

硕士学位论文

$\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 二维超导体表面缺陷的表征

**CHARACTERIZATION OF DEFECTS ON A
TWO-DIMENSIONAL SUPERCONDUCTOR
 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$**

研 究 生 : 郝轩

指导教师 : 王克东 南方科技大学 教学教授

副指导教师 : 吴雪峰 大湾区大学 助理教授

南方科技大学

二〇二六年五月

国内图书分类号：O469
国际图书分类号：538.9

学校代码：14325
密级：公开

理学硕士学位论文

$\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 二维超导体表面缺陷的表征

学位申请人：郝轩

指导教师：王克东教学教授

副指导教师：吴雪峰助理教授

学科名称：物理学

答辩日期：2026年5月

培养单位：物理系

学位授予单位：南方科技大学

**CHARACTERIZATION OF DEFECTS ON A
TWO-DIMENSIONAL SUPERCONDUCTOR
 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$**

A dissertation submitted to
Southern University of Science and Technology
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Master of Science
in
Physics

by
Hao Xuan

Supervisor : Prof. Wang Kedong

Associate Supervisor: Assistant Prof. Wu Xuefeng

May, 2026

学位论文公开评阅人和答辩委员会名单

公开评阅人名单

无（全隐名评阅）

答辩委员会名单

主席	徐虎	教授	南方科技大学
委员	明方飞	教授	中山大学
	王克东	教学教授	南方科技大学
秘书	何超	博士后	南方科技大学

南方科技大学学位论文原创性声明和使用授权说明

南方科技大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师指导下独立进行研究工作所取得的成果。除了特别加以标注和致谢的内容外，论文中不包含他人已发表或撰写过的研究成果。对本人的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明。本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：郝轩

日期：2026.5.17

南方科技大学学位论文使用授权书

本人完全了解南方科技大学有关收集、保留、使用学位论文的规定，即：

1. 按学校规定提交学位论文的电子版本。
2. 学校有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的电子版，允许论文被查阅。
3. 在以教学与科研服务为目的前提下，学校可以将学位论文的全部或部分内容存储在有关数据库提供检索，并可采用数字化、云存储或其他存储手段保存本学位论文。
 - (1) 在本论文提交当年，同意在校园网内提供查询及前十六页浏览服务。
 - (2) 在本论文提交 ☐ 当年 / ☐ 年以后，同意向全社会公开论文全文的在线浏览和下载。
4. 保密的学位论文在解密后适用本授权书。

作者签名：郝轩

日期：2026.5.17

指导教师签名：王克东 吴雪峰

日期：2026.5.17

摘 要

本论文以空穴掺杂 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 二维超导体为研究对象, 利用极低温扫描隧道显微镜和扫描隧道谱技术, 围绕超导缺陷态及其耦合行为开展研究。针对该体系配对对称性缺乏微观判据的问题, 论文系统表征了硅替代缺陷、Sn 空位以及两类特殊缺陷诱导的能隙内束缚态。实验结果表明, 多种本征缺陷均可在超导能隙内诱导出局域束缚态, 其空间分布表现出稳定的粒子空穴不对称性。在一对正负束缚态能量处, 缺陷中心局域态密度分别呈现节点与反节点特征, 并在空间上形成与晶格方向相关的花-星互补图样。结合紧束缚模型、Bogoliubov-de Gennes 计算和解析理论, 本文建立了基于单缺陷实空间图案识别 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系手性 d 波配对的判断方法。

在此基础上, 进一步研究了双缺陷构型的缺陷态耦合。结果表明, 沿晶格方向排列的硅替代缺陷二聚体表现出非单调的能量演化及空间图样重排, 而垂直晶格方向的耦合衰减更快, 在较大间距下进入不可分辨耦合区间。人工空位及其他特殊构型的结果进一步说明, 缺陷耦合减弱在实验上并不总是表现为同一种形式, 而可以分别表现为能级劈裂不可分辨、局域谱恢复至单缺陷极限, 或实空间图样更接近单缺陷态的叠加。上述结果表明, 在当前测量构型下, $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中的可分辨缺陷态耦合并非仅由几何距离决定, 而可能同时受到晶格取向、振荡衰减特征以及缺陷类型的影响。

关键词: $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$; 扫描隧道显微镜; 缺陷态; 手性 d 波超导;
缺陷态耦合

Abstract

This thesis investigates the hole-doped $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ two-dimensional superconductor using ultra-low-temperature scanning tunneling microscopy (STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS), with a focus on superconducting defect states and their coupling behavior. To address the lack of a microscopic criterion for identifying the pairing symmetry in this system, the in-gap bound states induced by Si substitutional defects, Sn vacancies, and two types of special defects were systematically characterized. The experimental results show that multiple intrinsic defects can induce localized bound states within the superconducting gap, whose spatial distributions exhibit robust particle-hole asymmetry. At the energies of paired positive- and negative-bias bound states, the local density of states at the defect center exhibits complementary nodal and antinodal characteristics, forming flower- and star-like patterns correlated with the crystallographic directions in real space. Combined with tight-binding modeling, Bogoliubov-de Gennes (BdG) calculations, and analytical theory, this work establishes a criterion for identifying chiral d-wave pairing in $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ based on the real-space patterns of single-defect states.

On this basis, the coupling of defect states in two-defect configurations was further investigated. The results show that Si substitutional dimers aligned along the crystallographic direction exhibit non-monotonic energy evolution and rearrangement of their spatial patterns, whereas the coupling for dimers aligned perpendicular to the crystallographic direction decays more rapidly and enters an unresolvable-coupling regime at larger separations. Results from artificial vacancies and other special configurations further indicate that the weakening of defect coupling does not manifest in a unique way experimentally, but may appear as the loss of resolvable energy splitting, the recovery of the local spectra toward the single-defect limit, or real-space patterns that more closely resemble the superposition of single-defect states. These results suggest that, within the experimentally accessible configurations, resolvable defect-state coupling in

$\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ is not determined solely by geometric distance, but may also be influenced by crystallographic orientation, the oscillatory decay of defect-state wave functions, and the defect type.

Keywords: $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$; Scanning Tunneling Microscopy; Defect States; Chiral d-wave Superconductivity; Defect-state Coupling

目 录

摘 要	I
Abstract	II
第 1 章 绪 论	1
1.1 研究背景	1
1.2 超导体中的缺陷态研究	1
1.2.1 常规超导体中的磁性杂质态	2
1.2.2 非常规超导体中的非磁性杂质效应与准粒子干涉	3
1.3 二维超导体缺陷态	4
1.3.1 二维超导	4
1.3.2 超导缺陷态的耦合	5
1.3.3 现有平台的局限与诉求	6
1.4 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系的强关联与超导物理	7
1.4.1 莫特绝缘基态与空穴掺杂超导相变	7
1.4.2 手性 d 波配对对称性的实验证据	10
1.4.3 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 超导缺陷态的研究空白	12
1.5 本论文研究思路与章节安排	13
第 2 章 实验方法	14
2.1 扫描隧道显微镜工作原理	14
2.1.1 成像机理	14
2.1.2 扫描隧道谱	15
2.2 实验设备	16
2.3 探针与样品的制备	17
2.3.1 探针处理	17
2.3.2 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 样品制备	18
2.3.3 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 表面形貌	18
2.3.4 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系的制备难点与工艺优化	19
第 3 章 手性超导体的微观判据	21
3.1 引言	21
3.2 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系的电子结构与费米面	21
3.3 缺陷类型的识别与束缚态表征	22

3.3.1 点缺陷的分类	22
3.3.2 超导能隙的拟合	25
3.3.3 束缚态的空间衰减与振荡	26
3.3.4 动量空间 QPI	27
3.4 手性 d 波配对的实空间指纹	29
3.4.1 节点-反节点结构与花-星图样	29
3.4.2 四种缺陷的普适性验证	31
3.4.3 BdG 模拟	32
3.5 其他配对对称性计算结果	33
3.5.1 s 波与各向异性 s 波	33
3.5.2 手性 p 波	35
3.5.3 磁性杂质假设	37
3.6 人工空位缺陷对照实验	39
3.7 手性超导体中缺陷态的节点-反节点机制	40
3.8 讨论与小结	42
第 4 章 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中超导缺陷态的耦合	45
4.1 缺陷耦合构型	45
4.2 沿晶格方向硅替代缺陷二聚体测量	45
4.2.1 AL-1a 构型	45
4.2.2 AL-2a 构型	47
4.2.3 AL-3a 构型	49
4.2.4 AL-4a 构型	51
4.2.5 AL-5a 构型	53
4.2.6 沿晶格方向构型小节	54
4.3 二聚体耦合的各向异性	55
4.3.1 OL- $\sqrt{3}\text{a}$ 构型	55
4.3.2 OL- $3\sqrt{3}\text{a}$ 与 OL- $4\sqrt{3}\text{a}$ 构型	57
4.3.3 沿晶格与垂直晶格方向各向异性	59
4.3.4 人工空位缺陷二聚体	60
4.4 其他缺陷二聚体测量	62
4.4.1 A 型缺陷二聚体构型	62
4.4.2 B 型-本征空位缺陷二聚体构型	63
4.5 本章小节	65

目 录

结论	67
参考文献	69
致 谢	74
个人简历、在学期间完成的相关学术成果	75

第1章 绪 论

1.1 研究背景

在凝聚态物理中，杂质与缺陷长期被视为掩盖本征量子态的无序扰动。根据 Bloch 定理，完整晶格中的电子态由周期势场中的布洛赫波描述，而杂质会破坏平移对称性，引入非相干散射^[1]。因此，实验上多采用提高纯度与改进晶体生长工艺来抑制此类无序效应。随着强关联电子体系研究的深入，特别是原子级探测手段的发展，人们对杂质散射的认识发生了转变。杂质不再只是对本征电子态的扰动，也成为研究电子态空间结构的重要窗口。

量子体系对局域扰动的响应本身包含了体系的相干信息。当孤立杂质被引入金属或超导体后，局域电荷分布会在实空间诱导出 Friedel 振荡，其振荡周期和空间分布与体系的费米面结构密切相关，因此可以用来研究体系的电子结构^[2]。

对于超导体而言，缺陷不仅会改变局域态密度，还会把超导序参量的部分信息编码到缺陷诱导的局域响应之中。通过测量缺陷附近局域态密度（Local Density Of States, LDOS）随能量和空间的变化，可以在正常态下追踪准粒子散射过程，在超导态下分析能隙结构及其空间响应。对于非常规超导体而言，确定体系配对对称性是研究中的重要问题。不同配对对称性对应不同的相位结构，缺陷散射对这些相位结构的响应并不相同，因此缺陷态研究逐渐成为分辨超导序参量的重要方法。

当前，超导缺陷态的研究开始从本征缺陷的观测到构筑缺陷工程的跨越。其基本思路是将磁性原子诱导的 Yu-Shiba-Rusinov (YSR) 态作为构筑单元^[3]，当磁性原子按特定几何构型排列时，相邻位点的缺陷态波函数会发生杂化，局域电子态演化为 YSR 能带。这类单原子组装方法被用于人工构筑拓扑超导平台^[4]。基于这一背景，从单缺陷出发研究二维非常规超导体中的局域束缚态及其耦合演化，具有明确的物理意义。

1.2 超导体中的缺陷态研究

超导体对杂质散射的响应携带了序参量对称性的信息。序参量的振幅

与相位结构直接决定准粒子激发的低能行为，而缺陷作为可控扰动源，可在实空间揭示与对称性相关的量子干涉图案。借助扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscope, STM）在原子尺度探测缺陷诱导的局域电子态，可以规避宏观测量中动量空间平均效应，进而获取与序参量相位相关的信息。

1.2.1 常规超导体中的磁性杂质态

在 Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)理论框架下，Anderson 指出，对于各向同性的 s 波超导，非磁性杂质不破坏时间反演对称性，因此对传统 s 波超导的能隙结构影响可忽略^[1,5]。然而，磁性杂质的情形则明显不同，其局域磁矩通过交换相互作用与传导电子自旋耦合，在局域范围内破坏了时间反演对称性，进而抑制自旋单态配对，并在能隙中诱导出 YSR 态^[3,6]。

磁性杂质与超导体之间的交换相互作用会引入局域的拆对势，破坏杂质位点附近的库珀对。这一散射过程会在超导能隙内激发出一对关于费米面对称的准粒子束缚态，即 YSR 态^[6]。1997 年，A.Yazdani 等人利用 STM 首次在超导体 Nb(110)表面观测到了由单个磁性原子（Mn、Gd）诱导出的 YSR 束缚态^[3,7]。YSR 束缚态在能量上关于费米面对称分布，但其对应的隧道谱强度呈现粒子空穴不对称性。如图 1-1(a)所示，在干净 Nb 表面，实验观测到的 dI/dV 谱线与考虑热展宽效应的 BCS 理论模型符合很好。然而，在 Mn 原子中心，原本干净的能隙内部激发出明显的准粒子共振峰。这一观测验证了磁性交换作用对库珀对的局域拆对效应，其所呈现的非对称谱权重也为局域势散射打破粒子空穴对称性提供了微观证据^[6,9]。这一观测验证了早期的理论预言，也显示出 STM 在探测缺陷与超导微观竞争中的独特地位。

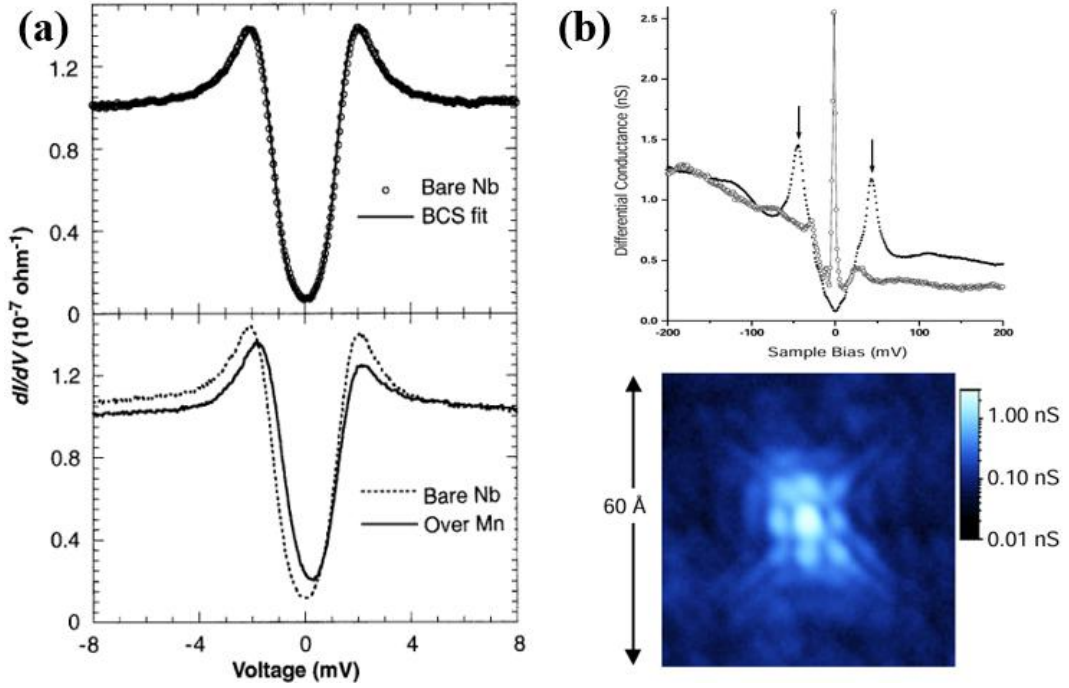


图 1-1 经典单原子缺陷诱导超导局域电子态的谱学与实空间特征对比。

(a) 常规 s 波超导体 Nb(110) 表面的 YSR 态特征。上图展示干净表面的 BCS 能隙；下图展示 Mn 原子中心测量的 dI/dV 谱线^[7]。(b) 非常规超导体 BSCCO 中单个非磁性 Zn 原子诱导的特征响应。上图显示杂质中心激发的近零能共振峰及相干峰的强烈抑制；下图为该共振态在实空间的对数强度映射^[8]。

1.2.2 非常规超导体中的非磁性杂质效应与准粒子干涉

与各向同性 s 波超导不同^[1,9]，在非常规超导体中，缺陷响应的物理图像发生改变。由于序参量在费米面上存在符号变化，即使是非磁性杂质引起的弹性散射，也使得来自不同相位区域的准粒子态发生相干混合，从而产生局域拆对效应^[10]。散射的强度与角度依赖关系直接受到序参量的对称性影响，因此缺陷成为探测非常规配对机制的关键载体。

以铜氧化物中的 Zn 杂质为例，Zn 原子替代 Cu 原子进入晶格后，在 d 波超导中表现为么正极限下的强散射中心^[8]。如图 1-1(b)所示，Pan 等人利用高分辨 STM 在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 体系中发现，Zn 杂质不仅在能隙内诱导出尖锐的近零能虚束缚态共振峰，其实空间态密度分布更呈现出与 d 波配对对称性匹配的四重对称分布。该图案的空间取向与序参量的节点方向一致，说明了准粒子干涉(Quasiparticle Interference, QPI)对序参量相位结构的很强的敏感性。这种局域电荷扰动在远离杂质的过程中还会进一步形成波纹状的 Friedel 振荡^[7,11]。

当多个杂质的散射波函数发生干涉时，STM 测得的实空间微分电导图

会反映准粒子干涉驻波图案 $|\Psi(r)|^2$ 。对实空间图像进行傅里叶变换，可获得动量空间信息^[12]。准粒子干涉技术的关键在于，散射强度受相干因子制约，而相干因子直接反映序参量的符号结构。对于 d 波超导体，受非磁性缺陷散射时，仅当散射连接费米面上能隙符号相反的区域时，散射矩阵元才被增强。这种选择性会使 QPI 图案中出现满足特定几何约束的散射峰，其色散关系可由 Octet 描述^[12,13]。通过分析不同能量下散射矢量 q_i 的演化，可反推出费米面结构及能隙节点在动量空间的位置。

随着准粒子干涉技术的发展，该表征手段的应用范围已从铜氧化物拓展到更广泛的非常规超导体。如图 1-2 所示，研究人员借助 QPI 揭示了 NbSe₂ 中电荷密度波与超导电性共存时的微观电子态演化^[14]。同时在铁基超导体 Fe(Se,Te)中确证了非常规 s 波配对的动量空间特征^[15]。

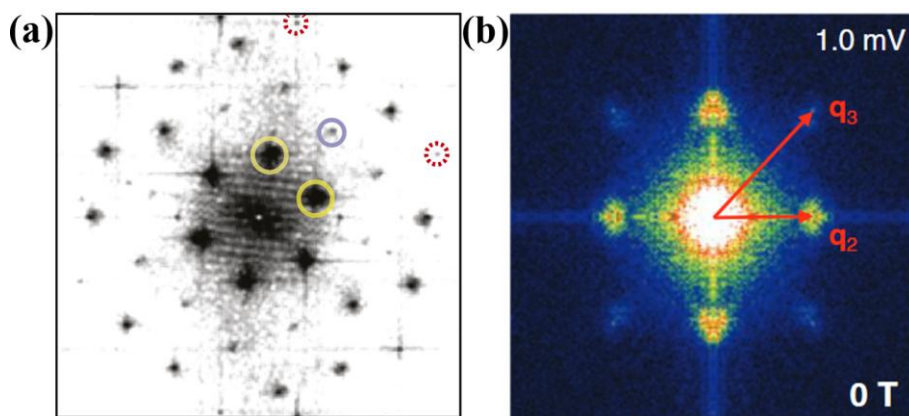


图 1-2 非常规超导体中的准粒子干涉成像。

(a) NbSe₂体系中电荷密度波与超导共存时的 QPI 图案^[14]。(b) Fe(Se,Te)体系中的 QPI 成像^[15]。

尽管 QPI 已在多类非常规超导体中取得重要进展，但在多带体系与散射势性质不确定的条件下，动量空间图样与配对对称性之间的对应关系往往并不直接。

1.3 二维超导体缺陷态

1.3.1 二维超导

在超导体中，缺陷在超导能隙内诱导的局域束缚态，其波函数的空间分布特征受制于超导体的空间维度^[16]。如图 1-3 所示，二维与三维超导体在缺陷态的空间衰减机制上存在显著差异。

在三维超导体中，点缺陷作为散射中心会激发出向外传播的球面波。在靠近缺陷且处于超导相干长度(ξ)范围内的区域，缺陷态波函数的包络主要由超导准粒子散射后的量子干涉所决定。其随空间距离 r 呈现 $1/(k_F r)$ 的幂律衰减(k_F 为费米波矢)，这导致局域态密度随距离呈 $1/r^2$ 的快速衰减^[17]。

当体系逼近二维极限时，准粒子散射的几何构型由球面波转变为受限于平面的柱面波。空间维度的降低有效缓解了波函数在空间扩展时的阻尼行为。在解析上，二维超导体中缺陷态波函数的包络衰减被延缓至 $1/\sqrt{(k_F r)}$ ^[18,19]。扫描隧道显微镜等谱学手段所探测的 LDOS 与波函数模方成正比。波函数包络的改变使得二维体系中的 LDOS 呈现出随距离呈 $1/r$ 缓慢衰减的长程行为^[17]。

空间维度的降低会减缓缺陷态的衰减。结合超导体中较长的相干长度，二维超导缺陷态在空间上具有长程延展性。在二维体系中，当多个缺陷彼此靠近时，长程延展性使得波函数不像三维体系那样局域化，相邻缺陷的波函数可在实空间发生重叠并产生杂化^[16]。杂化导致孤立的缺陷能级分裂为对称与反对称分支。准粒子介导的量子干涉效应因此能够在更长空间尺度上保留和调制^[20]。二维超导体中缺陷态的缓慢衰减，使其不像三维体材料中缺陷态彼此孤立，这为研究缺陷态的长程量子干涉与耦合演化提供了平台。

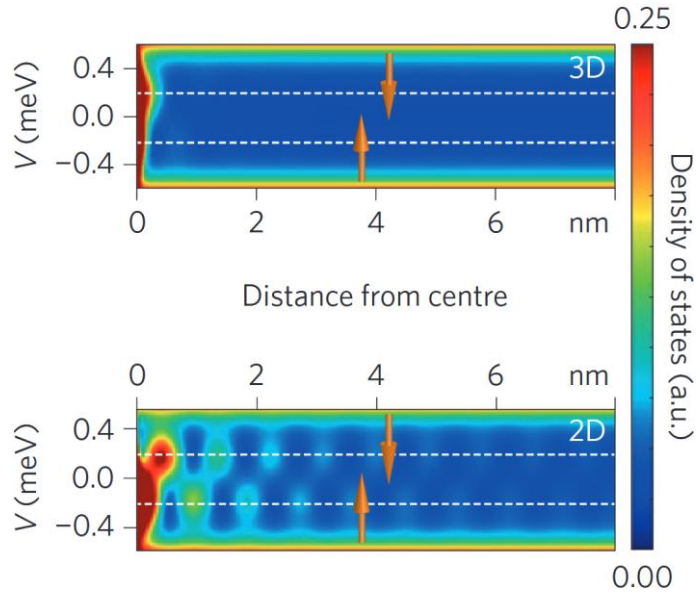


图 1-3 二维超导体中准粒子波函数的长程衰减特性^[18]。

1.3.2 超导缺陷态的耦合

当两个缺陷在实空间相互靠近时，其诱导的束缚态波函数会发生重叠，

导致能级劈裂。这一现象的物理本质是量子力学中的波函数杂化。原本简并的两个局域态通过准粒子介导的相互作用形成对称与反对称的线性组合，能量上分别对应低能态与高能态^[20]。在简化的二能级近似下，能级劈裂的幅度 ΔE 反映了两个缺陷之间的有效耦合强度 J ，可近似写为 $J \approx \Delta E/2$ 。

在常规 s 波超导体中，磁性杂质诱导的 YSR 态之间的耦合已被广泛研究。如图 1-4 所示，通过 STM 探针的原子操纵技术，可以精确控制两个磁性原子的间距，直接观测缺陷态能级随距离的演化^[20,21]。实验表明，耦合强度 $J(r)$ 并非简单的单调衰减，而是呈现出受费米波矢 k_F 调制的空间振荡包络，其函数形式可近似为 $J(r) \propto |\cos(2k_F r)| \cdot \exp(-r/\lambda)$ ，其中 λ 为特征衰减长度^[18]。这种振荡行为来源于准粒子在两个缺陷之间往返传播时积累的相位差。由此，耦合强度会随距离呈现相长或相消干涉。

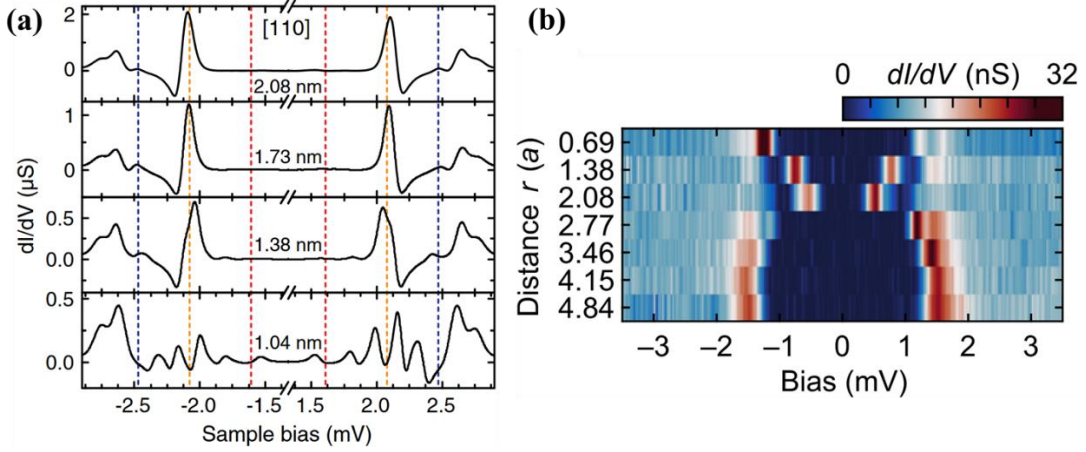


图 1-4 常规 s 波超导体中磁性杂质诱导的 YSR 态波函数杂化与能量演化。
(a)不同缺陷距离的谱线演化^[20] (b)缺陷间耦合强度随空间距离的演化^[21]

在非常规超导体中，缺陷态耦合的物理图像更为复杂。由于序参量在动量空间存在相位结构，准粒子在散射过程中不仅受费米面几何形状的调制，还受序参量符号变化的约束^[22]。

1.3.3 现有平台的局限与诉求

尽管二维超导体为研究缺陷态耦合提供了合适的维度条件，但现有材料平台仍面临诸多局限。铜氧化物虽展现出高温超导特性，但其多带电子结构与强关联效应使得缺陷态的解析变得复杂。铁基超导体同样受多带效应干扰，费米面的多重嵌套使得准粒子干涉图案难以直接关联到配对对称性。 $NbSe_2$ 等过渡金属硫族化合物虽具有相对简单的二维结构，但电荷密度波的存在会与超导序参量产生竞争，进一步模糊缺陷态的本征响应。

为了在更简洁的模型中讨论非常规配对与强关联物理，需要寻找晶体结构简单、电子轨道成分较单一的二维体系。实验平台应满足以下条件：单带电子结构以尽量排除多带干扰；较高晶格对称性以简化相位干涉图像，以及足够长的准粒子相干长度，以便观测长程耦合效应。

1.4 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系的强关联与超导物理

IV 族元素表面 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 二维结构长期是研究低维电子关联的重要体系。 $\text{Pb}/\text{Ge}(111)$ 、 $\text{Pb}/\text{Si}(111)$ 和 $\text{Sn}/\text{Ge}(111)$ 在低温下通常会发生由 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 到 3×3 的相变，这一过程与结构畸变和电荷序有关^[23-27]。 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 则不同，其低温下不发生结构相变，而是保持 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面结构，并表现出稳定的莫特绝缘态^[28-32]。进一步的实验和理论研究表明，该体系还伴随 $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 反铁磁关联，并处于强关联表面电子系统的关键区间^[31-33]。因此，空穴掺杂 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 被认为是研究掺杂莫特绝缘体和非常规超导的重要平台^[28,34]。

1.4.1 莫特绝缘基态与空穴掺杂超导相变

$\text{Si}(111)$ 表面上 $1/3$ 单层 (ML) Sn 原子吸附体系构成了一个典型的二维强关联电子系统。如图 1-5(a)的晶格模型所示， Sn 原子位于硅衬底表面的 T_4 位点，形成了晶格常数为 $a=6.65 \text{ \AA}$ 的 $3\times\sqrt{3}\text{R}30^\circ$ 重构的三角晶格^[35]。每个 Sn 原子与底层三个 Si 原子杂化成键后，顶端余留一个包含未配对电子的悬挂键，使表面能带在单粒子图像下处于半满的金属态。

然而，实验观测表明该体系在低温下呈现出绝缘相。这一反常行为源于较强的电子关联作用， Sn 原子间较大的空间间距限制了悬挂键轨道交叠，有效带宽 W 很窄约 0.5 eV ，而在位库仑排斥能 U 则高达约 0.66 eV ^[36,37]。由于 $U>W$ ，系统跨越了 Mott-Hubbard 相变临界点，电子局域化倾向超过了动能贡献，从而形成反铁磁莫特绝缘基态^[31,35]。扫描隧道谱 (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) 实验直接证实了该体系的莫特绝缘基态。如图 1-5(b)下方谱线所示，在未掺杂或极轻掺杂样品中，能谱清晰地展现出被约 0.2 eV 的莫特能隙隔开的下哈伯德带与上哈伯德带^[35]。在 n 型衬底上，表面 Sn 层保持莫特绝缘态，下哈伯德带与上哈伯德带清晰可见 (图 1-5(b) 下图)；而在 p 型衬底上，界面电荷转移向表面注入空穴，诱导谱权重从上哈伯德带向费米能级转移，在费米能级附近形成了准粒子峰 (图 1-5(b)上图)^[35]。这种谱权重转移是强关联体系的典型特征，与铜氧化物中的观测一致。

