

二维铁谷材料与多铁耦合*

谭毅凡¹ 郑君鼎¹ 段纯刚^{1,2,†}

(1 华东师范大学极化材料与器件教育部重点实验室 上海 200241)

(2 山西大学极端光学协同创新中心 太原 030006)

2022-08-17收到

† email: egduan@clpm.ecnu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20230201

Two-dimensional ferrovalley materials and multiferroic coupling

TAN Yi-Fan¹ ZHENG Jun-Ding¹ DUAN Chun-Gang^{1,2,†}

(1 Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

(2 Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

摘要 谷电子材料通过调节谷自由度编码和处理信息，在下一代信息存储器件中极具应用潜力。谷自由度与多种铁性序参量相互耦合，可以实现非易失的信息存储，这同时促进了谷物理和多铁性物理的发展。文章首先介绍谷电子学物理背景、各类存在自发谷极化的本征谷材料，随后概述二维多铁材料的磁电谷耦合，最后关注了谷电子器件的最新进展，对二维铁谷材料多铁耦合的发展前景做出展望。

关键词 二维材料，铁谷材料，多铁耦合，谷电子器件

Abstract Valleytronic materials encode and process information by modulating the valley degrees of freedom, and have great potential for information memory devices of the next generation. The coupling of the valley degrees of freedom with various ferroic order parameters will be of great advantage for nonvolatile memory technology, and can promote the development of both valley physics and multiferroic physics. This paper presents an overview of the valleytronics physical background and enumerates various ferrovalley materials with spontaneous valley polarization. Secondly, magnetoelectric valley coupling of two-dimensional multiferroic materials is summarized. Finally, latest progress of valleytronic applications is introduced, potential applications of multiferroic coupling of two-dimensional ferrovalley materials are outlined.

Keywords two-dimensional materials, ferrovalley materials, multiferroic coupling, valleytronic applications

* 国家自然科学基金(批准号: 12134003)、国家重点研发计划(批准号: 2021YFA1200700)、上海市科技创新行动计划(批准号: 19JC1416700, 21JC1402000)资助项目

1 引言

固体材料的能带结构中经常存在一些局部能量极值点,人们通常称之为能谷(简称谷, valley),其中位于导带底或价带顶的谷直接影响材料的电学性质,因此受到研究者关注。由于电子在动量空间中的分离与局域,谷间散射被大大抑制,谷电子因此具有相对较长的寿命,进而可被外场操控以实现各种器件功能。因此,类比于电荷和自旋,谷可以被认为是一种新的自由度。谷自由度具有与电荷和自旋自由度相似的二进制逻辑状态,使其在信息编码、操控、运输等方面具有巨大潜力^[1-3]。随着信息技术的发展,电子设备对器件微型化、集成化和便携性的要求越来越高,各种新颖的二维谷电子材料也越来越受到广泛关注^[4-7]。

对谷自由度的研究最早可追溯到20世纪70年代^[8]。早期的研究集中在硅/绝缘体界面^[9]、金刚石^[10]等材料中,研究者利用这些材料对载流子各向异性的散射来实现对单个谷的操纵,并称之为谷极化。但是在这种方式下,谷自由度很难与外场形成强耦合,无法轻松实现对谷自由度的调控。

2004年,实验上通过机械剥离的方式实现二维石墨烯的制备^[11],研究者发现:在空间反演破缺的石墨烯中,不等价的两个谷(K_+ 和 K_-)之间具有符号相反的贝里曲率,这使得其谷自由度与外场存在强耦合。这种强耦合体现在两方面:在外加电场下产生谷霍尔效应,不等价的两个谷处的载流子会在垂直于电场的两侧累积;此外,上下相对的谷与 K_+ 和 K_- 谷的贝里曲率产生了相反的轨道磁矩,这使得谷自由度与手性旋光耦合,为光场调控谷极化提供了理论基础。但是石墨烯受到时间和空间反演对称的双重保护,实验上很难通过可观测量区分能谷,并不是理想的谷材料。由此,以 MoS_2 为代表的2H相过渡金属硫化物(transition metal dichalcogenides, TMDs)受到谷电子学研究人员的关注。这类材料具有与石墨烯类似的六角晶格和空间反演对称性破缺,可以在实验上观察到谷霍尔效应以及谷分辨的光学选择定则^[12]。

在2H-TMDs体系中,虽然不等价的谷在动量空间中是分离的,但是其能量仍然保持简并,无法实现谷极化。与顺电和顺磁材料类似,这类谷能量简并的材料被称为顺谷材料。实现能谷的退简并对谷物理的发展大有裨益,因此,研究者逐渐发展出外加磁场^[13-15]、光学斯

塔克效应^[16]、磁性原子掺杂^[17,18]、磁近邻相互作用^[19,20]等一系列实现谷极化的方法。值得注意的是,通过以上方式实现的谷极化都不是材料本身性质,不利于对谷自由度进行操纵。2016年,华东师范大学团队通过第一性原理计算发现室温下具有自发谷极化的2H-VSe₂材料。类比于具有自发自旋极化的铁磁材料,他们首次提出铁谷体(ferrovalley)的概念^[21]。除本征的铁谷材料外,由谷材料和磁性材料组成的异质结构也可以看作是具有自发谷极化的铁谷材料,如 MoTe_2/EuO ^[20]、 $\text{WSe}_2/\text{CrI}_3$ ^[22]等。二维磁性铁谷体的磁耦

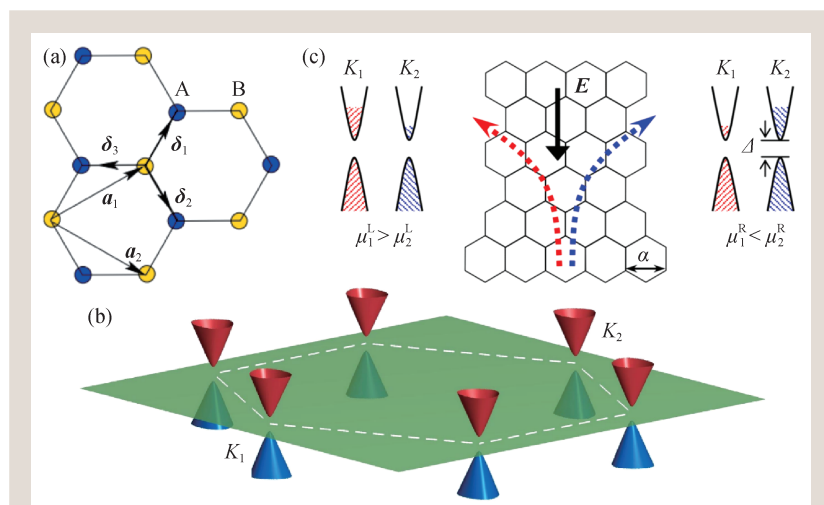


图1 (a)石墨烯晶格结构,由A、B两套子晶格构成, a_1 、 a_2 为原胞基矢, δ_i ($i=1, 2, 3$)为最近邻矢量^[22]; (b)空间反演对称性破缺的石墨烯在动量空间中的能谷分布示意图,两个不相等的谷被标记为 K_1 谷与 K_2 谷,红色为导带,蓝色为价带^[4]; (c)谷霍尔效应示意图,在平面内电场作用下,贝里曲率导致电子产生垂直于电场的横向速度,由于体系空间反演破缺, K_1 和 K_2 谷处电子具有大小相同方向相反的横向速度^[4],其中 μ 为化学势

