特邀综述

单元素类石墨烯二维拓扑材料的研究进展*

吴金蓉,赵爱迪†

合肥微尺度物质科学国家研究中心,中国科学技术大学,安徽合肥 230026

收稿日期:2019-04-04;接收日期:2019-04-12

【摘要】 除了石墨烯外,很多主族元素也可以形成类似石墨烯的稳定单层结构,并且具有丰富的物理化学性质及广阔的应用前景.其中在物理学中最引人注目的是理论预言在这些材料中预言存在的二维拓扑物性.单元素类石墨烯二维材料已经经历了十余年的研究进程,目前已经理论发现和实验制备出了若干新型二维拓扑材料,成为当前凝聚态物理和新材料领域重要研究方向之一.在这篇评述中,我们将详细介绍这一领域的研究历程、研究思路,以及最新研究进展,并对其进一步的研究方向做出展望.

关键词:二维材料,量子自旋霍尔效应,类石墨烯,自旋轨道耦合

PACS: 7460,7490,0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.02.001

引用方式:吴金蓉,赵爱迪,Low. Temp. Phys. Lett. **41**,0069 (2019)

Research Progress of Elemental Two-dimensional Graphene-like Topological Materials

WU Jinrong, ZHAO Aidi†

Hefei National Laboratory for Physical Science at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, *China*

Received date: 2019-04-04; accepted date: 2019-04-12

【Abstract】 Alongside graphene, many main group elements can also have stable monolayer graphene-like structures with rich physical and chemical properties as well as broad applications. Among them, the most shinning point is the theoretical prediction of the existence of the two-dimensional topological properties in these materials. Elemental two-dimensional graphene-like materials have been studied for more than ten years. So far, several novel 2D elemental graphene-like topological materials have been discovered theoretically and fabricated experimentally, becoming one of the most important research areas in the field of condensed matter physics and material sciences. In this review, we will introduce the background, concepts and latest research progress of such 2D topological materials in detail. Finally, we discuss the prospect for the research in this area toward practical quantum spin Hall materials.

Keywords: two-dimensional material, quantum spin Hall effect, graphene-like, spin-orbit coupling

PACS: 7460,7490,0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.02.001

Reference method: WU Jinrong, ZHAO Aidi, Low. Temp. Phys. Lett. **41**,0069 (2019)

* 国家重点研发计划(2016YFA0200603、2017YFA0205004),安徽省引导项目(AHY090300),中国科学院青年创新促进会优秀会员(2011322)项目资助的课题.

† adzhao@ustc.edu.cn

1 引　　言

单元素二维材料的研究,发源自石墨烯的研究热潮.石墨烯本身是具有蜂窝状原子结构的单层纯平二维材料[1].它的发现打破了之前普遍认为的单层二维晶体材料无法稳定存在的预言,极大地改变了人们对低维材料的认识和理解.石墨烯本身的独特结构和能带结构使其具有十分优异的物理学性质,包括狄拉克电子行为、超高的迁移率、量子霍尔效应等,催生了非常多的新奇物性和广阔的器件应用潜力[2,3].在石墨烯发现不久,人们就设想制备出由其他元素构成的类似于石墨烯结构的二维材料,并期待在其中发现具有与石墨烯类似的物理学性质.这些二维材料可以参考石墨烯的命名方式而称为X烯,其中X主要包括IV族和V族元素,以及少数可以形成稳定二维结构的其他元素如硼和碲[4].这其中,二维拓扑材料是尤其受到关注的重要探索方向.早在2005年,石墨烯刚被发现不久就被预言其可能具有由于自旋轨道耦合(SOC)作用产生的量子自旋霍尔(QSH)效应[5,6].存在量子自旋霍尔效应的二维材料即量子自旋霍尔绝缘体其体内具有由于自旋轨道耦合打开的拓扑能隙,而边界则存在受拓扑保护的导电通道,可以实现无耗散电子输运,然而由于碳元素非常轻,其自旋轨道耦合作用微弱,其打开的拓扑能隙仅在微电子伏量级,对应于极低的实现温度[7],不仅难以观测,更难以用于实际的器件应用.如果要构筑能够在液氮温度甚至室温下工作的量子自旋霍尔器件,需要在费米面附近打开毫电子伏甚至电子伏量级的拓扑能隙.这就需要发现具有很强自旋轨道耦合效应的重元素构成的二维材料.这对于物理学来说,是梦寐以求的理想材料之一,试想不需要磁场和磁掺杂即可以实现室温拓扑物性,而且其中如果同时存在超导,则更有可能实现拓扑超导和发现马约拉纳费米子,这样的材料体系的重要性不言而喻.因此,寻找单元素二维拓扑材料成为当前凝聚态物理学和材料科学的共同的重要研究方向.近十年来,随着理论和实验的共同发展,目前已经理论预言和实验制备出了若干新型的单元素类石墨烯二维拓扑材料,成为低维材料与物理研究中一块崭新而充满希望的版图.这些元素包括且不限于:硅烯(silicene)、锗烯(germanene)、锡烯(stanene)、铅烯(plumbene)、磷烯(phosphorene)、砷烯(arsenene)、锑烯(antimonene)、铋烯(bismuthene)等,还包括它们的氢化或卤化材料.在这篇报告中,我们将对单元素类石墨烯二维拓扑材料(主要为IV族和V族元素)的研究历程、研究思路,以及最新研究进展进行较为详细的介绍,并对其进一步的研究方向做出展望.我们首先从理论的发展开始回顾.

1.1　二维拓扑绝缘体与量子自旋霍尔效应

拓扑绝缘体内部和普通绝缘体一样,具有将最高占据能带与最低空带分开的体能隙,但是它们的表面(三维材料)或边缘(二维材料)具有被时间反演对称性所保护的无能隙导电态,并且这种状态受到拓扑性的保护,不会受到几何形状和杂质的扰动,具有极高的鲁棒性[8-12].

二维拓扑绝缘体目前主要指量子自旋霍尔绝缘体.如图1(a)所示,所谓量子霍尔自旋效应是指对于材料中的四种状态的电子(自旋向上向前运动、自旋向上向后运动、自旋向下向前运动、自旋向下向后运动),我们可以在一边完全区分不同自旋的电子,在上边缘,自旋向上的电子向前运动,自旋向下的电子向后运动,而下边缘则完全相反.具有如此边缘态的系统被称为量子自旋霍尔效应.并且对于具有量子自旋霍尔效应的材料来说,虽然边缘态同时具有向前运动和向后运动,但是其特定自旋方向的运动是固定,被非磁性杂质造成的反向散射是禁止的.电子当然能够被材料中的杂质反射,并且不同的反射路径之间会互相干扰.但是对于如图1(b)中所示,一个在量子霍尔边缘态的电子无论其是顺时针还是逆时针绕过杂质,在转弯期间,自旋旋转的角度是π或$-\pi$,二者相差2π.根据量子力学,一个自旋为1/2粒子的波函数在经过一个完整的2π旋转之后,波函数获得一个负号,因此通过顺时针和逆时针旋转后运动方向的电子波函数叠加之后恰好为零,而材料中粒子顺时针和逆时针旋转的概率相同,这就保证了电子在遇到非磁性杂质后不会被散射成反向运动,同一个自旋方向只能沿一个方向运动.如果电子碰到一个磁性杂质,电子的时间反演对称性就被打破了,因此这两种反射波不再相干相消.这也意味着,量子自旋霍尔效应的边缘态的稳定性被时间反演对称性保护着[13].图1(c)为石墨烯中的QSH拓扑能隙示意图,在IV族和V族的类石墨烯二维拓扑材料中也都具有与之类似的能带结构.

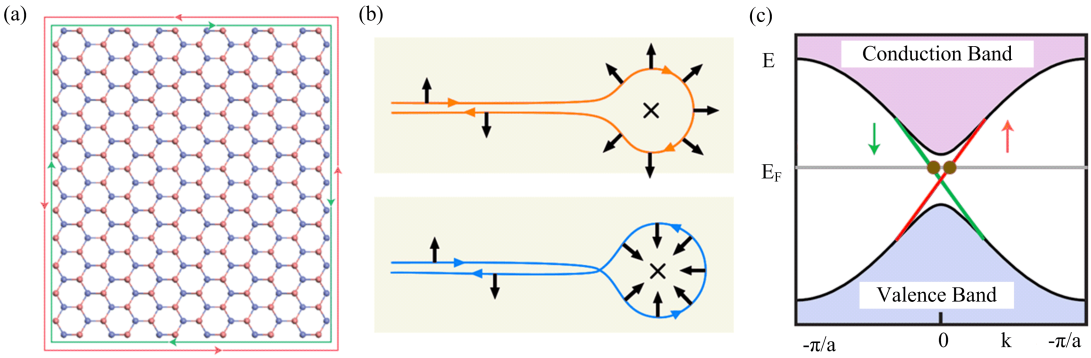

图 1　(a)二维类石墨烯材料的量子自旋霍尔效应示意图,其体内为绝缘性,而在边缘存在自旋相反、流向也相反的互不干涉的电子导电通道. 改编自文献[12]. (b) 一个量子自旋霍尔边缘态可以被一个非磁性的杂质在两个方向散射. 沿橙色曲线顺时针旋转,自旋旋转了 π;沿蓝色曲线逆时针旋转,自旋旋转了 −π,两者相差 2π. 改编自文献[13]. (c)石墨烯中的拓扑能隙示意图,其中绿色和红色线条分别代表自旋相反的边缘态. 改编自文献[11].