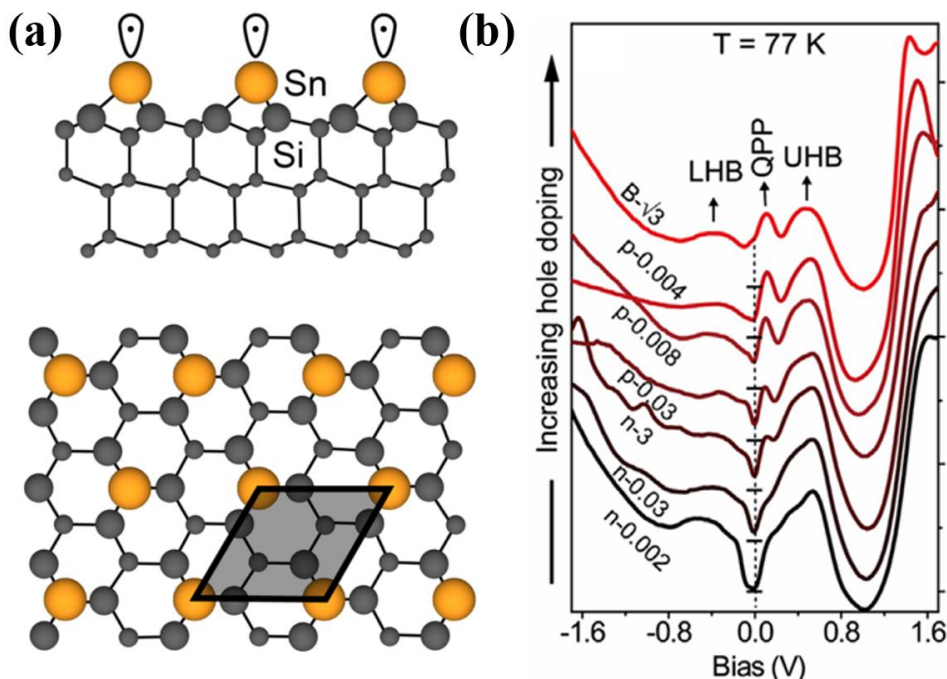


图 1-5 Si(111)-Sn $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°体系的原子晶格构型与谱学特征^[35]。
(a)体系晶格结构示意图（侧视图与俯视图）。(b)空穴掺杂诱导的谱权重转移。

为实现从绝缘体到超导体的量子相变，研究人员通过调节硅衬底的硼掺杂浓度，对表面 Sn 原子层实施了受控的空穴调制掺杂。调制掺杂方法有效避免了在强关联层直接引入杂质所导致的晶格无序。扫描隧道谱表征显示，随着空穴的注入，体系不仅发生了向金属态的转变，还伴随强关联系统特有的谱权重转移效应。上哈伯德带的态密度（Density Of States, DOS）逐渐向费米能级移动，形成相干的准粒子峰^[35]。这种伴随谱权重转移的演化轨迹，与经典的高温铜氧化物超导体展现出一致的物理图像。

2020 年，Wu 等人首次在该体系中观测到超导现象^[36]。在重掺杂 p 型衬底（ $p \approx 0.10$ ）上制备的样品中，极低温扫描隧道谱显示出超导能隙。如图 1-6(a)所示，随着温度升高，零偏压处的超导能隙逐渐变浅，并在 $T_c \approx 4.7$ K 处完全闭合。图 1-6(b)展示了 0.5 K 下超导能隙随垂直磁场的演化，在约 3 T 时超导被完全压制，对应上临界场 $H_{c2} \approx 3$ T。该发现证明空穴掺杂的二维莫特绝缘体可以实现超导，这与铜氧化物高温超导体的物理图像相呼应。

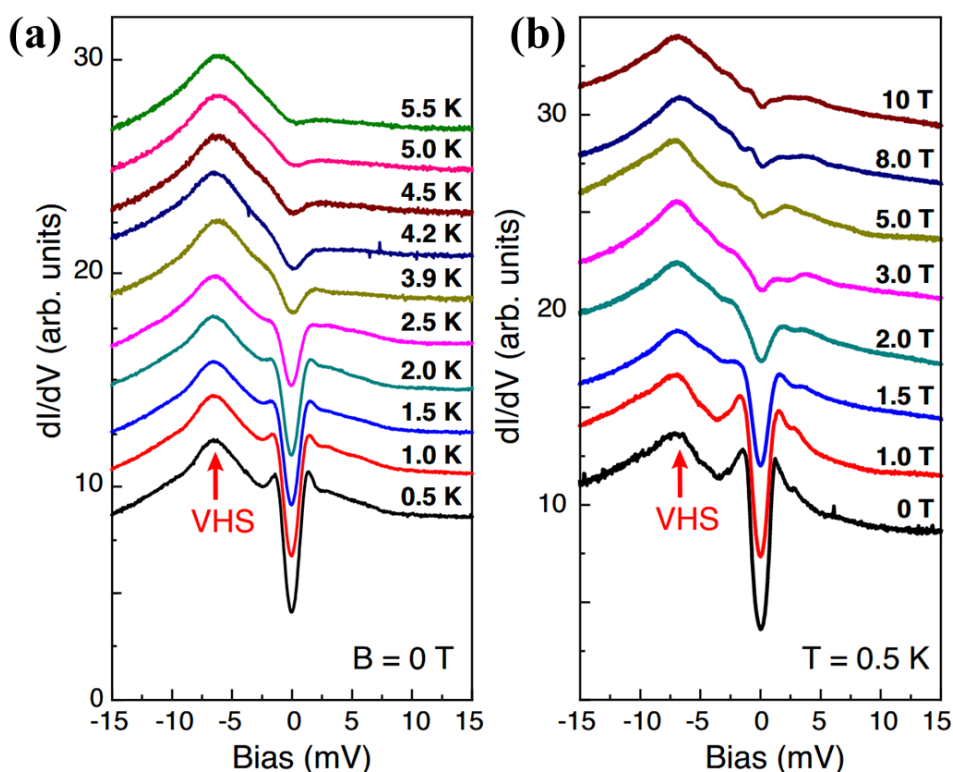


图 1-6 空穴掺杂为 $p \approx 0.10$ 样品的超导特征^[36]。

(a) 归一化 dI/dV 谱随温度的演化。(b) 0.5 K 下归一化 dI/dV 谱随垂直磁场的演化。

随后的研究揭示了更丰富的超导行为。在 $p \approx 0.06$ 的样品中， T_c 可达 9.0 K，如图 1-7(a) 所示，远高于 $p \approx 0.10$ 时的 4.7 K^[26]。超导转变温度随空穴掺杂浓度呈现非单调演化。超导转变温度与费米能级处态密度展现出反比关系。 $p \approx 0.06$ 样品的 DOS 较低但 T_c 较高，而 $p \approx 0.10$ 样品的 DOS 增强但 T_c 降低，如图 1-9(a) 所示^[37]。这种趋势偏离了传统 BCS 理论中 T_c 正比于 DOS 的预期，暗示了非常规配对机制。结合三角晶格的几何阻挫效应，该体系构成了研究二维掺杂莫特绝缘体中非常规超导的实验平台。

在上临界场方面，两种掺杂浓度的差异同样显著。 $p \approx 0.10$ 样品的 H_{c2} 约为 3 T^[36]；而 $p \approx 0.06$ 样品在 0.5 K 下施加 15 T 垂直磁场仍无法压制超导如图 1-7(b) 所示， $H_{c2} > 15$ T^[37]。

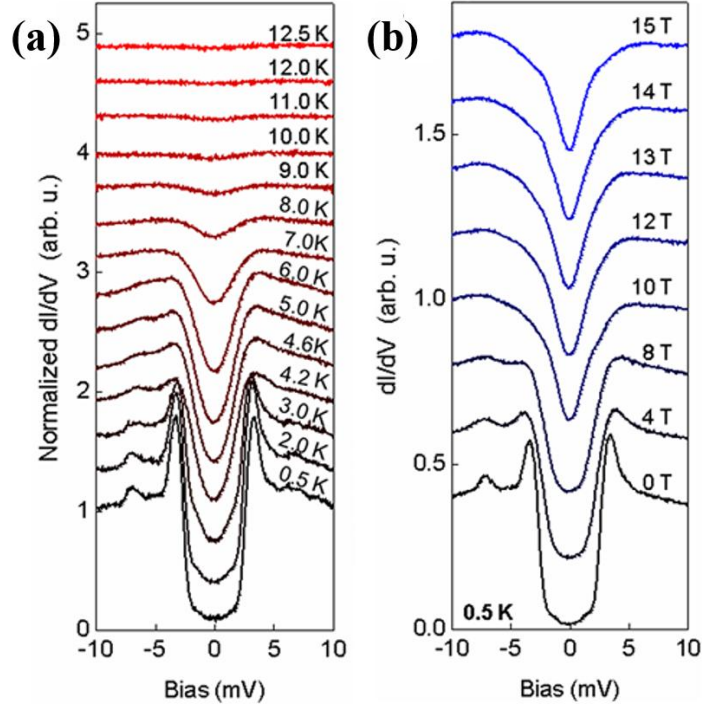


图 1-7 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系空穴掺杂为 $p\approx 0.06$ 的超导能隙温度演化与极端上临界场。(a) $p\approx 0.06$ 样品归一化 dI/dV 谱线随温度的演化。(b) 归一化 dI/dV 谱随垂直外加磁场的演化^[37]。

1.4.2 手性 d 波配对对称性的实验证据

手性超导是凝聚态物理中长期探索的物态。所谓手性配对，是指超导序参量不仅具有确定的空间对称性，而且在动量空间中携带非零角动量和相位绕转。例如，在手性 d 波配对中，两个彼此正交的 d 波分量可以以复数形式组合为 $d_x^2 - y^2 + id_{xy}$ ，使库珀对具有确定的手性。这样的复序参量通常会自发破坏时间反演对称性，并可能伴随非平庸拓扑性质、手性边缘态或特殊的缺陷束缚态响应。

尽管 Sr_2RuO_4 ^[38]、 UTe_2 ^[39]、 UPt_3 ^[40]及若干人工构筑平台已显示出时间反演对称性破缺的迹象，但仍缺乏对手性超导判定的直接证据。以经典的手性候选材料 Sr_2RuO_4 为例，如图 1-8 所示，零场缪子自旋弛豫与极性克尔效应等实验确实在其超导相变时观测到了时间反演对称性破缺信号。对于 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系，理论与实验均已给出一系列支持手性 d 波配对对称性的线索。

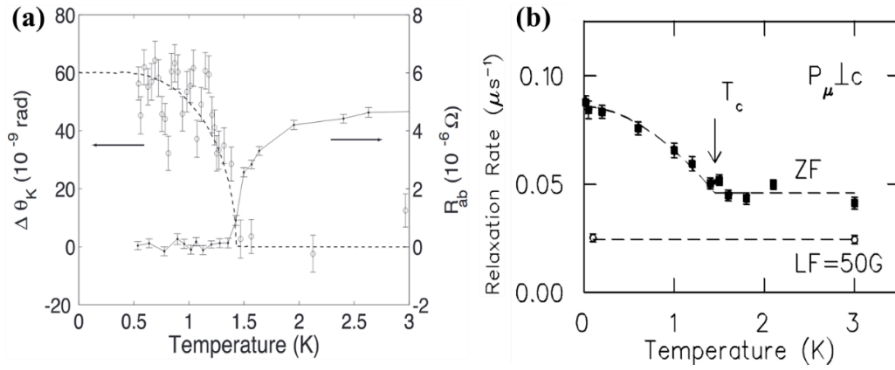


图 1-8 经典手性超导候选材 Sr_2RuO_4 中的时间反演对称性破缺证据。
(a) 极性克尔旋转角与 ab 面电阻随温度的演变^[41]。(b) 零场缪子自旋弛豫率随温度的演变^[38]。

在关联电子体系中，三角晶格的几何阻挫效应会压制长程共线反铁磁序，从而为探索自旋液体和非常规超导相提供了平台。重整化群与量子蒙特卡罗计算的结果表明，在三角晶格的排斥性 Hubbard 模型中，较大的在位排斥 U 与最近邻相互作用 V 共同作用，容易产生破坏时间反演对称性的手性配对态^[34]。针对 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系，具有非平庸 Chern 数 ($C=2$) 的手性 d 波态是最有竞争力的候选配对形式^[42]。

基于高分辨 STM/STS 的介观观测为上述配对对称性提供了实验依据。在局域能谱形貌上，超导能隙的几何特征是区分配对对称性的依据。常规 d 波超导体超导能隙存在线节点，对应局域态密度的 V 型特征。但在空穴掺杂 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中，如图 1-9(a) 的掺杂演化局域态密度谱所示，空穴掺杂 $p \approx 0.06$ 时在 400 mK 显示出底部平坦的 U 型完全能隙^[36,37]。

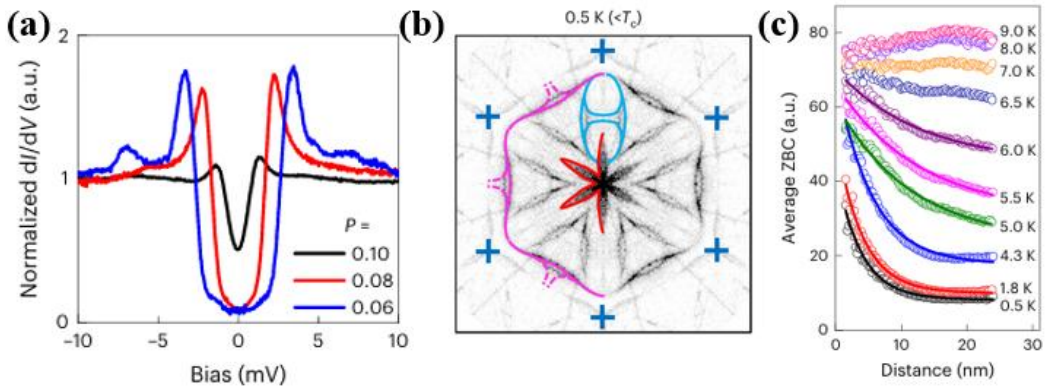


图 1-9 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系手性 d 波配对对称性的实验证据。
(a) 不同空穴掺杂浓度下的 400 mK 超导 dI/dV 谱。(b) 动量空间准粒子干涉图谱。(c) 超导边界处零偏压电导的空间分布随温度的演化^[37]。

这种全能隙特征与手性 d 波配对图像相一致。在该图像下，两个正交 d 波分量以复数形式叠加，可在费米面上消除节点，从而形成 U 型能隙。

除了局域态密度表征之外，准粒子干涉技术为探测序参量提供了动量空间信息。通过对超导态下的散射模式进行傅里叶变换分析，研究人员在布里渊区中心附近观测到了一种具备六重对称性的特征干涉图案，如图 1-9(b) 所示^[37]。该干涉图案仅在系统处于超导态且偏压位于能隙内部时显现，并在系统进入正常态或偏压超出能隙范围时消失。理论模拟表明，该特征与时间反演对称性破缺的手性 d 波配对计算结果更为一致，而常规 s 波模型难以给出相同的干涉图样^[37]。这项动量空间观测为体系内可能存在的手性超导配对提供了重要线索。鉴于 QPI 干涉图案对微观散射势敏感，仍需结合其他维度的实验手段进行交叉验证。

进一步地，边界零偏压电导增强为从全局拓扑角度讨论手性超导提供了重要线索。根据体边对应原理，该二维体系的物理边界可能激发受拓扑保护的无能隙手性边缘模。实验层面在超导相的边缘确实观测到了零偏压电导峰。如图 1-9(c) 的边缘电导空间演化所示，该零能特征与超导态紧密绑定，在极低温下表现出最强的边界局域增强，并随着远离边界向 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 相内移动呈指数级衰减^[37]。这种空间和温度依赖关系与手性边缘态的理论预期定性一致。

然而，相边界通常伴随应变梯度、原子重构以及杂质团簇等微观无序。这些因素可能诱发平庸的 Andreev 束缚态，其能谱特征在能量尺度上与拓扑边缘态难以区分^[37]。因此，单纯依赖宏观边界测量难以作为手性超导的充分证据。

综合而言， $\text{Sn}\sqrt{3} \times \sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系展现出多项与手性 d 波配对对称性一致的实验特征，包括全能隙 U 型谱、超导态特有的花状 QPI 图案以及边界处的零能电导增强。尽管每项证据单独来看都可能存在其他解释，但它们的组合为该体系可能存在手性超导提供了有力支持^[37]。

1.4.3 $\text{Sn}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超导缺陷态的研究空白

尽管前述实验和理论工作已经为 $\text{Sn}\sqrt{3} \times \sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中的手性 d 波配对提供了多方面线索，但现有证据主要仍来自超导能隙形貌、动量空间 QPI 图样以及边界零偏压响应等层面的观测。这些结果从能谱、动量空间和边界响应等角度支持手性配对图像，但仍难以单独给出局域、原子尺度的相位判据。对于这一体系，还需要进一步寻找能够在实空间中直接反映序参

量相位结构的微观证据。

缺陷态研究为解决这一问题提供了一个自然的切入点。前文已经指出，缺陷态的能量位置、空间衰减和实空间分布与电子结构和配对对称性密切相关。因此，在 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中，若能够系统研究单个缺陷诱导的束缚态，并分析其在能量和实空间中的分布特征，就有可能从单缺陷角度为手性 d 波配对提供更直接的证据。然而，这一方向目前仍缺乏系统的实验研究。

因此，本文将围绕上述两个问题展开：一是研究单个缺陷诱导束缚态的能谱与实空间分布，研究其与 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系配对对称性的关系；二是在此基础上探索两个缺陷靠近时缺陷态的耦合行为，分析其随间距和晶格方向的演化规律。

1.5 本论文研究思路与章节安排

本论文的主要工作是利用单个缺陷态的实空间图案，从原子尺度检验 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系的手性 d 波配对对称性，并在此基础上进一步研究缺陷态之间的耦合演化。相比于 QPI 和边界态测量，单个缺陷态作为点散射源，其诱导的束缚态在实空间的分布更直接反映了序参量的对称性特征。这一研究思路为该体系的手性超导提供了微观证据。第一章介绍本论文的背景与问题提出。围绕超导体中的缺陷态、二维超导体中的缺陷态耦合以及 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系的强关联与超导物理，说明本文的研究对象与研究思路。第二章介绍实验平台、测量方法与样品制备过程。第三章围绕单个缺陷态的表征及其与手性 d 波配对的关系展开讨论。第四章在单个缺陷态研究的基础上，进一步探索了两个缺陷靠近时的耦合行为。最后总结全文的主要结果，并结合本文工作对后续可进行工作简要展望。

第2章 实验方法

2.1 扫描隧道显微镜工作原理

扫描隧道显微镜及扫描隧道谱技术，是本研究探测原子尺度形貌与局域电子态的主要手段。本节介绍扫描隧道显微成像中隧穿电流近似模型与恒流扫描机制，并说明利用扫描隧道谱及锁相放大技术提取局域态密度的原理。

2.1.1 成像机理

STM 实现原子尺度观测的物理基础为量子隧穿效应。当金属针尖逼近样品表面至埃（Å）量级时，两者的电子波函数发生交叠，再外加偏压 V 即可形成隧穿电流。

基于一维势垒模型及 Tersoff-Hamann 近似^[43,44]，隧穿电流 I 与偏压 V 以及针尖样品间距 d 满足积分关系：

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(E - eV) T(E, eV, d) dE \quad (2-1)$$

其中 ρ_s 与 ρ_t 分别为样品与针尖的局域态密度， T 为透射概率。在偏压较小的情况下，隧穿过程主要发生在费米面附近，电流可近似为

$$I_t \propto V \rho_s(E_F) e^{-2kz} \quad (2-2)$$

其中衰减常数 k 与样品功函数 Φ 相关。对于功函数在 4 至 5 eV 范围内的典型金属，针尖与样品间距每变化 1 Å，隧穿电流约改变一个数量级。STM 正是利用这种指数敏感性实现了原子级分辨。

原理示意图如图 2-1 所示，本实验采用恒流模式进行形貌表征。在扫描过程中，探针在压电陶瓷管驱动下对样品表面 XY 平面逐行扫描。系统内置的比例-积分-微分反馈回路实时监测隧穿电流，并通过调节 Z 轴压电陶瓷的伸缩量，使电流保持在设定值。计算机同步记录二维坐标点(x,y)对应的 Z 轴补偿信号，从而构建出样品表面的三维原子形貌。

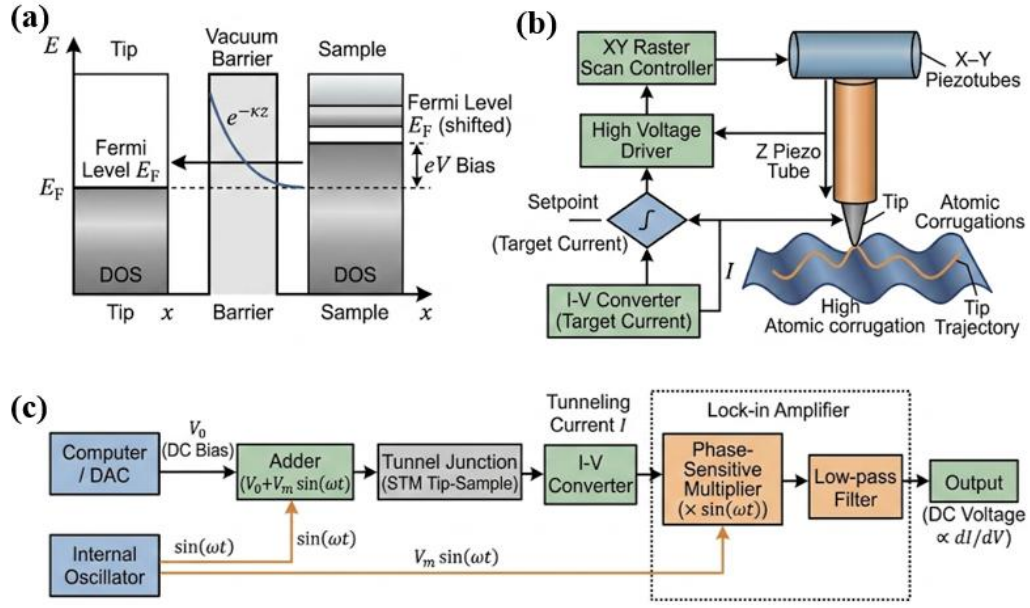


图 2-1 STM 隧穿机制、形貌扫描模式与微分电导测量原理示意图。
(a) 一维真空势垒隧穿模型 (b) 恒流模式工作逻辑 (c) 锁相放大测量原理

2.1.2 扫描隧道谱

扫描隧道谱是探测系统超导能隙、缺陷态以及局域态密度空间演化的关键技术。扫描隧道谱测量基于 Bardeen 非含时微扰理论^[44,45]。假设针尖态密度与隧穿矩阵元在费米面近似为常数，则微分电导满足：

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(E_F - eV) \quad (2-3)$$

即微分电导 dI/dV 正比于样品在能量 $E=E_F-eV$ 处的局域态密度。

在实际测量中，由于体系处于极低温环境且隧穿电流仅为 pA 量级，直接对 IV 曲线进行数值微分会引入明显的背景噪声。因此，本实验利用锁相放大器提取微分电导信号。在直流偏压 V_0 上叠加交流调制电压 $V_m \sin(\omega t)$ ，总偏压为 $V=V_0+V_m \sin(\omega t)$ 。将隧穿电流在 V_0 附近泰勒展开：

$$I(V_0 + V_m \sin \omega t) \approx I(V_0) + \frac{dI}{dV} V_m \sin \omega t + \frac{1}{2} \frac{d^2 I}{dV^2} V_m^2 \sin^2 \omega t + \dots \quad (2-4)$$

其中一阶项基频分量幅值为 $(dI/dV)V_m$ 。锁相放大器通过精确提取同频同相基频分量，直接测得正比于局域态密度的微分电导。

能量分辨率是研究 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系超导态与单原子缺陷响应的重要参数。实际测量中的能量分辨率主要受低温热展宽和锁相放大器交流调制展宽共同限制。针对单点谱及二维微分电导图测量，本实验通常选用较小的交流调制电压，并结合 400 mK 低温环境，以保证对超导能隙及缺陷态

谱学特征的分辨能力。此外，调制频率的选择会避开 50 Hz 市电工频干扰及其高次谐波。该频段同时避开了探头内部压电陶瓷的机械共振频率与减振系统的低频振动频率。这一设置结合长时间的信号积分，使单点谱及实空间局域态密度图谱具备高信噪比。

2.2 实验设备

扫描隧道显微镜具备原子级空间分辨率和局域态密度测量能力。本研究使用的设备为 UNISOKU USM1300 极低温强磁场扫描隧道显微镜系统，如图 2-2 所示。

系统配备超高真空互联腔室以确保探针纯净度与样品质量。设备由进样室、样品制备室及观测室三个部分组成。其中观测室与制备室的静态真空度长期保持在 3×10^{-10} mbar 以下。样品在外延生长后经磁力传递杆送入扫描探头。



图 2-2 极低温强磁场扫描隧道显微镜

本系统采用 ^3He 蒸发制冷方式。外部液氦杜瓦将基础温度降至 4.2 K 附近，随后通过 1 K 减压容器将探头预冷至约 2 K，最后利用 ^3He 的蒸发吸热，使 STM 扫描探头稳定在 400 mK 附近，对应的本征热展宽约为 0.1 meV。系统底部集成有超导磁体，可沿垂直于样品表面方向施加最高 15 T 的磁场，用于测定上临界场 H_{c2} 并诱导磁通涡旋。

液氢沸腾、泵组运转以及建筑地基都会引入低频机械振动。为减小这些振动，系统采用三级隔振架构。第一级为地基层面，主机架沉降安置于

独立地下坑洞中，以高密度混凝土隔断楼宇振动传导；第二级为减振台层面，超高真空腔体架设于主动气浮减振台上，用于抑制 1–10 Hz 频段的低频共振；第三级为探头层面，扫描单元悬挂于多级弹簧之下，并利用无氧铜叶片与永磁体阵列产生的涡流阻尼耗散残余振动。

2.3 探针与样品的制备

2.3.1 探针处理

在扫描隧道能谱测量中， Tersoff-Hamann 近似成立的前提是探针态密度 $\rho_t(E)$ 在费米能级附近保持为常数。为了消除针尖态密度对极低温高分辨率能谱测量的干扰，本实验对 STM 探针进行了严格的原位处理与标定。

实验上使用经电化学腐蚀法制备的钨针尖。将其送入超高真空腔室后进行电子束加热处理，以去除针尖表面的氧化层。处理后的针尖需在 Au(111) 单晶表面进行标定和修整。氩离子束轰击金表面数十分钟以溅射去除表层污染物及无序原子，随后将样品加热至约 500~600 °C 并维持一段时间使表面原子迁移并恢复有序平整结构，如此反复数次即可获得原子级平整的洁净表面。标定时，首先通过扫描隧道显微镜获取表面形貌图，确认 Au(111) 表面的单原子台阶分布与 $22\times\sqrt{3}$ 重构条纹^[46]。以此验证针尖的尖锐度（见图 2-3）。若台阶边缘模糊或重构细节缺失，则表明针尖状态不佳。随后，通过在 Z 方向使针尖轻触表面，或对针尖与样品间施加短暂脉冲电压的方式，促使针尖尖端发生可控的原子重排或吸附物脱附，从而优化其末端几何结构与电子态，最终使其获得良好的原子级分辨率和导电性。

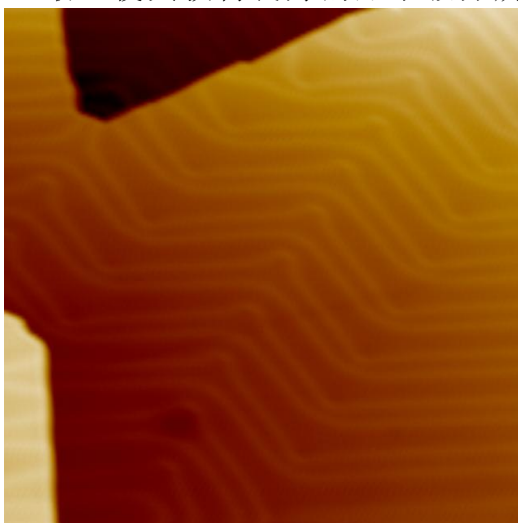


图 2-3 Au(111)表面 $22\times\sqrt{3}$ 重构 STM 形貌。

2.3.2 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 样品制备

$\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系的外延生长在超高真空中进行。重掺杂 p 型（电阻率为 $0.008\ \Omega\cdot\text{cm}$ ）的 $\text{Si}(111)$ 单晶衬底在制备腔内经 600°C 去气处理，以脱附表面吸附的大气成分。随后直流加热至 1200°C 以去除表面氧化层。处理后的衬底转移至 STM 观察室进行形貌表征。

与常规 n 型衬底在退火后呈现纯净的 7×7 重构（图 2-4(b)）不同，重掺杂 p 型 $\text{Si}(111)$ 衬底，在高温退火后会发生显著的硼原子表面富集。表面表现为局部的 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -B 结构（图 2-4(a)）。表面硼富集正是该衬底能为后续生长的 Sn 薄膜提供有效空穴调制掺杂的基础。

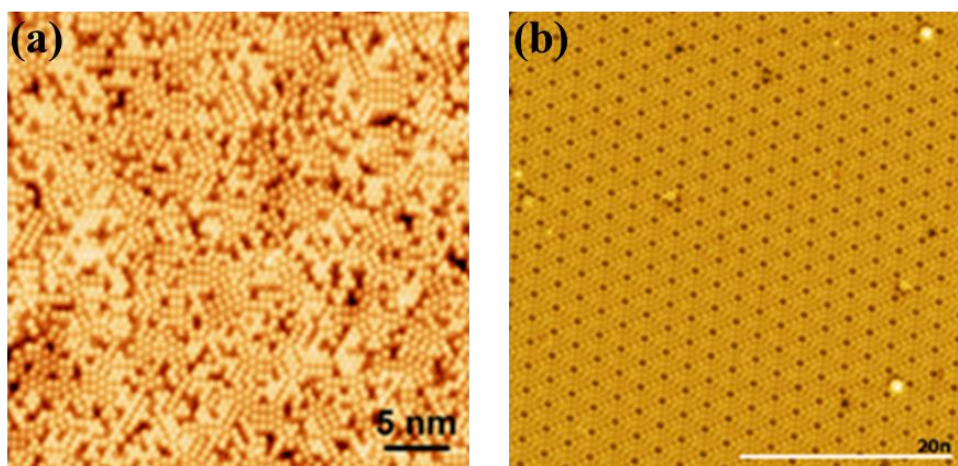


图 2-4 不同掺杂类型 $\text{Si}(111)$ 衬底表面重构的 STM 形貌对比。
(a) p 型重掺杂 $\text{Si}(111)$ 衬底表面重构。 (b) n 型掺杂 $\text{Si}(111)$ 典型的 7×7 表面重构。

在沉积前，Sn 蒸发源先在高于生长温度的条件下除气，保证蒸发出的 Sn 干净。随后将衬底转移至生长位置并加热至 $620\text{--}630\ ^\circ\text{C}$ 。待衬底温度稳定后，开启挡板进行沉积。生长过程中背景气压维持在 $5\times 10^{-10}\ \text{mbar}$ 量级。沉积速率约为 $0.15\ \text{ML}/\text{min}$ ，覆盖度约为 1 ML，制备的样品大部分区域为 $\text{Sn}2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 相，仅在硅台阶附近形成少量 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 结构。通常可以找到面积大于 $200\times 200\ \text{nm}^2$ 的 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 区域，这样制备的 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 缺陷密度低。