合能够有效控制谷极化的翻转，但受到磁场大小和温度的限制，不利于谷电子器件的微型化与集成。由此，研究铁电、反铁电等多种铁电序与铁谷的耦合是进一步发展新型谷电子学电子器件的新方向。

2 谷自由度与谷极化

具有六角晶格结构的二维材料是研究谷电子学的重要素材。本节以空间反演破缺的石墨烯和2H-TMDs材料为例介绍谷电子学理论背景和谷极化的光学调控。

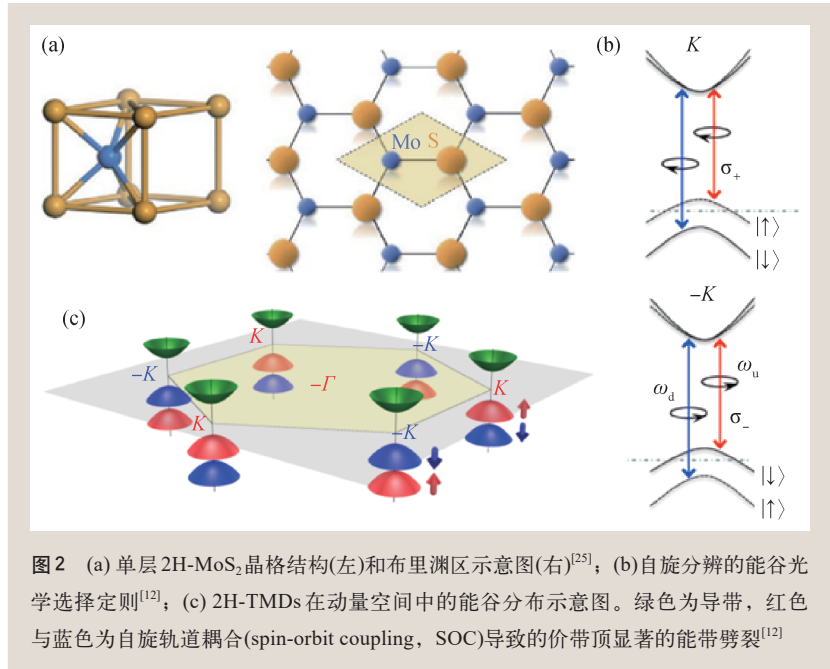


图2 (a) 单层2H-MoS₂晶格结构(左)和布里渊区示意图(右)^[25]; (b)自旋分辨的能谷光学选择定则^[12]; (c) 2H-TMDs在动量空间中的能谷分布示意图。绿色为导带，红色与蓝色为自旋轨道耦合(spin-orbit coupling, SOC)导致的价带顶显著的能带劈裂^[12]

2.1 石墨烯中的能谷

石墨烯是具有六角蜂窝结构的单原子层。如图1(a)所示，每个石墨烯单胞包含两个碳原子，分别构成A、B两套子晶格，两套子晶格通过空间反演对称联系。单层石墨烯体系的电子结构中不存在狄拉克锥，能量四度简并的狄拉克点实际对应了一对1/2磁荷的磁单极子^[23]。布洛赫电子在外电场和磁场下的半经典动力学方程可表示为

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} - \dot{\mathbf{k}} \times \Omega_n(\mathbf{k}), \quad (1)$$

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e\mathbf{E} - e\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}. \quad (2)$$

其中 $\Omega_n(\mathbf{k})$ 是用来描述布洛赫电子的贝里曲率。对于具有空间反演对称的系统贝里曲率满足 $\Omega_n(\mathbf{k}) = \Omega_n(-\mathbf{k})$ ；对于具有时间反演对称性的系统贝里曲率满足 $\Omega_n(\mathbf{k}) = -\Omega_n(-\mathbf{k})$ ；对于同时受到空间反演对称和时间反演对称保护的系统贝里曲率处处为零^[24]。贝里曲率等效于赝磁场，当系统中存在非零贝里曲率时，载流子运动会受到影响从而产生谷霍尔效应。2007年，牛谦团队在空间反演对称性破缺的石墨烯中发现 $K_1(K_+)$ 和 $K_2(K_-)$ 谷具有相反的非零贝里曲率与轨道磁矩，同时出现谷分辨的光学和输运性质^[4]。如图1(b)所示，能量极值点会出现在倒空间的第一布里渊区的6个角上，即 K_1 谷与 K_2 谷， K_1 谷与 K_2 谷通过时间反演

关联。如图1(c)所示， K_1 谷与 K_2 谷中的载流子在外加电场下具有大小相同方向相反的横向速度，分别向沟道两边偏转，这就是谷霍尔效应。但石墨烯同时受到空间反演对称性和时间反演对称性保护，在实验上很难实现不同能谷的区分和二元谷自由度的操控，在实际应用中受到极大限制。

2.2 单层TMDs材料的谷极化与调控

由于很难利用石墨烯实现不同能谷的区分和二元谷自由度的操控，2H-TMDs材料被视作更理想的谷电子学研究平台。如图2(a)所示，与石墨烯系统类似，极具代表性的单层2H-TMDs材料MoS₂同样具有蜂窝状的六角晶格结构^[25]。同时，由于天然的空间反演对称性破缺，其贝里曲率仅满足 $\Omega_n(\mathbf{k}) = -\Omega_n(-\mathbf{k})$ 。单层TMDs的导带底和价带顶位于 $\pm K$ 点，成分是过渡金属原子部分填充的3d轨道。对于单层TMDs，其价带顶主要由过渡金属原子的 $d_{x^2+y^2}$ 和 d_{xy} 轨道线性组合构成，而导带底则主要来自过渡金属原子的 d_{z^2} 轨道^[12]。若对单层TMDs进行三重旋转操作(绕z轴旋转120°)，其中对晶格的影响与原子坐标的三重旋转，分别对应电子波函数的相位因子与球谐函数部分，即 $\hat{C}_3|\phi_c(\pm\mathbf{k})\rangle = |\phi_c(\pm\mathbf{k})\rangle$ ， $\hat{C}_3|\phi_v(\pm\mathbf{k})\rangle =$

