

拓扑量子材料及其晶体生长

杨 柳^{1,2} 刘欣雨^{1,2} 郝思博^{1,2} 王秩伟^{1,2,3,†}

(1 北京理工大学物理学院 先进光电量子结构设计与测量教育部重点实验室 北京 100081)

(2 北京理工大学物理学院 纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室 北京 100081)

(3 北京理工大学(珠海) 珠海 519088)

2025-04-22 收到

† email: zhiweiwang@bit.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20250501

CSTR: 32040.14.wl20250501

Topological quantum materials and their crystal growth

YANG Liu^{1,2} LIU Xin-Yu^{1,2} HAO Si-Bo^{1,2} WANG Zhi-Wei^{1,2,3,†}

(1 Key Laboratory of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement, School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(2 Beijing Key Lab of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(3 Beijing Institute of Technology(Zhuhai), Zhuhai 519088, China)

摘 要 近年来, 拓扑量子态及其相关材料已成为凝聚态物理研究的前沿热点, 其展现出的新奇量子物态极大地拓展了人们对量子物质的认识边界。以拓扑绝缘体、拓扑超导体和拓扑半金属为代表的拓扑材料体系, 不仅蕴含着丰富的物理内涵, 更展现出广阔的应用前景。这一领域的蓬勃发展既依赖于理论计算的突破, 也需要材料制备与物性表征技术的协同进步。其中, 拓扑材料的可控生长作为连接理论预测与物性实现的关键环节, 发挥着不可替代的作用。文章将系统介绍拓扑量子材料及其晶体生长技术: 首先概述几类典型的拓扑量子材料体系的特征, 继而进一步介绍几种常用的晶体生长技术。随着对拓扑材料认知的不断深入, 这类材料有望在低功耗电子器件和拓扑量子计算等领域实现突破性应用, 为下一代信息技术发展提供新的物质基础。

关键词 量子材料, 非平庸拓扑性, 熔融法, 助熔剂法, 化学气相输运法

Abstract Recently, topological quantum states and related materials have emerged as a cutting-edge frontier in condensed matter physics. The novel states they exhibit have significantly expanded our understanding of quantum matter. Representative systems such as topological insulators, superconductors and semimetals not only contain rich physical implications but also demonstrate broad application prospects. The vigorous development of this field relies on both breakthroughs in theoretical calculations and coordinated advances in material growth and characterization techniques. Among these, the controllable growth of topological materials serves as a crucial link connecting theoretical prediction with the realization of physical properties, playing an irreplaceable role. This paper will systematically introduce topological quantum materials and their crystal growth technologies, first outlining the characteristics of several typical systems, followed by detailed descriptions of commonly used crystal growth techniques. Through deepening our understanding, we expect to achieve breakthrough applications in the use of these materials in low-power electronic devices and

topological quantum computing, potentially providing new foundations for the development of next-generation information technology.

Keywords quantum materials, nontrivial topology, melting method, flux method, chemical vapor transport

1 引言

凝聚态物理学作为现代物质科学的重要支柱，致力于揭示由大量微观粒子相互作用所涌现的宏观量子现象及其演化规律。在长达半个世纪的研究中，朗道相变理论框架始终主导着人们对物质相变的认知——该理论将对称性破缺视为相变的本质根源：铁电相变对应空间反演对称性破缺，固—液相变体现为连续平移对称性向离散对称性的转变。这一经典范式直到拓扑序理论的提出才被彻底颠覆。与依赖局域序参量的传统理论不同，拓扑序的本质特征由全局性的拓扑不变量(即量子化的整数)所刻画，其相态分类完全取决于系统波函数的整体拓扑性质。这种特性与数学中的拓扑学原理相呼应：只要保持拓扑不变量不变，体系的物理性质在连续形变下将保持不变，从而展现出超越传统对称性破缺理论的全新物质维度。在数学上，拓扑用于描述物体的几何特征，例如一个球和一个碗，它们的孔洞数为0，具有相同的拓扑不变量；而一个甜甜圈等价于一个咖啡杯，它们的孔洞数都为1。属于相同拓扑类的物体(如一个球和一个碗)可以通过连续形变的方式得到(如捏橡皮泥)，而属于不同拓扑类的物体，则必须经过不连续的形变(如打洞)才可以转化，如图1所示。同样的，在新发现的拓扑相中，全局拓扑保护机制赋予了拓扑物态独特的鲁棒性，这种性

质源于系统波函数的整体特性，使其能够抵抗局域微扰的影响。这一特征正是拓扑相变区别于传统相变的关键所在。1980年，德国物理学家克利青(Klaus von Klitzing)在研究二维电子气时首次观测到量子霍尔效应^[1]。量子霍尔效应是指当外加磁场达到一定强度时，霍尔电阻呈现阶梯状，每个阶梯平台所对应的电阻值可精确表示为 h/ve^2 ，其中 h 为普朗克常数， e 为电子电荷量， v 为整数。并且在每个平台处，纵向电阻降为零，背散射效应完全被抑制。随后，TKNN (Thouless—Kohmoto—Nightingale—den Nijs)理论^[2]揭示了该效应的拓扑本质，指出其可由贝里相位积分对应的陈数来表征。量子霍尔效应的发现和拓扑序理论的建立，开启了拓扑量子物态研究的新纪元，相继催生了拓扑绝缘体、拓扑半金属和拓扑超导体等一系列新颖的拓扑量子态和材料体系。

本文聚焦拓扑量子材料前沿体系，简要地介绍拓扑绝缘体、拓扑半金属和拓扑超导体的基本概念及其相关的晶体生长方法，旨在让更多的读者了解拓扑材料的研究方法以及研究概况。相信随着拓扑物态研究的突破，可以预见这类具有本征拓扑保护特性的材料体系将在量子计算、自旋电子器件等领域实现革命性突破，推动凝聚态物理从基础研究到产业应用的跨越，开启新一代功能材料的无限可能。

2 拓扑材料体系

2.1 拓扑绝缘体

传统能带理论通过体态电子结构的能隙特征，将材料划分为导体、半导体与绝缘体三类，这一经典框架主导了凝聚态物理近一个世纪的研究范式。2005年，Kane和Mele在凝聚态物理领域突