2.3.3 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 表面形貌

图 2-5 展示了在同一重掺杂 p 型 $\text{Si}(111)$ 衬底上，采用不同衬底温度制备的 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 表面 STM 形貌对比。图 2-5(a)为在约 $600\ ^\circ\text{C}$ 条件下沉积 1ML Sn 后得到的表面结构，可以看到 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 和 $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 相， $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 相的尺寸通常限制在 50 至 100 nm 范围。图 2-5(b)给出了在 $620\text{--}630\ ^\circ\text{C}$ 制备的

样品形貌。在这种条件下， $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 相面积扩大至 (300×300) nm²以上。

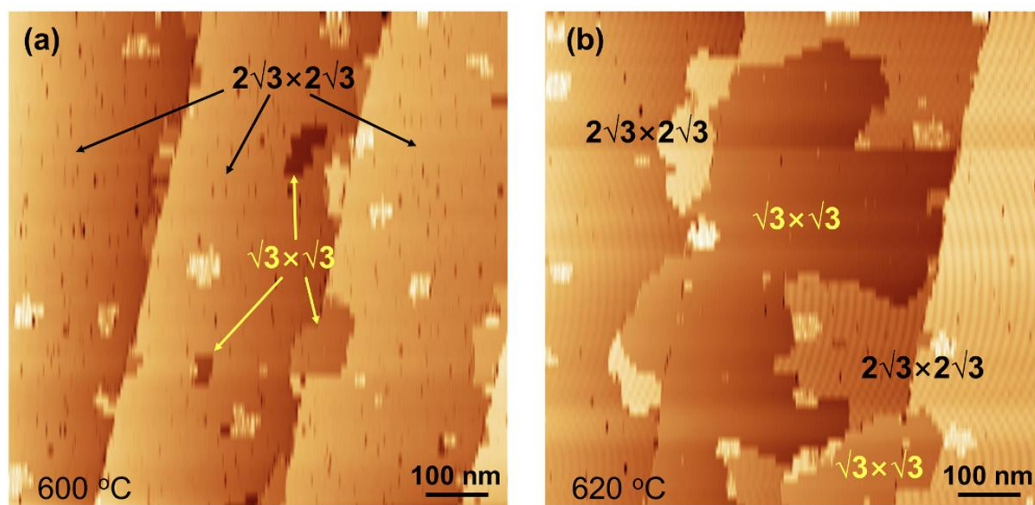


图 2-5 同一硅衬底上生长的 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 样品大面积 STM 图像。分别是在 600 °C (a)和 620 °C (b)的衬底温度下生长的。图中指示了共存的超导 ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)相和半导体($2\sqrt{3}\times2\sqrt{3}$)相。

通过提取高度剖面，并结合 Si(111)晶格常数 $a=3.84$ Å，可测得 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 结构的晶格常数为 6.65 Å，该结果与理论计算值一致。形貌与相结构表征表明，优化后的工艺可获得大面积、低缺陷密度的样品，有利于后续对超导特性及缺陷态的研究。

2.3.4 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系的制备难点与工艺优化

样品的制备是本课题的关键环节。研究表明，本征 Si(111)- $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{R}30^\circ$ 体系处于莫特绝缘基态，通过空穴调制掺杂可以使其向非常规超导相转变^[36]。此前在该体系实现本征超导态观测面临一些挑战。

首先是表面重构存在热力学竞争。 $2\sqrt{3}\times2\sqrt{3}$ 相在较宽温度和覆盖度范围内更为稳定，而目标 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 相是对生长路径敏感的亚稳态。简单提高退火温度虽能扩大 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 相，但会引发 Sn 脱附和非均匀聚集，导致点缺陷密度达到 3%–4%^[47]，在纳米尺度上破坏超导相干。其次早期工作多采用 n 型或本征 Si(111)衬底， $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 处于本征的莫特绝缘态^[31]。

针对上述问题，本研究改进了生长窗口的调控参数。采用重掺杂 p 型 Si(111)单晶作为衬底，其中的受主杂质使衬底费米能级接近价带顶，从而在不引入无序掺杂的前提下向 Sn 悬挂键注入空穴。在生长动力学方面，本工作确定了最佳生长温度为 620-630 °C。完成 p 型重掺 Si(111)衬底的预处理后，通过精确控制 Sn 束流与衬底温度，使体系在该温度窗口内形成

$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 重构。图 2-6 展示了在上述优化条件下获得的典型 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 相的 STM 形貌，Sn 吸附原子构成三角晶格，仅分布有少量孤立点缺陷。缺陷比例约 0.1%，较早期工作报道的 3%–4%降低了一个数量级以上^[47]。这使得 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 相内孤立缺陷之间的平均间距远大于超导相干长度 ξ ，从而能够将点缺陷作为独立散射中心进行单独测量。

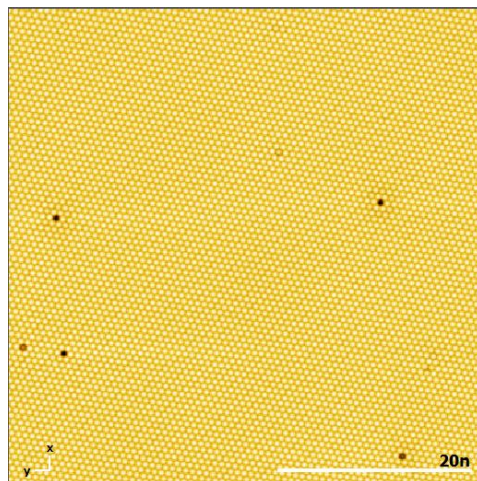


图 2-6 优化生长条件下 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ STM 形貌图。（ $V_s=20\text{mV}$ ， $I_t=0.1\text{ nA}$ ，图像范围 $50\times 50\text{ nm}^2$ ）

在 400 mK 温度下，图 2-7 展示了在远离缺陷位置处测得的扫描隧道谱，在 $\pm 2.16\text{ meV}$ 处显示出尖锐的超导相干峰，零偏压附近呈现完全打开的超导能隙。采用 p 型重掺杂衬底，并在较窄温区内调控生长条件后，本研究最终在 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中实现了大面积、低缺陷密度的 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面相，并观测到了本征超导能隙和局域束缚态。

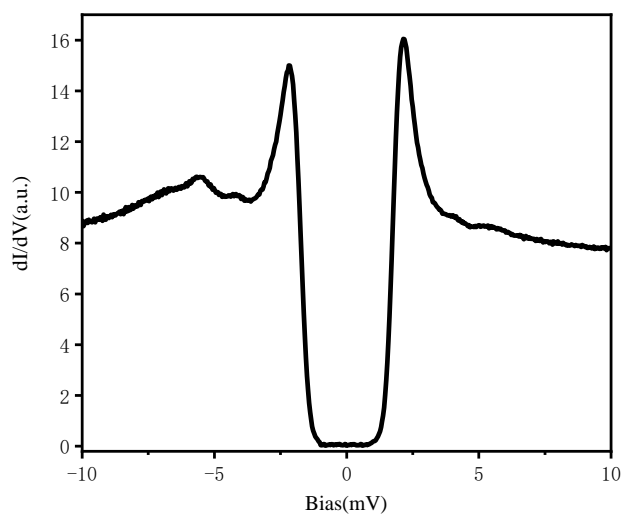


图 2-7 400 mK 远离缺陷位置的扫描隧道谱

第3章 手性超导体的微观判据

3.1 引言

手性超导是凝聚态物理中长期关注的一种物质相。在该相中，库珀对具有明确的手性，会自发地破坏时间反演对称性。理论预言此类物态承载马约拉纳束缚态、受拓扑保护的边缘态以及奇异磁通涡旋，这些都是拓扑超导的典型特征，在量子计算领域具有潜在应用^[48-50]。尽管经过了大量探索，手性配对的微观证据至今尚不明确。主要候选材料，如 Sr_2RuO_4 ^[38,41,51-53]、 UTe_2 ^[54-56]、一系列重费米子^[40,57]以及多种人工构筑平台^[58-61]，虽已展现出时间反演对称性破缺的迹象，但均缺乏对手性相位缠绕的直接证据。

利用扫描隧道显微镜进行准粒子干涉成像是探测超导配对对称性的重要手段。在 NbSe_2 ^[14]、 $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ ^[15,62]和铜氧化物超导体^[63]等体系中，QPI 已揭示出超导能隙的动量依赖关系、相干因子以及序参量符号结构等关键信息。然而，QPI 图样的解析仍面临挑战，尤其是在多带体系中，通常需要结合角分辨光电子能谱（Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES）数据和理论建模方可开展分析^[2,64,65]。此外，散射中心和隧穿路径的性质与范围往往不清楚^[66]，这进一步增加了 QPI 特征与底层配对对称性之间对应关系的分析难度。

3.2 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系的电子结构与费米面

$\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系的电子结构是本章实验分析与理论模拟的基础。本节结合晶格几何与紧束缚模型，给出该体系的能带色散与费米面拓扑特征。

如第一章所述， $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 表面由 Sn 悬挂键形成单带三角晶格，如图 3-1(a,b)所示。下面结合紧束缚模型和实验参数，进一步讨论其电子结构与费米面特征。这种结构简洁性赋予了 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系在 QPI 分析中的明显优势。单一轨道特征意味着费米面由单一能带穿越费米能级形成，避免了多带体系中散射通道交叠导致的解释困难。利用包含最近邻、次近邻和第三近邻跃迁的紧束缚模型，可以定量复现该体系的能带色散关系，如图 3-1(c)所示。在空穴掺杂浓度约 8%条件下，费米面呈现为以布里渊区

Γ 点为中心的近圆形轮廓，如图 3-1(d)所示。沿 ΓM 方向测得的费米波矢 $|k_F|=0.38\pm0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ，该数值与 k 空间 QPI 实验独立标定的结果一致。费米面近圆形特征意味着准粒子在不同晶体学方向上的群速度差异较小，但六角布里渊区边界附近的微弱各向异性仍会在实空间 QPI 图样中留下可辨识的方向选择性。

此外，该体系还包含最近邻 Rashba 自旋轨道耦合，其物理起源是 Sn/Si 界面的空间反演对称性破缺。Rashba 项在费米面附近引起微小的自旋劈裂，对超导配对通道的选择具有间接影响。它允许自旋单态与三态配对的微弱混合，但不改变主导配对通道的对称性分类。在后续 3.5.2 节讨论手性 p 波方案时，Rashba 效应将起到关键作用。

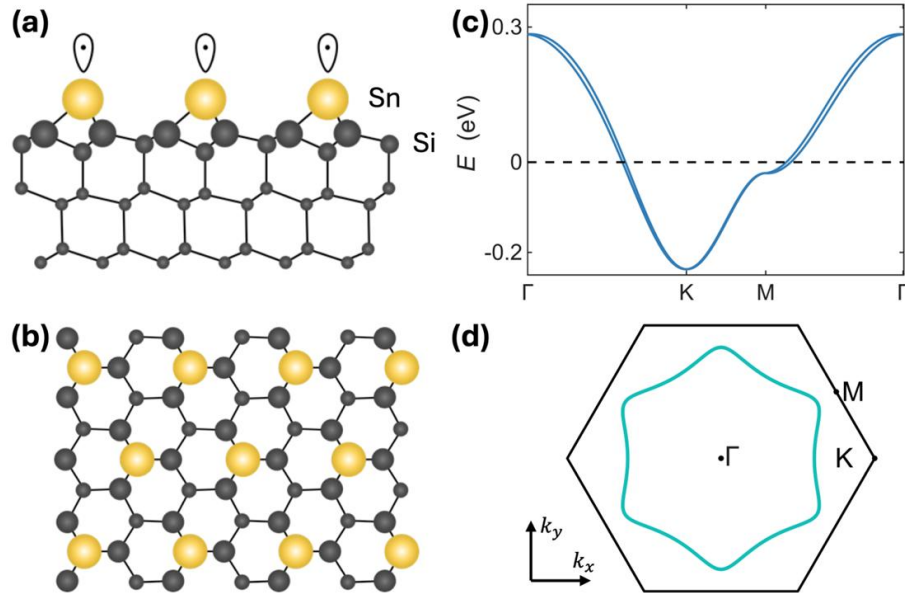


图 3-1 (a) $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 界面的侧视图和(b)俯视图。(c) 利用紧束缚模型计算得到的 Sn 层电子能带色散关系。(d) 在六角布里渊区中绘制的相应费米面，图中已标出高对称点。

3.3 缺陷类型的识别与束缚态表征

3.3.1 点缺陷的分类

图 3-2(a)展示了在 400 mK 下利用钨针尖获得的 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 表面原子级分辨 $55\times55 \text{ nm}^2$ 形貌图。图像中可见高度有序的 Sn 吸附原子晶格，其中散布着随机分布的点缺陷。这些缺陷的面密度约为 0.1%，为在单个缺陷周围获取不受邻近缺陷干扰的长程 QPI 信号提供了必要条件。

在图 3-2(a)标记的各缺陷位置处采集的扫描隧道谱如图 3-2(b)所示。每个缺陷均在超导能隙内产生一对跨越费米能级的束缚态，且正负偏压侧的谱权重呈现不对称分布。图 3-2(b)底部的参考谱线取自远离缺陷的无扰动区域，展现出第二章图 2.7 中已确认的 U 型超导能隙。束缚态的存在证实了这些点缺陷的拆对性质，它们作为局域散射中心破坏了缺陷位点附近的库珀对，能隙内能产生束缚态。

根据束缚态能量的不同，可将缺陷分为四类。硅替代缺陷的束缚态位于 ± 0.54 meV 附近；Sn 吸附原子空位的束缚态位于 ± 0.85 meV 附近；此外还有两种未确定原子结构的点缺陷，分别标记为 A 型和 B 型。图 3-2(c-h)展示了在与图 3-2(a)相同区域内、对应各束缚态能量处获取的实空间微分电导图。这些微分电导图在相反偏压极性下呈现出两种截然不同的空间特征。一种是沿晶格方向排列的星状图样，另一种是六角形花状结构。两种图样的出现顺序取决于具体的束缚态能量，且在不同缺陷类型之间保持一致。

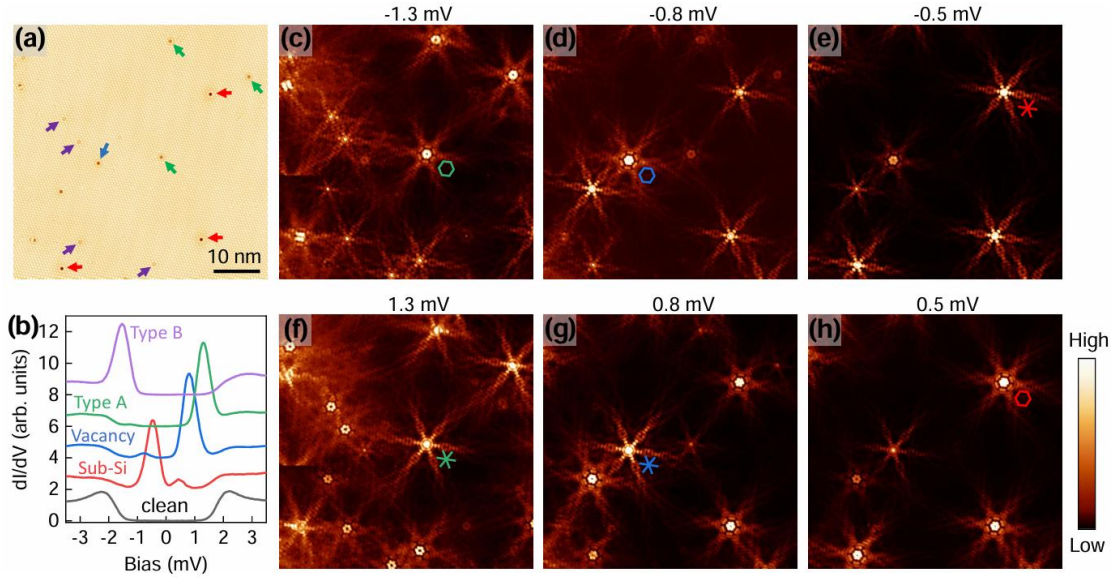


图 3-2 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 表面点缺陷的空间分布与束缚态特征。

(a) $55 \times 55 \text{ nm}^2$ 原子级分辨 STM 形貌图。($V_s = 20 \text{ meV}$, $I_t = 0.1 \text{ nA}$) 蓝色箭头指示 Sn 空位，红色箭头标记硅替代缺陷 (Sub-Si)，绿色和紫色箭头分别标出 A 型和 B 型点缺陷。(b) 在 (a) 中标记的缺陷位置处采集的扫描隧道谱。(c-h) 同一区域在束缚态能量处的实空间微分电导图。

为了在实验中可靠地区分上述四种缺陷，本文利用其在不同样品偏压下独特的形貌演化特征进行识别，如图 3-3(a-c)所示。硅替代缺陷（图 3-3(a1-a3)）在 $V_s = -800 \text{ mV}$ 时表现为一个空位，其六个最近邻 Sn 吸附原子比周围原子稍亮；在 $V_s = 500 \text{ mV}$ 时，替代位点上的 Si 吸附原子变得可见；而

在较低偏压 ($V_s = -20$ mV) 下, 缺陷附近的 Sn 吸附原子显得稍暗。Sn 吸附原子空位 (图 3-3(b1-b3) 中的上方缺陷) 在所有偏压下始终表现为缺失一个 Sn 吸附原子, 且周围吸附原子相对于原始 Sn 背景的对比度变化很小。这两种缺陷的原子结构是明确的, 前者为 Si 原子占据了 Sn 的 T_4 吸附位点, 后者为 Sn 原子的完全缺失。

A 型缺陷 (图 3-3(c1-c3)) 在 $V_s = -800$ mV 时表现为明亮的吸附原子, 但在 $V_s = 20$ mV 和 500 mV 的填充态图像中变暗。B 型缺陷 (图 3-3(b1-b3) 中的下方缺陷) 在 $V_s = -800$ mV 和 20 mV 时表现暗淡, 但在 $V_s = 500$ mV 时变亮。两种缺陷均保持 C_6 对称性, 在样品中被频繁观测到。在生长于掺 As 的 n 型 Si 晶圆上的 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 样品中, A 型和 B 型缺陷均不存在, 这表明它们可能与次表面的硼原子有关, 但其确切的原子构型尚未确定。

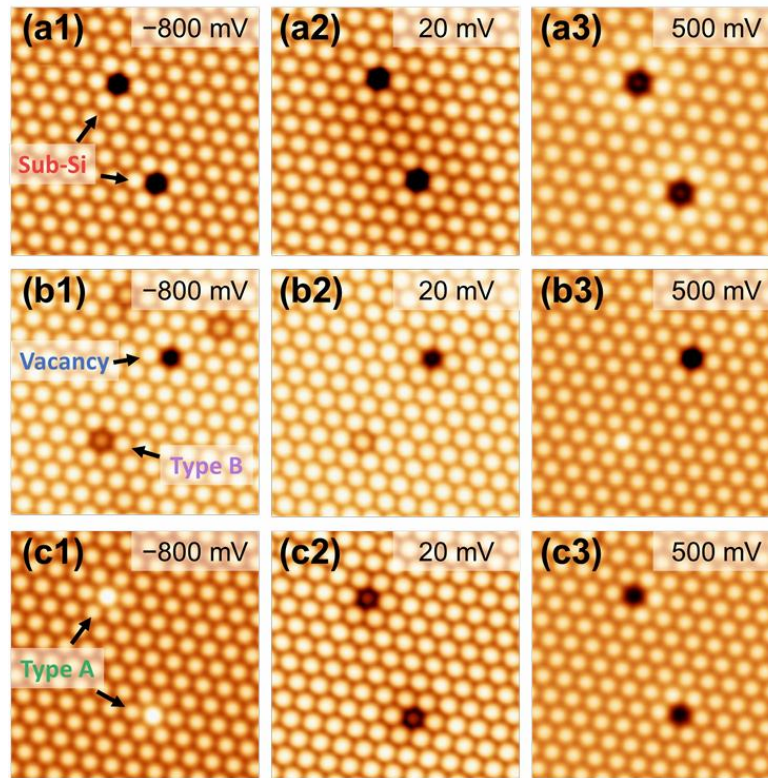


图 3-3 400 mK 各类点缺陷的偏压依赖 STM 图像
(a)一对硅替代缺陷 (b)一个空位与一个 B 型缺陷 (c)一对 A 型缺陷

尽管四种缺陷的原子结构和束缚态能量各不相同, 它们共享两个对后续分析至关重要的特征。第一, 所有缺陷均保持 Sn 晶格的 C_6 点群对称性, 这意味着散射势可以用保持晶格对称性的局域势来描述; 第二, 所有缺陷均产生且仅产生一对能隙内束缚态, 没有自旋劈裂的迹象。前者为理论建

模中采用 δ 函数型标量势提供了实验依据，后者则构成了排除磁性杂质假设的初步证据。

3.3.2 超导能隙的拟合

在分析缺陷束缚态的空间结构之前，需要首先确定 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系的超导序参量形式，这为后续的 Bogoliubov-de Gennes (BdG) 模拟提供配对通道的输入参数。

在未受缺陷干扰的 Sn 位点处，点谱表现出 U 型超导能隙，在 -2.26 meV 和 $+2.22 \text{ meV}$ 处具有尖锐的相干峰（图 3-2(b) 底部参考谱线）。为了定量确定序参量对称性，图 3-4 展示了在 400 mK 下远离表面缺陷处采集的归一化扫描隧道谱，并叠加了多种配对通道的理论拟合曲线。

常规 d 波序参量具有线节点，其准粒子态密度在低能区呈线性增长，对应 V 型谱线。从图 3-4 中可见，V 型拟合（蓝线）与实验数据在能隙底部存在系统性偏差，可以排除。常规各向同性 s 波（红线）和手性 d 波（绿线）序参量均产生与实验一致的 U 型能隙。其中手性 d 波拟合给出配对幅值 $\Delta_0=0.98 \text{ meV}$ ，唯象展宽参数 $\Gamma=0.04 \text{ meV}$ ，对谱线形状的复现优于 s 波方案。

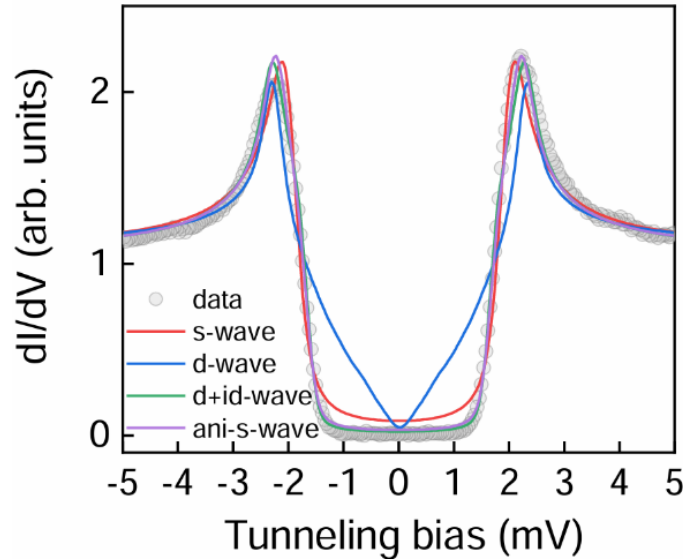


图 3-4 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系在 400 mK 下远离表面缺陷处的扫描隧道谱，及不同超导序参量的理论拟合。

采用各向异性 s 波序参量 $\Delta(\theta)=\Delta_0+\Delta_1\cos(2\theta)$ 可以实现略好的拟合，其中 $\Delta_0=1.94 \text{ meV}$ 为各向同性分量， $\Delta_1=0.28 \text{ meV}$ 捕捉配对的角各向异性，但该

方案引入了额外的拟合参数，且需要稍大的展宽 $\Gamma=0.06$ meV。这里 $\Delta(\theta)$ 表示费米波矢 $k_F(\theta)$ 处的动量依赖能隙函数， θ 为 k 空间中的方位角。非磁性缺陷在各向异性 s 波序参量下不产生能隙内束缚态。该结论与 3.3.1 节实验观测到的缺陷激发束缚态事实矛盾，排除了该配对方案。手性 p 波拟合对数据的复现效果很差，原因在于任何 p 波能隙函数必须在布里渊区 M 点处消失，而该点恰好与费米能级以下 7 meV 处的范霍夫奇点重合，导致低能态密度被严重高估。

综合能隙拟合与束缚态存在性两方面的约束，手性 d 波是在序参量层面与实验最为自洽的配对方案。不过，仅凭能隙线形的拟合尚不足以给出排他性结论，常规 s 波同样能产生 U 型能隙。后续 3.4 节和 3.5 节将从实空间 LDOS 的精细结构出发，提供更具判别力的微观证据。

3.3.3 束缚态的空间衰减与振荡

确定了缺陷类型与序参量形式之后，下一步需要表征束缚态波函数在实空间中的扩展范围与振荡行为。这些信息不仅是理解单缺陷 QPI 图样的基础，也为第四章讨论二聚体耦合的空间尺度提供了直接参照。

图 3-5(a,b) 分别展示了以硅替代缺陷（束缚态能量 ± 0.54 meV）和 A 型缺陷（束缚态能量 ± 1.20 meV）为中心，沿 Sn 原子列方向逐点采集的扫描隧道谱线拼合而成的能量-距离强度图。宽蓝色带对应超导能隙区间，位于 ± 2.16 meV 处的红色强信号对应相干峰。从两幅图中均可见，束缚态强度从缺陷中心向外延伸可达约 12 nm，随后衰减至背景水平，远超 Sn 吸附原子间距一个数量级。这种长程空间扩展是二维体系中准粒子散射的典型特征。与三维超导体中缺陷态波函数受 $1/r^2$ 几何因子压制的快速衰减不同，二维体系中的衰减包络仅为 $1/r$ ，使得束缚态波函数能够在更大的空间范围内保持可观测的振幅。

在衰减包络之上，态密度强度还叠加了两个基本波矢控制的振荡拍频图样。从图 3-5(c,d) 中提取的态密度强度随距离变化的曲线可以辨识出两种近似周期，约 7 Å 和约 34 Å。短周期对应散射波矢 $q_1=2k_F$ ，即费米面上背散射过程的特征波矢；长周期对应 $q_2=G_{11}-2k_F$ ，其中 G_{11} 为连接沿 ΓM 方向最近邻布拉格点的倒格矢。两个波矢的叠加产生了类似于光学中双频拍频的空间调制包络，其拍频周期约为 3.4 nm。这一拍频结构在硅替代缺陷和 A 型缺陷中均被观测到，表明它反映的是 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 费米面拓扑的性质，而非特定缺陷的个体特征。

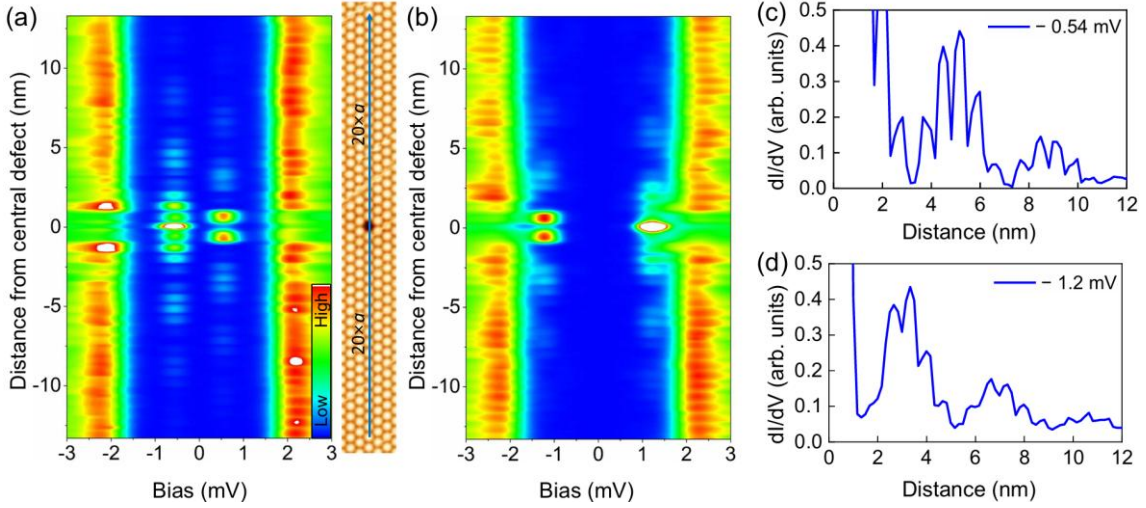


图 3-5 束缚态的空间衰减与拍频振荡。

(a)以硅替代缺陷为中心沿 Sn 原子列测量的态密度强度空间能量分布图。(b)以 A 型缺陷为中心的对数据。(c,d)分别从(a,b)中提取的微分电导强度随距缺陷距离变化的曲线。

另一个值得关注的特征是正负偏压下振荡的相位关系。从图 3-5(a,b)中可见，正能量束缚态与负能量束缚态的空间振荡在很大程度上是反相的。在正偏压侧呈现态密度极大值的空间位置，在负偏压侧往往对应极小值，反之亦然。这种粒子-空穴反相振荡是 Bogoliubov 准粒子波函数的电子分量 $u(r)$ 与空穴分量 $v(r)$ 在空间上具有不同权重分布的直接体现，其微观起源将在 3.7 节的解析理论中给出严格推导。上述实空间分析所揭示的两个特征波矢 q_1 和 q_2 ，可以在动量空间中得到独立验证。

3.3.4 动量空间 QPI

上一小节从实空间线扫描中提取了两个特征散射波矢 $q_1=2k_F$ 和 $q_2=G_{11}-2k_F$ 。本节通过对实空间微分电导图进行傅里叶变换，在动量空间中对这两个波矢进行独立标定，并进一步检验费米面拓扑与散射通道之间的一致性。

图 3-6 展示了在超导能隙内不同偏压下记录的 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 动量空间 QPI 图像，由实空间微分电导图的谱密度经六重对称性平均后得到。这些图像与此前文献^[36]中报道的结果在特征结构上一致，但受益于本工作中更低的缺陷密度和更长的采集时间，动量空间分辨率有所提升。

从图 3-6(c)中可以直接辨识出两组散射特征。第一组位于 $|q|\approx 2k_F$ 处，对应费米面上时间反演动量点之间的背散射过程，在 QPI 图像中表现为以布

里渊区中心为圆心的环状强度分布。第二组位于布拉格点 G_{11} 附近，对应涉及倒格矢的倒逆散射过程。费米波矢的绝对值通过布拉格峰的位置进行尺度校准，得到 $|k_F|=0.38\pm0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ，与 3.2 节紧束缚模型的计算结果一致。 ΓM 方向在图 3-6(f)中标出。