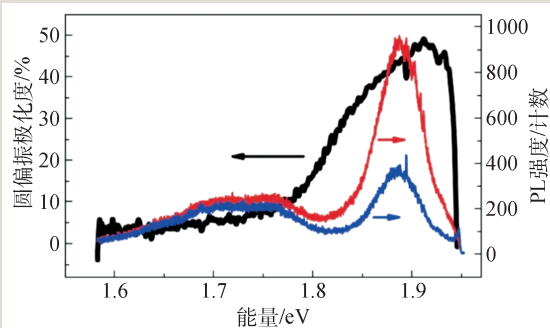


图3 83 K下单层MoS₂圆偏振极化PL谱和PL谱的圆偏振极化度。红色和蓝色曲线分别对应于发光光谱中左旋光(σ₊)和右旋光(σ₋)的极化强度,黑色曲线表示净极化大小^[25]

$e^{\frac{2}{3}\pi}|\phi_v(\pm\mathbf{k})\rangle$, 其中 C_3 为谷处波矢群的对称性。由上式可得: 价带顶的总角动量量子数为0, 导带底的总角动量量子数为 ± 1 。

自旋分辨的能谷光学选择定则如图2(b)所示: K 谷导带价带总动量相差+1, 对应左旋圆偏振光吸收, 而 $-K$ 谷导带价带总动量相差-1, 对应右偏振光吸收。 K 谷处的带间跃迁只能被左旋圆偏振光(σ₊)激发, 而 $-K$ 谷处带间跃迁也只能被右旋圆偏振光(σ₋)激发。此外, 如图2(c)所示, TMDs 中存在由重金属原子 d 电子的 SOC 效应引起的 meV 量级的能带劈裂。由于时间反演对称性保护, $\pm K$ 处的自旋劈裂反向, 自旋自由度与谷自由度耦合, 因此 MoS₂ 是实现谷电子器件光电应用的理想材料。

谷电子器件设计的关键是电子谷自由度的灵活调控, 由此, 产生并调控非易失性的谷极化成为谷电子学研究重点。由于时间反演对称性的存在, 单层 TMDs 的 $\pm K$ 谷的能量是简并的, 需要外部手段打破谷间简并, 形成谷极化。单层 TMDs 谷依赖的旋光选择性为实验上通过光学手段产生、调控、检测谷极化提供了思路。同时, 由于 TMDs 介电屏蔽效应比较弱, 光激发产生的电子和空穴受库仑力束缚在一起, 形成一种电中性的准粒子——激子。以此为基础, 实验科学家利用光泵浦效应, 使用圆偏振光将激子优先注入到一个谷中, 打破谷间激子数量平衡, 诱导产生谷极化^[26]。如图3所示, 谷极化可以通过光致发光(photoluminescence, PL)强度的偏振分量表征:

$$\eta = \frac{PL(\sigma_+) - PL(\sigma_-)}{PL(\sigma_+) + PL(\sigma_-)} \quad (3)$$

2012年, 实验上验证了 MoS₂ 中谷依赖的圆偏振光学选择定则^[27]。由于声子的参与, 谷间散射以及激发谷极化的过程中会发生复杂的发光过程, 谷极化无法达到百分之百。谷极化强度受到谷间弛豫及温度的影响: 在低温区域, 谷间散射主要来源于材料缺陷、杂质及边界; 当温度大于 90 K 时, 荧光谱极化率随着温度升高而迅速下降, 谷间散射主要由声子贡献^[27], 较高温度下谷极化程度低。同时, 由中性激子主导的光学跃迁的动态谷极化通常会在几个皮秒内消失^[28], 这极大限制了光诱导谷极化在谷电子器件的实际应用。2018 年实验科学家将 MoS₂ 生长在(001)方向的 GaN 衬底上, 能谷的圆偏振极化强度在室温下达到了 33%^[29]。

除光激发外, 对材料施加磁场也是诱导谷极化的重要手段^[13-15]。在磁场作用下, 时间反演被打破, K_+ 和 K_- 谷的谷电子发生塞曼劈裂, 在外加磁场作用下, 体系会产生 0.1—0.2 meV/T 的谷极化, 谷极化的大小可以被外磁场调节。然而, 这种方法也存在一些缺陷: 一方面谷间能量的退简并需要相当大的磁场, 另外一方面, 外场一旦撤去, 谷极化也会随之消失。磁场产生的动态谷极化不利于实际的器件应用, 因此寻找具有自发谷极化的谷电子材料则成为其迈向应用的关键。

3 本征谷材料

3.1 铁磁型铁谷材料 2H-VSe₂

虽然在 TMDs 材料中可以通过各种外部手段实现能谷的退简并, 但当外场撤去, 谷极化无法保持。因此, 寻找存在自发谷极化的材料是势在必行的。通过前文对六角 TMDs 材料的研究可以发现, 产生时间反演对称性破缺是打破谷简并的关键。2016 年, 第一性原理计算预测了具有自发谷极化的铁磁半导体 2H-VSe₂^[21], 其结构与 2H-MoS₂ 相同, 不同的是 V 原子 3d 轨道存在未配对电子, 从而使得单层 2H-VSe₂ 具有铁磁性。其

本征铁磁性打破了体系的时间反演对称性，铁磁性和SOC共同作用，使单层2H-VSe₂在K₊和K₋谷处产生能量退简并，诱导出自发的谷极化。单层2H-VSe₂的哈密顿量可以写成

$$H(\mathbf{k}) = I_2 \otimes H_0(\mathbf{k}) + H_{\text{soc}}(\mathbf{k}) + H_{\text{ex}}(\mathbf{k}), \quad (4)$$

其中 $H_{\text{soc}}(\mathbf{k})$ 表示SOC作用， $H_{\text{ex}}(\mathbf{k})$ 表示磁交换作用。SOC与铁磁交换关联共同作用，无需外场即可实现自发的谷极化。自发谷极化的存在使得铁谷材料两个不等价的谷处具有不同的光学带隙，对应旋光吸收的光子峰值能量是可分辨的。谷极化的符号与外加磁场相关。光学计算表明，该体系同样具有谷依赖的旋光选择性。如图4(a), (b)所示，当体系磁矩为正时，两谷间能量发生退简并，自旋劈裂大小不同，K₊谷只能被左旋圆偏振光激发，而K₋谷对应右旋圆偏振光激发，且右旋偏振光吸收峰表现一定量的蓝移。K₊谷对应较小的光学带隙，K₋谷对应较大的光学带隙，整个体系呈现自发谷极化状态。当磁矩为负时，两能谷之间的光学带隙以及谷极化的大小会发生相应的反转。图4(c)为与光学带隙相关的带间跃迁示意图。同时，如图4(d)所示，单层2H-VSe₂的两套谷具有方向相反且大小不等的贝里曲率。这也使得铁谷体存在可测量的霍尔电压，与铁磁体的反常霍尔效应类似，我们称之为反常谷霍尔效应。基于反常谷霍尔效应可以设计出电读磁写的铁谷体信息存储器件^[21]。

