

# 二维半导体中电子能谷研究新进展\*

曾华凌<sup>1,†</sup> 崔晓冬<sup>2,††</sup>

(1 中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家实验室 国际功能材料量子设计中心 合肥 230026)

(2 香港大学物理系 香港 999077)

2015-07-27收到

† email: hualingzeng@hotmail.com

†† email: xcui@hku.hk

DOI: 10.7693/wl20160803

## The valleytronics of novel 2-dimension semiconductors

ZENG Hua-Ling<sup>1,†</sup> CUI Xiao-Dong<sup>2,††</sup>

(1 ICQD, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(2 Department of Physics, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

**摘要** 物质材料伴随着体系维度的降低往往会衍生出新的特性, 展现丰富的物理现象, 并带来新奇可观测及可操控的量子态。作为新兴超薄半导体出现的二维六族过渡金属硫化物, 除了具有区别于块体材料的直接能隙, 在其第一布里渊区里还存在着简并但不等价的分立能谷。由于体系中空间反演对称性的破缺, 在这些能谷里, 电子及空穴具有非零且相反的轨道磁矩以及贝里曲率, 从而提供了利用外场对能谷自由度进行量子调控的前提。文章对二维六族过渡金属硫化物中能谷电子学的发展进行了介绍, 并对未来的潜在发展方向做出一些展望。

**关键词** 二维半导体, 二硫化钼, 能谷, 贝里曲率, 能谷磁矩

**Abstract** With reduced dimensionality, materials always display unique physical properties that differ greatly from their bulk counterparts, at the same time exhibiting novel quantum states. Two-dimensional (2D) Group-VI transition metal dichalcogenides (TMD), a newly emerging class of atomically thin semiconductors, have sizeable direct band gaps. Additionally, in the first Brillouin zone, there are degenerate but nonequivalent valleys which are well separated in momentum space. Due to the inversion symmetry breaking in their monolayer form, at different valleys in the Brillouin zone the electrons or holes carry non-zero but contrasting orbital magnetic moments and Berry curvatures, which provide the prerequisites of quantum manipulation of the valley degree of freedom with an external stimulus. We present here a brief overview of the valleytronics of 2D TMDs, followed by some perspectives on potential developments.

**Keywords** 2D semiconductor, MoS<sub>2</sub>, valley, Berry curvature, valley magnetic moment

## 1 引言

长期以来, 在半导体中找寻操控电子的新方

式用以发展新型电子元件以及下一代电子学, 是研究人员一直致力的目标。而对于电子的操控往往离不开其本身所能够具有的内禀自由度。对物理工作者而言, 在概念上发现和调控固体中电子具有的但尚未被利用的自由度是当今工作的一个

\* 香港研究资助局(批准号: 17300415)资助项目; 中组部第六批“青年千人计划”(2015)资助项目

前沿课题。众所周知，电子具有电荷和自旋这两个内禀自由度，基于这两个自由度，人们发展了当今广泛应用的电子技术和日渐成熟的自旋电子学。我们会问，除了电荷和自旋外，固体中的电子是否还能有其他的自由度？答案是肯定的。在很多晶体结构中，比如金属铋，半导体硅、锗、砷化镓以及绝缘材料金刚石等，电子还存在着一个新的可以利用的被称之为能谷的自由度。

## 2 什么是能谷？

能谷，具体指的是电子晶体动量空间中的局部极值，比如导带极小值和价带极大值所在的局部区域(如图1(b)中所示的电子能量—动量色散关系( $E-k$ )图谱中的坑洼或突起(局部极值))。虽然这些能谷在能量上可能是简并的，但并不完全等价，而且由于这些能谷往往在动量空间中分离较大，比如石墨烯中其简并但不等价的6个能谷(狄拉克锥)分立在第一布里渊区的标记为K或 $K'(-K)$ 的角落里，那么电子在这些离散能谷间

的跃迁就需要声子的参与或者杂质的协助，以满足动量守恒，这使得电子态在能谷间的散射几率大大降低，因此能谷可以被看作是电子或空穴内在的离散自由度。电子在这些离散能谷中的非平衡分布，可用于实现一种新的信息编码方式：例如可把“0”和“1”这两种逻辑状态对应于电子在这些简并能谷中的不同占据状态，即利用固体动量空间中不同的分立值来进行数据存储，使得能谷这一内在自由度能够被发展成为未来电子学中一个潜在的可用于信息存储、处理的载体(图1(c))。基于此远景，能谷电子学这一概念应运而生。