除上述两组常规散射特征外，图 3-6(d)中箭头所指的动量空间原点附近还出现了一个花状特征。该特征源于破坏时间反演对称性的散射过程，在手性超导体中，序参量携带的相位缠绕使得小动量转移极限下的相干因子不为零，从而在布里渊区中心产生有限的散射强度。这一花状特征在其他布拉格位置处也有复制像，其存在与非手性配对方案的预期不符，后者在 $q\rightarrow 0$ 处的相干因子严格为零。

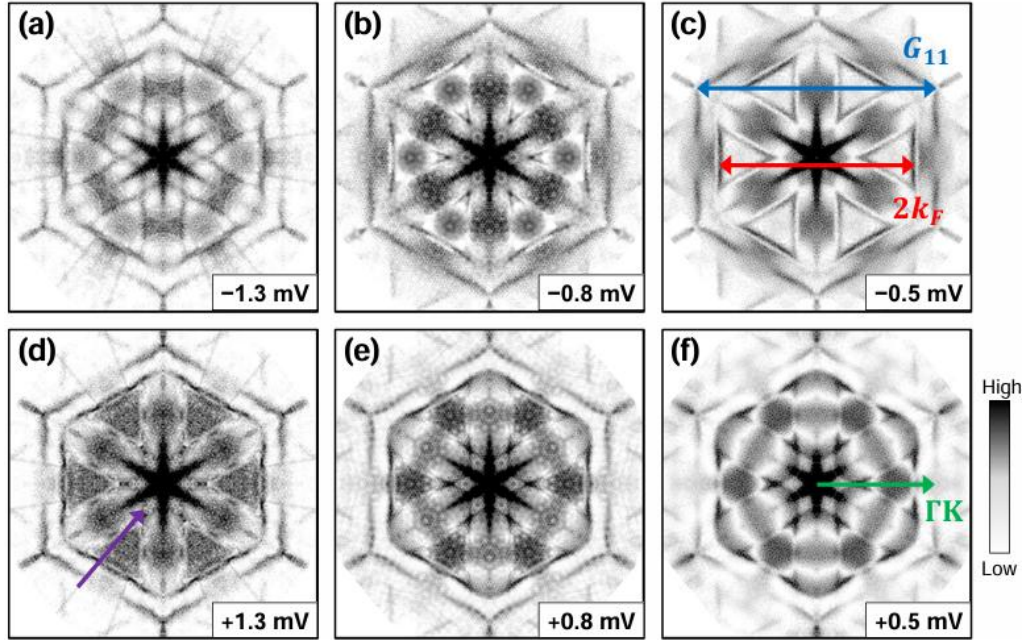


图 3-6 超导能隙内不同偏压下的动量空间 QPI 图像。

(a-f)由实空间微分电导图的傅里叶变换功率谱密度经六重对称性平均后得到。关于这些动量空间图像的详细解释，见参考文献^[35,37]。

动量空间数据与实空间线扫描的对应关系可以总结为，实空间中约 7 \AA 的短周期振荡对应 $q_1=2k_F$ 的背散射通道，约 34 \AA 的长周期振荡对应 $q_2=G_{11}-2k_F$ 的倒逆散射通道，两者的叠加产生 3.3.3 节中观测到的拍频包络。实空间与动量空间的定量自洽验证了 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 费米面的单带特征。多带体系中额外的散射通道会引入复杂的拍频结构。本体系中仅观测到两个基本波矢且与单一费米面的预期吻合。

此处观测到的长程 Friedel 振荡，让人联想到传统 s 波超导体中磁性杂

质束缚态的空间扩展行为，这些材料也表现出类似的费米面拓扑结构。然而，它们并不具备本体系中这种由 q_1 和 q_2 叠加产生的独特拍频图样，后者是 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 费米面尺寸与布里渊区几何之间特定比例关系的直接结果。

3.4 手性 d 波配对的实空间指纹

3.4.1 节点-反节点结构与花-星图样

虽然动量空间 QPI 图像主要反映了由费米面拓扑所支配的散射结构，但实空间微分电导图为超导序参量提供了一种更为直接的指纹特征。这是因为实空间图样不仅包含散射波矢的信息，还同时编码了 Bogoliubov 准粒子波函数中电子分量 $u(\mathbf{r})$ 与空穴分量 $v(\mathbf{r})$ 的相对权重与相位关系，而后者直接受到序参量的对称性的影响。

图 3-7(a,b)展示了硅替代缺陷的束缚态在 $\pm E_0 = \pm 0.54 \text{ meV}$ 处的高分辨实空间微分电导图。在正束缚态能量 $+E_0$ 处，LDOS 在缺陷位点呈现出一个原子级锐利的节点，即微分电导信号在缺陷中心被强烈压制至接近零。该节点被一个由六个最近邻 Sn 原子上增强的 LDOS 所形成的明亮六角环包围，在次近邻处紧接着出现一个低谷，随后演化为 3.3.3 节中讨论的长程 Friedel 振荡。整体图样呈现圆润的六角形花状结构。

与之形成对比的是，图 3-7(b)中位于 $-E_0$ 处的对应态表现出截然不同的空间特征，LDOS 极大值位于缺陷位点本身及其相邻原子处，形成一个强烈的中心化反节点峰，向外延伸为尖刺沿 ΓM 方向排列的星状图样。缺陷位点处 $+E_0$ 的节点行为与 $-E_0$ 的反节点行为之间的对比，在图 3-7(e,f)的微分电导线扫描中表现得尤为直观。 $+E_0$ 处缺陷中心的微分电导信号降至接近零，而 $-E_0$ 处同一位置的信号则达到整条线扫描的最大值。节点位置处残留的微小微分电导信号可归因于 STM 有限的空间分辨率。

这种“节点-反节点”与“花-星”的二分特性具有深刻的物理含义。在 BdG 框架下，正能量束缚态 $\Psi^+(\mathbf{r})$ 和负能量束缚态 $\Psi^-(\mathbf{r})$ 通过粒子-空穴对称性相互关联。需要强调的是，节点-反节点结构并非所有超导体中缺陷态的普遍特征。在常规 s 波超导体中，杂质位点处的反常格林函数一般不为零，电子与空穴分量在缺陷处保持耦合，因此不会出现严格的节点。在非手性 d 波超导体中，虽然序参量存在符号变化，但缺乏相位缠绕，杂质位点处的节点行为依赖于散射势的具体参数，不具有鲁棒性。唯有在手性配对 ($d+id$)

或 $p+ip$) 中, 相位缠绕提供的拓扑约束才能保证节点-反节点结构在很宽的缺陷散射势强度范围内持续存在。这一鲁棒性将在 3.4.3 节通过 BdG 模拟进行定量验证。

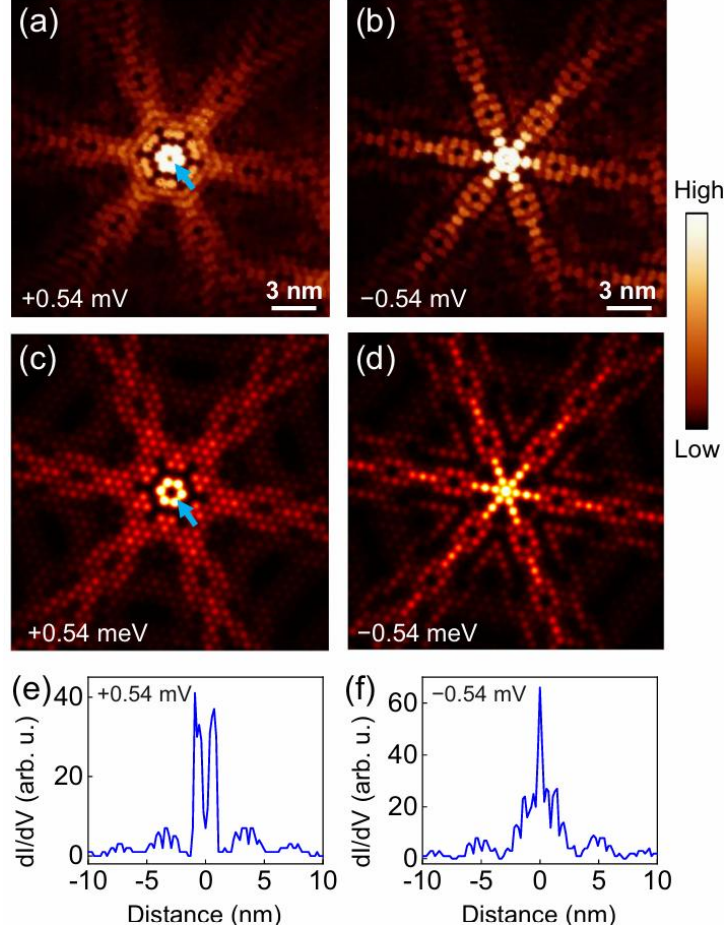


图 3-7 手性 d 波配对的实空间指纹。

(a,b) 硅替代缺陷在 $\pm E_0 = \pm 0.54$ meV 处的实验微分电导图。(c,d) 手性 d 波序参量计算的理论局域态密度图。(e,f) 沿(a,b)中原子列进行的微分电导线扫描。

图 3-7(c,d) 展示了利用基于第一性原理参数的 BdG 模拟计算得到的理论局域态密度图, 其中采用了手性 d 波序参量和强度为 $U_0 = 183$ meV 的排斥性非磁性缺陷散射势 (该值的选取依据见 3.4.3 节)。理论图样在无需参数微调的情况下复现了实验的所有关键特征, $+E_0$ 处缺陷中心的节点与花状包络, $-E_0$ 处的反节点与星状尖刺, 以及远离缺陷后的振荡衰减行为。这种实验与理论之间的定量吻合, 表明准粒子聚焦沿着由费米面几何结构所决定的择优晶体学方向进行^[67], 且 δ 函数型标量势足以描述这些原子级点缺陷的散射特性。

3.4.2 四种缺陷的普适性验证

节点-反节点与花-星图样的特征是否依赖于特定缺陷的原子结构和散射势强度？如果节点-反节点结构确实源于手性序参量的拓扑约束而非特定杂质的偶然性质，它应当在不同类型、不同束缚态能量的点缺陷中普遍存在。

图 3-8(a-d)分别展示了硅替代缺陷、Sn 空位、B 型缺陷和 A 型缺陷在正负束缚态能量处的实验微分电导图及沿原子列的线扫描。四种缺陷的束缚态能量跨越了从 ± 0.54 meV 到 ± 1.30 meV 的范围，对应的缺陷散射势强度和符号各不相同。其中，硅替代缺陷和 Sn 空位可分别对应排斥势和吸引势，而 A 型和 B 型缺陷的具体势参数尚未确定。尽管不同缺陷的点谱中正负束缚态峰强并不相同，但线扫描结果表明，在每一个缺陷束缚态中，谱重较强的一侧在缺陷中心表现为局域极大值，对应反节点；谱重较弱的一侧在同一位置表现为压制，对应节点。这与缺陷在正负束缚态处的相对谱重分配直接相关。

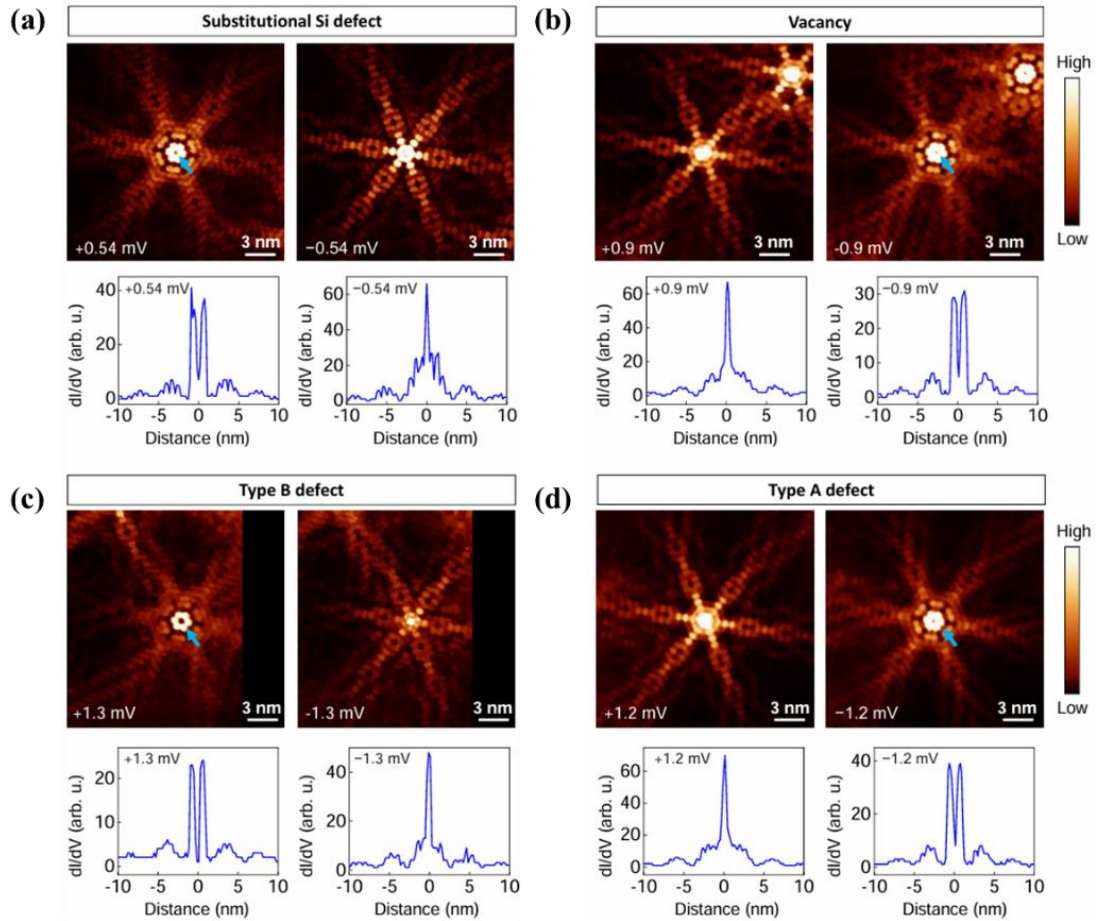


图 3-8 四种点缺陷的节点-反节点普适性验证。

(a)硅替代缺陷、(b)Sn 空位、(c)B 型缺陷和(d)A 型缺陷在正负束缚态能量处的实验微分电导图及沿原子列的线扫描。

与点谱中的这种粒子空穴不对称相对应，四种缺陷在实空间图样上都表现出成对出现的互补结构。对于同一个缺陷，当一侧束缚态在缺陷中心呈现反节点时，其共轭能量一侧则在同一位置表现为节点；相应的花状与星状图样也会随谱重极性的改变而互换。

这种跨越不同缺陷类型和束缚态能量的普适性，排除了节点-反节点结构源于某种特定缺陷散射势参数巧合的可能性。从物理上看，四种缺陷的散射势强度和符号各异，但它们共享同一个超导基底。节点-反节点结构作为序参量相位缠绕的直接后果，不依赖于散射势的具体参数，因此在所有点缺陷中均应出现。这一实验事实构成了手性配对判定中最具排他性的证据之一。

3.4.3 BdG 模拟

本节通过系统的 BdG 数值模拟，从理论上检验该结构对缺陷散射势强度和符号的鲁棒性，并建立束缚态能量与缺陷散射势之间的定量对应关系。

模拟采用 3.2 节介绍的紧束缚模型参数，在手性 d 波配对序的前提下，在包含 $L=120$ 个晶胞边长的有限尺寸六角形几何结构中引入一个类 δ 函数的非磁性缺陷散射势 U_0 。图 3-9(a)展示了束缚态能量 E_0 随缺陷散射势强度 U_0 的变化关系。对于吸引势 ($U_0 < 0$)，随着势强度的增加，束缚态能量从能隙边缘单调地向能隙中心趋近，但不穿越费米能级。对于排斥势 ($U_0 > 0$)，束缚态能量同样向能隙中心移动，并在临界势强度 $U_0=438 \text{ meV}$ 处穿越费米能级，发生基态宇称反转。这种行为是手性超导体中非磁性杂质的一个特征性质，在常规 s 波超导体中，非磁性杂质不产生能隙内束缚态，因此不存在类似的能级穿越。

利用图 3-9(a)中的 E_0-U_0 关系，可以反推各缺陷对应的缺陷散射势强度。硅替代缺陷的束缚态能量 $\pm 0.54 \text{ meV}$ 对应 $U_0=183 \text{ meV}$ (图 3-9(a)中红点)。Sn 空位的束缚态能量 $\pm 0.85 \text{ meV}$ 对应 $U_0=-287 \text{ meV}$ (紫点)，势的符号为负，与空位缺陷的吸引势性质一致。

图 3-9(b-d)展示了在图 3-9(a)中彩色圆点所标示的不同缺陷散射势条件下计算的局域态密度图。这些模拟覆盖了从强吸引势到强排斥势的宽参数范围，其中每组结果均标注了对应的 (U_0, E_0) 数值。从这些模拟中可以提取两个关键结论。

第一，节点-反节点与花-星空间图样在很宽的 U_0 范围内持续存在。无论缺陷散射势为吸引还是排斥，无论束缚态能量靠近能隙边缘还是能隙中

心，缺陷位点处的节点行为和反节点行为均被稳定地复现。这种鲁棒性与3.4.2节的实验观测一致，从理论上确认了节点-反节点结构是手性序参量的内在性质，而非特定缺陷散射势参数的偶然结果。

第二，花-星图样的极性随散射势符号的改变以及穿越 438 meV 的临界点而发生反转。具体而言，对于 $U_0 = -287$ meV 的吸引杂质（图 3-9(b)），星状 LDOS 在包围杂质的第二个六角壳层内显得更加各向同性，六条臂变得模糊，这与图 3-2(g)中 Sn 空位的实验 LDOS 相吻合。相比之下，硅替代缺陷的模拟和实验局域态密度图均产生更锐利、更各向异性的星状图案。这种随缺陷散射势变化的图样细节差异，进一步验证了 BdG 模拟框架的预测能力。模型中所有参数均源自第一性原理计算或实验数据，无需针对不同缺陷进行额外的参数微调。

这些 LDOS 模拟在原子尺度上与实验的一致性，为 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 中存在本征手性 d 波超导电性提供了进一步的证据。

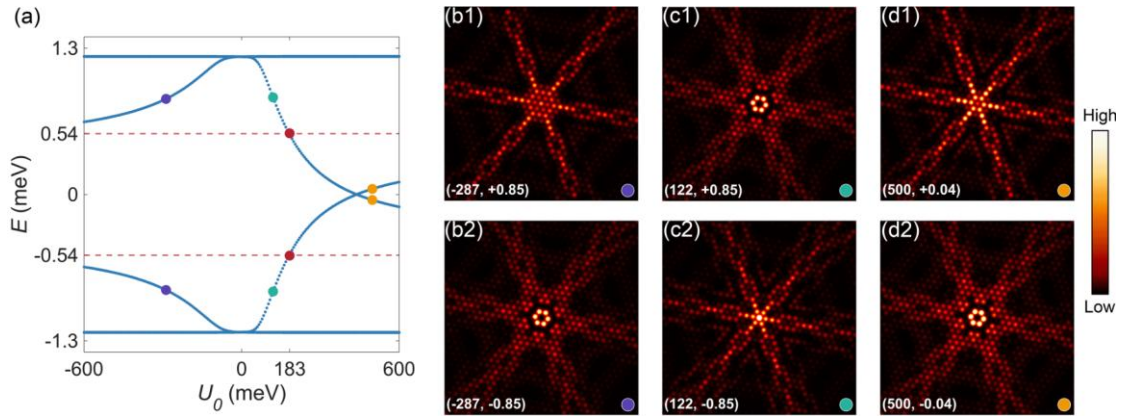


图 3-9 束缚态能量与缺陷散射势的定量关系及 LDOS 模拟。

(a)利用 BdG 理论针对手性 d 波序参量计算的点缺陷束缚态能量 E_0 随缺陷散射势强度 U_0 的变化关系。红点对应硅替代缺陷 ($U_0 = 183$ meV, $E_0 = \pm 0.54$ meV)，紫点对应 Sn 空位 ($U_0 = -287$ meV, $E_0 = \pm 0.85$ meV)。 (b-d)在(a)中彩色圆点所示缺陷散射势条件下的 LDOS 模拟，各图标注 (U_0, E_0) 。

3.5 其他配对对称性计算结果

3.5.1 s 波与各向异性 s 波

本节开始系统地检验竞争性配对方案，首先考察常规 s 波和各向异性 s 波序参量。在 s 波超导体中，非磁性杂质不会在能隙内产生束缚态。磁性杂质通过交换相互作用破坏时间反演对称性可以在超导能隙内诱导出束缚态。

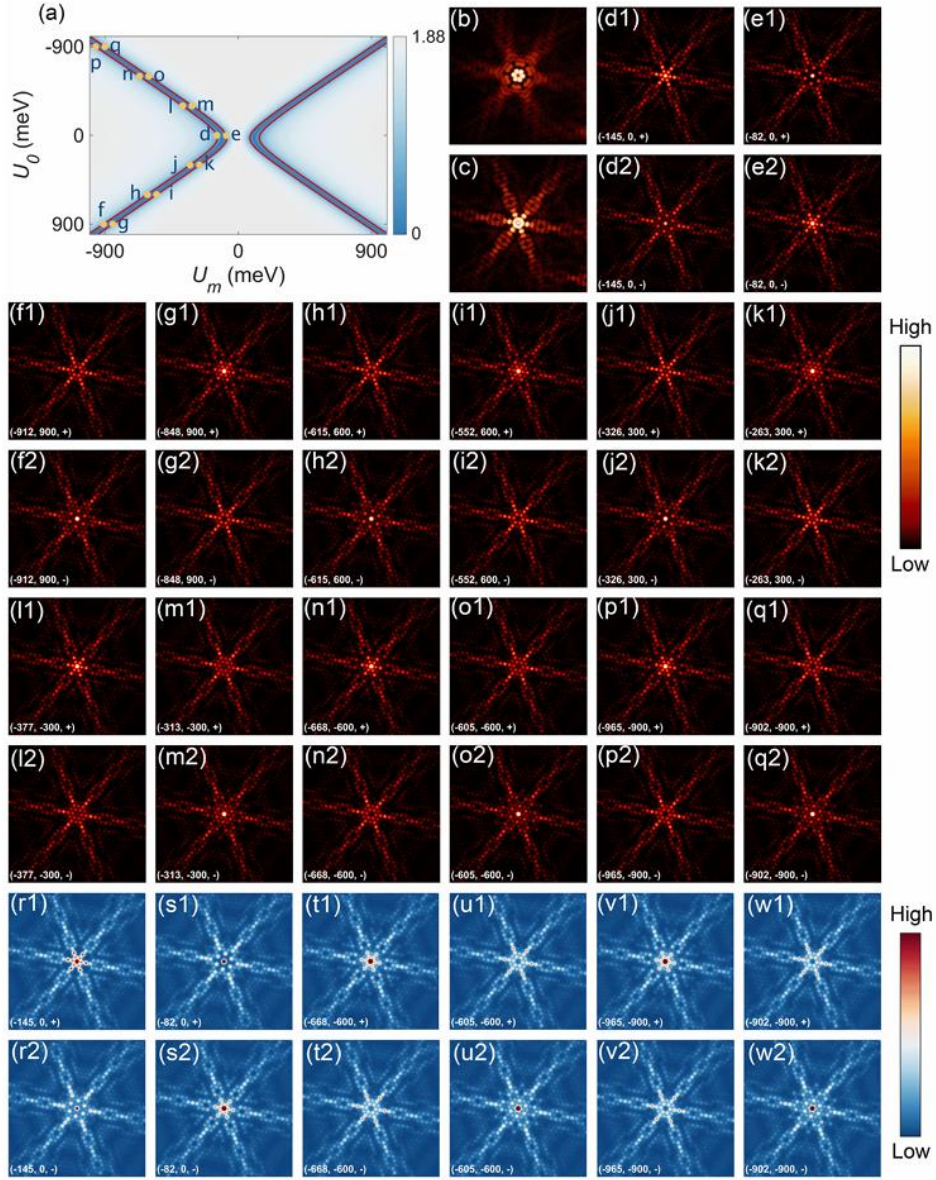
鉴于前文中所有四种点缺陷均产生了能隙内束缚态，若假设配对对称性为 s 波，则必须同时假设这些缺陷全部具有磁性。为了检验这一可能性，我们考虑了磁性缺陷散射势 U_m 和非磁性缺陷散射势 U_0 的多种组合。

图 3-10(a)展示了 s 波配对下束缚态能量 E_0 随 (U_m, U_0) 变化的相图。红色等高线标记了 $E_0=0.54$ meV 的等能量线，对应硅替代缺陷的束缚态能量。沿着这些等高线，我们计算了 82 种不同 (U_m, U_0) 组合下的杂质诱导 LDOS，每种组合产生 $\pm E_0$ 处的两幅微分电导图。图 3-10(d-q)展示了其中 14 个代表性案例（橙色点），每个点 X 的 $+E_0$ 和 $-E_0$ 处的模拟 LDOS 分别显示在图(X1)和(X2)中，并附有 (U_m, U_0, \pm) 的参数标注。图 3-10(b,c)展示了 ± 0.54 mV 处硅替代缺陷的实验微分电导图，用于对比。数值上，翻转 U_m 的符号（ $U_m \rightarrow -U_m$ ）不改变束缚态能量和 LDOS，因此模拟限制在 $U_m < 0$ 的范围内。

粗略地看，所有 s 波模拟结果都显示出源于费米面拓扑的星状特征。然而，更仔细的检查表明，杂质诱导的 LDOS 与实验观测存在定性差异。模拟产生的星状图样在不同 (U_m, U_0) 组合下各不相同，没有任何一组参数能够复现实验数据中的花状图样^[68]。更关键的是， s 波模型无法产生实验观测到的节点-反节点结构。这一失败的物理根源在于， s 波序参量不携带相位缠绕，杂质位点处的反常格林函数不为零，电子与空穴分量在缺陷处保持耦合，因此无法产生严格的节点。

图 3-10(r-w)进一步展示了采用各向异性 s 波配对 $\Delta(\theta)=\Delta_0+\Delta_1\cos(2\theta)$ （ $\Delta_1=0.28$ meV，依据 3.3.2 节能隙拟合）的 LDOS 计算结果，使用了不同的色标以区别于常规 s 波。这些图与常规 s 波共享相同的杂质参数：(d)与(r)、(e)与(s)、(n)与(t)、(o)与(u)、(p)与(v)、(q)与(w)。所得 LDOS 图样与常规 s 波几乎无法区分，仅在微小的定量细节上有所不同。各向异性 s 波同样无法复现花-星图样和节点-反节点结构。

综合以上分析，无论常规 s 波还是各向异性 s 波，在任何合理的缺陷散射势参数范围内均无法再现实验观测到的实空间 LDOS 特征，可以排除。


 图 3-10 s 波序参数的缺陷态模拟。

(a) s 波配对下束缚态能量 E_0 随磁性 U_m 和非磁性 U_0 缺陷散射势变化的相图，红色等高线标记 $E_0=0.54$ meV。(b,c) 硅替代缺陷在 ± 0.54 mV 处的实验微分电导图。(d-q) 沿红色等高线的常规 s 波模拟。(r-w) 各向异性 s 波配对 ($\Delta_l=0.28$ meV) 的模拟态密度分布图。

3.5.2 手性 p 波

接下来是手性 p 波配对。手性 p 波与手性 d 波同属破坏时间反演对称性的手性配对，均携带相位缠绕，因此在杂质位点处同样可以产生节点-反节点结构。这意味着仅凭节点-反节点的存在性无法区分两者，需要从其他方面寻找判据。

关键的区分来自 Rashba 自旋轨道耦合的效应。如 3.2 节所述， $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系由于界面反演对称性破缺而具有不可忽略的 Rashba 耦合 ($\alpha_1=0.1029t_1$)。对于自旋单态的手性 d 波配对，Rashba 项仅引起费米面的微小自旋劈裂，不影响超导能隙的拓扑结构。Rashba 效应与自旋三重态手性 p 波配对具有对称性竞争。Rashba 项将自旋锁定于面内，而三重态 p 波配对限制自旋沿特定方向对齐。该竞争导致超导能隙闭合。

图 3-11(a)展示了 BdG 能隙随 Rashba 耦合强度 α_1 演化的计算结果。当 $\alpha_1=0$ 时，手性 p 波配对打开一个完整的超导能隙；但随着 α_1 增大，能隙逐渐缩小，在 $\alpha_1\approx 0.03t_1$ 处发生从无节点到有节点行为的转变。在第一性原理给出的实际 Rashba 参数 $\alpha_1=0.1029t_1$ 下，能隙已完全闭合。图 3-11(b)展示了该参数下的动量分辨 BdG 能谱，可见由 Rashba 自旋劈裂引起的无能隙 BdG 能带。这意味着在 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 的实际材料参数下，手性 p 波配对无法打开超导能隙，与实验中观测到的硬 U 型全能隙直接矛盾。

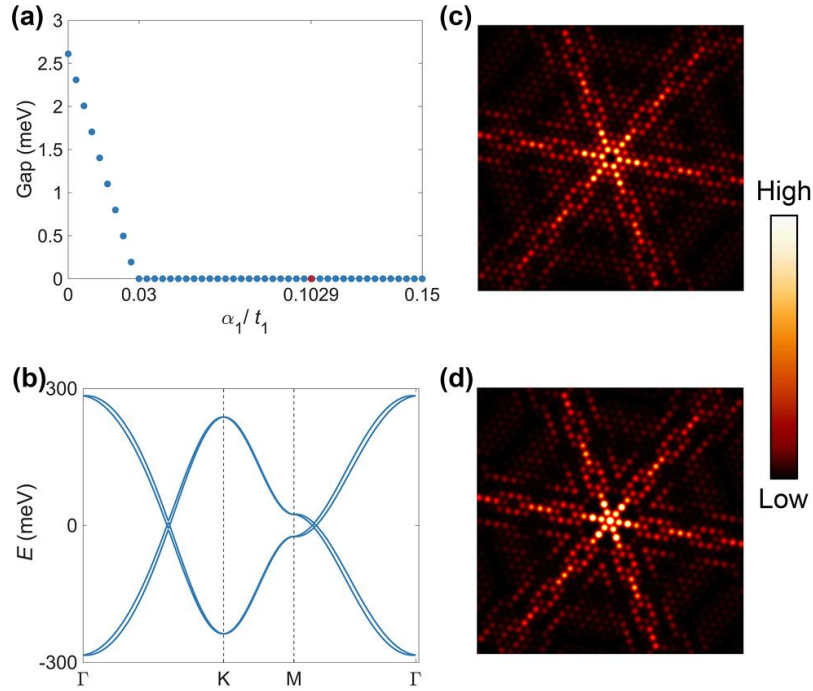


图 3-11 手性 p 波序参量的 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 缺陷态模拟
(a) BdG 能隙随 Rashba 自旋轨道耦合 α_1 变化的函数关系；(b) $\alpha_1=0.1029t_1$ 时的动量分辨 BdG 谱；(c) 和 (d) 分别为 $\alpha_1=0$ 时，在 $+0.54 \text{ meV}$ 和 -0.54 meV 处的手性 p 波模拟局域态密度映射图。

