

专题: 计算物理的近期发展和应用

电子的谷自由度*

孙家涛[†] 孟胜[‡]

(北京凝聚态物理国家实验室, 中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(量子物质协同创新中心, 北京 100190)

(2015年4月28日收到; 2015年5月29日收到修改稿)

电子在晶格周期性势场影响下的运动遵循布洛赫定理. 布洛赫电子除了具有电荷和自旋两个内禀自由度外, 还有其他内禀自由度. 能带色散曲线上的某些极值点作为谷自由度, 具有独特的电子结构和运动规律. 本文从布洛赫电子的谷自由度出发, 简单介绍传统半导体的谷电子性质研究现状, 并重点介绍新型二维材料体系, 如石墨烯、硅烯、硫族化合物等材料中谷相关的物理特性. 有效利用谷自由度的新奇输运特性, 将其作为信息的载体可以制作出新颖的纳米光电子器件, 并有望造就下一代纳电子器件的新领域, 即谷电子学 (valleytronics).

关键词: 谷自由度, 二维原子晶体, 谷电子学, 谷霍尔效应

PACS: 73.63.-b, 73.43.-f, 73.90.+f

DOI: 10.7498/aps.64.187301

1 引言

众所周知, 电子具有两个内禀自由度, 即电荷和自旋. 自从19世纪末英国科学家汤姆孙发现了电子, 利用电子的电荷自由度的传统半导体微电子学 (microelectronics) 在20世纪获得了重要发展. 人们可以充分地调控该自由度, 创造出从纳微尺度的二极管到超大规模集成电路, 奠定了现代信息社会的基础. 通过对磁性纳米多层膜及其巨磁电阻效应以及磁性隧道结材料及其隧穿磁电阻效应和器件等方面的研究, 人们意识到电子的自旋角动量 ($\pm\hbar/2$, 其中 \hbar 是简约普朗克常数) 可以取代电子电荷用来作为信息存储和传输的载体, 并能通过外部电场或磁场对它进行有效操纵. 对电子的自旋自由度的研究形成了一个新的研究领域, 即自旋电子学 (spintronics).

除了电荷和自旋自由度外, 固体材料还有谷自

由度 (valley degree of freedom). 所谓的谷即固体材料中能带结构的极值点. 例如单层结构的石墨烯由二维六方格子构成, 其能带结构呈现无质量手征的狄拉克-费米子特征, 其布里渊区费米面上有两个不等价的 Dirac 点, 即 K_1 和 K_2 ; 两能谷是由时间反演对称性相联系, 且无法通过平移对称性相互转化. 与电子的自旋自由度类似, 谷自由度可以称作赝自旋 (pseudospin). 据笔者所知, pseudospin 和 isospin 在相关文献中所指并不统一, 本文把谷自由度称作赝自旋 (pseudospin). 借鉴自旋电子学中对电子自旋自由度的研究思路, 可以利用谷自由度作为信息载体, 调控谷自由度设计并实现相关功能器件即谷电子学 (valleytronics). 与传统电子元件相比, 利用电子的谷自由度进行信息处理, 具有信息不易丢失、处理速度快、能耗小、集成度高、传输距离远等^[1] 优点. 利用材料本身的电学、光学特性, 可以实现将逻辑、存储、通信等功能高度集成起来的基于电子谷自由度的新型多功能量子器件. 利

* 国家自然科学基金 (批准号: 61306114, 11222431)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CBA01600, 2012CB921403) 和中国科学院战略性 B 类先导科技专项 (批准号: XDB07030100) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: jtsun@iphy.ac.cn

[‡] 通信作者. E-mail: smeng@iphy.ac.cn

用谷电子还有望实现量子计算和量子通讯等^[2].

目前为止, 谷电子材料可以归结为三类. 第一类是硅、金刚石和半金属元素铋 (bismuth) 等材料. 这类材料体相的布里渊区空间高对称轴方向价带底是由电子占据的椭球形的简并的谷组成, 平移对称性破缺或者外加磁场都可以打破谷的简并. 由于面内和面外的电子有效质量各向异性, 从而产生不同速度的谷电流. 然而对于谷电流产生的机理目前仍有争议, 比如平移对称性可以破坏原子结构对称性从而打破简并; 但是铋在外加磁场下, 由于电子-电子相互作用, 简并的谷会形成类似液晶的电子态 (nematic electronic state)^[3]. 另外, 与 AlGaAs/GaAs 超晶格器件相比, 由于硅和金刚石的自旋轨道耦合比较小, 其内禀自旋耦合时间较长, 因此该类材料内部缺陷, 如金刚石 N 空位色心等, 可以产生退相干时间很长的量子态, 是量子计算的热门候选材料.

第二类材料是石墨烯、硅烯为代表的二维单原子层. 前面提到单原子层的石墨烯具有六方结构, 其布里渊区具有两个不等价的谷. 研究人员提出了很多产生谷极化电流的方案, 比如利用晶界周围线缺陷^[4,5]、应变产生的赝磁场 (pseudomagnetic field)^[6]、机械共振子的电荷泵送效应^[7-9]、远离狄拉克中性点的三角扭曲 (trigonal warping, TW) 效应, 以及不同能谷的电子具有不同的布儒斯特角 (Brewster-like angle) 效应^[10]、电场破坏拓扑晶体绝缘体的原子对称性等^[11]. 与金刚石、硅等材料利用谷点不同方向的有效质量产生谷极化电流的方式不同, 维度的降低使得二维层状材料出现新的物理现象, 产生谷电流的方式也更加丰富.

第三类材料是以过渡金属硫化物 (transition metal dichalcogenide, TMD), 为代表的新一代光电子材料, 如二硫化钼 (MoS_2). 其单层结构是直接带隙半导体, 随着层数的增加, 由直接带隙变为间接带隙半导体. 直接带间跃迁使得每个谷点上获得额外的轨道磁矩, 动量守恒使得价带和导带之间的跃迁符合选择定则; 在旋光的激发下, 可以获得非平衡状态下极化的谷电流. 理论预测电子自旋自由度和谷自由度的耦合除了产生自旋霍尔效应, 还可以产生谷霍尔效应^[12], 并为实验所证实^[13]. 层状材料的层自由度 (layer degree of freedom) 与谷自由度的耦合可以产生磁电效应, 有望在量子计算中得以应用^[14]. 外加磁场可以打破谷的简并, 利用谷

间声子散射可以得到依赖于谷的手性声子^[15].

近几年, 谷电子学取得了长足的发展, 其基本原理和概念备受关注. 与自旋电子学中操纵电子的自旋自由度类似, 为了实现谷电子器件的操作, 需要高效率产生谷极化的电流. 本文分别阐述谷电子学领域常规半导体材料、石墨烯类材料和二硫化钼类材料谷电子性质的研究进展.

