

Moiré quantum matter

任伟, 徐潇彤, 陈志谋, 叶沛贤, 陈九如

April 19, 2023

Table of contents

1. Moiré 材料简介
2. Moiré 晶格的理论推导 & 实验验证
3. STM 技术在 Moiré 材料中的应用
4. 近期 Moiré 材料的实验进展

Moiré 材料简介

Moiré 材料简介

Moire材料泛指有两片周期性的薄材料（原子尺度）上下以一个小的偏转角叠加形成的新材料。Moire材料之所以受到重视，是因为由于受到上下结构的影响，在特定的偏转角度中（魔角），上下两层材料的电子会强烈的耦合在一起，在这个时候可以观测到很多非平凡的物理现象，除了超导相和关联的绝缘态(correlated insulator state)外，还有量子反常霍尔效应、Chern insulator等。此外，Moire材料提供了一个可调控的平带，调控上下两层材料的偏转角可以改变上下电子的吸引强度和电子能带的宽度，这使得Moire材料成为研究强关联体系的一个重要的工具。

Moiré 晶格的理论推导 & 实验验证

Moiré 纹的几何推导

考虑最简单的情况：两组间隔相同且为 p 的平行条纹，以 α 角度叠加，可以看到更大规模的周期性结构

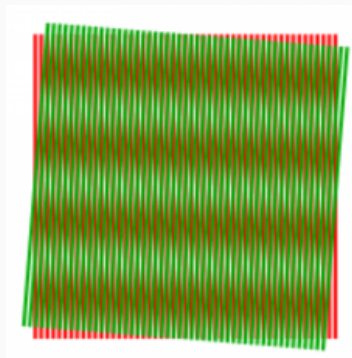


Figure 1: Moiré 条纹

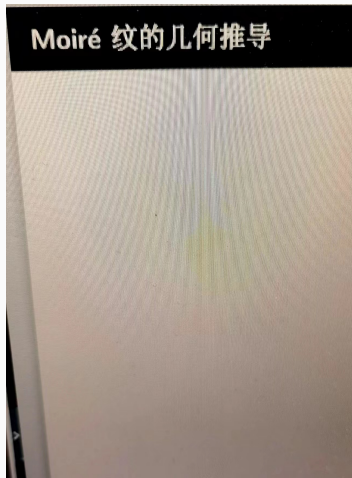
其中亮纹间隔 D 为：

$$D = \frac{p}{\sin\alpha \cos\frac{\alpha}{2}} \quad (1)$$

若角度 α 很小，上式可化简为：

$$D = \frac{p}{\alpha} \quad (2)$$

Moiré 纹的几何推导



当转角改变时，亮纹的间隔也会随之而改变，这个就是Moiré纹。Moiré纹广泛存在于日常生活之中，基本所有拥有周期性的结构重叠在一起就会产生Moiré纹，比如在使用照相机拍照时，当感光元件的空间频率与拍摄物件的空间频率接近时，就会发现高频而且形状不规则的条纹，也就是Moiré条纹。

Figure 2: 生活中的 Moiré 条纹

Electronic structure of bilayer graphene (转角石墨烯)

对于单层石墨烯，在紧束缚模型下，狄拉克点附近的哈密顿量是：

$$h_k = -v\sigma \cdot k \quad (3)$$

如果石墨烯位于x-y平面，且相对坐标轴转动了 θ ，那么哈密顿量为：

$$h_k(\theta) = -vk \begin{pmatrix} 0 & e^{i(\theta_k - \theta)} \\ e^{-i(\theta_k - \theta)} & 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

其中 θ_k 是 k 的方向角

Electronic structure of bilayer graphene (转角石墨烯)