1.2　理论发展与预言

具有量子自旋霍尔效应的二维拓扑绝缘体的理论起源于 2005 年前后的 Kane 与 Mele 对石墨烯[3,4]首次提出拓扑绝缘体概念并指出 QSH 效应的拓扑非平庸性以及 Bernevig 与 Zhang 对含有均匀应力梯度的二维半导体系统[14]的理论分析,自此基于材料中的自旋轨道耦合作用而产生的拓扑量子自旋霍尔效应理论逐步建立. 2006 年 Bernevig 等预言(Hg, Cd)Te/HgTe/(Hg, Cd)Te 量子阱具有量子自旋霍尔态[15]. 至此分别建立了 Kane-Mele 模型和 Bernevig-Hughes-Zhang 模型. 量子自旋霍尔效应中内部能隙打开的大小与材料的自旋轨道耦合作用的强弱非常密切. 石墨烯中的碳是轻元素,自旋轨道耦合作用非常弱,其拓扑能隙太小,难以在实验上观测到量子自旋霍尔效应[7]. 第一个现实的量子自旋霍尔绝缘体系则是由 Bernevig 等预言的 HgTe 量子阱,由于其由重元素组成故自旋轨道耦合作用较强,其拓扑量子自旋霍尔态在 2007 年的实验中得到验证[16],但是实现温度仍然非常低. 人们希望能够实现在更高温度甚至室温下的量子自旋霍尔二维拓扑材料.

因此,人们开始对比碳元素更重的 IV 族元素的硅、锗、锡及 V 族元素的磷、砷、锑、铋等元素制备二维材料的可能性及其是否具有量子自旋霍尔效应进行计算和预言,形成了对单元素类石墨烯二维材料研究的热潮. 理论很快预言了类石墨烯结构的翘曲型硅烯、锗烯的存在,并且可能具有能隙更大的量子自旋霍尔态,其物理机制与 Kane-Mele 模型一样,如图 2(a)所示,自旋轨道耦合在 π 键轨道能带的狄拉克点(K、K')处打开拓扑能隙[17]. 进一步的,翘曲结构的锡烯[18]、砷烯、锑烯[19]、铋烯[20]存在的可能性及其拓扑物性也都被一一预言,并且都有远大于石墨烯的能隙.

理论预言的上述类石墨烯单元素二维材料都不能以纯平的蜂窝结构稳定出现,而是以翘曲蜂窝结构出现[8-11]. 对 IV 族与 V 族元素,最外层都是由 s, p 轨道构成. 随着原子序数增大,离子半径增大,原子核外运动的相对论效应增强,由其组成的蜂窝状结构的面内最近邻间距 d、晶格常数 $a(=\sqrt{3}d)$以及翘曲度 Δ 增加. 石墨烯具有平面的蜂窝状结构,其 s, p_x, p_y 轨道形成 sp^2 杂化的 σ 键,p_z 轨道形成 π 键,由于其平面结构,π 键与 σ 键互相正交而不耦合[21]. 相较于石墨烯,硅烯、锗烯、锡烯、锑烯、铋烯等由于原子间较大的成键距离减弱了其 π 电子交叠,(π/ π*)成键极大的减弱,其 π − π 相互作用比石墨烯中弱[22]. 而非平面结构中的 p_z 轨道与 sp^2 轨道间夹角导致 π−σ 间的耦合作用加强,形成以 sp^2, sp^2 和 sp^3 杂化轨道混合的情况,通过降低对称性形成翘曲结构来减少局域结构应力,从而降低整个系统的能量[23]. 实际上,对于较重的 IV 族和 V 族的单元素二维材料,其氢化和卤化产物(亦称之为化学修饰的 X 烯),或是外延生长在某些特定的衬底上,则有可能将翘曲结构拉平并形成接近纯平或纯平的二维结构,而且有可能成为量子自旋霍尔绝缘体. 由于其产生拓扑性质的化学和物理本质一样,都是通过成键来饱和其 p_z 轨道使之实现轨道“过

滤”(即利用成键使 p_z 轨道远离费米面),我们在本文中也将此类材料一并作为单元素类石墨烯二维材料来一起介绍.

1.3 实验制备方法与探测手段

目前,单元素类石墨烯二维材料研究的制备方法主要有机械剥离、化学剥离、化学气相沉积、分子束外延等等.其中,机械剥离需要存在对应的层状单质,对于 IV 族的类石墨烯二维材料,无法采用这一方法制备.化学剥离也不是一种广谱的制备手段,只对于特定体系有效.化学气相沉积对于制备多元的二维材料十分有用,如过渡金属二硫族化合物,但对于单质类型的类石墨烯二维材料却较难,因为这些单元素二维材料本身具有化学活性较强的悬挂键,极易被氧化和被杂质污染,因此要想在化学气氛中获得单质材料难度很大.分子束外延方法是在超高真空环境中通过加热单质源材料蒸发形成原子和分子团簇,再沉积到表面聚合形成二维材料.这个过程不需要化学气氛,其超高真空环境保障了其不会被氧化和氢化,成为很多类石墨烯二维材料制备的一个重要方法.更关键的是,分子束外延方法可以直接与同样工作于超高真空环境的扫描隧道显微镜及其谱学(STM/STS),以及角分辨光电子能谱(ARPES)无缝衔接,无需暴露大气,也就完全避免了被空气中杂质和表面吸附分子地影响,极大地提高了对其本征原子结构和电子结构的探测能力.

当前对于拓扑绝缘体的拓扑物性的检测,通过 ARPES 来观测其表面能带结构是最为直接也是最重要的研究手段.对于三维拓扑绝缘体材料,虽然其体内为绝缘态,而表面的二维能带结构则可以直接观测到狄拉克锥形能带,再结合宏观的输运测量就可以完全确定其拓扑物性.而对于二维拓扑绝缘体材料,其拓扑物性表现在材料的边缘,而其边缘仅占很少的原子比例,对于 ARPES 而言探测截面太小,因此无法直接观测到边缘的狄拉克型能带交叉,但是我们仍然可以通过 ARPES 来观测能带反转和由于自旋轨道耦合打开的拓扑能隙.对于导电的边缘态,则可以通过 STM/STS 来对比体内和边缘处的态密度分布给出间接证据.因此,要在实验中利用谱学方法确定二维材料的拓扑物性,需要同时采用 ARPES 和 STM/STS.这其中,对能带反转和拓扑能隙的观测是最基本的要素.如果没有观测到能带反转和拓扑能隙,那就无法真正鉴别这一二维材料是否处于拓扑相.目前,真正在实验上观测和确认拓扑性质的单元素类石墨烯二维材料只有 SiC 表面制备的纯平铋烯[24] 和 Cu(111)表面制备的纯平锡烯[25],其拓扑能隙分别高达 0.8 eV 和 0.3 eV.

对 IV、V 族元素截至目前为止,理论预言是否存在二维拓扑材料以及是否已制备出真实的二维材料、是否已实验验证其拓扑性质的总结见图 2.接下来我们将详细介绍 IV 族与 V 族二维拓扑材料的制备与表征的研究进展.

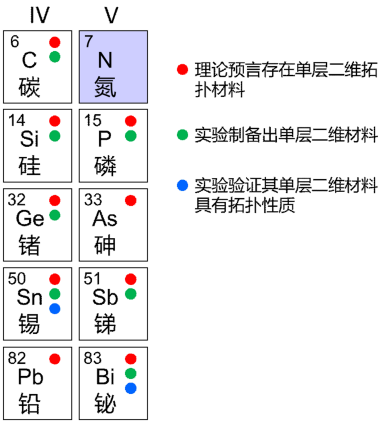

图 2 IV、V 族材料的制备及其拓扑物性研究现状

2 IV 族单元素二维材料的研究进展

2.1 硅烯

早在 1994 年,Takeda 等人就在理论上预言了硅与锗形成类石墨烯状蜂窝结构的可能性,基于能量最低原理,单独存在的单层硅与锗六元环倾向于形成翘曲结构[26].但是当初的研究结果并没有引起大家的关注,直至单层石墨烯发现后才再此引起关注.2009 年,Cahangirov 等人重新对硅、锗做了计算,重复了之前的结果[27].尽管几何结构不再是纯平,但其能带结构仍然与石墨烯类似,都是在布里渊区 K 点存在 p_z 轨道贡献的狄拉克锥,而在 Γ 点则存在较大的能隙.更进一步,2011 年 Liu 等通过理论计算预言,基于 Kane-Mele 模型,与石墨烯类似,二维翘曲状的硅烯与锗烯也能够由于自旋轨道耦合作用在电子能带的 K 和 K' 点的 π 键轨道的狄拉克点处打开拓扑能隙,并且比石墨烯更大,可在更高温度下实现量子自旋霍尔效应[17].对于硅烯其能隙能够达到 1.5～2.0 meV,预计 18 K 以下能够观察到量子自旋霍尔效应;锗烯的自旋轨道耦合能隙能够

达到 23.9～30 meV,预计 277 K 依旧具有量子自旋霍尔效应.

在理论预言不久,硅烯的实验制备就取得了重要的进展.硅在自然情况下是以 sp^3 杂化的形式存在的,很难使用如同石墨烯的机械剥离法制备.并且硅在大气中很容易氧化,不太适合在大气中制备.因此在超高真空环境下,使用分子束外延的方法制备是一个良好并被大多数人采用的主要方法.2012 年,多个课题组在同时期报道了在 Ag(111)表面的硅烯外延制备,比如 Feng 等[28]、Vogt 等[29],其结构如图 3 所示,报道的硅烯具有($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$),(4×4),($2\sqrt{3}\times2\sqrt{3}$),($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)等多种不同的超结构.由于硅烯在 Ag 表面的结构多样且复杂,我们在这里不再详细介绍,Zhao 等在 2016 年撰写的综述中详细而全面的介绍了硅烯的研究进展[30].