2 常规半导体谷电子

硅基场效应晶体管是现代半导体集成电路的核心材料. 与 GaAs 异质结构相比, 硅的自旋轨道耦合较弱, 可以获得很长的自旋相干时间, 因此硅基谷电子可能会应用在量子计算、量子通讯等领域^[16,17]. 体相硅在无应力情况下, 其布里渊区相互垂直的主轴方向上的导带底由六重简并的椭球形谷点 (Δ_6 , 其中下标是指简并度) 组成 (图 1). 在硅基金属氧化物半导体场效应管器件中, 由于受限方向的平移对称性破缺, 等价的谷点 Δ_6 将劈裂成平面内四重简并的 Δ_4 谷和平面外两重简并的 Δ_2 谷^[18]. 由于导带底附近能带色散曲线上电子的有效质量各向异性, 面内载流子的运动不受限制, 而面外的载流子迁移率将由于受限效应的影响而呈现量子化的能级^[19-23]. 虽然可以利用该方法打开谷的简并, 但是仍然带来了更多的问题, 比如面内的简并可能会产生退相干和其他不利于量子计算和量子通信的因素^[24]. 然而谷劈裂却受到了一些实验结果的挑战, 他们认为这种所谓的谷劈裂也可能是由谷间的电子-电子相互作用引起^[18,25], 主要表现在谷劈裂会强烈依赖于外加磁场的方向^[3,26-28]. 最近日本科学家 Takashina 等^[29]通过研究 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)/\text{SiO}_2$ 量子阱体系发现在没有外加磁场情况下, 体系中谷劈裂可以达到数十个 meV, 表明这里的谷劈裂具有单粒子本质.

与体相硅类似, 金刚石的布里渊区主轴方向六个谷点的电子具有不同的有效质量, 纵向为 $m_l = 1.15m_0$, 横向为 $m_t = 0.22m_0$ ^[30,31], 其中 m_0 是自由电子的有效质量. 有效质量的各向异性将产生各向异性的载流子输运. 金刚石的谷间声子散射需要纵向声学模式声子或者横向光学模式声子的辅助, 然而横向光学声子振动模式需要较大的激发势垒 (约为 120 meV), 所需时间较长; 而同轴上的谷间声学模式声子散射具有较低的势垒 (约为 65 meV), 所需时间较短 (约为 1 ns). 利用此特性,

Isberg 等 [32] 发现沿着 100 晶格轴向方向施加电场产生的热电子将受到谷间声子的散射而聚集于平行电场方向的晶格轴向, 从而产生寿命为 300 ns 的谷极化电子.

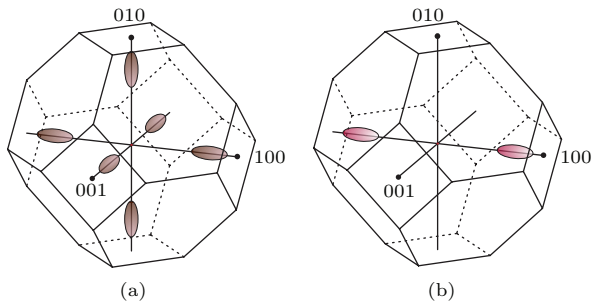


图1 金刚石能带结构示意图 导带底由位于主轴上6个简并的电子口袋 (electron pocket) 组成 (a), (b) 是量子阱结构中受限方向为 [100] 的非简并情况下电子口袋的示意图; 硅在费米面附近具有类似的能带结构 (摘自文献 [30])
Fig. 1. The schematics of band structure of diamond. The bottom of conduction band consists of electron pockets (valley) with six-fold degeneracy (a); the quantum confinement along the direction [100] leads to broken valley degeneracy (b). The bulk silicon has similar band dispersion with diamond around the Fermi level. Adapted from Ref. [30].

3 石墨烯类材料的谷电子

体相材料中布里渊区简并的极值点为人们研究谷电子学提供了很好的平台, 然而过高的简并度却给谷极化带来了很大的困难. 降低材料的维度为谷电子学的研究提供了新的思路. 自2004年实验上首次成功剥离出单层石墨烯以来 [33,34], 由于其独特的无质量狄拉克-费米子能带结构 (低能区域是各向同性, 远离狄拉克锥是各向异性, 即 trigonal warping), 很快成为二维材料中的研究热点. 图2为石墨烯的电子色散关系图, 单层石墨烯是由两个碳原子形成的六方蜂窝状结构 (子晶格自由度), 其狄拉克锥除了两重简并的子晶格自由度外, 还包括由时间反演对称性联系起来的两重简并的谷自由度 (源于两套不等价的 Dirac 点), 记为 K_1 和 K_2 (或用谷因子 $\tau = \pm 1$ 来表示), 其低能哈密顿量 (Hamiltonian) 可写为

$$\mathcal{H}_\tau = v_F (\tau p_x \sigma_x + p_y \sigma_y), \quad (1)$$

其中 $v_F = \frac{\sqrt{3}}{2\hbar} at$, a 是石墨烯晶格常数, t 是最近邻碳原子之间跃迁概率. 谷间较大动量决定了谷间散射一般来说是不大可能的 [35], 因此谷自由度可看

作石墨烯的内禀角动量类似于电子的自旋, 可用于设计跟自旋电子学类似的谷电子学器件.

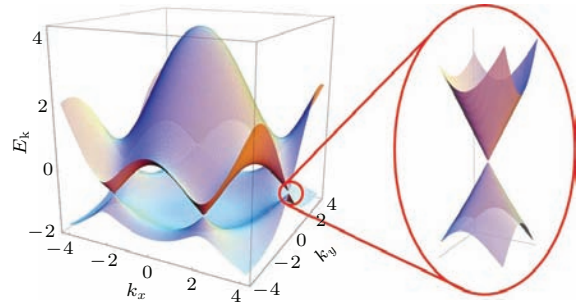


图2 石墨烯的电子色散关系 在布里渊区中价带和导带接触有6个狄拉克锥点, 放大的插图显示的是其中一个谷的色散曲线, 可以明显看出其线性无质量 Dirac 粒子的特征 (摘自文献 [35])

Fig. 2. The band dispersion of graphene: there are six massless Dirac point due to the touching of bottom of conduction band and top of valence band in the Brillouin zone. Adapted from Ref. [35].

通常情况下, 电子占据 K_1 和 K_2 谷的几率相等, 因此如何将不同谷自由度的电子分开从而得到谷极化电流是石墨烯谷电子学首先要解决的问题. 在锯齿形 (zigzag) 边界的纳米带结构中, K_1 和 K_2 谷是独立的, 且具有准平带结构的边缘态 [36-38], 面内电场可以调控费米面附近的导电通道. 扶手椅形 (armchair) 边界的纳米带结构中由于 K_1 和 K_2 谷的耦合而不存在边缘态, 对于不同宽度的 armchair 形边界纳米带可以可控地调节其从金属到半导体的转变. 因此两种不同类型石墨烯的纳米带及其异质结构提供了一种调节谷极化的平台. Rycerz 等 [39,40] 特别设计了 zigzag 形石墨烯纳米带的量子点接触结构, 实现了只允许某个谷的电子通过而另一个谷的电子被反射的谷过滤器. 两个平行排列的谷过滤器则构成了一个谷阀门, 谷阀门的开关来源于两端电极的电子隧穿的宇称效应, 可方便地通过调节电极两端的电势差来实现谷阀门效应, 从而得到谷极化的电流. 这里谷极化定义为 $\mathcal{P} = (G_\tau - G_{-\tau}) / (G_\tau + G_{-\tau})$, 其中 G_τ 是 τ 谷的导电. 中国科学院半导体研究所的常凯等 [41] 也设计了类似的器件, 两端电极采用 zigzag 形而散射中心采用 armchair 形边界, 利用不同宽度的 armchair 形边界的纳米带能隙不同可以控制隧穿电流的导通.