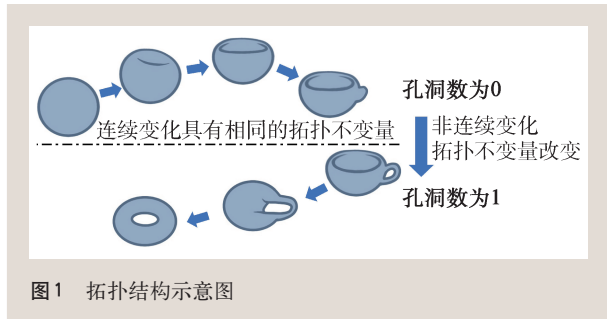


图1 拓扑结构示意图

破性地提出 Z_2 拓扑分类理论^[3]：对于满足时间反演对称性的二维绝缘体体系，当 Z_2 拓扑数取 0 时为普通绝缘体，而 $Z_2=1$ 时则表现为拓扑非平庸的绝缘态——拓扑绝缘体。这种新型量子态展现出独特的体一边对应关系：其体态虽与普通绝缘体相似，具有显著带隙，但在表面/边缘处存在受时间反演对称性保护的无带隙导电态。特别值得注意的是，这些表面态(二维体系表现为螺旋型边缘态)的载流子服从线性狄拉克型色散关系，呈现出与传统费米子截然不同的输运特性。这里将聚焦拓扑绝缘体家族的两大核心体系：量子自旋霍尔绝缘体(二维拓扑绝缘体的物理实现)与三维拓扑绝缘体。

2.1.1 量子自旋霍尔绝缘体

2005 年，Kane 和 Mele 提出石墨烯中可能存在的量子自旋霍尔态^[4]，其核心机制源于自旋轨道耦合诱导的拓扑非平庸能带结构。紧接着，Bernevig 与 Zhang 于 2006 年证明该量子态可存在于具有应变梯度的二维半导体体系^[5]。这一理论预言在 HgTe/CdTe 半导体量子阱中得到了实验验证^[6, 7]，如图 2(a)所示。2007 年，德国维尔茨堡大学 Molenkamp 团队通过低温输运测量，观测到量子化电导平台，为量子自旋霍尔效应(quantum spin Hall effect, QSHE)提供了决定性实验证据。这一发现不仅实现了拓扑绝缘体从理论预言到实验观测的跨越，更通过本征拓扑保护性的实证，开启了强自旋轨道耦合体系拓扑物态研究的新纪元，为后续三维拓扑绝缘体的探索奠定了实验方法论基础。量子自旋霍尔绝缘体的核心特征体现为：体系内部保持绝缘特性，而边界处存在受拓扑保护的无带隙边缘态；时间反演对称性导致边缘态电子自旋极化方向与运动方向严格关联(即自旋动量锁定)，形成自旋与输运方向均相反的通道，如图 2(b)所示^[5]。边缘态对非磁性杂质散射具有免疫力。这种独特的自旋极化输运特性源于体系的时间反演对称性保护机制，背散射过程被严

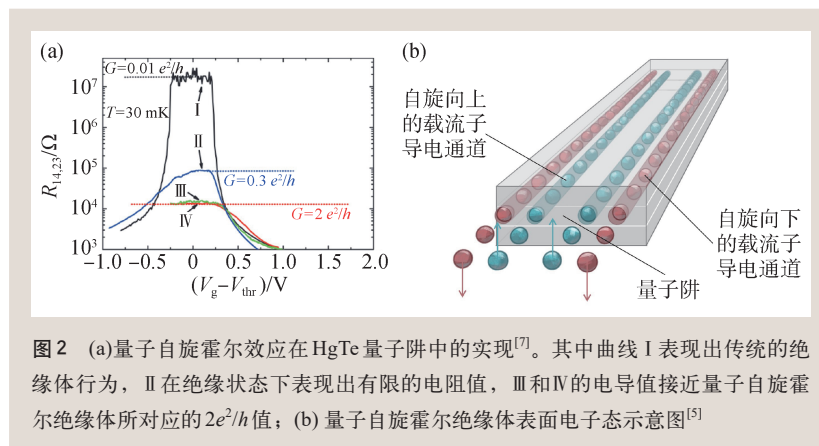


图2 (a)量子自旋霍尔效应在HgTe量子阱中的实现^[7]。其中曲线 I 表现出传统的绝缘体行为，II 在绝缘状态下表现出有限的电阻值，III 和 IV 的电导值接近量子自旋霍尔绝缘体所对应的 $2e^2/h$ 值；(b) 量子自旋霍尔绝缘体表面电子态示意图^[5]

格禁止，从而确保边缘态导电通道的稳定性。该物理特性为开发低功耗自旋电子器件提供了新思路，例如利用拓扑边缘态实现无耗散自旋流传输等。

2.1.2 三维拓扑绝缘体

拓扑绝缘体的概念可以扩展至三维体系，三维拓扑绝缘体的拓扑分类由 Z_2 不变量($\nu_0, \nu_1, \nu_2, \nu_3$)共同决定^[8-10]，其中 ν_0 表征体系的强拓扑性质， ν_1, ν_2, ν_3 则对应弱拓扑数。 $\nu_0=1$ 属于强拓扑绝缘体； $\nu_0=0$ 而 ν_1, ν_2, ν_3 至少一个是 1 时，体系为弱拓扑绝缘体；其他则为平庸的普通绝缘体^[8, 11]。这类材料的本质特征表现为体相具有有限带隙，表面存在受拓扑保护的无间隙狄拉克锥态。与石墨烯二维狄拉克锥中自旋简并的电子态不同，三维拓扑绝缘体表面态在时间反演对称性约束下，形成具有螺旋自旋织构的狄拉克锥：在狄拉克点处(波矢 $k=0$)保持 Kramers 简并，在 $k \neq 0$ 区域满足自旋-动量锁定关系。

实验上首个确认的三维强拓扑绝缘体是 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ^[12]，通过角分辨光电子能谱(ARPES)观测到其表面布里渊区中心存在狄拉克锥，由于其表面态受拓扑保护，这使得它们较为稳定而不会被缺陷等细微变化的因素所影响。然而，该合金体系因 Sb 原子随机替代 Bi 晶格位点，其拓扑相的稳定存在高度依赖于精确的化学计量比与生长条件。此外，其狭窄的体能隙(约 10 meV)，导致在室温下($k_B T \approx 25$ meV)的表面态输运特征容易受到体态影响^[13]。为此，科学家找到了第二类三维拓扑绝