即便忽略 Rashba 效应，手性 p 波的 LDOS 图样也无法复现实验特征。图 3-11(c,d)展示了 $\alpha_1=0$ 条件下、在 $+0.54 \text{ meV}$ 和 -0.54 meV 处计算的手性 p 波态密度分布图。与手性 d 波情形类似，杂质位点处确实出现了节点-反节

点结构，这反映了手性 p 波配对同样具有的手性相位缠绕。整体空间图样涵盖远离缺陷处的振荡纹理、各向异性的方向选择性及花星图样的细节结构。上述物理特征均未能复现实验观测结果。这种差异的物理根源在于， p 波和 d 波序参量的角动量量子数不同，导致相干因子的角依赖性不同，进而在实空间产生不同的干涉图样。结合 Rashba 效应导致的能隙闭合与 LDOS 图样定性不符，本研究排除了手性 p 波配对的可能。

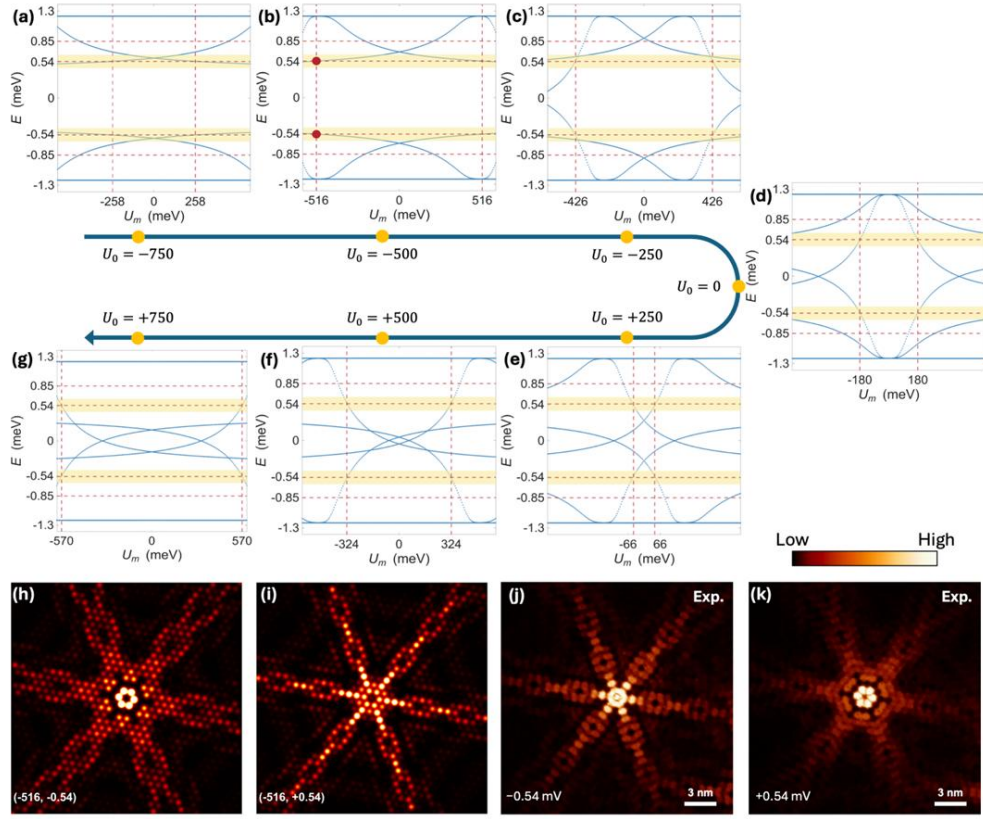
3.5.3 磁性杂质假设

在保持手性 d 波配对的前提下，考察缺陷本身是否可能具有磁性。如果点缺陷携带局域磁矩，其交换相互作用会在 BdG 框架下引入额外的自旋劈裂项，产生与纯非磁性散射定性不同的束缚态结构。

磁性缺陷散射势通常会产生两对自旋劈裂的束缚态，两个位于正能量，两个位于负能量。然而，实验上始终仅揭示出一对能隙内共振态，一个在正偏压，一个在负偏压，且在 STM 约 0.1 meV 的能量分辨率内没有自旋劈裂的迹象。这种鲁棒的双峰结构与不可忽略的磁性分量 U_m 所预期的通用行为不相容。

为了定量检验这一判断，图 3-12(a-g)展示了在手性 d 波配对下，固定非磁性分量 U_0 的值并扫描磁性分量 U_m 时，BdG 计算得到的束缚态能谱。七幅相图覆盖了 U_0 从 -750 到 +750 meV 的范围。水平虚线标记了实验观测到的 ± 0.54 meV 和 ± 0.85 meV 束缚态能量，黄色条带的宽度 (± 0.1 meV) 超过了仪器能量分辨率。在所有相图中，改变 U_m 均可在 ± 0.54 meV 处产生束缚态；然而，除图 3-12(b)外，其他能量处会出现额外的能隙内态。该能谱在 $U_m \rightarrow -U_m$ 下严格对称，对应的 LDOS 同样对称。

以硅替代缺陷为例，为了在磁性散射假设下复现实验观测到的 ± 0.54 meV 束缚态能量且不产生额外能隙内态，必须要求 $(U_0, U_m) \approx (-500 \text{ meV}, -516 \text{ meV})$ ，如图 3-12(b)中红点所示。这种微调条件是高度不稳定的，即使 U_m 发生轻微偏离，也会产生额外的能隙内态，与实验中干净的双峰结构相矛盾。更重要的是，实验中所有四种缺陷类型都仅显示一对束缚态，要求四种原子结构完全不同的缺陷恰好都满足这种精细调节的磁性条件，在统计上是不可信的。


 图 3-12 手性 d 波配对下磁性杂质假设的检验。

(a-g) 固定 U_0 并扫描 U_m 时的 BdG 束缚态能谱 (U_0 从 -750 到 $+750$ meV 排序)。水平虚线标记 ± 0.54 meV 和 ± 0.85 meV，黄色条带宽度 ± 0.1 meV 对应仪器分辨率。
 (h,i) 在 $(U_0, U_m) = (-500 \text{ meV}, -516 \text{ meV})$ 条件下的模拟态密度分布图。(j,k) 硅替代缺陷在 ± 0.54 mV 处的实验微分电导图。

除了能谱层面的不相容之外，LDOS 的空间结构提供了进一步的排除依据。图 3-12(h,i) 展示了在 $(U_0, U_m) = (-500 \text{ meV}, -516 \text{ meV})$ 条件下计算的模拟态密度分布图，图 3-12(j,k) 为对应的实验微分电导图，用于直接对比。理论图像与实验之间存在两个定性差异。第一，整体极性发生了反转；第二，理论图像未能复现实验中在缺陷位点处观测到的节点-反节点结构。后者的物理原因在于，磁性散射项破坏了 3.7 节中将要推导的手性相位约束，正是这种约束保证了纯非磁性杂质在缺陷位点处电子与空穴分量的完全解耦。磁性分量的引入恢复了杂质位点处电子-空穴的耦合，从而破坏了节点的严格性。

综合能谱结构和节点-反节点的空间结构两方面的证据，磁性杂质假设可以被排除。结合 3.5.1 节和 3.5.2 节的结论，在所有被检验的配对方案和杂质类型中，唯有手性 d 波配对下的非磁性标量杂质能够自洽地解释全部实验特征。

3.6 人工空位缺陷对照实验

前文分析表明，手性 d 波配对的实空间指纹，节点-反节点与花-星图样在所有保持 C_6 对称性的天然点缺陷中均被稳定观测到，且竞争配对方案无法复现。那么，如果散射势的对称性被人为降低，手性 QPI 指纹是否会随之消失？本节通过人工空位的对照实验检验这一推论。

利用 STM 针尖在无缺陷区域施加 $V_s = -2.0$ V 的脉冲电压，可以物理移除单个 Sn 吸附原子，制造“人工空位”。图 3-13(a)展示了一个人工空位的 STM 形貌图。该人工空位位于原始 Sn 吸附原子的 T_4 位点，在形貌上看起来与天然 Sn 空位相似。然而，在低偏压下可以观察到一个关键差异，人工空位周围六个最近邻 Sn 吸附原子并非完全等价，而是其中三个显得较暗，另外三个保持正常亮度。这种三重对称的对比度分布表明，针尖操纵移除 Sn 原子的同时扰动了周围的局域结构，使散射势的点群对称性从 C_6 降低为 C_3 。我们推测天然空位可能具有类似的亚稳构型，但在低温下被冻结在保持 C_6 对称性的能量最低构型中，而人工空位则被锁定在针尖操纵所造成的 C_3 构型。需要说明的是，这里的 C_3 判断主要来自低偏压 STM 形貌中的三重对称对比度，而非对人工空位原子级结构的唯一确定；其具体微观构型仍可能与针尖操纵诱导的局域亚稳结构有关。

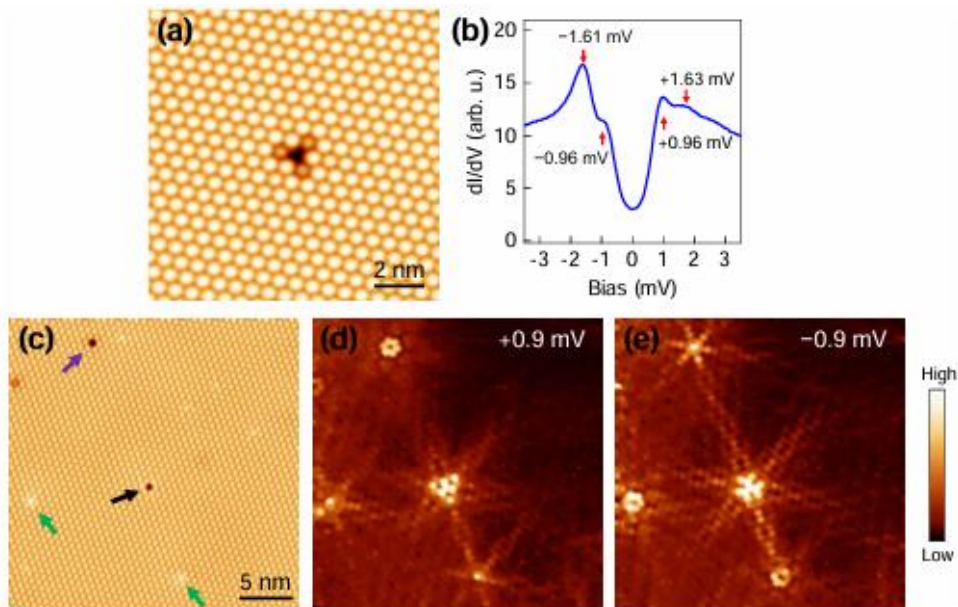


图 3-13 人工空位对照实验。

(a)人工空位的 STM 形貌图。(b)在人工空位正上方采集的扫描隧道谱，显示多个能隙内态。(c)同一区域的 STM 形貌图标出人工空位（黑色箭头）、B 型缺陷（紫色箭头）和 A 型缺陷（绿色箭头）。(d,e)为(c)相同区域的实空间微分电导图。

图 3-13(b)展示了在人工空位正上方采集的扫描隧道谱。与天然缺陷的干净双峰结构不同，人工空位的能隙内出现了多个束缚态，谱线结构更为复杂。这种多峰结构可能源于 C_3 散射势对不同角动量通道的非等价混合。在 C_6 对称性下，手性 d 波序参量的两个分量 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 在杂质位点处受到等价的散射，产生简并的束缚态对；而 C_3 对称性破缺了这种等价性，导致原本简并的能级发生劈裂。

图 3-13(c)展示了包含人工空位、一个 B 型缺陷和两个 A 型缺陷的同一区域的 STM 形貌图。图 3-13(d,e)为该区域在正负偏压下的微分电导图。从微分电导图中可以直接对比人工空位与天然缺陷的空间特征，A 型和 B 型缺陷在相反偏压极性下均呈现星状或花状空间图样，且缺陷位点处的节点-反节点结构清晰可辨；而人工空位在两个偏压极性下均缺乏这些特征性图样，也没有在缺陷位置处呈现节点-反节点结构。

这一对照实验的物理意义在于手性 QPI 指纹的可观测性不仅取决于序参量的对称性，还取决于散射势是否保持了底层晶格的点群对称性。当散射势从 C_6 降低为 C_3 时，由对称性保护的节点-反节点结构即被破坏。从反面来看，这一结果进一步强化了 3.4 节的结论，天然缺陷中普遍观测到的节点-反节点结构，正是因为这些缺陷保持了 C_6 对称性，使得手性序参量的相位约束能够在实空间中完整地表达。

这一发现表明，手性 QPI 指纹可能在许多材料体系中仍然隐匿难寻，原因并非手性配对不存在，而是缺陷的对称性不足以支撑其表达。对保持高对称性点缺陷的强调，不仅使得本工作中手性指纹的直接可视化成为可能，也可以作为未来基于 QPI 的非常规超导电性研究的一项指导原则。

3.7 手性超导体中缺陷态的节点-反节点机制

本节从解析理论的角度阐明其微观起源，证明该结构是手性序参量相位缠绕的必然数学后果。本节的理论框架建立在一项互补研究^[68]的基础上，该工作论证了这种鲁棒的、粒子-空穴不对称的 LDOS 节点行为，是具有原子级局域杂质的手性超导体的一个通用标志。以下推导针对二维手性 d 波超导体中的非磁性缺陷态展开。

考虑在 Nambu 基矢 $\Psi(k) = (c_{k\uparrow}, c_{-k\downarrow})^T$ 下具有自旋单态手性 d 波配对的 BdG 哈密顿量：

$$H(k) = \varepsilon_k \sigma_z + \text{Re}[\Delta(k)] \sigma_x + \text{Im}[\Delta(k)] \sigma_y \quad (3-1)$$

其中 ε_k 为正常态色散关系， $\Delta(k)$ 为手性 d 波能隙函数。在此标记下，

$H(k)$ 被分解为两个解耦且全同的矩阵块，分别对应每一个自旋扇区。为简便起见，以下省略自旋指标。

考虑各向同性的电子色散关系 $\varepsilon_k = k^2/(2m) - \mu$ ，定义简写符号 $\xi = \varepsilon_k$ 。此处推导出的结论，即便在放宽各向同性条件并引入 Rashba 效应后，依然保持鲁棒^[68]。在极坐标系 (k, φ) 下，手性 d 波能隙函数具有形式 $\Delta(k) = \Delta_d(k)e^{i2\varphi}$ ，其中 $\Delta_d(k)$ 为实值径向部分， $e^{i2\varphi}$ 编码了手性 d 波配对的相位缠绕。相应的动量空间格林函数为：

$$G^{-1}(k, \omega) = \omega - H(k) = \omega - \xi\sigma_z - \text{Re}[\Delta(k)]\sigma_x - \text{Im}[\Delta(k)]\sigma_y \quad (3-2)$$

对于 $r=0$ 处的一个点状非磁性杂质（由势能项 $V = U_0\sigma_z\delta(r)$ 描述），杂质位点处的束缚态波函数 $\Psi(0)$ 可通过求解下列矩阵方程得出^[69,70]：

$$[1 - G_0(0, \omega) \cdot V]\Psi(0) = 0 \quad (3-3)$$

此处，实空间格林函数定义为 $G_0(0, \omega) = \sum_k G(k, \omega)$ 。这一方程的物理含义是，束缚态对应于缺陷散射势的多次散射序列在杂质位点处的自洽条件，只有当散射 T 矩阵的极点与某个能量 $\omega = E_0$ 重合时，方程才有非平凡解。

求解上述方程的关键步骤在于计算 $G_0(0, \omega)$ 的结构。将动量求和显式展开：

$$G_0(0, \omega) = \sum_k G(k, \omega) = \sum_k \frac{\omega + \xi\sigma_z + \text{Re}[\Delta(k)]\sigma_x + \text{Im}[\Delta(k)]\sigma_y}{\omega^2 - \xi^2 - |\Delta(k)|^2} \quad (3-4)$$

分母 $\omega^2 - \xi^2 - |\Delta(k)|^2$ 仅依赖于 k 的模而不依赖于方位角 φ （因为 $|\Delta(k)|^2 = \Delta_d^2(k)$ 无关）。因此，对 φ 的积分仅作用于分子中的各项。对角项（ $\xi\sigma_z$ ）不含 φ ，积分后保留有限值。然而，反常项 $\text{Re}[\Delta(k)]\sigma_x + \text{Im}[\Delta(k)]\sigma_y$ 包含因子 $\cos(2\varphi)$ 和 $\sin(2\varphi)$ ，对 φ 从 0 到 2π 的积分严格为零。

这一结果意味着 $G_0(0, \omega)$ 必须是对角矩阵，且其反常传播子部分为零：

$$G_0(0, \omega) = g_0(\omega)\sigma_0 + g_z(\omega)\sigma_z \quad (3-5)$$

物理上，这意味着由于库珀对的手性相位缠绕，电子和空穴的自由度在杂质位点处发生了完全的局域解耦。反常格林函数的消失并非偶然，它是手性序参量相位因子 $e^{i2\varphi}$ 在全角度积分下的必然结果。对于任何具有非零角动量量子数 $l \neq 0$ 的手性配对（包括 $p+ip$ 的 $l=1$ 和 $d+id$ 的 $l=2$ ），同样的论证均成立。相反，对于 s 波配对，能隙函数不含 φ 依赖性，反常传播子在杂质位点处一般不为零，电子-空穴耦合得以保持。

在 $G_0(0, \omega)$ 为对角矩阵的约束下，自洽方程的本征态解必须遵循以下形式。

$\Psi_1(0) = (u_1(0), 0)^T$, 对应能量 $+E_0$; $\Psi_2(0) = (0, v_2(0))^T$, 对应能量 $-E_0$ 。

即正能量束缚态在杂质位点处仅有电子分量, 空穴分量严格为零; 负能量束缚态则仅有空穴分量, 电子分量严格为零。粒子-空穴对称性施加了关系式 $\Psi^- \alpha(r) = \sigma_x [\Psi^+ \alpha(r)]^*$, 保证了这两个态以共轭对的形式出现在 $\pm E_0$ 处。

LDOS 的计算公式为 $\rho(\omega, r) = -\text{Im}[G(r, r; \omega)]/\pi$, 其中包含电子分量 $|u(r)|^2$ 和空穴分量 $|v(r)|^2$ 的贡献。结合上述波函数结构可知: 在 $+E_0$ 处, 杂质位点的 LDOS 仅由空穴分量 $v_1(0)$ 贡献, 而 $v_1(0) = 0$, 因此 LDOS 严格为零, 产生节点; 在 $-E_0$ 处, 杂质位点的 LDOS 由电子分量 $u_2(0)$ 贡献, $u_2(0) \neq 0$, LDOS 保持有限值, 产生反节点。

这种节点-反节点不对称性是手性库珀配对的直接且必然的数学后果。它不依赖于缺陷散射势的强度 U_0 、符号、或色散关系的具体形式, 仅要求两个条件: (1)序参量具有非零角动量量子数 (手性); (2)缺陷散射势保持晶格的旋转对称性。这两个条件恰好对应实验所确认的物理图像, 天然点缺陷保持 C_6 对称性时节点-反节点结构普遍存在, 人工空位破坏对称性至 C_3 时该结构消失。因此, 我们将节点-反节点结构认定为手性配对对称性的一个鲁棒且本征的判据。

3.8 讨论与小结

本章以 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 表面天然存在的四种点缺陷为局域探针, 通过高分辨实空间 QPI 成像、大规模 BdG 数值模拟与解析理论的系统结合, 对该体系的超导配对对称性进行了排他性判定。

需要说明的是, 本文将单缺陷实空间图样作为手性 d 波配对的微观判据, 是建立在 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系单带电子结构、较高晶格对称性以及天然点缺陷近似保持 C_6 对称性的基础上。在第三章的论证中, 缺陷中心节点-反节点结构及其对应的花-星互补图样构成最直接的实空间判据; 四类天然缺陷中的普适性、长程振荡与动量空间 QPI 的一致性为辅助证据; 而对常规 s 波、各向异性 s 波、手性 p 波以及磁性杂质假设的比较, 则用于检验其他可能解释是否能够同时满足能隙线形、束缚态数目和实空间图样等约束。因此, 本文的判据更准确地说是在本体系及相应模型假设下, 对手性 d 波配对提供了具有较强判别力的微观证据。

实验上, 所有保持 C_6 对称性的点缺陷, 硅替代缺陷、Sn 空位、A 型和 B 型缺陷均在超导能隙内激发出一对束缚态, 且在正负束缚态能量处呈现

出花-星图样与节点-反节点结构的普适性二分特征。这些束缚态从缺陷中心向外延伸可达约 12 nm，其空间振荡由 $2k_F$ 背散射和 $G_{II}-2k_F$ 的倒逆散射两个波矢控制，形成周期约 7 Å 和 34 Å 的拍频图样。动量空间 QPI 图像独立验证了上述散射波矢，并在布里渊区中心附近观测到源于时间反演对称性破缺的花状散射特征。

理论上，基于第一性原理参数的 BdG 模拟在无需参数微调的条件下定量复现了实验的全部空间特征，且节点-反节点结构在很宽的缺陷散射势强度和符号范围内保持鲁棒。解析理论进一步证明，该结构是手性序参量相位缠绕导致杂质位点处反常格林函数严格为零的必然数学后果，不依赖于缺陷散射势的具体参数。

在竞争方案的验证方面，常规 s 波和各向异性 s 波无法产生花-星图样和节点-反节点结构；手性 p 波在 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 的实际 Rashba 参数下无法打开超导能隙，且其 LDOS 图样与实验不符；磁性杂质假设要求所有四种缺陷同时满足非常精细调节的势参数条件，在统计上不可信，且模拟 LDOS 与实验存在定性差异。人工空位对照实验则从反面确认了散射势对称性对手性 QPI 指纹可观测性的约束。当散射势从 C_6 降低为 C_3 时，节点-反节点结构即消失。

本章之所以能够对手性超导电性进行排他性的识别，得益于 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系的结构简洁性，单带电子结构、保持 C_6 对称性的原子点缺陷、以及可由 δ 函数精确描述的散射势这些条件共同使得实验观测与理论预测之间的直接对比成为可能。此处手性 QPI 图样的呈现提供了实验证据，表明拓扑超导电性是一种物理上可实现的量子相。本章的结果也为近期的理论预测提供了支持，这些预测不仅包括中等空穴掺杂下的手性 d 波配对，还包括邻近的手性 p 波和 f 波不稳定性^[42,71,72]，这表明 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 可以作为一个多功能的平台，用于探索丰富的非常规超导态。

本章确立了四种缺陷的束缚态能量、缺陷散射势强度及手性 d 序参量配对参数。第四章将进一步探讨当两个点缺陷在空间上相互靠近时，束缚态波函数的杂化与耦合演化规律。

为便于读者在第四章中对应不同二聚体构型，表 3-1 对本文涉及的缺陷类型进行简要汇总。各类缺陷的详细偏压依赖形貌特征已在第 3.3.1 节和第 3.6 节中讨论，此处仅列出后文阅读所需的关键信息。

表 3-1 本文涉及的缺陷类型汇总

缺陷类型	形貌/可能来源	单缺陷谱学特征
硅替代缺陷	偏压依赖形貌可识别	± 0.54 mV
	Si 替代 Sn 位点	单对能隙内态
Sn 空位	Sn 位点缺失	± 0.85 mV
	Sn 吸附原子空位	单对能隙内态
A 型缺陷	偏压依赖对比度特征	约 ± 1.20 mV
	可能与次表面 B 原子有关	单对能隙内态
B 型缺陷	偏压依赖对比度特征	约 ± 1.60 mV
	可能与次表面 B 原子有关	单对能隙内态
人工空位	针尖操纵形成	多组能隙内态
	低对称局域结构	

其中，天然点缺陷主要用于建立和验证单缺陷实空间判据，人工空位则作为低对称性散射势和可控缺陷构型的对照。

第4章 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中超导缺陷态的耦合

4.1 缺陷耦合构型

在第三章对单个缺陷束缚态的能量位置、空间分布和方向依赖特征完成表征之后，本章进一步研究两个缺陷相互靠近时的耦合行为。开展双缺陷研究的出发点在于，单缺陷态在该体系中具有长程延展和空间振荡特征，因此当两个缺陷间距进入束缚态的延展范围内时，缺陷态波函数可能发生重叠、杂化和相干干涉。该问题与非常规超导背景下的长程量子干涉、缺陷工程和人工构筑局域态阵列等方向相关。

实验上，缺陷间的波函数重叠会导致缺陷中心谱发生变化，并在沿二聚体连线方向的谱强度空间能量分布图中表现出新的空间干涉特征。因此，本章将结合缺陷中心 dI/dV 谱、沿二聚体连线方向的谱强度空间能量分布图以及选定能量处的实空间微分电导图，对不同构型下的耦合现象进行比较。

本章主要讨论两个缺陷按不同方向和距离排列时的耦合情况。为便于描述，下文将沿表面晶格方向的记为 AL 方向，将与其正交的方向记为 OL 方向。各构型中的 1a、2a、3a 等记号表示两个缺陷之间实际中心距离。例如，沿晶格方向的 1a 构型表示两个硅替代缺陷之间其实际中心距为 1 个晶格常数，记作 AL-1a。为便于比较，后文对双峰结构统一按绝对能量由低到高记为 E_1 和 E_2 ，即 $|E_1| < |E_2|$ ，这一记号不对应谱线上左右位置，而只用于区分低能分支与高能分支。

当两个缺陷彼此靠近时，单缺陷态波函数将发生重叠，原本相互独立的局域态不再保持简并^[16]，而会表现出能量位置和实空间分布的重新分配。本章关注的不仅是能级劈裂本身，还包括劈裂随距离的演化、不同能支的空间分布能否用对称与反对称组合来理解，以及这种演化是否具有明显的晶格方向依赖^[20,73]。

4.2 沿晶格方向硅替代缺陷二聚体测量

4.2.1 AL-1a 构型

如图 4-1(a)所示，两个硅替代缺陷沿晶格方向相邻排布，缺陷中心距为 1 个晶格常数，是本章讨论的最短间距构型。图 4-1(b)给出了 AL-1a 构型的

缺陷中心 dI/dV 谱，并同时给出孤立硅替代缺陷的参考谱。由于 AL-1a 构型在缺陷中心处的缺陷态信号较弱，图中额外给出了沿晶格方向相邻 Sn 位点处的谱线，用于辅助标示共振峰所在能区。可以看到，AL-1a 构型在正负偏压两侧各出现一个共振峰，位置约为 ± 0.98 mV。与孤立硅替代缺陷的参考峰位相比，这组峰整体向高能侧移动，说明在最短间距下两个缺陷之间存在显著相互作用^[74]。

沿二聚体连线方向获得的谱强度空间能量分布图，如图 4-1(c)所示。在 ± 0.98 mV 附近，缺陷态最强信号主要出现在两个缺陷临近位点，峰位有移动，峰强有改变。不同于其他文章中的情况，在当前实验条件下，这里未观察到清晰可分辨的双峰劈裂^[20]。

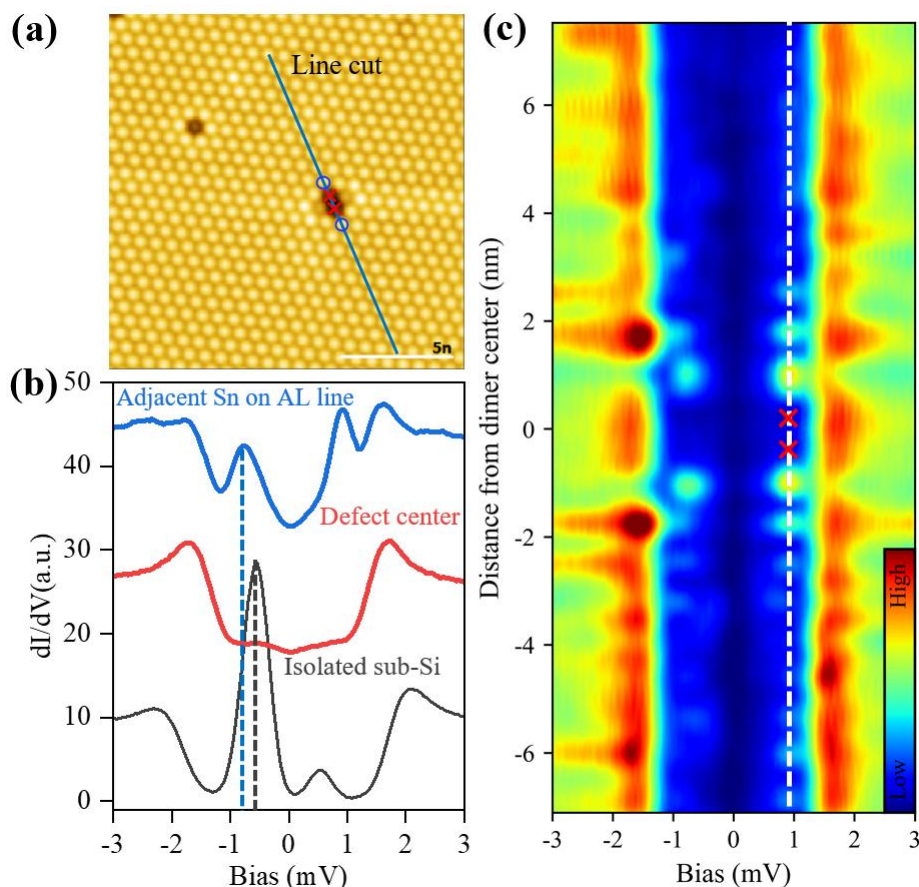


图 4-1 沿晶格方向 AL-1a 构型的形貌与谱学特征。

(a) 形貌图(b) 缺陷中心 dI/dV 谱，红色谱线采谱位置为(a)中红色叉号，蓝色谱线采谱位置蓝色圆圈。(c)沿晶格方向获得的谱强度空间能量分布图。(a)中实线表示沿晶格方向的测谱路径。

图 4-2 给出了 ± 0.9 mV 下的实空间微分电导图。在正负偏压下，信号强度都主要分布在两个缺陷附近，而缺陷中心区域明显减弱。这种空间分布

更接近反对称耦合的特征，也与谱强度空间能量分布图中仅观察到高能分支的结果一致。由于 AL-1a 构型中缺陷态整体信号较弱，现有结果还不足以判断低能分支未被分辨的具体原因。它可能靠近费米能并与背景混合，也可能在当前测量条件下具有较弱的隧穿权重。

