



石墨烯相关体系中的超导电性: 量子蒙特卡罗方法的研究

戴慧佳, 张骁, 马天星*

北京师范大学物理学系, 北京100875

*联系人, E-mail: txma@bnu.edu.cn

收稿日期: 2022-01-30; 接受日期: 2022-04-26; 网络出版日期: 2022-05-31

国家自然科学基金(编号: 11974049)资助项目

摘要 本文对量子蒙特卡罗方法研究石墨烯相关体系中的超导电性进行了回顾. 十多年来, 理论上预测超导电性可能出现在掺杂的石墨基材料中. 对于单层原始石墨烯, 当填充在狄拉克点附近时, 反铁磁涨落有利于自旋单重态超导电性的形成, 但量子蒙特卡罗研究发现由于系统极低的电子态密度, 电子关联不足以驱动超导电性. 如果将系统掺杂到态密度发散的范霍夫奇点, 则可能出现具有 $p + ip$ 超导配对对称性的非常规超导电性. 然而, 尽管进行了大量的实验工作, 但在单层石墨烯中仍未发现超导电性. 最近, 在关于转角双层石墨烯的实验中发现了非常规的超导电性. 紧随其后, 实验上在ABC堆叠的三层石墨烯和其他系统中也发现了超导电性. 这些发现引起了众多物理学家的关注. 本文回顾了石墨烯中超导态的独特性质, 通过实验控制扭曲双层石墨烯和三层石墨烯的超导电性, 以及栅极可调关联绝缘体. 简单概括了扭曲多层石墨烯中电子关联物态在最近凝聚态物理学中的研究进展.

关键词 石墨烯, 超导电性, 量子蒙特卡罗方法, 配对对称性

PACS: 74.70.Wz, 71.10.Fd, 74.20.Mn, 74.20.Rp

1 引言

石墨烯自从在实验上被成功剥离后, 在过去的十几年里吸引了大量的研究兴趣^[1,2]. 石墨烯只具有一层原子, 被认为是有史以来最薄的材料, 因此可以将其视为二维材料. 石墨烯由排列成六角蜂窝状结构的碳原子组成, 其中蜂窝状格子由两套不等价的原子组成; 其结构可以描述成两个相互贯穿的三角格子, 该体系的原胞由两个原子构成. 石墨烯的新特性之一是它的

低能激发是无质量的、手性的狄拉克费米子^[3,4]. 另一个有趣特征是可能的强电子关联效应, 这会导致许多新奇物态, 其中, 超导电性(SC)得到了深入研究.

实验上对魔角双层石墨烯(TBG)进行了多方面的报道. 魔角双层石墨烯(TBG)是将Bernal堆叠的两层原子旋转大约 1.1° 的角度. 旋转后产生的莫尔超晶格和层间杂化之间的相互作用, 导致形成电荷中性点(CNP)处的孤立平坦带. 在这个平带角附近, 系统被描述为半满填充时的关联绝缘体. 当电荷载流子被引入TBG时,

引用格式: 戴慧佳, 张骁, 马天星. 石墨烯相关体系中的超导电性: 量子蒙特卡罗方法的研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2022, 52: 270010
Dai H J, Zhang X, Ma T X. Superconductivity in graphene-related systems: A study of quantum Monte Carlo methods (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2022, 52: 270010, doi: 10.1360/SSPMA-2022-0048

它驱使莫特绝缘态远离半满填充, 超导相出现. 这种行为与铜氧化物高温超导材料和其他强电子关联体系中发生的行为非常相似, TBG呈现的被认为是强电子关联物理性质. 由于电子之间的相互作用, TBG显示出异常的能谱特征, 这已被高分辨率STM观察到^[5]. TBG中可调非常规超导电性和莫特物理学的发现激发了对ABC三层石墨烯/六方氮化硼(hBN)超晶格的研究. 电场可以用来调整相关的绝缘体带隙^[6], 这为调整莫尔平带提供了可能性. 近期在无转角的双层和三层石墨烯中也观测到了超导态.

本文概述如下: 在第2节中, 讨论了理论上对单层石墨烯超导配对对称性的研究. 在第3节中, 从实验和理论的角度关注电子关联驱动的绝缘相和TBG中超导电性的可能性. 在第4节中, 关注三层石墨烯的电子特性, 并讨论了ABC堆叠石墨烯/hBN异质结构中莫特绝缘态和超导态的数值结果. 最后, 在第5节中, 进行小结并提出了对未来研究的愿景.

2 单层石墨烯

石墨烯的化学势可以通过外电场进行调节^[3]; 因此, 有可能通过将电荷载流子(电子或空穴)引入石墨烯中来实现超导电性. 目前有许多理论工作对石墨烯中超导电性的产生和超导配对对称性进行了讨论.

由于石墨烯具有蜂窝晶格的特殊结构, Neto研究组^[7]通过平均场研究表明在掺杂石墨烯中存在扩展s波(ES)的超导相. 另外一些研究则表明当费米能量非常接近狄拉克点时, 配对对称性是 $d + id$ 波. 马天星研究组^[8]采用行列式量子蒙特卡罗方法(DQMC)和约束路径蒙特卡罗方法(CPMC), 构建了蜂窝结构的 t - U - V 哈伯德模型, 对石墨烯中的超导配对关联函数进行了量子蒙特卡罗研究. 研究结果表明, $V = 0$ 且接近半填充时, 与ES配对相比 $d + id$ 配对占据主导地位(图1), 这与Neto的平均场研究以及Honerkamp^[9]的弱耦合函数重整化群研究保持一致. 在热力学极限下使用cpmc方法研究超导配对时(图2), 我们发现零温极限下 $d + id$ 配对仍然占据主导地位, 进而研究体系大小对配对关联的影响时, 发现 $d + id$ 超导配对关联中的长程部分减小并趋于消失(如图2中所嵌小图), 这表明在低掺杂石墨烯中的电子关联在长程极限下不足以驱动本征的超导电性. 当最近邻相互作用项 $V \neq 0$ 时,

无论是排斥相互作用还是吸引相互作用, 对ES超导配对的影响很小, 但会强烈抑制 $d + id$ 超导配对. 通过与另一个超导体连接产生邻近效应, 诱导出的超导态(SC)中, 主要的 $d + id$ 超导配对可以体现在超导能隙函数和Andreev电导谱的独特性质中.