上述设计方案需要精确地控制石墨烯纳米带的边界. 实验中得到的石墨烯纳米结构往往由于存在缺陷、晶界、吸附物等原因导致该方案很难得

到广泛应用. 已有的理论计算表明, 晶界和缺陷能够显著地改变石墨烯的电子输运性质, 甚至有可能被用来制作谷电子器件. Gunlycke 和 White^[4]运用线性化的 Dirac 方程研究了实验上发现的石墨烯中五-八碳环构成的线缺陷中谷电子的过滤行为. 他们发现谷电子穿越线缺陷的透射率为 $T_\tau = \frac{1}{2}(1 + \tau \sin \alpha)$, 这里 α 是入射角, $\tau = \pm 1$ 是谷自由度因子. 根据该公式, 当电子以接近 90° 入射时, 不同谷自由度的电子将会全部透射或全部反射, 表明线缺陷具有很好的谷电子的过滤效果. 不仅单条线缺陷, 后来的研究发现多条平行排列的线缺陷也具有很好的谷电子过滤效果^[5,42]. 由上式可以看出谷电子透射率仅与入射角度有关, 而且只有在接近 90° 入射时透射率最大. 然而接近 90° 入射是没有物理意义的, 因为这种情况下电子实际上平行于线缺陷运动, 并没有穿越线缺陷的透射. Jiang 等^[43,45]运用格林函数方法 (Green's function) 配合更精确的紧束缚模型计算表明, 透射率不仅与入射角有关, 还与入射电子的能量有关: 当电子以 90° 入射时, 其透射率急剧下降为 0. 这个结果与 Gunlycke 等的结果完全相反, 但是符合预期. 尽管如此, Gunlycke 和 White 等^[4]的工作预言了石墨烯线缺陷可作为谷电子的过滤器, 仍然具有重要意义. 最近实验可以可控地制备出 5-5-8 线缺陷, 外电场可以可控地调节谷电流^[46].

利用双层石墨烯在外加电场作用下打开能隙的特性, Martin 等^[47]设计了一种新的一维孤子模型器件, 其模型与一维线缺陷效果是类似的. 在两层石墨烯的两边分别施加极性相反的偏压, 受限效应将在其界面附近形成类似孤子的一维有手性的零模式. 双层石墨烯的每个谷由两重简并的手性零模式组成, 电极两边的电势差将导致只有一个谷的电子能够穿越一维界面, 从而实现谷电子的过滤效果. Dirac 锥在低能附近是各向同性的同心圆分布, 在远离 Dirac 点处, 能谱将呈现三角弯曲效应 (trigonal warping, TW), 使得载流子呈现各向异性的输运特性, 可把具有不同谷自由度的电子束分开, 产生高度谷极化的电流^[48,49]. 更重要的是散射概率依赖于 TW 效应呈现各向异性^[50].

受子晶格对称性保护^[51-54], 各向同性应变无法破坏石墨烯的能谷简并. 实验和计算都表明即使是 $\sim 20\%$ 各向同性的应变也难以打开狄拉克锥的能隙^[55-59]. 理论预言应变会在石墨烯布里渊区 K_1 和 K_2 能谷产生大小相等、方向相反的赝磁场

(pseudomagnetic field)^[6]. 应变产生的赝磁场可能为设计石墨烯谷电子器件提供了新方案. 常凯研究组设计了由应变石墨烯和自由石墨烯组成的异质界面^[10]. 考虑应变引起的赝磁场后, 当石墨烯中的电子束以某些特定的入射角入射到应力区界面时, 处于其中某个谷的电子可以完美隧穿通过应力区, 而处于相反谷的电子则被应力区完全反射. 进一步他们设计了一个应力波导结构, 发现当限制在沟道中的谷电子在边界发生全反射时, 会沿着界面方向出现一个侧向位移, 类似于光学中的 Goos-Hänchen 效应, 并且会导致不同的谷电子具有不同的波导模式、不同的群速度. 利用这一特性可以在应力波导的出射端得到高度谷极化的电流. 他们还对比体相石墨的两端器件中产生谷电流的可能性进行了分析^[60-63]. 结果表明应变产生的赝矢量势和破坏子晶格对称性产生的交错势能的共同作用也不能输出谷极化的电流. 但如果将这两种势能分别和磁电势垒作用于石墨烯器件, 就能获得显著的谷过滤效应. 浙江师范大学的蒋永进等^[64]提出了一个巧妙的方案, 该方案基于利用应变和化学势调控的石墨烯纳米力学共振器产生的绝热量子泵送效应^[65,66]. 他们发现对于一个具有任意晶格角度的悬空石墨烯的纳米力学共振体系来说, 通过调节应变和化学势可以在石墨烯内泵送产生 100% 谷极化的电流, 但是在左右对称的几何结构中产生的泵送电流为零. 因此他们又设计了通过四端电压测量的纯电学探测方案. 由此可见, 单纯的应变调制并不能产生谷极化的电流, 还需要辅以其他更加有效的调控手段, 比如光学效应^[67-70].

以上介绍了利用电场、磁场、应变、激光等产生谷电流的方法, 这些研究都侧重于外场控制, 而不依赖于外场的具有内禀特征的讨论却很少. 更重要的是, 这些研究虽然可以过滤某个谷自由度的信息, 但是与电子的自旋自由度不同, 并没有一个实验可测量的物理量和谷自由度相对应, 这给实验探测谷电子信息造成极大的困难. 牛谦等^[71,72]在研究电子的半经典动力学行为时发现, 热电材料的电流有两部分贡献, 一部分来自于布洛赫电子波包本身的运动, 另一部分来自于布洛赫电子波包自身旋转带来的反常电流, 如图 3(a) 所示. 布洛赫电子波包围绕其中心的旋转携带着轨道磁矩^[73]

$$m(k) = -i \frac{e}{2\hbar} \times \langle \nabla_k u | \times [\mathcal{H}(k) - \varepsilon(k)] | \nabla_k u \rangle, \quad (2)$$

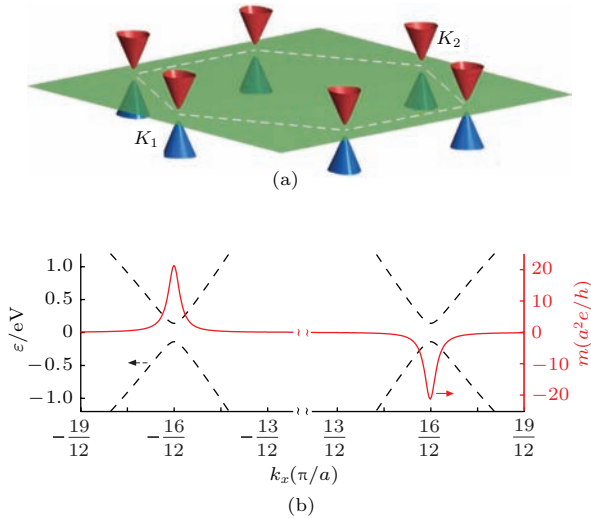


图3 无中心反演对称性的单层石墨烯能带示意图、轨道磁矩 (a) 由于中心反演对称性的破缺, 石墨烯由零能隙的线性无质量Dirac费米子的能带色散关系变成有质量的Dirac费米子; (b) 两个Dirac谷分别对应于大小相等、符号相反的本征轨道磁矩, 人们可以利用它很容易地区别谷因子(摘自文献[74])

Fig. 3. The schematic of band dispersion of graphene without inversion symmetry: (a) Broken inversion symmetry in graphene with massless Dirac fermion leads to massive Dirac fermion; (b) the inequivalent Dirac points correspond to intrinsic orbital magnetic moments with opposite sign and same magnitudes, which can be easily associated with valley degree of freedom. Adapted from Ref. [74].