在该构型中，缺陷间距为一个晶格常数，意味着两个缺陷的准粒子波函数存在明显重叠。在一般的杂化图像下，这种重叠会引起能级分裂，而当前实验只表现为高能共振分支的增强。因此，AL-1a 构型可以视为沿晶格方向耦合极限下的参考状态。

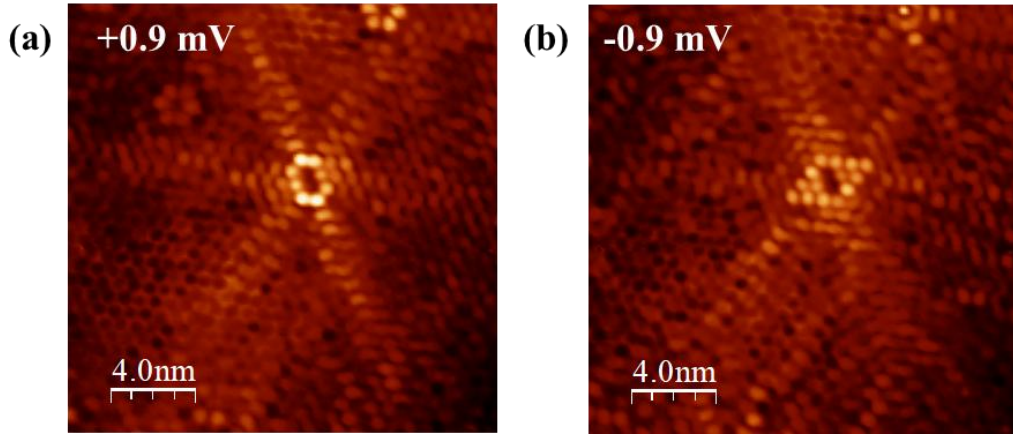


图 4-2 AL-1a 构型实空间微分电导图。
对应电压分别为 (a) +0.9 mV, (b) -0.9 mV。

4.2.2 AL-2a 构型

如图 4-3 所示，两个硅替代缺陷沿晶格方向排列，中心间距为 $2a$ 。相与 AL-1a 构型相比，缺陷间距增大后，开始出现可分辨的能级分裂。图 4-3(a)给出了 AL-2a 构型的缺陷中心 dI/dV 谱，并与孤立硅替代缺陷的谱进行对比。在正负偏压两侧，均出现两个共振峰，分别位于 ± 0.27 mV 和 ± 1.03 mV。相较于 AL-1a 构型中仅清楚观察到一组高能共振峰，2a 构型已表现出明确的双峰结构。按 $\Delta E = E_2 - E_1$ 估算，2a 构型的能级劈裂约为 0.76 meV，对应耦合强度 $J = \Delta E/2$ 约为 0.38 meV。低能峰 E_1 向费米能方向移动，而高能峰 E_2 仍位于单缺陷参考峰之上，表明两个缺陷之间存在明显耦合。

沿二聚体连线方向获得的谱强度空间能量分布图，如图 4-3(b)所示。 E_1 在正负偏压下缺陷中心强度明显减弱，呈现稳定的中心波节特征。与之不同， E_2 在负偏压侧连线中心增强明显，而正偏压侧中心区域仍保持减弱。这说明 AL-2a 构型中的高能分支虽然已经与低能分支清楚分离，但其空间对称性在正负偏压下并不一致，不能简单理解为理想的偶宇称组合。

图 4-4 进一步给出了接近 E_2 和 E_1 时的实空间微分电导图。在 ± 0.3 mV 附近，两个缺陷之间始终可见暗线，连线中心受抑较为明确，因此 E_1 可以稳定判定为奇宇称分支。相比之下， E_2 的图像更复杂。在 -1.0 mV 时，连线中心呈现更明显的增强，而在 $+1.0$ mV 时，中心区域可见受抑特征。也就是说， E_2 在负偏压下更接近对称组合，而在正偏压下仍保留反对称特征。

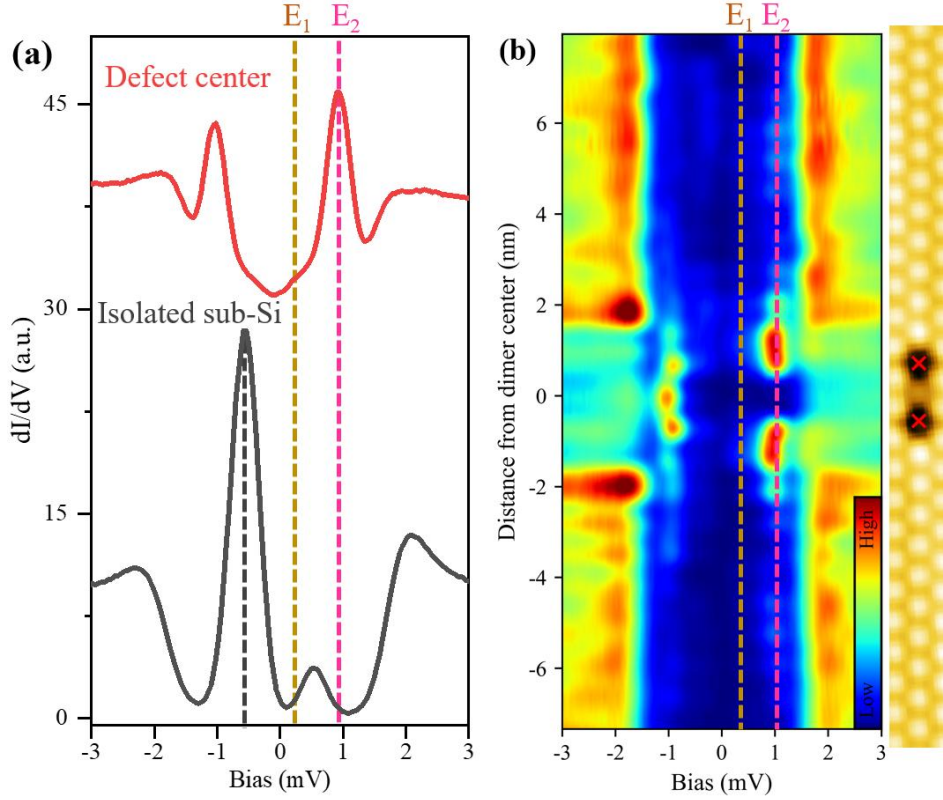


图 4-3 AL-2a 构型的谱学特征。

(a) 缺陷中心 dI/dV 谱，橙色和粉色虚线分别标示 E_1 和 E_2 位置。(b) 沿晶格方向获得的谱强度空间能量分布图，虚线标示 E_1 和 E_2 位置，右侧为与距离轴匹配的形貌示意图，其中标出两个缺陷中心。

这种正负偏压下的不一致性偏离了普通缺陷二聚体的镜像行为^[20]，这与 $\text{Sn}\sqrt{3\times\sqrt{3}}/\text{Si}(111)$ 体系的手性 d 波配对背景有关。由于电子分量与空穴分量在传播和散射过程中获得的相位不同^[19]，两者在连线中心的干涉条件也不相同，因此正负偏压下的实空间图像不再满足简单的镜像关系。AL-2a 构型中 E_2 在正负偏压下的差异，应理解为手性 d 波背景下缺陷态耦合的结果，而不能简单归因于一般性的粒子空穴不对称。

综合谱学与实空间结果可以看出，AL-2a 构型是沿晶格方向中第一个清楚表现出双峰分裂的构型。而高能分支 E_2 则在正负偏压下呈现不同的连线中心行为，显示出该体系在手性 d 波超导背景下与常规 YSR 二聚体不同

的耦合图像。

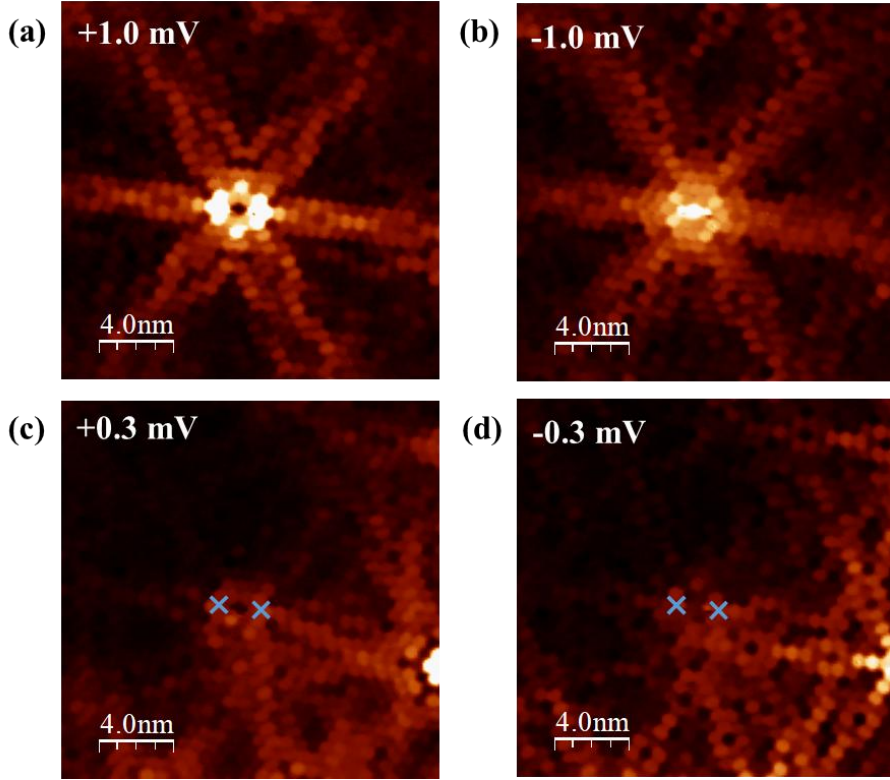


图 4-4 AL-2a 构型实空间微分电导图。

对应电压分别为(a)+1.0 mV, (b)-1.0 mV, 对应高能分支 E_2 ; (c) +0.3 mV, (d)-0.3 mV, 对应低能分支 E_1 。蓝色×代表缺陷位置。

4.2.3 AL-3a 构型

进一步增大缺陷间距, 如图 4-5 所示, 两个硅替代缺陷沿晶格方向排列, 中心距离为 $3a$ 。图 4-5(a)给出了 AL-3a 构型的缺陷中心 dI/dV 谱。在正负偏压两侧均分辨出两个共振峰, 分别位于 ± 0.06 mV 和 ± 0.68 mV。其中低能分支 E_1 已经靠近费米能, 是本章中最接近零偏压的一组缺陷态。由 $\Delta E = E_2 - E_1$ 估算, AL-3a 构型的能级劈裂约为 0.63 meV, 对应耦合强度 J 约为 0.31 meV。与 AL-2a 构型相比, 劈裂幅度有所减小, 但仍保持有限值, 说明在该间距下两个缺陷之间仍存在可分辨的缺陷态耦合。

沿二聚体连线方向获得的谱强度空间能量分布图如图 4-5(b)所示。与 AL-2a 构型相比, AL-3a 构型中两支缺陷态的空间特征发生了交换。在 $\pm E_1$ 位置, 缺陷组合中心表现为中心增强; 而在 $\pm E_2$ 位置, 缺陷组合中心受抑, 呈现中心波节特征。也就是说, 从 2a 到 3a, 低能分支和高能分支在连线中心的主导图样发生了交换。

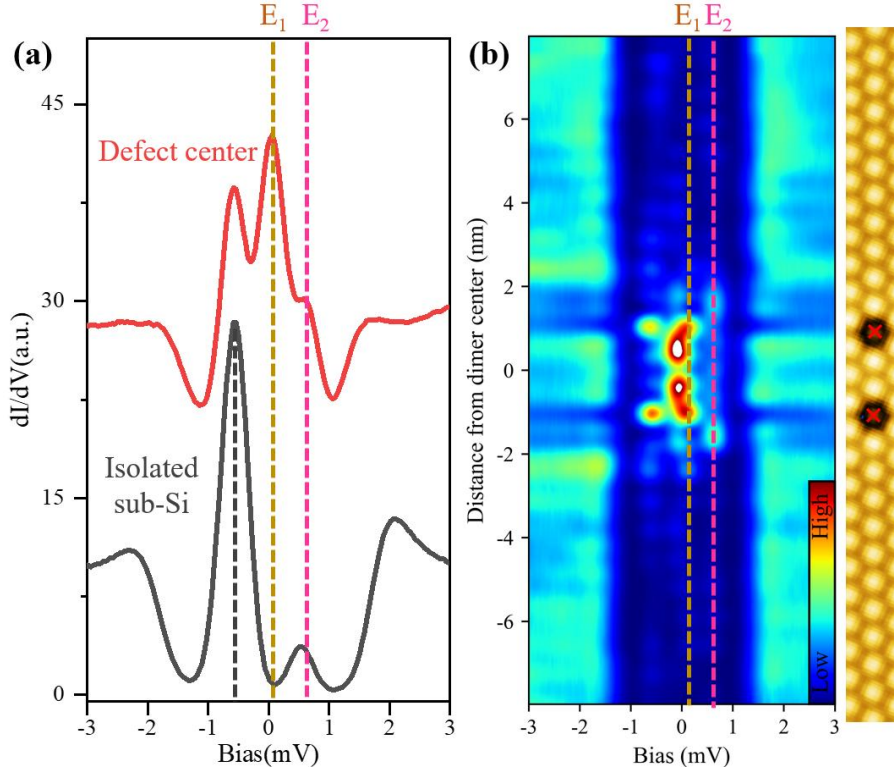


图 4-5 AL-3a 构型的谱学特征。

(a) 缺陷中心 dI/dV 谱。橙色和粉色虚线分别标示 E_1 和 E_2 位置。(b) 沿晶格方向获得的谱强度空间能量分布图，虚线标示 E_1 和 E_2 位置，右侧为与距离轴匹配的形貌示意图，其中标出两个缺陷中心。

图 4-6 进一步给出了接近 E_2 和 E_1 时的实空间微分电导图。在 ± 0.06 mV 附近，连线中心都表现出明显增强，说明低能分支在两个缺陷之间形成稳定的相长干涉。在 ± 0.6 mV 附近，连线中心则保持受抑，对应另一支在该位置的相消干涉。由此可将 E_1 理解为偶宇称分支，将 E_2 理解为奇宇称分支。与 AL-2a 构型相比，这里发生了清楚的宇称交换。

这种交换可以从单杂质束缚态波函数的沿晶格方向的空间振荡来理解。对于缺陷二聚体，耦合强度不只取决于距离本身，还取决于该距离在单缺陷束缚态波函数空间振荡中的相位位置。随着间距从 $2a$ 增加到 $3a$ ，两个缺陷之间的重叠由原先的一组干涉条件转入另一组干涉条件，从而导致连线中心的干涉符号改变，并最终表现为低能与高能分支宇称顺序的翻转。

就目前这一组离散间距点而言，AL-3a 构型可以理解为重叠积分接近变号的位置。一方面，低能分支 E_1 靠近费米能，说明体系已接近该序列中的局域极小位置；另一方面，空间宇称在该构型发生交换，说明两支耦合态的空间性质也在这里发生改变。

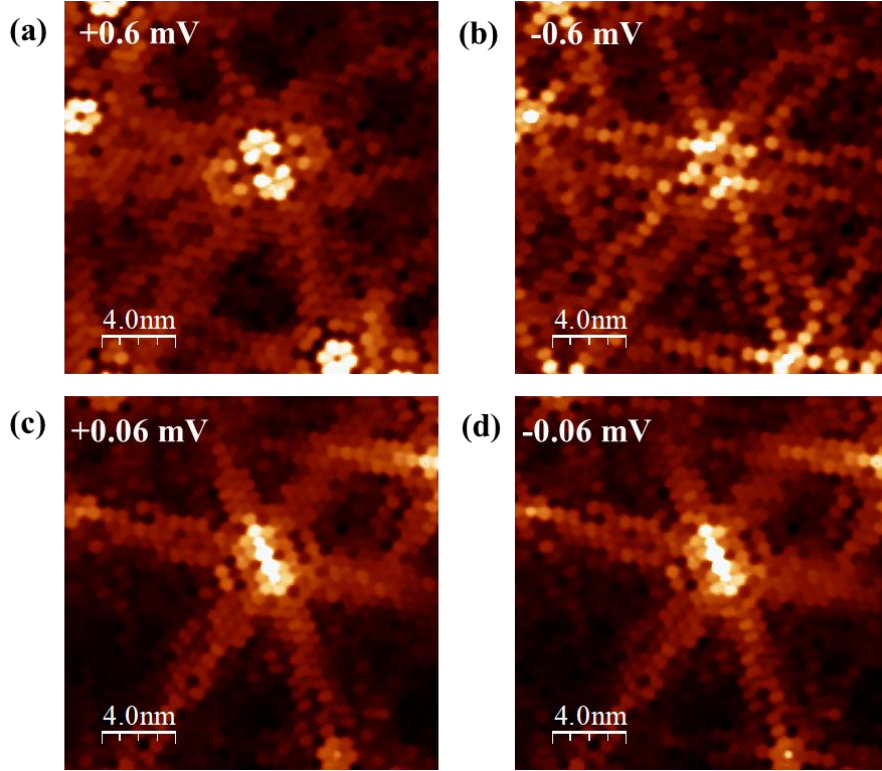


图 4-6 AL-3a 构型实空间微分电导图。

对应电压分别为(a) +0.6 mV,(b)-0.6 mV, 对应高能分支 E_2 ; (c) +0.06 mV,(d) -0.06 mV, 对应低能分支 E_1 。

4.2.4 AL-4a 构型

如图 4-7 所示, 两个硅替代缺陷沿晶格方向排列, 实际中心间距为 $4a$ 。缺陷间距继续增大, 但谱学结果显示仅存在一组共振峰。图 4-7(a)给出了 AL-4a 构型的 dI/dV 谱, 共振峰位置位于 ± 0.72 mV。与前面几个构型相比, 这一结果表明沿晶格方向的耦合演化并不是简单的双峰分裂随距离逐渐减弱, 而是在 AL-4a 构型处表现出新的谱重分布特征。

沿二聚体连线方向获得的谱强度空间能量分布图如图 4-7(b)所示。在 ± 0.72 eV 附近, 谱强度主要分布在两个缺陷之间, 并在连线中心形成连续增强。整个能量演化中未观察到第二支随位置展开的清晰分支, 因此当前数据支持该构型中仅有一支可分辨的缺陷态。

图 4-8 给出了 ± 0.7 mV 附近的实空间微分电导图, 无论在正偏压还是负偏压下, 两个缺陷之间都可见连续亮桥, 连线中心表现为稳定增强, 说明这组缺陷态在空间上对应相长干涉, 并可判定为偶宇称分支。

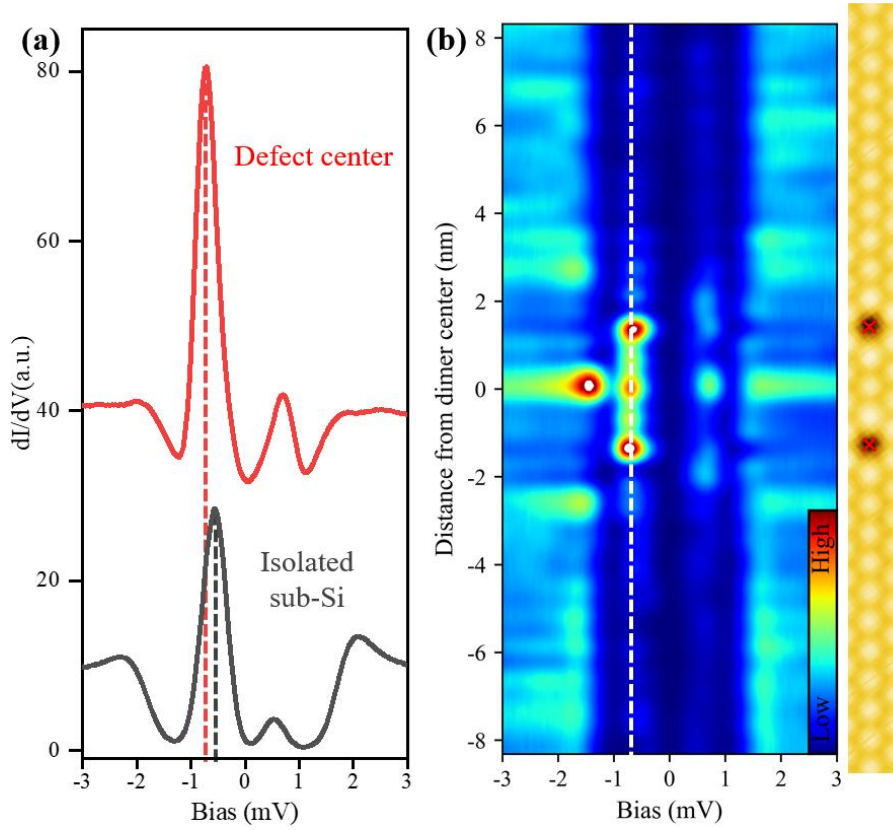
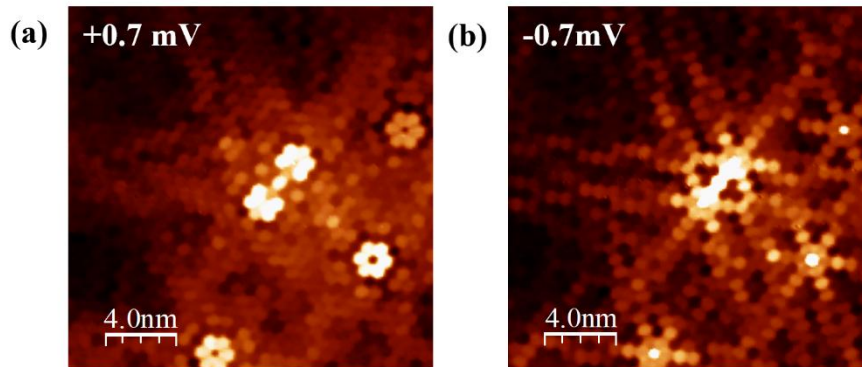


图 4-7 AL-4a 构型的谱学特征。

(a) 缺陷中心与孤立硅替代缺陷的 dI/dV 谱 (b) 沿晶格方向获得的谱强度空间能量分布图，虚线标示缺陷态能量位置。

因此，该构型构成了沿晶格方向演化序列中的一个特殊点。缺陷间距增加到实际中心距 $4a$ 时，体系主要保留一支位于 $\pm 0.72 \text{ meV}$ 附近的偶宇称缺陷态。这个结果也说明，沿晶格方向上的耦合演化比单纯的双峰分裂图像更复杂。


 图 4-8 AL-4a 构型实空间微分电导图，对应电压分别为(a) $+0.7 \text{ mV}$, (b) -0.7 mV

4.2.5 AL-5a 构型

图 4-9 中两个硅替代缺陷沿晶格方向排列。该构型记为 AL-5a，其实际中心距为 $5a$ ，是沿晶格方向硅替代缺陷间距最大的构型。图 4-9(a)给出了 AL-5a 构型缺陷中心的 dI/dV 谱。正负偏压两侧分布两组共振峰，分别位于 ± 0.64 mV 和 ± 1.06 mV。由两峰能量差值得到 AL-5a 构型的能级劈裂约为 0.42 meV，对应耦合强度 J 约为 0.21 meV。与 AL-4a 构型中仅稳定分辨出一组共振峰不同，AL-5a 中两支缺陷态再次同时进入可分辨范围，其中低能支位于较低能量侧，高能支则位于更高能量侧，说明该构型中谱重分布再次发生了调整。

沿二聚体连线方向获得的谱强度空间能量分布图如图 4-9(b)所示。在 $\pm E_1$ 附近，缺陷中心谱强度减弱，表现为中心波节特征。在 $\pm E_2$ 附近，连线中心亮度回升，更接近中心增强图样。也就是说，AL-5a 构型中两支缺陷态的空间分布再次发生分化。AL-5a 与 AL-4a 中唯一可分辨分支的中心增强图样不同，而是重新表现出一支中心受抑、一支中心增强的分化。

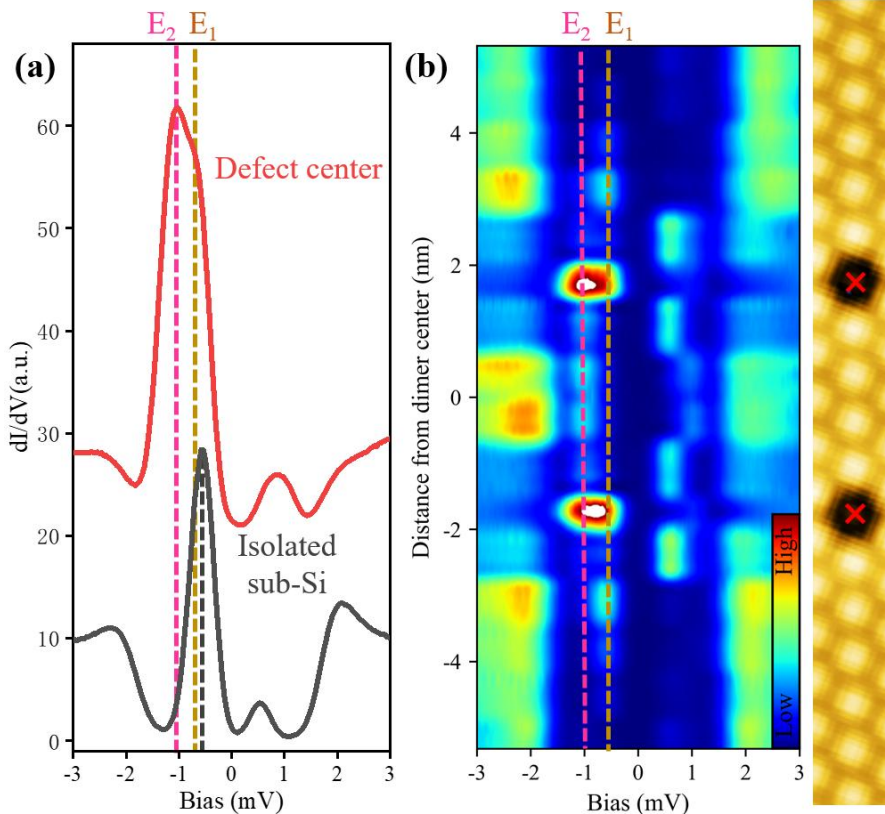


图 4-9 AL-5a 构型谱学特征。

(a)缺陷中心 dI/dV 谱与孤立硅替代缺陷参考谱。橙色与粉色虚线标示 E_1 与 E_2 位置。(b)沿晶格方向获得的谱强度空间能量分布图。虚线标示 E_1 与 E_2 位置。

图 4-10 给出了接近 E_2 和 E_1 时的实空间微分电导图。在 ± 0.6 mV 附近，两个缺陷之间可见暗线，连线中心受抑，因此 E_1 可以判定为奇宇称分支。在 ± 1.0 mV 附近，连线中心信号相对增强，说明 E_2 更接近偶宇称分支。正负偏压下的空间分布仍有差异，其中一侧偏压下的中心亮桥更明显，表明高能分支同时伴随粒子空穴不对称。综合缺陷中心谱、谱强度空间能量分布图和实空间微分电导图可以看出，AL-5a 构型中 E_1 表现为奇宇称分支， E_2 表现为带有粒子空穴不对称的偶宇称分支。

AL-5a 的中心间距已经接近单缺陷长周期调制尺度。受限于当前离散间距点的数量，仅从实验上，能级劈裂的回升还不能直接归因于特定振荡周期。现有结果只能说明，沿晶格方向上的耦合随距离演化表现出非单调特征，而 AL-5a 对应的是在 4a 之后重新分辨出双峰并伴随能量重新分配的构型。作为沿晶格方向中间距最大的常规构型，AL-5a 也为后续与沿 OL 方向的比较提供了能量位置和空间宇称上的参照。

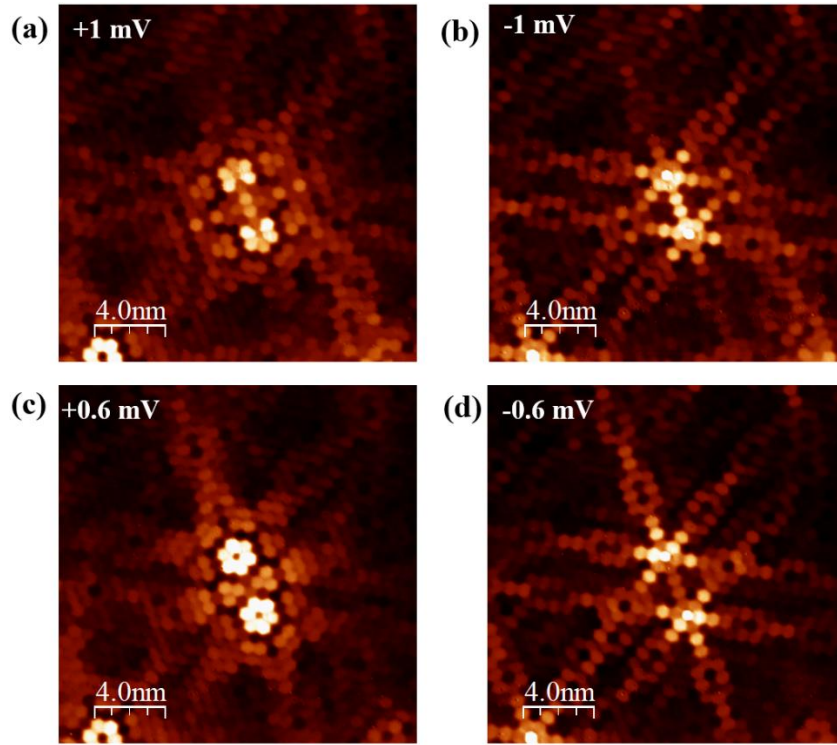


图 4-10 AL-5a 构型实空间微分电导图。

对应电压分别为(a) +1.0 mV,(b) -1.0 mV, 对应高能分支 E_2 ; (c) +0.6 mV,(d) -0.6 mV, 对应低能分支 E_1 。

4.2.6 沿晶格方向构型小结

沿晶格方向的测量结果表明，硅替代缺陷二聚体的耦合演化并不随距

离单调减弱。AL-2a 和 AL-3a 构型均表现出清楚的双峰分裂，其劈裂分别为 0.76 meV 和 0.63 meV，说明在这两个间距下仍存在明显耦合。到 AL-4a 构型时，谱中仅稳定分辨出一支位于 ± 0.72 mV 附近的共振峰，且实空间图像在连线中心表现为增强，说明该间距下可观测谱重主要集中于偶宇称分支。到 AL-5a 构型时，两支共振峰再次被分辨出来，分别位于 ± 0.64 mV 和 ± 1.06 mV，对应可分辨双峰间距约为 0.42 meV。综合图 4-11 可以看出，沿晶格方向不同构型的可分辨峰位、谱重分布及空间图样随距离变化呈非单调行为，这一趋势与单缺陷态沿该方向的空间振荡特征相一致。受限于当前仅有少数离散间距点，现阶段更适合做趋势比较，而不宜对振荡周期作过强的定量判断。

