

专题: 二维转角莫尔超晶格

二维半导体莫尔超晶格中随位置与  
动量变化的层间耦合\*郭瑞平<sup>1)</sup> 俞弘毅<sup>1)2)†</sup>

1) (中山大学物理与天文学院, 广东省量子精密测量与传感重点实验室, 珠海 519082)

2) (中山大学, 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

(2022 年 10 月 26 日收到; 2022 年 11 月 29 日收到修改稿)

近些年来引起广泛关注的二维半导体莫尔超晶格系统中存在着莫尔激子、强关联电子态和面外铁电性等新奇物理现象, 电子的层间耦合对于理解这些现象至关重要. 本文研究了二维半导体双层莫尔超晶格中的层间耦合随位置和动量的变化. 外势场导致的局域布洛赫波包的层间耦合与波包宽度以及中心位置处的层间平移有着密切关系. 同时, 层间耦合随动量的变化使得基态 S 型波包和激发态  $P^\pm$  型波包有着截然不同的随中心位置变化的层间耦合形式: 在两个 S 型波包的层间耦合消失的位置, S 和  $P^\pm$  型 (或 S 和  $P^-$  型) 波包之间的层间耦合达到最强. 利用该性质, 可以通过外加光电场来调控特定谷的基态波包的层间输运. 此外, 双层系统中发现的面外铁电性可以归结为不同层导带和价带间的耦合导致的电子在两层中的再分配现象. 将本文得到的层间耦合形式与单层紧束缚模型相结合, 可计算出垂直平面的电偶极密度, 其随层间平移的变化形式和数量级与实验观测相符.

关键词: 二维半导体, 过渡金属硫族化合物, 莫尔超晶格, 层间耦合

PACS: 73.43.Cd, 73.21.Cd, 73.22.-f, 73.21.Ac

DOI: 10.7498/aps.72.20222046

## 1 引言

近 10 年来, 过渡金属硫族化合物 (transition-metal dichalcogenides, TMDs) 这种二维材料因其在下一代光电技术中的应用潜力而受到了物理、化学和材料等研究领域的高度关注<sup>[1-3]</sup>. TMDs (包括  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  和  $\text{WSe}_2$ )、六方氮化硼 (hexagonal boron nitride, hBN) 和石墨烯均为具有层状结构的二维材料, 每一个单层为共价键组成的六角晶格, 而层与层之间则以较弱的范德瓦耳斯力结合. 当前用于获得单层二维材料的技术, 包括机械剥离、化学气相沉积和分子束外延生长法, 已经发展得比较成熟. 单层极限下, 这些二维

材料在费米面附近的能带边均位于六角布里渊区能量简并但不等价的两个角落  $\pm K$ , 称为谷赝自旋<sup>[4]</sup>. 但与先前已经受到广泛关注的石墨烯不同, 单层 TMDs 是直接能隙位于红外到可见光波段的半导体, 因此非常适合光电和半导体光学相关的应用器件<sup>[1-3]</sup>. 此外, 过渡金属的强自旋轨道耦合效应使得 TMDs 的  $\pm K$  谷价带 (导带) 携带符号相反、大小在 0.15—0.40(0.03) eV 的自旋劈裂, 导致了带边附近谷赝自旋和自旋的一一对应<sup>[5]</sup>: 如果能量最低的位于  $+K$  谷的空穴具有向下的自旋, 那么具有相同能量的位于  $-K$  谷的空穴具有向上的自旋. 这也使 TMDs 成为设计制造自旋/谷电子学器件的理想平台之一.

将两个单层系统上下堆叠得到的范德瓦耳斯

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12274477) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuhy33@mail.sysu.edu.cn

双层结构可极大地扩展二维层状材料在研究和应用上的前景<sup>[6]</sup>. 与单层 TMDs 相比, 相邻层之间的层间耦合效应带来了双层 TMDs 中更为丰富的可调控性和新奇物理现象, 尤其是当双层系统中存在莫尔超晶格时<sup>[7,8]</sup>. 莫尔超晶格出现在两层材料的晶格常数非常接近而且晶格朝向几乎一致时, 其周期通常在几纳米到十几纳米之间, 远大于单层材料的晶格常数 (3 Å 左右). 在一个超原胞内的不同位置, 层间耦合随不同层原子的上下堆叠方式的改变而缓慢变化<sup>[9]</sup>, 导致层间距、超晶格势、光学属性和层赭自旋等众多物理性质随位置的变化<sup>[10–15]</sup>. 这进一步导致例如莫尔激子<sup>[16–21]</sup>、强关联多体电子态<sup>[22–33]</sup>和垂直平面的铁电性<sup>[34–42]</sup>等实验现象. 为了理解这些新奇物理现象背后的物理机制, 有必要在先前已有的结论上<sup>[9]</sup>, 对二维层状半导体材料中层间耦合的形式进行更深入的分析 and 讨论.

本文从单层 TMDs 的电子布洛赫波本征态出发, 推导了双层 TMDs 莫尔超晶格中的层间耦合随位置和动量的变化. 通过分析发现, 非局域的布洛赫波和局域的布洛赫波包的层间耦合随位置和动量的变化可导致莫尔超晶格势的出现以及电子在不同层的再分配, 这也是很多实验现象背后的物理机制. 本文内容简述如下: 第 2 节是关于晶格匹配或不匹配的双层系统中非局域化的布洛赫波之间的层间耦合; 以此为基础, 第 3 节给出了莫尔超晶格中局域化的布洛赫波包之间的层间耦合形式, 并将其与晶格匹配的双层结构中的布洛赫波层间耦合做了对比; 第 4 节讨论了近期实验上观测到的双层系统中的垂直平面电偶极矩, 它可被层间耦合导致的电子在不同层的再分配现象很好地解释; 第 5 节对全文做了总结, 并讨论了采用的研究方法的局限性.

## 2 非局域化的布洛赫波之间的层间耦合形式

### 2.1 单层材料中的电子布洛赫函数

对于 TMDs、hBN 和石墨烯这些二维层状材料, 同一层内部的原子之间是通过共价键结合, 而不同层之间则是以较弱的范德瓦耳斯键结合. 因此通常采用的处理方法是以前单层材料的电子布洛赫函数为出发点, 将层与层之间的耦合效应看作微

扰. 单层 TMDs 中电子的哈密顿量为

$$\hat{H}_{1\text{layer}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (1)$$

等号右边第二项代表单层 TMDs 的周期晶格势,  $\mathbf{R}$  是过渡金属原子 M 在二维平面上的位置. 该哈密顿量的本征态为单层布洛赫函数  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , 其中  $n$  为能带指标,  $\mathbf{k}$  为晶格动量.  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  可以展开成以下原子轨道线性组合的布洛赫和形式:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} D_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (2)$$

其中  $N$  是系统总的原胞数目,  $D_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  是局域在  $\mathbf{R}$  附近的原子轨道线性组合, 其组合方式随  $n$  和  $\mathbf{k}$  而变化.

本文主要关注导带 ( $n = c$ ) 和价带 ( $n = v$ ) 电子在六角布里渊区角落  $\tau\mathbf{K}$  点附近的性质 ( $\tau = \pm$  为谷赭自旋). 在  $\pm\mathbf{K}$  点, 导带和价带布洛赫函数的主要成分分别是过渡金属的  $d_0 \equiv d_{z^2}$  和  $d_{\pm 2} \equiv \frac{d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}}{\sqrt{2}}$  轨道<sup>[5]</sup>, 它们分别携带 0 和  $\pm 2$  的角动量子数. 布洛赫函数  $\psi_{n,\tau\mathbf{K}}$  满足  $\hat{C}_3 \psi_{n,\tau\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = e^{-i\tau \frac{2\pi}{3} C_3(n)} \psi_{n,\tau\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ , 即具有  $\hat{C}_3$  对称性 ( $\hat{C}_3$  为  $120^\circ$  旋转算符), 这里的量子数  $C_3(n)$  与旋转中心的选择有关<sup>[43]</sup>, 参见表 1.

表 1 导带和价带布洛赫函数在  $K$  点的  $C_3$  量子数在不同旋转中心下的取值, 其中 M 为过渡金属, X 为硫族原子, h 为 M 和 X 组成的正六边形中心

Table 1. The  $C_3$  quantum numbers of the conduction and valence band Bloch functions at  $K$  for different rotation centers. Here M is the transition-metal site, X is the chalcogen site, and h is the hollow center of the hexagon formed by M and X.

	M	X	h
$\psi_{c,K}$	0	-1	+1
$\psi_{v,K}$	-1	+1	0

由于  $\hat{C}_3$  对称性,  $\tau\mathbf{K}$  点布洛赫函数的原子轨道组合中只能出现  $d_{0,\pm 2}$  的一种, 对应  $D_{c,\tau\mathbf{K}} = d_0$  和  $D_{v,\tau\mathbf{K}} = d_{2\tau}$ . 但是在  $\mathbf{q} \neq 0$  的  $\tau\mathbf{K} + \mathbf{q}$  处, 这 3 种 d 轨道都会出现在  $D_{n,\tau\mathbf{K}+\mathbf{q}}$  中, 其具体组合方式可以通过求解  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  哈密顿量来得到. 考虑布洛赫函数的周期部分  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , 在  $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$  时可以用以下二能带的  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  哈密顿量来描述  $u_{n,\tau\mathbf{K}+\mathbf{q}}$  随动量  $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$  的变化<sup>[5]</sup>:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\tau\mathbf{K}+\mathbf{q}} = & \frac{\Delta}{2} (|u_{c,\tau\mathbf{K}}\rangle\langle u_{c,\tau\mathbf{K}}| - |u_{v,\tau\mathbf{K}}\rangle\langle u_{v,\tau\mathbf{K}}|) \\ & + \alpha\tau q_{-\tau}|u_{c,\tau\mathbf{K}}\rangle\langle u_{v,\tau\mathbf{K}}| \\ & + \alpha\tau q_{\tau}|u_{v,\tau\mathbf{K}}\rangle\langle u_{c,\tau\mathbf{K}}| + O(q^2),\end{aligned}\quad (3)$$

其中,  $\Delta \sim 2$  eV 为导带和价带之间的能隙,  $\alpha \sim 0.4$  eV·nm 为模型参数 [5],  $q_{\tau} \equiv q_x + i\tau q_y$ . 微扰求解该哈密顿量 (保留到  $\mathbf{q}$  一阶) 得到  $u_{c,\tau\mathbf{K}+\mathbf{q}} \approx u_{c,\tau\mathbf{K}} + \tau \frac{\alpha q_{\tau}}{\Delta} u_{v,\tau\mathbf{K}}$ ,  $u_{v,\tau\mathbf{K}+\mathbf{q}} \approx u_{v,\tau\mathbf{K}} - \tau \frac{\alpha q_{-\tau}}{\Delta} u_{c,\tau\mathbf{K}}$ . 于是  $\tau\mathbf{K} + \mathbf{q}$  处原子轨道线性组合的形式为

$$D_{c,\tau\mathbf{K}+\mathbf{q}} \approx d_0 + \tau \frac{\alpha q_{\tau}}{\Delta} d_{2\tau}, D_{v,\tau\mathbf{K}+\mathbf{q}} \approx d_{2\tau} - \tau \frac{\alpha q_{-\tau}}{\Delta} d_0. \quad (4)$$

上述结果利用了  $e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})}d_m(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \approx d_m(\mathbf{r}-\mathbf{R})$  的性质 ( $m = 0, \pm 2$ ), 这是因为  $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$ , 而且  $d_m(\mathbf{r}-\mathbf{R})$  是一个高度局域化的原子轨道, 其绝对值随  $|\mathbf{r}-\mathbf{R}|$  指数衰减.

