

拓扑绝缘体薄膜生长与栅电压调控输运特性研究^{*}

吴克辉[†] 李永庆^{††}

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

摘要 文章讨论了三维拓扑绝缘体制备和输运性质研究方面的进展情况. 首先介绍了拓扑绝缘体材料和薄膜的制备, 并介绍了文章作者利用分子束外延方法, 在硅表面以及高介电常数材料钛酸锶表面生长高质量拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 薄膜的工作. 然后介绍了拓扑绝缘体输运研究的现状, 以及文章作者在栅电压调控拓扑绝缘体外延薄膜的化学势和输运性质方面的研究成果.

关键词 拓扑绝缘体, 薄膜, 电子输运, Bi_2Se_3

Growth of topological insulator thin films and gate-controlled electron transport properties

WU Ke-Hui[†] LI Yong-Qing^{††}

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract We review the recent progress in the growth and electron transport studies of 3D topological insulators (TIs). The growth of bulk crystal and thin film TIs is discussed, followed by an introduction to our recent work on the growth of Bi_2Se_3 thin films on Si and high dielectric constant SrTiO_3 substrates. In the second part we discuss the current status of the study of TI electron transport properties, and our recent results on the tuning of the chemical potential and transport properties of epitaxial Bi_2Se_3 thin films on SrTiO_3 .

Keywords topological insulator, thin film, electron transport, Bi_2Se_3

1 引言

1980年, K. V. Klitzing 发现将二维电子系统放在磁场中时, 样品的电导随磁场变化产生以 e^2/h 为单位的量子化台阶, 其精度可达到 10^{-8} , 这就是著名的量子霍尔效应(QHE), 它是一种在宏观尺度上的量子效应. 1986年, 崔琦、Stomer 和 Laughlin 又发现电导随磁场变化产生 e^2/h 分数倍的量子化台阶, 即所谓分数量子霍尔效应(FQHE). 量子霍尔态的研究对凝聚态物理学科的影响非常深远. 这个领域的研究已经产生出一大批有影响的新概念、新理论和新方法. 整数和分数量子霍尔效应的发现者分别获得了1985年和1998年的诺贝尔物理学奖. 此外,

2010年的诺贝尔物理学奖也与在石墨烯(graphene)中观察到量子霍尔效应有一定关系. 美国物理学会的凝聚态物理最高奖 Buckley 奖也有至少 1/4 与在该领域做出过重要贡献的理论和实验物理学家有关. 最近, 关于量子霍尔物理的研究又直接推动了量子自旋霍尔效应和拓扑绝缘体这两个重要新发现.

量子霍尔效应来源于在强磁场中二维电子气形成的分立朗道能级. 当费米面位于 2 个朗道能级之间

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10874210;10974240)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB936800;2009CB929101)资助项目

2011-06-10 收到

[†] Email: khwu@iphy. ac. cn

^{††} Email: yqli@iphy. ac. cn

时,样品内部实际上是绝缘的,但电子却可以绕着样品的边界跳跃前进,正是这种边缘导电形成了量子化电导. Thouless 等人的工作揭示出霍尔电导的精确量子化与拓扑不变量(TKNN 数或陈数)的直接联系.但是,量子霍尔系统的形成需要外加磁场,所以它不是固体本身的特征.人们自然想到,能否在不加外磁场的条件下,通过固体自身的能带结构的作用来产生类似的拓扑性质? 从上世纪 80 年代开始,就陆续有理论家对此进行了研究,并在近几年取得了突破性进展. 2005 年, Kane 和 Mele 提出了新的固体能带拓扑理论^[1]. 2006 年,美国斯坦福大学的张守晟小组从理论上预言, HgTe/CdTe 量子阱结构是二维拓扑绝缘体^[2],并迅速为德国伍尔兹堡大学的研究组所证实^[3]. 2009 年,中国科学院物理研究所的方忠、戴希研究组与斯坦福大学的张守晟等人合作,预言了 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 等三维强拓扑绝缘体材料^[4],并几乎同时被普林斯顿大学的 Hasan 小组以及斯坦福大学的沈志勋小组的实验验证^[5,6]. 随即,三维拓扑绝缘体迅速成为凝聚态物理研究领域的爆发性热点.

对于拓扑绝缘体的研究最初是由理论推动的,在过去几年中,关于拓扑绝缘体的理论研究得到了很大发展. 但实验研究只能是循序渐进的. 在初期,实验上最主要的目标是验证拓扑绝缘体的特殊能带结构. 通过角分辨光电子能谱(ARPES)对表面电子结构的直接观察,人们已经观察到 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 的表面态及其线性色散的 Dirac 锥结构^[5-8]. 通过使用扫描隧道显微镜(STM)对 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 表面上电子受非磁性杂质散射形成的驻波进行观察,也验证了表面态的线性色散关系,以及由于表面态电子自旋-动量锁定造成背散射被抑制的效果^[9,10]. 另外,通过对强磁场下表面电子形成的朗道能级的扫描隧道谱(STS)观察,也证明了其有别于普通二维电子气,而有与石墨烯类似的朗道能级能谱结构^[11,12]. 这些实验结果已可证明关于拓扑绝缘体的基本物理图像的正确性. 但令人感到失落的是,关于拓扑绝缘体的重要物理效应的预言,如 Majorana 费米子^[13]、磁单极^[14]、量子化反常霍尔效应^[15]等,迄今尚未得到证实.