缘体^[14]，这包括 Bi_2Se_3 ^[15]、 Bi_2Te_3 ^[16]和 Sb_2Te_3 ^[17]等。它们相较第一类三维拓扑绝缘体具有显著增大的体能隙，及更易获得高质量单晶的优势。这类材料可通过布里奇曼法(Bridgman method)等熔融晶体生长技术实现厘米级单晶。

拓扑绝缘体最吸引人的地方在于它为实现量子反常霍尔效应(quantum anomalous Hall effect, QAHE)提供了理想平台。QAHE不同于量子霍尔效应，可以在没有外加磁场下，依靠材料本身的自发磁化实现量子霍尔效应，因而可以在零磁场下实现零电阻，这大大激发了拓扑材料的实际应用潜力。在拓扑绝缘体中引入长程铁磁序是实现QAHE的一种有效策略。薛其坤团队利用分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)技术，在生长的5层Cr掺杂的 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ 薄膜($\text{Cr}_{0.15}(\text{Bi}_{0.1}\text{Sb}_{0.9})_{1.85}\text{Te}_3$ 薄膜)中首次观测到了量子反常霍尔效应^[18]。随后，研究人员在其他磁性掺杂的 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ 薄膜体系中也观测到了QAHE，如V掺杂的 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ 薄膜^[19]，Cr掺杂的10层 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ ^[20]。最近，随着 MnBi_2Te_4 本征磁性拓扑绝缘体的发现^[21-25]，人们在本征拓扑材料中也观察到了QAHE效应^[26]。

2.2 拓扑半金属

拓扑半金属的理论框架源于拓扑绝缘体的研究范式延伸。类比于拓扑绝缘体与平庸绝缘体的分类，研究者通过引入体态拓扑不变量，将金属体系划分为拓扑平庸金属与拓扑半金属两类。前者遵循传统能带理论，后者则展现出由非平庸拓扑保护的奇异电子态。理论发展可追溯至1928年狄拉克提出的相对论性量子力学方程：

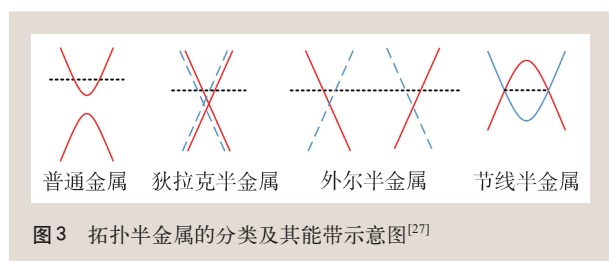


图3 拓扑半金属的分类及其能带示意图^[27]

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \left(\frac{\hbar c}{i} \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + \beta mc^2 \right) \psi(\mathbf{x}, t),$$

其中 $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ 与 β 为狄拉克矩阵， m 为粒子质量， $\mathbf{x}$ 与 t 分别是空间和时间的坐标。1929年，德国物理学家外尔将质量项置为零($m = 0$)，导出描述手性费米子的外尔方程：

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \pm c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{P} \psi(\mathbf{x}, t),$$

其解对应一对具有相反手性的外尔费米子。基于此理论框架，拓扑半金属按动量空间能带交叉维度分类(图3)^[27]：(1)普通金属的费米面 E_F 位于导带底之上；(2)狄拉克半金属态这一典型拓扑结构，存在两条自旋简并的能带，它们彼此交汇，形成特殊的四重简并狄拉克点，其附近电子的能量—动量满足线性色散关系；(3)外尔半金属因对称性破缺使狄拉克点分裂为手性相反的一对外尔点；(4)节线半金属的能带交叉点形成一维节线环，这一独特结构受特定对称性保护(如镜面对称性)。拓扑半金属中的狄拉克费米子、外尔费米子能诱导出量子自旋霍尔效应、量子振荡以及由手征反常导致的负磁阻现象等新奇量子现象。

八十多年来，实验观测固体材料中的外尔费米子始终是凝聚态物理的核心挑战之一。2003年，方忠等人通过第一性原理计算揭示了铁磁 SrRuO_3 中的外尔费米子对材料宏观输运特性的内禀影响^[28]。然而，此类强关联体系因多体相互作用导致费米面附近存在复杂的体态载流子掺杂，难以实现纯外尔费米子主导的电子态。

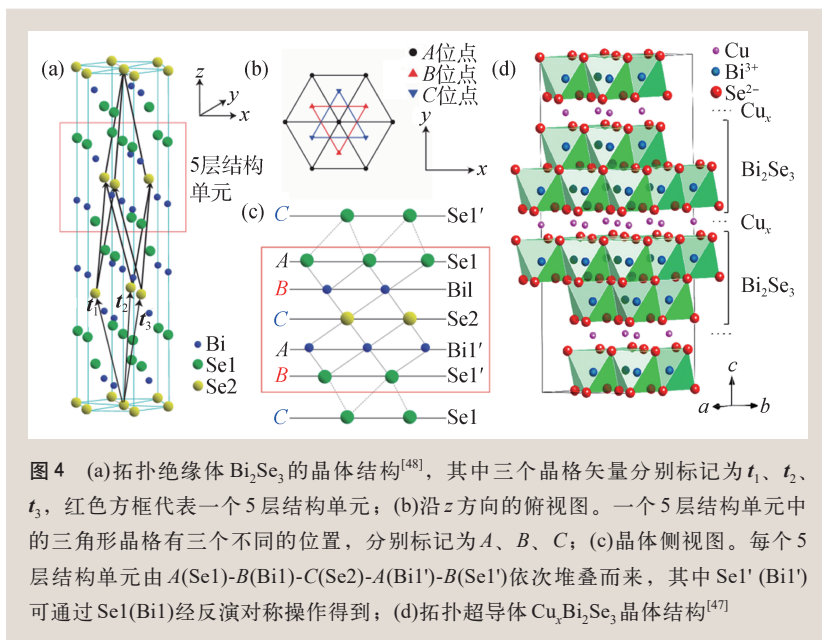
研究突破始于新型狄拉克半金属体系的发现。2012至2013年间，中国科学院物理研究所方忠、戴希研究团队通过系统的第一性原理计算结合低能有效模型理论分析，首次理论预言了二元化合物 $A_3\text{Bi}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)和 Cd_3As_2 等材料是受晶体对称性保护的新型拓扑电子态——三维狄拉克半金属^[29, 30]。理论研究表明，这些材料在布里渊区中存在由时间反演对称性和空间反演对称性共同保护的稳定狄拉克点，其电子结构呈现出独特的三维狄拉克锥特征。2014年，这一开创性理论预言被实验验证，研究团队利用高分辨

