进而压制了表面态的电输运,所以在较高的温度下,弱反局域化效应逐渐消失,如图 3.5(e)所示。依据 HLN 理论模型,从公式(1.5)中可计算出表面态电子的相干长度为 41 nm, 输运通道数目为 0.64。 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 纳米线上下高对称性面各有 4 个独立的狄拉克锥,理论预期 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 纳米线将展现 8 个输运通道。然而与 $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 纳米线类似,体态对表面态的影响和不同狄拉克锥间的相互杂化都使得实验获得的量子输运通道

数小于理论预期结果。如图 3.5(f)所示, 将磁电导的背景扣除后, 可以看到由普适电导涨量引起的磁电导的非周期性振荡。

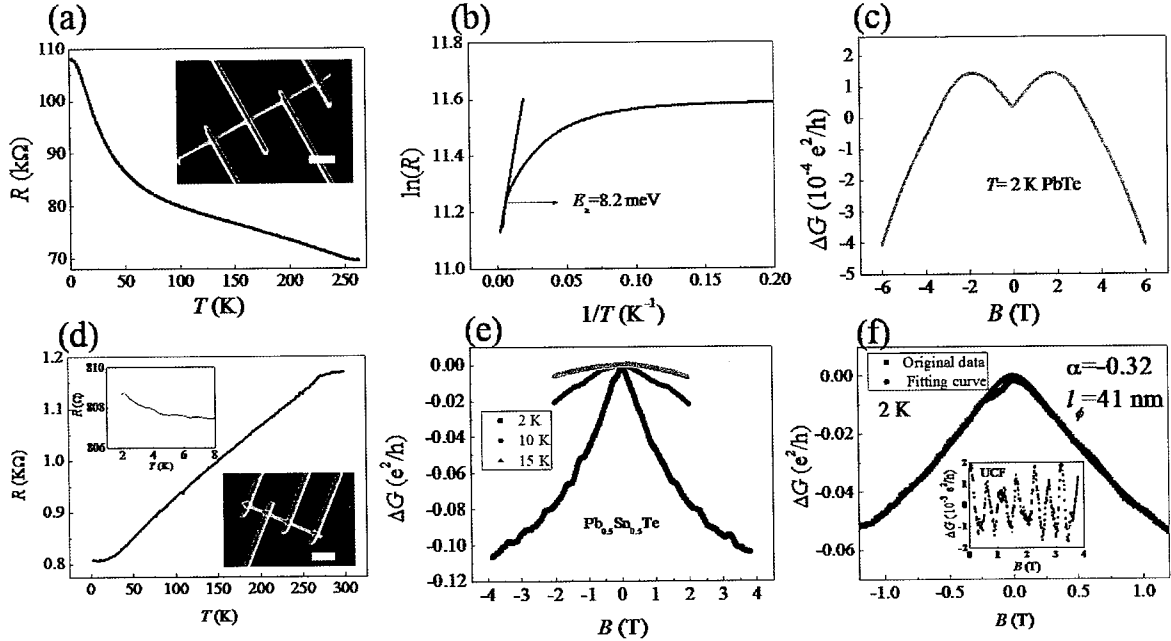


图 3.5 PbTe 和 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 纳米线的磁输运现象。(a) PbTe 纳米线电阻随温度的变化, 插图为 PbTe 纳米线四端器件的 SEM 图, 标尺为 $2\ \mu\text{m}$; (b) $\ln R$ 随温度倒数的变化关系; (c) PbTe 纳米线磁导变量在 2 K 时随磁场的变化关系; (d) $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 纳米线四端电阻随温度的变化关系, 插图为 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 纳米线四端的 SEM 图; (e) 不同温度下, $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 纳米线的磁电导变量与磁场的关系; (f) 温度为 2 K 时, 拟合给出相干长度 $41\ \text{nm}$, 插图为普适电导涨量。

Figure 3.5 Magneto-transport of PbTe and $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ nanowires. (a) Channel resistance R of PbTe nanowire *versus* temperature, top insert: SEM images of four-terminal PbTe nanowire devices, scale bar= $2\ \mu\text{m}$. (b) Channel resistance R on a logarithmic scale of PbTe nanowire *versus* the inverse of temperature, $1/T$. (c) Magnetoconductance of PbTe nanowire at 2 K with dominated WL effect. (d) Temperature-dependent resistance of four-terminal $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ nanowire device, bottom insert: SEM image of four-terminal $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ nanowire device, scale bar= $3\ \mu\text{m}$, top insert: channel resistance R of $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ nanowire at low temperature. (e) Magneto-transport of $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ nanowire device at 2, 10 and 15 K. (f) Fitting of weak antilocalization effect at 2 K in four-terminal $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ nanowire device, insert is the magnified conductance fluctuation from 0 to 4 T at 2 K.

3.4 本章小结

以金作为催化剂, 通过 VLS 的生长方法, 本章获得了直径 $150\text{--}200\ \text{nm}$, 长度 $20\text{--}30\ \mu\text{m}$ 的棱柱形 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线, 纳米线暴露高对称性的 (100) 拓扑晶面, 具有立方

的晶格结构。低温磁输运结果表明 $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 纳米线展现了显著的弱反局域化，角度与温度依赖的磁输运研究证实了 $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 纳米线表面态具有 2D 的性质。然而， PbTe 却展现显著的弱局域化行为，这与理论预期一致；也即是当 Sn 的百分比含量超过 0.38 时 ($T=9\text{ K}$)， $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 由拓扑平凡相转换为拓扑非平凡相。 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线可控合成与表面输运研究将为揭示表面态相关的基础物理和开发低功耗电子和自旋电子器件提供实验和理论的参考。

第四章 拓扑晶态绝缘体纳米片范德华外延生长及柔性光电子器件

4.1 本章简介

尽管二维层状材料如石墨烯和 MoS_2 的合成与器件研究取得了巨大的进步，二维非层状材料的研究却未得到广泛关注。非层状材料具有层状材料不具备的新奇物理特性，如 SnTe ， $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 具有直接的窄带隙，在中红外探测，热成像和中红外激光等领域具有重要的应用价值；而且近年来，理论与实验都证实它们为拓扑晶态绝缘体。对于拓扑绝缘体而言，二维结构具有占统治地位的上下表面，能显著放大拓扑表面态对电输运的贡献，本章提出了范德华外延生长拓扑晶态绝缘体的一般性原理，探讨了范德华外延生长非层状材料的物理化学机制，获得了基于二维拓扑晶态绝缘体的柔性红外探测器件。

4.2 低维材料传统外延与范德华外延

考虑第四章与第五章将采用范德华外延生长立方结构拓扑晶态绝缘体二维纳米结构，本节详细介绍传统外延与范德华外延生长的特点。外延生长指在基底表面沉积晶体的一种现象，基底的晶格排列对外延层具有重要影响。传统外延生长中基底表面有大量悬挂键，外延层与基底在界面处发生化学成键相互作用。此时基底的晶格常数，基底表面化学特性对外延层的结晶质量和电学特性都有重大影响。在同质外延中，基底与外延层为同种晶体，外延层按照基底的晶格取向排列，界面没有晶格失配，界面质量好。异质结外延中，基底与外延层的晶格失配度大，如图 4.1 所示，外延层在界面处的最初几个原子层按照基底的原子排列方式外延，然而当外延层达到一定厚度时，积累的界面应变使得系统不稳定，此时通过晶格弛豫，应变能得以释放，同时界面处产生缺陷态如原子空位，对于纳米级的材料而言，界面无序对其电学性质将产生重要影响。研究表面释放张力的临界厚度与晶格失配度 f 呈负相关，也即是失配度越大，临界厚度越小。这里失配度 f 定义为

$$f = 100\% \times \frac{a_s - a}{a} \quad (4.1)$$

式(4.1)中 a_s 和 a 分别为基底和外延层的晶格常数。

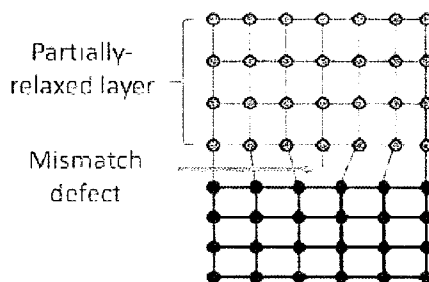


图 4.1 传统外延生长⁹⁸

Figure 4.1 Conventional epitaxial growth

近年来,以石墨烯和 MoS_2 为代表的二维材料合成与器件研究的兴起再次激起了研究者对范德华外延(vdWE)生长的研究兴趣。范德华外延的概念最早于 1984 年 Koma 等人在 $\text{NbSe}_2/\text{MoS}_2$ 异质结外延生长的工作中提出,其不同于传统外延的主要特征在于,基底与外延层间通过弱的范德华力相互作用,而不是传统外延中的化学成键相互作用。如图 4.2 所示,范德华外延生长要求基底与外延层两个中至少有一个为层状材料,该层状材料表面没有悬挂键。界面处弱的范德华作用使得范德华外延具备以下两个特点:(1)界面的张力得以完全释放,外延层的晶格常数接近理论值,电学性质也接近本征值,界面缺陷态少,外延层的电输运在界面处受基底的散射作用弱;(2)范德华外延允许外延层与基底具有较大的晶格失配,晶格排列方式也可以存在较大差异,因此范德华外延可以生长丰富的半导体异质结构。近期的研究结果已经证实范德华异质结构具有优异的电学性质,能显著提高场效应管器件的电子迁移率。正因如此,层状材料的范德华外延生长取得了广泛关注和巨大发展,如研究者通过范德华外延法成功制备了 WS_2/MoS_2 异质结⁹⁹、拓扑绝缘体 Bi_2X_3 ($\text{X}=\text{Se}$ or Te)/BN 异质结¹⁰⁰ 和过渡金属硫族化合物/石墨烯异质结¹⁰¹。此外,范德华外延基底优异的性质使得非层状材料纳米结构的范德华外延也得到了强烈的关注,比如 Q. H. Xiong 课题组在云母表面实现了 ZnO 纳米线阵列的非公度的范德华外延生长;¹⁰² 类似的例子还有石墨烯表面生长 InAs ¹⁰³、 GaAs ¹⁰⁴ 和 ZnO 纳米线阵列¹⁰⁵, GaSe 表面生长 ZnSe 量子点¹⁰⁶。然而截止目前,几乎没有报道非层状材料二维纳米结构的范德华外延生长,二维纳米结构独特优势在于:(1)超薄的厚度易于栅压调制载流子浓度;(2)与现有微纳加工工艺具有很好的兼容性,便于搭建具有顶栅的器件;(3)与柔性基底具有良好的兼容性。综合二维纳米结构的独特优势与范德华外延生长的特点,本课题将注意力集中在开发立

方结构拓扑晶态绝缘体二维纳米结构的范德华外延生长。同时二维纳米结构占统治地位的顶部与底部表面期待为拓扑表面输运和光电探测带来新的特性。

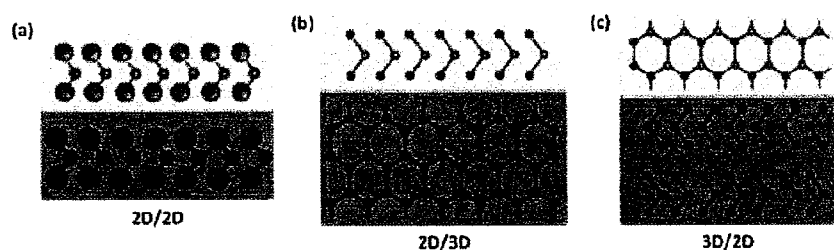


图 4.2 范德华外延生长。(a-c)基底与外延层至少有一个为层状材料，表面缺少悬挂键。¹⁰⁷

Figure 4.2 vdWE growth. (a-c) Either substrate or overlayer requires layered materials.

4.3 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片范德华外延生长

4.3.1 实验方法

与以往的气相沉积生长不同，这里采用氟金云母片($\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$)作为生长基底，云母是一种优异的范德华外延基底^{72, 108}。如图 4.3 所示，它具有层状的晶体结构，由准六方 Z_2O_5 ($\text{Z}=\text{Si}$ 和 Al) 片组成，六方 Z_2O_5 具有 ZO_4 的四面体结构。由于云母片层间弱的范德华相互作用，可将云母片剥离成几个微米厚的薄片，暴露面为 (001) 面。云母片表面原子级平整，没有悬挂键。云母片化学性质不活泼，热稳定性好，电学绝缘，而且具有很高的柔韧度，是构筑柔性的电子器件理想的基底。合成 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的源材料为 0.2 g Pb 和 0.2 g SnSe 粉末，纯度都为 99.999%。Pb 和 SnTe 粉末摆放在管式炉的中间位置。随后将剥离好的柔性云母片置于下游用作生长基底。源的温度设置在 550-650 °C，基底的温度设置在 410-510 °C。Ar 气流量设置为 20 sccm，生长时间为 1-30 mins，随后自然冷却至室温。

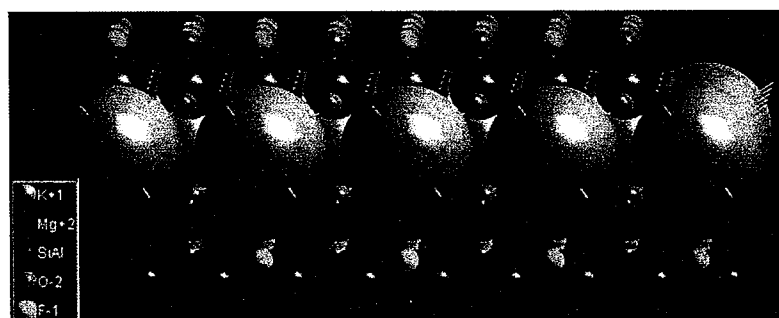


图 4.3 单层云母片的晶体结构示意图

Figure 4.3 Crystal structure of single-layer mica sheet

4.3.2 形貌、成分与晶体结构表征

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 具有立方晶体结构, 如图 4.4(a)所示, Pb/Sn 与 Se 交替排列在立方结构四个顶点位置。研究发现 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 虽然具有各向同性的立方结构, 在基底温度为 410°C 和 450°C 时, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 展现强的二维各向异性生长动力。在范德华外延基底云母的作用下, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 生长成超薄的平面纳米片结构(图 4.4(b))。图 4.4(c)是生长在云母片表面 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的光学显微镜(OM)图像, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片呈现正方形或三角形, 图 4.4(d-g)是 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的 SEM 图像, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片展现平整的表面。统计结果表明, 当源的温度为 550°C , 基底温度为 410°C 时, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的纵向尺寸分布在 $\sim 2\ \mu\text{m}$ (图 4.4(d))。而当源的温度为 600°C , 基底温度为 460°C 时, 纵向尺寸增加到 $\sim 6\ \mu\text{m}$ (图 4.4(e))。图 4.4(e)显示的纳米片的生长时间为 1 min。当生长时间增加到 5 mins 和 20 mins, 如图 4.4(f)和(g)所示, 纵向尺寸分别增加到 $\sim 20\ \mu\text{m}$ 和 $\sim 50\ \mu\text{m}$ 。图 4.4(e-g)中的样品生长条件保持不变, 也即是源的温度为 550°C , 基底温度为 410°C 。当源的温度为 550°C , 基底温度为 410°C 时, 纳米片的密度为 $11000/\text{mm}^2$; 当源和基底的温度分别为 600°C 和 460°C , 这一值减少到 $880/\text{mm}^2$ 。影响纳米片密度的主要因素包括成核数目, 基底温度和气源的流动速率。成核一般发生在化学活性高的缺陷或杂质位点。由于不同温度下, 生长都采用新鲜剥离的云母为基底, 可以认为成核点密度基本保持不变。一般来说, 成核密度随基底温度升高而减少。因此基底温度从 410°C 增加到 460°C 时, 纳米片的密度从 $11000/\text{mm}^2$ 减少到 $880/\text{mm}^2$ 。同时应该注意到, 成核密度随蒸发速率增加而增加。当基底温度从 410°C 增加到 460°C 时, 源温度从 550°C 增加到 600°C , 这会引起更大的蒸发速率进而导致更高的生长密度。然而相比于基底温度对生长密度的影响来说, 源蒸发率的影响小到几乎可以忽略。图 4.4(h)和(i)分别是方形纳米片和三角形纳米片的 AFM 图像。如图 4.4(j)所示, 厚度统计结果表明, 当源的温度为 550°C , 基底温度为 410°C 时, 纳米片的厚度分布在 15 nm 和 45 nm 之间。而当源的温度为 600°C , 基底温度为 460°C 时, 纳米片的厚度增加到 50 和 90 nm 之间。因此当源温度升高时, 纳米片的厚度和尺寸同时增加。由于两类实验中使用的都是云母基底, 因此吸附原子的迁徙能量势垒 E_m 保持不变。吸附原子的迁徙率 D_{mica} 与温度 T 的关系为

$$D \propto e^{-E_m/kT} \quad (4.2)$$

k 为玻尔兹曼常数。因此基底温度越高, 吸附原子迁移率大, 侧向生长的速度相应加

快。同时，源温度升高时，蒸发速率提高，这将提供更多的气源分子，进而使得纳米片的厚度也升高。

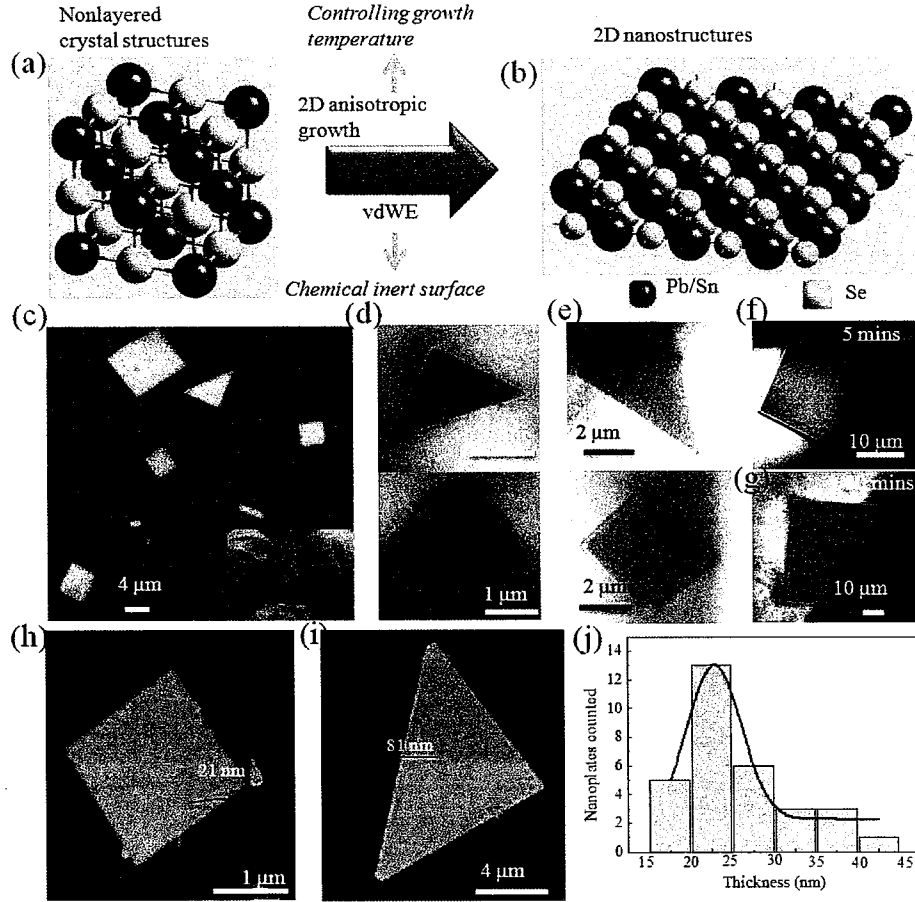


图 4.4 范德华外延生长的超薄 2D $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片原理性阐述，SEM 和 AFM 表征。在优化的生长温度下， $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 具有 2D 的各向异性生长动力，(a)立方结构的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 可通过范德华外延生长方法制备成(b)超薄的 2D 纳米片。(c) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片光学显微镜图像，源温度和基底温度分别为 600 和 460 $^{\circ}\text{C}$ ，插图显示为柔性的云母片。(d)放大的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片 SEM 图像，源温度和基底温度分别为 550 和 410 $^{\circ}\text{C}$ 。(e) 放大的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片 SEM 图像，源温度和基底温度分别为 600 和 460 $^{\circ}\text{C}$ 。图(c-e)中的纳米片生长时间为 1 min。(f)和(g)分别是生长时间为 5 和 30 mins 的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片，源温度和基底温度分别保持 600 和 460 $^{\circ}\text{C}$ 不变。(h)和(i)分别是基底温度为 410 和 460 $^{\circ}\text{C}$ 的样品的 AFM 图，(j) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片高度的统计分布，高斯拟合给出样品厚度分布在 20-25 nm。

