

自旋轨道耦合视角下的二维狄拉克材料*

刘志锋¹ 吕志恒¹ 赵纪军^{2,†}

(1 内蒙古大学物理科学与技术学院 呼和浩特 010021)

(2 大连理工大学物理学院 大连 116024)

2023-08-26收到

† email: zhaojj@dlut.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20230903

Two-dimensional Dirac materials from the perspective of spin-orbit coupling

LIU Zhi-Feng¹ LV Zhi-Heng¹ ZHAO Ji-Jun^{2,†}

(1 School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

(2 Department of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

摘要 石墨烯的发现引发了科学界探索新奇二维狄拉克材料的热潮。这类具有狄拉克线性能带色散特征的二维材料被认为是发展新物理,实现超高速、低能耗新型纳米器件的理想平台。文章首先回顾二维狄拉克材料研究的源起,然后从自旋轨道耦合作用的视角重点介绍四类代表性的二维狄拉克材料的研究进展,最后对相关领域进行总结和展望。

关键词 二维材料, 自旋轨道耦合, 狄拉克锥, 拓扑半金属

Abstract The discovery of graphene motivated a boom in the exploration of novel two-dimensional (2D) Dirac materials. Such materials with electronic band structures characterized by Dirac-cone-like linear dispersion are considered to be an ideal platform for the development of new physics and the realization of novel ultrahigh speed, low power consumption nano-devices. We first review the history of 2D Dirac materials, then focus on four representative types of material from the perspective of spin-orbit coupling. Finally, we present a brief summary and prospects of related research fields.

Keywords 2D materials, spin-orbit coupling, Dirac cone, topological semimetals

1 二维狄拉克材料研究的源起

1946年,Wallace针对单晶石墨中的导电性问题,给出了基于紧束缚近似的能带论解释^[1]。在忽略层间相互作用的情况下,他导出了单原子层

石墨(二维碳原子六角蜂窝结构(图1(a)),1987年该结构被Mouras等人命名为石墨烯(graphene)^[2]) 在布里渊区角点附近能量与动量的线性色散关系: $|E-E_c| \approx \sqrt{3}\pi\gamma_0 a |\mathbf{k}-\mathbf{k}_c|$ 。由于各向同性,最高价带和最低导带在角点(K 或 $-K$)附近形成标准的圆锥结构,形如图1(b)所示^[3]。20世纪80年代,单层石墨由于结构和电子性质上的独特性,成为人们在凝聚态物质中探究量子电动力学问题的代表性晶格模型^[4-6]。尽管如此,受朗道^[7]和派尔斯^[8]统计

* 国家自然科学基金(批准号:11964023;11874097)、内蒙古自然科学基金(批准号:2021JQ01)、内蒙古青年科技英才支持计划(批准号: NJYT-20-B02)资助项目

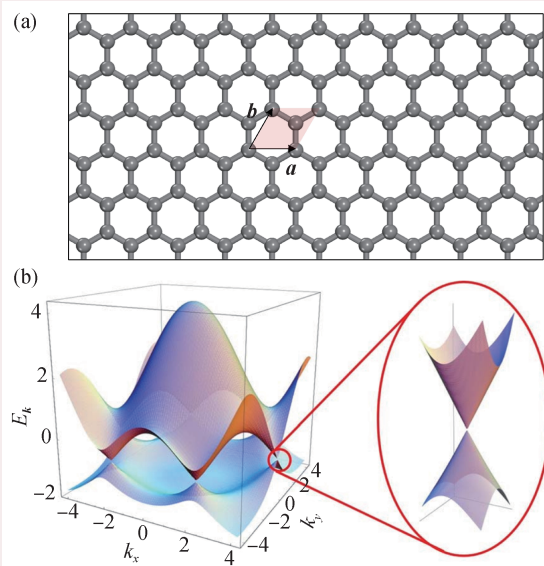


图1 (a)石墨烯的六角蜂窝结构,图中阴影部分为石墨烯元胞结构,其中 a 、 b 为元胞基矢;(b)石墨烯在 $k_z=0$ 平面的电子能带色散图(放大部分为锥点附近的能带色散)^[3]

理论的影响,长期以来人们一直坚信严格的二维原子晶体是热力学不稳定的,单层石墨只能作为“模型体系”或“学术材料”而存在。

出人意料的是,2004年Novoselov等人^[9]采用简易的机械剥离方法成功地获得了高质量的单晶石墨烯,彻底打破了人们的惯有认知。进一步的实验测量证明,石墨烯确实是理论所预言的具有线性色散特征的零带隙半金属,其费米能级附近的低能电荷载流子传输满足相对论狄拉克方程^[10, 11],相应的有效狄拉克哈密顿量为

$$\hat{H} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix}.$$

该方程所描述的准粒子被称为狄拉克费米子,其静质量为零,而回旋质量满足 $m_c = E/v_F^2$,其中 $v_F = 10^6$ m/s为费米速度。由于低能狄拉克费米子的存在,石墨烯表现出诸多的新奇物理效应,如双极电场效应、高载流子迁移率、半整数量子霍尔效应等^[9-12]。石墨烯的“淘金热”不仅引发了二维材料^[12-16]的研究热潮,也激励科学家进一步探究凝聚态物质中的演生准粒子^[10, 11, 17, 18],并促进了凝聚态物理学拓扑电子态及物性研究^[19-25]的兴起。

基于石墨烯的发现,2005年Kane和Mele^[19]提

出体系的本征自旋轨道耦合(SOC)作用可以代替Haldane模型^[4]中的假想周期性磁场,使其能带在狄拉克点处打开一个体相带隙,进而转变为二维拓扑绝缘体,其拓扑特性由 Z_2 拓扑不变量来刻画^[26]。对应的直观图像是能带相位角的演化有两种拓扑不等价的构型——环绕半个布里渊区柱面奇数或偶数圈,前者对应拓扑绝缘体而后者对应普通绝缘体^[27]。由于系统具有时间反演对称性,打开的体相带隙中包含两套自旋和手性相反的导电边缘态,即螺旋边界态。其直接表现是,在材料的边缘处,自旋相反的载流子沿着反向传播,从而导致电荷霍尔电导消失,并形成量子化的自旋霍尔电导。因此,这一效应也被称为量子自旋霍尔效应^[19],可看成是两个手性相反的量子反常霍尔效应的叠加。这一发现,使得类石墨烯的二维狄拉克材料成为人们探寻量子自旋霍尔绝缘体和量子反常霍尔绝缘体的主要对象之一^[21, 28, 29],相关研究也很快拓展到了三维拓扑绝缘体^[30]和拓扑半金属^[22, 31]。此处及后文中提及的“二维狄拉克材料”定义为能带在费米能级附近产生线性交叉并形成狄拉克锥(锥点的能量简并度为4)或外尔锥(锥点的能量简并度为2)的二维材料。这里所说的锥包括考虑和不考虑SOC两种情形。

基于SOC作用对电子结构的影响,本文首先从宏观上简要介绍四类代表性二维狄拉克态的一般性特征;然后结合最新的实验和理论研究进展,讨论它们各自对应的代表性真实材料,分析其本征物性和可能的应用前景;最后,对二维狄拉克材料的研究进行扼要的总结和展望。二维狄拉克材料的内涵极其丰富,由于篇幅限制,不少材料和内容未能一一展开详述。

2 自旋轨道耦合视角下的二维狄拉克材料

根据SOC作用对能带结构产生的不同效果,我们可以将已有的二维狄拉克材料分为以下四类。第一类是类石墨烯的二维狄拉克材料,如硅烯、锗烯等。其主要特征是,在不考虑SOC情况下,

