

强三维拓扑绝缘体与磁性拓扑绝缘体的角分辨光电子能谱学研究进展

刘畅 刘祥瑞

Angle resolved photoemission spectroscopy studies on three dimensional strong topological insulators and magnetic topological insulators

Liu Chang Liu Xiang-Rui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 227901 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191450

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191450>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维有机拓扑绝缘体的研究进展

Research progress of two-dimensional organic topological insulators

物理学报. 2018, 67(23): 238101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181711>

拓扑半金属材料角分辨光电子能谱研究进展

Progress of ARPES study on topological semimetals

物理学报. 2019: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191544>

三维拓扑绝缘体antidot阵列结构中的磁致输运研究

Magnetotransport in antidot arrays of three-dimensional topological insulators

物理学报. 2018, 67(4): 047301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172346>

专题：拓扑物理前沿与应用

强三维拓扑绝缘体与磁性拓扑绝缘体的
角分辨光电子能谱学研究进展*刘畅^{1)2)†} 刘祥瑞²⁾

1) (南方科技大学, 深圳量子科学与工程研究院, 深圳 518055)

2) (南方科技大学物理系, 深圳 518055)

(2019年9月23日收到; 2019年11月13日收到修改稿)

拓扑材料的发现标志着凝聚态物理学和材料科学的又一次革命. 从电学属性来说, 人们不再仅仅以导电性的强弱(能隙的有无)把材料划分为导体、半导体和绝缘体, 而是进一步通过系统的整体拓扑不变量把材料划分为拓扑平庸的和拓扑不平庸的. 拓扑绝缘体是最早发现的拓扑非平庸系统, 以负能隙的体材料和无能隙的拓扑边缘态为标志. 强三维拓扑绝缘体拥有连接导带和价带的狄拉克锥拓扑表面态, 而引入铁磁性会使拓扑表面态打开一个特殊的磁性能隙. 这些新颖的材料在自旋电子学、非线性光学等广泛的领域有潜在的应用价值, 更是将来的拓扑量子计算中不可或缺的核心材料. 作为应用最广泛的一种直接观察 k 空间的实验手段和表面物理的重要分析工具, 角分辨光电子能谱 (ARPES) 在拓扑材料的研究中一直处于举足轻重的地位. 从拓扑绝缘体的最初发现到现在, 利用 ARPES 研究强三维拓扑绝缘体和磁性拓扑绝缘体的文章已数以千计, 不胜枚举. 本文试从材料分类的角度对这两类材料的部分 ARPES 研究作一综述, 侧重于描述利用 ARPES 研究此类材料的一般方法和过程, 力求使读者对这一领域的研究现状有一个基本的概念. 本文假定读者具有 ARPES 的基础知识, 因此对 ARPES 的基本原理和系统构成不作讨论.

关键词: 拓扑绝缘体, 磁性拓扑绝缘体, 角分辨光电子能谱, 电子能带

PACS: 79.60.-i, 74.25.Jb, 71.18.+y, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.68.20191450

1 引言

具有不寻常拓扑性质的凝聚态系统的发现开启了基础凝聚态物理研究的一个新时代^[1-4]. 与平常的绝缘材料不同的是, 这些“拓扑绝缘体”(topological insulator, TI)的体材料具有绝缘体的电子学特征, 即具有完全的能隙, 而表面电子态则具有导体的特征, 即能带连续通过费米面. 这种表面电子态的导电性受一定的对称性的保护, 并因此

能“绕过”局域杂质带来的影响, 从而实现某种意义上电流的无损传输. 拓扑表面电子态是高度自旋极化的, 并且形成特殊的自旋螺旋构型, 使特定自旋的电子在拓扑绝缘体的表面只能向一个特定的方向迁移^[5,6]. 近年来, 以强自旋-轨道耦合系统为代表的一大批拓扑不寻常体系在广泛深入的理论与实验研究中被发现, 其中包括碲化汞量子阱(HgTe quantum wells)^[7,8]等二维拓扑绝缘体, 铋-铋合金($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$)和三(硒、碲)化二铋 $[\text{Bi}_2\text{X}_3 (X = \text{Te, Se})]$ 等强三维拓扑绝缘体^[9-12], 也包括拓扑晶

* 国家自然科学基金(批准号: 11674149, 11504159)、广东省自然科学基金(批准号: 2016A030313650)、广东省“珠江人才计划”引进创新创业团队(批准号: 2016ZT06D348)、深圳市海外高层次人才孔雀团队(批准号: KQTD2016022619565991)、深圳市重点实验室(批准号: ZDSYS20170303165926217)和深圳市科技创新委员会(批准号: JCYJ20150630145302240, KYTDPT20181011104202253)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuc@sustech.edu.cn

体绝缘体 (topological crystalline insulator, TCI)^[13–17], 拓扑近藤绝缘体 (topological Kondo insulator, TKI)^[18–21] 等广义的拓扑绝缘体. 拓扑绝缘体的存在直接导致了各种新奇的输运和磁、电、光学性质, 例如非局域输运^[5–7,22–25]、量子自旋霍尔效应^[5–7,22] 等等, 使这些材料具有良好的应用前景. 现在, 这个快速成长的研究领域的影响已经从基础物理学渗透到了实用的器件设计技术. 一方面, 这些特殊材料所蕴含的物理信息被认为有助于解答诸如反物质的缺失等终极的物理学疑难; 另一方面, 拓扑绝缘体及相关的自旋电子学知识将为下一代甚至下两代的量子计算的概念提供线索. 最近, 文献^[26–30] 利用从晶体价带的不可约表示到拓扑不变量和拓扑节点之间的完整映射搜索了全部 230 个非磁性晶体空间群, 穷举了所有已发现或未发现的强/弱拓扑绝缘体、拓扑晶体绝缘体和拓扑半金属. 这一系列工作标志着人们对非磁性拓扑材料的理论理解已经走过了逐一预言和核实的摸索期, 进入了撒网式大面积筛选和优化材料列表的材料基因组学研究阶段.

由拓扑体系中的铁磁或反铁磁长程序构造的磁性拓扑材料一直是吸引理论和实验研究的一个重要方向. 在磁性拓扑材料中, 时间反演对称性的缺失带来了崭新的物理现象. 例如当铁磁序被引入到三维拓扑绝缘体中时, 原本相交于一点的狄拉克锥拓扑表面态将打开一个磁性能隙, 当费米面恰好位于磁性能隙之中时, 量子反常霍尔效应就能够被实现. 这正是文献^[31–36] 发现量子反常霍尔效应时采取的技术路线. 又例如在具有反铁磁基态的拓扑体系中, 即使时间反演对称性和某些空间平移对称性本身破缺, 但其乘积可以成为一个新的 Z_2 拓扑不变量, 支持无能隙的狄拉克锥拓扑表面态^[37]. 目前磁性拓扑体系的研究仍方兴未艾, 可以预见, 磁性拓扑体系将是未来数年间拓扑材料研究的主要着力点和突破口.

角分辨光电子能谱 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 是固态物理学最成功的实验手段之一. 它独特的 k 空间分辨的单电子探测能力以及简单易明的数据形式使它受到理论和实验工作者的一致青睐. 从高温超导、拓扑不寻常体系等基础研究的热点, 到太阳能电池、自旋电子学等应用研究的前沿, ARPES 技术在物理机理的探究和新材料的实验证实方面都扮演了重要的角色. 在

拓扑不寻常体系的课题中, ARPES 更一直是研究的中坚力量. 它能够直接观测到晶体材料的体能带和表面能带结构, 以非常直观的方式证明某一材料是不是拓扑材料, 以及是哪一类拓扑材料. 因此, ARPES 技术往往是继理论预言和单晶生长之后, 实验研究首先使用的技术, 几乎所有种类的拓扑材料都是由 ARPES 技术首先发现的^[9–12,14,16,20,21,38–51]. 本文试从材料分类的角度对 2008 年以来拓扑绝缘体的部分 ARPES 研究进展作一综述, 侧重于通过案例研究归纳出每一系列拓扑绝缘体的实验能带特征, 以及利用 ARPES 研究此系列材料的一般方法和过程. 限于篇幅, 本文仅讨论强三维拓扑绝缘体和磁性拓扑绝缘体的 ARPES 研究进展, 不涉及 TCI, TKI, 弱三维拓扑绝缘体、拓扑超导体和基于拓扑绝缘体的异质结构等.

本文的结构安排如下. 第 2 章介绍 ARPES 的基本原理, 着重介绍自旋分辨 ARPES、时间分辨 ARPES 等较新的 ARPES 实验手段, 以及解释光电效应的常用理论 (三步模型和一步模型). 第 3 章讨论各类强三维拓扑绝缘体的 ARPES 研究, 以 Bi_2Se_3 系列为重点. 第 4 章讨论各类磁性拓扑绝缘体的 ARPES 研究, 以 MnBi_2Te_4 系列为重点. 第 5 章对本文内容作一小结.

2 ARPES 的基本原理

利用光电效应研究固体的电子学结构是一门由来已久的学科. 自爱因斯坦通过光电效应证实光的粒子性, 从而确定电磁波具有波粒二象性^[52] 以来, 光电子能谱学在一个世纪间从理论研究到实验手段均取得了革命性的突破^[53–58]. 在实验方面, 20 世纪 90 年代中期发明的半球形电子分析仪标志着 ARPES 实验精度和分辨率的历史性突破. 除普通 ARPES 外, 目前比较新兴的 ARPES 技术包括圆二色性 ARPES、自旋分辨 ARPES、时间分辨 ARPES、双光子 ARPES 等. 在理论方面, 随着第一性原理计算工具的发展以及三步模型和一步模型的依次引入和逐步完善, 大部分 ARPES 实验数据均能得到合理的解释. 这些技术使 ARPES 成为日益强大的凝聚态物理学和表面科学分析工具, 在拓扑材料的研究中具有举足轻重的地位.

本文假定读者具有 ARPES 的基本知识, 因此对普通 ARPES 的原理不做详细讨论, 而着重介绍

几种新型的 ARPES 实验手段, 以及光电子能谱学中的三步模型和一步模型的发展. 对 ARPES 基本概念不太熟悉的读者可以参阅文献 [53–58] 以及文献 [59] 的第 2 章内容. 本节的结构安排如下: 2.1 节介绍圆二色性 ARPES 和自旋分辨 ARPES 的原理和基本的数据分析方法; 2.2 节介绍时间分辨 (泵浦)ARPES 和双光子 ARPES 的原理和基本的数据分析方法; 2.3 节粗略介绍一下三步模型; 2.4 节对一步模型的核心内容作一简要介绍, 并尝试说明自旋分辨 ARPES, 圆二色性 ARPES 和时间分辨 ARPES 的一步模型构建原则; 2.5 节对时域能带结构, 即 Floquet 机制作一个粗略的介绍.

2.1 圆二色性 ARPES 和自旋分辨 ARPES 的基本原理

所谓圆二色性 ARPES (circular dichroic ARPES, CD-ARPES), 指的是依次使用左旋圆偏振光 (σ^+) 和右旋圆偏振光 (σ^-) 作为入射光测量同一 E - k 平面的能带结构, 分别获得光电子强度 I_{σ^+} 和 I_{σ^-} , 然后研究不同动量和束缚能下二者的差, 换算得圆二色性信号 $CD = \frac{I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}}$ [60]. 这种技术在高温超导体 [61–63]、重费米子系统 [64]、石墨烯及相关系统 [65] 的光电子能谱学研究中均有广泛的应用. 从技术上说, 在同步辐射光源和激光光源中实现 CD-ARPES 并不难. 导入 ARPES 仪器的原

始同步辐射光大都是线性偏振的, 其偏振方向由同步辐射电子在波荡器 (undulator) 中摆动的平面决定, 而任意偏振状态的光也可以通过调节波荡器的状态或增加插入件等获得 [66,67]. 深紫外激光通常通过非线性光学晶体由红外激光的高次倍频获得 [68–70]. 只要利用偏振片调节基频激光的偏振, 就能够调节深紫外激光的偏振.

自旋分辨 ARPES (spin-resolved ARPES, SARPEs) 技术 (见图 1 [58,71,72]) 利用安装在 ARPES 电子分析仪光电子成像端的自旋分析仪直接测量光电子的自旋, 即依次测量自旋分析仪对空间中沿 j 方向 ($j = x, y, z$) 的两个相反方向自旋 (s_{\uparrow}^j 和 s_{\downarrow}^j) 敏感时同一 E - k 平面的能带结构, 分别获得光电子强度 I_{\uparrow}^j 和 I_{\downarrow}^j , 换算得 j 方向自旋极化强度 $P_j = (1/S_{\text{eff}}) (I_{\uparrow}^j - I_{\downarrow}^j) / (I_{\uparrow}^j + I_{\downarrow}^j)$ [73]. 式中 Sherman 函数 S_{eff} 由仪器参数决定, 其值一般为 0.2–0.3 [73]. 目前比较成熟的自旋分析仪可以分为两代. 第一代的 Mott 探测器 (图 1(b) [71]) 利用被高电压加速的高能光电子在重金属 (例如 Au) 表面反射时自旋-轨道相互作用引致的微弱自旋极化响应实现光电子自旋的测量, 其测量效率较低 [58,71,74–80]. 第二代 SARPEs 技术称为甚低能电子衍射 (very low energy electron diffraction, VLEED) (图 1(c) [72]). 它利用自旋极化电子和铁磁薄膜的交换相互作用, 令光电子在预先磁化好的铁磁薄膜 (例如 Fe(001)-

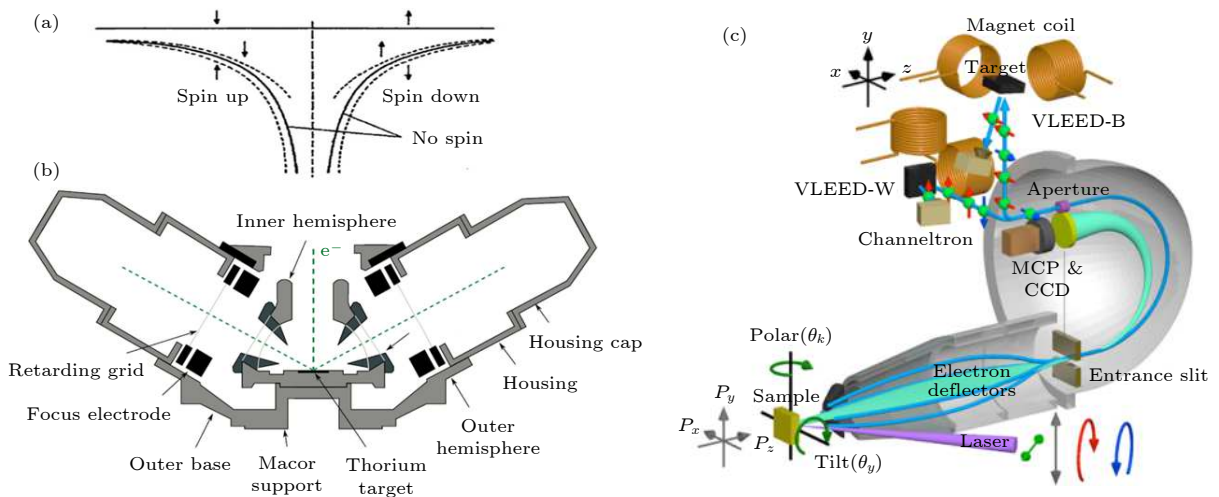


图 1 自旋分辨 ARPES 原理及示意图 [58,71,72] (a) Mott 自旋分析仪的原理示意图 [58]; (b) Mott 自旋分析仪的设计示意图 [71]; (c) 加入两个互相垂直的 VLEED 自旋分析仪的一个 ARPES 系统 (东京大学 Shin-Kondo 小组) [72], 其中 VLEED 的设计来自广岛大学 Okuda 小组

Fig. 1. Principles and schematics of spin-resolved ARPES [58,71,72]; (a) Principle of the spin-selective exchange interaction used in a Mott spin detector [58]; (b) design schematics of a Mott spin detector [71]; (c) schematics of an ARPES system equipped with two parallel VLEED spin detectors [72], the design of which were adapted from Team of Okuda in Hiroshima University.

p(1 × 1)-O) 表面反射. 这种极化反射的自旋探测效率是 Mott 探测仪的 100 倍以上 [72,81–88].

2.2 时间分辨 ARPES 和双光子 ARPES 的基本原理

普通的 ARPES 技术探测的是系统稳恒态时位于费米面以下的占据态电子学结构, 但不能探测系统的非占据态能带以及从激发态向稳恒态弛豫的过程. 时间分辨 ARPES (time-resolved ARPES, trARPES) 技术 (图 2^[89,90]) 弥补了这个缺陷 [68,69,72,77,78,88–96]. 它的原理是利用超快激光泵浦技术分别生成百飞秒 (100 fs) 级的激发光脉冲和探测光脉冲, 激发光把样品从基态激发到激发态, 而 (通常能量比较高的) 探测光则完成光电效应, 以普通 ARPES 方法记录不同动量、能量的光电流. 激发光和探测光到达样品的时间差由压电晶体等精确调节. 由于泵浦 ARPES 的时间尺度 Δt 和

能量分辨率 ΔE 受海森伯不确定性原理 $\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \hbar/2$ 所限, 为了使能量分辨率不至于太差 (例如达到 10 meV 量级), 用于泵浦 ARPES 的光脉冲不能太短 (例如不能短于 $\hbar/(2 \times 10 \text{ meV}) = 30 \text{ fs}$).

与上述 trARPES 不同, 在时间-角分辨双光子光电效应 (time- and angle-resolved two-photon photoemission, TR & AR 2PPE) [55–58,97,98] 中, 光电子在被发射前要吸收两个能量低于样品功函数的光子 (γ_1 和 γ_2). 第一个光子 (γ_1) 被低于样品费米能级 E_F 的电子吸收并使其激发至中间态 (该中间态可以是杂质能级等), 第二个光子 (γ_2) 被位于中间态的同一个电子再次吸收并使其进一步激发到真空能级 E_{vac} 之上, 继而发生光电子发射. 由此, 中间态的色散关系便可以通过测量这些光电子的动能和动量获得. 通过调节 γ_1 和 γ_2 之间的时间延迟, 也可以实现亚飞秒级的时间分辨率. 激发光 γ_1 在样品中产生非平衡的电子分布, 延时的探测光

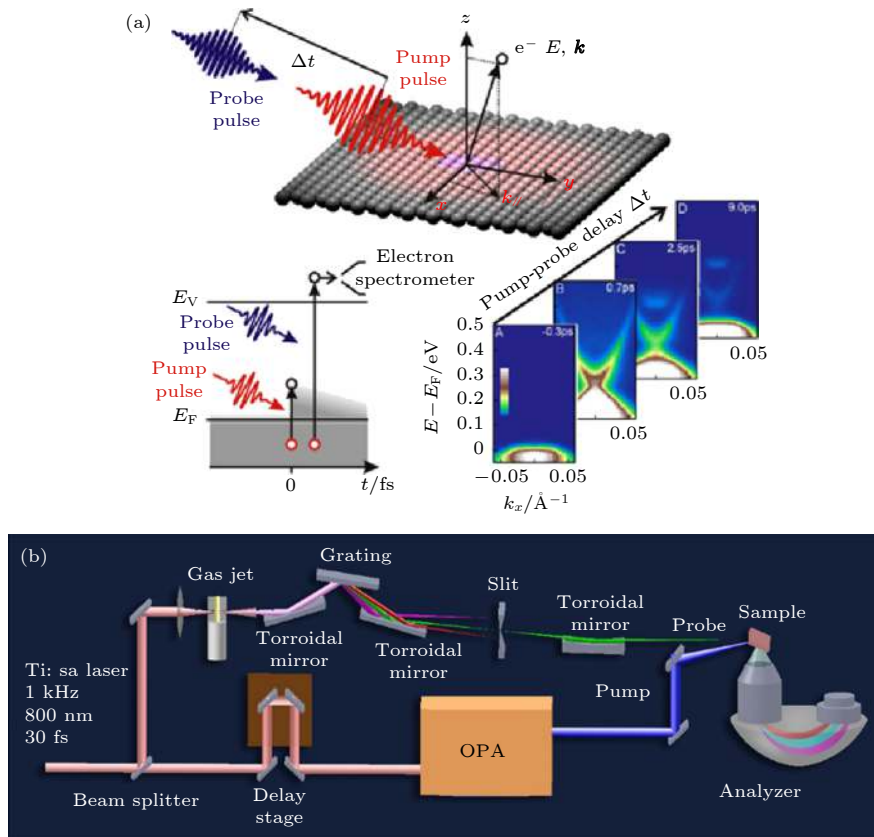


图 2 时间分辨 ARPES 原理及示意图^[89,90] (a) 时间分辨 ARPES 原理图^[89]; (b) 时间分辨 ARPES 的一种设计^[90], 利用掺钛蓝宝石激光器发出的 800 nm 基频红外激光作为激发光, 再利用基于气体谐振腔的高次谐波发生器生成基频激光的高阶倍频光, 并为之作为探测光

Fig. 2. Principles and schematics of time-resolved ARPES^[89,90]; (a) Principles of time-resolved ARPES^[89]; (b) design example of a time-resolved ARPES system^[90], using the 800 nm inferred radiation from a Ti:sapphire laser as the pump beam and its high harmonics produced by a gas jet as the probe beam.

γ_2 监测中间态的弛豫动力学, 如粒子数衰减或载流子局域化等.

2.3 三步模型

Berglund 和 Spicer^[99] 在 1964 年提出了描述光电效应的第一个模型——三步模型 (three-step model), 把入射光激发固体中的电子、电子输运到晶体表面和电子透过表面势垒出射到真空看作三个连续的、可以分开描述的过程. 三步模型中用到的近似手段有费米黄金公式 (Fermi's golden rule) 中的 δ 函数能级跃迁形式, 以及所谓的“瞬时近似 (sudden approximation)”, 即忽略光电子在晶体中运输的过程中晶格的弛豫以及光电子对晶格的影响. 根据三步模型, ARPES 实际测得的光电子强度 $I(\mathbf{k}, \omega)$ 是光电效应矩阵元 $I_0(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{A})$, 费米分布函数 $f(\omega)$ 和单电子谱函数 $A(\mathbf{k}, \omega)$ 的乘积,

$$I(\mathbf{k}, \omega) = I_0(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{A}) f(\omega) A(\mathbf{k}, \omega),$$

上式中的谱函数 $A(\mathbf{k}, \omega)$ 包含了能带结构 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ 和自能 $\Sigma(\mathbf{k}, \omega) \equiv \Sigma'(\mathbf{k}, \omega) + i\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)$ 的信息^[59],

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)}{[\omega - \epsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma'(\mathbf{k}, \omega)]^2 + [\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)]^2},$$

而自能的实部 $\Sigma'(\mathbf{k}, \omega)$ 和虚部 $\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)$ 分别与能量的重整化和准粒子能态的寿命相关. 在 ARPES 数据中, 自能的虚部对能带结构的影响表现为能带在动量、能量方向上的展宽, 自能的实部对能带结构的影响表现为在特定能量尺度以下能带的束缚能相对于无相互作用模型中能带的束缚能的偏离 (也就是能带出现弯折 (kink) 等). 当自能和矩阵元随动量 \mathbf{k} 的变化足够缓慢时, ARPES 测得的光电子强度在动量方向的线型 (MDC 线型) 为标准的洛伦兹线型, 其中心点位于 $k = k_F + [\omega - \Sigma'(\omega)]/v_F^0$, 其半高全宽 (full width half maximum, FWHM) 等于 $2\Sigma''(\omega)/v_F^0$ (式中 v_F^0 为能带垂直于费米面方向的费米群速度)^[59].

光电效应矩阵元 $I_0(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{A})$ 对 $I(\mathbf{k}, \omega)$ 的影响十分复杂, 有时是决定性的. 影响矩阵元大小的因素有入射光的能量和偏振 (包括线偏振和圆偏振等), 被激发的光电子在晶体中从属的电子轨道, 电子所在的原子层, 以及表面效应等等. 对矩阵元的计算一般会利用下节介绍的一步模型完成.

2.4 一步模型

完整的光电效应过程涉及到不同能量、偏振的入射光对不同轨道、不同原子层的电子的复杂相互作用, 对它的理论理解实际上超出了三步模型的范畴, 而必须运用“一步模型 (one-step model)”来解释. 一步模型把三步模型中的三个接续过程看成单一的量子相干过程, 并考虑所有的多重散射效应. 在一步模型里, 费米黄金公式和瞬时近似仍然有效. 模型的核心公式如下^[100]:

$$I(\epsilon_f, k_{\parallel}) = -\frac{1}{\pi\hbar} \text{Im} \langle \epsilon_f, k_{\parallel} | \mathbf{G}_2^+ \mathcal{H}_{\text{int}} \mathbf{G}(E_1) \mathcal{H}_{\text{int}}^\dagger \mathbf{G}_2^- | \epsilon_f, k_{\parallel} \rangle, \quad (1)$$

式中 $I(\epsilon_f, k_{\parallel})$ 是以出射光电子的能量 ϵ_f 和面内动量 k_{\parallel} 描述的光电子强度 (ARPES 信号强度), $|\epsilon_f, k_{\parallel}\rangle$ 是 Pendry^[101] 在 1976 年引入的一个时间反转低能电子衍射态 (time-reversed low energy electron diffraction state, TR-LEED state), 它和光电子末态 $|\phi_f\rangle$ 的关系是

$$|\phi_f\rangle = \mathbf{G}_2^- | \epsilon_f, k_{\parallel} \rangle \quad \text{或} \quad \langle \phi_f | = \langle \epsilon_f, k_{\parallel} | \mathbf{G}_2^+,$$

其中传输算符 (格林函数) \mathbf{G}_2^\pm 可由多重散射理论获得^[101,102]. \mathcal{H}_{int} 是入射电磁波与晶体中电子相互作用的哈密顿量,

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) - e\Phi + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A},$$

式中 Φ 和 \mathbf{A} 是电磁场的标量势和矢量势, $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ 是动量算符. 在库仑规范下 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, $\Phi = 0$, $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ 项通常可被忽略, 且 $\mathbf{A} \approx \mathbf{A}_0$ (随坐标缓慢变化的电磁波矢量势), 因此

$$\mathcal{H}_{\text{int}} \approx \frac{e}{mc} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}.$$

$\mathbf{G}(E_1)$ (在动量表象下记为 $\mathbf{G}(\mathbf{k}, E_1)$) 是系统的初态格林函数, 即考虑电子与晶体中所有准粒子的相互作用后, 包含自能的格林函数, 它和谱函数 $A(\mathbf{k}, E_1)$ (见 2.3 节) 的关系是

$$A(\mathbf{k}, E_1) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \mathbf{G}(\mathbf{k}, E_1).$$

在零温下, $\mathbf{G}(\mathbf{k}, E_1)$ 退化为单电子初态格林函数 \mathbf{G}_1^+ , 其值也可由多重散射理论获得.

为了直接求得光电流 (即 ARPES 信号强度) $I(\epsilon_f, k_{\parallel})$ 的值, 有必要把 (1) 式在位置表象下列出,

$$I(\epsilon_f, k_{\parallel}) = -\frac{1}{\pi\hbar} \text{Im} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_f^*(\mathbf{r}) \mathcal{H}_{\text{int}} \mathbf{G}_1^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathcal{H}_{\text{int}}^* \Psi_f(\mathbf{r}').$$

利用多重散射理论求解 \mathbf{G}_2^{\pm} 和 \mathbf{G}_1^{\pm} 本身非常复杂, 这里仅仅指出在半无限大固体模型 (固体和真空的界面为 xOy 平面) 中, ARPES 信号强度 $I(\epsilon_f, k_{\parallel})$ 可以分解为单原子散射贡献 $I^{\text{atom}}(\epsilon_f, k_{\parallel})$, 原子层内散射贡献 $I^{\text{intra}}(\epsilon_f, k_{\parallel})$, 初态的原子层间散射贡献 $I^{\text{inter}}(\epsilon_f, k_{\parallel})$ 和固体-真空界面散射贡献 $I^{\text{surf}}(\epsilon_f, k_{\parallel})$ 这四项之和,

$$I(\epsilon_f, k_{\parallel}) = I^{\text{atom}}(\epsilon_f, k_{\parallel}) + I^{\text{intra}}(\epsilon_f, k_{\parallel}) + I^{\text{inter}}(\epsilon_f, k_{\parallel}) + I^{\text{surf}}(\epsilon_f, k_{\parallel}).$$

在本文中, 自旋分辨 ARPES 获得的自旋极化强度 \mathbf{p} 需要使用一步模型解释. 由于自旋本质上是相对论行为, 要计算 \mathbf{p} 的大小, 必须把上述的形式推广为描述完全相对论性电子的“相对论一步模型 (relativistic one-step model)”. 在这个模型中, 光电流以自旋密度矩阵 ρ 描述,

$$\rho(\epsilon_f, k_{\parallel}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_f^{\dagger}(\mathbf{r}) U^{\dagger} \mathcal{H}_{\text{int}} \mathbf{G}_1^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathcal{H}_{\text{int}}^{\dagger} U \Psi_f(\mathbf{r}'),$$

式中 $U = -i\sigma_y K$ 是相对论时间反演算符, 而 $\psi_f^{\dagger}(\mathbf{r})$ 是一个时间反转自旋极化低能电子衍射态 (time-reversed spin-polarized LEED state, TR-SPLEED state),

$$\psi_f^{\dagger}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathbf{G}_2^{\pm} U | \epsilon_f, k_{\parallel} \rangle.$$

在相对论一步模型中, 格林函数 \mathbf{G}_2^{\pm} 和 \mathbf{G}_1^{\pm} 都是 4×4 的矩阵, 而相互作用哈密顿量也相应修改为

$$\mathcal{H}_{\text{int}} \approx -\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A}_0,$$

式中 \mathbf{A}_0 仍然是随坐标缓慢变化的电磁波矢量势, 而 $\boldsymbol{\alpha}$ 由张量积 $\alpha_k = \sigma_1 \otimes \sigma_k$ ($k = 1, 2, 3$) 定义 ($\boldsymbol{\sigma} \equiv [\sigma_k]$ 是泡利自旋矩阵). 在此模型中, 光电流 I 和自旋极化矢量 \mathbf{p} 分别为

$$I = \text{tr}(\rho), \quad \mathbf{p} = \frac{\text{tr}(\boldsymbol{\sigma}\rho)}{\text{tr}(\rho)}.$$

而自旋密度矩阵 $\rho(\epsilon_f, k_{\parallel})$ 仍然由类似的四项贡献之和求得:

$$\rho(\epsilon_f, k_{\parallel}) = \rho^{\text{atom}}(\epsilon_f, k_{\parallel}) + \rho^{\text{intra}}(\epsilon_f, k_{\parallel}) + \rho^{\text{inter}}(\epsilon_f, k_{\parallel}) + \rho^{\text{surf}}(\epsilon_f, k_{\parallel}).$$

除自旋 ARPES 外, 本文涉及的技术还有时间分辨 ARPES 和双光子 ARPES. 对它们的一步模型研究更为复杂, 目前仍然处于起始阶段. 目前比较统一的观点是, 非平衡系统的光电子能谱学理论需要引入有限温度下的 Keldysh 格林函数方法. 该方法的要点如下述^[103]:

在激发光激发系统之前 ($t = -\infty$), 系统处于由哈密顿量 \mathcal{H} 所确定的温度为 T , 本征态为 $|\Psi_n\rangle$ 的稳恒态, 其正则系综分布函数

$$\rho_n = \frac{\exp[-E_n/k_B T]}{\sum_n \exp[-E_n/k_B T]} \equiv \mathcal{Z}^{-1} \exp[-E_n/k_B T],$$

式中 \mathcal{Z} 为正则系综配分函数, E_n 是能量本征值. 受到激发光影响后, 系统的哈密顿量演化为 $\mathcal{H}_{\text{pump}}(t)$, 而本征态从 $t = -\infty$ 时的 $|\Psi_n\rangle$ 演化到 $t = t_0$ (探测光开始影响系统的前一刻) 时的 $|\Psi_n^I(t_0)\rangle$, 其演化规律为

$$|\Psi_n^I(t_0)\rangle = U(t_0, -\infty) |\Psi_n\rangle,$$

其中 $U(t', t)$ 是描述含时演化的么正算符,

$$U(t', t) = \mathcal{T}_t \left\{ \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_t^{t'} dt_1 \mathcal{H}_{\text{pump}}(t_1) \right] \right\},$$

式中 \mathcal{T}_t 是所谓时间排序算符, 而 $|\Psi_n^I(t_0)\rangle$ 可被看作系统已受激发光影响, 但未受探测光影响时的“初态”.