ARPES 实验直接观测到 Na_3Bi ^[31] 和 Cd_3As_2 ^[32] 中线性色散的狄拉克锥，不仅验证了理论预言的正确性，更实现了对三维狄拉克费米子体系的首次实验观测，为拓朴半金属研究开辟了新方向。这一系列工作标志着凝聚态物理在新型拓朴量子材料研究领域取得重大突破。

外尔半金属的实验验证面临更为苛刻的物理条件：必须通过打破时间反演对称性或空间反演对称性来实现狄拉克点的简并解除。这一重大科学难题的突破出现在 2015 年，中国科学院物理研究所丁洪团队利用高分辨 ARPES 技术，在 TaAs 晶体的 (001) 解理面上首次观测到连接体态外尔点的表面费米弧特征^[33]。这项里程碑式的工作不仅首次在实验上证实了外尔半金属的存在，更重要的是，它通过直接观测表面费米弧这一外尔半金属的标志性特征，为三维外尔半金属的研究提供了关键实验证据，该成果被公认为拓朴量子材料研究领域的重要突破，对后续外尔半金属的深入研究产生了深远影响。

2.3 拓朴超导体

超导物理学的两大奠基性发现构成了现代超导理论的基础框架。1911 年，昂内斯等人在液氦温区 (4.2 K) 首次观测到汞金属的零电阻行为^[34]，这一突破性发现开启了超导研究的新纪元。1933 年，迈斯纳和奥森菲尔德发现的完全抗磁性效应^[35]则确立了超导体作为理想抗磁体的独特性质，为理解超导态的宏观量子特性提供了关键实验依据。在这些经典发现的基础上，当代凝聚态物理发展出了一类新型量子物态——拓朴超导体。这类材料同时具备超导性与拓朴非平庸性的双重特征，其核心物理性质表现为：(1) 体相存在由库珀对凝聚诱导的超导能隙；(2) 表面或缺陷处存在受非局域拓朴不变性保护的金属态或马约拉纳边缘



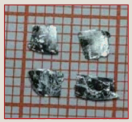
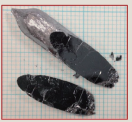
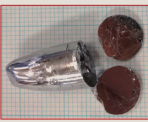
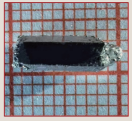
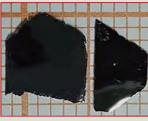
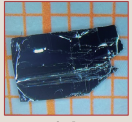
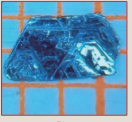
态。此类体系的低能准粒子由 Bogoliubov—de Gennes (BdG) 方程来描述，其哈密顿量形式与拓朴绝缘体具有数学同构性。这一理论对应性使得人们可以借鉴拓朴绝缘体的分类方案，通过引入适当的拓朴不变量对超导体进行拓朴分类，从而系统预言各类拓朴超导体的存在。

理论研究表明，拓朴超导体中可能存在的马约拉纳费米子具有独特的自共轭特性，即该准粒子是其自身的反粒子。这种奇异的量子态突破了传统玻色子和费米子的分类框架，展现出非阿贝尔统计特性。尤为重要的是，马约拉纳费米子态对局域微扰具有本征拓朴保护性。这一特性使其成为实现容错拓朴量子计算最具潜力的物理载体之一。正是基于这些独特的量子特性，拓朴超导体已成为当前凝聚态物理与量子信息科学交叉研究的前沿热点体系^[36, 37]，为下一代拓朴量子计算技术的突破提供了全新的材料平台。

随着拓朴超导研究的不断深入，实现拓朴超导体的方案也变得更加丰富，目前实验上可以采用以下几种策略构筑拓朴超导体体系。

一是寻找本征的拓朴超导体。比如 Sr_2RuO_4 ，早期理论预言其可能具有 p 波自旋三重态超导配对，但近年核磁共振 (NMR)^[38] 和极化中子散射实验^[39]，推翻了这一观点，表明其超导对称性更倾

表1 实验室用不同方法生长的量子材料

生长方法	晶体照片		
熔融法			
	MnBi ₄ Te ₇	BiSbTeSe ₂	Bi ₂ Se ₃
助熔剂法			
	RhPb	Ta ₂ Pd ₃ Te ₅	CsV ₃ Sb ₅
化学气相输运法			
	NbOI ₂	Fe ₃ GaTe ₂	CrSBr

向于自旋单重态，具体配对机制仍存争议。另一候选体系 $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ ，实验发现其在 Γ 点附近存在穿越体能隙的拓扑表面态，表现出 1.8 meV 的各向同性超导能隙^[40]。但是由于这类材料的体能隙太小，且体态上有很多重叠的能带，给表面态辨识带来困难。

二是利用近邻效应在拓扑绝缘体表面诱导超导电性。例如，贾金锋等人利用分子束外延 (MBE) 技术在超导体 NbSe_2 衬底上生长的 Bi_2Se_3 薄膜 ($\text{NbSe}_2/\text{Bi}_2\text{Se}_3$) 能实现拓扑超导体，他们在该体系中观察到了 0.5 meV 的超导带隙与狄拉克型的表面态共存现象，发现了由超导近邻效应引起的拓扑超导电性^[41]。类似的现象还可以在 Nb 衬底上生长的 Bi_2Se_3 体系 ($\text{Nb}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$) 或者在 NbSe_2 上制备的 Bi_2Te_3 薄膜 ($\text{NbSe}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$) 等体系中被观察到^[42-46]。

此外，对拓扑材料进行掺杂调控也有可能诱导出拓扑超导态，例如在拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 中通过插层过渡金属 Cu 诱导出超导电性^[47]。如图 4(a) — (c) 所示， Bi_2Se_3 具有典型的层状晶体结构^[48]，层间通过较弱的范德瓦耳斯力作用，使得 Cu 有机会插层进入 Bi_2Se_3 层间形成 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ，如图 4(d) 所示^[47]。Cu 的插层位置决定载流子类型是电子型还是空穴型^[49]，传统熔融法难以精准调控 Cu 位点分布，且仅能获得超导体积分分数约 30% 的样品；而