虽然理论上关于拓扑绝缘体有种种令人激动的预言,但当前实验上仍有两个非常基础的问题迫切需要解决:首先是制备出高质量的拓扑绝缘体材料特别是薄膜材料,其次是在输运实验中确认拓扑绝缘体表面态的本征性质. 本文将简要综述近年来拓扑绝缘体生长和输运性质研究两方面的实验进展. 限于篇幅,本文主要围绕作者近年来在这两方面的

工作,以及我们所感兴趣的文献展开,因此并没有覆盖所有的相关文献. 本文第二节概述拓扑绝缘体的材料制备的进展状况,主要包括体材料制备和外延生长薄膜两部分. 在第三节中,我们对拓扑绝缘体量子输运研究的现状作一个概述,随后介绍我们在栅电压调控拓扑绝缘体外延薄膜的输运性质方面的研究进展. 最后,基于作者的认识,对拓扑绝缘体领域在实验上面临的困难和前景作一个概述.

2 拓扑绝缘体的制备

2.1 体材料的制备

Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 作为传统的热电材料早已存在,并广泛应用于半导体制冷器件中,针对其制备和电子能带结构的研究也已经进行了几十年. Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 是 V-VI 族化合物半导体,具有斜方六面体结构,如图 1 所示. 以 Bi_2Se_3 为例,它的每个原胞由五层(quintuple layer, QL)原子沿三重轴(c 轴),按 Se-Bi-Se-Bi-Se 交替密排的方式堆叠而成. 在原胞内,Bi, Se 原子之间以共价键结合;在两个原胞之间,Se 原子层间以范德瓦尔斯力结合,使得晶体容易沿两个原胞之间解理. 制备 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 单晶材料相对简单,只要将 Bi 与 Se(或 Bi 与 Te)两种材料按适当化学配比混合,放置在密闭容器中长时间恒温加热,使之晶化,再缓慢降温,就可以获得 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 单晶.

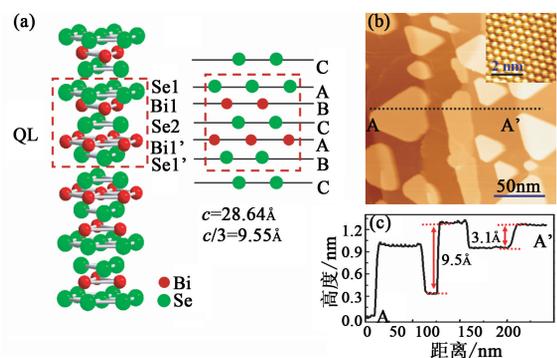


图 1 (a) 拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 的原子结构示意图; (b) 使用分子束外延方法在 Si(111) 表面获得的原子级平整 Bi_2Se_3 薄膜的典型形貌, 表面上不满层的 Bi_2Se_3 形成三角形的岛; (c) 截面曲线测量得到所有的岛的高度都是 0.95 nm, 对应于一个 Bi_2Se_3 原胞的尺寸

对于热电应用而言,并不需要获得特别高的晶体纯度,也不特别需要单晶薄膜. 甚至人们有意将薄膜制备成多晶或多层结构,以抑制薄膜中的声子的热传导. 因此,过去对于高质量的 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 单晶体材料和薄膜材料的制备方面的努力远远不够.

结果是,当人们因为发现这类材料是三维拓扑绝缘体而兴奋不已时,却又沮丧地发现,这种所谓的“绝缘体”根本不绝缘.由于 Bi_2Se_3 中的 Se 易于缺失而产生空位,Se 空位本身是一种 n 型的杂质,这导致未掺杂的 Bi_2Se_3 总是具有良好电性的 n 型半导体,其体电子浓度常在 10^{17} cm^{-3} 到 10^{19} cm^{-3} 之间.而对于 Bi_2Te_3 而言,Bi 原子与 Te 原子却容易形成反位缺陷而引入载流子.不绝缘的“拓扑绝缘体”在电输运测量中产生很大的体电导背景,掩盖了本来就微弱的表面态电导特征,给拓扑绝缘体的输运性质研究带来严重的困难.

从 2009 年开始,针对拓扑绝缘体研究的需求,人们从单晶体材料和薄膜两方面着手进行材料制备的研究.首先是试图提高单晶体材料的质量,如进行 p 型掺杂以降低体电子浓度,并提高材料的迁移率等.这方面的例子包括:斯坦福大学的沈志勋小组在 Bi_2Te_3 中掺入 Sn,通过角分辨光电子能谱 (ARPES) 观察到,随着掺杂浓度的增加,费米能级的位置从价带底移动到导带顶^[6];普林斯顿大学的 Cava 和 Hasan 小组在 Bi_2Se_3 中掺杂 Ca,也获得了类似的费米能级移动以及表面态的 Dirac 锥的圆形截面的观察^[5].这些工作说明,通过掺杂获得 p 型的 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 拓扑绝缘体材料是可行的.问题是,由于 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 的带隙很小,绝大多数 p 掺杂之后的样品仍然导电,电阻率通常在 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 量级.同时,由于未掺杂材料的电子浓度很高,需要进行很高浓度的 p 型掺杂才能获得明显的效果.例如,在 Bi_2Se_3 中掺 Ca 时,经常使用的浓度在 0.5% 到 2% 之间,而半导体 Si 中的典型掺杂浓度为 10^{-7} .这样高浓度的掺杂会引入很多缺陷,严重降低材料的载流子迁移率.而高迁移率对于观察一些量子输运现象(如 Shubnikov-de Haas (SdH) 振荡和量子霍尔效应等)是关键.鉴于通过掺杂的方法获得高体电阻的 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 单晶的困难,一些人开始寻找具有高体电阻的拓扑绝缘体新材料.美国斯坦福加速器实验室的 Fisher 小组在 Bi_2Se_3 中掺入大量 Sb 制备 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Se}_3$,将体材料的载流子浓度降低到 $\sim 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$ 量级^[16].Sb 在材料中取代 Bi,由于 Sb 是 Bi 的等电子杂质,因此 Sb 并不提供载流子,但 Sb 的存在有利于降低 Se 空位的浓度,从而可以降低体材料的载流子浓度.这使他们能够在脉冲强磁场(60 T)下观察到具有二维特征的 SdH 振荡.