受到哈密顿量为 $\mathcal{H}_{\text{probe}}(t)$ 的探测光影响后, 初态 $|\Psi_n^I(t_0)\rangle$ ($t = t_0$) 向末态 $|\Psi_n^F(t)\rangle$ ($t > t_0$) 演化, 演化规律与从 $t = -\infty$ 向 $t = t_0$ 的激发光演化类似, $|\Psi_n^F(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\Psi_n^I(t_0)\rangle$,

$$\hat{U}(t', t) = \mathcal{T}_t \left\{ \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_t^{t'} dt_1 (\mathcal{H}_{\text{pump}}(t_1) + \mathcal{H}_{\text{probe}}(t_1)) \right] \right\}.$$

在此模型中, 光电流算符

$$\mathbf{J}_d \simeq \frac{\hbar \mathbf{k}_e}{m_e} c_{\mathbf{k}_e; \mathbf{R}_d}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_e; \mathbf{R}_d},$$

式中 $c_{\mathbf{k}_e; \mathbf{R}_d}^{\dagger}$ 在远离样品表面的小体积 \mathbf{R}_d 处创生一个动量为 \mathbf{k}_e , 在动量表象下以波函数 $\phi_{\mathbf{k}_e; \mathbf{R}_d}(\mathbf{k})$ 描述的波包形式的电子. 最终, 系统在时间 t 的光电流 (时间分辨 ARPES 信号) 为

$$\langle \mathbf{J}_d \rangle(t) = \sum_n \rho_n \langle \Psi_n^F(t) | \mathbf{J}_d | \Psi_n^F(t) \rangle.$$

一般来说, $\langle \mathbf{J}_d \rangle(t)$ 的计算是极为复杂的. 但考虑到泵浦 ARPES 中激发光的强度一般较大, 而探测光的强度相对较小, 可以考虑用微扰理论

(perturbation theory) 处理探测光, 把计算复杂程度降至目前计算能力可以胜任的水平. 在一级微扰下, 探测光演化算符 $\hat{U}(t', t)$ 可以近似为

$$\hat{U}(t', t) \simeq U(t', t) - \frac{i}{\hbar} \int_t^{t'} dt_1 U(t', t_1) \mathcal{H}_{\text{probe}}(t_1) U(t_1, t).$$

综合以上各式, 可以得到 $\langle \mathbf{J}_d \rangle(t)$ 的形式表达式

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{J}_d \rangle(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \sum_n \rho_n \\ &\times \langle \Psi_n | U(-\infty, t_2) \mathcal{H}_{\text{probe}}(t_2) U(t_2, t) \\ &\times \mathbf{J}_d U(t, t_1) \mathcal{H}_{\text{probe}}(t_1) U(t_1, -\infty) | \Psi_n \rangle. \end{aligned}$$

更进一步, 电子从晶体中从以 $(\nu, \mathbf{k}_{\parallel})$ 描述的占据态被探测光激发至以 $(\nu', \mathbf{k}'_{\parallel})$ 描述的非占据态所形成的光电流 $\langle \mathbf{J}_d \rangle(t)$ 的表达式为 (具体的推导和假设见文献 [103])

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{J}_d \rangle(t) &= \frac{\hbar \mathbf{k}_e}{m_e} \sum_{\nu, \nu', \mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{k}'_{\parallel}} \phi_{\mathbf{k}_e; \mathbf{R}_d}^*(\mathbf{k}(\nu)) \phi_{\mathbf{k}_e; \mathbf{R}_d}(\mathbf{k}'(\nu')) P(t), \end{aligned}$$

而 $P(t)$ 可以用 Keldysh 小格林函数 (lesser Green's function) 表达:

$$\begin{aligned} P(t) &= -i \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\nu_1, \nu_2} M_{\mathbf{q}}^*(\nu_2, \nu_e; \mathbf{k}_{e\parallel}) M_{\mathbf{q}}(\nu_1, \nu_e; \mathbf{k}_{e\parallel}) \\ &\times \int_{t_0}^t dt_2 \int_{t_0}^{t_2} dt_1 s(t_2) s(t_1) \\ &\times \exp[i\omega(t_2 - t_1)] G_{\nu_1 \mathbf{k}_{e\parallel}, \nu_2 \mathbf{k}_{e\parallel}}^<(t_1, t_2). \end{aligned}$$

式中 $M_{\mathbf{q}}(\nu, \nu'; \mathbf{k}_{\parallel}) \equiv \langle \nu', \mathbf{k}'_{\parallel} | [ie\hbar \mathbf{A}_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) / m_e c] \cdot \nabla | \nu, \mathbf{k}_{\parallel} \rangle$ 是单电子矩阵元, $\mathbf{A}_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ 和 $s(t)$ 分别描述探测光在空间和时间上的分布, 而

$$\begin{aligned} G_{\nu_1 \mathbf{k}_{e\parallel}, \nu_2 \mathbf{k}_{e\parallel}}^<(t_1, t_2) &= i \sum_n \rho_n \langle \Psi_n | c_{\nu_2 \mathbf{k}_{e\parallel}}^\dagger(t_2) c_{\nu_1 \mathbf{k}_{e\parallel}}(t_1) | \Psi_n \rangle \end{aligned}$$

是 Keldysh 双时间变量非稳恒态小格林函数, 其中 $c_{\nu \mathbf{k}_{\parallel}}^\dagger$ 创建一个单电子能带哈密顿量 $\mathcal{H}_0(\nu, \mathbf{k}_{\parallel})$ 的本征态电子 (\mathcal{H}_0 计入样品表面的影响).

2.5 时域周期势场中的能带——Floquet 机制

类似于空间周期性势场中电子形成的动量轴上的 Bloch 能带结构, 电子在遇到时间周期性势场时, 也会在能量轴上形成重复的本征态. Bloch 机制告诉我们, 当哈密顿量满足 $H(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = H(\mathbf{r})$,

即势场以某一空间格点 \mathbf{R} 为周期时, 单电子薛定谔方程的解 $\psi(\mathbf{r})$ 满足 $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{r})$, 且 $u(\mathbf{r})$ 是满足 $u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r})$ 的周期函数. 类似地, 当哈密顿量具有时域周期性 (称为 Floquet 哈密顿量)

$$H(t + T) = H(t)$$

时, 系统的瞬时本征态 (Floquet 本征态) $|\psi(t)\rangle$ 满足 [104]

$$|\psi(t)\rangle = e^{-ie(t)t} |\phi(t)\rangle,$$

且 $|\phi(t)\rangle$ 是以 T 为周期的函数: $|\phi(t + T)\rangle = |\phi(t)\rangle$. 结合含时薛定谔方程的一般演化规律

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \mathcal{T}_t \exp \left[-i \int_{t_0}^t dt' \mathcal{H}(\mathbf{k}, t') \right] |\psi(t_0)\rangle \\ &\equiv \mathcal{U}_{\mathbf{k}}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \end{aligned}$$

可以看出, 在 Floquet 势场的驱动下, 本征态在一个完整周期的作用下只比原来的本征态多出一个相位:

$$\mathcal{U}_{\mathbf{k}}(t_0 + T, t_0) |\psi(t_0)\rangle = e^{-ie(t_0)T} |\psi(t_0)\rangle,$$

也就是说, 系统的任一本征态在能量轴上移动 $\epsilon_T = 2n\pi\hbar/T$ ($n \in \mathbb{Z}$) 后仍为系统的一个本征态. 在 ARPES 测量中, 这些新的时域本征态会以镜像能带的形式出现, 其能量间隔等同于哈密顿量的能量周期. 在激光泵浦 ARPES 中, 该能量间隔等于激光光的能量.

3 强三维拓扑绝缘体的 ARPES 研究

强三维拓扑绝缘体 (strong three-dimensional topological insulator, 以下简称为强 TI 或直接称为 TI) 是 ARPES 实验观察到的第一类拓扑不寻常凝聚态体系. 理论上, 三维拓扑绝缘体的拓扑属性可以用 4 个取值为 0 或 1 的 Z_2 拓扑数 ($\nu_0; \nu_1 \nu_2 \nu_3$) 描述 (具体定义见文献 [2]). 如果主拓扑数 $\nu_0 = 1$, 这体系就称为强 TI. 三维的强 TI 不能被看作二维 TI 的堆叠, 而是一种全新的物态. 它最典型的能带特征是所谓“狄拉克锥拓扑表面态 (topological surface state, TSS)”. 在 E - k 能带结构图中, 每个狄拉克锥由两条贯穿整个由能量反转体态构成的带隙的表面态组成. 这两条表面能带在交点附近形成线性的 X 型, 时间反演对称性保证其交点 (称为“狄拉克点”) 处不打开能隙. 在体能隙两侧, 拓扑表面态渐近地与体能态接合. 由于自旋-动量锁定效应, 这两条表面能带都是高度自旋极化的, 不

同于通常自旋简并的体能态. 忽略 $k \cdot p$ 模型的高阶项时, 每一条斜率相同的线性能带的自旋都指向狄拉克锥在面内的圆形横截面的前切线方向. 换句话说, 在过狄拉克点的 $E-k$ 能带图中, 两条能带的自旋均垂直于 $E-k$ 面, 且极化方向刚好相反. 另外, 在布里渊区中, 有一类高对称点在时间反演算符作用下不变, 称为“时间反演不变动量 (time reversal invariant momenta, TRIM)”, 例如 $\bar{\Gamma}$ 点 (上横线表示投影平面的二维布里渊区中的高对称点, 下同), 四方晶格的 \bar{X} 点和 \bar{M} 点, 六角晶格的 \bar{M} 点等. 在拓扑绝缘体中, 狄拉克点位于 TRIM 点的狄拉克锥的个数必定是奇数, 或者说两个 TRIM 点之间通过费米面 (或任一能面) 的狄拉克能带必定为奇数条. 任意的掺杂或扰动必定伴随着偶数个狄拉克锥的同时产生或湮灭, 使锥的总个数维持为奇数. 上述特征均可以用 ARPES 和自旋分辨 ARPES 明确地直接观察到^[2].

3.1 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 和几种单质拓扑绝缘体

虽然 Bi_2Se_3 系列的拓扑绝缘体只在 $\bar{\Gamma}$ 点有一个狄拉克锥, 满足 TI 的最简模型, 但历史上第一个被 ARPES 实验证实的强三维 TI 是 Bi 和 Sb 两种元素构成的合金 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. 这一拓扑不寻常体系在 2008 年由普林斯顿大学 Hsieh 等^[9,10] 发现 (见图 3(a) 和图 3(b)^[10]). 由图 3(a) 可见, 材料在 $\bar{\Gamma}$ 和 \bar{M} 这两个 TRIM 点之间有 5 条拓扑表面态通过费米面, 因而满足 TI 奇数条狄拉克能带的要求. 更进一步, 自旋分辨的 ARPES (SARPES) 证实其中三个能带的自旋极化方向是“一下两上” (图 3(b)), 大致满足自旋-动量锁定的要求. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的拓扑能带相对比较复杂, 不利于研究其拓扑量子输运性质, 因而后续的研究不算太多. 就 ARPES 研究来说, 文献 [105] 详细讨论了 $0 < x < 0.6$ 范围内 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的表面能带, 指出它们都是三维 TI, 且修正了文献 [9,10] 的细节能带问题. 文献 [106] 使用效率更高的 VLEED 自旋探测器对 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 拓扑表面态的自旋极化作了进一步的分析, 其结论支持此材料的拓扑不寻常性, 等等.

文献 [10] 也利用 SARPES 讨论了 Sb 单质 (相当于 $x = 1$) 的能带和拓扑性, 指出其 $\bar{\Gamma}$ 点附近类似 Rashba 劈裂的 W 型能带是一个变形的狄拉克锥, 其自旋极化方向也满足自旋-动量锁定的要求 (图 3(c)—图 3(f)). 除 Sb 外, ARPES 实验发现的

元素单质 TI 还有 $\alpha\text{-Sn}$ ^[107–110]、少层的 Bi 薄膜^[111–113], 以及 Bi 单质 (沿 (111) 表面解理)^[114,115] 等. 在这一方向, 一个比较有趣的结果是理论计算和 ARPES 指认了熟知的金、银、铜等贵金属表面的双抛物线 Shockley 表面电子态是拓扑不寻常的, 也就是说这些常见的金属都是单质 TI^[116]. 最近, Bi 单晶体材料被确认为所谓“高阶拓扑绝缘体”, 其二维表面态虽不受拓扑保护, 但样品棱角处的一维边缘态受到局域的时间反演对称性以及全局的三重旋转和空间反演对称性保护^[117].

也有不少文献研究单质拓扑绝缘体的单层或少层薄膜. 这些薄膜由分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 等技术在不同的衬底上生长. 可以想象, 当体系的厚度越薄, 其上下表面的耦合就会变得越强, 最终使表面态打开能隙, 使体系产生拓扑相变而成为普通绝缘体 (详见 3.2.8 节对 Bi_2Se_3 系列 TI 薄膜的讨论). 但在很多情况下, 用以生长薄膜的衬底对薄膜的影响不可忽略. 例如 Bian 等^[118] 利用 ARPES 研究了在 Si(111) 表面生长的 8 层 (4 个双层) Sb 薄膜的拓扑性质, 发现表面态能隙并未打开, 和悬空的 8 层 Sb 的计算结果不符. 这表示硅衬底对这个样品的拓扑性质起了决定性的作用. Ohtsubo 等^[108] 和 Takayama 等^[119] 分别对 $\alpha\text{-Sn}$ 和双层 Bi 这两种单质拓扑绝缘体进行了普通 ARPES 和自旋分辨 ARPES 测量, 指出 $\alpha\text{-Sn}$ 在层数在某个范围内 (例如 30 层和 34 层) 时才是 TI, 太薄和太厚时均不是; 而 Bi 表面态的自旋极化 P 高度依赖于层数. 上海交通大学 Miao 等^[120] 研究生长在 Bi_2Te_3 表面的双层 Bi 薄膜, 发现体系的狄拉克点在能量方向上有一定的拉长, 形成单粒子能带理论不允许的“无穷费米速度”的竖直色散关系, 并指出此现象来源于 Bi_2Te_3 衬底与双层 Bi 中狄拉克准粒子的耦合.

值得注意的是, 研究者还在岛状生长的拓扑绝缘体的边缘利用 ARPES 找到了纯一维的金属性边缘态的色散信号. Takayama 等^[121] 在 Si(111) 表面生长的, 面积小于 ARPES 入射光斑大小的 Bi 岛状结构的 ARPES 谱中, 在原本没有任何信号的位置发现了很弱的 Rashba 形的能带, 且这种能带在 k_x 方向完全没有色散. 这项研究证实 ARPES 不仅对二维表面态敏感, 也具有一维边缘态的 k 空间分辨能力.

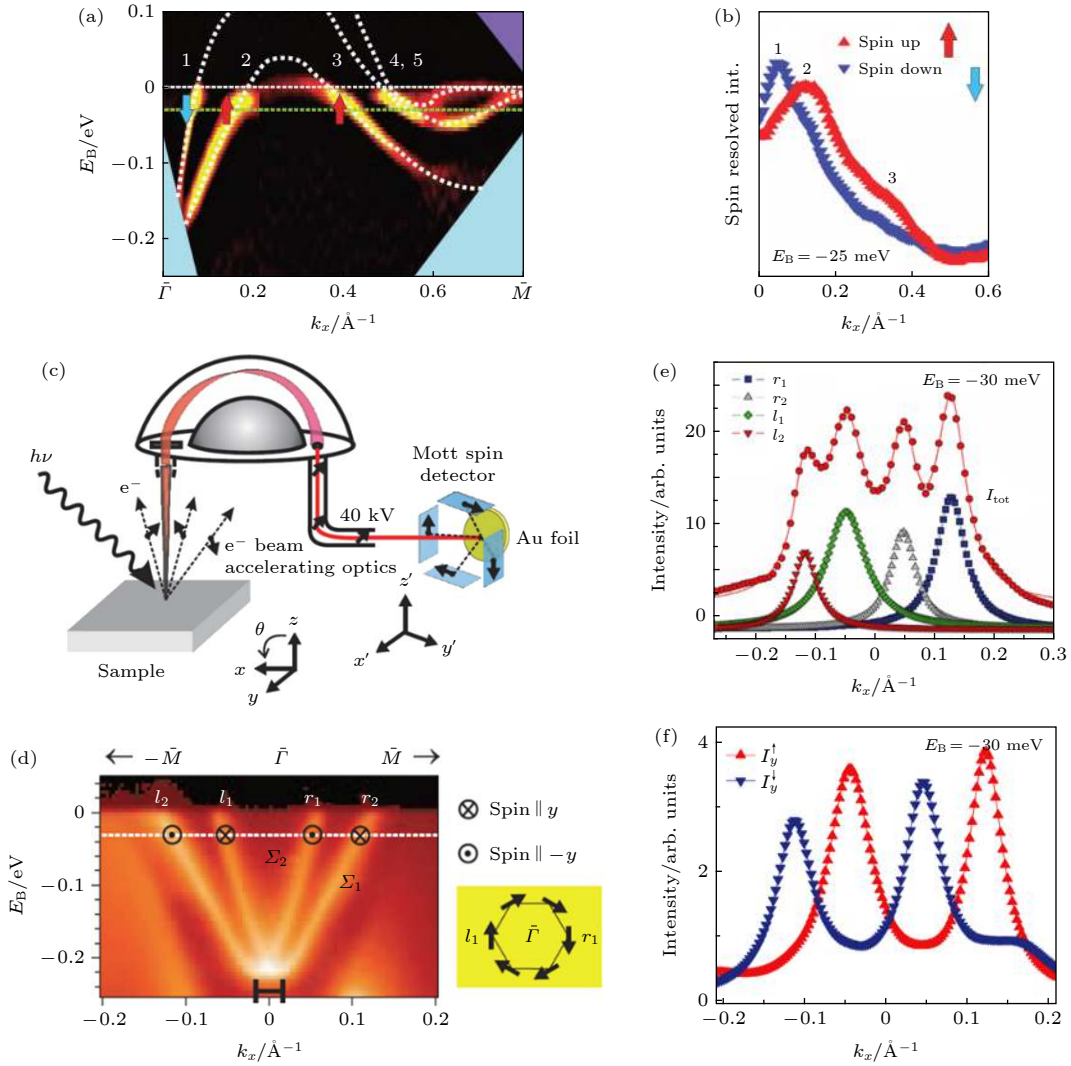


图3 ARPES实验发现的第一类强三维拓扑绝缘体—— $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金和Sb单晶^[10] (a) $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向能带结构. 数字1—5标示5个拓扑表面态; (b) 图(a)中绿色虚线标示的动量分布曲线(MDC)的自旋极化情况. Spin up (Spin down)表示极化方向朝向图(a)的前(后)方; (c) 自旋分辨ARPES测量的实验仪器布局; (d) Sb单晶 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向能带结构. (e), (f) 图(d)中白色虚线标示的MDC的自旋极化情况. Up/down的意义同图(b)

Fig. 3. The first 3 D topological insulators, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ and Sb, discovered by ARPES^[10]: (a) ARPES band structure along $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ for $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. Numbers mark the five topological surface states; (b) spin polarization along the green dashed line in Fig.(a). Up/down represents a polarization out of/into the page; (c) experimental geometry of the spin-ARPES setup; (d) ARPES band structure along $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ for Sb; (e), (f) spin polarization along the white dashed line in Fig.(d).

3.2 Bi_2Se_3 系列拓扑绝缘体

真正典型的、满足TI最简模型且激发了爆炸式研究浪潮的强三维TI是 Bi_2Se_3 系列, 包括 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 这三种化合物(Sb_2Se_3 是否为TI存在争议). 这些化合物都是以五个原子层(quintuple layer)为一个基本重复单元, 单元之间以极弱的范德瓦尔斯力结合的准二维层状材料, 非常适于ARPES, STM等表面物理技术的研究. 2009年, 斯坦福大学Chen等^[11]以及普林斯顿大学Xia等^[12]和Hsieh等^[122,123]几乎同时利用

ARPES指出此类化合物的拓扑不寻常属性. 他们发现这一类化合物仅在 $\bar{\Gamma}$ 点呈现一个狄拉克锥拓扑表面态, 满足最简单的拓扑绝缘体“氢原子模型”. 在较大的能量范围内, Bi_2Se_3 的狄拉克锥形状比较像X形, 而 Bi_2Te_3 的狄拉克锥有严重的扭曲, 但在靠近狄拉克点处, 二者均趋于线性的X形, 满足狄拉克准粒子有效质量为零的要求. 与前二者不同, Sb_2Te_3 的体材料是一个天然的p型半导体, 其狄拉克点位于体价带内部^[124]. SARPES进一步确认了狄拉克锥的自旋-轨道锁定行为, 从而确定无

疑地指出这些化合物都是强三维 TI(图 4^[11,12,122,125]).

确定了这些材料的拓扑性质以后,科学家们利用 ARPES 对其电子学性质进行了极为详尽的探讨,主要的研究方向有以下几个: 3.2.1 节,研究狄拉克锥在远离狄拉克点时因体能带的影响产生的变形; 3.2.2 节,对材料进行体掺杂或表面掺杂,调控载流子浓度和费米面的位置; 3.2.3 节,对材料进行掺杂,研究其拓扑性质的变化和对称性破缺带来的新颖物理现象,例如类似量子阱的新狄拉克锥拓扑态和长程磁序导致的狄拉克锥能隙等; 3.2.4 节,精确测定狄拉克锥中每点的 k - E 位置和洛伦茨线型的宽度,通过分析自能的实部和虚部研究狄拉克

电子与声子的相互作用等; 3.2.5 节,利用 CD-ARPES 和 SARPEs 研究狄拉克锥和体能态的自旋构型,详细分析入射光子能量、入射光子偏振等对 CD-ARPES 和自旋信号的影响,梳理出研究 TI 自旋构型的一般方法; 3.2.6 节,利用 trARPES,双光子 ARPES (two photon angle resolved photoemission, 2PPE) 等时域光电子能谱技术详细研究体系的非平衡态动力学弛豫过程; 3.2.7 节,利用 trARPES 技术研究 TI 在随时间周期变化的势场中的能带结构,构造 Floquet 拓扑绝缘体; 3.2.8 节,通过 MBE 等方法生长 TI 的单层或少层薄膜,研究其电子学性质和拓扑属性,等等. 下面

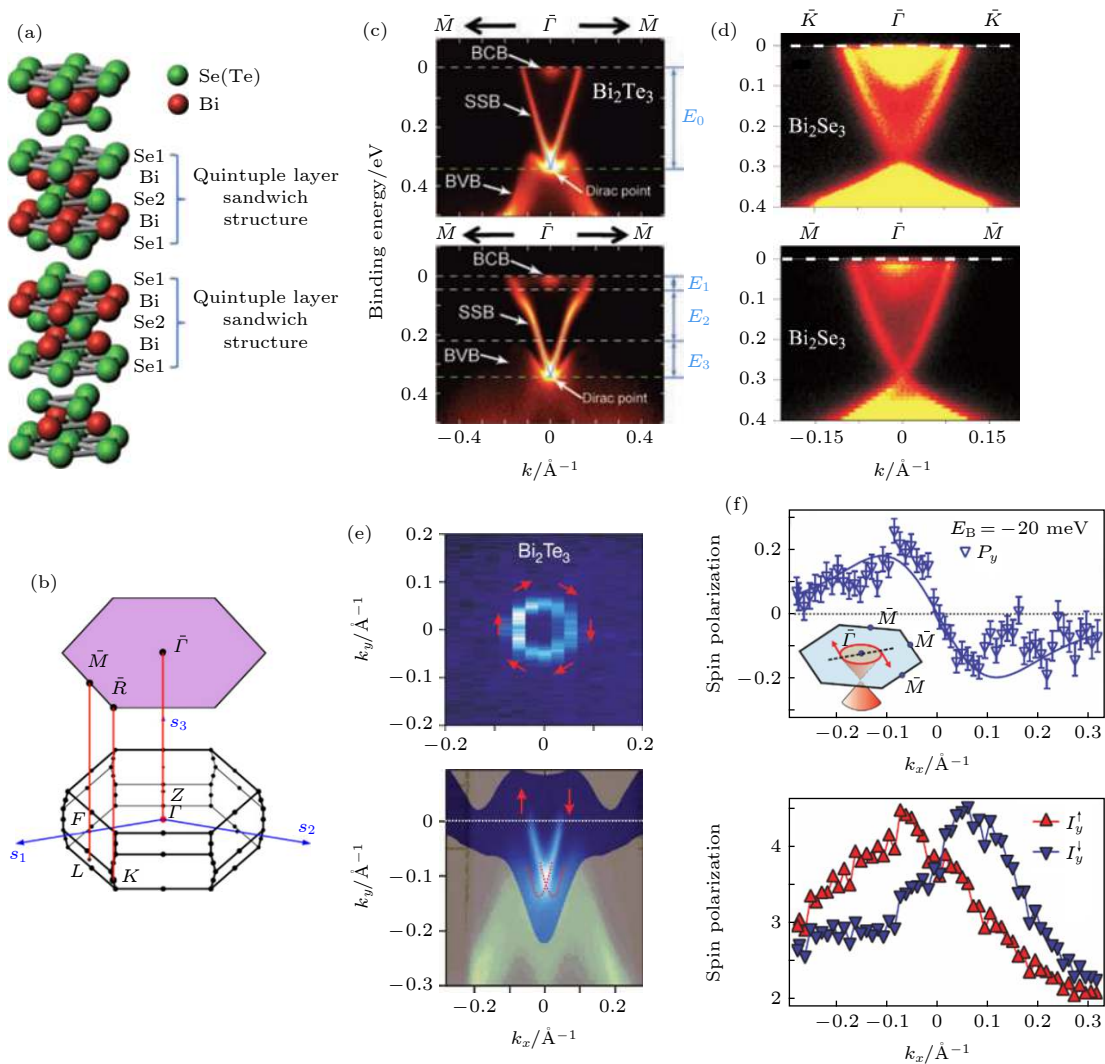


图 4 Bi₂Se₃ 和 Bi₂Te₃ 单晶的最初几个 ARPES 研究^[11,12,122] (a) Bi₂Se₃ 和 Bi₂Te₃ 的晶体结构^[11]; (b) Bi₂Se₃ 和 Bi₂Te₃ 的体和表面布里渊区^[124]; (c) Bi₂Te₃ 的狄拉克锥(沿两个高对称方向)^[11]. SSB: 拓扑表面态; BCB: 体导带; BVB: 体价带; (d) Bi₂Se₃ 的狄拉克锥(沿两个高对称方向)^[12]; (e) Bi₂Te₃ 狄拉克锥及其形成的费米面^[122]; (f) 图 (e) 能带的自旋极化情况^[122]

Fig. 4. The first ARPES studies on Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃ single crystals^[11,12,122]: (a) Crystal structures of Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃^[11]; (b) bulk and surface Brillouin zone of Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃^[124]; (c) Dirac cone of Bi₂Te₃ (along two high symmetry directions)^[11]. SSB: topological surface state; BCB: bulk conduction band; BVB: bulk valence band. (d) Dirac cone of Bi₂Se₃ (along two high symmetry directions)^[12]; (e) the Fermi surface made by the Dirac cone of Bi₂Te₃^[122]; (f) spin polarization of the bands in Fig.(e)^[122].

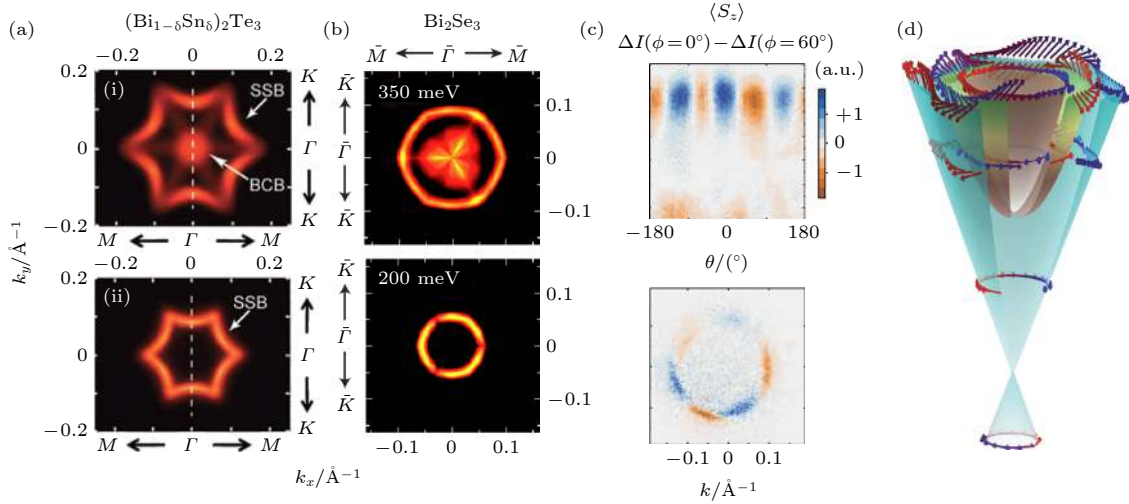


图5 Bi_2Se_3 系列 TI 狄拉克锥的六角变形^[11,127-129] (a) $(\text{Bi}_{1-\delta}\text{Sn}_\delta)_2\text{Te}_3$ 材料的雪花形费米面, 上图材料为 Bi_2Te_3 ($\delta=0$), 下图材料为 $\delta=0.67\%$ ^[11]; (b) Bi_2Se_3 的等能面形变, 上图位于费米面, 下图位于费米面以下 150 meV^[127]; (c) 利用 CD-ARPES 导出的费米面自旋极化 s_z 分量, $\sin 3\theta$ 周期性清晰可见^[128]; (d) 量子阱表面态存在时自旋极化的分布^[129]

Fig. 5. Hexagonal warping of the Dirac cones in the Bi_2Se_3 -class TIs^[11,127-129]: (a) Snowflake-like Fermi surfaces of $(\text{Bi}_{1-\delta}\text{Sn}_\delta)_2\text{Te}_3$. Top: Bi_2Te_3 ($\delta=0$); bottom: $\delta=0.67\%$ ^[11]; (b) constant energy contours of Bi_2Se_3 . Top: $E=E_F$; bottom: $E=-150$ meV^[127]; (c) s_z component of the spin polarization vector, extracted from CD-ARPES data. The $\sin 3\theta$ periodicity is clearly visible^[128]; (d) distribution of the spin polarization vector in the presence of quantum well states^[129].

分述这几个方向的研究进展, 并在 3.2.9 节作一小结。

3.2.1 利用 ARPES 研究狄拉克锥远离 $\bar{\Gamma}$ 点时产生的变形

仔细观察文献 [11, 122] 中 Bi_2Te_3 的费米面, 可以发现它的狄拉克锥的 k_x - k_y 横截面并不是一个完美的圆。当等能面远离狄拉克点时, 圆形的横截面首先变成一个圆角的正六边形, 再进一步变化为雪花状的曲面。2009 年麻省理工学院的 Fu^[126] 首先在理论上用 k - p 模型的高阶项解释了这一现象, 指出这个费米面的扭曲会导致狄拉克能带 z 方向的自旋极化, 并且使各向同性条件下被禁止的背散射能够在一定程度上发生。其后, ARPES 接连观察到了 Bi_2Se_3 的费米面六角变形^[127] 和狄拉克锥以 120° 为周期的 z 方向自旋极化^[128], 完美证实了 k - p 模型的正确性 (图 5^[11,127-129])。这种具有 $\sin 3\theta$ 周期性的面外自旋在量子阱表面态 (见 3.2.3 节) 形成后仍能被观察到^[129]。

3.2.2 利用体掺杂或表面掺杂调控 Bi_2Se_3 系列拓扑材料的费米面

由于 Bi_2Se_3 系列材料的天然费米面高于导带底, 这类拓扑材料的进一步应用要求利用体或表面的空穴掺杂把费米面移到体能隙中, 以实现特征的

拓扑量子输运。事实上, Bi_2Se_3 系列材料的几篇开创性论文中对体掺杂和表面掺杂的材料已有讨论。文献 [11] 中利用 ARPES 研究了 Sn 体掺杂对 Bi_2Te_3 费米面的调控, 指出 Sn 是一种有效的空穴掺杂, 能使原来位于导带的费米面下移到体能隙中, 实现真正的体绝缘态。文献 [122] 指出 Ca 体掺杂也能使 Bi_2Te_3 的费米面下移, 使费米面位于狄拉克点或更低的位置, 实现全局的空穴掺杂。除此以外, 对体掺杂 TI 的研究也有不少, 例如文献 [123] 指出 Mn 可以实现 Bi_2Te_3 的空穴掺杂和体绝缘性, 文献 [127] 指出 1% 的 Mg 体掺杂可令 Bi_2Se_3 的费米面降至狄拉克点等。文献 [122] 同时提到了 NO_2 对 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Se}_3$ 的表面掺杂可使费米面下移, 文献 [130] 提到 Te 对 Bi_2Se_3 的体掺杂也有类似效果, 等等。Cu 和 Sr 掺杂的 Bi_2Se_3 系列 TI 不但能调控费米面, 还能够实现超导。这方面的研究有很多 (例如文献 [131,132] 等等), 但由于本文不涉及拓扑超导体的讨论, 这里先略过这些研究。

3.2.3 利用掺杂研究 Bi_2Se_3 系列材料拓扑性质的变化和对称性破缺带来的新颖物理现象

除了有效调控费米面以外, TI 的体掺杂和表面掺杂带来的物理现象非常丰富。第一, 由于全局拓扑性质在微扰下不变, 杂质的引入不改变 TI 的

拓扑不寻常性, 但会使材料的体能带呈现出类似量子阱的新狄拉克锥拓扑态. 文献 [133] 是最早研究这一现象的论文之一. 文中指出 Fe 对 Bi_2Se_3 的表面掺杂令费米面升高, 使费米面更深入体导带中. 这时候, 体导带发生了新的变化, 一对或几对类似 Rashba 劈裂能带的新的表面态出现, 但总的拓扑不寻常的狄拉克锥数目维持为一, 两个 TRIM 点之间通过费米面的能带个数维持为奇数. 文献 [129,134] 进一步指出 K, CO, Rb 等原子团对 TI 的表面掺杂, 甚至简单地把 TI 放置在超高真空环境中一段较长的时间, 也能导致同一现象. 这两篇论文对这个现象给出了一个简单的定量解释, 认为费米面在 TI 晶体表面发生了向下的弯曲, 弯曲处连同表面势垒构成了一个类似半导体表面 p 掺杂时出现的量子阱, 使 Rashba 分裂的电子形成二维电子气禁锢于其中 [135], 于是形成了新的表面能带. 这些表面能带成对出现, 因此不影响体系的总体拓扑性

(图 6^[129,133]). 这个现象充分说明了 TI 的全局拓扑性质不受杂质或扰动的影响. 后续的研究在这方面也有跟进, 例如中科院物理所 Chen 等^[136] 把 Bi_2Se_3 系列 TI 在大气中放置一段可观的时间后进行 ARPES 测量, 发现 TI 表面态的拓扑性完全不受影响, 且观察到了 Rashba 表面态的形成. 文献 [137] 利用水蒸气的表面覆盖模拟 TI 样品表面在大气中的退化, 也观察到了 Rashba 表面态的形成. 文献 [138] 指出 Cu, In, Mn 等表面掺杂都会导致 TI 的费米面上升和二维电子气的产生, 但只有 Mn 掺杂到一定量时, TI 的狄拉克锥重新变得清晰, 等等.