研究发现, 在1/4填充时的I型范霍夫奇点(VHS)附近, 存在诸多奇异相, 如自旋密度波^[10,11]、 $d + id$ 波^[12-15]、拓扑超导^[16,17]和Chern-band绝缘体^[18]. 在这些相中, 费米能级处的态密度呈对数发散. 这种接近VHS的对数发散态密度可能会显著提高超导转变温度. Ma等人^[19]采用随机相位近似(RPA)和DQMC方法研究了弱排斥和强排斥的蜂窝结构哈伯德模型, 在低电子浓度范围, 探讨了费米能级接近带底的系统中

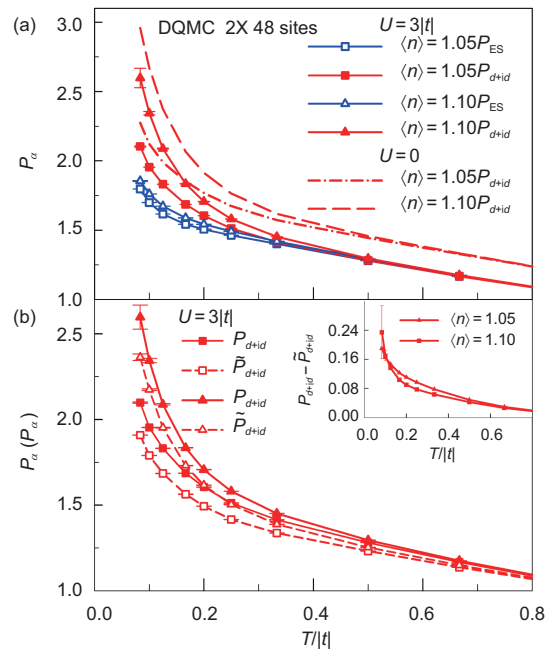


图 1 (网络版彩图) (a) 不同对称性的配对磁化率 P_α 在不同的填充密度下随温度 T 的变化趋势. 图中的虚线和点划线表示 $U = 0$ 时的 $d + id$ 配对磁化率. (b) $\tilde{P}_{d+id}$ 和 P_{d+id} 在 $\langle n \rangle = 1.05$ 和 $\langle n \rangle = 1.10$ 时随温度的变化趋势. 插图显示了有效配对相互作用 $P_{d+id} - \tilde{P}_{d+id}$ 随温度的变化. 此图出自文献^[8]. Copyright©2011 American Physical Society

Figure 1 (Color online) (a) Pairing susceptibility P_α as a function of temperature T for different pairing symmetries and different fillings. Dashed and dashed-dotted lines represent the $d + id$ pairing susceptibility at $U = 0$. (b) $\tilde{P}_{d+id}$ and P_{d+id} as a function of temperature at $\langle n \rangle = 1.05$ and $\langle n \rangle = 1.10$. The inset shows the effective pairing interaction $P_{d+id} - \tilde{P}_{d+id}$ as a function of temperature. The figure is from ref. ^[8]. Copyright©2011 American Physical Society.

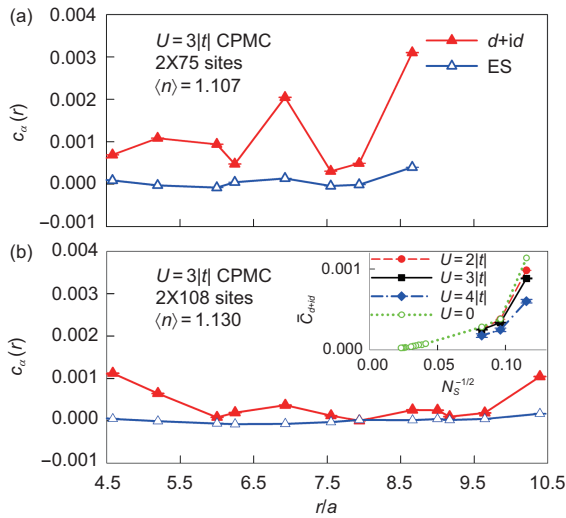


图 2 (网络版彩图) $d + id$ 配对和 ES 配对在 (a) 填充密度为 $\langle n \rangle = 1.107$ 的 2×75 的晶格上以及 (b) 填充密度为 $\langle n \rangle = 1.13$ 的 2×108 的晶格上的配对关联函数 C_α . (b) 的插图显示了在填充密度为 $\langle n \rangle \approx 1.1$ 时不同 U 下长程 $d + id$ 配对关联函数 $\bar{C}_{d+id}$ 随温度 $\frac{1}{\sqrt{N_s}}$ 的变化趋势. 此图出自文献[8]. Copyright©2011 American Physical Society

Figure 2 (Color online) Pairing correlation C_α as a function of distance for the $d + id$ and ES pairing symmetries on the double-75 lattice with $\langle n \rangle = 1.107$ (a) and double-108 lattice with $\langle n \rangle = 1.13$ (b). The inset of (b) shows the average of the long-range $d + id$ pairing correlation $\bar{C}_{d+id}$ vs. $\frac{1}{\sqrt{N_s}}$ for different U s at a filling $\langle n \rangle \approx 1.1$. The figure is from ref. [8]. Copyright©2011 American Physical Society.