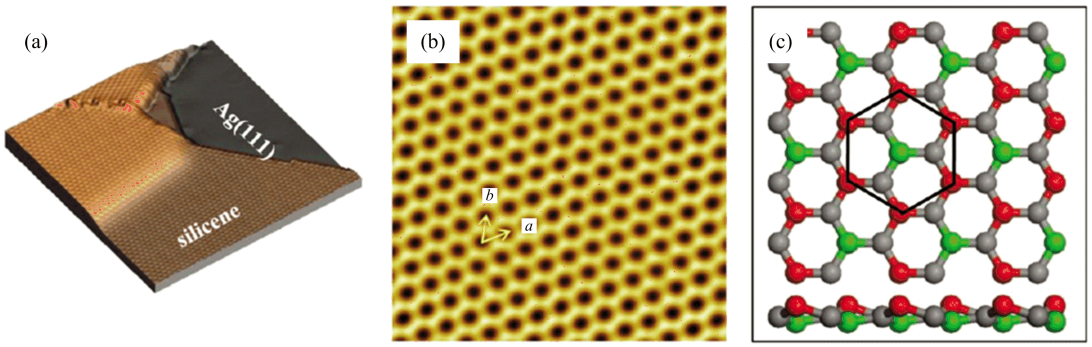

图 3 (a)逾越 Ag(111)面台阶边单层硅烯岛的三维 STM 图像((30 × 30 nm^2,V_{tip} = 1.0 V) (b) 晶格常数为 0.64 nm 的蜂窝结构硅烯的高分辨 STM 图像(8 × 8 nm^2,V_{tip} = 1.2 V)(c) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$超结构的硅烯的原子结构模型图.改编自文献[28].

Fleurence 等在 ZrB_2(0001)表面上也成功生长出硅烯[31].2013 年,Meng 等亦在 Ir(111)面制备出硅烯[32].但由于 Ag,ZrB_2 和 Ir 衬底与硅烯较强耦合作用,因此难以对硅烯的本征性质进行表征.为降低衬底的影响,研究者也尝试在非金属衬底上制备硅烯,如半导体 MoS_2 衬底,但目前其制备质量的提高仍有较大难度.

在上述衬底上制备的硅烯由于超结构类型较多导致结构对称性降低,并且与衬底相互作用较为复杂,所以其能带结构上难以十分清晰地分辨硅烯的能带,再加上理论预言的拓扑能隙在 meV 量级,无论是 STS 还是 ARPES 都难以在这个分辨率上观测到能隙,因此难以证实其拓扑物性.2014 年后,更多的目光开始转向可能具有更大拓扑能隙的锗烯和锡烯.硅烯作为除石墨烯外第一种被实验制备出的 IV 族类石墨烯二维材料,具有重要的开创意义,硅烯的外延制备取得了巨大的成功,这也激发了研究者探索更大原子序数的锗烯和锡烯的热情.

2.2 锗烯

理论计算的锗烯与硅烯的结构一样,都是蜂窝状的翘曲结构,能带结构也很接近.2013 年美国科学家通过剥离锗晶体制备出氢饱和的单层的氢化锗烯,其电子迁移率是硅的 10 倍[33].但这种剥离法制备的氢化锗烯的纳米片为直接带隙的半导体,并不具备量子自旋霍尔绝缘态.和制备硅烯一样,分子束外延方式也被用于制备单层锗烯.2014 年,Li 等人和 Rubio 等人分别在 Pt(111)[34]和 Au(111)[35]面上利用分子束外延制备出锗烯,其中 Pt(111)面锗烯形成了相对于衬底的($\sqrt{19}\times\sqrt{19}$)R 23°周期性的超结构,每个原胞中有一个锗原子向上翘曲,翘曲度为 0.6 Å,如图 4(a)所示;Au(111)面锗烯相对于衬底形成了($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)周期性结构,其锗烯近似平面蜂窝状,如图 4(b)所示.锗烯薄膜与金属衬底之间的相互耦合作用会引起锗原子不同程度的翘曲,从而形成了不同的周期结构.衬底亦会引起锗烯的电子态杂化,进而破坏其狄拉克电子态等本征物性[33,36].2016 年 Qin 等在 Cu(111)衬底上制备了单层锗烯[37],如图 4(c)所示因其与 Cu(111)晶格匹配导致其最近邻原子间距(约 2.54 Å)略大于理论预言的锗烯晶格(约 2.38 Å),其上视模拟图显示其蜂窝状结构并无起伏.但是由于其与 Cu(111)衬底的相互作用太强,因此并未观测到狄拉克电子态.

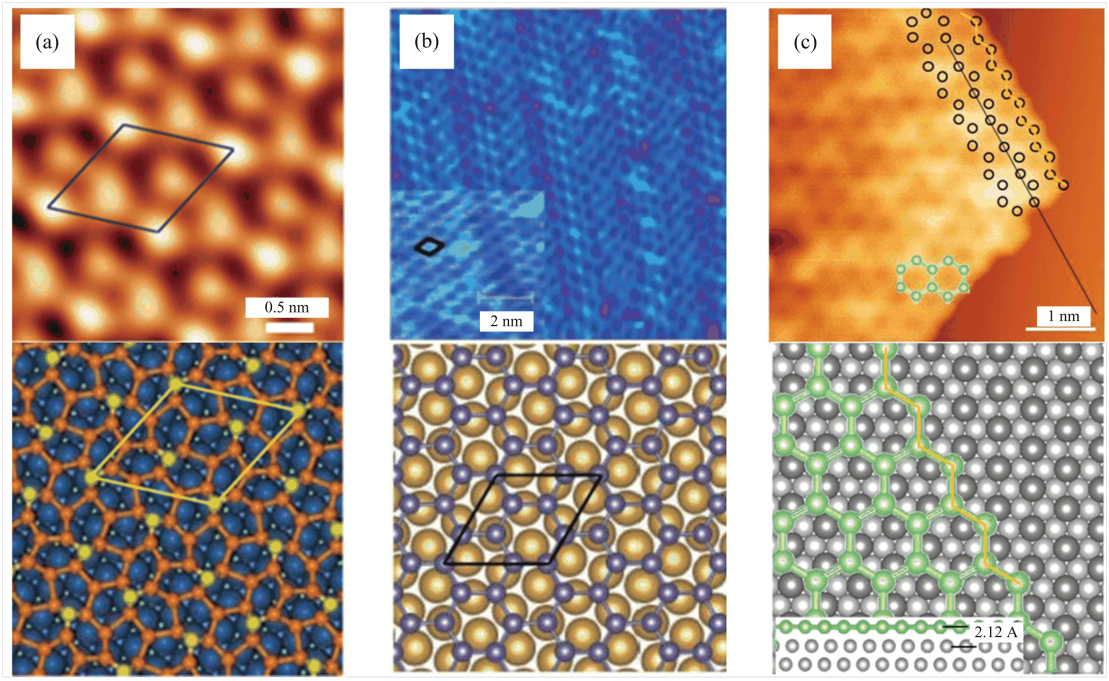

图 4　一些衬底上外延制备的锗烯.(a)　Pt(111)表面形成的($\sqrt{19}\times\sqrt{19}$)超结构锗烯单原子层 STM 图与结构示意图,改编自文献[34],(b) Au(111)表面形成的($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)超结构锗烯单原子层 STM 图与结构示意图,改编自文献[35],(c)Cu(111)面形成的锗烯单原子层 STM 图与结构示意图,改编自文献[37].

2.3　锡烯

锡拥有比硅和锗更大的原子序数,因此其具有更大的自旋轨道耦合作用. 2013 年,根据 Kane-Mele 模型,美国斯坦福大学的 Xu 等通过计算发现翘曲锡烯由于自旋轨道作用可以在 K 点打开拓扑能隙(图 5(a)),大约为 100 meV,理论上已经足够抵抗室温引起的热涨落[18]. 更有趣的是如果将锡烯的 p_z(π 键)使用氢或卤素元素饱和,将会使得 π 键轨道远离费米面,在 $K(K')$点不再具有狄拉克型的能带,此时锡烯的输运特性将由布里渊中心 Γ 点处 p_{xy} 轨道(σ 键)决定. 理论计算预言,对于化学修饰的锡烯,只需要 Sn 的晶格被稍微拉伸(超过~4.8 Å),则就可以使得 s 的反键轨道能级被拉低到 p_{xy} 的成键轨道能级之下,即产生 s-p 轨道的能带反转,而由于锡元素极强的自旋轨道耦合作用,在 Γ 点处会使 p_{xy} 轨道分裂,并打开高达 0.3 eV 左右的能隙,从而使得锡烯进入由文献[5]中 Bernevig-Hughes-Zhang 模型描述量子自旋霍尔绝缘态,如图 5(b)所示[18]. 更巧妙地是,这一拓扑态相当的鲁棒:其一,该能隙大小仅与自旋轨道耦合相关,因此不管锡烯是否处于拓扑相,能隙都在 0.3 eV 左右;其二,这一拓扑能带反转仅与锡烯中 Sn 原子的化学键相关,其中易被影响的面外 p_z 轨道被氢或卤原子饱和,而拓扑能隙则由处于面内的 p_{xy} 轨道贡献,因此完全不会被表面的吸附物等影响. 锡烯、氟化锡烯的能带结构如图 6 所示. 对于未拉伸的氢化锡烯,由于其晶格常数较小(~4.7 Å),所以其 Γ 点处的能隙依然为平庸的,并不具有拓扑性. 而在这一理论框架下,通过调控晶格常数可以使同一材料在拓扑平庸相与拓扑非平庸相中转换,也就是说通过修饰不同的原子、调控衬底应力或从外界施加机械张力都可以使其发生拓扑相变,这也是化学修饰的锡烯中 Bernevig-Hughes-Zhang 类型拓扑态的又一奇妙之处.

这一理论计算结果引起了二维材料和拓扑物理学界的极大兴趣. 由于理论预言的锡烯具有上述优越性,因此锡烯很快被一些科学媒体誉为即将改变世界的五种材料之一. 锡烯中 0.3 eV 的拓扑能隙远超室温(甚至几百摄氏度的高温)的热涨落能量,而且性质极为鲁棒,这正是凝聚态物理学家所理想的拓扑材料! 理论同时还预言了锡烯有可能被调控实现拓扑超导态、优越的热电效应、近室温的量子反常霍尔效应等新奇特性[38-40].