其中 \$|u(k)\$ 是布洛赫函数的周期性部分, \$\mathcal{H}(k)\$ 是布洛赫哈密顿量, \$\epsilon(k)\$ 是本征能量. 在石墨烯低能哈密顿量上加上破坏子晶格对称性的势场, (1) 式可写为

$$\mathcal{H}_\tau = v_F(\tau p_x \sigma_x + p_y \sigma_y) + \frac{\Delta}{2} \sigma_z, \quad (3)$$

把(3)式经过解析计算后代入(2)式可得[74]

$$m(k) = \tau \frac{3ea^2 \Delta t^2}{4\hbar(\Delta^2 + 3p^2 a^2 t^2)}. \quad (4)$$

在布里渊区能谷附近 (\$p \rightarrow 0\$), (4) 式可写为

$$m(K_{1,2}) = \tau \frac{e\hbar}{2m_e^*}, \quad (5)$$

其中 \$m_e^* = 2\Delta\hbar^2/(3a^2t^2)\$. (5) 式可类比于自由电子自旋的玻尔磁子. 可见每个 valley 携带着大小相等、方向相反的轨道磁矩, 如图 3(c) 红线所示, 其大小是自由电子磁矩的 30 倍. 与电子自旋受到外磁场调控类似, 谷的轨道磁矩也可以利用外磁场来操纵. 谷自由度可由轨道磁化强度的信号来探测, 这样谷自由度与实验可测量物理量轨道磁矩联系起来. 值得注意的是, 这种依赖于谷自由度的轨

道磁矩现象与实际材料有无磁性没关系, 且只会出现在无中心反演对称体系, 比如电场作用下的单层石墨烯(图 3(b)).

对于一个两带模型(如单层石墨烯)来说, 其轨道磁矩和贝里曲率在布里渊区具有类似的分布并具有简单的关系式

$$m(k) = \frac{e}{\hbar} \epsilon(k) \Omega(k), \quad (6)$$

其中贝里曲率为 \$\Omega(k) = i \langle \nabla_k u | \times | \nabla_k u \rangle\$.

在非零的贝里曲率驱动和外加面内电场的作用下, 谷电子获得横向速度将向样品两端边界发生偏转, 在样品两端可探测到谷极化的电流, 即所谓的谷霍尔效应 (valley Hall effect, VHE). 由于样品两端探测到的是依赖于谷的轨道磁化, 因此 VHE 可类比于自旋霍尔效应 (spin Hall effect, SHE).

尽管如此, 要破坏石墨烯的子晶格对称性以及利用电场手段来调控谷电流对实验来说都是很大的挑战. 从光学的角度来看, 原子的轨道磁矩 \$m(k)\$ 决定了带间直接跃迁的光学选择定则, 即电子跃迁需满足动量守恒、能量守恒和角动量守恒三个条件. 通常来说, 固体材料的光学选择定则来源于布洛赫电子轨道的电流循环, 除了体相原子的轨道外 (intracellular current circulation, 图 4 右), 还有来源于体相晶格对称性的贡献 (intercellular current circulation, 图 4 左). 由于石墨烯的 Dirac 锥主要由碳原子的 \$p_z\$ 轨道贡献, 自旋轨道耦合可以忽略[75], 其体相原子轨道的贡献可以忽略. 姚望等[76]提出第二项的贡献可以由左旋光和右旋光的振子强度来描述, 即

$$-2 \frac{m_z(k)}{\mu_B} = \frac{|P_+(k)|^2 - |P_-(k)|^2}{m_e [\epsilon_c(k) - \epsilon_v(k)]}, \quad (7)$$

其中 \$m_z(k)\$ 是 \$m(k)\$ 沿光传播方向的投影, \$\epsilon_c(k)\$ 和 \$\epsilon_v(k)\$ 是导带和价带的能量本征值, \$P_\pm(k) = P_x^{cv}(k) \pm iP_y^{cv}(k)\$, 带间跃迁矩阵可由正则动量算符 \$\hat{p}_\alpha\$ 表示为 \$P_\alpha^{cv}(k) = \langle u_{c,k} | \hat{p}_\alpha | u_{v,k} \rangle\$. 这样可得布里渊区空间内谷依赖的带间跃迁的圆极化率

$$\eta(k) = \frac{|P_+(k)|^2 - |P_-(k)|^2}{|P_+(k)|^2 + |P_-(k)|^2}. \quad (8)$$

只要中心反演对称性破缺, 材料布里渊区内时间反演不变的区域将存在完全相反的圆二色性. 他们以受交错位势影响的单层石墨烯为例, 有质量的 Dirac 费米子在布里渊区高对称谷点存在完全相反

的轨道磁矩, 即

$$m(K_\tau) = \frac{2m_e v_F^2 \mu_B}{\Delta_g}, \quad (9)$$

其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ 是玻尔磁子, 单层石墨烯的能隙 $\Delta_g = [\varepsilon_c(K_\tau) - \varepsilon_v(K_\tau)]$. 受带边圆极化光选择性激发的影响, 只有其中某个谷的电子空穴对对光激发响应, 利用这个特性可以用来产生和探测谷极化的霍尔电流.

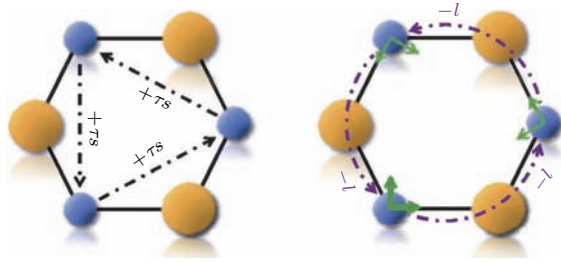


图4 无反演对称中心的二维六方结构的光学选择性的来源, 包括体相结构的对称性(左)和原子轨道对称性(右)(摘自文献[77])

Fig. 4. The optical selection rule of hexagonal structures without inversion symmetry have two parts of contribution from the symmetry of bulk structures (right) and the rotation of atomic orbitals (left). Adapted from Ref. [77].

与单层石墨烯结构类似, 硅烯(silicene)具有六方结构, 内禀自旋轨道耦合比石墨烯稍大, 较大的面内起伏(约为0.44 Å)[78]便于用电场调控其能隙的大小, 由时间反演对称性联系的能谷 K_1 和 K_2 有望实现圆二色性. 在忽略Rashba耦合情况下, Ezawa[79]发现silicene自旋自由度和谷自由度耦合并存在选择性. 另外Pan等[80]从理论上预测了硅烯中存在一种新的量子态——谷极化的量子反常

霍尔态. 这种新的拓扑态不仅具有量子化的陈数, 还具有非零的谷陈数, 因而同时具备量子反常霍尔效应和量子谷霍尔效应的性质.

