

# 二维材料的新奇物理及异质结的能带调控

高琦璇<sup>1,2</sup> 钟浩源<sup>1,2</sup> 周树云<sup>1,2,†</sup>

(1 低维量子物理国家重点实验室 北京 100084)

(2 清华大学物理系 北京 100084)

2021-11-05 收到

† email: syzhou@mail.tsinghua.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20220503

## Novel physics of two-dimensional materials and band structure engineering in van der Waals heterostructures

GAO Qi-Xuan<sup>1,2</sup> ZHONG Hao-Yuan<sup>1,2</sup> ZHOU Shu-Yun<sup>1,2,†</sup>

(1 State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Beijing 100084, China)

(2 Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**摘要** 以石墨烯为代表的层状材料具备显著区别于三维材料的新奇物理特性。更为重要的是，原子级平整的二维材料使得科学家们可以将不同的二维材料通过堆垛或者把相同的二维材料通过堆垛加扭转构成范德瓦耳斯异质结。通过层间耦合作用，可对异质结的能带结构和物理性质进行有效调控，从而衍生出单个二维材料所不具备的新奇物性。范德瓦耳斯异质结的能带调控极大地拓宽了二维材料的科学研究和应用前景。

**关键词** 二维材料，范德瓦耳斯异质结，能带结构调控

**Abstract** Layered materials such as graphene exhibit many intriguing properties that are distinct from three-dimensional materials. Moreover, their atomically flat surface makes it possible to form van der Waals heterostructures by stacking different 2D materials or stacking and rotating the same materials. The interlayer coupling is a useful pathway to control the electronic structure and physical properties of such heterostructures, resulting in new properties that are different from those of the pristine materials. Such band structure engineering based on van der Waals heterostructures can extend the boundaries of research and potential applications to new realms.

**Keywords** two-dimensional materials, van der Waals heterostructures, band structure engineering

## 1 引言

2004年，曼彻斯特大学的Andre Geim研究组通过机械剥离的方法成功制备出原子级厚度的少层石墨烯(图1(a))<sup>[1, 2]</sup>，开创了石墨烯的研究。石墨烯的发现者Andre Geim和Konstantin Novoselov

因此获得了2010年的诺贝尔物理学奖。石墨烯具有高载流子迁移率，其载流子浓度可通过门电压进行调控<sup>[1]</sup>；此外，它还具有半整数霍尔效应等新奇量子效应<sup>[3, 4]</sup>。石墨烯的电场调控特性来源于它的单原子层厚度，而它的新奇物理效应归根结底源于其可类比于相对论狄拉克费米子的线性狄拉克锥状能带结构。这些新奇的物理特性使其在

高速电子、光电器件和柔性可穿戴器件等方面具有重要的应用潜力。

自石墨烯被成功制备以来,越来越多的二维材料也被成功制备出来,二维材料的研究成为近二十年来最活跃、发展最迅速的研究领域之一。二维材料家族具有丰富的晶体结构和物理特性。在结构方面,石墨烯与氮化硼是平面内六方晶体结构,黑磷(BP,图1(b))是高低起伏的近似六方晶体结构,过渡金属二硫族化合物(transition metal dichalcogenides,简称TMDCs,图1(c))为三角晶格或六方晶格,此外还存在扭曲六角(1T')和3R等多种结构<sup>[5]</sup>。在物理特性方面,二维材料具有覆盖金属到绝缘体的不同电学和光电特性。例如,石墨烯是半金属,黑磷具有半导体特性并且其能隙紧密依赖于层厚,而六方氮化硼(hBN,图1(d))虽然具有与石墨烯类似的结构,但是由于原胞中具有B和N两个不等价原子而具有高达5.2 eV的带隙<sup>[6,7]</sup>。这些不同的带隙对应于不同的光吸收波段(图1(e)),包括深紫外波段(hBN)到可见光波段(TMDCs和BP),再到红外波段(石墨烯)等。二维材料家族几乎覆盖了全波段能量,为光电器件应用提供了重要的基础。

除了本身具有优异的物理特性以外,由于二维材料拥有原子级平整的表面,科学家们还可以像堆乐高积木一样,将具有不同性质的二维材料堆叠起来,在层间的范德瓦耳斯力的作用下,形成异质结构,称为范德瓦耳斯异质结(图1(f))<sup>[8]</sup>。近年来,二维材料研究的一个重要发展趋势,是从对单个材料的研究过渡到由有多个单层材料堆叠形成的范德瓦耳斯异质结,从对单个材料本征物理特性的研究过渡到对由于界面的耦合而“衍生”出来的、显

著区别于其单个材料本征物理特性的新奇物理效应的研究。范德瓦耳斯异质结提供了一种调控材料性质和能带结构的全新自由度,进一步丰富了二维材料体系的性质,例如通过界面耦合作用在转角1.08°的魔角石墨烯中引入单层石墨烯所不具有的超导电性<sup>[9]</sup>、关联电子态<sup>[10]</sup>等新奇物理效应。在本文中,我们将首先简要介绍二维材料的一些独特性质,再着重介绍二维材料异质结的界面耦合作用对其能带结构的调控。