电化学插层法^[50]可以将超导体积分分数提高至 70% (0.3 K)。2011 年，大阪大学 Yoichi Ando 课题组通过点接触实验^[51]，在 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 中观测到零偏压电导峰，这一特征与拓扑超导态中马约拉纳束缚态的预期行为高度吻合，为 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的拓扑超导特性提供了关键实验证据。

最后，外加压力也是诱导超导电性的常用手段之一。对拓扑材料施加一定的高压，可调控费米面的位置，从而诱导出超导电性，实现拓扑超导，例如在拓扑绝缘体 Bi_4Br_4 中通过压力诱导结构相变和超导电性^[52]。该研究在卤化铋体系中实现了压力诱导的拓扑态与超导态的耦合，为探索新型拓扑超导体提供了重要范例。

3 晶体生长技术

晶体生长本质上是一个非平衡态热力学过程，涉及温度梯度、化学势、驱动力、界面动力学等多参数作用的精密调控。晶体生长本质在凝聚态物理研究中具有举足轻重的意义。在拓扑量子材料的研究中，单晶的结构完整性对其物理性能具有决定性影响，主要体现在以下两个方面：首先，它直接影响拓扑表面态的鲁棒性；其次，它显著影响着输运特性的可重复性。基于这一认识，发展适合的晶体生长方法以获得高质量的单晶材料，已成为当前凝聚态物理研究的前提。实验室常用的晶体生长技术主要分为液相—固相生长技术 (liquid—solid) 和气相—固相生长技术 (vapor—solid) 两大类，常见的方法包括熔融法、助熔剂法、化学气相输运法等等。这里，以我们实验室生长的晶体为例，简单列举不同生长方法生长的晶体，如表 1 所示。在这些常规的晶体生长方法中，可以通过调控起始原料的种类和比例对样品进行掺杂。另外也可以利用电化学插层法，直接在生长完成的单晶中实现离子的层间嵌入。值得注意的是，晶体缺陷的抑制是生长工艺设计的重要目标，因此在实验中要不断优化热力学参数和动力学条件，以确保获得高品质的拓扑材料单晶。

3.1 熔融法

熔融法(melting method)主要适用于熔点相对较低的材料,可有效制备大尺寸、高纯度的单晶。该工艺首先将原料置于高温下熔融,随后在恒定高温条件下进行均质化处理,通过精准控制降温速率形成过冷溶液,促使溶液在成核的基础上逐渐生长,最终获得完整晶体。为确保晶体质量,有时在单晶生长前需要对原料进行预处理以去除原料表面自然形成的氧化层。在晶体生长的过程中,通过调控生长温度、冷却速率等关键参数,实现对晶体尺寸与晶向的定向调控,最终合成高质量的单晶材料。尽管该方法具有生长效率高的优势,但其适用范围受限于材料的熔点特性,无法应用于高熔点的材料,且需特别关注原料与坩埚容器是否会发生化学反应。这里,以我们实验室生长的晶体为例,简单列举用熔融法生长的拓扑量子材料,如图5所示。

为了进一步具体介绍熔融法,此处概述异质结拓扑绝缘体 $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_6$ 的制备过程^[53-57],包括我们研究组在内的多个课题组均采用熔融法与改良版布里奇曼法相结合的生长方法。首先将Pb颗粒、Bi颗粒和Se颗粒分别在氢气氛围中退火10 h以去除表面自然形成的氧化层。然后以处理后的高纯度Pb(99.999%)、Bi(99.999%)和Se(99.999%)颗粒为原料,按照Pb:Bi:Se=5:12:23的化学计量比在高纯氩气氛的手套箱中精确称量各原料。接着,将混合的原料装入石英管中(底部呈锥形,便于晶体生长过程中成核),用分子泵机组将石英管抽至真空后再通过氢氧焰进行封管。将密封好的石英管放入箱式炉中,经过10 h升温至1123 K,并恒温保持48 h,恒温过程中每隔两小时对石英管进行上下摇晃,以保证不同组分之间的充分混合。随后将石英管转移至垂直管式炉中进行生长,使其维持在1 K/cm的温度梯度中,并以0.5 K/h的速率逐渐将温度从1023 K降至903 K^[57],使样品实现自下而上的定向凝固,如图6所示^[58],最终成功获得具有银白色光泽的大尺寸单晶样品。

3.2 助熔剂法

助熔剂法(flux method)是液相—固相晶体生长方法中最常用的技术之一,其起源可以追溯到古代炼金术,已经有一百多年的历史。随着20世纪中期Nielsen等人在高温溶液中生长出 BaTiO_3 单晶^[59],助熔剂法已广泛应用于包括拓扑材料在内的各种量子材料的合成。该方法与熔融法类似,首先需要将目标晶体的原料完全溶解于低熔点助熔剂溶液中,然后缓慢降温,逐渐形成过饱和溶液,促使目标晶体自发成核并长大。助熔剂法也称为熔盐法,主要是指在晶体生长中,往往是从熔融的盐熔剂中生长出晶体。在晶体生长完成后,通常采用溶解助熔剂或高温离心等手段分离助熔剂和目标单晶。图7为助熔剂法生长晶体中石英管离心前后的示意图^[60]。

助熔剂法因其独特的优势在晶体生长领域得到了广泛应用。该方法主要具有以下特点:首先,其生长设备结构简单、操作流程便捷,且对晶体

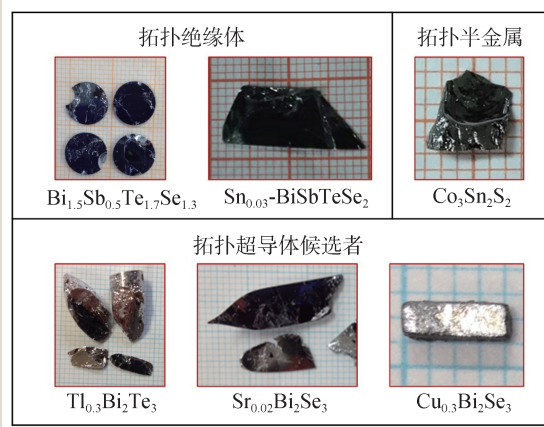


图5 实验室用熔融法生长的拓扑材料

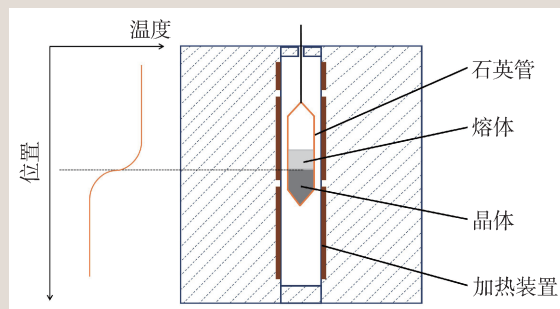


图6 $(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_6$ 晶体生长的示意图(右)和温度分布(左)^[58]