低能价带和导带在费米能级附近形成狄拉克锥，但四重简并的锥点并不稳定。在SOC作用下，狄拉克点处简并消除，打开能隙，形成体相绝缘态与导电边缘态共存的拓扑相(图2(a))。换言之，在SOC作用下，这类材料本质上是量子自旋霍尔绝缘体。第二类是时间反演破缺的单自旋狄拉克材料，包括铁磁狄拉克半金属(Dirac half-metal)^[32]和狄拉克自旋无带隙半导体(Dirac spin-gapless semi-conductors)^[33]。此类体系在不考虑SOC情况下，费米能级附近具有单自旋的狄拉克态(外尔态)。类似第一类体系，此类材料的二重简并点也不稳定，SOC作用下简并消除，打开能隙，并形成单自旋的拓扑边缘态(图2(b))，其拓扑特性可由TKNN指数，即非零陈数 C (可理解为波函数相位角在布里渊区等效几何体表面的缠绕数)来描述^[27, 34]。因此，严格来说，这类材料是量子反常霍尔绝缘体或陈绝缘体。由于它们是实现量子反常霍尔效应、获得真正超高速、无耗散运输的理想载体，长期以来备受人们关注^[23, 35]。

事实上，不论SOC作用强弱如何，SOC效应是材料的固有属性。那么是否存在SOC作用下不打开带隙的二维狄拉克材料呢？为探寻这一问题，2015年Young和Kane^[36]基于对称性分析和紧束缚模型计算，提出了稳定狄拉克态的机制——在某些非点式空间对称操作的保护下，可以在布里渊区边界的时间反演不变点获得SOC下稳定的狄拉克点(图2(c))，通常被称为“自旋轨道狄拉克点”。这里我们将拥有此类狄拉克态的二维材料归为第三类，即非点式自旋轨道狄拉克材料。第四类材料则是我们与北京理工大学姚裕贵、中国科学院物理所翁红明等人合作，于2019年提出的自旋谷耦合狄拉克半金属(spin-valley-coupled Dirac semi-metal, svc-DSM)^[37]。不同于已有的狄拉克材料，svc-DSM在不考虑SOC的情况下为直接窄带隙半导体。由于中心反演对称破缺，在强度适中的SOC作用下，能带中的能谷发生自旋劈裂，从而导致能隙恰好闭合，形成自旋非简并的狄拉克态(图2(d))。不难看出，svc-DSM中的狄拉克态是由SOC作用诱发形成，因此它也天然地具有抗SOC特性。

3 二维狄拉克材料研究进展

3.1 类石墨烯狄拉克材料

SOC作为一种依赖于元素的相对论效应，其强度与原子序数的平方成正比^[38]。对于轻质元素(如硼、碳、氮、磷等)构成的二维狄拉克材料，SOC效应通常非常弱，仅能在狄拉克点处打开微小的带隙，如SOC下石墨烯的能隙仅有约 10^{-3} meV^[39]。这么小的带隙，在热扰动下完全可以忽略不计。因此，这类体系中的自旋自由度往往被忽略，其四重简并的狄拉克态可看成是二重简并的外尔态。一直以来，人们沿着这一思路试图在轻质材料中探寻性能优于石墨烯(如强的色散各向异性、高的费米速度等)的理想二维狄拉克材料。

碳元素由于灵活多变的成键特性而拥有极其丰富的稳定异构相，如零维的富勒烯、一维的碳纳米管、二维的石墨烯和三维的金刚石。单就二维碳材料而言，目前实验和理论预测出来的稳定结构就有上百种^[40, 41]，其中很多体系在费米能附近可以形成类似石墨烯一样的狄拉克锥，这是晶体对称性和原子轨道杂化作用的综合结果。从对称性的角度来看，六角蜂窝结构并非产生狄拉克态的必要条件(可参见近期山东大学赵明文课题组关于形成二维狄拉克态晶格模型的综述^[42])。2012

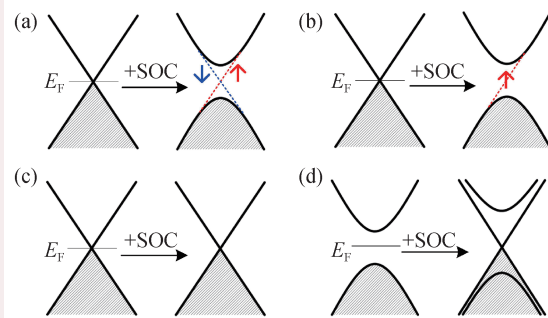


图2 四类不同二维狄拉克材料在考虑SOC作用前后的能带结构示意图 (a)类石墨烯狄拉克材料；(b)单自旋狄拉克材料；(c)非点式自旋轨道狄拉克材料；(d)自旋谷耦合狄拉克材料^[37]

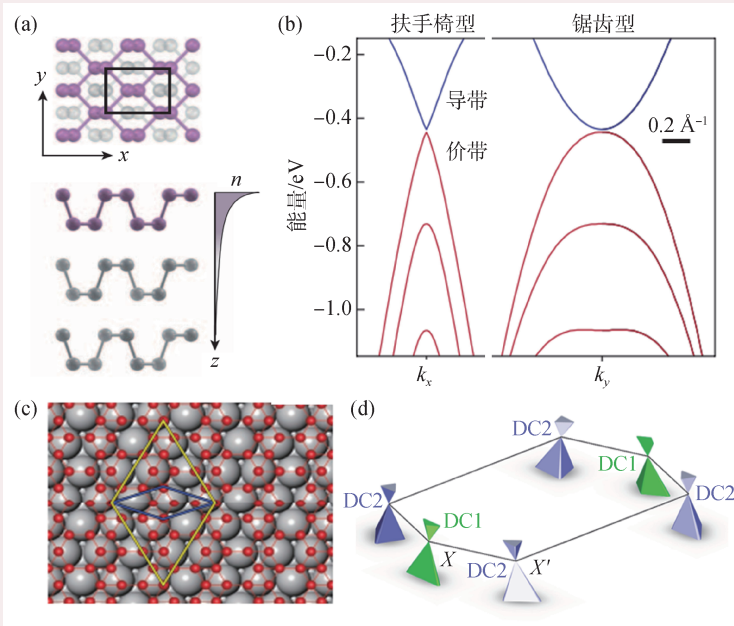


图3 (a)层状黑磷的原子结构示意图及其沿 z 方向的二维电子气密度分布图；(b)黑磷被调控至零带隙时， k_x 和 k_y 方向的能带色散图^[47]；(c) χ_3 硼烯在Ag(111)面上的结构模型；(d) χ_3 硼烯各向异性狄拉克锥在布里渊区分布的示意图，其中DC1和DC2表示两类不等价狄拉克锥^[48]

年，Malko等人^[43]从理论上提出了首个真实的材料例证——正交晶格(pmm)对称的6,6,12-石墨炔^[43]。尽管该体系不具有类似石墨烯一样的六角晶格($p6m$)，但它依然可在布里渊区形成两对不等价的狄拉克点。此外，由于晶格对称性的差异，6,6,12-石墨炔的两类狄拉克锥表现出各向异性的色散特征，且锥点不落在高对称点上。类似的代表性体系还有5-6-7环石墨烯(phagraphene)^[44]、四方石墨炔(S-graphynes)^[45]、Stone—Wales缺陷石墨烯(SW-graphene)^[46]，其中四方晶格对称的S-graphynes所形成的狄拉克锥的等能面如新月形，具有显著的各向异性特征。这些工作极大地丰富了二维狄拉克体系的晶格范畴，同时也激发了人们探寻其他轻质元素组成的类石墨狄拉克材料的热情。

实验上，已经成功合成了若干轻质元素组成的强各向异性狄拉克材料。2015年，Kim等人^[47]在探索多层黑磷(图3(a))带隙在电场作用下的调控过程中，发现在带隙为零的关键点，材料具有新奇的“半狄拉克半金属(semi-Dirac semimetal)”特

性——沿 k_x 方向其能带色散为线性的，而在与之垂直的 k_y 方向能带则展现出二次色散特征(图3(b))。2017年，冯宝杰等人结合第一性原理计算和角分辨光电子能谱测量，证实了生长在Ag(111)表面的准自由 χ_3 硼烯(图3(c))在高对称点 X 和 X' 附近具有各向异性狄拉克锥色散特征，这也是实验发现的首个具有各向异性的“狄拉克锥”(图3(d))^[48]。