## 2 二维材料中的新奇物理

二维材料中的新奇物理现象主要源于其独特的电子结构,而电子结构是决定材料物理特性的根源。我们先围绕二维材料中的电子结构,简要介绍二维材料中的新奇物理。

### 2.1 二维材料中丰富的量子自由度

二维材料中存在着丰富的量子自由度,例如自旋、赝自旋、能谷等。这些量子自由度以及其与光场、电场和磁场等的耦合引发了二维材料中的新奇物理现象。

自旋新机制及新奇自旋结构。自旋是电子的一个内禀属性,自旋的极化对磁性和自旋器件开

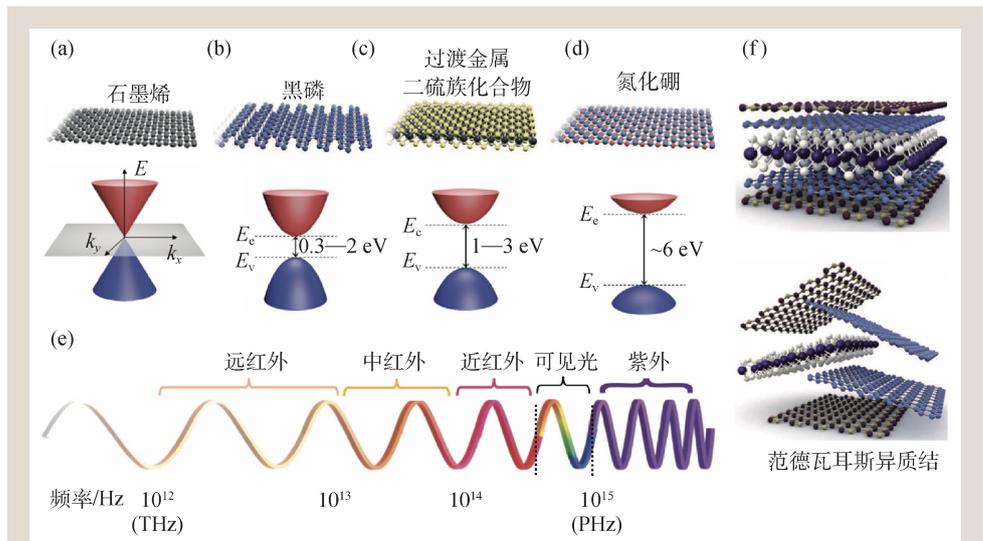


图1 典型二维材料的晶体结构与带隙 (a)石墨烯;(b)黑磷;(c)过渡金属二硫族化合物;(d)六方氮化硼<sup>[5,6]</sup>;(e)二维材料带隙覆盖范围<sup>[7]</sup>;(f)范德瓦耳斯异质结<sup>[8]</sup>

发具有重要的意义。传统理论认为,自旋的极化需要破坏晶体整体的空间反演对称性,即由晶体整体的对称性(空间群)所决定,因此有关自旋的研究主要聚焦在不具有中心反演对称的晶体结构上。近年来,研究人员发现,自旋结构也可存在于具有中心反演对称结构但是局域具有电偶极矩的材料中,即自旋极化是由原子所处的局域环境(点群)所决定,其对应的自旋新机制称为局域化拉什巴效应(local Rashba)。与传统的Rashba效应不同,local Rashba所对应的不同自旋的电子出现自旋—层间锁定现象<sup>[11]</sup>。该自旋新机制及独特自旋结构在单晶 $\text{WSe}_2$ <sup>[12]</sup>和单层 $\text{PtSe}_2$ <sup>[13]</sup>中得到了实验证实。此外,对于单层TMDCs材料,例如 $\text{NbSe}_2$ ,其结构破坏了空间反演对称性,具有独特的自旋—轨道耦合效应,导致不同动量 $\mathbf{K}$ 和 $\mathbf{K}'$ 对应能带的电子自旋方向相反,这种独特的自旋特性会导致其处于超导态时,能承受更大的外加磁场而仍然保持其超导电性,即所谓的伊辛超导<sup>[14]</sup>。

**电子赭自旋。**除了电子的基本属性——自旋之外,二维材料还提供了更加丰富的超越自旋的新奇量子自由度。例如在石墨烯中,一个原胞内存在两个不等价的碳原子,被称为A、B子晶格。电子可以存在于A或者B子晶格,甚至同时处于两个子晶格形成的量子叠加状态。由于两种不同的子晶格可以类比于电子自旋向上或向下这两种状态,因此子晶格这一量子自由度被称为赭自旋。除了石墨烯以外,二维材料黑磷也具有子晶格赭自旋,并且导带底和价带顶附近的赭自旋具有相反的方向。基于这种独特的赭自旋分布,研究人员提出了一种新型的双极化赭自旋半导体,为未来电子器件的发展提供了一个新的思路<sup>[15]</sup>。

**能谷自由度。**在石墨烯和单层过渡金属二硫族化合物(例如 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、 $\text{WS}_2$ 和 $\text{WSe}_2$ )中,还存在另一种被广泛研究的量子自由度——动量空间中的能谷 $K$ 和 $K'$ 。在这些体系中,主导材料性质的能带是处于布里渊区角落的价带顶和导带底,被称为能谷。如前所述,由于中心反演对称性的破缺,不同能谷的自旋方向相反,导致独特

的自旋—能谷强耦合作用以及新奇的物理效应,例如自旋极化寿命的增长和自旋的操控等。除了自旋—能谷的强耦合作用之外,更有趣的是能谷和光场的相互作用。由于不同能谷的导带和价带存在相反的轨道角动量,其和光的角动量耦合会导致独特的光激发选择定则。例如,利用左旋或者右旋的圆偏振光可以选择性地激发 $K$ 或者 $K'$ 能谷的电子<sup>[16]</sup>。因此,我们可以利用不同的圆偏振光来选择性地调控不同能谷,这种对能谷的调控可类比于自旋电子学中对电子自旋的调控,实现谷电子学器件的应用。更有意思的是,如果我们利用线偏振光来激发能谷,会出现两个不同能谷的相干叠加态,也就是说光的相干性可以被能谷中的电子所继承,因此能谷这一量子自由度在量子计算、量子信息方面也具有潜在的应用价值。