## 2.2 双层材料中不同层布洛赫函数之间的层间耦合

从 (2) 式的单层 TMDs 布洛赫函数出发, 可推导出不同层布洛赫函数之间的层间耦合形式. 双层 TMDs 系统中的电子哈密顿量为

$$\hat{H}_{2\text{layer}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \sum_{\mathbf{R}'} V'(\mathbf{r}-\mathbf{R}') + \sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \quad (5)$$

其中等式右边第二 (三) 项为上 (下) 层 TMDs 的周期晶格势. 这里用带撇的符号表示上层 TMDs 中的物理量, 而不带撇的符号则表示下层. 为了方便计算, 将上 (下) 层 TMDs 晶格的金属原子位置写成  $\mathbf{R}' = l'_1 \mathbf{a}'_1 + l'_2 \mathbf{a}'_2$  ( $\mathbf{R} = \mathbf{r}_0 + l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2$ ), 其中  $\mathbf{a}'_{1,2}$  ( $\mathbf{a}_{1,2}$ ) 为晶格基矢,  $l'_{1,2}$  和  $l_{1,2}$  为任意整数,  $\mathbf{r}_0$  为下层 TMDs 相对于上层的平移 (见图 1(a)). 需要指出的是, 由于双层系统是通过较弱的范德瓦耳斯力结合, 因此不需要让两层的晶格相互匹配, 也即  $\mathbf{a}_{1,2}$  和  $\mathbf{a}'_{1,2}$  的大小和方向均可以不同.

双层哈密顿量又可写成  $\hat{H}_{2\text{layer}} = \hat{H}'_{1\text{layer}} + \hat{H}_T = \hat{H}_{1\text{layer}} + \hat{H}'_T$ , 其中  $\hat{H}_{1\text{layer}}$  ( $\hat{H}'_{1\text{layer}}$ ) 是上 (下) 层 TMDs 的哈密顿量,  $\hat{H}'_T \equiv \sum_{\mathbf{R}'} V'(\mathbf{r}-\mathbf{R}')$  ( $\hat{H}_T \equiv \sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ ) 为上 (下) 层的周期晶格势. 由于上层和下层的布洛赫态  $\psi_{n',\mathbf{k}'}$ ,  $\psi_{n,\mathbf{k}}$  分别局域在垂直方向上的不同位置, 它们之间几乎无交叠 ( $\langle \psi_{n',\mathbf{k}'} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle \approx 0$ ), 因此  $\psi_{n',\mathbf{k}'}$  和  $\psi_{n,\mathbf{k}}$  之间的层间耦合为  $\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \hat{H}_{2\text{layer}} | \psi_{n',\mathbf{k}'} \rangle \approx \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \hat{H}_T | \psi_{n',\mathbf{k}'} \rangle \approx$

$\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \hat{H}'_T | \psi_{n',\mathbf{k}'} \rangle$ . 从  $\psi_{n',\mathbf{k}'}$  和  $\psi_{n,\mathbf{k}}$  出发可以将双层 TMDs 的哈密顿量写成:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{2\text{layer}} = & \sum_{n,\mathbf{k}} (E_{n,\mathbf{k}} + \Delta E_{n,\mathbf{k}}) |\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle\langle \psi_{n,\mathbf{k}}| \\ & + \sum_{n',\mathbf{k}'} (E_{n',\mathbf{k}'} + \Delta E_{n',\mathbf{k}'}) |\psi_{n',\mathbf{k}'}\rangle\langle \psi_{n',\mathbf{k}'}| \\ & + \sum_{n,\mathbf{k},n',\mathbf{k}'} \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \hat{H}_T | \psi_{n',\mathbf{k}'} \rangle |\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle\langle \psi_{n',\mathbf{k}'}| \\ & + \text{h.c.},\end{aligned}\quad (6)$$

式中,  $\Delta E_{n,\mathbf{k}} \equiv \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \hat{H}'_T | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle$  和  $\Delta E_{n',\mathbf{k}'} \equiv \langle \psi_{n',\mathbf{k}'} | \hat{H}_T | \psi_{n',\mathbf{k}'} \rangle$  代表某一层对另一层的能量修正. 本文重点关注第三行的层间耦合项, 利用 (2) 式有:

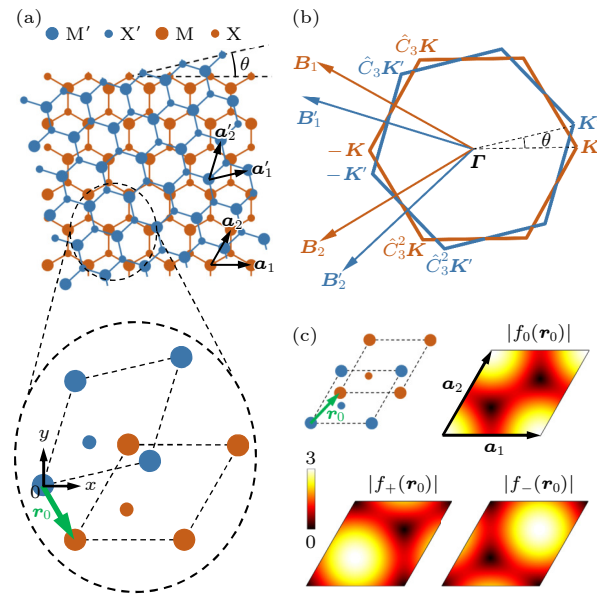


图 1 双层 TMDs 中布洛赫电子之间的层间耦合 (a) 层间转角为  $\theta$  的双层 TMDs 示意图, 其中蓝 (橙) 色大圆圈代表上 (下) 层的过渡金属原子  $M'$  ( $M$ ), 蓝 (橙) 色小圆圈代表上 (下) 层的硫族原子  $X'$  ( $X$ ); 下半部分为局部放大后得到的不同层的原胞, 平面坐标原点选在上层的某个过渡金属原子上; (b) 上下层的六角布里渊区示意图; (c) 在两层 TMDs 晶格完全匹配的情况下, (14) 式中的  $|f_0(\mathbf{r}_0)|$ ,  $|f_+(\mathbf{r}_0)|$  和  $|f_-(\mathbf{r}_0)|$  随层间平移  $\mathbf{r}_0$  的变化

Fig. 1. Interlayer coupling in bilayer TMDs: (a) Schematic illustration of a bilayer TMDs with a twist angle  $\theta$ , where large blue (orange) circles stand for the transition-metal atoms  $M'$  ( $M$ ) in the upper (lower) layer, small blue (orange) circles are the chalcogen atoms  $X'$  ( $X$ ) in the upper (lower) layer. The lower part indicates an enlarged view of unit cells in two layers. The  $xy$ -coordinate origin is set on a transition-metal atom of the upper layer, and a nearby transition-metal atom in the lower layer has the spatial coordinate  $\mathbf{r}_0$ . (b) The upper- and lower-layer Brillouin zones. (c) The values of  $|f_0(\mathbf{r}_0)|$ ,  $|f_+(\mathbf{r}_0)|$  and  $|f_-(\mathbf{r}_0)|$  in Eq. (14) as functions of  $\mathbf{r}_0$  when the two TMDs lattices are fully commensurate.

$$\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \hat{H}_T | \psi_{n',\mathbf{k}'} \rangle = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}' - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}}{\sqrt{NN'}} \int d\mathbf{r} D_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \times \hat{H}_T D_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}'). \quad (7)$$

在忽略层间相互作用导致的晶格形变时,  $\hat{H}_T$  具有下层 TMDs 晶格的周期性, 因此  $\int d\mathbf{r} D_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \cdot \hat{H}_T D_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \equiv T_{n,\mathbf{k}}^{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{R}' - \mathbf{R})$  是  $\mathbf{R}' - \mathbf{R}$  的函数, 此即为双中心近似<sup>[44–46]</sup>. 引入傅里叶变换  $T_{n,\mathbf{k}}^{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})}}{\sqrt{NN'}} T_{n,\mathbf{k}}^{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{q})$ , 可将 (7) 式写成:

$$\langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \hat{H}_T | \psi_{n',\mathbf{k}'} \rangle = \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \delta_{\mathbf{k}'+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}} T_{n,\mathbf{k}}^{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_0}, \quad (8)$$

式中  $\mathbf{G}'(\mathbf{G})$  是上(下)层 TMDs 晶格的倒格矢. (8) 式中的  $\delta_{\mathbf{k}'+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}}$  意味着只有存在倒格矢  $\mathbf{G}$  和  $\mathbf{G}'$  使得  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{G}'$  时, 布洛赫态  $\psi_{n,\mathbf{k}}$  和  $\psi_{n',\mathbf{k}'}$  之间才存在非零的耦合矩阵元. (8) 式适用于 TMDs、hBN 和石墨烯等六角晶格以及其他非六角晶格的二维材料, 而先前的多个关于石墨烯<sup>[44–46]</sup> 和 TMDs<sup>[9,11]</sup> 的工作已得到了该结果.

注意到  $T_{n,\mathbf{k}}^{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \equiv \langle D_{n,\mathbf{k},\mathbf{R}} | \hat{H}_T | D_{n',\mathbf{k}',\mathbf{R}'} \rangle$  代表不同层原子轨道线性组合的层间耦合, 为  $\mathbf{R}' - \mathbf{R}$  的平滑衰减函数, 因此其傅里叶变换  $T_{n,\mathbf{k}}^{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{q})$  应随着  $|\mathbf{q}|$  的增加而迅速衰减. 可近似地取  $T_{n,\mathbf{k}}^{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \propto e^{-|\mathbf{R}' - \mathbf{R}|/\sigma}$ , 对应  $T_{n,\mathbf{k}}^{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{q}) \propto (1 + \sigma^2 |\mathbf{q}|^2)^{-3/2}$ , 其中衰减的特征长度  $\sigma$  应与层间距在同一量级 ( $\sim 1$  Å), 这使得 (8) 式的求和中需要考虑的  $\mathbf{G}$  和  $\mathbf{G}'$  的数目其实非常少.