可能存在的非常规超导电性. 当最近邻跃迁($t > 0$)和次邻跃迁($t' < 0$)满足条件 $t < -t'/6$ 时, 单粒子谱的特征由带底连续分布的范霍夫鞍点表征, 其中态密度函数呈对数发散. 如图3所示, 研究结果表明自旋三重态 $p + ip$ 超导配对在低填充石墨烯模型体系中处于主导地位, 除了石墨烯, 此结果也可能适用于其他同构材料, 如硅烯和锗烯.

此外, Ma 等人^[20]通过使用 CPMC 方法, 对蜂窝晶格上的掺杂 Kane-Mele-Hubbard 模型的基态配对关联函数进行了系统研究. 在所研究的掺杂和晶格尺寸范围内, 结果表明 $d + id$ 配对在接近半填充时占主导地位, 但 $p + ip$ 超导配对在空穴掺杂且填充低于 $3/4$ 的系统中占主导地位(图4). 配对关联的这些行为被认为与紧束缚模型下费米面的拓扑性质相关联. 此外还发现有效配对相互作用随着电子关联强度的增加而大大增强, 并且这些超导关联函数对自旋轨道耦合强度的改变不敏感. 此研究结果与重整化群研究结果^[21,22]一致. 重

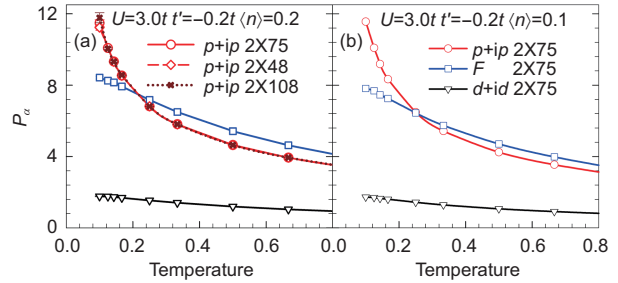


图 3 (网络版彩图) 在 2×75 的晶格(实线)上, 当 $U = 3t$ 填充密度为 (a) $\langle n \rangle = 0.2$ 和 (b) $\langle n \rangle = 0.1$ 时, 不同对称性 ($p + ip$ 为 p 波, $d + id$ 为 d 波, F 为 f 波) 的配对磁化率 P_α 随温度的变化趋势. (a) 中还显示了 2×48 的晶格(红色虚线)和 2×108 的晶格(红色点线)上 $\langle n \rangle = 0.2$ 时的 P_{p+ip} . 这里的温度单位是 t . 此图出自文献[19]. Copyright©2014 American Physical Society

Figure 3 (Color online) Pairing susceptibility P_α as a function of temperature for different pairing symmetries ($p + ip$ refers to p wave, $d + id$ refers to d wave, F refers to f wave) with $U = 3t$ at (a) $\langle n \rangle = 0.2$ and (b) $\langle n \rangle = 0.1$ on a 2×75 lattice (solid line). The P_{p+ip} at $\langle n \rangle = 0.2$ on a 2×48 lattice (dashed red line) and a 2×108 lattice (dotted red line) are also shown in panel (a). Here the units of temperature are t . The figure is from ref. [19]. Copyright©2014 American Physical Society.

整化群分析表明拓扑自旋三重态 $p + ip$ 波超导电性通常会出现 II 型 VHS 系统中. 在 II 型 VHS 系统中, 鞍点不在时间反演不变性的动量点上.

然而, 尽管有许多的理论预测, 石墨烯中本征超导电性的产生仍然有待实验验证. 实验研究的主要困难在于通过化学方法实现高掺杂水平, 如掺杂到范霍夫奇点附近.

3 扭曲双层石墨烯

Cao 等人^[23,24]的实验发现, 魔角双层石墨烯(TBG)在半满时出现电子关联驱动的绝缘态, 当费米能级调控到远离半满时出现超导态. 该体系的超导被猜想为源自电子关联, 通过旋转双层石墨烯, 在特殊魔角范围内, 其能带结构几乎变平, 并且在费米能级附近的费米速度减小到零, 电子局域化增强. 这种超导机制与掺杂铜氧化物非常相似, 并且与其他超导体类似, 磁场会抑制 TBG 中的超导电性, 这和迈斯纳效应和金兹堡-朗道理论保持一致. 研究者认为当能量较低的平带处于半满填充时, 相应的绝缘态应属于莫特绝缘态. 而这种电子关联驱动的绝缘态到底是不是莫特绝缘态, 仍然存在争议. Yankowitz 等人^[25]在 TBG 的实验中也发现了超导电性. 在他们的实验中, 通过将扭转

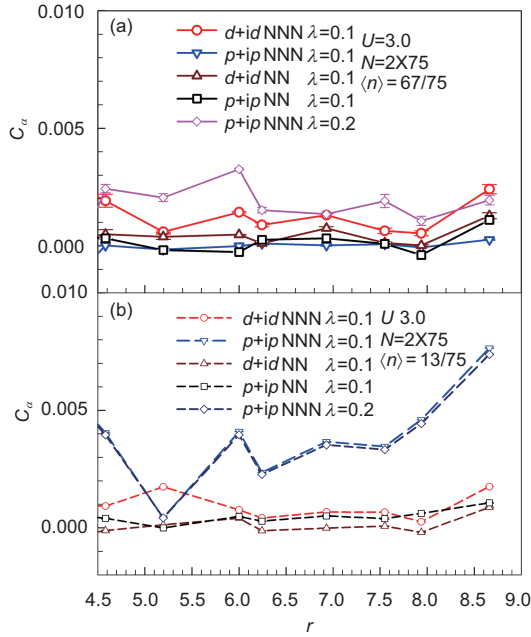


图 4 (网络版彩图)当 $U = 3.0$, $\lambda = 0.1$ 时, 填充密度为(a) $\langle n \rangle = 67/75$ 以及(b) $\langle n \rangle = 13/75$, 双75晶格上不同对称性的配对关联函数 C_α 随距离 $r = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ 的变化趋势. NN指最近邻相互作用, NNN指次近邻相互作用. 此图出自文献[20]. Copyright©2015 EPLA

Figure 4 (Color online) Pairing correlation C_α as a function of the distance $r = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ for different pairing symmetries on the double-75 lattice with $\langle n \rangle = 67/75$ (a) and with $\langle n \rangle = 13/75$ (b) at $U = 3.0$ and $\lambda = 0.1$. NN refers to nearest-neighbor interaction, NNN refers to next-nearest-neighbor interaction. The figure is from ref. [20]. Copyright©2015 EPLA.