## 2.2 二维材料中的新奇物态

二维材料的独特电子结构引发了一系列传统凝聚态系统中不存在的新奇量子物态,例如伊辛超导、二维磁性、拓扑效应等,极大推动了凝聚态物理的发展。

**伊辛超导:**材料处于超导态时,两个自旋相反的电子形成库珀对,这是超导电性的基本特征之一。当施加的外部磁场大于临界磁场时,电子对的自旋倾向于变成同向,因此无法继续保持超导配对,导致超导态受到破坏,这一临界磁场被称为泡利顺磁极限。在二维材料中,研究人员发现了能够远超泡利顺磁极限的超导电性,被称为伊辛超导<sup>[17, 18]</sup>。例如,在单层 $\text{NbSe}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 中,由于存在的强自旋—轨道耦合导致了自旋能带的劈裂,其对应的等效磁场高达 $100\text{ T}$ <sup>[17]</sup>。这意味着需要施加一个非常大的磁场才能够使配对的电子发生自旋翻转,因此导致普通外加磁场难以破坏超导态。实验上,研究人员在单层 $\text{NbSe}_2$ <sup>[14]</sup>、插层 $\text{MoS}_2$ <sup>[17]</sup>等二维材料体系中都观测到了伊辛超导,展示了二维材料中独特的电子自旋分布对于新奇物态的影响。

**二维磁性:**二维磁性的实现是近年来二维材料领域的另一个重要研究进展。传统理论认为,

当层状材料的厚度减薄至单层(维度从准二维降低到严格的二维)时,长程的磁序会被热扰动所抑制,因此一般认为二维材料不具有长程的磁性。近年来,研究人员发现磁各向异性的出现使得长程磁有序得以在二维材料中存在。研究人员在薄层 $\text{CrI}_3$ <sup>[19]</sup>和 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ <sup>[20]</sup>中发现了长程磁有序,并且发现其对应于不同的自旋模型,前者为自旋垂直于平面的一维伊辛铁磁,而后者对应于二维海森伯模型。单层 $\text{CrI}_3$ 在45 K的居里温度以下存在铁磁性<sup>[19]</sup>。更有意思的是,由于层间反铁磁相互作用,该材料表现出独特的层厚依赖的二维磁性结构:奇数层表现出铁磁性,而偶数层表现出反铁磁性。在 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 中,层间耦合作用为铁磁相互作用。当样品从体材料减薄至单层时,样品保持铁磁性,但磁转变温度(居里温度)降低。通过施加一个很小的磁场可增强其各向异性,从而提高磁转变温度。进一步通过在薄层的二维材料 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 中利用离子液体调控的方法,研究人员实现了室温铁磁性<sup>[21]</sup>,为磁电子学器件应用提供了新的机会。

**拓朴特性:**继在三维材料狄拉克半金属 $\text{Cd}_3\text{As}_2$ <sup>[22, 23]</sup>、 $\text{Nb}_3\text{Bi}$ <sup>[24, 25]</sup>和外尔半金属 $\text{TaAs}$ <sup>[26, 27]</sup>中实现了可类比于粒子物理中的狄拉克费米子和外尔费米子之后,研究人员发现在层状材料中,还可以存在粒子物理中不存在的新型费米子,其特点是狄拉克锥在动量空间严重倾斜从而破坏了洛伦兹不变性。例如,在 $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ <sup>[28]</sup>、 $\text{WTe}_2$ <sup>[29]</sup>中发现了第二类外尔费米子,在 $\text{PtTe}_2$ <sup>[30]</sup>、 $\text{PtSe}_2$ <sup>[31]</sup>中发现了第二类狄拉克费米子,其基本特征为倾斜的狄拉克锥色散关系。除了这些层状材料本身具有独特于三维拓朴半金属的拓朴性质以外,单原子层厚度的二维材料也是实现二维拓朴绝缘体的理想材料。理论预言单层 $1\text{T}'\text{-MX}_2$  ( $M = (\text{W}, \text{Mo})$ ,  $X = (\text{Te}, \text{Se}, \text{S})$ )是二维拓朴绝缘体,具有量子自旋霍尔效应<sup>[32]</sup>。实验上,研究人员在单层 $1\text{T}'\text{-WTe}_2$ 中观测到了强自旋—轨道耦合导致的能带杂化和能隙打开,以及非平庸拓朴导致的边缘导电态<sup>[33]</sup>和

转变温度高达100 K的自旋霍尔效应<sup>[34]</sup>。

### 3 基于二维材料异质结的能带调控

#### 3.1 范德瓦耳斯异质结

二维材料新奇的物理性质本质上由其电子结构所决定,因此调控材料的电子结构对于实现新奇的物理效应具有重要的意义。通过搭建“乐高积木”的方式,直接堆垛不同二维材料或堆叠旋转同种二维材料构成了范德瓦耳斯异质结,利用层间的界面耦合作用可以实现对其能带结构和物性的调控。

#### 3.2 石墨烯的狄拉克锥能带工程

石墨烯作为首个被制备出来的单原子厚度的二维材料受到了广泛的关注<sup>[35]</sup>,其具有许多新奇物理效应并体现出诸多优异性能,例如量子霍尔效应<sup>[3, 4]</sup>、高载流子迁移率<sup>[1]</sup>等。这些新奇的物性源于其独特的电子结构:石墨烯具有如图1(a)所示的相对论性效应下的无质量狄拉克费米子。无质量的狄拉克费米子一方面赋予了石墨烯新奇的物性,另一方面由于狄拉克费米子的零能隙特征,极大限制了石墨烯作为电子器件的应用,如