与上述情况刚好相反，含重元素的类石墨烯狄拉克材料在SOC作用下其狄拉克点往往会打开较大的能隙，成为探寻室温量子自旋霍尔效应的理想前驱材料。由于受拓扑保护的导电边缘态的存在，这类含重元素的强自旋轨道耦合体系备受人们关注^[21, 23, 49]。北京理工大学姚裕贵课题组率先通过第一性原理计

算发现具有狄拉克态的硅烯(图4(a))、锗烯和锡烯在SOC作用下可打开远大于石墨烯的体相能隙(图4(b))，分别为1.55 meV^[50]、23.9 meV^[50]和73.5 meV^[51]，引发了探寻具有室温可用价值的大带隙二维拓扑绝缘体的研究热潮^[23]。铋是SOC效应极强的重元素。第一性原理计算预言，沉积在1/3 卤化的Si(111)表面的六角蜂窝铋单层在 K 点处可形成狄拉克锥，在SOC作用下锥点处可打开约0.8 eV的超大带隙，其拓扑边界态(图4(c))有望在室温下得以应用^[52]。这一设计思想于2017年被实验所证实^[53]：在部分氢化的SiC(0001)表面沉积的铋单层中可观察到约0.8 eV的带隙和导电的边界态(图4(d))。该工作为探寻室温下的量子自旋霍尔效应提供了可能的重要实验基础。

3.2 单自旋狄拉克材料

受无带隙半导体和二维无能隙石墨烯新奇性的启发，2008年澳大利亚伍伦贡大学的王晓临提出了自旋无带隙半导体的概念^[54]，其中具有线性色散的体系被称为狄拉克自旋无带隙半导体^[55]。

2012年, Ishizuka 等人也从自旋自由度的角度提出了完全自旋极化的狄拉克半金属(Dirac-half metal)^[32]。本质而言, 它们都属于单自旋狄拉克材料, 即费米能级附近存在100%自旋极化的狄拉克锥, 亦即时间反演对称破缺的外尔态。类似石墨烯, 这类材料在SOC作用下, 其单自旋狄拉克点处也会打开带隙, 进而变成二维量子反常霍尔绝缘体或陈绝缘体^[35]。人们致力于在这类材料中探寻高的铁磁居里温度、大的半金属带隙和大的体相带隙, 以实现无耗散拓扑边界态的器件应用^[33, 35, 55]。

根据现有的文献报道, 这类材料主要分为 p 态和 d 态单自旋狄拉克材料^[56], 其区分依据在于单自旋狄拉克态是源自原子的 p 轨道还是 d 轨道。两者相比, p 态体系较为稀缺, 这主要因为 p 轨道的自旋交换劈裂往往较弱, 不易形成稳定的铁磁序和大的局域磁矩。然而从应用的角度, 人们又期望获得理想的 p 态体系, 因为 p 轨道相比 d 轨道而言, 往往具有更强的能带色散、更高的载流子迁移率、更长的自旋相干距离, 有利于长距离的超高速自旋输运。

$g\text{-C}_{14}\text{N}_{12}$ ^[57]是较早发现的 p 态狄拉克自旋无带隙半导体(图5(a), (b))。体系中C-C成键态和C-N反键态导致了费米能级附近的电子不稳定性, 进而形成自旋极化的稳定铁磁基态, 其居里温度高达803 K。由于组成元素都是轻质元素, 其SOC效应相对较弱, 在单自旋狄拉克点处打开的带隙为3.96 meV, 成为陈数是-1的量子反常霍尔绝缘体。受实验合成的层状 MoN_2 材料启发, 2017年我们发现1T- YN_2 单层(图5(c))为稳定的单自旋 p 态狄拉克材料^[56], 其自旋下的N- p 轨道在布里渊区边界形成6对具有各向异性特征的狄拉克锥(图5(d))。计算结果表明, 1T- YN_2 单层的费米速度

(3.74×10^5 m/s)较当时已报道的 d 态单自旋狄拉克材料都要大。有趣的是, 该体系在考虑SOC作用下可以打开0.1 eV的显著带隙^[58], 且为高陈数($C=3$, 即含三个无带隙手性边缘态)的量子反常霍尔绝缘体。此外, 其他一些稀土二氮化物体系, 如1T- LaN_2 (86 meV)^[59]和1T- LuN_2 (60.3 meV)^[60], 也被证实具有类似的属性。

相比 p 态体系而言, d 态单自旋狄拉克材料就比较多了, 这主要得益于过渡金属3d或4d元素在材料中更容易产生自旋极化, 形成稳定的铁磁基态。2013年, 美国犹他大学刘锋课题组^[61]首次提出了金属有机分子三苯基锰 $\text{Mn}_2\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ 单层(图6(a))可形成单自旋的狄拉克态(图6(b))。考虑SOC作用后, 狄拉克点处打开9.5 meV的体相能隙(图6(c))。非零陈数和单自旋的拓扑边界态(图6(d))表明该体系为量子反常霍尔绝缘体。类似的体系还有山东大学戴瑛课题组提出的 $\text{Co}_2\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ ^[62]、赵明文课题组提出的 $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ ^[63]和 $\text{Mn}_2\text{C}_6\text{S}_{12}$ ^[64]、大连理工大学赵纪军课题组提出的 $\text{Ni}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ^[65]、昆士兰

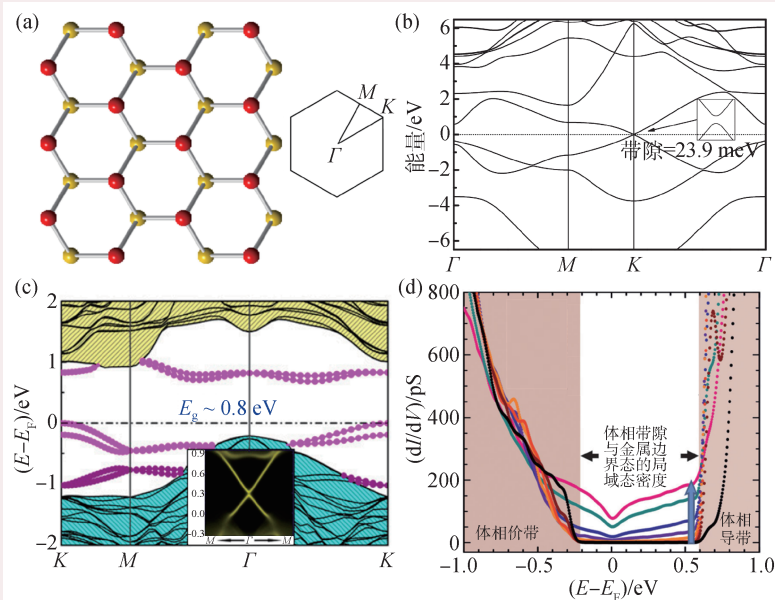


图4 (a)硅(锗、锡)烯原子结构和第一布里渊区图; (b)锗烯在考虑SOC情况下的能带结构图, 插图为锥点附近放大的能带结构图; (c)生长在氯原子钝化Si(111)表面的锗六角蜂窝单层在考虑SOC作用情况下的能带结构图(粉红色), 其中内嵌图为体态带隙中间的半无限拓扑边界态^[52]; (d) SiC(0001)表面锗六角蜂窝单层结构距边缘不同距离的差分电导率。从中不难发现, 体相带隙约为0.8 eV(黑色曲线), 靠近材料边缘则有明显的导电信号(红色曲线)^[53]

