

拓扑绝缘体表面态的 STM 研究^{*}

程 鹏^{1,†} 张 童^{1,2} 何 珂² 陈 曦¹ 马旭村² 薛其坤^{1,2}

(1 清华大学物理系 低维量子物理国家重点实验室 北京 100084)

(2 中国科学院物理研究所 表面物理国家重点实验室 北京 100190)

摘 要 文章主要介绍了利用扫描隧道显微镜对拓扑绝缘体表面态进行的一系列研究工作,包括拓扑绝缘体表面态的电子驻波以及拓扑表面态的朗道量子化现象.这些工作对于拓扑绝缘体基本性质的确立以及深入理解具有十分重要的意义.

关键词 拓扑绝缘体,电子驻波,朗道量子化

Scanning tunneling microscope studies of topological insulators

CHENG Peng^{1,†} ZHANG Tong^{1,2} HE Ke² CHEN Xi¹ MA Xu-Cun² XUE Qi-Kun^{1,2}

(1 *State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics and Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(2 *State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract We summarize recent scanning tunneling microscope studies of topological insulators, including the observation of electron standing waves and the Landau quantization of topological surface states. These works have contributed greatly to our understanding of topological insulators.

Keywords topological insulators, electron standing waves, Landau quantization

三维拓扑绝缘体是具有导电的并受时间反演对称性保护的表面态,而其体态则是绝缘性的.在动量空间中,表面态具有狄拉克锥(Dirac cone)结构(见图 1).三维拓扑绝缘体的带隙中只能存在奇数个狄拉克锥.狄拉克锥的顶点称为狄拉克点.狄拉克点附近的电子态的能量与动量之间满足线性的色散关系,由狄拉克方程描述.狄拉克锥上的每一点只存在一个自旋态,其自旋指向形成螺旋结构(见图 1).从 2007 年开始,一系列三维拓扑绝缘体在理论上和实验上被预言和发现^[1-7].

目前研究最多的三种三维拓扑绝缘体材料是 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 . 这一类拓扑绝缘体材料有着独特的优势:(1)晶体结构简单,有确定的化学配比,易于合成;(2)能带结构简单,在带隙内只存在一个狄拉克点,从而为理论及实验研究提供了一个最理想的模型;(3)这类材料能隙都比较大,特别是 Bi_2Se_3 的能隙可以达到 0.3 eV,为发展自旋电子学器件创造了可能.实验上研究拓扑绝缘体的手段主要有角分辨光电子能谱(ARPES)、扫描隧道显微

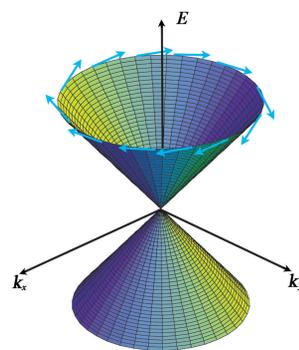


图 1 三维拓扑绝缘体中的狄拉克锥

镜(STM)和输运测量.本文将主要介绍 STM 方面的工作.

STM 基于量子力学中的隧道效应,通过对针尖与样品之间的隧道电流的测量和控制,可以获得达到原子分辨的样品表面的形貌信息.更重要的是,它

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10721404)、科技部量子调控重大研究计划(批准号:2009CB929400)资助项目

2011-06-13 收到

[†] 通讯联系人. Email:cheng-p07@mails.tsinghua.edu.cn

能在原子尺度上探测空间局域电子态密度(LDOS),称为扫描隧道谱技术(scanning tunneling spectroscopy, STS).它可以用于分析包括金属、半导体、超导体等材料的局域态密度,获得更加丰富的电子态分布信息.一些研究组相继开展了对拓扑绝缘体表面态的STM研究,并取得了重要进展.这些研究对于理解拓扑绝缘体的性质具有不可或缺的作用.