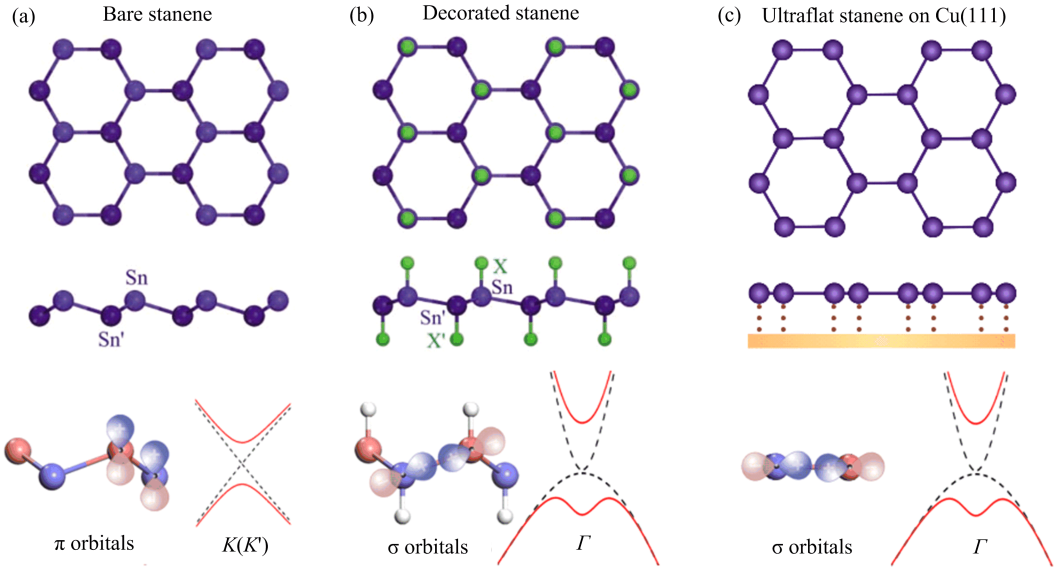

图 5 (a)自由锡烯(b) 化学修饰锡烯(c)Cu(111)表面外延生长的纯平锡烯的结构示意图,包括原子结构俯视和侧视图(上)、分子轨道模型(下左)和能带结构(下右). 其中黑色虚线和红色实线分别为未考虑自旋轨道耦合和考虑自旋轨道耦合的低能能带结构. 改编自文献[12].

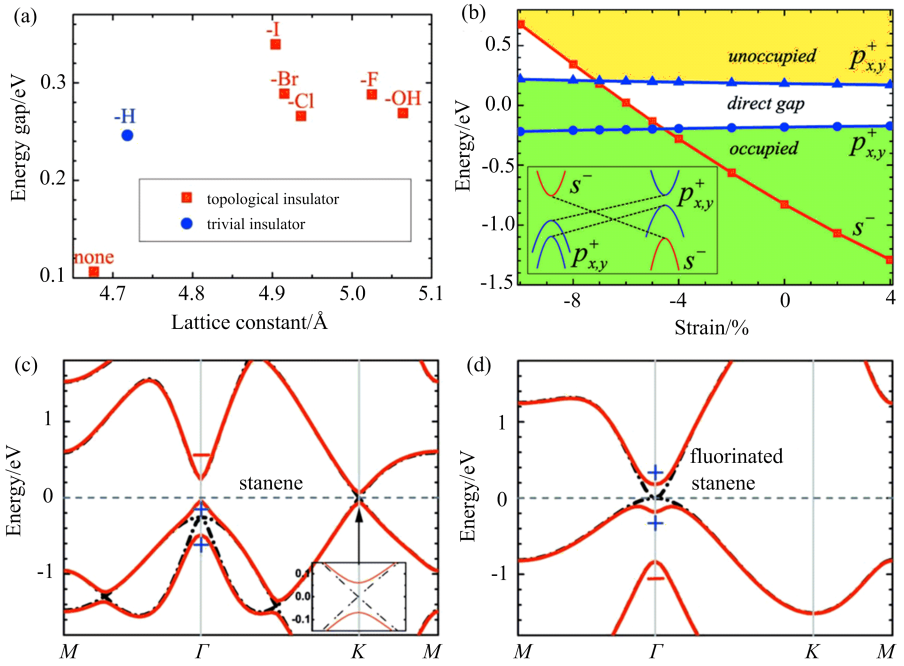

图 6 (a) 理论预言的自由状态下单层锡烯和单层化学修饰锡烯的拓扑性质. (b) 锡烯中 s 反键轨道和 p_{xy} 成键轨道在晶格应力改变下可发生能带反转. (c) 和(d)分别为锡烯和氟化锡烯的能带结构. 黑色点划线不考虑自旋轨道耦合,红色实线为考虑自旋轨道耦合. 插在 c 图中的小图是在 K 点附近能量色散的放大图. 费米能级用虚线表示. 改编自文献[18].

实验上的首次突破则来自于中国上海交通大学的研究团队. 2015 年,Zhu 等利用分子束外延技术首次在 Bi_2Te_3(111)衬底上制备出了单层锡烯薄膜[41],如图 7 所示,STM 结果显示该薄膜由两个不在同一平面的锡亚原子层构成,即为翘曲结构的锡烯. 由于 Bi_2Te_3 衬底的外延作用,该翘曲锡烯的晶格常数为 4.38 Å,为受压缩的晶格,因此理论上能带结构是拓扑平庸的. 这一工作展示了外延制备锡

烯的可行性,为锡烯的进一步实验研究开辟了道路. 2017 年,中科院北京物理所 Gou 等在 Sb(111)衬底上成功制备了单层的锡烯,其晶格常数为 4.28 Å,并在锡烯纳米条带中观测到了晶格应力变化导致的能带变化[42]. 2018 年,清华大学 Zang 等在 PbTe (111)衬底上成功制备了单层氢化锡烯,其晶格常数为 4.52 Å,并通过 ARPES 观测到了绝缘能隙[43]. 然而这些体系中的锡烯都未能达到拓扑态的晶格拉伸要求. Yuhara 等则在 Ag(111)衬底上制备了单层锡烯,其晶格常数为 5.0 Å,理论上有可能存在拓扑能带反转. 但由于 Sn 和 Ag 极易合金化,实际上他们制备的锡烯位于一个起伏的 Ag_2Sn 表面合金之上,由于衬底与锡烯之间存在较为复杂的相互作用,他们在 ARPES 谱中观测到了一个抛物线型的能带并归结为界面处产生的二维电子态,同样未能观测到拓扑特征.

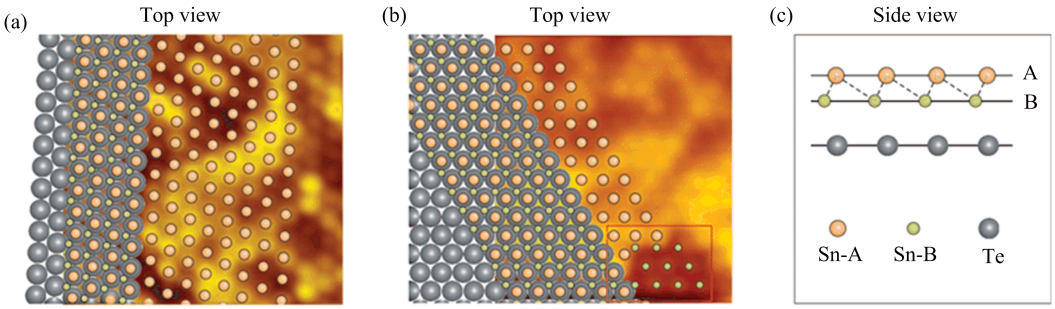

图 7　Bi_2Te_3(111)衬底上翘曲锡烯的原子分辨图及原子结构模型. (a) 顶上锡原子的上视图(b) 顶部和底部锡原子的上视图 (c)侧视图. 改编自文献[41].

从这些实验结果可以看到,如何选择合适衬底是制备具有拓扑能带反转的锡烯的关键. 首先,这一衬底必须有合适的晶格常数,可以使得外延生长的锡烯能够继承同样的晶格拉伸(>4.8 Å);其次,这一衬底不能与锡烯的相互作用太复杂,最好能且仅起到类似氢化和卤化的作用. 2018 年,Deng 等在 Cu(111)衬底上成功实现了这一目标[25]. 这一工作中选取了 Cu(111)单晶作为衬底,主要因为其表面的晶格常数为 2.55Å(图 8(a-c)). 通过选择合适的生长温度,锡烯在该表面按二维模式生长,并以 2×2 公度形式形成蜂窝状晶格,晶格常数拉伸为 5.1 Å,表现出显著的面内晶格拉伸. 这一方法生长出的蜂窝结构的单胞中 A、B 位原子无高度差,表现为理想的纯平六方结构蜂窝晶格,即完全类似石墨烯的纯平结构,如图 8(d, e)所示. 理论分析表明 Cu 衬底不仅起到稳定锡烯纯平结构、拉伸锡烯晶格的作用,还对其产生轨道过滤的作用. 这一作用通过 Cu 衬底将锡烯中的 p_z 轨道几乎完全饱和,其作用类似于化学修饰的氢化锡烯和卤化锡烯. 高分辨的 ARPES 实验表明这一纯平锡烯的布里渊区中心 Γ 点附近的 p_{xy} 能带打开了约 0.3 eV 的能隙,见图 8 (g, h),符合 Bernevig-Hughes-Zhang 模型所预言的拓扑能带反转所导致的大拓扑能隙,如图 8(f)所示. 为了进一步验证这一纯平锡烯结构的拓扑性质,STM 的 dI/dV 图像和 STS 谱发现在−1.3V 偏压下均观察到锡烯的边沿确存在显著增强的电子态密度. 在这一工作中观测到的拓扑能隙大小约 0.3 eV,远超室温热涨落能量,这对于未来实现近室温乃至室温工作的拓扑量子器件具有重要的意义. 进一步的理论计算还预言了在纯平蜂窝结构的锗烯和铅烯中也存在类似的拓扑特性,从而构成了一类新型的二维拓扑量子材料家族. 具有拓扑能带反转和大拓扑能隙的纯平锡烯的实验发现,为类石墨烯的拓扑物性材料添加了新成员,将对二维量子材料的研究起到积极的作用.

