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

博士学位论文

过渡金属二硒化物薄膜的 MBE 生长和 STM/STS 研究

作者姓名：彭俊平

指导教师：郭建东　研究员

中国科学院物理研究所

学位类别：理学博士

学科专业：凝聚态物理

研究所：中国科学院物理研究所

2015 年 5 月

Y2852578

Molecular beam epitaxy growth and scanning tunneling microscopy/spectroscopy study of transition metal diselenides films

By

Jun-Ping Peng

A Dissertation/Thesis Submitted to

The University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Science

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences

May, 2015

摘 要

过渡金属包括元素周期表中从ⅢB到ⅡB共10族的一系列金属元素，这类元素的共同特点就是具有未填满的 *d* 轨道，因此在形成化合物时表现出许多新奇的物理现象。例如，过渡金属二硫族化合物 1*T*-$TiSe_2$ 具有电荷密度波与超导电性竞争的相图，而黄铁矿结构 $CuSe_2$ 表现出铁磁与超导电性共存的行为。这些现象的背后蕴藏了丰富的物理信息并且可能具有广阔的应用前景。

然而 *d* 电子的奇异特性使传统的能带理论在研究过渡金属化合物时失效，实验测量成为理解这些新奇现象最直接也是最有效的手段。高质量过渡金属化合物薄膜材料的制备和性质表征对上述物理现象的基础研究和未来的器件应用具有重要意义。在本论文中，利用分子束外延与扫描隧道显微镜技术，我们研究了两种过渡金属二硒化物薄膜的外延生长、缺陷类型、表面重构以及二维极限下的电荷密度波行为、电子结构性质等一系列问题。本论文的主要工作分为以下两个部分：

（1）我们利用分子束外延技术在 graphene/SiC(0001)衬底上生长了 1*T*-$TiSe_2$ 薄膜。$TiSe_2$ 薄膜以近似层状的模式生长，其表面有两种主要的本征缺陷，分别是 Se 空位缺陷和 Se 间隙位缺陷。通过原位的扫描隧道显微镜/谱测量，我们发现在 $TiSe_2$ 单层薄膜上仍然存在电荷密度波，并且电荷密度波的关联长度随着 $TiSe_2$ 薄膜中的表面缺陷密度的增加而逐渐变短。我们的研究结果为具有广泛争议的 $TiSe_2$ 中电荷密度波的机理提供了重要信息。

（2）我们在 $SrTiO_3$(001)衬底上进行了 $CuSe_2$ 的分子束外延生长和低温扫描隧道显微镜/谱研究。在富 Se 气氛下，单一相的黄铁矿结构 $CuSe_2$ 以 Stranski-Krastanov（层状加岛状）模式生长，其生长的优先取向是(111)平面。我们对直接生长和在多种衬底温度下退火的 $CuSe_2$ 薄膜进行仔细检查和对比，发现我们制备的 $CuSe_2$ 薄膜为 Cu 终止面，且根据退火温度的变化，Cu 终止面再构为两种不同的结构：$2\times\sqrt{3}$ 重构和 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R30° 重构。扫描隧道显微谱测量表明 $CuSe_2$ 薄膜在费米能级附近的电子态密度很少，与我们实验观察到的 $CuSe_2$ 薄膜的 Cu 终止面和表面重构现象相一致。我们的研究有助于其它黄铁矿结构过渡金属二硫

族化合物薄膜的MBE制备及其物理性质的研究。

关键词：二硒化钛、二硒化铜、过渡金属二硒化物、黄铁矿结构、分子束外延、扫描隧道显微镜/谱

Abstract

Transition metal elements include ten groups of elements range from IIIB to II B in the period table. This large group of materials has unfilled *d* orbitals and thus could form many compounds with unique physical phenomenon. For example, there is a competition between charge density waves and superconductivity in transition metal dichalcogenide $TiSe_2$; ferromagnetism and superconductivity can coexist in pyrite $CuSe_2$. All these include rich physical information and could have potential applications in the future.

However, due to the complexity of *d*-orbital, classical band structure theories are no longer valid in studying the transition metal compounds, which makes experimental methods the most direct and efficient way in understanding the physical phenomenon of these materials. Growth and characterization of high quality film materials are of great importance to the fundamental research as well as future device applications. In this thesis, two kinds of transition metal diselenides ($TiSe_2$ and $CuSe_2$) have been successfully prepared by using molecular beam epitaxy (MBE) technique. Combined with low-temperature scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS), we further investigated the dominant defects, surface reconstructions, charge density waves in the two-dimensional limit, and electronic structure properties of the compounds. The thesis mainly consists of the following two parts:

(1) MBE is used to grow 1*T*-$TiSe_2$ ultrathin films on a graphitized SiC(0001) substrate. $TiSe_2$ films proceed via a nearly layer-by-layer growth mode and exhibit two dominant types of intrinsic defects, identified as Se vacancy and interstitial, respectively. By means of STM/STS, we demonstrate that the well-established charge density waves can survive in a single unit-cell (one triple-layer) regime, and find a gradual reduction in their correlation length as the density of surface defects in $TiSe_2$ ultrathin films increases. Our findings offer important insights into the nature of charge density waves in $TiSe_2$, and also pave a material foundation for potential

applications based on the collective electronic states.

(2) We perform MBE growth and STM/STS study of copper diselenide ($CuSe_2$) films on $SrTiO_3$(001). Using a Se-rich condition, the single-phase pyrite $CuSe_2$ grows in the Stranski-Krastanov (layer-plus-island) mode with a preferential orientation of (111) plane. Our careful inspection of both the as-grown and post-annealed $CuSe_2$ films at various temperatures invariably shows a Cu-terminated surface, which, depending on the annealing temperature, reconstructs into two distinct structures $2\times\sqrt{3}$ and $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R30°. The Cu termination is supported by the depressed density of states near the Fermi level, measured by in-situ low temperature STS. Our study helps understand the preparation and surface chemistry of transition metal pyrite dichalcogenides thin films.

Keywords: 1*T*-$TiSe_2$, $CuSe_2$, transition metal diselenide, pyrite, molecular beam epitaxy, scanning tunneling microscopy/spectroscopy

目 录

摘 要.....I
Abstract.....III
目 录.....V
第一章 引言.....1
1.1 低维纳米材料.....1
1.2 量子尺寸效应.....2
1.3 电荷密度波.....5
1.4 超导电性.....7
1.5 过渡金属二硫族化合物（TMDC）.....8
1.5.1 层状 TMDC 材料.....8
1.5.2 黄铁矿结构 TMDC 材料.....11
1.6 薄膜生长.....12
1.7 论文结构和主要内容.....14
第二章 实验仪器和实验原理.....15
2.1 实验仪器介绍.....15
2.2 超高真空技术.....16
2.3 分子束外延技术.....21
2.4 扫描隧道显微镜.....23
2.4.1 STM 基本原理.....24
2.4.2 STM 基本构造.....25
2.4.3 STM 工作模式.....28
2.4.4 扫描隧道谱.....28
2.4.5 针尖的处理.....30
2.5 低温和强磁场技术.....30
2.6 本章小结.....32
第三章 1*T*-$TiSe_2$ 薄膜的 MBE 生长和 STM/STS 研究.....33

3.1 研究背景.....33
3.2 实验方法.....41
3.3 实验结果和讨论.....42
3.3.1 $TiSe_2$ 薄膜在 graphene/SiC(0001)衬底上的 MBE 生长.....42
3.3.2 $TiSe_2$ 薄膜表面缺陷分析.....44
3.3.3 $TiSe_2$ 薄膜的电子结构.....47
3.3.4 $TiSe_2$ 薄膜中 CDW 的观测及其机制讨论.....48
3.3.5 $TiSe_2$ 薄膜中缺陷对 CDW 的影响.....50
3.4 本章小结.....51
第四章 黄铁矿结构 $CuSe_2$ 薄膜的 MBE 生长和 STM/STS 研究.....53
4.1 研究背景.....53
4.2 实验方法.....56
4.3 实验结果和讨论.....58
4.3.1 $CuSe_2$ 薄膜在 $SrTiO_3$(001)衬底上的 MBE 生长.....58
4.3.2 $CuSe_2$ 薄膜的表面重构.....61
4.3.3 $CuSe_2$ 薄膜的电子结构.....63
4.4 本章小结.....64
第五章 结论.....66
参考文献.....68
攻读博士学位期间发表的学术论文与研究成果.....81
致 谢.....83

第一章 引言

本论文的研究工作属于凝聚态物理范畴[1]，针对低维纳米材料展开，主要集中研究两种过渡金属二硒化物薄膜的控制生长和电子结构性质。本章作为引言，对与本论文中高度相关的一些基本概念和实验基础做简单的介绍，并概述论文的整体结构。

1.1 低维纳米材料

纳米（nm）是一个长度单位，等于 1 米的亿分之一（1 nm=10^{-9} m），相当于头发丝直径的十万分之一。纳米材料广义上是指三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或者由该尺度范围的物质为基本结构单元所构成的材料[2, 3]。一般而言，当材料在某一方向或几个方向的尺寸下降至纳米量级时，材料会表现出明显区别于块体材料的低维特征。因此，严格定义的纳米材料需要满足上述的尺度和特征两个条件。宏观材料的物性是由大量电子的统计行为决定的。相比之下，纳米材料由于尺寸受限导致显著的电子波动行为，使其具有与宏观材料所迥异的力、热、电、光、磁学等物理特性[2]。充分利用这些物性，纳米材料的应用已经在技术上实现了巨大的突破，并在商业上取得成功。

低维纳米材料按照维度分为三类[2]：（1）零维，指在空间上三个维度均处于纳米尺度，如纳米颗粒、原子团簇等；（2）一维，指在空间上有两个维度处于纳米尺度，如纳米线、纳米管、纳米环等；（3）二维，指在空间上有一个维度处于纳米尺度，如超薄膜、超晶格等。低维纳米材料的性能由量子力学描述，往往具有量子性质，所以低维纳米材料又称低维量子材料。

本论文着重研究二维纳米材料。二维纳米材料以薄膜为主，同时也包括多层薄膜组成的量子阱、材料界面处存在的二维电子气等。近年来二维材料的典型代表有单层碳原子组成的石墨烯（graphene）[4]以及类石墨烯材料[5]、拓扑绝缘体薄膜[6, 7]和界面超导薄膜[8, 9]等，产生了一系列重要的研究成果。这些研究成果引起了世界范围内凝聚态物理学领域科研工作者的广泛而深入的关注。

1.2 量子尺寸效应

能带理论表明，宏观尺寸情况下，块体材料（如金属）费米能级附近的电子能级往往是连续的或准连续的。但当材料的尺寸在某一方向或几个方向下降到可以和块体材料的费米波长相比拟时，电子运动受限，材料费米能级附近电子能级由准连续变为离散能级的现象称为量子尺寸效应[10]。一个物理现象是否由量子尺寸效应所引起，也可以通过比较体系的尺度是否和发挥重要作用的粒子的德布罗意波长相比拟来判断。具有量子尺寸效应的体系又叫做量子受限体系。

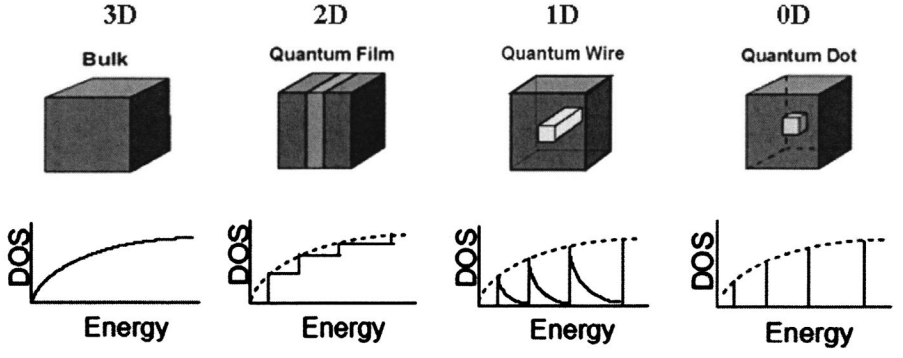


图 1-1 块体材料及不同维度量子受限体系的结构示意图及电子态密度随能量的变化曲线。

$$\rho(E)=\frac{dn}{dE}\propto\begin{cases}\sqrt{E} & \text{三维}\\ \text{常数C} & \text{二维}\\ \dfrac{1}{\sqrt{E}} & \text{一维}\\ \displaystyle\sum_{\varepsilon_i\le E}\delta\left(E-\varepsilon_i\right) & \text{零维}\end{cases} \qquad \text{式 1-1}$$

按照体系受限维度的增加，如图 1-1 所示，从左至右分别总结了三维块体材料、二维量子薄膜、一维量子线和零维量子点的结构示意图以及相应的电子态密度随能量的变化关系曲线[11]。随着受限维度增加，电子态密度由平滑的连续性函数（3D）变为阶梯型（2D）、锯齿型（1D）和δ函数型（0D）。从图 1-1 可以直观地看出，量子受限体系的电子态密度$\rho(E)$，即单位能量内的状态数表现出不同于块体材料的低维特点，通过简单推算可得到其具体形式[12]，记为式 1-1。

下面重点介绍二维量子薄膜中的量子尺寸效应。

如前所述，二维量子薄膜在空间上有一个维度（假设是 z 方向）的尺寸处于纳米尺度，当薄膜的厚度与电子的德布罗意波长相比拟时，电子在 z 方向的运动受到限制，相当于在 z 方向上有一个势阱，称为量子阱，这里的量子尺寸效应表现为量子阱态。根据量子力学的推算，电子在该方向的能量产生分裂，形成一系列分立的能级 E_n，电子的能量表示为：

$$E_n(k)=\frac{\hbar^2(k_x^2+k_y^2)}{2m}+E_n(k_z) \qquad \text{式 1-2}$$

式 1-2 中，整数 n 代表垂直方向的第 n 个能级，k_x、k_y、k_z 分别代表 x、y、z 三个方向的波矢，m 是自由电子质量。在大学本科量子力学教科书中，一维无限深势阱是理解量子阱态最简单的模型[13]。在满足驻波边界条件下，求解薛定谔方程，可得到一维无限深势阱下电子的波函数（式 1-3）和量子化能级（式 1-4）分别为：

$$\psi(z)\propto\sin(\frac{n\pi z}{d}) \qquad \text{式 1-3}$$

$$E_n(k_z)=\frac{\hbar^2k_z^2}{2m}=\frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2md^2} \qquad \text{式 1-4}$$

以上两式中，d 代表量子阱的宽度。$k_z=\frac{n\pi}{d}$ 是在驻波边界条件下允许的波矢。推广到理想的二维量子薄膜，d 代表薄膜的厚度，将式 1-4 代入式 1-2，电子的能量可以表示为：

$$E_n(k)=\frac{\hbar^2(k_x^2+k_y^2)}{2m}+E_n(k_z)=\frac{\hbar^2k_{\parallel}^2}{2m}+\frac{\hbar^2\pi^2n^2}{2md^2} \qquad \text{式 1-5}$$

根据上式，画出 $E_n(k)$如图 1-2 所示，每条抛物线称作一个二维子带，当体系的费米能级低于 E_2 时，仅最低二维子带被占据，电子没有 z 方向的运动，这时体

系是二维的。如果有多个二维子带被占据，则体系是准二维的。从图中可以形象地看出，电子的能量是量子化的，电子只能分布在某些分立能级上，这就是量子阱态。

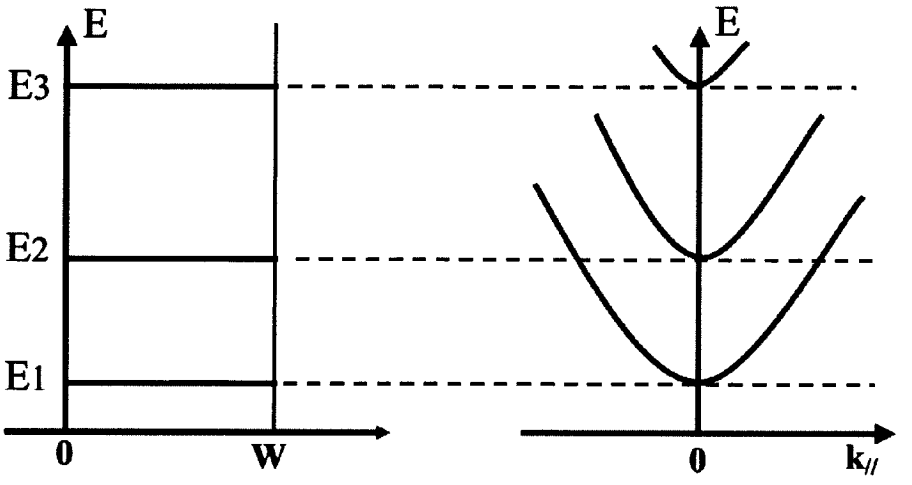


图 1-2 理想二维量子薄膜能带结构。

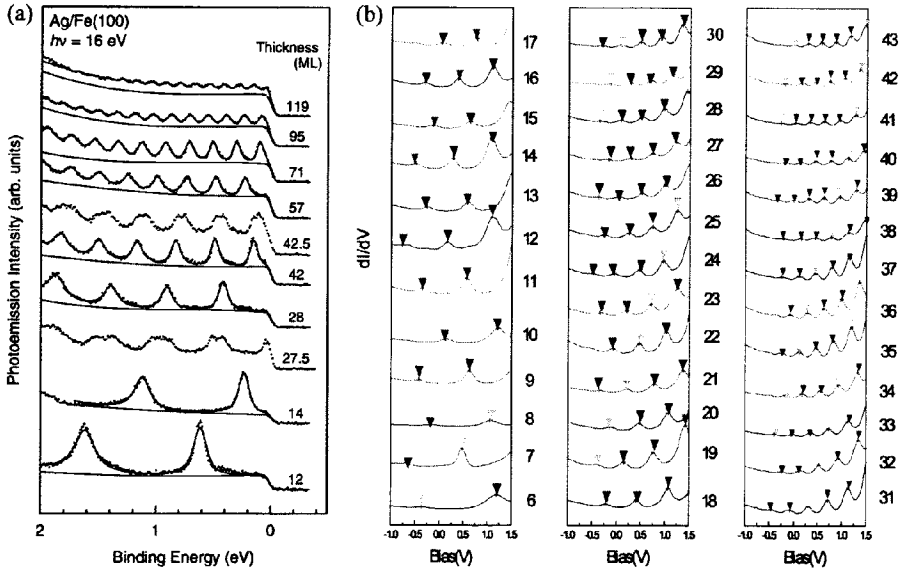


图 1-3 (a) Fe(100)表面上外延不同厚度 Ag 薄膜的垂直出射光电子能谱。(b) Si(111)衬底上不同厚度 Pb 岛的扫描隧道显微谱。

一维无限深势阱是一个理想模型，实际的二维量子薄膜相当于有限深势阱的情况。此时求解薛定谔方程的方法与一维无限深势阱类似，只是需要满足具体情况下的边界条件。

借助分子束外延（Molecular Beam Epitaxy，简称 MBE）技术，人们实现了在原子尺度上进行二维量子薄膜的控制生长，从而可以在实验上构建越来越接近于量子力学教科书的理论模型；再加上扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscope，简称 STM）和角分辨光电子能谱（Angle Resolved Photoemission Spectroscopy，简称 ARPES）等精密的电子结构表征技术，实现了量子尺寸效应的直接观测。图 1-3 分别给出了光电子能谱技术测量的 Fe(100)衬底上 Ag 薄膜的量子阱态[14]和扫描隧道显微谱技术测量的 Si(111)衬底上 Pb 岛的量子阱态[16]。从两种表征手段对不同体系的测量结果都可以清楚地看出，如果薄膜（或者岛）的厚度增加（即势阱变宽），允许的量子化能级之间的间隔变小，与式 1-4 的推导结果吻合。此外，图 1-3 的扫描隧道显微谱的表征结果还给出了量子阱态不断穿过费米面导致的电子态密度振荡关系。由于很多物理现象都和费米面附近的电子态密度紧密相关，所以量子尺寸效应引起的电子态密度变化可以导致很多物理量的变化[17, 18]。

1.3 电荷密度波

电荷密度波（Charge Density Waves，简称 CDW）是低维体系中重要的集体量子现象，也是凝聚态物理学领域人们最感兴趣的前沿课题之一[19]。早在 1955 年，Peierls 就在理论上预言[20]：当存在电子-声子耦合时，一维金属原子链在低温下是不稳定的。如图 1-4 所示，晶格常数 a 的一维金属原子链在低于某一温度 T_c 时，电子-声子耦合使晶格发生周期性畸变，引起原子聚化，从而原胞的晶格常数和原胞体积增大。此时的布里渊区边界移至费米波矢 $\vec{k}_F$，使费米能级恰好处于布里渊区边界的能隙里，导致体系从导体到半导体（或绝缘体）的转变。由于电子体系因能隙形成而降低的能量，大于因晶格畸变而产生的弹性势能，因此整个体系的能量降低。这种晶格分布发生周期性的聚化畸变导致的相变称为 Peierls 相变，这里的 T_c 被称为 Peierls 转变温度。伴随晶格发生周期性畸变，其中分布的电荷自身产生空间周期性调制，形成 CDW。在这种集体模式下，CDW

的波矢量$\vec{q}=2\vec{k}_F$，调制波长为$\lambda=\pi/k_F$。波长与背景晶格常数之比λ/a可能是有理数，也可能是无理数。当λ/a是有理数时，称之为公度相；否则，称之为非公度相。

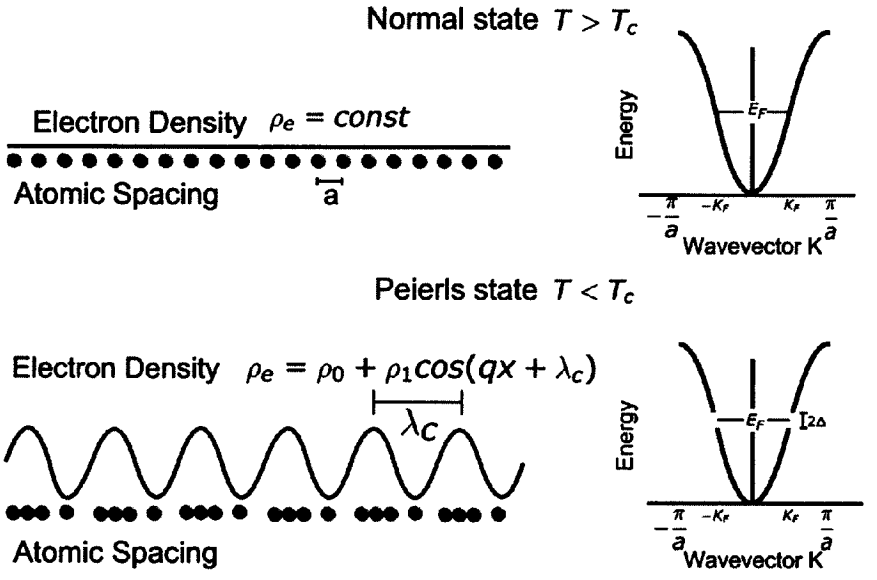


图 1-4 一维金属的 Peierls 相变示意图。

实验上，首先在蓝青铜（$K_{0.3}MoO_3$）中观测到金属-半导体转变所引起的奇异非线性导电行为[21]；随后的光反射测量和 X 射线研究分别证明了 $K_{0.3}MoO_3$ 在室温下是准一维导体[22]，而在 180K 发生 Peierls 相变[23]。后来人们在许多无机材料和有机材料中相继发现了 CDW，常见的有过渡金属三硫族化合物 $NbSe_3$[24]、TaS_3[25]，有机电荷转移盐 TTF-TCNQ[26]等。它们都是典型的一维 CDW 材料，都具有各向异性的链状结构，仅在沿链方向有轨道交叠形成高电导，因而是准一维导体。CDW 在不同方面的具体表现还包括：强烈的电场非线性效应、窄带噪音、电导对频率有依赖和非常大的介电常数等[18]。这些 CDW 导致的特殊导电行为，揭示了多电子集体效应所引起的一些完全不同于单电子导电的性质。

关于 CDW 的形成机制，目前主流的观点认为其根本上源于体系电子-声子耦合引起费米面的嵌套[27]，即费米面上存在可以通过沿着某一矢量平移而重叠

的能带。一维体系的费米面只有两个点，可以完全嵌套，发生 CDW 最显著。二维和三维体系的费米面是曲线或曲面，没有或者只能很少部分嵌套，发生 CDW 不显著。这种费米面嵌套的观点可以解释大多数材料中的 CDW 机制。

1.4 超导电性

超导电性是指某些材料在低于某一个临界温度时，电阻变为零且磁场完全不能进入材料体内的现象，这一临界温度称为超导转变温度 T_c。超导电性是一种宏观量子效应，无法单纯依靠经典物理学中的理想导电性来解释。零电阻和完全抗磁性（迈斯纳效应）是它的两个重要特征，超导电性不能等同于电阻无限小或者为零的理想导电性。

超导材料大致可以分为三类：金属单质和合金超导体、铜基超导体[28, 29, 30]和铁基超导体[31, 32]。超导转变温度 T_c 是超导材料最重要的参数。大多数金属单质超导体的 T_c 很低，其中 Nb 具有最高的 T_c（9.3 K）。合金超导体中，常压下 T_c 最高的是 Nb_3Ge，约为 23.2 K。铜基超导体和铁基超导体的最高 T_c 分别为 164 K[33]和 55 K[34]。由于这两类超导材料的 T_c 超过了所谓的 McMillan 极限[36]，因而具有更大的基础研究价值和更广泛的应用前景。

伴随着超导材料的发展，超导电性的理论发展经历了二流体模型、London 理论、Pippard 理论、Ginzburg-Landau 理论等宏观的唯象理论[37]和微观的 BCS 理论[38]。其中，BCS 理论基于电子-声子耦合机制非常成功地解释了金属单质和合金超导材料中的超导电性。铜基超导体和铁基超导体非常复杂，不能用 BCS 理论解释，经过近三十年的研究，物理学家仍然没有形成一致看法。这将会一直成为凝聚态物理研究的热点课题，直至解决。

发现新的高温超导材料是科研工作者的另一个梦寐以求的目标，每一种新的超导材料的发现都会为研究超导电性微观机制和超导材料应用提供新的平台。近年来，薛其坤研究组专注于二维超导薄膜材料的研究，在低维超导体系研究中取得了一系列重要进展。他们在 Si(111)衬底上生长了单原子层 Pb 膜和 In 膜，发现了这些最薄的金属薄膜仍然是具有 BCS 特征的超导体，并且在金属/半导体界面存在增强的电子-声子耦合[39]。他们开创性地用 MBE 方法在 $SrTiO_3$(001)衬底上生长出高质量的单层 FeSe 薄膜[8, 40]，发现了 T_c 在液氮温度以上的超导电性

[42]。最近，他们又将两个原子层厚的晶体 Ga 生长在 GaN(0001)表面上，其表现的 T_c 大约是 Ga 块体材料稳定相 T_c 的五倍[9]，如图 1-5 所示。这些实验发现，为界面诱导甚至增强的超导电性提供了有力依据，为解决高温超导机理和发现新的高温超导材料提供了新的途径。本论文的研究课题也是在这一思想指导下进行的，用 MBE 方法生长两种过渡金属二硒化物的最初目的也是为了探测相关的超导电性。

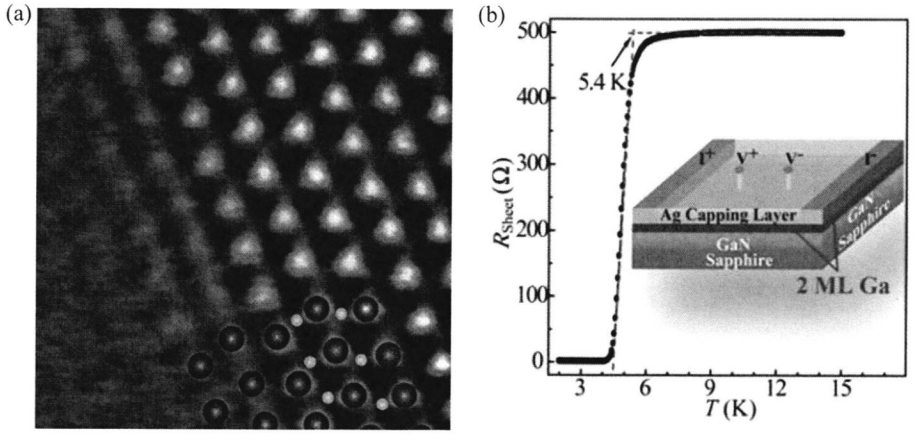


图 1-5 (a) 高分辨透射电镜图，揭示了在 GaN(0001)表面上生长的两个原子层厚的 Ga 膜的原子排布。(b) 电阻随温度的变化关系，显示两个原子层 Ga 薄膜的 T_c 为 5.4 K，插图为样品电输运测量示意图。

1.5 过渡金属二硫族化合物（TMDC）

本论文研究的两种过渡金属二硒化物可归属为过渡金属二硫族化合物（Transition Metal Dichalcogenides，简称 TMDC）。TMDC 是一系列具有相似化学成分的化合物。它们的化学式可以统一记为 MX_2，其中 M 代表过渡金属元素，X 代表 S、Se、Te 等VIA 硫族元素。根据它们的晶体结构将它们分为两大类：层状 TMDC 材料和非层状 TMDC 材料。

1.5.1 层状 TMDC 材料

常见的层状 TMDC 材料的组成元素如图 1-6 所示[43]，当 M 是图中加亮的元素时（如 Zr、Nb、Mo、Tc 等），MX_2 化合物都结晶为层状结构；当 M 是图中