1 拓扑绝缘体表面态的电子驻波

固体中电子能量为 ϵ 的本征态由 Bloch 波 $\Psi_k(\mathbf{r})$ 表示, \mathbf{k} 为波矢. 函数 $\epsilon(\mathbf{k})$ 称为色散关系, 可以通过 ARPES 获得. 与 ARPES 相比, STM 可以在实空间对样品表面进行原子级成像, 但不能给出材料在倒易空间的信息. 然而如果在样品表面引入杂质或者缺陷, 它将导致准粒子发生弹性散射, 从而将同一等能面上不同波矢的本征态相互联系起来. 如果入射波的波矢为 \mathbf{k}_i , 经过弹性散射之后变为波矢 \mathbf{k}_f , 它们之间的动量改变为 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$. 在 LDOS 上表现为波长 $\lambda = 2\pi|\mathbf{q}|$ 的周期性振荡. 这一现象在 STM 的 dI/dV 成像中将显示为像水的波纹一样的驻波图样. 通过测量不同能量下准粒子驻波的波长大小, 再结合式 $\lambda = 2\pi|\mathbf{q}|$ 与 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$, 即可得到准粒子色散关系的一些信息.

电子驻波最早由 IBM 的 D. M. Eigler 小组在 Cu 单晶表面上观察到^[8], 随后又在 Au, Ag 等贵金属、Be(0001)以及半导体 InAs 等表面观察到. 实际上, 这种表面干涉现象不仅适用于电子, 同样也适用于其他的表面准粒子, 包括超导体中的波戈留波夫准粒子等等. 最早曾在普通超导金属 Nb 表面观察到了准粒子受表面杂质散射形成的驻波, 之后在高温超导体表面也观察到了同样的准粒子干涉条纹. 通过傅里叶变换, 可以直观地获得表面电子驻波所具有的周期性, 也就是在倒易空间中波矢 \mathbf{q} 的大小和方向, 从而得到电子的能带色散关系的一些信息. 如今, 这一技术已被广泛地应用于高温超导、单层石墨烯等这样一些新奇量子材料当中, 并从中分析出有关费米面形状、色散关系以及一些特殊的散射过程等非常丰富的物理信息.

对于拓扑绝缘体来说, 它的表面态电子是自旋极化的狄拉克费米子, 且受时间反演对称性所保护. 这些性质都会体现在表面态电子的散射过程中, 并且可以通过电子驻波进行研究.

我们以 Si(111)为衬底, 通过采用二元半导体化合物生长中经典的三温度法, 利用分子束外延方法(MBE)制备出高质量的 Bi_2Te_3 薄膜^[9]. 然后通过测量 STS 谱, 获得了 Bi_2Te_3 薄膜表面的局域态密度, 观察到了与样品偏压近似呈线性关系的电子态密度, 这代表了表面态的贡献. 在样品表面低温沉积少量的 Ag 原子之后, 单个 Ag 原子在 Bi_2Te_3 薄膜表面呈现出类似三聚体的结构, 据推测, 这是由单个 Ag 原子替换了第二原子层的 Bi 原子所形成的. 利用 dI/dV 成像技术对包含有 Ag 原子的区域进行扫描, 在扫描的同时记录下某一偏压下每一个像素点的 dI/dV 值, 得到的图像即可反映该能量处态密度的空间分布. 图 2(a)–(f)就是在 Ag 原子周围区域所作的不同偏压下的 dI/dV mapping 图像, 可以看到围绕于 Ag 原子周围的电子干涉条纹, 即表面电子驻波. 电子驻波的出现, 证明了 Bi_2Te_3 薄膜二维表面态的存在. 虽说体态电子也能产生干涉, 但由于体态的三维能带结构, 不同波矢的电子驻波相互交叠在一起, 很难观察到清晰的电子干涉条纹. 只有表面态电子的干涉才能产生清晰的电子驻波, 并与偏压具有确定的变化关系. 这是继 ARPES 之后对拓扑绝缘体表面态存在的又一个有力证明.