谷依赖的轨道磁矩、圆二色性和VHE对谷电子学的发展具有重要影响, 它不仅把谷极化的电流与实验可观测物理量轨道磁矩联系起来, 为人们探测谷极化的电流提供了新方法, 也为后来硫族化合物丰富的谷量子物理效应提供了理论基础. 一般来说, 破坏单层石墨烯子晶格对称性需要晶格匹配的基底, 如六方氮化硼[51]和SiC表面[53]. 垂直于双层石墨烯平面的偏压也可以打开300 meV的能隙. 但这两种方法都没有显著降低实验探测谷电流的难度[81,82], 人们迫切需要寻找具有合适能隙的直接带隙半导体.

4 二硫化钼类材料的谷电子

二硫化钼 MoS_2 具有和石墨烯类似的由范德瓦耳斯力结合的层状结构. 按照不同的堆垛方式, 其常见的体相结构有2H结构(两个单层组成的六方结构), 3R结构(三个单层组成的菱方结构)和1T结构(一个单层组成的四面体构型). 其中最为常见2H结构的空群是 $P6_3/mmc$, 具有中心反演对称性. 关于二硫化钼的详细综述, 请参考文献[83]. 图5为 MoS_2 的结构示意图, 其单层是由一层钼原子嵌套在两层硫原子中间形成的三明治结构, 点群从2H体相结构的 D_{6h}^4 降低为 D_{3h}^1 , 其能带结构如图6(a), 是直接带隙半导体, 能隙约是1.86 eV, 位于可见光波段[84]. 因此 MoS_2 在光电子学领域有广阔的应用前景[85,86].

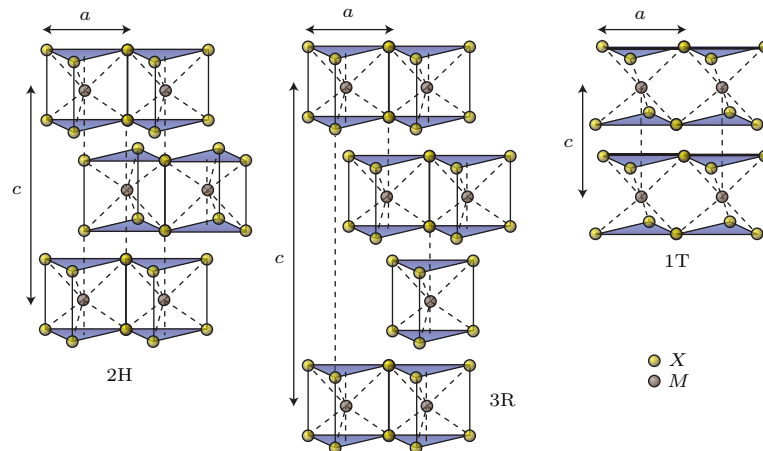


图5 体相 MoS_2 的结构(摘自文献[84])

Fig. 5. The atomic structures of bulk MoS_2 . Adapted from Ref. [84].

单层二硫化钼没有反演对称中心, 具有谷依赖的圆极化光的响应以及相应的轨道磁矩. 冯济等^[77]通过密度泛函微扰理论 (density functional perturbation theory, DFPT) 对单层 MoS₂ 的计算结果表明, 当不考虑自旋轨道耦合效应时, 价带顶到导带底的带间直接跃迁的谷极化在 K_1 和 K_2 谷周围是均匀分布的, 而在两个谷的边界谷极化变换符号, 如图 6 (b) 所示. 在面内电场作用下, 载流子在贝里曲率驱动下将获得反常的速度, 这表明单层 MoS₂ 是很好的谷霍尔效应材料^[13]. 维度的降低大大减弱了库仑屏蔽效应, 而电子和空穴具有较大的有效质量, 也使得 MoS₂ 中库仑相互作用

很强^[87,88]. 计算表明电子库仑作用会导致布里渊区 $\Gamma-K$ 路径上的 Q 谷能量接近 K 谷导带底的能量^[89,90], 这促使我们考虑强电子库仑作用导致的能带变化对圆二色性的影响. 我们计算了准粒子近似 (G_0W_0) 下单层 MoS₂ 的圆二色性^[91,92]. 为了减少计算量, 我们采用实空间正交化的 Wannier 基组表示 G_0W_0 的能带, 然后在整个布里渊区进行均匀取点 ($\sim 10^4$), 计算结果如图 6 (c) 所示. Q 谷能量接近导带底, 这会降低谷极值点周围的对称性. 尽管如此, 并没有改变谷极化的物理本质.

单层 MoS₂ 的圆二色性由光学跃迁选择定则决定, 下面将从价带顶和导带底的轨道对称性讨论.

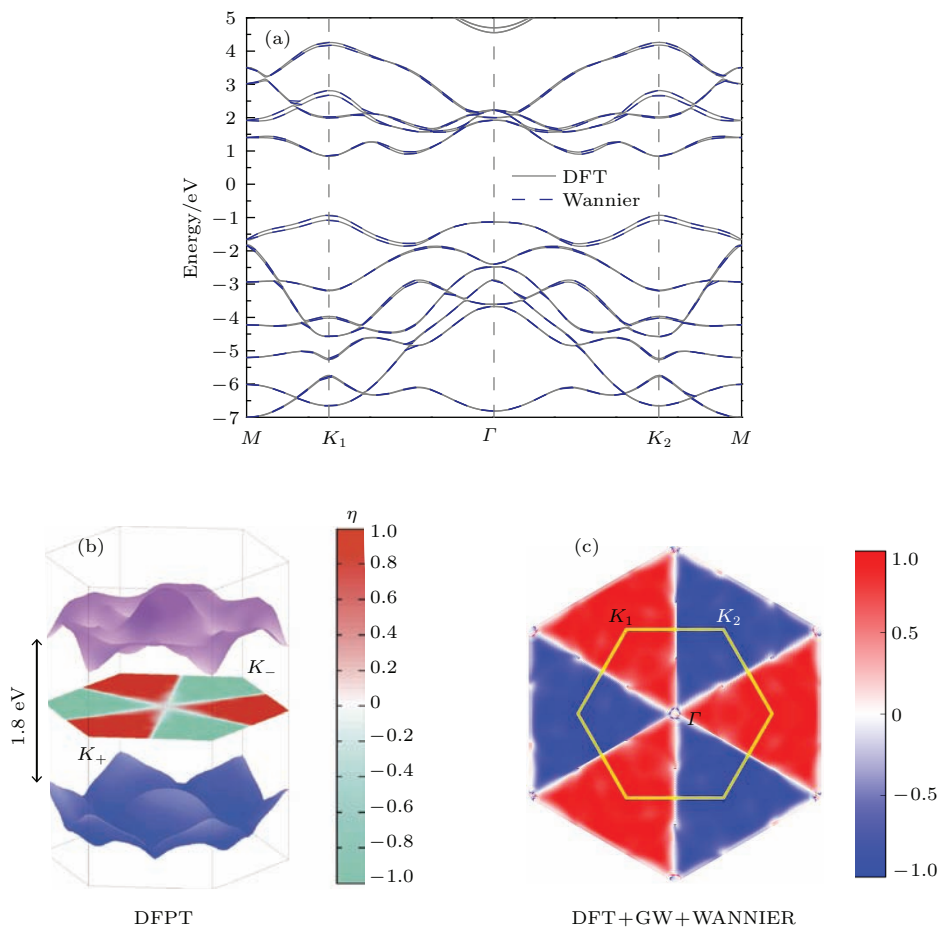


图 6 单层 MoS₂ 的能带结构和圆二色性 (a) DFT(灰线) 及 Wannier 基组拟合(虚线) 的单层 MoS₂ 的能带结构, Q 点在 $\Gamma-K$ 路径的约 1/2 处; (b) 密度泛函微扰理论得到的单层 MoS₂ 的圆二色性(摘自文献^[77]); (c) 考虑准粒子近似 (GW) 下用 Wannier 基组插值的能带, 黄线六边形表示第一布里渊区, K_1 和 K_2 是布里渊区谷点位置, Γ 是布里渊区中心