2.4　铅烯

铅是 IV 族中原子序数最高的元素. 与前面的 IV 族元素不同,自然界中并不存在六方结构的铅单质,其块材是具有体心立方结构的柔软金属. 理论计算表明六方结构的二维单层的铅烯也是翘曲状的,并具有金属态. 因此,想要实现铅烯的拓扑性,就需要对其使用卤素元素进行修饰[44],或者像前文所述的纯平锡烯一样,选择合适的衬底促使其获得拓扑性[25]. 理论计算表明铅烯的极强的自旋轨道耦合作用有望打开超过 1 eV 的拓扑能隙[44],但目前仍然没有实验制备出蜂窝结构铅烯的报道. 这可能是因

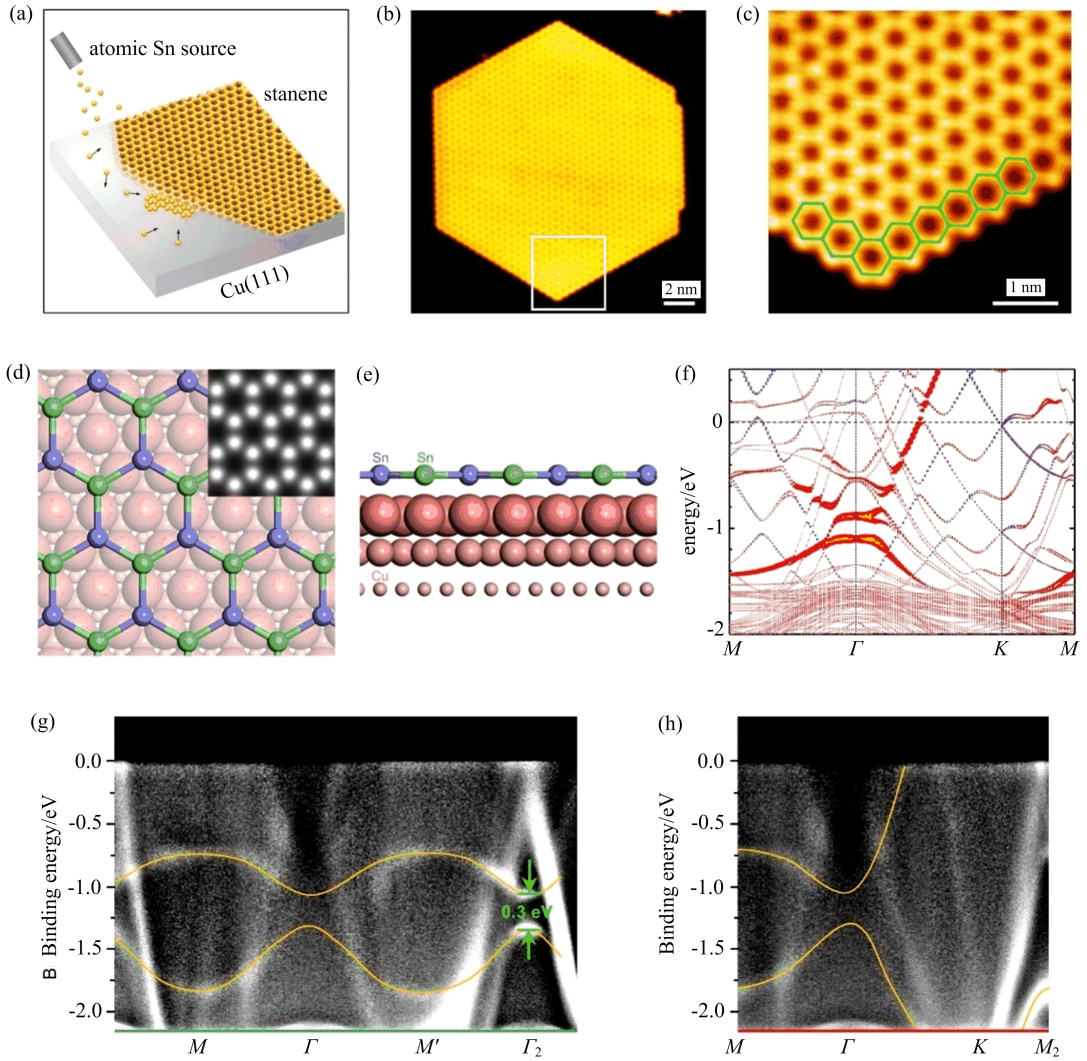

图 8　Cu(111)衬底上制备的纯平蜂窝结构锡烯.(a) 制备方法示意图,(b, c) 原子尺度 STM 形貌图,(d, e) 优化得到的结构模型,(f) 理论计算的能带结构和(g-h) ARPES 实验观测到的电子能带结构.改编自文献[25].

为铅的原子半径很大,原子间的共价作用很弱,可以想象即使形成铅烯也并不会很稳定,这也是铅烯实验制备和未来实用化的所需要面临的一大问题.

3　V 族材料的研究进展

V 族元素也可以形成单质的类石墨烯二维材料.其原子序数整体比其同一周期的 IV 族元素更大,也就意味着拥有更强的自旋轨道耦合作用.大部分 V 族类石墨烯二维材料的本征状态是有能隙的绝缘体/半导体.与 IV 族元素的单层二维材料不同的是,V 族元素的单层二维材料可以有多种较为稳定的结构,其中稳定性较高的和研究较多的有 α 相(黑磷结构),β 相(翘曲蜂巢结构)[45].理论预言通过应力、外场、化学修饰等手段有望可以使其发生转变成为二维拓扑绝缘体.V 族元素二维材料的翘曲结构也使其可以承受高达 18%的晶格拉伸而仍然可以保持结构稳定.

3.1　磷烯

和石墨烯不同,单层的黑磷结构磷烯本身具有比较大的带隙(约 1.5～2.2 eV),是普通绝缘体.而对多层黑磷,理论的计算表明可以利用垂直电场诱导其实现“普通绝缘体-拓扑绝缘体-金属”的转变[46],如图 9 所示.但因其自旋轨道耦合效应较弱,这样得到的拓扑能隙也很小,仅 5 meV 左右,所以其并不是理想的二维拓扑绝缘体材料.而实验上产生这样的外加电场也并非易事,所以黑磷的拓扑物性能否实现迄今没有得到实验验证.

3.2　砷烯

2015 年,Zhang 等人通过理论计算,砷烯和锑烯可以在单层是以翘曲结构稳定存在[19].它们从块

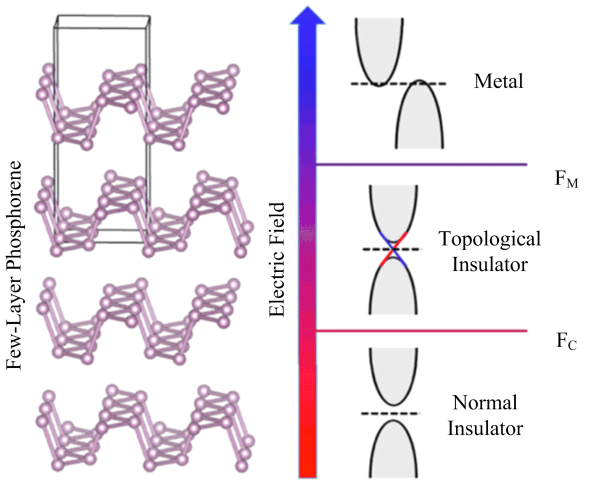

图 9　多层磷烯能带结构在垂直电场诱导下的拓扑相变. 引自文献[46].

体减薄为单层时,逐渐由半金属变为间接带隙半导体,单层砷烯和锑烯的能隙分别为 2.49 eV 和 2.28 eV. 而在拉应力的作用下,砷烯和锑烯还可以实现从间接带隙半导体到直接带隙半导体的转变. 这个效应更有趣的是继续增大应力,则有可能使得导带和价带发生交叠甚至反转. 如图 10 所示,2016 年 Wang 等人通过理论计算指出当应力超过约 12%时,砷烯在 Γ 点会出现轨道的能带反转,从而发生能带反转从而使其发生拓扑相变成为拓扑绝缘体[47]. 锑烯也具有类似的性质,详见下一小节.

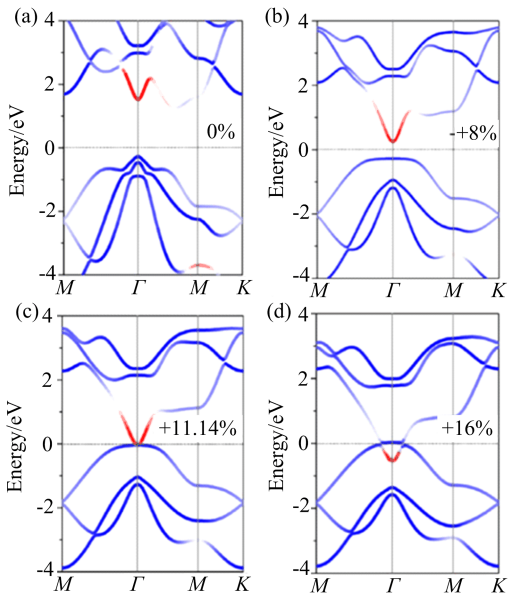

图 10　砷烯在不同应力下的电子能带结构:(a)0%,(b)8%,(c)11.14%,(d)16%. 红色部分表示 s 型轨道的贡献,蓝色部分表示 p 型轨道的贡献. 改编自文献[47].