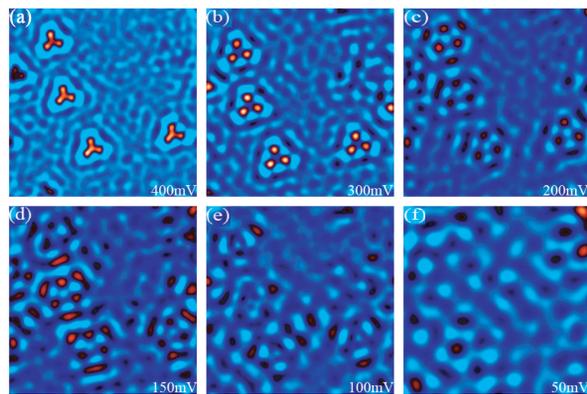


图 2 图 2(a)–(f) Ag 原子附近区域在不同偏压下的 dI/dV 图像(扫描面积为 $28\text{nm} \times 28\text{nm}$, 图像分辨率为 128×128 , 扫描电流为 0.1nA)

为了定量地研究表面电子驻波的波长与能量的关系, 需要将图 2 中一系列的 dI/dV mapping 图像进行傅里叶变换(见图 3), 可以发现, 每幅傅里叶变换图像都显示出围绕布里渊区的中心 Γ 点的 6 个互相对称的亮点, 且每个亮点都位于 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向上, 而 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向则几乎看不到亮度.

为了解释傅里叶变换的图样, 需要研究电子驻波形成的机制. 在动量空间中, \mathbf{k}_i 和 \mathbf{k}_f 都处于一个等能面上. 各种初动量到末动量的散射都会发生, 但

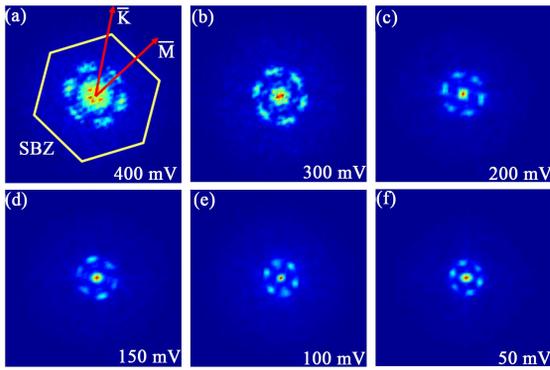


图3 (a)–(f)为各能量下的 dI/dV mapping 图像分别对应的傅里叶变换(其中(a)中的黄线标出了根据原子分辨定出的表面布里渊区(SBZ),红线表示的分别为 k 空间中的 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 和 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向. 见《物理》网刊彩图)

是并不是所有的散射形成的驻波都能看到,绝大部分的驻波由于相消干涉而不会出现. 真正能够出现在驻波中的散射的动量转移 q 必须为极值,这类似于光学中的费马定律. Bi_2Te_3 拓扑表面态的等能面如图4所示. 使 q 取极值的散射有两种,其动量转移分别为 q_1 和 q_2 , q_1 沿 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向,而 q_2 沿 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向.

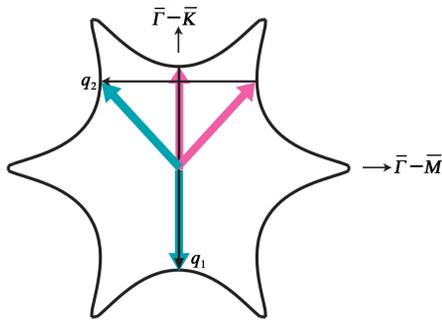


图4 散射过程示意图(散射主要发生在不同的 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向之间, q_1 和 q_2 是两个可能的散射波矢)