3.2 铁电型铁谷材料GeSe

通过磁性手段调控谷极化虽然有效，但对外加磁场的大小要求非常严格，能耗高的同时不利于器件的微型化和集成化。由此，进一步寻找能够实现铁电-能谷耦合的材料是必要的。VSe₂这类铁磁型铁谷材料的谷极化起源于SOC作用和铁磁场，发生在通过

时间反演联系的K₊和K₋谷上，而电场或铁电极化打破的则是空间反演对称性，只能间接地调控谷极化，无法实现非易失的谷极化电调控。

幸运的是，2016年，研究人员发现第IV主族单硫属化合物MX (M=Ge, Te; X=S, Se, Sn)是一类新的本征谷材料^[30]。单层GeSe为正交晶格结构，与VSe₂不同，单层GeSe的不等价谷分别位于X→Γ和Y→Γ两条高对称路径上。正交晶格中本征铁电性的引入，可以实现铁电谷耦合。体系处于顺电时，谷间能量简并(顺谷态)；体系处于铁电态时，本征铁电场能够打破空间反演对称性，能谷间的能级退简并产生谷极化。这样就形成了铁电性诱导的自发谷极化。其中单层GeSe的导带底和价带顶只有 $p_x(V_x)$ 和 $p_y(V_y)$ 成分，其光学选择性吸收是线偏振光而不是圆偏振光，这又与六角结构的谷电子材料不同。

GeSe能谷 V_x 和 V_y 带隙不相等，具有自发的谷极化和线偏振光依赖的光学选择性。铁电极化由沿x方向转变到沿y方向时，铁谷的状态也会发生改变。正交晶格本征铁谷体GeSe的发现拓

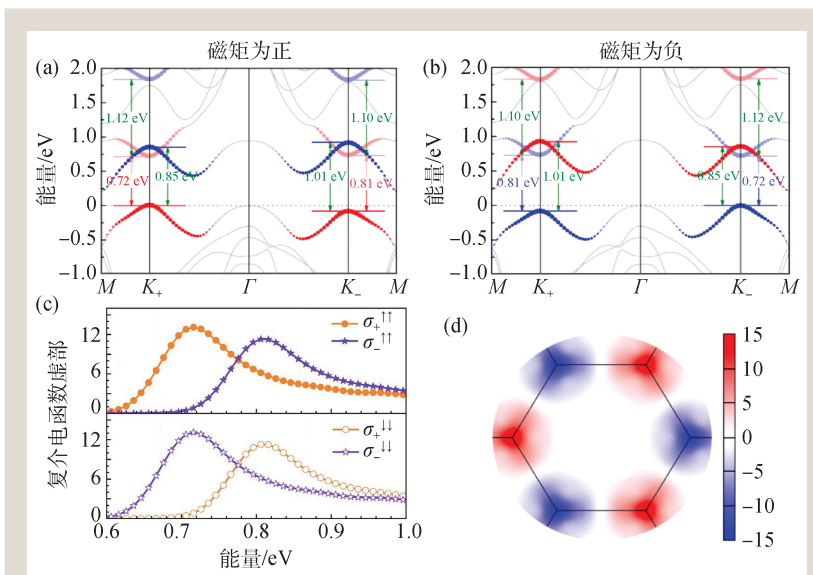


图4 (a), (b)磁矩符号相反时磁性和SOC共存的单层2H-VSe₂的能带结构^[20]。其中红色与蓝色圆点表示由V原子的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道占据的能带，它们分别对应于上自旋和下自旋。浅红色与浅蓝色圆点表示上自旋与下自旋的 d_z 占据情况。圆点的大小与占据密度成正比。能量零点取为费米能级处；(c)与光学带隙相关的带间跃迁示意图^[20]，单层2H-VSe₂在左旋光(σ_+)和右旋光(σ_-)激发下的复介电函数虚部，上图与(a)对应，下图与(b)对应；(d)单层2H-VSe₂中由V原子的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道占据的能带对应的贝里曲率的等值线图^[20]，其中贝里曲率的单位为 $\text{\AA}^2$

展了铁谷体的范围, GeSe的电学调控和新颖的谷依赖的线偏振光选择定则是二维铁谷起偏器构想的基础。图5为基于本征铁谷体 GeSe 设计出的电控起偏器, 这种新型的电控起偏器可以通过操纵外部电场实现谷极化的调控。器件可以选择性地产生 x 或 y 线偏振光, 并通过额外放置的四分之一波片, 获得特定手性的圆偏振光, 并且通过操纵电场实现操作的可逆性。这种新型的电控起偏器可以通过电学手段精准快速控制偏振性, 进一步拓展了铁谷材料的光学应用。虽然在 GeSe 中可以实现电控谷极化, 但是 GeSe 贝里曲率为零, 使得一些贝里曲率相关的有趣物理现象被抑制, 因而对新颖的铁电谷耦合的多铁材料的寻找仍在继续。

3.3 半谷金属 2H-FeCl₂

2H-FeCl₂ 具有与 TMDs 相同的六角结构, 也表现出相似的自发谷极化。如图 6(a), (b) 所示, 理论计算发现, 通过调节电子的场关联相互作用 U_{eff} , 铁谷体会逐渐转变为一种半谷金属(half-valley metal)^[31]。类比自旋半金属(half mental)中一个自旋通道导通, 另一个自旋通道关闭的状态, 图 6(c)、(d) 表明半谷金属态的 FeCl₂ 存在透过左旋偏振光而反射右旋偏振光的状态。在半谷金属态附近进一步改变 U (或等效磁场) 的过程中, 两不等价能谷处的能带成分交换不同步, 导致系统从拓扑平庸态变为具有非零陈数的拓扑非平庸状态, 从而可以实现具有谷自由度的量子反常

谷霍尔效应。半谷金属的发现拓展了谷材料的种类, 促进了谷材料的发展, 打通了和拓扑物理学的联系, 因而具有极大的应用前景。近年来对半谷金属的研究发展迅速, 已经发掘出包括 $M\text{Br}_2$ ($M = \text{Ru}, \text{Os}$)^[32] 在内的一系列新颖的半谷材料。