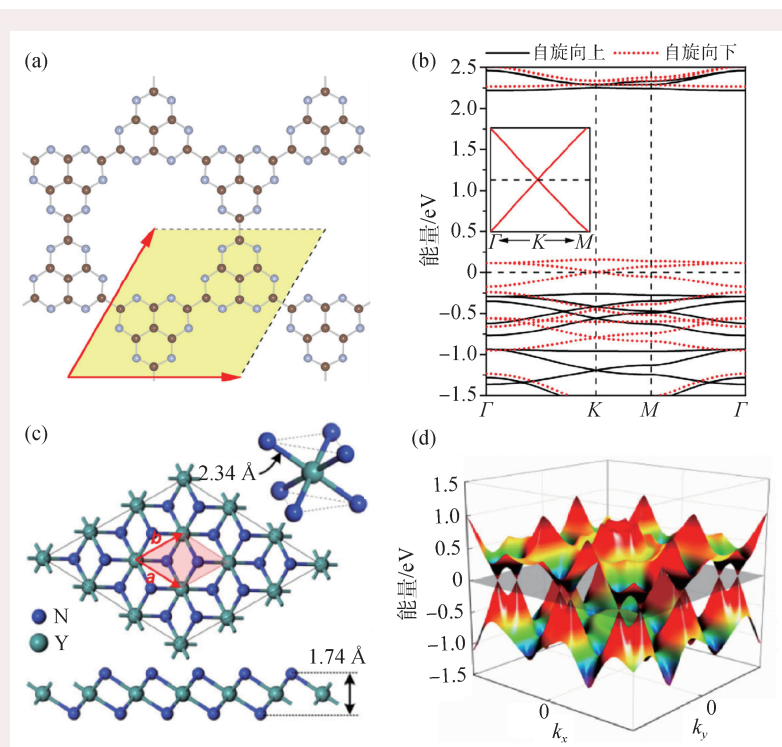


图5 g-C₁₄N₁₂单层的原子结构俯视图(a)和电子能带图(b), 其中, (b)图中放大部分为K点附近自旋向下的能带色散图^[57]; 1T-YN₂单层的原子结构俯视图和侧视图(c)和三维能带图(d)^[56]

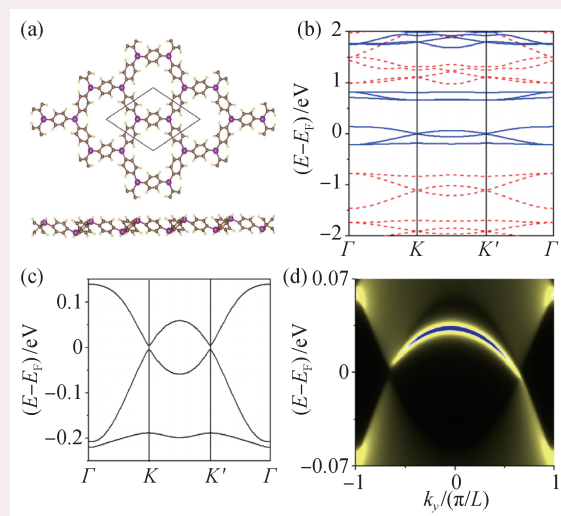


图6 二维三苯基锰Mn₂C₁₈H₁₂的原子结构俯视图和侧视图(a)和相应电子能带图(b)(不考虑SOC, 其中红虚线和蓝实线分别代表自旋向上和自旋向下的能带); 考虑SOC后Mn₂C₁₈H₁₂打开带隙的狄拉克态(c)和k_y方向带隙中间的半无限拓扑边界态——中间连接价带和导带的高亮带(d)^[61]

科技大学杜爱军课题组提出的Ti-SF^[66]等。另一类具有代表性的d态体系是二维过渡金属卤化物, 如VCl₃^[67]、NiCl₃^[68]、MnF₃^[69]、PdCl₃^[70]、PtBr₃^[71]等。

从单自旋狄拉克态打开带隙的角度来看, 过渡金属卤化物(约30—60 meV)较过渡金属有机骨架(约10 meV)普遍要大, 因此更有望实现室温下的量子反常霍尔效应。

理论预测的二维体系多数是自由体系, 在实际合成和应用过程中, 必须考虑衬底的作用。然而, 本征单自旋狄拉克态和拓扑边界态在衬底下是否还能稳定存在的问题, 长期以来被人们所忽视。2014年, 周苗等人^[72]提出在1/3 卤化的Si(111)表面沉积生长二维W原子单层, 如图7(a)所示。计算结果表明, 该结构在自旋向下方向可形成单自旋狄拉克锥(图7(b))。考虑SOC作用后, 狄拉克点处打开约0.8 eV的带隙(图7(c))。拓扑分析表明, 其边界可形成

量化霍尔电导(图7(d))。该工作为实验上实现室温量子反常霍尔效应提供了可能的材料合成方案。

除上述p态和d态本征材料外, 还有一种p-d轨道杂化形成的单自旋狄拉克态, 其真实材料目前只有“石墨烯/锰/碳化硅”(G/Mn/SiC(0001))界面体系。2015年, 段文晖课题组通过第一性原理计算表明, 当插入的锰原子层覆盖率超过1/3时, 界面能带的上自旋通道表现为具有150 meV带隙的半导体, 而下自旋通道为零带隙的线性狄拉克态^[73]。其本质是, 通过SiC(0001)衬底的调节, 使得锰的d轨道与石墨烯的p轨道发生自旋依赖的杂化, 并产生具有不同宇称的p-d相互作用能, 进而诱导出自旋极化的单自旋狄拉克态。当考虑SOC效应后, 自旋向下的狄拉克锥将打开26 meV的带隙, 转变为量子反常自旋霍尔绝缘体。需要说明的是, 上文提到的p态和d态材料均为理论计算预测的结果, p-d态的G/Mn/SiC(0001)虽然也是, 但这类看似复杂的界面体系却具有较为成熟的实验合成技术。早在2012年, 北京大学刘忠范

课题组就合成了覆盖率分别为1/10和3/5的Mn原子插层G/Mn/SiC(0001)材料,并采用角分辨光电子能谱在费米能级附近观察到了线性狄拉克态^[74]。尽管能带的自旋结构尚不清楚,但该实验间接说明了在此类体系中探寻单自旋狄拉克态的可能性。我们期待后续的实验工作能给出直接证据,进而加速相关的器件开发。

3.3 非点式自旋轨道狄拉克材料

考虑到真实材料中SOC作用强度不论大小始终是存在的,要探究狄拉克费米子相关的运输和量子现象,体系的狄拉克点应该是抗SOC作用的,即SOC下狄拉克点能够稳定存在。2015年,Yong和Kane^[36]提出了SOC作用下稳定的受非点式空间群对称保护的二维狄拉克半金属材料。基于两能带紧束缚模型,他们指出,在具有 $P4/nmm$ 对称的四角晶格的时间反演不变点 $\mathbf{k} = \mathbf{G}/2$ (M 、 X_1 、 X_2 ,图8(a)),由于非点式对称操作(具有分数平移对称的滑移镜面/线和螺旋轴)的存在,其四重简并点将得以保持,而高对称线上偏离 $\mathbf{G}/2$ 的普通点则在SOC作用下发生劈裂,从节线态退变为具有线性色散的狄拉克态,如图8(b)所示。

值得说明的是,上述结构同时具有时间反演和中心反演对称性。事实上,这并非必须。当体系中心反演破缺时,非点式对称操作依然能在时间反演不变点形成狄拉克态。2020年,南方科技大学徐虎课题组^[75]就此种情况给出了具体的对称性和模型分析。由于滑移镜面操作的存在,具有 $Pb2b$ 层群对称的长方晶格(图9(a))可形成稳定的抗SOC狄拉克态(图9(b))。与中心反演对称体系不同的是,这类体系在狄拉克点附近具有非零的贝里曲率,并可形成连接一对狄拉克点的拓扑边