Figure 4.4 Schematic illustrations, SEM and AFM characterizations of van der Waals epitaxial ultrathin 2D $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ with cubic crystal structure (a) can be tailored into ultrathin 2D nanostructures (b) by vdWE at certain growth temperature under which $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ is of 2D anisotropic growth. (c) OM image of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates with source temperature 600 $^{\circ}\text{C}$ and substrate

temperature 460 °C, inset is the photograph of a flexible mica sheet. (d) Magnified SEM images of triangle and square $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates with source temperature 550 °C and substrate temperature 410 °C. (e) Magnified SEM images of triangle and square $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates with source temperature 600 °C and substrate temperature 460 °C. The growth time for the products shown in Figure 1(c), (d) and (e) is 1 min. (f) and (g) The growth time increases to 5 and 30 mins respectively keeping source temperature 600 °C and substrate temperature 460 °C. (h) AFM image of a $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate with substrate temperature 410 °C, showing thickness of 21 nm. (i) AFM image of a $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate with substrate temperature 460 °C, showing thickness of 81 nm. (j) Histogram of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates thickness with substrate temperature 410 °C, smooth curve is the Gaussian fit of the thickness distribution.

为了研究 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的晶体结构, 我们进一步进行了三角形和方形纳米片的 TEM 实验。图 4.5(a)和(d)分别是三角形和方形纳米片的低分辨透射电子显微镜, 从高分辨的 TEM(图 4.5(b)和(e))中可以看到, 三角形和方形纳米片的晶格条纹排列清晰, 证明了纳米片具有高度的单晶性质, 这里图 4.5(b)和(e)的高分辨 TEM 从图 4.5(a)和(d)处标有的黄色方框的区域获得。正如 4.5(b)和(e)中的插图显示, 原位的 SAED 图案证明三角形和方形纳米片都具有立方的结构, 顶部和底部的晶面为高对称性的(002)和(00-2)晶面, 它们的表面态受晶格对称性保护。图 4.5(c)是三角形 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的透射电子显微镜扫描能谱(TEM-EDX)图, Pb, Sn 和 Se 三种元素均匀分布在纳米片内, 没有观察到明显的相分离。图 4.5(f)是 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的 Raman 谱, 它在 112 cm^{-1} 处展现一明显的峰值, 该峰值起源于长光学(LO)声子振动模式, 以上结果表明 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的结晶度好且质量高。

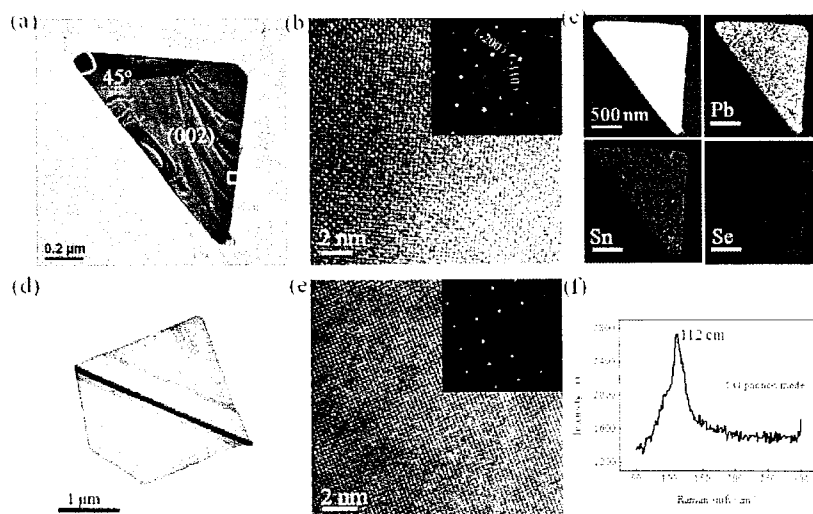


图 4.5 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的 TEM 和 Raman 表征。(a)和(d)分别是三角形和方形纳米片的低分辨 TEM；(b)和(e)分别为取自(a)和(d)中黄色方块区域的高分辨 TEM，其中的插图为选取衍射图案；(c)为三角形纳米片的 TEM-EDX 图谱，(f)是纳米片的 Raman 图谱，纳米片的 Raman 峰值分布在 112 cm^{-1} 。

Figure 4.5 TEM and Raman characterizations of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates. (a) and (d) are low-resolution TEM images of triangle and square $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates respectively, yellow square denotes regions where HRTEM images were taken. (b) and (e) are HRTEM images of triangle and square $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates respectively with corresponding SAED as the insets. (c) TEM-EDX mapping of triangle $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate from (a). (f) Raman spectra of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate with peak of 112 cm^{-1} .

4.3.3 生长机制分析

分析图 4.5(b)中的 SAED 图案可知，三角形纳米片为直角等边三角形，两条直角边分别由(-200)和(020)面组成，斜边由(-110)面组成。图 4.6(b)的高分辨 TEM 是从三角形侧边获得，其清晰的显示了侧边的晶面结构。因此可以判断 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片首先沿着[110]方向生长，然后形成矩形的纳米带，如图 4.7(a)所示，随后矩形的纳米带沿着侧面的[-110]和[1-10]方向生长，最终暴露(200)等效晶面。通常外延生长发生在两个等效的侧边，也即是(-110)和(1-10)晶面，因此正如图 4.4(c)所示，大部分纳米片为方形。然而部分方形纳米片缺少一个角(4.4(d, e))，这是由于纳米带沿着侧面的[-110]和[1-10]方向不完全生长所致。

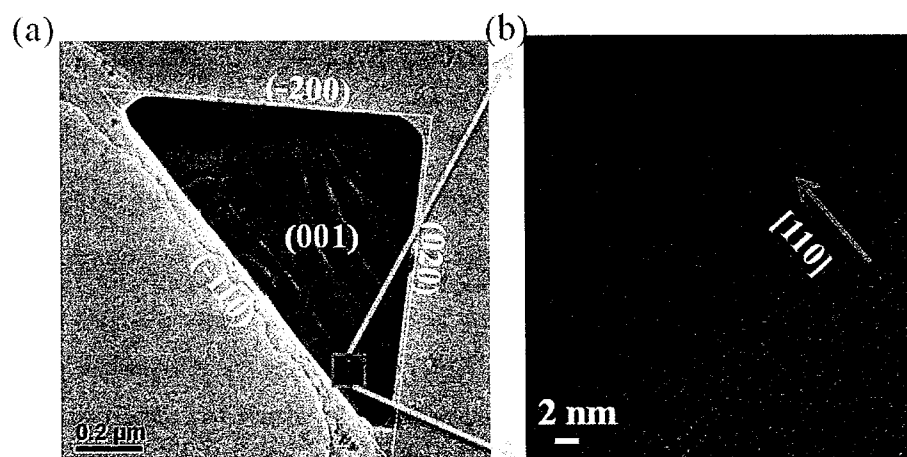


图 4.6 (a)为三角形低分辨的 TEM 图，(b)为取自边缘三角形纳米片对角线区域蓝色方块处的高分辨 TEM。

Figure 4.6 (a) Low-resolution TEM image of a triangle $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate. (b) HRTEM image obtained from the region near hypotenuse gives clear crystal fringes of (110) planes.

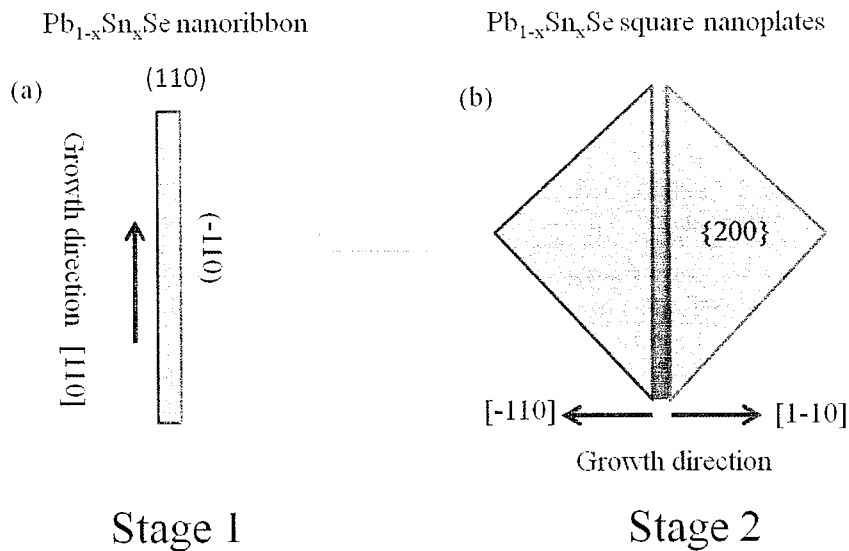


图 4.7 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片一种可能的生长机制。(a) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 首先沿着 $[110]$ 方向生长成为纳米带，(b) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米带沿着侧面方向生长成纳米片。

Figure 4.7 One possible explanation for the growth process of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate according to TEM and SEM analysis. (a) Growth of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoribbon along $[110]$ direction. (b) Growth of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ square nanoplates due to lateral epitaxial growth of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoribbon.

接下来讨论基底表面电学特性对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片气相沉积生长的调制，非层状材料通常具有三维成键的晶体结构，缺少本征的二维各向异性生长动力。然而对于一些非层状材料，其二维生长趋势可通过调制生长参数如温度、压强和气流量获得。正如该课题中生长的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片，由于 (110) 面具有更高的生长活性，因而展现了强的二维各向异性生长。成核之后 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 沿着表面钝化的云母表面生长，不需要考虑严格的晶格匹配，也即是范德华外延生长。图 4.8(a)和(b)是云母表面 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的 SEM 图，源温度分别为 550 和 600 $^{\circ}\text{C}$ ，基底温度分别为 410 和 460 $^{\circ}\text{C}$ 。范德华外延生长的优点有：(1)沉积物的界面张力完美释放；(2)允许大的晶格失配，也即是允许生长与基底晶格对称性不同的外延层（如图 4.8(e)所示）；(3)化学惰性的云母表面促进吸附原子的迁移率，加速 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片沿着侧面生长。这种生长方式与 Volmer-Weber 生长模式类似，吸附原子与基底的相互作用小于吸附原子间的相互作用。当源与基底的温度分别升高至 650 与 510 $^{\circ}\text{C}$ 时，云母表面沉积了大量的不规则微米晶体。在这种情况下，(1)过高的温度使得源蒸发速率过快，(2)过大的基底温度

加大了吸附原子在云母表面的迁移率,两者都能引起 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 过快的生长和纳米片的堆积。然而即使是施加相同的实验条件,如图 4.8(c)和(d)所示,三维成键的 Si 表面不能获得 2D 的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片。它们采取垂直的取向,与传统的微纳加工工艺不具有兼容性。云母与硅片表面形貌差异起源于两种基底表面电学性质的差异,硅具有三维成键的晶体结构,表面存有大量悬挂键, Si 的(001)面与 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 的晶格失配达 ($\sim 10.4\%$),阻碍了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片沿着 Si 表面外延生长。如图 4.8(e)所示。在 Si 表面, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片采取垂直的取向,与基底具有较小的界面,有利于应变的释放。同时,根据公式(4.2),吸附原子与 Si 表面强的相互作用增加了吸附原子在表面的迁移能量势垒。

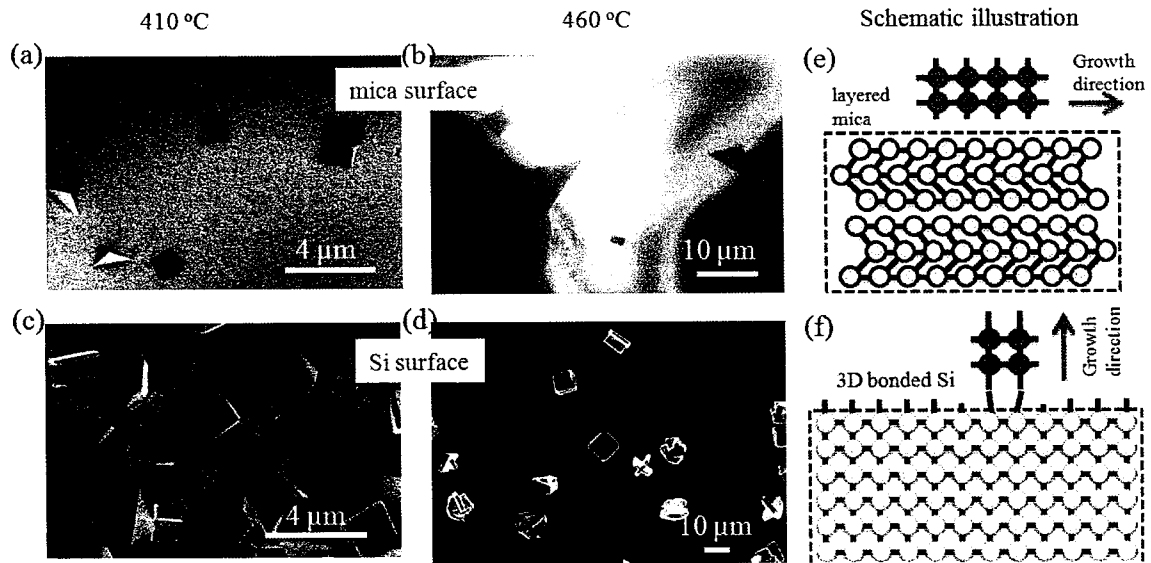


图 4.8 云母与 Si 基底上 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片生长机制比较。(a)和(b)为生长在云母表面的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片, (e)为云母表面纳米片的生长模型。(c)和(d)为生长在 Si 表面的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片, (f)为 Si 表面纳米片的生长模型。(a)和(c)中显示的样品源温度和基底温度分别为 550 和 410 °C。(b)和(d)中样品源温度和基底温度分别为 600 和 460 °C。所有实验的生长时间设置为 1min。

Figure 4.8 Comparison of growth on mica and Si at various temperatures. (a) and (b) SEM images of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ micro-nanostructures on mica. (c) and (d) SEM images of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ micro-nanostructures on Si. (a) and (c) The source and substrate temperatures are set to be 550 and 410 °C respectively. (b) and (d) The source and substrate temperatures are set to be 600 and 460 °C respectively. The growth duration of all experiments are set to be 1 min. (e) and (f) Schematic illustrations of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ micro-nanostructures growth process on the surface of mica and Si respectively.