沿 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向的 q_1 正是入射波 k_i 所对应的背散射动量转移,但 q_1 并没有出现在傅里叶变换的图样中. 这一现象正是由 Bi_2Te_3 特有的拓扑表面态造成的. 三维拓扑绝缘体的表面态是有自旋手性的,动量相反的态其自旋方向也是相反的. 而自旋相反且动量相反的两个态可以用时间反演算符直接关联起来,也就是 $|-k \downarrow\rangle = \hat{T} |k \uparrow\rangle$, 其中 \hat{T} 为时间反演算符. 对于费米子,满足 $\hat{T}^2 = -1$. Ag 原子是非磁性的,它所引起的散射势 \hat{U} 是时间反演不变的,也就是说: $\hat{T}\hat{U}\hat{T}^{-1} = \hat{U}$. 于是有:

$$\begin{aligned} \langle -k \downarrow | \hat{U} | k \uparrow \rangle &= -\langle k \uparrow | \hat{U} | k \downarrow \rangle^* \\ &= -\langle -k \downarrow | \hat{U} | k \uparrow \rangle = 0, \end{aligned}$$

即动量相反且自旋相反的电子态之间的散射几率为零. 所以说,背散射 q_1 的缺失是时间反演对称性的

结果,这是拓扑表面态的特有性质^[10].

普林斯顿大学的 Yazdani 研究组报道了他们对 $Bi_{1-x}Sb_x$ 合金 ($0.07 < x < 0.22$) 的表面态进行的 STM 研究结果^[11], 也发现了背散射被禁戒的现象. $Bi_{1-x}Sb_x$ 合金 ($0.07 < x < 0.22$) 是先于 Bi_2Te_3 被提出的一种三维强拓扑绝缘体材料,其表面态由 5 个狄拉克锥组成. 对 $Bi_{1-x}Sb_x$ 合金进行 dI/dV mapping 图像扫描,同样发现存在着表面态电子干涉条纹. 为了提高信号强度,获得更精细的散射结构,他们并不是将 dI/dV mapping 图像直接进行傅里叶变换,而是利用所谓的 FT-STM 技术,将互为相反的偏压下的 dI/dV mapping 图像逐个像素点相除,得到: $Z(\mathbf{r}, E=eV) = g(\mathbf{r}, +V)/g(\mathbf{r}, -V)$, 然后再将该比值进行傅里叶变换,得到倒易空间中的 $Z(\mathbf{q}, E=eV)$. 把它与 ARPES 给出的等能面图像相比较,发现 $Bi_{1-x}Sb_x$ 合金的表面态电子存在 8 种不同方向的散射矢量,但是唯独缺少背散射矢量. 与前面介绍的 Bi_2Te_3 表面的电子驻波所不同的是,这些散射矢量是在不同的狄拉克锥之间散射形成的,而 Bi_2Te_3 表面的电子驻波是单个狄拉克锥内的散射.

除此之外,斯坦福大学的 Kapitulnik 研究组在 Sn 掺杂和 Cd 掺杂的单晶 Bi_2Te_3 样品表面的台阶边缘处同样观察到了清晰的电子驻波^[12]. 从分析驻波的振幅随距离的衰减关系也得出了背散射缺失的结论,并且验证了其表面态等能面的六角雪花状结构.

上述实验都是在不含杂质或者包含非磁性杂质的拓扑绝缘体表面进行的. 理论预言,在拓扑绝缘体中引入磁性杂质,能破坏拓扑绝缘体表面态的时间反演对称性,从而观察到在非磁性杂质周围所缺失的背散射. 最近,波士顿学院的 Madhavan 研究组对 Fe 掺杂的 Bi_2Te_3 单晶材料表面进行 STM 研究,取得了新的进展^[13]. 他们同样通过 dI/dV mapping 图像观察到了拓扑绝缘体表面态的电子驻波. 进行傅里叶变换之后发现,在能量高于 150meV 时,占主导地位的散射矢量仍然集中于 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向,与之前的报道是一致的. 然而在较低的能量范围内,却发现其中包含了新的散射通道. 通过与 ARPES 获得的能带结构相对比,该散射通道正是 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向电子的背散射所形成的散射矢量.