在能带边所在的布里渊区角落附近,  $\psi_{n,\tau\mathbf{K}+\mathbf{q}}$  和  $\psi_{n',\tau'\mathbf{K}'+\mathbf{q}'}$  之间的耦合为

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{n,\tau\mathbf{K}+\mathbf{q}} | \hat{H}_T | \psi_{n',\tau'\mathbf{K}'+\mathbf{q}'} \rangle \\ &= e^{-i\tau\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_0} \sum_{\kappa\kappa'} \delta_{\tau'\mathbf{K}'+\mathbf{q}',\tau\kappa+\mathbf{q}} \\ & \times e^{i\tau\kappa \cdot \mathbf{r}_0} T_{n,\tau\mathbf{K}+\mathbf{q}}^{n',\tau'\mathbf{K}'+\mathbf{q}'}(\tau\kappa + \mathbf{q}), \end{aligned} \quad (9)$$

式中,  $\kappa \equiv \mathbf{K} + \mathbf{G}$  和  $\kappa' \equiv \mathbf{K}' + \mathbf{G}'$ . 在 (9) 式的求和中, 最重要的是  $|\kappa|$  和  $|\kappa'|$  最小的那些项, 分别对应  $\kappa = \mathbf{K}, \hat{C}_3\mathbf{K}, \hat{C}_3^2\mathbf{K}$  和  $\kappa' = \mathbf{K}', \hat{C}_3\mathbf{K}', \hat{C}_3^2\mathbf{K}'$ , 而其余  $\kappa$  和  $\kappa'$  的贡献可以忽略. 一般情况下由于两层 TMDs 的晶格常数不同以及层间转角的存在, 不同层的布里渊区角落  $\tau\mathbf{K}, \tau\hat{C}_3\mathbf{K}, \tau\hat{C}_3^2\mathbf{K}$  和  $\tau'\mathbf{K}', \tau'\hat{C}_3\mathbf{K}', \tau'\hat{C}_3^2\mathbf{K}'$  不重合 (见图 1(b)). 实验

上关注的莫尔超晶格出现在  $a_{1,2}$  和  $a'_{1,2}$  的大小近似相等, 同时两层之间的转角非常接近  $0^\circ$  (称为 R 类堆叠) 或  $60^\circ$  (称为 H 类堆叠) 的时候. 这两种情况下, (9) 式中需要考虑的  $(\tau'\mathbf{K}', \tau\kappa)$  分别是  $\pm(\mathbf{K}', \mathbf{K})$ ,  $\pm(\hat{C}_3\mathbf{K}', \hat{C}_3\mathbf{K})$ ,  $\pm(\hat{C}_3^2\mathbf{K}', \hat{C}_3^2\mathbf{K})$  和  $\pm(-\mathbf{K}', \mathbf{K})$ ,  $\pm(-\hat{C}_3\mathbf{K}', \hat{C}_3\mathbf{K})$ ,  $\pm(-\hat{C}_3^2\mathbf{K}', \hat{C}_3^2\mathbf{K})$ .

为便于讨论, 不妨取 R 类堆叠下  $(\tau, \tau') = (+, +)$ , 而 H 类堆叠下  $(\tau, \tau') = (+, -)$ . 利用 (4) 式的原子轨道展开式, 可得在 R 类堆叠下 (保留到  $\mathbf{q}$  的一阶):

$$\begin{aligned} T_{c,\mathbf{K}+\mathbf{q}}^{c',\mathbf{K}'+\mathbf{q}'}(\kappa + \mathbf{q}) &\approx T_0^0(\kappa + \mathbf{q}) + q_- \frac{\alpha}{\Delta} T_2^0(\kappa) \\ &+ q'_+ \frac{\alpha'}{\Delta'} T_0^2(\kappa), \\ T_{v,\mathbf{K}+\mathbf{q}}^{v',\mathbf{K}'+\mathbf{q}'}(\kappa + \mathbf{q}) &\approx T_2^2(\kappa + \mathbf{q}) - q'_- \frac{\alpha'}{\Delta'} T_2^0(\kappa) \\ &- q_+ \frac{\alpha}{\Delta} T_0^2(\kappa), \\ T_{c,\mathbf{K}+\mathbf{q}}^{c',\mathbf{K}'+\mathbf{q}'}(\kappa + \mathbf{q}) &\approx T_2^0(\kappa + \mathbf{q}) + q'_+ \frac{\alpha'}{\Delta'} T_2^2(\kappa) \\ &- q_+ \frac{\alpha}{\Delta} T_0^2(\kappa), \\ T_{c,\mathbf{K}+\mathbf{q}}^{v',\mathbf{K}'+\mathbf{q}'}(\kappa + \mathbf{q}) &\approx T_0^2(\kappa + \mathbf{q}) + q_- \frac{\alpha}{\Delta} T_2^2(\kappa) \\ &- q'_- \frac{\alpha'}{\Delta'} T_0^2(\kappa). \end{aligned} \quad (10)$$

而在 H 类堆叠下

$$\begin{aligned} T_{c,\mathbf{K}+\mathbf{q}}^{c',-\mathbf{K}'+\mathbf{q}'}(\kappa + \mathbf{q}) &\approx T_0^0(\kappa + \mathbf{q}) + q_- \frac{\alpha}{\Delta} T_2^0(\kappa) \\ &- q'_- \frac{\alpha'}{\Delta'} T_0^{-2}(\kappa), \\ T_{v,\mathbf{K}+\mathbf{q}}^{v',-\mathbf{K}'+\mathbf{q}'}(\kappa + \mathbf{q}) &\approx T_2^{-2}(\kappa + \mathbf{q}) + q'_+ \frac{\alpha'}{\Delta'} T_2^0(\kappa) \\ &- q_+ \frac{\alpha}{\Delta} T_0^{-2}(\kappa), \\ T_{c,\mathbf{K}+\mathbf{q}}^{v',-\mathbf{K}'+\mathbf{q}'}(\kappa + \mathbf{q}) &\approx T_2^0(\kappa + \mathbf{q}) - q_+ \frac{\alpha}{\Delta} T_0^0(\kappa) \\ &- q'_- \frac{\alpha'}{\Delta'} T_2^{-2}(\kappa), \\ T_{c,\mathbf{K}+\mathbf{q}}^{v',-\mathbf{K}'+\mathbf{q}'}(\kappa + \mathbf{q}) &\approx T_0^{-2}(\kappa + \mathbf{q}) + q_- \frac{\alpha}{\Delta} T_2^{-2}(\kappa) \\ &+ q'_+ \frac{\alpha'}{\Delta'} T_0^0(\kappa). \end{aligned} \quad (11)$$

其中  $T_m^{m'}(\mathbf{k})$  是  $T_m^{m'}(\mathbf{R}' - \mathbf{R})$  的傅里叶变换, 而  $T_m^{m'}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) \equiv \int d\mathbf{r} d_m^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \hat{H}_T d_{m'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}')$  为不同层 d 轨道之间的层间耦合. 注意到 d 轨道和  $\hat{H}_T$  都具有  $\hat{C}_3$  不变性, 且  $d_m(\hat{C}_3\mathbf{r}) = e^{i\frac{2\pi}{3}m} d_m(\mathbf{r})$ , 于是  $T_m^{m'}(\hat{C}_3\mathbf{k}) = e^{i\frac{2\pi}{3}(m'-m)} T_m^{m'}(\mathbf{k})$ . 对  $\kappa = \mathbf{K}, \hat{C}_3\mathbf{K}$  和  $\hat{C}_3^2\mathbf{K}$  求和可得 (9) 式在保留到  $\mathbf{q}$  一阶时的简化结果. 为简单起见, 只给出两个价带之间的层间耦合形式, 其余情况可类似导出. R 类和 H 类堆叠下分别有:



$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{\mathbf{v}, \mathbf{K}+\mathbf{q}} | \hat{H}_T | \psi_{\mathbf{v}', \mathbf{K}'+\mathbf{q}'} \rangle_{\mathbf{R}} &\approx \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q}, \mathbf{Q}_0} (t_2^2(\mathbf{Q}_0) + \gamma_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{R}} q_- + \beta_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{R}} q_+) \\
 &+ \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q}, \hat{C}_3 \mathbf{Q}_0} e^{i\mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{r}_0} \left( t_2^2(\mathbf{Q}_0) + e^{i\frac{2\pi}{3}} \gamma_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{R}} q_- + e^{i\frac{4\pi}{3}} \beta_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{R}} q_+ \right) + \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q}, \hat{C}_3^2 \mathbf{Q}_0} e^{i\mathbf{B}_2 \cdot \mathbf{r}_0} \left( t_2^2(\mathbf{Q}_0) + e^{i\frac{4\pi}{3}} \gamma_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{R}} q_- + e^{i\frac{2\pi}{3}} \beta_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{R}} q_+ \right), \\
 \langle \psi_{\mathbf{v}, \mathbf{K}+\mathbf{q}} | \hat{H}_T | \psi_{\mathbf{v}', -\mathbf{K}'+\mathbf{q}'} \rangle_{\mathbf{H}} &\approx \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q}, \mathbf{Q}_0} (t_2^{-2}(\mathbf{Q}_0) + q_- \gamma_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{H}} + q_+ \beta_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{H}}) \\
 &+ \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q}, \hat{C}_3 \mathbf{Q}_0} e^{i\mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{r}_0} \left( e^{i\frac{4\pi}{3}} t_2^{-2}(\mathbf{Q}_0) + q_- \gamma_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{H}} + e^{i\frac{2\pi}{3}} q_+ \beta_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{H}} \right) + \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q}, \hat{C}_3^2 \mathbf{Q}_0} e^{i\mathbf{B}_2 \cdot \mathbf{r}_0} \left( e^{i\frac{2\pi}{3}} t_2^{-2}(\mathbf{Q}_0) + q_- \gamma_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{H}} + e^{i\frac{4\pi}{3}} q_+ \beta_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{H}} \right), \quad (12)
 \end{aligned}$$

其中  $\mathbf{Q}_0 \equiv \mathbf{K} - \tau' \mathbf{K}'$ ,  $\mathbf{B}_1 \equiv \hat{C}_3 \mathbf{K} - \mathbf{K}$  和  $\mathbf{B}_2 \equiv \hat{C}_3^2 \mathbf{K} - \mathbf{K}$  ( $\mathbf{B}_1' \equiv \tau' \hat{C}_3 \mathbf{K}' - \tau' \mathbf{K}'$  和  $\mathbf{B}_2' \equiv \tau' \hat{C}_3^2 \mathbf{K}' - \tau' \mathbf{K}'$ ) 为下(上)层的倒格基矢, 见图 1(b). 其余参数为  $t_m' \equiv T_m'(\mathbf{K})$ ,  $\beta_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{R}} \equiv \frac{\partial T_2^2(\mathbf{k})}{\partial k_+} \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} - \frac{\alpha}{\Delta} t_0^2$ ,  $\gamma_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{R}} \equiv \frac{\partial T_2^2(\mathbf{k})}{\partial k_-} \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} - \frac{\alpha'}{\Delta'} t_2^0$ ,  $\beta_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{H}} \equiv \frac{\partial T_2^{-2}(\mathbf{k})}{\partial k_+} \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}} + \frac{\alpha'}{\Delta'} t_2^0 - \frac{\alpha}{\Delta} t_0^{-2}$ ,  $\gamma_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{H}} \equiv \frac{\partial T_2^{-2}(\mathbf{k})}{\partial k_-} \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{K}}$ .  $t_2^2(\mathbf{Q}_0) \equiv t_2^2 + \gamma_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{R}} Q_{0,-}$ ,  $t_2^{-2}(\mathbf{Q}_0) \equiv t_2^{-2} + \frac{\alpha'}{\Delta'} Q_{0,+}$ .