4.4 基于 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的柔性光电子器件

4.4.1 柔性光电子器件的制备与性能

本课题在柔性生长基底云母表面原位构建了光电器件,制备方法如下:将铜网掩膜版覆盖在柔性的云母片表面,铜网的肋宽为 $15\ \mu\text{m}$,随后通过热蒸发将 $10\ \text{nm}$ 的 Cr 与 $150\ \text{nm}$ 的 Au 沉积在云母表面。蒸镀完毕后,去掉铜网即可获得柔性的光电器件阵列,如图 4.9(a)所示,插图是器件的阵列。人工探针台 Everbeing (BD4)用于从电极处引出接线,采用 Keithley 4200 半导体参数分析仪测试器件的电输运性质。图 4.9(b)是 $\text{Pb}_{0.21}\text{Sn}_{0.79}\text{Se}$ 纳米片的电流(I)-电压(V)曲线,两者间线性的关系说明了 Au 与纳米片界面为欧姆接触,随即对器件施加波长为 375 , 473 和 $632\ \text{nm}$ 的激光,激光的功率分别为 302.9 , 232.0 和 $82.6\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 。相比于暗电流,光电流在不同波长激光的辐照下都显著提高。图 4.9(c, e, f)是时间分辨的光电流响应,偏压为 $2\ \text{V}$,在不同激光波长下(375 , 473 和 $632\ \text{nm}$),器件都展现了优异的稳定性,当激光关闭与开启时,暗电流与光电流具有几乎相同的量级。图 4.9(c)同时显示了不同功率下,器件的光响应特性,即使是激光功率降低到 $5.1\ \text{mW}/\text{cm}^2$,器件也展现了明显的光响应,这说明器件的灵敏度较高。而且在该激光功率下,器件的光响应度(R_λ)达到 $5.95\ \text{A}/\text{W}$, R_λ 定义为有效面积上,单位功率产生的光电流值,即是 I_{ph}/P 。图 4.9(d)插图是光电流(I_{ph})与激光功率(P)的关系, I_{ph} 与 P 呈线性关系,说明 $\text{Pb}_{0.21}\text{Sn}_{0.79}\text{Se}$ 纳米片属于典型的光电阻型探测器,光电子数目随光子数目线性增加,这里光电流指的是激光开启时的电流与暗电流的差值。图 4.9(d)显示了一个放大的时间依赖的光电流循环,可以看到响应时间(τ_{on})与衰减时间(τ_{off})分别为 $0.90\ \text{s}$ 和 $0.74\ \text{s}$ 。我们进一步检测了 $\text{Pb}_{0.21}\text{Sn}_{0.79}\text{Se}$ 纳米片的红外响应特性,如图 4.9(g-i)所示,器件对 800 和 $980\ \text{nm}$ 激光的响应明显,稳定性强。 800 和 $980\ \text{nm}$ 激光的功率分别为 540 和 $3.06\ \text{mW}$ 。由于 $\text{Pb}_{0.21}\text{Sn}_{0.79}\text{Se}$ 具有直接的窄带隙($\sim 0.43\ \text{eV}$),理论上 $\text{Pb}_{0.21}\text{Sn}_{0.79}\text{Se}$ 的光响应可拓展到 $\sim 3\ \mu\text{m}$,因此 $\text{Pb}_{0.21}\text{Sn}_{0.79}\text{Se}$ 纳米片在中红外探测领域具有重要的应用潜力。

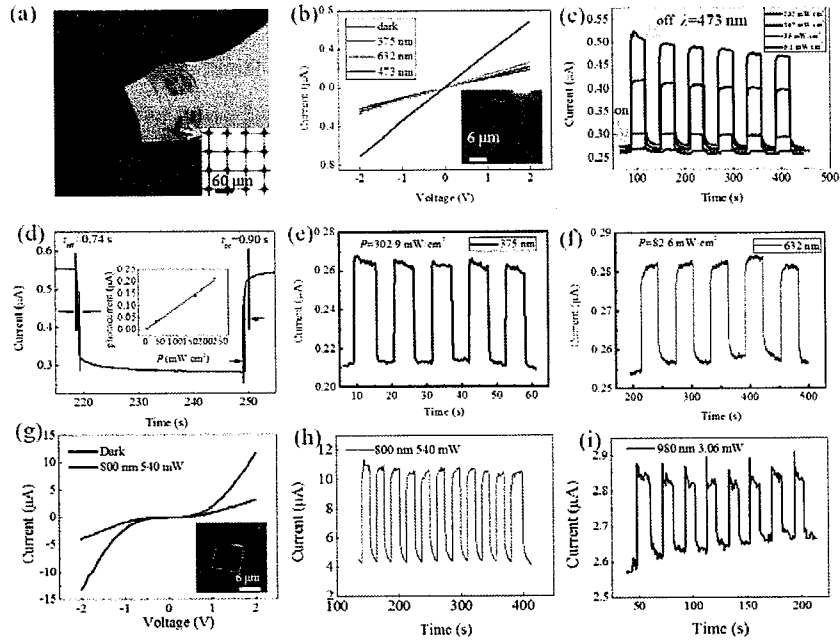


图 4.9 基于云母表面 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的柔性光电子器件。(a) 基于 2D $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的柔性光电子器件的实物图, 电极阵列的光学照片。(b) 不同激光辐照下, 单个 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片器件的 I - V 曲线, 插图为两端器件的 SEM 图。(c) 不同激光功率下, 时间依赖的光响应, 激光波长为 473 nm, 偏压为 2 V。(d) 一个放大的光响应循环, 插图为 473 nm 激光功率与光响应度的关系。(e) 和 (f) 分别为激光波长为 375 和 473 nm 的时间依赖光响应。(g) 为近红外 800 nm 激光辐照下, 另一个 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片器件的 I - V 曲线。(h) 和 (i) 分别波长为 800 nm 和 980 nm 激光辐照下, 器件的时间分辨光响应。800 nm 激光的功率为 540 mW, 980 nm 激光的功率 3.06 mW, 响应的偏压分别为 2 和 1.5 V。

Figure 4.9 Flexible optoelectronic devices based on $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates on mica sheets. (a) Photograph of 2D $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates-based device, inset is the OM image of electrodes pattern. (b) I - V curves in the dark and in the presence of 375, 473 and 632 nm laser of a single $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate photodetector, inset is the SEM image of the device. (c) Time-dependent photoresponse of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate device at various light intensity with voltage bias of 2 V and laser wavelength of 473 nm. (d) A separated response and reset cycle, inset is the power dependence of photocurrent at 473 nm and 2 V bias. (e) and (f) Time-dependent photoresponse of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate device at 375 and 632 nm respectively. (g) I - V curves in the dark and in the presence of 800 nm laser of another $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate photodetector, inset is the SEM image of the device. Time-dependent photoresponse of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate device with laser wavelength of 800 nm (h) and 980 nm (i). The light power of 800 and 980 nm lasers is set to be 540 mW and 3.06 mW, respectively. The corresponding voltage bias is 2 and 1.5 V, respectively.

4.4.2 器件稳定性分析

为了评估柔性器件的稳定性, 这里将器件整体粘贴在柔性的 PET 薄膜上, 如图 4.10(a)所示, 随后折叠 PET 薄膜, 使柔性器件承受应力, 折叠的曲率半径为 4 mm, 折叠次数为 100 次, 图 4.10(b)为折叠前器件的光响应, 器件的稳定性好, 光电流达到 $0.2\ \mu\text{A}$, 而当折叠 100 次以后, 如图 4.10(c)所示, 暗电流与光电流整体下降, 光电流不稳定, 噪音较为严重, 这可能是由于折叠时, 电极与纳米片的接口处发生松动, 导致器件的接触变差, 界面势垒升高, 器件的稳定性需要通过改进金属与半导体的接触方式来提升。尽管如此, 器件在折叠 100 次后, 光响应依然展现稳定的循环, 暗示着这种器件在柔性红外光探测领域具有潜在的应用。

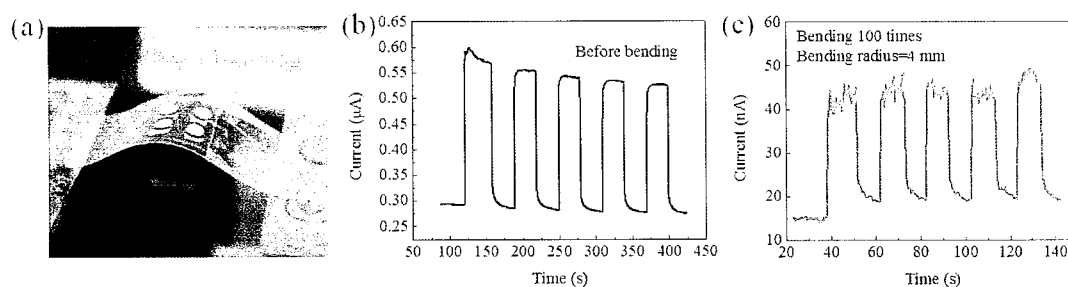


图 4.10 基于云母表面 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的柔性光探测器件稳定性测试。(a)弯曲柔性器件的设备示意图。(b)和(c)分别为弯折前后器件的时间分辨光响应图。

Figure 4.10 Durability measurements of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates-based flexible photodetector on mica sheet. (a) Photograph of instrument used for bending. Time trace of photoresponse before (b) and after (c) bending the device for 100 times.

4.5 本章小结

本章提出了立方结构拓扑晶态绝缘体二维纳米结构范德华外延生长的机制: (1) 温度、气压和成分等物理化学因素可激发立方结构拓扑晶态绝缘体的二维各向异性生长; (2) 使用范德华基底如层状云母的优势在于一方面它允许较大的晶格失配, 可获得高度有序的晶体界面, 另一方面它通过弱的范德华力与吸附原子相互作用, 吸附原子在其表面迁徙速度快, 因而可加速纳米片结构的侧向生长。使用该原理, 本研究获得厚度 $\sim 15\text{--}45\ \text{nm}$ 的超薄 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片。借助于云母片的柔性, 本课题原位构建了基于 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的柔性红外光探测器件, 在连续弯折 100 次的情况下, 器件依然展现高效的光探测效率, 弯折曲率半径为 4 mm。

第五章 BN 诱导外延生长的拓扑晶态绝缘体纳米片及其红外探测器件

5.1 本章简介

生长基底表面化学特性对晶体的生长及晶体的电学性质都有重大的影响,一方面基底表面化学特性影响晶体的成核与生长,另一方面通过界面的散射作用影响晶体的电荷输运。本章采用第四章提出的范德华外延生长非层状材料二维结构的原理,以层状 BN 作为晶格失配缓冲层,在无定型 SiO_2/Si 基底直接气相外延生长了高质量的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片,该结构与现有 Si 基半导体工艺具有良好的兼容性,因此本研究采用传统的电子束曝光工艺原位制备了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片红外光探测器件,并研究了温度与肖特基势垒对光响应度的影响机制。本章提出的外延生长法适用于构建高度失配的异质结电子系统。

5.2 少层 BN 基底诱导的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片外延生长

5.2.1 设计方法

典型的功能基底如 SiO_2/Si , 玻璃和塑料表面为无定型态。由于它们与生长材料间没有外延关系,很难在这些基底上直接生长界面高度有序的单晶,同时基底的无序性也严重影响了生长材料的电学特性。这里采用少层的 BN 为热或晶格失配缓冲层,将其覆盖在 SiO_2/Si 表面,如图 5.1(a)所示,BN 是一种具有高介电常数的优异绝缘基底,其表面原子级平整且没有悬挂键,BN 的合成与转移方法在其他工作中已得到广泛的发展。¹⁰⁹⁻¹¹¹AFM 结果表明本研究使用的少层 BN 厚度在 1.98 nm,粗糙度为 0.329 nm。AFM 图像同时显示少层 BN 具有褶皱,褶皱对晶体的成核与生长都具有重要影响。将少层的 BN 转移至 SiO_2/Si 基底后,采用第四章使用的范德华外延法在 BN/ SiO_2/Si 基底表面制备了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片,源和基底的温度分别为 600 和 460 °C。

5.2.2 形貌表征

图 5.1(b)是生长在 2×2 cm 的 SiO_2/Si 表面 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的实物图,白色虚线

框区域是 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的覆盖区，同时也是少层 BN 的覆盖区域，这说明 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片在给定的实验条件下，仅仅生长在少层 BN 上，这一现象可通过图 5.1(c) 中的 SEM 图进一步证实，在裸露的 SiO_2 区域，没有任何沉积。SEM-EDX 分析表面纳米片由 Pb、Sn 和 Se 组成，Sn 的成分为 0.6。图 5.1(d) 显示了其中一个纳米片的 AFM，根据 AFM 的统计结果， $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的厚度分布在 15-70 nm；而 SEM 的统计证实纳米片的平均宽度为 $1.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ ；上述结果与第四章云母表面范德华外延生长的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片形貌信息保持一致。

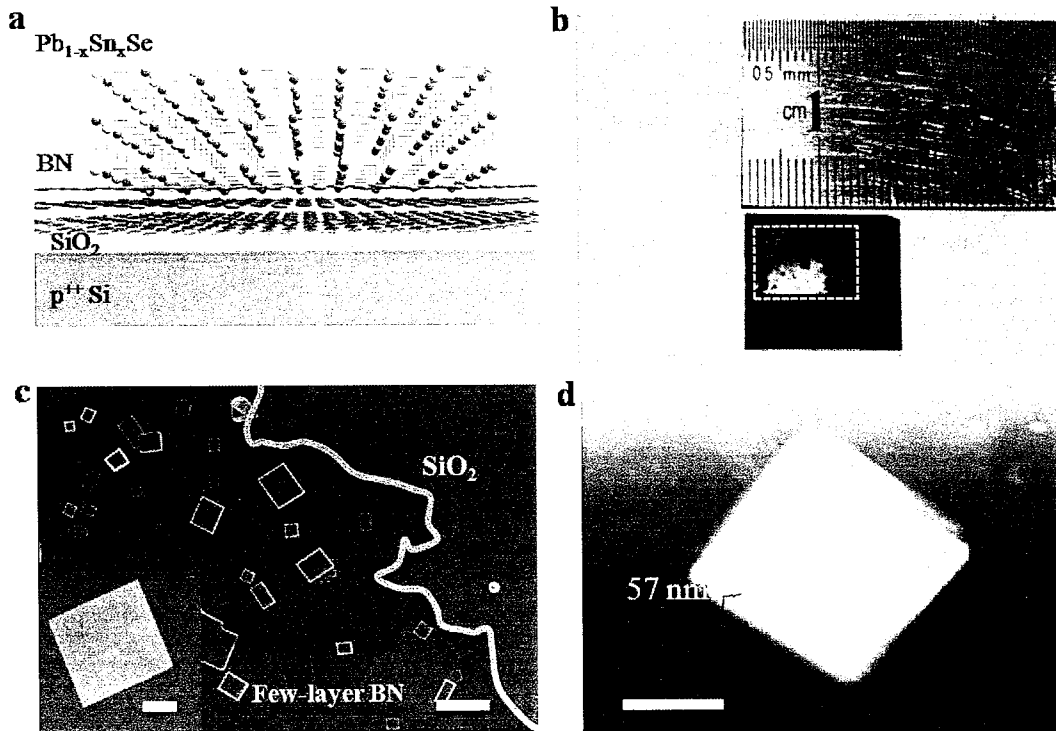


图 5.1 少层 BN 诱导的 SiO_2/Si 表面外延生长。(a) 以少层 BN 为晶格缓冲层生长 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的原理图，(b) 少层 BN 覆盖的 SiO_2/Si 基底表面生长的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片实物图，白色虚线区域标志着 BN 的覆盖区域， $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片仅仅生长在少层 BN 覆盖的区域，这一特征可以从扫描电子显微镜中进一步观测到(c)，(d) AFM 图像显示了一个代表性 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的高度。

Figure 5.1. Few-layer BN-enabled epitaxy of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates on SiO_2/Si . (a) Schematic illumination for epitaxial growth of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates on SiO_2/Si by designing a buffer layer of few-layer BN. (b) Photograph of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates on few-layer BN-covered SiO_2/Si substrate. The white and dashed square labels the region which was covered by few-layer BN. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates only grows on this region which can be further observed by SEM image (c). Inset in (c) is amplified SEM image of one $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate. (d) AFM image of one typical $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate on few-layer BN. The scale bar in (c), inset of (c) and (d) are 200 nm, 3 μm and 2 μm respectively.

5.2.3 界面特征

少层 BN/ $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的异质结构进一步通过 Raman 和 TEM 进行了表征, 图 5.2(a)是生长在少层 BN 表面 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的光学显微镜图, 位置 1 和 2 处的 Raman 图谱如图 5.2(b)所示, 5.2(b)的下侧是位置 1 的 Raman, 1369 cm^{-1} 处显著的峰值与少层 BN 的 E_{2g} 振动模式相一致,¹⁰⁹ 5.2(b)的上侧是位置 2 的 Raman, 99 和 119 cm^{-1} 处的 Raman 峰值是 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 的横向光学支和纵向光学支声子。¹¹² 进一步表征图 5.2(a)中的黄色虚线框区域的 Raman 的成像扫描, 图 5.2(c)为 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 的 Raman 峰 99 cm^{-1} 的强度扫描, 其均匀的分布说明 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的质量高, 图 5.2(d)为少层 BN 的 Raman 峰 1369 cm^{-1} 的强度扫描, 中间区域显示了更加暗的对比度, 这是由于该区域被 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片覆盖, 减弱了少层 BN 的 Raman 峰强度。

少层 BN/ $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片异质结构横截面的 TEM 进一步阐明了范德华外延生长的特性, 异质结构横截面的 TEM 样品采用聚焦离子束系统 (FIB) 切割, 为保护样品在离子束打磨的过程中不受损害, 首先在样品表面覆盖一层 Pt 层, 如图 5.2(e)所示, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的厚度为 30 nm, 高分辨 TEM 显示少层 BN/ $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片具有清晰的界面, 少层 BN 的晶格间距为 0.33 nm, 与六方相 BN 的(0002)面的晶格常数相匹配。 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的晶格间距为 0.31 nm, 这与立方结构 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 的高对称性等效晶面(020)相一致。少层 BN 的(0002)面与 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的(020)面晶格失配度为 6.1%。尽管两者间存在较大的晶格失配, 但少层 BN 与 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片在界面处的范德华相互作用允许较大的晶格失配, 这是范德华外延生长的典型特征。

以上结果表明少层 BN 起到晶格失配缓冲层的作用, 它允许 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片通过一步的化学沉积直接生长在 SiO_2/Si 基底。然而有趣的是, 在本研究给定的实验条件下, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片仅仅生长覆盖有少层 BN 的区域。晶体在生长的过程中, 首先成核, 成核点一般为化学性质活泼的缺陷点。 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 在少层 BN 褶皱处的缺陷态处成核, 进而生长成热稳定的纳米片。图 5.2(f)显示少层 BN 与 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 的界面平整, 可以确认 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 在成核之后通过范德华相互作用在少层 BN 表面外延成纳米片。

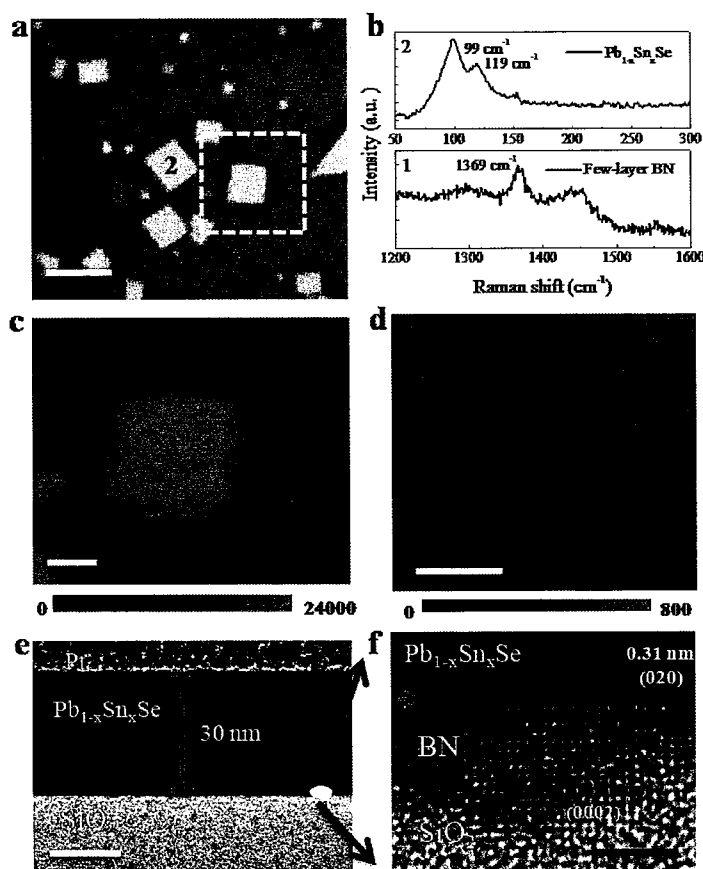


图 5.2 少层 BN/Pb_{1-x}Sn_xSe 纳米片异质结表征。(a)少层 BN 表面 Pb_{1-x}Sn_xSe 纳米片的光学图片，1 和 2 位置处的 Raman 峰值如图(b)所示，标尺等于 5 μm，(c)为 Pb_{1-x}Sn_xSe 的 Raman 峰 99 cm⁻¹ 的强度图谱，标尺等于 2 μm，(d)为少层 BN 的 Raman 峰 1369 cm⁻¹ 的强度图谱，标尺等于 4 μm，(e) 是低分辨 SiO₂/BN/Pb_{1-x}Sn_xSe 横截面的 TEM 图，标尺等于 15 nm，(f)为界面处的 HRTEM，标尺等于 3 nm。

Figure 5.2 Characterization of few-layer BN/Pb_{1-x}Sn_xSe nanoplate heterostructure. (a) Optical image of Pb_{1-x}Sn_xSe nanoplates on few-layer BN/SiO₂ substrate. Scale bar=5 μm. (b) Raman spectra obtained from location 1 and 2 in (a). (c) and (d) are Raman intensity mappings of Pb_{1-x}Sn_xSe nanoplate at 99 cm⁻¹ and h-BN at 1369 cm⁻¹ respectively. Scale bars in (c) and (d) are 2 and 4 μm respectively. The Raman intensity mappings are got from the region signed by yellow and dashed square in (a). (e) Cross-section TEM of SiO₂/few-layer BN/Pb_{1-x}Sn_xSe nanoplate heterostructure. A layer of Pt thin film was deposited on the sample to prevent the Pb_{1-x}Sn_xSe nanoplate from contamination during the ion milling process. Scale bar=15 nm. (f) High-resolution TEM of few-layer BN/Pb_{1-x}Sn_xSe nanoplate heterostructure which denotes a clear interface between BN and Pb_{1-x}Sn_xSe. Red arrow shows the interface. The lattice mismatch between (020) surface of Pb_{1-x}Sn_xSe and (0002) surface of BN reaches 6.1%. Scale bar=3 nm.