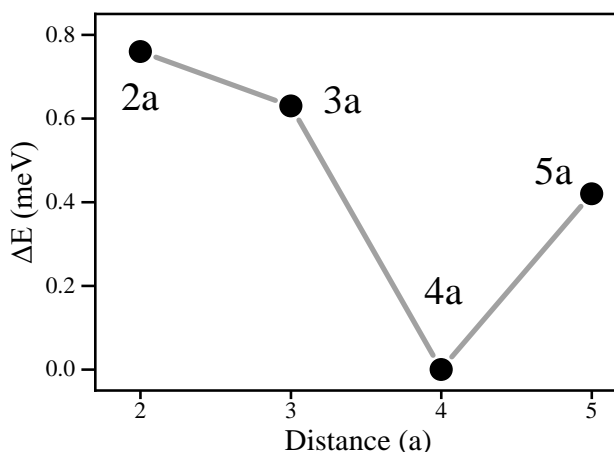


图 4-11 沿晶格方向二聚体能级劈裂随距离变化关系。横轴为以晶格常数 a 为单位的实际中心距并标注对应构型。

这一非单调行为与单缺陷束缚态的空间振荡特征一致。单缺陷结果表明，硅替代缺陷诱导的束缚态在实空间中同时包含约 7 Å 和 34 Å 的调制分量，并且正负偏压下振荡呈反相位^[75]。对于沿晶格方向二聚体，不同间距对应于单缺陷波函数空间振荡中的不同相位位置，因此重叠积分的大小和符号会随距离变化，进而导致劈裂幅度和空间宇称的交替变化。综上，沿晶格方向硅替代缺陷二聚体的耦合更适理解解为受空间振荡和相位条件共同影响的相干干涉过程。

4.3 二聚体耦合的各向异性

4.3.1 OL- $\sqrt{3}a$ 构型

图 4-12 展示了沿垂直晶格方向中心距约为 $\sqrt{3}a$ 的二聚体构型。图 4-12(a)

给出了该构型缺陷中心的 dI/dV 谱。可以看到，单缺陷位于 ± 0.54 mV 的束缚态在这里演化为两组共振峰，分别位于 ± 0.46 mV 和 ± 0.98 mV。由两峰能量差可得该构型的能级劈裂约为 0.52 meV，对应耦合强度 J 约为 0.26 meV。说明沿垂直晶格方向最近邻缺陷之间仍存在明显的杂化。

沿两缺陷连线方向获得的谱强度空间能量分布图，如图 4-12(b)所示。高能分支 E_2 附近的谱强主要集中在两个缺陷位置，只在负偏压下连线中心可见明显增强；低能分支 E_1 附近的谱强，在负偏压下主要集中在缺陷位置，正偏压下向周围展开。与沿晶格方向构型中可以较直接依据连线中心亮度判断波腹或波节的情形不同，这一构型的谱强度空间能量分布图结果主要反映出两支缺陷态在局域程度和空间展开方式上的差异，没有给出清楚的中心增强或中心较弱的结果。

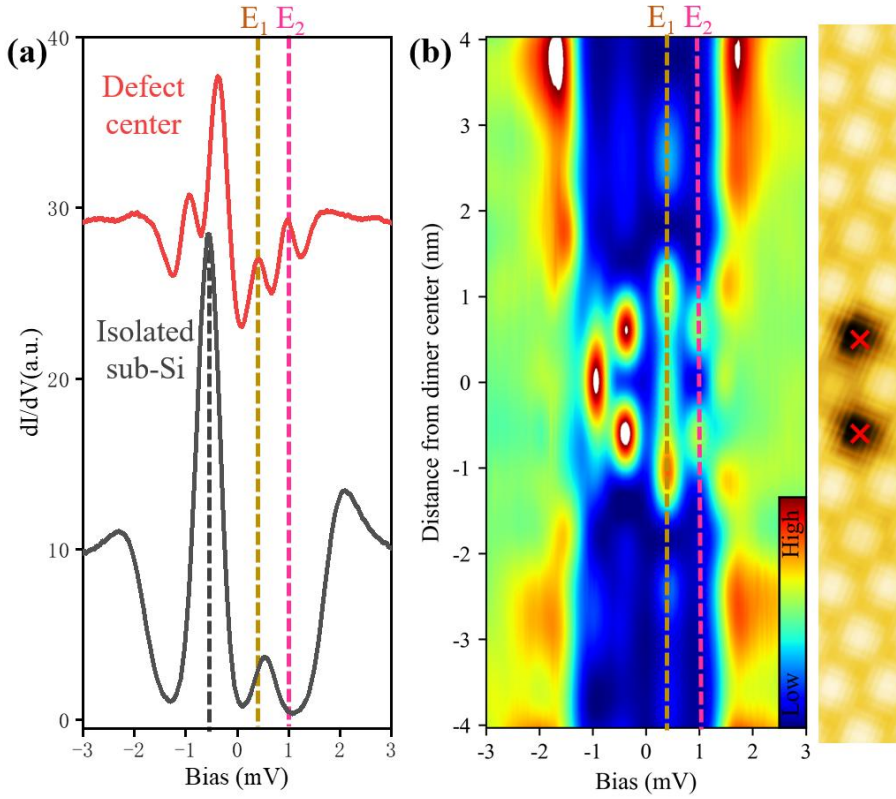


图 4-12 OL- $\sqrt{3}a$ 构型的谱学特征。

(a)缺陷中心 dI/dV 谱(红色)与孤立硅替代缺陷谱线(灰色)。(b)沿二聚体方向提取谱强度空间能量分布图。

图 4-13 给出 OL- $\sqrt{3}a$ 构型在代表性能量处的实空间微分电导图。在高能分支附近的图像中， $+0.98$ mV 和 -0.98 mV 时的谱权重仍主要集中在两个缺陷位置附近，整体上保留局域响应特征，未在两缺陷之间形成中心亮桥。

这说明高能分支虽然已经发生能级分裂，但其实空间分布仍接近由单缺陷态局域响应主导的情形。

低能分支附近则表现出不同的空间分布。在+0.46 mV 时，谱权重不再局限于两个缺陷中心，而是向周围晶格方向展开，形成偏离二聚体中轴的多瓣结构。增强区域主要沿若干晶格方向延伸，未沿两缺陷连线形成对称的中心增强。在-0.46 mV 时，这种展开进一步发展，图样接近由条带和亮瓣组成的偏斜分布。一侧缺陷附近出现延伸，另一侧则相对局域。

结合图 4-13(e)中的 $\text{Sn}\sqrt{3}$ 结构示意图可以看出，垂直晶格方向的最近邻构型相对于底层硅晶格的排布不同于沿晶格方向，两个缺陷对应的是单缺陷束缚态空间振荡中的不同相位位置。因而，这一构型中最重要的结果不是简单的空间宇称，而是最近邻垂直晶格方向的耦合已经表现出明显的方向依赖性和位点不等价性。总体来看， $\text{OL}-\sqrt{3}\text{a}$ 构型在能谱上已经出现清楚分裂，但在实空间中并未形成规则的中心干涉图样，而是表现为受晶体学取向调制的偏斜分布。这说明垂直晶格方向的最近邻耦合从一开始就不同于沿晶格方向的图像。

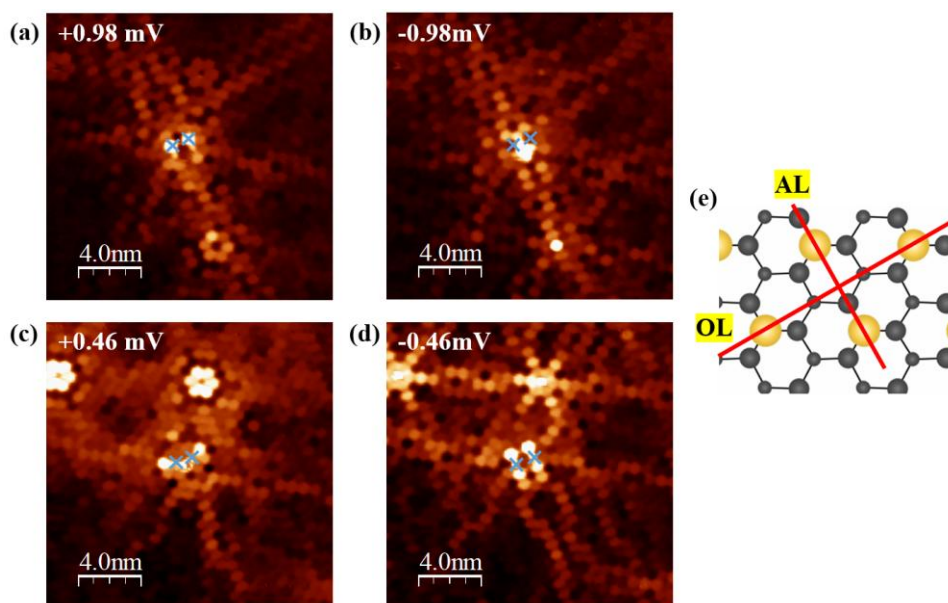


图 4-13 $\text{OL}-\sqrt{3}\text{a}$ 构型的实空间微分电导图。

对应电压分别为(a) +0.98 mV，(b) -0.98 mV 处；(c) +0.46 mV，(d) -0.46 mV。蓝色叉号标示两个缺陷位置。(e)为 $\text{Sn}\sqrt{3}$ 结构示意图。黄色与灰色球分别表示表层 Sn 原子与底层硅原子。红线标示 AL 与 OL 方向。

4.3.2 $\text{OL}-3\sqrt{3}\text{a}$ 与 $\text{OL}-4\sqrt{3}\text{a}$ 构型

图 4-14 给出了垂直晶格方向两个较大间距构型的谱学结果。与 $\text{OL}-\sqrt{3}\text{a}$

最近邻构型相比, $\text{OL-3}\sqrt{3}\text{a}$ 和 $\text{OL-4}\sqrt{3}\text{a}$ 构型在当前实验的能量分辨率范围内均未表现出可分辨的双峰结构。图 4-14(a)中, 孤立硅替代缺陷的共振位于 -0.54 mV , $\text{OL-3}\sqrt{3}\text{a}$ 和 $\text{OL-4}\sqrt{3}\text{a}$ 构型缺陷中心谱的主峰分别位于 -0.40 mV 和 -0.47 mV , 均呈单一主峰形态, 未出现两个分离的缺陷态分支。正偏压侧同样未观察到对应的分裂峰。可见, 当垂直晶格方向的缺陷间距大于 $3\sqrt{3}\text{a}$ 后, 缺陷中心谱中已不再出现清楚可分辨的能级劈裂。

沿二聚体连线方向获得的谱强度空间能量分布图进一步印证了上述结果。如图 4-14(b)和(c)所示, 两个构型在缺陷态能量附近仅表现为局域增强信号, 增强区域集中于两个缺陷位置, 整个能量范围内未出现两支随空间位置分离的轨迹, 也未形成沿二聚体连线方向的连续中心增强。 $\text{OL-3}\sqrt{3}\text{a}$ 构型的缺陷态信号集中在约 -0.40 mV 附近, $\text{OL-4}\sqrt{3}\text{a}$ 构型的增强位置则主要在约 -0.47 mV 附近。两者的共同特征是谱权重已回归各自缺陷近邻区域, 而非呈现近邻耦合构型中清晰的双支演化和连线中心干涉图样。

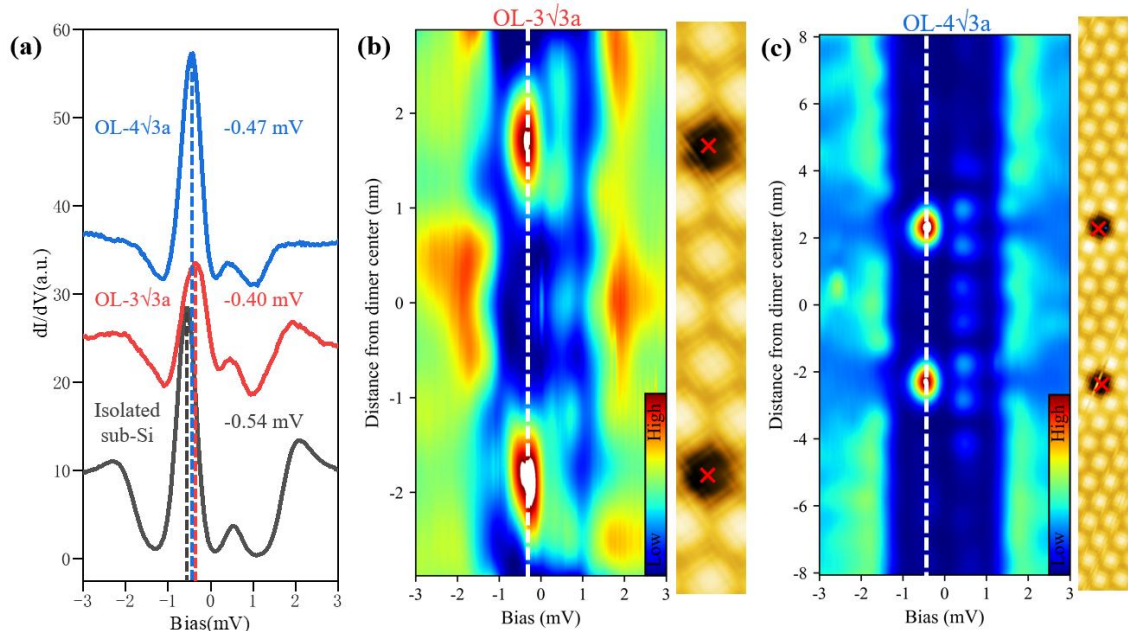


图 4-14 垂直晶格方向较大间距构型的谱学对比。

(a) $\text{OL-3}\sqrt{3}\text{a}$ 与 $\text{OL-4}\sqrt{3}\text{a}$ 构型缺陷中心 dI/dV 谱。红色和蓝色虚线分别标示 $\text{OL-3}\sqrt{3}\text{a}$ 与 $\text{OL-4}\sqrt{3}\text{a}$ 构型的主共振位置, 灰色虚线标示孤立硅替代缺陷主峰位置。(b)和(c)分别为 $\text{OL-3}\sqrt{3}\text{a}$ 构型和 $\text{OL-4}\sqrt{3}\text{a}$ 构型沿二聚体连线方向获得的谱强度空间能量分布图。右侧为与距离轴匹配的形貌示意图, 其中红色叉号标示两个缺陷位置。

图 4-15 给出了这两个构型在代表性能量处的实空间微分电导图。对于 $\text{OL-3}\sqrt{3}\text{a}$ 构型, 在 $+0.40\text{ mV}$ 时, 谱权重主要表现为两个缺陷附近的局域亮斑, 未在两缺陷之间形成连续亮桥。在 -0.40 mV 时, 空间分布呈现更明显的不对称性, 其中一侧缺陷附近出现沿晶格方向延伸的亮条纹, 另一侧则

保持更局域的增强。对于 $\text{OL-}4\sqrt{3}\text{a}$ 构型，在 $+0.46\text{ mV}$ 时，两个缺陷都表现出较为清楚的局域响应，图样更接近彼此分离的单缺陷分布；在 -0.46 mV 时，两缺陷周围出现沿若干晶格方向展开的各向异性亮纹，但增强仍分别以各自缺陷为中心，连线中心没有形成新的主导结构。说明在这两个较大间距构型中，实空间图样所保留的主要仍是单缺陷态本身的各向异性 and 粒子空穴不对称，而不是二聚体耦合特征。

综合缺陷中心谱、谱强度空间能量分布图以及实空间微分电导图可以看出，垂直晶格方向的耦合随距离增加衰减较快。到 $3\sqrt{3}\text{a}$ 时，体系已难以在当前测量条件下维持清楚可分辨的能级分裂；到 $4\sqrt{3}\text{a}$ 时，这一特征进一步得到确认。因而， $\text{OL-}3\sqrt{3}\text{a}$ 和 $\text{OL-}4\sqrt{3}\text{a}$ 更适合归入垂直晶格方向的无可分辨耦合区间。与最近邻 $\text{OL-}\sqrt{3}\text{a}$ 构型相比，这两个构型的共同特点是缺陷响应已基本回到各自独立的单缺陷极限。

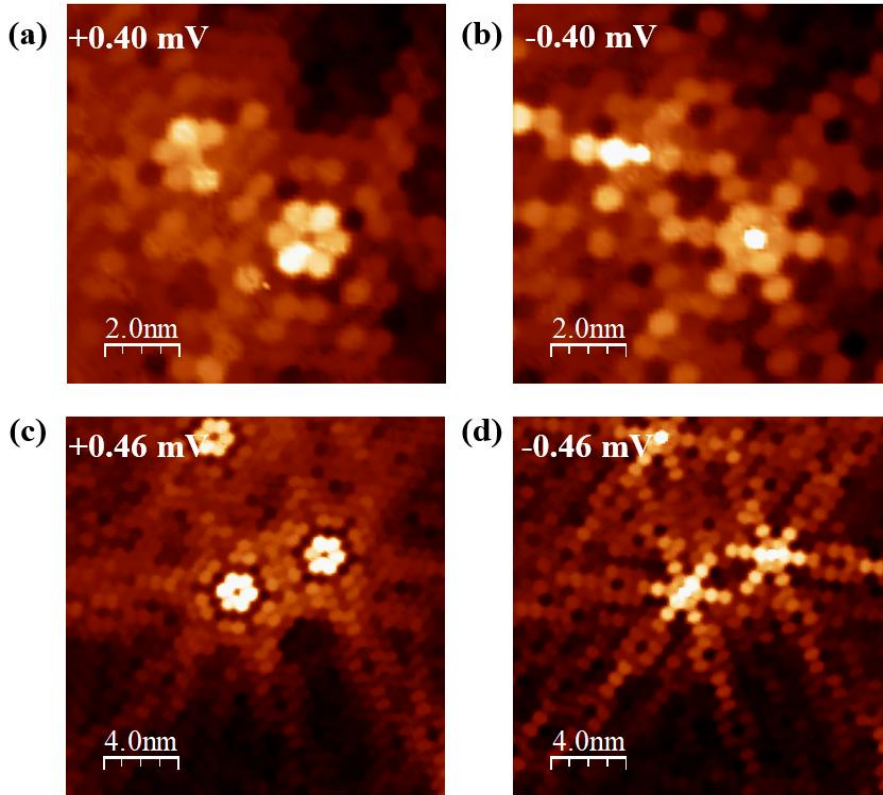


图 4-15 垂直晶格方向较大间距构型的实空间微分电导图。
 $\text{OL-}3\sqrt{3}\text{a}$ 构型对应电压分别为(a) $+0.40\text{ mV}$ ，(b) -0.40 mV ； $\text{OL-}4\sqrt{3}\text{a}$ 构型对应电压分别为(c) $+0.46\text{ mV}$ ，(d) -0.46 mV 。

4.3.3 沿晶格与垂直晶格方向各向异性

前述结果表明，沿晶格方向与垂直晶格方向的缺陷态二聚体耦合遵循

不同的演化图像。沿晶格方向近邻构型中耦合较强，可分辨能级间距较大，且随距离增加呈非单调变化。AL-2a 和 AL-3a 构型中均能观察到清晰的双峰分裂，AL-4a 构型中仅稳定分辨出一支缺陷态，而 AL-5a 构型中双峰结构再次出现。这说明沿晶格方向的耦合不仅受缺陷间距影响，还受到波函数叠加和空间干涉条件变化的共同调制。

垂直晶格方向的耦合则随距离增加衰减更快。OL- $\sqrt{3}\text{a}$ 最近邻构型中仍可分辨能级分裂，OL- $3\sqrt{3}\text{a}$ 与沿晶格方向的 AL-5a 构型相比，中心距相近，但垂直晶格方向至 OL- $3\sqrt{3}\text{a}$ 和 OL- $4\sqrt{3}\text{a}$ 构型时，在当前实验能量分辨率范围内均未出现可分辨的双峰结构。相应的谱强度空间能量分布图中未见两支随位置分离的独立轨迹，实空间微分电导图主要表现为各自缺陷附近的局域响应，未形成沿连线方向的规则中心干涉图样。

两种晶向间的差异说明， $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中缺陷态二聚体的耦合强度并非仅由中心间距决定，而与缺陷相对于晶格的取向密切相关^[71,73]。沿晶格方向更易于保持可观测耦合，并形成清晰的二聚体干涉图样，垂直晶格方向则更早回归分离的单缺陷响应。这一差异与单缺陷态实空间散射沿晶格方向延展更明显的现象一致，表明缺陷态散射过程可能参与二聚体耦合的建立。

4.3.4 人工空位缺陷二聚体

为补充验证本征缺陷二聚体的各向异性耦合图像，本文发展了缺陷操纵技术，引入人工空位缺陷作为一类可控缺陷体系。操纵方法为：将针尖逼近样品表面，移除单个 Sn 原子以形成空位；随后操纵邻近 Sn 原子填入该空位，从而移动空位位置；重复该过程即可构建不同间距的缺陷构型。

与硅替代缺陷不同，人工空位并非单一散射中心，而是由中心位点及其三个最近邻缺陷态叠加构成的复合缺陷态。因此，其单缺陷极限下的局域态密度并非对应单一共振峰，而是表现为包含多组能隙内共振的复合束缚态结构。其低偏压形貌也不同于本征空位的六重对称特征，更接近三重对称的局域结构。由于人工空位本质上可视为多个缺陷组成的团簇，超导能隙内存在不止一对缺陷态，耦合的具体形式因而更为复杂。通过比较不同间距缺陷构型与单个缺陷的谱学特征，来揭示耦合强度的变化规律。

图 4-16 给出了沿晶体学方向构造的人工空位二聚体在不同间距下的缺陷中心谱演化。图 4-16(a)标示了二聚体中的两个缺陷位点，Site A 与 Site B。鉴于单个人工空位本身即为复合缺陷态，二聚体形成后两个位点对应的局

域响应并不等价。实验中分别追踪了 Site A 和 Site B 谱形随距离的演变。图 4-16(b)中，顶部蓝色曲线为单个人工空位的参考谱，底部灰色曲线为远离缺陷区域的背景谱，黑色虚线标示了单缺陷谱中的能隙内共振位置。与硅替代缺陷体系不同，此处耦合减弱的判据是二聚体缺陷中心谱是否趋近单个缺陷的谱形。

从 1a 到 5a，Site A 和 Site B 处的谱线都没有回到单个人工空位参考谱上，共振峰位置区别明显。这说明在这一距离范围内，两个人工空位之间仍存在耦合，并且这种耦合改变了原有的多峰束缚态结构。A、B 两列谱线彼此并不相同，说明耦合后两个缺陷中心的响应不等价。这一特点与人工空位单缺陷本身较低的局域对称性一致。

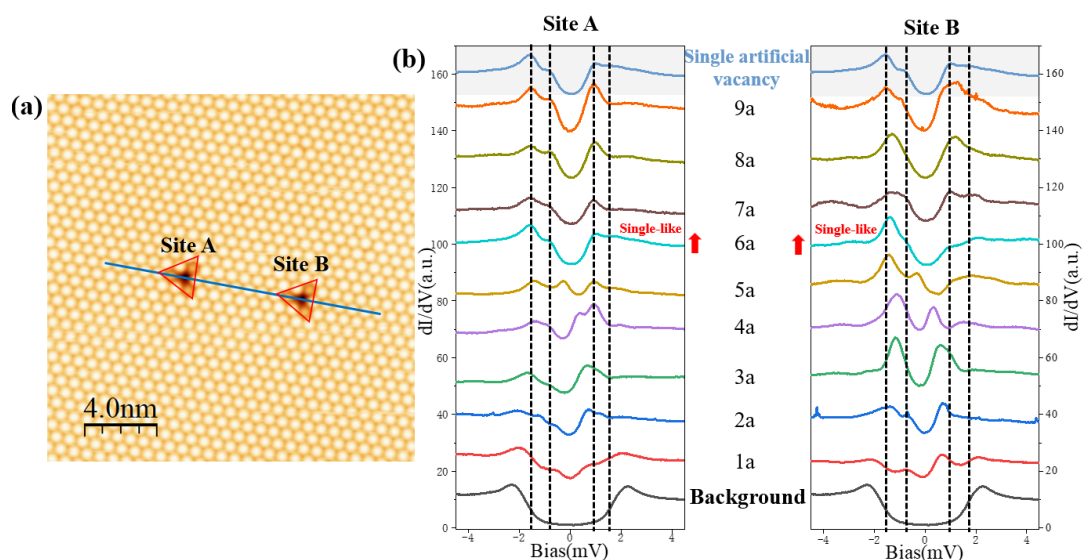


图 4-16 人工空位二聚体沿晶格方向连续距离谱学演化。

(a) 人工空位二聚体 STM 形貌图。红色空心三角标示人工空位。蓝线表示晶格方向。(b) Site A 与 Site B 处 dI/dV 谱随二聚体间距 1a 至 9a 演化。红色箭头标示约 6a 起缺陷态接近单个缺陷。

随距离继续增大，二聚体的谱形逐渐趋近于单个人工空位。这一变化首先体现在共振峰位置上。从 6a 开始，两个位点的共振峰位置均回到单个人工空位的四个主共振峰附近，谱形特征基本恢复。连续距离谱学演化表明，人工空位二聚体耦合减弱的特征是缺陷中心谱逐步恢复至单缺陷谱形。约 6a 以后，由耦合引起的谱线形变已不明显；在更大距离下，两个位点的主要缺陷态位置均接近孤立缺陷情形。该结果补充了本征缺陷的观察，说明 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中缺陷间耦合随距离增加而减弱具有普遍性。

4.4 其他缺陷二聚体测量

4.4.1 A 型缺陷二聚体构型

图 4-17 展示了两个 A 型缺陷沿晶格方向的耦合，实际中心距约为 $6a$ 。图 4-17(a) 给出了该构型缺陷中心的 dI/dV 谱，并同时给出孤立 A 型缺陷的参考谱。二聚体缺陷中心的共振峰位于约 $\pm 1.2 \text{ meV}$ ，与单个 A 型缺陷的缺陷态能量位置基本一致，未出现可分辨的双峰。这说明在本实验的能量分辨率范围内，两个 A 型缺陷之间未形成能级劈裂。

沿二聚体连线方向获得的谱强度空间能量分布图如图 4-17(b) 所示。共振能量附近未见随位置变化的其他分支，也未见双轨迹结构。结合缺陷中心谱中未出现劈裂峰，基本可以排除劈裂较小未被分辨的可能。谱强度空间能量分布图表明，该构型已进入能级劈裂不可分辨的区间。

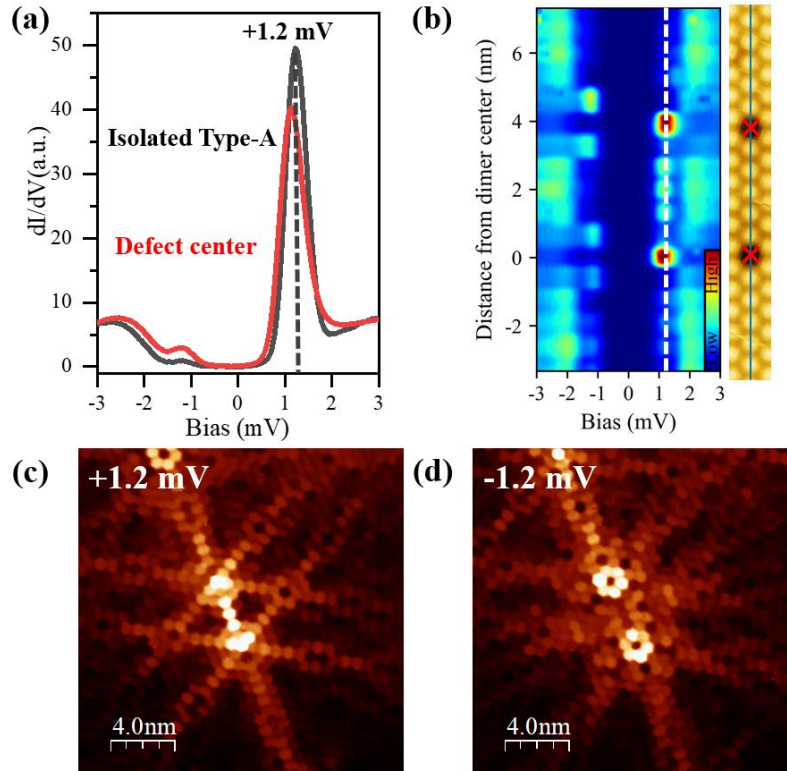


图 4-17 A 型缺陷约 $6a$ 间距二聚体构型的谱学与实空间分布。

(a) 二聚体缺陷中心(红色)与孤立 A 型缺陷(黑色) dI/dV 谱对比。(b) 沿二聚体连线方向谱强度空间能量分布图。数据由插图蓝线路径提取。(c),(d) $+1.2 \text{ mV}$ 与 -1.2 mV 实空间微分电导图。

图 4-17(c) 和图 4-17(d) 分别给出了 $+1.2 \text{ mV}$ 和 -1.2 mV 处的实空间微分电导图。在 $+1.2 \text{ mV}$ 时，两缺陷之间的中心区域明显增强；在 -1.2 mV 时，连

线中心较弱。对这一结果，可以从孤立 A 型缺陷的空间振荡行为去理解。单个 A 型缺陷在特征能量附近的态密度分布在正负偏压下具有相反的空间相位，因此当两个近乎不耦合的缺陷沿连线方向排布时，其散射延伸在中间区域的叠加在正负偏压下可以分别表现为增强和减弱。

间距约为 $6a$ 的 A 型二聚体接近弱耦合极限。缺陷中心谱未见可分辨劈裂，共振峰位置也基本保持在孤立 A 型缺陷的能量附近，说明该构型的杂化已较弱。此时，实空间微分电导图中的偏压依赖差异，更适合看作两个单缺陷态空间分布的叠加结果，而不是新的分裂分支。在实空间微分电导图中，缺陷中部在 $+1.2\text{ mV}$ 增强、在 -1.2 mV 减弱，与解耦图像是近似一致的。

4.4.2 B 型-本征空位缺陷二聚体构型

图 4-18 展示了由 B 型缺陷与本征空位组成的二聚体，两者沿晶格方向排布，中心距约为 $5a$ 。与同种缺陷二聚体不同，该构型中两类缺陷对应的单缺陷束缚态能量并不匹配，因此可用来考察在距离接近而能级失配条件下是否存在杂化。图 4-18(a)给出了该构型的形貌图以及沿连线方向提取的空间演化线谱。两缺陷在空间上彼此接近，但局域散射势不同。