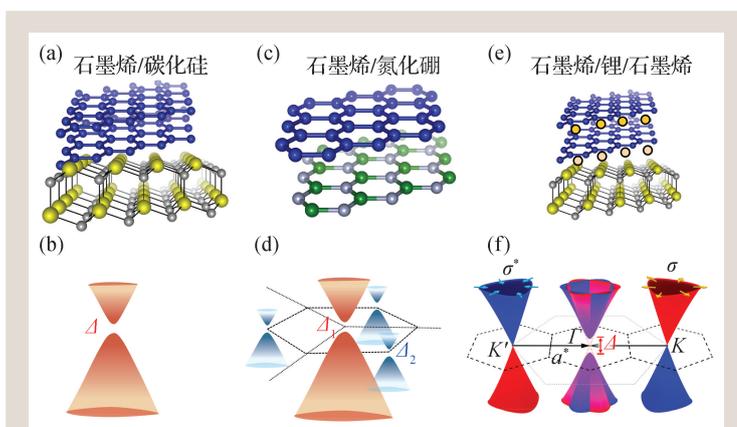


图2 石墨烯异质结的结构与电子结构 (a), (b)碳化硅上外延生长石墨烯的结构,其电子结构在K点打开带隙<sup>[36]</sup>; (c), (d)石墨烯/氮化硼异质结的结构,在K点原始狄拉克锥与二级狄拉克锥均打开能隙<sup>[42]</sup>; (e), (f)锂插层石墨烯的结构,其能带表现为石墨烯K点与K'点的狄拉克锥复制到Γ点并打开能隙<sup>[37]</sup>

晶体管中的开关比过小等。因此，在石墨烯中打开能隙对于石墨烯在电子学器件的应用至关重要。

在石墨烯中引入能隙，可以通过破坏其A、B子晶格的对称性从而打破空间反演对称性<sup>[36]</sup>，或者通过耦合不同能谷的狄拉克电子从而打破手征对称性<sup>[37]</sup>。下面介绍这两种思路的几种实验方案，尤其是角分辨光电子能谱(angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)在狄拉克锥能带工程方面的研究进展。

### 3.2.1 石墨烯/碳化硅异质结

单层的石墨烯具有中心反演对称性，通过石墨烯与衬底的相互作用(图2(a))，有希望破坏其空间反演对称性从而打开能隙。在碳化硅衬底上外延生长的石墨烯中，研究人员利用ARPES，观测到狄拉克点处打开了一个约0.26 eV的能隙(图2(b))<sup>[36]</sup>，并且提出石墨烯—衬底相互作用导致空间反演对称性破缺的设想。为了探究该能隙形成的原因，他们测量了狄拉克点能量处的二维等能面，发现石墨烯的六重对称性被破坏，形成了新的三重对称性，证明了能隙的形成机制可能是由于子晶格对称性破坏引发的空间反演对称性破缺。后续的理论研究<sup>[38]</sup>支持了该实验结果，并且通过理论计算结果指出，由于碳化硅衬底和缓冲层之间的相互作用，形成了一个新的 $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$ 重构的原子结构，并引入了一个新的重构周期势。该周期势造成石墨烯的A和B子晶格所处能量不同，从而破坏了子晶格的对称性，导致了能隙打开。

### 3.2.2 石墨烯/氮化硼异质结

氮化硼作为一种宽带隙、性质稳定的二维材料，被广泛应用于敏感材料封装、施加栅极电压等。通过构建石墨烯/氮化硼异质结，石墨烯的质量得到极大的提升，例如更少的缺陷、更均匀的电荷分布和更高的载流子迁移率<sup>[39]</sup>。石墨烯和氮化硼具有相同类型的六角蜂巢晶格，不同的是氮化硼中子晶格对称性被不同的原子类型(氮、硼原子)所破坏。因此在石墨烯/氮化硼异质结中(图2(c))，氮化硼对石墨烯施加相互作用势有希望破坏石墨烯的子晶格对称性，从而在狄拉克点处打开

能隙。

关于石墨烯/氮化硼异质结中是否存在能隙打开的问题，不同的实验测量给出了不同的结果<sup>[40, 41]</sup>，需要通过更为直接的电子结构的测量来解决。ARPES实验结果首次直接证实了石墨烯/氮化硼异质结中能隙的打开<sup>[42]</sup>。通过碱金属表面蒸镀进行电子掺杂的方法，研究人员把费米能以上原本无法探测的导带调控到费米能以下，再通过直接测量导带和价带的间隙得到能隙。观测到的能隙大小为160 meV(图2(d))，远大于之前的运输研究和理论计算(15—50 meV)<sup>[40, 43—45]</sup>。

氮化硼衬底除了引入子晶格对称性破缺以外，还可以产生莫尔超晶格，对石墨烯的电子结构进行进一步的调控。由于石墨烯和氮化硼存在微小的晶格常数差异(1.8%)，石墨烯和氮化硼晶格发生失配，形成更大周期的莫尔超晶格。石墨烯原始的狄拉克锥由于受到莫尔超晶格格矢的散射，会产生新的复制的狄拉克锥。这些复制的狄拉克锥会和原始的狄拉克锥发生杂化，在超晶格布里渊区K点形成次级狄拉克锥，导致运输测量中产生自相似能谱的霍夫斯塔特蝴蝶态(Hofstadter butterfly)<sup>[41]</sup>。ARPES测量不仅直接证实了次级狄拉克锥的存在，并且发现二级狄拉克锥同样打开了能隙，能隙大小为100 meV，进一步支持了石墨烯/氮化硼中空间反演对称性的破缺<sup>[42]</sup>。

### 3.2.3 石墨烯/锂/石墨烯异质结

除了前两种方法通过破坏空间反演对称性来打开能隙以外，我们还可以通过破坏手征对称性来打开能隙。在粒子物理中，无质量的狄拉克费米子具有独特的手征特性，其定义为自旋在动量方向上的投影。例如，对于自旋相反的同向移动的粒子，它们具有相反的手性。通过将相反手性的狄拉克费米子耦合起来，就可以实现手征对称性的破缺，这是基本粒子质量产生的起源。石墨烯具有无质量的狄拉克费米子，其手性定义为自旋在动量上的投影，并且石墨烯两个能谷K和K'中的狄拉克费米子具有相反的手性。因此石墨烯提供了在凝聚态系统中模拟手征对称性破缺和质量产生起源的理想材料体系，通过把两个不等