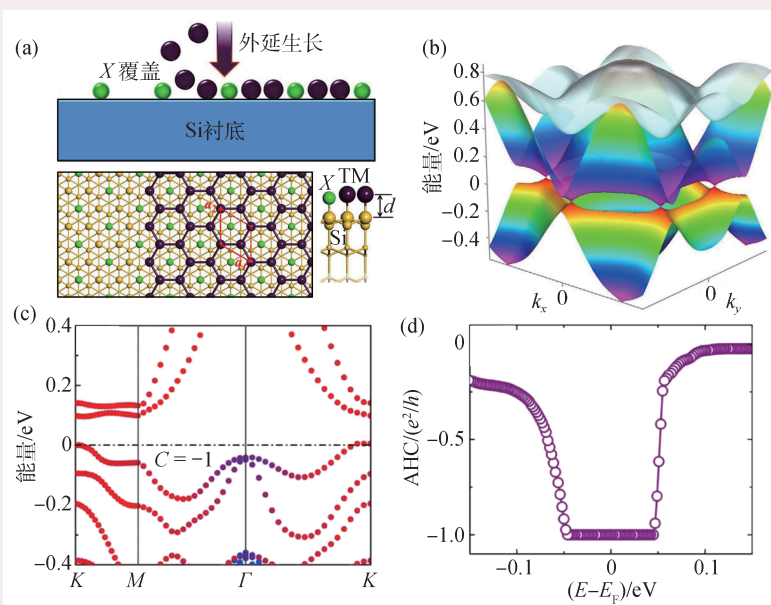


图7 (a)在半导体Si(111)表面,采用两步法外延生长获得二维过渡金属六角单层的示意图:第一步采用卤素原子(X)将表面1/3的Si原子钝化,第二步将过渡金属原子(TM)以六角蜂窝结构的形式沉积在剩余的空位上;(b)不考虑SOC作用时,费米能级附近W@Cl-Si(111)表面自旋向下的三维能带结构图;(c)考虑SOC后,W@Cl-Si(111)表面的二维能带图,其中蓝色代表Si原子的贡献,红色代表W原子的贡献;(d)费米能级附近的反常霍尔电导(AHC)^[72]

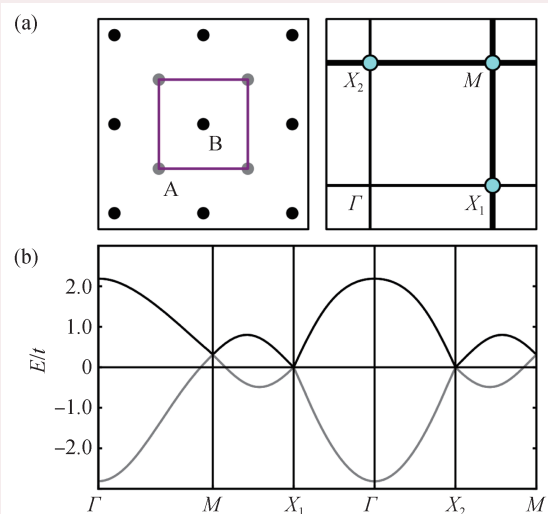


图8 (a)具有非点式空间群对称性(含中心反演对称)的四方晶格模型及第一布里渊区示意图,其中A和B代表两种不等价的晶格位置;(b)SOC作用下的相应能带结构图,其中狄拉克点出现在 M 、 X_1 和 X_2 ^[36]

界态^[73]。

模型和概念的提出激发了人们探寻真实材料的热情。自非点式自旋轨道狄拉克态提出以来^[36],不论是在中心反演对称体系(如二维

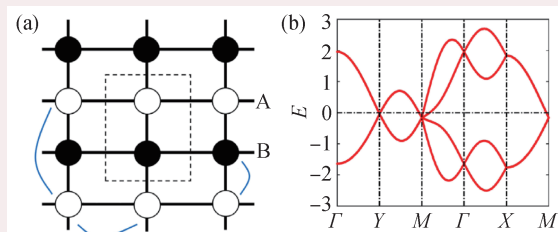


图9 (a)具有非点式空间群对称性(不含中心反演对称)的正交晶格模型; (b) SOC作用下相应的能带结构图^[73]

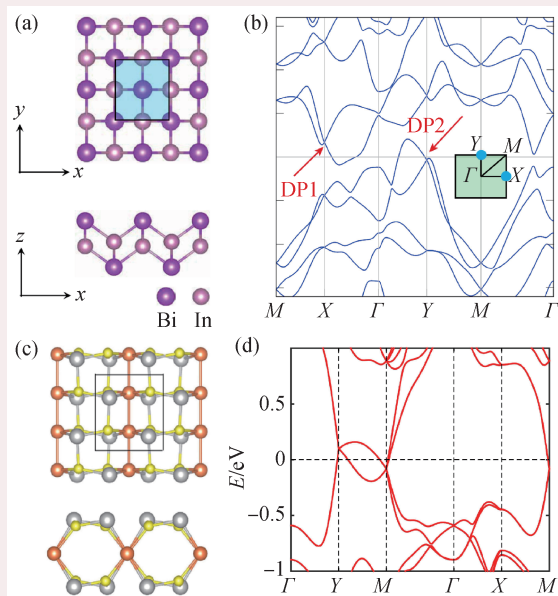


图10 (a, b)铁弹InBi单层的俯视和侧视结构图以及相应的能带结构(考虑SOC效应)^[78]; (c, d) BiSSn单层的俯视和侧视原子结构以及BiSSn单层在SOC作用下的能带结构图^[75]

HfGeTe 家族^[76]、Ta₃SiTe₆^[77]、InBi 单层^[78]还是非中心反演对称体系(如二维 SbSSn 和 BiSSn 单层^[75]), 都取得了较为突出的进展。第一性原理计算, 尤其是高通量计算筛选在此发挥了重要作用。这里仅举两个代表性的材料体系进行简要介绍。InBi 单层^[78]是香港城市大学曾晓成课题组最近提出的一种具有中心反演对称和自发铁弹特性的新型二维材料(图 10(a))。由于螺旋轴和滑移面对称操作的存在, 其能带(图 10(b))在布里渊区边界的时间反演不变点 X 和 Y 处形成一对抗 SOC 作用的狄拉克态。此外, 两个狄拉克点 DP1 和 DP2 的能量位置可在铁弹应变下得到有效调控, 因此在实际输运过程中可获得 DP1 或 DP2 附近的低能狄拉克费米子。另一个体系是 BiSSn 单

层(图 10(c))^[75], 其中心反演对称是破缺的。图 10(d)给出了该体系在 SOC 作用下的能带结构图。高对称点 M 和 Y 处的小群拥有四维不可约表示, 导致能量简并度为 4; 在高对称线 $\Gamma-Y$ 和 $Y-M$ 上, 小群维度降为二维; 而 $\Gamma-M$ 路径的一般点上, 由于中心反演对称的破缺小群降为一维, 可以看到 4 条分开的线性色散能带。与 InBi 不同的是, BiSSn 存在连接狄拉克点的拓扑边界态, 为实验探测和边界态的器件应用提供了基础。最近, Meng 等人^[79]结合 80 种层群的对称性分析和第一性原理高通量计算, 在 6351 个二维晶体结构中获得了 65 个具有自旋轨道狄拉克态的材料, 其中包含 51 个中心反演对称体系和 14 个非中心反演对称材料, 为非点式自旋轨道狄拉克态的实验研究提供了丰富的备选材料。

此外, 只要特定非点式对称性存在, 磁性体系(具有反铁磁时间反演对称性)也可形成稳定的抗 SOC 狄拉克态^[80, 81]。相关的真实材料有二维 FeSe^[81], $X\text{Fe}_2\text{As}_2$ ^[82], TaCoTe₂^[83] 等。与非磁性体系不同, 反铁磁自旋轨道狄拉克半金属的最大特点是它可以在布里渊区形成单个狄拉克点。从拓扑相的角度看, 该量子态处于陈绝缘体、反铁磁拓扑晶体绝缘体和普通绝缘体的相变边界, 通过对称性调控可实现不同拓扑量子态之间的转变^[81]。