第二, 由于 TI 的狄拉克点受时间反演对称性保护, 因此可以想象当破缺时间反演的磁性杂质在样品中引入长程磁序后, TI 的拓扑性将被破坏, 表现在狄拉克点打开一个磁序造成的能隙, 使整个体系变成磁性拓扑绝缘体. 虽然引入磁性和非磁性的杂质都能使狄拉克锥打开能隙, 使无质量的狄拉克

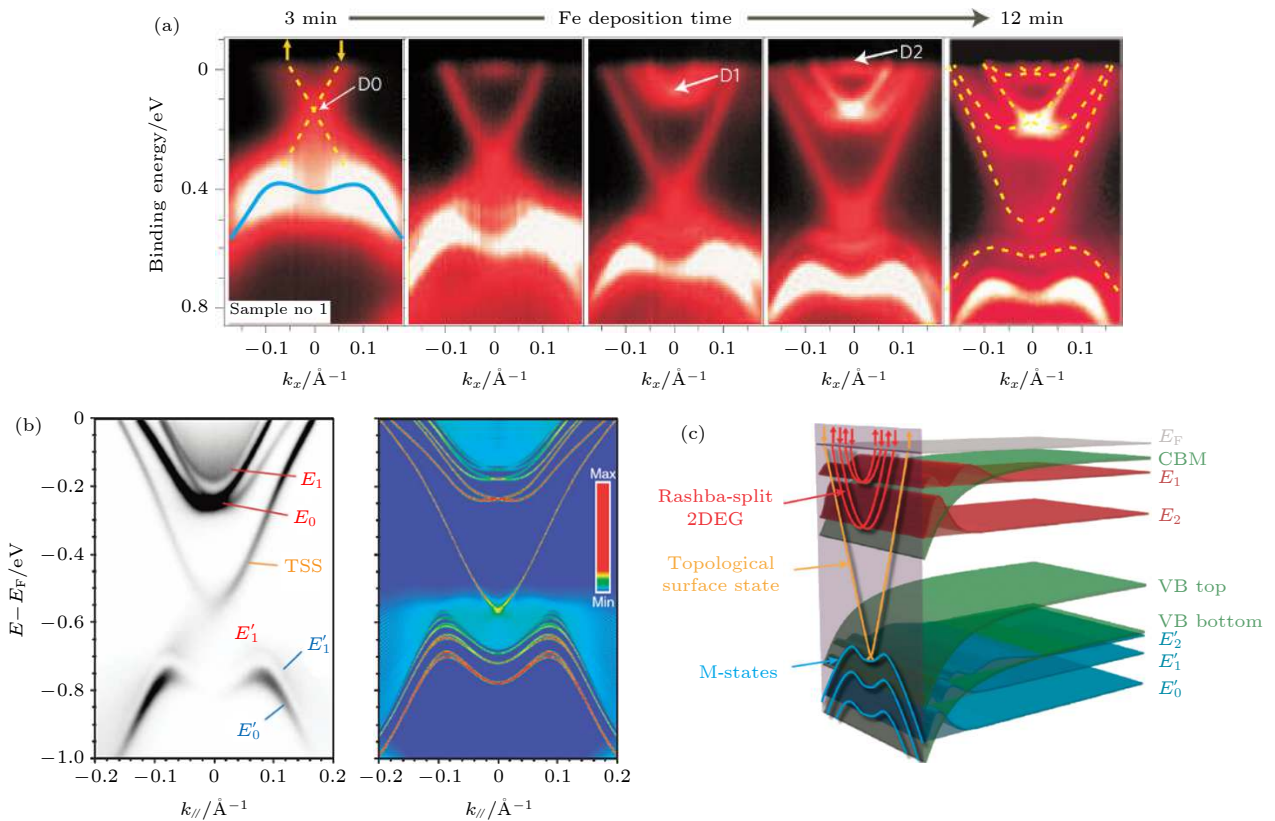


图 6 对 Bi_2Se_3 系列 TI 的表面掺杂引入新的量子阱表面能带^[129,133] (a) 新表面能带的形成过程. 随着 Fe 掺杂原子的增加, 量子阱能带逐对生成. 每对新能带在两个 TRIM 点间增加两条通过费米面的能带^[133]; (b) 钾掺杂 Bi_2Se_3 中观察到的同一现象, 及其定量计算解释^[129]; (c) 解释此现象的物理图像^[129]

Fig. 6. Introduction of quantum well surface states to the Bi_2Se_3 -class TIs by surface deposition^[129,133]: (a) Formation of the new surface bands^[133]. Pairs of quantum well states are form progressively with increasing surface Fe dosage. Each pair of new states adds two Fermi-crossing bands between two TRIMs; (b) same phenomenon as (a) observed in K-doped Bi_2Se_3 , compared with ab initio calculation results^[129]; (c) physical explanation of this phenomenon^[129].

准粒子获得质量, 但只有磁性杂质破坏系统的时间反演对称性, 从而实现量子反常霍尔效应. 文献 [139] 系统地考察了稀薄的磁性和非磁性杂质对 Bi_2Se_3 的费米面高度、Rashba 二维电子气的形成和狄拉克锥的六角变形的影响, 指出磁性和非磁性杂质对狄拉克表面态的作用非常类似. 但是, 由于这份文献没有利用自旋分辨 ARPES 观测 $\bar{\Gamma}$ 点的面外自旋极化, 所以实际上并不清楚这些磁性杂质在样品表面是否形成了长程磁序. 由于磁性拓扑绝缘体非常重要且是目前研究的热点, 本文将在第 4 章详述.

3.2.4 通过分析自能的实部和虚部研究狄拉克电子的多体相互作用

根据光电效应三步模型 (2.3 节), ARPES 单电子谱函数 $A(\mathbf{k}, \omega)$ 包含了自能 $\Sigma(\mathbf{k}, \omega) \equiv \Sigma'(\mathbf{k}, \omega) + i\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)$ 的信息 [59], 而自能的实部 $\Sigma'(\mathbf{k}, \omega)$ 和虚部 $\Sigma''(\mathbf{k}, \omega)$ 分别与能量的重整化和准粒子能态的寿命相关. 当自能随 k 缓慢变化时, ARPES MDC 线型的半高全宽近似等于 $2\Sigma''(\omega)/v_F^0$, 即自能虚部 $\Sigma''(\omega) = \text{FWHM} \cdot v_F^0/2$. 当电子-声子耦合强度较大

时 (例如在 $\text{Mo}(110)$ 表面和铜基高温超导体中), 通过费米面的能带在电声耦合能 ω_{ph} 附近会出现一个明显的弯折, 使能带靠近费米面时群速度减小, 有效质量增加 [59].

文献 [140] 是利用自能虚部研究 TI 拓扑表面态的准粒子耦合模式的第一份文献, 给出 Bi_2Se_3 的狄拉克电子如图 7(a) 的自能虚部测量值, 并分析了不同的带间准粒子散射通道 (如电子空穴对的生成、电子-声子耦合和杂质散射等) 对自能虚部的贡献. 奇怪的是, 这份文献中的数据并未由后续的实验重复. 文献 [141] 再次测量了 Bi_2Se_3 拓扑表面态的自能虚部, 得出如图 7(b) 的数据. 与图 7(a) 对比可见, 束缚能在 0.17 eV 附近的 Σ'' 尖峰并未出现, 这可能是由于文献 [141] 中拓扑表面态未受到体态的干扰. 最重要的是, 图 7(b) 中随着温度的上升, 能带的展宽、过费米面能带的弯折和能量的重整化均观察不到, 这提示我们 TI 表面态中的电子-声子耦合非常微弱. 事实上文献 [141] 对电声耦合系数 λ 作了估算, 结果表明 Bi_2Se_3 是已知的

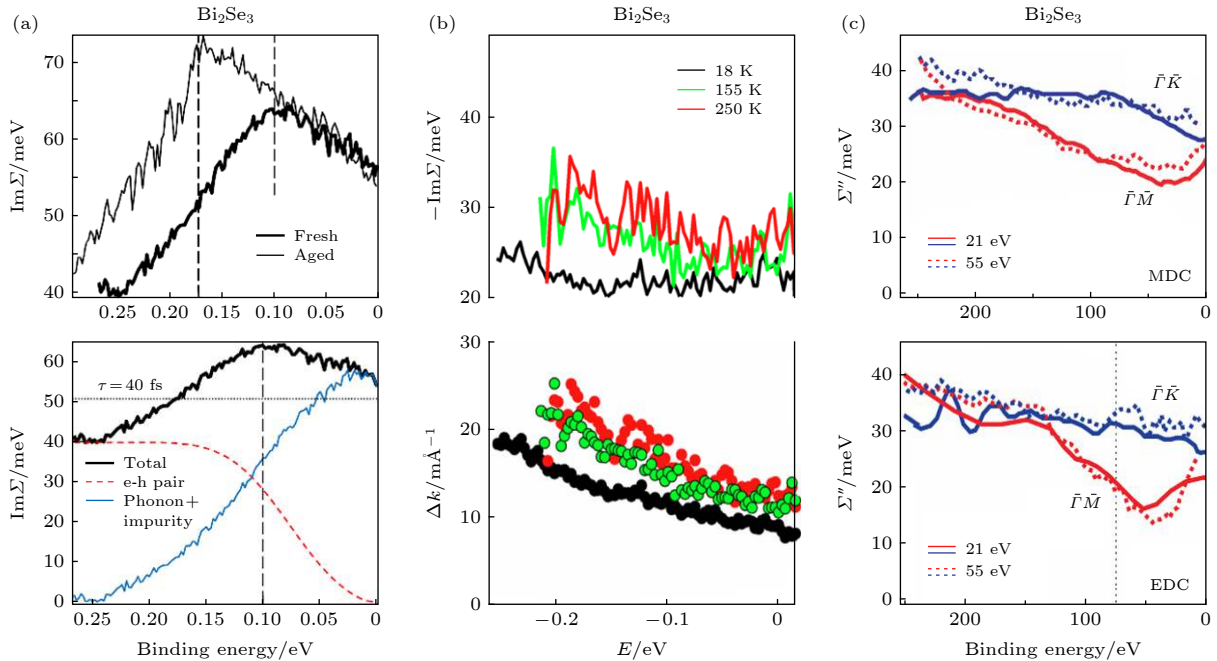


图 7 利用自能虚部研究 TI 中狄拉克电子的多体相互作用 [140-142] (a) Bi_2Se_3 狄拉克电子的自能虚部随束缚能的变化曲线 (上), 以及可能的散射通道分析 (下) [140]; (b) Bi_2Se_3 狄拉克电子的自能虚部随束缚能的变化曲线 (上), 以及 MDC 的半高全宽 (下) [141]. (a) 和 (b) 中的拓扑表面态均沿 $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向截取; (c) Bi_2Te_3 狄拉克电子的自能虚部随束缚能的变化曲线, 上 (下) 图利用 MDC (EDC) 的分析得到 [142]

Fig. 7. Study of many-body interactions of the Dirac fermions in TIs by analyzing the imaginary part of the self energy [140-142]: (a) Results of Ref. [140]. Top: Imaginary part of the self energy ($\text{Im}\Sigma$) versus binding energy (E_b) for the topological surface state (TSS) of Bi_2Se_3 . Bottom: Analysis of possible scattering channels; (b) results of Ref. [141]. Top: $\text{Im}\Sigma$ vs. E_b for the TSS of Bi_2Se_3 . Bottom: Full width half maximum (FWHM) of the momentum distribution curves (MDCs); (c) results of Ref. [142]. Top/bottom: $\text{Im}\Sigma$ vs. E_b for the TSS of Bi_2Te_3 , obtained from MDC/EDC analysis.

电声耦合强度最弱的材料之一. 文献 [142] 对 Bi_2Te_3 的自能虚部作了类似分析, 其 $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ 方向的自能虚部数据类似于文献 [141] 中 Bi_2Se_3 的相应数据 (图 7(c)). 文中强调了 Bi_2Te_3 狄拉克锥的六角变形对自能的影响, 指出由狄拉克锥变形导致的各向异性增加了表面态散射通道的复杂性. 依赖于自旋的带内散射、由平行费米面 (Fermi nesting) 导致的带内散射以及表面态到体态的带间散射对自能都有贡献.

3.2.5 利用自旋分辨 ARPES 和圆二色性 ARPES 研究狄拉克锥和体能态的自旋构型

拓扑绝缘体其中一个最重要的物理性质是其狄拉克锥的自旋螺旋构型及其引致的严格背散射的缺失, 区别于例如石墨烯狄拉克锥的自旋简并性质. 拓扑绝缘体的一切可能的自旋电子学应用都由这种特殊的自旋纹理引致 (严格地说, 在 TI 表面态中, 好量子数是赝自旋而非自旋本身, 但二者直接成正比, 所以下直接用“自旋”代称赝自旋). 所谓自旋螺旋构型 (亦称“自旋-动量锁定”行为), 指的是形成狄拉克锥的两条线性能带的自旋都指向狄拉克锥在 k_x - k_y 面内的横截面的前切线方向. 换句话说, 在过狄拉克点的 E - k_x 或 E - k_y 能带图中, 两条准粒子群速度分别为正和负的狄拉克能带的自旋均垂直于 E - k 面, 且极化方向刚好相反 [2-4]. 从 ARPES 角度讲, 如果不测量狄拉克能带的自旋, 则拓扑绝缘体和石墨烯类型的狄拉克锥是无法区分的, 因此要从实验上唯一确定某种材料是不是拓扑绝缘体, 对其狄拉克锥自旋的测量必不可少.

利用 ARPES 测定能带自旋的方法大体有两种. 其一是利用安装在 ARPES 电子分析仪光电子成像端的自旋分析仪直接测量光电子的自旋 (自旋分辨 ARPES, SARPEs), 即依次测量自旋分析仪对两个相反方向自旋敏感时同一 E - k 平面的能带结构, 分别获得光电子强度 I_{\uparrow} 和 I_{\downarrow} , 换算得自旋极化强度 $P = (I_{\uparrow} - I_{\downarrow}) / (I_{\uparrow} + I_{\downarrow})$. 如果完全不考虑光电效应过程本身的复杂性, 光电子的自旋就是材料中能带电子的自旋 (这当然是错误的, 见下述). 其二是利用圆二色性 ARPES 间接推断能带的自旋, 即依次使用左旋圆偏振光 (σ^+) 和右旋圆偏振光 (σ^-) 作为入射光测量同一 E - k 平面的能带结构, 分别获得光电子强度 I_{σ^+} 和 I_{σ^-} , 换算得圆二

色性信号 $\text{CD} = (I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}) / (I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})$ (见 2.3 节). 在拓扑绝缘体中, 理论认为左旋和右旋圆偏振光能够探测具有不同轨道角动量 (orbital angular momentum, OAM) 的光电子末态, 而 OAM 与动量的耦合方式类似于自旋与动量的耦合. 更有理论进一步推断 OAM 和自旋在拓扑绝缘体中是简单的反平行关系 [143,144]. 因此, 在最粗略的近似下, 圆二色性信号 CD 与自旋极化信号 P 线性相关. 由于自旋分析仪获得的极化信号强度通常比普通 ARPES 低 2—3 个数量级, 而 CD-ARPES 信号强度与普通 ARPES 相当, 因而不少研究者认为 CD-ARPES 测量在某种意义上可以取代 SARPEs 测量, 且测量效率更高.

在 Bi_2Se_3 系列拓扑绝缘体研究的前期, ARPES 实验工作通常直接利用一个或少数几个实验配置下的 SARPEs 数据说明两条狄拉克能带的面内自旋方向相反, 从而证实拓扑绝缘体的自旋-动量锁定. 这种方法取得了巨大的成功, 它在实验上证实了三维拓扑绝缘体的存在, 从而开辟了人类物态认知的新纪元. 图 3(f) 和图 4(f) 给出了 SARPEs 对拓扑绝缘体最早的几个测量 [10,122], 证实了狄拉克锥的面内自旋螺旋纹理. 大阪大学 Souma 等 [145] 测量 Bi_2Se_3 狄拉克锥自旋的面外分量 (s_z) 并与 TlBiSe_2 (见 3.3.3 节) 作对比, 指出自旋面外分量的成因是狄拉克锥的六角变形 (3.2.1 节). Bi_2Se_3 系列 TI 的 CD-ARPES 数据出现得稍晚一些. Wang 等 [128] 利用基于飞行时间光电子能谱仪 (time-of-flight (TOF) spectrometer) 的激光 CD-ARPES (光子能量为 6.2 eV) 研究了 Bi_2Se_3 拓扑表面态的 CD 纹理. 其模型计算认为 CD 是拓扑表面态赝自旋 $\langle \mathbf{S} \rangle_{\mathbf{k}}$ 各分量的线性函数, 通过在光入射平面与晶体 $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ 方向夹角 ϕ 不同的情况下测量 CD, 可以把 $\langle \mathbf{S} \rangle_{\mathbf{k}}$ 的三个分量全部确定下来 (例如 $\langle S_x \rangle \propto \text{CD}(\phi = 0) + \text{CD}(\phi = \pi/3)$, 等等). Park 等 [143] 利用 10 和 13 eV 的两种圆偏振入射光测量 Bi_2Se_3 的拓扑表面态, 认为不同的圆偏光可以激发不同 OAM 的末态, 而 OAM 和自旋反平行. 因此这两份文献均认为可以利用 CD-ARPES 高效地研究 TI 表面态的自旋.

随着研究的深入, 人们发现事情并没有那么简单. Scholz 等 [146] 在不同入射光子能量下测量 Bi_2Te_3 的 CD 信号, 发现 CD 的正负在光子能量为 20—100 eV 的区间中发生了几次似乎无规律

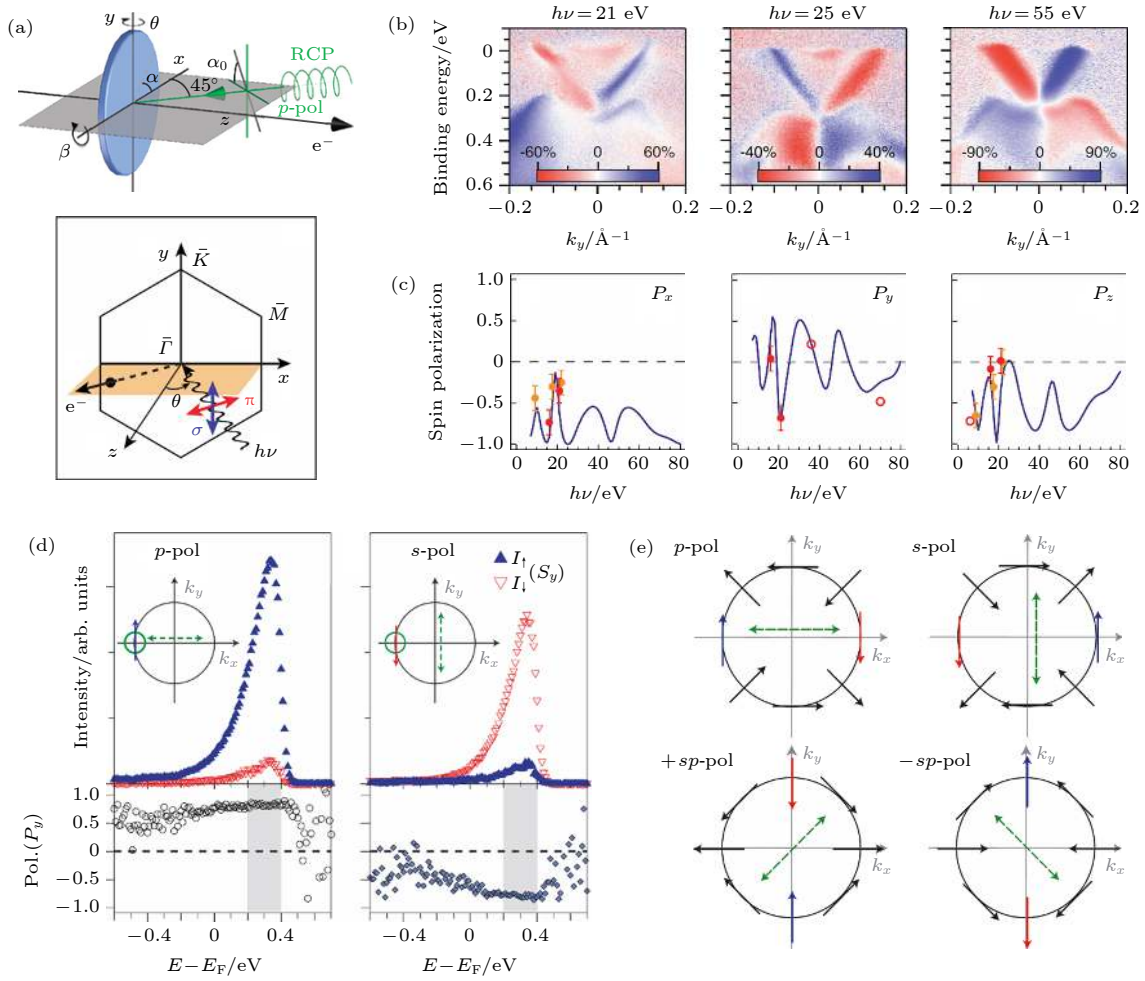


图 8 TI 拓扑表面态圆二色性信号和自旋极化信号的复杂性^[146,148,150] (a) 两份文献中 CD-ARPES 和 SARPES 的实验配置^[148,150]. 图中 p 和 π (s 和 σ) 意义相同; (b) Bi_2Te_3 狄拉克电子的 CD 信号^[146]. 入射光子能量从 21 到 55 eV 变化过程中, CD 信号发生了两次反转; (c) Bi_2Se_3 自旋极化信号的三个分量随光子能量的变化^[150]; (d) Bi_2Se_3 自旋极化信号在两种不同的线偏振入射光作用下方向完全相反^[148]; (e) 自旋信号随入射光偏振变化的复杂响应^[148]. \pm sp-pol 表示右(左)倾 45° 的线偏振光

Fig. 8. Complexity of the CD-ARPES and SARPES signals^[146,148,150]: (a) Experimental geometries in Refs. [148,150]. p and π (s and σ) are the same; (b) CD-ARPES signal of the Dirac fermions in Bi_2Te_3 ^[146]. The CD signal reverses sign for two times as the photon energy goes from 21 to 55 eV; (c) the three components of the spin polarization vector (P_x , P_y , P_z) vs. photon energy^[150]; (d) sign reversal of P under two different linearly polarized incident lights^[148]; (e) complex response of P as a function of light polarization^[148]. \pm sp-pol: 45° tilted linearly polarized light.

的反转 (图 8(b)). 很明显, CD 反转来源于光电效应过程本身, 而非狄拉克电子的初态自旋. Jozwiak 等^[147] 首先利用 SARPES 研究 Bi_2Se_3 的拓扑表面态, 发现不同的人射光子能量会令 Bi 芯能级 (core level) 的自旋极化率发生很大的变化, 且在同一光子能量下, 入射光的不同线偏振方向会使自旋极化信号发生反转; 继而利用其研制的自旋分辨激光 ARPES 仪器 (光子能量为 5.99 eV) 发现不仅 90° 的入射光偏振方向旋转 (从 p 偏振变成 s 偏振) 会导致自旋信号的完全反转, 而且 45° 的偏振旋转会使测得的自旋方向沿着狄拉克锥横截面的径向 (图 8(d) 和图 8(e)), 与 TI 表面态的自旋构型大相

径庭^[148]. 和 CD-ARPES 信号一样, 这些变化不可能来自狄拉克电子的初态, 而只能与矩阵元 $I_0(\mathbf{k}, \omega, \mathbf{A})$, 也就是复杂的光电效应过程有关. Zhu 等利用 21.2 eV 的 σ 和 π 两种线偏振入射光研究 Bi_2Se_3 的普通 ARPES 信号^[149] 和自旋极化信号^[150], 得到与文献 [148] 类似的结论, 并进一步指出这种现象来源于不同偏振的入射光对三个 p 轨道的不同响应, 光学选择定则, 以及光电子在不同原子层之间产生的干涉现象. 上海交通大学 Miao 等^[151] 对比了不同 TI 的 SARPES 信号, 得出基本相同的结论. 由于自旋信号受诸多因素的影响, 文献 [148,150] 甚至指出可以利用这个性质通

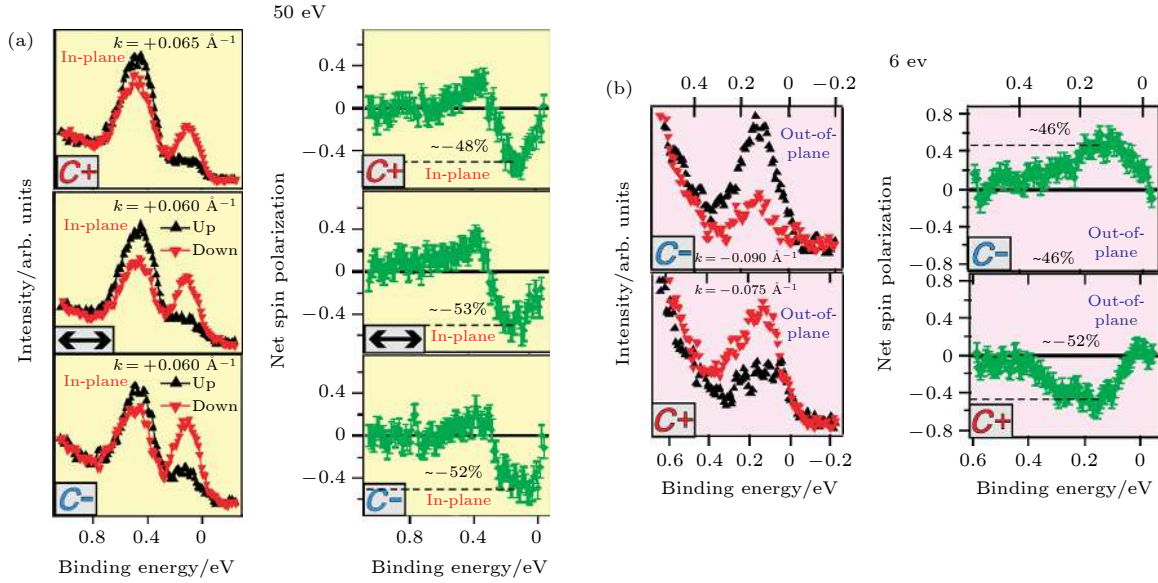


图 9 虽然 CD-ARPES 和 SARPES 数据受多种参数影响, 利用 SARPES 研究 TI 表面态的自旋构型仍然是可能的^[152] (a) 当入射光能量为 50 eV 时, 自旋信号不受入射光偏振的影响; (b) 当入射光能量为 6 eV 时, 自旋信号随入射光偏振的反转而反转
 Fig. 9. Possibility for studying the initial state spin configuration despite the complexity of CD-ARPES and SARPES signals^[152]: (a) When $h\nu = 50$ eV, the spin signal is unaffected by incident light polarization; (b) when $h\nu = 6$ eV, the spin signal changes sign as the light polarization reverses.

过调节外部参数来调控光电子的自旋, 获得高效的自旋光电子学器件.

由于上述效应涉及到不同能量、偏振的入射光对 TI 不同轨道、不同原子层狄拉克电子的复杂相互作用, 对它的理论理解超出了光电子能谱学三步模型的范畴, 而必须运用一步模型 (见 2.4 节) 来解释. 在一步模型的框架下, SARPES 信号正比于由相对论一步模型求得的自旋极化强度 \mathbf{p} , 而入射光偏振对 ARPES 信号的影响体现为矢量势 \mathbf{A}_0 的不同取值. 由于一步模型的复杂性, 不少研究组采用不同的简化模型来理解这一现象. 文献 [128,143,149, 150] 均假定光电子末态是自旋简并的平面波, 即假定 ARPES 矩阵元 $I_0 \propto \langle \mathbf{e}^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} | \Psi_{\text{TSS}} \rangle$ (TSS: 拓扑表面态), 文献 [149,150] 利用分离 k_z 贡献的方法进一步研究电子在原子层间的干涉. 也有文献利用比较完整的一步模型详细研究 CD-ARPES 和 SARPES 信号. Sánchez-Barriga 等^[152] 总结了前人的工作并展示了新的数据 (图 9), 结合一步模型计算指出虽然 TI 的 CD-ARPES 和 SARPES 信号非常丰富和复杂, 但通过 CD-ARPES 和 SARPES 研究 TSS 的初态自旋构型仍然是可能的, 只是我们应该选取 50—70 eV 的光作为入射光, 避免 6—21 eV 的光入射时入射光偏振、偶极选择定则、光电子层间干涉, 以及自旋依赖的电子散射等非初

态因素对光电流的强烈干扰.

3.2.6 利用 trARPES、2PPE 等时域光电子能谱技术研究体系的非平衡态动力学过程

从实验上说, 并非每一类适于普通 ARPES 的材料都能够获得令人信服的 trARPES、2PPE 等时域光电子能谱信号. 幸运的是, Bi_2Se_3 系列 TI 对此类技术十分友好, 且由于能带结构比较简单, 它们能够为时域 ARPES 提供一个研究拓扑表面态动力学过程的很好的平台. 文献中的研究内容主要有以下几类: A. 利用泵浦 ARPES 或 2PPE 把初态的电子激发到中间态或者激发态中, 研究位于费米面以上的非占据态能带结构; B. 精确控制激发光和探测光到达样品的时间差并测量每一时间差对应的能带结构, 详细研究系统从激发态到平衡态的动力学弛豫过程; C. 精确测定弛豫过程中的能带变化 (能带的整体抖动), 研究 TI 中的准粒子耦合行为; D. 利用同时具有时间分辨和自旋分辨 (或 CD-ARPES) 能力的 ARPES 仪器研究 TI 非平衡态的自旋纹理.

利用 trARPES 和 2PPE 等技术, 我们首先获得的信息是 TI 非占据态的电子学结构. 其中比较有代表性的是 Sobota 等^[153] 利用电子吸收两个 6 eV 光子的 2PPE 过程观察到的, 从费米面到真

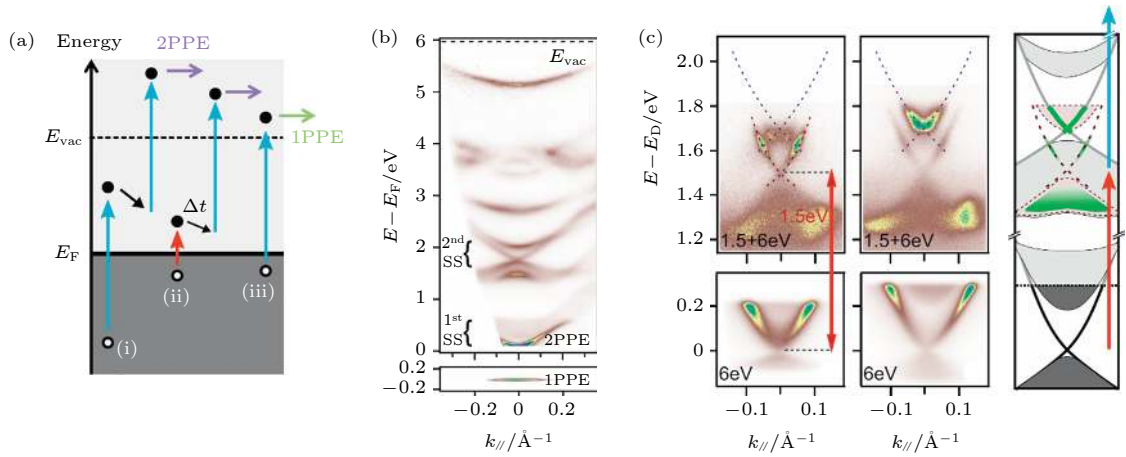


图 10 利用 trARPES 和 2PPE ARPES 研究 Bi_2Se_3 费米面以上的电子学结构^[153,154] (a) 图中涉及的三种光电效应过程^[154]: (i) 电子连续吸收两个 6 eV 光子后发射 (对应于图 (b)), (ii) 电子同时吸收一个 1.5 eV 和一个 6 eV 光子后发射 (对应于图 (c) 的左上两图), (iii) 普通 ARPES 过程, 对应于图 (b) 和图 (c) 的下方小图; (b) 由 6 eV + 6 eV 2 PPE 过程探测到的非占据态能带^[153]; (c) 由 1.5 eV + 6 eV 2PPE 过程探测到的能带, 其中的 X 型狄拉克锥是费米面以下的拓扑表面态的投影, 并非第二狄拉克锥^[154]

Fig. 10. Studying the unoccupied electronic states of Bi_2Se_3 using trARPES and 2PPE ARPES^[153,154]: (a) Three relevant processes of photoemission^[154]. (i) An electron photoemits after absorbing two 6 eV photons consecutively (situation in Fig. (b)); (ii) An electron photoemits after simultaneously absorbing a 1.5 eV and a 6 eV photon [two upper left panels in Fig. (c)]; (iii) Normal photoemission (two lower panels in (b) and (c)); (b) unoccupied bands revealed by Process (i)^[153]; (c) bands revealed by Process (ii)^[154]. The X-shaped Dirac cone is a projection of the TSS below E_F , not the 2nd TSS.