## 3 二维半导体中电子能谷学

为了演示及实现这一概念性的能谷电子学，首先需要找到现实中存在的物理系统作为验证性实验的演示平台，并提供与能谷此自由度相关联的真实可测量的本征物理量，比如电荷有正负之分而电子自旋具有相反的磁矩，它们可通过施加电场和磁场进行控制与测量。这些年来，以石墨烯为代表的具有六角晶格结构的二维超薄材料给研究者们带来了研究能谷物理学的良好平台。这归功于此类六角蜂窝状晶格材料的动量空间中固有地存在离散不等价的简并能谷K和 $K'$ 。基于这一特性，研究人员提出了大量的实验方案和设想来实现对电子能谷的调控，比如在石墨烯中，特定晶向的边沿或者线条状的晶格缺陷所引入的电子态结构具有能谷态选择阀门和特定能谷过滤器的作用，可用于生成能谷极化电流<sup>[1-2]</sup>。这当中最引人瞩目的系统性设计可能当属华人科学家牛谦团队提出的通过利用不同能谷的贝里曲

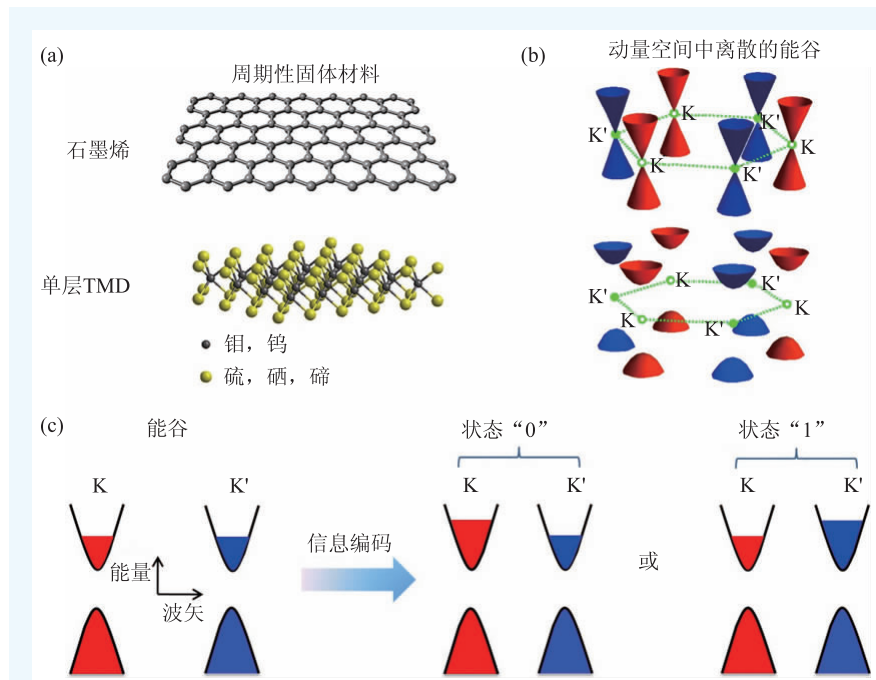


图1 (a)石墨烯及单层TMD的晶体结构；(b)石墨烯及单层TMD电子能量—动量色散关系示意图。石墨烯为零能隙，而单层TMD为直接带隙半导体。在电子动量空间中，它们同时具有的分离的局部极值，即能谷(标记为K及 $K(-K)$ )。这些相邻的能谷能量简并，但并不等价；(c)对不等价能谷的控制可以实现以能谷为信息载体的操控

率。这归功于此类六角蜂窝状晶格材料的动量空间中固有地存在离散不等价的简并能谷K和 $K'$ 。基于这一特性，研究人员提出了大量的实验方案和设想来实现对电子能谷的调控，比如在石墨烯中，特定晶向的边沿或者线条状的晶格缺陷所引入的电子态结构具有能谷态选择阀门和特定能谷过滤器的作用，可用于生成能谷极化电流<sup>[1-2]</sup>。这当中最引人瞩目的系统性设计可能当属华人科学家牛谦团队提出的通过利用不同能谷的贝里曲

率(Berry curvature)进而对能谷进行操纵<sup>[3, 4]</sup>。这里贝里曲率是贝里相位(Berry phase)、贝里连接(Berry connection)的延展,是描述晶体布拉赫电子态的函数<sup>[4]</sup>。对于一个同时具有时间空间反演对称的系统,贝里曲率一定为零。而在空间反演对称破缺体系中,不同能谷K和K'可能有不为零并且相反的贝里曲率。在牛谦团队提出的能谷操控模型中,在AB堆栈的双层石墨烯上施加垂直平面的电场,人为制造结构的反演对称破缺,进而导致在K和K'能谷产生大小相等但反向的贝里曲率及轨道磁矩<sup>[3]</sup>。这种能谷相关的贝里曲率及轨道磁矩带来了一些新奇的量子效应,比如能谷的霍尔效应及