图 4-18(b)给出了 B 型缺陷与本征空位缺陷中心部的 dI/dV 谱。B 型缺陷的主要共振位于 -1.60 mV ，本征空位的主要共振位于 $+0.66\text{ mV}$ ，两者存在接近 1 meV 的能量失配。两组共振在各自缺陷中心部仍保持与单缺陷相近的局域谱形，没有出现新的分裂峰或附加共振结构。这说明在当前距离下，体系没有形成同种缺陷二聚体中常见的对称与反对称杂化分支，而是表现为两类局域缺陷态并存。也就是说，能级失配抑制了有效杂化的建立。

沿二聚体连线方向获得的谱强度空间能量分布图，如图 4-18(c)所示。约 -1.60 mV 附近的增强信号局域在 B 型缺陷一侧，约 $+0.66\text{ mV}$ 附近的增强信号则集中在本征空位一侧。两组能量特征分别对应不同缺陷位置，中间区域没有新的共振分支。这说明在同一几何构型下，两缺陷态并未耦合。

图 4-18(d)和图 4-18(e)分别给出了 -1.60 mV 和 $+0.66\text{ mV}$ 处的实空间微分电导图。在 -1.60 mV 时，谱权重集中在 B 型缺陷附近，本征空位一侧没有同步增强；在 $+0.66\text{ mV}$ 时，增强则转移到本征空位附近，而 B 型缺陷一侧响应较弱。两张图都没有出现连线中心的干涉连接，也没有跨越两缺陷的组合图样。不同能量下的空间分布分别由各自单缺陷态主导，未形成耦合缺陷态。

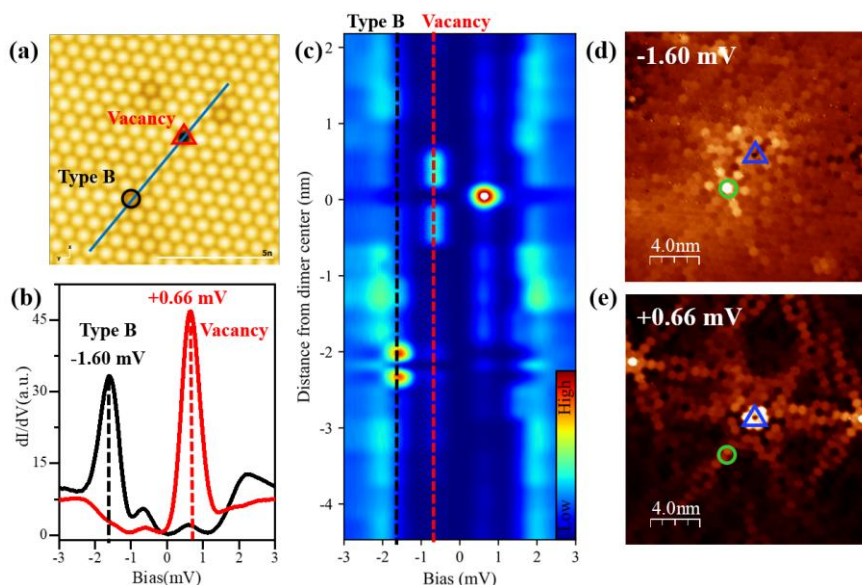


图 4-18 B 型缺陷与空位缺陷构成异质缺陷二聚体形貌谱学与实空间分布。(a) 二聚体形貌图。黑色圆圈与红色三角标示 B 型缺陷与空位缺陷位置。蓝线表示图 (c) 的采谱路径。(b) B 型缺陷中心与空位缺陷中心 dI/dV 谱。(c) 沿二聚体连线方向谱强度空间能量分布图。(d),(e) -1.60 mV 与 +0.66 mV 实空间微分电导图。

因此，B 型缺陷与本征空位构成的二聚体结果表明，空间接近并不都能形成可观测的缺陷态杂化。当两类缺陷的本征共振能量存在明显失配时，局域束缚态仍保持各自独立的单缺陷特征，未形成额外分支。这说明 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中的缺陷二聚体耦合还受两缺陷能级是否匹配影响。

为便于比较第四章中不同二聚体构型的主要结果，表 4-1 对本文测量的关键二聚体构型及其耦合特征进行汇总。表中仅列出可分辨劈裂情况和简要耦合判断，用于帮助读者快速把握不同构型之间的差异。

表 4-1 不同二聚体构型的耦合特征汇总

构型	缺陷类型	可分辨劈裂	耦合判断
AL-1a	硅替代缺陷-硅替代缺陷	否	强耦合近邻
AL-2a	硅替代缺陷-硅替代缺陷	是	明显劈裂
AL-3a	硅替代缺陷-硅替代缺陷	是	宇称交换

续下页

续表 4-1 不同二聚体构型的耦合特征汇总

构型	缺陷类型	可分辨劈裂	耦合判断
AL-4a	硅替代缺陷-硅替代缺陷	否	单支谱重
AL-5a	硅替代缺陷-硅替代缺陷	是	非单调再分裂
OL- $\sqrt{3}\text{a}$	硅替代缺陷-硅替代缺陷	是	方向依赖
OL- $3\sqrt{3}\text{a}$	硅替代缺陷-硅替代缺陷	否	弱耦合/不可分辨
OL- $4\sqrt{3}\text{a}$	硅替代缺陷-硅替代缺陷	否	弱耦合/不可分辨
人工空位 1a-5a	人工空位-人工空位	不适用	复合缺陷耦合
人工空位 $\geq 6\text{a}$	人工空位-人工空位	不适用	谱形恢复
A 型缺陷 6a	A 型缺陷-A 型缺陷	否	弱耦合极限
B 型-本征空位 5a	B 型缺陷-本征空位	否	能级失配

从表 4-1 可以看出, 硅替代缺陷沿晶格方向的二聚体表现出非单调耦合特征, 而垂直晶格方向构型在较大间距下更快进入不可分辨耦合区间。人工空位和异质缺陷二聚体则说明, 耦合减弱还可以表现为谱形恢复或能级失配下的有效杂化受抑。

4.5 本章小结

本章围绕 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中的缺陷二聚体, 考察了不同间距、不同晶向及不同缺陷类型下缺陷态的耦合行为。对于硅替代缺陷二聚体, 沿晶格方向表现出非单调演化。AL-2a 和 AL-3a 构型中可观察到明确的双峰分裂, AL-4a 构型中仅分辨出一支偶宇称分支, AL-5a 构型中双峰结构重新出现。缺陷中心谱、谱强度空间能量分布图和实空间微分电导图均显示, 沿晶格方向可分辨峰位、谱重分布及空间图样随距离变化呈非单调趋势, 该

趋势与单缺陷束缚态沿该方向的空间振荡特征一致。

垂直晶格方向的耦合图像则有所不同。最近邻 $\text{OL}-\sqrt{3}a$ 构型中存在可分辨耦合，但空间分布已表现出方向依赖。随着间距增大至 $3\sqrt{3}a$ 和 $4\sqrt{3}a$ ，缺陷中心谱中不再出现可分辨的双峰结构，谱强度空间能量分布图中未见两支随位置分离的分支，实空间图样主要回归各自缺陷附近的局域响应。这表明垂直晶格方向的耦合随距离增大衰减较快，在较大间距下已进入无可分辨耦合区间。

人工空位和两类特殊构型为上述结果提供了补充。人工空位属于复合缺陷态，其耦合减弱主要表现为双缺陷局域谱逐步恢复为单缺陷多峰参考谱。A 型缺陷二聚体显示，在弱耦合极限下，能谱中的可分辨分裂可先于实空间相位差异消失。B 型缺陷与本征空位构成的异质二聚体则表明，当两类缺陷的本征共振能量明显失配时，在当前测量条件下未观察到可分辨的耦合现象。

因此，本章的主要结论是： $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中缺陷态二聚体的耦合并非仅由几何距离决定，而是可能同时受到由缺陷间距、晶格取向、震荡周期、及单缺陷能级条件的影响。需要强调的是，当前结果主要基于有限构型下的实验谱学和实空间图样比较，更适合作为实验现象支持的阶段性实验归纳和唯象描述，而非严格的定量微观模型。后续需通过更高密度的间距采样、更高能量分辨率的谱学测量，并结合适用于手性 d 波配对的理论计算，对不同构型下的耦合强度、空间图样和相位关系进行更进一步的定量分析。

结 论

本章对全文主要研究结果进行总结，并在此基础上对后续可开展的工作进行简要展望。

主要研究结论如下。本文以空穴掺杂的 $\text{Sn}/\text{Si}(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 二维超导体为研究对象，利用极低温扫描隧道显微镜与扫描隧道谱技术，围绕超导缺陷态及缺陷态之间的耦合开展了系统研究。在 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中，建立了利用单缺陷局域电子态分辨手性 d 波配对的微观判据。

第三章以表面天然存在的多类原子级点缺陷为局域探针，系统研究了缺陷束缚态的谱学特征、实空间分布及其理论起源。实验结果表明，保持 C_6 对称性的天然点缺陷均可在超导能隙内激发出一对束缚态，并在正负束缚态能量处表现出花-星图样与节点-反节点结构的普适性特征；这些束缚态具有清楚的空间延伸和振荡特征。理论上，基于第一性原理参数的 **BdG** 模拟在无需额外参数微调的条件下定量复现了实验观测到的关键空间特征；解析理论表明，节点-反节点结构来源于手性序参量的相位缠绕，并与杂质位点处反常格林函数的消失有关。结合对常规 s 波、各向异性 s 波、手性 p 波以及磁性杂质等多种情况的对比，可以得出结论： $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中的单缺陷实空间图样与手性 d 波配对相一致，这为分辨手性超导体提供了具有较强判别力的微观判据。

在单缺陷研究基础上，正文进一步讨论了缺陷态之间的耦合现象。实验结果显示，沿不同晶格方向排列的二聚体，其能量演化和实空间分布表现出不同特征。沿晶格方向，硅替代缺陷二聚体的耦合演化呈非单调特征。随间距变化，缺陷态的可分辨峰位、谱重分布及空间图样均发生改变，而部分构型仅稳定分辨出单支缺陷态。垂直晶格方向，最近邻构型中仍可观察到可分辨耦合，但随间距增大，体系更快进入弱耦合区间，缺陷响应逐步回归孤立的单缺陷极限。人工空位及两类特殊构型进一步说明，耦合减弱在实验上的表现并不唯一，它既可以表现为双峰结构的消失，也可以表现为局域谱逐渐恢复到单缺陷参考谱形，或者表现为实空间图样更接近单缺陷态的叠加结果。需要指出的是，当前工作主要建立了实验现象与相应唯象图像之间的联系，提示在 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中，缺陷态耦合并非仅由几何距离决定，而可能同时受到取向、空间震荡周期及单缺陷能级条件

的影响。

需要说明的是，上述单缺陷实空间判据的清晰呈现依赖于 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系较简单的单带电子结构、较高晶格对称性以及保持 C_6 对称性的原子级点缺陷；在多带、低对称性或强无序体系中，其可观测性和适用性仍需结合具体材料进一步检验。其中，四类天然点缺陷中的能隙内束缚态、节点-反节点结构及花-星互补图样属于本文直接观测到的主要实验结果；其作为手性 d 波配对微观判据的物理含义，则由 BdG 模拟、解析理论以及竞争配对方案比较共同支持。

本文的创新点主要体现在以下两方面。

第一，把手性配对的论证推进到单缺陷束缚态的实空间层面，建立了以花-星图样和节点-反节点结构为核心的微观判据。

第二，在非常规超导体 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 中系统比较了非磁性缺陷态的耦合行为，发现其可分辨峰位、谱重分布和空间图样并非仅由几何距离决定，而是同时受到晶格取向和缺陷态空间振荡周期的调制。

后续工作展望如下。基于本文结果，后续工作可进一步围绕 $\text{Sn}\sqrt{3}\times\sqrt{3}/\text{Si}(111)$ 体系中的耦合缺陷态展开。现有结果表明，该体系中的缺陷态具有一定空间延展性，且耦合行为对构型较为敏感。下一步可结合更高密度的距离采样、更高能量分辨率的谱学测量以及相应的 BdG 或紧束缚模拟，进一步厘清缺陷态耦合、能级演化与波函数干涉之间的关系。在此基础上，还可尝试构筑一维缺陷链或二维人工阵列，研究多缺陷体系中的谱学演化及其可能形成的人工能带，并进一步探索手性配对背景下可能出现的边界态或其他局域量子态。

参考文献

- [1] BALATSKY A V, VEKHTER I, ZHU J X. Impurity-induced states in conventional and unconventional superconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2006, 78(2): 373-433.
- [2] ALLAN M P, MASSEE F, MORR D K, et al. Imaging Cooper pairing of heavy fermions in CeCoIn₅[J]. *Nature Physics*, 2013, 9(8): 468-473.
- [3] SHIBA H. Classical Spins in Superconductors[J]. *Progress of Theoretical Physics*, 1968, 40(3): 435-451.
- [4] NADJ-PERGE S, DROZDOV I K, LI J, et al. Observation of Majorana fermions in ferromagnetic atomic chains on a superconductor[J]. *Science*, 2014, 346(6209): 602-607.
- [5] 于渌. 含顺磁杂质超导体中的束缚态[J]. *物理学报*, 2005, 21(1): 75-91.
- [6] RUSINOV A I. On the Theory of Gapless Superconductivity in Alloys Containing Paramagnetic Impurities[J]. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1969, 29: 1101.
- [7] YAZDANI A, JONES B A, LUTZ C P, et al. Probing the Local Effects of Magnetic Impurities on Superconductivity[J]. *Science*, 1997, 275(5307): 1767-1770.
- [8] PAN S H, HUDSON E W, LANG K M, et al. Imaging the effects of individual zinc impurity atoms on superconductivity in Bi₂ Sr₂ CaCu₂ O_{8+δ}[J]. *Nature*, 2000, 403(6771): 746-750.
- [9] ANDERSON P W. Theory of dirty superconductors[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1959, 11(1): 26-30.
- [10] ALLOUL H, BOBROFF J, GABAY M, et al. Defects in correlated metals and superconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81(1): 45-108.
- [11] MCELROY K, SIMMONDS R W, HOFFMAN J E, et al. Relating atomic-scale electronic phenomena to wave-like quasiparticle states in superconducting Bi₂ Sr₂ CaCu₂ O_{8+δ}[J]. *Nature*, 2003, 422(6932): 592-596.
- [12] WANG Q H, LEE D H. Quasiparticle scattering interference in high-temperature superconductors[J]. *Physical Review B*, 2003, 67(2): 020511.
- [13] HOFFMAN J E, MCELROY K, LEE D H, et al. Imaging Quasiparticle Interference in Bi₂ Sr₂ CaCu₂ O_{8+δ}[J]. *Science*, 2002, 297(5584): 1148-1151.
- [14] SOUMYANARAYANAN A, YEE M M, HE Y, et al. Quantum phase transition from triangular to stripe charge order in NbSe₂[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 110(5): 1623-1627.
- [15] HANAGURI T, NIITAKA S, KUROKI K, et al. Unconventional *s*-Wave Superconductivity in Fe(Se,Te)[J]. *Science*, 2010, 328(5977): 474-476.

-
- [16] KEZILEBIEKE S, DVORAK M, OJANEN T, et al. Coupled Yu–Shiba–Rusinov States in Molecular Dimers on NbSe₂[J]. Nano Letters, 2018, 18(4): 2311-2315.
 - [17] YANG X, YUAN Y, PENG Y, et al. Observation of short-range Yu-Shiba-Rusinov states with threefold symmetry in layered superconductor 2H-NbSe₂[J]. Nanoscale, 2020, 12(15): 8174-8179.
 - [18] MÉNARD G C, GUISSART S, BRUN C, et al. Coherent long-range magnetic bound states in a superconductor[J]. Nature Physics, 2015, 11(12): 1013-1016.
 - [19] HEINRICH B W, PASCUAL J I, FRANKE K J. Single magnetic adsorbates on s -wave superconductors[J]. Progress in Surface Science, 2018, 93(1): 1-19.
 - [20] RUBY M, HEINRICH B W, PENG Y, et al. Wave-Function Hybridization in Yu-Shiba-Rusinov Dimers[J]. Physical Review Letters, 2018, 120(15): 156803.
 - [21] DING H, HU Y, RANDERIA M T, et al. Tuning interactions between spins in a superconductor[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021, 118(14): e2024837118.
 - [22] WANG Q H, WANG Z D. Impurity and interface bound states in $d_x^2-y^2+id_{xy}$ and p_x+ip_y superconductors[J]. Physical Review B, 2004, 69(9): 092502.
 - [23] CARPINELLI J M, WEITERING H H, PLUMMER E W, et al. Direct observation of a surface charge density wave[J]. Nature, 1996, 381(6581): 398-400.
 - [24] CARPINELLI J M, WEITERING H H, BARTKOWIAK M, et al. Surface Charge Ordering Transition: α Phase of Sn/Ge(111)[J]. Physical Review Letters, 1997, 79(15): 2859-2862.
 - [25] TRESCA C, BRUN C, BILGERI T, et al. Chiral Spin Texture in the Charge-Density-Wave Phase of the Correlated Metallic Pb/Si(111) Monolayer[J]. Physical Review Letters, 2018, 120(19): 196402.
 - [26] AVILA J, MASCARAQUE A, MICHEL E G, et al. Dynamical Fluctuations as the Origin of a Surface Phase Transition in Sn/Ge(111)[J]. Physical Review Letters, 1999, 82(2): 442-445.
 - [27] ADLER F, RACHEL S, LAUBACH M, et al. Correlation-Driven Charge Order in a Frustrated Two-Dimensional Atom Lattice[J]. Physical Review Letters, 2019, 123(8): 086401.
 - [28] PROFETA G, TOSATTI E. Triangular Mott-Hubbard Insulator Phases of Sn/Si(111) and Sn/Ge (111) Surfaces[J]. Physical Review Letters, 2007, 98(8): 086401.
 - [29] NISHIMICHI H, MACHIDA T, ICHINOKURA S, et al. Momentum-resolved spectroscopic evidence of a metal-insulator transition in Si(111)3×3-Sn[J]. Physical Review B, 2025, 111(23): 235134.
 - [30] ODOBESCU A B, MAIZLAKH A A, ZAITSEV-ZOTOV S V. Electron correlation effects in transport and tunneling spectroscopy of the Si(111)–7×7 surface[J]. Physical Review B, 2015, 92(16): 165313.
 - [31] LI G, HÖPFNER P, SCHÄFER J, et al. Magnetic order in a frustrated two-dimensional

- atom lattice at a semiconductor surface[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1620.
- [32] HANSMANN P, AYRAL T, VAUGIER L, et al. Long-Range Coulomb Interactions in Surface Systems: A First-Principles Description within Self-Consistently Combined G W and Dynamical Mean-Field Theory[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(16): 166401.
- [33] JÄGER M, BRAND C, WEBER A P, et al. α -Sn phase on Si(111): Spin texture of a two-dimensional Mott state[J]. *Physical Review B*, 2018, 98(16): 165422.
- [34] CAO X, AYRAL T, ZHONG Z, et al. Chiral d -wave superconductivity in a triangular surface lattice mediated by long-range interaction[J]. *Physical Review B*, 2018, 97(15): 155145.
- [35] MING F, JOHNSTON S, MULUGETA D, et al. Realization of a Hole-Doped Mott Insulator on a Triangular Silicon Lattice[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(26): 266802.
- [36] WU X, MING F, SMITH T S, et al. Superconductivity in a Hole-Doped Mott-Insulating Triangular Adatom Layer on a Silicon Surface[J]. *Physical Review Letters*, 2020, 125(11): 117001.
- [37] MING F, WU X, CHEN C, et al. Evidence for chiral superconductivity on a silicon surface[J]. *Nature Physics*, 2023, 19(4): 500-506.
- [38] LUKE G M, FUDAMOTO Y, KOJIMA K M, et al. Time-reversal symmetry-breaking superconductivity in Sr_2RuO_4 [J]. *Nature*, 1998, 394(6693): 558-561.
- [39] RAN S, ECKBERG C, DING Q P, et al. Nearly ferromagnetic spin-triplet superconductivity[J]. *Science*, 2019, 365(6454): 684-687.
- [40] SCHEMM E R, GANNON W J, WISHNE C M, et al. Observation of broken time-reversal symmetry in the heavy-fermion superconductor UPt_3 [J]. *Science*, 2014, 345(6193): 190-193.
- [41] XIA J, MAENO Y, BEYERSDORF P T, et al. High Resolution Polar Kerr Effect Measurements of Sr_2RuO_4 : Evidence for Broken Time-Reversal Symmetry in the Superconducting State[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(16): 167002.
- [42] WOLF S, DI SANTE D, SCHWEMMER T, et al. Triplet Superconductivity from Nonlocal Coulomb Repulsion in an Atomic Sn Layer Deposited onto a Si(111) Substrate[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(16): 167002.
- [43] TERSOFF J, HAMANN D R. Theory of the scanning tunneling microscope[J]. *Physical Review B*, 1985, 31(2): 805-813.
- [44] BARDEEN J. Tunnelling from a Many-Particle Point of View[J]. *Physical Review Letters*, 1961, 6(2): 57-59.
- [45] ZANDVLIET H J W, VAN HOUSELT A. Scanning Tunneling Spectroscopy[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2009, 2(1): 37-55.
- [46] HANKE F, BJÖRK J. Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(23): 235422.

-
- [47] MODESTI S, PETACCIA L, CEBALLOS G, et al. Insulating Ground State of Sn/Si(111)-(3×3)R30°[J]. Physical Review Letters, 2007, 98(12): 126401.
- [48] READ N, GREEN D. Paired states of fermions in two dimensions with breaking of parity and time-reversal symmetries and the fractional quantum Hall effect[J]. Physical Review B, 2000, 61(15): 10267-10297.
- [49] NAYAK C, SIMON S H, STERN A, et al. Non-Abelian anyons and topological quantum computation[J]. Reviews of Modern Physics, 2008, 80(3): 1083-1159.
- [50] SATO M, ANDO Y. Topological superconductors: a review[J]. Reports on Progress in Physics, 2017, 80(7): 076501.
- [51] MACKENZIE A P, MAENO Y. The superconductivity of Sr₂RuO₄ and the physics of spin-triplet pairing[J]. Reviews of Modern Physics, 2003, 75(2): 657-712.
- [52] PUSTOGOW A, LUO Y, CHRONISTER A, et al. Constraints on the superconducting order parameter in Sr₂RuO₄ from oxygen-17 nuclear magnetic resonance[J]. Nature, 2019, 574(7776): 72-75.
- [53] CHRONISTER A, PUSTOGOW A, KIKUGAWA N, et al. Evidence for even parity unconventional superconductivity in Sr₂RuO₄[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021, 118(25): e2025313118.
- [54] AOKI D, NAKAMURA A, HONDA F, et al. Unconventional Superconductivity in Heavy Fermion UTe₂[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2019, 88(4): 043702.
- [55] RAN S, ECKBERG C, DING Q P, et al. Nearly ferromagnetic spin-triplet superconductivity[J]. Science, 2019, 365(6454): 684-687.
- [56] GU Q, WANG S, CARROLL J P, et al. Pair wave function symmetry in UTe₂ from zero-energy surface state visualization[J]. Science, 2025, 388(6750): 938-944.
- [57] AVERS K E, GANNON W J, KUHN S J, et al. Broken time-reversal symmetry in the topological superconductor UPt₃[J]. Nature Physics, 2020, 16(5): 531-535.
- [58] RIBAK A, SKIFF R M, MOGRABI M, et al. Chiral superconductivity in the alternate stacking compound 4Hb-TaS₂[J]. Science Advances, 2020, 6(13): eaax9480.
- [59] ZHAO S Y F, CUI X, VOLKOV P A, et al. Time-reversal symmetry breaking superconductivity between twisted cuprate superconductors[J]. Science, 2023, 382(6677): 1422-1427.
- [60] WAN Z, QIU G, REN H, et al. Unconventional superconductivity in chiral molecule-TaS₂ hybrid superlattices[J]. Nature, 2024, 632(8023): 69-74.
- [61] HAN T, LU Z, HADJRI Z, et al. Signatures of chiral superconductivity in rhombohedral graphene[J]. Nature, 2025, 643(8072): 654-661.
- [62] WANG Z, RODRIGUEZ J O, JIAO L, et al. Evidence for dispersing 1D Majorana channels in an iron-based superconductor[J]. Science, 2020, 367(6473): 104-108.
- [63] MCELROY K, LEE J, SLEZAK J A, et al. Atomic-Scale Sources and Mechanism of Nanoscale Electronic Disorder in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}[J]. Science, 2005, 309(5737):

- 1048-1052.
- [64] GAO Y, WANG Y, ZHOU T, et al. Possible Pairing Symmetry in the FeSe-Based Superconductors Determined by Quasiparticle Interference[J]. Physical Review Letters, 2018, 121(26): 267005.
- [65] BÖKER J, VOLKOV P A, HIRSCHFELD P J, et al. Quasiparticle interference and symmetry of superconducting order parameter in strongly electron-doped iron-based superconductors[J]. New Journal of Physics, 2019, 21(8): 083021.
- [66] KREISEL A, CHOUBEY P, BERLIJN T, et al. Interpretation of Scanning Tunneling Quasiparticle Interference and Impurity States in Cuprates[J]. Physical Review Letters, 2015, 114(21): 217002.
- [67] ULDEMOLINS M, MESAROS A, SIMON P. Quasiparticle focusing of bound states in two-dimensional s-wave superconductors[J]. Physical Review B, 2022, 105(14): 144503.
- [68] CAI Y, ZHANG R X. Deciphering Chiral Superconductivity via Impurity Bound States[EB/OL]. arXiv: 2506.20842, 2025.
- [69] PIENTKA F, GLAZMAN L I, VON OPPEN F. Topological superconducting phase in helical Shiba chains[J]. Physical Review B, 2013, 88(15): 155420.
- [70] KALADZHYAN V, BENA C, SIMON P. Asymptotic behavior of impurity-induced bound states in low-dimensional topological superconductors[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016, 28(48): 485701.
- [71] BIDERANG M, ZARE M H, SIRKER J. Topological superconductivity in Sn/Si(111) driven by nonlocal Coulomb interactions[J]. Physical Review B, 2022, 106(5): 054514.
- [72] KIM K W, PEREG-BARNEA T. Interplay between superconductivity and magnetism in triangular lattices[J]. Physical Review B, 2023, 108(19): 195113.
- [73] WANG J N, PENG T, CHEN X D, et al. Review of Yu–Shiba–Rusinov bound state in quantum impurity structures: basic principle and current progress[J]. Superconductor Science and Technology, 2024, 37(12): 123002.
- [74] MORR D K, STAVROPOULOS N A. Quantum interference between impurities: Creating novel many-body states in s-wave superconductors[J]. Physical Review B, 2003, 67(2): 020502.
- [75] WU X, HAO X, CHEN Z, et al. Microscopic Fingerprint of Chiral Superconductivity[J]. Physical Review X, 2026, 16(1): 011026.

致 谢

三年硕士生涯，如白驹过隙。初到深圳时，我忐忑难眠，对一切都很陌生。如今适应了，却也到了毕业的时候。在科研上痛苦过，在生活中迷茫过，但我很庆幸，这一路都有支持我的老师，家人和朋友们。

首先，衷心感谢我的导师吴雪峰助理教授。感谢您在我研究生阶段的悉心指导和学术引领。从初入实验室时那个对科研一窍不通的小白，到如今能够独立应对实验，这一个个日日夜夜的蜕变都离不开您的教导。是您让我深刻体悟到，实验往往牵一发而动全身，每一个操作步骤背后都有细致的考量。在面对漫长且充满试错的科研周期时，您严谨求实的态度让我懂得了实验的成功绝非一日之功，每一次方案的修改与推翻，都向最终的成功更近了一步。这份对科研的敬畏与坚守，深深影响了我，是我前行路上的榜样。

我还要特别感谢我的导师王克东教学教授，感谢您在整个研究生阶段给予我的大力支持和耐心指导。作为联合培养的学生，我深知能够拥有如此优越的实验平台，离不开您的托举。感谢您为我们提供了精良的实验室设备与充足的科研保障，并慷慨资助我外出参会交流，这很大程度拓宽了我的视野。在学术之外，王老师的和蔼亲善更是如沐春风。每学期那一顿顿温暖的聚餐，不仅洗去了我们科研的疲惫，更让整个实验室凝聚成一个充满人情味的大家庭。您润物无声的关怀，让我在科研的跋涉中始终拥有强烈的归属感。

感谢表面物理课题组成员吴明昊师兄、陈聪润师姐、罗辰同门以及朱灿师弟。大家一起工作生活的日子，都成了我在实验室最珍贵的回忆。

漫漫求学路上，感谢我的家人。你们始终是我坚实的后盾，你们对我的支持是电话那头温和的叮咛，是无论如何选择都无条件的信任。谢谢你们我永远的依靠。

个人简历、在学期间完成的相关学术成果

个人简历

2000 年 09 月出生于山东聊城。

2019 年 09 月考入青岛大学物理科学学院应用物理专业，2023 年 06 月本科毕业并获得理学学士学位。

2023 年 09 月——2026 年 06 月，在南方科技大学物理系学习并攻读理学硕士学位。

在学期间完成的相关学术成果

学术论文

- [1] WU X F[#], **HAO X[#]**, CHEN Z[#], CAI Y C, WU M H, CHEN C R, WANG K D^{*}, MING F F^{*}, JOHNSTON S^{*}, ZHANG R X^{*}, WEITERING H H^{*}. Microscopic Fingerprint of Chiral Superconductivity[J]. Physical Review X, 2026, 16(1): 011026. (SCI 收录, IDS 号为 EA0FW, IF=15.7, 对应学位论文第 3 章)
- [2] LUO C, LIU G W, ZHANG S X, WU M H, CHEN C R, **HAO X**, ZHU C, SHAO X J, WU X F, WANG K D. Epitaxial Growth and Structural Evolution of Arsenic Nanostructures on Au(111): From Armchair Nanochains to Three Distinct As–Au Two-Dimensional Inorganic Porous Networks[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2025 129, 17837. (与学位论文不相关)
- [3] WU M H, ZHANG S X, CHEN C R, LUO C, HAO X, SHAO X J, WU M H, WANG K D. Local Work Function Deviations at Step Edges of Si(111)]. Phys. Scr, 2026, 101(17): 175905. (与学位论文不相关)

参与的科研项目及获奖情况

- [1] 基于非常规超导体一维缺陷构造拓扑超导态, 2025 年 1 月-2027 年 12 月. 广东省自然科学基金-面上项目. 项目负责人: 吴雪峰, 项目编号: 2025A1515011503