空能级的近 6 eV 内的非占据态能带结构 (图 10(b), 对应于图 10(a) 的 (i) 过程). 这个结果中最引人注目的特征是费米面以上 1.3—2.4 eV 之间, 交点位于 1.7 eV 的 X 型能带结构. 通过和理论计算的对比, 作者确认这是 Bi_2Se_3 的第二个拓扑表面态 (狄拉克锥), 其零能隙和普通 ARPES 观察到的第一个狄拉克锥一样由时间反演对称性保护. 值得注意的是, 在利用 1.5 和 6 eV 两路激光共同激发的 2PPE 过程 (图 10(a) 的 (ii) 过程) 中, 也能够观察到很类似图 10(b) 的 X 形拓扑表面态, 但这个表面态是第一狄拉克锥在费米面上方形成的镜像, 不是第二狄拉克锥. 在第二狄拉克锥和第一狄拉克锥投影相交的地方, ARPES 信号被共振增强 (图 10(c)^[154]). 类似的现象也在 Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, Sb_2Te_3 , $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ 等材料中被观察到^[155–158], 其中文献^[157,158] 利用能量为 0.5 eV 左右的红外激光作为激发光, 观察到表面态自身的泵浦过程, 发现狄拉克锥的两支信号强度有明显的不同, 也就是说这种过程诱发了热电子的自旋极化流. 利用红外激光作为激发光获得的最重要的结果是实现了电子在时域周期势场中的 Floquet 响应, 即发现了 Floquet 拓扑绝缘体. 这一点将在 3.2.7 节详述.

TI 非平衡态到平衡态的动力学弛豫过程也是 trARPES 研究的重点内容. 利用基于 1.5 eV 激发

光和 6 eV 探测光的泵浦 ARPES, 几个研究组测量了两个光子到达样品的时间差不同的情况下非占据态电子学结构的演变. Sobota 等^[159] 使用的样品是空穴掺杂的 Bi_2Se_3 , 狄拉克点位于费米面以上 (图 11(a) 和图 11(b)). 他们发现 Bi_2Se_3 导带底的载流子寿命很长 (10 ps 量级), 使得导带底可以作为临时的电子库. 进一步的分析表明, 清空导带底载流子的时间常数和清空表面态电子的时间常数相同, 因此导带底通过弛豫向拓扑表面态提供电子, 使表面态在长时间内保持电子填充的状态. Wang 等^[160] 使用的样品是电子掺杂的 Bi_2Se_3 , 狄拉克点位于费米面以下. 他们没有观察到位于导带底的亚稳态 (图 11(c)), 但分析了不同晶格温度下电子温度随时间的弛豫过程, 认为在低晶格温度下声子辅助的表面态-体态耦合不明显, 而在高晶格温度下这类耦合很强.

假如对弛豫过程作高精度的分析, 会发现样品的整体能带结构 (能带的位置) 出现以时间为周期的规则抖动, 这现象由光电子和晶格声子的耦合引起. 分析这类抖动的频率可以探讨 TI 的电声耦合效应. 文献^[161] 利用这个方法分析了 Bi_2Se_3 表面态和体态的振动模式, 发现 TI 导带底 (体态) 的 trARPES 信号强度会以 2.23 THz 的频率作周期性变化, 这一变化被归因于体态与 A_{1g} 声子模式的

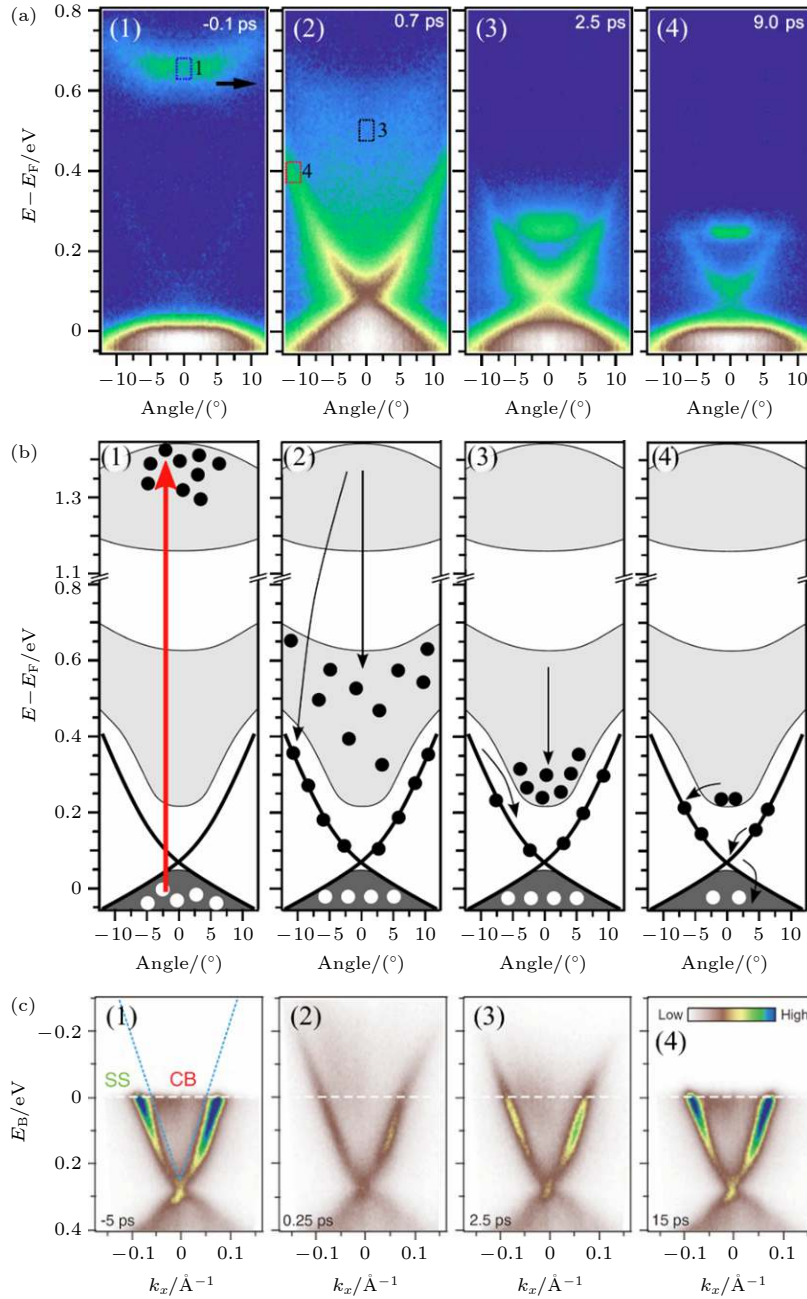


图 11 利用 trARPES 分析 TI 非稳恒态的动力学弛豫过程^[159,160] (a), (b) 空穴掺杂 Bi_2Se_3 的动力学弛豫过程的 (a) 实验数据和 (b) 物理图像示意^[159]. 在 $t \approx 0 \text{ ps}$ 时, 激发光把电子激发到很高的非占据态中; 随着时间推移, 电子逐渐占据较低能的能带. 在 $t = 2.5 - 9.0 \text{ ps}$ 这段时间内, 导带底始终作为电子库向表面态供给电子; (c) 电子掺杂 Bi_2Se_3 的动力学弛豫过程^[160]. 导带底在此实验中不可见

Fig. 11. Studying the relaxation process of the excited state using trARPES^[159,160]: (a), (b) The trARPES result ((a)) and schematics of physical process ((b)) of dynamic relaxation process of hole-doped Bi_2Se_3 ^[159]; (c) dynamic relaxation process of electron-doped Bi_2Se_3 ^[160].

耦合. 另一方面, TI 拓扑表面态的信号变化频率除了 2.23 THz 外, 还有 2.05 THz 的一个 (因而信号出现差拍现象). 这被归因于表面层晶格相比于体晶格的微小差别造成的表面声子软化. 在 Bi_2Te_3 中, trARPES 信号变化频率约为 1.9 THz , 且由于狄拉克锥变形严重, $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ 和 $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ 方向的能带

抖动是反相的^[162].

把时间分辨 ARPES 和 CD-ARPES 结合, 可以获得更深层次的非平衡态动力学信息. Soifer 等^[163] 利用 3.02 eV 的左旋或右旋圆偏振光作为激发光, 6 eV 的 s 线偏光作为探测光, 观察到费米面以上的广大区域均有光电流产生 (表现为 $+k$ 和 $-k$ 的信

号强度不对称性), 且这种光电流在 165 fs 内弛豫消失. 更进一步, 作者对非平衡态能带图中每一个 (k , E) 点的信号上升时间 (信号强度最大值对应的泵浦时间差) 进行了细致的扫描, 结果显示费米面以下能带 (占据态) 加上激发光能量所对应的 (k , E) 位置的上升时间较短, 因而这些位置的非占据态信号主要由直接的光学跃迁形成. 通过分析, 我们可以标定特定时刻下光电子和光空穴对特定光学跃迁的贡献.

把时间分辨 ARPES 和自旋分辨 ARPES 结合, 可以获得非占据态的自旋极化信息. 由于被激发光激发的非占据态 ARPES 信号很弱, 且自旋分辨 ARPES 的效率远低于普通 ARPES, 因而获取这种数据需要长时间的信号积累. 文献 [164] 报道了一组自旋分辨的 trARPES 数据, 在泵浦时间差等于 500 fs 时测得费米面以上 0.4 eV 左右存在一个高自旋极化的区域. 在这个区域里, 两种自旋的电子的弛豫时间有较大差别. 利用完整的相对论一步模型数值计算 (2.4 节) 并与实验比对, 作者指出这个自旋极化区来源于一个拓扑平庸的表面共振态. 进一步的数据表明, TI 的表面态和体态甚至不能用同一个系综来表示, 而需要引入各自的电子有效温度. 因此 TI 中表面态和体态的耦合极弱.

3.2.7 利用 trARPES 构造和研究 Floquet 拓扑绝缘体

trARPES 技术的本质, 是利用局域、相干的高强度激发光构建电磁波与晶体相互作用的场景, 继而利用探测光引起的光电效应观察这种相互作用对样品电子学结构的影响. 可以想象, 光与晶体中电子的相互作用不仅会使电子被激发到非占据态然后弛豫回稳恒态, 更有可能构造完全不同于稳恒态的新的物相. 把这一方法应用到 Bi_2Se_3 系列 TI, 最重要的结果是发现了固体中的时域能带结构, 即 Floquet-Bloch 电子态.

Floquet 定理 [165] 指出, 一个具有时间周期性的哈密顿量 (例如波包形式的单色光) 可以令固体中的电子形成以光子能量为周期的亚稳的本征态, 就像具有空间周期性的哈密顿量 (例如晶体) 可以令电子形成以晶格常数为周期的本征态 (Bloch 态) 一样 (见 2.5 节). 具体到 Bi_2Se_3 系列 TI, 当激发光的光子能量小于 TI 的体能隙 (约 300 meV), 且激发光与探测光时间差很小 (例如小于 500 fs) 时, 可

以观察到 TI 的体态和拓扑表面态在能量轴上以光子能量为间隔重复出现. Wang 等 [166] 2013 年首次观察到这个现象, 并在 2016 年以更高的数据质量重复了这一结果 [167] (图 12(b) 和图 12(c)). 除了探测到狄拉克锥的镜像以外, 还在特定的不同级镜像的交叉点观察到动力学能隙的打开, 从而把 Floquet 能带和图 10(c) 的狄拉克锥投影区别开来. 这种能隙的有无与入射光子的偏振和电子动量的方向有关, 特别是能隙的大小正比于入射光强度的开方. 此外, 文献 [167] 详细研究了入射光的不同偏振对 $+k_x$ 和 $-k_x$ 两个相反动量方向上镜像能带强度的不对称性的影响 (图 12(d)), 指出除了热电子的自旋极化流 [157,158] 外, Volkov 机制对 Floquet 能带的影响不可忽略. 所谓 Volkov 机制, 指的是入射光对光电子的末态 (真空能级) 的调制作用, 区别于 Floquet 机制中入射光对光电子的初态 (就是通常的能带结构) 的调制效应 (图 12(a)). 只有同时引入两个机制的理论计算才能定量解释实验测得的镜像能带强度的不对称性.

3.2.8 利用 ARPES 研究 TI 少层薄膜的电子学性质和拓扑属性

TI 的单层或少层薄膜的物理性质和拓扑属性与 TI 单晶体材料有巨大的区别, 因此利用 ARPES 研究 TI 薄膜有特殊意义. 这些薄膜可以生长在绝缘衬底上, 以模拟悬空 (free standing) 的少层 TI 的电子学行为, 也可以生长在各种不同功能材料的衬底上, 以研究其形成的异质结构的物理性质, 例如构造 TI 和超导体的异质结可用于研究拓扑超导体以及 Majorana 费米子等等. 由于篇幅所限, 本文仅介绍利用 ARPES 研究近似于悬空的 TI 薄膜的几个工作.

首先, TI 薄膜的厚度对其拓扑属性有重要的影响. 原则上, 当样品的厚度下降至只有数个原子层时, 本来互不相干的, 局域在样品上下表面的拓扑表面态波函数会发生可观的交叠, 形成电子隧穿的通路, 使拓扑表面态打开能隙, 从而使 TI 的拓扑性质发生全局的突变, 成为普通的能带绝缘体. 清华大学 Zhang 等 [168] 利用 ARPES 首先在 Bi_2Se_3 薄膜 (生长于双层石墨烯覆盖的 6 H-SiC(0001) 衬底上) 中观察到 6 层以下薄膜的能隙打开, 证实 6 层以下的 Bi_2Se_3 是拓扑平庸的体系 (图 13(a)), 继而在 Sb_2Te_3 薄膜 (生长于 Si(111)- 7×7 衬底

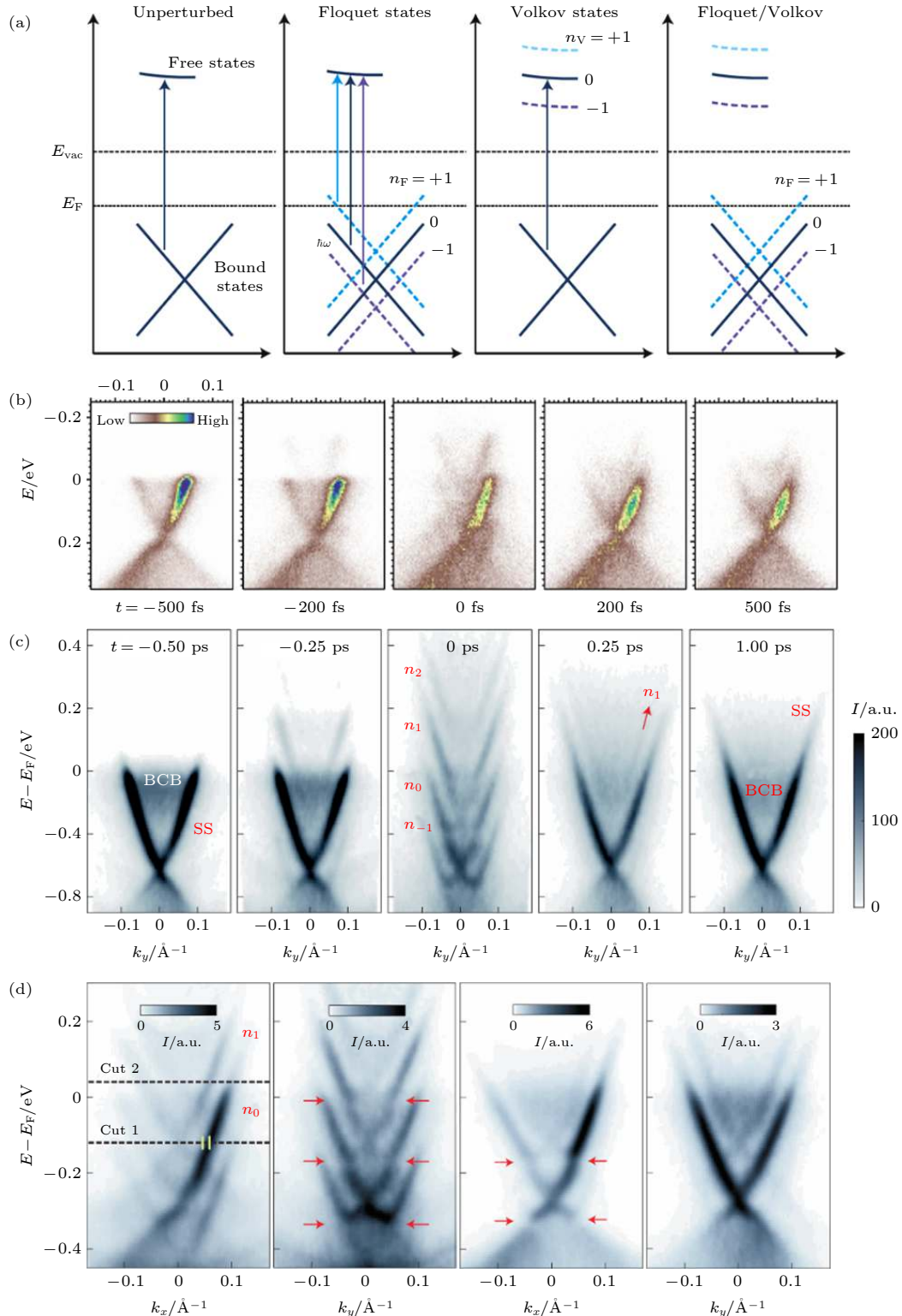


图 12 利用 trARPES 构造和研究 Floquet 拓扑绝缘体^[166,167] (a) 时域能带结构的两种形成机制: Floquet 机制和 Volkov 机制 (见正文)^[167]; (b) 对 Floquet 拓扑绝缘体的首次观测^[166]; (c) 图 (b) 数据的高精度重复^[167]; (d) p 偏振 (左二图) 和 s 偏振 (右二图) 入射光对不同动量方向 (一、三图为 k_x , 二、四图为 k_y) 的 Floquet 能带的影响^[167]. p 偏振时 k_y 方向能带产生 Floquet 能隙, 而 s 偏振时 k_x 方向能带产生 Floquet 能隙 (红色箭头标示能隙位置)

Fig. 12. Realization of Floquet TI by trARPES^[166,167]: (a) Schematics of the Floquet and Volkov mechanisms^[167]; (b) the first experimental observation of a Floquet TI^[166]; (c) a higher quality reproduction of data in Fig. (b)^[167]; (d) influence on the Floquet bands at different momenta under differently polarized light^[167]. Floquet gap (red arrows) appears along k_y/k_x under p/s-polarized light.

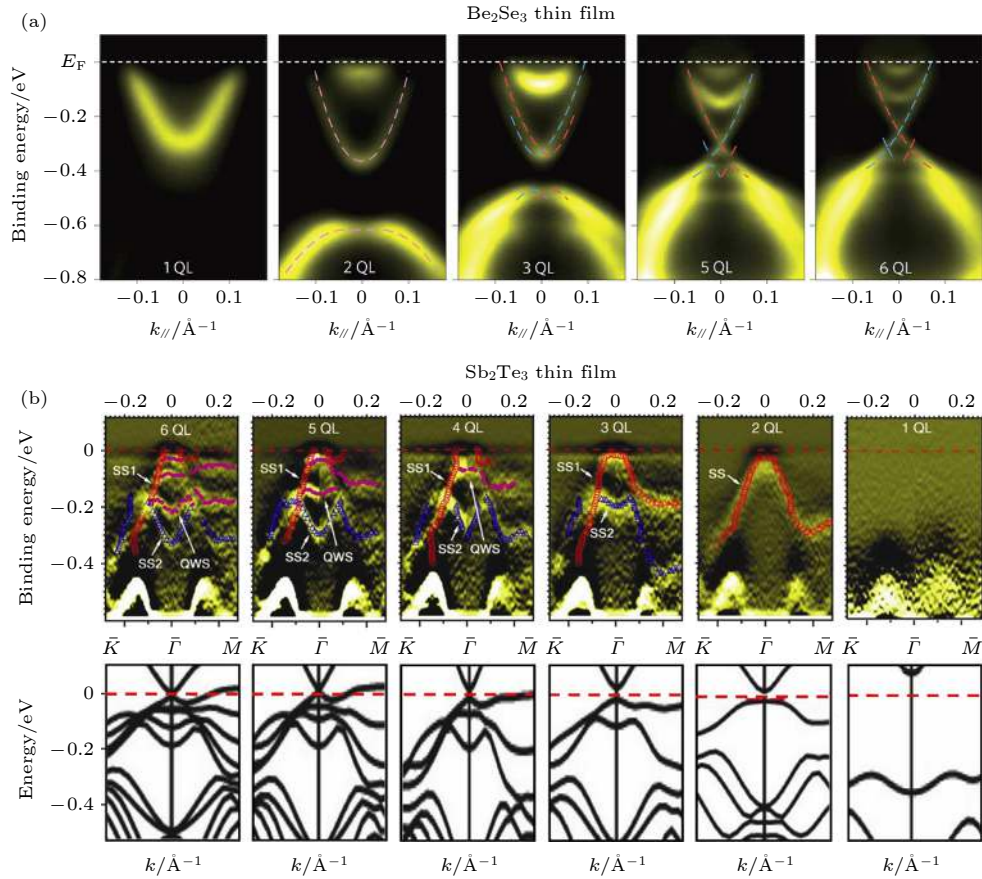


图 13 Bi_2Se_3 系列 TI 少层薄膜的拓扑相变^[168,169]. 从图中可以看到, 6 QL 以下的 Bi_2Se_3 和 5 QL 以下的 Sb_2Te_3 是拓扑平庸的 (a) Bi_2Se_3 少层薄膜的 ARPES 能带结构. 完整的狄拉克锥在 6 QL 样品中形成^[168]; (b) Sb_2Te_3 少层薄膜的二次微分 ARPES 能带结构 (上) 和第一性原理计算结果 (下)^[169]. 结合实验和理论, 可以看出完整的狄拉克锥在 5 QL 样品中形成

Fig. 13. Topological phase transition on few-layer TI films^[168,169]. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ films thinner than 6 QL/5 QL are topologically trivial: (a) ARPES band structure on few layer Bi_2Se_3 films. A well-defined Dirac cone is not present for films thinner than 6 QL^[168]; (b) ARPES band structure (top) and first principles calculation results (bottom) on few layer Sb_2Te_3 films^[169]. A Dirac cone forms in 5 QL and thicker samples.

上) 中以同样方法证实 5 层以下的 Sb_2Te_3 是拓扑平庸的 (图 13(b))^[169]. Neupane 等^[170] 利用自旋分辨 ARPES 指出 Bi_2Se_3 薄膜的拓扑能带的螺旋形面内自旋极化早在 3 层时便出现, 并随着层数的增加而增强. 在完整狄拉克锥最终形成时 (6 层), 自旋极化达到最大值. Landolt 等^[171] 同样利用自旋分辨 ARPES 指出当厚度小于 6 层时, Bi_2Se_3 薄膜带隙上方的能带是类似 Rashba 分裂的抛物线能带, 且其内外圈的自旋极化强度随层数有较大的变化.

第二, TI 薄膜中的原子掺杂、衬底的性质等也对其电子学结构的调控起到关键作用. 在引入掺杂的前提下, TI 薄膜的电子学结构能够被连续调节. 例如在 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 薄膜中改变 x 的值可以在保持体系拓扑性质不变的基础上调控费米能和狄拉

克点的位置^[172,173]; 在 Bi_2Se_3 薄膜中引入铬 (Cr) 原子可以使狄拉克点打开非磁性能隙^[174]; 在 Bi_2Se_3 薄膜中引入铟 (In) 原子能够使狄拉克锥从完全闭合连续调节到打开 1.3 eV 的大能隙^[175]; 在 Bi_2Se_3 薄膜中引入碲 (Sb) 和铅 (Pb) 原子可以有效调节费米面的位置^[176], 等等. 在不引入掺杂原子的情况下, 改变 MBE 生长的条件也能够方便地调控 TI 薄膜的能带结构. Wang 等^[177] 在不同温度的 Si(111)- 7×7 衬底上生长 Bi_2Te_3 薄膜, 通过 ARPES 发现薄膜的费米面 (正相关于电子浓度) 随衬底温度的升高而单调下降. 当衬底温度足够高时, 电子型的 Bi_2Te_3 薄膜转变为空穴型.

3.2.9 小结

Bi_2Se_3 系列 TI 是迄今为止被研究得最多、最深入的拓扑材料. 仅仅利用 ARPES 这一实验工

具,人们就在这个系列的材料中获得了极为丰富的物理信息.它们是 TI 中的“氢原子”,拥有最简单的单个 $\bar{\Gamma}$ 点狄拉克锥的能带结构,另一个 $\bar{\Gamma}$ 点狄拉克锥隐藏在导带深处,不影响输运性质.受到体态的影响,狄拉克锥在远离狄拉克点时会产生六角变形.它们的载流子种类和浓度,以及狄拉克点能隙的开合可以由体掺杂、表面掺杂、制成二维薄膜等方法精确调控.它们的拓扑表面态是高度自旋极化的,自旋方向大致重合于锥的横截面的切线方向.入射光子的能量和偏振等对光电子的自旋有重要的影响,但适当选取入射光参数能够在最大程度上复现电子初态的自旋构型.它们是已知的电子-声子耦合强度最低的材料之一,电子自能的虚部随束缚能和温度的变化极弱,但电声耦合的信号可以由时间分辨 ARPES 测得.利用时间分辨 ARPES,人们还在 Bi_2Se_3 中发现了电子的时域能带结构.从 2008 年至今,对 Bi_2Se_3 系列 TI 的 ARPES 研究跨越十载而历久弥新.这些研究造就了当今凝聚态物理一个罕见的科研热潮,也在很大程度上指引了拓扑材料应用的方向.

3.3 其他含 Bi 的三元和四元拓扑绝缘体

虽然 Bi_2Se_3 系列 TI 是最简单的三维拓扑绝缘体,在物理上极为重要,但要在未来的电子学器件上直接应用它们,仍然不太容易.影响 Bi_2Se_3 系列 TI 应用前景的一个重要因素在于它们的体能隙不够大,也就是说即使通过掺杂或者栅压使它们的费米能处于体导带和体价带之间,成为真正的体绝缘体,它们的体载流子浓度仍然过高,绝缘性仍然不够好.这样一来,纯粹的表面态输运仍会受到体态能态的影响,使器件的性能降低.于是,自拓扑材料面世以来,人们就致力于在 230 个空间群中,在几万种已知和未知的材料中寻找 TI,力求改进 Bi_2Se_3 系列的固有缺陷,引领拓扑材料的实用性研究.在 Bi_2Se_3 系列 TI 被发现后不久,人们就找到了一系列含 Bi 的三元或四元化合物,具有与 Bi_2Se_3 类似的层状结构和不寻常的拓扑属性.下面我们归纳一下利用 ARPES 研究这些 TI 的总体情况.

3.3.1 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 系列拓扑绝缘体

在含 Bi 的三元或四元 TI 中,与 Bi_2Se_3 系列 TI 在晶体结构和电子学结构上最相似的是 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 系列拓扑绝缘体,包括 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$

等,比较准确的通式是 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 中 $x = 0, y = 1$; $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 中 $x = 0, y = 2$), 本文称之为 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 系列 TI. 日本大阪大学 Ren 等^[178]和 Taskin 等^[179]合成了这些材料并测量了它们的输运性质,指出其低温纵向电阻率最高达到 $10 \Omega\cdot\text{cm}$ 量级,比 Bi_2Se_3 系列的 $< 10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ^[180] 高三个数量级.同一小组的 ARPES 测量表明它们都是像 Bi_1Se_3 一样的单狄拉克锥 TI,而且其费米面位置随 (x, y) 值的变化而连续变化,使良好的体绝缘性和能带的精细调控成为可能^[181].

普林斯顿大学 Ji 等^[182]和 Neupane 等^[183]对这些化合物进行了比较系统的 ARPES 研究(图 14),同样发现它们是单狄拉克锥 TI($(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_2\text{S}$ 也是^[184,185]),而 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{S}$ 则是拓扑平庸的普通绝缘体.其 $\bar{\Gamma}$ 点处的体能隙在 $0.25 - 0.3 \text{ eV}$ 之间,稍大于 Bi_2Se_3 的 0.2 eV 和 Bi_2Te_3 的 0.15 eV . $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的能隙较大,约为 0.3 eV ,但它的狄拉克点与体价带顶比较接近(图 14(c)); $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 的能隙约为 0.25 eV ,小于 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$,但它的狄拉克点能量显著高于体价带顶,所以狄拉克点的量子输运比较容易探测(图 14(f))^[183].

除了能隙略大以外, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 系列 TI 相比 Bi_2Se_3 系列也有其他的相同点与不同点. Shikin 等^[186]利用 CD-ARPES 和 SARPES 研究 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$,发现 CD 信号和自旋极化信号在狄拉克锥的两支上均相反,和 Bi_2Se_3 系列一样. Neupane 等^[187]利用 CD-ARPES 研究 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$,发现它的 CD 信号随着入射光子能量的变化发生正负交替,也和 Bi_2Se_3 系列一样.值得注意的是, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 和其他 TI 对红外激发的响应有很大的区别. Neupane 等^[188]利用 1.47 eV 的激发光和 5.9 eV 的探测光组成的泵浦 ARPES 研究几类 TI 的非平衡电子态,发现其他 TI(例如 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 和 GeBi_2Te_4) 的弛豫过程在几个 ps 内即趋于结束,表现为费米面以上的 ARPES 信号趋于消失;但 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的弛豫过程时长达到 100 ps 量级,而且在激发光脉冲接触样品 $4 \mu\text{s}$ ($= 4 \times 10^6 \text{ ps}$) 后,尽管弛豫已经完成,但费米面以上 100 meV 以内的电子态仍然非常清晰.也就是说, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的拓扑电子态的寿命比其他 TI 长六个数量级以上.出现这种现象的原因,文章认为是电子热扩散的维度不一样.由于其他 TI 的绝缘性不够好,电子的热扩散主要是三维的,因此弛豫时间很短; $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的绝缘性较好,所以

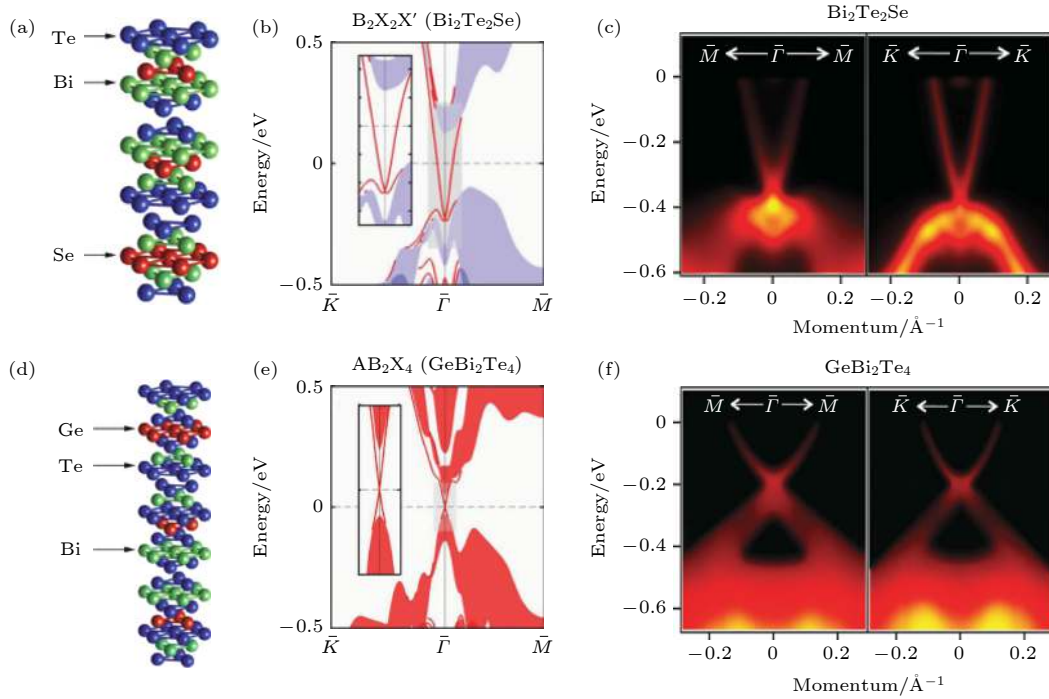


图 14 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 与 GeBi_2Te_4 的 ARPES 能带图^[183] (a)—(c) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的 (a) 晶体结构, (b) 第一性原理计算的体态和表面态, 以及 (c) 沿两个高对称方向的 ARPES 能带图; (d)—(f) 同 (a)—(c), 但体系为 GeBi_2Te_4 . 由图可见, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 和 GeBi_2Te_4 都是具有 $\bar{\Gamma}$ 点单一狄拉克锥的强三维 TI

Fig. 14. ARPES band structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ and GeBi_2Te_4 ^[183]: (a) Crystal structure, (b) bulk and surface states by ab initio calculations, and (c) ARPES bands along two high symmetry directions, of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$; (d)—(f) Same as (a)—(c) but for GeBi_2Te_4 . It is clear that both compounds are 3 D TIs with a single Dirac cone at $\bar{\Gamma}$.

热扩散主要由表面态电子参与, 这一弛豫过程由于维度的限制而非常缓慢.