部分加亮的元素时（如 Rh、Ni 等），表示其中某几种 MX_2 化合物结晶为层状结构。这些元素相互组合，可以形成 40 多种不同的层状 TMDC 材料。

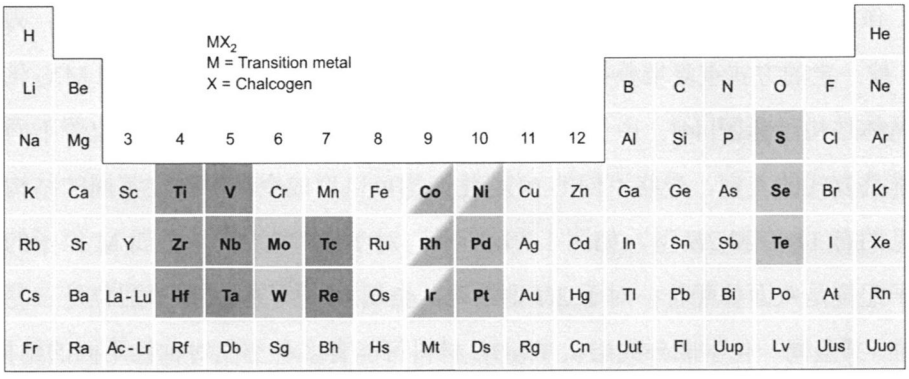


图 1-6 常见的层状 TMDC 材料。

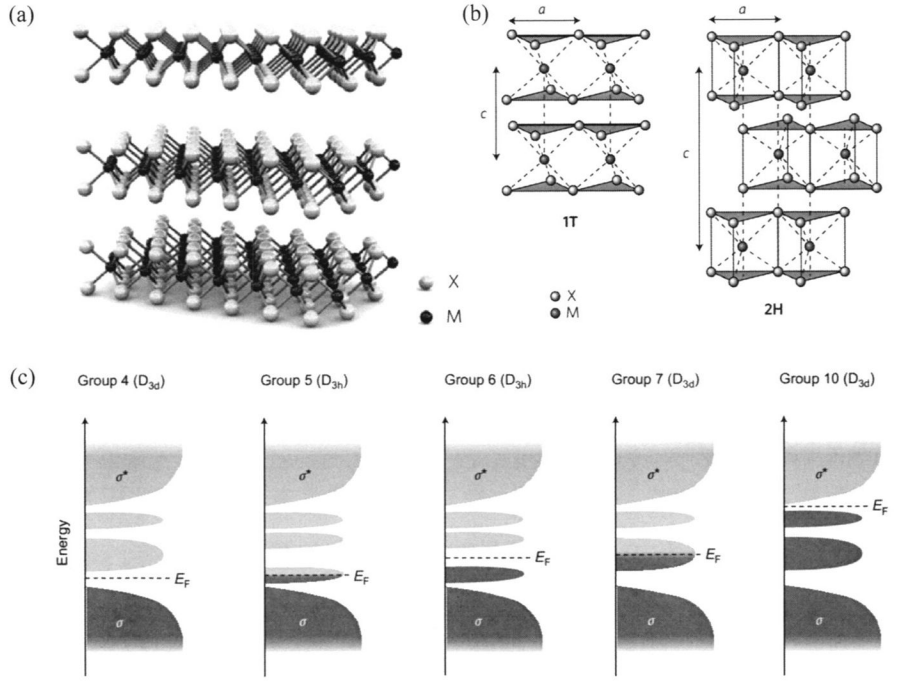


图 1-7 (a) 典型的层状 TMDC 材料晶体结构示意图。(b) 1*T* 型和 2*H* 型结构示意图。(c) 金属原子的配位类型的差异和它们 *d* 电子数目的差别，导致费米能级可以处于不同的劈裂 *d* 轨道上或者它们之间的带隙内。

就晶体结构而言，层状 TMDC 材料的基本组成单元一般为 X-M-X 状的三明治结构，即过渡金属 M 原子形成的六角格子被上下各一层由硫族 X 原子形成的六角格子所包夹。三明治内部原子层之间通过作用力很强的共价键/离子键相结合。作为基本组成单元，三明治结构之间通过范德瓦尔斯（van der Waals）力结合，按一定的方式重复堆叠构成块体材料。图 1-7(a)所示为一个典型的 MX_2 化合物晶体结构示意图[44]。由于三明治结构内部 M 原子相对 X 原子的位置不同以及堆叠方式的差别，最终不同的 MX_2 化合物可以形成空间对称性不同的结构，常见的有 1*T* 型和 2*H* 型，如图 1-7(b)所示。对于 1*T* 型结构，金属 M 原子的 X 原子配位是八面体配位；对于 2*H* 型结构，金属 M 原子的 X 原子配位是三菱柱配位。某些同一化学成分的层状 TMDC 材料可能有多种空间对称性不同的结构，并且性质有差异，因此完整的化学式需要同时包含结构和成分，例如：1*T*-$TiSe_2$ 和 2*H*-$NbSe_2$。

关于层状 TMDC 化合物的电子结构，一般情况下，金属 M 原子未成键的 *d* 轨道处于 M 原子和 X 原子形成的成键带（σ带）和反键带（σ^*带）之间的带隙内，金属原子配位类型的差异导致 *d* 轨道发生不同类型的劈裂，劈裂轨道之间再形成小带隙。另一方面，*d* 轨道电子的填充情况决定了费米能级（Fermi level，简称 E_F）的位置，这与金属 M 原子的 *d* 电子数目有关。因此，如图 1-7(c)所示，由于金属原子的配位类型的差异和它们 *d* 电子数目的差别，E_F 可以处于不同的劈裂 *d* 轨道上或者它们之间的小带隙内。再加上实际材料中一些非理想情况的因素对电子结构的影响，如结构形变、缺陷工程等，使层状 TMDC 材料具有非常丰富的电学和磁学性质。

层状材料因其低维性（二维或准二维）呈现出许多奇异的电子态行为，如超导电性[45]、量子霍尔效应[46]、CDW[47]，金属-绝缘体转变[48]等。对这些奇异现象的测量和理解，一直是凝聚态物理学家研究的前沿和焦点课题。目前，大量的科学实验探索已经发现多种层状 TMDC 材料在低温下发生 CDW 现象和超导电性，其中最典型的材料是 $NbSe_2$[49]。此外，由于三明治结构之间是很弱的 van der Waals 力，这类材料很容易被制备成插层化合物，进而引起它们的物理性质的改变。通过把金属原子（如 Li、Cu 等）或者有机分子掺入到三明治结构层间，其中很多生成的化合物具备了超导电性，甚至改变掺入层间的物质，可以对

T_c进行调控。在这些实验基础上，鉴于层状 TMDC 材料存在多重的电荷、自旋、晶格间相互作用，从上世纪 60 年代至今，这类材料一直是研究超导电性与 CDW 等不同量子态的竞争与合作现象的实验对象。

1.5.2 黄铁矿结构 TMDC 材料

除了层状 TMDC 材料，当 M 是图 1-6 中未加亮的过渡金属元素（如 Fe、Cu、Zn、Ru 等）以及某些部分加亮的元素（如 Co、Ni 等）时，MX_2材料为非层状结构。非层状 TMDC 材料晶体结构种类较多，相比层状 TMDC 材料较为复杂，其中，比较常见的两种为白铁矿结构（Marcasite）和黄铁矿结构（Pyrite）。图 1-8 为两种晶体结构示意图。本论文第二项工作是围绕黄铁矿结构 $CuSe_2$展开的，下面对黄铁矿结构 TMDC 材料作简单介绍。

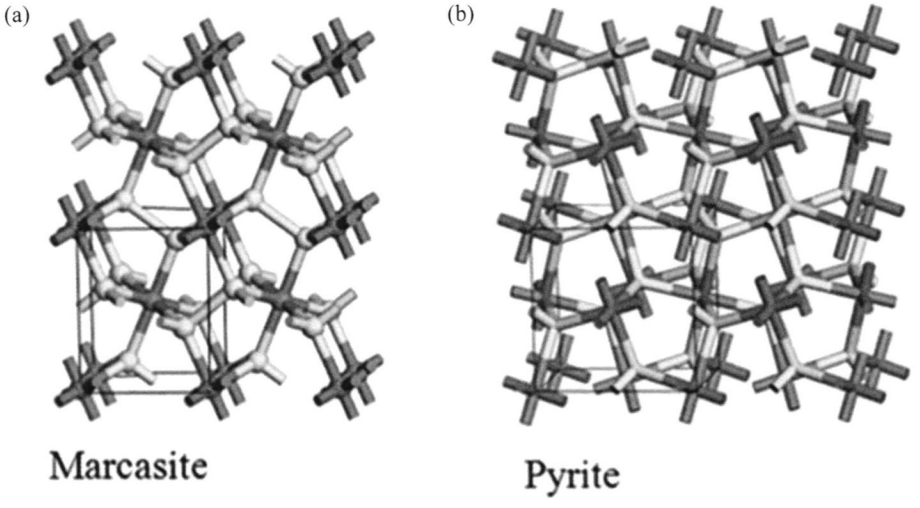


图 1-8 白铁矿结构（Marcasite）和黄铁矿结构（Pyrite）示意图。蓝色代表金属 M 元素，黄色代表硫族 X 元素。

黄铁矿结构属于立方晶系（Cubic Structure），其空间群为 *Pa*3，可以看成是由阳离子和阴离子二聚体分别组成两个面心立方晶格嵌套而成的 NaCl 结构。对于黄铁矿结构 TMDC 材料而言，M^{2+}阳离子占据立方晶格的面心位置，硫族元素X_2^{2-}二聚体阴离子的中心刚好在立方晶格棱边的中心以及立方晶格的体心位置上。M 原子与周围的六个 X 原子构成八面体配位，X 原子与周围的三个 M 原子

和一个 X 原子构成四面体配位。X_2^{2-}二聚体阴离子沿着三重轴排列，三重轴的分布是分立的，互不相交。

与层状 TMDC 材料类似，黄铁矿结构 TMDC 材料的电子结构与金属元素的 d 电子数目和具体的硫族元素密切相关，因而它们的物理性质差异很大。考虑自旋最低的电子组态，金属 d 电子排布为$t_{2g}^6 e_g^n$，以金属 M 分别为 Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 X 为 S 举例，此时对应的 n 分别为 0、1、2、3、4。没有 e_g 电子的 FeS_2 是非磁性能带绝缘体，有 1 个 e_g 电子的 CoS_2 是巡游铁磁体，有 2 个 e_g 电子的 NiS_2 是反铁磁 Mott 绝缘体，有 3 个 e_g 电子的 CuS_2 是金属，有 4 个 e_g 电子的 ZnS_2 是抗磁绝缘体。若 X 为 Se，除了 $FeSe_2$ 和 $ZnSe_2$ 之外，其余都是顺磁性金属。这表明电子关联可能在黄铁矿结构 TMDC 材料中有重要作用，有一定的基础研究价值。

丰富多样的物理性质使得黄铜矿结构 TMDC 材料显示出很多潜在的应用前景。例如，FeS_2 是很好的太阳能电池吸收材料，CoS_2 是一种铁磁材料，$CoSe_2$ 近年来常被研究用来嵌入 Li 元素，作为可充电电池的电极。此外，RuS_2 被预言是效率最高的加氢脱硫催化剂，目前已有实验开始对其表面结构和性质进行仔细研究[50]。

1.6 薄膜生长

探索二维量子薄膜材料的生长是本论文中研究课题的重要组成部分。薄膜生长过程中的基本原理和机制，对我们选择生长条件和理解生长结果有重要的指导作用。一个一般意义的薄膜生长图像是：原子沉积在衬底上，首先通过一定的方式相遇结合在一起，形成原子团；然后新的原子不断加入这些原子团，使他们稳定长大称为较大的原子岛；随着沉积过程的继续，原子岛不断长大，并在这个过程中发生岛之间的结合，形成通道网络结构；再继续沉积，原子将填补通道间的空隙，形成连续薄膜[51]。

薄膜生长涉及一系列复杂的非平衡过程，是动力学因素（如生长速率、生长温度等）和热力学因素（如界面相互作用、表面能和界面能、晶格匹配等）相互竞争的结果。生长的微观机制通常利用 Terrace-Step-Kink（TSK）模型[52]描述，如图 1-9(a)所示，表面上的主要构成包括平台（terrace）、台阶（step）、扭折（kink）

等。薄膜生长过程中，原子在这样的表面上发生吸附、脱附、扩散、聚集成核和原子岛的长大等动力学过程[53]，如图 1-9(b)所示。原子通常要克服一个额外的 Ehrilich-Schwoebel 势垒才能扩散到不同的平台上，形成平整的外延层。

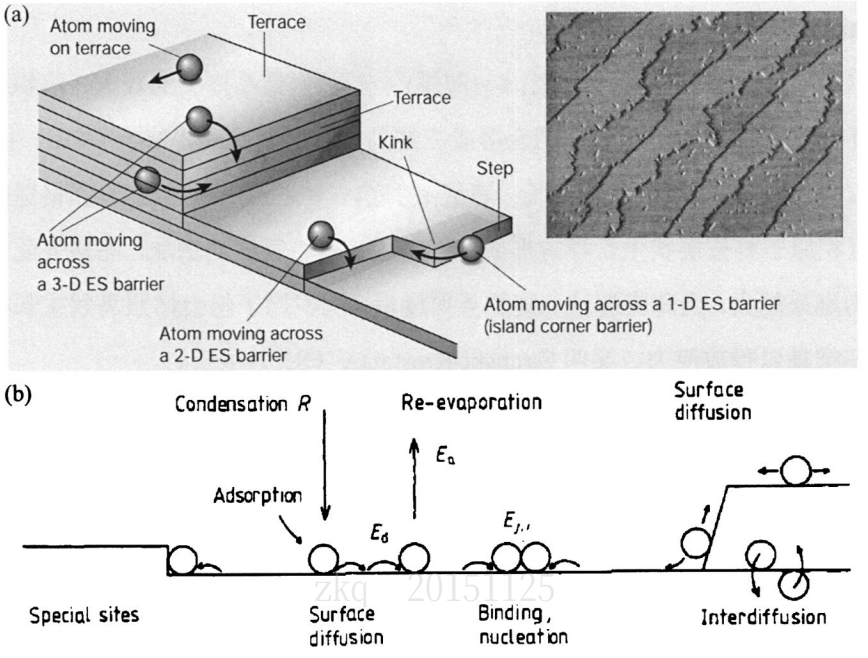


图 1-9 (a) 薄膜表面的 TSK 模型，插图为 Si 薄膜表面的 STM 图像，与 TSK 模型一致。(b) 薄膜生长过程中原子成核和生长的示意图。

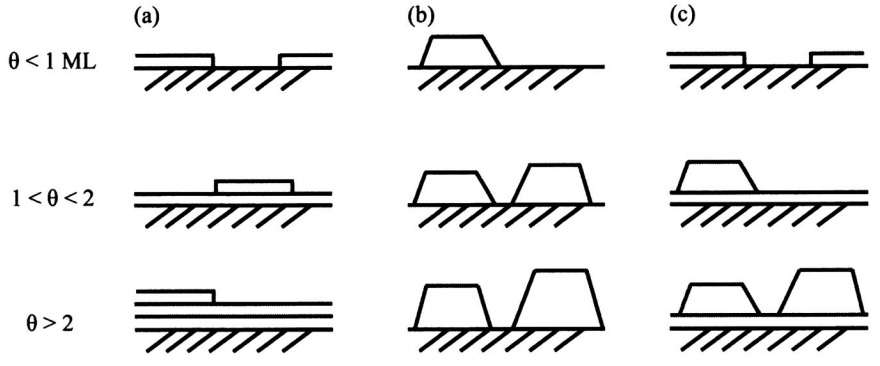


图 1-10 薄膜生长模式示意图。(a) 层状生长。(b) 岛状生长。(c) 先层状生长后岛状生长。

在热力学平衡下，根据衬底的表面能γ(衬底)、外延层的表面能γ(薄膜)和界

面能γ(界面)的相对强弱，以及晶格失配所导致的应变能，薄膜生长模式可以简单地分为以下三种（图 1-10）：

（1）层状生长：满足γ(衬底) ≥ γ(薄膜) + γ(界面)且晶格失配较小，沉积原子倾向于与衬底原子键合，原子一层接着一层地生长成平整的薄膜，又叫 Frank-van der Merwe（FM）生长；

（2）岛状生长：满足γ(衬底) ≤ γ(薄膜) + γ(界面)且晶格失配较大，沉积原子倾向于与其它的沉积原子相互结合形成三维岛，又叫 Volmer-Weber（VW）生长；

（3）先层状生长后岛状生长：满足γ(衬底) ≥ γ(薄膜) + γ(界面)且晶格适配较大，沉积原子将按层状生长模式形成二维薄膜，随着厚度的增加，晶格失配引起的应力越来越大，当薄膜超过一定临界厚度后，沉积原子将会按照岛状生长模式形成三维岛以释放应力，又叫 Stranski-Krastanov（SK）生长。

还有一种特殊的情况发生在异质外延生长层状化合物中，此时衬底的表面没有悬挂键，外延层与衬底之间是 van der Waals 作用。弱的层间相互作用可以极大降低对外延层和衬底晶格匹配的要求，晶格失配的应力甚至可以完全释放，这种生长方式叫做 van der Waals 外延[54]。对于有悬挂键的衬底，若利用某些元素将衬底表面的悬挂键饱和，再生长层状材料，也可以实现 van der Waals 外延。本论文中讲到的 graphene 表面 $TiSe_2$ 薄膜的生长就属于 van der Waals 外延。

实际的薄膜生长受各种客观环境条件影响，往往不会达到热力学平衡态。因此，生长动力学因素对薄膜的生长有着至关重要的作用，不同的生长条件所获得的结果可能是完全不同的。目前虽然有很多模型和计算解释[55]，但重复制备出高质量的单晶薄膜往往更加依赖于不断地尝试和经验积累。

1.7 论文结构和主要内容

论文的结构和主要内容如下：第一章为引言，总领全文；第二章为实验仪器和实验原理，介绍材料的制备和表征手段；第三章和第四章是论文的主要研究工作部分，分别涉及：（1）1*T*-$TiSe_2$ 薄膜的 MBE 生长和 STM/STS 研究；（2）黄铁矿结构 $CuSe_2$ 的 MBE 生长和 STM/STS 研究。第五章为结论，是整体工作的总结。

第二章　实验仪器和实验原理

2.1 实验仪器介绍

工欲善其事，必先利其器。掌握实验仪器和实验原理，是我们开展实验工作的前提。本论文所涉及的实验仪器是一台日本 Unisoku 公司生产的超高真空（Ultra High Vacuum，简称 UHV）低温扫描隧道显微镜（Low Temperature Scanning Tunneling Microscope，简称 LT-STM）与分子束外延（Molecular Beam Epitaxy，简称 MBE）联合系统。图 2-1(a)是该仪器的照片，整个系统分为四个腔室：快速进样室（Fast Entry Lock Chamber）、分子束外延室（MBE Chamber）、样品转换室（Conversion Chamber）和低温扫描隧道显微镜室（LT-STM Chamber），各个腔室之间用闸板阀隔开，通过水平和竖直方向的磁力杆来实现样品和针尖在四个腔室之间的传递。

zkq　20151125

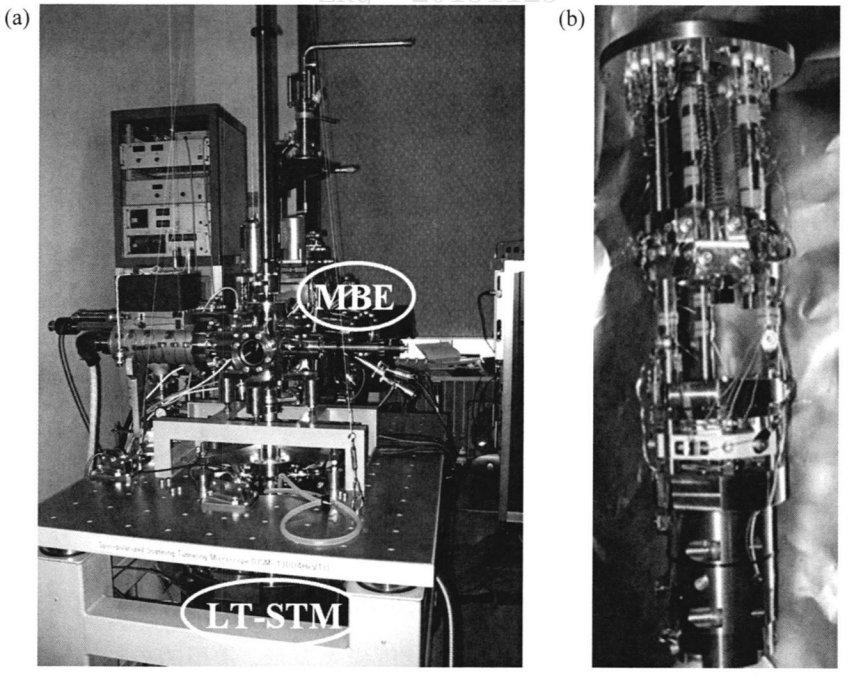


图 2-1 (a) 超高真空低温扫描隧道显微镜与分子束外延联合系统实物照片。(b) STM 部分的实物照片。

整个系统的真空由离子泵维持，真空水平好于 1×10^{-10} Torr。MBE 室中有一个四维（三维平动和一位转动）高精度样品操纵台，用于进行样品的处理和生长，以及调控样品的温度。样品可以通过直接电流加热最高至约 1500°C，降温主要是通过样品操纵台上的冷却池实现。冷却池内置铜辫子与样品架相连，向冷却池中通入液氮流，通过铜辫子的热传导实现对样品架的降温，再通过调节液氮的流量，样品温度可以实现从 100 K 到室温的调控。MBE 室配有 CreaTec 公司生产的努森扩散炉（Knudsen Diffusion Cell，简称 K-Cell）和自制的 Ta 船简易蒸发源，用以蒸镀 Ga、Ag、Cu、Fe、Bi、Ti、Se 和 Te 等元素，进行金属薄膜和二元化合物的生长。此外，MBE 室中还配有氩离子枪，可以进行金属衬底的清洁和某些样品表面的处理。

LT-STM 室以长杆 Insert 的形式插入 Cryogenic 公司的杜瓦中，内部的主要组成部分是 Unisoku 公司制造的 STM，图 2-1(b)是该 STM 部分的实物照片。向杜瓦中注入液氮或液氦，可以使 STM 的工作温度分别降至 78 K 和 4.4 K。在液氦温度下，通过 Pump 技术降低温度和 Lakeshore 控温仪 PID 反馈控制加热，可进行 2.5 K 至 300 K 的变温实验。由于整个 STM 都放在低温杜瓦中，可以同时对样品与针尖降温，减少了热噪音；加上设备配有的减震坑、空气腿气动隔离实验台和 STM 部分的悬挂弹簧三级减震系统，使整个仪器的噪音很小；仪器经过严格接地后，噪音水平达到 fA 量级。该系统还配有超导磁体，可以对样品施加沿垂直方向最大 7 T 的磁场，丰富了科学研究的实验条件。

本论文工作在这台仪器上进行过程中涉及到的实验技术有：超高真空技术、分子束外延技术、低温技术、扫描隧道显微镜和扫描隧道显微谱技术等。下面简要介绍这些实验技术和相关的辅助设备。

2.2 超高真空技术

从工程技术的观点，真空泛指将一特定空间内部的部分气体抽掉，使其压力小于一个标准大气压的气体状态[56]。我们也可以通俗地把稀薄的气体状态称为真空。真空度的高低用真空系统内气体的总压强来表示，常用的单位有标准大气压（atm）、帕斯卡（Pa）、毫巴（mbar）、托（Torr）等。这些压强单位间的换算关系如表 2-1 所示。我们实验仪器的真空度以 Torr 为单位。

在只需粗略指出真空度的范围而无需示明具体数值时，按照压强大小，将真空划分为以下 5 个区域：粗真空（10^{5}~10^{3} Pa）、低真空（10^{3}~10^{-2} Pa）、高真空（10^{-2}~10^{-6} Pa）、超高真空（10^{-6}~10^{-10} Pa）和极高真空（10^{-10} Pa 以下）。

表 2-1 压强单位换算表

	Pa	Mbar	Torr	atm
Pa	1	0.01	7.5006×10^{-3}	9.8692×10^{-6}
mbar	100	1	7.5006×10^{-1}	9.8692×10^{-4}
Torr	1.33322×10^{2}	1.33322	1	1.31579×10^{-3}
atm	1.01325×10^{5}	1.01325×10^{3}	760	1

根据理想气体状态方程 $P=nk_BT$ 和气体分子运动理论给出的理想气体平均自由程 $\lambda=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$（式中 P 表示气体压强，n 是气体分子密度，k_B 是玻尔兹曼常数，T 是气体的绝对温度，d 表示气体分子的直径）[57]，可以看出气体压强越大，分子密度越大，则平均自由程越短。就物理现象来说，粗真空下以分子相互碰撞为主；低真空下分子相互碰撞及分子与器壁碰撞相当；高真空下以分子与器壁碰撞为主；超高真空和极高真空下分子与器壁碰撞极少。可见，只有在超高真空下，分子的平均自由程足够长，我们才能利用 MBE 生长纯度极高、缺陷极少的样品。此外，为了对样品表面进行原子尺度的表征，更真实地探测到样品表面本征的电子态特征，就要使样品表面长时间保持清洁，不受其他气体分子的污染，我们的样品必须在超高真空下保存。

为了获得和维持 1×10^{-10} Torr 的超高真空，我们需要一系列不同功能的真空泵逐级联合对系统进行抽气。这些泵包括：机械泵、涡轮分子泵、钛升华泵和溅射离子泵。前两种是排出型真空泵，其原理是将气体由泵的入口端压缩到出口端，并排出泵体外；后两种是吸附型真空泵，其原理是利用各种吸气作用将气体吸附在泵体内以达到降低气体压强的目的。

图 2-2(a)显示的是一款法国 Alcatel 公司生产的油封式机械泵，其原理如图 2-2(b)所示。油封式机械泵内有一圆柱形空腔，空腔上有进气口和出气口，通过

一个偏心的圆柱转子，将气体从进气口吸入腔内，然后压缩并从出气口排出，如此周而复始。为了保证在吸气和排气时空腔间不漏气，需要用特定的蒸汽压较低而有一定黏度的机械泵油进行密封。为防止返油造成腔壁的污染，通常会在进气口加电磁阀。此外，使用时还要注意定期补充或者更换机械泵油。图 2-2(c)显示的是英国 Edwards 公司生产的一款涡旋泵，是一种实验室常用的干式机械泵，其原理如图 2-2(d)所示。其泵体由固定涡旋片和旋转涡旋片两部分组成。进气口进来的气体在固定、旋转涡旋片之间构成的空间内随着螺旋线的运动，由进气口带向排气口，并在此过程中被压缩，达到排气的目的。这两种机械泵都可以直接把系统压强从大气状态抽到 10^{-4} Torr 的真空，可单独使用，也可以做为分子泵的前级泵。

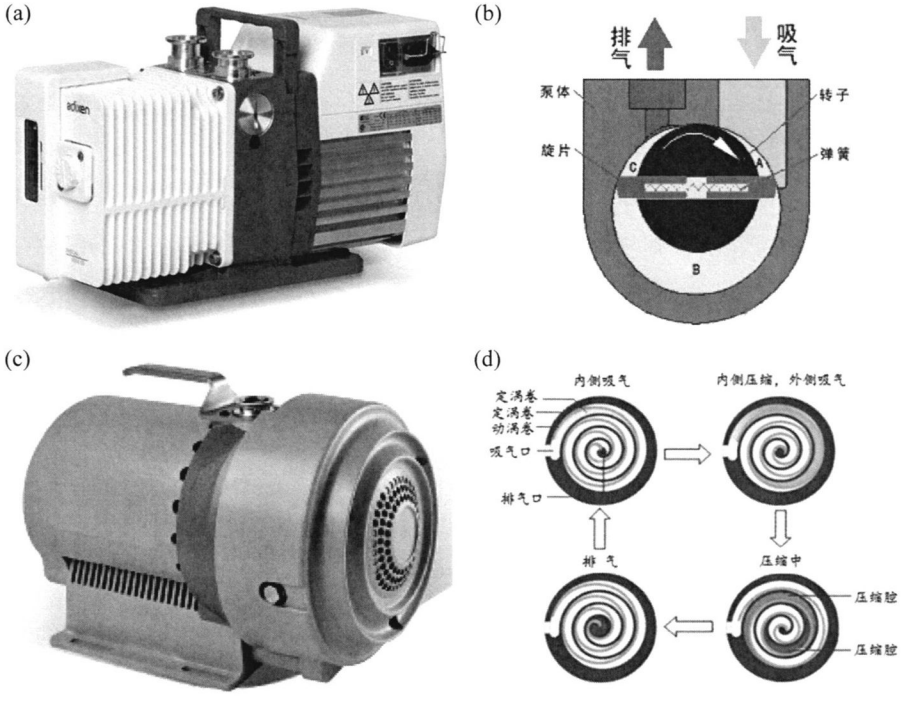


图 2-2 (a) Alcatel 油封式机械泵实物照片。(b) 油封式机械泵原理图。(c) Edwards 涡旋泵实物照片。(d) 涡旋泵原理图。

图 2-3(a)是一款德国 Pfeiffer 公司生产的涡轮分子泵，其原理如图 2-3(b)所示。涡轮分子泵内装有许多轮叶，每一轮叶上有许多斜置叶片。轮叶转动时有与电风