基于类似的想法,最近,日本大阪大学的安藤阳一小组对比 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 晶体中的缺陷形成机

制,制备出了 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 单晶材料^[17].这种三元材料具有与 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 完全一致的层状构型,只是将纯 Bi_2Se_3 原胞中的 Se-Bi-Se-Bi-Se 的层状交替排列改变成 Te-Bi-Se-Bi-Te 的层状排列.由于 Se 原子被两层 Bi 原子夹在原胞的中心,因此能够抑制 Se 空位的产生.同时,由于 Bi 与 Se 原子之间的键合很强,使得 Bi 与 Te 原子之间的反位缺陷也受到抑制.此外,这种新材料具有完全有序的晶体结构,并不存在 Se 与 Te 之间的替代无序性.安藤等人在这种材料的解理薄片上测量到电阻率达到 $1\Omega \cdot \text{cm}$.随后,美国普林斯顿大学的 Cava 与 Ong 小组报道了这种材料在低温下的电阻率可高达 $6\Omega \cdot \text{cm}$ ^[18].

2.2 薄膜的分子束外延生长

薄膜对于器件研究的重要性是不言而喻的,几乎所有的半导体电子器件和发光器件都是以薄膜为基础而制作的.与体材料相比,薄膜的优点在于:(1)容易制成具有不同功能的多层结构,如 p-n 结和异质结等,而异质结构对于探索拓扑绝缘体—磁性材料的拓扑磁电效应以及拓扑绝缘体—超导材料的近邻效应等十分重要^[19].(2)可以利用栅电压产生的场效应对器件性质进行调控,如金属—氧化物—半导体场效应晶体管 (MOSFET) 等.利用栅电压调节,可以实现对载流子浓度的调节,甚至可改变载流子类型.更为重要的是,栅电压提供的连续而精确的调节能力对于观察有关拓扑绝缘体的各种新奇物理效应而言是极为重要的,例如理论上提出的量子化的反常霍尔效应^[15]、Majorana 费米子的干涉效应^[13]等实验,都需要把样品中的费米能级调节到体带隙甚至是 Dirac 点附近.

实际上,基于提高热电优值的考虑,人们很早就已经开始制备 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 薄膜,并成功地使用多种方法获得薄膜样品,如:电沉积^[20]、化学浴沉积^[21]、连续离子层吸附反应^[22]、热蒸发^[23]、反应蒸发^[24]、MOCVD^[25]、化合物蒸发^[26],等等.但这些针对热电应用制备出的样品都是比较粗糙的多晶薄膜.2008 年,方忠等人对 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 材料开展计算,并发现其有可能是新型拓扑绝缘体时,我们推断这类层状材料应该易于采用分子束外延 (MBE) 方法进行单晶薄膜制备,并很快在 Si(111) 衬底上使用 MBE 方法制备出了 Bi_2Se_3 单晶薄膜^[27].

使用 Si(111) 衬底是基于两方面考虑:一方面 Si 是半导体工业中最重要的材料,使用以 Si 为衬底或许有利于将拓扑绝缘体器件与当前的半导体器件技术集成;另一方面, Si 的 (111) 面与 Bi_2Se_3 的

(0001)面具有相同的六方结构,且晶格常数相差不大($a_{\text{Si}} = 3.84 \text{ \AA}$, $a_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} = 4.14 \text{ \AA}$),因而有利于获得高质量的 Bi_2Se_3 薄膜. 由于清洁 Si(111) 表面是 7×7 再构的,其表面原子起伏大,并存在相当多的 Si 悬挂键,所以我们在使用时,首先在 Si(111) 7×7 表面上制备出 Bi 原子修饰的 $\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 再构表面,以消除 7×7 的再构,使表面的 Si 原子层恢复成体相的 1×1 排列. 实验表明,这个步骤对于获得高质量单晶 Bi_2Se_3 薄膜是相当重要的.

我们采用两种方法进行了 Bi_2Se_3 薄膜的生长. 第一种方法是将适当配比的 Bi 和 Se 同时蒸发到保持在室温的衬底上,然后再进行退火处理,得到单晶薄膜. 我们使用反射式高能电子衍射 (RHEED) 观察到:在退火之前,薄膜只表现出非常弱的 RHEED 图样,这表明此时薄膜基本还没有晶化;而在退火后,RHEED 图样转变为高质量单晶薄膜特征性的锐利直线. 第二种方法是在衬底加温条件下共沉积 Bi 和 Se,生长过程开始后,RHEED 图样迅速由 Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 图样转变为 Bi_2Se_3 的 1×1 图样,并可以观察到清晰的 RHEED 振荡. 无论采用哪种方法,只要控制合适的 Bi 蒸发量和衬底温度,便可以得到原子级平整的 Bi_2Se_3 薄膜. 图 2 显示我们在硅表面得到的从 1QL 到 4QL 厚度的 Bi_2Se_3 薄膜. 在不同厚度下均可实现原子级平整的薄膜. 考虑到 Se 相对于 Bi 具有很高的蒸汽压,容易从加温的衬底上脱附,在上述两种方法中均采用了过量的 Se. 实验结果表明,薄膜的厚度仅取决于 Bi 的蒸发量而与 Se 的蒸发量无关,所以过量的 Se 应该在加温的过程中从衬底上脱附掉了^[27].