Fig. 6. The band structures and circular dichroism of monolayer MoS₂: (a) The band structure of monolayer MoS₂ obtained by DFT (gray line) and real space Wannier basis (dashed line), Q point is located around the middle of $\Gamma-K$ path in the Brillouin zone; (b) the circular dichroism of monolayer MoS₂ obtained by density functional perturbation theory, adapted from Ref. ^[77]; (c) the Wannier basis fitted band structure of monolayer MoS₂ corrected by quasi-particle approximation. The yellow hexagon indicates the first Brillouin zone where Γ and K indicates the central and valley points.

布里渊区边界的两个能谷 K_1 和 K_2 , 波矢群为阿贝尔群 C_{3h} , 不可约表示都是一维的, 表明每个谷附近的态都是非简并的, 且必须在三重旋转操作 C_3 (以金属原子为参考) 和镜面操作 σ_h 下保持不变. 两个对称操作可将 Mo 原子的 d 轨道分成三组: $A'(d_{z^2})$, $E'(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ 和 $E''(d_{xz}, d_{yz})$. 如果不考虑自旋轨道耦合, 前两组和后一组是独立的. 第一性原理计算表明, 价带顶和导带底主要是由 $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ 和 (d_{z^2}) 分别贡献, 因此有

$$|\psi_v^\tau\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|d_{x^2-y^2}\rangle + i\tau |d_{xy}\rangle \right), |\psi_c^\tau\rangle = |d_{z^2}\rangle, \quad (10)$$

其中 c 和 v 分别指导带和价带, 而 τ 是谷因子. 在三重旋转操作下, 价带顶和导带底分别按照如下变换:

$$C_3 |\psi_c^\tau\rangle = e^{-i\frac{2\pi \times 0}{3}} |\psi_c^\tau\rangle = |\psi_c^\tau\rangle, C_3 |\psi_v^\tau\rangle = e^{-i\frac{2\pi \times 2}{3}} |\psi_v^\tau\rangle. \quad (11)$$

于是, 可以确定价带顶到导带底的直接带间跃迁矩阵如下:

$$\begin{aligned} \langle \psi_c^\tau | P_\pm | \psi_v^\tau \rangle &= \langle \psi_c^\tau | C_3^{-1} C_3 P_\pm C_3^{-1} C_3 | \psi_v^\tau \rangle \\ &= \langle C_3 \psi_c^\tau | C_3 P_\pm C_3^{-1} | C_3 \psi_v^\tau \rangle \\ &= e^{i\frac{2\pi(0-2\mp 1)}{3}} \langle \psi_c^\tau | P_\pm | \psi_v^\tau \rangle. \end{aligned} \quad (12)$$

上式跃迁矩阵成立的条件是等号右边的系数为 1, 因此只有左旋光才能激发出对应于该谷的电流 [93,94]. 以上对称性分析表明, MoS₂ 的谷点附近的直接带间跃迁符合动量守恒, 还需符合角动量守恒, 这是单层 MoS₂ 类材料圆二色性的微观机理. 值得注意的是, 这里主要讨论了晶格对称性导致原子轨道旋转带来的角动量变化. 尽管以上分析只是针对布里渊区谷点附近, 但是第一性原理计算表明在谷的周围很大范围都有谷依赖的圆二色性 (如图 6(c)).

MoS₂ 没有空间反演中心, 第一性原理计算表明, 自旋轨道耦合会使价带发生劈裂, $\Delta_{\text{SOC}} \approx 150$ meV (如图 6(a)), 考虑准粒子近似后, 劈裂变大为 164 meV [90,95]. 由于对称性, 劈裂后的能带分成自旋向上和自旋向下, 而时间反演对称性决定了不同谷中的劈裂必然相反, 这就是自旋-谷耦合的物理机理, 如图 7 所示. 价带顶的自旋劈裂决定了谷的旋光选择性将依赖于自旋自由度.

由于旋光选择规则 (角动量守恒), 能量为 ω_d 的旋光 σ^+ 可以激发 K_1 谷产生自旋向下的电子和

自旋向上的空穴对, 足够强的面内电场可以拆散电子和空穴对, 使得电子和空穴聚集在样品的相反边界, 可获得 K_1 谷的自旋霍尔电流. 同样可获得 K_2 谷的自旋霍尔电流. 然而考虑到石墨烯的自旋轨道耦合通常在 10^{-6} eV 量级 [75], 对于石墨烯材料讨论这种耦合已经没有实际意义.

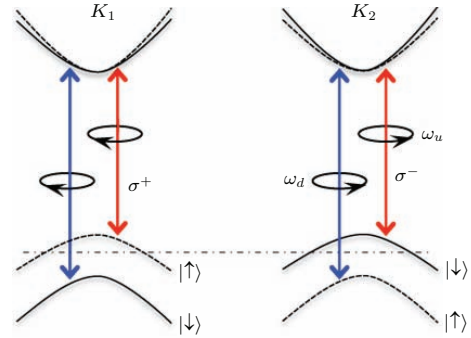


图 7 二硫化钼中自旋自由度和谷自由度的耦合 (摘自文献 [12])

Fig. 7. The schematics of coupled spin and valley in monolayer MoS₂. Adapted from Ref. [12].

硫族化合物除了利用旋光选择性产生谷极化电流的物理性质外, 还有其他一些有趣的物理现象 [96]. 通常情况下能谷是简并的, 破坏体系的时间反演对称性可以研究非简并情况下谷电子的物理性质 [97-100]. 导带底和价带顶的载流子有效质量不同, 因此没有电子-空穴对称性. 与石墨烯相同的是远离 Dirac 锥的带边在动量空间是呈三角弯曲的, 利用该特性可以得到类似石墨烯 [48] 的由电场或热梯度控制的谷极化电流 [101]. 光激发硫化物 p-n 结可以制备由于谷电子复合而发光的二极管器件 [102,103], 电场调控层状材料的谷自由度与层自由度产生的磁电效应 (magnetoelectric field effect) [104], 自旋自由度和层自由度耦合产生新的激子自旋的物理效应 [105], 谷电子轨道磁矩的抗磁性 [106,107], 光激发产生的自旋霍尔和谷霍尔效应等 [108].