扇轮叶类似的作用，能将气体从一方抽向另一方。轮叶高速旋转时，将动能传递给与叶片碰撞的气体分子，使气体分子获得定向动量而被排出真空腔体。涡轮分子泵对分子量大的气体（如 N_2）抽气效率很高，但对 H_2、He 等小分子量气体的抽气效率很差。涡轮分子泵正常工作需要小于 10^{-2} Torr 的前置压强，一般的机械泵可作为前级泵。涡轮分子泵进入正常转速后，如果对被抽腔体及泵体烘烤除气，极限真空可以达到 10^{-10} Torr。涡轮分子泵工作时要尽量保持稳定以免损伤轴承，也要防止固体碎屑进入泵内造成叶片的损伤。

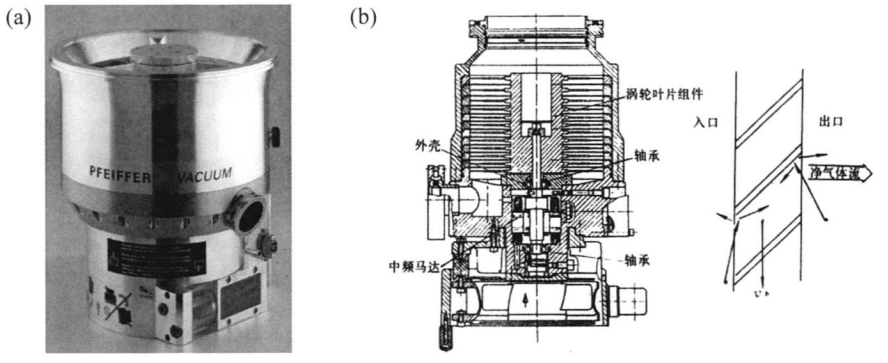


图 2-3 (a) Pfeiffer 涡轮分子泵实物照片。(b) 涡轮分子泵原理图。

图 2-4(a)显示的是一款美国 Varian 公司生产的钛升华泵，其结构如图 2-4(b)所示。钛升华泵通过在短时间内用很大的电流加热钛丝，使其升华为钛蒸汽，并在泵壳表面上和真空腔壁上形成新鲜活性钛膜，利用金属钛对气体有很强烈的化学吸附作用迅速提高系统真空度。钛升华泵通常作为辅助泵与溅射离子泵联合使用，通常工作在 10^{-4}~10^{-12} Torr 的真空范围内。

图 2-4 (c)显示的是一款美国 Varian 公司生产的溅射离子泵，其原理如图 2-4 (d)所示。溅射离子泵内的阳极为一系列薄壁不锈钢圆筒，阴极是两块薄钛板，分置于阳极两侧。阳极、阴极一起装于不锈钢外壳中，整个壳体置于一磁力线方向平行于阳极筒轴向、磁通密度约为 0.1~0.2 T 的磁场中。工作时阳极与阴极间加有 3~7 kV 的直流高压，从而产生潘宁放电。放电产生的离子轰击阴极时，会引起金属钛的溅射，溅射的钛沉积于阳极筒内壁及阴极上离子轰击较少的部位，从而形成连续新鲜的活性钛膜吸气，并连续掩埋吸附于阳极筒内壁及阴极边角部位的气体分子，尤其是惰性气体分子。溅射离子泵的抽气作用也是基于活性钛膜

的吸附作用和电清除作用，但其钛膜的形成是由放电引起的阴极溅射来实现的。通过溅射离子泵，极限真空一般可达 10^{-11} Torr。溅射离子泵具有无振动、无噪音、寿命长、操作简单等优点，常将其做为超高真空维持泵。

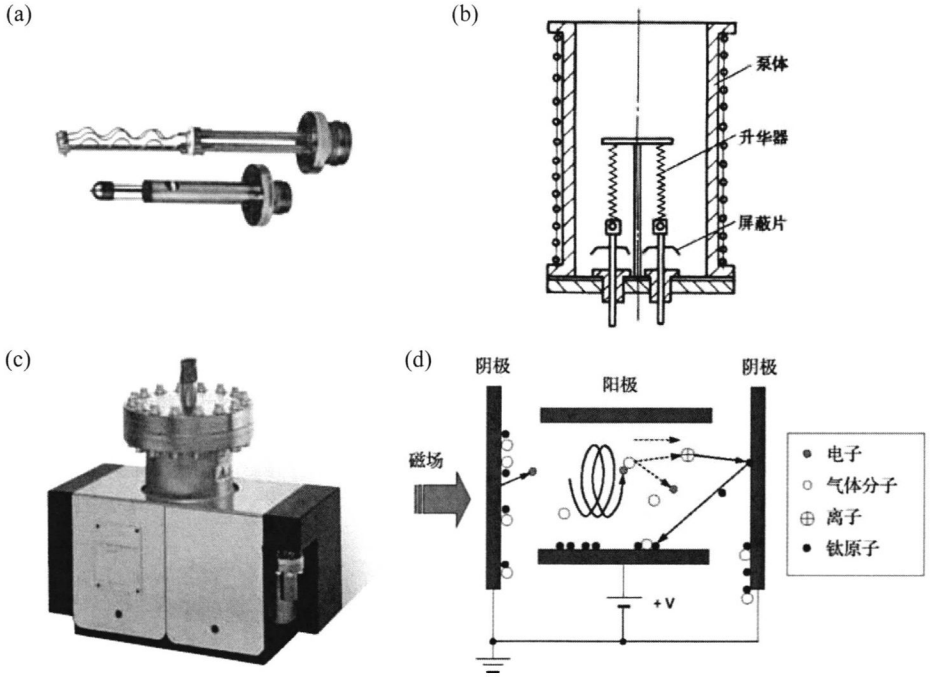


图 2-4 (a) Varian 钛升华泵实物照片。(b) 钛升华泵结构图。(c) Varian 溅射离子泵实物照片。(d) 溅射离子泵原理图。

实际获取超高真空的过程中，在确保腔体各连接处密封良好情况下，首先要用以机械泵联合分子泵将系统抽至约 10^{-7} Torr 的真空，然后通过加热带或者加热丝将腔体包括离子泵和钛升华泵烘烤至 150°C 左右保持大约 48 小时，排出腔壁及其他真空部件上吸附和溶解的气体。烘烤时升降温速率不能太快，以防止玻璃窗、陶瓷等脆弱部件由于冷热不均发生破裂。烘烤完成待腔体冷却后，真空一般能达到约 10^{-9} Torr，此时可以开启离子泵，并间断的开启钛升华泵使真空达到 10^{-10}~10^{-11} Torr 的目标真空，同时需要关闭腔体与分子泵、分子泵与机械泵之间的阀门，然后关闭分子泵、机械泵，以防止机械泵的油返入到分子泵或真空腔内。此后主要依靠离子泵和钛升华泵来维持超高真空。

热阴极电离真空计（又称为离子规）是测量系统真空度的常用设备，可工作

在 10^{-4}~10^{-11} Torr 的真空环境下。它通过热灯丝发射电子，经高压加速后将真空中的气体分子电离，然后测量电离分子的离子流获知真空度。除此之外，超高真空系统常用的真空零部件还包括真空闸板阀、观察窗、密封圈、波纹管等。

2.3 分子束外延技术

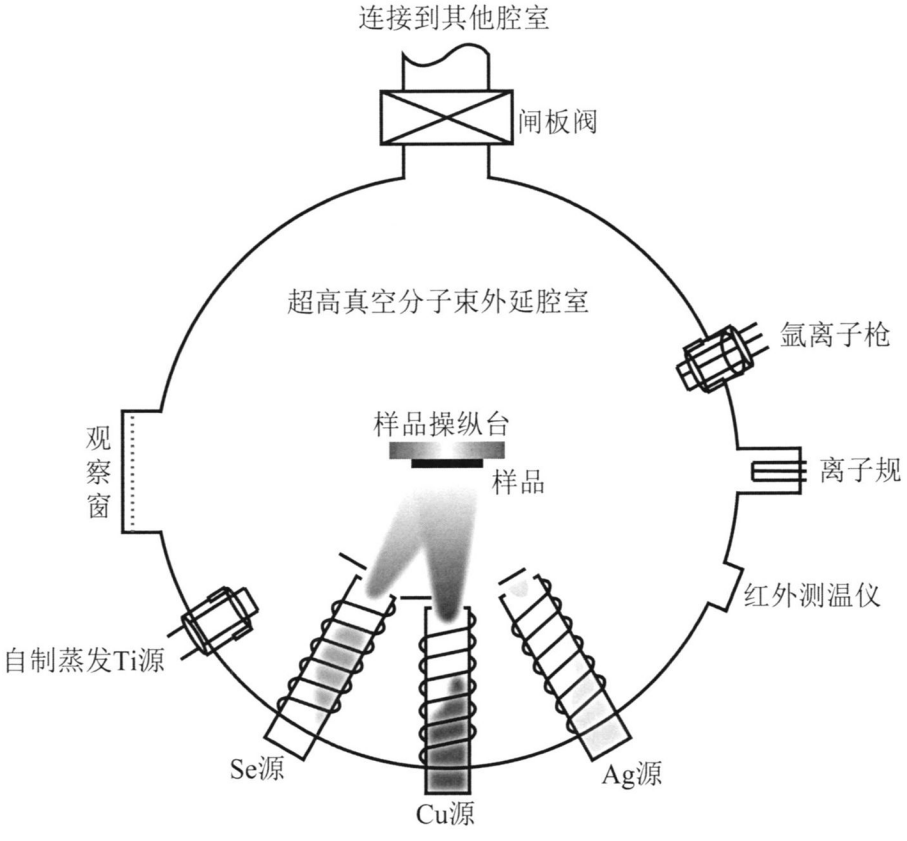
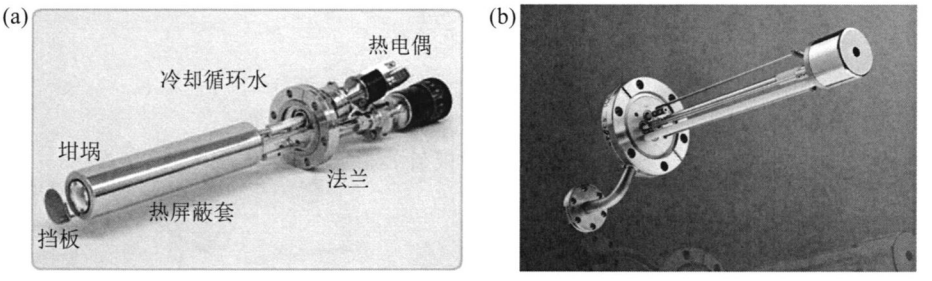


图 2-5 分子束外延系统示意图。

分子束外延（Molecular Beam Epitaxy，简称 MBE）是由美国贝尔实验室的 A. Y. Cho 和 J. R. Arthur 于 20 世纪 60 年代后期发明的一种生长单晶材料的方法[58, 59]，首先在半导体化合物 GaAs 薄膜的外延生长中获得成功[60]，现在已经成为生长各种半导体薄膜的重要方法之一。其基本原理是在超高真空的条件下，

通过高温蒸发、辉光放电离子化、气体裂解和电子束加热蒸发等方法，使具有一定动能的分子或原子沉积到洁净的单晶衬底表面，发生吸附、迁移或在表面发生反应后实现材料的外延生长。MBE 生长是气相原子沉积到衬底表面变为固相的过程，本质上是一种非平衡的动力学过程，因而可以制备出按普通热平衡方法难以得到的薄膜材料，其生长源的束流、衬底温度是重要的生长调控参数。MBE 最重要的方面是其生长速率低，可以实现对外延生长薄膜层厚的精确控制，并可实现亚单层薄膜的生长。图 2-5 显示了我们仪器上的 MBE 系统示意图，主要由超高真空腔体、若干热蒸发源、样品操纵台、氩离子枪等组成。



2015 - ISTIC

图 2-6 (a) 标准努森扩散炉实物照片。(b) Specs 氩离子枪实物照片。

蒸发源是 MBE 系统的重要组成部分，我们可以根据源材料的蒸发特征和具体生长要求选择不同的蒸发源。标准的 MBE 系统上一般固体材料多使用努森扩散炉（Knudsen Diffusion Cell，简称 K-Cell），如图 2-6(a)所示。它主要包括挡板、坩埚、热屏蔽罩、加热丝（在热屏蔽罩内均匀缠绕在坩埚周围）、热电偶和冷却循环水等几部分组成。坩埚用于盛放待蒸发的固体原料，一般由氧化铝（Al_2O_3）或者热解氮化硼（PNB）做成，需要根据源材料的性质选择对应的类型，可以耐受 2000°C 不分解。坩埚周围均匀缠绕加热丝对坩埚进行加热，外围有冷却循环水和热屏蔽罩来屏蔽加热丝的热辐射，从而减小对真空腔及周围蒸发源的影响。热电偶用来测量坩埚温度，通过配套的控制单元可以精确地控制蒸发源的蒸发温度和升降温速率，精度达 0.1°C。挡板作为蒸发束的开关，用来精确控制生长时间。标准 MBE 系统装有多个 K-Cell 蒸发源，便于进行多元素共沉积和掺杂的研究。K-Cell 蒸发源使用简单方便，但价格昂贵。如果对生长束流精确度和稳定性要求不高，可以使用自制的简易蒸发源。最常用方法是将薄的 Ta 片做成船形，

把固体原料置于钽船中心，通过直流加热的方式使其蒸发。本论文的实验中用到的 Cu 源、Ag 源和 Se 源为 K-Cell 蒸发源，Ti 源为自制简易蒸发源。

样品操纵台不仅作为衬底的放置支撑，还可以根据生长的需要对衬底加热或降温。对于 Si、SiC 和掺杂的 $SrTiO_3$ 衬底，可以用电流源直接加热的方式，按照相关文献已经成熟的处理方法，获得原子级平整的干净表面。对于金属单晶衬底，则常用氩离子溅射加退火的方法。图 2-6 (b)显示的一款德国 Specs 公司生产的氩离子枪，其原理是将氩电离后，氩离子在电场加速下获得动能轰击衬底，使衬底表面原来吸附的杂质脱附，并引入轻微的表面损伤；再通过加热衬底退火，使表面原子迁移以修复表面。预留的观察窗口可以使用红外测温仪测量衬底温度。典型的 MBE 系统上还配有反射式高能电子衍射仪（Reflection High Energy Electron Diffraction，简称 RHEED）[61]，可以对外延生长过程进行实时原位监测，并提供有关生长速率、表面形貌等各种信息，便于进行生长过程和生长机理的研究。

最新的 MBE 技术还在新型电子器件制造、电磁应用、光学应用等领域中，被用于氧化物材料的沉积。为了实现这些目的，MBE 系统必须进行改进，从而能够与氧源协同作用[62]。

2015 ISTIC

2.4 扫描隧道显微镜

1981 年美国 IBM 公司瑞士苏黎世实验室的 G. Binnig 与 H. Rohrer 根据量子隧穿效应发明了扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscope，简称 STM）[63, 64]。这是一种探测物质表面结构的仪器，其空间分辨率在横向和纵向可以分别达到 1 Å和 0.1 Å，可以在实空间获得物质表面的原子结构信息。这项发明问世不久就确认了 Si(111)表面 7×7 重构的形貌图[65]，一举解决了长达十多年的科学争论，显示出它的巨大威力，开拓了纳米科学和技术的全新研究方法。两位科学家也因此而获得了 1986 年的诺贝尔物理学奖。

经过近 30 年的发展，在表面成像技术基础上，局域电子态测量[66]、功函数成像[67, 68]、原子分子操纵[69]等多项技术的突破，使 STM 成为纳米科学领域的重要研究手段。此外，科研工作者根据研究需要，不断引入了很多极端物理条件，如超高真空、极低温、矢量强磁场等[70]，从而大大拓展了 STM 在凝聚态物理领域研究的深度和广度。更进一步地模仿 STM 成像技术，研究绝缘材料

的原子力显微镜（Atomic Force Microscope，简称 AFM）[71]和研究磁性材料的磁力显微镜（Magnetic Force Microscope，简称 MFM）[72]等应运而生，现将它们统称扫描探针显微镜（Scanning Probe Microscope，简称 SPM）。

STM 在本论文的课题研究中是非常重要的实验手段，是我们观察样品的形貌和电子结构的"眼睛"。下面就结合我们的实验仪器，介绍 STM 基本原理、构造和相关的实验技术。

2.4.1 STM 基本原理

STM 的基本原理是量子力学中的隧穿效应[73]，即两个分离的导体只要足够近，一旦施加偏压，电子就会穿过两者的间隙，产生电流。类似地，在我们的 STM 中，接地的针尖、导电性良好的样品以及它们之间的真空势垒组成所谓的隧道结，如图 2-7 所示。当针尖靠近样品表面，真空的宽度 d 约为 1 nm 时，两者的电子波函数发生交叠。在外加偏压 V 的作用下，电子会穿过真空势垒从一侧隧穿至另一侧，产生隧穿电流。当 $V>0$ 时，电子由针尖流入样品空态（费米能级 E_F 以上的电子态），隧穿电流反映的信息对应于样品的空态，反之当 $V<0$ 时，电子由样品的占有态（E_F 以下的电子态）流入针尖，此时隧穿电流反映的信息对应于样品的占有态。

隧穿电流的大小正比于样品电子态在针尖处的几率，当 $V>0$（$V<0$）时，所有在 E_F 和 E_F+eV（E_F-eV）之间的电子态都会贡献隧穿电流 I。它的表达式为：

$$I = \sum_{\varepsilon=E_F}^{E_F \pm eV} \rho_s(0,\varepsilon)\exp(-2\kappa d) \qquad \text{式 2-1}$$

其中，ρ_s 为样品电子局域态密度，$\kappa = \sqrt{2m\phi}/\hbar$，$\phi$ 为隧道结有效势垒高度，对一般金属 $\kappa \approx 1$ Å^{-1}。式 2-1 清楚地给出了隧穿电流指数地依赖于针尖和样品之间的距离 d，每当 d 变化 1 Å时，隧穿电流就大约变化一个数量级。通过记录样品表面上每一点的隧穿电流值，即实现样品表面在空间的成像。利用隧穿电流对样品与针尖之间的距离非常敏感这一性质，STM 可以测量出表面的微小起伏，从而获取原子级分辨图像。

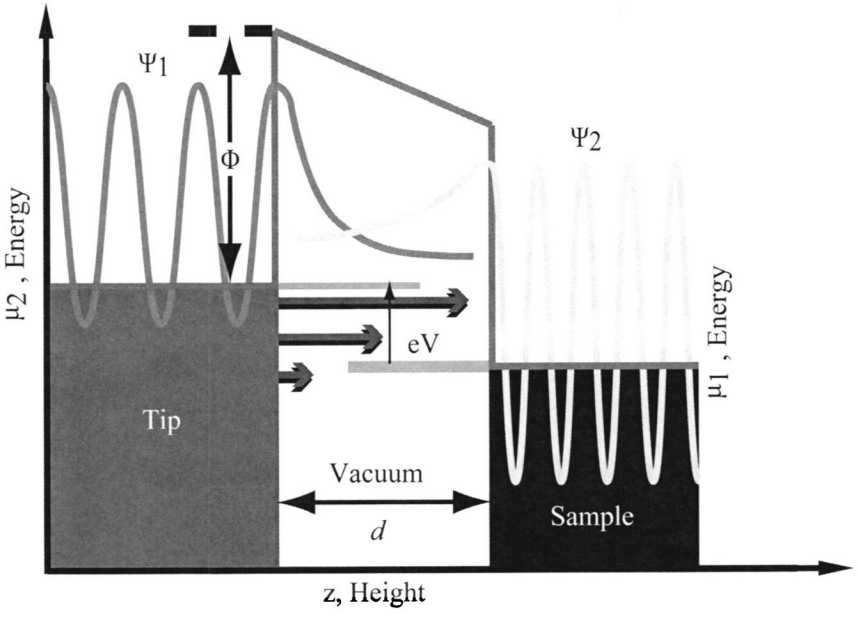


图 2-7 STM 针尖和样品电子隧穿示意图。

2015 ISTIC

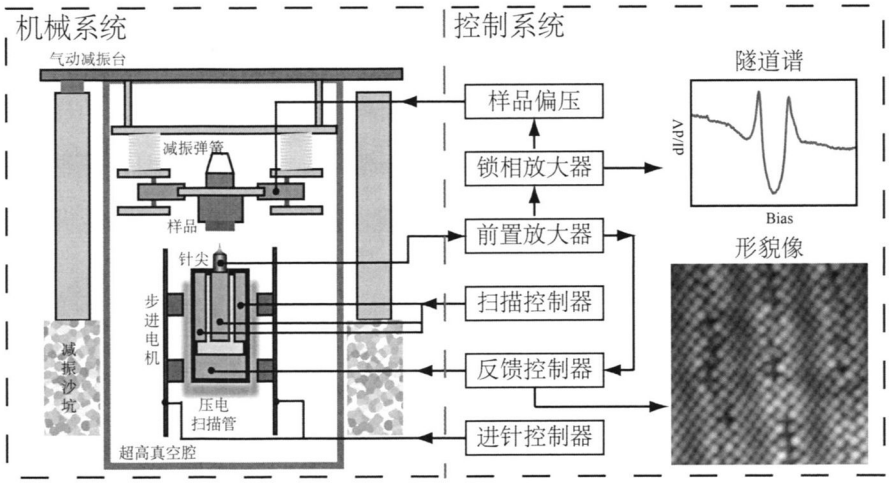


图 2-8 STM 系统基本构造示意图。

2.4.2 STM 基本构造

本论文的实验中使用的 STM 基本构造可以分为机械系统和控制系统两部分，其中机械系统包括减震隔离系统、超高真空腔体、步进电机、压电扫描管、

针尖等，控制系统包括前置放大器，反馈控制器、进针控制器、扫描控制器、信号采集电路以及计算机终端等，如图 2-8 所示。下面就主要部分进行介绍。

（一）减震隔离系统

良好的震动隔离是进行 STM 实验测量的必要保证。我们的 STM 采用三级减震设计：减震沙坑、气动减震台和减震弹簧。首先，整个仪器放置的混泥土地基通过减震沙坑与实验室的混泥土地基隔开；其次，仪器本身固定在一个气动减震台上，采用气动隔离和平板弹性堆积减震；最后，步进电机、压电扫描管、样品架等 STM 的核心部件通过减震弹簧悬挂起来。前二者过滤掉了 20 Hz 以上的震动噪声，仔细调节减震弹簧和 STM 头附近的连线可以减低更低频率的震动噪声。一般来讲，弹簧系统的固有频率越低，STM 头的固有频率越高，减震效果越好。

（二）步进电机

步进电机是进针的装置，其作用是将针尖逐步逼进到能与样品产生隧穿电流的位置。它是一个三棱柱形的滑块，三个面上各有一对压电陶瓷片，压电扫描管和针尖位于滑块内部。我们仪器的步进电机采用潘庶亨最早提出的爬虫式进针方式[74]，其原理是利用压电陶瓷片的形变带动压电扫描管和针尖的整体运动。首先，给压电陶瓷片加缓变电压，陶瓷片发生剪切形变，带动压电扫描管和针尖整体向前移动；接着，突然改为反向电压，陶瓷片达最大的反向形变，但压电扫描管由于惯性保持不动；最后，缓慢降低电压至零，压电陶瓷片恢复形变继续带动压电扫描管和针尖向前运动。如果在进针过程中同时探测隧穿电流 I，并与设定值比较，最终能使针尖到达隧穿状态。

（三）压电扫描管

压电扫描管是利用压电陶瓷材料（$Pb(Zr,Ti)O_3$，PZT）的逆压电效应，控制针尖三维运动进行扫描的装置。给压电扫描管加上电压后，其上的压电陶瓷材料会产生形变，形变量的大小与电压成线性关系。对一般的压电材料，1 V 的电压可产生 5~10 nm 的形变，因此可以精确控制针尖在三维空间、纳米尺度内移动。

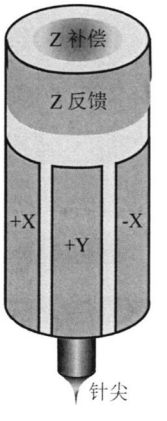


图 2-9 压电扫描管。

我们仪器上所用的压电扫描管是单管扫描管，它具有结构简单和工作稳定的特点，其结构如图 2-9 所示。它由一根中空的 PZT 管经过径向极化后做成。外管壁被化分为±X 和±Y 四个象限并镀上电极，用来控制针尖在 XY 平面内扫描。PZT 管后端外壁和内壁也镀上电极，分别为 Z 反馈和 Z 补偿，用来控制针尖 Z 方向的运动。当连上反馈控制器后，系统会自动控制压电扫描管 Z 方向的长度以维持恒定的隧穿电流。

（四）反馈控制器

针尖与样品产生隧穿电流后，恒电流工作模式下，反馈控制器起重要作用。由于样品表面起伏，隧穿电流会随着表面起伏发生变化，反馈控制器的作用就是维持隧穿电流的恒定。隧穿电流大于设定值时，反馈控制器就会减小加在压电扫描管 Z 电极上的电压，让针尖远离样品表面；隧穿电流小于设定值时，反馈控制器就会增大 Z 电极上的电压，让针尖向表面靠近。以此来维持针尖与样品之间的距离恒定，从而保持电流恒定。

由于控制系统主要是电子线路，电子学噪声也是影响 STM 工作的重要因素。隧穿电流一般是几十 pA，微弱的电子学噪声混入都将极大地影响成像质量。为有效屏蔽电子学噪声，所有与 STM 测量有关仪器统一接地（最好采用深埋于地下的专用地线），并避免其它强电仪器的干扰。此外，所有线缆的屏蔽层保证完整并良好接地，隧穿电流线和偏压线的屏蔽层给予两端接地。在进行精密测量时，不需要使用的控制单元可以全部关闭。

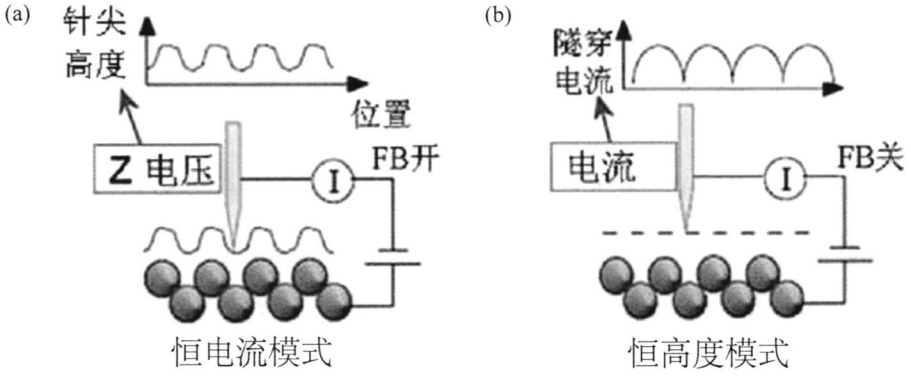


图 2-10 STM 两种工作模式示意图。(a) 恒电流模式。(b) 恒高度模式。

2.4.3 STM 工作模式

前面已经提到，利用反馈控制器，恒电流模式是 STM 最常用的工作模式。该模式下，隧穿电流恒定，通过记录压电扫描管 Z 电极上的电压变化来反映样品表面的形貌起伏。恒电流模式不仅适用于光滑的表面，也适合于表面起伏很大的样品，其缺点是扫描速度比较慢。对于表面起伏不大的样品，我们也可以关闭反馈控制器，采用恒高度模式进行扫描。该模式下，压电扫描管的长度将不再变化，通过记录隧穿电流变化来获取样品表面形貌。由于恒高度模式的反馈控制器是关闭的，扫描速度可以大大提高，但通常不能用于观察表面起伏大于 1 nm 的样品，否则很容易损坏针尖。两种工作模式示意图如图 2-10 所示。

2.4.4 扫描隧道谱

由式 2-1 可知，隧穿电流与样品表面的电子局域态密度（Local Density of States，简称 LDOS）有关，通过对隧穿电流的分析，可以测量样品表面的电子 LDOS。这是 STM 的另一项重要功能——扫描隧道显微谱（Scanning Tunneling Spectroscopy，简称 STS），通过这种技术，结合其空间分辨率，使 STM 能在原子尺度探测空间某一点的电子态密度。

实际隧道结中针尖和样品两侧的电子都会隧穿，并且要考虑一定的隧穿几率，这种情况下，隧穿电流更精确的表达式由 Bardeen 的非含时微扰理论给出[76]：

$$I \propto \frac{4\pi e}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\rho_t(\varepsilon-eV_T)\rho_s(\varepsilon)f_t(\varepsilon-eV_T)[1-f_s(\varepsilon)]\left|M(\varepsilon-eV_T,\varepsilon)\right|^2 d\varepsilon \qquad \text{式 2-2}$$

其中，$\rho_s(\varepsilon)$和$\rho_t(\varepsilon)$分别代表样品和针尖的电子态密度，$f_s(\varepsilon)$和$f_t(\varepsilon)$分别代表样品和针尖的费米分布函数，M为表征隧穿几率的隧穿矩阵元。如果忽略温度效应，并且将$\rho_t(\varepsilon)$和M在费米面附近看作一个常数，则可以将式 2-2 简化为：

$$I \propto \int_0^{eV}\rho_s(E_F-eV+\varepsilon)d\varepsilon \qquad \text{式 2-3}$$

上式对偏压 V 求微分，则得

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(E_F - eV) \qquad \text{式 2-4}$$

由此可见，隧穿电流的微分电导 $\frac{dI}{dV}$ 与样品态密度 $\rho_s(\varepsilon)$ 成正比，测量依赖于偏压的微分电导可以得到样品态密度随能量的变化关系，这就是 STS 的基本原理。

按照上述原理，在隧道结稳定前提下，关闭反馈控制器，然后线性地改变偏压并记录隧穿电流值，可以得到针尖和样品之间的扫描隧穿电流谱（*I-V* 谱），再将所得到 *I-V* 谱进行数值微分，即获得微分电导 d*I*/d*V* 谱。实际实验中，更常用的方法是采用锁相放大器（Lock-in Amplifier）直接获得 d*I*/d*V* 谱，与数字微分方法相比，锁相技术可以对调制频率下的微弱信号进行放大处理，具有强的抗干扰能力，背景噪声低的优点。本论文的实验中采用后一种方法。