对于双层石墨烯，为了方便起见，假设一层石墨烯的 A 原子在另一层石墨烯 B 原子的正上方，两层石墨烯的方向分别为 $\theta/2$ 和 $-\theta/2$ （即两者夹角为 θ ），此时系统的哈密顿量由三部分组成： A 层和 B 层各自的哈密顿量，以及两者跃迁的哈密顿量：

$$H_{kp} = h_{kA}(\theta/2) + h_{pB}(-\theta/2) + T_{kp} \quad (5)$$

其中 A 平面波矢为 k ， B 平面波矢为 p

假设 A 与 B 之间只有三种不同的动量交换，方向分别为：

$$q_b = (0, -1) \quad q_{tr} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad q_{tl} = \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

Electronic structure of bilayer graphene (转角石墨烯)

若将 B 层的波函数按上述三个方向的基矢展开，并将跃迁矩阵元也相应变化，则：

$$H = \begin{pmatrix} h_k(\theta/2) & T_b & T_{tr} & T_{tl} \\ T_b^\dagger & h_{k_b}(-\theta/2) & 0 & 0 \\ T_{tr}^\dagger & 0 & h_{k_{tr}}(-\theta/2) & 0 \\ T_{tl}^\dagger & 0 & 0 & h_{k_{tl}}(-\theta/2) \end{pmatrix} \quad (6)$$

若转角 θ 很小，可以假设跃迁矩阵元与 θ 无关，并且假设 k 很小，那么哈密顿量可以写成：

$$H \approx H_{k=0} + v\sigma \cdot kI \quad (7)$$

Electronic structure of bilayer graphene (转角石墨烯)

经过一系列的运算，可以得到 $H_{k=0}$ 在 $E_0 = 0$ 对应的基 $\psi_0^i (i = 1, 2)$ ，计算能量的一阶项 H_1^{ij} ，得到：

$$H_1^{ij} = -vf(\theta)\psi_0^i\sigma \cdot k\psi_0^j \quad (8)$$

其中：

$$f(\theta) = \frac{1 - 3\alpha^2}{1 + 6\alpha^2} \quad \alpha = \frac{\omega}{2vK_D \sin(\theta/2)} \quad (9)$$

结合实验数据，可以得到 $\theta \approx 1.05^\circ$ 时， $f(\theta) = 0$ ，这也就是魔角

Electronic structure of bilayer graphene (转角石墨烯)

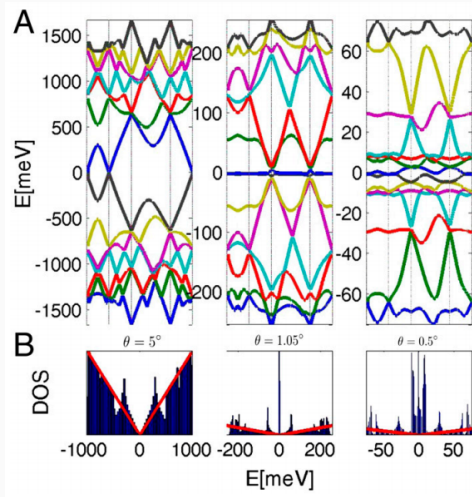


Figure 3: 转角石墨烯的能带图 (A), 以及态密度分布 (B) ¹

¹PNAS volume 108, no.30 (2011)

晶格失配时的 Moiré 结构

当晶格失配时，也会产生 Moiré 图样（在 $\theta = 0$ 时仍存在）

Moiré 波长 λ ，以及其方向角 ϕ 的计算式为：

$$\lambda = \frac{(1 + \delta)a}{\sqrt{2(1 + \delta)(1 - \cos\theta) + \delta^2}} \quad \tan\phi = \frac{\sin\theta}{(1 + \delta) - \cos\theta} \quad (10)$$