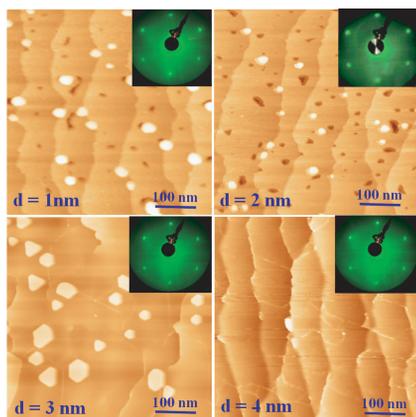


图 2 在硅表面得到的从 1QL 到 4QL 厚度的 Bi_2Se_3 薄膜(在不同厚度下均可实现原子级平整的薄膜)

利用 STM 观察表面形貌,我们还发现了 Bi_2Se_3 薄膜生长中的特征性的“5 层原胞”生长模式

(见图 1(b))^[27]. 对于不是完整层数的薄膜(即表面上存在“岛”或者“孔洞”的情况),我们用 STM 观察了岛或孔洞的高度,发现对于所有的岛或孔洞,其高度都是完全一致的,都等于 9.5 \AA . 我们知道, Bi_2Se_3 的晶格常数 $c = 28.63 \text{ \AA}$,而 Bi_2Se_3 的原胞包含 Se-Bi-Se-Bi-Se 五原子层单元 (quintuple layer, QL),这样可以得到一个 QL 的厚度为 9.5 \AA . 这说明, Bi_2Se_3 的生长是以 Se-Bi-Se-Bi-Se 五原子层为单元进行的. 这种特殊的生长模式为随后的大量工作所验证,它也适用于 Bi_2Te_3 单晶薄膜的情况.

近两年来, Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 单晶薄膜的 MBE 生长研究在世界范围内得到了广泛重视. 一些小组尝试了在不同的衬底上生长 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 单晶薄膜及原位的表面电子态观测研究. 清华大学薛其坤小组、中国科学院物理研究所的马旭村小组^[28]与日本东京大学的长谷川修司小组^[29]也都利用 MBE 方法在 Si 衬底上生长 Bi_2Se_3 薄膜,用角分辨光电子能谱观察到随薄膜厚度变化发生的表面态带隙打开的现象. 薛其坤小组还在碳化硅/石墨烯衬底和 Al_2O_3 衬底上分别制备出高平整度的 Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 薄膜,并利用原位的 ARPES 和 STM 对表面态形成的驻波、表面态电子在强磁场中的朗道量子化等进行了深入的观察,为确证 Dirac 型电子态的存在提供了重要证据^[9,30]. 此外, A. Richardella 等人亦在 GaAs 上获得了单晶 Bi_2Se_3 薄膜^[31]. 香港科技大学的王建农小组采用 ZnSe 为缓冲层,在 GaAs 衬底上外延 Bi_2Te_3 薄膜,并与沈顺清、张富春等人合作,对表面杂质对薄膜的电输运性质的影响进行了研究^[32].

虽然通过单晶解理的方法也可以比较容易地获得厚度小于 50 nm 甚至是几纳米的薄膜^[33],也有人通过使用化学气相沉积等方法获得 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 单晶薄片、纳米带等^[34],但这些方法都无法获得对薄膜厚度和尺寸的准确控制. 这些方法得到的适合电场调控的超薄薄膜(厚度小于 20 nm)的尺寸基本上只有微米量级,重复性也有困难. 相反,使用成熟的 MBE 技术可以实现厚度均一的大面积薄膜,非常有利于基本物性研究及器件应用. 特别需要指出的是,MBE 方法生长的多种半导体材料异质结构中的载流子迁移率,远远超过相应的体材料及化学方法制备的低维材料,因此我们期待,经过努力,利用 MBE 有可能大大提高拓扑绝缘体薄膜的晶体质量.

3 拓扑绝缘体输运研究

电子输运性质的测量在基础物理的研究以及器件工作中都起着非常重要的作用. 历史上, 电输运的研究在诸如整数和分数量子霍尔效应、量子自旋霍尔效应以及近年来的研究热点石墨烯器件等领域都扮演了主导的角色. 在角分辨光电子能谱 (ARPES) 得到充分发展之前 (2000 年前), 输运测量还是了解固体的能带结构的主要手段之一. 但在拓扑绝缘体研究的早期, 表面原位探测手段如 ARPES, STM 等却起到了主要的作用. 这主要是因为早期的拓扑绝缘体样品体内导电, 从而很难分辨出真正的表面态电子输运性质. 随着样品质量的提高和表面态调控 (如栅电压调节) 手段的发展, 拓扑绝缘体的输运的研究也逐步取得进展.

3.1 单晶样品中的量子振荡

将一个三维固体材料置于磁场中, 当材料的载流子迁移率足够高时, 材料的磁电阻会随磁场的倒数 $1/B$ 呈周期振荡, 这就是 SdH 振荡. 类似地, 材料的磁矩随磁场的倒数 $1/B$ 的周期振荡称为 dHvA (de Haas-van Alphen) 效应. 它们都来源于强磁场作用下固体内电子形成分立的朗道能级. 振荡的频率可以表示成 Onsager 关系: $F = \frac{1}{\Delta(1/B)} = \frac{\hbar^2}{2\pi e} A_{FS}$, 其中 A_{FS} 为垂直磁场 B 的费米面截面的极值面积. 因此, 变化磁场并测量 SdH 振荡, 就可以推知相应的费米面的信息. 对于二维电子体系 (2DES), SdH 振荡只与垂直于电子体系所在平面的磁场 B_{\perp} 有关. 因此, 观察倾斜磁场中 SdH 振荡的规律可以将二维体系的信号与体振荡信号区分开来.