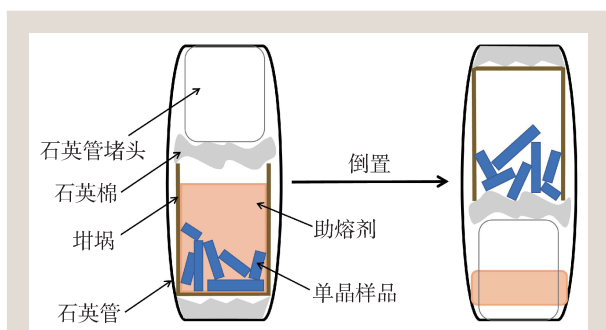
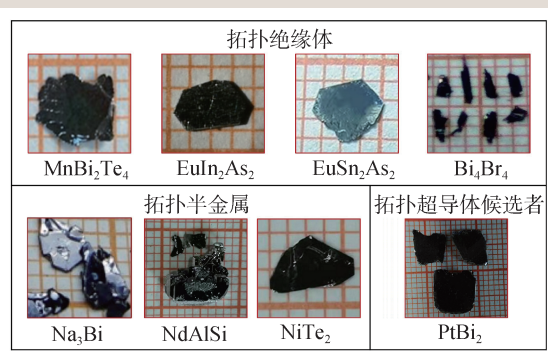
图7 石英管中样品离心前后对比示意图^[60]

图8 实验室用助熔剂法生长的拓扑材料

材料具有良好的适应性；其次，由于生长过程中热应力较小，所获晶体缺陷密度较低，能直接呈现晶体的自然生长面形貌，这不仅显著提升了晶体质量，也为后续的表征工作提供了便利。然而，该方法也存在一些局限性，主要表现在晶体生长周期较长、尺寸可控性较差，以及可能存在助熔剂残留等问题。

3.2.1 助熔剂的选择

在利用助熔剂法生长晶体时，选择合适的助熔剂对于生长高质量单晶样品至关重要。助熔剂的选择通常遵循以下几个原则^[61]：

(1)助熔剂在与原材料接触时，必须在特定条件下保持化学稳定，且对晶体材料的溶解度需控制在合理范围内。同时跟坩埚材料不能有反应；

(2)助熔剂应具有较低的熔点和较高的沸点，便于生长温度范围的选择，同时尽量选取原子半径较大元素的化合物，避免助熔剂离子掺入晶体中；

(3)对于高熔点元素，助熔剂应具有一定的溶解度，并且溶解度应随温度变化而变化；

(4)在生长降温的温度范围内，助熔剂与目标晶体不应形成其他物质，以确保目标晶体是唯一的稳定相，且助熔剂能通过离心等其他操作与晶体样品分离，在特殊情况下可以使用酸碱溶液溶解助熔剂；

(5)在选择助熔剂时，应优先考虑那些不具备挥发性、腐蚀性或毒性的物质，防止对坩埚或外层石英管造成腐蚀，以确保晶体的纯度不受影响。同时，应强化操作人员的保护措施和环境保护意识。

常用的助熔剂一般有几类：低熔点金属和非金属单质如铝(Al)、锡(Sn)、锑(Sb)、铅(Pb)、碲(Te)和铟(In)等；金属合金和二元化合物如氯化钠(NaCl)、氯化锂(LiCl)、氯化钙(CaCl₂)、铋碲合金(Bi-Te)和铯锑合金(Cs-Sb)等；还有一些其他类型的助熔剂如K₂CO₃等，本文不在此列举。

3.2.2 晶体生长过程的调控

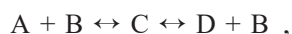
在助熔剂法晶体生长过程中，除了选择合适的助熔剂外，化学计量比调控、晶体生长温场、降温速率以及离心温度等因素也必须精确控制。基于原料与助熔剂相图的液相线分析，可以科学地调整助熔剂与原料的摩尔比和晶体生长的温度条件，避免其他化合物的生成。此外，降温速率和离心温度对晶体的质量、尺寸和数量具有显著影响。然而，在实际操作中依然会遇到诸多困难，比如助熔剂残留易在晶体表面形成非晶包裹层，需要在不腐蚀晶体的前提下，将其浸泡在某种酸性或碱性溶液中，以去除表面残留的助熔剂。对于固液共存区较窄的材料体系，原料配比和温度的控制十分困难，容易出现多种结构相而导致单晶纯度较低，这时需要进一步尝试其他助熔剂以及优化晶体生长条件来获得品质更高的单晶。这里，以我们实验室生长的晶体为例，简单列举用助熔剂法生长的拓扑量子材料，如图8所示。

下面简单介绍三维狄拉克半金属Na₃Bi的晶体生长，Na₃Bi单晶的生长面临三重关键挑战：首先，其特殊的结晶热力学特性导致成核与生长过程难以控制；其次，材料的非化学计量比特性使

得精确控制化学组成极具难度；此外， Na_3Bi 对环境条件(如氧气和水分)的高度敏感性，对生长环境提出了严苛要求。这些因素共同构成了高质量单晶制备的重大实验难题。尽管 Na ($98\text{ }^\circ\text{C}$) 和 Bi ($271\text{ }^\circ\text{C}$) 皆为低熔点金属，但 Na_3Bi 的熔点却高达 $845\text{ }^\circ\text{C}$ 。据二元相图表示，在 Na 比例较高时，不存在其他稳定相，这为选择金属钠作为助熔剂来生长 Na_3Bi 晶体提供了理论依据。Kushwaha 等^[62] 选用富钠成分的原料($\text{Na}:\text{Bi}=9:1$)，这种非化学计量比的原料选择基于 $\text{Na}-\text{Bi}$ 二元相图在高温区间的稳定单相区域分布特征。生长过程描述如下：选用高纯度原料 $\text{Na}(99.5\%)$ 和 $\text{Bi}(99.999\%)$ ，在碳涂层的钢管内放置原料并用石英棉堵塞，密封后加热至 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 12 h ，恒温处理使原料混合形成均匀的熔体，再缓慢冷却至 $325\text{ }^\circ\text{C}$ ，所得晶体表面呈现六角结构特征，结晶质量显著优于熔融结晶法的产物。