另一种实现砷烯的拓扑相转变的方法则是化学修饰砷烯,即氢化或卤化砷烯[48],如图 11 所示. Wang 等通过理论计算预言氢化砷烯在高的拉应力(晶格常数高达 4.6 Å)下仍然可以以纯平蜂窝结构稳定存在,并且由于氢化饱和了 p_z 轨道,在费米能级附近只存在由 p_{xy} 轨道贡献的 σ 类型的狄拉克锥. 在考虑自旋轨道耦合的情况下,将在费米能级处打开 193 meV 的拓扑能隙. 尽管自然界存在六方晶格的单质砷,但目前对于单层砷烯的实验制备仍然缺乏好的手段,有待进一步的研究.

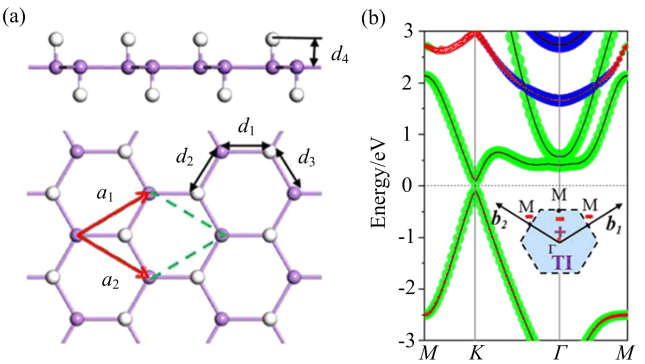

图 11　(a) 氢化砷烯的原子结构模型图,(b)理论计算考虑自旋轨道耦合作用后的氢化砷烯能带结构. 改编自文献[48].

3.3　锑烯

理论预言单层的锑烯为平庸的半导体[19],有望应用于高性能电子和光电子器件[49,50]. 与砷烯非常类似的是,在大应力下的锑烯也会发生拓扑能带反转,从普通绝缘体转变为拓扑绝缘体,拓扑能隙可达 270 meV[51]. 此外,Song 等的理论计算发现,如果将锑烯和铋烯也用氢或卤原子化学修饰,则得到的氢化或卤化锑烯也可能成为具有大的拓扑能隙(约 400 meV)的二维拓扑绝缘体,氢化或卤化铋烯的拓扑能隙则更是高达 1 eV[52],其原理也与前一小节所述的氢化砷烯一样,如图 12 所示.

少层的锑烯可以用多种方式制备. 2016 年 Zamora 等人通过机械剥离法利用锑晶体制备了薄层的锑烯[53]. 亦有人在不同衬底上利用外延法制备了锑烯,比如 2016 年 Zeng 等在云母上用范德华外延的方法制备了翘曲锑烯[54], Wu 等在 $PdTe_2$ 上成功外延生长出了翘曲状单层锑烯,并且在大气中样品可以保持稳定[55]. 2017 年 Moutanabbir 等人在锗衬底上外延制备出单层锑烯[56]. 但是这些体系中

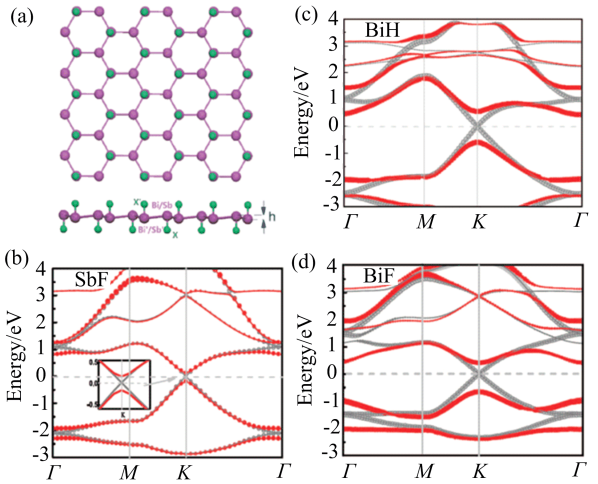

图 12　(a)单层化学修饰的锑烯和铋烯(BiX/SbX,X=H,F,Cl 和 Br)的原子结构模拟图,(b～d) SbF、BiH、BiF 的能带结构图.灰色线为未考虑自旋轨道耦合,红色线为考虑自旋轨道耦合.改编自文献[52].

的锑烯都没有能够实现足够大的晶格拉伸.2018 年 Shao 等利用分子束外延方法在 Ag(111)衬底上制备出纯平蜂窝结构的单层锑烯[57],其结果如图 13(a)所示.与此同时 Mao 等也在同样的 Ag(111)衬底上制备出翘曲结构的单层锑烯[58],与 Shao 等的结果不一样的是 Mao 等是先将 Ag 表面与 Sb 合金化形成起伏结构的 $AgSb_2$ 合金表面,再在该表面外延生长 Sb,所以形成的是翘曲结构,如图 13(d)所示.这两个工作中,锑烯相对于 Ag(111)衬底都表现为 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$的超结构,晶格常数都达到 5 Å,也就是说,相对于自由状态的锑烯,其晶格拉伸都达到了 20%.这是一个很惊人的拉应力,理论上达到了实现拓扑能带反转的要求.但非常可惜的是这两项工作中得到的单层锑烯都缺乏 ARPES 的数据,无法验证是否具有拓扑性质.

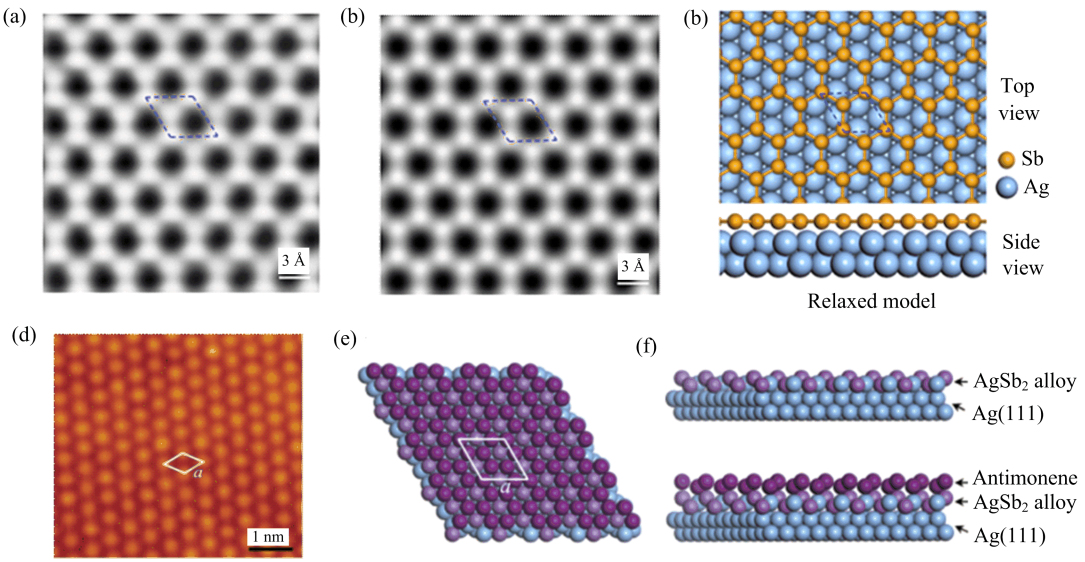

图 13　Ag(111)衬底上制备的锑烯的 STM 图像及其结构模型.(a)在 Ag(111)面上直接生成的纯平锑烯 STM 图像,(b) 纯平锑烯在 Ag(111)面上的模拟 STM 图像,(c) 纯平锑烯在 Ag(111)面上的原子结构模型图.改编自文献[57].(d) 在 Ag(111)衬底形成的 $AgSb_2$ 表面合金上制备的翘曲锑烯 STM 图像,(e, f)翘曲锑烯在 Ag(111)上的原子结构模型图.改编自文献[58].

3.4　铋烯

目前 V 族类石墨烯二维拓扑材料研究的最重要突破来自于铋烯.单质铋是金属性的层状斜方晶体.铋熔点不高,也不像 V 族较轻的元素 P、As、Sb 那样容易形成小分子团簇,所以使用分子束外延方法可以较容易地在 Si(111)等表面制备出高质量的单晶铋薄膜[59].早在 2013 年,Huang 等理论预言了而在晶格拉伸的情况下,铋烯可能具备非平庸的拓扑性质,在 Γ 点附近打开数百 meV 的拓扑能隙[60].Huang 等还预言了在 SiC(0001)表面可以制备出 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$超结构的平面单层 Bi(111)薄膜,也就是纯平铋烯,但当时粗略估计其电子态为拓扑平庸的.2015 年,同一研究组 Hsu 等进一步仔细研究了 SiC(0001)表面的纯平铋烯,他们发现这一体系中,铋烯依然能表现出拓扑非平庸性,但与拉伸铋烯不同的是,其能带在 K 点附近形成狄拉克锥并在自旋轨道耦合作用下打开高达 1 eV 的拓扑能隙.上一小节中

提到的 2014 年 Song 等对氢化或卤化锑烯的研究中也同时预言了氢化或卤化铋烯是二维拓扑绝缘体，其计算得到的拓扑能隙也在 1 eV 左右[61]. 实际上，SiC(0001)表面的纯平铋烯之所以表现出拓扑性质，也是因为其本质与氢化铋烯类似，都是将其 p_z 轨道饱和，只不过在 SiC(0001)表面是利用了 Si 原子饱和. 这里要特别提到一点就是，在这些氢化和卤化 V 族类石墨烯二维拓扑材料中之所以具有如此之大的拓扑能隙也是因为其能带结构中的费米面由 σ (p_x 和 p_y)轨道贡献，因此较大的拓扑能隙来自于 σ 轨道的局域自旋轨道耦合. 这一点与上一节中介绍的卤化锡烯、Cu(111)表面的纯平锡烯有异曲同工之妙，只是在这里 p_{xy} 能带打开的能隙并不在布里渊区的 Γ 点而是在 K 点.