3.3.2 GeBi_2Te_4 系列拓扑绝缘体

与 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 系列几乎同时被发现的 $\text{Ge(Pb)Bi}_2\text{Te}_4$ 系列 TI 也被研究得比较多. 这一类 TI 的通式可以写成 AB_2X_4 , $A_2B_2X_5$, AB_4X_7 , AB_6X_{10} 等 ($A = \text{Ge}, \text{Pb}$; $B = \text{Bi}, \text{Sb}$; $X, X' = \text{Se}, \text{Te}$), 其中的 $AB_{2n+2}X_{3n+4}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) 系列由 AB_2X_4 七重层和 B_2X_3 五重层这两种结构单元交替组成. 它们与下文将要详述的 MnBi_2Te_4 系列磁性 TI (见 4.2 节) 具有完全一样的晶体结构, 二者的主要区别有: 1) 本系列 TI 没有磁性原子 Mn, 因而不具备磁性; 2) 本系列 TI 的 2, 2, 5 相、3, 2, 6 相等单晶 (如 $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$) 已被合成^[189–192]; 3) 除了含 Te 的系统外, 含 Se 的 PbBi_2Se_4 系列化合物也已被合成. PbBi_2Se_4 的少层薄膜可利用分子束外延方法生长^[193], 但通过 Bridgman 方法生长的单晶并不形成 PbBi_2Se_4 七重层或 $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ 九重层之类, 而是形成通式为 $[(\text{PbSe})_5]_n[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]_m$ 的复杂结构 ($n, m = 1, 2, \dots$), 可以被看作一种天然的

异质结构^[194].

理论计算 (如文献^[195]) 和 ARPES 测量均说明, 这个系列的绝大部分化合物是像 Bi_2Se_3 一样的单狄拉克锥 TI. Neupane 等^[183] 给出了真空解理和钾原子表面掺杂后 GeBi_2Te_4 的 ARPES 能带结构 (图 14(f)); 广岛大学 Okamoto 等^[196] 利用 SARPES 测量了它的能带自旋; Sterzi 等^[197] 利用 p 和 s 线偏振入射光分别测量能带并把所得数据相减, 以此研究它的能带宇称反转, 所得结果均证实了 GeBi_2Te_4 的强三维 TI 属性. Muff 等^[198] 利用 ARPES 和 SARPES 证实了 $\text{GeBi}_{4-x}\text{Sb}_x\text{Te}_7$ 的拓扑属性并指出 x 值的变化会引起费米能 (载流子浓度) 的变化, 且在某一 x 值区间, 样品表面和体材料的载流子属性相反. Souma 等^[199] 和 Kuroda 等^[200] 分别给出了 $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$ 为强三维 TI 的 ARPES 证据, 广岛大学 Okuda 等^[201] 利用 ARPES 和 SARPES 研究 PbBi_4Te_7 的能带结构和自旋纹理, 得出与 Bi_2Se_3 系列 TI 类似的结果. 不过由于 PbBi_4Te_7 具有两个不同的解理面, 而拓扑表面态的空间分布主要集中在 PbBi_2Te_4 层, 所以当样品

在 Bi_2Te_3 层解理时, 表面态隐藏在一个五重层以下, 因而作者称之为“隐藏的拓扑表面态”. Shvets 等^[202] 利用 ARPES 和 SARPES 指出 Se 掺杂的 $\text{PbBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$ 在 $x = 2, 2.6$ 时也是 TI. 根据文中的理论计算, Se 含量越多, 体系的体能隙越大. PbBi_2Se_4 (未成功生长) 的体能隙可以达到约 300 meV. Nakayama 等^[203] 成功生长并利用 ARPES 研究了天然异质结构 $(\text{PbSe})_5[(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3]_m$ 的其中两个成员 ($m = 1, 2$), 指出相比于 Bi_2Se_3 ($m = \infty$) 来说, $m = 2$ 结构的狄拉克锥打开了一个 100 meV 量级的能隙, 而 $m = 1$ 结构更是只有一个抛物线形的能带通过费米能. 这种变化规律和 Bi_2Se_3 系列 TI 的少层薄膜非常类似, 文章认为 m 值较小时 PbSe 和 Bi_2Se_3 的界面密度比较大, 所以由界面引致的有限尺寸效应比较明显. ARPES 观察到的能隙正是来自不同结构单元形成的界面之间的耦合.

3.3.3 TlBiSe_2 系列拓扑绝缘体

对 TI 的大能隙和体绝缘性的追求也导致 TlBiSe_2 系列拓扑绝缘体的发现. 这一系列的通式为 TlBX_2 ($B = \text{Bi, Sb}; X = \text{S, Se, Te}$), 其最小结构单元包含 Tl-X-B-X 四个二维的原子层, 而一个单胞包含三个最小结构单元. 以 Sb 取代 Bi 可以调节费米能的位置, 而变换 X 位原子可以调节体系的自旋轨道耦合强度. 这一类 TI 最大的特点是它们的狄拉克点几乎位于体能隙的中心, 有利于拓扑量子输运行为的探测. Kuroda 等^[204]、Sato 等^[205] 和 Chen 等^[206] 分别通过 ARPES 测得其 $\bar{\Gamma}$ 点狄拉克锥, 其中 Kuroda 等^[204] 的论文指出 TlBiSe_2 的狄拉克锥比 Bi_2Se_3 的要直, 也就是说线性色散更典型; Sato 等^[205] 的论文认为 TlBiSe_2 的体能隙有 350 meV, 比 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 系列还略大一些; 而 Chen 等^[206] 认为其体能隙大小是 200 meV 左右. Kuroda 等^[207] 通过调节三个元素的比例有效地调节了费米能的位置, 使体系进入体绝缘区间. Nomura 等^[208] 比较了 $\text{Pb}(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_4$, Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 和 TlBiSe_2 这几种 TI 的面外自旋极化强度, 指出它与 TI 狄拉克锥的六角变形程度呈正相关.

因为 TlBiSe_2 系列材料的自旋轨道耦合强度可以通过 X 元素的选择来方便地调节, 且在调节的过程中不会出现额外的结构相变, 因此这个材料是观测凝聚态体系从普通绝缘体到拓扑绝缘体的

相变的最佳选择之一. 这种拓扑相变不同于结构相变或磁性相变, 其相变前后的空间群并不产生突变, 而是材料整体的拓扑不变量 (如主拓扑数 ν_0) 从普通绝缘体的零突变到 TI 的 1, 伴随着正值体能隙的闭合和负值体能隙的打开. Xu 等^[209] 利用 ARPES 和 SARPES 研究 $\text{TlBi}(\text{S}_{1-\delta}\text{Se}_\delta)_2$ 的电子学结构, 在 δ 值变化时首次观察到拓扑相变的全过程, 并通过测量拓扑表面态在狄拉克点上下自旋螺旋方向的反转确认体系在 $\delta \geq 0.6$ 时为三维 TI. 由图 15 可见, 当 δ 值从零开始增大 (即自旋轨道耦合增大) 时, 体系的体能隙开始减小. 到 $\delta = 0.6$ 时, 体能隙完全闭合. 此时体系恰好位于普通绝缘体和 TI 的相变点, 体能态和拓扑表面态完全重合, 表现为体能态的两支亮度突然增强. 理论上, 这一相变点可以理解为一个相变区, 系统在相变区中依次经历狄拉克半金属-外尔半金属-狄拉克半金属的转变. 实际上, Neupane 等^[40] 在讨论狄拉克半金属 Cd_3As_2 时提到了 $\text{TlBi}(\text{S}_{1-\delta}\text{Se}_\delta)_2$ 在 $\delta \approx 0.5$ 时也是一个狄拉克半金属, 但文中没有给出这一结论的决定性证据——狄拉克型的线性面外色散. 当 $\delta > 0.6$ 时, 导带进一步下降而价带进一步上升, 体能隙由于导带和价带的杂化而重新打开, 但其能量可定义为负值. 这体现在新形成的价带变成 M 形, 而新的导带变成 W 型 (图 15(c), 最右侧小图). 这个拓扑相变的过程伴随着能带自旋的变化, 由普通绝缘体的自旋筒并变为 TI 的自旋螺旋纹理. 同一文献的 SARPES 数据表明这种自旋纹理在狄拉克点的上下是反向的, 这与理论预言相符^[209].

Ando 小组对这一拓扑相变的后续测量揭示了更为丰富的物理图景. 文献^[210] 证实了 $\delta \approx 0.5$ 时的拓扑相变, 但在 $0.6 < \delta < 0.9$ 这个区间内, 作者观察到 $\text{TlBi}(\text{S}_{1-\delta}\text{Se}_\delta)_2$ 虽然是个 TI, 但其拓扑表面态实际上打开了一个达到 100 meV 量级的能隙, 且 δ 越靠近 0.5, 能隙越大. 对于这一点, 文章并未给出完整的解释, 只是提到它也许可以和高能物理中的 Higgs 质量形成机理类比. 文献^[211] 对 $0.6 < \delta < 1$ 以及 $\delta = 0$ 的样品作了系统的 SARPES 测量, 发现虽然狄拉克锥在 $0.6 < \delta < 0.9$ 区间中存在能隙, 但作为拓扑表面态特征的自旋动量锁定行为在这一区间仍然存在, 只是越靠近相变点, 自旋极化的程度越低. $\bar{\Gamma}$ 点的面外自旋分量则在全区间严格为零, 表明能隙的打开和磁性无关.

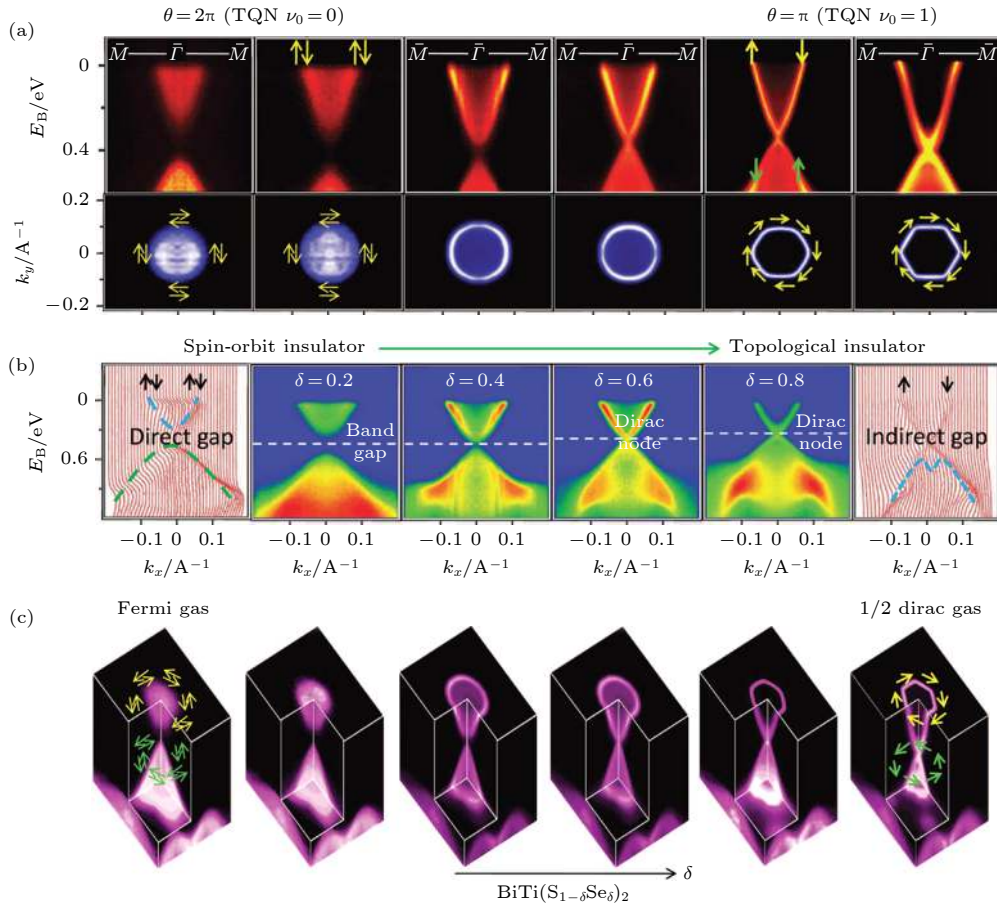


图 15 $\text{TlBi}(\text{S}_{1-\delta}\text{Se}_\delta)_2$ 体系中的拓扑相变^[209] (a) 沿 $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 方向的 ARPES k - E 图, 样品自左至右分别为 $\delta = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 和 1.0 (下同). 由图可见体系从一个普通绝缘体 ($\delta < 0.6$) 转变成一个拓扑绝缘体 ($\delta \geq 0.6$). 普通绝缘体的“轴子角参数” $\theta = 0$ 或 2π , 等价于主拓扑数 (TQN) $\nu_0 = 0$; 拓扑绝缘体的“轴子角参数” $\theta = \pi$, 等价于主拓扑数 $\nu_0 = 1$; (b) 对应样品的费米能 ARPES 扫描, 箭头标示自旋取向和简并情况; (c) 对应样品的表面态和体能带色散情况 (左右两小图是能量分布曲线); (d) 对应样品的三维能带色散图

Fig. 15. Topological phase transition in $\text{TlBi}(\text{S}_{1-\delta}\text{Se}_\delta)_2$ ^[209]: (a) ARPES k - E maps along $\bar{\Gamma}-\bar{M}$, for $\delta = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1.0 (left to right). The system evolves from a normal band insulator ($\delta < 0.6$) to a TI ($\delta \geq 0.6$). The axion angular parameter $\theta = 0$ or 2π for a normal insulator [equivalent to the topological quantum number (TQN) $\nu_0 = 0$], while $\theta = \pi$ for a TI; (b) ARPES maps at E_F ; (c) bulk and surface band dispersion (EDCs for $\delta = 0$ and 1), and (d) 3 D band dispersion maps, for corresponding values of δ .

3.3.4 小结

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 系列、 GeBi_2Te_4 系列、 TlBiSe_2 系列等几类含 Bi 的拓扑绝缘体在晶体结构和电子结构上都与 Bi_2Se_3 系列比较相似. 它们都具有范德华力结合的层状结构, 其拓扑不寻常属性在能带上都表现为 $\bar{\Gamma}$ 点的单个狄拉克锥, 因而也是最简单的拓扑绝缘体. 在电子结构的细节上, 这几类 TI 又有所不同: $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 系列 TI 体能隙较大, 绝缘性能较好; GeBi_2Te_4 系列 TI 的相图非常复杂, 蕴含的物理图像也非常丰富. 对它们的系统性研究同时有助于理解 MnBi_2Te_4 系列磁性 TI 的生长方法和能带演化规律. TlBiSe_2 系列 TI 狄拉克点位于锥的正中, 暴露性最好, 是研究拓扑相变和拓扑运输的

最佳系统之一. 可以预见, 随着拓扑绝缘体的研究进入器件设计与开发阶段, 这些 TI 的研究和应用将会迈上一个新的台阶.

3.4 HgTe

HgTe 是个拓扑绝缘体, 这其实早就被大家所熟知. 因为 HgTe 与 CdTe 构成的异质结是第一种被理论提出并被输运实验证实的二维拓扑绝缘体 (量子自旋霍尔绝缘体)^[7,8], 所以说拓扑绝缘体的研究奠基于 HgTe 也不为过. 具体来说, 当 HgTe - CdTe 异质结中 HgTe 层的厚度在一个临界值 ($d_c = 6.35 \text{ nm}$) 以上时, HgTe 的两个宇称不同的能带 (Γ_6 和 Γ_8 的上半部分) 会发生反转, 导致全局的拓扑相变^[7]. 既然 HgTe 薄膜在比较厚的时候是拓扑

的, 那么它的单晶肯定也是拓扑的. 实际上早期的理论工作也揭示了 HgTe 体材料的拓扑不寻常性质^[212–214], 只不过人们一直致力于研究其异质结的二维拓扑性, 忽略了三维的情况而已. 相比于上文说到的几类含 Bi 的 TI, HgTe 有两个显著的不同点. 第一, 闪锌矿结构的 HgTe(空间群为 $F\bar{4}3m$, 第 216 号) 没有空间反演对称性, 而这样的拓扑材料备受重视. 第二, 除了能量反转的两个能带外, HgTe 还有一条与拓扑无关的能带 (Γ_8 的下半部分) 通过 Γ 点. 在晶格未受应力产生畸变的情况下, Γ_6 和 Γ_8 的上半部分之间形成狄拉克锥, 但 Γ_8 的上下部分重合于 Γ 点, 令系统的体能隙为零.

这个能隙只有晶格受到应力时才会打开, 使系统成为真正的三维拓扑绝缘体^[215].

利用 ARPES 研究 HgTe 体材料的文献比较少, 值得提及的有 Brüne 等^[216] 和 Liu 等^[217] 的工作 (笔者是后一工作的主要完成人). Brüne 等^[216] 的论文主要研究 HgTe 体材料的输运行为, 指出其拓扑表面态可以导致量子化的霍尔效应. 从文中唯一的 ARPES k - E 图可以看到, 在类似倒置抛物线的 Γ_8 能带下半部分内部存在一个 Λ 型的线性能带, 这就是 HgTe 的狄拉克锥 (的下半部分). Liu 等^[217] 的论文运用多种 ARPES 技术对 HgTe 的能带做了十分系统的测量 (图 16, 图 17). 图中

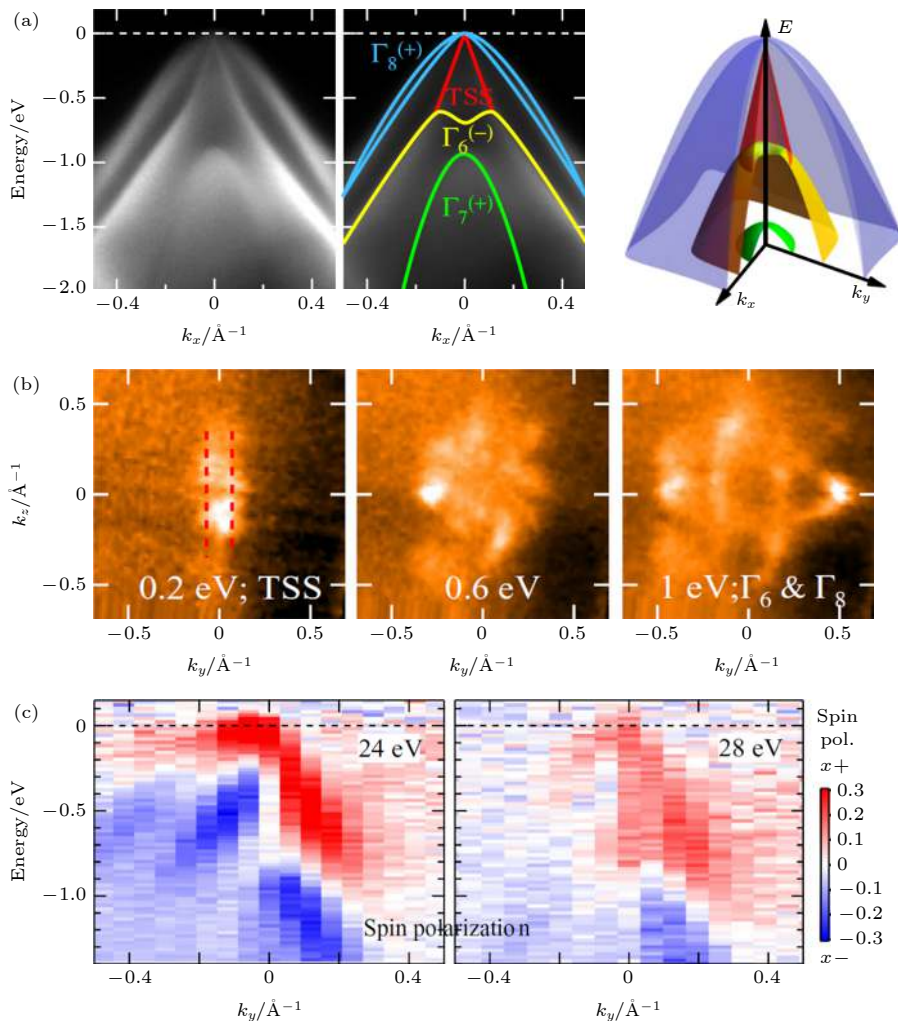


图 16 HgTe 单晶的 ARPES 研究^[217] (a) 过 Γ 点的 ARPES k - E 图 (左) 及各能带的色散情况示意 (右). TSS: 狄拉克锥拓扑表面态; (b) 能带的 k_x - k_y - E 三维色散示意, 各能带颜色同图 (a); (c) TSS 和体态的 k_z 色散, 可见 TSS 在 k_z 方向无色散, 而其他能带色散非常明显; (d) SARPES 测得的 TSS 自旋极化, 可见狄拉克锥的自旋动量锁定行为

Fig. 16. ARPES on single crystal HgTe^[217]: (a) ARPES k - E map (left) and guides-for-the-eye band dispersion (right). TSS: topological surface state (Dirac cone); (b) schematic k_x - k_y - E 3 D band dispersion; (c) k_z dispersion of the TSS and the bulk states. TSS has no k_z dispersion, while other bands show clear out-of-plane dispersive pattern; (d) spin polarization detected with SARPES, showing the spin-momentum lock behavior.

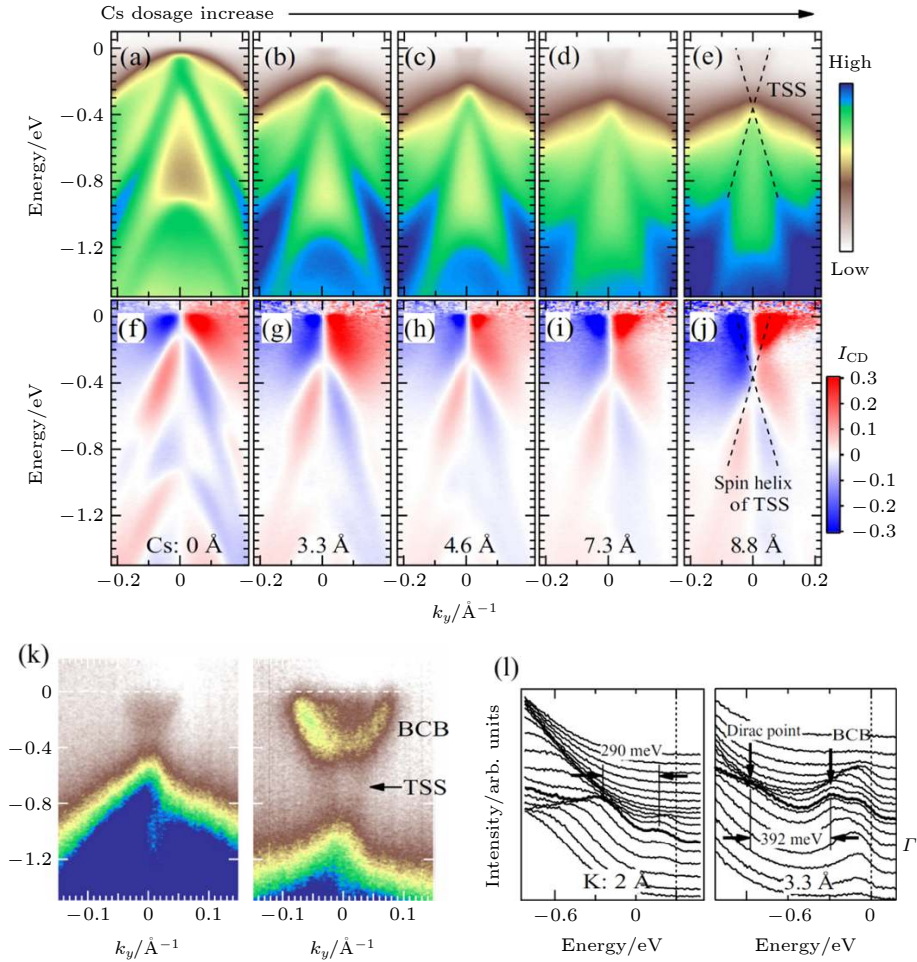


图 17 表面掺杂 HgTe 单晶的 ARPES 研究^[217] (a)—(e) 碱金属 Cs 当量增加时能带的变化. 显然狄拉克锥的上半部分变得可见, 且 Γ_8 能带上下两支之间存在能隙; (f)—(j) 对应的 CD-ARPES 信号, 表明锥的上半部分具有典型的拓扑表面态特征; (k) 碱金属 K 当量增加时能带的变化; (l) 图 (k) 的能量分布曲线, 显示体能隙从 290 meV 增加到 392 meV

Fig. 17. ARPES on surface-doped HgTe single crystals^[217]: (a)–(e) Band evolution as Cs dosage increases. The upper half of the Dirac cone becomes visible, and a gap exists between the upper and the lower Γ_8 band; (f)–(j) corresponding CD-ARPES signal, indicating the topological nature of the upper cone; (k) band evolution as K dosage increases; (l) EDCs of Fig. (k), showing an increase of the gap, from 290 to 392 meV.

的能带情况和文献 [216] 一致, Λ 型的狄拉克锥非常明显. 它不能用普通的体能带第一性原理计算得到, 而只能用 slab calculation 获得, 而且 ARPES k_z 色散测量证明这个能带在 k_z 方向没有色散 (图 16(c)), 这充分显示了它的表面性质. SARPES 测量进一步证实它具有拓扑表面态特有的自旋动量锁定行为, 从而证实这个 Λ 型的能带的确是拓扑不寻常的狄拉克锥 (图 16(d)). 在 HgTe 表面掺杂碱金属原子 (电子掺杂) 可以使费米能抬升, 令狄拉克锥的上半部分变得可见 (图 17). 有趣的是, ARPES 观测发现费米能抬升后 Γ_8 能带的上下两半在 $\bar{\Gamma}$ 点并不重合, 即形成了一个体能隙, 而费米能可以通过调节碱金属的当量方便地放置于能隙中, 使系统处于体绝缘区. 进一步的实验 (图 17(k) 和图 17(l))

发现, 当掺杂原子增多时, 体能隙会增大. 对这一现象, 文献 [217] 通过第一性原理计算指出, HgTe 表面的原子重构可能具有和应力类似的作用, 使 Γ_8 能带打开一个 100—150 meV 的本征能隙. 根据 ARPES 数据, 可以猜想碱金属原子会进一步扰动表面的晶格, 使能隙随着掺杂原子浓度的增加而增加, 直至达到将近 400 meV (图 17(l)). HgTe 单晶的这些性质是此前的计算和实验没有料想到的, 为这个体系带来了更丰富的物理内涵.

3.5 半 Heusler 化合物拓扑绝缘体

半 Heusler 化合物拓扑绝缘体和 HgTe 是一脉相承的. 半 Heusler 化合物的通式为 XYZ, 其结构可被看作利用第三元素填充间隙位置的闪锌矿晶

格, 即用 X^{n+} 离子填充 $(YZ)^{n-}$ 闪锌矿亚晶格. 其中的 X 和 Y 原子具有阳离子特征, 而 Z 原子可被视为阴离子. 它们和 HgTe 具有相同的空间群 ($F\bar{4}3m$), 也破缺空间反演对称性 [218]. 这些材料的拓扑相变机制也和 HgTe 和 CdTe 中的类似: 以原子序数较大的元素替代较小的, 可使体系的自旋轨道耦合大大增加, 从而使 Γ_6 能带和 Γ_8 能带的上半部分在 $\bar{\Gamma}$ 点附近靠近、接触和再次分离, 形成负的体能隙和狄拉克锥拓扑表面态. 2010 年斯坦福大学 Chadov 等 [219] 和 Lin 等 [220] 和同时发文, 从第一性原理计算指出平均原子序数比较大的一系列半 Heusler 化合物是三维 TI (图 18(a)). 这一系列 TI 成员众多, 其中的晶体学、电子学和超导等参数的固有灵活性为科学和技术探索提供了多维度的支持.

半 Heusler 化合物 TI 的 APRES 研究也相对较少, 主要原因是技术性的: 由于半 Heusler 化合物是面心立方的闪锌矿结构, 不像含 Bi 的层状化合物那样具有天然的解理面, 所以它们的单晶在真空中的解理成功率很低. 半 Heusler TI 的第一份 ARPES 文献 [221] 是笔者 2011 年时在 Kaminski 小组完成的, 文中给出了 $RPtBi$ ($R = Lu, Dy, Gd$) 的高分辨费米面扫描图和 k - E 图 (图 18(b) 和

图 18(c)). 由数据可见, 实验得到的费米能在理论计算的费米能以下, 即体系具有本征的 p 型掺杂. 这些化合物有两对 (四支) 大致线性的能带通过费米面. 它们明显由同一能带自旋劈裂而成, 自旋相同的两支在费米能以上应该是分别接合的. 当时我们没有找到过费米面狄拉克能带为奇数的确实证据, 从而未能确定系统的拓扑性质. 2016 年上海科技大学 Liu 等 [222] 重新研究这个体系, 发现它在费米面以下约 0.5 eV 处有一对类似 Rashba 劈裂的能带 (图 18(d)). 通过与理论计算的比对以及 CD-ARPES 分析, 作者认为它就是半 Heusler TI 的狄拉克锥. 笔者基本认可这一观点, 只是觉得文中把这个狄拉克锥看作与其旁边的能带接合比较违反直觉, 毕竟狄拉克锥的每一支都必须分别与体导带和体价带接合, 而这种接合关系可能像单晶金 [116] 一样是较难测量的.

研究半 Heusler TI 电子学结构的另一种方法是利用 MBE 生长其薄膜, 然后利用 ARPES 测量薄膜的能带. 当薄膜足够厚时, 它的能带和单晶的没有区别. Logan 等 [223] 利用这个方法测量了 LuPtSb 的能带结构. 理论上, LuPtSb 的体能隙非常接近零, 就是说它处在普通绝缘体和拓扑绝缘体

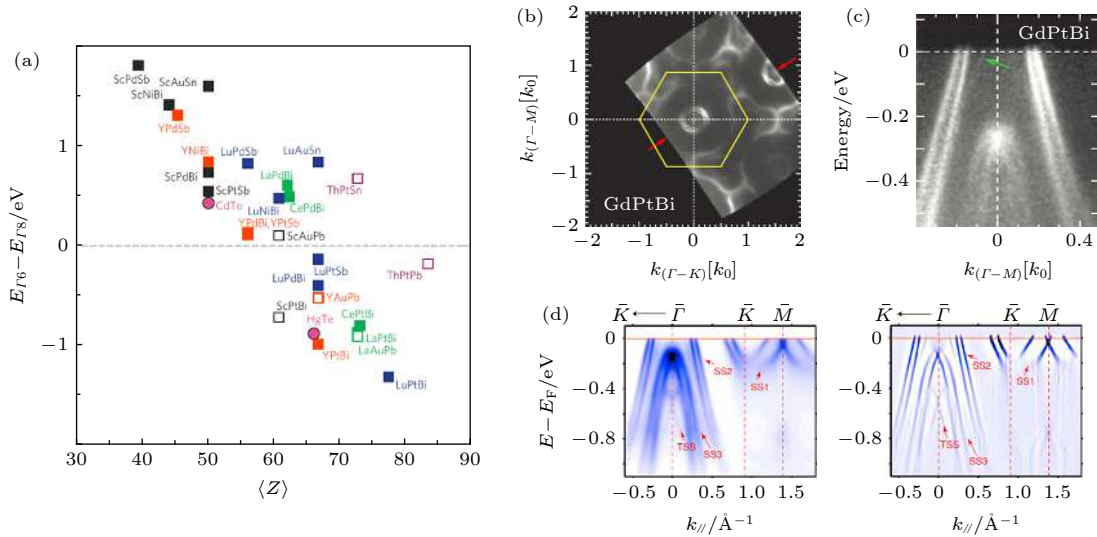


图 18 半 Heusler 拓扑绝缘体的 ARPES 研究 [219,221,222] (a) 第一性原理计算给出的典型半 Heusler 化合物的体能隙 ($E_{T6} - E_{T8}$) 大小与体系平均原子序数 ($\langle Z \rangle$) 的联系 [219]. 体能隙大于零表示体系为普通绝缘体, 体能隙小于零表示体系为拓扑绝缘体. 由图可见, $\langle Z \rangle$ 比较大 (即自旋轨道耦合比较大) 的体系更倾向于成为拓扑绝缘体; (b) 半 Heusler TI GdPtBi 的 ARPES 费米能扫描 [221]; (c) GdPtBi 的过 $\bar{\Gamma}$ 点能带图 [221]; (d) 另一个半 Heusler TI LuPtBi 的过 $\bar{\Gamma}$ 点能带图 [222], 左图为原始数据, 右图为二次微分后的能带. TSS: 拓扑表面态

Fig. 18. ARPES on half Heusler TIs [219,221,222]: (a) Bulk band gap ($E_{T6} - E_{T8}$) of typical half Heusler compounds as a function of the system's average atomic number $\langle Z \rangle$ [219]. Positive/negative gap represents normal insulator/TI. Compounds with larger $\langle Z \rangle$ (larger SOC) are prone to become TIs; (b) ARPES map at E_F on GdPtBi [221]; (c) ARPES band dispersion on GdPtBi [221]; (d) ARPES band dispersion on LuPtBi [222]. Left: raw data. Right: second derivative band map.

的分界线附近. ARPES 和 SARPES 实验结果表明它和 LuPtBi 一样具有狄拉克锥拓扑表面态, 也就是说它其实是一个 TI 而非普通绝缘体.