与能谷相关的光学跃迁选择定则,这为调控特定能谷态提供了物理手段。然而实验验证这些模型并不能够轻易实现,这主要受限于器件复杂的微加工要求及双层石墨烯微小的带间能隙。随着二维过渡金属硫化物的出现,这些技术上的壁垒大大降低了。

二维过渡金属硫化物的兴起得益于人们对石墨烯材料的研究。伴随着体系维度的降低所带来的新奇特性以及丰富的物理现象,极大地推动了人们对类似层状二维材料的探索。如今,已发现的可稳定存在的超薄二维过渡金属硫化物多达百种,它们具有不同的化学组分和结构,展示了多样的电子态结构以及电学性质,包括半导体、拓扑半金属、金属乃至超导体。而其中作为研究能谷物理的平台,主要集中于半导体型六族过渡金属二硫化物(group-VI transition metal dichalcogenides,以下简称TMD),特别是钼或者钨与硫、硒或者碲的组合,典型代表如二硫化钼。它们具有着通

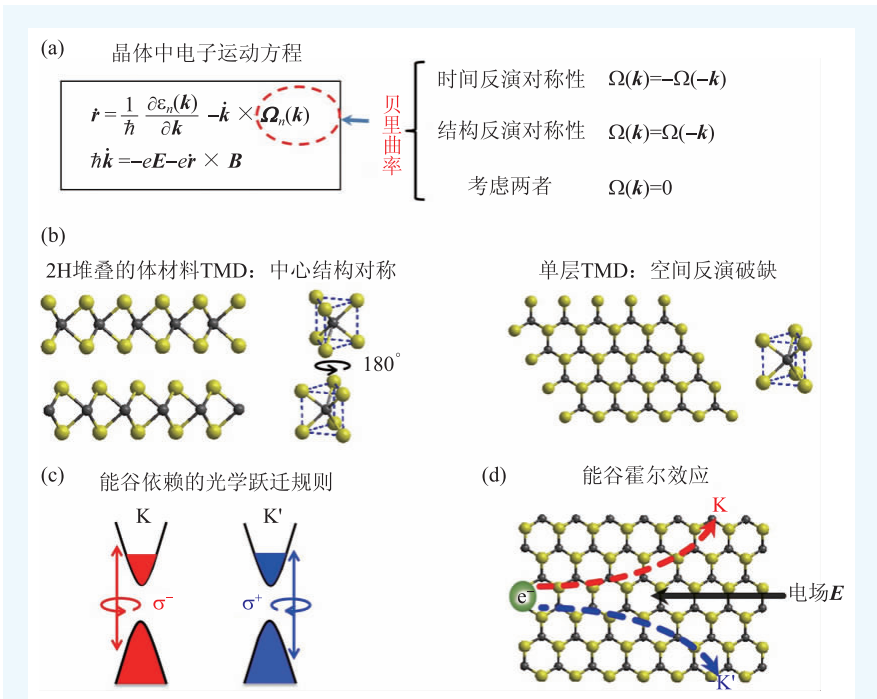


图2 (a)晶体中自由电子的运动方程。自由电子除了受晶体势场和外加电场、磁场作用外,还受到贝里曲率的影响;(b)具有2H堆叠序的体材料TMD晶格结构。单层TMD中存在天然的空间结构反演破缺,使得不同的能谷K/K'具有固定大小但相反的贝里曲率;(c)与能谷相关的能带间的光跃迁选择定则:圆偏光双色性即对应于K(K')能谷中电子态的带间跃迁需要左旋(右旋)圆偏振状态的光子参与;(d)能谷霍尔效应。贝里曲率的反差使得K和K'能谷电子在垂直外加电场方向的运动发生横向相反方向的偏转

用的化学配位式 $\text{MX}_2$ (此处M代表金属原子,X为硫族原子)。天然中稳定存在的TMD晶体具有2H(ABA)堆叠序,如图2(b)所示,其单位晶包包含上下两个原子单层,每个单层由外围两层硫族原子包夹中心一层金属原子而成,其中金属原子和硫族原子位于三角棱柱坐标系中,通过混合的化学键相互交扣构成六角晶格,而层与层之间则由较弱的范德瓦尔斯力耦合,从而形成层状晶体。二维TMD可通过简单的单晶机械剥离或化学气相沉积的方式制备成准单原子层二维超薄材料。