(12) 式中  $\mathbf{q}$  的零阶项结果与文献 [9] 一致, 而这里保留的  $\mathbf{q}$  的一阶项反映了层间耦合随动量的变化,  $t_2^{\pm 2}(\mathbf{Q}_0)$  中与  $\mathbf{Q}_0$  有关的项则是来源于  $\mathbf{q}'$  的一阶项, 这些一阶项对局域化的  $\mathbf{p}^{\pm}$  型电子波包的层间耦合有很大影响. 另外, 对第一性原理计算结果的拟合发现, 两个导带之间的零阶耦合强度  $|t_0^0| \approx 2$  meV 比价带之间的  $|t_2^{\pm 2}| \approx 10$  meV 和导带与价带之间的  $|t_2^0|, |t_0^{-2}| \approx 15$  meV 小 1 个数量级 [9,14], 因此导带间层间耦合的  $\mathbf{q}$  一阶项的影响会比较显著.

由 (12) 式可得, 通过层间耦合直接或间接联系的两个布洛赫态 (可以位于同一层或不同层) 的动量之差必然有  $l_1 \mathbf{b}_1 + l_2 \mathbf{b}_2$  的形式, 这里  $\mathbf{b}_1 \equiv \mathbf{Q}_0 - \hat{C}_3 \mathbf{Q}_0 = \mathbf{B}_1' - \mathbf{B}_1$ ,  $\mathbf{b}_2 \equiv \mathbf{Q}_0 - \hat{C}_3^2 \mathbf{Q}_0 = \mathbf{B}_2' - \mathbf{B}_2$ ,  $l_{1,2}$  为任意整数. 这相当于受到一个以  $\mathbf{b}_{1,2}$  作为倒格基矢的超晶格势的作用, 此即为莫尔超晶格效应. 超晶格的布里渊区为  $\pm \mathbf{Q}_0$ ,  $\pm \hat{C}_3 \mathbf{Q}_0$  和  $\pm \hat{C}_3^2 \mathbf{Q}_0$  组成的六边形, 由此可得其周期为  $\lambda = \frac{aa'}{\sqrt{a^2 + a'^2 - 2aa' \cos \delta \theta}} \approx \frac{a}{\sqrt{\delta^2 + \delta \theta^2}}$ , 这里  $a'$  和  $a$  是上下层的晶格常数,  $\delta \equiv 1 - a'/a \ll 1$ , 而  $\delta \theta \ll 1$  是层间转角  $\theta$  与 0 或  $\pi/3$  的差别.

$\mathbf{Q}_0 = 0$  对应两层 TMDs 的晶格完全匹配的情况, 即晶格基矢满足  $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_1'$  和  $\mathbf{a}_2 = \mathbf{a}_2'$ , 这通常出现在两层 TMDs 为同种材料的同质结并且它们的相对转角  $\theta$  严格等于  $0^\circ$  或  $60^\circ$  时. 此时的层间耦合可写成:

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{\mathbf{v}, \mathbf{K}+\mathbf{q}} | \hat{H}_T | \psi_{\mathbf{v}', \mathbf{K}'+\mathbf{q}'} \rangle_{\mathbf{R}} &= \\
 \delta_{\mathbf{q}', \mathbf{q}} [t_2^2 f_0(\mathbf{r}_0) + \beta_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{R}} q_+ f_-(\mathbf{r}_0) + \gamma_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{R}} q_- f_+(\mathbf{r}_0)] &, \\
 \langle \psi_{\mathbf{v}, \mathbf{K}+\mathbf{q}} | \hat{H}_T | \psi_{\mathbf{v}', -\mathbf{K}'+\mathbf{q}'} \rangle_{\mathbf{H}} &= \\
 \delta_{\mathbf{q}', \mathbf{q}} [t_2^{-2} f_-(\mathbf{r}_0) + \beta_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{H}} q_+ f_+(\mathbf{r}_0) + \gamma_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{\mathbf{H}} q_- f_0(\mathbf{r}_0)] &. \quad (13)
 \end{aligned}$$

可定义:

$$\begin{aligned}
 f_0(\mathbf{r}_0) &\equiv 1 + e^{i\mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{r}_0} + e^{i\mathbf{B}_2 \cdot \mathbf{r}_0}, \\
 f_{\pm}(\mathbf{r}_0) &\equiv 1 + e^{i\mathbf{B}_1 \cdot \mathbf{r}_0} e^{\pm i2\pi/3} + e^{i\mathbf{B}_2 \cdot \mathbf{r}_0} e^{\pm i4\pi/3}, \quad (14)
 \end{aligned}$$

式中  $f_{0,\pm}(\mathbf{r}_0)$  随  $\mathbf{r}_0$  的变化来源于 (9) 式中  $\kappa = \mathbf{K}$ ,  $\hat{C}_3 \mathbf{K}$  和  $\hat{C}_3^2 \mathbf{K}$  对应于  $T_{n, \mathbf{K}+\mathbf{q}}^{n', \tau' \mathbf{K}'+\mathbf{q}}(\kappa + \mathbf{q}) e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}_0}$  项之间的干涉. 如图 1(c) 所示, 当  $\mathbf{r}_0$  取一个原胞内的不同值时  $|f_0(\mathbf{r}_0)|$ ,  $|f_+(\mathbf{r}_0)|$  和  $|f_-(\mathbf{r}_0)|$  可在 0—3 之间剧烈变化, 导致层间耦合也大幅变化. 层间耦合同时也包含随  $\mathbf{q}$  线性变化的项, 虽然通常情况下零阶项占主导, 但是在某些特定的双层结构中层间耦合只包含  $\mathbf{q}$  的一阶项的贡献. 例如  $0^\circ$  转角下最稳定的 3R 型 (对应  $\mathbf{r}_0 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$  或  $2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$  的 R 类堆叠) 有  $f_0(\mathbf{r}_0) = 0$ , 它的层间耦合的  $\mathbf{q}$  零阶项消失, 同时  $f_-(\mathbf{r}_0) = 3$  或  $f_+(\mathbf{r}_0) = 3$ , 代表  $\mathbf{q}$  一阶项贡献最强.

### 3 局域化的布洛赫波包之间的层间耦合形式

本节从局域的角度来看待莫尔超晶格中的电子. 图 2(a) 所示为一个典型的莫尔超晶格以及对

应的超原胞, 其周期  $\lambda$  通常在几纳米到十几纳米, 远大于单层 TMDs 的晶格常数  $a \approx 3 \text{ \AA}$ . 在一个范围小于  $\lambda$  同时又大于  $a$  的局部区域内, 双层 TMDs 的原子排布方式与一个晶格匹配的双层结构几乎相同 (见图 2(a)). 如果有一个局域在该区域的电子

波包, 直觉上其性质应与某个特定层间平移下的晶格匹配双层结构中的电子接近, 这正是文献 [11–15] 采用的处理方法. 需指出的是, 层间平移在晶格匹配的双层 TMDs 中为一不随位置变化的常数, 而在莫尔超晶格中则随位置缓慢变化. 如图 2(b) 所示,

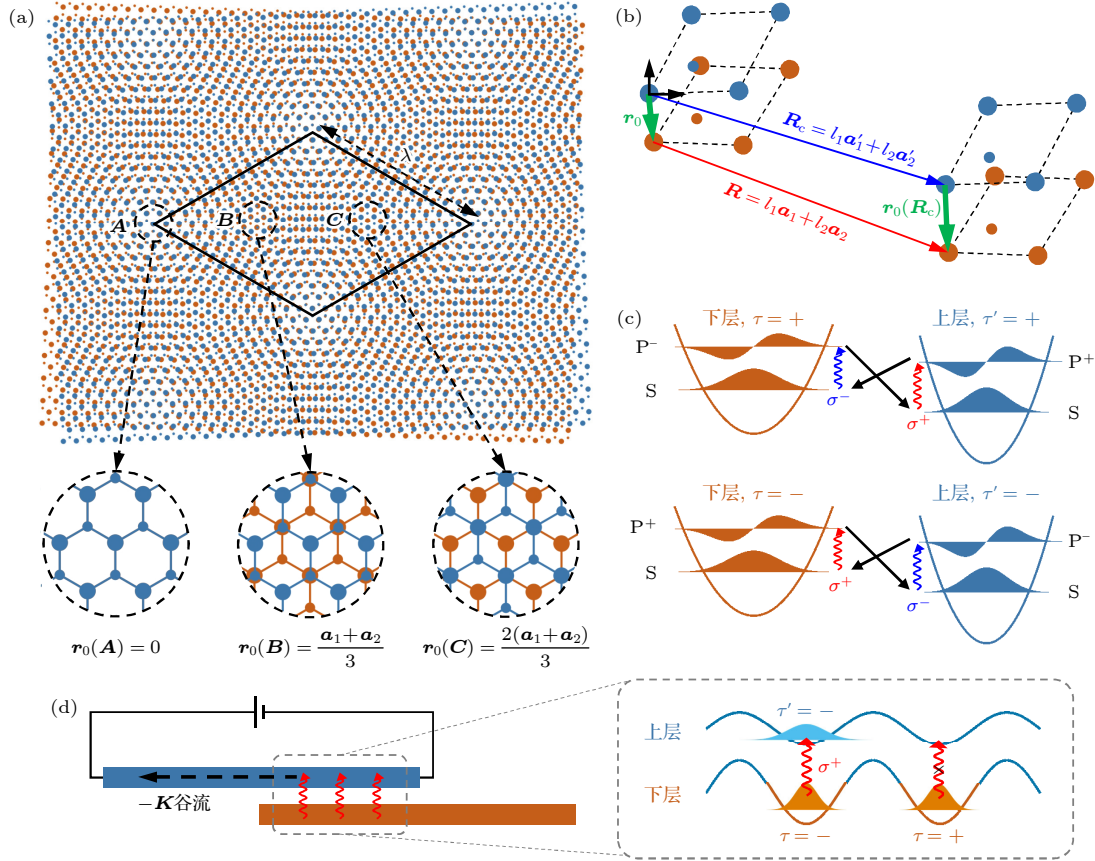


图 2 莫尔超晶格中局域化的布洛赫波包之间的层间耦合 (a) 层间转角接近  $0^\circ$  下周期为  $\lambda$  的莫尔超晶格示意图, 菱形为一个超原胞,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  为三个范围小于  $\lambda$  同时又大于单层晶格常数  $a$  的局部区域, 其内部的原子排布与层间平移分别为  $\mathbf{r}_0(A) = 0$ ,  $\mathbf{r}_0(B) = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$  和  $\mathbf{r}_0(C) = 2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$  的晶格匹配的双层结构接近. (b) 层间平移  $\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)$  随区域中心位置  $\mathbf{R}_c$  的变化, 其满足  $\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{R} - \mathbf{R}_c$ . (c) 通过外场调控两个局域在  $B$  处的 S 型波包之间的层间耦合, 其中黑色直线箭头代表与 S 型波包有关的非零层间耦合, 红 (蓝) 色波浪箭头代表用  $\sigma^+$  ( $\sigma^-$ ) 圆偏振光场实现同一层内部的 S 型到  $P^+$  ( $P^-$ ) 型波包的激发. 上下层波包的相对能量可通过施加层间电压来调节. (d) 在双层系统中, 可通过施加  $\sigma^+$  圆偏振光将下层中  $-K$  谷的 S 型波包通过层间跃迁移动到上层, 而  $+K$  谷则被留在下层. 波包的局域化来源于上下层接触区域形成的莫尔超晶格势, 我们设下层感受到的势阱较深因此基态波包无法自由运动, 而上层感受到的势阱较浅因此基态波包可在层内运动, 它们在一个面内电场的作用下可产生谷流