非点式自旋轨道狄拉克材料的实验研究也取得了较大进展。2020 年, Kowalczyk 等人^[84]结合微角分辨光电子能谱(μ -ARPES)测量和第一性原理计算, 发现具有非点式空间群对称的 α -Bi (属于 42 号层群 $pman$, 图 11(a))在费米能级以下 0.7 eV 和 0.4 eV 处存在 SOC 下稳定的线性狄拉克态。两个狄拉克点 DP1 和 DP2 分别处于 X_1 和 X_2 处(图 11(b), (c))。从 2015 年至今, 非点式自旋轨道狄拉克态从模型分析到真实材料预测, 再到实验验证, 无不体现出该方向研究的活力。当然, 已有的这些材料依然还存在诸多问题, 比如狄拉克点偏离费米能级, 线性色散能量窗口太小且受大量非狄拉克平庸能带的污染等, 制约了其独特优势的发挥和新奇物理现象的发现与表征。因此,

探寻理想的非点式自旋轨道狄拉克材料,将成为未来理论计算和实验工作的主要目标之一。

3.4 自旋谷耦合狄拉克材料

理论上,首批预测的自旋谷耦合狄拉克真实材料是表面钝化的V-V族二元六角 SbAsX_2 ($X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 单层(图12(a))^[37]。由于功能化吸附原子与Sb/As的 p_z 轨道之间的强耦合作用,SbAs单层由吸附前的宽带隙半导体变为吸附后的窄带隙直接半导体,且能谷均落在 K 处,如图12(b)所示。又因为中心反演对称性的破缺,在考虑自旋轨道耦合作用后,体系能谷附近的能带打破Kramer简并,产生大的自旋劈裂,并恰好关闭带隙(如2.3%应变下的 SbAsH_2),在 K 和 $-K$ 处形成线性色散的svc-DSM态(图12(c))。

有趣的是,计算结果表明:不等价 K 和 $-K$ 能谷上的狄拉克费米子具有相反的贝里曲率和垂直于二维平面的反向自旋,如图12(d)和12(e)所示。因此,这类自旋谷耦合狄拉克半金属在平面内电场作用下将产生全新的“狄拉克自旋谷霍尔效应”——即电场作用下,不等价谷的贝里曲率将诱发两个相反的反常速度,使得 K 谷电子(自旋向下)和 $-K$ 电子(自旋向上)往相反的横向边缘流动(图12(e)),并产生常数自旋霍尔电导。受时间反演对称性保护,横向的自旋流为无耗散传输,而系统中的电荷载流子为无质量的狄拉克费米子。因此,在svc-DSM中可以同时实现无质量、无耗散的量子传输,对下一代超高速、超低能耗电子器件的发展具有重要意义。值得说明的是,自旋谷耦合狄拉克半金属中的无质量、无耗散传输源于材料的体相狄拉克态,即在整个二维材料中形成。这不同于量子自旋霍尔绝缘体和量子反常霍尔绝缘体,它们的无质量、无耗散传输

源于拓扑边缘态,即只在材料的边界通道上形成。

需要指出的是, SbAsX_2 二维材料的svc-DSM态并非本征,都需要一定的应变诱导产生。针对这一问题,鉴于表面吸附原子电负性对内建

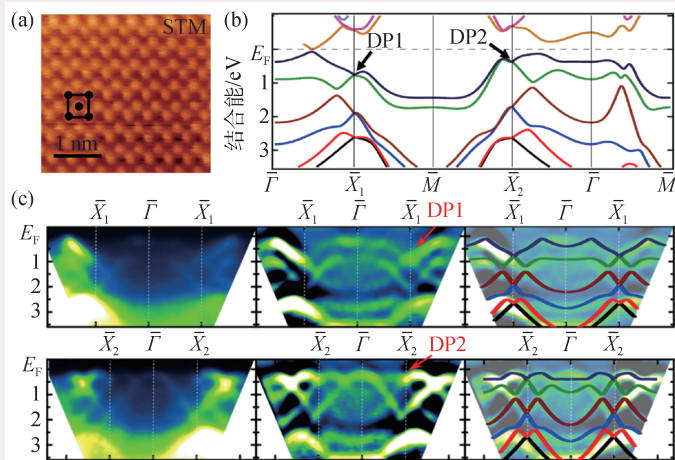


图11 (a)实验合成的二维 α -Bi材料的原子分辨扫描隧道显微镜(STM)图像;(b)密度泛函理论计算得到的能带结构图(考虑SOC作用);(c)二维 α -Bi能带结构的微角分辨光电子能谱图(左栏为原始数据图,中间为二阶导数增强数据图,右栏为叠加了第一性原理能带结果的数据图),上下两行分别对应不同的 k 路径: $X_1 \rightarrow \Gamma \rightarrow X_1$ 和 $X_2 \rightarrow \Gamma \rightarrow X_2$ ^[82]

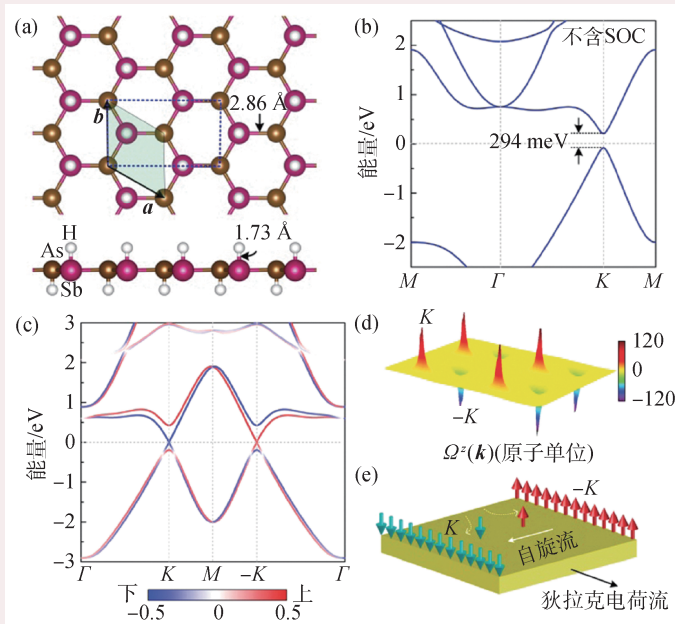


图12 2.3%应变下的 SbAsH_2 单层的原子结构图(a),不加SOC时的能带图(b),考虑SOC作用时的能带图(c),其中自旋投影在面外 S_z 方向的数值由红蓝彩线表示;(d) 2.3%应变下的 SbAsH_2 单层贝里曲率在 k_y 平面的分布图;(e)狄拉克自旋谷霍尔效应示意图。其中红色和青色箭头代表自旋方向,材料在面内电场作用下有纵向的狄拉克电荷流(黑色箭头),横向则存在自旋流(白色箭头)^[37]

电场的影响, 2021年我们^[83]进一步提出了“采用不同的Janus功能化方案, 以寻找内建电场与SOC作用的平衡, 进而获得本征svc-DSM材料”的设想。通过第一性原理计算筛选, 研究发现BrBiAsCl为本征svc-DSM, 且其狄拉克态可以在h-BN衬底上得以很好地保持, 为svc-DSM的实验合成和器件应用奠定了基础。

从拓扑相的角度看, svc-DSM是相变临界点, 处于普通绝缘体和量子自旋霍尔绝缘体之间^[37, 85]。锗烯是一种典型的类石墨烯狄拉克材料, 在SOC作用下会打开带隙成为量子自旋霍尔绝缘体。最近, Bampoulis等人^[86]在Ge₂Pt(101)表面合成了单层锗烯(图13(a))。基于局域微分电导谱的测量, 他们首先证实了锗烯的拓扑特性, 即体态的绝缘性和边界的导电性。有趣的是, 该实验还重点探讨了外加垂直电场对锗烯拓扑相的影响。在电场作用下, 体系的中心反演对称被破坏, 这时SOC作用会使K和-K谷的能带发生自旋劈裂。随着电场强度的变化, 能谷的劈裂程度将发生改变, 当