角度固定为 1.1° , 一个孤立的低能平带被引入到双层石墨烯中. 这导致了栅极可调的超导和关联绝缘相的出现. 除了扭转角, 还可以调整夹层间的耦合来发现不同情况下的超导和绝缘相. Yankowitz 等人 [25] 通过控制静水压力来控制层间耦合, 发现了扭转角大于 1.1° 的超导电性. 静水压力也诱导了 TBG 中的金属-绝缘转变 [26]. Zhou 等人 [27] 最近报道了在 Bernal 双层石墨烯中观测到自旋极化超导性. 研究者发现超导发生在对称性破缺转变附近, 并且只存在于顺磁超导体的 $B_{||}$ 极限之上, 观测到的转变临界温度为 $T_C \approx 30$ mK, 符合自旋三态有序参数. 这些实验结果再次证明双层石墨烯体系是一种用于探索电子关联物态的新型可调控平台. 为了解释其中的非常规超导电性和关联绝缘态, 理论上采用很多方法构建了许多不同的

模型. 基于紧束缚理论, 马天星课题组 [28] 采用了角度分别为 $\theta = 1.08^\circ$ 和 $\theta = 9.43^\circ$ 的旋转双层石墨烯模型, 如图 5(a) 所示. 其中角度 θ 与 (m, n) 有关. 参数 (m, n) 对应于双层石墨烯的基矢: 第一层基矢 $\mathbf{v}_1 = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$, 第二层基矢 $\mathbf{v}_2 = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$. 其中 $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 分别为每个子格子的晶格矢量. θ 与 (m, n) 满足关系 $\cos \theta = (m^2 + n^2 + 4mn)/2(m^2 + n^2 + mn)$ [29]. 当扭转角度 θ 较小时, 莫尔条纹的超晶格常数为 $L = \sqrt{3}d/(2 \sin \frac{\theta}{2})$, 其中 d 是碳-碳键的长度. 当 θ 小于 $\theta_c = 5^\circ$ 时, 在费米能级处, 电子的费米速度急剧下降至零, 电子汇聚于此, 从而出现平带 [29]. 旋转双层六角格子的哈密顿量为

$$H = -t \sum_{l(i,j)\sigma} (a_{li\sigma}^\dagger b_{lj\sigma} + b_{li\sigma}^\dagger a_{lj\sigma}) - \sum_{i,j,l \neq l'\sigma} t_{ij} (a_{li\sigma}^\dagger a_{lj'\sigma} + a_{li\sigma}^\dagger b_{lj'\sigma} + b_{li\sigma}^\dagger a_{lj'\sigma} + b_{li\sigma}^\dagger b_{lj'\sigma}) + \mu \sum_{i,l,\sigma} (a_{li\sigma}^\dagger a_{li\sigma} + b_{li\sigma}^\dagger b_{li\sigma}) + U \sum_{i,l} (n_{lai\uparrow} n_{lai\downarrow} + n_{lbi\uparrow} n_{lbi\downarrow}), \quad (1)$$

其中 $a_{li\sigma} (a_{li\sigma}^\dagger)$ 表示在第 l 层位移为 $\mathbf{R}_i^l$ 的子格子 A 处湮灭(产生)自旋为 σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) 的电子, $b_{li\sigma} (b_{li\sigma}^\dagger)$ 则表示作用于子格子 B , 粒子数 $n_{lai\sigma} = a_{li\sigma}^\dagger a_{li\sigma}$, $n_{lbi\sigma} = b_{li\sigma}^\dagger b_{li\sigma}$. $t \approx 2.7$ eV 为最近邻跃迁积分, μ 为化学势, U 为哈伯德相互作用. 在位置 $\mathbf{R}_{li}$ 和 $\mathbf{R}_{2j}$ 之间的层间跃迁能 t_{ij} 为

$$t_{ij} = t_c e^{-[(\mathbf{R}_{li}^d - \mathbf{R}_{2j}^d)l - d_0]/\xi}, \quad (2)$$

其中 $t_c = -0.17t$, 两层石墨烯之间的垂直距离 $d_0 = 0.335$ nm, $\xi = 0.0453$ nm [30]. 通过使用行列式量子蒙特卡罗方法模拟计算, 马天星课题组研究了旋转双层石墨烯模型中金属-绝缘转变. 研究者发现在电荷中性点(CNP)处 $U_C \sim 3.8$ 时存在有反铁磁长程序的莫特绝缘相, 在有限掺杂下 $d + id$ 超导配对占主导地位, 并且随着相互作用的增加急剧增加, 表明该体系的超导电性由强电子关联所引起. 这项工作存在的不足是其构建的模型能够模拟的晶格尺寸较小, 而旋转双层石墨烯体系产生莫尔条纹需要很大的晶格尺寸, 但这项工作在一个有限格点上提供了非微扰的数值结果, 可作为后续研究的参照.