3.3 化学气相输运

化学气相输运(chemical vapor transport, CVT)是一种常用的单晶生长方法，其基于可逆化学反应动力学，通过精确控制温度梯度实现物质在固相—气相—固相之间的定向输运，其基本原理如图9所示^[63]，核心过程可由以下可逆反应方程式简单描述：



其中 A 代表先驱体原料， B 为输运剂， C 为反应生成的气态中间产物， D 是目标单晶产物。如图9所示，使用此方法需构建封闭真空系统，通常将原料与输运剂密封在高真空的石英管中，然后置于双温区管式炉内，建立轴向温度梯度。石英管两端分别设定为高温原料端(T_2)与低温结晶端(T_1)，在热力学非平衡条件下，原料 A 与输运剂 B 在高温源区发生反应，生成气态的中间产物 C ，并通过扩散或对流到达结晶区。由于温度梯度引发的化学势差异，促使可逆反应向晶体析出方向进行，从而在结晶端析出目标单晶，同时分解出输运剂并返回原料端继续参与下一步反应。由于输运剂

可以循环往复的参与到反应中，其用量通常可以控制在较低的水平，一般与石英管的体积有关，典型浓度范围为 $0.1\text{—}1\text{ mg/cm}^3$ 。

使用化学气相输运方法实现高质量单晶生长，需重点关注以下三方面：

(1)选择合适的输运剂。理想的输运剂需较容易与原料发生化学反应，同时在工作温度区间内具有较大的饱和蒸气压，以保证晶核在温度的驱动下可以从原料端输运到结晶端。典型的输运剂包括卤族元素(如 I_2 、 Br_2)、卤化物(如 TeCl_4 、 AlCl_3)等。例如 Bi_4I_4 单晶生长时采用 I_2 作为输运剂。

(2)选择合适的温度梯度，防止因为温度梯度不合适，生成其他相的单晶材料。

(3)生长方向。生长前需预先明确进行的反应是吸热反应还是放热反应，以此确定原料与结晶端的温度配置。大多数反应是放热反应，将原料放置于热端，目标晶体会在冷端析出，例如 ZrTe_2 、 PbTaSe_2 等单晶的生长过程。但是，也有一部分化学反应是吸热反应，此时需要将原料放置于冷端，目标晶体会在热端生长，例如 TaAs 结晶端温度高，而原料端温度低，即沿温度梯度逆向传输。

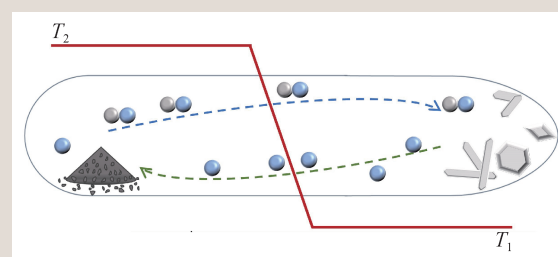


图9 化学气相输运过程示意图^[63]

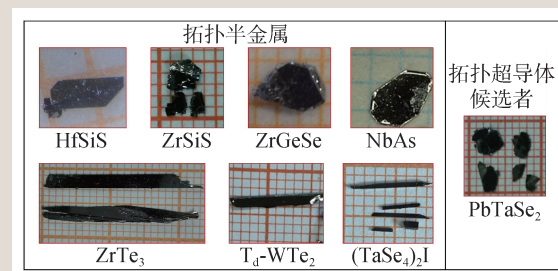


图10 实验室用化学气相输运法生长的拓扑材料

通过化学气相输运法得到的单晶通常具有体积大、质量高、缺陷少等优点,但是由于温度梯度的存在会导致样品不均匀。同时,受限气相扩散与可逆反应的动力学速率,该方法的输运速率较慢,通常需要数周时间才能完成样品的制备。这里,以我们实验室生长的晶体为例,简单列举用化学气相输运法生长的拓扑量子材料,如图10所示。

4 总结与展望

拓扑材料作为凝聚态物理领域的前沿研究方向,因其独特的电子能带结构和奇异物性而受到广泛关注。这类材料展现出非平庸的拓扑量子态,其表面/边界态的存在打破了传统固体物理的认知框架,为量子效应在固态体系中的表现提供了新的研究范式。高质量单晶材料的生长是拓扑量子

材料基本物性探测与未来实际应用的基础。随着拓扑材料单晶生长技术的不断发展,目前已形成包括熔融法、助熔剂法和化学气相输运法在内的多种晶体生长技术。值得注意的是,高质量单晶的生长需要精确调控多个关键参数:原料纯度、温度梯度、压力条件、保护气氛、生长速率以及晶体取向等。当前,尽管该领域已取得一些重大突破,但在新型拓扑材料的可控生长、界面工程和器件构筑等方面仍存在诸多挑战。未来,通过优化现有晶体生长工艺并发展新型晶体生长技术,将为拓扑量子材料在量子计算和自旋电子器件等领域的应用奠定材料基础。