Pb_{1-x}Sn_xSe 原则上应在 SiO₂/Si 基底上成核生长，因为非晶的 SiO₂ 表面存在大量的缺陷态。然而 SiO₂ 表面具有大量的悬挂键，Pb_{1-x}Sn_xSe 在成核之后只有通过成键相

相互作用才能在 SiO_2 表面生长, 而化学成键相互作用需要更大的激活能, 在本实验给定的条件下, 这个化学反应没有被激发, 因此只能看到 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 沉积在少层的 BN 区域, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 选择性生长的特性为制备图案化纳米片阵列及其器件系统奠定基础。

5.3 少层 BN/ $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片异质结的红外探测性能

5.3.1 红外探测特性

由于少层 BN 晶格失配缓冲作用, 二维 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片直接生长在 SiO_2/Si 功能基底, 这使得本研究可以采用 EBL 原位的构建 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的电子器件, 电极由 10 nm 的 Cr 和 150 nm 的 Au 组成, 图 5.3 插图是其中一个典型器件的 SEM 图。在背栅压的作用下, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的转移特性曲线展现了 p 型场效应管(FET)特征, 如图 5.3(a)所示, 转移特性曲线展现了较小的回滞, 其可能的原因是金电极与 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片间俘获了少量的大气分子, 它们引起的缺陷态与输运电子间存在相互作用。

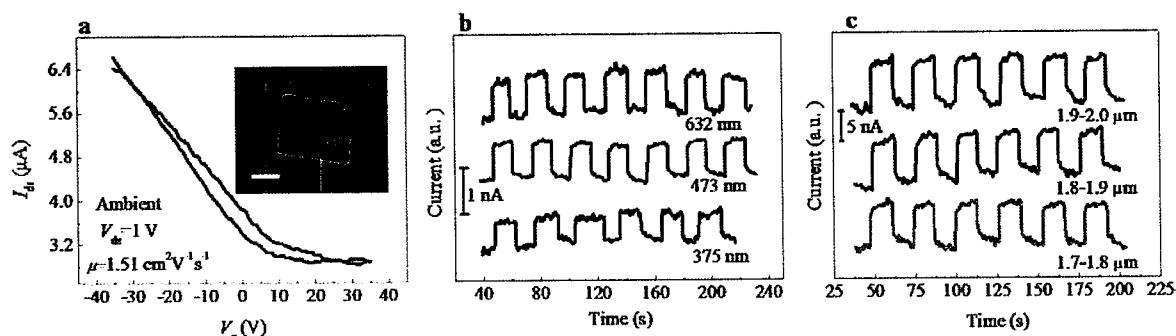


图 5.3 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片 FET 特性及红外响应。(a) 一个代表性 FET 器件的转移特性曲线, 插图为器件的 SEM 图, 标尺为 $1 \mu\text{m}$, (b) 和 (c) 分别是器件对可见光和红外光的光响应表征。

Figure 5.3 Field-induced transport and mid-infrared detection at room temperature. (a) Transfer ($I_{\text{ds}}-V_{\text{g}}$) characteristics of one representative FET, displaying *p*-type transistor behavior with field effect mobility of $\sim 1.51 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Inset shows the SEM image of corresponding device. Scale bar= $1 \mu\text{m}$. (b) Time-traced photoresponse at 375, 473 and 632 nm. (c) Mid-infrared detection of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplates at 1.7-2.0 μm . The photoresponsivity is estimated to 318 mA/W at 1.9-2.0 μm .

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片 FET 的迁移率(μ)可由以下公式估算:

$$\mu = \frac{(\Delta I_{ds} / \Delta V_g) \times Ld}{WV_{ds}\epsilon_0\epsilon_r} \quad (5.1)$$

式中 L 和 W 分别是输运沟道长度与宽度, V_{ds} 是偏压, d 是 SiO_2 层的厚度(300 nm), $\epsilon_0=8.844 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\epsilon_r=3.9$ 。通过测试多个 FET 器件的迁移率, 可估算 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片场效应迁移率分布在 $0.73\text{-}4.90 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 该值与一些层状材料^{113, 114}和分子晶体^{115, 116}的迁移率相当。

硅基光电成像器件在现代工业与家居中已发挥了巨大作用, 然而由于硅带隙的限制, 硅基光电探测器件探测范围限制在 $1.1 \mu\text{m}$ 。生活水平的提高、现代工业的发展和国防科技的竞争都需求发展夜视成像设备, 此时高性能的中远红外探测器或热成像仪备受关注。尽管 HgCdTe 或量子阱红外光电探测器件得到了一定程度发展, 但其制备方法昂贵, 制备过程采用复杂的金属有机物化学气相沉积法或分子束外延法¹¹⁷。 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 具有较窄的直接带隙, $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Se}$ 带隙仅为 $\sim 0.27 \text{ eV}$, 这使得其在红外探测领域具有重要的应用。如图 5.3(b)和(c)所示, 在大气环境下, 两终端的 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Se}$ 纳米片器件的光响应范围从紫外拓展到了中红外。这里波长 375, 473, 632 nm 的激光和每个红外波段(1.7-1.8, 1.8-1.9 和 1.9-2.0 μm)的激光功率分别为 302.9, 232, 82.6 和 226.5 mW/cm^2 。从时间与光响应的关系可以看出, 在各个波长下, 器件展现了稳定的光响应, 具有相同级别的暗电流和光电流。在红外波段 1.9-2.0 μm 之间, 光响应度 R 估算为 318 mA/W 。研究使用的偏压为 2 V, 对于红外探测实验, 这里使用白色激光光源(SC-400-2), 并配备超连续光谱仪用于同时输出 8 个单色光源, 每个单色光源的展宽为 2-3 nm, 激光功率平均值为 1 mW/nm 。值得一提的是, $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Se}$ 纳米片器件在 1.7-2.0 μm 的红外波段展现了高效的响应, 该波段与红外大气窗口相匹配, 意味着 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Se}$ 纳米片在军用通讯, 环境监测, 远程遥控, 光纤通讯, 夜间安保和新型的医疗成像等领域具有重要的应用价值。

5.3.2 温度对光探测的影响

为进一步深刻理解 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片光电探测器件的工作机制, 这里研究了对温度对光响应度的影响。除非特别说明, 以下实验在真空 $\sim 4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ 的密闭腔内进行, 使用的偏压为 2 V。图 5.4 (a)为不同温度下时间与光电流的关系, 辐照激光波长为 632 nm, 功率为 82.6 mW/cm^2 。随着温度从 300 K 降低至 80 K, 光电流曲线变得

更加的平滑，这是由于低温下电声子散射作用更弱造成。图 5.4(b)是 473 nm 激光的功率与光电流的关系，即使是光功率减低到 0.1 mW/cm^2 ，器件依然展现了显著的光响应，说明器件具有较高的灵敏度。接下来将详细讨论温度对 632 nm 激光的响应度影响，如图 5.4(c)所示，光响应时间(τ_{rising})与衰减时间(τ_{decay})分布在 0.8 到 1.6 s 间，在误差范围内几乎不随着温度的降低而发生显著的变化，即使是在常温常压下， τ_{rising} 和 τ_{decay} 也没有明显的变化。这一现象说明 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的光响应不受俘获的大气分子和热激发缺陷态的影响，这两者通过俘获光生载流子都会恶化光电子器件的电学性能。一个可能的解释是 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片表面化学活性差，且纳米片体内高度有序，缺陷态密度小。

为了更好的理解温度对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片光响应的影响，这里从原始数据中提取了暗电流 I_{dark} 与开关比($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$)，如图 5.4(d)所示。图 5.4(e)比较了 I_{on} 、 I_{dark} 和 I_{ph} 。随着温度从 300 K 减少到 80 K， $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 从 1.0 升高至 82.5。此外探测灵敏度(D)从 300 K 时的 1.14×10^{12} Jones 升高到了 80 K 时的 7.72×10^{13} Jones，如图 5.4(f)所示。 D 代表从噪音中探测信号的能力，其表达式为

$$I_{\text{ph}} / P \sqrt{2qI_{\text{dark}}} \quad (5.2)$$

这里 q 为单位电荷量。 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 与 D 都随温度的降低而增加，这是由于低的温度压制了暗电流。然而，光电流和光响应度并非随着 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 的增加而增加。光电流 I_{ph} 在 300 K 时为 1.58 nA，随后增加到 250 K 时的最大值 8.77 nA(图 5.4(e))，紧接着降低到 80 K 的 1.42 nA。相应地，如图 5.4(f)所示，光响应度 R 首先从 0.21 A/W(300 K)急剧地增加到 1.14 A/W(250 K)，然后降低到 0.19 A/W(80 K)。为揭示这种新奇的光电相应行为，我们需要考虑金属与半导体间的肖特基势垒。在高温下，温度对应的能量强度(kT)足以克服肖特基势垒高度(Φ)。因此热激发与光激发电子完全被激活并参与电输运。这也是为什么 300 K 时 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片光电器件的 I - V 曲线接近直线的原因，如图 5.5 所示。然而尽管室温下，器件展现欧姆接触，其光响应度仍然较低(0.21 A/W)，这是由于过强的热激发产生了大量热激发载流子，掩盖了光生载流子对电输运的贡献。如 5.4 (e)插图所示，我们从 $\ln R$ 与 $1/T$ 的曲线中估算了热激发活化能，在低温下其值为 120 meV。当温度达到 250 K 时， $\ln R$ 突然减少，这是由于高温下，局域的电荷完全被热激发。

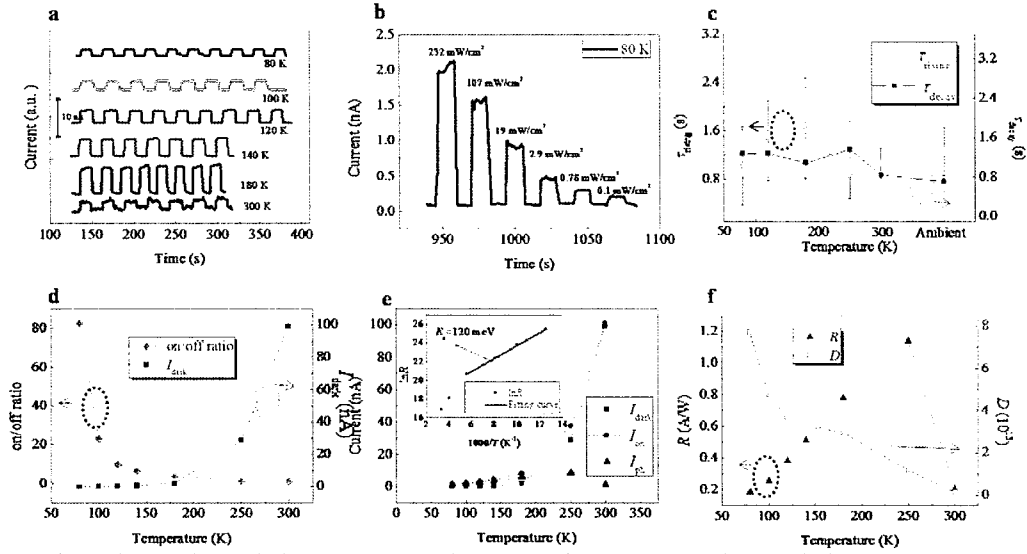


图 5.4 温度依赖的器件光响应。(a)不同温度下, 器件对 632 nm 激光的响应, (b)80 K 时, 激光功率依赖的光响应, 激光波长为 473 nm, (c)为不同温度下器件光响应(τ_{rising})时间与衰减(τ_{decay})时间对比, (d)不同温度下器件光响应的暗电流和开关比, (e)不同温度下器件的光电流, 暗电流和开启电流, 插图为电阻的对数与温度倒数的关系, (f) 不同温度下器件的光响应度和探测灵敏度。

Figure 5.4 Temperature dependence of photoresponse. (a) Time-traced photoresponse at various temperatures under illumination of 632 nm laser. (b) Light intensity-dependent photoresponse at 80 K with irradiation of 473 nm laser. Comparison of response time (τ_{rising}) and decay time (τ_{decay}) (c), on/off ratio and I_{dark} (d), I_{dark} , I_{on} , and I_{ph} (e), photoresponsivity and detectivity (f) at various temperatures. The photoresponsivity sharply increases from 0.21 A/W at 300 K to 1.14 A/W at 250 K and then drops to 0.19 A/W at 80 K, which is possibly caused by increasing height of Schottky barrier between Cr/Au electrode and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate with the decrease of temperature. However, the detectivity obviously increases from 1.14×10^{12} at 300 K to 7.72×10^{13} at 80 K. Comprehensively considering photoelectric efficiency, detectivity and response speed, 150-250 K is suggested to be the optimum work condition.

与 300 K 时相比, I - V 曲线在 250 K 时对称性变差。这种情况下, 暗电流急剧减少, 一方面热激发载流子数量减少, 另一方面越过肖特基势垒的热电子也减弱了。然而由于光功率与辐照面积不发生变化, 光激发电子数目几乎不变化, 因此 250 K 时光电流数目达到最大。随着温度的进一步降低, 在 Au/Cr 与 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片界面形成的肖特基势垒处, 光激发载流子的热电子辐射也将急剧下降, 因此即便是在更低的温度下, 总的光电流强度也将降低。同样的光响应现象发生在另外一个 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片光电器件中, 可以说器件的光响应度同时依赖于温度与肖特基势垒的作用。根据以上分析, 为同时保证开关比和光响应度, 本研究中 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片光电器件最佳工作条件在 150-250 K。

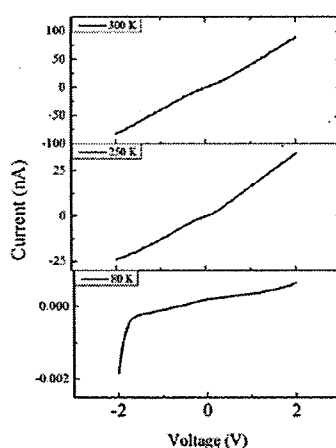


图 5.5 不同温度下两端 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片器件的电流-电压曲线。

Figure 5.5 I - V curves of two-terminal $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ nanoplate device at various temperatures.

5.4 本章小结

为了克服 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片与 SiO_2 的晶格失配问题，本章节在 SiO_2/Si 功能基底表面引入少层的 BN，成功地在 SiO_2/Si 基底表面直接生长了厚度分布在 10 到 70 nm 的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片。研究发现 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片仅生长在少层的 BN 区域，而在裸露的 SiO_2 处没有沉积， $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片与 BN 在界面处以范德华力相互作用，而非化学成键作用。该生长方法使得我们可以原位的构建 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的 FET 及光电探测器件，器件的 FET 迁移率分布在 $0.73\text{--}4.90\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ，该值与部分层状半导体及分子晶体的 FET 迁移率相当，同时 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片光电探测器件在 $1.9\text{--}2.0\text{ }\mu\text{m}$ 波段展现了高效的红外探测性能，光响应度达 0.32 A/W 。进一步，课题研究了温度对器件性能的影响，研究发现肖特基势垒与温度的相互竞争作用使得器件在 $150\text{--}250\text{ K}$ 时光响应度最大 ($\sim 1.2\text{ A/W}$)，开关比亦较高。本章的工作为开发高度失配的异质结系统提供了理论指导，为发展高性能电子器件奠定了基础。

第六章 垂直取向超大拓扑晶态绝缘体纳米片表面态电输运研究

6.1 本章简介

大的拓扑晶态绝缘体二维纳米结构对探索拓扑表面态至关重要,正如前文所述二维拓扑晶态绝缘体是制备霍尔器件的重要材料源。尽管第四章提出了范德华外延生长平面取向二维拓扑晶态绝缘体的方法,但是该方法获得的纳米片的纵向尺寸较小,不利于采用 EBL 制备霍尔器件和四端器件。本章提出了表面无序诱导生长超大拓扑晶态绝缘体纳米片的方法,研究了基底表面化学特性对拓扑晶态绝缘体纳米片生长取向的影响机制,制备了拓扑晶态绝缘体纳米片的四端器件与霍尔器件,探索了纳米片栅压调控的表面拓扑态电输运现象。

6.2 基底表面无序对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片生长取向的影响

6.2.1 形貌与成分调控

本章节提出的表面无序诱导生长的超大拓扑晶态绝缘体纳米片的实验直接在 p 型重掺杂的 Si 表面进行, Si 表面含有厚度 300 nm 的 SiO_2 层。CVD 合成使用的源材料为 0.2 g 的 PbTe 粉末和 0.2 g 的 SnTe 粉末,纯度为 99.99%。将粉末研磨并放置在 CVD 炉的中心区域,下游处放置生长基底,基底材料除了 SiO_2/Si 基底外,还有玻璃和云母。 SiO_2/Si 和玻璃表面都为无定型结构,而云母表面原子级平整。使用氩气为运载气体,中心温度和基底温度分别设置为 650 和 475 °C。反应时间~2-5 mins。之后使 CVD 管式炉自然冷却至室温。