傅亮课题组 [31] 通过考虑旋转双层石墨烯中狭小微带的电子结构和库仑相互作用效应, 构造瓦尼尔轨道从而将体系格点数拓展到超晶格大小, 构建出了在

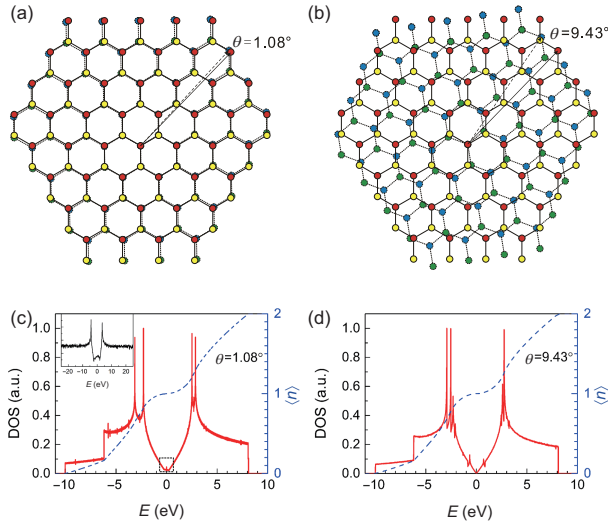


图 5 (网络版彩图) 格点总数 $N_S = 192$ 的旋转双层石墨烯中, 角度分别为 (a) $\theta = 1.08^\circ$ 和 (b) $\theta = 9.43^\circ$ 时的结构示意图, (c), (d) 分别为紧束缚理论计算得到的态密度 (DOS) 以及相应的电子浓度 $\langle n \rangle$. (c) 中插图为狄拉克点附近态密度的放大图. 此图出自文献 [28]. Copyright©2019 Science China Press

Figure 5 (Color online) The sketch of twisted bilayer graphene (TBG) with $N_S = 192$ sites is shown for (a) $\theta = 1.08^\circ$ and (b) $\theta = 9.43^\circ$. The density of states (DOS) in tight-binding theory and fillings $\langle n \rangle$ are shown in (c) and (d), respectively. The inset of (c) shows the enlarged view of DOS around the Dirac point. The figure is from ref. [28]. Copyright©2019 Science China Press.

瓦尼尔轨道中心为自然的六角格点(图6(a)所示)的双轨道哈伯德模型. 根据旋转双层石墨属于 $D3$ 群和无谷间散射出现的 $U(1)$ 对称性, 构造具有类 (p_x, p_y) 轨道的六角蜂窝格子的有效模型. 紧束缚模型 H_{tb} 中, 最近邻跃迁项 H_0 表示层内跃迁. 当只有最近邻跃迁项时, 体系具有粒子-空穴对称性, 通过引入第五近邻项会打破这一对称性. 这时, 哈密顿量 H_0 具有 $SU(4)$ 对称性, 因此包括轨道和自旋简并, 每条能带是四重简并的. 文献 [32] 的数值结果发现沿着 ΓM 方向轨道简并会被打破, 为了体现这种效应, 引入了 H_1 打破 $SU(4)$ 对称性, 系统下降到 $U(1) \times SU(2)$ 对称性, 其中 $U(1)$ 表示轨道手性守恒, $SU(2)$ 表示自旋旋转对称性. 进一步引入 H_2 和 $U(1)$ 对称性, 原则上, 考虑谷间散射会打破这一对称性, 并导致狄拉克质量的产生. H_{tb} 可以详细写为

$$H_{tb} = H_0 + H_1 + H_2,$$

$$H_0 = \sum_{\langle ij \rangle} t_1 [\mathbf{c}_i^\dagger \cdot \mathbf{c}_j + \text{H.c.}] + \sum_{\langle ij \rangle'} t_2 [\mathbf{c}_i^\dagger \cdot \mathbf{c}_j + \text{H.c.}],$$

$$H_1 = \sum_{\langle ij \rangle'} t_2' [(\mathbf{c}_i^\dagger \times \mathbf{c}_j)_z + \text{H.c.}]$$

$$= -i \sum_{\langle ij \rangle'} t_2' (c_{i+}^\dagger c_{j+} + c_{i-}^\dagger c_{j-}) + \text{H.c.}, \quad (3)$$

$$H_2 = \sum_{\langle ij \rangle} t_1' [\mathbf{c}_i^\dagger \cdot \mathbf{e}_{ij}^\parallel \mathbf{e}_{ij}^\parallel \cdot \mathbf{c}_j - \mathbf{c}_i^\dagger \cdot \mathbf{e}_{ij}^\perp \mathbf{e}_{ij}^\perp \cdot \mathbf{c}_j + \text{H.c.}],$$

其中 $\mathbf{c}_i = (c_{i,x}, c_{i,y})^T$ 里 $c_{i,x(y)}$ 表示在格点 i 的 $p_{x(y)}$ 轨道湮灭一个电子. t_1 和 t_2 分别为最近邻 (NN) 和第五近邻的跃迁积分, 如图 6(b) 中插图所示. 可以得知第五近邻跃迁的键长为 $3a$, a 为第一近邻跃迁键长. 手性基矢 $\mathbf{c}_\pm = (\mathbf{c}_x \pm i\mathbf{c}_y)/\sqrt{2}$ 与 $p_x \pm ip_y$ 轨道有关. $\mathbf{e}_{ij}^\parallel$ 分别表示平行和垂直最近邻键 (ij) 平面内的基矢. 位库仑相互作用部分可以写成

$$H_U = U \sum_{i,m} \mathbf{n}_{im\uparrow} \mathbf{n}_{im\downarrow}, \quad (4)$$