5 展望与结论

综上所述, 谷电子学是一个十分崭新的领域, 特别是二维原子晶体的谷电子学发展很快, 新的物理现象和概念层出不穷. 以光学调控为代表的实验进展很快, 但是相关理论研究还没有跟上, 特别是能够理解激子效应的基于密度泛函理论的计算依然不够. 由于计算量的原因, 理论解释都是基于

概念模型, 还有一些物理现象比如谷激子的动力学、寿命较难处理. 当前产生谷极化的方法很多, 然而谷电子的弛豫和退相干等问题的研究还很少见, 虽然光电子谱 (photoluminense) 实验能够证明谷激子具有较慢的弛豫和退相干过程, 这仍然需要一些更加深入的实验手段和理论计算来理解其时间演化行为. 器件设计的相关研究也非常热门, 展示了基于谷电子学设计新型量子器件的巨大潜力. 目前谷电子器件的制备还是处在实验室基础研究阶段, 相信随着技术手段的不断成熟, 相关谷电子器件的设计和制备终将能够实现.

类似于操纵电子的自旋自由度, 可把研究电子自旋的方法应用到谷自由度, 如平行于入射电子运动方向的热梯度可以在样品两端边界产生自旋极化的电流^[109], 同样热梯度和旋光的共同作用可产生具有拓扑本质的谷极化的热电流^[110–112]. 基于材料的多元自由度, 如电荷、自旋、轨道、晶格 (即类自旋 isospin)、拓扑、谷及其相互耦合将会产生更加丰富的新物理、新现象及新型功能性器件. 可以预计, 不远的将来, 以操纵谷自由度进行新型量子器件的设计及其应用将成为谷电子学的核心研究内容之一. 继微电子学及自旋电子学之后, 谷电子学必将成为凝聚态物理的新兴研究领域.

参考文献

- [1] Tikhonenko F V, Horsell D W, Gorbachev R V, Savchenko A K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 056802
- [2] Wu G Y, Lue N Y, Chen Y C 2013 *Phys. Rev. B* **88** 125422
- [3] Zhu Z, Collaudin A, Fauqué B, Kang W, Behnia K 2012 *Nat. Phys.* **8** 89
- [4] Gunlycke D, White C T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 136806
- [5] Liu Y, Song J, Li Y, Liu Y, Sun Q F 2013 *Phys. Rev. B* **87** 195445
- [6] Guinea F, Katsnelson M I, Geim A K 2009 *Nat. Phys.* **6** 30
- [7] Jiang Y J, Low T, Chang K, Katsnelson M I, Guinea F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 046601
- [8] Prada E, San-Jose P, Schomerus H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 245414
- [9] Low T, Jiang Y J, Katsnelson M I, Guinea F 2012 *Nano Lett.* **12** 850
- [10] Wu Z, Zhai F, Peeters F M, Xu H Q, Chang K 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 176802
- [11] Ezawa M 2014 *Phys. Rev. B* **89** 195413
- [12] Xiao D, Liu G, Feng W, Xu X, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802
- [13] Mak K F, McGill K L, Park J, McEuen P L 2014 *Science* **344** 1489
- [14] Gong Z, Liu G B, Yu H, Xiao D, Cui X, Xu X, Yao W 2013 *Nat. Commun.* **4** 2053
- [15] Zhang L F, Niu Q 2014 *arXiv:1502.02573*
- [16] Loss D, DiVincenzo D P 1998 *Phys. Rev. A* **57** 120
- [17] Friesen M, Rugheimer P, Savage D E, Lagally M G, van der Weide D W, Joynt R, Eriksson M A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 121301
- [18] Ando T, Fowler A B, Stern F 1982 *Rev. Mod. Phys.* **54** 437
- [19] McWhorter A L 1957 *Semiconductor Surface Physics* (Philadelphia: University of Pennsylvania Press) p55
- [20] Ramos L E, Teles L K, Scolfaro L M R, Castineira J L P, Rosa A L, Leite J R 2001 *Phys. Rev. B* **63** 165210
- [21] Dziekan T, Zahn P, Meded V, Mirbt S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 195213
- [22] Yu D C, Zhang Y, Liu F 2008 *Phys. Rev. B* **78** 245204
- [23] Grosso G, Parravicini G P, Piermarocchi C 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16393
- [24] Koiller B, Hu X D, Das Sarma S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **88** 027903
- [25] Gunawan O, Shkolnikov Y P, Vakili K, Gokmen T, de Poortere E P, Shayegan M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 186404
- [26] Fowler A B, Fang F F, Howard W E, Stiles P J 1966 *Phys. Rev. Lett.* **16** 901
- [27] Khrapai V S, Shashkin A A, Dolgoplov V T 2003 *Phys. Rev. B* **67** 113305
- [28] Shkolnikov Y P, de Poortere E P, Tutuc E, Shayegan M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 226805
- [29] Takashina K, Ono Y, Fujiwara A, Takahashi Y, Hiramaya Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 236801
- [30] Nebel C E 2013 *Nat. Mater.* **12** 690
- [31] Löfas H, Grigoriev A, Isberg J, Ahuja R 2011 *AIP Adv.* **1** 032139
- [32] Isberg J, Gabrysch M, Hammersberg J, Majdi S, Kovi K K, Twitchen D J 2013 *Nat. Mater.* **12** 760
- [33] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [34] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *PNAS* **102** 10451
- [35] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [36] Fujita M, Wakabayashi K, Nakada K, Kusakabe K 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1920
- [37] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [38] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [39] Rycerz A, Tworzydło J, Beenakker C W J 2007 *Nat. Phys.* **3** 172
- [40] Akhmerov A R, Bardarson J H, Rycerz A, Beenakker C W J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 205416
- [41] Zhang Z Z, Chang K, Chan K S 2008 *App. Phys. Lett.* **93** 062106
- [42] Gunlycke D, Vasudevan S, White C T 2013 *Nano Lett.* **13** 259