Fig. 2. The interlayer coupling between two localized Bloch wavepackets in the moiré superlattice. (a) Schematic illustration of a moiré superlattice with a period  $\lambda$  when the twist angle is close to  $0^\circ$ . The diamond shape corresponds to a supercell.  $A$ ,  $B$  and  $C$  are three local regions with spatial extensions smaller than  $\lambda$  but larger than the monolayer lattice constant  $a$ , whose atomic registrations are close to lattice-matched bilayer structures with interlayer translations  $\mathbf{r}_0(A) = 0$ ,  $\mathbf{r}_0(B) = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$  and  $\mathbf{r}_0(C) = 2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$ , respectively. (b) The variation of the interlayer translation  $\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)$  with the local region center  $\mathbf{R}_c$ , which satisfies  $\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{R} - \mathbf{R}_c$ . (c) Tuning the interlayer coupling between two S-type wavepackets localized at  $B$  with external fields. Black straight arrows indicate the nonzero interlayer couplings related to the S-type wavepackets, while red (blue) wavy arrows stand for  $\sigma^+$  ( $\sigma^-$ ) circularly-polarized optical fields which can excite an S-type to a  $P^+$ -type ( $P^-$ -type) wavepacket. The relative energy position between the upper- and lower-layer wavepackets can be tuned by an interlayer bias. (d) A schematic illustration of how to move the  $-K$  valley S-type wavepackets from the lower- to upper-layer by applying a  $\sigma^+$  circularly-polarized optical field. Meanwhile the  $+K$  valley wavepackets remain in the lower-layer. The wavepacket is localized by the moiré potential at the region where two layers are in contact. We assume that the carriers in the lower-layer feel deep potential wells thus cannot move, while those in the upper-layer feel shallow potential wells thus can move under the effect of an in-plane electric field, which results in a valley current.

坐标原点处的层间平移  $\mathbf{r}_0$  与位置  $\mathbf{R}_c = l'_1 \mathbf{a}'_1 + l'_2 \mathbf{a}'_2$  处的层间平移  $\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)$  之间满足<sup>[1]</sup>  $\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{R} - \mathbf{R}_c$ , 这里  $\mathbf{r}_0 + \mathbf{R} = \mathbf{r}_0 + l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2$  是  $\mathbf{R}'$  附近下层 TMDs 中某个金属原子位置. 于是

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{1,2} \cdot \mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c) &= -\mathbf{B}_{1,2} \cdot \mathbf{R}_c + \mathbf{B}_{1,2} \cdot \mathbf{r}_0 \\ &= \mathbf{b}_{1,2} \cdot \mathbf{R}_c + \mathbf{B}_{1,2} \cdot \mathbf{r}_0 \end{aligned} \quad (15)$$

为  $\mathbf{R}_c$  的线性函数. 这里利用  $\mathbf{b}_{1,2} = \mathbf{B}'_{1,2} - \mathbf{B}_{1,2}$ .

下文从波包的函数形式出发结合第 2 节得到的布洛赫波之间的层间耦合 ((12) 式), 来推导不同层的布洛赫波包之间的层间耦合, 并分析其与 (13) 式的异同. 考虑一外势场导致的电子局域化, 这样的势场可以来源于扫描隧穿显微镜的探针或是杂质电荷等. 将势场近似为二维简谐势, 于是电子基态为 S 型高斯波包, 而第一激发态为  $\mathbf{p}^\pm$  型高斯波包, 它们在下层 TMDs 中的波函数分别为

$$\begin{aligned} S_{n,\tau}(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{4\pi}{A}} w \sum_{\mathbf{q}} \psi_{n,\tau \mathbf{K}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) e^{-\frac{w^2 \mathbf{q}^2}{2} - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_c}, \\ P_{n,\tau}^\pm(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{4\pi}{A}} w^2 \sum_{\mathbf{q}} \psi_{n,\tau \mathbf{K}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) q_\pm e^{-\frac{w^2 \mathbf{q}^2}{2} - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_c}, \end{aligned} \quad (16)$$

其中  $w$  是波包在实空间的展宽,  $A$  是双层 TMDs 系统的面积,  $\mathbf{R}_c$  为外势场的最低位置或波包中心. 波包在动量空间的分布中心则位于布洛赫函数的能量极值点  $\tau \mathbf{K}$ . 对于上层 TMDs 中展宽为  $w'$  的波包, 其波函数可类似写出. 以一对谷赝自旋为

$\tau = \tau' = +$  (R 类堆叠) 或  $\tau = -\tau' = +$  (H 类堆叠) 的价带电子为例, 利用 (12) 式和 (15) 式可得两个基态 S 型波包之间的层间耦合形式:

$$\begin{aligned} &\langle S_{v,+} | \hat{H}_T | S_{v',+} \rangle_R \\ &= \frac{\bar{w}^2}{ww'} e^{-\frac{\bar{w}^2 \mathbf{Q}_0^2}{4} - i\mathbf{Q}_0 \cdot \mathbf{R}_c} \tilde{t}_2^2(\mathbf{Q}_0) f_0(\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)), \\ &\langle S_{v,+} | \hat{H}_T | S_{v',-} \rangle_H \\ &= \frac{\bar{w}^2}{ww'} e^{-\frac{\bar{w}^2 \mathbf{Q}_0^2}{4} - i\mathbf{Q}_0 \cdot \mathbf{R}_c} \tilde{t}_2^{-2}(\mathbf{Q}_0) f_-(\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)). \end{aligned} \quad (17)$$

式中,  $\bar{w} \equiv \sqrt{2w^2 w'^2 / (w^2 + w'^2)}$ ,  $\tilde{t}_2^2(\mathbf{Q}_0) \equiv t_2^2 + \frac{\bar{w}^2}{2w'^2} \gamma_{vv'}^R Q_{0,-} - \frac{\bar{w}^2}{2w^2} \beta_{vv'}^R Q_{0,+}$ ,  $\tilde{t}_2^{-2}(\mathbf{Q}_0) \equiv t_2^{-2}(\mathbf{Q}_0) - \frac{\bar{w}^2 \gamma_{vv'}^H Q_{0,-}}{2w^2} - \frac{\bar{w}^2 \beta_{vv'}^H Q_{0,+}}{2w^2}$ . 将 (17) 式与晶格匹配时的 (13) 式对比, 可看出两者在  $\mathbf{q}' = \mathbf{q} = 0$  时非常接近, 均随波包中心  $\mathbf{R}_c$  处的层间平移  $\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)$  剧烈变化 (见图 1(c)). 不同之处在于因子  $\frac{\bar{w}^2}{ww'} e^{-\frac{\bar{w}^2 \mathbf{Q}_0^2}{4} - i\mathbf{Q}_0 \cdot \mathbf{R}_c}$ , 其来自于动量中心分别位于  $\pm \mathbf{K}'$  和  $\mathbf{K}$  的两个波包的波函数交叠. 当两个波包的实空间平均展宽  $\bar{w}$  大于莫尔超晶格周期  $\lambda$  时, 其动量空间平均展宽  $1/\bar{w}$  小于它们动量中心的距离  $|\mathbf{Q}_0|$ , 导致了波函数交叠随  $\bar{w}$  的高斯型衰减; 而波包的动量中心不在同一位置则产生了相位因子  $e^{-i\mathbf{Q}_0 \cdot \mathbf{R}_c}$ .

此外, 两个布洛赫态的层间耦合中的  $\mathbf{q}$  一阶项 (见 (12) 式) 使得 S 型和  $\mathbf{p}^\pm$  型波包之间也存在有限大小的层间耦合:

$$\begin{aligned} \langle P_{v,+}^- | \hat{H}_T | S_{v',+} \rangle_R &= \frac{\bar{w}^4}{w^2 w'^2} e^{-\frac{\bar{w}^2 \mathbf{Q}_0^2}{4} - i\mathbf{Q}_0 \cdot \mathbf{R}_c} \left( \frac{\gamma_{vv'}^R}{w'} - \frac{w' Q_{0,+}}{2} t_2^2 \right) f_+(\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)), \\ \langle S_{v,+} | \hat{H}_T | P_{v',+}^- \rangle_R &= \frac{\bar{w}^4}{w^2 w'^2} e^{-\frac{\bar{w}^2 \mathbf{Q}_0^2}{4} - i\mathbf{Q}_0 \cdot \mathbf{R}_c} \left( \frac{\beta_{vv'}^R}{w} + \frac{w Q_{0,-}}{2} t_2^2 \right) f_-(\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)), \\ \langle P_{v,+}^+ | \hat{H}_T | S_{v',+} \rangle_R &= \frac{\bar{w}^4}{w^2 w'^2} e^{-\frac{\bar{w}^2 \mathbf{Q}_0^2}{4} - i\mathbf{Q}_0 \cdot \mathbf{R}_c} \left( \frac{\beta_{vv'}^R}{w'} - \frac{w' Q_{0,-}}{2} t_2^2 \right) f_-(\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)), \\ \langle S_{v,+} | \hat{H}_T | P_{v',+}^+ \rangle_R &= \frac{\bar{w}^4}{w^2 w'^2} e^{-\frac{\bar{w}^2 \mathbf{Q}_0^2}{4} - i\mathbf{Q}_0 \cdot \mathbf{R}_c} \left( \frac{\gamma_{vv'}^R}{w} + \frac{w Q_{0,-}}{2} t_2^2 \right) f_+(\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)), \\ \langle P_{v,+}^- | \hat{H}_T | S_{v',-} \rangle_H &= \frac{\bar{w}^4}{w^2 w'^2} e^{-\frac{\bar{w}^2 \mathbf{Q}_0^2}{4} - i\mathbf{Q}_0 \cdot \mathbf{R}_c} \left( \frac{\gamma_{vv'}^H}{w'} - \frac{w' Q_{0,+}}{2} t_2^{-2} \right) f_0(\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)), \\ \langle S_{v,+} | \hat{H}_T | P_{v',-}^- \rangle_H &= \frac{\bar{w}^4}{w^2 w'^2} e^{-\frac{\bar{w}^2 \mathbf{Q}_0^2}{4} - i\mathbf{Q}_0 \cdot \mathbf{R}_c} \left( \frac{\beta_{vv'}^H}{w} + \frac{w Q_{0,-}}{2} t_2^{-2} \right) f_0(\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)), \\ \langle P_{v,+}^+ | \hat{H}_T | S_{v',-} \rangle_H &= \frac{\bar{w}^4}{w^2 w'^2} e^{-\frac{\bar{w}^2 \mathbf{Q}_0^2}{4} - i\mathbf{Q}_0 \cdot \mathbf{R}_c} \left( \frac{\beta_{vv'}^H}{w'} - \frac{w' Q_{0,-}}{2} t_2^{-2} \right) f_+(\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)), \\ \langle S_{v,+} | \hat{H}_T | P_{v',-}^+ \rangle_H &= \frac{\bar{w}^4}{w^2 w'^2} e^{-\frac{\bar{w}^2 \mathbf{Q}_0^2}{4} - i\mathbf{Q}_0 \cdot \mathbf{R}_c} \left( \frac{\gamma_{vv'}^H}{w} + \frac{w Q_{0,-}}{2} t_2^{-2} \right) f_-(\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)). \end{aligned} \quad (18)$$