价能谷中的狄拉克费米子耦合起来，可以实现手征对称性破缺，在狄拉克锥处打开能隙。

要实现  $K$  和  $K'$  能谷狄拉克锥的耦合，需要引入一个  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  的超晶格。实验上，可通过把碱金属原子对石墨烯进行插层得到石墨烯/锂/石墨烯异质结。锂原子在两层石墨烯之间会排布于石墨烯的六角环中心位置，并形成一  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  的超晶格(图 2(e))，被称为凯库勒(Kekulé)序。这种特殊的超晶格可以将能谷  $K$  和  $K'$  的狄拉克锥折叠到布里渊区中心  $\Gamma$  点(图 2(f))，使得不同能谷的耦合成为可能。

我们通过锂插层石墨烯实现了具有 Kekulé 序的结构，并且结合 ARPES 和扫描隧道显微镜 (STM) 首次报道了锂插层石墨烯中手征对称性破缺的实验证据<sup>[37]</sup>。手征对称性破缺最重要的结果就是能隙的打开，ARPES 的测量证实了狄拉克点处确实打开了能隙，两层石墨烯的能隙大小分别为 380 meV 和 410 meV。其次，扫描隧道显微镜的测量表明在狄拉克点能量附近，电子确实发生了 Kekulé 序的调制。更有意思的是，这种 Kekulé 序调制只存在于狄拉克点能量附近，在远离狄拉克点能量处，电子符合典型的石墨烯六角晶格排布，表明这是一个电子态的调制，而非简单的晶格调制。手性的测量对于研究手征对称性破缺具有非常重要的意义，然而手性是一个隐藏的量子数，很难实验测量。为此，我们发展了一种利用光偏振依赖的激光角分辨光电子能谱直接测量手性的新型方法，直接测量了锂插层石墨烯中的电子手性分布，发现在能隙边沿发生了相反手性的混合。狄拉克点能隙的打开、实空间的 Kekulé 序和能隙边沿手性的混合，这三个互补的实验证

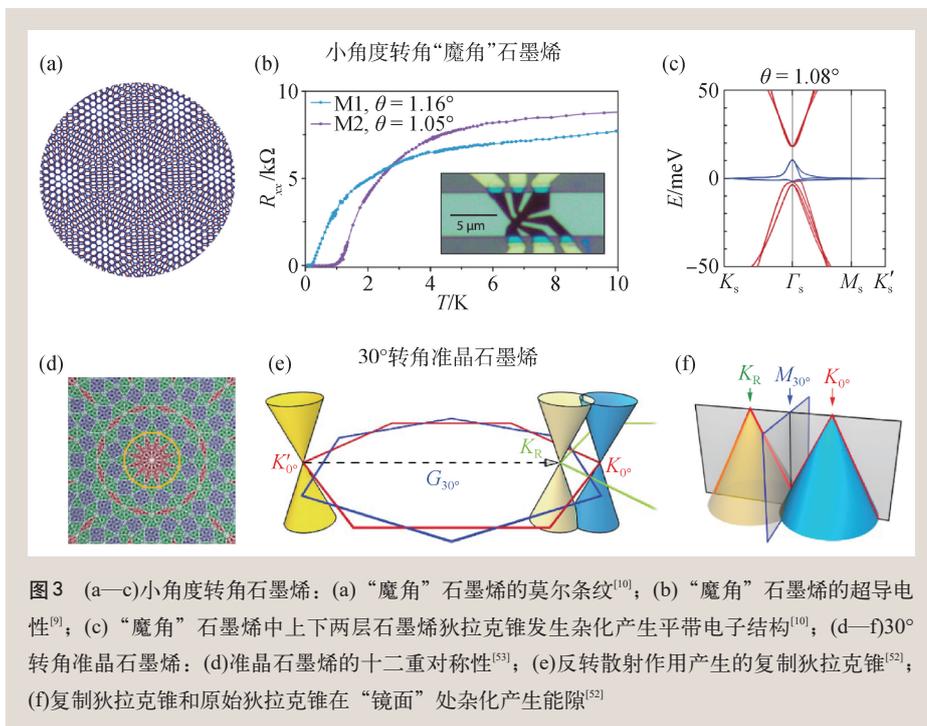


图 3 (a—c)小角度转角石墨烯: (a)“魔角”石墨烯的莫尔条纹<sup>[10]</sup>; (b)“魔角”石墨烯的超导电性<sup>[9]</sup>; (c)“魔角”石墨烯中上下两层石墨烯狄拉克锥发生杂化产生平带电子结构<sup>[10]</sup>; (d—f)30°转角准晶石墨烯: (d)准晶石墨烯的十二重对称性<sup>[53]</sup>; (e)反转散射作用产生的复制狄拉克锥<sup>[52]</sup>; (f)复制狄拉克锥和原始狄拉克锥在“镜面”处杂化产生能隙<sup>[52]</sup>

据，证实了该石墨烯体系中的手征对称性破缺，并且进一步为探索手征对称性破缺相关的物理提供了重要的机会。

### 3.3 二维材料转角电子学

除了可以通过不同材料的堆叠来调控材料的能带结构，范德瓦耳斯异质结还提供了另一个全新的调控维度——即相同材料堆叠时的转角调控。仅通过改变两层材料之间的相对转角，就可以产生单个材料所不具备的关联效应所引发的新奇量子物态，如超导电性<sup>[9]</sup>、莫特绝缘态<sup>[10]</sup>等。利用转角这个新型的实验手段实现对材料特性的调控，被称为转角电子学。