3.6 小结

本章回顾了几类主要的强三维拓扑绝缘体的 ARPES 研究. 强三维拓扑绝缘体是近来层出不穷的拓扑材料中研究历史最长, 也最为人熟知的一类, 具有非常典型的狄拉克锥拓扑表面态和自旋螺旋纹理. 它的范围绝不仅限于文中介绍的几种. 最近完成的对所有已知或未知单晶材料的拓扑穷举^[26-30]表明, 拓扑绝缘体的种类极为繁多, 物理信息极为丰富. ARPES 作为探测材料电子学结构, 特别是表面电子学结构的强大实验工具, 在拓扑绝缘体的研究中扮演着举足轻重的作用, 以至于人们在获得一个新材料的单晶, 进行简单输运测量以后, 会首先进行 ARPES 测量, 以确定材料的拓扑属性和基本的能带参数. 更细致的 ARPES 表征手段, 包括对时间、空间、自旋敏感的 ARPES 技术, 则被应用于探讨拓扑绝缘体的自旋构型、非平衡弛豫和电声耦合强度等物理信息. ARPES 独一无二的 k 空间直接探测能力将帮助人们越来越深入地认识拓扑材料电子学结构, 并以此指导未来的拓扑自旋电子学和拓扑量子计算的研究和应用.

4 磁性拓扑绝缘体的 ARPES 研究

相比于强三维拓扑绝缘体来说, 由拓扑体系中的铁磁或反铁磁长程序构造的磁性拓扑绝缘体的研究目前尚处于起步阶段. 在磁性拓扑材料中, 时间反演对称性的缺失将带来崭新的物理现象. 例如当铁磁序被引入到三维拓扑绝缘体中时, 原本有效质量为零的狄拉克锥表面态将具有等效的非零质量, 狄拉克点的上下将形成磁性能隙. 当费米面恰好位于磁性能隙之中时, 非局域量子输运和手性拓扑边缘态将带来一种全新的宏观量子现象——量子反常霍尔效应 (quantum anomalous Hall effect, QAHE). 2013 年清华大学薛其坤课题组利用铁磁掺杂的三维拓扑绝缘体在极低温下实现了 QAHE. 此结果其后被几个研究小组重复并拓展, 标志着凝聚态物理学又一里程碑式的突破^[31-36]. 此后人们又在以 MnBi_2Te_4 为代表的化合物中发现了化学配比的铁磁/反铁磁拓扑绝缘体, 其较大的磁性能

隙把量子化的霍尔电导的实现温度提高了一个数量级. 磁性拓扑体系的研究将使拓扑材料的内涵由基于 230 个空间群的非磁世界拓展到基于 1651 个磁性 (Shubnikov) 空间群的三维磁基态的海洋, 其中新颖的物理现象和可能的应用价值目前尚未被充分发掘.

与上述的总体研究脉络相似, 磁性拓扑绝缘体的 ARPES 研究也大致经历了两个阶段. 第一个阶段的研究对象主要是磁性掺杂的拓扑绝缘体, 即在三维 TI 中以体掺杂或表面掺杂的方式引入磁性杂质, 例如 Fe, Cr, Mn 原子等. 这些杂质有时会同形成长程磁序, 使样品整体表现出例如磁滞回和面外自旋极化等磁性拓扑绝缘体的特征. 第二个阶段的研究对象是化学配比的体材料的磁性拓扑绝缘体化合物, 以 MnBi_2Te_4 为代表. 这一族化合物的体材料是反铁磁的, 但其少数层薄膜材料在层数为奇数时表现出铁磁性. 下面分别介绍这两个阶段的代表性 ARPES 研究.

4.1 磁性掺杂拓扑绝缘体的 ARPES 研究

由于预期能够实现 QAHE, 磁性掺杂的三维 TI 从一开始就引起了研究者的莫大兴趣, 利用 ARPES 研究三维 TI 的几份最早的文献对磁性掺杂就有所提及. 2010 年斯坦福大学 Chen 等^[224]首次利用 ARPES 系统地研究了磁性掺杂 TI 的能带结构 (图 19). 他们发现在 Bi_2Se_3 中引入少量取代 Bi 位的铁磁杂质, 例如 Fe 和 Mn, 能够令原来无能隙的拓扑表面态在狄拉克点打开能隙, 即令体系表面的狄拉克准粒子具有非零的有效质量. 这个磁性能隙的大小和杂质的浓度呈正相关. 更进一步, 由于 Mn 比 Fe 少一个电子, Mn 掺杂在使狄拉克锥打开能隙的同时也能对 Bi_2Se_3 系统进行空穴掺杂. 当 Mn 浓度在 1% 的时候, 系统的费米能刚好位于狄拉克点的能隙中, 实现了 QAHE 要求的体态和表面态的绝缘. 由于使用了体材料样品, 本文并未讨论由有限尺寸效应导致的能隙打开和时间反演破缺导致的磁性能隙的异同.

2012 年普林斯顿大学 Xu 等^[225]利用自旋分辨 ARPES 进一步研究铁磁掺杂和普通掺杂的 TI 薄膜的能带属性, 揭示了磁性带隙的一个关键性质: $\bar{\Gamma}$ 点带隙上下的能带具有很强的朝向样品 z 方向 (面外) 的自旋 (图 20). 文章首先通过 X 射线磁圆二色性 (X-ray magnetic circular dichroism,

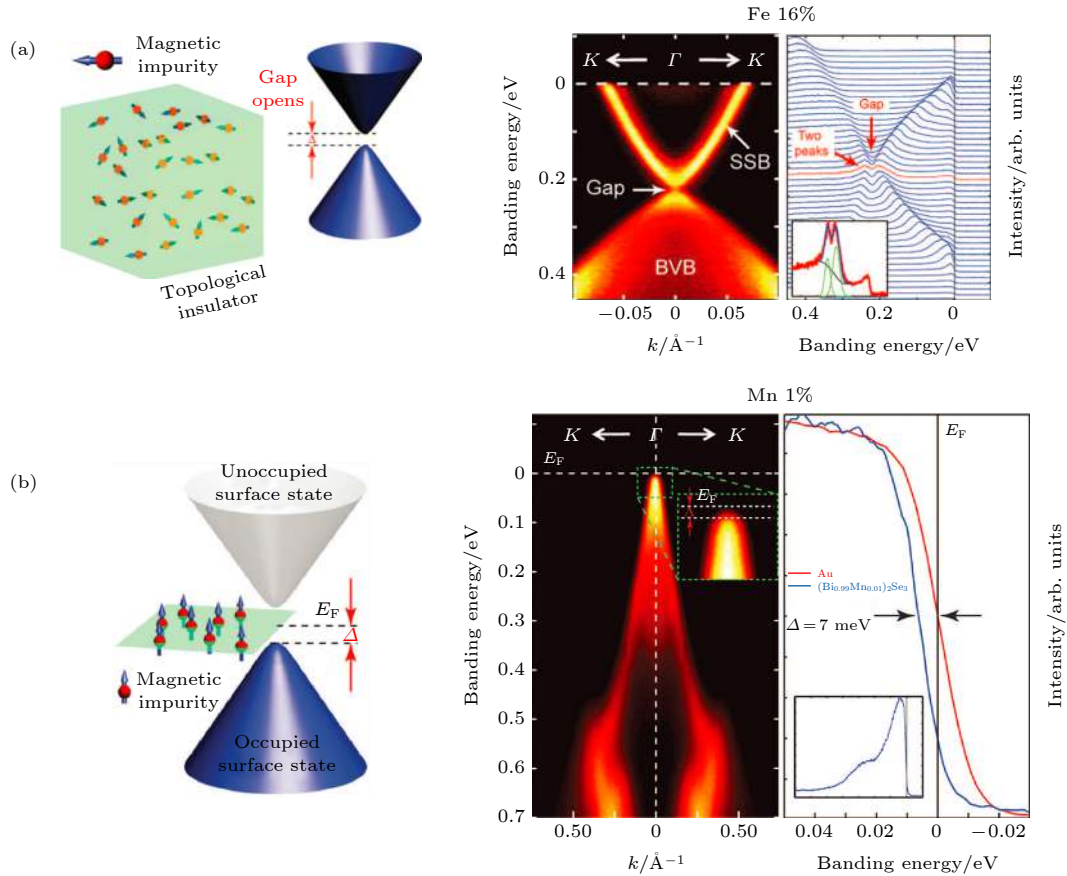


图 19 对磁性掺杂 TI 的首个 ARPES 研究^[224] (a) 16% Fe 体掺杂的 Bi_2Se_3 的能带. 由图可见, 狄拉克点打开了一个能隙; (b) 1% Mn 体掺杂的 Bi_2Se_3 的能带. 不仅狄拉克点具有能隙, 而且样品的费米面被调节至狄拉克点中, 实现了表面态的绝缘相
Fig. 19. The first ARPES study on magnetic-doped TI^[224]: (a) ARPES bands for 16% Fe bulk doped Bi_2Se_3 . A gap is visible at the TSS; (b) ARPES bands for 1% Mn bulk doped Bi_2Se_3 . The gap not only exist but also locates right at E_F , realizing an insulating phase of the surface state.

XMCD) 测得 $\text{Mn-Bi}_2\text{Se}_3$ 薄膜的磁滞回线, 确认 Mn 原子在薄膜表面形成了长程铁磁序, 接着利用 SARPES 分析拓扑表面态在 $\bar{\Gamma}$ 点附近的自旋分量, 发现 $\text{Mn-Bi}_2\text{Se}_3$ 薄膜能隙上下的能带自旋几乎完全朝向面外 (图 20(a)), 和 $\text{Zn-Bi}_2\text{Se}_3$ 薄膜的普通自旋-动量锁定行为 ($\bar{\Gamma}$ 点面外自旋为零, 图 20(b)) 形成鲜明对比. 作者把这种磁性引致的自旋构型称为“刺猬型自旋纹理”, 指出只有观察到这种纹理才能确认磁性 TI 的存在. 但是, 这一解释也受到了一定的质疑, 例如文献 [226] 认为 $\text{Mn-Bi}_2\text{Se}_3$ 的能隙打开与系统的体材料或表面磁性均没有关联.

由于磁性掺杂的 TI 表面存在原子磁矩, 一个微小的外磁场有可能使样品产生局部的磁化, 引起 ARPES 能谱的改变. Shikin 等 [227] 在 2018 年指出, ARPES 的线偏振和圆偏振入射光 (来自同步辐射光源、激光光源等) 会在磁性掺杂 TI 表面形成一个等效的磁场, 引起样品表面的磁化. 这种

局域磁化在 ARPES 能谱上的有如下特征: 1) 不同偏振的入射光下, 狄拉克锥左右两支的 ARPES 信号强度有很大差别, 即产生了光电子的自旋极化流. 这在本文对 CD-ARPES 的讨论中已详述 (见 3.2.5 节); 2) 不同偏振的入射光下, 狄拉克锥整体的面内 k 空间位置会有微小但可以测量的变化, 使狄拉克点不再正好位于 $\bar{\Gamma}$ 点, 而是往一侧产生 0.01 \AA^{-1} 量级的偏离. 这种偏离的正负与入射光能量有关, 且左旋和右旋圆偏光产生的偏离是反向的; 3) 如果入射光令样品表面产生指向面外的磁化, 则狄拉克锥还会出现局域时间反演对称性破缺带来的磁性能隙. 文献 [227] 对上述现象进行了细致的实验观察和理论研究.

在 TI 的表面引入磁性原子也是一个有趣的研究方向. 清华大学 Wang 等 [228] 和汉堡大学 Schlenk 等 [229] 通过 ARPES 和 STM 测量指出, 不同于磁性杂质的体掺杂, 仅在 Bi_2Se_3 的表面沉积 Cr 和

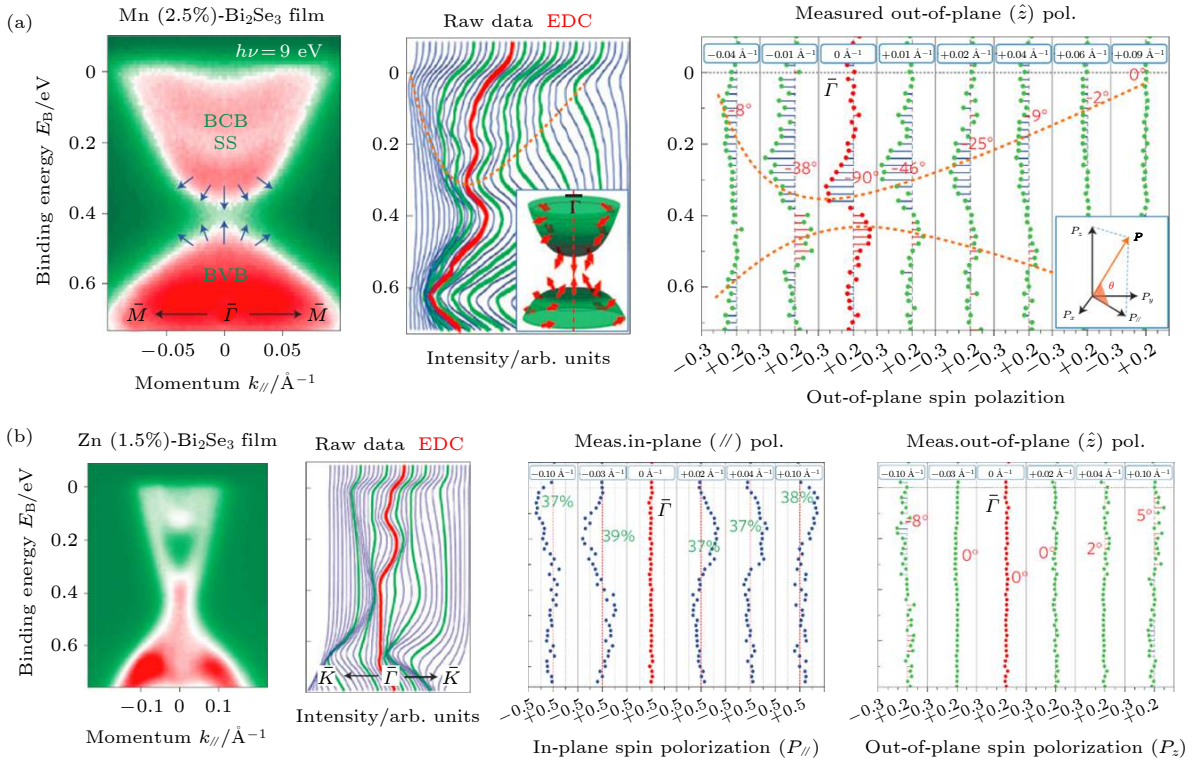


图 20 磁性掺杂和非磁掺杂的 Bi_2Se_3 薄膜的能带自旋分析^[225] (a) $\text{Mn}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 薄膜的能带自旋. 在这个铁磁掺杂的 TI 样品中, $\bar{\Gamma}$ 点巨大的 z 方向自旋分量和普通的自旋-动量锁定行为 (自旋分量沿面内切线方向) 共同构成了“刺猬状自旋纹理”; (b) $\text{Zn}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 薄膜的能带自旋. 在这个非磁掺杂的 TI 样品中, $\bar{\Gamma}$ 点的 z 方向自旋分量为零, 体系只显示出普通的自旋-动量锁定行为

Fig. 20. SARPES analysis on magnetic (Mn) and non-magnetic (Zn) doped Bi_2Se_3 films^[225]: (a) Band spins in $\text{Mn}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ films. In this ferromagnetically doped TI, the large s_z component at $\bar{\Gamma}$ and the typical spin-momentum lock behavior comprises the “hedgehog spin texture”; (b) band spins in $\text{Zn}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ films. In this non-magnetically doped TI, $s_z = 0$ at $\bar{\Gamma}$, only the spin-momentum locking is seen.

Fe 原子并不能使狄拉克锥打开能隙, 而且通过对样品的升温退火, Fe 原子会转移至表面层以下, 使表面掺杂程度下降.

4.2 本征磁性拓扑绝缘体的 ARPES 研究

虽然人们成功地在磁性掺杂的 TI 中实现了长程磁序, 继而在极低温下实现了 QAHE, 但 TI 中的磁性杂质本质上是随机排列的, 并不形成有序的晶格结构, 这对提高 QAHE 的实现温度极为不利. 实际上, 研究者从一开始就意识到找到一种本征的、化学配比的磁性拓扑绝缘体对整个拓扑材料的研究具有基础性的意义, 但由于材料搜寻的难度, 这个方向的研究一直未有实质性进展. 在 2013 年, 韩国延世大学的 Lee 等^[230] 利用助溶剂方法第一次合成了 MnBi_2Te_4 的多晶粉末, 证实了这个相的存在. 2017 年人们利用 MBE 生长 MnSe 与 Bi_2Se_3 构成的异质结构, 发现这个结构的拓扑表面态位于整个体系的表面, 而不像别的拓扑异质结构那样位

于两种材料的分界处, 才意识到 MnSe 和 Bi_2Se_3 交替而成的层状结构是一种真正的单晶, MnBi_2Te_4 , 而不是两种材料形成的异质结构^[231,232]. 2018 年, 人们进一步发现同样的 MBE 生长方法也适用于 MnBi_2Te_4 ^[233]. 紧接着, MnBi_2Te_4 的单晶也被合成^[234–236], 对这个体系的大规模实验研究的序幕由此揭开. MnBi_2Te_4 的晶体结构和 3.4 节提及的 GeBi_2Te_4 系列 TI 完全相同, 它的一个最小结构单元由七个原子层组成, 自上往下分别是 Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te, 称为“七重层 (septuple layer, SL)”, 区别于 Bi_2Te_3 的 Te-Bi-Te-Bi-Te 五重层 (quintuple layer, QL) (图 21, 文献^[234,237]), 相邻七重层之间以范德华力结合. Mn 层位于七重层的正中, 是体系磁性的来源. 一个七重层的高度为 1.37 nm, 而 Bi_2Te_3 五重层的高度约为 1.0 nm. MnBi_2Te_4 的原胞由 3 个七重层以 ABC 堆叠构成, 其 c 方向长度约为 4.07 nm. 重要的是, 无论是理论预言或是中子衍射实验均指出, MnBi_2Te_4 的基态磁结构

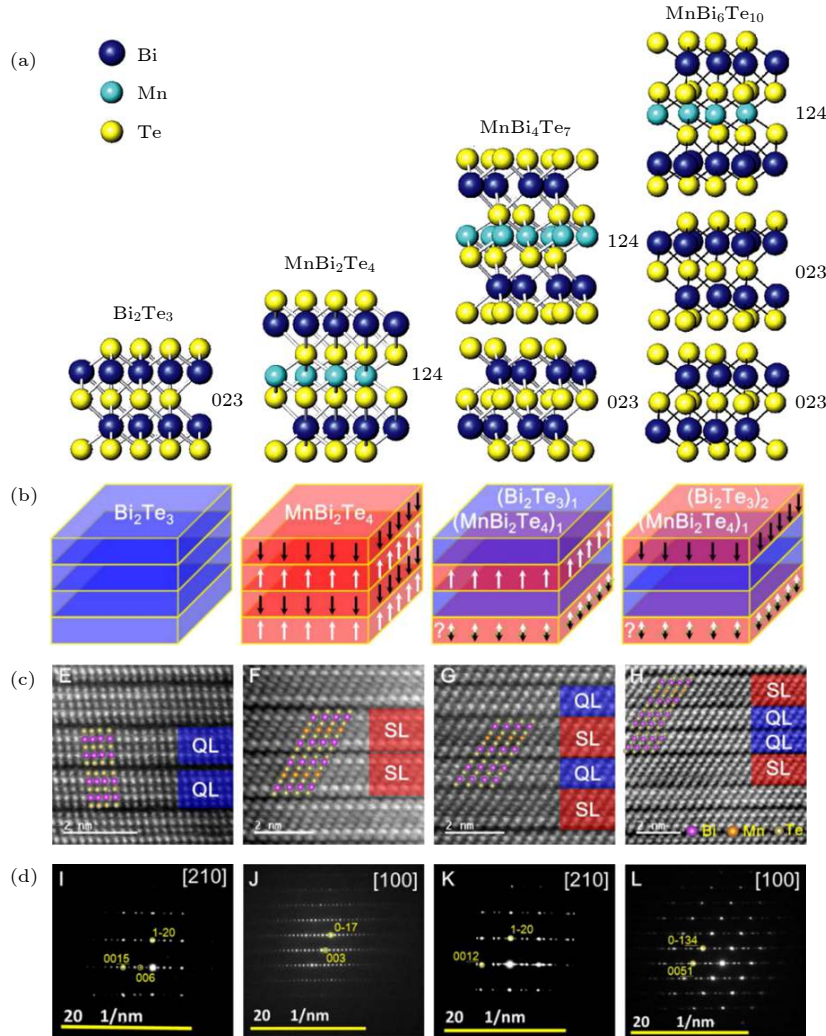


图 21 $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ($m = 1, n = 0, 1, 2, \dots$) 系列磁性拓扑绝缘体以及普通拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 的 (a) 晶体结构^[234], (b) 理论预言的基态磁结构^[237], (c) 扫描透射电子显微镜原子分辨 HAADF STEM 图样^[237], 以及 (d) 选区电子衍射纹样^[237]. 由图可见, 此系列化合物的构成单元是交替出现的 Bi_2Te_3 五重层 (记为 023 层) 和 MnBi_2Te_4 七重层 (记为 124 层). Mn 原子层位于 124 七重层的正中, 是体系磁性的来源. MnBi_2Te_4 的体材料基态磁结构被中子衍射实验初步确定为面外磁矩的 A 型反铁磁

Fig. 21. (a) Crystal structures^[234], (b) predicted ground state magnetic structure^[237], (c) Atomic resolution HAADF STEM images^[237], and (d) Selected area electron diffraction (SAED) patterns^[237], of magnetic TIs $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ($m = 1, n = 0, 1, 2, \dots$) and 3 D TI Bi_2Te_3 . This series of compounds consists of alternatively stacking Bi_2Te_3 QLs (023 layers) and MnBi_2Te_4 septuple layers (124 layers). The 0 K magnetic structure of bulk MnBi_2Te_4 is determined by neutron diffraction to be out-of-plane A-type antiferromagnetic.

是所谓 A 型的反铁磁相, 即一个 Mn 层内的每个磁矩均指向同一个面外方向 ($+z$ 或 $-z$), 而相邻 Mn 层的磁矩方向相反 (图 21(b)). 这一反铁磁结构的 Neel 温度 $T_N(124) \approx 24$ K, 在此温度以上, 体系呈现顺磁性. 也就是说, MnBi_2Te_4 是一个本征的反铁磁拓扑绝缘体.

有趣的是, 这样的磁性 TI 不止 MnBi_2Te_4 一种, 而是以 MnBi_2Te_4 (124 相) 为代表的一族化合物, 其通式可以用 $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ($m, n = 0, 1, 2, 3, \dots$) 表示 (图 21). 这些化合物之中, 124 相和 MnBi_4Te_7 (147 相) 已被实验确定为磁性

TI, $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ (1, 6, 10 相) 和 $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ (1, 8, 13 相) 的单晶已被成功合成^[237], 而 $m > 1$ 的各种化合物, 以及每个最小结构单元包含多于一个 Mn 层的化合物 (例如 $\text{Mn}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$, 225 相), 应可利用 MBE 技术逐层生长而成, 但其是否为独立的化合物目前仍不确定. Bi_2Te_3 , 124 相和 1, 6, 10 相的空间点群为 $R\bar{3}m$, 但 147 相的点群为 $P\bar{3}m1$ ^[237]. 除了 124 相以外, 其他诸如 147 相, 1, 6, 10 相等化合物的基态磁结构也被预言为 A 型反铁磁, 但目前尚无实验证实. 147 相的输运实验显示其反铁磁-顺磁转变温度为 $T_N(147) \approx 12$ K, 低于 124 相的

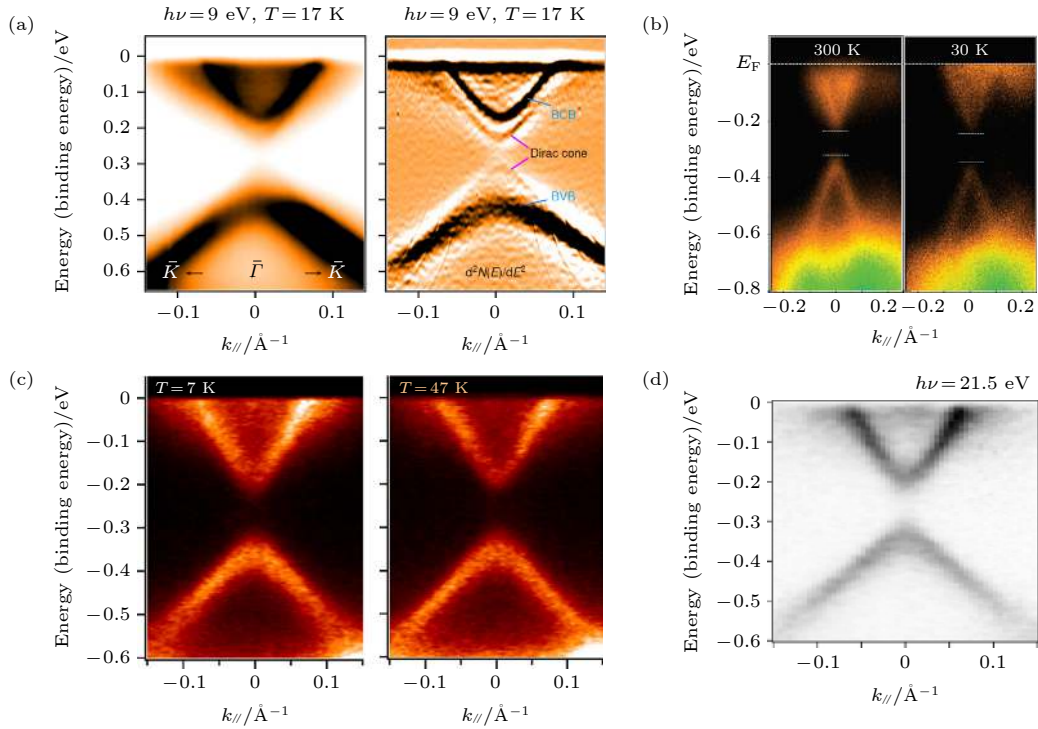


图 22 MnBi_2Te_4 的早期 ARPES 数据, 观察到较大的表面态能隙. 图中数据的光子能量和测量温度分别为 (a) 9 eV, 17 K (右图为二次微分分析结果)^[242]; (b) 30 和 300 K, 光子能量未标示^[243]; (c) 21.5 eV, 7 K (左) 和 47 K (右)^[244]; (d) 21.5 eV, 18 K^[235]

Fig. 22. Early ARPES data on MnBi_2Te_4 , observing sizable gaps at the surface state. The photon energies and measuring temperatures are (a) 9 eV, 17 K (right: 2nd derivative result)^[242]; (b) 30 and 300 K, photon energy unmarked^[243]; (c) 21.5 eV, 7 K (left) and 47 K (right)^[244]; (d) 21.5 eV, 18 K^[235].

24 K, 这应该这是由于 147 相中两个 Mn 层距离比 124 相中的大, 因而其反铁磁耦合相对较弱.

MnBi_2Te_4 等材料的基态 A 型反铁磁结构非常重要. 在反铁磁 TI 中可以定义一个新的 \mathbb{Z}_2 拓扑不变量, 像普通 TI 中的时间反演不变量一样保护无能隙的拓扑表面态. 这个不变量通常用 $S^i = \mathcal{T}\tau_{1/2}^i$ ($i = a, b, c$) 表示, 其中 \mathcal{T} 是时间反演算符, $\tau_{1/2}^i$ 表示一个沿着 i 方向的平移, 平移量为磁结构周期的 $1/2$ ^[37]. 在 MnBi_2Te_4 等材料中, 磁结构周期沿着 c 方向, 因此只要 S^c 不被破坏, 它便能保护一个无能隙的拓扑表面态. ARPES 和 STM 等实验在 (0001) 方向 (也就是垂直于 c 的平面) 解理样品, 破坏了 S^c 对称性, 因此理论上应能观察到像磁性体掺杂 TI 一样的带有磁性能隙的表面态. 只要把材料的费米面调节至磁性能隙之中, 便有可能实现 QAHE 或者量子自旋霍尔效应 (quantum spin Hall effect, QSHE)^[238]. 由于 MnBi_2Te_4 的能隙 (100 meV 量级) 远大于磁性掺杂 TI 的能隙 (10 meV 量级), 因此 QAHE 等宏观量子现象的实现温度将远超磁性掺杂 TI, 使拓扑自旋电子学器件更具实际应用的潜力. 此外, 这种

面内铁磁, 面外反铁磁的结构还能天然地实现所谓“轴子绝缘体 (axion insulator)”相, 表现为在霍尔电导随磁场变化的滞回曲线中, 电导过零点时出现一个零平台, 而滞回曲线的上下两端达到量子化的电导值 e^2/h ^[239–241]. 理论预言具有剩磁的奇数层 MnBi_2Te_4 薄膜能够实现 QAHE, 而上下磁矩抵消的偶数层 MnBi_2Te_4 薄膜能够实现轴子绝缘相. 在同一个材料体系中实现从 QAHE 到轴子绝缘体的拓扑相变是非常难得的, 因而这也是目前研究的一个热点. 值得注意的是, 严格的 QAHE 指的是在无外磁场 ($B = 0$) 的情况下霍尔电导仍然达到 e^2/h , 但量子输运实验中人们从来没有在奇数层 MnBi_2Te_4 薄膜中看到过这个现象, 量子化电导需要在较大的外磁场 ($B > 5$ T) 下才被观测到. 这个情况提示我们, MnBi_2Te_4 的磁结构可能不是简单的面外 A 型反铁磁. 其细致的磁结构属性, 诸如每个磁矩的大小、方向, 磁畴的大小, 以及可能的表面磁性和体材料磁性的区别, 都会对其输运性质产生决定性的影响.

对 MnBi_2Te_4 , MnBi_4Te_7 等的 ARPES 研究目前已有不少, 这些研究也可以分为两个阶段. 第一

表 1 MnBi₂Te₄ 的 ARPES 研究小结 (截至 2019 年 7 月 22 日). 表中“能隙大小”指的是每份文献各自认为的表面态中的 $\bar{\Gamma}$ 点能隙大小.

Table 1. Summary of ARPES studies on MnBi₂Te₄ (as of 22 July 2019).

文献序号	样品形态	测量温度/K	光子能量/eV	能隙大小/meV	备注
[242]	单晶	17/300	28/9	70	
[243]	单晶	30/300	未提及	~85/115	
[235]	单晶	18	21.5	100	
[244] (v1, v2)	单晶	18/40	7.25/9/11/13.75/15	50	在这篇arXiv文章的第三个版本(张贴于2019年7月9日)里, 作者加入了零能隙的数据.
[245]	单晶	7/18/47/80	21.5/79	100	
[246]	薄膜	25	21.2	0	此文献观察到了零能隙, 但作者认为测量温度不够低, 测得的是无能隙的顺磁拓扑表面态.
[247]	单晶	10/300	6.3/7-40	0	张贴于2019年7月8日
[248]	单晶	7.5	7/10-22	0	张贴于2019年7月11日
[249]	单晶	10/50	13.8/47/51	0	张贴于2019年7月15日
[250]	单晶	8/60	6.36/6.7	0	张贴于2019年7月22日

阶段大致从 2018 年中开始到 2019 年 5 月左右, 主要的结论是 ARPES 观察到了磁性引起的带有大能隙的拓扑表面态, 与理论和中子衍射实验得出的磁结构相符合. 第二阶段特指 2019 年 7 月 (本文写作时), 4 个研究组分别在 arXiv 上张贴文章, 各自独立发现 MnBi₂Te₄ 的拓扑表面态能隙为零. 这一发现与理论和中子实验得出的体材料磁结构直接相悖, 引燃了对这类化合物的体材料磁结构和表面磁结构的又一次研究热潮. 下面讨论这些研究.

表 1 归纳了笔者所知的 2019 年 7 月 22 日之前对 MnBi₂Te₄ 的所有 ARPES 研究. 从测得的能隙的有无上, 可以明显地看出研究的两个阶段. 第一阶段的 ARPES 数据如图 22 所示. 可以看到, 无论光子能量和测量温度是多少, 这些文献都观察到约 100 meV 的 $\bar{\Gamma}$ 点能隙. 这个结论看似和 A 型反铁磁基态符合, 但能隙在 124 相的 Neel 温度以上并未闭合, 这其实也是和磁结构分析相悖的. 就当前的理解, 这些数据要么由于 ARPES 矩阵元的原因而没有见到零能隙的表面态, 要么是数据分析存在问题. 这些文献的结论都是不正确的.

自 2019 年 7 月起, 对 MnBi₂Te₄ 的 ARPES 研究进入了一个新的阶段. 笔者所在的南方科技大学研究小组首先在 arXiv 上张贴论文 [247], 利用激光 ARPES ($h\nu = 6.3$ eV) 和基于低能同步辐射光 ($h\nu = 7-40$ eV) 的系统性的 ARPES 数据指出 MnBi₂Te₄ 的拓扑表面态能隙为零. 原来以为的带有大能隙的表面态实际上是 MnBi₂Te₄ 的体能态, 带有明显的 k_z 方向色散 (图 23). 这个无能隙的拓

扑表面态非常稳定, 无论在 Neel 温度以下还是以上, 甚至在 300 K 的室温下仍然保持其无能隙的特征. 即使在空气中解理样品, 气体分子和杂质也只令样品总体被空穴掺杂, 而拓扑表面态仍然是无能隙的 (图 24). 该文的数据质量非常高, 以无可辩驳的实验事实证明了无能隙表面态的存在. 在此文张贴于 arXiv 后的三周内, 又有三个各自独立的对 MnBi₂Te₄ 的 ARPES 研究在 arXiv 上张贴出来 [248-250] (分别来自牛津大学-清华大学陈宇林小组、中国科学院物理研究所钱天-丁洪小组和爱荷华州立大学 Kaminski 小组), 得到与其相同的实验结论.