在样品偏压 V_0 上叠加一个小振幅高频正弦调制信号 $\Delta V = V_m \sin(\omega t)$，隧穿电流 I 也会有相应的响应。因为 ΔV 是小量，可将 I 在 V_0 处做 Taylor 展开，得到

$$I(V_0 + \Delta V) = I(V_0) + \frac{dI}{dV}|_{V_0} V_m \sin(\omega t) + \frac{1}{2}\frac{d^2 I}{dV^2} V_m^2 \sin^2(\omega t) + \ldots \qquad \text{式 2-5}$$

锁相技术是将上述信号利用乘法器与锁相放大器频率为 ω 的参考信号相乘，只要对参考信号选择合适的相位，总可以使包含 d*I*/d*V* 的一次谐波项与 ωt 无关，然后通过滤波器即可提取出 d*I*/d*V* 信号，获得 d*I*/d*V* 谱。也可以用类似的方法，获得 $\frac{d^2 I}{dV^2}$ 谱，则对应于非弹性隧穿谱（Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy，简称 IETS）[77, 78]。

一般情况下所说的 STS 谱是指针尖固定在样品表面某一位置，改变偏压而测得，简称为点谱。如果在某一特定偏压下，STM 采集形貌像的同时也记录下每一点的 *dI/dV* 值，即可得到 *dI/dV* 面谱（*dI/dV* mapping）。它反映样品局域态密

度在实空间上的变化，是 STM 非常重要的测量手段。除了 *I-V* 谱方式，我们在实验中常用的还有 *I-z* 谱测量，即在保持偏压不变、关闭反馈的条件下，测量隧穿电流 *I* 随针尖样品距离 *z* 的变化，可以用来测量样品表面的局域功函数[79]。

2.4.5 针尖的处理

针尖是 STM 隧道结的重要组成部分，在 STM 对表征样品的过程中起着很重要的作用。STM 所用的针尖一般选用钨（W）或铂铱（PtIr）合金材料。对于 W 针尖，通常是用电化学腐蚀的方法来制备，而 PtIr 针尖多采用直接剪切的方法。本论文的实验使用 PtIr 针尖，从日本 Unisoku 公司直接购买，与仪器直接匹配。由式 2-2 可知，隧穿电流正比与样品与针尖态密度的卷积。无论成像还是做谱，针尖态密度都要参与其中。对做谱来说，针尖金属性良好，才能认为其态密度在费米面附近为常数，式 2-3 才能成立，得到的 STS 谱才能最大程度地反映样品的态密度。

我们通过电子束（e-beam）轰击和原位金属样品处理的方法来获得清洁金属性良好的针尖。针尖传入真空腔后，因其表面难免有氧化物，而在扫描过程中也会沾上样品上的物质。电子束轰击能有效去除针尖前端氧化层和其他的非金属物质。具体步骤是：（1）将针尖逼近电子枪灯丝至距离约 5 mm；（2）给灯丝通电流，使灯丝温度达到 1000°C 以上，同时给灯丝加负高压，使针尖和灯丝之间存在电场，灯丝发射出来的热电子能够朝针尖运动；（3）进一步将针尖逼近电子枪灯丝，热电子有效地轰击针尖使针尖红热，维持数分钟后，针尖表面氧化层等杂质被溅射掉，露出针尖金属部分。

经过电子束轰击后的针尖可能会变钝，这时需要在金属样品上轻微撞击使其变尖锐。我们一般使用在 Si 衬底上生长的 Ag 岛样品，通过突变偏压或直接手控多次撞击金属 Ag 岛，使针尖最尖端蘸上 Ag 原子。针尖前端实际上形成了一个由 Ag 原子组成的新针尖，然后检测针尖的分辨率、稳定性以及电子态等扫图和做谱的情况来判断针尖是否达到我们需要的状态。

2.5 低温和强磁场技术

低温环境可以提高仪器的稳定性和减少热噪声影响，从而使仪器获得高性

能，如高的空间分辨率和能量分辨率。低温技术的引入，又提供了超导线圈所需要的工作条件，可以进一步将强磁场技术引入到 STM 中。低温和强磁场两种极端条件，为 STM 的研究增加了新的自由度，拓宽了研究的领域。

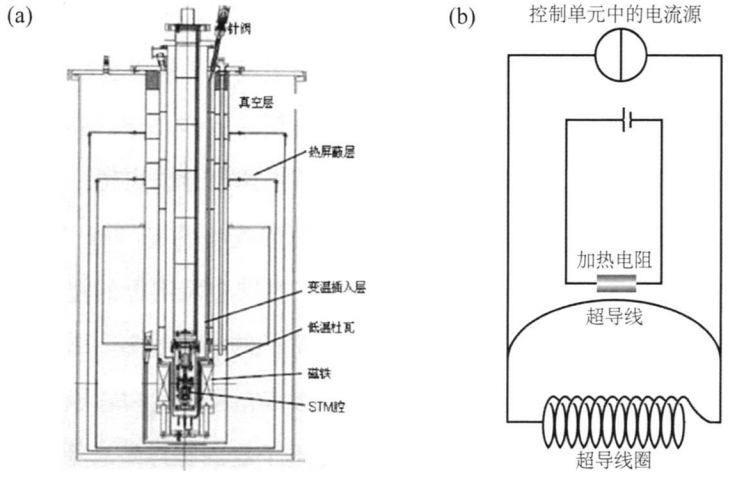


图 2-11 (a) 低温杜瓦的剖面图。(b) 超导磁体和控制单元连接的示意图。

本论文实验中的低温是通过英国 Cryogenic 公司的低温杜瓦获得的，最低温度为 2.5 K，并配有可以产生 7 T 的超导磁体。图 2-11(a)是低温杜瓦的剖面图，主要由三部分组成：（1）真空隔热层；（2）低温液体（液氮或者液氦）储存室；（3）变温插入层（Variable Temperature Inset, 简称 VTI）。真空隔热层由真空层和热辐射屏蔽层组成，主要防止外部热量通过热传导和热辐射进入杜瓦内部，减小低温液体的消耗。杜瓦中部为低温液体储存室，从图中可以看出，整个超导磁体都浸泡在低温液体中，为了保证超导磁体正常工作，储存室中必须储有大于一定量的液氦。储存室的下方安装有铑铁热电偶，可以监测储存室底部的温度。杜瓦中央是 VTI，它与储存室通过针阀连接，其顶部有一可接机械泵的抽口。STM 真空腔体完全浸泡在 VTI 之中，打开 VTI 和杜瓦间的针阀，低温液体流入 VTI 并对 STM 冷却，使 STM 可在 78 K（液氮）或 4.4 K（液氦）稳定工作。利用机械泵抽 VTI 的真空，由于液氦挥发吸收热量，STM 的温度最低可降到 2.5 K。STM 样品架附近和 VTI 底部，均安装 Cernox 半导体型热电偶，分别监测样品和 VTI 的温度。温度测量使用 Lakeshore 公司的 340 型低温控制单元，该控制单元还可

以对 VTI 底部的加热电阻加热，提供对温度的 PID 控制，从而可以进行从 2.5 K 至 300 K 的变温实验。

本论文实验中的强磁场通过给超导磁体线圈加电流的方法获得，磁场强度取决于所加电流的大小和线圈尺寸。该超导磁体由 Cryogenic 公司生产，是用两组同心的超导线螺线圈绕成，内线圈采用 NbSn 合金线，外线圈采用多丝结构的 NbTi 合金线，设计通过的最大电流 93.6 A，对应最高 7 T 的垂直样品磁场。图 2-11(b)是超导磁和控制单元连接的示意图，蓝色为超导磁体。加磁场的步骤如下：（1）给加热电阻通电流，此时加热电阻发热使附近的超导线失超；（2）通过控制单元中的电流源给超导线圈加电流，电流都从超导线圈经过，并产生磁场；（3）达到设定的磁场强度后，停止给加热电阻通电流，加热电阻附近的超导线重新进入超导状态；（4）缓慢减小控制单元中的电流源提供的电流至零，原来通过超导线圈的电流开始从加热电阻附近的超导线流过，最终在超导线和超导线圈的回路中形成稳定的电流，进入恒流模式，产生方向垂直于线圈和样品的稳恒磁场。撤除磁场的过程是加磁场的逆过程，先控制单元电流源的电流增大到原先设定的值，然后给加热电阻通电流，使其附近的超导线失超，超导电流从超导线圈流向控制单元，最后缓慢地将电流降至零。

2.6 本章小结

本章主要介绍了本论文实验中相关的实验仪器、实验技术和实验原理，熟练掌握这些仪器、技术和原理是做好实验的重要前提。

第三章 1*T*-$TiSe_2$薄膜的 MBE 生长和 STM/STS 研究

3.1 研究背景

2004 年，英国曼彻斯特大学的 K. Novoselov 和 A. K. Geim 研究组利用微机械剥离的方法，首次从三维的石墨中提取出了石墨烯（graphene）材料[80]。随后，在这种严格意义的二维材料上观测到弹道输运及量子霍尔效应[81, 82]等丰富而新奇的物理现象。从石墨烯的制备中得到启发，如前所述，由于层状过渡金属二硫族化合物（Transition Metal Dichalcogenides，简称 TMDC）中三明治结构层之间的 van der Waals 力很弱，实验物理学家将微机械剥离的方法用在这类层状材料中，获取了高质量二维薄膜纳米片，得到了新的二维材料。近十年来，这些二维材料激起了凝聚态物理和材料科学等领域的研究热潮[83]。与石墨烯类似，当层状 TMDC 材料由三维块材变为二维薄膜时（数个甚至一个三明治结构的厚度），蕴含了大量新奇而独特的物理现象，包括二维半导体材料中的间接带隙-直接带隙半导体转变[84, 85]、宇称破缺[86, 87]、自旋轨道耦合及自旋劈裂[88, 89]和非常大的激子结合能等[90]。下面简单介绍一些相关的研究进展。

二硫化钼（MoS_2）被誉为“固体润滑油之王”，作为固体润滑剂被人们使用已有数百年的历史。MoS_2结构为 2*H* 型，具有优异的半导体特性，其晶体的能带结构如图 3-1(a)所示：Γ表示布里渊区中心，H、K 和Λ分别表示布里渊区的高对称点，*c1* 表示最低导带，而 *v1* 和 *v2* 则表示两条最高的劈裂价带；A、B 表示从导带到价带的两种直接带隙跃迁方式，而 I 则表示从导带到价带的间接带隙跃迁方式；E_g 表示直接跃迁的带隙，而 E_g' 则表示间接跃迁的带隙。可见块体 MoS_2 是间接带隙半导体材料，带隙为 E_g'=1.29 eV。近年来，对 MoS_2 的广泛关注和研究主要集中在其低维结构及相关物性方面[91]。第一性原理对 MoS_2 纳米颗粒[92]和二维晶体[93]的理论计算结果显示，MoS_2 的这两种低维结构都是直接带隙半导体材料。

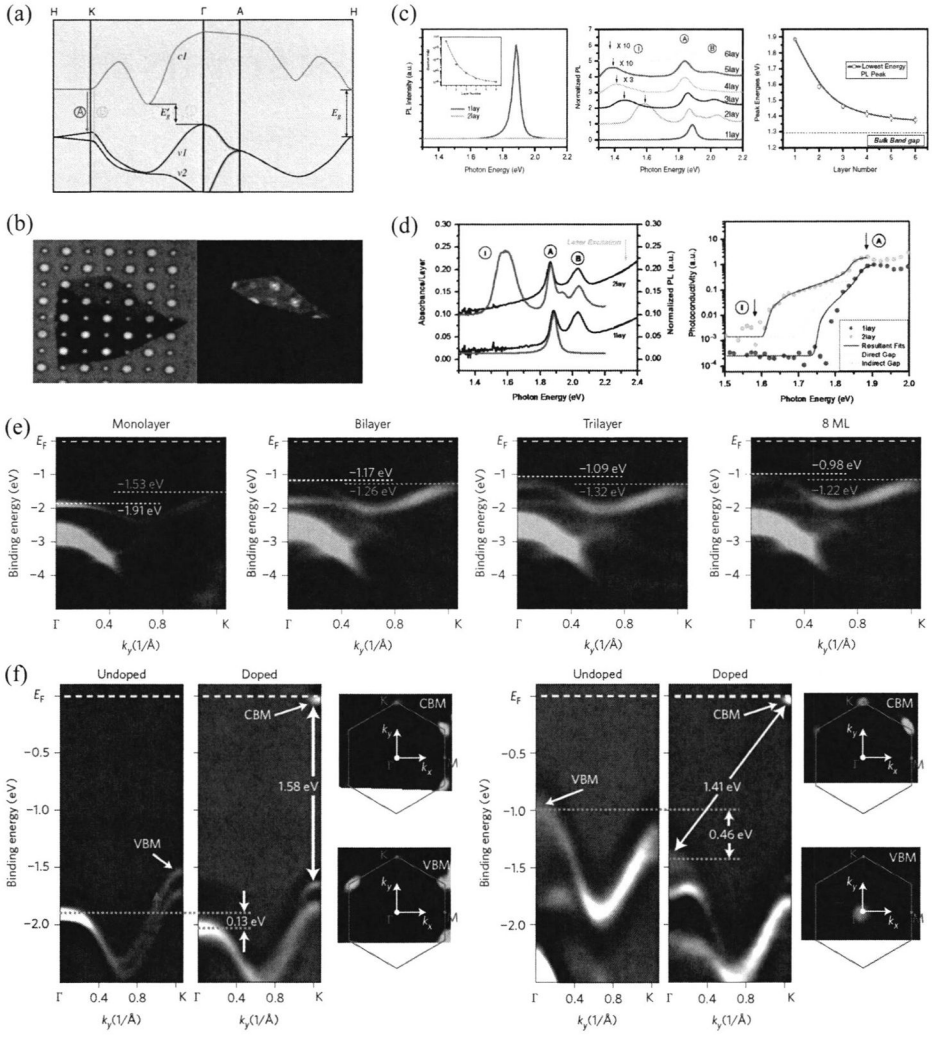


图 3-1 (a) MoS_2 晶体的能带结构。(b) 1 层和 2 层 MoS_2 薄片的光学显微镜图和光致发光成像图。(c) 1~6 层 MoS_2 薄片的光致发光谱和带隙随厚度的变化。(d) 1 层和 2 层 MoS_2 薄片光吸收谱和光导谱结果及相关的数据拟合。(e)和(f) 1~3 层和 8 层 $MoSe_2$ 薄膜的 ARPES 图，直接观测到单层 $MoSe_2$ 薄膜中间接带隙-直接带隙半导体转变。

实验上，光谱测量是常用的研究半导体能隙的方法之一。如图 3-1(b)-(d)所示[80]，T. F. Hein 研究组测量了厚度为 1~6 层 MoS_2 薄片的光吸收谱、光致发光谱和光导谱。其中，光致发光谱显示了这些不同厚度 MoS_2 薄片中三种跃迁方式的强度和能量随厚度的变化。厚度为 2~6 层时，三种跃迁方式都存在，且以间接带隙跃迁 I 为主，而厚度为 1 层时，间接带隙跃迁 I 消失，以直接带隙跃迁 A 为

主。对比 1 层和 2 层的光致发光谱强度，发现直接带隙跃迁 A 在 1 层时远远强于 2 层。随着厚度减小，MoS_2的能隙由 1.29 eV 增大为 1.90 eV。结合光吸收谱和光导谱结果及相关的数据拟合，发现只有 1 层 MoS_2为直接带隙半导体而 2 层厚度以上的 MoS_2为间接带隙半导体时，拟合结果与实验结果最为吻合。从而在实验上证明了 MoS_2随层厚减小至单层时发生间接带隙-直接带隙半导体转变。

随后，对类似的 MX_2（M=Mo，W；X=S，Se，Te）单层材料的第一性原理计算研究证明，这六种材料厚度从块材减小到单层的过程中都会都发生间接带隙-直接带隙半导体转变[94]。更进一步地，如图 3-1(e)和(f)所示，X. Z. Shen 研究组利用 MBE 技术在 graphene/SiC 衬底上生长了 1~8 层的二硒化钼（$MoSe_2$）薄膜，并利用 ARPES 原位地测量了这些薄膜样品的电子能带结构，跟踪能带随着薄膜厚度的变化，从而直接观测到了单层 $MoSe_2$薄膜中间接带隙-直接带隙半导体转变[81]。

除此之外，层状 TMDC 材料由于其二维电子结构特性，电子间的屏蔽效应减弱，电子与电子间的相互作用会显著增强。在此基础上，理论上预言，二维层状 TMDC 材料中将会产生巨大的带隙重整化和激子效应[95, 96]。实验上，M. F. Crommie 研究组采用 STM 和光致发光谱技术，研究了 $MoSe_2$单层薄膜中的这些相关的准粒子能带结构和多体相互作用，发现 $MoSe_2$单层薄膜中具有非常大激子结合能[86]。如图 3-2(a)所示，由于带隙重整化，$MoSe_2$单层薄膜的电子学带隙包含光学带隙和激子结合能两部分。为了得到激子结合能，需要分别独立地测量出电子学带隙和光学带隙，二者的差值即是激子结合能。STS 技术可以有效地表征 $MoSe_2$单层薄膜的电子能带结构，如图 3-2(b)所示，对数化的 *dI/dV* 曲线清楚地显示了其电子学能隙约为 2.18 eV。$MoSe_2$单层薄膜的光学能隙则通过光致发光谱测量（图 3-2(c)），室温下和液氮温度下，其光学能隙略有差别，这是由于温度效应引起的。液氮温度更接近 STS 的测量温度，因此光学能隙约为 1.63 eV。于是，激子结合能为 2.18–1.63=0.55 eV，如图 3-2(d)所示。相对于常规的三维半导体材料，$MoSe_2$单层薄膜的激子结合能高出两个数量级，因此这是一个非常大的激子结合能。基于这种大激子结合能特性，层状 TMDC 材料将有可能在未来光电子学和纳米电子学器件中得到重要应用。

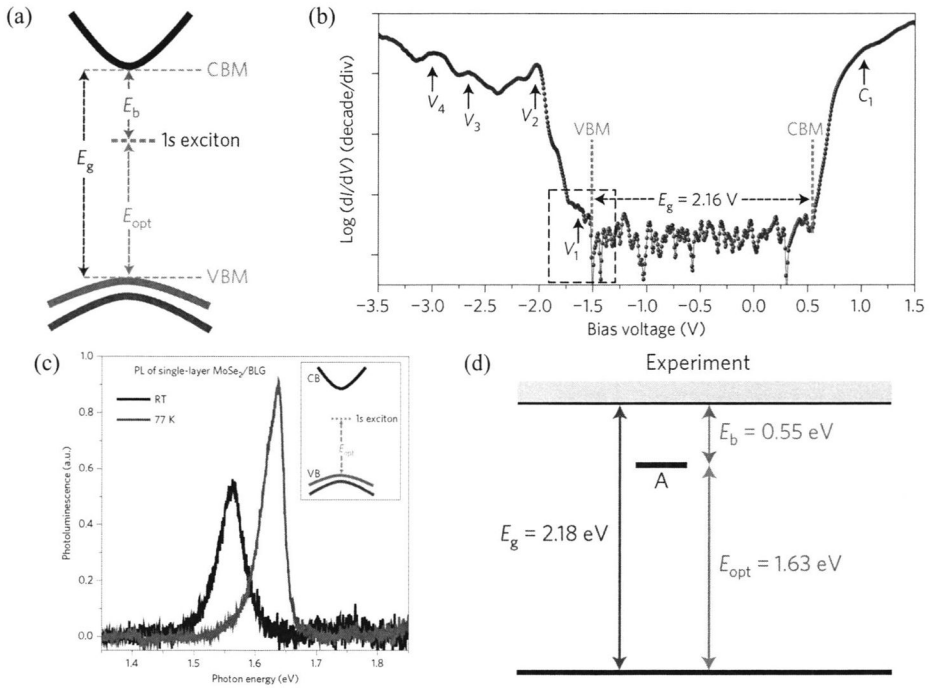


图 3-2 (a) 电子学带隙、光学带隙和激子结合能示意图。(b) $MoSe_2$ 单层薄膜的 STS 谱。(c) $MoSe_2$ 单层薄膜光致发光谱，黑色和绿色分别表示室温和液氮温度下的测量结果。(d) $MoSe_2$ 单层薄膜中电子学带隙、光学带隙和激子结合能大小示意图。

以上只是层状 TMDC 的二维材料研究成果的冰山一角，这类二维材料的奇异物理性质必将应用于未来的光电子学、谷电子学、自旋电子学和能源存储等领域。如前所述，有些层状 TMDC 材料会出现电荷密度波（Charge Density Waves，简称 CDW）和超导电性等对称性降低引起的不稳定态，最近的研究提出二者可能具有相同的基态[97]，这是我们非常感兴趣的方面。在本章中，我们主要关注和研究的对象为二硒化钛（$TiSe_2$）及其薄膜材料。下面就简单地介绍一下 $TiSe_2$ 的基本性质及研究现状。

$TiSe_2$ 是层状 TMDC 材料中的一种半金属材料，其结构为 1*T* 构型。$TiSe_2$ 在 200 K 时会发生 2×2×2 的三维晶格畸变，形成一个非手性的具有公度超结构的 CDW[98]，这是一个二级相变。如果温度再进一步降低时，则进入一个手性的 CDW 态[99, 100]。通过 STM 可以直接观测到其手性状态，如图 3-3 所示，测量 CDW 在实空间中面内三个方向的振幅分布或者测量在倒空间中三个波矢的强度分布，即可确定其手性状态；而在同一块样品中，CDW 往往既有顺时针手性又

有逆时针手性[101]。此外，研究发现，$TiSe_2$ 发生 CDW 相变时，在面内电阻率上出现一个拐点，并且霍尔系数在相变点处也发生明显的变化，意味着材料的载流子在高温的时候主要是空穴，而在低温的时候主要是电子。

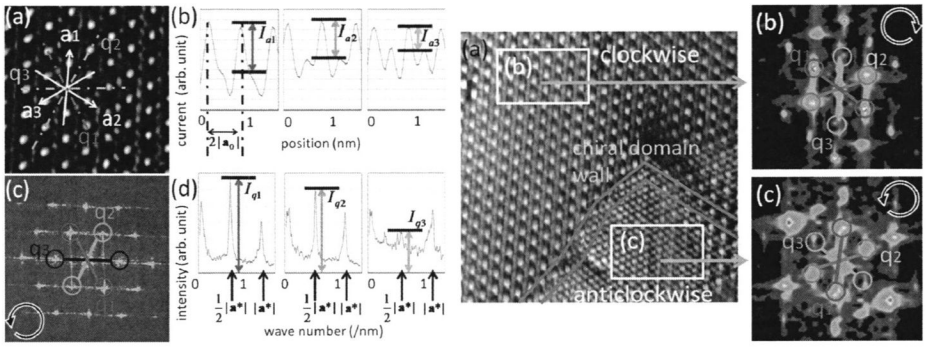


图 3-3 $TiSe_2$ 手性 CDW 的 STM 观测。

$TiSe_2$ 最初受关注就是其 CDW 的不稳定性。费米面嵌套理论常用来解释低维材料中的 CDW。这个理论对材料费米面的维度和形状提出了很严格的要求，即费米面上存在可以通过沿着某一矢量平移而重叠的能带。由于各种测量技术都没有观测到 $TiSe_2$ 费米面的维度和形状满足嵌套的条件，并且在费米面附近也没有探测到相应的能隙，因此常规的费米面嵌套理论不适用于 $TiSe_2$ 的电子能带结构[102]，需要新的理论模型来解释这一类奇异的 CDW 行为。

比较常见的新的理论解释有两种，一种被称为能带的 Jahn-Teller 机制，主要考虑结构形变对电子能量的影响。在这一框架下，能量降低的起因有多种。H. P. Hughes 研究组认为结构形变主要降低 *d* 带电子能量，他们的能带计算表明，2*H* 结构的 3*d* 带电子能量要低于 1*T* 结构，如果 Ti 原子的配位情况局域地由八面体配位转变为三菱柱配位，则体系的能量可以得到降低[103]。而 E. Canadell 研究组则认为结构形变引起的能量降低不是发生在 Ti 的 3*d* 带电子上，而是在 Se 的 4*p* 带电子上，这里能量降低是由于 Ti-Se 键长变短导致的[104]。无论是哪一种起因，其根本的微观相互作用都是材料本身的电子-声子相互作用[105]。

另一个理论解释是激子绝缘体机制[106, 107]，主要基于 $TiSe_2$ 在Γ点和 L 点的能带结构。激子绝缘体机制认为，由于 $TiSe_2$ 载流子浓度很低，库仑屏蔽作用很弱，按照 Kohn 的激子理论[108]，库仑作用使电子和空穴形成激子对，加上

$TiSe_2$ 的 3*d* 能带和 4*p* 能带存在一个负的间接能隙[109]，从而使这一半金属材料在Γ点和 L 点分别形成了空穴与电子能带。Γ点处 Se 的 4*p* 能带和 L 点处 Ti 的 3*d* 能带的这种相互作用导致了 CDW 相变，使体系能量降低。由于费米面附近的自由载流子形成了激子，费米面附近打开能隙，发生半金属-半导体转变。这种机制要求 $TiSe_2$ 的 3*d* 能带和 4*p* 能带的交叠小于激子的结合能。输运实验既观察到电子又观察到空穴的现象暗示体系中的确满足激子存在的条件。

尽管在过去的三十多年里，已经有大量的实验和理论工作对 $TiSe_2$ 进行了广泛研究[105, 110, 111]，但到目前为止，凝聚态物理研究工作者对其 CDW 的形成机制仍然没有达到统一共识。

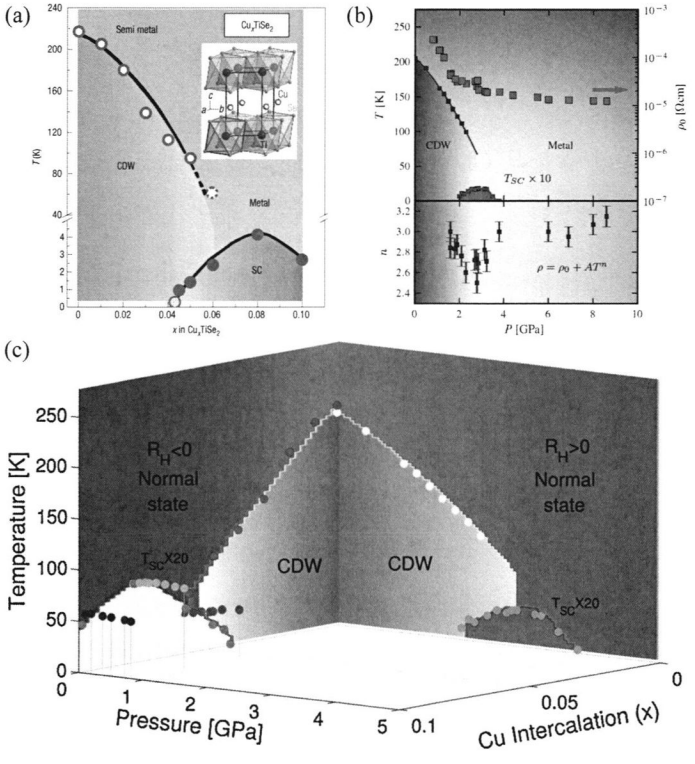


图 3-4 (a) Cu_xTiSe_2 随 Cu 掺杂量 x 变化的电子态相图。(b) $TiSe_2$ 随外加压力变化的电子态相图。(c) $TiSe_2$ 随 Cu 掺杂量、外加压力和载流子类型变化的综合电子态相图。

更令人感兴趣的是，2006 年普林斯顿大学 R. J. Cava 研究组在用 Cu 元素对 $TiSe_2$ 进行掺杂时[112]，发现其 Cu 插层材料 Cu_xTiSe_2 随掺杂量 x 增加，CDW 慢

慢地被压制。此后，进一步当掺杂量 x 达到 0.04 左右时，Cu_xTiSe_2 出现超导电性，超导转变温度 T_c 在 Cu 掺杂量 x 增加到 0.08 时达到最高为 4.15 K。然后，随着掺杂量 x 的增加，T_c 降低，掺杂量 x 达到 0.11 时，超导电性消失。特别地，在 0.04<x<0.06 范围内，超导电性与 CDW 态似乎是共存的。图 3-4(a)所示为 Cu_xTiSe_2 随 Cu 掺杂量 x 变化的电子态相图。对这一实验现象的一种解释是随 Cu 掺杂量增加将引起两种完全不同的效应[113]：（1）Cu 掺杂可以提高 $TiSe_2$ 的载流子浓度，使费米能级 E_F 穿过导带，一方面改变其能带结构，另一方面增强其导电性，从而压制 CDW 并诱导超导电性；（2）Cu 掺杂量很高时，将会增强材料中的杂质散射，导电性减弱，从而使超导电性慢慢消失。给 $TiSe_2$ 外加压力是另一种使其产生超导电性的方式[114]。如图 3-4(b)所示，随着外加压力增强，$TiSe_2$ 的 CDW 态逐渐被抑制，压力为 2~4 GPa 时出现超导电性，压力大于 4 GPa 时，超导电性消失。通过外加压力诱导 $TiSe_2$ 超导的最高转变温度为 1.8 K。值得注意的是，这种情况下的载流子类型是空穴型，不同于 Cu 掺杂情况。由于外加压力并不引入新的杂质，因此上述关于 Cu 掺杂过多会增强杂质散射的解释有待商议。如图 3-4(c)所示，将掺杂和加压两种方式的相图组合在一起，即为考虑 Cu 掺杂量、外加压力和载流子类型的综合电子态相图。这个相图里不仅清楚地显示 CDW 与超导电性的竞争关系，还与高温超导体相图十分相似，加之其母体材料的 CDW 不稳定性成因一直不清楚，$TiSe_2$ 成为一个非常理想的关联电子体系材料。