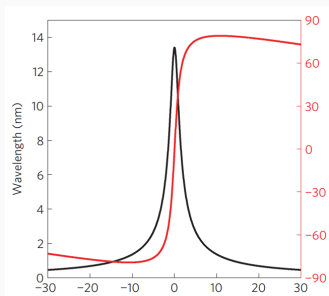


Figure 4: λ ϕ 与 θ 关系图²

晶格失配时的 Moiré 结构

Graphene-hBN体系：六角晶格二维材料， $\delta = 1.8\%$ 失配率

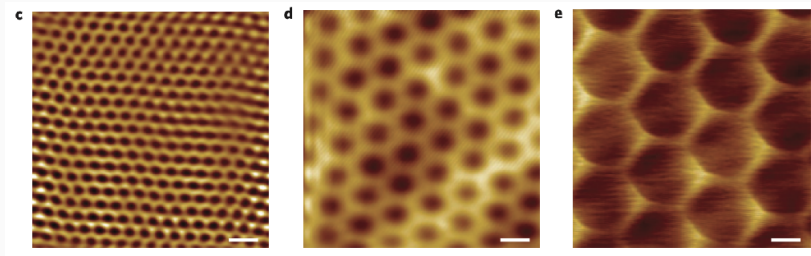


Figure 5: 不同层间转角下STM测到的moire超晶格形貌，比例尺统一为5nm³

³Nature Physics volume 8, pages382–386 (2012)

Moiré 超晶格对石墨烯的影响

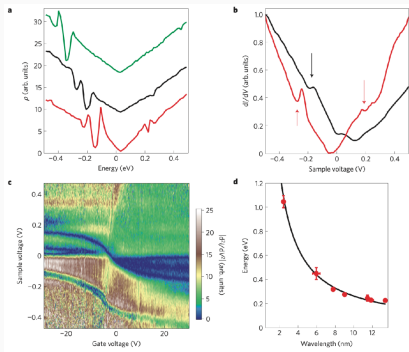


Figure 6: (a) 不同转角下的能态密度曲线（理论值）(b)（实验值）(c) 不同栅压下的能态密度 (d) dip 的峰位与转角的关系

- 满足薛定谔方程的粒子在周期性势场（晶格, \mathbf{K} ）中于布里渊区边界打开能隙
- 满足狄拉克方程的手性粒子在周期性势场（moire超晶格, \mathbf{G} ）中产生新的狄拉克点
- 在STM的态密度谱上表现为两个dip:

$$E = \pm \frac{\hbar v_F |G|}{2} = \pm \frac{2\pi \hbar v_F}{\sqrt{3}\lambda}$$

- 狄拉克点的栅压调控:

$$E_D = \hbar v_F \sqrt{2\alpha\pi(V_g - V_o)/g_v}$$

Moiré 超晶格对石墨烯的影响

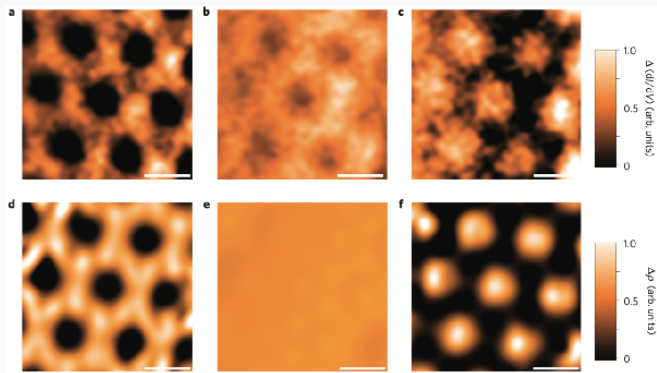


Figure 7: 三个狄拉克点的 STM 图像，上面一排是实验结果，下面一排为理论值

STM 技术在 Moiré 材料中的应用

传统 STM 技术

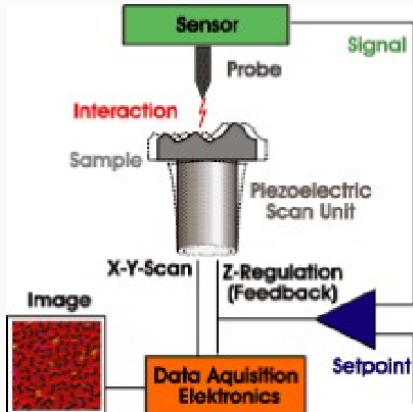


Figure 8: STM原理

$$I \sim e^{-2\kappa d} \quad I \propto \int_0^{eV} LDOS_s(E) dE \quad dI/dV \propto LDOS_s(E)$$