达到临界场($E_z = 1.95$ V/nm)时(图13(b), (c)), 锗烯的体相带隙恰好关闭, 此时微分电导近似为零, 形成类似2.3-SbAsH₂和BrBiAsCl单层的自旋谷耦合狄拉克态(图13(d)), 这实际上是svc-DSM的首个实验证据。由于电场调控的灵活性和可控性, 上述实验方案为基于svc-DSM量子态的电子器件开发奠定了重要基础。

4 总结与展望

从2004年至今, 二维狄拉克材料已经历了近20年的研究。该方向之所以能快速发展, 主要得益于它兼合了二维材料和拓扑物态这两大前沿热点, 且被认为是实现超高速、低能耗电子器件和发展新物理的理想平台。本文简要概述了这一方向的发展历史, 并结合理论、计算和实验三个方面扼要综述了四类主要二维狄拉克材料的研究进展。

目前, 尽管人们已经在狄拉克材料方面取得了众多喜人的成果, 但放眼未来, 我们依然面临着诸多挑战, 简要概括为以下三个方面。

(1)已有二维狄拉克材料的分类有各种不同的标准, 本文仅从自旋轨道耦合的视角攫取四种主要的材料进行了综述。事实上, 从简并度、节点分布、色散特点、对称性保护机制等角度还有很多类型, 且其内涵还在不断地拓展, 后续也定然会有更多新的不同种类的二维狄拉克材料被提出。我们是否可以绘制出更为完整的分类图谱? 各类材料在拓扑物态、外场响应、输运特性上会有哪些本质差异? 能否给出统一的理论或数学描述? 这些都是未来值得人们深入探讨的问题。

(2)近年来, 尽管有不少真实材料被理论计算所预测, 个别体系甚至被实验所证实。然而, 从应用的角度来说, 它们都还存在

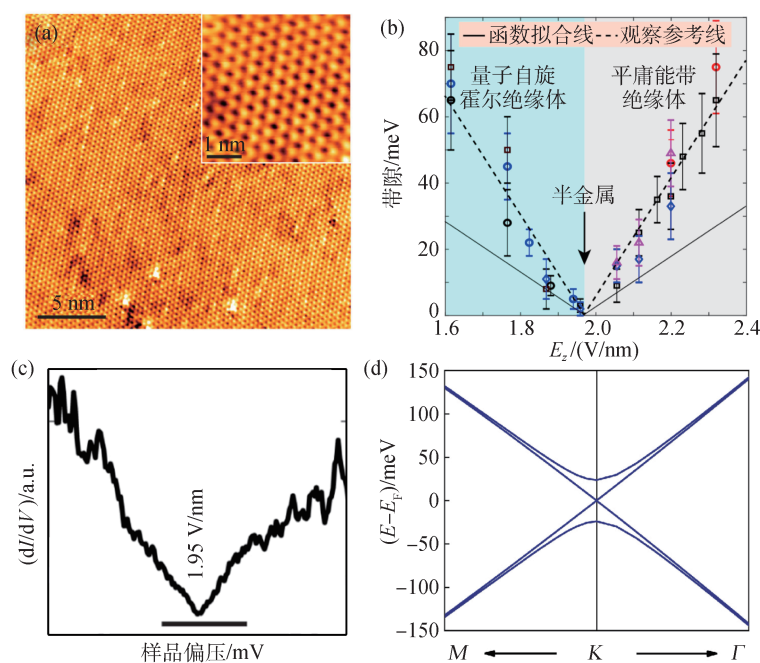


图13 (a) Ge₂Pt(101)表面锗烯蜂窝晶格的扫描隧道显微镜大比例图像, 右上角是比例尺为1 nm的特写放大图; (b)体相带隙随外加电场的变化图——锗烯从量子自旋霍尔绝缘体相变到普通绝缘体, 临界状态为拓扑半金属(即svc-DSM态); (c)在 $E_z = 1.95$ V/nm外加电场下锗烯的微分电导谱图; (d)临界电场下锗烯在K点附近的计算能带图^[84]

这样或那样的局限性。综合来看,石墨烯依然是目前最理想的二维狄拉克材料。其他已发现的体系,往往存在着诸如化学稳定性差、宏量制备困难、环境友好性差等问题。此外,实际应用过程中衬底作用是不可避免的,所加衬底是否会破坏狄拉克态的固有属性进而影响其输运特性,在现有的多数理论计算工作中并未考虑。就现有材料中本征狄拉克态的简并和色散的角度而言,狄拉克点与费米能级的距离、线性色散的能量窗口宽度等均不够令人满意,仍然有待于探索更多的理想狄拉克材料。

(3)整体看来,狄拉克材料的研究仍处于以模型体系和材料计算设计为主的初级探索阶段,相

应的器件应用研究相对薄弱,且主要集中在石墨烯上。对于其他类型的狄拉克材料,尤其是严格意义上的抗SOC狄拉克材料,应用探索目前还非常匮乏。现已预测的新材料是否易于合成?合成得到的材料能否在应用中保持其本征属性?构建器件后如何发挥狄拉克电子态的独特优势并进行有效的调控?这些问题亟待人们深入研究。

随着数据驱动的科学范式的普及以及人工智能算法的发展,我们期待未来通过大数据高通量筛选和理论设计,获得越来越多的具备理想电子结构特征各类二维狄拉克材料,进而加速该类型材料的实验合成和应用开发。

参考文献

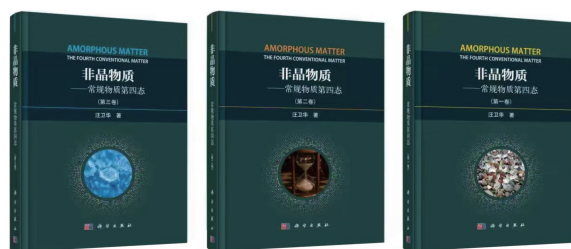
- [1] Wallace P R. Phys. Rev., 1947, 71: 622
- [2] Mouras S, Hamm A, Djurado D *et al.* Rev. Chim. Minér., 1987, 24: 572
- [3] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R *et al.* Rev. Mod. Phys., 2009, 81: 109
- [4] Haldane F D. Phys. Rev. Lett., 1988, 61: 2015
- [5] Semenoff G W. Phys. Rev. Lett., 1984, 53: 2449
- [6] Fradkin E. Phys. Rev. B, 1986, 33: 3257
- [7] Landau L D, Lifshitz E M, Reichl L E. 1981, DOI: 10.1063/1.2889978
- [8] Peierls R. Ann. I. H. Poincare, 1935, 5: 177
- [9] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* Science, 2004, 306: 666
- [10] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* Nature, 2005, 438: 197
- [11] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L *et al.* Nature, 2005, 438: 201
- [12] Geim A K, Novoselov K S. Nat. Mater., 2007, 6: 183
- [13] Zhao J, Liu H, Yu Z *et al.* Prog. Mater. Sci., 2016, 83: 24
- [14] Bhimanapati G R, Lin Z, Meunier V *et al.* ACS Nano, 2015, 9: 11509
- [15] Xu M, Liang T, Shi M *et al.* Chem. Rev., 2013, 113: 3766
- [16] Butler S Z, Hollen S M, Cao L *et al.* ACS Nano, 2013, 7: 2898
- [17] Yu Z M, Zhang Z, Liu G B *et al.* Sci. Bull., 2022, 67: 375
- [18] Zhang Z, Wu W, Liu G B *et al.* Phys. Rev. B, 2023, 107: 075405
- [19] Kane C L, Mele E J. Phys. Rev. Lett., 2005, 95: 226801
- [20] Lv B Q, Qian T, Ding H. Rev. Mod. Phys., 2021, 93: 025002
- [21] Kou L, Ma Y, Sun Z *et al.* J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8: 1905
- [22] Weng H, Dai X, Fang Z. J. Phys. Condens. Matter., 2016, 28: 303001
- [23] Ren Y, Qiao Z, Niu Q. Rep. Prog. Phys., 2016, 79: 066501
- [24] Qi X L, Zhang S C. Rev. Mod. Phys., 2011, 83: 1057
- [25] Hasan M Z, Kane C L. Rev. Mod. Phys., 2010, 82: 3045
- [26] Kane C L, Mele E J. Phys. Rev. Lett., 2005, 95: 146802
- [27] 戴希. 物理, 2016, 45: 757
- [28] Huang H Q, Xu Y, Wang J F *et al.* Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci., 2017, 7: 1296
- [29] Wang Z F, Jin K H, Liu F. Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci., 2017, 7: 1304
- [30] Fu L, Kane C L, Mele E J. Phys. Rev. Lett., 2007, 98: 106803
- [31] Armitage N P, Mele E J, Vishwanath A. Rev. Mod. Phys., 2018, 90: 015001
- [32] Ishizuka H, Motome Y. Phys. Rev. Lett., 2012, 109: 237207
- [33] Wang X, Li T, Cheng Z *et al.* Appl. Phys. Rev., 2018, 5: 041103
- [34] Thouless D J, Kohmoto M, Nightingale M P *et al.* Phys. Rev. Lett., 1982, 49: 405
- [35] Chang C Z, Liu C X, Macdonald A H. Rev. Mod. Phys., 2023, 95: 011002
- [36] Young S M, Kane C L. Phys. Rev. Lett., 2015, 115: 126803
- [37] Liu Z F, Feng W X, Xin H L *et al.* Mater. Horiz., 2019, 6: 781
- [38] Cao G, Schlottmann P. Rep. Prog. Phys., 2018, 81: 042502
- [39] Yao Y, Ye F, Qi X L *et al.* Phys. Rev. B, 2007, 75: 041401
- [40] 2D carbon structure database. <http://www.c2d.site/2d-carbon-database/>.
- [41] Chen Y, Xie Y, Yan X *et al.* Phys. Rep., 2020, 868: 1
- [42] Fan R, Sun L, Shao X *et al.* ChemPhysMater, 2023, 2: 30
- [43] Malko D, Neiss C, Vines F *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 108: 086804
- [44] Wang Z, Zhou X F, Zhang X *et al.* Nano Lett., 2015, 15: 6182
- [45] Zhang L Z, Wang Z F, Wang Z M *et al.* J. Phys. Chem. Lett., 2015, 6: 2959
- [46] Yin H, Shi X, He C *et al.* Phys. Rev. B, 2019, 99: 041405
- [47] Kim J, Baik S S, Ryu S H *et al.* Science, 2015, 349: 723