由于晶体遵循2H堆叠序,其元胞中上下两层原子互为空间结构反演对称,体材料及偶数层样品具有中心对称性。然而,在单层TMD样品中,这一结构反演对称性将被打破。不同于石墨烯中只由单一平面碳原子构成,单层TMD晶格元胞是由过渡金属和硫族两种不同的原子所组成的三角棱柱,具有天然的空间结构反演对称破缺。但和石墨烯类似的是,单层TMD也具有六



角蜂窝状晶格结构, 在其第一布里渊区6个角落中, 有二重简并但不等价的能谷(K/K'), 同时其能隙位于这些能谷中。基于这些特性, 香港大学、卡内基梅隆大学及北京大学的研究团队分别独立地提出: 单层TMD中空间结构反演破缺导致了在这些简并但不等价的K和K'能谷中的电子(空穴)有着非零且相反的贝里曲率及轨道磁矩<sup>[5, 6]</sup>, 这些能谷中的电子态要实现带间光学跃迁, 需要满足不同的光学选择定则, 要具有圆偏光双色性, 即对应于K(K')能谷中电子态的带间跃迁需要左旋(右旋)圆偏振状态的光子参与。利用此能谷相关的光学选择定则, 通过控制泵浦光源的圆偏振性(左旋或右旋), 可以实现选择性的能谷极化, 以及实现对能谷自由度的光学读出; 而能谷具有不同的贝里曲率将带来能谷霍尔效应, 可以实现电子能谷自由度的电学操控。此外, 有别于AB堆栈的双层石墨烯中所存在的微小能隙, 单层及多层TMD作为二维半导体材料, 具有位于可见光或近红外波段的较大能隙, 并且其单层TMD属于直接带隙半导体<sup>[7-9]</sup>, 具有较强的光与物质相互作用<sup>[10]</sup>, 薄膜厚度不足1 nm的单层TMD拥有高达百分之十的光吸收率, 这些特性使得它们在超薄电子器件及光电器件的应用中具有广阔的发展前景, 同时也为能谷物理的研究以及能谷自由度的量子调控带来技术上的便利性。

#### 4 实验研究新进展

早期的能谷电子学相关的实验进展主要围绕着发现及验证能谷自由度相关物理现象这一主题。利用单层TMD作为直接带隙半导体并具有一定能隙这一特性以及存在着能谷依赖的光学跃迁选择定则, 三个独立的研究小组使用圆偏振性识别的荧光测量方法, 在单层二硫化钼体系进行了实验上操控能谷自由度的演示, 实现了对能谷的选择性极化以及读出, 荧光具有圆偏振双色性并受控于激发光源的圆偏振状态<sup>[6, 11, 12]</sup>。如前所述, 贝里曲率及能谷磁矩不存在于同时具有时间和空间反演对称的系统中, 能谷依赖的光学选择定则取决于系统的空间对称性破缺, 那么在结

构中心对称的双层TMD中, 即在本征的双层样品中, 其来自直接带隙的荧光不具有圆偏振特性<sup>[11]</sup>。然而这也意味着双层TMD体系可通过调节晶体对称性从而实现对能谷自由度的控制。首先, 二维体系的空间反演对称性可通过施加垂直其平面的电场加以打破, 在双层TMD中, 可利用此电场人为调制空间结构的反演对称性, 进而实现对能谷磁矩以及贝里曲率大小的调控。在TMD体系中, 首次对能谷自由度进行电学调控的实验出自于华盛顿大学的研究团队<sup>[13]</sup>, 他们通过微加工技术, 制作了基于双层二硫化钼的场效应晶体管器件, 利用栅极电压的调制体系的空间反演对称性, 成功演示了对能谷的贝里曲率及轨道磁矩的电场调控。其次, 天然的双层TMD中心对称性源于上下原子层互为空间结构反演对称, 那么改变上下原子层之间的排列序也可实现结构反演对称破缺, 比如复旦大学的研究团队通过对单层二硫化钼的“折叠”, 人为可控地制造了中心不对称的双层二硫化钼, 并观测到了结构对称性依赖的能谷极化<sup>[14]</sup>。随着TMD体系中能谷自由度被广泛地认可, 由贝里曲率所带来的能谷霍尔效应及不同K能谷的反差轨道磁矩也纷纷得到实验验证<sup>[15-17]</sup>。这里首先概述一下TMD中的能谷霍尔效应研究进展。对于霍尔效应, 大家耳熟能详, 这一效应体现了电子在外加电磁场下的运动行为, 也提供了操控电子内禀自由度的外在手段。按照外加磁场的有无, 可分为正常和反常霍尔效应。利用正常霍尔效应, 我们可以区分电子的正负电荷, 用洛伦兹力操控电荷这一自由度; 而对于反常霍尔效应, 目前的研究表明, 其机制源于体系电子能带结构中的非零贝里相位以及自旋轨道耦合作用, 贝里相位的存在使得电子在偏压电场牵引下的运动发生偏转, 而自旋轨道耦合作用则赋予了处于不同自旋态的电子相反的贝里相位。利用此机制, 人们在砷化镓半导体中观测到了自旋霍尔效应, 实现了对电子自旋自由度的电调控<sup>[18]</sup>。那么在单层TMD中, 由于K/K'能谷具有等价但相反的贝里曲率, 在偏压电场中也可实现类似的能谷霍尔效应。来自康奈尔大学的研究小组在基于单层二硫化钼的器件中首先报道了此现象, 他们利