改进的 STM 技术

用STM对 2D Wigner 的实空间成像有以下要求:

- 空间分辨率高
- single-electron 灵敏度高 (需要强耦合)
- 对 electron lattice 的扰动小 (需要弱耦合)

传统 STM 技术很容易实现前两点, 但传统的 STM 耦合到样品的隧穿电流很强很容易破坏脆弱的 Wigner crystal lattice

对 STM 的改进主要在后两点之间寻求平衡

对传统 STM 的改进

过渡金属双硫化物(TMD)
摩尔晶格常数 ~ 8 nm

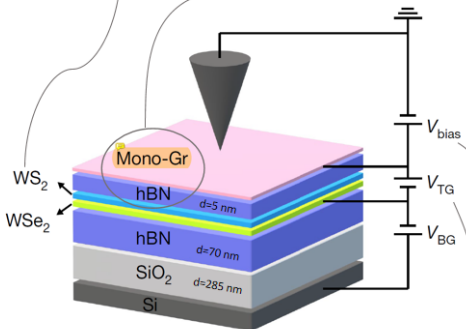


Figure 9: Dual-gated WSe_2/WS_2 moiré heterostructure device.⁴

测量手段改进的核心：单层石墨烯
+5nm的hBN：

- 5nm足够薄(<8 nm)使STM针尖和石墨烯可以有效地耦合到 WSe_2/WS_2 超晶格中的单个moiré电子。
- 5nm足够厚使针尖和石墨烯层对脆弱的Wigner lattice没有破坏性。

扫到 WSe_2/WS_2 的Wigner lattice上的moiré电子时会得到 V_{bias} 微分电导变大的信号

调控 WSe_2/WS_2 的费米能级（载流子密度）处于导带

⁴ Nature volume 597, pages650–654 (2021)