图 6.1 给出了样品的形貌和尺寸表征,图 6.1 (a)为样品形貌的示意图,图 6.1 (b)和(c)分别为样品俯视和 15° 倾斜角时的 SEM 图,可以看到样品为超薄的二维纳米片,并采取垂直取向。(b)中的插图为 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 的晶体结构,它具有立方的晶相。(c)的黄色虚线为纳米片与基底的交接面,大部分纳米片为被裁剪的矩形,也即是矩形的其中一个角被切割;一部分纳米片有两层,一层为矩形,另一层为被裁剪的矩形,如 6.1 (c)中的下方图所示。图 6.1 (d)为平面放置的纳米片 SEM 图,纳米片表面平整。图 6.1 (e)

中的 AFM 图显示其中一个代表性的纳米片的高度图, 为获得样品尺寸的准确信息, 我们统计了数十个样品的横向尺寸和厚度, 如图 6.1 (f)和(g)所示, 样品的厚度和纵向尺寸都满足高斯分布, 平均厚度和纵向尺寸分别为 ~ 40 nm 和 ~ 10 μm 。其最大的纵向尺寸可达 ~ 20 μm , 这比第四章采取 vdWE 法生长的平面取向型 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的尺寸大 20 倍, (f)中的插图为其一个代表性纳米片的光学显微镜图, (e)的插图为垂直纳米片边缘的放大图。从下文的 TEM 表征中将看到垂直取向 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片与基底的交界面为(420)或(100)晶面。

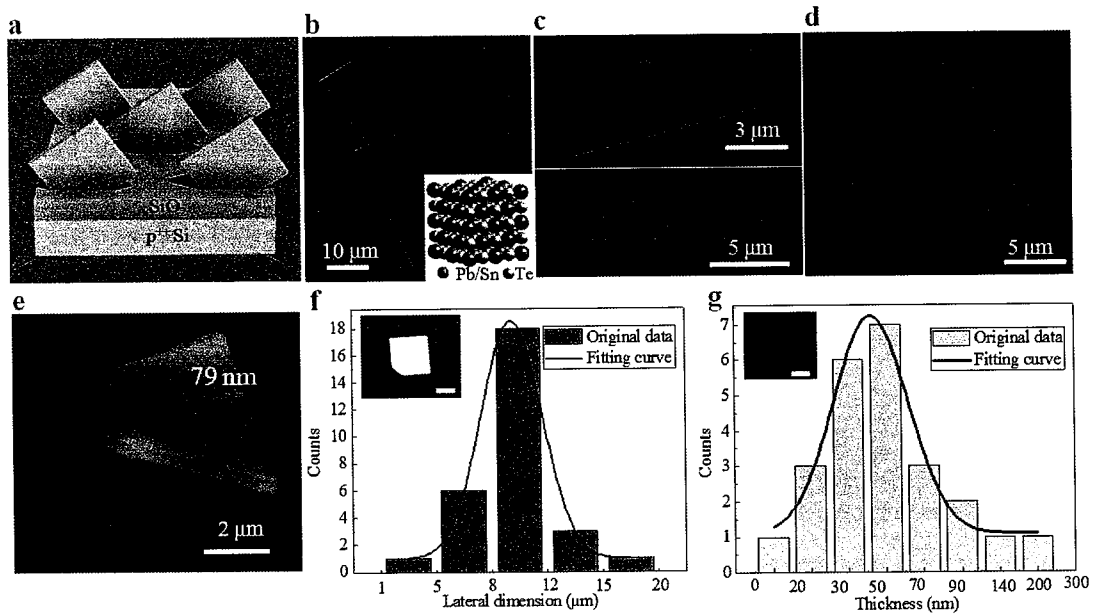


图 6.1 垂直取向 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片的形貌。(a) SiO_2/Si 基底表面垂直取向 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片示意图, (b) 垂直取向 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片的 SEM 图, 插图为垂直取向 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 的晶体结构, (c) 15° 倾斜角的垂直取向 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片的 SEM 图, 黄色的虚线是 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片与基底的界面, (d) 和(e)分别是 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片的 SEM 图和 AFM 图, (f)和(g)分别是 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片的纵向尺寸与厚度的统计分布, 其中的插图分别是纳米片的光学显微镜图和垂直取向纳米片边缘处放大的 SEM 图。

Figure 6.1 Morphology of vertically oriented $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplates. **a**, Schematic illumination of vertically oriented $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplates on SiO_2/Si substrates. **b**, SEM images of vertically oriented $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplates with inset of crystal structure model of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. **c**, 15° -tilted SEM images of vertically oriented $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplates. The dashed yellow line shows the interface between $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplates and SiO_2/Si substrate. **d**, **e**, SEM image and AFM image of planar $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplate. **f**, **g**, Statistic of lateral dimension and thickness of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplates from one sample with growth time of 2 minutes. Inset in **f** is the optical microscopy (OM) of one $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplate with scale bar of 10 μm . Inset in **g** denotes SEM image of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplate profile with scale bar of 100 nm.

在温度为 9 K 时, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 的拓扑相在 Sn 的成分(x)为 0.38 时发生转换, 由拓扑非平凡相转换为拓扑平凡相。本研究提出了一种有效控制 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 中 Sn 含量的方法, 具体来说就是控制 PbTe 与 SnTe 的蒸发速率比。如图 6.2(a)所示, 管式炉的温度梯度曲线显示随着 SnTe 与中心区域距离的加大, 温度逐渐降低, 尤其到距离为 10-20 cm 处, 温度下降速率较大。本实验中 SnTe 和 PbTe 粉末分别放置在两个石英舟中, SnTe 放置在离中心区域上游的 d 位置处, PbTe 置于中心位置。6.2 (b)图为随着 d 距离的增大, 不同位置处样品的 SEM-EDX 能谱, 可以清楚的看到随着 d 从 0 增加到 18.5 cm, Sn 的信号峰值逐渐减弱, Pb 信号的峰值逐渐增加, 6.2(c)中的 Sn 含量与距离 d 的关系进一步表明, Sn 的含量可以通过调节 SnTe 离管式炉中心位置的距离来调控, 其本质原因在于随着距离的增加, SnTe 所处位置的温度逐步下降, 进而导致粉末的蒸发速率减少, 而 PbTe 的位置保持不变, 蒸发速率也不发生变化, 进而使得 Sn 在整个纳米片中的含量降低。通过该方法我们可以获得 Sn 从 0 连续变化到 1 的样品, 为探索成分调控的拓扑输运工作奠定了基础。

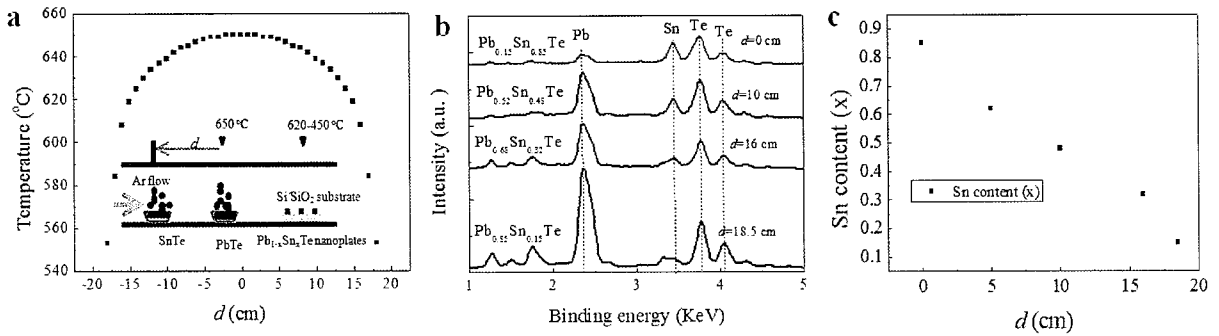


图 6.2 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片成份调控。(a) CVD 管式炉温度梯度, 插图是 SnTe 和 PbTe 粉末的位置示意图, (b) SnTe 在不同位置处时, 纳米片的成分分析, (c) Sn 的成分随距离 d 变化的关系。

Figure 6.2 Tunable Sn content (x) by controlling evaporation rate of SnTe powder. **a**, Temperature gradient of our CVD furnace. The temperature gradually decreases with the increase of SnTe powder position (d). Inset is the schematic illumination of CVD setup. **b**, EDX spectra of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplates, the signals of Sn element decreases with the decrease of distance d . **c**, Position of SnTe powder (d)-dependent Sn content (x) in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplates.

6.2.2 生长机制分析

为了获得 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片生长的机制, 这里首先研究了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片的晶

格结构, 图 6.3(a)是 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片低分辨的 TEM 图, 晶面指数根据选区衍射 SAED 标出, 图 6.3(b)是从 6.3 (a)图中黄色虚线圈处获取的 HRTEM, 高度整齐的晶格取向证实了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片优异的结晶性, 晶面间距为 0.33 nm, 与立方结构的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 的(200)面相一致, 图 6.3(c)的 SAED 展现了高度对称的立方点阵, 进一步说明了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片的高度单晶性。根据 SAED 点阵, 可以判断 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片由高对称性面(200)组成, 其与基底的接触面为(420)面。

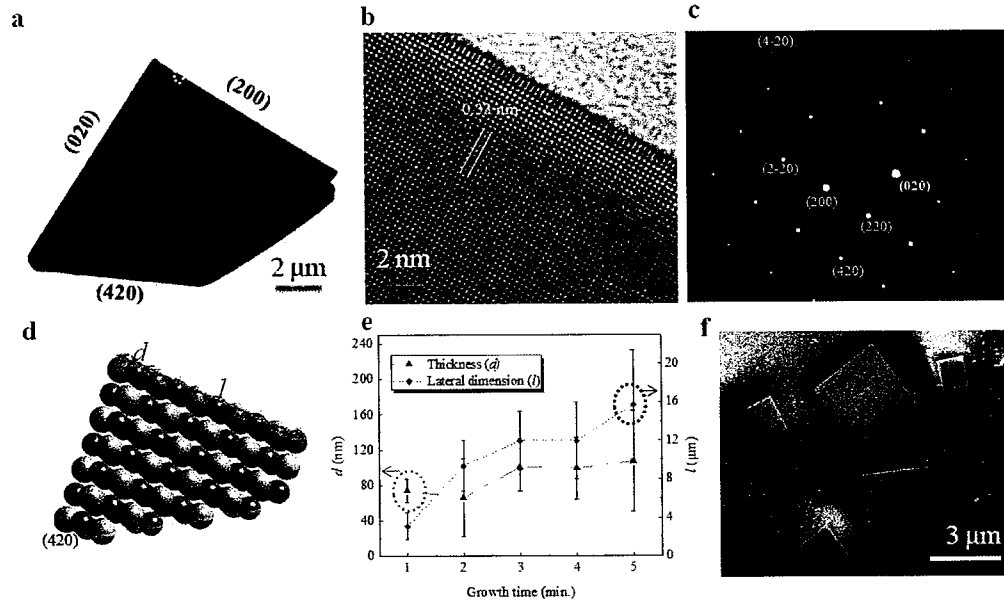


图 6.3 垂直取向 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片生长机制分析。(a)和(b)分别分别是低分辨和高分辨单个纳米片的 TEM, HRTEM 从(a)中黄色虚线区域获得, (a)中纳米片的晶面取向从(c)的 SAED 获得, (d)一个垂直取向 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片原子模型分析, (420)晶面采用蓝色面标出, (e)纳米片的厚度 d 和纵向尺寸 l 与生长时间的关系, (f)云母表面平面取向 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片 SEM 图。

Figure 6.3 Growth mechanism of vertically oriented $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplates. **a** and **b**, Low-resolution and high-resolution TEM of single $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplate respectively. The yellow dashed circle in **a** shows the region where high-resolution TEM takes. The crystal planes index in **a** is labeled according to SAED in **c** which shows a set of perfect cubic pattern, consistent with the cubic structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. **d**, Model of one vertical $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplate with (420) surface marked. **e**, Variation of thickness (d) and lateral dimension (l) as the function of growth time, the d slightly increases as growth time increases from 1 to 5 mins. While l dramatically enhances at the beginning and then gradually comes to a stable value within uncertainties. **f**, SEM image of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplates with planar orientation on mica substrate.

通过 TEM 结果我们可以得出 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片垂直取向的原理, 图 6.3(d)给出了垂直取向纳米片的原子结构模型图, 纳米片与基底接触的面(420)用蓝色平面标出, 纳米片的纵向尺寸设为 l , 厚度设为 d 。由于基底 SiO_2 为非晶态, 表面高度无序, 具

有大量缺陷态和悬挂键,气源分子在表面缺陷或杂质位置成核后长大。假如 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片沿着表面生长,需要纳米片在界面处与基底通过化学成键作用连接在一起,然而 SiO_2 基底表面无序,与生长材料无外延关系,如此界面必然存在大量由于晶格失配引起的应变导致系统不稳定,因此采取垂直的取向更加利用纳米片的生长,此时最初核的尺寸限制了纳米片的厚度,而纳米片的纵向维度不受限制,直到纳米片暴露稳定的晶面,生长才停止。为验证该理论,我们比较了不同生长时间下,纳米片的厚度与尺寸,如图 6.3(e)所示,随着生长时间从 1 min.增加到 5 min.,纳米片的厚度几乎保持不变,其平均值均小于 100 nm。然而其纵向尺寸 l 首先急剧升高,当生长时间从 1 min.增加到 2 min.时,其平均纵向尺寸从 $\sim 2 \mu\text{m}$ 增加到 $10 \mu\text{m}$,随后其生长速率增长变缓,当生长时间提升到 4 min.时,其平均纵向尺寸为 $12 \mu\text{m}$ 。

表面无序诱导的垂直生长现象可以通过观测无序的玻璃与化学钝化的云母表面生长现象进一步证实,研究发现在完全相同的实验条件下,玻璃表面的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片同样采取垂直的取向,这种方式与在 SiO_2 表面的生长是完全一致的,这样有利于纳米片的稳定。显然不同的是,纳米片在云母表面采取平面的排列方式,如图 6.3(f)所示,这与第四章中,云母表面范德华外延 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片的原理相一致,这种方式虽然使得纳米片与云母基底接触面积大,但是由于界面处采取弱的范德华相互作用,且云母基底表面缺少悬挂键,不需要考虑与生长材料间严格的晶格匹配,即使是采取这种平面的取向,纳米片与基底间的界面依然具有较高的质量。同时化学钝化的表面与吸附原子相互作用力很弱,吸附原子在表面的迁徙率大,有利于纳米面的侧向生长。然而该种生长方式同时存在弊端,在侧向生长的同时,垂直方向也在生长,进而导致纳米片的纵向尺寸较大时,纳米片的厚度过大。表 6.1 比较了在 SiO_2 , 玻璃和云母表面的样品的尺寸,生长时间为 2 min., SiO_2 和玻璃表面的纳米片的厚度分别为 ~ 50 和 ~ 47 nm, 纵向维度分别为 ~ 10 和 $\sim 7 \mu\text{m}$; 相同条件下,云母表面纳米片的厚度达 ~ 185 nm, 而纵向尺寸仅为 $\sim 2 \mu\text{m}$ 。其三者纵向维度/厚度的比值(l/d)从 200 减少到 149, 再减少到 11。表面无序诱导的垂直取向生长的优势在于纳米片的厚度可以通过界面处最初核的尺寸来限定。

表 6.1 SiO₂/Si, glass 与云母表面 Pb_{1-x}Sn_xTe 纳米片的参数比较Table 6.1 Parameters comparison of Pb_{1-x}Sn_xTe nanoplates grown on SiO₂/Si, glass and mica.

Substrates	SiO ₂ /Si	Glass	Mica
Morphology	Vertical	Vertical	Planar
Average thickness (<i>d</i>)	~50 nm	~47 nm	~185 nm
Average lateral dimension (<i>l</i>)	~10 μm	~7 μm	~2 μm
<i>l/d</i>	200	149	11

6.3 Pb_{1-x}Sn_xTe 纳米片表面态电输运

6.3.1 四端电子器件的加工

本章获得的超大二维 Pb_{1-x}Sn_xSe 纳米片使得我们可以构建四端和霍尔器件, 这些器件是探索表面态输运的基本工具。然而正如前文所述, Pb_{1-x}Sn_xSe 纳米片在基底表面采取垂直取向的生长方式, 为了原位的构建器件, 研究中首先将垂直取向的纳米片转换为平面取向的纳米片, 如图 6.4(a)所示, 用一层 PDMS 压在 SiO₂/Si 表面, 轻轻挤压 PDMS 层, 随后大部分立起来的纳米片都将转化为平面的取向结构, 如图 6.4(b)所示, 这种结构与 EBL 技术具有良好的兼容性, 这里采用 EBL 构建了多个四端器件, 其中一个典型代表如图 6.4(c)所示, 电极采用 8 nm 的 Cr 和 100 nm 的 Au。

6.3.2 表面态量子输运研究

图 6.4(c)中的插图是本实验施加的磁场 B 与电流 I 的关系, 磁场与纳米片上表面法线方向的角度关系为 θ , 角度 θ 为 0° 时, 磁场方向与法线方向重合, 当角度 θ 为 90° 时, 磁场方向与侧面垂直。采用物性测试系统 PPMS-9, 在 2 K 下我们研究了不同角度下, 磁电阻与磁场的关系。如图 6.4(d)所示, 角度 θ 从 0° 增加到 90° 时, 磁电导曲线变得越来越尖锐, 表明了 WAL 效应随着角度的增加变得越来越明显, 同时证明纳米片的侧面贡献了 WAL 效应。弱反局域化效应 WAL 是对经典磁阻负的量子修正, 它是电子波动的体现。自旋轨道耦合和拓扑表面态电子的六角螺旋性都可以引起 WAL 效应。然而二维的拓扑表面态的 WAL 效应仅仅依赖于磁场的垂直分量 $B_{\perp}$ 。这

里 WAL 效应的侧表面随着垂直分量的增加而变得更加的明显, 证明侧面表面态具有二维的性质, 证明了纳米片表面拓扑态的存在。

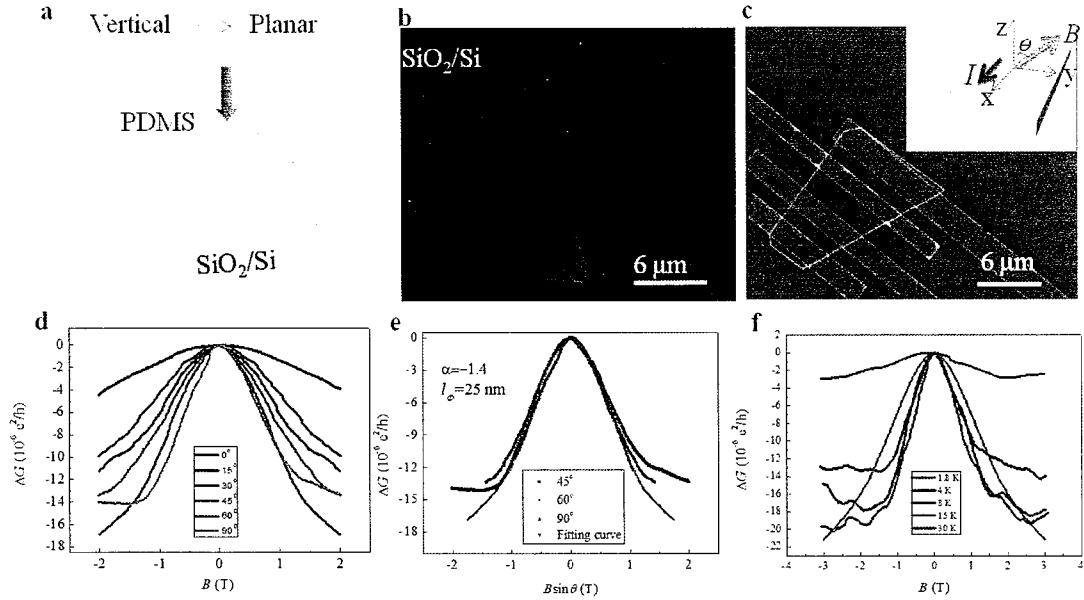


图 6.4 Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te 纳米片拓扑表面输运。(a)图显示了垂直取向纳米片转换为平面取向纳米片的过程, (b)为经过转换后的平面取向 Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te 纳米片, (c)四端 Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te 纳米片器件的 SEM 图, (d)磁导变化量 ΔG 与磁场强度 B 在不同角度下的关系, (e)磁场的垂直分量 $B\sin\theta$ 与磁导变化量 ΔG 的关系, (f)磁导变化量与磁场强度 B 在不同温度下的关系。

Figure 6.4 Topological surface transport of Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te nanoplates. **a**, Schematic diagram showing the transfer process of Pb_{1-x}Sn_xTe nanoplates from vertical to planar orientation as shown in SEM image of **b**. **c**, SEM images of four-terminal devices of Pb_{1-x}Sn_xTe nanoplates. Inset in **c** represents the relations of magnetic field (B) direction, current flow direction and surface orientation of Pb_{1-x}Sn_xTe nanoplate. **d**, The change of magneto-conductance (ΔG) as the function of B at different angle at 2 K shows pronounced WAL effect. **e**, Magneto-conductance (ΔG) as the function of $B\sin\theta$ coincides with each other at low magnetic field (-0.5-0.5 T), indicating 2D nature of WAL effect. **f**, Temperature-dependent WAL effect which disappears at high temperature due to strong thermal scattering.