用能谷依赖的选择定则, 实现了K/K'能谷中载流子的非平衡分布, 即打破体系中K和K'能谷的时间反演对称性, 在霍尔条带器件中测量到了能谷依赖的霍尔电压<sup>[15]</sup>。同时, 由于K/K'能谷具有反差的轨道磁矩, 能谷在强磁场下能否具有类似于电子自旋的塞曼劈裂效应这一课题引起了很多科研团队的研究兴趣。他们在强磁场的帮助下, 打开了单层TMD中K/K'能谷的简并度, 通过偏振荧光的测量, 观测到了来自不同K/K'能谷内直接带隙的光学辐射频率具有相反的磁场强度依赖关系, 实现了利用磁场来调控能谷自由度<sup>[16, 17]</sup>。以上这些进展揭示了电子能谷自由度的存在性以及可控性, 为后续的研究拉开了序幕。

此外, 由于TMD体系中其K/K'能谷的电子态主要由过渡金属的d轨道组成, 自然继承了原子d轨道的强自旋轨道耦合, 这体现在价带存在强自旋劈裂, 比如在单层二硫化钼中大约有0.15 eV的劈裂, 而单层二硫化钨有高达0.43 eV的劈裂<sup>[5]</sup>, 由于存在时间反演对称, 自旋劈裂在不等价能谷呈现相反的方式: 如果在K能谷价带顶自旋向上, 那么在K'能谷价带顶自旋必定向上。所以在单层TMD中, 自旋同能谷这两个自由度是完全锁定在一起的。这种自旋—能谷的锁定既同时保护了自旋和能谷自由度, 又提供了实现交互调控自旋—能谷量子态的手段。这种前所未有的自旋—能谷的耦合必将引起科学家对TMD在自旋电子学中应用探索。

### 参考文献

- [1] Gunlycke D, White C T. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106 (13):136806
- [2] Rycerz A, Tworzydło J, Beenakker C W J. *Nat. Phys.*, 2007, 3 (3):172
- [3] Xiao D, Yao W, Niu Q. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99 (23) :236809
- [4] Xiao D, Chang M C, Niu Q. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82 (3):1959
- [5] Xiao D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108 (19) 196802
- [6] Cao T *et al.* *Nat. Commun.*, 2012, 3:887
- [7] Mak K F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105 (13): 136805
- [8] Splendiani A *et al.* *Nano Letters*, 2010, 10 (4): 1271
- [9] Zeng H *et al.* *Sci. Rep.*, 2013, 3: 1608
- [10] Britnell L *et al.* *Science*, 2013, 340 (6138): 1311
- [11] Zeng H *et al.* *Nat. Nano.*, 2012, 7 (8): 490
- [12] Mak K F *et al.* *Nat. Nano.*, 2012, 7 (8): 494
- [13] Wu S *et al.* *Nat. Phys.*, 2013, 9 (3): 149
- [14] Jiang T *et al.* *Nat. Nano.*, 2014, 9 (10): 825
- [15] Mak K F *et al.* *Science*, 2014, 344 (6191): 1489
- [16] Aivazian G *et al.* *Nat. Phys.*, 2015, 11: 148
- [17] Srivastava A *et al.* *Nat. Phys.*, 2015, 11 (2): 141
- [18] Kato Y K *et al.* *Science*, 2004, 306 (5703): 1910

Connecting Global Competence



Messe München

SOLUTIONS IN LIGHT

扫一扫, 加微信!

四大展区: 激光器与光电子  
激光生产与加工技术  
光学与光学制造  
成像, 检测和质量控制

展位预定, 先到先得! ☎ +86-21-20205500\*887

www.world-of-photonics-china.com.cn  
www.world-of-photonics-china.com

2017年3月14-16日  
上海新国际博览中心N1、N2、N3、N4馆  
中国光电行业完美展示平台

慕尼黑上海光博会

LASER PHOTONICS CHINA