#### 3.3.1 小角度转角石墨烯——魔角石墨烯

小角度转角的双层石墨烯具有较大的莫尔周期(图 3(a))，对应于倒易空间很小的超晶格布里渊区，导致来自于上下两层石墨烯的狄拉克锥在动量空间距离非常接近，并且由于层间耦合作用而发生杂化，形成带宽非常窄的新能带。当双层石墨烯相对转角达到“魔角”(约  $1.08^\circ$ )时，能带带宽达到极小，形成所谓的“平带”电子结构(图 3(c))<sup>[46]</sup>。平带结构使得电子的费米速度为零，其动

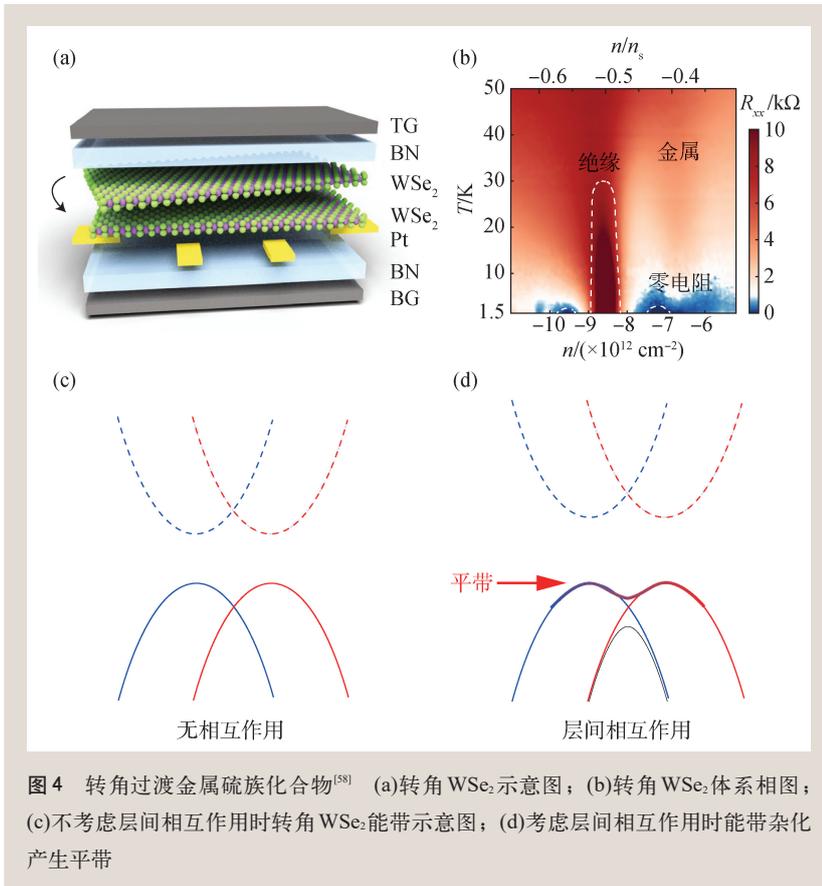


图4 转角过渡金属硫族化合物<sup>[58]</sup> (a)转角WSe<sub>2</sub>示意图；(b)转角WSe<sub>2</sub>体系相图；(c)不考虑层间相互作用时转角WSe<sub>2</sub>能带示意图；(d)考虑层间相互作用时能带杂化产生平带

能也达到极小值。因此，与动能相比，电子—电子相互作用显得格格外显著并对材料的物理特性起到主导作用，从而产生关联电子态。随着魔角石墨烯中的超导电性(图3(b))<sup>[9]</sup>和关联电子态<sup>[10]</sup>的实验发现，这一领域受到了研究者的广泛关注。近年来，研究人员相继在魔角石墨烯中发现了Chern绝缘体<sup>[47]</sup>、铁磁<sup>[48]</sup>及拓扑性质<sup>[49]</sup>等。目前，在魔角石墨烯的研究方面，由于样品尺寸的限制(通常为几微米)，实验测量主要集中在输运和STM等，对其平带的直接实验测量<sup>[50, 51]</sup>及平带随载流子浓度的演化关系仍然处于早期研究阶段。

### 3.3.2 准晶双层石墨烯

除了通过莫尔周期对狄拉克锥进行调控以外，转角石墨烯还可以实现与单层石墨烯对称性迥异的准晶结构。众所周知，晶体兼具平移对称性和旋转对称性，而准晶的特点是仅有旋转对称性，不具备平移对称性。通过两个晶体的叠加，可以实现准晶结构。例如，当双层石墨烯转角为最大角度(30°)时，该体系不再具有晶体的平移对

称性，但是具有十二重旋转对称性，与十二重准晶具有相同的对称性(图3(d))。传统观念认为，非公度晶体结构中，由于异质结整体不具有平移对称性，缺少相位相干性，导致上下两层石墨烯之间耦合较弱难以形成稳定的结构，此外该体系的电子结构预期主要体现出单层石墨烯的性质。双层准晶石墨烯及其电子结构于2018年在实验上被实现<sup>[52, 53]</sup>。研究表明，该体系中除了原始的狄拉克锥之外，由于层间散射作用还形成了新的镜面对称的复制狄拉克锥。该镜像狄拉克锥可用反转散射(umklapp)作用解释(图3(e))，并且镜像狄拉克锥和原始狄拉克锥在交叠处发生杂化并打开能隙(图3(f))<sup>[52]</sup>。这表明在准晶石墨烯中，与之前人们的普遍认识不同，上下两层石墨烯仍具有

显著的层间耦合相互作用。这也意味着，界面耦合作用具有普遍性，既适用于非公度结构也适用于非公度结构。

随着30°转角准晶石墨烯的发现，在30°转角准晶双层石墨烯体系中的准晶态物理吸引了研究者广泛的研究兴趣。由于具有与传统晶体截然不同的对称性，准晶体系中存在许多新奇的物性，例如电子的局域化<sup>[54]</sup>，以及理论上预言能够形成空间分离的包括反铁磁、电荷密度波、超导等物相<sup>[55]</sup>。这些有关准晶双层石墨烯的独特物理有待实验上的进一步证实。