4 二维材料的多铁耦合

本征铁谷材料的发现极大促进了谷电子学的发展, 而铁谷材料的谷极化调控是谷电子器件存储信息的基础。虽然磁性谷的耦合提供了一种有效的控制谷极化的方法, 但电学手段可以更快速、高效地读写信息, 更有利于谷电子器件的小型化。到目前为止, 磁学性质的电场调控手段已经非常成熟^[33–37]。在铁磁半导体中, 电场导致的载流子数目变化会进一步影响系统中磁交换相互作用和磁各向异性^[37]; 在铁磁金属中, 电场导致的费米能级位置变化会影响体系的磁各向异性^[39]。二维材料的多铁耦合研究是电控谷自由度器件实现的基础。

4.1 二维异质结的谷极化

随着二维材料实验制备水平的提高, 二维异质结的研究也日新月异。单层 TMDs 中两套谷虽然不等价, 但谷间能量是简并的。通过引入二维磁性材料制备成磁性异质结, 能够通过磁近邻效应打破体系的时间反演对称性, 发生塞曼劈裂, 引起能谷的退简并。2016 年, 理论计算发现磁性

衬底 EuO 能在单层 MoTe_2 中诱导出 300 meV 的可协调的谷劈裂, 带间跃迁遵循谷分辨的光学选择定则^[19, 20], 并且可以通过调节磁性衬底 EuO 的磁化方向调节谷极化方向。同时, MoTe_2/EuO 异质结 $\pm K$ 谷处存在非零的贝里曲率。

2018 年, 实验上成功制备出磁性异质结 $\text{WSe}_2/\text{CrI}_3$ ^[40]。由于磁近邻效应, CrI_3 在 WSe_2 单层中诱发了高达 13 T 的交换磁场, 导致

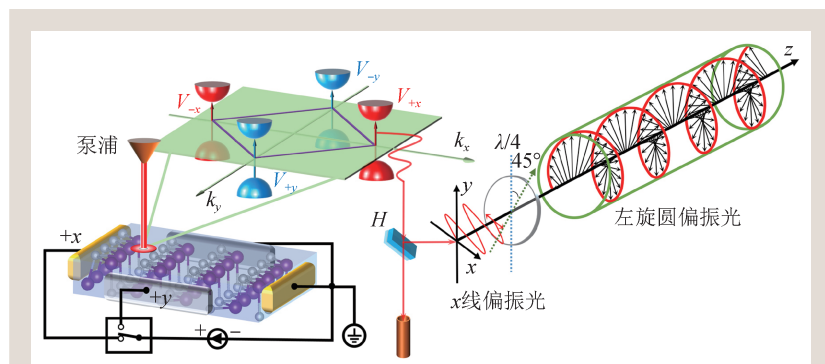


图5 基于本征铁谷体 GeSe 设计出的电控起偏器^[29]。通过双掷开关翻转电场, 选择性地产生 x 或 y 线偏振光

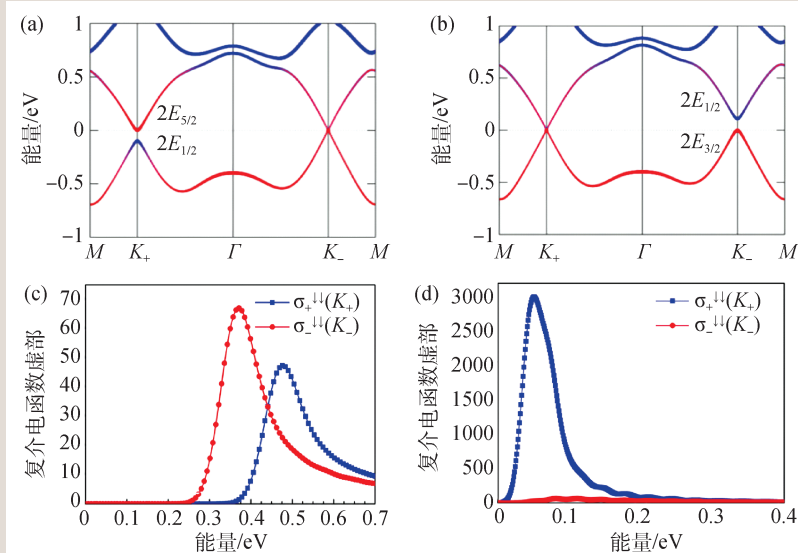


图6 外加有效电场关联能 $U_{\text{eff}}=1.67$ eV (a)和 $U_{\text{eff}}=1.9$ eV (b)时, 半谷金属态单层 2H-FeCl₂ 能带结构; (c)铁谷态单层 2H-FeCl₂ 在左旋光(σ_+)和右旋光(σ_-)激发下的复介电函数虚部; (d)半谷金属态单层 2H-FeCl₂ 在左旋光(σ_+)和右旋光(σ_-)激发下的复介电函数虚部^[31]

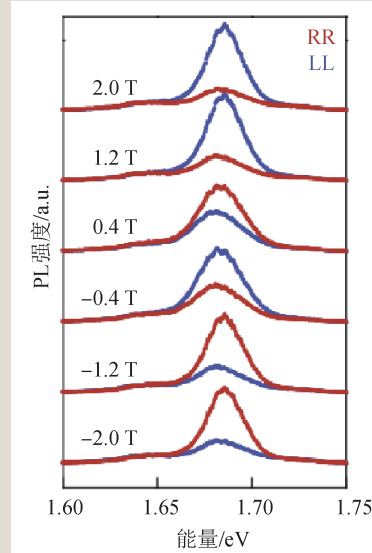


图7 WSe₂/CrI₃ 异质结的偏振 PL 谱。红色曲线 RR 表示右旋圆偏振光激发下的右旋荧光强度; 蓝色曲线 LL 表示左旋圆偏振光激发下的左旋荧光强度, 两者在磁场中被翻转, 对应谷极化被翻转^[42]

了相当大的能谷劈裂。H 型堆叠的 WSe₂/CrI₃ 磁性异质结中存在遵循谷依赖的光学选择定则、自旋分辨的谷^[41]。右旋圆偏振光激发 K_- 谷上自旋态, 左旋圆偏振光激发 K_+ 谷下自旋态。从 PL 光谱中可以看出, CrI₃ 基底的磁矩可以通过外部磁场翻转, 从而翻转谷底的极化, 如图 7 所示, 谷极化在 -1.2 T 和 1.2 T 之间的磁场中被翻转。WSe₂ 层的谷极化可以通过 CrI₃ 层的磁化强度变化迅速切换, 实现了谷指标的高速调控, 有利于实现谷器件的高速读写功能。H 型堆叠的 WSe₂/CrI₃ 异质结与单层 TMDs 有相似的谷性质^[42], 该体系的两个谷具有相反的贝里曲率。计算结果表明异质结的谷劈裂主要受到第一近邻 W-Cr 的距离与垂直方向夹角影响。除磁近邻诱导的谷极化外, WSe₂/CrI₃ 异质结还可以通过电学手段调控^[43]。