2 拓扑绝缘体表面态的朗道量子化

磁场下分立朗道能级的出现不仅是二维电子体系的重要特征,也是产生量子霍尔效应的根源. 在均

匀磁场下,二维自由电子气将形成一系列等间隔的分立能级,称为朗道能级.对于狄拉克费米子,其哈密顿量表示为 $H = -\hbar v_F \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}$, 其中 $\mathbf{k} = -i \nabla = -i \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} \right)$, v_F 表示费米速度, $\boldsymbol{\sigma}$ 是 Pauli 矩阵, $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \mathbf{x} + \sigma_y \mathbf{y} + \sigma_z \mathbf{z}$. 在均匀磁场 B 下,狄拉克费米子同样形成一系列分立能级,所不同的是,这些能级不再是等间隔的,而是由 $E_n = \text{sgn}(n) \sqrt{2|n|\hbar e B v_F^2}$, $n=0, \pm 1, \pm 2 \dots$ 给出(见图 5). 当 $n=0$ 时, $E=0$, 也就是说,在狄拉克点处存在一个朗道能级.

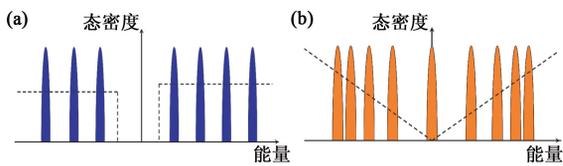


图 5 (a)二维自由电子气的朗道能级;(b)二维狄拉克费米子的朗道能级(其中虚线分别表示二者在零磁场下的态密度)

利用 STS 获得朗道能级峰最早是 1998 年由汉堡大学的 Wiesendanger 研究组在 $n\text{-InAs}(110)$ 表面上实现的^[14]. 2005 年,东京大学的 Fukuyama 研究组在高定向热解石墨(HOPG)上观察到了朗道能级峰^[15],并且利用 dI/dV mapping 图像的方法观察到了局域态与扩展态并存的状态,为之前在 HOPG 上测得的量子霍尔效应提供了又一个直接证据.之后,罗格斯大学的 Andrei 研究组又在 HOPG 表面发现了两种不同的朗道能级峰相互叠加的现象,分别由无质量的狄拉克费米子与有质量的准粒子产生,并把这一现象归因于 HOPG 材料不同的堆垛方式^[16]. 在 2004 年石墨烯被发现之后,人们又开始寻求狄拉克费米子体系中的朗道能级. 2009 年,美国国家标准局的 Strocio 研究组利用 STS 在 SiC 外延生长的单层石墨烯表面成功地观察到了非常敏锐与清晰的朗道能级峰^[17],一方面非常精确地验证了其具有 $E_n \propto \sqrt{|n|B}$ 的线性关系,证明了单层石墨烯内狄拉克费米子的存在,另一方面也证实了单层石墨烯内的电子迁移率很高的特性. 拓扑绝缘体的表面态同样具有狄拉克费米子的线性色散关系,因此利用 STM/STS 技术,我们期望同样可以获得类似于石墨烯的朗道能级.

我们仍然采用了 MBE 的生长办法,以 SiC 上外延生长的石墨烯做衬底制备出了高质量的 Bi_2Se_3 薄膜^[18,19],然后利用 STM/STS 对在垂直于样品表面的磁场作用下的 Bi_2Se_3 薄膜进行了研究^[20],发现