致谢 感谢课题组陈甘雨、朱鹏、胡灯、陈富红、齐浩宇等同学在本文撰写过程中的帮助;感谢中国科学院物理研究所石友国老师提供 Na_3Bi 单晶照片。

参考文献

- [1] Klitzing K, Dorda G, Pepper M. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45(6):494
- [2] Thouless D J, Kohmoto M, Nightingale M P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1982, 49(6):405
- [3] Kane C L, Mele E J. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95(14):146802
- [4] Kane C L, Mele E J. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95(22):226801
- [5] Bernevig B A, Zhang S C. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96(10):106802
- [6] Bernevig B A, Hughes T L, Zhang S C. *Science*, 2006, 314(5806):1757
- [7] König M, Wiedmann S, Brüne C *et al.* *Science*, 2007, 318(5851):766
- [8] Fu L, Kane C L, Mele E. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98(10):106803
- [9] Moore J E, Balents L. *Phys. Rev. B*, 2007, 75(12):121306
- [10] Roy R. *Phys. Rev. B*, 2009, 79(19):195322
- [11] Fu L, Kane C L. *Phys. Rev. B*, 2007, 76(4):045302
- [12] Hsieh D, Qian D, Wray L *et al.* *Nature*, 2008, 452(7190):970
- [13] 彭海琳. 拓扑绝缘体:基础及新兴应用. 北京:科学出版社, 2020. pp.26—27
- [14] Moore J. *Nat. Phys.*, 2009, 5(6):378
- [15] Hor Y S, Richardella A, Roushan P *et al.* *Phys. Rev. B*, 2009, 79(19):195208
- [16] Chen Y, Analytis J G, Chu J H *et al.* *Science*, 2009, 325(5937):178
- [17] Hsieh D, Xia Y, Qian D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103(14):146401
- [18] Chang C Z, Zhang J, Feng X *et al.* *Science*, 2013, 340(6129):167
- [19] Chang C Z, Zhao W, Kim D Y *et al.* *Nat. Mater.*, 2015, 14(5):473
- [20] Bestwick A J, Fox E J, Kou X *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114(18):187201
- [21] Chen Y J, Xu L X, Li J H *et al.* *Phys. Rev. X*, 2019, 9(4):041040
- [22] Gong Y, Guo J, Li J *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2019, 36(7):076801
- [23] Hao Y J, Liu P, Feng Y *et al.* *Phys. Rev. X*, 2019, 9(4):041038
- [24] Wu J, Liu F, Sasase M *et al.* *Sci. Adv.*, 2019, 5:eaax9989
- [25] Otrokov M M, Klimovskikh I I, Bentmann H *et al.* *Nature*, 2019, 576(7787):416
- [26] Deng Y, Yu Y, Shi M Z *et al.* *Science*, 2020, 367(6480):895
- [27] Weng H, Fang C, Fang Z *et al.* *Natl. Sci. Rev.*, 2017, 4(6):798
- [28] Fang Z, Nagaosa N, Takahashi K S *et al.* *Science*, 2003, 302(5642):92
- [29] Wang Z, Sun Y, Chen X Q *et al.* *Phys. Rev. B*, 2012, 85(19):195320
- [30] Wang Z, Weng H, Wu Q *et al.* *Phys. Rev. B*, 2013, 88(12):125427
- [31] Liu Z K, Zhou B, Zhang Y *et al.* *Science*, 2014, 343(6173):864
- [32] Liu Z K, Jiang J, Zhou B *et al.* *Nat. Mater.*, 2014, 13(7):677
- [33] Lv B Q, Weng H M, Fu B B *et al.* *Phys. Rev. X*, 2015, 5(3):031013
- [34] Onnes H K. *Through Measurement to Knowledge*. Dordrecht: Springer, 1991. pp.264—266
- [35] Meissner W, Ochsenfeld R. *Naturwissenschaften*, 1933, 21(1):787
- [36] Lahtinen V, Pachos J. *Scipost Phys.*, 2017, 3(3):021

- [37] Nayak C, Simon S H, Stern A *et al.* Rev. Mod. Phys., 2008, 80(3): 1083
- [38] Chronister A, Pustogow A, Kikugawa N *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci., 2021, 25: e2025313118
- [39] Petsch A N, Zhu M, Enderle M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2020, 125: 217004
- [40] Zhang P, Yaji K, Hashimoto T *et al.* Science, 2018, 360 (6385): 182
- [41] Wang M X, Liu C, Xu J P *et al.* Science, 2012, 336 (6077): 52
- [42] Wang E, Ding H, Fedorov A V *et al.* Nat. Phys., 2013, 9 (10): 621
- [43] Xu J P, Wang M X, Liu Z L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2015, 114(1): 017001
- [44] Sun H H, Zhang K W, Hu L H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2016, 116(25): 257003
- [45] Flötotto D, Ota Y, Bai Y *et al.* Sci. Adv., 2018, 4(4): eaar7214
- [46] Liu Q, Chen C, Zhang T *et al.* Phys. Rev. X, 2018, 8(4): 041056
- [47] Hor Y S, Williams A J, Checkelsky J G *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 104(5): 057001
- [48] Zhang H, Liu C X, Qi X L *et al.* Nat. Phys., 2009, 5(6): 438
- [49] Wray L A, Xu S Y, Xia Y *et al.* Nat. Phys., 2010, 6(11): 855
- [50] Kriener M, Segawa K, Ren Z *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 84 (5): 054513
- [51] Sasaki S, Kriener M, Segawa K *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 107(21): 217001
- [52] Li X, Chen D, Jin M *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci., 2019, 116 (36): 17696
- [53] Sassi S, Candolfi C, Delaizir G *et al.* Inorg. Chem., 2018, 57 (1): 422
- [54] Nakayama K, Eto K, Tanaka Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 109(23): 236804
- [55] Sasaki S, Segawa K, Ando Y. Phys. Rev. B, 2014, 90(22): 220504
- [56] Pei C, Zhu P, Li B *et al.* Sci. China Mater., 2023, 66(7): 2822
- [57] Segawa K, Taskin A, Ando Y. J. Solid State Chem., 2015, 221: 196
- [58] Trivedi S B, Wang C C, Kutcher S *et al.* J. Cryst. Growth, 2008, 310(6): 1099
- [59] Nielsen J W, Dearborn E F. J. Phys. Chem. Solids, 1958, 5 (3): 202
- [60] 王欢, 何春娟, 徐升. 物理学报, 2023, 72(3): 038103
- [61] 张克从, 张乐. 晶体生长科学与技术. 北京: 科学出版社, 1981
- [62] Kushwaha S K, Krizan J W, Feldman B E *et al.* APL Mater., 2015, 3(4): 041504
- [63] Schmidt P, Binnewies M, Glaum R *et al.* Chemical Vapor Transport Reactions-Methods, Materials, Modeling. In: Advanced Topics on Crystal Growth. London, 2013. pp.227—305



CIEE
中国光博会

光学全产业链生态链展示及交流平台

2025年9月10-12日
深圳国际会展中心(宝安)

精密光学展&摄像头技术及应用展
PRECISION OPTICS EXPO & CAMERA EXPO

同期展会

- 信息通信展
- 激光技术及智能制造展
- 红外技术及应用展
- 智能传感展
- 光电子创新展
- AR&VR展
- 新型显示技术展

第26届中国国际光电博览会

240,000M² 展出面积
130,000+ 专业观众
3,800+ 参展企业



扫码登记 免费参观