早在上世纪 70 年代, Köhler 等人就详尽地研究过 Bi_2Se_3 与 Bi_2Te_3 体材料的输运性质和量子振荡. 尽管当时并没有拓扑绝缘体的概念, 但一些结果至今仍有很好的借鉴意义^[35-39]. 在近年来的拓扑绝缘体研究中, 最早报道二维量子振荡的实验是 Taskin 和 Ando 等人报道的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金中的 dHvA 振荡^[40]. 但由于其表面电子结构复杂, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 体系在研究和应用上价值有限, 人们更为关注的是 Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 类第二代三维拓扑绝缘体上的量子振荡行为. Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3) 单晶体材料的 SdH 振荡的观察并不困难, 然而, 得到并确认来自其表面态电子的二维量子振荡则要困难得多. 至今关于表面态的二维量子振荡的报道仍寥寥无几, 并

仍有待进一步确证. 尽管人们在努力提高拓扑绝缘体单晶的质量, 例如 Butch 等人将 Bi_2Se_3 单晶的电子浓度降低到 10^{16} cm^{-3} , 迁移率提高到 $2 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 但他们在输运测量中只观察到了来自体内的量子振荡^[41]. 他们推断, 由于表面不平整以及暴露在空气中的原因, 可造成的散射使得表面态的电子迁移率小于体电子.

首先观察到第二代拓扑绝缘体表面量子振荡的是斯坦福加速器实验室的 Fisher 小组. 他们在 Bi_2Se_3 中掺入大量 Sb 制备 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Se}_3$, 将体材料的载流子浓度降低到 $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 量级^[16]. 在超高强度的磁场 (55 T) 条件下, 观察到样品随磁场的垂直分量的倒数 $1/B_{\perp}$ 振荡的磁阻. 同时, 他们发现样品长时间暴露大气后, 该信号将大为减弱乃至消失, 因此推断振荡信号来自于表面电子. 值得注意的是, 由 SdH 振荡温度依赖关系得出的表面电子有效质量为 $0.11m_e$, 这与体材料导带的电子有效质量 $0.12m_e$ 十分接近^[37]. 而最近 Bianchi 等人利用 ARPES 观察到 Bi_2Se_3 表面附近由于能带向下弯曲形成量子阱态, 这些量子阱态具有抛物色散关系并且拓扑平庸^[42]. 人们有理由怀疑这些表面量子阱态是否在量子振荡的测量中产生影响.

随后在 Bi_2Te_3 单晶样品中, 多个小组报道观察到了二维量子振荡. 例如普林斯顿大学 Ong 小组在低温和倾斜磁场中测量了电阻率在 $4-12 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 的 Bi_2Te_3 单晶样品, 并认为其观察到的 SdH 振荡来源于表面^[43]. 加州大学的 Xiu 等人使用化学方法合成的 Bi_2Te_3 纳米带, 测得了二维量子振荡, 并利用 SiO_2/Si 背栅对 SdH 振荡进行栅电压调控. 当栅电压从 20 V 变化到 80 V 时, 观察到有效质量从 $0.11m_e$ 增加到 $0.13m_e$ ^[44]. 这个变化趋势与栅电压变化时 Dirac 电子的费米面的变化趋势相一致.

由于最近日本大阪大学的安藤阳一小组制备出了高电阻的 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 单晶材料, 使得关于量子振荡的观察得到了更多的进展. 他们针对所合成的单晶的测量表明, 在低温下输运已经进入变程跃迁 (variable range hopping) 区间. 而倾斜磁场的实验也证明量子振荡的信号来自于表面^[17]. 普林斯顿大学的 Ong 小组对电阻率为 $6 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 单晶进行了测量, 也得到了来自表面的量子振荡的有力证据^[18].

3.2 拓扑绝缘体纳米带中的相干现象

在低温下, 电子的波函数可以在经历多次弹性散射之后仍保持相干性. 1981 年, Altshuler,

Aronov和 Spivak (AAS)研究了在相同路径上沿着相反方向运动的电子的相干问题. 如果该闭合路径中有一个磁通量 Φ , 则根据 Aharonov 和 Bohm 在 1959 年的工作, 这两个路径之间的相位差是 $4\pi\Phi/\Phi_0$, 其中 $\Phi_0 = h/e$ 是磁通量子. AAS 提出, 当磁场变化时, 电子会以 $h/2e$ 为周期发生增强干涉^[45]. 这种 AAS 振荡很快在镀 Mg 玻璃纤维上得到了证实^[46], 之后更在碳纳米管中也观察到该现象^[47]. 而在拓扑绝缘体中, 如果表面的电导确实是与体电导分离的话, 在线状的拓扑绝缘体中也应当观察到类似的 AAS 振荡, 这是探测拓扑绝缘体表面输运的一个很好的手段. 这方面的最早的实验报道来自斯坦福大学的崔屹研究组, 他们在 Bi_2Se_3 纳米带中观察到磁阻振荡, 但令人惊讶的是, 振荡的周期是 h/e 而非 $h/2e$ ^[48], 其中的原因目前尚不得而知. 理论上有人提出了两个模型试图对此作出解释, 但这两个模型得到的以 h/e 为周期的振荡的极大值都出现在磁通为 $h/2e$ 的奇数倍处, 而非实验上观察到的偶数倍处^[49,50]. 最近, 南京大学的王广厚研究组在 Bi_2Te_3 纳米带中同时观察到了周期为 $h/2e$ 与 h/e 的振荡, 通过观察不同条件下两种振荡的相对强度的变化, 证明两种振荡具有不同的起源. 他们的证据表明, $h/2e$ 周期的振荡来自于表面态电子的 AAS 振荡. 值得注意的是, 他们推测表面电子的相干长度达到几个微米的量级, 可以与石墨烯中的电子相干长度比拟. 这或许能反映拓扑表面态的自旋-动量锁定带来的抑制背散射的效果^[51].