其中, m 为 $p_{x(y)}$ 轨道, $\mathbf{n}_{im\sigma} = \mathbf{c}_{im\sigma}^\dagger \cdot \mathbf{c}_{im\sigma}$. 此模型为旋转双层石墨烯中研究关联电子现象提供了理论框架. 基于此模型, 马天星课题组 [33] 使用精确量子蒙特卡罗方法研究了自旋关联、直流电导率和超导配对相互作用. 研究表明, 在半满时当超过临界相互作用强度 $U_C = 3.6-3.8$, 该体系为反铁磁序莫特绝缘体. 旋转双层石墨烯中的金属绝缘转变和超导可通过改变层间耦合强度来进行调控. 在较宽的填充区域内, 电子关联驱动了 $d + id$ 超导相, 这与之前的研究结果 [28] 一致. 在半满附近, $d + id$ 超导配对相互作用会随着层间耦合强

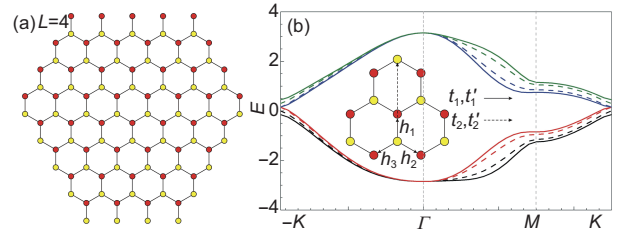


图 6 (网络版彩图) (a) 有效模型中格点大小 $L = 4$ 时, 旋转双层石墨烯的结构. (b) 有效模型中只考虑紧束缚部分的能带结构图. 插图不同轨道间最近邻与第五近邻的跃迁定义. 此图出自文献 [33]. Copyright©2020 American Physical Society

Figure 6 (Color online) (a) The geometry of TBG for the effective model with $L = 4$. (b) The band structure of the corresponding tight-binding model. The insert shows the definition of hoppings between nearest-neighbor (NN) and fifth-NN sites. The figure is from ref. [33]. Copyright©2020 American Physical Society.

度的增加而被抑制.

另外还有很多研究组使用不同方法和模型研究TBG中超导电性的结果. 杨帆课题组^[34]基于三个高对称点 Γ , K 和 M 处平带的特征构建了蜂窝晶格模型. 通过对称分析的Slater-Koster公式, 构建了代表共存 σ 键和 π 键的 p_{xy} 轨道跃迁积分. 采用随机相位近似计算, 他们发现手性 $d + id$ 拓扑超导与接近半满时的关联绝缘态相邻, 被确定为非共面手性自旋密度波(SDW)有序态, 具有量子反常霍尔效应. Sharma等人^[35]在TBG的单参数有效晶格模型上使用Migdal-Eliashberg框架, 表明可以通过TBG中的集体电子模式实现超导态. Talantsev等人^[36]使用现有的BCS理论和金兹堡-朗道模型来分析实验中报道的TBG数据, 他们发现TBG是一种中等强度耦合的超导体, 可能具有 s 或 p 波对称性. 此外, 一些研究还提出了声子介导的超导理论. Wu等人^[37]利用一个声子与莫尔能带电子耦合的微观模型, 发现声子在 s 和 d 波配对中都产生吸引相互作用, 并且这种吸引作用足够强可以解释实验中的超导转变温度. 他们还研究了扭角双层石墨烯中电子-声-声子相互作用对高温输电阻率和超导性的影响^[38]. Chou等人^[39]用声子介导的超导理论解释了大位移场下的Bernal双层石墨烯实验. 他们的研究表明Bernal双层石墨烯中所观察到的自旋三重态超导是由声学声子产生的.

4 三层石墨烯

除了扭角双层石墨烯, 显示电子关联物理特性的莫尔超晶格体系家族近年来迅速扩展. 其中一种引起广泛兴趣的异质结构是三层石墨烯(TLG)体系. TLG有两种类型的自然稳定结构, 如图7^[40]所示, 分别是ABA堆叠和ABC堆叠. 在ABA堆叠结构中, 中间层的原子与其他两层的原子交错, 顶层的原子刚好排列在底层原子的正上方. 在ABC堆叠结构中, 不同层的原子都是交错的. 在这两种结构中, 当两个相邻层交错时, 属于较高层子晶格之一的原子位于属于较低层子晶格之一的原子之上. 属于上层其他亚晶格的原子位于下层形成的六边形之内. 由于层间耦合的存在改变了单层石墨烯能带结构的线性分散, 因此多层石墨烯的电子结构是多种多样的. TLG中不同的堆叠顺序导致能带结构产生巨大的差异, Aoki等人^[41]对此进行了

计算. 研究表明, ABA-TLG的能带结构显示线性和抛物线色散, 其线性部分类似于单层石墨烯, 抛物线部分类似于双层石墨烯, 整体呈现半金属特性, 在狄拉克点处有较小的能带重叠; 而ABC-TLG的能带结构仅显示抛物线色散, 表现如半导体, 在狄拉克点附近有大约20 meV的带隙^[42,43].

与双层石墨烯类似, TLG可以通过施加垂直电场来改变其能带结构. Craciun等人^[44]发现外部位移场诱导的层间不对称性导致ABA-TLG能带结构的线性部分和抛物线部分产生交叠. 这会导致态密度(DOS)、费米速度和最小电导率的增加. 垂直位移场还可以直接调控ABC-TLG的带隙. Lui等人^[45]通过红外电导率测量监测了ABC-TLG的带隙打开程度, 他们发现1.2 V的栅极电压诱导了大约120 meV的较大带隙. Bao等人^[46]通过标准锁定技术测量了电导率和背栅电压之间的关系, 他们发现在约1.5 K低温时ABC-TLG中靠近电荷中性点处出现绝缘态. 他们将绝缘相的出现归因于引起自发对称性破缺的电子强相互作用. 此外, 基底材料也会影响石墨烯异质结构的内在特性. 常用基底二氧化硅可以提高器件质量, 但散射会导致有限的载流子迁移率, 衬底导致的无序还会引起载流子的不均匀性^[47,48]. 六方氮化硼(hBN)表面光滑, 没有悬空键和电荷陷阱, 具有较大的带隙且与石墨烯相似的晶格常数, 但由于hBN中不同亚晶格的化学势不同, 石墨烯中亚晶格的对称性可能被部分破坏, 从而导致带隙的出现^[49-51]. hBN和石墨烯的晶格失配会导致莫尔条纹^[52], 从而产生一些类似在TBG中的物理新颖现象.