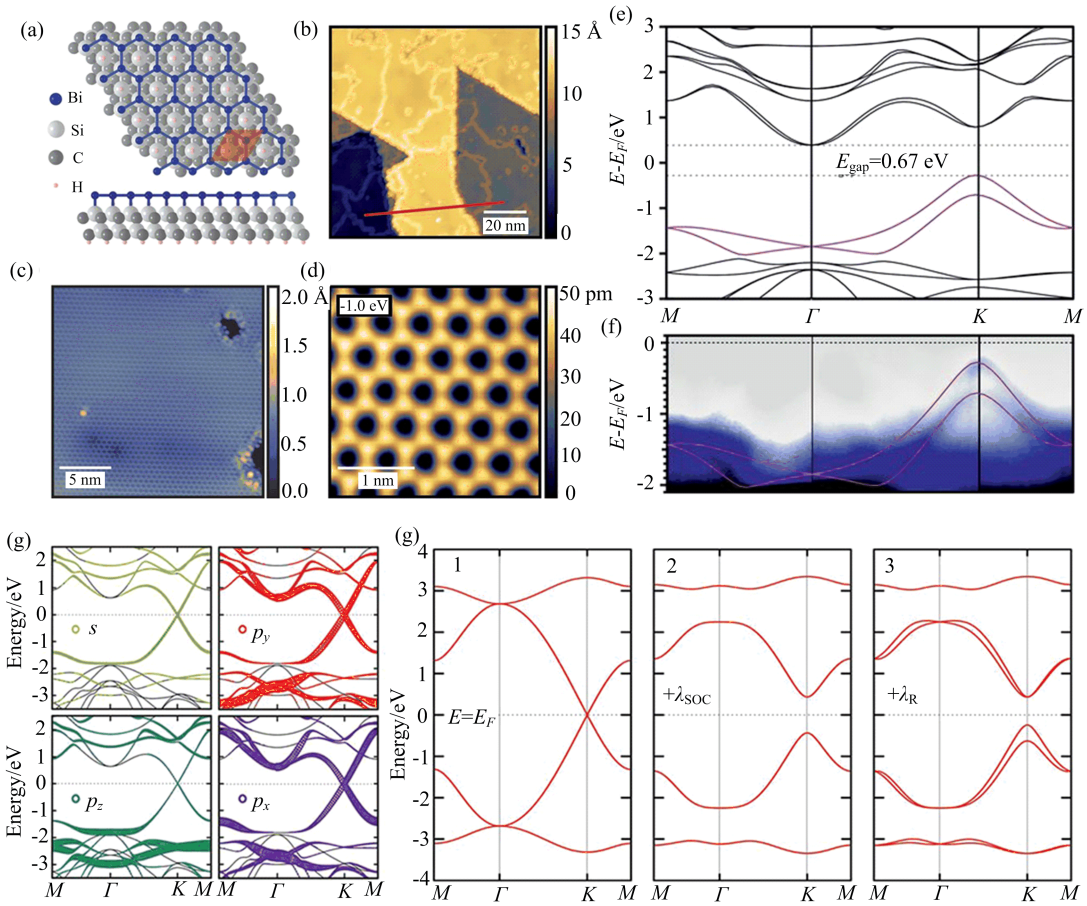

图 14　SiC(0001)衬底上制备的纯平铋烯.(a) 原子结构模型图,(b～d) 不同尺度的 STM 图像,(d)理论计算的能带结构图,(e) 实验测量得到的 ARPES 谱,(g)理论计算模拟的能带中铋的 s 轨道和 p 轨道对电子结构的贡献(不包含自旋轨道耦合). 可以看到 *K* 点处费米能级附近的狄拉克类型能带主要由 p_x 和 p_y 轨道贡献. (e) 等效的电子能带结构图,分别:1、不包含自旋轨道耦合 2、强的自旋轨道耦合在 *K* 点处打开巨大的能隙 3、进一步考虑 Rashba 项后能带退简并,并在价带顶处引起具有相反自旋特征的能带分裂. 改编自文献[24].

在这些理论工作的激励下，Reis 等于 2017 年成功地在 SiC(0001)表面实验制备出单层的铋烯，并且该铋烯具有与理论预言一致的纯平蜂窝结构[24]，其结果如图 14(a)所示，与衬底构成($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°的超结构，晶格常数约为 5.35 Å. 其中每个 Bi 原子位于一个 Si 原子的顶戴位置并与之成键，从而饱和了铋烯的 p_z 轨道，使其表现出与理论计算一致的能带结构，如图 14(b)所示. 在这一体系中，他们通过 ARPES 观测到了在 K 点附近存在两条抛物线型能带(图 14(c))，并将其归结为由于自旋轨道耦合作用打开能隙的狄拉克锥. 使用 STM 在铋烯内部测量得到的 STS 谱显示其费米能级附近存在约 0.8 eV 的能隙，而在铋烯畴界边缘处测量的能隙中则具有增强的电子态密度，他们将其归结为拓扑边缘态. 这些实验结果无论是能带还是隧道谱都与理论预言十分相符(图 14(d～e))，因此，可以

认为 SiC(0001)表面的纯平铋烯就是理论期望得到的量子自旋霍尔绝缘体. 唯一不足的是,ARPES 只观测到了打开的拓扑能隙的下能带,而位于费米能级之上的上能带无法探测,因此其拓扑能隙及其大小无法通过 ARPES 严格证明和测量. 此项工作还有一个重要特点就是采用了较为绝缘的碳化硅作为衬底,这使得拓扑边缘态得以更好的与衬底隔离,为进一步的器件研发和实际应用提供了更理想的平台.

4 总结与展望

在这篇综述中,我们较为系统地回顾了 IV 族和 V 族单元素二维拓扑材料的理论与实验研究进展. 由于这个领域仍然处于十分迅速的发展中,取得了众多研究成果,我们仅撷取其中的部分文献予以介绍,难免有所疏漏. 不过主要的线索已经大多囊括. 在这里,我们再将主要结论汇总一下:对于 IV 族,其单元素二维拓扑材料 X 烯(其中 X = 硅、锗、锡、铅)主要有两类,分别为未修饰的 X 烯在 K 点 p_z 能带打开拓扑能隙,以及化学修饰的 X 烯中在 Γ 点的 p_{xy} 能带打开拓扑能隙. 后者因 p_{xy} 轨道的自旋轨道耦合作用更强因此能隙更大,并且在 Cu(111)衬底上制备的纯平锡烯中得到实验验证. 对于 V 族,其单元素二维拓扑材料 X 烯(其中 X = 磷、砷、锑、铋)主要也可分为两类,分别为未修饰的 X 烯在大的晶格应力下在 Γ 点发生能带反转并打开拓扑能隙,以及化学修饰的 X 烯中在 K 点打开能隙. 后者在 SiC(0001)衬底制备的纯平铋烯中得到实验验证.

我们发现巧合的是,目前两项获得拓扑性质证据的实验工作虽然分属 IV 族和 V 族,但都是在纯平结构中实现,且都是在与衬底成键将 p_z 轨道饱和的体系. 殊途同归的背后,其实蕴含着共同的必然性:化学修饰的 X 烯固然在理论上是完美的二维拓扑绝缘体体系,但以目前的实验手段,仍然难以真正获得氢化和卤化的 X 烯. 而平整且强烈成键的衬底则脱颖而出,成为化学修饰的 X 烯的更实际的实现方法. 换个思路来看,即便我们获得了氢化或卤化 X 烯,仍然需要将其放置在某个作用极弱的绝缘衬底上才能避免对其拓扑自旋霍尔态的破坏. 而在不少的理论预言中,也大多选择六方氮化硼(BN)作为衬底来验证其实用性. 既然如此,如直接使用 SiC 之类的绝缘衬底,则既可以利用其表面的悬挂键实现对 X 烯中 p_z 轨道的饱和和过滤,又能够使二维 X 烯的边缘导电态不受衬底电子态的影响. 目前的进展已经让我们看到了单元素二维拓扑材料大放异彩的曙光,但仍然有诸多难题需要克服. 首先是二维材料的稳定性. 锡锑铅铋都具有很大的自旋轨道耦合作用,但也同时都是原子间结合较弱的元素. 在室温和高温下保持材料的稳定性以及如何保护边缘都是需要解决的难题. 其次,从 Cu 上的纯平锡烯和 SiC 上的纯平铋烯可以看到,这些外延的二维拓扑材料还有一个很大的问题是单晶尺寸较小,因为需要与衬底靠成键来稳定,所以单晶不能逾越衬底台阶,且成键是在样品制备过程中所同时形成,而 X 烯具有 A、B 位原子的蜂窝结构的与衬底的无差别原子的六方结构自然就构成两套晶格,不可避免的形成畴界,更是减小了单个晶畴尺寸. 这些都对其最终的器件应用不利. 但我们同时也可以看到,从硅烯开始有多达八种之多的元素的单层 X 烯都有望用于实用化的量子自旋霍尔绝缘体,而且氢化和卤化 X 烯目前在实验上的研究还很少,还存在广阔的探索空间. 因此,有理由相信上述这些问题都可以在不久的未来通过设计新的外延体系、优选更合适的衬底、发展新的制备技术、发展有效的氢化和卤化手段等方法解决.

参 考 文 献

[1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, **306** (2004),666.

[2] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, E. Rossi, *Rev. Mod. Phys.*,**83**(2011),407.

[3] A. H. Castro Neto, F. Guinea,, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*,**81** (2009),109.

[4] S. Balendhran,S. Walia,H. Nili, S. Sriram, M. Bhaskaran, *Small*,**11**(2015),640.

[5] C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.*,**95**(2005), 1.

[6] X. F. Qian, J. W. Liu, L. Fu, J. Li, *Science*, **346** (2014), 1344.

[7] Konschuh, S., Gmitra, M. & Fabian, J, *Phys. Rev. B*,**82** (2010), 245412.