2020 年, 研究人员在 CuInP₂S₆/MnPS₃ 范德瓦耳斯异质结中利用铁电调控磁近邻效应大小从而实现电控谷极化^[44]。CuInP₂S₆ 具有类石墨烯的六角布里渊区, 在 K_+ 谷存在自旋劈裂的能量简并的能谷^[45]。受到磁近邻作用影响, MnPS₃ 会使 CuInP₂S₆ 层产生感应磁场。CuInP₂S₆ 层的铁电极化

对应谷极化的翻转: 当 CuInP₂S₆ 层铁电极化向上时, Cu 原子与具有正磁矩的 Mn1 原子距离更近, 产生正向磁场; 当 CuInP₂S₆ 层铁电极化向下时, In 原子与具有负磁矩的 Mn2 原子距离更近, 产生反向磁场。这打破了 CuInP₂S₆ 层的局部时间反演对称性, 使得能谷处产生较大的能带劈裂。铁电调控了谷极化的反转。同时, 铁电极化方向的不同也对应了谷分辨的旋光吸收。铁电极化方向向上时对应左旋圆偏振光吸收, 向下时对应右旋圆偏振光吸收。如图 8 所示, 外加栅极的 CuInP₂S₆/MnPS₃ 异质结是新颖的电控谷极化器件, 通过外电场调控不同的谷极化状态, 可以实现二进制的信息储存。这种电控磁与磁谷耦合相结合的电控谷机制获得了一种新型的铁谷器件, 具有广泛的应用前景。

4.2 多层同型材料的多铁耦合

除异质结外, 多层同型材料的层间滑移也可以引起铁电极化^[46, 47], 且谷极化也可以通过滑移铁电性进行调控^[48]。双层 VS₂ 沿 z 轴具有反平行和

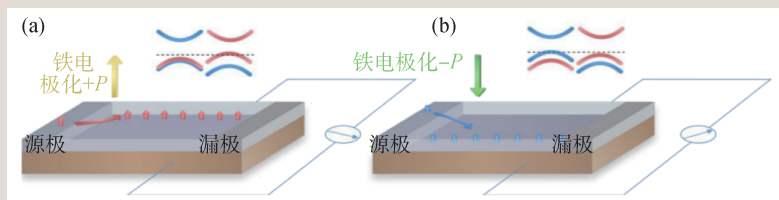


图8 (a) $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MnPS}_3$ 异质结构的电控谷自由度器件^[43] (a)铁电极化向上; (b)铁电极化向下

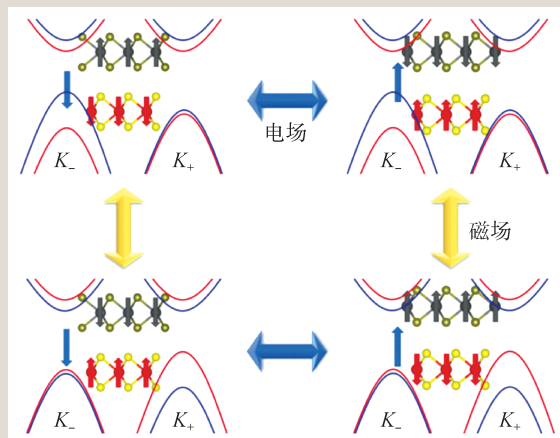


图9 二维多铁材料双层 VS_2 在外场下的多态调控。在 K_+ 谷和 K_- 谷处, 红色和蓝色曲线分别代表沿 z 轴的自旋向上和自旋向下能带。外加磁场和电场时可以在 4 种不同的铁电反铁磁构型间实现任意切换^[48]

平行铁电极化的结构, 基态双层 VS_2 的 3R 型堆叠打破了空间反演对称性, 从而引入了垂直于平面的自发极化。

同时, 层间磁耦合也具有反铁磁性。如图 9 所示, 双层 VS_2 总共有 4 种不同的铁磁与反铁磁配置。用 $P \uparrow$ 代表 z 轴正方向的极化方向, $M \uparrow \downarrow$ 代表底部层沿 z 轴正方向的磁矩和顶部层沿 z 轴负方向的磁矩, 双层 VS_2 的 4 种配置可表示为: $P \downarrow M \uparrow \downarrow$ 、 $P \uparrow M \downarrow \uparrow$ 、 $P \downarrow M \uparrow \uparrow$ 和 $P \uparrow M \uparrow \downarrow$ 。这些构型具有简并的能量, 当铁电极化被切换时, 磁矩的方向需要翻转 180° , 以保持能带结构不变。因此, 利用外部磁场和电场, 4 种不同的结构都可以实现滑移铁电—能谷耦合。

虽然可以在双层 VS_2 中构建与谷相关的 4 种状态, 但铁电极化不能独立控制谷极化。根据理论计算结果, 滑移铁电体直接控制谷极化的构想进一步被提出: 1T-FeCl_2 滑移铁电体可以直接控制

谷极化^[49]。在 1T-FeCl_2 中存在的滑移铁电性双分子层可能导致两个单分子层中磁矩分布不均匀, 铁电方向会随着层间滑移发生变化, 通过时间反演连接的两个 K 点将具有相反的谷和谷极化自旋通道。第一性原理计算表明, 1T-FeCl_2 的能带结构在双层和三层下具有不同极化状态, 证明了铁电极化与谷极化的耦合, 并描述了不同极化态对应的反常谷霍尔效应, 初步提出了滑移铁电体直接控制谷极化的理论。虽然 1T-FeCl_2 中铁电翻转与磁矩之间的关系尚不明确, 需要进一步论证滑移铁电控制谷极化的合理性, 但对滑移铁电调控谷极化模型的探索促进了铁电谷耦合的进一步深入研究, 为实现新型铁谷及多铁器件的应用奠定了理论基础。

近年来, 随着现代微纳加工技术的进步, 芯片尺寸不断缩小, 逐渐逼近摩尔极限, 对新型电子器件的探索逐渐成为科学家和产业界共同的研究热点。低能耗高迁移率的优异性质使得谷器件在信息存储、传输以及神经计算方面具有极大的应用潜能。接下来主要介绍谷电子学器件最新进展。