对传统 STM 的改进

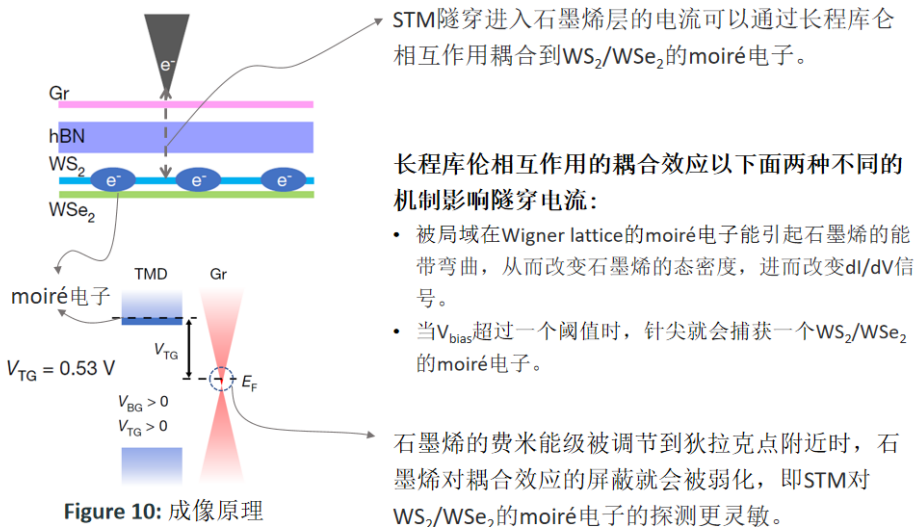


Figure 10: 成像原理

成像结果

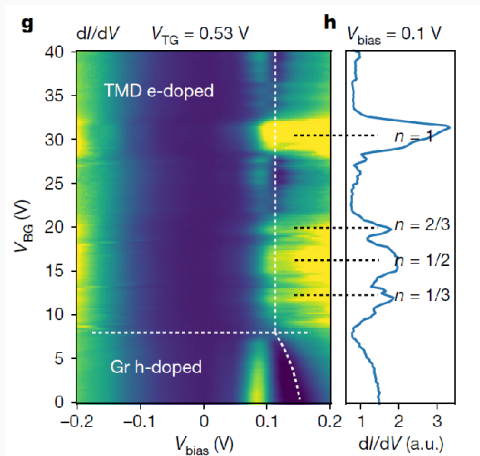


Figure 11: 调节 V_{BG} 可以改变TMD的载流子浓度，进而改变TMD所处的填充态^b

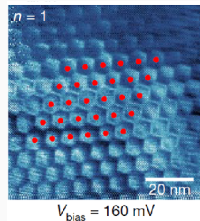


Figure 12: 全部的格点被填充电子

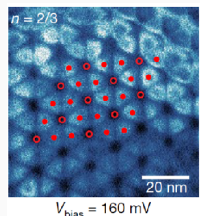


Figure 13: 2/3的格点被填充电子

^aNature volume 597, pages650–654 (2021)

近期 Moiré 材料的实验进展

Direct synthesis of moiré superlattice through chemical vapor deposition growth of monolayer WS_2 on plasma-treated HOPG

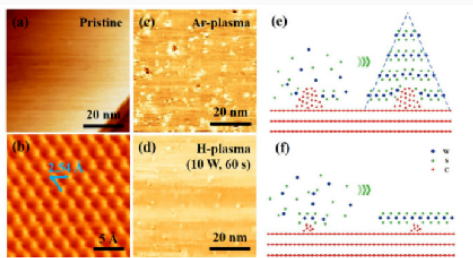


Figure 14: (a)新解理HOPG的STM图像，(b)为(a)的原子分辨STM图像，(c)氩等离子体处理HOPG表面的STM图像，(d)经氢等离子体(10W,60s)处理后HOPG表面的STM图像。(e-f)分别显示三维生长模式和二维生长模式的模型图。

2

可通过等离子体预处理HOPG衬底，并使用化学气相沉积生长出全部都为单层的 WS_2

Direct synthesis of moiré superlattice through chemical vapor deposition growth of monolayer WS₂ on plasma-treated HOPG

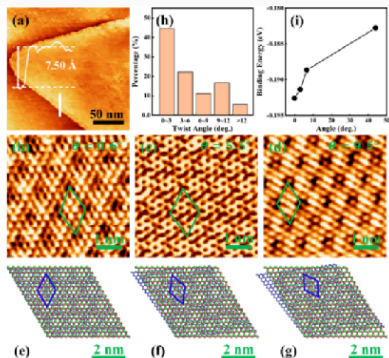


Figure 15: (a) WS₂/HOPG heterostructure's STM image, (b-d) different twist angle WS₂/HOPG heterostructure's atomic resolution STM images, (e-g) respectively corresponding to (b-d) of the stacking structure schematic, (h) layer twist angle statistical bar chart, (i) WS₂/HOPG heterostructure's average binding energy and twist angle relationship.

当单层 WS₂ 生长在 HOPG 时，倾向于形成转角为 0° 或 60° 的摩尔超晶格。图 2(b)-(d) 显示了转角分别为 0.6°、5.5° 和 9.5° 的摩尔超晶格。为了进一步阐明它们的堆叠结构，构建了转角异质结的原子模型，如 (e)-(g) 所示，其中摩尔超晶格的周期性与对应的 STM 图像具有良好的 consistency。

Orderly disorder in magic-angle twisted trilayer graphene

- 三层扭曲石墨烯（顶层、底层相对于中间层同时扭转相同角度）中发现超导效应。
- 三层石墨烯重新构建moiré晶格，结构形成锁定在接近魔角的现象，形成一系列缺陷位点“twistons”和“moiré solitons”。
- 通过在原子排列形式为AAA位点发生扭曲，导致AtA位点的原子排列周期性增强，这种Moiré晶格扭曲现象是因为不同区域的局部变化扭转角和石墨烯产生的应力两方面原因导致。