从理论上讲, 由于拓扑绝缘体的表面态电子具有自旋和动量锁定的特征^[1-4], 电子沿一个闭合路径运动一周时自旋会旋转 2π , 这样它的波函数会增加一个相因子 π , 即所谓的 Berry 相位. 直接的结果就是两个相反路径上的电子的波函数会发生相消干涉, 因此磁场为零时电导处于最大值. 与早期的 AAS 实验相似, 在拓扑绝缘体纳米带测量中, 由于系综平均的效果, 会导致 h/e 周期被抑制^[52]. 因此实验上观察到的 h/e 周期的具体机理有待于更深入的实验研究. 此外, 观察到具有理论预言特征的 $h/2e$ 振荡也许具有重要意义, 但这要求对表面的化学势和表面的无序强度进行更为细致的调控.

3.3 MBE 生长的拓扑绝缘体薄膜的栅电压调控

随着更多的研究组采用 MBE 方法获得单晶拓扑绝缘体薄膜, 利用 MBE 生长的薄膜进行输运性质研究的工作也得到了开展. 但迄今为止得到的所有不掺杂薄膜都表现出 n 型导电性. 由霍尔效应测

得的二维电子浓度在 $1 \times 10^{13} - 10 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 范围^[53-55]. 而根据 ARPES 测量的结果推算, Bi_2Se_3 薄膜的上下两个表面的表面态所能容纳的电子数最多也就 $0.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 个(考虑费米能级达到导带底的情况)^[7,56]. 这说明, 大多数样品中存在显著的体电子. 另外, 实验获得的非线性的霍尔电阻曲线也表明, 材料中有多种载流子共存(见图 3). 考虑薄膜具有上下两个表面以及中间的体相, 可以认为薄膜中存在 3 个导电通道(上、下表面和体).

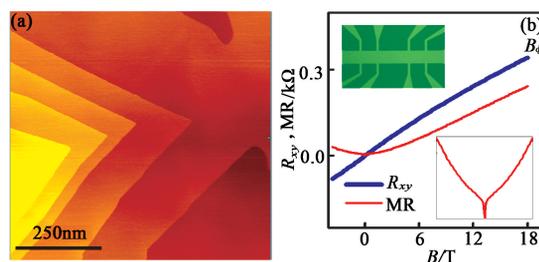


图 3 (a)在 STO 表面上使用 MBE 外延获得的原子级平整的单晶 Bi_2Se_3 薄膜的典型形貌(膜厚 30nm); (b)STO 上的 Bi_2Se_3 薄膜未加栅电压调控时获得的典型磁阻(MR)和霍尔电阻(R_{xy})曲线(左上角插图显示我们制作的霍尔器件的光学显微镜照片, 右下角插图显示零磁场附近 $\pm 3\text{T}$ 范围的磁阻曲线放大图)

前面提到, 薄膜材料与体材料相比, 一个重要优势是可以使用栅电压来调节费米能级的位置. 栅电压调控可以有顶栅和背栅两种. 考虑到许多实验要求在拓扑绝缘体上制备超导、铁磁等其他材料的低维结构, 因而使用背栅极调控上表面的化学势更为有利, 而这需要在绝缘的衬底上生长拓扑绝缘体薄膜. Si 衬底虽然在低温下绝缘, 但其击穿电场强度很低, 无法用其实实现有效地栅电压调节. 我们选择钛酸锶 SrTiO_3 (简称为 STO) 作为衬底, 它具有很高的介电强度^[57,58], 这对于在输运测量时实现栅电压调控极为有利. 图 3 显示了我们在 SrTiO_3 (111) 衬底上生长的典型薄膜的形貌和输运特性曲线^[59-61].

图 4(b)显示我们在 10nm 厚度的 Bi_2Se_3 薄膜中测得的不同栅电压下, 薄膜的霍尔电阻(R_{xy})随磁场的变化曲线. 在这个样品中, 我们获得了很高的载流子调节范围. 当栅电压从 +50V 变化到 -86V 时, R_{xy} 增加了将近 1 个量级, 对应于电子浓度从 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 变化到 $0.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. 在更低的电压(-105V 附近), 磁阻率 ρ_{xx} 达到最大值, 增加了近一个量级. 根据这些特征可以推断, 在 ρ_{xx} 的最大值附近, 薄膜中应该出现了一定数量的空穴. 我们看到, 当电压降低到 -86V 以下时(图 4(b)上方), R_{xy} 曲线出现了显著的非线性, 而且 R_{xy} 出现了反号.

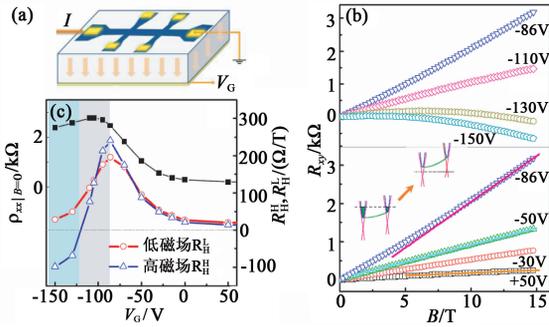


图4 (a)栅电压调控的霍尔器件的示意图；(b) 10nm厚度的Bi₂Se₃薄膜在不同栅电压下的霍尔电阻(R_H)随磁场的变化曲线；(c)零磁场下，磁阻率ρ_{xx} (实心方块)以及霍尔系数dR_H/dB在高磁场(16—18T)R_H^H (空心三角形)以及低磁场R_H^L (空心圆)下的偏压依赖关系

由于薄膜具有一定的厚度，栅电压造成的能带弯曲对上、下表面的影响是不同的。当背栅加负电压时，薄膜的下表面的费米能级首先被拉低，并随着电压的进一步增加向价带移动。当电压足够大，使下表面的费米能级降到Dirac点之下时，下表面会出现空穴。由此我们可以认为，通过栅电压的调节，我们已经将下表面调节至Dirac点以下。但是，由于我们还没有观察到霍尔系数的极小值(虽然有指向极小值的迹象)，上表面应该仍然处于Dirac点之上。