关于外加压力对 $TiSe_2$ 的电子性质的调控，除了上述实验工作，理论工作也有不少新的进展。第一性原理计算研究发现[115]，$TiSe_2$ 随着压力增加会发生一个平庸-非平庸-平庸的拓扑相变，如图 3-5(a)所示，压力引起能带结构翻转而形成拓扑表面态，进入非平庸拓扑相。图 3-5(b)显示了出现非平庸拓扑相的压力范围正好与出现超导电性的压力范围重叠，于是体相的超导由于近邻效应会诱导表面超导，从而在这一压力范围内形成拓扑超导表面态。这种自身诱导的拓扑超导表面态不存在晶格和化学势的失配，在这样的材料里将有希望实现 Majorana 费米子[116]。

此外，关于 $TiSe_2$ 薄膜的研究，也有很多有意思的理论和实验结果。D. V. Efremov 研究组采用重整化群方法研究了单层 $TiSe_2$，他们预言单层 $TiSe_2$ 中的电子关联会引起 CDW 态和两种不同的超导态[117]。其中有一种是破坏了时间反演

对称性的手性超导态，这种超导态的稳定性依赖于二维单层 $TiSe_2$ 中电子-电子相互作用的屏蔽和强度。实验上，A. A. Balandin 研究组采用拉曼光谱技术研究了不同厚度的 $TiSe_2$ 薄膜[118]。如图 3-5(c)所示，他们发现 $TiSe_2$ 处于 CDW 转变温度以上和以下两种不同状态时，拉曼光谱有明显不同，以此来确定 CDW 转变温度。图 3-5(d)显示的是 $TiSe_2$ 薄膜 CDW 转变温度随厚度变化情况，随着厚度减小，CDW 转变温度升高；最薄厚度约 100 nm 时，转变温度约 240 K。按照这个趋势，更薄的 $TiSe_2$ 薄膜将有可能成为可以在室温下应用的 CDW 器件材料。

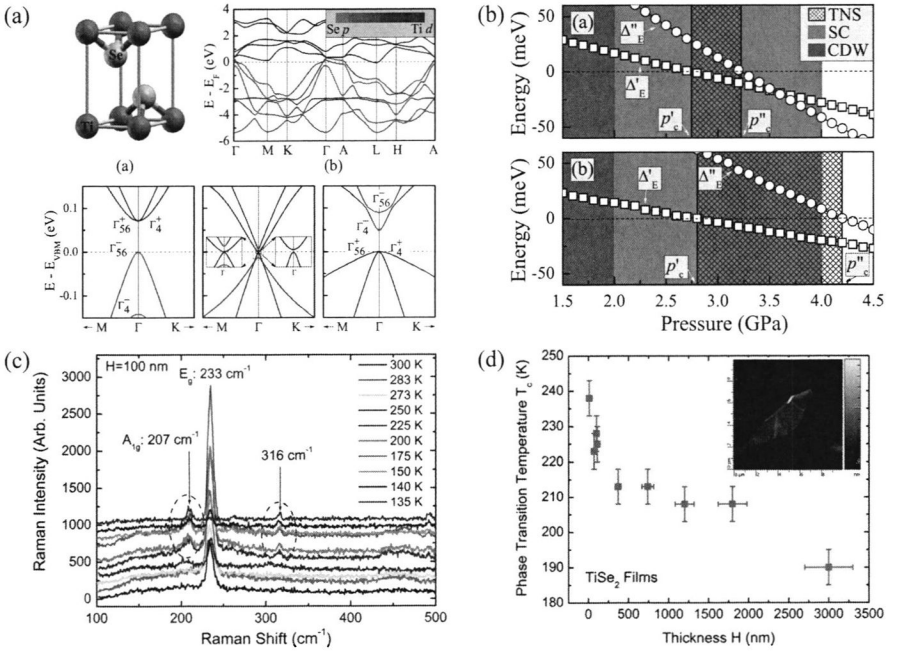


图 3-5 (a) 外加压力改变 $TiSe_2$ 能带结构，发生平庸-非平庸-平庸的拓扑相变。(b) 出现非平庸拓扑相的压力范围正好与出现超导电性的压力范围重叠。(c) $TiSe_2$ 薄膜随温度变化的拉曼光谱。(d) $TiSe_2$ 薄膜 CDW 转变温度随厚度变化。

实验已知的探测 $TiSe_2$ 电子结构的角分辨光电子能谱（Angle Resolved Photoemission Spectroscopy，简称 ARPES）和 STM 研究都是针对解理的块体单晶表面，$TiSe_2$ 薄膜尤其是 $TiSe_2$ 单层薄膜的电子结构都是理论计算方法得到的，而其准确的电子结构是理解其他物理现象的前提。输运研究和相关的器件应用都需要薄膜材料，目前实验上获取 $TiSe_2$ 薄膜的方式主要是微机械剥离法。这种制

备方式简单易行，但剥离过程具有随机性，不能有效可控地得到一定厚度的薄膜。另一方面，ARPES和STM研究都需要清洁的材料表面，微机械剥离法不适合在超高真空中制备材料，因而这种方法制备的$TiSe_2$薄膜也不适用于ARPES和STM研究。由此可见，实验上可控地生长具有清洁表面的高质量$TiSe_2$薄膜，并研究其电子结构是一个亟待解决的问题。本章的工作就是针对这个问题进行的。我们探索了$TiSe_2$薄膜的MBE制备方法，并利用STM/STS技术对其表面缺陷、CDW和电子结构进行了详细的研究。

3.2 实验方法

实验在日本Unisoku公司生产的超高真空^{4}He低温强磁场扫描隧道显微镜和分子束外延生长（UHV-LT-STM-MBE）联合系统上进行。系统的背底真空好于1.0×10^{-10} Torr。

我们使用的衬底为graphene/SiC(0001)衬底[119, 120]。在SiC(0001)衬底上外延graphene的具体步骤如下：（1）在大约600°C的衬底温度下将商业化的SiC样品（2 mm×10 mm，ρ=0.1 Ω·cm）在UHV腔室内除气约6个小时，除去表面上吸附的水分、气体和有机物；（2）在Si气氛下加热SiC(0001)衬底至850°C~950°C数次（每次约2~3分钟，保持真空好于3.0×10^{-9} Torr），可以在保持SiC原来台阶的前提下，有效地去除表面氧化物，同时形成SiC(0001)-3×3重构表面；（3）在没有Si气氛下加热SiC(0001)-3×3表面至1300°C使之石墨化，可以得到单层和双层graphene共存的表面，反复加热至1300°C多次石墨化，得到以双层graphene为主的衬底表面。如图3-6所示，经过以上处理过程后，衬底表面的台阶形貌会变得杂乱无序，出现不同高度的SiC台阶，同时会出现一些高达几纳米的深坑，但表面的graphene是连续的碳原子层[121]。最下面一层（也称缓冲层buffer layer或nanomesh）碳原子与SiC衬底有强的共价键作用，不具备graphene的性质，而其他所有碳原子层都通过弱的van der Waals作用相互堆垛而成[122]。

Ti源（Alfa Aesar，纯度99.999%）和Se源（Alfa Aesar，纯度99.9999%）分别装在自制简易蒸发源和标准的K-Cell蒸发源，通过加热使它们蒸发并沉积到graphene/SiC(0001)衬底表面。在蒸发前，所有的源都在高于生长温度下经过充分的除气。STM针尖为从Unisoku公司直接购买的PtIr针尖，通常经过e-beam加热、

原位脉冲和受控碰撞处理，从而保证针尖在扫描时的稳定性和可重复性。在进行测量之前，针尖均在生长于Si(111)-7×7衬底上的Ag岛样品上进行处理和状态检查。实验中STM偏压加在样品上，针尖接地。本章中，所有测量无特殊说明均在5.0 K温度下进行。STM形貌像的收集采用恒电流模式，微分电导*dI/dV*谱通过锁相放大器技术获得，其调制信号频率为987.5 Hz，大小为10 mV。

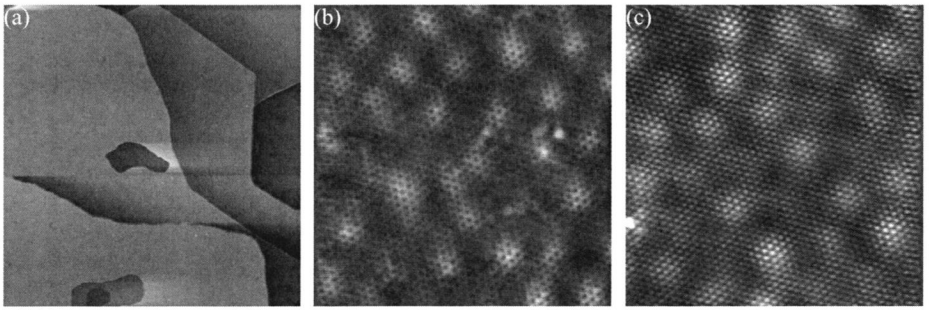


图 3-6 (a) graphene/SiC(0001)衬底表面 STM 图像。图像尺寸为 484 nm×484 nm，扫描条件为 V_s=5.0 V，I=50 pA。(b)单层 graphene 原子分辨图像。(c)双层 graphene 原子分辨图像。(b)和(c)图像尺寸均为 10 nm×10 nm，扫描条件为 V_s=5 mV，I=100 pA。

3.3 实验结果和讨论

3.3.1 $TiSe_2$薄膜在graphene/SiC(0001)衬底上的MBE生长

图3-7是1*T*-$TiSe_2$晶体结构示意图。$TiSe_2$具有层状结构，沿(0001)方向每三个原子层以Se-Ti-Se的顺序堆垛而成，组成一个单元，记为TL（Triple Layer）。在单个TL内，六角格子Ti原子平面夹在两层Se原子之间，组成三明治结构，每个Ti^{4+}离子和相邻的六个Se^{2-}离子通过共键价结合，而三明治结构层间为弱的van der Waals相互作用。$TiSe_2$的单个TL沿c轴方向的晶格常数为6.002 Å，而面内晶格常数为3.54 Å。

对比一些其他的层状化合物，例如 Bi_2Se_3[123]、FeSe[124]和 $MoSe_2$[81]，$TiSe_2$的这些结构特征与这些化合物具有很大的相似性。此外，尽管目前还没有完整的Ti-Se 二元相图，但从已有的 Ti-Se 二元化合物文献可知，当 Se 的组分大于 66.7%时，$TiSe_2$是唯一稳定的相[125]。这些特征引导我们采用标准的 MBE 生长二元化合物的方法来制备 $TiSe_2$ 薄膜。这样，只要选择合适的衬底温度，并且 Se 过

量，就能得到严格化学配比的 $TiSe_2$ 薄膜。采用类似于 Bi_2Se_3 薄膜的生长条件[119]，在共沉积 Ti 和 Se 源来生长 $TiSe_2$ 的过程中，衬底温度（T_{sub}）介于 Ti 源（T_{Ti}）和 Se 源（T_{Se}）温度之间，即 T_{Ti}（1330°C）>T_{sub}>T_{Se}（120°C）。这样，Ti 原子在衬底上的粘附系数近乎等于 1。Se 以 Se_2 和 Se_4 的分子形式蒸发到衬底上，在没有多余的 Ti 与之结合的情况下，高的衬底温度使 Se 分子很快脱附，从而保证 $TiSe_2$ 相的稳定生长。类似于半导体 GaAs[126]和拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 薄膜[127]的 MBE 生长动力学，在衬底温度不高于 $TiSe_2$ 分解温度时，$TiSe_2$ 薄膜的生长速率仅仅取决于 Ti 源的束流，而不依赖于 Se 源束流、Ti/Se 束流比和衬底温度。为保证 Ti 和 Se 原子在表面充分扩散，我们采用了较低的生长速率，大约为 0.02 TL/min。

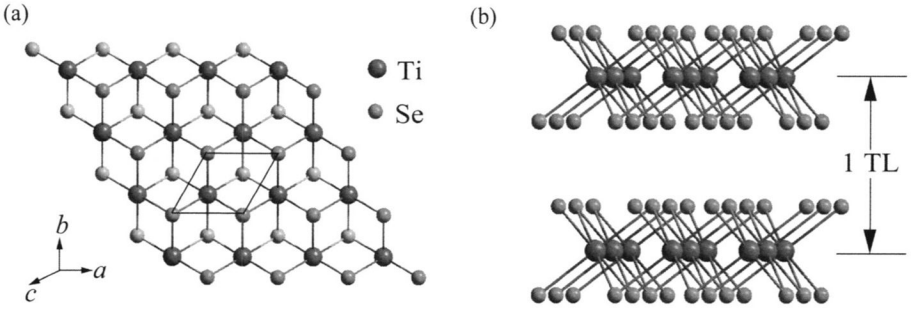


图 3-7 1*T*-$TiSe_2$ 结构示意图。

为了追踪 $TiSe_2$ 薄膜的形核和生长过程，我们尝试了在不同衬底温度下生长不同覆盖度的 $TiSe_2$。图 3-8(a)~(e)是在较低衬底温度（200°C）时，改变 $TiSe_2$ 覆盖度的薄膜的 STM 形貌像。在生长的初始阶段（图 3-8(a)），我们发现 $TiSe_2$ 以单层纳米片的形式分散地分布在 graphene 表面上，有些纳米片上还会有一些尺寸约 10 nm 的小岛。从纳米片的形状可以初步判断出 $TiSe_2$ 在 graphene/SiC(0001)衬底表面上结晶较好。随着覆盖度增加，如图 3-8(b)~(e)所示，$TiSe_2$ 纳米片互相连接在一起而形成连续的薄膜。我们注意到，在第一层 $TiSe_2$ 薄膜尚未完全成形时，其上开始生长了第二层的 $TiSe_2$ 纳米片；在第一层 $TiSe_2$ 薄膜铺满衬底表面但第二层 $TiSe_2$ 薄膜尚未完全成形时，其上又开始生长了第三层的 $TiSe_2$ 纳米片。以上信息结合更高覆盖度（6.2 TL）的生长结果，我们认为 $TiSe_2$ 薄膜在

graphene/SiC(0001)衬底上以近似层状（nearly layer by layer）的模式生长。在图 3-8(a)~(e)中，我们还可以看到，$TiSe_2$纳米片的拐角大约是 120°，这意味着我们生长的 $TiSe_2$薄膜具有六角对称性。图 3-8(f)所示为 $TiSe_2$薄膜的原子分辨 STM 图像，直接清楚地确认了面内六角原子晶格，每一个亮点代表一个表面 Se 原子[128]。通过图 3-8(f)还可以得到晶格常数为 3.5±0.1 Å，与体相的 3.54 Å完全符合。薄膜表面具有原子级平整的台阶，第二层与第一层 $TiSe_2$薄膜的 c 方向高度不随偏压变化，为 6.0±0.1 Å。这个数值与 $TiSe_2$的单个 TL 沿 c 轴方向的晶格常数一致。综合以上信息，我们认为 graphene/SiC(0001)衬底上生长的 $TiSe_2$薄膜为严格的(0001)取向。

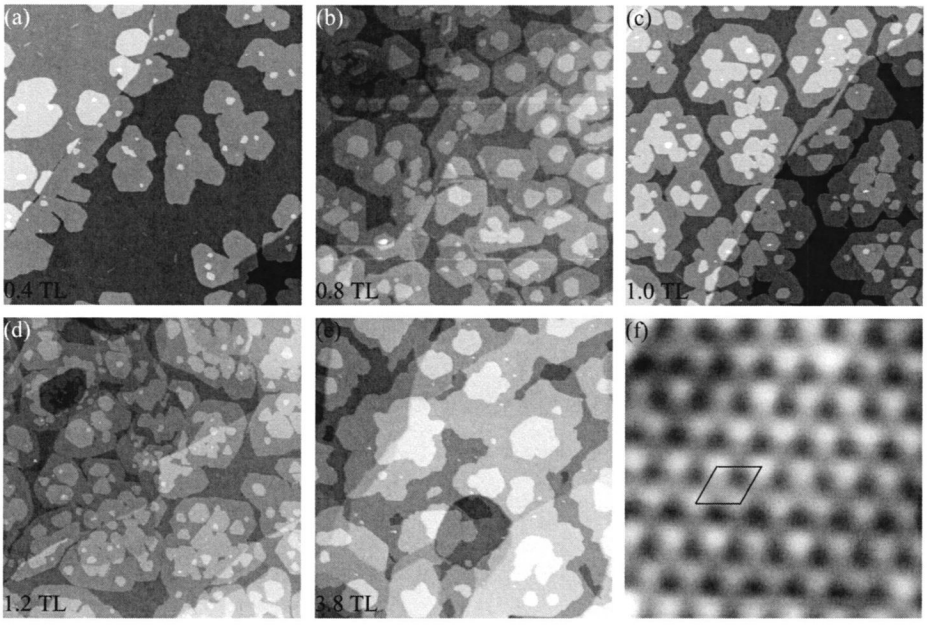


图 3-8 (a)~(e) 不同覆盖度下的 $TiSe_2$薄膜的 STM 形貌像: (a) 0.4 TL, (b) 0.8 TL, (c) 1.0 TL, (d) 1.2 TL, (e) 3.8 TL。图像尺寸为 400 nm×400 nm，扫描条件为 V_s=3.0 V，I=30 pA。(f) $TiSe_2$薄膜的原子分辨 STM 图像，黑色菱形标记面内单胞，图像尺寸为 2.5 nm×2.5 nm，扫描条件为 V_s=0.2 V，I=100 pA。

3.3.2 $TiSe_2$薄膜表面缺陷分析

我们通过扫描原子分辨的 STM 图像，仔细地检查了我们在不同衬底温度下生长的 $TiSe_2$薄膜的形貌，发现其表面有两种主要的本征缺陷。图 3-9(a)是衬底

温度为 300°C 时生长的 $TiSe_2$ 薄膜的原子分辨 STM 图像，两种主要的缺陷清晰可见。在正的样品偏压下（反映材料 E_F 以上的非占据态信息），二者分别表现为暗的三角形和亮的三角形，这意味着两种本征缺陷具有完全不同的带电状态。更为清晰的原子分辨 STM 图像如图 3-9(b)和(c)所示，对比可以发现两种缺陷的明显差别。此前，已有文献报导过 $TiSe_2$ 块体材料经解理后表面的缺陷的 STM 研究[129, 130]，其中之一的结果如图 3-10 所示。在 $TiSe_2$ 块体材料解理表面上一共有四种缺陷，该文通过 STM/STS 表征，结合第一性原理计算，对四种缺陷的具体占位给出了自洽合理的解释：这四种缺陷分别为 Se 空位缺陷（A）、残余碘原子替换第二层 Se 原子（B）、残余氧原子替换第二层 Se 原子（C）和插入 Se-Ti-Se 三明治层间的 Ti 原子（D）[126]。尽管这是块体材料的研究，但其结论对分析我们的实验结果仍然具有一定的借鉴意义。

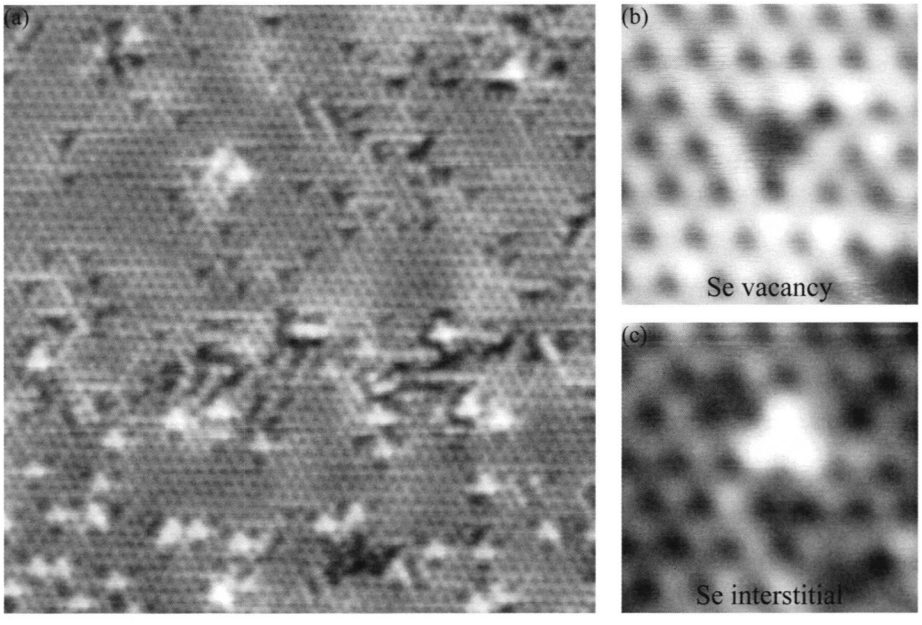


图 3-9 (a) 衬底温度 300°C 时生长的 $TiSe_2$ 薄膜的典型原子分辨 STM 图像，图中清楚地显示了两种主要的缺陷。图像尺寸为 17 nm×17 nm，扫描条件为 V_s=0.24 V，I=100 pA。(b) 单个 Se 空位缺陷的原子分辨 STM 图像。(c) 单个 Se 间隙位缺陷的原子分辨 STM 图像。(b)和(c)的图像尺寸均为 2 nm×2 nm，扫描条件均为 V_s=0.24 V，I=100 pA。

在我们的实验观测中，对于暗的三角形缺陷，其中心位于最表层的一个Se

原子位置，在正偏压下显示为暗的图像，说明这种缺陷带负电。加上图3-9(b)所示的原子分辨STM图像与图3-10中的A缺陷一致，因此我们认为这种缺陷是最表层的Se空位缺陷。对于亮的三角形缺陷，其中心位于最表层的三个相邻Se原子的中心，并且其对表面电子结构的影响达到约3个晶格长度的范围，因此我们直观地推测这种缺陷应该位于表层Se原子之下且在面内位于三个Se原子的hollow位置[131, 132]。我们发现其原子分辨STM图像与图3-10中的C缺陷一致，这里C缺陷的形成是由于制备$TiSe_2$晶体块材的气氛中不可避免地含有氧杂质。但是，考虑到我们MBE生长是在超高真空环境下进行的，并且生长过程中没有氧元素的引入，因此，我们观测到的亮的三角形缺陷并不同于图3-10中的C缺陷。

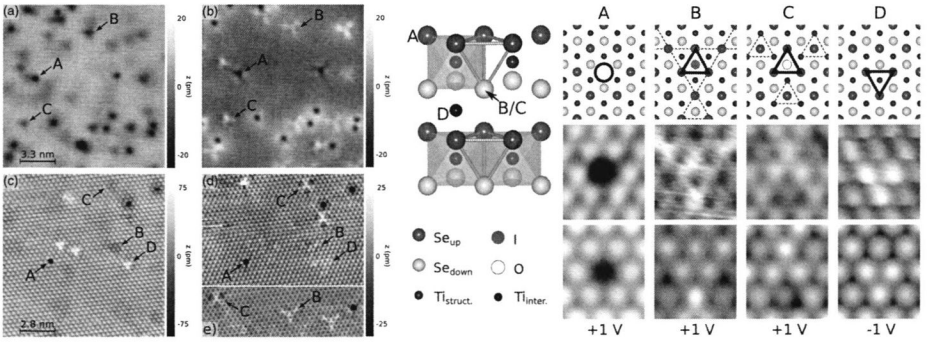


图 3-10 文献报导的 $TiSe_2$ 块体材料解理表面的缺陷的 STM 研究。

为了进一步清楚和确定两种缺陷的来源，我们尝试将生长的 $TiSe_2$ 薄膜在 Se 气氛中，在不同的衬底温度下进行退火实验。每一次退火后，我们统计 $TiSe_2$ 薄膜表面的缺陷密度，得到缺陷密度随退火温度的变化情况。因为不同的缺陷类型，其热力学性质有本质的差异[133]，因此通过上述退火实验，可以定性地判断出缺陷的类型。根据我们研究组在制备硒（碲）化物薄膜材料的实验研究经验，退火时衬底温度越高，薄膜表面的 Se（Te）原子越容易脱附，空位缺陷越多[128, 134]。因此，我们预期 Se 空位缺陷的密度将随着退火温度升高而增大。实验结果如图 3-11 所示，与我们预期的一致，统计发现暗的三角形缺陷的密度随着退火温度升高而增大，满足空位缺陷的热力学性质。另一方面，我们发现亮的三角形缺陷表现出相反的行为，即其密度随着退火温度升高而单调地减小。结合这些观测，并考虑到样品的制备和退火过程都是在富 Se 的气氛下进行的，我们认为

这种亮的三角形缺陷很可能是 Se 的间隙位缺陷，即多余的 Se 原子位于 Se-Ti-Se 三明治结构内的原子层间隙位置。根据这个设想，Se 的间隙位缺陷应该带正电，并导致其邻近的原子区域电子能量降低，那么在正偏压下的 STM 图像上，我们将会观测到缺陷中心与邻近几个原子的区域有明显的亮度对比。结合图 3-9(c)所示的原子分辨 STM 图像，充分表明我们对 Se 的间隙位缺陷的推测与实验观测一致。

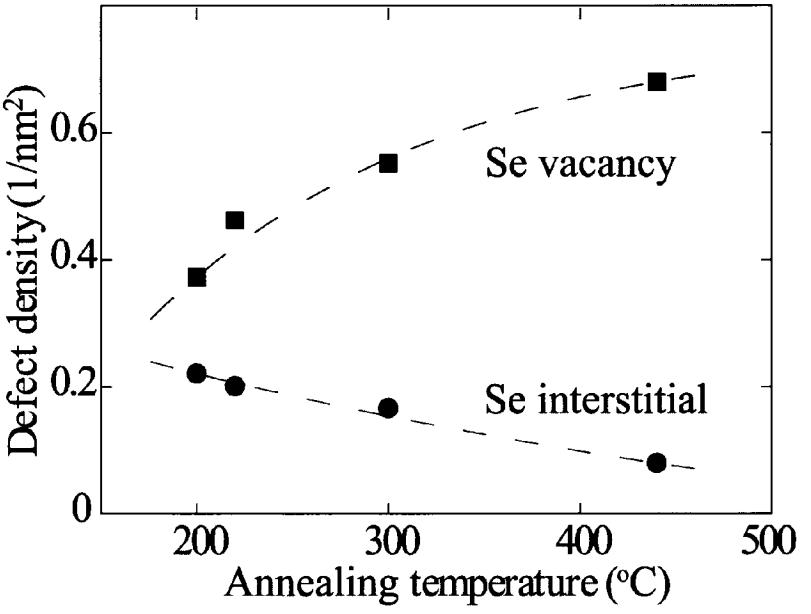


图 3-11 Se 空位缺陷和 Se 间隙位缺陷的密度随退火温度的变化。

3.3.3 $TiSe_2$ 薄膜的电子结构

上面我们辨认了 $TiSe_2$ 薄膜的本征缺陷类型，接下来我们关注这些 $TiSe_2$ 薄膜在二维极限下的电子结构性质。STS 谱可以用来表征材料表面的电子态密度，在本文第二章已经对其原理和方法给了较为详细的介绍。图 3-12 所示分别为 1 TL、2 TL 和 5 TL $TiSe_2$ 薄膜上远离缺陷位置的微分电导 *dI/dV* 谱。大能量范围谱（图 3-12(a)）的显著特征是三个厚度的 $TiSe_2$ 薄膜在 E_F 以上大约 0.7 eV 的位置都有一个明显的态密度峰。这个特征峰在 $TiSe_2$ 块体材料的微分电导 *dI/dV* 谱同样被清楚地观测到[126]，其主要来源于 Ti 的 3*d* 能带[105-107, 111]。不同厚度 $TiSe_2$ 薄膜的这个特征峰的位置有一些微小的差别（小于 50 meV），这可能是由

于维度效应[7, 135]和来自 *n* 型 graphene/SiC(0001)衬底的电子掺杂效应[128]导致的。值得注意的是，由于量子限域效应[80, 81]，Se 的 4*p* 能带向低能量方向移动，导致 E_F 以下和 E_F 附近的电子态密度随着薄膜厚度的减小而显著降低。这个现象在 $TiSe_2$ 单层薄膜中尤为明显，在图 3-12(a)所测量的能量范围内，E_F 以下的电子态密度几乎与 2 TL 和 5 TL $TiSe_2$ 薄膜有本质的区别。图 3-12(b)所示为不同厚度 $TiSe_2$ 薄膜小能量范围微分电导 *dI/dV* 谱。我们可以发现 1 TL 和 2 TL $TiSe_2$ 薄膜只在 E_F 附近很小的能量范围（<5 meV）内电子态密度接近为 0，说明它们 Ti 的 3*d* 能带和 Se 的 4*p* 能带交叠非常少；而当厚度达到 5 TL 时，E_F 附近已经有明显的电子态密度，说明 Ti 的 3*d* 能带和 Se 的 4*p* 能带已经发生明显交叠，接近 $TiSe_2$ 块体材料的电子结构性质[105-107, 111]。以上实验观测及分析充分表明，$TiSe_2$ 薄膜的电子结构发生了很大的改变，与其块体材料的电子结构有本质上的不同。这有可能产生一些新的物理现象，比如，如果 $TiSe_2$ 薄膜的厚度显著地影响了其 CDW 态的形成，则通过测量其电子结构的相关信息将帮助我们理解 $TiSe_2$ 中 CDW 的形成机制。