由 (18) 式可以看出, S 型到  $P^\pm$  型波包之间的层间耦合强度随展宽  $w$  或  $w'$  的减小而迅速增大, 而且它随  $r_0(\mathbf{R}_c)$  的变化与两个 S 型波包的情况完全不同. 由图 1(c) 可知, 当选择波包中心  $\mathbf{R}_c$  使得两个 S 型波包的层间耦合最强时, S 和  $P^\pm$  型波包之间的层间耦合必然为 0; 反之如果将  $\mathbf{R}_c$  选在两个 S 型波包的层间耦合为 0 的位置, 那么必然有 S 和  $P^+$  型 (或 S 和  $P^-$  型) 波包之间的层间耦合达到最强. 波包之间的层间耦合为 0 或最强的情况往往出现在具有  $\hat{C}_3$  对称性的区域, 即图 2(a) 中的  $A$ ,  $B$  或  $C$ , 在这些位置上下层的旋转中心在面内重合. 局域在  $A$ ,  $B$  或  $C$  的 S 和  $P^\pm$  型波包同样满足  $\hat{C}_3$  对称性, 其  $C_3$  量子数包括来自布洛赫函数  $\psi_{n,\tau\mathbf{K}}$  和波包的包络两部分的贡献. 需要注意的是,  $\psi_{n,\tau\mathbf{K}}$  的  $C_3$  量子数与旋转中心的选择 M, X 或 h 相关 (见表 1), 当固定上层 TMDs 的旋转中心为 M' 时, 与之重合的下层旋转中心在  $A$ ,  $B$  或  $C$  分别为 M, h 和 X. 相应的波包  $C_3$  量子数总结列于表 2, 显然, 只有在上下层的波包具有相同  $C_3$  量子数时, 它们之间的层间耦合才不为 0.

上述性质使得两个 S 型波包之间的层间耦合可以通过外场来调控. 在晶格匹配的 R 类双层 TMDs 中, 最稳定的 3 R 结构对应于层间平移  $r_0 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$  或  $2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$ ; 而在接近  $0^\circ$  转角的双层 TMDs 莫尔超晶格中,  $\pm\mathbf{K}$  谷的空穴感受到一个莫尔超晶格势, 其势能的最低点也是出现在层间平移  $r_0(B) = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$  或者  $r_0(C) = 2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$  的高对称位置<sup>[14,15,47]</sup> (见图 2(a)). 在价带边位于  $\pm\mathbf{K}$  的双层  $\text{WSe}_2$  中<sup>[48]</sup>, 考虑被局域在  $B$  处的空穴波包, 根据表 2 的对称性知

$$\begin{aligned}\langle S_{v,+} | \hat{H}_T | S_{v',+} \rangle_R &= \langle S_{v,+} | \hat{H}_T | P_{v',+}^- \rangle_R \\ &= \langle P_{v,+}^+ | \hat{H}_T | S_{v',+} \rangle_R = 0,\end{aligned}$$

同时  $\langle P_{v,+}^- | \hat{H}_T | S_{v',+} \rangle_R$  和  $\langle S_{v,+} | \hat{H}_T | P_{v',+}^+ \rangle_R$  达到最大耦合强度. 施加一个  $\sigma^+$  面内圆偏振的光场可以在上层  $\text{WSe}_2$  中将谷指标为  $\tau' = +$  的 S 型波包耦合到  $P^+$  型波包 (或在下层  $\text{WSe}_2$  中将  $\tau = -$  的 S 型波包耦合到  $P^+$  型波包), 从而间接产生两个 S 型波包之间的层间耦合, 见图 2(c). 同时, 施加一个层间电压可以改变上下层波包的相对能量. 于是通过选择合适的  $\sigma^+$  光场频率, 可以让  $\tau = \tau' = +$  的 S 型波包之间的层间耦合处于共振增强, 而  $\tau = \tau' = -$  的 S 型波包之间的层间耦合则是远失谐因而很弱. 反之, 将光场圆偏振变为  $\sigma^-$  同时保持频率不变, 则可以让  $\tau = \tau' = -$  的 S 型波包的层间耦合为共振增强而  $\tau = \tau' = +$  变成远失谐. 因此, 通过调节激光的圆偏振和频率, 可以选择性地打开或关闭特定谷的基态波包层间耦合, 从而实现谷赝自旋的可控层间输运. 如图 2(d) 所示, 考虑一个双层系统, 其中上下层接触区域形成了莫尔超晶格势, 载流子被局域在超晶格势最低点处形成基态 S 型波包. 设下层感受到的势阱较深因此基态波包无法移动, 而上层感受到的势阱较浅因此基态波包可在近邻势阱间发生跃迁. 通过图 2(c) 所示的过程, 可施加  $\sigma^+$  圆偏振光将下层中  $-\mathbf{K}$  谷的基态波包通过层间跃迁移动到上层, 同时  $+\mathbf{K}$  谷留在下层不动. 一个面内电场可使得位于上层的  $-\mathbf{K}$  谷载流子产生定向移动, 从而产生谷流. 另外, 也可以施加一面内静电场来耦合同一层内的 S 型与  $P^\pm$  型波包, 此时不同层的两个 S 型波包之间的层间耦合携带一个由面内电

表 2 局域在图 2(a) 中  $A$ ,  $B$  和  $C$  区域的 S 和  $P^\pm$  型波包的  $C_3$  量子数, 其中旋转中心始终取为上层 TMDs 晶格的过渡金属 M'. 这里只显示了谷指标为  $\tau = +$  和  $\tau' = +$  的情况, 而  $\tau = -$  和  $\tau' = -$  可通过时间反演得到

Table 2. The  $C_3$  quantum numbers of S- and  $P^\pm$ -type wavepackets localized at  $A$ ,  $B$  and  $C$  in Fig. 2(a). Here we set the rotation center as a transition-metal site M' in the upper TMDs layer. Only those with the valley indices  $\tau = +$  and  $\tau' = +$  are shown, while the cases for  $\tau = -$  and  $\tau' = -$  can be obtained by a time reversal.

能带	波包位置	上层 ( $\tau' = +$ )			下层 ( $\tau = +$ )		
		$S'$	$P'^+$	$P'^-$	S	$P^+$	$P^-$
c	A	0	+1	-1	0	+1	-1
	B	0	+1	-1	+1	-1	0
	C	0	+1	-1	-1	0	+1
v	A	-1	0	+1	-1	0	+1
	B	-1	0	+1	0	+1	-1
	C	-1	0	+1	+1	-1	0



场方向决定的相位, 这可导致层间激子发光性质的显著改变<sup>[47]</sup>.

#### 4 层间耦合导致的电子在不同层的再分配

层间耦合效应的另一个效果是导致基态电子在两层中的不平衡分布, 从而在每一层中产生非零净电荷密度. 如图 3(a) 所示, 半导体 TMDs 或绝缘体 hBN 的费米面  $E_F$  位于导带和价带之间的能隙中, 因此两层的价带均被电子占据而导带均无占据. 引入层极化算符  $\hat{P} \equiv \frac{1}{2} \sum_{n,\mathbf{k}} |\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{n,\mathbf{k}}| - \frac{1}{2} \sum_{n',\mathbf{k}} |\psi_{n',\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{n',\mathbf{k}}|$ , 其期望值对应从上层转移到下层的电子数. 当不存在层间耦合时, 所有被占据电子的基态  $|\Psi\rangle$  由低于费米面的  $\psi_{n,\mathbf{k}}$  和  $\psi_{n',\mathbf{k}}$  组成, 此时  $\langle \Psi | \hat{P} | \Psi \rangle = 0$ , 即不存在电子的层间转移. 当引入层间耦合效应时, 为简单起见我们只考虑导带和价带: 下层的价带  $v$  和上层的导带  $c'$  之间存在层间耦合  $t_{vc',\mathbf{k}} \equiv \langle \psi_{v,\mathbf{k}} | \hat{H}_T | \psi_{c',\mathbf{k}} \rangle$ , 而下层的

导带  $c$  和上层的价带  $v'$  之间存在层间耦合  $t_{cv',\mathbf{k}} \equiv \langle \psi_{c,\mathbf{k}} | \hat{H}_T | \psi_{v',\mathbf{k}} \rangle$ , 它们带来的层间杂化可产生有限大小的电子层间转移; 另一方面上下层的价带都被电子占满 (导带上无电子占据), 因此价带之间 (和导带之间) 的层间耦合不会导致电子层间转移, 可不考虑. 通常层间耦合的强度远远小于能隙, 二阶微扰下价带波函数变为

$$|\tilde{\psi}_{v,\mathbf{k}}\rangle \approx \left(1 - \frac{1}{2} \left| \frac{t_{vc',\mathbf{k}}}{E_{v,\mathbf{k}} - E_{c',\mathbf{k}}} \right|^2\right) |\psi_{v,\mathbf{k}}\rangle + \frac{t_{vc',\mathbf{k}}^*}{E_{v,\mathbf{k}} - E_{c',\mathbf{k}}} |\psi_{c',\mathbf{k}}\rangle$$

和

$$|\tilde{\psi}_{v',\mathbf{k}}\rangle \approx \left(1 - \frac{1}{2} \left| \frac{t_{cv',\mathbf{k}}}{E_{v',\mathbf{k}} - E_{c,\mathbf{k}}} \right|^2\right) |\psi_{v',\mathbf{k}}\rangle + \frac{t_{cv',\mathbf{k}}}{E_{v',\mathbf{k}} - E_{c,\mathbf{k}}} |\psi_{c,\mathbf{k}}\rangle,$$

于是被占据电子的基态  $|\tilde{\Psi}\rangle$  由  $\tilde{\psi}_{v',\mathbf{k}}$  和  $\tilde{\psi}_{v,\mathbf{k}}$  组成. 此时层极化密度一般为有限大小, 即