由于 ARPES 实验观察到了无能隙的狄拉克锥形式的表面态, 而无能隙特性又与体态的 A 型反铁磁结构相悖, 所以接下来的研究重点便是寻找这个表面态的来源. 从图 24 看出, 这个表面态的稳定性和普通三维 TI (例如 Bi₂Se₃ 和 Bi₂Te₃) 的稳定性不相上下, 连空气解理也不能将其破坏. 因此这个表面态很有可能也是被拓扑保护的 [247]. 同一份文献用细致的对称性分析和第一性原理计算提出该表面态有可能来源于和体材料 A 型反铁磁结构不同的表面磁结构, 并讨论了每种表面磁结构的形成能以及从与实验比较中得出的形成该结构的可能性. 实验确定 MnBi₂Te₄ 的表面磁结构对磁性拓扑绝缘体领域极为重要, 这将成为自旋分辨低能电子显微技术 (spin-polarized low energy electron microscopy, SP-LEEM)、磁圆二色性 (magnetic circular dichroism, MCD)、金刚石

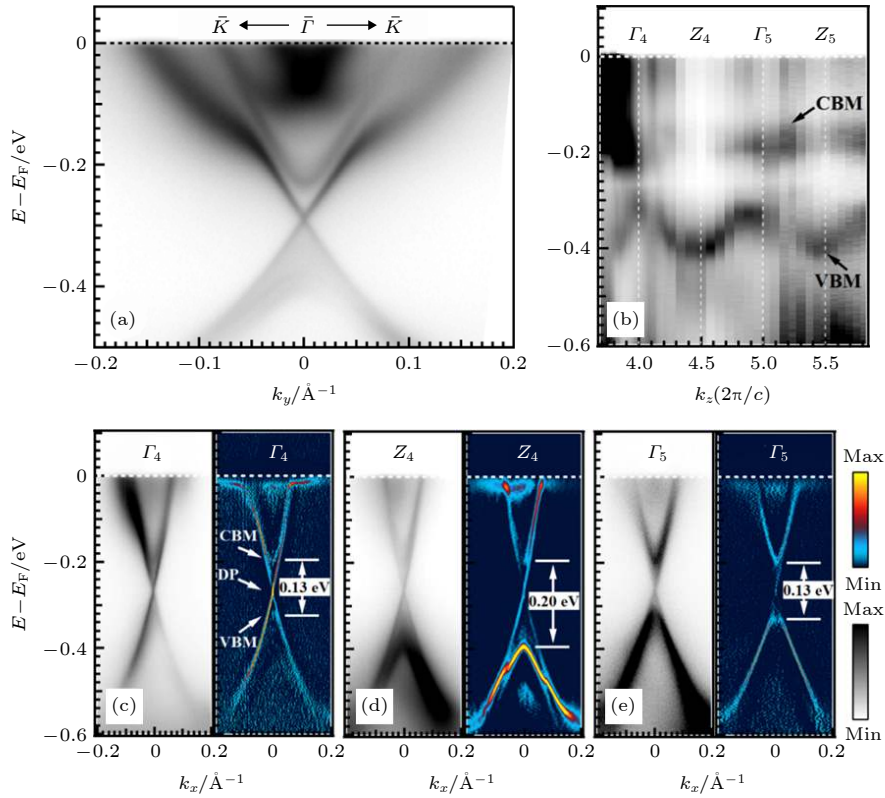


图 23 MnBi_2Te_4 的最新 ARPES 数据, 观察到零能隙的表面态^[247] (a) 一个典型的沿 $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$ 方向的 ARPES k - E 图, 光子能量和测量温度为 6.3 eV 和 10 K. 由图可见, 一个线性的 X 形无能隙电子态出现在导带和价带之间; (b) $\bar{\Gamma}$ 点处的 k_z 色散, 光子能量范围为 6—20 eV. 由图可见, 价带顶的周期性色散非常清晰; (c)—(e) 经过体对称点 Γ_4 , Z_4 , Γ_5 的沿 $\bar{M} - \bar{\Gamma} - \bar{M}$ (k_x) 方向的 ARPES k - E 图 (对应光子能量分别为 7.5, 10.5 和 13.5 eV). 由图可见, 无能隙表面态没有 k_z 方向的色散, 而价带顶的束缚能由 Γ 点的 0.33 eV 变成 Z 点的 0.4 eV, 从而使体隙由 0.13 eV 变成 0.20 eV

Fig. 23. Surface and bulk electronic structure of MnBi_2Te_4 ^[247]: (a) A typical ARPES k - E map along $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$ (k_y), taken at 10 K under photon energy $h\nu = 6.3$ eV. A linear, X-shaped, gapless state exists between the valence and the conduction bands; (b) k_z dispersion map at $\bar{\Gamma}$, taken with 6–20 eV photons. Periodic dispersion pattern on the VBM is seen clearly. (c)–(e) k - E maps along $\bar{M} - \bar{\Gamma} - \bar{M}$ (k_x) taken at the Γ_4 , Z_4 and Γ_5 points marked in Fig. (b) (correspond to $h\nu = 7.5, 10.5$ and 13.5 eV, respectively). It is clear that the gapless state forming the Dirac cone has no k_z dispersion, while the VBM evolves from -0.33 eV (Γ) to -0.4 eV (Z), consequently changing the bulk gap from 0.13 to 0.20 eV.

NV 色心 (NV center) 或非线性光学等对表面磁性敏感的探测技术的一个很好的研究课题。

截止至 2019 年 7 月底, MnBi_2Te_4 系列其他化合物 (例如 MnBi_4Te_7 , $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 等) 的 ARPES 研究见于文献的并不多, 但许多研究小组已有尚未发表或张贴的数据, 或已将其列入最近的研究计划. 目前见于 arXiv 的 MnBi_4Te_7 ARPES 数据有两组, 分别来自科罗拉多大学 Hu 等^[251] 和德国 Vidal 等^[252]. 对比起 MnBi_2Te_4 , MnBi_4Te_7 (147 相) 结构的最大特点是其一个结构单元包含有两个相对独立的, 以范德瓦耳斯力相联系的部分, 分别是 124 层和 Bi_2Te_3 (023) 层 (即“147 = 124 + 023”). 因此当 ARPES 或 STM 测量在真空中解理样品时, 出现表面为 124 相和 023 相的概率大致相等. 这使 147 相具有两套截止面不同的能带结构 (如此

类推, 1, 6, 10 相将有 3 套不同的能带结构, 等等). 上述的两篇文献均找到了这两套能带结构, 也都认为表面态存在较大的能隙, 但数据的动量分辨率并不算高, 因此其细致的能带尚不能分辨.

以 MnBi_2Te_4 为代表的磁性拓扑绝缘体无疑是磁性拓扑材料领域的一个新的热点和突破口. 由于其磁结构存在未曾料到的复杂性和表面-体材料不一致的情况, 对这一系列化合物中的每一个做高分辨率的系统性的 ARPES 研究是目前首要的任务. 这些研究将确定每一个化合物、每一种解理面的表面态能隙的有无和大小, 有助于理解这些体系的表面磁结构, 从而为下一步的研究 (例如利用掺杂调控费米面, 进行输运测量等) 提供依据. 由于 ARPES 在这一类材料中能够给出非常丰富的物理信息, 这一方向还是很有前景的.

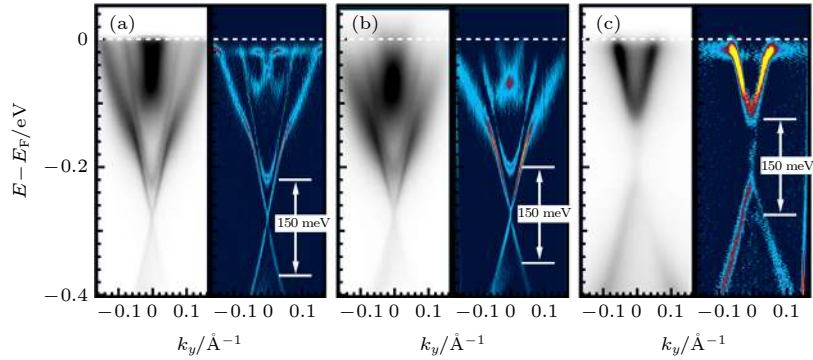


图 24 MnBi_2Te_4 无能隙狄拉克锥的稳定性^[247]. 每一小图的左边为 ARPES 原始数据, 右边为二次微分后的数据. 所有数据均来自 6.3 eV 激光 ARPES 系统, 沿 $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$ 高对称方向. 每一小图测量的样品分别为 (a) 超高真空解理的样品, 测量温度为 10 K (低于 Neel 温度); (b) 超高真空解理的样品, 测量温度为 300 K (远高于 Neel 温度); (c) 在空气中解理然后放入真空腔的样品, 测量温度为 10 K. 虽然不同的解理和测量条件导致不同的表面费米能位置和载流子浓度, 但狄拉克锥的无能隙性质保持不变, 且体能隙的大小 (150 meV) 未发生可观的变化

Fig. 24. Robustness of the Dirac surface state^[247]. The figure shows ARPES raw (left) and second derivative (right) k - E maps taken with 6.3 eV laser light along $\bar{K} - \bar{\Gamma} - \bar{K}$ (k_y) for (a) a pristine sample cleaved and measured at 10 K (below T_N), (b) a pristine sample cleaved and measured at 300 K (way above T_N), and (c) a sample cleaved in air at room temperature, and measured at 10 K. Despite the overall carrier doping induced by different cleaving conditions, the gapless Dirac cone is clearly seen for all cases, along with an unchanged bulk band gap sized 150 meV.

4.3 小结

本章回顾了目前为止利用 ARPES 对磁性拓扑绝缘体 (包括磁性掺杂的 TI 和本征磁性 TI) 电子结构的研究. 凝聚态体系的磁性和拓扑性质的耦合与竞争一直是拓扑材料领域的一个重要的研究方向. 磁性拓扑材料特有的物理现象不仅包括 QAHE, 也包括拓扑磁电效应、磁光学 Faraday/Kerr 效应等^[239]. 这一方向的内涵不仅体现在磁性拓扑绝缘体中, 也体现在磁性拓扑半金属中, 例如磁性 Weyl 半金属的最小模型仅包括一对手性相反的 Weyl 点, 区别于空间反演破缺的 Weyl 半金属的两对 Weyl 点, 等等. 目前非磁拓扑体系已有相当完备的穷举性的材料预言, 而这种理论预言由于磁空间群的丰富性和确定磁基态的难度而很难被复制到磁性拓扑体系中. 因此实验数据, 特别是 ARPES 实验数据, 仍然是目前确定磁性拓扑材料性质的最佳手段. 可以预见, ARPES 实验在较长的一段时间内仍将对磁性拓扑材料的研究起到引领作用.

5 结论

本文对目前利用角分辨光电子能谱技术对强三维拓扑绝缘体和磁性拓扑绝缘体的部分研究作了一个简要的回顾. 这些拓扑材料中较大的自旋轨道耦合系数使宇称相反的体价带和体导带发生反

转和杂化, 形成能量为负值的, 拓扑不寻常的体能隙. 典型的狄拉克锥拓扑表面态就出现在这个负能隙中. 在强三维 TI / 反铁磁 TI 情形下, 特定表面的狄拉克点受时间反演对称性 / S 对称性保护而不打开能隙, 其对应的准粒子是无质量的狄拉克费米子. 在铁磁性 TI 情形下, 时间反演对称性和 S 对称性均破缺, 拓扑表面态在狄拉克点打开一个有限的能隙, 其对应的准粒子是有质量的 (广义) 狄拉克费米子.

强三维拓扑绝缘体和磁性拓扑绝缘体有非常特殊的能带特征, 其狄拉克准粒子只存在于样品的表面或界面, 因此 ARPES 是探测它们的首选实验方法. 利用 ARPES, 人们不仅获得了强三维 TI 和磁性 TI 基本的表面电子态的色散关系, 证实了这些准粒子的存在, 还揭示了其自旋纹理、电声耦合和时域能谱等丰富的电子学信息. 在强三维 TI 领域, 对 Bi, Au 等单质的 ARPES 研究发现了第一类拓扑非平庸的三维材料, 也指出拓扑不寻常性在重金属单质中非常普遍; 对 Bi_2Se_3 系列 TI 的 ARPES 研究揭示了拓扑材料中最简单的单个 $\bar{\Gamma}$ 点狄拉克锥的能带结构和清晰的自旋-动量锁定特性, 也指出它们是已知的电子-声子耦合强度最低的材料之一. 其他类型的三维 TI 则各有特点: $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 系列 TI 的绝缘性比较好, TlBiSe_2 系列 TI 的狄拉克点比较靠近体能隙的中央, 半 Heusler 系列 TI 的构成元素在大范围内可调, 其结构参数和内秉物理

性质的多样性拓宽了潜在的应用范围. 随着非磁拓扑材料目录的诞生, 人们意识到多达 1/4 的晶体材料很可能是拓扑材料, 但它们的拓扑属性仍需要 ARPES 等表征手段予以最终核实. 在磁性 TI 领域, 对磁性掺杂的强三维 TI 的 ARPES 研究证实了狄拉克锥磁性能隙的存在, 并且确认狄拉克能带在高对称点拥有指向面外的自旋分量. 对 MnBi_2Te_4 系列本征反铁磁 TI 的 ARPES 研究指出它们的表面磁构型不同于体材料的磁构型, 揭示了其磁结构的复杂性和可调性. 可以说, ARPES 在很大程度上引领了非磁和磁性 TI 的实验研究, 并仍将在指认材料的拓扑性质和指引材料的最终应用方面起到举足轻重的作用.

限于作者水平, 文中可能存在科学上、逻辑上和语句上的各种错误和含混之处, 且有许多重要的研究成果可能未被收录进本文中. 请各位读者批评指正.

参考文献

- [1] Moore J E 2010 *Nature* **424** 194
- [2] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
- [3] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [4] Bernevig B A, Hughes T L 2013 *Topological insulators and topological superconductors* (Princeton: Princeton University Press)
- [5] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 146802
- [6] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 226801
- [7] Bernevig B A, Hughes T A, Zhang S C 2006 *Science* **314** 1757
- [8] König M, Wiedmann S, Brüne C, Roth A, Buhmann H, Molenkamp L W, Qi X L, Zhang S C 2007 *Science* **318** 766
- [9] Hsieh D, Qian D, Wray L, Xia Y, Hor Y S, Cava R J, Hasan M Z 2008 *Nature* **452** 970
- [10] Hsieh D, Xia Y, Wray L, Qian D, Pal A, Dil J H, Osterwalder J, Meier F, Bihlmayer G, Kane C L, Hor Y S, Cava R J, Hasan M Z 2009 *Science* **323** 919
- [11] Chen Y L, Analytis J G, Chu J H, Liu Z K, Mo S K, Qi X L, Zhang H J, Lu D H, Dai X, Fang Z, Zhang S C, Fisher I R, Hussain Z, Shen Z X 2009 *Science* **325** 178
- [12] Xia Y, Qian D, Hsieh D, Wray L, Pal A, Lin H, Bansil A, Grauer D, Hor Y S, Cava R J, Hasan M Z 2009 *Nat. Phys.* **5** 398
- [13] Fu L 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 106802
- [14] Dziawa P, Kowalski B J, Dybko K, Buczko R, Szczerbakow A, Szot M, Łusakowska E, Balasubramanian T, Wojek B M, Bernitsen M H, Tjernberg O, Story T 2012 *Nat. Mater.* **11** 1023
- [15] Hsieh T H, Lin H, Liu J, Duan W, Bansil A, Fu L 2012 *Nat. Commun.* **3** 982
- [16] Xu S Y, Liu C, Alidoust N, Neupane M, Qian D, Belopolski I, Denlinger J D, Wang Y J, Lin H, Wray L A, Landolt G, Slomski B, Dil J H, Marcinkova A, Morosan E, Gibson Q, Sankar R, Chou F C, Cava R J, Bansil A, Hasan M Z 2012 *Nat. Commun.* **3** 1192
- [17] Ando Y, Fu L 2015 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **6** 361
- [18] Dzero M, Sun K, Galitski V, Coleman P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 106408
- [19] Dzero M, Xia J, Galitski V, Coleman P 2016 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **7** 249
- [20] Neupane M, Alidoust N, Xu S Y, Kondo T, Ishida Y, Kim D J, Liu C, Belopolski I, Jo Y J, Chang T R, Jeng H T, Durakiewicz T, Balicas L, Lin H, Bansil A, Shin S, Fisk Z, Hasan M Z 2013 *Nat. Commun.* **4** 2991
- [21] Xu N, Shi X, Biswas P K, Matt C E, Dhaka R S, Huang Y, Plumb N C, Radović M, Dil J H, Pomjakushina E, Conder K, Amato A, Salman Z, Paul D M, Mesot J, Ding H, Shi M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 121102
- [22] Roth A, Brüne C, Buhmann H, Molenkamp L W, Maciejko J, Qi X L, Zhang S C 2009 *Science* **325** 294
- [23] Kim D J, Thomas S, Grant T, Botimer J, Fisk Z, Xia J 2013 *Sci. Rep.* **3** 3150
- [24] Parameswaran S A, Grover T, Abanin D A, Pesin D A, Vishwanath A 2014 *Phys. Rev. X* **4** 031035
- [25] Gorbar E V, Miransky V A, Shovkovy I A, Sukhachov P O 2018 *Phys. Rev. B* **98** 035121
- [26] Bradlyn B, Elcoro L, Cano J, Vergniory M G, Wang Z, Felser C, Aroyo M I, Bernevig B A 2017 *Nature* **547** 298
- [27] Po H C, Vishwanath A, Watanabe H 2017 *Nat. Commun.* **8** 50
- [28] Zhang T, Jiang Y, Song Z, Huang H, He Y, Fang Z, Weng H, Fang C 2019 *Nature* **566** 475
- [29] Vergniory M G, Elcoro L, Felser C, Regnault N, Bernevig B A, Wang Z 2019 *Nature* **566** 480
- [30] Tang F, Po H C, Vishwanath A, Wan X 2019 *Nature* **566** 486
- [31] Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z, Zhang S C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 146802
- [32] Yu R, Zhang W, Zhang H J, Zhang S C, Dai X, Fang Z 2010 *Science* **329** 61
- [33] Chang C Z, Zhang J, Feng X, Shen J, Zhang Z, Guo M, Li K, Ou Y, Wei P, Wang L L, Ji Z Q, Feng Y, Ji S, Chen X, Jia J, Dai X, Fang Z, Zhang S C, He K, Wang Y, Lu L, Ma X C, Xue Q K 2013 *Science* **340** 167
- [34] Chang C Z, Zhao W, Kim D Y, Zhang H, Assaf B A, Heiman D, Zhang S C, Liu C, Chan M H, Moodera J S 2015 *Nat. Mater.* **14** 473
- [35] Liu C X, Zhang S C, Qi X L 2015 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **7** 301
- [36] He K, Wang Y, Xue Q K 2018 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **9** 329
- [37] Mong R S K, Essin A M, Moore J E 2010 *Phys. Rev. B* **81** 245209
- [38] Liu Z K, Jiang J, Zhou B, Wang Z J, Zhang Y, Weng H M, Prabhakaran D, Mo S K, Peng H, Dudin P, Kim T, Hoesch M, Fang Z, Dai X, Shen Z X, Feng D L, Hussain Z, Chen Y L 2014 *Nat. Mater.* **13** 677
- [39] Borisenko S, Gibson Q, Evtushinsky D, Zabolotny V, Büchner B, Cava R J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 027603
- [40] Neupane M, Xu S Y, Sankar R, Alidoust N, Bian G, Liu C, Belopolski I, Chang T R, Jeng H T, Lin H, Bansil A, Chou F, Hasan M Z 2014 *Nat. Commun.* **5** 3786
- [41] Liu Z K, Zhou B, Zhang Y, Wang Z J, Weng H M, Prabhakaran D, Mo S K, Shen Z X, Fang Z, Dai X, Hussain Z, Chen Y L 2014 *Science* **343** 864
- [42] Xu S Y, Liu C, Kushwaha S K, Sankar R, Krizan J W,

- Belopolski I, Neupane M, Bian G, Alidoust N, Chang T R, Jeng H T, Huang C Y, Tsai W F, Lin H, Shibayev P P, Chou F C, Cava R J, Hasan M Z 2015 *Science* **347** 294
- [43] Lv B Q, Weng H M, Fu B B, Wang X P, Miao H, Ma J, Richard P, Huang X C, Zhao L X, Chen G F, Fang Z, Dai X, Qian T, Ding H 2015 *Phys. Rev. X* **5** 031013
- [44] Xu S Y, Belopolski I, Alidoust N, Neupane M, Bian G, Zhang C, Sankar R, Chang G, Yuan Z, Lee C C, Huang S M, Zheng H, Ma J, Sanchez D S, Wang B K, Bansil A, Chou F, Shibayev P P, Lin H, Jia S, Hasan M Z 2015 *Science* **349** 613
- [45] Lv B Q, Muff S, Qian T, Song Z D, Nie S M, Xu N, Richard P, Matt C E, Plumb N C, Zhao L X, Chen G F, Fang Z, Dai X, Dil J H, Mesot J, Shi M, Weng H M, Ding H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 207601
- [46] Xu S Y, Belopolski I, Sanchez D S, Neupane M, Chang G, Yaji K, Yuan Z, Zhang C, Kuroda K, Bian G, Guo C, Lu H, Chang T R, Alidoust N, Zheng H, Lee C C, Huang S M, Hsu C H, Jeng H T, Bansil A, Neupert T, Komori F, Kondo T, Shin S, Lin H, Jia S, Hasan M Z 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 096801
- [47] Xu S Y, Alidoust N, Chang G, Lu H, Singh B, Belopolski I, Sanchez D S, Zhang X, Bian G, Zheng H, Husanu M A, Bian Y, Huang S M, Hsu C H, Chang T R, Jeng H T, Bansil A, Neupert T, Strocov V N, Lin H, Jia S, Hasan M Z 2017 *Sci. Adv.* **3** e1603266
- [48] Bian G, Chang T R, Sankar R, Xu S Y, Zheng H, Neupert T, Chiu C K, Huang S M, Chang G, Belopolski I, Sanchez D S, Neupane M, Alidoust N, Liu C, Wang B, Lee C C, Jeng H T, Zhang C, Yuan Z, Jia S, Bansil A, Chou F, Lin H, Hasan M Z 2016 *Nat. Commun.* **7** 10556
- [49] Bian G, Chang T R, Zheng H, Velury S, Xu S Y, Neupert T, Chiu C K, Huang S M, Sanchez D S, Belopolski I, Alidoust N, Chen P J, Chang G, Bansil A, Jeng H T, Lin H, Hasan M Z 2016 *Phys. Rev. B* **93** 121113(R)
- [50] Lv B Q, Feng Z L, Xu Q N, Gao X, Ma J Z, Kong L Y, Richard P, Huang Y B, Strocov V N, Fang C, Weng H M, Shi Y G, Qian T, Ding H 2017 *Nature* **546** 627
- [51] Kuroda K, Tomita T, Suzuki M T, Bareille C, Nugroho A A, Goswami P, Ochi M, Ikhlas M, Nakayama M, Akebi S, Noguchi R, Ishii R, Inami N, Ono K, Kumigashira H, Varykhalov A, Muro T, Koretsune T, Arita R, Shin S, Kondo T, Nakatsuji S 2017 *Nat. Mater.* **16** 1090
- [52] Einstein A 1905 *Ann. Phys.* **17** 132
- [53] Cardona M, Ley L 1978 *Photoemission in Solids I* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York)
- [54] Ghosh, P K 1983 *Introduction to Photoelectron Spectroscopy* (John Wiley & Sons)
- [55] Hüfner S 2003 *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York)
- [56] Himpsel F, Nilsson P O 2005 *Focus on Photoemission and Electronic Structure*. New J. Phys. 7 Deutsche Physikalische Gesellschaft & Institute of Physics
- [57] Hüfner S 2007 *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy* (Springer)
- [58] Suga S, Sekiyama A 2014 *Photoelectron Spectroscopy, Bulk and Surface Electronic Structures* (Springer-Verlag Berlin: Heidelberg)
- [59] Damascelli A, Hussain Z, Shen Z X 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 473
- [60] Meier F, Zakharchenya B P 1984 *Optical Orientation (Modern Problems in Condensed Matter Sciences vol 8)* (Amsterdam: Elsevier)
- [61] Kaminski A, Rosenkranz S, Fretwell H M, Campuzano J C, Li Z, Raffy H, Cullen W G, You H, Olson C G, Varma C M, Höchst H 2002 *Nature* **416** 610
- [62] Borisenko S V, Kordyuk A A, Koitzsch A, Kim T K, Nenkov K A, Knupfer M, Fink J, Grazioli C, Turchini S, Berger H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 207001
- [63] Zabolotnyy V B, Borisenko S V, Kordyuk A A, Inosov D S, Koitzsch A, Geck J, Fink J, Knupfer M, Büchner B, Drechsler S L, Hinkov V, Keimer B, Patthey L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 024502
- [64] Vyalikh D V, Danzenbächer S, Yaresko A N, Holder M, Kucherenko Y, Laubschat C, Krellner C, Hossain Z, Geibel C, Shi M, Patthey L, Molodtsov S L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 056402
- [65] Liu Y, Bian G, Miller T, Chiang T C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **107** 166803
- [66] Mills D M 1990 in *Advanced X-Ray/EUV Radiation Sources and Applications*, Proceedings of SPIE
- [67] Dartyge E, Fontaine A, Baudelet F, Giorgetti C, Pizzini S, Tolentino H 1992 *J. Phys. I* **2** 1233
- [68] Liu G, Wang G, Zhu Y, Zhang H, Zhang G, Wang X, Zhou Y, Zhang W, Liu H, Zhao L, Meng J, Dong X, Chen C, Xu Z, Zhou X J 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **79** 023105
- [69] He Y, Vishik I M, Yi M, Yang S, Liu Z, Lee J J, Chen S, Rebec S N, Leuenberger D, Zong A, Jefferson C M, Moore R G, Kirchmann P S, Merriam A J, Shen Z X 2016 *Rev. Sci. Instrum.* **87** 011301
- [70] Buss J H, Wang H, Xu Y, Maklar J, Joucken F, Zeng L, Stoll S, Jozwiak C, Pepper J, Chuang Y D, Denlinger J D, Hussain Z, Lanzara A, Kaindl R A 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 023105
- [71] Product Manual, SPECS GmBH
- [72] Kuroda K, Yaji K, Harasawa A, Noguchi R, Kondo T, Komori F, Shin S 2018 *J. Vis. Exp.* **136** e57090
- [73] Osterwalder J 2006 *Lect. Notes Phys.* **697** 95
- [74] Kessler J 1976 *Polarized Electrons* (Springer-Verlag Berlin-Heidelberg)
- [75] Kirschner J 1985 *Polarized Electrons at Surfaces* (Vol. 106) (Springer Tracts in Modern Physics, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg)
- [76] Feder R 1985 *Polarized Electrons in Surface Physics* (World Scientific)
- [77] Jozwiak C, Graf J, Lebedev G, Andresen N, Schmid A K, Fedorov A V, El Gabaly F, Wan W, Lanzara A, Hussain Z 2010 *Rev. Sci. Instrum.* **81** 053904
- [78] Souma S, Takayama A, Sugawara K, Sato T, Takahashi T 2010 *Rev. Sci. Instrum.* **81** 095101
- [79] Heinzmann U, Dil J H 2012 *J. Phys. Condens. Matter* **24** 173001
- [80] Takayama A 2015 *High-Resolution Spin-Resolved Photoemission Spectrometer and the Rashba Effect in Bismuth Thin Films* (Springer Theses, Springer Japan)
- [81] Tillmann D, Thiel R, Kisker E 1989 *Z. Phys. B* **77** 1
- [82] Bertacco R, Merano M, Ciccacci F 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2050
- [83] Bertacco R, Marcon M, Trezzi G, Duò L, Ciccacci F 2002 *Rev. Sci. Instrum.* **73** 3867
- [84] Okuda T, Takeichi Y, Maeda Y, Harasawa A, Matsuda I, Kinoshita T, Kakizaki A 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **79** 123117
- [85] Okuda T, Takeichi Y, Harasawa A, Matsuda I, Kinoshita T, Kakizaki A 2009 *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **169** 181
- [86] Winkelmann A, Hartung D, Engelhard H, Chiang C T, Kirschner J 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **79** 083303

- [87] Okuda T, Miyamaoto K, Miyahara H, Kuroda K, Kimura A, Namatame H, Taniguchi M 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **82** 103302
- [88] Yaji K, Harasawa A, Kuroda K, Toyohisa S, Nakayama M, Ishida Y, Fukushima A, Watanabe S, Chen C, Komori F, Shin S 2016 *Rev. Sci. Instrum.* **87** 053111
- [89] [<http://www.fhi-berlin.mpg.de/>]
- [90] [<http://qcmd.mpsd.mpg.de/>]
- [91] Kanai T, Kanda T, Sekikawa T, Watanabe S, Togashi T, Chen C, Zhang C, Xu Z, Wang J 2004 *J. Opt. Soc. Am. B* **21** 370
- [92] Koralek J D, Douglas J F, Plumb N C, Griffith J D, Cundiff S T, Kapteyn H C, Murnane M M, Dessau D S 2007 *Rev. Sci. Instrum.* **78** 053905
- [93] Berntsen M H, Gotberg O, Tjernberg O 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **82** 095113
- [94] Zhou X, He S, Liu G, Zhao L, Yu L, Zhang W 2018 *Rep. Prog. Phys.* **81** 062101
- [95] Puppin M, Deng Y, Nicholson C W, Feldl J, Schröter N B M, Vita H, Kirchmann P S, Monney C, Rettig L, Wolf M, Ernstorfer R 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 023104
- [96] Sie E J, Rohwer T, Lee C, Gedik N 2019 *Nat. Commun.* **10** 3535
- [97] Schattke W, Van Hove M A 2003 *Solid-State Photoemission and Related Methods: Theory and Experiment* (Berlin: Wiley-VCH)
- [98] Weinelt M 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** R1099
- [99] Berglund C N, Spicer W E 1964 *Phys. Rev.* **136** A1030
- [100] Braun J 1996 *Rep. Prog. Phys.* **59** 1267
- [101] Pendry J B 1976 *Surf. Sci.* **57** 679
- [102] Hopkinson J F L, Pendry J B, Titterton D J 1980 *Comput. Phys. Commun.* **19** 69
- [103] Freericks J K, Krishnamurthy H R, Pruschke T 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 136401
- [104] Roy R, Harper F 2017 *Phys. Rev. B* **96** 155118
- [105] Benia H M, Straßer C, Kern K, Ast C R 2015 *Phys. Rev. B* **91** 161406(R)
- [106] Nishide A, Taskin A A, Takeichi Y, Okuda T, Kakizaki A, Hirahara T, Nakatsuji K, Komori F, Ando Y, Matsuda I 2010 *Phys. Rev. B* **81** 041309(R)
- [107] Barfuss A, Dudy L, Scholz M R, Roth H, Höpfner P, Blumenstein C, Landolt G, Dil J H, Plumb N C, Radovic M, Bostwick A, Rotenberg E, Fleszar A, Bihlmayer G, Wortmann D, Li G, Hanke W, Claessen R, Schäfer J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 157205
- [108] Ohtsubo Y, Le Fèvre P, Bertran F, Taleb-Ibrahimi A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 216401
- [109] Rojas-Sánchez J C, Oyarzún S, Fu Y, Marty A, Vergnaud C, Gambarelli S, Vila L, Jamet M, Ohtsubo Y, Taleb-Ibrahimi A, Le Fèvre P, Bertran F, Reyren N, George J M, Fert A 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 096602
- [110] Barbedienne Q, Varignon J, Reyren N, Marty A, Vergnaud C, Jamet M, Gomez-Carbonell C, Lemaître A, Le Fèvre P, Bertran F, Taleb-Ibrahimi A, Jaffrès H, George J M, Fert A 2018 *Phys. Rev. B* **98** 195445
- [111] Takayama A, Sato T, Souma S, Takahashi T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 166401
- [112] Hirahara T, Bihlmayer G, Sakamoto Y, Yamada M, Miyazaki H, Kimura S, Blügel S, Hasegawa S 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 166801
- [113] Sun H H, Wang M X, Zhu F, Wang G Y, Ma H Y, Xu Z A, Liao Q, Lu Y, Gao C L, Li Y Y, Liu C, Qian D, Guan D, Jia J F 2017 *Nano Lett.* **17** 3035
- [114] Ohtsubo Y, Perfetti L, Goerbig M O, Le Fèvre P, Bertran F, Taleb-Ibrahimi A 2013 *New J. Phys.* **15** 033041
- [115] Yao M Y, Zhu F, Han C Q, Guan D D, Liu C, Qian D, Jia J 2016 *Sci. Rep.* **6** 21326
- [116] Yan B, Stadtmüller B, Haag N, Jakobs S, Seidel J, Jungkenn D, Mathias S, Cinchetti M, Aeschlimann M, Felser C 2015 *Nat. Commun.* **6** 10167
- [117] Schindler F, Wang Z, Vergniory M G, Cook A M, Murani A, Sengupta S, Kasumov A Y, Deblock R, Jeon S, Drozdov I, Bouchiat H, Guéron S, Yazdani A, Bernevig B A, Neupert T 2018 *Nat. Phys.* **14** 918
- [118] Bian G, Wang X, Liu Y, Miller T, Chiang T C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 176401
- [119] Takayama A, Sato T, Souma S, Oguchi T, Takahashi T 2012 *Nano Lett.* **12** 1776
- [120] Miao L, Wang Z F, Ming W, Yao M Y, Wang M, Yang F, Song Y R, Zhu F, Fedorov A V, Sun Z, Gao C L, Liu C, Xue Q K, Liu C X, Liu F, Qian D, Jia J F 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110** 2758
- [121] Takayama A, Sato T, Souma S, Oguchi T, Takahashi T 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 066402
- [122] Hsieh D, Xia Y, Qian D, Wray L, Dil J H, Meier F, Osterwalder J, Patthey L, Checkelsky J G, Ong N P, Fedorov A V, Lin H, Bansil A, Grauer D, Hor Y S, Cava R J, Hasan M Z 2009 *Nature* **460** 1101
- [123] Hsieh D, Xia Y, Qian D, Wray L, Meier F, Dil J H, Osterwalder J, Patthey L, Fedorov A V, Lin H, Bansil A, Grauer D, Hor Y S, Cava R J, Hasan M Z 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 146401
- [124] Pauly C, Bihlmayer G, Liebmann M, Grob M, Georgi A, Subramaniam D, RScholz M, Sánchez-Barriga J, Varykhalov A, Blügel S, Rader O, Morgenstern M 2012 *Phys. Rev. B* **86** 235106
- [125] Aramberri H, Muñoz M C 2017 *Phys. Rev. B* **95** 205422
- [126] Fu L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 266801
- [127] Kuroda K, Arita M, Miyamoto K, Ye M, Jiang J, Kimura A, Krasovskii E E, Chulkov E V, Iwasawa H, Okuda T, Shimada K, Ueda Y, Namatame H, Taniguchi M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 076802
- [128] Wang Y H, Hsieh D, Pilon D, Fu L, Gardner D R, Lee Y S, Gedik N 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 207602
- [129] Bahramy M S, King P D C, de la Torre A, Chang J, Shi M, Patthey L, Balakrishnan G, Hofmann Ph, Arita R, Nagaosa N, Baumberger F 2012 *Nat. Commun.* **3** 1159
- [130] Chen C, Xie Z, Feng Y, Yi H, Liang A, He S, Mou D, He J, Peng Y, Liu X, Liu Y, Zhao L, Liu G, Dong X, Zhang J, Yu L, Wang X, Peng Q, Wang Z, Zhang S, Yang F, Chen C, Xu Z, Zhou X J 2013 *Sci. Rep.* **3** 2411
- [131] Tanaka Y, Nakayama K, Souma S, Sato T, Xu N, Zhang P, Richard P, Ding H, Suzuki Y, Das P, Kadowaki K, Takahashi T 2012 *Phys. Rev. B* **85** 125111
- [132] Han C Q, Li H, Chen W J, Zhu F, Yao M Y, Li Z J, Wang M, Gao B F, Guan D D, Liu C, Gao C L, Qian D, Jia J F 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 171602
- [133] Wray L A, Xu S Y, Xia Y, Hsieh D, Fedorov A V, Hor Y S, Cava R J, Bansil A, Lin H, Hasan M Z 2011 *Nat. Phys.* **7** 32
- [134] King P D C, Hatch R C, Bianchi M, Ovsyannikov R, Lupulescu C, Landolt G, Slomski B, Dil J H, Guan D, Mi J L, Rienks E D, Fink J, Lindblad A, Svensson S, Bao S, Balakrishnan G, Iversen B B, Osterwalder J, Eberhardt W, Baumberger F, Hofmann P 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 096802
- [135] King P D C, Veal T D, McConville C F, Zúñiga-Pérez J, Muñoz-Sanjosé V, Hopkinson M, Rienks E D, Jensen M F,