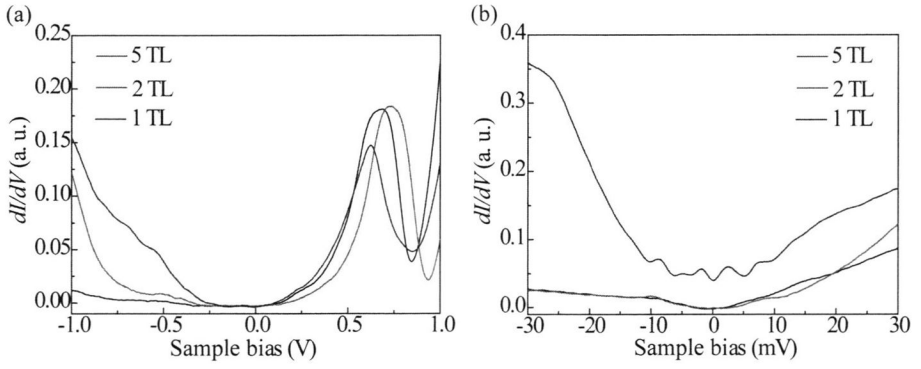


图 3-12 (a) 1 TL、2 TL 和 5 TL $TiSe_2$ 薄膜大能量范围微分电导 *dI/dV* 谱，作谱条件为 V_s=1.0 V，I=100 pA，调制信号 V_m=10 mV。(b) 1 TL、2 TL 和 5 TL $TiSe_2$ 薄膜小能量范围微分电导 *dI/dV* 谱，作谱条件为 V_s=30 mV，I=100 pA，调制信号 V_m=0.3 mV。

3.3.4 $TiSe_2$ 薄膜中 CDW 的观测及其机制讨论

然而，出乎意料的是，不同厚度 $TiSe_2$ 薄膜的 STM 图像表明，当薄膜厚度薄至只有一个 TL 时，CDW 态在低温下仍然清晰地存在。图 3-13(a)和(b)分别为 5 TL 和 1 TL $TiSe_2$ 薄膜的 CDW 态相关的 STM 图像，从图中我们可以明显地看

到 CDW 态产生的公度 2×2 超结构。在图 3-13(b)的二维傅里叶变换图像（图 3-13(c)）中，也可清晰地看到 CDW 的波矢斑点，并准确地给出 CDW 的空间周期为 7.1 Å×7.1 Å，这与 $TiSe_2$ 块体材料中的 CDW 周期完全一致。

尽管 $TiSe_2$ 薄膜的 CDW 的强度可能与其块体材料有很大差别，但是以上 STM 的表征结果与其块体材料[95, 97]相比仍然存在很多相似性，尤其是其空间周期几乎没有发生变化。如前面所述，通过 STS 技术观测到的 $TiSe_2$ 薄膜电子态密度相对块体材料有根本变化，说明厚度改变了 $TiSe_2$ 费米面的能带结构。按照 CDW 的费米面嵌套机制，费米面上需要存在可以通过沿着某一矢量平移而重叠的能带。现在 $TiSe_2$ 费米面能带结构发生变化，很可能已经破坏了费米面嵌套需要的条件，然而这并不影响其 CDW 的形成，这说明传统的费米面嵌套机制不适用于解释 $TiSe_2$ 中 CDW 的形成。

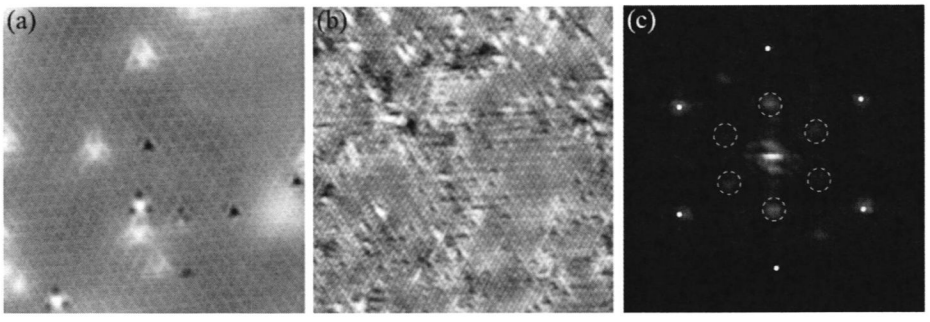


图 3-13 (a) 5 TL $TiSe_2$ 薄膜的 CDW 态相关的 STM 图像，图像尺寸为 15 nm×15 nm，扫描条件为 V_s=2.0 V，I=100 pA。(b) 1 TL $TiSe_2$ 薄膜的 CDW 态相关的 STM 图像，图像尺寸为 20 nm×20 nm，扫描条件为 V_s=0.1 V，I=100 pA。(c)图(b)的二维傅里叶变换图像，白色小点和黄色虚线圆圈分别标注布拉格点和 CDW 的 2×2 超结构。

另一种被提出来解释 $TiSe_2$ 中的 CDW 的理论是所谓的能带 Jahn-Teller 机制[99, 136]。这种理论模型的出发点是在发生 CDW 相变前，Ti 的 3*d* 能带与 Se 的 4*p* 能带要有一定的重叠。这一点对于 $TiSe_2$ 块体材料是满足的，但是对于 $TiSe_2$ 薄膜，我们在前面的 STS 谱分析中已经可以看出，Se 的 4p 能带随着薄膜厚度减小而向低能量方向移动，Ti 的 3*d* 能带则基本不移。尽管厚度的变化会改变 Ti 的 3*d* 能带与 Se 的 4*p* 能带的交叠，但并不影响其 CDW 态的形成。另一方面，

更重要的是，按照能带 Jahn-Teller 模型，在低温下 $TiSe_2$ 的 CDW 态形成时，其电子能带结构会打开一个能隙，但这一点在我们的 STS 谱测量中没有观测到。尽管要想完全排除能带 Jahn-Teller 机制也许还需要更多的实验和理论研究的尝试，但是我们的实验结果表明将 $TiSe_2$ 的 CDW 相变归因于能带 Jahn-Teller 效应不是一种合理的解释。

接下来，我们再考虑另一种可能的源于电子-空穴对的激子绝缘体理论[102, 103]。这种模型通常需要满足三个先决条件[137]：（1）较低的载流子浓度；（2）较大的激子结合能；（3）较长的散射时间。首先考虑到我们这里研究的是高质量的 $TiSe_2$ 薄膜，所以条件（3）是满足的。其次，条件（1）是满足的，因为 $TiSe_2$ 作为一种半金属材料，载流子浓度本来就不高；另一方面，无论是 $TiSe_2$ 薄膜还是其块体材料的 STS 谱图都显示其 E_F 附近具有较小的电子态密度，这也证实了 $TiSe_2$ 具有较低的载流子浓度。此外，$TiSe_2$ 薄膜中的 E_F 附近较小的电子态密度和低维效应都会导致体系的屏蔽效应减弱，从而有利于增大激子结合能。在 $TiSe_2$ 薄膜中厚度减小，激子结合能增大，则其 CDW 转变温度升高，这与 $TiSe_2$ 薄膜的拉曼散射研究结果一致[114]。由此可见，条件（2）也是满足的。因此，我们的实验观测支持用激子绝缘体理论来解释 $TiSe_2$ 中的 CDW 形成机制。对二维极限下的 $TiSe_2$ 薄膜的进一步理论和实验研究，如利用 ARPES 测量 $TiSe_2$ 单层薄膜的能带等，将有助于最终确定 $TiSe_2$ 中 CDW 的来源[138, 139]。

3.3.5 $TiSe_2$ 薄膜中缺陷对 CDW 的影响

为了更深入地理解 $TiSe_2$ 中 CDW 的机制，考虑到缺陷密度与散射时间密切相关，我们尝试分析 $TiSe_2$ 薄膜中的公度 2×2 超结构与缺陷密度的依赖关系。对比图 3-13(a)和(b)，我们可以直观地发现图 3-13(b)中的单层 $TiSe_2$ 薄膜上由于有很多缺陷，其上的 CDW 超结构变得有些模糊并且似乎被缺陷分成了小块；而在图 3-13(a)中的 5 TL $TiSe_2$ 薄膜上缺陷数目显著减少因而不存在上述情况。我们接下来尝试测量 CDW 的关联长度（Correlation Length ζ）与缺陷密度的依赖关系[140, 141]，以此来定量地理解缺陷密度对 CDW 的影响行为。

关联长度ζ的测量方法如下：（1）首先，我们通过除去高分辨 STM 图像对应的快速傅里叶变换（Fast Fourier Transform，简称 FFT）图像中的 Bragg 点的办

法，得到了不含 1×1 原子晶格信号的图像；（2）然后计算（1）所得图像的自关联图像，其原理是对图像的每一点通过公式 $A(x)=\frac{\int f(x')f(x-x')d^2x'}{\int f(x')f(-x')d^2x'}$ 做变换计算；（3）最后在面内沿 CDW 三个互成 120°方向作三条强度切线，测量这三条强度切线的半高宽并取它们的平均值，此平均值即可近似认为是 CDW 的关联长度 ζ。以上步骤可以借助 Nanotec WSxM 软件实现。图 3-14(a)所示即为按照上述方式对图 3-13(b)做处理后，得到的对应的自关联图像，右下角的三条虚线表示 CDW 面内的三个互成 120°方向。我们对缺陷密度不同的薄膜的高分辨 STM 图像都进行上述处理，即得到一系列对应的关联长度 ζ。由此，我们可以画出关联长度随缺陷密度的依赖关系，如图 3-14(b)所示。我们可以很明显地看出 CDW 的关联长度 ζ 随着缺陷密度增大而单调地变短，这说明本征缺陷不利于 $TiSe_2$ 中 CDW 的长程相干性。换句话说，缺陷密度越大，对 CDW 的破坏就越强。这些结果不仅支持前述的 CDW 激子绝缘体理论机制，也启发我们制备高质量低缺陷密度的 $TiSe_2$ 薄膜是将 $TiSe_2$ 推广到未来 CDW 器件应用材料的必要条件。

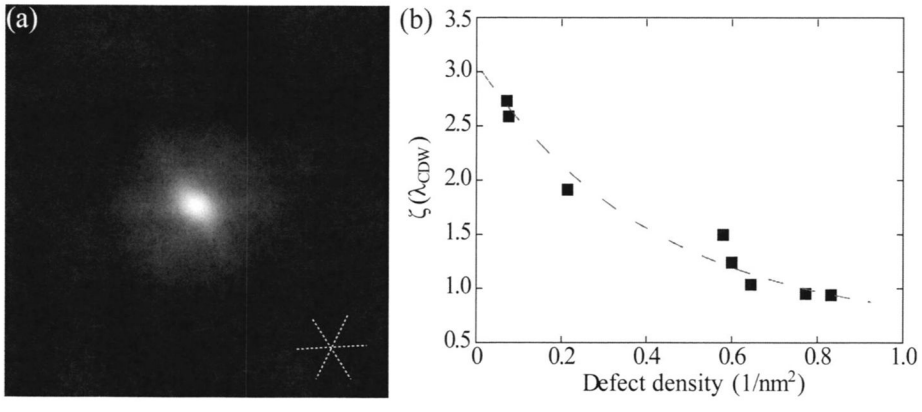


图 3-14 (a) 图 3-13(b)对应的自关联图像，图像尺寸为 6 nm×6 nm。(b) 关联长度 ζ 随缺陷密度的依赖关系。

3.4 本章小结

本章中，我们通过 MBE 方法成功地制备了厚度为单层至数层的 $TiSe_2$ 薄膜，这证实了 MBE 可作为一种新的制备单层或数层厚度的层状 TMDC 材料的方法。

我们对 $TiSe_2$ 薄膜进行原位 STM/STS 测量和分析，得到了以下三个结果：（1）MBE 制备的 $TiSe_2$ 薄膜有两种主要的本征缺陷，分别是 Se 空位缺陷和 Se 间隙位缺陷，它们的密度紧密地依赖于材料制备和退火过程的衬底温度；（2）微分电导 *dI/dV* 谱证实了 $TiSe_2$ 薄膜的电子能带结构与其块体材料的电子能带结构有本质的区别；（3）STM 观测表明，即使 $TiSe_2$ 厚度只有 1 TL，其 CDW 态在低温下仍然存在，STS 谱和缺陷密度与 CDW 关联长度的测量结果支持 $TiSe_2$ 中 CDW 的激子绝缘体机制。

第四章　黄铁矿结构 $CuSe_2$ 薄膜的 MBE 生长和 STM/STS 研究

4.1 研究背景

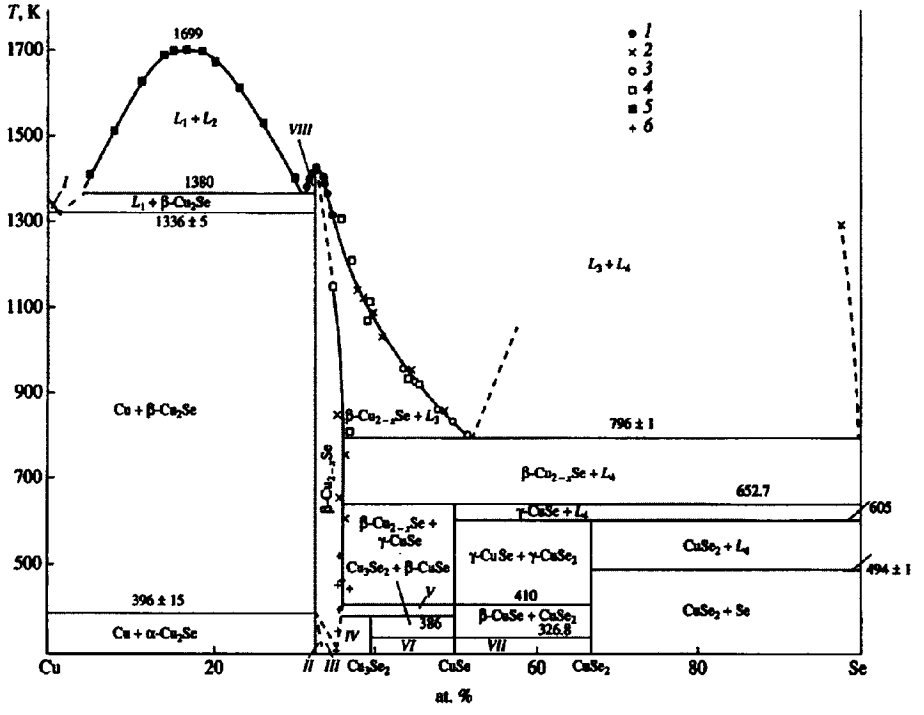


图 4-1 Cu-Se 二元相图。其中，罗马数字标示部分的具体成分如下：（Ⅰ）Cu+L_1；（Ⅱ）α-$Cu_{2-x}Se$；（Ⅲ）α-$Cu_{2-x}Se$+β-$Cu_{2-x}Se$；（Ⅳ）β-$Cu_{2-x}Se$+Cu_3Se_2；（Ⅴ）β-$Cu_{2-x}Se$+β-CuSe；（Ⅵ）Cu_3Se_2+α-CuSe；（Ⅶ）α-CuSe+$CuSe_2$；（Ⅷ）L_2+β-Cu_2Se。

铜硒化合物是一类非常重要的过渡金属硒化物材料，按照化学计量比的差别有 Cu_2Se、Cu_3Se_2、CuSe 和 $CuSe_2$，以非化学计量比形式存在的有 $Cu_{2-x}Se$。这些铜硒化合物因其在组成计量比、晶体结构、形貌和元素价态等方面的多样性，具备一些独特的电学、光学和磁学性质，在太阳能电池[142, 143]、光学滤光片[144]、超离子导体[145, 146]、热电转换器[147, 148]、气敏元件[149]和微波屏蔽涂层[150]等电子设备与光电器件上具有广泛的潜在应用。此外，铜硒化合物还常常

作为制备 $Cu(In,Ga)Se_2$[151]和 $Cu(In,Ga)Se_2/CuInSe_2$ 薄膜太阳能电池[152]的前驱材料或者靶材料。

Cu-Se 组成的二元相图如图 4-1 所示[153, 154]。通过这个相图可知，要想可控地制备单一成分的某种铜硒化合物并不简单，因为相图中的很多分区都显示为多相共存。$CuSe_2$ 是铜硒化合物中最富 Se 的且具有确定化学计量比的材料，并具有两种晶体结构相。比较常见的是白铁矿结构（Marcasite），属于正交晶系（Orthorhombic Structure）。白铁矿结构 $CuSe_2$ 经历一个高压过程后，则转变为黄铁矿结构（Pyrite），属于立方晶系（Cubic Structure）。实验已经发现，相图中包含的所有铜硒化合物中，只有 $CuSe_2$ 在低温时会出现超导电性。白铁矿结构 $CuSe_2$ 的超导转变温度 T_c 约为 0.78 K[155]，黄铁矿结构 $CuSe_2$ 的 T_c 约为 2.4 K[156]。另一方面，尽管目前已经发现多种黄铁矿结构过渡金属二硫族化合物（TMDC）MX_2（M=Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru；X=S、Se），但这其中只有 $CuSe_2$ 和 CuS_2 在低温时会出现超导电性。由此可见，黄铁矿结构 $CuSe_2$ 在其所属的化合物群体中有其特殊之处，值得我们关注和研究。为方便起见，本章以下内容中的 $CuSe_2$，如无特别说明，均指黄铁矿结构 $CuSe_2$。

有意思的是，根据制备条件（例如合成温度和压强）的不同，实验研究发现，$CuSe_2$ 的晶格常数和质量密度会有一点极微小的差别，却导致磁学性质的本质变化[157]。M. N. Eddine 研究组发现，合成温度为 1200°C 时，$CuSe_2$ 的晶格常数是 6.12 Å，简称 $CuSe_2$(A)；而合成温度为 900°C 时，$CuSe_2$ 的晶格常数是 6.1175 Å，简称 $CuSe_2$(B)。同时，质量密度测量结果显示 $CuSe_2$(A)质量密度高于 $CuSe_2$(B)质量密度。两种样品在 2.4 K 时都会显示超导电性，进一步测量它们低温下的磁学性质发现，$CuSe_2$(A)在所测量的温度范围内显示出基本不随温度变化的顺磁性，而 $CuSe_2$(B)在 31 K 时发生顺磁性到弱铁磁性的转变。后来，比热测量和核磁共振研究都证实了 $CuSe_2$(B)在低温下的弱铁磁性[158]。因而，在 $CuSe_2$(B)这种样品中，可能会产生超导电性和铁磁性共存的物理现象，这吸引着凝聚态物理工作者的进一步研究。M. N. Eddine 研究组认为 $CuSe_2$(B)样品具有相对较高的空位缺陷浓度，这可能是其磁学性质不同于 $CuSe_2$(A)样品磁学性质的原因。但受限于当时的研究技术，这一观点没有直接证据。

受到上述研究的影响，H. Takagi 研究组通过对 CuS_2 和 $CuSe_2$ 进行系统的实

验研究，包括测量它们的电输运、磁性、比热以及光电子能谱[159]，但在 CuS_2 和 $CuSe_2$ 中并没有观测到强关联电子特征的电输运性质和比热性质，比如它们在低温时电阻率随 T^2 的关系非常弱。也就是说，在 CuS_2 和 $CuSe_2$ 中不存在电子的强关联作用，基于这些实验测量，他们提出在 CuS_2 和 $CuSe_2$ 中 E_F 附近主要是硫族元素的 p 电子而非铜元素的 d 电子。这一点与其他黄铁矿结构 $3d$ TMDC 材料（如 CoS_2、NiS_2）有明显的不同。在这一实验结果的启发下，Z. Zhu 研究组采用基于密度泛函理论的平面波赝势法，对黄铁矿结构的 CuS_2、$CuSe_2$ 和 $CuTe_2$ 的电子结构进行了第一性原理计算研究[160]。计算结果如图 4-2 所示，在这三种铜黄铁矿结构 MX_2 化合物中，费米能级 E_F 处的导电电子绝大部分来自硫素原子的 p 电子和铜原子的 d 电子，且前者的贡献占优势。因此，像 CuS_2 和 $CuSe_2$ 这样的铜黄铁矿结构 MX_2 化合物可以看成是阴离子导电的良导体。这些计算结果也与 H. Takagi 研究组的实验研究结果一致。

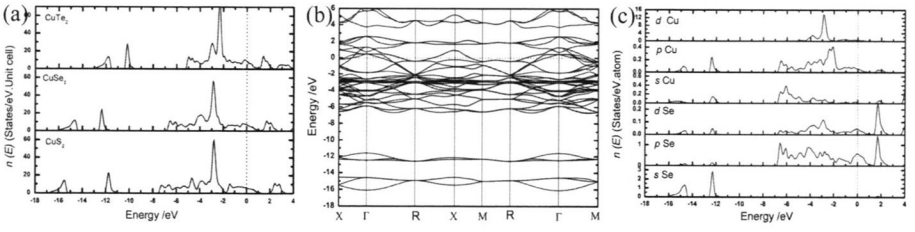


图 4-2 (a) 黄铁矿结构 CuS_2、$CuSe_2$、$CuTe_2$ 的材料的总电子态密度。(b) 黄铁矿结构 $CuSe_2$ 能带结构。(c) 黄铁矿结构 $CuSe_2$ 分波电子态密度。

由于制备高质量 $CuSe_2$ 的样品存在一定的困难，到目前为止，研究者对 $CuSe_2$ 还没有进行充分地研究，诸如上述的很多基础问题还没有得到解决。黄铁矿结构 $CuSe_2$ 最早是在四面体或立方体铁砧提供的 65 kbar 高压强下合成的[152]。在随后的很长一段时间，高压都是合成黄铁矿结构 TMDC 材料必不可少的条件[161]。这种方法通常需要非常大并且昂贵的高压设备。1995 年 K. Ohshima 研究组发展了机械合金法制备二元铜硫族化合物[162]，这是一种通过高能球磨使粉末经受反复的变形、冷焊、破碎，从而达到元素间原子水平合金化的复杂物理化学过程。他们发现将高纯度的 Cu 和 Se 研磨 120 分钟后，得到的产物以 $CuSe_2$ 为主。近年来，多元醇溶液化学合成法成为一种新的合成黄铁矿结构 TMDC 材料的方法[163,

164]。其中，Z. G. Jin 研究组用三甘醇作溶剂、三亚乙基四胺作辅助剂和聚乙烯吡咯烷酮作封端剂，在常压下成功制备了单分散的八面体形的黄铁矿结构 $CuSe_2$ 纳米颗粒[165]，其实验结果总结如图 4-3 所示。他们发现三亚乙基四胺辅助剂的剂量和化学反应的温度对最终产物的成分有重要影响。此外，紫外-可见-近红外光谱测量显示 $CuSe_2$ 纳米颗粒有一个 1.77 eV 的光学能隙。然而，以上方法制备 $CuSe_2$ 样品要么是不严格的化学计量比，要么是含有多种其他铜硒化合物的杂质相，这样的样品不适用于作为解决当前 $CuSe_2$ 相关的基础问题研究的对象。另一方面，输运研究和器件应用通常都需要薄膜材料。

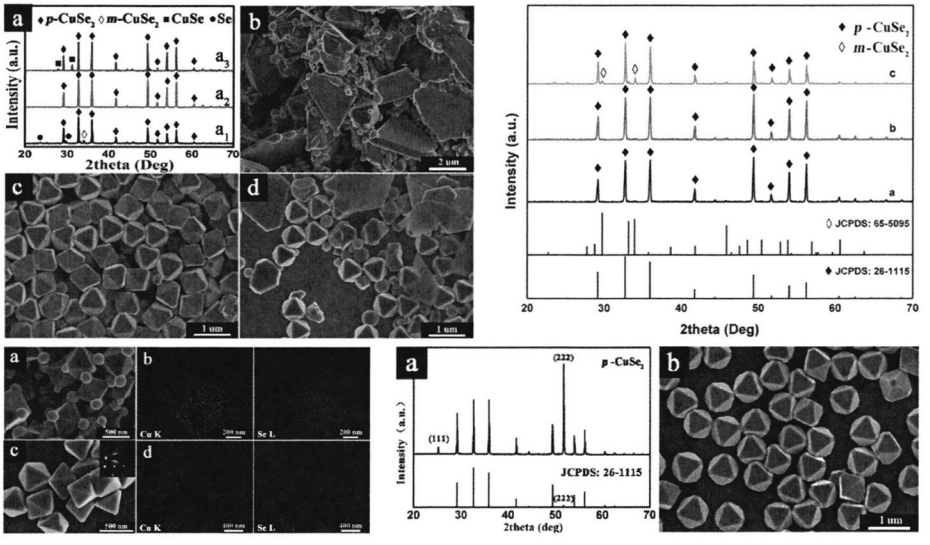


图 4-3 用三甘醇作溶剂、三亚乙基四胺作辅助剂和聚乙烯吡咯烷酮作封端剂的多元醇溶液化学合成法，在常压下成功制备了单分散的八面体形的黄铁矿结构 $CuSe_2$ 纳米颗粒。

因此，制备高质量 $CuSe_2$ 的薄膜材料，并对这样的材料进行研究，显得非常重要和紧迫。本章的课题研究就是在这样的背景下进行的。我们探索了 $CuSe_2$ 薄膜在 $SrTiO_3$ 衬底上的 MBE 制备方法，并利用 STM/STS 技术对其生长过程、表面形貌和电子结构进行了研究。

4.2 实验方法

实验在日本 Unisoku 公司生产的超高真空 ^4He 低温强磁场扫描隧道显微镜和

分子束外延生长（UHV-LT-STM-MBE）联合系统上进行。系统的背底真空好于 1.0×10^{-10} Torr。

我们使用的衬底是 Nb 掺杂的 $SrTiO_3$(001)衬底，在 105 K 时发生由立方相转变为四方相的结构相变。Nb 掺杂后的衬底在低温下可以导电，便于利用 STM 研究。$SrTiO_3$ 的钙钛矿结构使其拥有异常丰富的物理性质，例如低温下具有很大的介电常数，被广泛用作为异质外延生长薄膜材料的衬底。正如同 Si 作为传统电子学器件的基础材料，$SrTiO_3$ 材料成为最近兴起的氧化物电子学的基础。最近，薛其坤研究组在 $SrTiO_3$ 衬底上生长了单层 FeSe 薄膜，利用 FeSe 薄膜与 $SrTiO_3$ 衬底界面的相互作用，显著地提高了超导转变温度[8, 38]。这也是我们选择 $SrTiO_3$ 作为衬底的另一个目的，即希望类似的界面效应也发生在 $CuSe_2$ 薄膜与 $SrTiO_3$ 衬底之间，从而能观察并研究 $CuSe_2$ 薄膜的超导电性。

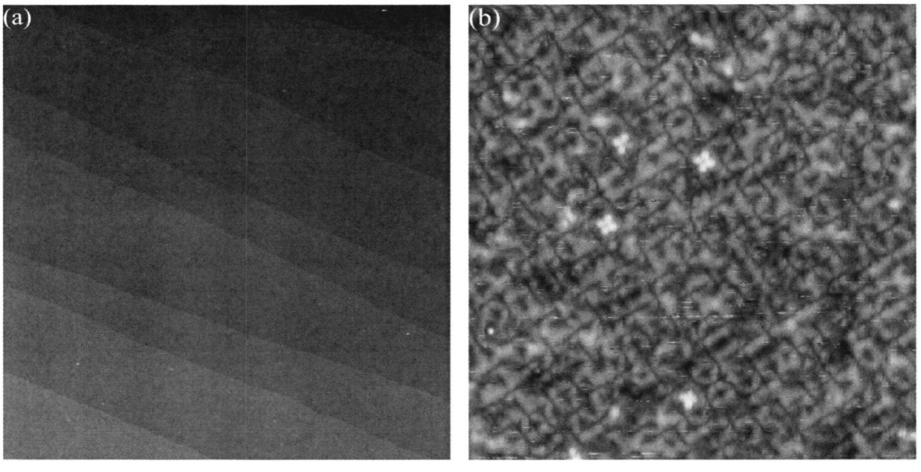


图 4-4 (a) 经过缓冲的 NH_4F-HF 溶液腐蚀和在 UHV 腔室加热退火处理后的 $SrTiO_3$(001)衬底表面的 STM 图像，图像尺寸为 1.13 μm×1.13 μm，扫描条件为 V_s=3.0 V，I=50 pA。(b) $SrTiO_3$(001)衬底 2×2 重构表面的 STM 图像，图像尺寸为 50 nm×50 nm，扫描条件为 V_s=1.0 V，I=50 pA。

利用 MBE 方法实现异质外延薄膜的一个关键因素是衬底的表面足够清洁、平整和均一。在 $SrTiO_3$ 中，由于 SrO 面和 TiO_2 面的表面能相差微小，因此在商用的 $SrTiO_3$(001)上，一般会同时有 SrO 面和 TiO_2 面。为此，在生长 $CuSe_2$ 之前，我们需要对单面抛光的 $SrTiO_3$ 衬底表面（2 mm×10 mm）做有效的清洁和预处理。

具体步骤如下：（1）在将 $SrTiO_3$ 衬底传入我们的 UHV 系统之前，我们首先用缓冲的 NH_4F-HF 溶液（*pH*=4.4~4.6）对衬底表面进行腐蚀，除去机械抛光留下的表面损伤，得到 TiO_2 单一终止面[166]；(2)在大约 550°C 衬底温度下将上述 $SrTiO_3$ 衬底在 UHV 腔室内除气约 6 小时，然后缓慢升高衬底温度至 950°C 保持 2 小时，进一步除去表面污染物并形成 $SrTiO_3$(001)台阶；(3)继续升高衬底温度至 1200°C 保持 10 分钟，然后缓慢降至室温，即得到了以 TiO_2 面终止、具有 2×2 重构的原子级平整台面和规则台阶的清洁表面[167]。图 4-4 为经过上述方法处理后得到的 $SrTiO_3$(001)衬底典型的 STM 图像。