5 谷电子器件进展

谷载流子纳米集成电路设计的重点是谷传输信息的高保真性、方向性和室温操作性。2022 年, 实验上实现了 $\text{Au-WS}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 混合波导的设计与制备(图 10), 混合波导将光场约束在间隙层中, 有效抑制了单层 WS_2 中谷间散射造成的能谷退极化, 实现了 WS_2 谷光子的长距离保真传输与定向分发^[50]。 $\text{Au-WS}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 混合波导在 630 nm 的 WS_2 激子波段上同时支持局域在 SiO_2 间隙层中的两个传输模, 称为间隙模式, 这两个传输模式分别具有对称和反对称电场分布。当同样位于间隙层中的 WS_2 单层受激辐射时, 两个不同的能谷与左旋偏振光(σ_+)和右旋偏振光(σ_-)进行锁定, 并且可以同时激发以上两种间隙模, 这两种间隙模式具有不同的有效波矢, 在传输中会叠加

产生拍频波。 K 和 K' 谷激发的拍频波具有镜像对称的模式分布。激子的能谷信息被准确编码保存在拍频波光子的手性分布中,低损耗地向前传输,能谷保真度可以达到98%以上。仿真计算出的能谷路径选择比为0.92,但受物镜聚焦后的泵浦光斑尺寸影响,实际测量值为0.46,可以通过缩小泵浦光斑尺寸进一步改善。谷光子的保真传输与定向分发为进一步发展大规模谷电子器件提出一种方案,该器件的成功制备为进一步构建自旋—谷光子器件提供了新思路。

二维碲烯(Te)是一种新型的拓扑外尔半导体材料,具有窄能带半导体的能带结构,由于空间反演对称性破缺和SOC,在价带顶附近存在能带交叉的外尔点。自2017年成功制备二维碲烯^[51]以来,科学家成功设计并制备出多种新颖的性能优良的碲烯器件。2022年,科学家基于外尔半导体费米能级位置和贝里曲率强度的静电栅压调控,设计出图11(a)所示H型的谷场效应晶体管^[52]。二维碲烯的拓扑性质源自非平庸的贝里曲率,在平行磁场和电场下产生不平衡谷极化。如图11(b)所示,谷输运强度可通过栅压调节的费米能级和贝里曲率调控。当费米能级逐渐靠近外尔点时,贝里曲率增强,产生很强的谷信号;当费米能级远离外尔点时,贝里曲率很弱,器件输出很弱的谷信号,构建出谷晶体管的二元逻辑开关态。谷晶体管的开关比达到了 10^5 。

图11(c)为含固体电解质聚氧化乙烯(PEO)/LiClO₄的非易失性谷晶体管。通过锂离子的嵌入和脱出,实现了费米能级和非平庸贝里曲率的非易失性调节,并实现了具有32个稳定态的突触功能。用于神经网络计算的时候,其读写功耗比可低至 μW 量级。图11(d)为用于手写数字分类的三层人工神经网络。用于笔迹数据分类计算的时候,准确率达到

95.2%。二维碲烯谷晶体管为低功耗神经形态计算提供了新的方案。

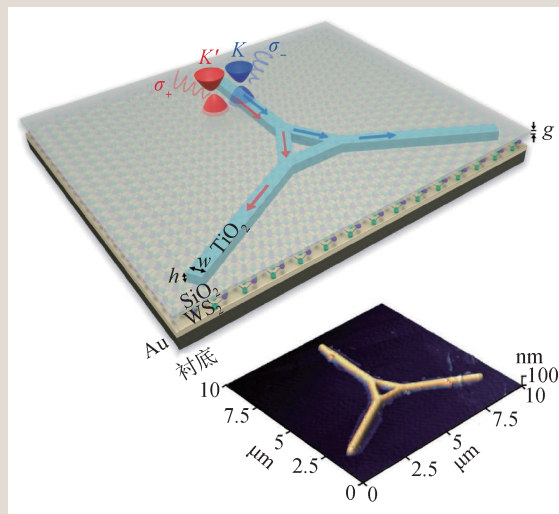


图10 Au-WS₂-SiO₂-TiO₂混合波导纳米光电路示意图(上)和电路样品的原子力显微镜图像(下)^[50]。单层WS₂夹在Au层和SiO₂层之间,最上层为TiO₂纳米线。蓝色箭头表示 K 谷激子产生的谷光子只能沿逆时针方向传输,红色箭头表示 K' 谷激子对应产生的谷光子只能沿顺时针方向传输。图中波导宽度和高度分别为 $w = 240\text{ nm}$, $h = 100\text{ nm}$, SiO₂薄膜的厚度 $g = 20\text{ nm}$

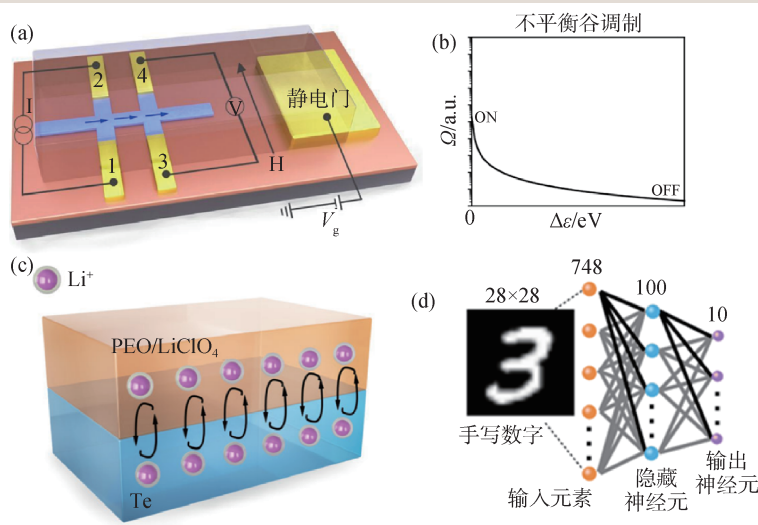


图11 (a)二维碲烯谷晶体管器件结构示意图^[52]。静电门调控电压(V_g)用于控制费米能级和贝里曲率, H 为外加磁场。在这种非局部结构中,端1-2为恒定电流输入口,端3-4电压用于检测蓝色箭头方向的谷输运;(b)静电栅压通过控制贝里曲率(Ω)的强度和费米能级与外尔点的能量差($\Delta\epsilon$)实现谷晶体管的开关态(ON/OFF)调控;(c)含固体电解质PEO/LiClO₄的非易失性谷晶体管示意图,黑色箭头表示锂离子的运动;(d)用于手写数字分类的三层人工神经网络。线性且稳定的谷态用于神经元之间连接的突触