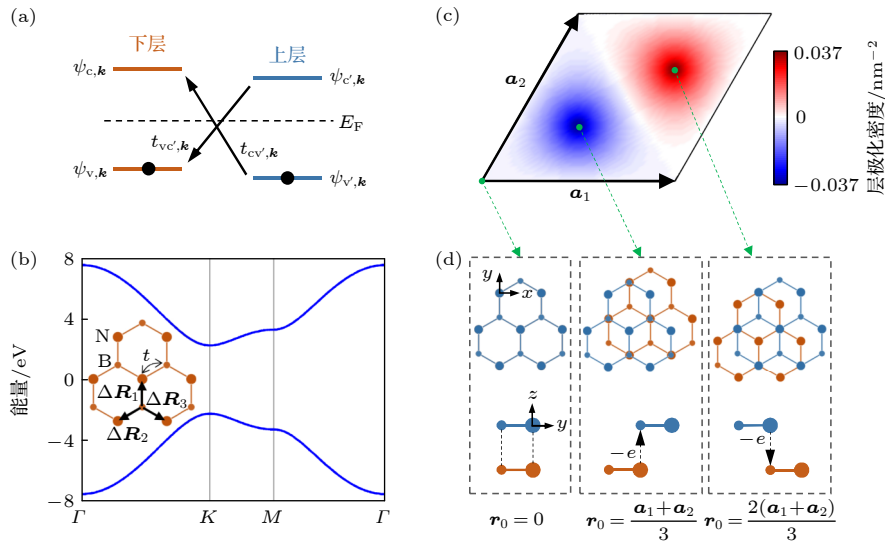


图 3 电子在层间的再分配效应 (a) 双层半导体 TMDs 或绝缘体 hBN 的费米面  $E_F$  示意图; (b) 单层 hBN 的  $p_z$  轨道紧束缚能带, 插图中  $\Delta \mathbf{R}_{1,2,3}$  是 hBN 晶格的 3 个最近邻位移矢量,  $t$  是最近邻跃迁强度; (c) 计算得到的双层 hBN 层极化密度随层间平移  $\mathbf{r}_0$  的变化; (d) 三种不同  $\mathbf{r}_0$  时的双层 hBN 原子排布, 上半部为上方视角, 下半部为侧方视角, 虚线箭头代表从 N 向 B 原子的电子转移, 其中蓝 (橙) 色大圆圈代表上 (下) 层的 N 原子, 蓝 (橙) 色小圆圈代表上 (下) 层的 B 原子

Fig. 3. The interlayer charge redistribution effect: (a) Diagram of the Fermi level  $E_F$  of the bilayer semiconductor TMDs or insulator hBN; (b) the conduction and valence bands obtained from the  $p_z$ -orbital tight-binding model for the monolayer hBN, in the inset,  $\Delta \mathbf{R}_{1,2,3}$  corresponds to the three nearest-neighbor displacement vectors, and  $t$  is the nearest-neighbor hopping; (c) the calculated layer-polarization density in bilayer hBN as a function of the interlayer translation  $\mathbf{r}_0$ ; (d) the atomic registries of bilayer hBN under three different  $\mathbf{r}_0$ , the upper (lower) parts correspond to the top-view (side-view). The dashed arrows denote the electron redistribution from N to B atoms. Here the large blue (orange) circles stand for the N atoms in the upper (lower) layer, small blue (orange) circles are the B atoms in the upper (lower) layer.

$$\rho \equiv \frac{1}{A} \langle \tilde{\Psi} | \hat{P} | \tilde{\Psi} \rangle$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{k} \left( \frac{|t_{cv',\mathbf{k}}|^2}{(E_{v',\mathbf{k}} - E_{c,\mathbf{k}})^2} - \frac{|t_{vc',\mathbf{k}}|^2}{(E_{v,\mathbf{k}} - E_{c',\mathbf{k}})^2} \right). \quad (19)$$

以一个层间平移为  $\mathbf{r}_0$  的 R 类双层 hBN 系统为例, 可计算得到层间耦合导致的层极化密度随  $\mathbf{r}_0$  的变化. 单层 hBN 可以用 B 和 N 原子的  $p_z$  轨道紧束缚模型描述 [49], 其导带和价带布洛赫函数分别写成  $\psi_{c,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \beta_{1,\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r}) + \beta_{2,\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}^N(\mathbf{r})$  和  $\psi_{v,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \beta_{2,\mathbf{k}}^*\psi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r}) - \beta_{1,\mathbf{k}}^*\psi_{\mathbf{k}}^N(\mathbf{r})$ , 这里  $\psi_{\mathbf{k}}^{B/N}(\mathbf{r})$  为 B/N 原子  $p_z$  轨道的布洛赫和  $\psi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}}{\sqrt{N}} p_z^B(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ ,  $\psi_{\mathbf{k}}^N(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \Delta\mathbf{R}_1)}}{\sqrt{N}} p_z^N(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \Delta\mathbf{R}_1)$ . 在紧束缚近似下,  $(\beta_{1,\mathbf{k}}, \beta_{2,\mathbf{k}})^T$  为下列  $2 \times 2$  矩阵能量较高的本征态:

$$\hat{H}_{\text{hBN}} = \begin{pmatrix} \Delta_{\text{BN}}/2 & t_{\mathbf{k}} \\ t_{\mathbf{k}}^* & -\Delta_{\text{BN}}/2 \end{pmatrix}, \quad (20)$$

其中  $\Delta_{\text{BN}} \approx 4.5$  eV 是 B 和 N 的  $p_z$  轨道之间的能量差,  $t_{\mathbf{k}} \equiv t(e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{R}_3})$ ,  $\Delta\mathbf{R}_{1,2,3}$  是 3 个最近邻 B 和 N 原子之间的位移,  $t \approx 2.4$  eV 是最近邻跃迁强度 [49]. 由此得到的单层 hBN 导带和价带能量见图 3(b).

双层 hBN 的层间耦合形式与 TMDs 类似. 对于晶格匹配的 R 类双层 hBN, 近似取不同层的两个原子的  $p_z$  轨道之间的层间耦合形式为

$$T_{\text{B}}^{B'}(\mathbf{k}) = T_{\text{N}}^{N'}(\mathbf{k}) = T_{\text{B}}^{N'}(\mathbf{k}) = T_{\text{N}}^{B'}(\mathbf{k})$$

$$= t_{\text{inter}} \left( 1 + |\mathbf{k}|^2 \sigma^2 \right)^{-3/2},$$

于是可推导出导带和价带之间的层间耦合:

$$t_{vc',\mathbf{k}} = t_{\text{inter}} \sum_{\mathbf{G}} \frac{\beta_{2,\mathbf{k}}^2 e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_0 - \Delta\mathbf{R}_1)} - \beta_{1,\mathbf{k}}^2 e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_0 + \Delta\mathbf{R}_1)}}{(1 + |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \sigma^2)^{3/2}},$$

$$t_{cv',\mathbf{k}} = t_{\text{inter}} \sum_{\mathbf{G}} \frac{\beta_{2,\mathbf{k}}^{*2} e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_0 + \Delta\mathbf{R}_1)} - \beta_{1,\mathbf{k}}^{*2} e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_0 - \Delta\mathbf{R}_1)}}{(1 + |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \sigma^2)^{3/2}}. \quad (21)$$

在层间跃迁参数  $t_{\text{inter}} = 0.6$  eV, 衰减特征长度  $\sigma = 1$  Å 下, 计算得到的层极化密度随  $\mathbf{r}_0$  的变化见图 3(c). 可以看到,  $\mathbf{r}_0 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$  和  $2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$  时层极化最大且符号相反, 它们恰好对应双层 hBN 最稳定的 AB 和 BA 两种构型; 而  $\mathbf{r}_0 = 0$  的 AA 构型下, 上下层互为镜像对称, 层极化密度为 0 (见图 3(d)); 其余  $\mathbf{r}_0$  下的层极化密度则取中间值. 不

同参数下, 层极化密度的大小随之变化, 但其随  $\mathbf{r}_0$  变化的函数形状基本固定. 非零的层极化代表不同层中有非零且符号相反的净电荷密度, 即存在一个垂直平面的电偶极矩. 在莫尔超晶格中,  $\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)$  随位置  $\mathbf{R}_c$  缓慢变化, 因此不同区域有着不同的电偶极密度, 这使得其中的电子和空穴感受到一个随位置变化的静电势, 这正是莫尔超晶格势的主要来源 [50]. 而莫尔超晶格势导致的局域化是莫尔激子 [16–21] 以及电子强关联多体态 [22–33] 出现的重要原因. 电子的层间再分配导致的垂直平面电偶极矩已被多个实验在双层 hBN 和 TMDs 系统中观测到 [34–42], 且测得的电子数密度随  $\mathbf{r}_0$  的变化方式以及数量级 ( $\sim 0.01 \text{ nm}^{-2}$ ) 与这里采用的简单模型估算结果相符.

上述对电子层间再分配的讨论是基于单层布洛赫函数, 但从直观的角度, 它更易于理解的方式是电子在不同层的 B 和 N 原子轨道之间的转移 [51]. 由于 B 和 N 原子具有不同的电子亲和势, 当位于不同层的两者相互靠近时, N 原子上的电子会向 B 原子靠近以降低总能量, 这会导致少量电子在两层中的再分配. 层间距固定的情况下, 不同层的 N 向 B 原子转移的电子数随两者的面内距离指数衰减. 如图 3(d) 所示, 在  $\mathbf{r}_0 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$  ( $\mathbf{r}_0 = 2(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$ ) 时, 上层的 B(N) 原子与下层的 N(B) 原子在面内的位置重叠, 因此转移的电子数达到最大, 这导致了一个垂直向下(上)的电偶极矩; 而在  $\mathbf{r}_0 = 0$  时, 上层的 B(N) 原子与下层的 B(N) 原子在面内重叠, 上下层互为镜像对称, 层间的净电荷转移为 0.

## 5 总结与讨论

本文以单层二维半导体材料中的布洛赫态为出发点, 给出了位于不同层中的布洛赫态层间耦合的具体形式, 并着重分析其在带边  $\pm\mathbf{K}$  附近与晶格动量的关系, 以及局域布洛赫波包的层间耦合与其中心位置的关系. 在双层莫尔超晶格中, 布洛赫波包的性质随波包中心  $\mathbf{R}_c$  处的层间平移  $\mathbf{r}_0(\mathbf{R}_c)$  剧烈变化, 这使得不同位置处波包的层间耦合差异极大. 同时, 布洛赫态层间耦合随晶格动量的变化使得激发态  $P^\pm$  型波包具有与基态  $S$  型完全不同的层间耦合形式, 利用该性质可以用外场来选择性地打开或关闭特定谷的  $S$  型波包层间耦合, 从而实现对谷的层间输运的调控. 最后一节分析了层间耦合导致的电子在不同层的再分配, 并用一个简单的紧束

缚模型计算了产生的电偶极矩密度, 给出的数量级与实验相符. 这说明本文的结果可以用来分析层间耦合带来的实验现象, 并用在基于双层材料新奇物理性质的器件上.

前面的分析将双层系统中的单层材料视为刚性, 在该假设下  $r_0(\mathbf{R}_c)$  为  $\mathbf{R}_c$  的线性函数. 但实际上在莫尔超晶格的周期很大时, 每个单层中的原子排布都会发生细微的重构, 导致  $r_0(\mathbf{R}_c)$  不再是  $\mathbf{R}_c$  的线性函数. 但是本文关于波包的大部分结果仍成立, 即波包的性质由其中心所在区域的  $r_0(\mathbf{R}_c)$  决定, 只是它随  $\mathbf{R}_c$  的函数关系会发生改变; 同时在  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  和  $\mathbf{C}$  区域, 由对称性分析得到的结论 (表 2 和图 2(c)) 也成立, 只是层间耦合的定量大小会受到原子排布重构的影响. 期望将来有更精确的分析原子排布重构影响下的层间耦合的结果.