图 6.4(e)给出了磁导变化量 ΔG 与 $B_{\perp}=B\sin\theta$ 的关系, 在小磁场范围(~ -0.5 - 0.5 T), 曲线相互重合, 证实了 WAL 效应起源于高对称性(200)侧面的拓扑表面态, 两个自交叉环去相干干涉引起了对经典电阻的负的量子修正。(200)表面具有多个表面态, 这与我们的实验结果一致。根据第一章公式(1.5)提供的 HLN 模型, (200)表面量子输运通道数为 2.8, 少于 (200)表面的狄拉克锥数(4 个), 两种因素可能导致量子输运通道数的减少, 一是表面态与体态的耦合, 二是不同狄拉克锥间的杂化作用。图 6.4(f)给出了不同温度下的 WAL 效应, 在较高的温度下, WAL 效应的强度在逐渐的减少, 曲线

在低温下较为尖锐，而在高温下变成抛物线，这说明在温度升高时，体态热激发变得严重，热激发载流子掩盖了表面态电子对输运的贡献。本研究证实了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片拓扑表面态的存在，意味着 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片将为探索拓扑相关的量子输运特性和新奇的量子器件提供材料源。

6.3.3 栅压调控的表面态电输运研究

在探索栅压对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片表面态输运调控之前，我们研究了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片的基本电学性质。图 6.5(a) 是采用 EBL 构建的 $\text{Pb}_{0.57}\text{Sn}_{0.43}\text{Te}$ 纳米片 Hall 器件，其纵向电阻 R_{xx} 随着温度的降低而降低（图 6.5(b)），表明 $\text{Pb}_{0.57}\text{Sn}_{0.43}\text{Te}$ 纳米片为金属型。随着温度的降低，电子声子相互作用减弱，电阻减低。其横向电阻 R_{xy} 与磁场的关系如图 6.5(c) 所示，霍尔曲线随磁场的升高而降低，表明 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片为 n 型掺杂。应该注意到，霍尔曲线仅在 -2 到 2 T 的范围保持线性，这可能是由于多个输运通道参与了导电。这里磁场的方向与纳米片的上下表面垂直。

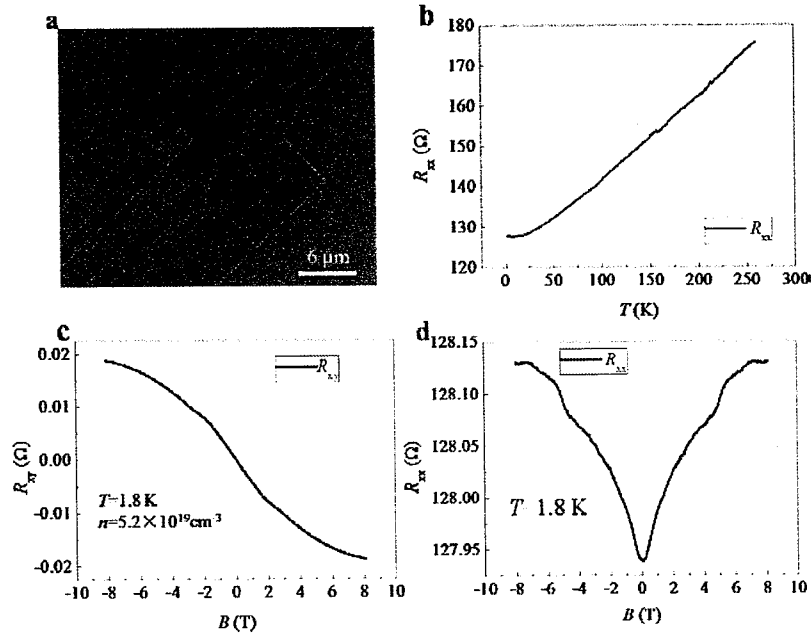


图 6.5 a, $\text{Pb}_{0.57}\text{Sn}_{0.43}\text{Te}$ 纳米片代表性霍尔器件 SEM 图, b, R_{xx} 与温度的关系, 温度从 250 K 降低到 1.8 K, c, R_{xy} 与磁场强度 B 的关系, 磁场方向垂直于纳米片的上下表面, d, 纳米片的纵向电阻与磁场的关系。c 和 d 中的测试温度为 1.8 K。

Figure 6.5 a, SEM image of a representative Hall device of $\text{Pb}_{0.57}\text{Sn}_{0.43}\text{Te}$ nanoplates. b, R_{xx} as the function of temperature from 250 to 1.8 K. c, R_{xy} versus magnetic field B at temperature 1.8 K. d, R_{xx} as the function of B which is perpendicular the top and bottom surfaces of $\text{Pb}_{0.57}\text{Sn}_{0.43}\text{Te}$ nanoplate.

考虑到纳米片的厚度为 428 nm, 3D 的载流子浓度为 $5.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。由于无法确定参与输运的通道数量, 我们仅能估计平均的霍尔迁移率, 其值为 $28 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。在今后的工作中可以通过调控 Pb/Sn 的成分比, 在具有低载流子浓度的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片中获得高的迁移率。尽管 $\text{Pb}_{0.57}\text{Sn}_{0.43}\text{Te}$ 纳米片的霍尔迁移率较低, 但我们依然观测到了 WAL 效应。强自旋轨道耦合和拓扑表面态都可能引起弱局域化效应。

进一步, 我们研究了栅压对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片表面态电输运的影响, 如图 6.6 所示。6.6(a)是本研究中使用的器件结构, 在 300 nm SiO_2/Si 基底上采用 EBL 技术原位构建了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片的四端器件, 电极由 8 nm/100 nm Au 组成, SiO_2 层作为介电层, 空穴重掺杂的 Si 为栅极。测试温度为 6 K, 磁场垂直于纳米片的上下表面。 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片中 Sn 的含量为 0.4, 落在 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 的拓扑非平凡区域。²⁵ 当栅压为 0 V 时, $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$ 纳米片展现弱局域化(WL)效应, 如图 6.6(b)所示。其可能的原因有(1)输运主要由体态贡献, (2)晶格对称性破坏打开了表面态的带隙⁴³。在 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 中, Pb 含量的增加导致 p 型掺杂非常困难。依据 MBE 生长的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 薄膜的电学性质⁴¹ 及上文中的霍尔效应结论, 由于 Te 空位的产生, 这里采用 CVD 法生长的 $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$ 纳米片很可能是 n 型掺杂。因此费米能级应与导带(CB)的位置更加的接近, 如图 6.6(c)所示。由 6.2.2 节的选区衍射结果可以判断 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片为标准的立方结构, 因此可以排除晶格对称性破坏引起的表面态带隙打开。当栅压从 0 增加到 40 V 时, 弱局域化效应变得越来越明显, 这种情况下空穴被耗尽, 费米能级朝向导带移动, 电输运主要由体态贡献。根据公式(1.5)提出的 HLN 模型, 在栅压为 40 与 30 V 时, 相干长度分别为 63 和 95 nm。相反, 当施加负栅压时, 电子被耗尽, 费米能级朝向带隙中间移动, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片展现了显著的弱反局域化效应。在栅压为 -15 和 -25 V 时, 相干长度分别为 101 和 152 nm。此时由于费米能级靠近狄拉克点, 热激发强度下降, 体态输运急剧减少, 弱反局域化效应主要由表面态贡献。图 6.6(d)为栅压依赖的相干长度, 弱反局域化区域的相干长度远大于局域化区域的相干长度, 这很可能是因为表面态具有更低的非弹性散射几率。

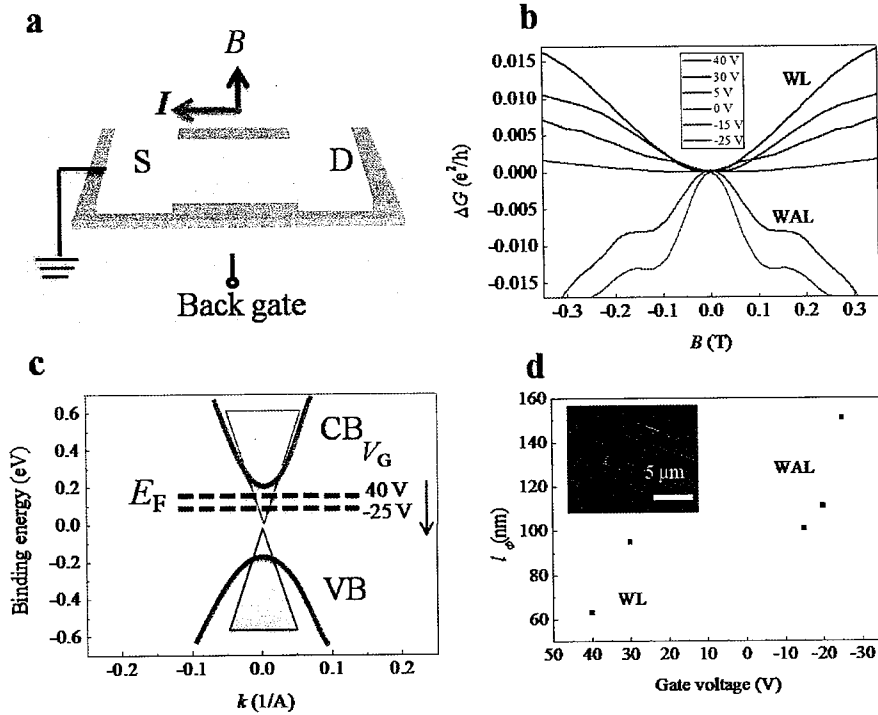


图 6.6 栅压调控的 $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$ 纳米片表面态电输运研究。(a) $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$ 纳米片背栅压器件结构示意图。(b) 当栅压从正值减少到负值时, $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$ 纳米片从 WL 转变到 WAL 效应。(c) 栅压作用下, 费米能级的移动趋势。(d) 相干长度与栅压的关系, 插图 of 背栅压器件的 SEM 图, 以 300 nm SiO_2 为介电层。

Figure 6.6 Gate voltage-controlled topological surface transport of $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$ nanoplates. **a**, Schematic of back-gate $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanoplate device. **b**, The device undergoes a transition from WL to WAL with the decrease of gate voltage from positive to negative. **c**, Schematic of Fermi level shift with the application of gate voltage. **d**, Phase coherence length l_ϕ as the function of gate voltage, l_ϕ in WAL region is larger than that in WL region. Inset is back gate voltage-device with 300 nm SiO_2 dielectric layer.

6.4 本章小结

本章研究了基底的表面无序性对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片生长的影响及其表面态电输运特性。在表面无序的 SiO_2/Si 基底表面, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片采取垂直的取向, 纳米片的平均厚度在 ~ 40 nm, 纵向尺寸达 $20\ \mu\text{m}$ 。研究表明垂直的取向有利于纳米片的稳定, 与基底小的接触界面有利于应变的释放。此外, 垂直取向纳米片的厚度受到界面的限制, 而纵向尺寸却不受限定, 因此垂直取向纳米片在保证厚度小于 100 nm 的情形下可生长至 20 几个微米。此外 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片中 Sn 的含量可以通过调控 SnTe 的蒸发率来控制, 随着 SnTe 与管式炉中心区域的距离 d 的增加, Sn 的含量百分比可从

~ 0.85 减少到 ~ 0.15 。通过 PDMS 挤压 SiO_2/Si 基底，垂直取向的纳米片转换为平面取向，随后采用 EBL 原位构建了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片的四端器件和霍尔器件，低温强磁场输运获得了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片拓扑表面态显著的 2D 弱反局域化效应。通过减少背栅压值至负数，实现了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片体态输运到表面态输运的转换。本章的研究对于理解表面化学特性对非层状材料二维结构的生长影响提供了理论指导，同时为研究 TCIs 的拓扑表面态新奇的物理特性奠定了基础。

第七章 结论与展望

7.1 论文主要结论

拓扑晶态绝缘体是近年来发现的一种新奇量子相,其高对称性晶面具有点群对称性保护的无带隙表面态,它不受杂质的散射作用,具有超高的电子迁移率。因此,拓扑晶态绝缘体在低能耗的电子器件,自旋电子学器件,红外探测器件和拓扑逻辑器件领域具有巨大的应用潜力。然而拓扑晶态绝缘体表面态输运通常被体态压制,严重制约了研究者开发表面态引起的新奇量子特性和表面态相关的器件应用。由于大的比表面积,低维纳米结构能显著增强表面态输运,因此本研究展开了低维拓扑晶态绝缘体可控合成与表面态电输运的研究工作,解决了本课题面临的两个重要科学问题,也即是(1)立方结构拓扑晶态绝缘体二维各向异性生长热动力学问题,(2)低维拓扑晶态绝缘体表面态输运机制。从化学气相沉积法出发,结合器件制造和低温强磁场输运技术,获得了以下三点重要成果:

(1)制备了超薄的二维拓扑晶态绝缘体纳米片

拓扑晶态绝缘体 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{Se})$ 具有高度对称的立方晶体结构,其各向同性的结构决定了其不具备各向异性的生长动力,这使得采用 CVD 法制备拓扑晶态绝缘体纳米片面临巨大挑战。本研究创造性使用范德华外延法,国际上首次制备了二维的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{Se})$ 纳米片,其厚度低至 20 nm。一方面,合适的温度激发了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片两个(110)晶面的化学反应活性,另一方面范德华外延基底表面缺少悬挂键,有利于 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{Se})$ 纳米片采取平面取向而无需考虑严格的晶格匹配。进一步,使用表面无序基底如非晶态 SiO_2 和玻璃,制备了垂直取向超大拓扑晶态绝缘体纳米片,纳米片在保持平均厚度为 40 nm 的前提下,其纵向尺寸达 20 μm 。研究表明在无序的生长基底表面,吸附的气源分子与基底间具有强的化学相互作用,垂直取向的纳米片与生长基底具有较小的接触面,有利于界面应变的释放进而最小化系统总能。此外界面的尺寸限制了纳米片的厚度,而纳米片纵向方向的生长却不受约束。

(2)实现了低维拓扑晶态绝缘体表面态输运调控

本课题首先采用低温强磁场输运技术,在拓扑晶态绝缘体 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线与纳

米片中观测到拓扑晶态绝缘体高对称性表面态的二维弱反局域化效应。进一步,本研究证实了当 Sn 的百分比含量超过 0.38 时($T=9\text{ K}$), $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米线由拓扑平凡相转换为拓扑非平凡相。最后,本课题通过栅压调控了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片表面态的电输运,当背栅压由 40 V 逐渐减少至 -25 V 时, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 纳米片的电输运由弱局域化转变为弱反局域化。研究表明当栅压逐渐减少时,费米能级由靠近导带的位置逐渐转移至带隙中间,此时热激发强度的减少导致体态输运被压制,表面态输运得以体现。

(3) 设计了二维拓扑晶态绝缘体的高性能红外探测器件

本研究采用微纳加工技术,利用生长基底云母的柔性与绝缘性,在云母基底表面原位构建了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片柔性光电探测器件。器件的探测范围宽,覆盖了紫外、可见光和近红外三个波段。探测灵敏度高,响应时间在 $\sim 0.8\text{ s}$,光响应度达 5.95 A/W 。器件稳定性高,在折叠 100 次后,器件依然展现了高效率的光响应,这里弯折的曲率半径为 4 mm。进一步,将少层的 BN 转移至 SiO_2/Si 表面,用作晶格失配缓冲层。利用本课题提出的范德华外延生长原理在非晶 SiO_2/Si 功能基底表面制备了平面取向的 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片。在此基础上,在少层 BN/ SiO_2/Si 表面原位构建了 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ 纳米片两端器件,器件的场效应迁移率达到 $4.90\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$,在 1.9-2.0 μm 波段的光响应度为 0.32 A/W 。

7.2 今后的工作展望

自 2012 年理论预言拓扑晶态绝缘体以来,其低维纳米结构可控合成与表面电输运研究受到了全世界研究者的关注,并取得了重要的进步。本课题在国际上率先解决了立方拓扑晶态绝缘体二维结构生长动力学问题,实现了低维拓扑晶态绝缘体表面态电输运的调控。然而拓扑晶态绝缘体在通往低能耗功能电子器件、自旋电子器件和拓扑逻辑器件的应用道路上依然面临艰难挑战。更多的工作需要投入到高质量低维拓扑晶态绝缘体可控合成与电子学性能调控上。依据本课题取得的研究结果,我们认为研究者要在以下几个方面展开更加深入的工作。

(1) 杂质补偿的低维拓扑晶态绝缘体可控制备

一般而言,出于晶格稳定性考虑, SnTe 由于 Sn 空位展现 p 型的掺杂特性,而 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 由于 Te 空位出现而呈现 n 型的掺杂效应,这都导致费米能级偏离带隙中心而接近导带或价带,进而引起了较强的体态输运。杂质补偿可抑制 p 型或 n 型拓扑晶