- Hofmann P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 256803
- [136] Chen C, He S, Weng H, Zhang W, Zhao L, Liu H, Jia X, Mou D, Liu S, He J, Peng Y, Feng Y, Xie Z, Liu G, Dong X, Zhang J, Wang X, Peng Q, Wang Z, Zhang S, Yang F, Chen C, Xu Z, Dai X, Fang Z, Zhou X J 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109** 3694
- [137] Benia H M, Lin C, Kern K, Ast C R 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 177602
- [138] Noh H J, Jeong J, Cho E J, Park J, Kim J S, Kim I, Park B G, Kim H D 2015 *Phys. Rev. B* **91** 121110(R)
- [139] Valla T, Pan Z H, Gardner D, Lee Y S, Chu S 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 117601
- [140] Park S R, Jung W S, Kim C, Song D J, Kim C, Kimura S, Lee K D, Hur N 2010 *Phys. Rev. B* **81** 041405(R)
- [141] Pan Z H, Fedorov A V, Gardner D, Lee Y S, Chu S, Valla T 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 187001
- [142] Sánchez-Barriga J, Scholz M R, Golias E, Rienks E, Marchenko D, Varykhalov A, Yashina L V, Rader O 2014 *Phys. Rev. B* **90** 195413
- [143] Park S R, Han J, Kim C, Koh Y Y, Kim C, Lee H, Choi H J, Han J H, Lee K D, Hur N J, Arita M, Shimada K, Namatame H, Taniguchi M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 046805
- [144] Jung W, Kim Y, Kim B, Koh Y, Kim C, Matsunami M, Kimura S, Arita M, Shimada K, Han J H, Kim J, Cho B, Kim C 2011 *Phys. Rev. B* **84** 245435
- [145] Souma S, Kosaka K, Sato T, Komatsu M, Takayama A, Takahashi T, Kriener M, Segawa K, Ando Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 216803
- [146] Scholz M R, Sánchez-Barriga J, Braun J, Marchenko D, Varykhalov A, Lindroos M, Wang Y J, Lin H, Bansil A, Minár J, Ebert H, Volynkov A, Yashina L V, Rader O 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 216801
- [147] Jozwiak C, Chen Y L, Fedorov A V, Analytis J G, Rotundu C R, Schmid A K, Denlinger J D, Chuang Y D, Lee D H, Fisher I R, Birgeneau R J, Shen Z X, Hussain Z, Lanzara A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 165113
- [148] Jozwiak C, Park C H, Gottlieb K, Hwang C, Lee D H, Louie S G, Denlinger J D, Rotundu C R, Birgeneau R J, Hussain Z, Lanzara A 2013 *Nat. Phys.* **9** 293
- [149] Zhu Z H, Veenstra C N, Levy G, Ubaldini A, Syers P, Butch N P, Paglione J, Haverkort M W, Elfmov I S, Damascelli A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 216401
- [150] Zhu Z H, Veenstra C N, Zhdanovich S, Schneider M P, Okuda T, Miyamoto K, Zhu S Y, Namatame H, Taniguchi M, Haverkort M W, Elfmov I S, Damascelli A 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 076802
- [151] Miao L, Wang Z F, Yao M Y, Zhu F, Dil J H, Gao C L, Liu C, Liu F, Qian D, Jia J F 2014 *Phys. Rev. B* **89** 155116
- [152] Sánchez-Barriga J, Varykhalov A, Braun J, Xu S Y, Alidoust N, Kornilov O, Minár J, Hummer K, Springholz G, Bauer G, Schumann R, Yashina L V, Ebert H, Hasan M Z, Rader O 2014 *Phys. Rev. X* **4** 011046
- [153] Sobota J A, Yang S L, Kemper A F, Lee J J, Schmitt F T, Li W, Moore R G, Analytis J G, Fisher I R, Kirchmann P S, Devereaux T P, Shen Z X 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 136802
- [154] Sobota J A, Yang S L, Leuenberger D, Kemper A F, Analytis J G, Fisher I R, Kirchmann P S, Devereaux T P, Shen Z X 2014 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **195** 249
- [155] Niesner D, Fauster T, Ereemeev S V, Menshchikova T V, Koroteev Y M, Protogenov A P, Chulkov E V, Tereshchenko O E, Kokh K A, Alekperov O, Nadjafov A, Mamedov N 2012 *Phys. Rev. B* **86** 205403
- [156] Reimann J, Gütde J, Kuroda K, Chulkov E V, Höfer U 2014 *Phys. Rev. B* **90** 081106(R)
- [157] Kuroda K, Reimann J, Kokh K A, Tereshchenko O E, Kimura A, Gütde J, Höfer U 2017 *Phys. Rev. B* **95** 081103(R)
- [158] Kuroda K, Reimann J, Gütde J, Höfer U 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 076801
- [159] Sobota J A, Yang S, Analytis J G, Chen Y L, Fisher I R, Kirchmann P S, Shen Z X 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 117403
- [160] Wang Y H, Hsieh D, Sie E J, Steinberg H, Gardner D R, Lee Y S, Jarillo-Herrero P, Gedik N 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 127401
- [161] Sobota J A, Yang S L, Leuenberger D, Kemper A F, Analytis J G, Fisher I R, Kirchmann P S, Devereaux T P, Shen Z X 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 157401
- [162] Golias E, Sánchez-Barriga J 2016 *Phys. Rev. B* **94** 161113(R)
- [163] Soifer H, Gauthier A, Kemper A F, Rotundu C R, Yang S L, Xiong H, Lu D, Hashimoto M, Kirchmann P S, Sobota J A, Shen Z X 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 167401
- [164] Cacho C, Crepaldi A, Battiato M, Braun J, Cilento F, Zacchigna M, Richter M C, Heckmann O, Springate E, Liu Y, Dhesi S S, Berger H, Bugnon P, Held K, Griioni M, Ebert H, Hricovini K, Minár J, Parmigiani F 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 097401
- [165] Galitskii V M, Goreslavskii S P, Elesin V F 1969 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **57** 207 [1970 *Sov. Phys. JETP* **30** 117]
- [166] Wang Y H, Steinberg H, Jarillo-Herrero P, Gedik N 2013 *Science* **342** 453
- [167] Mahmood F, Chan C K, Alpichshev Z, Gardner D, Lee Y, Lee P A, Gedik N 2016 *Nat. Phys.* **12** 306
- [168] Zhang Y, He K, Chang C Z, Song C L, Wang L L, Chen X, Jia J F, Fang Z, Dai X, Shan W Y, Shen S Q, Niu Q, Qi X L, Zhang S C, Ma X C, Xue Q K 2010 *Nat. Phys.* **6** 584
- [169] Wang G, Zhu X, Wen J, Chen X, He K, Wang L L, Ma X C, Liu Y, Dai X, Fang Z, Jia J F, Xue Q K 2010 *Nano Res.* **3** 874
- [170] Neupane M, Richardella A, Sánchez-Barriga J, Xu S Y, Alidoust N, Belopolski I, Liu C, Bian G, Zhang D, Marchenko D, Varykhalov A, Rader O, Leandersson M, Balasubramanian T, Chang T R, Jeng H T, Basak S, Lin H, Bansil A, Samarth N, Hasan M Z 2014 *Nat. Commun.* **5** 3841
- [171] Landolt G, Schreyeck S, Ereemeev S V, Slomski B, Muff S, Osterwalder J, Chulkov E V, Gould C, Karczewski G, Brunner K, Buhmann H, Molenkamp L W, Dil J H 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 057601
- [172] Zhang J, Chang C Z, Zhang Z, Wen J, Feng X, Li K, Liu M, He K, Wang L, Chen X, Xue Q K, Ma X, Wang Y 2011 *Nat. Commun.* **2** 574
- [173] Kong D, Chen Y, Cha J J, Zhang Q, Analytis J G, Lai K, Liu Z, Hong S S, Koski K J, Mo S K, Hussain Z, Fisher I R, Shen Z X, Cui Y 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 705
- [174] Chang C Z, Tang P, Wang Y L, Feng X, Li K, Zhang Z, Wang Y, Wang L L, Chen X, Liu C, Duan W, He K, Ma X C, Xue Q K 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 056801
- [175] Brahlek M, Bansal N, Koirala N, Xu S Y, Neupane M, Liu C, Hasan M Z, Oh S 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 186403
- [176] Zhang Y, Chang C Z, He K, Wang L L, Chen X, Jia J F, Ma X C, Xue Q K 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 194102
- [177] Wang G, Zhu X G, Sun Y Y, Li Y Y, Zhang T, Wen J, Chen X, He K, Wang L L, Ma X C, Jia J F, Zhang S B, Xue Q K 2011 *Adv. Mater.* **23** 2929

- [178] Ren Z, Taskin A A, Sasaki S, Segawa K, Ando Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 241306(R)
- [179] Taskin A A, Ren Z, Sasaki S, Segawa K, Ando Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 016801
- [180] Qu D X, Hor Y S, Xiong J, Cava R J, Ong N P 2010 *Science* **329** 821
- [181] Arakane T, Sato T, Souma S, Kosaka K, Nakayama K, Komatsu M, Takahashi T, Ren Z, Segawa K, Ando Y 2012 *Nat. Commun.* **3** 636
- [182] Ji H, Allred J M, Fuccillo M K, Charles M E, Neupane M, Wray L A, Hasan M Z, Cava R J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 201103(R)
- [183] Neupane M, Xu S Y, Wray L A, Petersen A, Shankar R, Alidoust N, Liu C, Fedorov A, Ji H, Allred J M, Hor Y S, Chang T R, Jeng H T, Lin H, Bansil A, Cava R J, Hasan M Z 2012 *Phys. Rev. B* **85** 235406
- [184] Annese E, Okuda T, Schvier E F, Iwasawa H, Shimada K, Natamane M, Taniguchi M, Rusinov I P, Ereemeev S V, Kokh K A, Golyashov V A, Tereshchenko O E, Chulkov E V, Kimura A 2018 *Phys. Rev. B* **97** 205113
- [185] Kushwaha S K, Pletikosić I, Liang T, Gyenis A, Lapidus S H, Tian Y, Zhao H, Burch K S, Lin J, Wang W, Ji H, Fedorov A V, Yazdani A, Ong N P, Valla T, Cava R J 2016 *Nat. Commun.* **7** 11456
- [186] Shikin A M, Klimovskikh I I, Ereemeev S V, Rybkina A A, Rusinova M V, Rybkin A G, Zhizhin E V, Sánchez-Barriga J, Varykhalov A, Rusinov I P, Chulkov E V, Kokh K A, Golyashov V A, Kamyshlov V, Tereshchenko O E 2014 *Phys. Rev. B* **89** 125416
- [187] Neupane M, Basak S, Alidoust N, Xu S Y, Liu C, Belopolski I, Bian G, Xiong J, Ji H, Jia S, Mo S K, Bissen M, Severson M, Lin H, Ong N P, Durakiewicz T, Cava R J, Bansil A, Hasan M Z 2013 *Phys. Rev. B* **88** 165129
- [188] Neupane M, Xu S Y, Ishida Y, Jia S, Fregoso B M, Liu C, Belopolski I, Bian G, Alidoust N, Durakiewicz T, Galitski V, Shin S, Cava R J, Hasan M Z 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 116801
- [189] Andrianov V I 1987 *Kristallografiya* **32** 228 ; 1987 *Sov. Phys. Crystallogr.* **32** 130
- [190] Karpinsky O G, Shelimova L E, Kretova M A, Fleuriel J P 1998 *J. Alloys Compd.* **265** 170
- [191] Shelimova L E, Karpinskii O G, Zemskov V S, Konstantinov P P 2000 *Inorg. Mater.* **36** 235
- [192] Karpinskii O G, Shelimova L E, Kretova M A, Zemskov V S 2000 *Inorg. Mater.* **36** 1108
- [193] Chatterjee A, Guina S N, Biswas K 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 14635
- [194] Shelimova L E, Karpinskii O G, Zemskov V S 2008 *Inorg. Mater.* **44** 927
- [195] Silkin I V, Koroteev Y M, Ereemeev S V, Bihlmayer G, Chulkov E V 2011 *JETP Lett.* **94** 217
- [196] Okamoto K, Kuroda K, Miyahara H, Miyamoto K, Okuda T, Aliev Z S, Babanly M B, Amiraslanov I R, Shimada K, Namatame H, Taniguchi M, Samorokov D A, Menshchikova T V, Chulkov E V, Kimura A 2012 *Phys. Rev. B* **86** 195304
- [197] Sterzi A, Manzoni G, Crepaldi A, Cilento F, Zacchigna M, Leclerc M, Bugnon P, Magrez A, Berger H, Petaccia L, Parmigiani F 2018 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **225** 23
- [198] Muff S, von Rohr F, Landolt G, Slomski B, Schilling A, Cava R J, Osterwalder J, Dil J H 2013 *Phys. Rev. B* **88** 035407
- [199] Souma S, Eto K, Nomura M, Nakayama K, Sato T, Takahashi T, Segawa K, Ando Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 116801
- [200] Kuroda K, Miyahara H, Ye M, Ereemeev S V, Koroteev Y M, Krasovskii E E, Chulkov E V, Hiramoto S, Moriyoshi C, Kuroiwa Y, Miyamoto K, Okuda T, Arita M, Shimada K, Namatame H, Taniguchi M, Ueda Y, Kimura A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 206803
- [201] Okuda T, Maegawa T, Ye M, Shirai K, Warashina T, Miyamoto K, Kuroda K, Arita M, Aliev Z S, Amiraslanov I R, Babanly M B, Chulkov E V, Ereemeev S V, Kimura A, Namatame H, Taniguchi M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 206803
- [202] Shvets I A, Klimovskikh I I, Aliev Z S, Babanly M B, Sánchez-Barriga J, Krivenkov M, Shikin A M, Chulkov E V 2017 *Phys. Rev. B* **96** 235124
- [203] Nakayama K, Eto K, Tanaka Y, Sato T, Souma S, Takahashi T, Segawa K, Ando Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 236804
- [204] Kuroda K, Ye M, Kimura A, Ereemeev S V, Krasovskii E E, Chulkov E V, Ueda Y, Miyamoto K, Okuda T, Shimada K, Namatame H, Taniguchi M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 146801
- [205] Sato T, Segawa K, Guo H, Sugawara K, Souma S, Takahashi T, Ando Y 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136802
- [206] Chen Y L, Liu Z K, Analytis J G, Chu J H, Zhang H J, Yan B H, Mo S K, Moore R G, Lu D H, Fisher I R, Zhang S C, Hussain Z, Shen Z X 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 266401
- [207] Kuroda K, Eguchi G, Shirai K, Shiraishi M, Ye M, Miyamoto K, Okuda T, Ueda S, Arita M, Namatame H, Taniguchi M, Ueda Y, Kimura A 2015 *Phys. Rev. B* **91** 205306
- [208] Nomura M, Souma S, Takayama A, Sato T, Takahashi T, Eto K, Segawa K, Ando Y 2014 *Phys. Rev. B* **89** 045134
- [209] Xu S Y, Xia Y, Wray L A, Jia S, Meier F, Dil J H, Osterwalder J, Slomski B, Bansil A, Lin H, Cava R J, Hasan M Z 2011 *Science* **332** 560
- [210] Sato T, Segawa K, Kosaka K, Souma S, Nakayama K, Eto K, Minami T, Ando Y, Takahashi T 2011 *Nat. Phys.* **7** 840
- [211] Souma S, Komatsu M, Nomura M, Sato T, Takayama A, Takahashi T, Eto K, Segawa K, Ando Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 186804
- [212] Chang Y C, Schulman J N, Bastard G, Guldner Y, Voos M 1985 *Phys. Rev. B* **31** 2557(R)
- [213] Pankratov O A 1990 *Semicond. Sci. Technol.* **5** S204
- [214] Fu L, Kane C L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 045302
- [215] Han H, Zhang Y, Gao G Y, Yao K L 2013 *Solid State Commun.* **153** 31
- [216] Brüne C, Liu C X, Novik E G, Hankiewicz E M, Buhmann H, Chen Y L, Qi X L, Shen Z X, Zhang S C, Molenkamp L W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 126803
- [217] Liu C, Bian G, Chang T R, Wang K, Xu S Y, Belopolski I, Miotkowski I, Cao H, Miyamoto K, Xu C, Matt C E, Schmitt T, Alidoust N, Neupane M, Jeng H T, Lin H, Bansil A, Strocov V N, Bissen M, Fedorov A V, Xiao X, Okuda T, Chen Y P, Hasan M Z 2015 *Phys. Rev. B* **92** 115436
- [218] Yan B, de Visser A 2014 *MRS Bull.* **39** 859
- [219] Chadov S, Qi X L, Kübler J, Fecher G H, Felser C, Zhang S C 2010 *Nat. Mater.* **9** 541
- [220] Lin H, Wray L A, Xia Y, Xu S Y, Jia S, Cava R J, Bansil A, Hasan M Z 2010 *Nat. Mater.* **9** 546
- [221] Liu C, Lee Y, Kondo T, Mun E D, Caudle M, Harmon B N, Bud'ko S L, Canfield P C, Kaminski A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205133

- [222] Liu Z K, Yang L X, Wu S C, Shekhar C, Jiang J, Yang H F, Zhang Y, Mo S K, Hussain Z, Yan B, Felser C, Chen Y L 2016 *Nat. Commun.* **7** 12924
- [223] Logan J A, Patel S J, Harrington S D, Polley C M, Schultz B D, Balasubramanian T, Janotti A, Mikkelsen A, Palmström C J 2016 *Nat. Commun.* **7** 11993
- [224] Chen Y L, Chu J H, Analytis J G, Liu Z K, Igarashi K, Kuo H H, Qi X L, Mo S K, Moore R G, Lu D H, Hashimoto M, Sasagawa T, Zhang S C, Fisher I R, Hussain Z, Shen Z X 2010 *Science* **329** 659
- [225] Xu S Y, Neupane M, Liu C, Zhang D, Richardella A, Wray L A, Alidoust N, Leandersson M, Balasubramanian T, Sánchez-Barriga J, Rader O, Landolt G, Slomski B, Dil J H, Osterwalder J, Chang T R, Jeng H T, Lin H, Bansil A, Samarth N, Hasan M Z 2012 *Nat. Phys.* **8** 616
- [226] Sánchez-Barriga J, Varykhalov A, Springholz G, Steiner H, Kirchschrager R, Bauer G, Caha O, Schierle E, Weschke E, Únal A A, Valencia S, Dunst M, Braun J, Ebert H, Minár J, Golias E, Yashina L V, Ney A, Holý V, Rader O 2016 *Nat. Commun.* **7** 10559
- [227] Shikin A M, Rybkina A A, Estyunin D A, Sostina D M, Voroshnin V Y, Klimovskikh I I, Rybkin A G, Surnin Y A, Kokh K A, Tereshchenko O E, Petaccia L, Di Santo G, Skirdkov P N, Zvezdin K A, Zvezdin A K, Kimura A, Chulkov E V, Krasovskii E E 2018 *Phys. Rev. B* **97** 245407
- [228] Wang E, Tang P, Wan G, Fedorov A V, Miotkowski I, Chen Y P, Duan W, Zhou S Y 2015 *Nano Lett.* **15** 2031
- [229] Schlenk T, Bianchi M, Koleini M, Eich A, Pietzsch O, Wehling T O, Frauenheim T, Balatsky A, Mi J L, Iversen B B, Wiebe J, Khajetoorians A A, Hofmann P, Wiesendanger R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 126804
- [230] Lee D S, Kim T H, Park C H, Chung C Y, Lim Y S, Seo W S, Park H H 2013 *Cryst. Eng. Comm.* **15** 5532
- [231] Hirahara T, Ereemeev S V, Shirasawa T, Okuyama Y, Kubo T, Nakanishi R, Akiyama R, Takayama A, Hajiri T, Ideta S I, Matsunami M, Sumida K, Miyamoto K, Takagi Y, Tanaka K, Okuda T, Yokoyama T, Kimura S I, Hasegawa S, Chulkov E V 2017 *Nano Lett.* **17** 3493
- [232] Hagmann J A, Li X, Chowdhury S, Dong S N, Rouvimov S, Pookpanratana S J, Yu K M, Orlova T A, Bolin T B, Segre C U, Seiler D G, Richter C A, Liu X, Dobrowolska M, Furdyna J K 2017 *New J. Phys.* **19** 085002
- [233] Ereemeev S V, Otrokov M M, Chulkov E V 2018 *Nano Lett.* **18** 6521
- [234] Aliev Z S, Amiraslanov I R, Nasonova D I, Shevelkov A V, Abdullayev N A, Jahangirli Z A, Orujlu E N, Otrokov M M, Mamedov N T, Babanly M B, Chulkov E V 2019 *J. Alloys Compd.* **789** 443
- [235] Zeugner A, Nietschke F, Wolter A U B, Gaß S, Vidal R C, Peixoto T R F, Pohl D, Damm C, Lubk A, Hentrich R, Moser S K, Fornari C, Min C H, Schatz S, Kifner K, Ünzelmann M, Kaiser M, Scaravaggi F, Rellinghaus B, Nielsch K, Hess C, Büchner B, Reinert F, Bentmann H, Oeckler O, Doert T, Ruck M, Isaeva A 2019 *Chem. Mater.* **31** 2795
- [236] Li H, Liu S, Liu C, Zhang J, Xu Y, Yu R, Wu Y, Zhang Y, Fan S 2019 arXiv: 1907.13018
- [237] Wu J, Liu F, Sasase M, Ienaga K, Obata Y, Yukawa R, Horiba K, Kumigashira H, Okuma S, Inoshita T, Hosono H 2019 arXiv: 1905.02385
- [238] Sun H, Xia B, Chen Z, Zhang Y, Liu P, Yao Q, Tang H, Zhao Y, Xu H, Liu Q 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 096401
- [239] Qi X L, Hughes T L, Zhang S C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 195424
- [240] Essin A M, Moore J E, Vanderbilt D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 146805
- [241] Mogi M, Kawamura M, Yoshimi R, Tsukazaki A, Kozuka Y, Shirakawa N, Takahashi K S, Kawasaki M, Tokura Y 2017 *Nat. Mater.* **16** 516
- [242] Otrokov M M, Klimovskikh I I, Bentmann H, Zeugner A, Aliev Z S, Gass S, Wolter A U B, Koroleva A V, Estyunin D, Shikin A M, Blanco-Rey M, Hoffmann M, Vyazovskaya A Y, Ereemeev S V, Koroteev Y M, Amiraslanov I R, Babanly M B, Mamedov N T, Abdullayev N A, Zverev V N, Büchner B, Schwier E F, Kumar S, Kimura A, Petaccia L, Di Santo G, Vidal R C, Schatz S, Kifner K, Min C H, Moser S K, Peixoto T R F, Reinert F, Ernst A, Echenique P M, Isaeva A, Chulkov E V 2019 arXiv: 1809.07389
- [243] Lee S H, Zhu Y, Wang Y, Miao L, Pillsbury T, Yi H, Kempinger S, Hu J, Heikes C A, Quarterman P, Ratcliff W, Borchers J A, Zhang H, Ke X, Graf D, Alem N, Chang C Z, Samarth N, Mao Z 2019 *Phys. Rev. Research* **1** 012011(R)
- [244] Chen B, Fei F, Zhang D, Zhang B, Liu W, Zhang S, Wang P, Wei B, Zhang Y, Zuo Z, Guo J, Liu Q, Wang Z, Wu X, Zong J, Xie X, Chen W, Sun Z, Shen D, Wang S, Zhang Y, Zhang M, Wang X, Song F, Zhang H, Wang B 2019 arXiv: 1903.09934
- [245] Vidal R C, Bentmann H, Peixoto T R F, Zeugner A, Moser S, Min C H, Schatz S, Kifner K, Ünzelmann M, Fornari C I, Vasili H B, Valvidares M, Sakamoto K, Mondal D, Fujii J, Vobornik I, Jung S, Cacho C, Kim T K, Koch R J, Jozwiak C, Bostwick A, Denlinger J D, Rotenberg E, Buck J, Hoesch M, Diekmann F, Rohlf S, Kalläne M, Rossnagel K, Otrokov M M, Chulkov E V, Ruck M, Isaeva A, Reinert F 2019 *Phys. Rev. B* **100** 121104(R)
- [246] Gong Y, Guo J, Li J, Zhu K, Liao M, Liu X, Zhang Q, Gu L, Tang L, Feng X, Zhang D, Li W, Song C, Wang L, Yu P, Chen X, Wang Y, Yao H, Duan W, Xu Y, Zhang S C, Ma X, Xue Q K, He K 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 076801
- [247] Hao Y J, Liu P, Feng Y, Ma X M, Schwier E F, Arita M, Kumar S, Hu C, Lu R, Zeng M, Wang Y, Hao Z, Sun H, Zhang K, Mei J, Ni N, Wu L, Shimada K, Chen C, Liu Q, Liu C 2019 arXiv: 1907.03722
- [248] Chen Y J, Xu L X, Li J H, Li Y W, Zhang C F, Li H, Wu Y, Liang A J, Chen C, Jung S W, Cacho C, Wang H Y, Mao Y H, Liu S, Wang M X, Guo Y F, Xu Y, Liu Z K, Yang L X, Chen Y L 2019 arXiv: 1907.05119
- [249] Li H, Gao S Y, Duan S F, Xu Y F, Zhu K J, Tian S J, Fan W H, Rao Z C, Huang J R, Li J J, Liu Z T, Liu W L, Huang Y B, Li Y L, Liu Y, Zhang G B, Lei H C, Shi Y G, Zhang W T, Weng H M, Qian T, Ding H 2019 arXiv: 1907.06491
- [250] Swatek P, Wu Y, Wang L L, Lee K, Schruck B, Yan J Q, Kaminski A 2019 arXiv: 1907.09596
- [251] Hu C, Zhou X, Liu P, Liu J, Hao P, Emmanouilidou E, Sun H, Liu Y, Brawer H, Ramirez A P, Cao H, Liu Q, Dessau D, Ni N 2019 arXiv: 1905.02154
- [252] Vidal R C, Zeugner A, Facio J I, Ray R, Haghighi M H, Wolter A U B, Bohorquez L T C, Cagliaris F, Moser S, Figgemeier T, Peixoto T R F, Vasili H B, Valvidares M, Jung S, Cacho C, Alfonso A, Mehlatat K, Kataev V, Hess C, Richter M, Büchner B, van den Brink J, Ruck M, Reinert F, Bentmann H, Isaeva A 2019 arXiv: 1906.08394

SPECIAL TOPIC—The frontiers and applications of topological physics

Angle resolved photoemission spectroscopy studies on three dimensional strong topological insulators and magnetic topological insulators*

Liu Chang^{1)2)†} Liu Xiang-Rui²⁾

1) (*Shenzhen Institute for Quantum Science and Engineering (SIQSE),
Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*)

2) (*Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*)

(Received 23 September 2019; revised manuscript received 13 November 2019)

Abstract

The discovery of topological materials – condensed matter systems that have nontrivial topological invariants – marked the commencement of a new era in condensed matter physics and materials science. Three dimensional topological insulators (3D TIs) are one of the first discovered and the most studied among all topological materials. The bulk material of the TIs have the characteristics of the insulator, having a complete energy gap. Their surface electronic states, on the other hand, have the characteristics of a conductor, with energy band passes continuously through the Fermi surface. The conductivity of this topological surface state (TSS) is protected by the time reversal symmetry of the bulk material. The TSS is highly spin-polarized and form a special spin-helical configuration that allows electrons with specific spin to migrate only in a specific direction on the surface. By this means, surface electrons in TIs can “bypass” the influence of local impurities, achieving a lossless transmission of spin-polarized current. The existence of TIs directly leads to a variety of novel transport, magnetic, electrical, and optical phenomena, such as non-local quantum transport, quantum spin Hall effect, etc., promising wide application prospects. Recently, several research groups have searched all 230 non-magnetic crystal space groups, exhausting all the found or undiscovered strong/weak TIs, topological crystalline insulators (TCI), and topological semimetals. This series of work marks that theoretical understanding of non-magnetic topological materials has gone through a period of one-by-one prediction and verification, and entered the stage of the large-area material screening and optimization.

Parallel to non-magnetic TIs, magnetic topological materials constructed by ferromagnetic or antiferromagnetic long range orders in topological systems have always been an important direction attracting theoretical and experimental efforts. In magnetic TIs, the lack of time reversal symmetry brings about new physical phenomena. For example, when a ferromagnetic order is introduced into a three-dimensional TI, the Dirac TSS that originally intersected at one point will open a magnetic gap. When the Fermi surface is placed just in the gap, the quantum anomalous Hall effect can be implemented. At present, the research on magnetic topology systems is still in the ascendant. It is foreseeable that these systems will be the main focus and breakthrough point of topology material research in the next few years.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11674149, 11504159), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2016A030313650), the Foundation of Guangdong "Pearl River Talent Plan" to Introduce Innovation and Entrepreneurship Team, China (Grant No. 2016ZT06D348), the Shenzhen Overseas High-level Talents Peacock Team (Grant No. KQTD2016022619565991), the Project of Shenzhen Key Laboratory (Grant No. ZDSYS20170303165926217), and the Project of Shenzhen Science and Technology Innovation Committee (Grant Nos. JCYJ20150630145302240, KYTDPT20181011104202253).

† Corresponding author. E-mail: liuc@sustech.edu.cn

Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) is one of the most successful experimental methods of solid state physics. Its unique k -space-resolved single-electron detection capability and simple and easy-to-read data format make it a popular choice for both theoretists and experimentalists. In the field of topological materials, ARPES has always been an important experimental technique. It is able to directly observe the bulk and surface band structure of crystalline materials, and in a very intuitive way. With ARPES, it is incontrovertible to conclude whether a material is topological, and which type of topological material it belongs to.

This paper reviews the progress of ARPES research on TIs since 2008, focusing on the experimental energy band characteristics of each series of TIs and the general method of using ARPES to study this series of materials. Due to space limitations, this paper only discusses the research progress of ARPES for strong 3D TIs (focusing on the Bi_2Se_3 series) and magnetic TIs (focusing on the MnBi_2Te_4 series). Researches involving TCIs, topological Kondo insulators, weak 3D TIs, topological superconductors and heterostructures based on topological insulators will not be discussed. This paper assumes that the reader has the basic knowledge of ARPES, so the basic principles and system components of ARPES are not discussed.

Keywords: Topological Insulator, Magnetic Topological Insulator, Angle-resolved Photoemission Spectroscopy, Energy Bands

PACS: 79.60.-i, 74.25.Jb, 71.18.+y, 73.20.At

DOI: [10.7498/aps.68.20191450](https://doi.org/10.7498/aps.68.20191450)