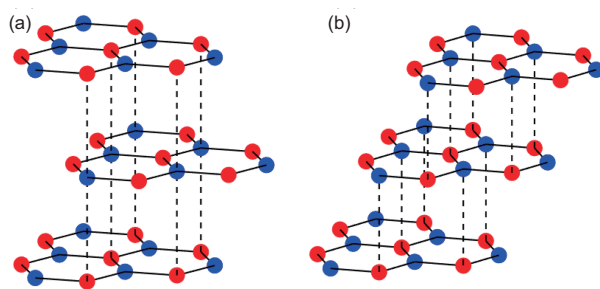


图7 (网络版彩图) (a) ABA-三层石墨烯和(b) ABC-三层石墨烯的晶体结构. 此图出自文献^[40]. Copyright©2020 Chinese Physical Society

Figure 7 (Color online) The crystal structure of ABA (a) and ABC (b) trilayer graphene. The figure is from ref. ^[40]. Copyright©2020 Chinese Physical Society.

2019年, Chen等人^[6]制造了栅极可调的莫特绝缘体, 并观察到ABC-TLG/hBN异质结构中的超导特征^[53]. 研究人员设计了一种基于ABC-TLG/hBN莫尔超晶格的双栅器件, 莫尔图案的超晶格常数为15 nm. 他们计算了其能带结构并预测了金属、莫特绝缘相和超导态的出现. 这种可调控量子系统具有一个孤立的、近乎平坦的四重简并的价带微带, 并且其电子相互作用可以由外部位移场控制. 在第一个空穴型微带的1/4或1/2填充时, 出现莫特绝缘态, 他们定性地解释了莫特态的出现: 导电电子之间的库仑排斥能大于动能, 使电子质量变大, 从而导致莫特绝缘相出现. 此外, 通过适当应用-0.54 nV/nm的位移场来调整带隙、宽度, 并且将系统冷却到1 K以下, 他们发现超导发生在1/4填充处, 此时载流子密度 n 为 $-5.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. ABC-TLG中的莫特绝缘体相和掺杂诱导的超导电性与掺杂铜酸盐的行为非常相似. 超导特征归因于ABC-TLG中的电荷不均匀性. 最近, Zhou等人^[54,55]报道了在菱形三层石墨烯(ABC-TLG)的两个不同栅极调谐区域中也观察到的超导现象. 他们通过量子振荡对正常状态的费米面进行映射, 发现这两种超导相都来自环状费米海, 并且都接近于费米面简并度发生变化的同位自旋对称性破缺相变点.

为解释实验中观察到的现象, 众多理论工作对其中的可调莫特绝缘态和超导电性特征进行了研究. Repellin等人^[56]通过解析方法、精确对角化和DMRG模拟, 对石墨烯莫尔超晶格的能带结构和铁磁态进行了计算. 他们发现能带足够平坦时, 所有整数填充处都可以发现自旋和谷极化绝缘体, 而相互作用可能会破坏这种状态的稳定性. 能带量子几何(即有限量子度量)的微观细节可能会增强或削弱莫尔材料中的铁磁性. Cao等人^[57]构建了适配对称化的局域瓦尼尔函数和从头算最小二谷四带的有效紧束缚模型. 通过引入实空间谷算子来描述谷 $U_v(1)$ 对称性, 这种二谷模型避免了由单谷模型中的脆弱拓扑引起的瓦尼尔障碍. 研究者还给出了扩展Hubbard模型以及相关参数. Pantaleón等人^[58]通过构建低能连续模型研究了三种不同堆叠的石墨烯莫尔结构的能带特征. 研究表明在不同情况下都会出现具有不同拓扑结构的窄带, 由此产生的高密度状态增强了相互作用的影响. 他们研究了在自洽Hartree-Fock近似中处理的长程库仑相互作用的影响, 发现Fock的在位势部分强烈地改变了电荷

中性的能带结构. 在所研究的三种情况下, Hartree部分不会显著改变带的形状和宽度. 马天星课题组^[59]通过行列式量子蒙特卡罗方法, 采用实验中的关键因素构建简化模型, 研究了ABC-TLG中的电荷压缩率、自旋关联函数和超导配对. 研究发现反铁磁有序的莫特绝缘体在半满填充时出现在临界 $U_C \sim 4.0$ 处. 在有限掺杂范围内, 相较于其他配对对称性, $d + id$ 超导配对占据主导地位. 并且 $d + id$ 配对关联会随着相互作用强度的增加而增强, 随着层间耦合强度的增加而受到抑制. 研究表明, ABC-TLG中的绝缘态和超导电性是由强电子关联所驱动的. Chou等人^[39]提出了电子-声-声子耦合的配对机制, 并预测了在范霍夫奇点附近存在最高 $T_C \sim 3k$ 的超导现象. 他们的模型发现 s 波自旋单态和 f 波自旋三态产生相同的 T_C , 表明超导和其他相互作用驱动的相(如铁磁)可以有不同起源.

除了莫特绝缘态和超导性之外, 还有许多其他新的电子态也可能出现在ABC-TLG莫尔结构中, 例如陈绝缘体^[60]、量子反常霍尔效应^[61-63]、拓扑超导^[64]以及金属费米相和自旋液体绝缘相之间的莫特转变^[65]. ABC-TLG系统提供了一个研究丰富的强电子关联行为的新平台.