态绝缘体的出现, 将费米能级控制在带隙中间, 增强表面态对电运输的贡献。正如 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, 其表面态输运可通过 Bi 与 Sb 的原子比来调制。然而由于不同蒸发源蒸汽压差别大, 且掺入原子与被替位原子间半径存在差别, 杂质补偿对 CVD 技术提出了更高的要求。

(2) 二维拓扑晶态绝缘体拓扑逻辑器件

本课题制备的大且薄的拓扑晶态绝缘体纳米片为开发拓扑逻辑器件提供了重要的材料源。理论预言在应变或垂直电场的作用下, 二维拓扑晶态绝缘体晶格对称性被破坏, 表面态带隙打开, 并失去拓扑保护。⁴⁴ 该特性为制造拓扑晶体管器件奠定了理论基础。构筑拓扑晶态绝缘体纳米片顶栅和底栅的电子器件, 一方面通过栅压调控载流子浓度与类型, 能有效压制体态对电运输的贡献, 实现表面态增强的电运输; 另一方面同时对顶栅和底栅施加电压, 形成横跨纳米片的垂直电场, 可能对晶格的对称性进行控制, 进而实现表面态输运的开与关。此外, 将拓扑晶态绝缘体纳米片转移至柔性基底并搭建功能器件, 有望实现应变对晶格对称性的控制进而获得对表面态电运输的控制。

(3) 拓扑晶态绝缘体异质结构与 Majorana 费米子

拓扑晶态绝缘体异质结构如拓扑绝缘体/超导体和拓扑绝缘体/铁磁性绝缘体是一种有趣的电子结构,^{118, 119} 理论预言其界面存在 Majorana 费米子, Majorana 费米子是一种电中性粒子, 其反粒子为其本身。在无容错拓扑量子计算领域具有重要的应用潜力。采用 CVD 法构筑拓扑晶态绝缘体异质结构有望带来诸多新奇的量子物理特性。

参考文献

1. Zhang, G.-Q.; Roosmalen, A. V., More than moore: The changing international landscape, strategy and solutions of micro/nanoelectronics. *Electronic Packaging Technology 2007, 8th International Conference on*; Shanghai, China.
2. Klitzing, K. v.; Dorda, G.; Pepper, M., New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance. *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 494.
3. Tsui, D. C.; Stormer, H. L.; Gossard, A. C., Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit. *Phys. Rev. Lett.* 1982, 48, 1559.
4. Laughlin, R. B., Anomalous quantum Hall effect: an incompressible quantum fluid with fractionally charged excitations. *Phys. Rev. Lett.* 1983, 50, 1395-1398.
5. Thouless, D.; Kohmoto, M.; Nightingale, M.; Den Nijs, M., Quantized Hall conductance in a two-dimensional periodic potential. *Phys. Rev. Lett.* 1982, 49, 405.
6. Wen, X.-G.; Niu, Q., Ground-state degeneracy of the fractional quantum Hall states in the presence of a random potential and on high-genus Riemann surfaces. *Phys. Rev. B* 1990, 41, 9377.
7. Hasan, M. Z.; Kane, C. L., Colloquium: topological insulators. *Rev. of Mod. Phys.* 2010, 82, 3045.
8. Zhang, S., Topological states of quantum matter. *Phys.* 2008, 1, 6.
9. Qi, X.-L.; Zhang, S.-C., The quantum spin Hall effect and topological insulators. *Phys. Tod.* 2010, 63, 33-38.
10. Kane, C. L.; Mele, E. J., Quantum spin Hall effect in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95, 226801.
11. Kane, C. L.; Mele, E. J., Z_2 Topological order and the quantum spin Hall effect. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95, 146802.
12. Bernevig, B. A.; Zhang, S.-C., Quantum spin Hall effect. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 96, 106802.
13. Bernevig, B. A.; Hughes, T. L.; Zhang, S.-C., Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. *Science* 2006, 314, 1757-1761.
14. König, M.; Wiedmann, S.; Brüne, C.; Roth, A.; Buhmann, H.; Molenkamp, L. W.; Qi, X.-L.; Zhang, S.-C., Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science*

2007, 318, 766-770.

15. Fu, L.; Kane, C. L., Topological insulators with inversion symmetry. *Phys. Rev. B* 2007, 76, 045302.

16. Hsieh, D.; Qian, D.; Wray, L.; Xia, Y.; Hor, Y. S.; Cava, R.; Hasan, M. Z., A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature* 2008, 452, 970-974.

17. Hsieh, D.; Xia, Y.; Wray, L.; Qian, D.; Pal, A.; Dil, J.; Osterwalder, J.; Meier, F.; Bihlmayer, G.; Kane, C., Observation of unconventional quantum spin textures in topological insulators. *Science* 2009, 323, 919-922.

18. Zhang, H.; Liu, C.-X.; Qi, X.-L.; Dai, X.; Fang, Z.; Zhang, S.-C., Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.* 2009, 5, 438-442.

19. Chen, Y.; Analytis, J.; Chu, J.-H.; Liu, Z.; Mo, S.-K.; Qi, X.-L.; Zhang, H.; Lu, D.; Dai, X.; Fang, Z., Experimental realization of a three-dimensional topological insulator Bi_2Te_3 . *Science* 2009, 325, 178-181.

20. Xia, Y.; Qian, D.; Hsieh, D.; Wray, L.; Pal, A.; Lin, H.; Bansil, A.; Grauer, D.; Hor, Y.; Cava, R., Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.* 2009, 5, 398-402.

21. Fu, L., Topological crystalline insulators. *Physical Review Letters* 2011, 106, 106802.

22. Hsieh, T. H.; Lin, H.; Liu, J.; Duan, W.; Bansil, A.; Fu, L., Topological crystalline insulators in the SnTe material class. *Nat. Commun.* 2012, 3, 982.

23. Dziawa, P.; Kowalski, B. J.; Dybko, K.; Buczko, R.; Szczerbakow, A.; Szot, M.; Łusakowska, E.; Balasubramanian, T.; Wojek, B. M.; Berntsen, M. H.; Tjernberg, O.; Story, T., Topological crystalline insulator states in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$. *Nat. Mater.* 2012, 11, 1023-1027.

24. Tanaka, Y.; Ren, Z.; Sato, T.; Nakayama, K.; Souma, S.; Takahashi, T.; Segawa, K.; Ando, Y., Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe. *Nat. Phys.* 2012, 8, 800-803.

25. Xu, S.-Y.; Liu, C.; Alidoust, N.; Neupane, M.; Qian, D.; Belopolski, I.; Denlinger, J. D.; Wang, Y. J.; Lin, H.; Wray, L. A.; Landolt, G.; Slomski, B.; Dil, J. H.; Marcinkova, A.; Morosan, E.; Gibson, Q.; Sankar, R.; Chou, F. C.; Cava, R. J.; Bansil, A.; Hasan, M. Z., Observation of a topological crystalline insulator phase and topological phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. *Nat. Commun.* 2012, 3, 1192.

26. Kong, D.; Cui, Y., Opportunities in chemistry and materials science for topological insulators and their nanostructures. *Nat. Chem.* 2011, 3, 845-849.

27. Ando, Y., Topological insulator materials. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2013, 82, 102001.
28. Tanaka, Y.; Ren, Z.; Sato, T.; Nakayama, K.; Souma, S.; Takahashi, T.; Segawa, K.; Ando, Y., Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe. *Nat. Phys.* 2012, 8, 800-803.
29. Tanaka, Y.; Sato, T.; Nakayama, K.; Souma, S.; Takahashi, T.; Ren, Z.; Novak, M.; Segawa, K.; Ando, Y., Tunability of the k-space location of the Dirac cones in the topological crystalline insulator $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. *Phys. Rev. B* 2013, 87, 155105.
30. Liu, J.; Duan, W.; Fu, L., Two types of surface states in topological crystalline insulators. *Phys. Rev. B* 2013, 88, 241303.
31. Liu, J.; Qian, X.; Fu, L., Crystal Field Effect Induced Topological Crystalline Insulators In Monolayer IV-VI Semiconductors. *Nano Lett.* 2015, 15(4), 2657-2661.
32. Dimmock, J. O.; Melngailis, I.; Strauss, A. J., Band Structure and Laser Action in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. *Phys. Rev. Lett.* 1966, 16, 1193-1196.
33. Strauss, A. J., Inversion of Conduction and Valence Bands in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ Alloys. *Phys. Rev.* 1967, 157, 608-611.
34. R. Dalven, A review of the semiconductor properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO, *Infrared Phys.*, 1969, 9, 141-184.
35. Allgaier, R. S.; Scanlon, W. W., Mobility of Electrons and Holes in PbS, PbSe, and PbTe between Room Temperature and 4.2 K. *Phys. Rev.* 1958, 111, 1029-1037.
36. S. Nishi, H. K., and K. Murase, "Study of Lattice Instability by mm-Wave Magnetoplasma Reflection in PbTe-SnTe Compound Semiconductors," *Phys. Status Solidi (b)*, 1980, 97, 581-590.
37. Zogg, H.; Fach, A.; John, J.; Masek, J.; Muller, P.; Paglino, C.; Buttler, W., $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ -on-Si LWIR sensor arrays and thermal imaging with JFET/CMOS read-out. *J. Electron. Mater.* 1996, 25, 1366-1370.
38. Oyama, Y.; Tanabe, T.; Kato, Y.; Nishizawa, J.-I.; Sasaki, T., PbSnTe double-hetero junction laser diode and its application to mid-infrared spectroscopic imaging. *J. Cryst. Growth* 2008, 310, 1917-1922.
39. Yasuda, A.; Suto, K.; Nishizawa, J.-I., Lasing properties of PbSnTe/PbTe double hetero mid-infrared laser diodes grown by temperature difference method under controlled vapor pressure liquid-phase epitaxy. *Mater. Sci. in Sem. Processing* 2014, 27, 159-162.
40. Dziawa, P.; Kowalski, B.; Dybko, K.; Buczko, R.; Szerbakow, A.; Szot, M.; Łusakowska, E.; Balasubramanian, T.; Wojek, B. M.; Berntsen, M., Topological crystalline

- insulator states in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$. *Nat. Mater.* 2012, 11, 1023-1027.
41. Yan, C.; Liu, J.; Zang, Y.; Wang, J.; Wang, Z.; Wang, P.; Zhang, Z.-D.; Wang, L.; Ma, X.; Ji, S.; He, K.; Fu, L.; Duan, W.; Xue, Q.-K.; Chen, X., Experimental Observation of Dirac-like Surface States and Topological Phase Transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (111) Films. *Phys. Rev. Lett.* 2014, 112, 186801.
42. Okada, Y.; Serbyn, M.; Lin, H.; Walkup, D.; Zhou, W.; Dhital, C.; Neupane, M.; Xu, S.; Wang, Y. J.; Sankar, R., Observation of Dirac node formation and mass acquisition in a topological crystalline insulator. *Science* 2013, 341, 1496-1499.
43. Zeljkovic, I.; Okada, Y.; Serbyn, M.; Sankar, R.; Walkup, D.; Zhou, W.; Liu, J.; Chang, G.; Wang, Y. J.; Hasan, M. Z., Dirac mass generation from crystal symmetry breaking on the surfaces of topological crystalline insulators. *Nat. Mater.* 2015, 14, 318-324.
44. Tang, E.; Fu, L., Strain-induced partially flat band, helical snake states and interface superconductivity in topological crystalline insulators. *Nat. Phys.* 2014, 10, 964-969.
45. Liu, J.; Hsieh, T. H.; Wei, P.; Duan, W.; Moodera, J.; Fu, L., Spin-filtered edge states with an electrically tunable gap in a two-dimensional topological crystalline insulator. *Nat. Mater.* 2014, 13, 178-183.
46. Serbyn, M.; Fu, L., Symmetry breaking and Landau quantization in topological crystalline insulators. *Phys. Rev. B* 2014, 90, 035402.
47. Shen, J.; Xie, Y.; Cha, J. J., Revealing surface states in In-doped SnTe nanoplates with low bulk mobility. *Nano Lett.* 2015, 15, 3827-3832.
48. Fu, L.; Kane, C. L., Superconducting proximity effect and Majorana fermions at the surface of a topological insulator, *Phys. Rev. Lett.* 2008, 100, 096407
49. Fu, L.; Kane, C. L., Probing neutral Majorana fermion edge modes with charge transport. *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 216403.
50. Teo, J. C.; Kane, C. L., Majorana fermions and non-Abelian statistics in three dimensions. *Phys. Rev. Lett.* 2010, 104, 046401.
51. 张立德, 牟季美, 纳米材料与纳米结构. 科学出版社 2001, 北京.
52. Ekimov, A.; Efros, A. L.; Onushchenko, A., Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Commun.* 1985, 56, 921-924.
53. 郭子政; 时东陆, 纳米材料与器件导论. 清华大学出版社 2010, 北京.
54. 林志东, 纳米材料基础与应用. 北京大学出版社 2010, 北京.
55. 张迎光; 白雪峰; 张洪林; 刘宁生, 化学气相沉积的发展. *中国科技信息* 2005, 12, 82-84.

56. 胡昌义; 杨艳丽, CVD 技术的应用与进展. *热处理* 2009, 24, 7-14.
57. 刘漫红, 纳米材料及其制备技术. *冶金工业出版社* 2014, 8, 37-41.
58. Peng, H.; Lai, K.; Kong, D.; Meister, S.; Chen, Y.; Qi, X.-L.; Zhang, S.-C.; Shen, Z.-X.; Cui, Y., Aharonov-Bohm interference in topological insulator nanoribbons. *Nat. Mater.* 2010, 9, 225-229.
59. Checkelsky, J.; Hor, Y.; Liu, M.-H.; Qu, D.-X.; Cava, R.; Ong, N., Quantum interference in macroscopic crystals of nonmetallic Bi_2Se_3 . *Phys. Rev. Lett.* 2009, 103, 246601.
60. Xiu, F.; He, L.; Wang, Y.; Cheng, L.; Chang, L.-T.; Lang, M.; Huang, G.; Kou, X.; Zhou, Y.; Jiang, X., Manipulating surface states in topological insulator nanoribbons. *Nat. Nanotechnol.* 2011, 6, 216-221.
61. Aharonov, Y.; Bohm, D., Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory. *Phys. Rev.* 1959, 115, 485-491.
62. Gijs, M.; Van Haesendonck, C.; Bruynseraede, Y., Resistance Oscillations and Electron Localization in Cylindrical Mg Films. *Phys. Rev. Lett.* 1984, 52, 2069-2072.
63. Bachtold, A.; Strunk, C.; Salvetat, J.-P.; Bonard, J.-M.; Forro, L.; Nussbaumer, T.; Schonenberger, C., Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes. *Nature* 1999, 397, 673-675.
64. Ando, Y., Topological Insulator Materials. *J. Phys. Soc. Jpn* 2013, 82, 102001.
65. Lu, H.-Z.; Shen, S.-Q., Weak localization and weak anti-localization in topological insulators, *Proc. SPIE 9167, Spintronics*, 2014, VII, 91672E.
66. Teweldebrhan, D.; Goyal, V.; Balandin, A. A., Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals. *Nano Lett.* 2010, 10, 1209-1218.
67. Li, Y. Y.; Wang, G.; Zhu, X. G.; Liu, M. H.; Ye, C.; Chen, X.; Wang, Y. Y.; He, K.; Wang, L. L.; Ma, X. C., Intrinsic topological insulator Bi_2Te_3 thin films on Si and their thickness limit. *Adv. Mater.* 2010, 22, 4002-4007.
68. Song, C.-L.; Wang, Y.-L.; Jiang, Y.-P.; Zhang, Y.; Chang, C.-Z.; Wang, L.; He, K.; Chen, X.; Jia, J.-F.; Wang, Y.; Fang, Z.; Dai, X.; Xie, X.-C.; Qi, X.-L.; Zhang, S.-C.; Xue, Q.-K.; Ma, X., Topological insulator Bi_2Se_3 thin films grown on double-layer graphene by molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 97, 143118.
69. Chang, C.-Z.; Zhang, J.; Feng, X.; Shen, J.; Zhang, Z.; Guo, M.; Li, K.; Ou, Y.; Wei, P.; Wang, L.-L., Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a

magnetic topological insulator. *Science* 2013, 340, 167-170.

70. Kong, D.; Randel, J. C.; Peng, H.; Cha, J. J.; Meister, S.; Lai, K.; Chen, Y.; Shen, Z.-X.; Manoharan, H. C.; Cui, Y., Topological insulator nanowires and nanoribbons. *Nano Lett.* 2009, 10, 329-333.

71. Kong, D.; Dang, W.; Cha, J. J.; Li, H.; Meister, S.; Peng, H.; Liu, Z.; Cui, Y., Few-layer nanoplates of Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 with highly tunable chemical potential. *Nano Lett.* 2010, 10, 2245-2250.

72. Li, H.; Cao, J.; Zheng, W.; Chen, Y.; Wu, D.; Dang, W.; Wang, K.; Peng, H.; Liu, Z., Controlled Synthesis of Topological Insulator Nanoplate Arrays on Mica. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6132-6135.

73. Guo, Y.; Aisijiang, M.; Zhang, K.; Jiang, W.; Chen, Y.; Zheng, W.; Song, Z.; Cao, J.; Liu, Z.; Peng, H., Selective - Area Van der Waals Epitaxy of Topological Insulator Grid Nanostructures for Broadband Transparent Flexible Electrodes. *Adv. Mater.* 2013, 25, 5959-5964.

74. Qu, D.-X.; Hor, Y.; Xiong, J.; Cava, R.; Ong, N., Quantum oscillations and Hall anomaly of surface states in the topological insulator Bi_2Te_3 . *Science* 2010, 329, 821-824.

75. Wang, Y.; Xiu, F.; Cheng, L.; He, L.; Lang, M.; Tang, J.; Kou, X.; Yu, X.; Jiang, X.; Chen, Z., Gate-controlled surface conduction in Na-doped Bi_2Te_3 topological insulator nanoplates. *Nano Lett.* 2012, 12, 1170-1175.

76. Lee, S.; In, J.; Yoo, Y.; Jo, Y.; Park, Y. C.; Kim, H.-j.; Koo, H. C.; Kim, J.; Kim, B.; Wang, K. L., Single crystalline $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$ nanowire as a new topological insulator. *Nano Lett.* 2012, 12, 4194-4199.

77. Chen, J.; Qin, H. J.; Yang, F.; Liu, J.; Guan, T.; Qu, F. M.; Zhang, G. H.; Shi, J. R.; Xie, X. C.; Yang, C. L.; Wu, K. H.; Li, Y. Q.; Lu, L., Gate-Voltage Control of Chemical Potential and Weak Antilocalization in Bi_2Se_3 . *Phys. Rev. Lett.* 2010, 105, 176602.