尽管Checkelsky等人利用SiO₂/Si衬底，在解理获得的Bi₂Se₃薄膜中观察到了类似的栅电压调节效应^[62]，但他们获得的电阻率增强及载流子浓度的变化幅度远低于我们在STO衬底上获得的结果。利用背栅调节，我们在一些样品中获得了超过h/e²的最大(二维)电阻率，说明体电导在负偏压条件下能得到很大程度的抑制。

3.4 栅压调控薄膜的磁阻和反弱局域效应

前面我们提到，由于拓扑绝缘体的表面态电子具有自旋和动量锁定的特征，其结果就是时间反演对称的两个相反的闭合路径上的电子的波函数会发生相消干涉。这使得表面电子的背散射受到抑制，从而导致其特征性的“反弱局域化”(weak anti-localization)输运现象。通过测量磁场下的输运，可以观察反弱局域效应：由于施加垂直磁场将破坏时间反演对称性而增加磁阻，故磁阻在零磁场下有一个极小值。磁致电导率可以表示为以下方程：

$$\Delta\sigma(B) \cong \alpha \cdot \frac{e^2}{\pi h} \left[\Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_\phi}{B}\right) - \ln\left(\frac{B_\phi}{B}\right) \right],$$

其中Ψ为digamma函数，B_φ=h/(4Deτ_φ)为与电子退相干时间τ_φ相关的特征场，D为扩散常数。常数α对

于拓扑绝缘体的一个表面取值为1/2。这个方程也适用于具有很强自旋轨道耦合的普通二维电子体系(取α=1/2)，例如Au, Pt, Bi等重金属薄膜^[63,64]。

对于不同衬底上获得的Bi₂Se₃和Bi₂Te₃薄膜，在不加负栅极偏压的情况下，其费米能级基本上处于导带之中。我们最近的研究显示，二维浓度在一个很宽范围(0.8×10¹³—8.6×10¹³cm⁻²)内的样品的磁电导都可用上述公式描述，并且拟合获得的系数α接近1/2。这个结果可以有两个可能的解释。其一是体电子与表面电子存在很强的散射，导致所有的导电通道都混合为一个导电通道。另一个解释是，样品中虽然存在3个导电通道，但或许其中某个通道的退相干长度远大于其他通道，以致于该通道在量子输运中占据了主导地位。如果我们考虑拓扑绝缘体薄膜具有上下2个表面，它们的电子输运是独立的并基本上是等价的，则应该得到α=1的结果。最近我们利用调控能力强的Bi₂Se₃样品获得了这种类型的输运^[61]。

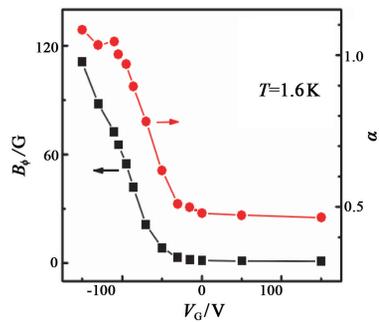


图5 拟合获得的系数α随偏压的变化(当偏压由正变负并超过-50V时α发生从1/2到1的变化)

如图5所示，样品的反弱局域特征随栅极电压显著改变，特别是在较大负偏压时。当未施加栅压(电子浓度高)时，α接近1/2，而当调节栅电压使得体电导得到显著抑制(V<-50V)时，我们得到α拟合值开始从1/2向1转变。这说明，当体电导被抑制时，上下两个表面的输运通道脱离耦合。所以可以说，在这个区间中观察到的反弱局域输运性质主要反映了表面的输运特征。

对于在低介电常数衬底上生长的拓扑绝缘体薄膜，或者通过对单晶材料进行解理得到的薄膜，利用顶栅进行调控也是一个可行的方案。最近美国马里兰州的Fuhrer小组在超薄(<10nm)Bi₂Se₃薄膜表面制作顶栅进行电场调控，也观察到薄膜的n型到p型的转变^[65]。美国麻省理工学院(MIT)的Steinberg等人采用顶栅调控的办法，也观察到Bi₂Se₃薄膜中的输运通道分离的现象^[66]。

4 存在的问题

拓扑绝缘体的研究普遍遇到的一个难题是表面暴露大气后的退化现象. 虽说理论上拓扑绝缘体的表面态是强健的, 只要有表面它就存在. 但暴露大气却可能带来表面氧化、吸附水等而导致表面化学势的变化, 从而引起表面掺杂效应而引入载流子^[67]. 另外, 表面的粗糙化也会造成表面态在空间中的弥散, 以及表面电子迁移率的降低. 当前对这个问题还没有太好的解决办法. 虽说在超高真空中进行原位的表征可以避免退化问题, 但将来总归是希望实现拓扑绝缘体的器件应用, 那么表面退化就是一个绕不过去的问题. 或许, 从表面转向界面结构是将来解决这个问题一个途径.

虽然人们已经在单晶样品上观察到了量子振荡并将其来源归于表面, 但遗憾的是, 至今所有使用 MBE 方法获得的单晶拓扑绝缘体薄膜上都没有观察到 SdH 振荡. 虽然几个小组获得的 Bi_2Se_3 薄膜的最好迁移率已经达到 10^3 以上, 但也没有观察到振荡的迹象^[60,68]. 相反, 在解理薄膜和化学气相沉积(CVD)生长的纳米线中观察到了 SdH 振荡. 这说明用 MBE 生长拓扑绝缘体薄膜的质量还有待进一步提高.

随着栅电压调控能力的提高, 人们有希望实现拓扑绝缘体的费米能级的精确定位以及表面和体输运的分离. 目前还存在的问题是: 由于使用单个栅调节的时候, 会在薄膜垂直方向上诱导出一个不对称的能带弯曲, 造成上、下表面费米能级在能带中的位置不同. 为了解决这个问题, 同时对薄膜进行顶栅和背栅的调节, 从而实现对薄膜上、下表面的费米能级的独立调控, 这也许是必要的.