原本在零磁场下平滑的 STS 谱上叠加上了一系列分立的电导峰,这正是量子化的朗道能级峰. 图 6(a) 是朗道能级与磁场之间的变化关系. 在较高的磁场下,可以清晰地看到 10 个以上的朗道能级峰,相邻峰之间的间距随能量增加而逐渐减小,这一点与一般二维自由电子气的等间隔的朗道能级完全不同,而是与石墨烯的朗道能级相类似. 在不同的磁场下,狄拉克点处始终有一个不随磁场变化的电导峰,称为零级朗道峰. 以上这些特点都与之前提到的狄拉克费米子的朗道能级所具备的特征相吻合. 将不同磁场下各个朗道能级峰进行高斯拟合,精确定出它们分别对应的能量值,然后以能量为纵坐标, \sqrt{nB} 为横坐标,得到能量值与 \sqrt{nB} 的关系. 朗道能级在费米面附近与 \sqrt{nB} 基本满足线性关系,但是在远离费米面的地方却偏离直线关系. 这种偏离主要来源于针尖诱导的电荷效应,这一效应经常出现于载流子密度较低的半导体中. 由 MBE 生长的 Bi_2Se_3 薄膜缺陷密度很小,费米面位于带隙之内,其表面载流子密度很低,大约在 10^{12}cm^{-2} 量级. 因此,在外电场下的屏蔽和感应电子主要由表面态提供. 将针尖与样品形成的隧道结抽象为平板电容器模型,当针尖与样品之间的偏压为 V , 距离为 d 时,形成的静电场为 V/d , 这一静电场将使得样品表面产生诱导电荷,其电荷密度可粗略表示为 $\epsilon_0 V/d$. 若 $V \sim 100 \text{mV}$, $d \sim 1 \text{nm}$, 那么诱导电荷密度为 10^{12}cm^{-2} 量级,与表面本征的载流子密度相当. 因此电荷感应效应对拓扑绝缘体的 STS 测量结果有很大影响. 它使得朗道能级相对于费米面整体向下移动. 在费米面附近,由于偏压很小,这一效应并不明显,而远离费米面时,偏压越大,诱导电荷越多,这一效应就越明显. 对每一个朗道能级峰进行修正,以去除掉针尖诱导的电荷效应,得到本征的朗道能级峰的位置,能量值与 \sqrt{nB} 满足很好的线性关系(见图 6(b)). 通过直线的斜率可定出 $v_F = 3.4 \times 10^5 \text{m/s}$. 朗道能级与 \sqrt{nB} 的正比关系有力地证明了 Bi_2Se_3 薄膜的表面态具有线性狄拉克费米子的能带色散关系,同时,零级朗道能级的存在为半整数量子霍尔效应的出现提供了实验依据.

狄拉克点以下并没有出现任何朗道能级峰,这一点与石墨烯的朗道能级有所不同. 根据 ARPES 的实验结果,认为这是因为测量样品的狄拉克点接近于价带,其下方的表面态与价带重叠,因此影响了狄拉克点以下的朗道能级的观察.

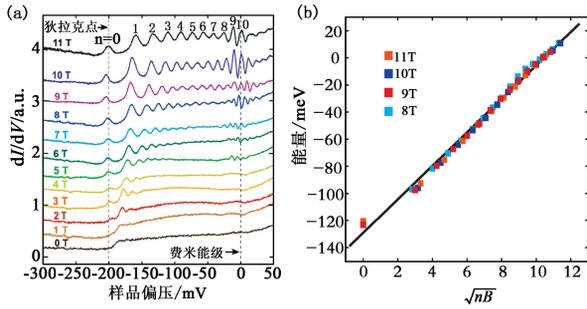


图6 (a)Bi₂Se₃ 薄膜的朗道能级随磁场的变化;(b) 经过修正之后的朗道能级与 \sqrt{nB} 基本成线性关系

二维电子的朗道能级对于表面缺陷散射十分敏感. 利用低温蒸镀的办法在 Bi₂Se₃ 表面沉积少量的 Ag 原子, 以观察其对朗道能级的抑制作用. 当 Ag 原子密度很低时, 如图 7(a) 所示, 11 T 磁场下的朗道能级的强度基本上没有变化. 逐渐增加 Ag 原子密度(见图 7(b)), 可以看出朗道能级明显变弱, 只有狄拉克点附近和费米面附近的峰可以分辨出来. 将 Ag 原子密度增至更大时, 朗道能级几乎被完全抑制(见图 7(c)). 当杂质间的距离与电子在磁场中的回旋半径可比拟时, 杂质散射开始起到明显作用. Bi₂Se₃ 薄膜表面的 Ag 杂质原子对朗道能级的抑制从另一个角度证明了朗道能级是由表面态产生的.