- [43] Jiang L, Lü X, Zheng Y 2011 *Phys. Lett. A* **376** 136
- [44] Lü X L, Liu Z, Yao H B, Jiang L W, Gao W Z, Zheng Y Z 2012 *Phys. Rev. B* **86** 045410
- [45] Lü X, Jiang L, Zheng Y 2013 *Phys. Lett. A* **377** 2687
- [46] Chen J H, Autes G, Alem N, Gargiulo F, Gautam A, Linck M, Kisielowski C, Yazyev O V, Louie S G, Zettl A 2014 *Phys. Rev. B* **89** 121407
- [47] Martin I, Blanter Y M, Morpurgo A F 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 036804
- [48] Garcia-Pomar J L, Cortijo A, Nieto-Vesperinas M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 236801
- [49] Wang Z, Liu F 2010 *ACS Nano* **4** 2459
- [50] Pereira Jr J M, Peeters F M, Costa Filho R N, Farias G A J 2009 *Phys. Condens. Matter* **21** 045301
- [51] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, Kelly P J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 073103
- [52] Shinde P P, Kumar V 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125401
- [53] Zhou S Y, Gweon G H, Fedorov A V, First P N, de Heer W A, Lee D H, Guinea F, Castro Neto A H, Lanzara A 2007 *Nat. Mater.* **6** 770
- [54] Brar V W, Zhang Y, Yayon Y, Ohta T, McChesney J L, Bostwick A, Rotenberg E, Horn K, Crommie M F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 122102
- [55] Naumov I I, Bratkovsky A M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 245444
- [56] Pereira V M, Castro Neto A H, Peres N M R 2009 *Phys. Rev. B* **80** 045401
- [57] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, Wang Y Y, Feng Y P, Shen Z X 2008 *ACS Nano* **2** 2301
- [58] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, Wang Y Y, Feng Y P, Shen Z X 2009 *ACS Nano* **3** 483
- [59] Choi S M, Jhi S H, Son Y W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 081407
- [60] Zhai F, Zhao X, Chang K, Xu H Q 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115442
- [61] Zhai F, Chang K 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155415
- [62] Zhai F, Ma Y, Chang K 2011 *New J. Phys.* **13** 083029
- [63] Song Y, Zhai F, Guo Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 183111
- [64] Jiang Y, Low T, Chang K, Katsnelson M I, Guinea F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 046601
- [65] Brouwer P W 1998 *Phys. Rev. B* **58** 10135
- [66] Wang J, Chan K W, Lin Z 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 013105
- [67] Abergel D S L, Chakraborty T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 062107
- [68] Golub L E, Tarasenko S A, Entin M V, Magarill L I 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195408
- [69] Linnik T L 2014 *Phys. Rev. B* **90** 075406
- [70] Oka T, Aoki H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 081406
- [71] Xiao D, Yao Y, Fang Z, Niu Q 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 026603
- [72] Xiao D, Chang M, Niu Q 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1959
- [73] Chang M, Niu Q 1996 *Phys. Rev. B* **53** 7010
- [74] Xiao D, Yao W, Niu Q 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 236809
- [75] Yao Y, Ye F, Qi X L, Zhang S C, Fang Z 2007 *Phys. Rev. B* **75** 041401
- [76] Yao W, Xiao D, Niu Q 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235406
- [77] Cao T, Wang G, Han W, Ye H, Zhu C, Shi J, Niu Q, Tan P, Wang E, Liu B, Feng J 2012 *Nat. Commun.* **3** 887
- [78] Cahangirov S, Topsakal M, Akturk E, Sahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [79] Ezawa M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 155415
- [80] Pan H, Li Z, Liu C C, Zhu G, Qiao Z, Yao Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 106802
- [81] Gorbachev R V, Song J C W, Yu G L, Kretinin A V, Withers F, Cao Y, Mishchenko A, Grigorieva I V, Novoselov K S, Levitov L S, Geim A K 2014 *Science* **346** 448
- [82] Sui M, Chen G, Ma L, Shan W, Tian D, Watanabe K, Taniguchi T, Jin X, Yao W, Xiao D, Zhang Y 2014 *arXiv*: 1501.04685
- [83] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nano* **7** 699
- [84] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [85] Scholes G D, Rumbles G 2006 *Nat. Mater.* **5** 683
- [86] Law M, Goldberger J, Yang P D 2004 *Annu. Rev. Mater. Res.* **34** 83
- [87] Qiu D Y, da Jornada F H, Louie S G 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 216805
- [88] Ye Z, Cao T, O'Brien K, Zhu H, Yin X, Wang Y, Louie S G, Zhang X 2014 *Nature* **513** 214
- [89] Shi H, Pan H, Zhang Y, Yakobson B I 2013 *Phys. Rev. B* **87** 155304
- [90] Ramasubramaniam A 2012 *Phys. Rev. B* **86** 115409
- [91] Shishkin M, Kresse G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 035101
- [92] Shishkin M, Kresse G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 235102
- [93] Zeng H, Dai J, Yao W, Xiao D, Cui X 2012 *Nat. Nano* **7** 490
- [94] Mak K F, He K, Shan J, Heinz T F 2012 *Nat. Nano* **7** 494
- [95] Zhu Z Y, Cheng Y C, Schwingenschlogl U 2011 *Phys. Rev. B* **84** 153402
- [96] Xu X, Yao W, Xiao D, Heinz T F 2014 *Nat. Phys.* **10** 343
- [97] MacNeill D, Heikes C, Mak K F, Anderson Z, Kormányos A, Zólyomi V, Park J, Ralph D C 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 037401
- [98] Aivazian G, Gong Z, Jones A M, Chu R L, Yan J, Mandrus D G, Zhang C, Cobden D, Yao W, Xu X 2015 *Nat. Phys.* **11** 148
- [99] Srivastava A, Sidler M, Allain A V, Lembke D S, Kis A, Imamoğlu A 2015 *Nat. Phys.* **11** 141
- [100] Urbaszek B, Marie X 2015 *Nat. Phys.* **11** 94
- [101] Yu H, Wu Y, Liu G, Xu X, Yao W 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 156603
- [102] Zhang Y J, Oka T, Suzuki R, Ye J T 2014 *Science* **344** 725
- [103] Ross J S, Klement P, Jones A M, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Taniguchi T, Watanabe K, Kitamura K, Yao W, Cobden D H, Xu X 2014 *Nat. Nano* **9** 268
- [104] Wu S, Ross J S, Liu G, Aivazian G, Jones A, Fei Z, Zhu W, Xiao D, Yao W, Cobden D, Xu X 2013 *Nat. Phys.* **9** 149

- [105] Jones A M, Yu H, Ross J S, Klement P, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Yao W, Xu X 2014 *Nat. Phys.* **10** 130
- [106] Koshino M, Ando T 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195431
- [107] Koshino M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125427
- [108] Tahir M, Manchon A, Schwingenschlogl U 2014 *Phys. Rev. B* **90** 125438
- [109] Dyrdał A, Barnas J 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 275302
- [110] Bergman D L, Oganessian V 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 066601
- [111] Xiao D, Yao Y, Fang Z, Niu Q 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 026603
- [112] Konabe S, Yamamoto T 2014 *Phys. Rev. B* **90** 075430

SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics

The valley degree of freedom of an electron*

Sun Jia-Tao[†] Meng Sheng[‡]

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Collaborative Innovation Center for Quantum Matter, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 28 April 2015; revised manuscript received 29 May 2015)

Abstract

Under the periodic potential of solid, the movement of an electron obeys the Bloch theorem. In addition to the charge and real spin degree of freedom, Bloch electrons in solids are endowed with valley degree of freedom representing the local energy extrema of the Bloch energy bands. Here we will review the intriguing electronic properties of valley degree of freedom of solid materials ranging from conventional bulk semiconductors to two-dimensional atomic crystals such as graphene, silicene, and transition metal dichalcogenides. The attention is paid to how to break the valley degeneracy via different ways including strain, electric field, optic field, etc. Conventional semiconductors usually have multiple valley degeneracy, which have to be lifted by quantum confinement or magnetic field. This can alleviate the valley degeneracy problem, but lead to simultaneously more complex many-body problems due to the remnant valley interaction in the bulk semiconductor. Two-dimensional materials provide a viable way to cope with the valley degeneracy problem. The inequivalent valley points in it are in analogy with real spin as long as the inversion symmetry is broken. In the presence of electric field, the nonvanishing Berry curvature drives the anomalous transverse velocity, leading to valley Hall effect. The valley degree of freedom can be coupled with other degree of freedom, such as real spin, layer, etc, resulting in rich physics uncovered to date. The effective utilization of valley degree of freedom as information carrier can make novel optoelectronic devices, and cultivate next generation electronics—valleytronics.

Keywords: valley degree of freedom, two-dimensional atomic crystal, valleytronics, valley Hall effect

PACS: 73.63.-b, 73.43.-f, 73.90.+f

DOI: 10.7498/aps.64.187301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61306114, 11222431), and the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2013CBA01600, 2012CB921403), and the Strategic Priority Research Program (B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB07030100).

[†] Corresponding author. E-mail: jtsun@iphy.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: smeng@iphy.ac.cn