5 结束语

拓扑绝缘体的出现, 为凝聚态物理注入了一股新的活力. 拓扑绝缘体与之前的研究热点石墨烯有许多类似的地方, 但拓扑绝缘体的可调控的手段及其复杂性远远超过石墨烯, 这也给基础研究和应用提供了一个更广阔的平台. 在本文讨论的范围之外还有许多令人感兴趣的课题, 例如磁掺杂、异质结构、拓扑绝缘体人工纳米结构、新型拓扑绝缘体等也都十分吸引人. 可以想见, 这是一个会持续很久、并不断产生新发现的领域.

参考文献

- [1] Kane C L, Mele E J. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95:146802
- [2] Bernigiv B A *et al.* *Science*, 2006, 314:1757
- [3] Konig M *et al.* *Science*, 2007, 318:766
- [4] Zhang H J *et al.* *Nature Phys.*, 2009, 5:438
- [5] Hsieh D *et al.* *Science*, 2009, 323:919
- [6] Chen Y L *et al.* *Science*, 2009, 325:178
- [7] Xia Y *et al.* *Nature Phys.*, 2009, 5:398
- [8] Chen Y L *et al.* *Science*, 2010, 329:659
- [9] Zhang T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103:266803
- [10] Seo J *et al.* *Nature*, 2010, 466:343
- [11] Cheng P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105:076801
- [12] Hanaguri T *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 82:081305(R)
- [13] Akhmerov A R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102:216404
- [14] Qi X L *et al.* *Science*, 2009, 323:5918
- [15] Yu R *et al.* *Science*, 2010, 329:61
- [16] Analytis J G *et al.* *Nature Phys.*, 2010, 6:960
- [17] Ren Z *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 82:241306(R)
- [18] Xiong J *et al.* *arXiv*:1101.1315, 2011
- [19] Moore J. *Nature Phys.*, 2009, 5:378
- [20] Torane A P *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 2001, 36:1915
- [21] Nkum R K *et al.* *Mater. Sci. Eng. B*, 1998, 55:102
- [22] Sankapal B R *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 2000, 63:230
- [23] Nataraj D *et al.* *Cryst. Res. Technol.*, 2000, 35:1087
- [24] John K J *et al.* *Solid State Commun.*, 1993, 85:879
- [25] Waters J *et al.* *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, 2003, 14:599
- [26] Augustine S *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 2005, 40:1314
- [27] Zhang G H *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95:053114
- [28] Zhang Y *et al.* *Nature Phys.*, 2010, 6:584
- [29] Sakamoto Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 81:165432
- [30] Song C L *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97:143118
- [31] Richardella A *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97:262104
- [32] He H T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106:166805
- [33] Hong S S *et al.* *Nano Lett.*, 2010, 10:3118
- [34] Kong D S *et al.* *Nano Lett.*, 2010, 10:329
- [35] Köehler H. *Phys. Stat. Sol. B*, 1973, 58:91
- [36] Köehler H. *Solid State Commun.*, 1973, 13:1585
- [37] Köehler H, Wuechner E. *Phys. Stat. Sol. B*, 1975, 67:665
- [38] Köehler H. *Phys. Stat. Sol. B*, 1976, 73:95
- [39] Köehler H. *Phys. Stat. Sol. B*, 1976, 75:127
- [40] Taskin A A, Ando Y. *Phys. Rev. B*, 2009, 80:085303
- [41] Butch N P *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 81:241301
- [42] Bianchi M *et al.* *Nature Commun.*, 2010, 1:128
- [43] Qu D X, Hor Y S, Xiong J *et al.* *Science*, 2010, 329:821
- [44] Xiu F *et al.* *Nat. Nano.* doi:10.1038/nnano.2011.19
- [45] Altshuler B L, Aronov A G, Spivak B Z. *JETP Lett.*, 1981, 33:94
- [46] Sharvin D Y, Sharvin Y V. *JETP Lett.*, 1981, 34:272
- [47] Bachtold A *et al.* *Nature(London)*, 1999, 397:673
- [48] Peng H L *et al.* *Nature Mater.*, 2010, 9:225
- [49] Bardarson J H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105:156803
- [50] Zhang Y, Vishwanath A. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105:206601

- [51] Qin Y Y *et al.* arXiv:1012.0104
- [52] Ihn T. *Nature Mater.* ,2010,9:187
- [53] He H T *et al.* *Phys. Rev. Lett.* ,2011,106:166805
- [54] Liu M H *et al.* *Phys. Rev. B*,2011,83:165440
- [55] Wang J *et al.* arXiv:1012.0271
- [56] Analytis J G *et al.* *Phys. Rev. B*,2010,81:205407
- [57] Neville R C *et al.* *J. Appl. Phys.* ,1972,43:2124
- [58] Caviglia D *et al.* *Nature*,2008,456:624
- [59] Chen J *et al.* *Phys. Rev. Lett.* ,2010,105:176602
- [60] Zhang G H *et al.* *Adv. Func. Mater.* ,2011,DOI:10.1002/ad-
fm.201002667
- [61] Chen J *et al.* *Phys. Rev. B*,2011,83:241304(R)
- [62] Checkelsky J G *et al.* *Phys. Rev. Lett.* ,2011,106:196801
- [63] Bergmann G. *Phys. Rep.* ,1984,107:1
- [64] Kallaher R L, Heremans J J. *Phys. Rev. B*,2009,79:075322
- [65] Kim D *et al.* arxiv:1105.1410
- [66] Steinberg H *et al.* arXiv:1104.1404
- [67] Analytis J *et al.* *Phys. Rev. B*,2010,81:205407
- [68] Li H D *et al.* *New J. Phys.* ,2010,12:103038