Cu源（Alfa Aesar，纯度99.999%）和Se源（Alfa Aesar，纯度99.9999%）均采用标准的K-Cell蒸发源经加热蒸发，沉积到经过上述方法处理的$SrTiO_3$(001)衬底表面。在蒸发前，所有的源都在高于生长温度下经过充分的除气。STM针尖为从Unisoku公司直接购买的PtIr针尖，通常经过e-beam加热、原位脉冲和受控碰撞处理，从而保证针尖扫描时的稳定性和可重复性。在进行测量之前，针尖均在生长于Si(111)-7×7衬底上的Ag岛样品上进行处理和状态检查。实验中STM偏压加在样品上，针尖接地。本章中，所有测量无特殊说明均在78 K温度下进行。STM形貌像的收集采用恒电流模式，微分电导*dI/dV*谱通过锁相放大器技术获得，其调制信号频率为987.5 Hz，大小为5 mV。

4.3 实验结果和讨论

4.3.1 $CuSe_2$ 薄膜在 $SrTiO_3$(001)衬底上的 MBE 生长

为了摸索出最佳的生长方案和便于 STM 表征结果的分析，我们从黄铁矿结构 $CuSe_2$ 的晶体结构特征和 Cu-Se 二元相图着手。$CuSe_2$ 具有岩盐型立方晶体结构，其晶格常数是 6.116 Å，并满足 *Pa3* 空间对称群。如图 4-5(a)所示，在一个晶胞内，Cu^{2+}占据岩盐型结构的阳离子位置，形成面心立方格子；Se_2^{2-}二聚体则以岩盐型结构的阴离子位置为中心分布在其周围。这非常类似于 NaCl 的晶体结构，可以看作是将 Na^+替换为 Cu^{2+}，而将 Cl^-替换为 Se_2^{2-}。$CuSe_2$ 的密集(111)平面有六角形结构，如图 4-5(b)所示，面内的晶格常数为 8.64 Å。这种情况下每一个原胞（标注为示意图中黑色的菱形）包含 4 个 Cu^{2+}阳离子和 4 对 Se_2^{2-}二聚体阴离子。沿着[111]方向看，其中 3 对 Se_2^{2-}二聚体阴离子相对(111)平面倾斜排布，

而剩下的 1 对 Se_2^{2-}二聚体阴离子正好沿着[111]方向。这样的话，从(111)平面的侧面看，8 个 Se 原子分布在 4 个不同的平面，并夹在两层相邻的间距为 3.53 Å 的 Cu 原子层之间。因此，我们可以认为黄铁矿结构 $CuSe_2$ 沿着[111]方向形成了一个近似层状的结构。为方便起见，我们引入只包含一个 Cu 原子的简化原胞（标注为示意图中红色的菱形），本章后文样品的表面重构均相对此原胞的基矢量来表示。另一方面，我们注意到 $CuSe_2$ 处于 Cu-Se 二元相图（图 4-1）的最右边，即为最富 Se 相。这些特征类似于 Bi_2Se_3[119]、FeSe[8, 38]、$MoSe_2$[7]和 $TiSe_2$[168]等已经成功通过 MBE 方法制备的金属硒化物。

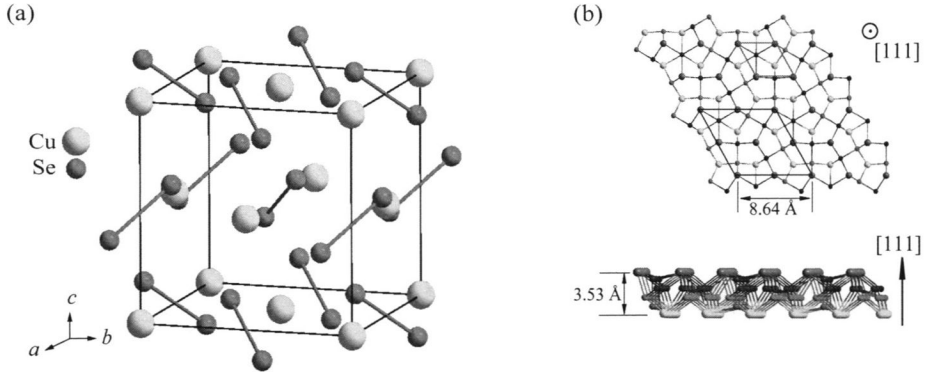


图 4-5 (a) 黄铁矿结构 $CuSe_2$ 的晶体结构示意图。(b) (111)平面的顶视图和侧视图，黑色菱形和红色菱形分别标注包含 4 个 Cu 原子的原胞和包含 1 个 Cu 原子的简化原胞。两个 Cu 原子平面分别用深绿色和浅绿色表示，它们之间的 4 个 Se 原子平面分别用 4 中不同颜色表示。

受到以上研究工作的启发，我们在制备 $CuSe_2$ 薄膜时首先采用了富 Se 气氛的生长条件，而过量的 Se 可以通过选择合适的衬底温度去除。具体地说，采用类似于第三章 $TiSe_2$ 薄膜的生长条件，在共沉积 Cu 和 Se 到 $SrTiO_3$(001)衬底来生长 $CuSe_2$ 的过程中，衬底温度（T_{sub}）介于 Cu 源温度（T_{Cu}）和 Se 源温度（T_{Se}）之间，即 $T_{Se}<T_{sub}<T_{Cu}$。我们选择 T_{Cu}=840°C 和 T_{Se}=120°C，使 Se/Cu 束流比约为 20。在经过多次对生长条件的尝试和摸索后，我们发现如果选择的衬底温度不合适，生长的产物非常复杂，包含多种不同相的铜硒化合物。在我们的实验中，能够获得单一黄铁矿结构 $CuSe_2$ 的最优衬底温度是 T_{sub}=200°C。

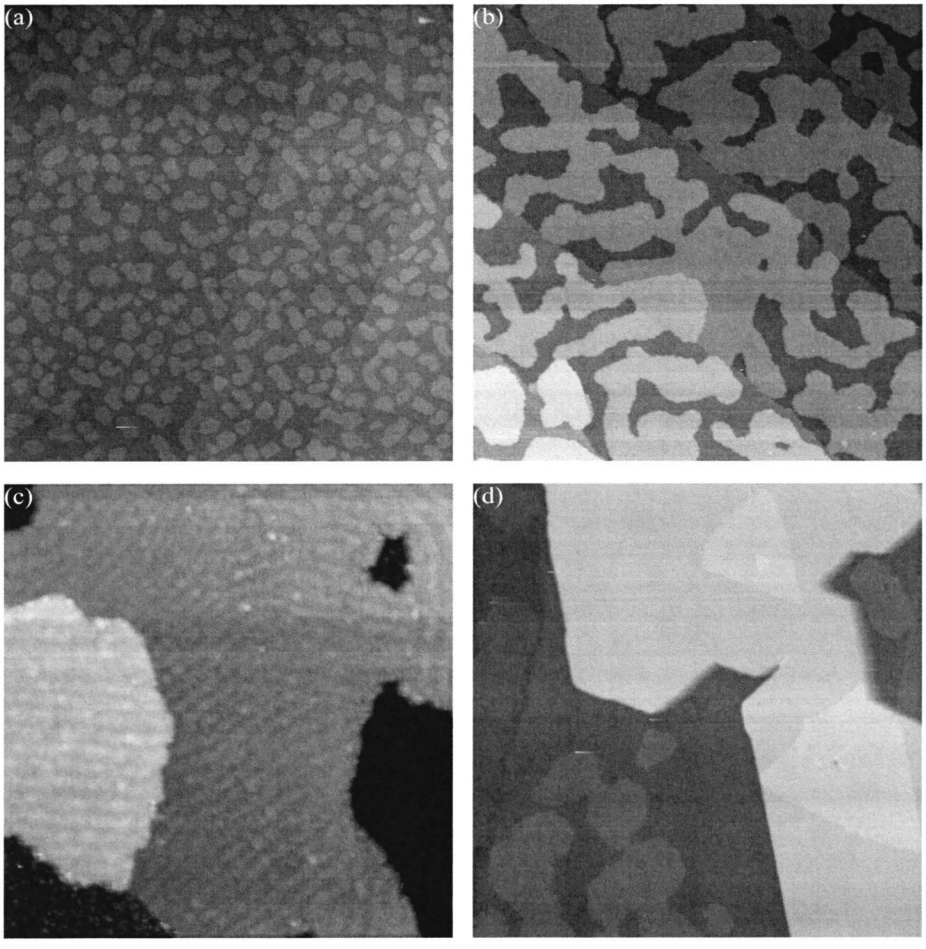


图 4-6 不同覆盖度下的 $CuSe_2$ 薄膜 STM 形貌像：(a) 0.44 ML，(b) 1.1 ML，(d) 1.32 ML，图像尺寸为 400 nm×400 nm，扫描条件为 V_s=3.0 V，I=20 pA。(c) 树枝状 $CuSe_2$ 岛上的 Moiré 条纹图，图像尺寸为 100 nm×100 nm，扫描条件为 V_s=3.0 V，I=20 pA。

图 4-6 为一系列生长在 $SrTiO_3$ 衬底上不同覆盖度 $CuSe_2$ 薄膜的典型 STM 图像。这里，1 ML 表示薄膜刚好完全覆盖 $SrTiO_3$ 衬底表面的名义覆盖度。生长初期覆盖度较小时，例如 0.44 ML（图 4-6(a)），$SrTiO_3$ 衬底表面上均匀地分布着很多无规则 $CuSe_2$ 小块，这些 $CuSe_2$ 小块相对衬底具有一个统一的高度 6.7±0.1 Å。随着覆盖度增加，邻近的 $CuSe_2$ 小块发生合并，形成树枝状的 $CuSe_2$ 小岛，如图 4-6(b)所示。在样品某些区域，我们在树枝状的 $CuSe_2$ 小岛上偶尔还能看到非常少量的高度为 3.4±0.1 Å的 $CuSe_2$ 小块。通过放大的 STM 图像（图 4-6(c)），我们可以清楚地观测到斑纹状的 Moiré条纹[169]，这应该是由于 $SrTiO_3$ 衬底与

$CuSe_2$ 的晶格失配产生的，并且 Moiré条纹的周期随着位置变化而变化。这个现象与文献中报道的在 FeSe 表面外延的拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 薄膜上出现的 Moiré条纹很类似[170]。这暗示了我们生长的 $CuSe_2$ 小岛在面内形成了六角形格子。更重要的是，Moiré条纹表明 $CuSe_2$ 和 $SrTiO_3$ 衬底表面之间形成了明显的界面，Cu 和 Se 都没有与 $SrTiO_3$ 衬底表面发生反应。

进一步增加覆盖度到 1.32 ML，我们在样品表面很容易发现横向尺寸为几百纳米的 $CuSe_2$ 大岛。典型的形貌像如图 4-6(d)所示，图中很明显地显示了一个高度约为 3.2 nm 的大岛与前面所述的树枝状小岛同时存在于 $SrTiO_3$ 衬底表面。这些现象说明 $CuSe_2$ 在 $SrTiO_3$ 生长初期（覆盖度较低时）按照近似层状模式生长，然后随着覆盖度增加变为岛状模式生长，也就是所谓的 Stranski-Krastanov 生长模式。通过测量，我们发现图 4-6(d)中 $CuSe_2$ 大岛的拐角约为 120°。此外，我们在大岛上还能看到近似等边三角型且高度为 3.4±0.1 Å的 $CuSe_2$ 平片。结合以上信息，我们认为上述 $CuSe_2$ 岛的面内晶格具有六角对称性。图 4-7(a)所示为 $CuSe_2$ 岛和其上的 $CuSe_2$ 平片的原子分辨 STM 图像，该图直接清楚地确认了面内六角对称性。通过该图实空间和其对应的快速傅里叶变换（Fast Fourier Transform，简称 FFT）图像测量的面内晶格常数为 4.3±0.1 Å，对比于 $CuSe_2$ 的晶体结构相关参数（图 4-5），不难发现这个数值正好是 $CuSe_2$(111)平面的面内晶格常数的一半，也正好是 Cu 原子平面内 Cu-Cu 最近邻原子间距。另一方面，由于沿着[111]方向每个 Se 原子层的原子密度都小于 Cu 原子层原子密度，并且 Se 原子平面内 Se-Se 的原子间距都不等于我们在图 4-7(a)中的测量值，因此我们认为图 4-7(a)中的每一个亮点最可能对应于一个 Cu 原子。再者，$CuSe_2$ 平片相对 $CuSe_2$ 大岛的高度正好等于沿着[111]方向 Cu 原子层的最小间距（图 4-5(b)），这说明 $CuSe_2$ 大岛和其上的 $CuSe_2$ 平片的具有相同的表面结构。以上所有观测，证明了在最优衬底温度下生长在 $SrTiO_3$(001)上的样品是(111)平面取向、以 Cu 为终止面的单一黄铁矿结构 $CuSe_2$ 薄膜。

4.3.2 $CuSe_2$ 薄膜的表面重构

一个有趣的现象是，上述生长的 $CuSe_2$ 薄膜的大偏压 STM 图像展示出一个 $2\times\sqrt{3}$ 表面重构（图 4-7(b)），而在经历了一定条件的退火过程后，其大偏压 STM

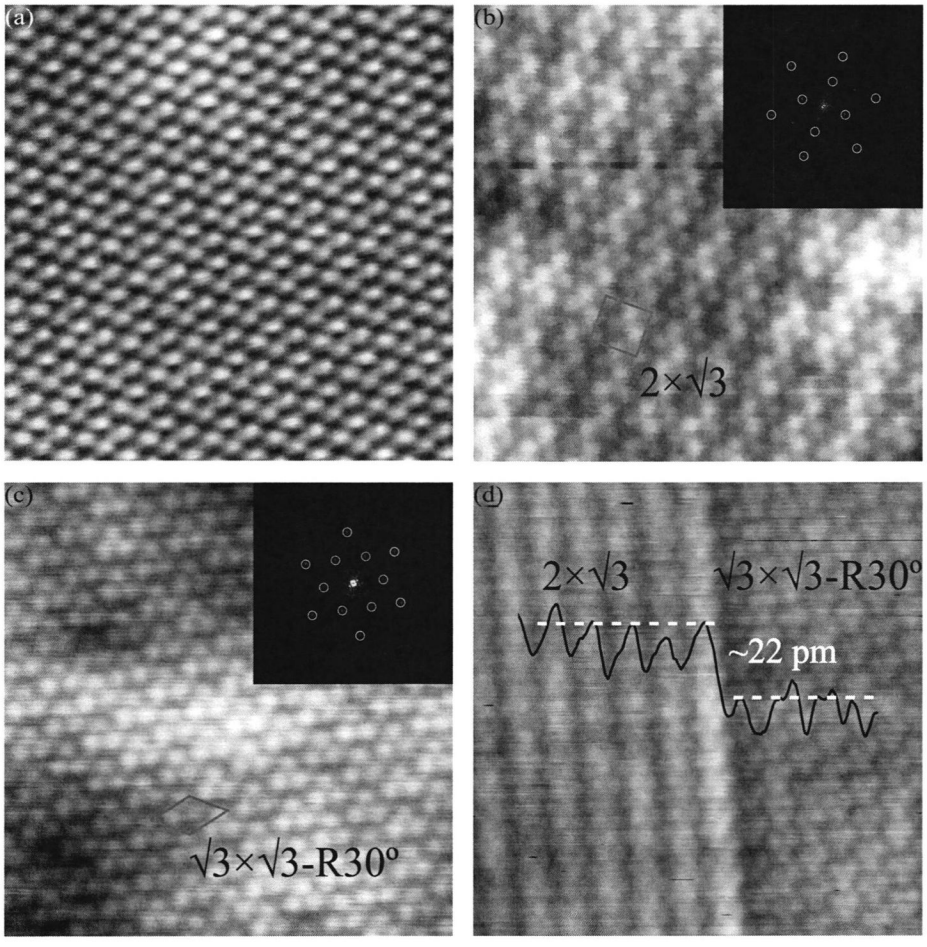


图 4-7 (a) $CuSe_2$ 岛和其上的 $CuSe_2$ 平片的原子分辨 STM 图像，图像尺寸为 8 nm×8 nm，扫描条件为 V_s=40 mV, I=100 pA。(b,c) 2×√3 和√3×√3-R30° 两种表面重构的原子分辨 STM 图像，图像尺寸为 8 nm×8 nm，扫描条件为 V_s=0.5 V, I=100 pA。(d) 2×√3 和√3×√3-R30° 两种重构相共存表面原子分辨 STM 图像，图像尺寸为 10 nm×10 nm，扫描条件为 V_s=–0.5 V, I=100 pA。

图像展示出另一个明显不同的√3×√3-R30° 表面重构（图 4-7(c)）。这些表面重构是通过在实空间 STM 图像和对应的 FFT 图像（图 4-7(b)和(c)中的插图）中，测量重构周期来直接确定的。经过多次不同条件下的退火实验，我们发现只有在退火过程中保持富 Se 气氛（T_{Se}=120 °C~140°C）且衬底温度相对较低（180°C~250°C）时，2×√3 重构相才能保持。较高衬底温度时（如 300°C），2×√3 重构相将会转变为√3×√3-R30° 重构相。从图 4-7(c)的高分辨 STM 图像可以看出，在√3×√3-R30° 重构相中，3 个相邻的 Cu 原子通过一个非常微小的晶格畸变而凝聚成三聚体。

如果退火不够充分，我们在 $CuSe_2$ 大岛上可以看到两种重构相共存的表面，如图 4-7(d)所示，在它们之间形成了原子级光滑的界面。此外，高度测量发现 $2\times\sqrt{3}$ 重构相表面要比 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R30° 重构相表面高大约 22 pm。尽管界面的两侧是两种不同的重构相，但是 STM 图像显示表层的铜原子排布几乎没有受到影响，仍然保持连续且满足六角对称性。基于这些观测，我们认为这两种重构的差别很可能是由于它们各自表面附近 Se 的含量的差异导致的，即 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R30° 重构表面相比 $2\times\sqrt{3}$ 重构表面含有较少的 Se。很显然，这种 Se 含量的差异可以通过 MBE 生长和退火的条件来调控。进一步的可控实验也证明了我们的上述观点。我们在 200°C 的衬底温度下，在表面完全是 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R30° 重构相的 $CuSe_2$ 薄膜样品表面沉积 Se 三十分钟，这时 $2\times\sqrt{3}$ 重构相重新出现并覆盖整个 $CuSe_2$ 表面。由于上述两种重构的小偏压 STM 图像都显示 Cu 终止面，我们认为 $2\times\sqrt{3}$ 重构相中相对过量的 Se 很可能被吸纳到 $CuSe_2$ 表面以下且非常接近表面 Cu 原子层的位置。在图 4-7(d)中，$2\times\sqrt{3}$ 重构相具有相对较高的高度也说明了这一点。对于黄铁矿结构 TMDC 材料，理论研究预言硫族元素的含量变化会引起表面结构弛豫而产生多种表面重构[171]。这些重构相关的理论预言在我们这里的实验研究中得到了验证，但如果要完全理解我们观测到的两种表面重构的原子模型，则还需要进一步理论工作的支持。

4.3.3 $CuSe_2$ 薄膜的电子结构

我们在两种重构相表面都做了微分电导 *dI/dV* 谱，结果如图 4-8 所示。两种重构相的 *dI/dV* 谱都显示 E_F 附近的电子态密度受到压制，并且 E_F 之上都有一个明显的态密度峰。对于 $2\times\sqrt{3}$ 重构相，态密度峰的位置为 0.71 eV；而对于 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R30° 重构相，态密度峰的位置为 0.59 eV。两者相比较，$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R30° 重构相的态密度峰的位置向低能量方向移动了 0.12 eV，这说明 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R30° 重构相的未成对电子比 $2\times\sqrt{3}$ 重构相多。这与我们前面的实验观测所得结论是吻合的，因为 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R30° 重构相的 Se 含量比 $2\times\sqrt{3}$ 重构相少，Se 越少则意味着未成对电子越多。除此之外，我们的测量表明 $CuSe_2$ 的 E_F 附近电子态密度被压制，这一结果似乎不同于大多数黄铁矿结构 3*d* TMDC 材料，它们在 E_F 和 E_F 附近都有可观的电子态密度[172]。我们经过对比文献和分析认为原因可能来自两方面：（1）

$CuSe_2$ 的表面重构使其电子态密度重新分布，一些电子态密度被转移到了远离 E_F 的位置；（2）已有的实验研究和理论计算显示由于 $CuSe_2$ 中不存在电子强关联效应[155, 156]，Cu 的 3*d* 能带明显是远离 E_F 的，而 E_F 附近的电子态特征主要来源于 Se 的 4*p* 能带。因此，我们可以认为，$CuSe_2$ 薄膜中重构的 Cu 终止表面导致其 E_F 附近的电子态密度显著减少。

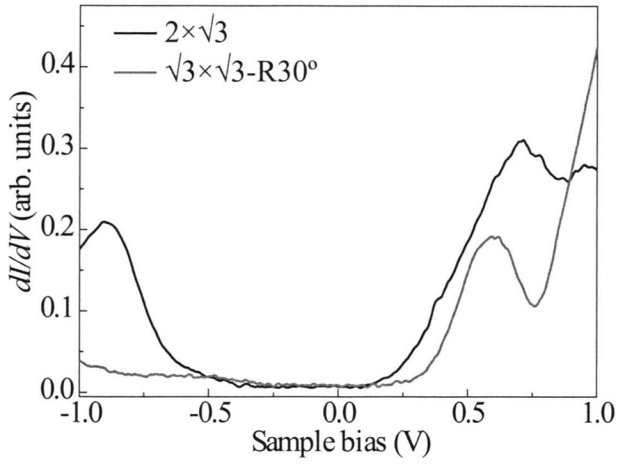


图 4-8 2×√3 和√3×√3-R30° 两种重构相表面的微分电导 *dI/dV* 谱。2×√3 重构相的做谱条件为 V_s=1.0 V，I=200 pA，调制信号 V_m=5 mV。√3×√3-R30° 重构相的做谱条件为 V_s=1.0 V，I=100 pA，调制信号 V_m=5 mV。

4.4 本章小结

本章中，我们通过 MBE 技术成功地在 $SrTiO_3$(001)衬底上制备了单一黄铁矿结构 $CuSe_2$ 薄膜，并对其进行原位 STM/STS 表征和分析。我们的实验研究得到了以下三个结果：（1）$CuSe_2$ 薄膜在 $SrTiO_3$ 衬底上以 Stranski-Krastanov（层状加岛状）模式生长，以(111)平面为优先生长取向，以 Cu 原子层为终止表面；（2）不同退火条件导致 $CuSe_2$ 薄膜表面 Se 含量不同而产生两种表面重构，分别是 2×√3 重构相和√3×√3-R30° 重构相；（3）综合 STM 形貌观测和 STS 谱电子结构性质测量，我们认为重构的 Cu 终止表面是 $CuSe_2$ 的 E_F 附近电子态密度受到压制的原因。我们的用 MBE 方法生长的 $CuSe_2$ 薄膜出乎意料地以 Cu 原子层为终止

表面，这不同于其它的黄铁矿结构 TMDC 材料以硫族元素为终止面。我们的研究为其它黄铁矿结构TMDC薄膜材料的MBE制备和表面化学成分组成提供了重要的信息。

第五章 结论

本论文中，我们使用超高真空分子束外延与低温扫描隧道显微镜联合系统，对两种过渡金属二硒化物（1*T*-$TiSe_2$和$CuSe_2$）薄膜的外延生长和电子结构等进行了系统的研究。论文的主要结论如下：

（1）我们研究了在graphene/SiC(0001)衬底上1*T*-$TiSe_2$薄膜的分子束外延生长、本征缺陷类型、电荷密度波（CDW）及其可能的机制。考虑到其层状结构和面内的六角对称性，我们选用了层状惰性的graphene/SiC(0001)作为衬底，通过对束流和衬底温度等生长条件的精确控制，成功地制备了高质量的$TiSe_2$单晶薄膜，实现了对薄膜的厚度和本征缺陷的精确控制。利用原位的低温扫描隧道显微镜技术，并结合多种退火条件引起的薄膜表面缺陷的变化，我们观测和确定了$TiSe_2$薄膜上两种主要的本征缺陷，分别为Se空位缺陷和Se间隙位缺陷。不同厚度$TiSe_2$薄膜的微分电导*dI/dV*谱表明，薄膜厚度对费米能级以下的电子结构产生很大的影响，二维极限下的$TiSe_2$单层薄膜的电子结构与其块体材料存在根本的差别，其根源来自于量子尺寸效应。然而，在二维极限下的$TiSe_2$薄膜上，CDW仍然出乎意料地存在。我们统计了$TiSe_2$薄膜在不同缺陷密度下CDW的关联长度，并给出CDW关联长度随缺陷密度增加而变短的定性关系。在这些观测的基础上，我们对具有广泛争议的$TiSe_2$中的CDW机理进行了合理的讨论和分析，并认为我们的实验研究结果支持激子绝缘体机制。

（2）我们研究了在$SrTiO_3$(001)衬底上黄铁矿结构$CuSe_2$薄膜的分子束外延生长、不同的表面重构及电子结构。出于制备界面超导薄膜的目的，我们选用了$SrTiO_3$作为衬底。在合适的生长条件下（$T_{Se}<T_{sub}<T_{Cu}$和高的Se/Cu束流比），我们成功地制备了高质量单一相的黄铁矿结构$CuSe_2$薄膜。由于两种材料的晶格结构不匹配，$CuSe_2$在$SrTiO_3$衬底上以Stranski-Krastanov（层状加岛状）模式生长。将$CuSe_2$薄膜的结构测量结果与$CuSe_2$晶体结构相关参数作仔细的对比和分析，我们确定了分子束外延生长的$CuSe_2$薄膜是(111)平面取向并且为Cu终止面。进一步观察到$CuSe_2$薄膜的表面出现了两种重构相：$2\times\sqrt{3}$重构和$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R30°重构，这反映了随着退火条件变化时薄膜表面附近Se含量的变化，其中$2\times\sqrt{3}$重构表面的Se含量

大于$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-R30°重构表面的Se含量。$CuSe_2$薄膜的微分电导*dI/dV*谱揭示了其费米能级附近的电子态密度被压制，与常见的黄铁矿过渡金属二硫族化合物很不一样。通过认真分析并与文献报道的研究结果做对比，我们认为这一现象是由$CuSe_2$薄膜表面出现的Cu终止面和表面重构相而导致的。

本论文的主要意义在于为两种过渡金属二硒化物薄膜在今后的研究和应用打下了扎实的材料基础。在第三章研究工作中，我们成功地制备二维极限的 $TiSe_2$ 单层薄膜，并观测到 CDW，为 $TiSe_2$ 中的 CDW 机制研究提供了重要信息，同时也为通过其他实验研究手段探索 $TiSe_2$ 中的 CDW 机制和未来 CDW 器件应用提供了材料基础。在第四章研究工作中，我们提供了制备单一相黄铁矿结构 $CuSe_2$ 的新方法，通过对表面重构的研究为理解 $CuSe_2$ 的表面物理化学性质提供有价值的信息。此外，外延生长的高质量 $TiSe_2$ 和 $CuSe_2$ 薄膜易于通过现有的微加工设备进行加工，并制作成不同的薄膜器件以供研究和应用。最后，这两种过渡金属二硒化物薄膜的生长方法都可以做适当的推广，分别用于生长层状的和黄铁矿结构的过渡金属二硫族化合物。

参考文献

[1] 冯端, 金国钧. 凝聚态物理学(上卷). 北京: 高等教育出版社, 2003.

[2] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001.

[3] Buzea C, Pacheco I I, Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. Biointerphases, 2007, 2:MR17-MR71.

[4] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. Angewandte Chemie-International Edition, 2009, 48:7752-7777.

[5] Xu M S, Liang T, Shi M M, et al. Graphene-like two-dimensional materials. Chemical Reviews, 2013, 115:3766-3798.

[6] Zhang T, Cheng P, Chen X, et al. Experimental demonstration of topological surface states protected by time-reversal symmetry. Physical Review Letters, 2009, 103:266803.

[7] Zhang Y, He K, Chang C Z, et al. Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi_2Se_3 to the two-dimensional limit. Nature Physics, 2010, 6:584-588.

[8] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, et al. Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on $SrTiO_3$. Chinese Physics Letters, 2012, 29:037402.

[9] Zhang H M, Sun Y, Li W, et al. Detection of a superconducting phase in a two-atom layer of hexagonal Ga film grown on semiconducting GaN(0001). Physical Review Letters, 2015, 114:107003.

[10] Halperin W P. Quantum size effects in metal particles. Review of Modern Physics, 1986, 58:533-606.

[11] Alivosato A P. Semiconductors clusters, nanocrystals, and quantum dots. Science, 1996, 271:933-937.

[12] 阎守胜. 固体物理基础, 北京: 北京大学出版社, 2009.

[13] 曾谨言. 量子力学卷 1, 北京: 科学出版社, 2000.

[14] Paggel J J, Miller T, Chiang T C. Quantum-well states as Fabry-Pérot modes in a thin-film electron interferometer. Science, 1999, 283:1709-1711.

[15] 齐云. Pb/Si(111)的低温扫描隧道显微镜/谱研究[博士学位论文]. 北京: 中国科学院研究生院, 2006.

[16] Guo Y, Zhang Y F, Bao X Y, et al. Superconductivity modulated by quantum size effects. Science, 2004, 306:1915-1917.

[17] Ma X C, Jiang P, Qi Y, et al. Experimental observation of quantum oscillation of surface chemical reactivities. Proceeding of the National Academy of Science of the United States of America, 2007, 104:9204-9208.

[18] Grüner G. The dynamics of charge-density waves. Review of Modern Physics, 1988, 60:1129-1181.