## 参考文献

- [1] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotech.* **7** 699
- [2] Mak K F, Shan J 2016 *Nat. Photon.* **10** 216
- [3] Jariwala D, Sangwan V K, Lauhon L J, Marks T J, Hersam M C 2014 *ACS Nano* **8** 1102
- [4] Schaibley J R, Yu H, Clark G, Rivera P, Ross J S, Seyler K L, Yao W, Xu X 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16055
- [5] Xiao D, Liu G-B, Feng W, Xu X, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802
- [6] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
- [7] Mak K F, Shan J 2022 *Nat. Nanotech.* **17** 686
- [8] Huang D, Choi J, Shih C-K, Li X 2022 *Nat. Nanotech.* **17** 227
- [9] Wang Y, Wang Z, Yao W, Liu G-B, Yu H 2017 *Phys. Rev. B* **95** 115429
- [10] Zhang C, Chu C-P, Ren X, Li M-Y, Li L-J, Jin C, Chou M-Y, Shih C-K 2017 *Sci. Adv.* **3** e1601459
- [11] Yu H, Liu G-B, Tang J, Xu X, Yao W 2017 *Sci. Adv.* **3** e1701696
- [12] Yu H, Liu G-B, Yao W 2018 *2D Mater.* **5** 035021
- [13] Wu F, Lovorn T, MacDonald A H 2018 *Phys. Rev. B* **97** 035306
- [14] Wu F, Lovorn T, Tutuc E, Martin I, MacDonald A H 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 086402
- [15] Yu H, Chen M, Yao W 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 12
- [16] Seyler K L, Rivera P, Yu H, Wilson N P, Ray E L, Mandrus D G, Yan J, Yao W, Xu X 2019 *Nature* **567** 66
- [17] Tran K, Moody G, Wu F, et al. 2019 *Nature* **567** 71
- [18] Jin C, Regan E C, Yan A, Utama M I B, Wang D, Zhao S, Qin Y, Yang S, Zheng Z, Shi S, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Zettl A, Wang F 2019 *Nature* **567** 76
- [19] Baek H, Brotons-Gisbert M, Koong Z X, Campbell A, Rambach M, Watanabe K, Taniguchi T, Gerardot B D 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba8526
- [20] Zhang L, Zhang Z, Wu F, Wang D, Gogna R, Hou S, Watanabe K, Taniguchi T, Kulkarni K, Kuo T, Forrest S R, Deng H 2020 *Nat. Commun.* **11** 5888
- [21] Brotons-Gisbert M, Baek H, Campbell A, Watanabe K, Taniguchi T, Gerardot B D 2021 *Phys. Rev. X* **11** 031033
- [22] Tang Y, Li L, Li T, Xu Y, Liu S, Barmak K, Watanabe K, Taniguchi T, MacDonald A H, Shan J, Mak K F 2020 *Nature* **579** 353
- [23] Regan E C, Wang D, Jin C, Utama M I B, Gao B, Wei X, Zhao S, Zhao W, Zhang Z, Yumigeta K, Blei M, Carlström J D, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Crommie M, Zettl A, Wang F 2020 *Nature* **579** 359
- [24] Shimazaki Y, Schwartz I, Watanabe K, Taniguchi T, Kroner M, Imamoglu A 2020 *Nature* **580** 472
- [25] Wang L, Shih E M, Gliotto A, et al. 2020 *Nat. Mater.* **19** 861
- [26] Chu Z, Regan E C, Ma X, Wang D, Xu Z, Utama M I B, Yumigeta K, Blei M, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Wang F, Lai K 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 186803
- [27] Xu Y, Liu S, Rhodes D A, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Elser V, Mak K F, Shan J 2020 *Nature* **587** 214
- [28] Huang X, Wang T, Miao S, Wang C, Li Z, Lian Z, Taniguchi T, Watanabe K, Okamoto S, Xiao D, Shi S-F, Cui Y-T 2021 *Nat. Phys.* **17** 715
- [29] Liu E, Taniguchi T, Watanabe K, Gabor N M, Cui Y-T, Lui C H 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 037402
- [30] Li H, Li S, Regan E C, Wang D, Zhao W, Kahn S, Yumigeta K, Blei M, Taniguchi T, Watanabe K, Tongay S, Zettl A, Crommie M F, Wang F 2021 *Nature* **597** 650
- [31] Li H, Li S, Naik M H, Xie J, et al. 2021 *Nat. Phys.* **17** 1114
- [32] Shimazaki Y, Kuhlenskamp C, Schwartz I, Smoleński T, Watanabe K, Taniguchi T, Kroner M, Schmidt R, Knap M, Imamoglu A 2021 *Phys. Rev. X* **11** 021027
- [33] Jin C, Tao Z, Li T, Xu Y, Tang Y, Zhu J, Liu S, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J C, Fu L, Shan J, Mak K F 2021 *Nat. Mater.* **20** 940
- [34] Rogée L, Wang L, Zhang Y, Cai S, Wang P, Chhowalla M, Ji W, Lau S P 2022 *Science* **376** 973
- [35] Yasuda K, Wang X, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P 2021 *Science* **372** 1458
- [36] Woods C R, Ares P, Nevison-Andrews H, Holwill M J, Fabregas R, Guinea F, Geim A K, Novoselov K S, Walet N R, Fumagalli L 2021 *Nat. Commun.* **12** 347
- [37] Niu R, Li Z, Han X, et al. 2022 *Nat. Commun.* **13** 6241
- [38] Stern M V, Waschitz Y, Cao W, Nevo I, Watanabe K, Taniguchi T, Sela E, Urbakh M, Hod O, Shalom M B 2021 *Science* **372** 1462
- [39] Weston A, Castanon E G, Enaldiev V, et al. 2022 *Nat. Nanotech.* **17** 390
- [40] Wang X, Yasuda K, Zhang Y, Liu S, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Fu L, Jarillo-Herrero P 2022 *Nat. Nanotech.* **17** 367
- [41] Liang J, Yang D, Wu J, Dadap J I, Watanabe K, Taniguchi T, Ye Z 2022 *Phys. Rev. X* **12** 041005
- [42] Zheng Z, Ma Q, Bi Z, et al. 2020 *Nature* **588** 71
- [43] Liu G-B, Xiao D, Yao Y, Xu X, Yao W 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2643
- [44] Santos J M B L d, Peres N M R, Neto A H C 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 256802
- [45] Bistriz R, MacDonald A H 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 12233
- [46] Shallcross S, Sharma S, Kandelaki E, Pankratov O A 2010 *Phys. Rev. B* **81** 165105
- [47] Yu H, Yao W 2021 *Phys. Rev. X* **11** 021042
- [48] Zhang Y, Ugeda M M, Jin C, et al. 2016 *Nano Lett.* **16** 2485
- [49] Ribeiro R M, Peres N M R 2011 *Phys. Rev. B* **83** 235312
- [50] Tong Q, Chen M, Xiao F, Yu H, Yao W 2020 *2D Mater.* **8** 025007
- [51] Li L, Wu M 2017 *ACS Nano* **11** 6382

## SPECIAL TOPIC—Two dimensional twisted moiré superlattice

Position- and momentum-dependent interlayer couplings in two-dimensional semiconductor moiré superlattices<sup>\*</sup>Guo Rui-Ping<sup>1)</sup> Yu Hong-Yi<sup>1)2)†</sup><sup>1)</sup> (*Guangdong Provincial Key Laboratory of Quantum Metrology and Sensing, School of Physics and Astronomy, Sun Yat-Sen University (Zhuhai Campus), Zhuhai 519082, China*)<sup>2)</sup> (*State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University (Guangzhou Campus), Guangzhou 510275, China*)

( Received 26 October 2022; revised manuscript received 29 November 2022 )

## Abstract

In recent years, various novel phenomena have been observed in two-dimensional semiconductor moiré systems, including the moiré excitons, strongly-correlated electronic states and vertical ferroelectricity. To gain an insight into the underlying physical mechanisms of these intriguing phenomena, it is essential to understand the interlayer coupling form of the electrons in moiré systems. In this work, the position- and momentum-dependent interlayer coupling effects in two-dimensional semiconductor moiré superlattices are investigated. Starting from the monolayer Bloch basis, the interlayer coupling between two Bloch states are treated as a perturbation, and the coupling matrix elements in commensurate and incommensurate bilayer structures are obtained, which are found to depend on the momentum and the interlayer translation between the two layers. Under the effect of an external potential, the Bloch states form localized wavepackets, and their interlayer couplings are found to depend on the wavepacket width as well as the interlayer translation at the wavepacket center position. Meanwhile the momentum-dependence results in very different interlayer coupling forms for the ground-state S-type and the excited-state  $p^{\pm}$ -type wavepackets. It is shown that at a position where the interlayer coupling between two S-type wavepackets vanishes, the coupling between an S-type wavepacket and a  $p^{+}$ -type wavepacket (or between an S-type wavepacket and a  $p^{-}$ -type wavepacket) reaches a maximum strength. This can be used to manipulate the valley-selective interlayer transport of the ground-state wavepackets through external electric and optical fields. Besides, the vertical ferroelectricity recently discovered in bilayer systems can be attributed to the charge redistribution induced by the coupling between conduction and valence bands in different layers. Using the obtained interlayer coupling form combined with a simplified tight-binding model for the monolayer, the vertical electric dipole density can be calculated whose form and order of magnitude accord with the experimental observations.

**Keywords:** two-dimensional semiconductor, transition metal dichalcogenides, moiré superlattice, interlayer coupling

**PACS:** 73.43.Cd, 73.21.Cd, 73.22.-f, 73.21.Ac

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222046

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12274477).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [yuhy33@mail.sysu.edu.cn](mailto:yuhy33@mail.sysu.edu.cn)



## 二维半导体莫尔超晶格中随位置与动量变化的层间耦合

郭瑞平 俞弘毅

### Position- and momentum-dependent interlayer couplings in two-dimensional semiconductor moiré superlattices

Guo Rui-Ping Yu Hong-Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 027302 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222046

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222046>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 二维范德瓦耳斯半导体莫尔超晶格实验研究进展

Recent experimental research progress of two-dimensional van der Waals semiconductor moiré superlattices

物理学报. 2022, 71(12): 127309 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220347>

#### 二维半导体材料中激子对介电屏蔽效应的探测及其应用

Detection of dielectric screening effect by excitons in two-dimensional semiconductors and its application

物理学报. 2022, 71(12): 127102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220054>

#### 基于过渡金属硫族化合物同质结的光电探测器

Photodetectors based on homojunctions of transition metal dichalcogenides

物理学报. 2021, 70(17): 177301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210859>

#### 过渡金属硫族化合物柔性基底体系的模型与应用

Model and applications of transition metal dichalcogenides based compliant substrate epitaxy system

物理学报. 2018, 67(21): 218102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181571>

#### 石墨烯莫尔超晶格的晶格弛豫与衬底效应

Lattice relaxation and substrate effects of graphene moiré superlattice

物理学报. 2022, 71(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220872>

#### 石墨烯莫尔超晶格体系的拓扑性质及光学研究进展

Topological properties of graphene moiré superlattice systems and recent optical studies

物理学报. 2019, 68(22): 220303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191317>