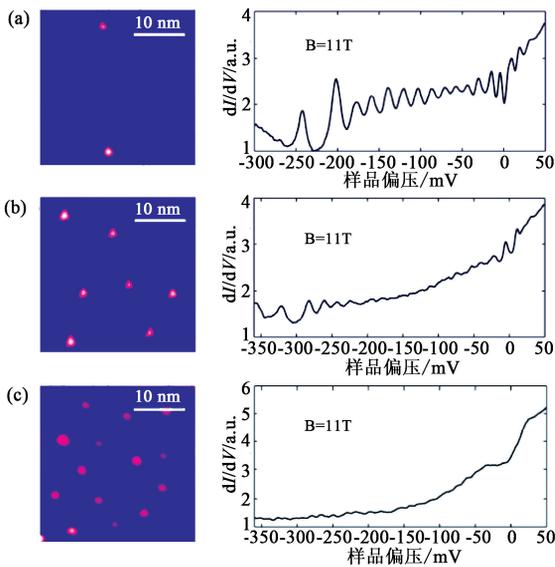


图7 Bi₂Se₃ 薄膜表面不同覆盖度的 Ag 原子对朗道能级的抑制

与此同时, 日本的 Hanaguri 研究组报道了在拓扑绝缘体 Bi₂Se₃ 上观察到的朗道量子化. 他们所采用的样品是利用高温熔融的办法获得的 Bi₂Se₃

单晶材料, 在真空中解理之后进行低温强磁场下的 STS 测量. 他们在体材料上得到的朗道能级峰与在 Bi₂Se₃ 薄膜上测得的结果是十分类似的^[21].

3 展望

拓扑绝缘体的基本性质已经得到了根本确立, 并且获得了广泛认可. 但是, 拓扑绝缘体的独特魅力远不止于此, 理论物理学家们预言了一系列更加奇妙的物理现象, 例如表面态的量子反常霍尔效应、拓扑磁电效应和磁单极、Majorana 费米子与拓扑超导体等, 这些会对未来科学的发展具有重大的推动意义, 并有可能导致信息技术的革命. STM 在探索这些新奇量子现象中将会继续发挥重要的作用.

参考文献

[1] Fu L, Kane C L. Phys. Rev. B, 2007, 76:045302
 [2] Hsieh D, Qian D, Wray L *et al.* Nature, 2008, 452:970
 [3] Hsieh D, Xia Y, Wray L *et al.* Science, 2009, 323:919
 [4] Zhang H J, Liu C X, Qi X L *et al.* Nat. Phys., 2009, 5:438
 [5] Moore J. Nat. Phys., 2009, 5:378
 [6] Xia Y, Qian D, Hsieh D *et al.* Nat. Phys., 2009, 5:398
 [7] Chen Y L, Analytis J G, Chu J H. Science, 2009, 325:178
 [8] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M. Nature, 1993, 363:524
 [9] Li Y Y, Wang G, Zhu X G *et al.* Adv. Mater., 2010, 22:4002
 [10] Zhang T, Cheng P, Chen X *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 103:266803
 [11] Roushan P, Seo J, Parker C V *et al.* Nature, 2009, 460:1106
 [12] Alpichshev Z, Analytis J G, Chu J H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 104:016401
 [13] Okada Y, Dhita C, Zhou W W *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 106:206805
 [14] Dombrowski R, Wittneven Chr, Morgenstern M *et al.* Appl. Phys. A, 1998, 66:S203
 [15] Matsui T, Kambara H, Niimi Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2005, 94:226403
 [16] Li G H, Andrei E Y. Nat. Phys., 2007, 3:623
 [17] Miller D L, Kubista K D, Rutter G M *et al.* Science, 2009, 324:924
 [18] Song C L, Wang Y L, Jiang Y P *et al.* Appl. Phys. Lett., 2010, 97:143118
 [19] Zhang Y, He K, Chang C Z *et al.* Nat. Phys., 2010, 6:584
 [20] Cheng P, Song C L, Zhang T *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 105:076801
 [21] Hanaguri T, Igarashi K, Kawamura M *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 82:081305