- [48] Feng B, Zhang J, Ito S *et al.* Adv. Mater., 2018, 30:04025
- [49] Olsen T, Andersen E, Okugawa T *et al.* Phys. Rev. Mater., 2019, 3:024005
- [50] Liu C C, Feng W, Yao Y. Phys. Rev. Lett., 2011, 107:076802
- [51] Liu C C, Jiang H, Yao Y G. Phys. Rev. B, 2011, 84:195430
- [52] Zhou M, Ming W, Liu Z *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2014, 111:14378
- [53] Reis F, Li G, Dudy L *et al.* Science, 2017, 357:287
- [54] Wang X L. Phys. Rev. Lett., 2008, 100:156404
- [55] Wang X L. Natl. Sci. Rev., 2017, 4:252
- [56] Liu Z F, Liu J Y, Zhao J J. Nano Res., 2017, 10:1972
- [57] Zhang X, Wang A, Zhao M. Carbon, 2015, 84:1
- [58] Kong X, Li L, Leenaerts O *et al.* Nanoscale, 2018, 10:8153
- [59] Li L, Kong X, Chen X *et al.* Appl. Phys. Lett., 2020, 117:143101
- [60] Yu Y, Chen X, Liu X *et al.* Phys. Rev. B, 2022, 105:024407
- [61] Wang Z F, Liu Z, Liu F. Phys. Rev. Lett., 2013, 110:196801
- [62] Ma Y D, Dai Y, Li X R *et al.* Carbon, 2014, 73:382
- [63] Wang Z F, Su N H, Liu F. Nano Lett., 2013, 13:2842
- [64] Wang A Z, Zhang X M, Feng Y P *et al.* J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8:3770
- [65] Xing J, Jiang X, Liu Z *et al.* Nanoscale, 2022, 14:2023
- [66] Tang C, Zhang C, Jiang Z *et al.* J. Mater. Chem. C, 2019, 7:5792
- [67] He J J, Ma S Y, Lyu P B *et al.* J. Mater. Chem. C, 2016, 4:2518
- [68] He J J, Li X, Lyu P B *et al.* Nanoscale, 2017, 9:2246
- [69] Sun Q, Kioussis N. Phys. Rev. B, 2018, 97:094408
- [70] Wang Y P, Li S S, Zhang C W *et al.* J. Mater. Chem. C, 2018, 6:10284
- [71] You J Y, Zhang Z, Gu B *et al.* Phys. Rev. Appl., 2019, 12:024063
- [72] Zhou M, Liu Z, Ming W *et al.* Phys. Rev. Lett., 2014, 113:236802
- [73] Li Y C, West D, Huang H Q *et al.* Phys. Rev. B, 2015, 92:201403
- [74] Gao T, Gao Y B, Chang C Z *et al.* ACS Nano, 2012, 6:6562
- [75] Jin Y J, Zheng B B, Xiao X L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2020, 125:116402
- [76] Guan S, Liu Y, Yu Z M *et al.* Phys. Rev. Mater., 2017, 1:054003
- [77] Li S, Liu Y, Wang S S *et al.* Phys. Rev. B, 2018, 97:045131
- [78] Ding X, Ge Y, Jia Y *et al.* ACS Nano, 2022, 16:21546
- [79] Meng W, Liu Y, Yu W W *et al.* Mater. Today Phys., 2022, 27:100774
- [80] Wang J. Phys. Rev. B, 2017, 95:115138
- [81] Young S M, Wieder B J. Phys. Rev. Lett., 2017, 118:186401
- [82] Chen Z G, Wang L, Song Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2017, 119:096401
- [83] Li S, Liu Y, Yu Z M *et al.* Phys. Rev. B, 2019, 100:205102
- [84] Kowalczyk P J, Brown S A, Maerkl T *et al.* ACS Nano, 2020, 14:1888
- [85] Liu Z, Li L, Cui L *et al.* Nanoscale Horiz., 2021, 6:283
- [86] Bampoulis P, Castenmiller C, Klaassen D J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2023, 130:196401

新书推荐

读者和编者

物质是什么？这是人类永恒的课题，也是人类对自然探索的最高使命之一。丰富多彩的非晶物质占自然界常规物质的很大部分，“非晶物质本质是什么”是物质是什么这个问题的核心内容之一，也是凝聚态物理乃至科学的难题之一。《非晶物质——常规物质第四态》分三卷，它用科普的语言，以典型非晶物质如玻璃、非晶合金等为模型体系，系统论述非晶物质是和自然界中气态、液态和固态并列的第四种常规物质，是常规物质的第四态。书中系统阐述了非晶物质的本质、特征、性能以及广泛和重要应用，全面介绍了非晶物质科学中的新概念、新思想、新方法、新工艺、新材料、新问题、新模型以及理论、奥秘、发展历史、研究概况和新进展，其中穿插了研究历史和精彩故事。本书力图把非晶物质放入一个更大的物质科学框架和图像中、放入材料研究和应用历史中、放到现实生活中去介绍和讨论，



让读者可以从不同的角度和视野来全面了解非晶物质，及其对科技发展、人类生活和文明的影响。

目前国内关于非晶物质科学的书籍偏少，这和蓬勃发展的非晶物质科学和广泛的非晶材料应用形势不相适应。这本书可作为学习和研究物质科学、物理和材料的本科生、研究生、科研人员的参考读物，也可供从事非晶科学、非晶物理、非晶材料、玻璃材料研究和产业的科研工作者、工程技术人员、企业家、研究生参考。