[19] Peierls R E. Quantum theory of solids. Oxford University Press, London, 1955.

[20] Fogle W, Perlstein H. Semiconductor-to-metal transition in the blue potassium molybdenum bronze $K_{0.3}MoO_3$: Example of a possible excitonic insulator. Physical Review B, 1972, 6:1402-1412.

[21] Travaglini G, Wachter P, Marcus J, et al. The blue brozen $K_{0.3}MoO_3$: A new one-dimensional conductor, Solid State Communications, 1981, 37:599-603.

[22] Pouget J P, Kagashima S, Schlenker C, et al. Evidence for a Peierls transition in the blue bronzes potassium molybdate ($K_{0.3}MoO_3$) and rubidium molybdate ($Rb_{0.3}MoO_3$), Journal de Physique Letters, 1983, 44:L113-L120.

[23] Tsutsumi K, Takagki T, Yamamato M, et al. Direct electron-diffraction evidence of charge-density-wave formation in $NbSe_3$. Physical Review Letters, 1977, 39:1675-1676.

[24] Sambongi T, Tsutsumi K, Shiozaki Y, et al. Peierls transition in TaS_3. Solid State Communications, 1977, 22:729-731.

[25] Jérome D. Organic conductors: From charge density wave TTF-TCNQ to superconducting $(TMTSF)_2PF_6$. Chemical Reviews, 2004, 104:5565-5592.

[26] Friend R H, Jérome D. Periodic lattice distortions and charge density waves in one- and two-dimensional metal. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1979, 12:1441-1477.

[27] Bednorz J G, Muller K A. Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Zeitschrift fur Physik B-Condensed Matter, 1986, 64:189-193.

[28] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. Physical

Review Letters, 1987, 58:908-910.

[29] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声等. Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性. 科学通报, 1987, 32:412-412.

[30] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ (x=0.05-0.12) with T_c=26 K. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130:3296-3297.

[31] Chen X H, Wu T, Wu G, et al. Superconductivity at 43 K in $SmFeAsO_{1-x}F_x$. Nature, 2008, 453:761-762.

[32] Eggert J H, Hu J Z, Mao H K, et al. Compressibility of the $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+x}$ (n=1,2,3) high-temperature superconductors. Physical Review B, 1994, 49:15299-15304.

[33] Ren Z A, Lu W, Yang J, et al. superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound $SmO_{1-x}F_xAs$. Chinese Physics Letters, 2008, 25:2215-2216.

[34] McMillan W L. Transition temperature of strong-coupled superconductors. Physical Review, 1968, 167:331-344.

[35] 张裕恒. 超导物理(第 3 版), 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009.

[36] Bardeen J, Copper L N, Schrieffer J R. Theory of superconductivity. Physical Review, 1957, 108: 1175-1204.

[37] Zhang T, Cheng P, Li W J, et al. Superconductivity in one-atomic-layer metal films grown on Si(111). Nature Physics, 2010, 2:104-108.

[38] Zhang W H, Sun Y, Zhang J S, et al. Direct observation of high-temperature superconductivity in one-unit-cell FeSe films. Chinese Physics Letters, 2014, 31:017401.

[39] Ge J F, Liu Z L, Liu C H, et al. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped $SrTiO_3$. Nature Materials, 2015, 14:285-289.

[40] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. Nature Chemistry, 2013, 5:263-275.

[41] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. Nature Nanotechnology, 2012, 7:699-712.

[42] Paglione J, Greene R L. High-temperature superconductivity in iron-based materials. Nature Physics, 2010, 6:645-658.

[43] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene. Reviews of Modern Physics, 2009, 81:109-162.

[44] Wilson J A, Disalvo F J, Mahajan S. Charge-density waves and superlattices in metallic layered transition-metal dichalcogenides. Advances in Physics, 1975, 24:117-201.

[45] Kravchenko, S V, Sarachik, M P. Metal-insulator transition in two-dimensional electron systems. Reports on Progress in physics, 2004, 67:1-44.

[46] Morris R C. Connection between charge-density waves and superconductivity in $NbSe_2$. Physical Review Letters, 1975, 34:1164-1166.

[47] Cai T H, Song Z, Rodriguez J A, et al. Preparation and structural characterization of RuS_2 nanoislands on Au(111). Journal of the American Chemical Society, 2004, 126:8886-8887.

[48] 王恩哥. 薄膜生长中的表面动力学(Ⅰ). 物理学进展, 2003, 23:1-61.

[49] Lagally M G, Zhang Z Y. Thin-film cliffhanger. Nature, 2002, 417:907-910.

[50] Venables J A, Spiller G D T, Hanbucken M. Nucleation and growth of thin films. Reports on Progress in Physics, 1984, 47:399-459.

[51] Koma A. Van der Waals epitaxy-a new epitaxial growth method for a highly lattice-mismatched system. Thin Solid Films, 1992, 216:72-76.

[52] 王恩哥. 薄膜生长中的表面动力学(Ⅱ). 物理学进展, 2003, 23:145-191.

[53] 王欲知，陈旭. 真空技术. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2007.

[54] 黄淑清等. 热学教程(第二版). 北京: 高等教育出版社, 1994.

[55] Cho A Y, Arthur J R. Molecular beam epitaxy. Progress in Solid State Chemistry, 1975, 10:157-191.

[56] Arthur J R. Molecular beam epitaxy. Surface Science, 2002, 500:189-217.

[57] Arthur J R. Interaction of Ga and As_2 molecular beams with GaAs surfaces. Journal of Applied Physics, 1968, 39:4032-4034.

[58] Ichimiya A, Cohen P I. Reflection High Energy Electron Diffraction. Cambridge University Press, 2004.

[59] Cheng J, Lazarov V K, Sterbinsky G E, et al. Synthesis, structural and magnetic properties of epitaxial $MgFe_2O_4$thin films by molecular beam epitaxy. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2009, 27:148-151.

[60] Binnig G, Rohrer H. Scanning tunneling microscopy. Helvetica Physica Acta, 1982, 55:726-735.

[61] Binnig G, Rohrer H, Gerber C, et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy. Physical Review Letters, 1982, 49:57-61.

[62] Binnig G, Rohrer H, Gerber C, et al. 7×7 reconstruction on Si(111) resolved in real space. Physical Review Letters, 1983, 50:120-123.

[63] Morita N, Bando H, Mitsugi K. Data acquisition and processing for simultaneous STS/STM measurements. Bulletin of the Electrotechnical Laboratory, 1988, 52:717-727.

[64] Hasegawa Y, Jia J F, Inoue K, et al. Elemental contrast of local work function studied by scanning tunneling microscopy. Surface Science, 1997, 386:328-334.

[65] Jia J F, Inoue K, Hasegawa Y, et al. Variation of the local work function at steps on metal surfaces studied with STM. Physical Review B, 1998, 58:1193-1196.

[66] Stroscio J A, Eigler D M. Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope. Science, 1991, 29:1319-1926.

[67] Song Y J, Otte A F, Shvarts V, et al. Invited review article: A 10 mK scanning probe microcsopy facility. Review of Scientific Instruments, 2010, 81:121101.

[68] Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic force microscope. Physical Review Letters, 1986, 56:930-933.

[69] Abraham D W, Mcdonald F A. Theory of magnetic force microscope images. Applied Physics Letters, 1990, 56:1181-1183.

[70] 陈成钧著, 华中一、朱昂如、金晓峰译. 扫描隧道显微学引论. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.

[71] Pan S H, Hudson E W, Davis J C. ^{3}He refrigerator based very low temperature scanning tunneling microscope. Review of Scientific Instruments, 1999, 70:1459-1463.

[72] Bardeen J. Tunneling from a many-particle point of view. Physical Review Letters, 1961, 6:57-59.

[73] Stipe B C, Rezaei M A, Ho W. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. Science, 1998, 280:1732-1735.

[74] Stipe B C, Rezaei M A, Ho W. Coupling of vibrational excitation to the rotational motion of a single adsorbed molecule. Physical Review Letters, 1998, 81:1263-1266.

[75] Chen M, Peng J P, Zhang H M, et al. Molecular beam epitaxy of bilayer Bi(111) films on topological insulator Bi_2Te_3(111). Applied Physics Letters, 2012,

101:081603.

[76] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 2004, 306:666-669.

[77] Zhang Y B, Tan Y W, Störmer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. Nature, 2005, 438:201-204.

[78] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. Nature, 2005, 438:197-200.

[79] Butler S Z, Hollen S M, Cao L Y, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. ACS Nano, 2013, 7:2898-2926.

[80] Mak K F, Lee C, Hone J, et al. Atomically thin MoS_2: A new direct-gap semiconductor. Physical Review Letters, 2010, 105:136805.

[81] Zhang Y, Chang T R, Zhou B, et al. Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial $MoSe_2$. Nature Nanotechnology, 2014, 9:111-115.

[82] Cao T, Wang G, Han W P, et al. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. Nature Communications, 2012, 3:887.

[83] Xiao D, Liu G B, Feng W X, et al. Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS_2 and other group-VI dichalcogenides. Physical Review Letters, 2012, 108:196802.

[84] Kosmider K, Gonzalez J W, Fernandez-Rossier J. Large spin splitting in the conduction band of transition metal dichalcogenide monolayers. Physical Review B, 2013, 88:245436.

[85] Kormányos A, Zólyomi V, Drummond N D, et al. Spin-orbit coupling, quantum dots, and qubits in monolayer transition metal dichalcogenides. Physical Review X, 2014, 4:011034.

[86] Ugeda M M, Bradley A J, Shi S F, et al. Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor. Nature Materials, 2014, 13:1091-1095.

[87] Ganatra R, Zhang Q. Few-layer MoS_2: A promising layered semiconductor. ACS Nano, 2014, 8:4074-4099.

[88] Li T S, Galli G. Electronic properties of MoS_2 nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111:16192-16196.

[89] Lebègue S, Eriksson O. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. Physical Review B, 2009, 79:115409.

[90] Kumar A, Ahluwalia P K. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1*H*-MX_2 (M=Mo, W; X=S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. The European Physical Journal B, 2012, 85:186.

[91] Ramasubramaniam A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. Physical Review B, 2012, 86:115409.

[92] Komsa H P, Krasheninnikov A V. Effects of confinement and environment on the electronic structure and exciton binding energy of MoS_2 from first principles. Physical Review B, 2012, 86:241201(R).

[93] Weber F, Rosenkranz S, Castellan J P, et al. Electron-phonon coupling and the soft phonon mode in $TiSe_2$. Physical Review Letters, 2011, 107:266401.

[94] Di Salvo F J, Moncton D E, Waszczak J V. Electronic properties and supperlattice formation in the semimetal $TiSe_2$. Physical Review B, 1976, 14:4321-4328.

[95] Ishioka J, Liu Y H, Shimatake K, et al. Chiral charge-density waves, Physical Review Letters, 2010, 105:176401.

[96] Castellan J P, Rosenkranz S, Osborn R, et al. Chiral phase transition in charge ordered 1*T*-$TiSe_2$. Physical Review Letters, 2013, 110:196404.

[97] Ishioka J, Liu Y H, Shimatake K, et al. Measurement of chirality of charge-density-waves in $TiSe_2$ by using STM. Physica B, 2010, 405:S214-S216.

[98] Aebi P, Pillo Th, Berger H, et al. On the search for Fermi surface nesting in quasi-2D materials. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001, 117-118: 433-449.

[99] Hughes H P. Structural distortion in $TiSe_2$ and related materials-a possible Jahn-Teller effect? Journal of Physics C: Solid State Physics, 1977, 10:L319-L323.

[100] Whangbo M H, Canadell E. Analogies between the concepts of molecular chemistry and solid-state physics concerning structural instabilities. Electronic origin of the structural modulations in layered transition-metal dichalcogenides. Journal of the American Chemical Society, 1992, 114:9587-9600.

[101] Yoshida Y, Motizuki K. Electron lattice interaction and lattice instability of

1*T*-$TiSe_2$. Journal of the Physical Society of Japan, 1980, 49:898-905.

[102] Wilson J A. Concerning the semimetallic characters of TiS_2 and $TiSe_2$. Solid State Communications, 1977, 22:551-553.

[103] Wilson J A. Modelling the constrasting semimetallic character of TiS_2 and $TiSe_2$. Physica Status Solidi B, 1978, 86:11-36.

[104] Kohn W. Excitonic phase. Physical Review Letters, 1967, 19:439-442.

[105] Bachrach R Z, Skibowski M, Brown F C. Angle-resolved photoemission from $TiSe_2$ using synchrotron radiation. Physical Review Letters, 1976, 37:40-42.

[106] Cercellier H, Monney C, Clerc F, et al. Evidence for an excitonic insulator phase in 1*T*-$TiSe_2$. Physical Review Letters, 2007, 99:146403.

[107] Rohwer T, Hellmann S, Wiesenmayer M, et al. Collapse of long-range charge order tracked by time-resolved photoemission at high momenta. Nature, 2010, 471:490-493.

[108] Morosan E, Zandbergen H W, Dennis B S, et al. Superconductivity in Cu_xTiSe_2. Nature Physics, 2006, 2:544-550.

[109] Zhao J F, Ou H W, Wu G, et al. Evolution of the Electronic Structure of 1*T*-Cu_xTiSe_2. Physical Review Letters, 2007, 99:146401.

[110] Kusmartseva A F, Sipos B, Berger H, et al. Pressure induced superconductivity in pristine 1*T*-$TiSe_2$. Physical Review Letters, 2009, 103:236401.

[111] Zhu Z Y, Cheng Y C, Schwingenschlogl U. Pressure controlled transition into a self-induced topological superconducting surface state. Scientific Reports, 2014, 4:4025.

[112] Ivanov D A. Non-Abelian statistics of half-quantum vortices in *p*-wave superconductors. Physical Review Letters, 2001, 86:268-271.

[113] Ganesh R, Baskaran G, Brink J, et al. Theoretical prediction of time-reversal broken chiral superconducting phase driven by electronic correlations in a single $TiSe_2$ layer. Physical Review Letters, 2014, 113:177001.

[114] Goli P, Khan J, Wickramaratne D, et al. Charge density waves in exfoliated films of van der Waals materials: evolution of Raman spectrum in $TiSe_2$. Nano Letters, 2012, 12:5941-5945.

[115] Hass J, de Heer W A, Conrad E H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20:323202.

[116] Wang Q Y, Zhang W H, Wang L L, et al. Large-scale uniform bilayer graphene prepared by vacuum graphitization of 6H-SiC(0001) substrates. Journal of Physics: Condensed Matter, 2013, 25:095002.

[117] 王以林. 拓扑绝缘体Bi_2Se_3薄膜的Cu和Cr掺杂及石墨烯能带结构调制研究[博士学位论文]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011.

[118] Huang H, Chen W, Chen S, et al. Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001). ACS Nano, 2008, 2:2513-2518.

[119] Song C L, Wang Y L, Jiang Y P, et al. Topological insulator Bi_2Se_3 thin films grown on double-layer graphene by molecular beam epitaxy. Applied Physics Letters, 2010, 97:143118.

[120] Song C L, Wang Y L, Jiang Y P, et al. Molecular-beam epitaxy and robust superconductivity of stoichiometric FeSe crystalline films on bilayer graphene. Physical Review B, 2011, 84:020503.

[121] Murray J L. The Se-Ti (Selenium-Titanium) system. Bulletin of Alloy Phase Diagram, 1986, 7:163-165.

[122] Xue Q K, Hashizume T, Sakurai T. Scanning tunneling microscopy of III-V compound semiconductor (001) surfaces. Progress of Surface Science, 1997, 56:1-131.

[123] 张翼. 拓扑绝缘体Bi_2Se_3薄膜的有限尺寸效应和掺杂效应的角分辨光电子能谱研究[博士学位论文]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011.

[124] Titov A N, Kuznetsov M V, Razinkin A S. On the nature of state with a charge-density wave in $TiSe_2$ from data of scanning tunneling microscopy. Physics of the Solid State, 2011, 53:1073-1077.

[125] Kuznetsov M V, Ogorodnikov I I, Vorokh A S, et al. Characterization of 1*T*-$TiSe_2$ surface by means of STM and XPD experiments and model calculations. Surface Science, 2012, 606:1760-1770.

[126] Hildebrand B, Didiot C, Novello A M, et al. Doping nature of native defects in 1*T*-$TiSe_2$. Physical Review Letters, 2014, 112:197001.

[127] Wang Y L, Xu Y, Jiang Y P, et al. Structural defects and electronic properties of Cu doped topological insulator Bi_2Se_3, Physical Review B, 2011, 84:075335.

[128] Jiang Y P, Sun Y Y, Chen M, et al. Fermi-level tuning of epitaxial Sb_2Te_3 thin films on graphene by regulating intrinsic defects and substrate transfer doping,

Physical Review Letters, 2012, 108:066809.

[129] Schmalzried H. Thermodynamics of point defects, in Chemical Kinetics of Solids, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1995.

[130] Zhang W H, Li Z, Li F S, et al. Interface charge doping effects on superconductivity of single-unit-cell FeSe films on $SrTiO_3$ substrates. Physical Review B, 2014, 89:060506(R).

[131] Jiang Y P, Wang Y L, Chen M, et al. Landau Quantization and the Thickness Limit of Topological Insulator Thin Films of Sb_2Te_3. Physical Review Letters, 2012, 108:016401.

[132] Rossnagel K, Kipp L, Skibowski M. Charge-density-wave phase transition in 1*T*-$TiSe_2$: Excitonic insulator versus band-type Jahn-Teller mechanism. Physical Review B, 2002, 65:235101.

[133] Rossnagel K. Suppression and emergence of charge-density waves at the surfaces of layered 1*T*-$TiSe_2$ and 1*T*-TaS_2 by in situ Rb deposition. New Journal of Physics, 2010, 12:125018.

[134] Taraphder A, Koley S, Vidhyadhiraja N S, et al. Performed excitonic liquid route to a charge density wave in 2*H*-$TaSe_2$. Physical Review Letters, 2011, 106:236405.

[135] Koley S, Laad M S, Vidhyadhiraja N S, et al. Preformed excitons, orbital selectivity, and charge density wave order in 1*T*-$TiSe_2$. Physical Review B, .90:115146 ,2014

[136] Arguello C J, Chockalingam S P, Rosenthal E P, et al. Visualizing the charge density wave transition in 2*H*-$NbSe_2$ in real space. Physical Review B, 2014, 89:.235115

[137] Brun C, Wang Z Z, Monceau P, et al. Surface charge density wave phase transition in $NbSe_3$. Physical Review Letters, .104:256403 ,2010

[138] Okimura H, Matsumae T, Makabe R. Electrical properties of $Cu_{2-x}Se$ thin films and their application for solar cells. Solid Thin Films, 1980, 71:53-59.

[139] Lakshmikumar S T, Rastogi A C. Selenization of Cu and In thin films for the preparation of selenide photo-absorber layers in solar cells using Se vapour source. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1994, 32:7-19.

[140] Toyoji H, Hiroshi Y. JP, Japan Kokai Tokkyo Koho, 02:173622, 1990.

[141] Chen W S, Stewart J M, Mickelsen R A. Polycrystalline thin-film $Cu_{2-x}Se$/CdS solar cell. Applied Physics Letters, 1985, 46:1095-1097.

[142] Korzhuev M A. Dufour effect in superionic copper selenide. Physics of the Solid State, 1998, 40:217-219.

[143] Bhuse V M, Hankare P P, Garadkar K M, et al. A simple, convenient, low temperature route to grow polycrystalline copper selenide thin films. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80:82-88.

[144] Liu H L, Shi X, Xu F F, et al. Copper ion liquid-like thermoelectric, Nature Materials, 2012, 11:422-425.

[145] Xu J, Zhang W X, Yang Z H, et al. Large-scale synthesis of long crystalline $Cu_{2-x}Se$ nanowire bundles by water-evaporation-induced self-assembly and their application in gas sensing. Advanced Functional Materials, 2009, 19:1759-1766.

[146] Gosavi S R, Deshpande N G, Gudage Y G, et al. Physical, optical and electrical properties of copper selenide (CuSe) thin films deposited by solution growth technique at room temperature. Journal of Alloy and compounds, 2008, 448:344-348.

[147] Kar M, Agrawal R, Hillhouse H W. Formation pathway of $CuInSe_2$ nanocrystals for solar cells. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133:17239-17247.

[148] Kim N H, Oh S, Lee W S. Non-selenization method using sputtering deposition with a CuSe target for CIGS thin film. Journal of the Korean Physical Society, 2012, 61:1177-1180.

[149] Chakrabarti D J, Laughlin D E. The Cu-Se (Copper-Selenium) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1981, 2:305-315.

[150] Glazov V M, Pashinkin A S, Fedorov V A. Phase equilibria in the Cu-Se system. Inorganic Materials, 2000, 36:641-652.

[151] Hull G W, Hulliger F. $CuSe_2$, a Marcasite type superconductor. Nature, 1968, 220:257-258.

[152] Bither T A, Prewitt C T, Gillson J L, et al. New transition metal dichalcogenides formed at high pressure. Solid State Communications, 1966, 4:533-535.

[153] Krill G, Panissod P, Lapierre M F, et al. Magnetic properties and phase transitions of the metallic CuX_2 dichalcogenides (X=S, Se, Te) with pyrite structure. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1976, 9:1521-1533.

[154] Kontani M, Tutui T, Moriwaka T, et al. Specific heat and NMR studies on the pyrite-type superconductors CuS_2 and $CuSe_2$. Physica B, 2000, 284-288:675-676.

[155] Ueda H, Nohara M, Kitazawa K, et al. Copper pyrites CuS_2 ans $CuSe_2$ as anion conductors. Physical Review B, 2002, 65:155104.

[156] Hou Z F, Li A Y, Zhu Z Z, et al. Ab initio calculations of the electronic structures of copper pyrites CuS_2, $CuSe_2$, $CuTe_2$. Journal of Materials Science Technology, 2004, 20:429-431.

[157] Bither T A, Bouchard R J, Cloud W H, et al. Transition metal pyrite dichalcogenides: High-pressure synthesis and correlation of properties. Inorganic Chemistry, 1968, 7:2208-2220.

[158] Ohtani T, Motoki M, Koh. K, et al. Synthesis of binary copper chalcogenides by mechanical alloying. Materials Research Bulletin, 1995, 30:1495-1504.

[159] Datta K K R, Kulkarni C, Eswaramoorthy M. Aminoclay: a permselective matrix to stabilize copper nanoparticles. Chemical Communications, 2010, 46:616-618.

[160] Wang W D, Jin Z G, Liu H, et al. Preparation and characteristics of $CuInSe_2$ thin films by dip-coating method using its nanocrystal ink. Materials Letters, 2011, 65:2895-2898.

[161] Liu T, Jin Z G, Li J, et al. Monodispersed octahedral-shaped pyrite $CuSe_2$ particles by polyol solution chemical synthesis. CrystEngComm, 2013, 15:8903-8906.

[162] Kawasaki M, Takahashi K, Maeda T, et al. Atomic control of the $SrTiO_3$ crystal surface. Science, 1994, 266:1540-1542.

[163] Lin Y Y, Becerra-Toledo A E, Silly F, et al. The (2×2) reconstructions on the $SrTiO_3$(001) surface: A combined scanning tunneling microscopy and density functional theory study. Surface Science, 2011, 605:L51-L55.

[164] Peng J P, Guan J Q, Zhang H M, et al. Molecular beam epitaxy growth and scanning tunneling microscopy study of $TiSe_2$ ultrathin films. Physical Review B, 2015, 91:121113(R).

[165] Kobayashi K. Moiré pattern in scanning tunneling microscopy: Mechanism in observation of subsurface nanostructures. Physical Review B, 1996, 53:11091-11099.

[166] Wang Y L, Jiang Y P, Chen M, et al. Scanning tunneling microscopy of interface properties of Bi_2Se_3 on FeSe. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012, 24:475604.

[167] Hung A, Muscat J, Yarovsky I, et al. Density-functional theory studies of pyrite $FeSe_2$(111) and (210) surfaces. Surface Science, 2002, 520:111-119.

[168] Fujimori A, Mamiya K, Mizokawa T, et al. Resonant photoemission study of pyrite-type NiS_2, CoS_2 and FeS_2. Physical Review B, 1996, 54:16329-16332.

攻读博士学位期间发表的学术论文与研究成果

1. **Peng J P**, Guan J Q, Zhang H M, Song C L, Wang L L, He K, Xue Q K, Ma X C. Molecular beam epitaxy growth and scanning tunneling microscopy study of $TiSe_2$ ultrathin films. Physical Review B, 2015, 91:121113(R).
2. **Peng J P**, Zhang H M, Song C L, Jiang Y P, Wang L L, He K, Xue Q K, Ma X C. Molecular beam epitaxy growth and scanning tunneling microscopy study of pyrite $CuSe_2$ films on $SrTiO_3$. Chinese Physics Letters, 2015, 32:068104.
3. Zhang H M, Sun Y, Li W, **Peng J P**, Song C L, Xing Y, Zhang Q H, Guan J Q, Li Z, Zhao Y F, Ji S H, Wang L L, He K, Chen X, Gu L, Ling L S, Tian M L, Li L, Xie X C, Liu J P, Yang H, Xue Q K, Wang J, Ma X C. Detection of a superconducting phase in a two-atom layer of hexagonal Ga film grown on semiconducting GaN(0001). Physical Review Letters, 2015, 114:107003.
4. Li Z, **Peng J P**, Zhang H M, Song C L, Ji S H, Wang L L, He K, Chen X, Xue Q K, Ma X C. Visualizing the superconductivity in FeSe nanoflakes on $SrTiO_3$ by scanning tunneling microscope. Physical Review B, 2015, 91:060509(R).
5. Li Z, **Peng J P**, Zhang H M, Zhang W H, Ding H, Deng P, Chang K, Song C L, Ji S H, Wang L L, He K, Chen X, Xue Q K, Ma X C. Molecular beam epitaxy growth and post-growth annealing of FeSe fims on $SrTiO_3$: a scanning tunneling microscopy study. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014, 26:265002.
6. Zhang W H, Li Z, Li F S, Zhang H M, **Peng J P**, Tang C J, Wang Q Y, He K, Chen X, Wang L L, Ma X C, Xue Q K. Interface charge doping effects on superconductivity of single-unit-cell FeSe films on $SrTiO_3$ substrates. Physical Review B, 2014, 89:060506(R).
7. Zhang W H, Sun Y, Zhang J S, Li F S, Guo M H, Zhao Y F, Zhang H M, **Peng J P**, Xing Y, Wang H C, Fujita T, Hirata A, Li Z, Ding H, Tang C J, Wang M, Wang Q Y, He K, Ji S H, Chen X, Wang J F, Xia Z C, Li L, Wang Y Y, Wang J, Wang L L, Chen M W, Xue Q K, Ma X C. Direct observation of high-temperature

Superconductivity in one-unit-cell FeSe films. Chinese Physics Letters, 2014, 31:017401.

8. Chen M, **Peng J P**, Zhang H M, Wang L L, He K, Ma X C, Xue Q K. Molecular beam epitaxy of bilayer Bi(111) films on topological insulator Bi_2Te_3: A scanning tunneling microscopy study. Applied Physics Letters, 2012, 101:081603.

致 谢

衷心感谢我的导师马旭村研究员。感谢马老师给予我进入研究组求学和科研的机会，以及五年来对我的无私的关怀，热心的指导和无限的帮助。马老师是我的直接指导老师，对本论文的选题方向、实验细节、数据讨论和论文写作都倾注了大量的热情和心血，正是她的辛勤付出，才使本研究及学位论文顺利完成。马老师认真负责和严谨求实的工作态度令我由衷的钦佩。在我工作和生活中有困难的时候，马老师总是能够耐心的给予我鼓励和指导，帮助我克服困难。无论是在做人还是做事方面，马老师都为我树立了一个优秀的榜样。

衷心感谢薛其坤院士。感谢薛老师对我科研工作的指导和帮助。薛老师深厚的学术造诣，忘我的工作热情，追求极致的科研精神，严谨的治学态度，展现了世界顶级物理学家的风采。他乐观开朗的人生态度、幽默机智的谈吐、宽广开阔的处世胸襟使我在今后的做人和做事上受益匪浅。

衷心感谢宋灿立老师。宋老师实验经验丰富，技术娴熟，经常到实验室和同学们讨论问题，不断地给出自己的宝贵经验。他对我的直接指导和帮助使我的实验技能、数据分析处理和论文写作能力得到了极大的提高。

衷心感谢我的导师郭建东研究员。感谢郭老师对我科研和生活上的指导、帮助和支持，使我能够顺利地完成学位论文并毕业。

衷心感谢陈曦老师、何珂老师、王立莉老师、季帅华老师在科研工作中给予的指导和建议。

衷心感谢胡小鹏老师在仪器维护上的帮助。

衷心感谢张青哲老师和孙金歌老师在生活和工作中给予的关心和照顾。

衷心感谢赵维巍博士、蒋烨平博士、王以林博士、张翼博士、王庆艳博士、陈牧博士、常翠祖博士、李志博士、张文号博士、李康博士、冯硝博士和李坊森博士等已经出站的博士后和毕业的师兄师姐传授我科研的技能。

衷心感谢欧云波、张慧敏、汤辰佳、王萌、韦庞、张立果、关佳其和聂彩娜等同学在本论文工作中给予我的帮助和支持。

衷心感谢丁浩、常凯、邓鹏、吕衍凤、王振宇、赵琨、仲勇、王文琳、韩厦

等同学的关心和帮助。

衷心感谢研究组大家庭每一位成员的关心和帮助。

最后，衷心感谢我的父母、奶奶、弟弟和女友，是他们的默默付出、永远的鼓励使我有信心去面对和克服种种困难。祝他们身体健康，一切顺利！

彭俊平

2015 年 5 月