### 3.3.3 基于过渡金属硫族化合物的转角体系

受到转角石墨烯的启发，研究人员把相关的转角调控拓展到另一个重要的二维材料——过渡金属硫族化合物。过渡金属硫族化合物相比于石墨烯具有更强的自旋—轨道耦合作用，在能谷会发生自旋的劈裂，打破自旋简并，使得转角过渡金属硫族化合物体系中独特的两能带低能激发，可以用哈伯德(Hubbard)模型来描述，理论预言存

在各种新奇的量子物态,例如自旋液体、量子反常霍尔效应、手性 $d$ 波超导体和量子自旋霍尔效应等<sup>[56, 57]</sup>。Hubbard模型是描述强关联电子物理的一个简洁的理论模型,由于存在复杂的关联效应,直接对Hubbard模型求解极为困难。因此人们提出了利用转角过渡金属硫族化合物体系作为一个Hubbard模拟器,Hubbard模型中的相互作用参数可以通过控制转角等实验参数来调控,因此可以用该体系来求解Hubbard模型<sup>[56]</sup>。

实验上,研究人员首先在小角度转角( $5.1^\circ$ )的 $\text{WSe}_2$ (图4(a))中发现了超导电性和莫特关联电子态(图4(b)),其根源也是因为界面耦合作用导致来自上下两层 $\text{WSe}_2$ 的能带(图4(c))产生杂化,进而产生平带(图4(d))<sup>[58]</sup>。与石墨烯不同的是,过渡金属硫族化合物体系存在着多种相似的二维材料可供选择,无转角的 $\text{WSe}_2/\text{WS}_2$ 异质结体系受到广泛的关注。在该体系中可利用两个不同材料微小的晶格常数失配(4%)来取代之前小转角导致的晶格方向失配从而产生莫尔周期,同样可以实现类似的强关联物理。研究者在该体系中发现了反铁磁莫特绝缘态<sup>[59]</sup>、条纹相<sup>[60]</sup>等关联量子态。最近,研究人员还利用该体系中独特的莫尔周期特性,实现了维格纳电子晶体<sup>[61]</sup>以及发现了对应的分数填充的关联绝缘体态<sup>[62]</sup>,并且通过对维格纳电子晶体的测量从实验上提取了Hubbard模型中的相互作用参数,向Hubbard模拟器的实验迈进<sup>[61]</sup>。然而,从实验上实现定量控制Hubbard参数,测量引发的电子关联态,实现真正的强关联

模拟器还有很长的路要走。

## 4 总结与展望

随着二维材料及其异质结的制备手段的不断完善和提升,二维材料异质结工程发展日益蓬勃。由于其独特的电子结构,二维材料及其异质结在自旋电子学、谷电子学、转角电子学等领域有着广阔的应用前景。目前二维材料异质结的运输、STM等研究较为深入,但受限于样品尺寸、稳定性等问题,对于决定其性质的电子能带结构研究却仍十分有限;因此,利用角分辨光电子能谱结合各种先进的百纳米级光斑光源,对高质量、大面积异质结的电子能带结构进行直接观测十分必要。同时,目前二维材料异质结能带调控研究主要集中于石墨烯与TMDCs体系,但是这一普适的调控手段在更丰富的体系中也扮演着越来越重要的角色。例如,在转角双层hBN中,上下两层的B原子和N原子的不对称性会导致层间偶极矩的形成,从而引入室温稳定的堆叠序列依赖的铁电性<sup>[63, 64]</sup>;铜氧化物高温超导体BSCCO也具有二维层状结构,对这类材料进行旋转,在保持其高温超导特性的同时,还可以引入拓扑性质,有望实现高温拓扑超导体<sup>[65]</sup>。我们期待二维材料异质结结合转角这一全新的调控维度,可以在二维材料异质结中发现更为丰富的物理和更令人激动的应用前景!

**致谢** 衷心感谢清华大学物理系鲍昌华和张红云对本文的讨论和建议。

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* *Science*, 2004, 306(5696):666
- [2] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F *et al.* *PNAS*, 2005, 102(30):10451
- [3] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L *et al.* *Nature*, 2005, 438(7065):201
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* *Nature*, 2005, 438(7065):197
- [5] Cao G, Meng P, Chen J *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(4):2005443
- [6] Ling X, Wang H, Huang S *et al.* *PNAS*, 2015, 112(15):4523
- [7] Lee J Y, Shin J H, Lee G H *et al.* *Nanomaterials*, 2016, 6(11):193
- [8] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A *et al.* *Science*, 2016, 353(6298):aac9439
- [9] Cao Y, Fatemi V, Fang S *et al.* *Nature*, 2018, 556(7699):43
- [10] Cao Y, Fatemi V, Demir A *et al.* *Nature*, 2018, 556(7699):80
- [11] Zhang X, Liu Q, Luo J W *et al.* *Nat. Phys.*, 2014, 10(5):387
- [12] Riley J, Mazzola F, Dendzik M *et al.* *Nat. Phys.*, 2014, 10:835
- [13] Yao W, Wang E, Huang H *et al.* *Nat. Commun.*, 2017, 8(1):1
- [14] Xi X, Wang Z, Zhao W *et al.* *Nat. Phys.*, 2016, 12(2):139