Orderly disorder in magic-angle twisted trilayer graphene

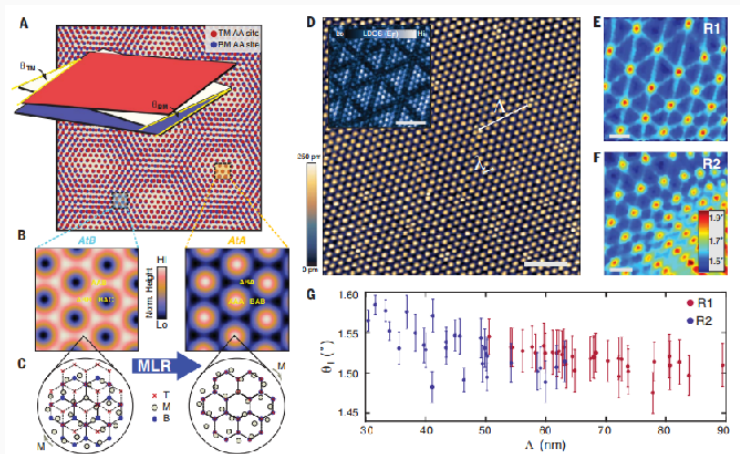


Figure 16: 扭曲三层石墨烯层上的扫描隧道显微镜STM表征⁵

⁵Turkel et al., Science 376, 193–199 (2022)

Orderly disorder in magic-angle twisted trilayer graphene

- 另外在调节载流子的过程中，发现态密度图变得更加均匀，意味着畸变现象得到缓解。说明与其他类型Moiré材料相比，堆叠石墨烯具有独特性质，能够通过 V_g 系统的调节电子的无序态。
- 堆叠魔角三层石墨烯中的平带共振导致电子的无序态降低，增强超导性，说明沿着掺杂轴的超导现象可能因为原子排列无序化产生的。

Orderly disorder in magic-angle twisted trilayer graphene

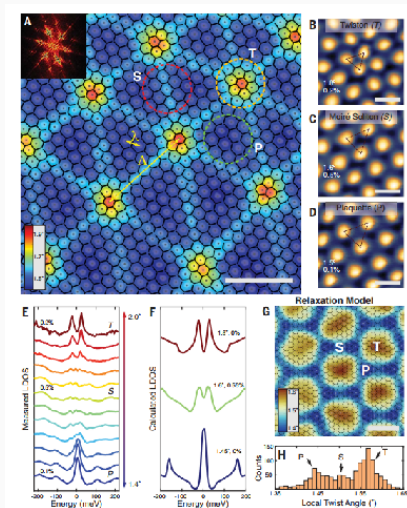


Figure 17: 莫尔晶格重构

Orderly disorder in magic-angle twisted trilayer graphene

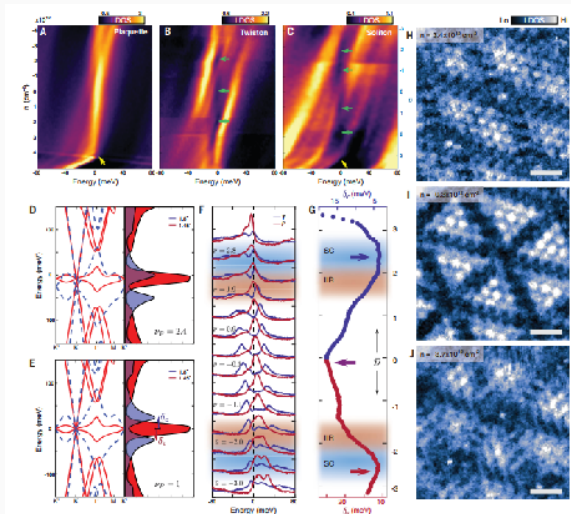


Figure 18: 相关能隙和平带谐振

Van der Waals Nanowires with Continuously Variable Interlayer Twist and Twist Homojunctions