[8] M. König, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, T. Hughes, C. X. Liu, X. L. Qi, S. C. Zhang, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77** (2008), 031007.

[9] H. Buhmann, *Journal of Applied Physics*, **109** (2011), 31.

[10] Y. F. Ren, Z. H. Qiao, Q. Niu, *Reports on Progress in Physics* **79** (2016), 6.

[11] M. Z. Hasan, C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys*, **82** (2010), 3045.

[12] M. Alessandro, J. Goldberger, M. Houssa, Y. Xu, S. C. Zhang, D. Akinwande, *Nat. Mater*, **16** (2017), 163.

[13] X. L. Qi, S. C. Zhang, *Phys. Today*, **63**(2010), 33.

[14] B. A. Bernevig, S. C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006), 106802.

[15] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, S. C. Zhang, *Science*, **314** (2006), 1757.

[16] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X. L. Qi, S. C. Zhang, *Science*, **318** (2007), 766.

[17] C. C. Liu, W. X. Feng, Y. G. Yao, *Phys. Rev. Lett.*, **107** (2011), 076802.

[18] Y. Xu, B. H. Yan, H. J. Zhang, J. Wang, G. Xu, P. Z. Tang, W. H. Duan, S. C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **111** (2013), 136804.

[19] S. L. Zhang, Z. Yan, Y. F. Li, Z. F. Chen, H. B. Zeng, *Angew. Chemie - Int. Ed*, **54** (2015), 3112.

[20] M. Zhou, W. M Ming, Z. Liu, Z. F. Wang, P. Li, F. Liu, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **111** (2014), 14378.

[21] 秦志辉,物理学报 **21** (2017), 216802.

[22] N. J. Roome, J. D. Carey, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6** (2014), 7743.

[23] A. Nijamudheen, R. Bhattacharjee, S. Choudhury, A. Datta, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015), 3802.

[24] F. Reis, G. Li, L. Dudy, M. Bauernfeind, S. Glass, W. Hanke, R. Thomale, J. Schäfer, R. Claessen, *Science*, **357** (2017), 287.

[25] J. L. Deng, B. Y. Xia, X. C. Ma, H. Q. Chen, H. Shan, X. F. Zhai, B. Li, A. D. Zhao, Y. Xu, W. H. Duan, S. C. Zhang, B. Wang, J. G. Hou, *Nat. Mater*, **17** (2018), 1081.

[26] K. Takeda, K. Shiraishi, *Phy. Rev. B*, **50** (1994), 14916.

[27] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Šahin, S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009), 236804.

[28] B. J. Feng, Z. J. Ding, S. Meng, Y. G. Yao, X. Y. He, P. Cheng, L. Chen, K. H. Wu, *Nano Lett.*, **12** (2012), 3507.

[29] P. Vogt, P. D. Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. L. Lay, *Phys. Rev. Lett.*, **108** (2012), 155501.

[30] J. J. Zhao, H. S. Liu, Z. M. Yu, R. Quhe, S. Zhou, Y. Wang, C. Liu, H. X. Zhong, N. Han, J. Lu, Y. G. Yao, K. H. Wu, *Progress in Materials Science*, **83** (2016), 24.

[31] A. Fleurence, R Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, Y. Yamada-Takamura, *Phys. Rev. Lett.*, **108** (2012), 245501.

[32] L. Meng, Y. L. Wang, L. Z. Zhang, S. X Du, R. T. Wu, L. F. Li, Y. Zhang, G. Li, H. T. Zhou, W. A. Hofer, H. J. Gao, *Nano Lett.*, **13** (2013), 685.

[33] E. Bianco, S. Butler, S. S. Jiang, O. D. Restrepo, W. Windl, J. E. Goldberger, *ACS Nano*, **7** (2013), 4414.

[34] L. F. Li, S. Z. Lu, J. B. Pan, Z. H. Qin, Y. Q. Wang, Y. L. Wang, G. Y. Cao, S. X. Du, H. J. Gao, *Adv. Mater*, **26** (2014), 4820.

[35] A. Rubio, M. E. Dávila, G. Le Lay, L. Xian, S. Cahangirov, *New J. Phys*, **16** (2014), 095002.

[36] C. L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai, N. Takagi, *Phys. Rev. Lett*, **110** (2013), 076801.

[37] Z. H. Qin, J. B. Pan, S. Z. Lu, Y. Shao, Y. L. Wang, S. X. Du, H. J. Gao, G. Y. Cao, *Adv. Mater*, **29** (2017), 1606046.

[38] Y. Xu, Z. Gan, S. C. Zhang, *Phys. Rev. Lett*, **112** (2014), 226801.

[39] S. C. Wu, G. C. Shan, B. H. Yan, *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014), 256401.

[40] M. H. Liao, Y. Y. Zang, Z. Y. Guan, H. W. Li, Y. Gong, K. J. Zhu, X. P. Hu, D. Zhang, Y. Xu, Y. Y Wang, K. He, X. C. Ma, S. C. Zhang, Q. K. Xue, *Nat. Phys*, **14** (2018), 344.

[41] F. F. Zhu, W. J. Chen, Y. Xu, C. L. Gao, D. D. Guan, C. H. Liu, D. Qian, S. C. Zhang, J. F. Jia, *Nat. Mater*, **14** (2015), 1020.

[42] J. Gou, L. J. Kong, H. Li, Q. Zhong, W. B. Li, P. Cheng, L. Chen, K. H. Wu, *Phys. Rev. Mater*, **1** (2017), 054004.

[43] Y. Y. Zang, T. Jiang, Y. Gong, Z. Y. Guan, C. Liu, M. H Liao, K. J. Zhu, Z. Li, L. L. Wang, W. Li, C. L. Song, D. Zhang, Y. Xu, K. He, X. C. Ma, S. C. Zhang, and Q. K. Xue, *Adv. Funct. Mater*, **28** (2018), 1802723.

[44] H. Zhao, C. W. Zhang, W. X. Ji, R. W. Zhang, S. S. Li, S. S. Yan, B. M. Zhang, P. Li, P. J. Wang, *Sci. Rep*, **6** (2016), 20152.

[45] S. L. Zhang, S. Y. Guo, Z. F. Chen, Y. L. Wang, H. J. Gao, J. G. Herrero, P. Ares, F. Zamora, Z. Zhu, H. B. Zeng, *Chemical Society Reviews*, **47** (2018), 982.

[46] Q. Liu, X. Zhang, L. B. Abdalla, A. Fazzio, A. Zunger, *Nano Lett*, **15** (2015), 1222.

[47] Y. P. Wang, C. W. Zhang, W. X. Ji, R. W. Zhang, P. Li, P. J. Wang, M. J. Ren, X. L. Chen, M. Yuan, *J. Phys. D. Appl. Phys*, **49** (2016), 055305.

[48] Y. P. Wang, W. X. Ji, C. W. Zhang, P. Li, F. Li, M. J.

Ren, X. L. Chen, M. Yuan , P. J. Wang, *Sci. Rep*, **6** (2016), 20342.

[49] X. P. Chen, Q. Yang, R. S. Meng, J. K. Jiang, Q. H. Liang, C. J. Tan, Xiang Sun, *J. Mater. Chem. C.*, **4** (2016), 5434.

[50] G. Pizzi1, M. Gibertini1 , E. Dib, N. Marzari, G. Iannaccone, G. Fiori, *Nat. Commun.* , **7** (2016), 12585.

[51] M. Zhao, X. Zhang, L. Li, *Sci. Rep.* ,**5** (2015), 16108.

[52] J. Zhao, Y. Li, J. Ma, *Nanoscale*, **8** (2016), 9657.

[53] P. Ares , F. Aguilar-Galindo , D. Rodríguez-San-Miguel , D. A. Aldave , S. Díaz-Tendero , M. Alcamí , F. Martín , J. Gómez-Herrero , F. Zamora , *Adv. Mater.* , **28** (2016), 6515.

[54] J. P. Ji, X. F. Song, J. Z. Liu, Z. Yan, C. X. Huo, S. L. Zhang, M. Su, L. Liao, W. H. Wang, Z. H. Ni, Y. F. Hao, H. B. Zeng, *Nat. Commun.* ,**7** (2016), 13352.

[55] X. Wu, Y. Shao, H. Liu, Z. L. Feng, Y. L. Wang, J. T. Sun, C. Liu, J. O. Wang, Z. L. Liu, S. Y. Zhu, Y. Q. Wang, S. X. Du, Y. G. Shi, K. Ibrahim, H. J. Gao, *Adv. Mater.* , **29** (2017), 1605407.

[56] M. Fortin-Deschenes, O. Waller, T. O. Mentes, A. Locatelli, S. Mukherjee, F. Genuzio, P. L. Levesque, A. Hebert, R. Martel, O. Moutanabbi, *Nano Lett.* ,**17** (2017), 4970.

[57] Y. Shao, Z. L. Liu, C. Cheng, X. Wu, H. Liu, C. Liu, J. O. Wang, S. Y. Zhu, Y. Q. Wang, D. X. Shi, K. Ibrahim, J. T. Sun, Y. L. Wang, H. J. Gao, *Nano Lett.* , **18** (2018), 2133.

[58] Y. H. Mao, L. F. Zhang, H. L. Wang, H. Shan, X. F. Zhai, Z. P. Hu, A. D. Zhao, B. Wan, *Front. Phys.* **13** (2018), 138106.

[59] T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, T. Sakurai, *Phys. Rev. Lett.* ,**93** (2004), 105501.

[60] Z. Q. Huang, F. C. Chuang, C. H. Hsu, Y. T. Liu, H. R. Chang, H. Lin, A. Bansil, *Phys. Rev. B* , **88** (2013), 165301.

[61] Z. G. Song, C. C. Liu, J. B Yang, J. Z. Han, M. Ye, B. T. Fu, Y. C Yang, Q. Niu, J. Lu, Y. G. Yao, *NPG Asia Mater.* , **6** (2014), e147.