78. He, H.-T.; Wang, G.; Zhang, T.; Sou, I.-K.; Wong, G. K. L.; Wang, J.-N.; Lu, H.-Z.; Shen, S.-Q.; Zhang, F.-C., Impurity Effect on Weak Antilocalization in the Topological Insulator Bi_2Se_3 . *Phys. Rev. Lett.* 2011, 106, 166805.

79. Liu, M.; Zhang, J.; Chang, C.-Z.; Zhang, Z.; Feng, X.; Li, K.; He, K.; Wang, L.-l.; Chen, X.; Dai, X.; Fang, Z.; Xue, Q.-K.; Ma, X.; Wang, Y., Crossover between Weak Antilocalization and Weak Localization in a Magnetically Doped Topological Insulator. *Phys. Rev. Lett.* 2012, 108, 036805.

80. Cha, J. J.; Kong, D.; Hong, S.-S.; Analytis, J. G.; Lai, K.; Cui, Y., Weak

- Antilocalization in $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ Nanoribbons and Nanoplates. *Nano Lett.* 2012, 12, 1107-1111.
81. Chang, C.-Z.; Zhang, J.; Feng, X.; Shen, J.; Zhang, Z.; Guo, M.; Li, K.; Ou, Y.; Wei, P.; Wang, L.-L.; Ji, Z.-Q.; Feng, Y.; Ji, S.; Chen, X.; Jia, J.; Dai, X.; Fang, Z.; Zhang, S.-C.; He, K.; Wang, Y.; Lu, L.; Ma, X.-C.; Xue, Q.-K., Experimental Observation of the Quantum Anomalous Hall Effect in a Magnetic Topological Insulator. *Science* 2013, 340, 167-170.
82. Xu, Y.; Miotkowski, I.; Liu, C.; Tian, J.; Nam, H.; Alidoust, N.; Hu, J.; Shih, C.-K.; Hasan, M. Z.; Chen, Y. P., Observation of topological surface state quantum Hall effect in an intrinsic three-dimensional topological insulator. *Nat. Phys.* 2014, 10, 956-963.
83. Zhu, J.; Peng, H.; Chan, C. K.; Jarausch, K.; Zhang, X. F.; Cui, Y., Hyperbranched Lead Selenide Nanowire Networks. *Nano Lett.* 2007, 7, 1095-1099.
84. Bierman, M. J.; Lau, Y. K. A.; Jin, S., Hyperbranched PbS and PbSe Nanowires and the Effect of Hydrogen Gas on Their Synthesis. *Nano Lett.* 2007, 7, 2907-2912.
85. Wagner, R. S. E., W. C. *Appl. Phys. Lett.* 1964, 4, 89-90.
86. 王中林, 自驱动系统中的纳米发电机, 科学出版社, 2012, 北京.
87. 胡昌义, 李靖华, 化学气相沉积技术与材料制备, 稀有金属, 2001. 25(5): 364-367.
88. Michael H. Huang, S. M., Henning Feick, Haoquan Yan, Yiyang Wu, hannes Kind, Eicke Weber, Richard Russo, Peidong Yang. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers, *Science* 2001, 292, 1897.
89. 蓝闽波, 纳米材料测试技术, 华东理工大学出版社, 2009, 4, 71-82, 上海.
90. 曹国忠, 王颖. 纳米结构和纳米材料: 合成、性能及应用, 高等教育出版社, 2012, 1, 305-308, 北京.
91. 董建新, 材料分析方法, 高等教育出版社, 2014, 2, 356-360, 北京.
92. 朱俊杰, 纳米分析化学, 科学出版社, 2014, 8, 32-36, 北京.
93. 梁志辉, 陈舰, 原子力显微镜在纳米材料表面形貌及粒度的研究, 广东化工, 2011, 38(4), 103.
94. 袁哲俊, 纳米科学与技术, 哈尔滨工业大学出版社, 2005, 8, 78-82, 哈尔滨.
95. 杨序纲, 杨潇, 原子力显微术及其应用, 化学工业出版社, 2012, 1, 7-17, 北京.
96. 李淑玲, 拉曼光谱仪及其应用进展, 岩矿测试 1998, 17(4), 312--316.
97. 顾文琪, 电子束曝光微纳加工技术, 北京工业大学出版社, 2004, 北京.

98. Bakti Utama, M. I.; Zhang, Q.; Zhang, J.; Yuan, Y.; Belarre, F. J.; Arbiol, J.; Xiong, Q., Recent developments and future directions in the growth of nanostructures by van der Waals epitaxy. *Nanoscale* 2013, 5, 3570-3588.
99. Gong, Y.; Lin, J.; Wang, X.; Shi, G.; Lei, S.; Lin, Z.; Zou, X.; Ye, G.; Vajtai, R.; Yakobson, B. I.; Terrones, H.; Terrones, M.; Tay, Beng K.; Lou, J.; Pantelides, S. T.; Liu, Z.; Zhou, W.; Ajayan, P. M., Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers. *Nat. Mater.* 2014, 13, 1135-1142.
100. Garcia, J. M. W., U.; Levy, A.; Pfeiffer, L. N.; Pinczuk, A.; Plaut, A. S.; Wang, L.; Dean, C. R.; Buizza, R.; Van Der Zande, A. M. , Graphene Growth on h-BN by Molecular Beam Epitaxy. *Solid State Commun.* 2012, 152, 975-978.
101. Shi, Y. Z., W.; Lu, A.-Y.; Fang, W.; Lee, Y.-H.; Hsu, A. L.; Kim, S. M.; Kim, K. K.; Yang, H. Y.; Li, L.-J. , Van der Waals Epitaxy of MoS₂ Layers using Graphene as Growth Templates. *Nano Lett.* 2012, 12, 2784-2791.
102. Utama, M. I. B.; Belarre, F. J.; Magen, C.; Peng, B.; Arbiol, J.; Xiong, Q., Incommensurate van der Waals Epitaxy of Nanowire Arrays: A Case Study with ZnO on Muscovite Mica Substrates. *Nano Lett.* 2012, 12, 2146-2152.
103. Hong, Y. J.; Lee, W. H.; Wu, Y.; Ruoff, R. S.; Fukui, T., van der Waals Epitaxy of InAs Nanowires Vertically Aligned on Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* 2012, 12, 1431-1436.
104. Munshi, A. M.; Dheeraj, D. L.; Fauske, V. T.; Kim, D.-C.; van Helvoort, A. T. J.; Fimland, B.-O.; Weman, H., Vertically Aligned GaAs Nanowires on Graphite and Few-Layer Graphene: Generic Model and Epitaxial Growth. *Nano Lett.* 2012, 12, 4570-4576.
105. Kim, Y.-J.; Lee, J.-H.; Yi, G.-C., Vertically aligned ZnO nanostructures grown on graphene layers. *Appl. Phys. Lett.* 2009, 95.
106. Wisotzki, E.; Klein, A.; Jaegermann, W., Van der Waals' condensation of ZnSe on layered GaSe van der Waals' surfaces: A new route to self-organised well-defined quantum dot structures. *Adv. Mater.* 2005, 17, 1173-1178.
107. W. Jaegermann, A. K. a. C. P., Electronic Properties of Van der Waals-Epitaxy Film and Interfaces. *Springer, Netherlands*, 2002, 24, 317-402.
108. Peng, H.; Dang, W.; Cao, J.; Chen, Y.; Wu, D.; Zheng, W.; Li, H.; Shen, Z.-X.; Liu, Z., Topological insulator nanostructures for near-infrared transparent flexible electrodes. *Nat. Chem.* 2012, 4, 281-286.

109. Shi, Y.; Hamsen, C.; Jia, X.; Kim, K. K.; Reina, A.; Hofmann, M.; Hsu, A. L.; Zhang, K.; Li, H.; Juang, Z.-Y.; Dresselhaus, M. S.; Li, L.-J.; Kong, J., Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* 2010, 10, 4134-4139.
110. Li, H.; Wu, J.; Huang, X.; Yin, Z.; Liu, J.; Zhang, H., A Universal, Rapid Method for Clean Transfer of Nanostructures onto Various Substrates. *ACS Nano* 2014, 8, 6563-6570.
111. Kim, K. K.; Hsu, A.; Jia, X.; Kim, S. M.; Shi, Y.; Hofmann, M.; Nezich, D.; Rodriguez-Nieva, J. F.; Dresselhaus, M.; Palacios, T.; Kong, J., Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* 2012, 12, 161-166.
112. S. Ovsyannikov, Y. P., V. Shchennikov, V. Mogilenskikh, Raman spectra of lead chalcogenide single crystals. *Phys. Stat. Sol. C* 2004, 1, 3110.
113. Najmaei, S.; Liu, Z.; Zhou, W.; Zou, X.; Shi, G.; Lei, S.; Yakobson, B. I.; Idrobo, J.-C.; Ajayan, P. M.; Lou, J., Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers. *Nat. Mater.* 2013, 12, 754-759.
114. Lee, Y.-H.; Zhang, X.-Q.; Zhang, W.; Chang, M.-T.; Lin, C.-T.; Chang, K.-D.; Yu, Y.-C.; Wang, J. T.-W.; Chang, C.-S.; Li, L.-J.; Lin, T.-W., Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* 2012, 24, 2320-2325.
115. He, D.; Zhang, Y.; Wu, Q.; Xu, R.; Nan, H.; Liu, J.; Yao, J.; Wang, Z.; Yuan, S.; Li, Y.; Shi, Y.; Wang, J.; Ni, Z.; He, L.; Miao, F.; Song, F.; Xu, H.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Xu, J.-B.; Wang, X., Two-dimensional quasi-freestanding molecular crystals for high-performance organic field-effect transistors. *Nat. Commun.* 2014, 5.
116. Lee, C.-H.; Schiros, T.; Santos, E. J. G.; Kim, B.; Yager, K. G.; Kang, S. J.; Lee, S.; Yu, J.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Hone, J.; Kaxiras, E.; Nuckolls, C.; Kim, P., Epitaxial Growth of Molecular Crystals on van der Waals Substrates for High-Performance Organic Electronics. *Adv. Mater.* 2014, 26, 2812-2817.
117. Zhang, B. Y.; Liu, T.; Meng, B.; Li, X.; Liang, G.; Hu, X.; Wang, Q. J., Broadband high photoresponse from pure monolayer graphene photodetector. *Nat. Commun.* 2013, 4, 1811.
118. Van Heck, B. A., A.; Hassler, F.; Burrello, M.; Beenakker, C., *New J. Phys.* 2012, 14 (3), 035019.
119. Novak, M. S., S.; Kriener, M.; Segawa, K.; Ando, Y., *Phys. Rev. B* 2013, 88 (14), 140502.

发表文章目录

A) 期刊论文

1. **Qisheng Wang**[†], Kaiming Cai[†], Jie Li, Yun Huang, Zhenxing Wang, Kai Xu, Feng Wang, Xueying Zhan, Fengmei Wang, Kaiyou Wang and Jun He*, Rational Design of Ultralarge $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ Nanoplates for Exploring Crystalline Symmetry-protected Topological Transport, *Adv. Mater.* 2015, DOI: 10.1002/adma.201504630 (†Co-first author)
2. **Qisheng Wang**, Kai Xu, Zhenxing Wang, Feng Wang, Yun Huang, Muhammad Safdar, Xueying Zhan, Fengmei Wang, Zhongzhou Cheng and Jun He*, Van der Waals epitaxial ultrathin two dimensional nonlayered semiconductor for highly efficient flexible optoelectronic devices, *Nano Lett.* 2015, 15, 1183-1189.
3. **Qisheng Wang**[†], Muhammad Safdar[†], Zhenxing Wang, Xueying Zhan, Kai Xu, Fengmei Wang and Jun He*, Topological Crystalline Insulator $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ Nanowires with {100} Facets, *Small* 2015, 11, 2019-2025. (†Co-first author)
4. Muhammad Safdar, [†] **Qisheng Wang**, [†] Zhen Wang, Xueying Zhan, Kai Xu, Feng Wang, Misbah Mirza and Jun He* Weak antilocalization effect of topological crystalline insulator $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ nanowires with tunable composition and distinct {100} facets *Nano Lett.* 2015, 15, 2485-2490. (†Co-first author)
5. **Qisheng Wang**, [†] Yao Wen, [†] Fengrui Yao, Yun Huang, Zhenxing Wang, Molin Li, Xueying Zhan, Kai Xu, Fengmei Wang, Feng Wang, Jie Li, Kaihui Liu, Chao Jiang and Jun He*, BN-enabled Epitaxy of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ Nanoplates on SiO_2/Si for High-performance Mid-infrared Detection, *Small* 2015, 11, 5388. (†Co-first author)
6. **Qisheng Wang**, Feng Wang, Jie Li, Zhenxing Wang, Xueying Zhan and Jun He*, Low-dimensional topological crystalline insulators, *Small* 2015, 11, 4613.
7. **Qisheng Wang**[†], Muhammad Safdar[†], Kai Xu, Misbah Mirza, Zhenxing Wang and Jun He*, Van der Waals Epitaxy and Photoresponse of Hexagonal Tellurium Nanoplates on Flexible Mica Sheets, *ACS Nano* 2014, 8, 4859. (†Co-first author)
8. Muhammad Safdar[†], **Qisheng Wang**[†], Misbah Mirza, Zhenxing Wang and Jun He*, Crystal shapes engineering of topological crystalline insulator SnTe microcrystals and nanowires with huge thermal activation energy gap, *Crystal Growth & Design*, 2014, 14 (5), 2502. (†Co-first author)

9. **Qisheng Wang**, Muhammad Safdar, Zhenxing Wang and Jun He*, Low-dimensional Te-based nanostructures, *Adv. Mater.* 2013, 25, 3915-3921.
10. Muhammad Safdar†, **Qisheng Wang**†, Misbah Mirza, Zhenxing Wang, Kai Xu and Jun He*, Topological surface transport properties of single crystalline SnTe nanowire, *Nano Lett.*, 2013, 13, 5344-5349. (†Co-first author)
11. **Qisheng Wang**†, Muhammad Safdar†, Xueying Zhan and Jun He*, Controllable wettability by tailoring one-dimensional tellurium micro-nanostructures *CrystEngComm*, 2013, 15, 8475-8482. (†Co-first author)
12. Yajun Wang, **Qisheng Wang**, Xueying Zhan, Fengmei Wang, Muhammad Safdar and Jun He*, Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review *Nanoscale*, 2013, 5, 8326-8339.
13. Xueying Zhan, **Qisheng Wang**, Fengmei Wang, Yajun Wang, Zhenxing Wang, Jinli Cao, Muhammad Safdar, and Jun He*, Composition-tuned ZnO/Zn_xCd_{1-x}Te core/shell nanowires array with broad spectral absorption from UV to NIR for hydrogen generation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (4), pp 2878–2883.

B) 学术会议

- 2015 年 1 月 国家纳米科学中心 优秀青年学术论坛 口头报告 “二维非层状材料范德华外延生长及其柔性的光电子器件”
- 2014 年 11 月 中国科学院大学 全国博士生论坛 第二分会纳米能源与信息 口头报告 “拓扑晶态绝缘体纳米结构表面电输运研究”
- 2014 年 10 月 中国杭州 第一届二维材料国际会议 口头报告 “范德华外延的二维非层状材料及其柔性的光电子器件”

C) 攻读博士学位期间获奖情况

- 2015 年 5 月 宝洁奖
- 2014 年 11 月 国家奖学金
- 2014 年 9 月 国家纳米科学中心一等主任奖学金
- 2014 年 5 月 中国科学院 三好学生标兵
- 2013 年 9 月 国家纳米科学中心二等主任奖学金

致谢

本论文是在导师何军研究员的精心指导下完成的。何老师严谨的治学态度、持续的科研热情、敏锐的学术思想是我一生学习的榜样。我很感激在求学期间能够遇到一位好导师，这是我的幸运。感谢何老师给我机会，让我能够进入国家纳米科学中心学习，中心具有国际化的视野，一流的科研平台，思维活跃严谨务实的学术带头人，浓厚的学术氛围，在这里可以领略科技前沿，聆听著名科学家的讲座，观测微纳米尺度的神奇，追求科学的真理。在我的博士学习过程中，何老师给予了极大的指导，帮助，关心和信任。从选题开始，何老师就以开阔的科研视野确定了一个鼓舞人心，充满前景的研究方向。在课题进行过程中，何老师给予了充分的信任，使我能够保持热情去探索。许多次组会上何老师给予了醍醐灌顶式的指导，让我及时找到关键的问题，推动课题进展。在论文撰写过程中，何老师以很好的逻辑性让论文更加丰富和深刻，精益求精的态度也让论文更加充实。还要感谢何老师为我提供的参加学术会议的机会，这让我开阔了视野，加深了对所在领域的了解。感谢何老师为我的学业所倾注的心血，祝愿何老师身体健康，工作顺利！也祝愿我们课题组和纳米中心攀登更多科学高峰，越来越好！

感谢课题组王振兴老师，在我刚进入课题组时，给予了非常多的帮助，特别感谢他让我尽快的熟悉了实验室的环境。尤其需要感谢他在化学气相沉积生长，器件测试和论文写作等方面的详细指导和帮助。感谢詹雪莹、许凯、王枫梅、黄赟、王峰、尹蕾、刘凯丽、程中州、Tofik 和 Sami 等同学在科研与生活方面的帮助及推心置腹的交流！感谢李杰师弟在实验中做出的建设性贡献！课题组有很好的氛围，融洽的关系，大家都是能够一起奋斗的战友，一起休闲的伙伴，与大家朝夕相处的三年半时间是一段珍贵的时光，感谢大家在科研上给予的有益建议，在生活上的关心！

在纳米中心的学习期间，其他老师与同学也给予了非常多的帮助。纳米中心的江湖，孙连峰，唐智勇和魏志祥等老师在开题报告，中期考核方面给与了有益的指导。北京大学的刘开辉老师，中国科学院半导体研究所的王开友老师分别在光探测和低温输运方面提供了极大的帮助，并且一起合作完成了一些课题。检测实验室的彭开武，王东伟和齐笑迎等老师在仪器检测分析方面给予了非常多的指导。纳米中心研究生部的潘海莲、张丽丽、任怀诗、韩琦、娄晓军和冯娟等老师在生活上提供了很多支持。感谢你们的帮助！感谢纳米中心文耀、胡海峰、胡海、杜明德、李墨林和刘清等同学

在科研与生活上的帮助！感谢中科院半导体所蔡凯明、北京大学洪浩和姚凤蕊、复旦大学张成和哈尔滨工业大学聂仲泉等在实验测试与分析方面的帮助！

特别感谢父母的养育和兄长的支持，二十多年来他们付出了太多，没有他们的支持我不可能坚持到现在。感谢亲人与朋友在生活上的支持和精神上的鼓舞。想到自己已近而立之年，一直在外读书，很少陪同亲人，没有回报过他们什么，每次想到这些，就有深深的愧疚，自己唯有更加努力来回报他们！

王启胜

2015 年 11 月于北京