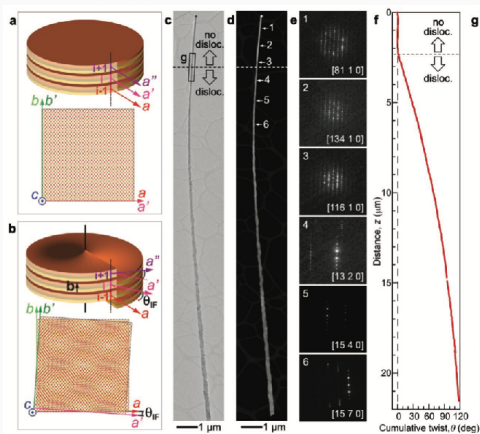
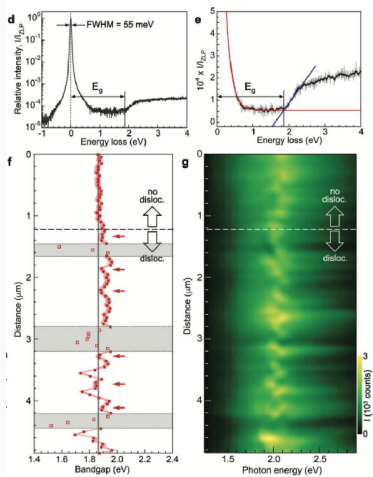


Figure 19: (a) 未引入螺旋位错 (b) 引入螺旋位错 (c) 手性和非手性部分示意图 (d)(e) 电子散射图样 (f) 转角随 z 变化函数⁷

Van der Waals Nanowires with Continuously Variable Interlayer Twist and Twist Homojunctions

- GeS也是一种范德瓦尔斯材料
- 纳米线半径 $R(z)=40\text{--}150\text{ nm}$ ，层间转角 $\theta = 2 \cdot 10^{-3} \sim 5 \cdot 10^{-2}$ ，对应moire结构的周期为 $\lambda = 0.5 \sim 10\ \mu\text{m}$
- 轴向的螺旋位错 b 引入Eshelby twist，使具有层间转角 θ 的手性结构稳定存在
- $\frac{d\theta}{dz} = \frac{b}{\pi R^2(z)}$ ，可以实现转角的连续变化
- 生长过程中突然降低衬底温度，位错将终止，从而形成手性和非手性部分的同质结

Van der Waals Nanowires with Continuously Variable Interlayer Twist and Twist Homojunctions



局域的层间转角改变了局域的能带结构，能隙大小的波动反映在电子能量损失谱和光电激发谱中

References

- Bistritzer, Rafi, and Allan H. MacDonald. "Moiré bands in twisted double-layer graphene." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108.30 (2011): 12233-12237.
- Yankowitz, Matthew, et al. "Emergence of superlattice Dirac points in graphene on hexagonal boron nitride." *Nature physics* 8.5 (2012): 382-386.
- Li, Hongyuan, et al. "Imaging two-dimensional generalized Wigner crystals." *Nature* 597.7878 (2021): 650-654.
- Zhou, Xiaowen, et al. "Direct synthesis of moiré superlattice through chemical vapor deposition growth of monolayer WS₂ on plasma-treated HOPG." *Nano Research* 15.9 (2022): 8587-8594.
- Turkel, Simon, et al. "Orderly disorder in magic-angle twisted trilayer graphene." *Science* 376.6589 (2022): 193-199.
- Sutter, Peter, Juan-Carlos Idrobo, and Eli Sutter. "Van der Waals nanowires with continuously variable interlayer twist and twist homojunctions." *Advanced Functional Materials* 31.9 (2021): 2006412.

Thanks!