- [15] Jung S W, Ryu S H, Shin W J *et al.* *Nat. Mater.*, 2020, 19(3):277
- [16] Yao W, Xiao D, Niu Q. *Phys. Rev. B*, 2008, 77(23):235406
- [17] Lu J M, Zheliuk O, Leermakers I *et al.* *Science*, 2015, 350(6266):1353
- [18] Saito Y, Nakamura Y, Bahramy M S *et al.* *Nat. Phys.*, 2016, 12(2):144
- [19] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E *et al.* *Nature*, 2017, 546(7657):270
- [20] Gong C, Li L, Li Z *et al.* *Nature*, 2017, 546(7657):265
- [21] Deng Y, Yu Y, Song Y *et al.* *Nature*, 2018, 563(7729):94
- [22] Wang Z, Weng H, Wu Q *et al.* *Phys. Rev. B*, 2013, 88(12):125427
- [23] Liu Z K, Jiang J, Zhou B *et al.* *Nat. Mater.*, 2014, 13(7):677
- [24] Liu Z K, Zhou B, Zhang Y *et al.* *Science*, 2014, 343(6173):864
- [25] Xu S Y, Liu C, Kushwaha S K *et al.* *Science*, 2015, 347(6219):294
- [26] Xu S Y, Belopolski I, Alidoust N *et al.* *Science*, 2015, 349(6248):613
- [27] Lv B Q, Weng H M, Fu B B *et al.* *Phys. Rev. X*, 2015, 5(3):031013
- [28] Deng K, Wan G, Deng P *et al.* *Nat. Phys.*, 2016, 12(12):1105
- [29] Li P, Wen Y, He X *et al.* *Nat. Commun.*, 2017, 8(1):1
- [30] Yan M, Huang H, Zhang K *et al.* *Nat. Commun.*, 2017, 8(1):1
- [31] Zhang K *et al.* *Phys. Rev. B*, 2017, 96(12):125102
- [32] Qian X, Liu J, Fu L *et al.* *Science*, 2014, 346(6215):1344
- [33] Tang S, Zhang C, Wong D *et al.* *Nat. Phys.*, 2017, 13(7):683
- [34] Wu S, Fatemi V, Gibson Q D *et al.* *Science*, 2018, 359(6371):76
- [35] Novoselov K S, Fal V I, Colombo L *et al.* *Nature*, 2012, 490(7419):192
- [36] Zhou S Y, Gweon G H, Fedorov A V *et al.* *Nat. Mater.*, 2007, 6(10):770
- [37] Bao C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2021, 126:206804
- [38] Kim S, Ihm J, Choi H J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100(17):176802
- [39] Xue J, Sanchez-Yamagishi J, Bulmash D *et al.* *Nat. Mater.*, 2011, 10(4):282
- [40] Hunt B, Sanchez-Yamagishi J D, Young A F *et al.* *Science*, 2013, 340(6139):1427
- [41] Ponomarenko L A, Gorbachev R V, Yu G L *et al.* *Nature*, 2013, 497(7451):594
- [42] Wang E, Lu X, Ding S *et al.* *Nat. Phys.*, 2016, 12(12):1111
- [43] Woods C R, Britnell L, Eckmann A *et al.* *Nat. Phys.*, 2014, 10(6):451
- [44] Chen Z G, Shi Z, Yang W *et al.* *Nat. Commun.*, 2014, 5(1):1
- [45] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G *et al.* *Phys. Rev. B*, 2007, 76(7):073103
- [46] Bistrizter R, MacDonald A H. *PNAS*, 2011, 108(30):12233
- [47] Nuckolls K P, Oh M, Wong D *et al.* *Nature*, 2020, 588(7839):610
- [48] Sharpe A L, Fox E J, Barnard A W *et al.* *Science*, 2019, 365(6453):605
- [49] Choi Y, Kim H, Peng Y *et al.* *Nature*, 2021, 589(7843):536
- [50] Utama M I B, Koch R J, Lee K *et al.* *Nat. Phys.*, 2021, 17(2):184
- [51] Lisi S, Lu X, Benschop T *et al.* *Nat. Phys.*, 2021, 17(2):189
- [52] Yao W, Wang E, Bao C *et al.* *PNAS*, 2018, 115(27):6928
- [53] Ahn S J, Moon P, Kim T H *et al.* *Science*, 2018, 361(6404):782
- [54] Pierce F S, Poon S J, Guo Q. *Science*, 1993, 261(5122):737
- [55] Hauck J B, Honerkamp C, Achilles S *et al.* *Phys. Rev. Res.*, 2021, 3(2):023180
- [56] Wu F, Lovorn T, Tutuc E *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2018, 121(2):026402
- [57] Wu F, Lovorn T, Tutuc E *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2019, 122(8):086402
- [58] Wang L, Shih E M, Ghiotto A *et al.* *Nat. Mater.*, 2020, 19(8):861
- [59] Tang Y, Li L, Li T *et al.* *Nature*, 2020, 579(7799):353
- [60] Jin C, Tao Z, Li T *et al.* *Nat. Mater.*, 2021, 20(7):940
- [61] Regan E C, Wang D, Jin C *et al.* *Nature*, 2020, 579(7799):359
- [62] Xu Y, Liu S, Rhodes D A *et al.* *Nature*, 2020, 587(7833):214
- [63] Yasuda K, Wang X, Watanabe K *et al.* *Science*, 2021, 372(6549):1458
- [64] Stern M V, Waschitz Y, Cao W *et al.* *Science*, 2021, 372(6549):1462
- [65] Can O, Tummuru T, Day R P *et al.* *Nat. Phys.*, 2021, 17(4):519

## 读者和编者

## 《物理》有奖征集 封面素材

为充分体现物理科学的独特之美，本刊编辑部欢迎广大读者和作者踊跃投寄与物理学相关的封面素材。要求图片清晰，色泽饱满，富有较强的视觉冲击力和很好的物理科学内涵。

一经选用，均有稿酬并赠阅该年度《物理》杂志。

请将封面素材以附件形式发至：[physics@iphy.ac.cn](mailto:physics@iphy.ac.cn)；联系电话：010-82649029。

《物理》编辑部