6 展望

电子器件设计的关键是构建二元逻辑开关态。与自旋类似,能谷作为新型自由度,不同的谷极化状态可以用来编码和储存信息。具有本征谷极化的铁谷材料与铁电铁磁、反铁磁等性质的耦合,产生包括圆偏振、线偏振的谷依赖光学选择定则^[12,44]、谷霍尔效应^[4]等新奇的物理现象,对自旋电子器件、谷电子器件、光学器件的发展与应用具有重大意义,为实现下一代非易失性信息存储器件提供了一个全新的研究平台。虽然外场调控的新颖的二维多铁器件在理论和计算的发展极

具活力,但受到实验室制备能力限制,实验上设计并成功制备新颖铁谷与多铁耦合器件的进展仍然较为缓慢,理论和实验上仍然在继续探索具有较高居里温度与较大能谷劈裂的可调控室温多铁器件。

近年来,人工智能与机器学习取得突破性进展,不但促进了互联网技术的迅速发展,也在各个基础科学领域广泛深入地发挥了重要作用,有效提高了研究效率。寻找铁谷材料的传统方法需要花费大量时间与计算资源,结合机器学习模型建立新的材料发现机制是未来的必然趋势。同时,多学科交叉跨领域研究也是未来的主流趋势,也必将为新型电子器件的研究注入新的活力!

参考文献

- [1] Rycerz A, Tworzydło J, Beenakker C W J. *Nat. Phys.*, 2007, 3: 172
- [2] Tao L L, Tsymbal E Y. *Phys. Rev. B*, 2019, 100: 161110
- [3] Garcia-Pomar J L, Cortijo A, Nieto-Vesperinas M. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100: 236801
- [4] Xiao D, Yao W, Niu Q. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99: 236809
- [5] Shkolnikov Y P, De Poortere E P, Tutuc E *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89: 226805
- [6] Gunawan O, Shkolnikov Y P, Vakili K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97: 186404
- [7] Cai T, Yang S A, Li X *et al.* *Phys. Rev. B*, 2013, 88: 115140
- [8] Sham L J, Allen S J, Kamgar A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 40: 472
- [9] Goswami S, Slinker K A, Friesen M *et al.* *Nat. Phys.*, 2006, 3: 41
- [10] Isberg J, Gabrysich M, Hammersberg J *et al.* *Nat. Mater.*, 2013, 12: 760
- [11] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* *Science*, 2004, 306: 666
- [12] Xiao D, Liu G B, Feng W *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 196802
- [13] Srivastava A, Sidler M, Allain A V *et al.* *Nat. Phys.*, 2015, 11: 141
- [14] Aivazian G, Gong Z, Jones A M *et al.* *Nat. Phys.*, 2015, 11: 148
- [15] MacNeill D, Heikes C, Mak K F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114: 037401
- [16] Sie E J. Coherent Light-Matter Interactions in Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides. Springer Theses, 2018. p.37
- [17] Cheng Y C, Zhang Q Y, Schwingenschlögl U. *Phys. Rev. B*, 2014, 89: 155429
- [18] Andriotis A N, Menon M. *Phys. Rev. B*, 2014, 90: 125304
- [19] Qi J, Li X, Niu Q *et al.* *Phys. Rev. B*, 2015, 92: 121403
- [20] Zhang Q, Yang S A, Mi W *et al.* *Adv. Mater.*, 2016, 28: 959
- [21] Tong W Y, Gong S J, Wan X *et al.* *Nat. Commun.*, 2016, 7: 13612
- [22] Xie J, Jia L, Shi H *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2018, 58: 010906
- [23] Neto A C, Guinea F, Peres N M *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2009, 81: 109
- [24] Xiao D, Chang M C, Niu Q. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82: 1959
- [25] Cao T, Wang G, Han W *et al.* *Nat. Commun.*, 2012, 3: 887
- [26] Zeng H, Dai J, Yao W *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7: 490
- [27] Mak K F, He K, Shan J *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7: 494
- [28] Ye Y, Xiao J, Wang H *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11: 598
- [29] Wan Y, Xiao J, Li J *et al.* *Adv. Mater.*, 2018, 30: 1703888
- [30] Shen X W, Tong W Y, Gong S J *et al.* *2D Mater.*, 2017, 5: 011001
- [31] Hu H, Tong W Y, Shen Y H *et al.* *npj Comput. Mater.*, 2020, 6: 129
- [32] Huan H, Xue Y, Zhao B *et al.* *Phys. Rev. B*, 2021, 104: 165427
- [33] Kim J, Kim K W, Kim B *et al.* *Nano Lett.*, 2019, 20: 929
- [34] Wang Z, Zhang T, Ding M *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2018, 13: 554
- [35] Song T, Cai X, Tu M W Y *et al.* *Science*, 2018, 360: 1214
- [36] Jiang S, Shan J, Mak K F. *Nat. Mater.*, 2018, 17: 406
- [37] Zhang Z, Ni X, Huang H *et al.* *Phys. Rev. B*, 2019, 99: 115441
- [38] Peng B, Zhou Z, Nan T *et al.* *ACS nano*, 2017, 11: 4337
- [39] Matsukura F, Tokura Y, Ohno H. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10: 209
- [40] Seyler K L, Zhong D, Huang B *et al.* *Nano Lett.*, 2018, 18: 3823
- [41] Zhong D, Seyler K L, Linpeng X *et al.* *Sci. Adv.*, 2017, 3: e1603113
- [42] Hu T, Zhao G, Gao H *et al.* *Phys. Rev. B*, 2020, 101: 125401
- [43] Li L, Jiang S, Wang Z *et al.* *Phys. Rev. Mater.*, 2020, 4: 104005
- [44] Hu H, Tong W Y, Shen Y H *et al.* *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8: 18
- [45] Liu F, You L, Seyler K L *et al.* *Nat. Commun.*, 2016, 7: 12357
- [46] Wang X, Yasuda K, Zhang Y *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2022, 17: 367
- [47] Hu H, Sun Y, Chai M *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2019, 114: 252903
- [48] Liu X, Pyatakov A P, Ren W. *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 125: 247601
- [49] Zhang T, Xu X, Huang B *et al.* *npj Comput. Mater.*, 2022, 8: 64
- [50] Chen Y, Qian S, Wang K *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2022, 17: 1178
- [51] Wu B, Liu X, Yin J *et al.* *Materials Research Express*, 2017, 4: 095902
- [52] Chen J, Zhou Y, Yan J *et al.* *Nat. Commun.*, 2022, 13: 7758