5 结论和展望

石墨烯是一种单层单原子材料, 显示出丰富而新颖的物理特性. 石墨烯的简单结构使其成为研究无质量手性狄拉克费米子物理的理想系统. 多年前理论预测单层石墨烯中会出现超导电性, 但在实验中并未观察到. 在Cao等人的实验中, 发现在TBG中存在非常规的超导电性. Chen等人也在实验中发现ABC-TLG/hBN的栅极可调莫特绝缘态. 最近的实验在无转角双层石墨烯和三层石墨烯中也观测到了超导态. 本文主要介绍了该领域的一些超导电性方面的工作以及我们研究组在这方面做出的努力和探索. 由于多层扭曲石墨烯研究领域的活跃性, 只能在本文中介绍其中的一小部分. 一些理论工作表明, 可以在TBG中实现 $d_{x^2-y^2} + id_{xy}(d + id)$ 超导配对对称性或手性 d 波超导状态. 还有一些研究发现石墨烯体系中的超导电性还存在声子机制, 电子和声子的耦合可以导致石墨烯体系中出现常规超导态(s 波)和非常规超导态(p 波, d 波, f 波). 对于三层石墨烯, 虽然这种ABC-TLG/hBN体系

的超导转变温度 T_C 相对较低, 但其莫特绝缘相和掺杂诱导的超导电性与掺杂铜氧化物的非常相似. 另外还有许多其他新的电子相也可能出现在三层石墨烯莫尔结构中, 因此它可能为研究强电子关联物理现象提供

一个新平台. 尽管已经进行了许多的理论和实验工作, 但多层扭曲石墨烯体系还存在着一些谜团和未能解释的物理机制, 非常多的新奇物理特性仍等待着更多的研究.

参考文献

- Wallace P R. The band theory of graphite. *Phys Rev*, 1947, 71: 622–634
- Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 109–162
- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, 438: 197–200
- Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 2005, 438: 201–204
- Xie Y, Lian B, Jäck B, et al. Spectroscopic signatures of many-body correlations in magic-angle twisted bilayer graphene. *Nature*, 2019, 572: 101–105
- Chen G, Jiang L, Wu S, et al. Evidence of a gate-tunable Mott insulator in a trilayer graphene moiré superlattice. *Nat Phys*, 2019, 15: 237–241
- Uchoa B, Neto A H C. Superconducting states of pure and doped graphene. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 146801
- Ma T, Huang Z, Hu F, et al. Pairing in graphene: A quantum Monte Carlo study. *Phys Rev B*, 2011, 84: 121410
- Honerkamp C. Density waves and cooper pairing on the honeycomb lattice. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 146404
- Martin I, Batista C D. Itinerant electron-driven chiral magnetic ordering and spontaneous quantum hall effect in triangular lattice models. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 156402
- Li T. Spontaneous quantum Hall effect in quarter-doped Hubbard model on honeycomb lattice and its possible realization in doped graphene system. *EPL*, 2012, 97: 37001
- Wang W S, Xiang Y Y, Wang Q H, et al. Functional renormalization group and variational Monte Carlo studies of the electronic instabilities in graphene near 1/4 doping. *Phys Rev B*, 2012, 85: 035414
- Pathak S, Shenoy V B, Baskaran G. Possible high-temperature superconducting state with a $d + id$ pairing symmetry in doped graphene. *Phys Rev B*, 2010, 81: 085431
- González J. Kohn-Luttinger superconductivity in graphene. *Phys Rev B*, 2008, 78: 205431
- Black-Schaffer A M, Doniach S. Resonating valence bonds and mean-field d -wave superconductivity in graphite. *Phys Rev B*, 2007, 75: 134512
- Hasan M Z, Kane C L. Colloquium: Topological insulators. *Rev Mod Phys*, 2010, 82: 3045–3067
- Qi X L, Zhang S C. Topological insulators and superconductors. *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 1057–1110
- Liu J, Liu J, Dai X. Pseudo Landau level representation of twisted bilayer graphene: Band topology and implications on the correlated insulating phase. *Phys Rev B*, 2019, 99: 155415
- Ma T, Yang F, Yao H, et al. Possible triplet $p + ip$ superconductivity in graphene at low filling. *Phys Rev B*, 2014, 90: 245114
- Ma T, Lin H Q, Gubernatis J E. Triplet $p + ip$ pairing correlations in the doped Kane-Mele-Hubbard model: A quantum Monte Carlo study. *EPL*, 2015, 111: 47003
- Yao H, Yang F. Topological odd-parity superconductivity at type-II two-dimensional van Hove singularities. *Phys Rev B*, 2015, 92: 035132
- Chen X, Yao Y, Yao H, et al. Topological $p + ip$ superconductivity in doped graphene-like single-sheet materials BC_3 . *Phys Rev B*, 2015, 92: 174503
- Cao Y, Fatemi V, Demir A, et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 2018, 556: 80–84
- Cao Y, Fatemi V, Fang S, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*, 2018, 556: 43–50
- Yankowitz M, Chen S, Polshyn H, et al. Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene. *Science*, 2019, 363: 1059–1064
- Padhi B, Phillips P W. Pressure-induced metal-insulator transition in twisted bilayer graphene. *Phys Rev B*, 2019, 99: 205141
- Zhou H, Holleis L, Saito Y, et al. Isospin magnetism and spin-polarized superconductivity in Bernal bilayer graphene. *Science*, 2022, 375: 774–778
- Huang T, Zhang L, Ma T. Antiferromagnetically ordered Mott insulator and $d + id$ superconductivity in twisted bilayer graphene: A quantum Monte Carlo study. *Sci Bull*, 2019, 64: 310–314

- 29 Uchida K, Furuya S, Iwata J I, et al. Atomic corrugation and electron localization due to Moiré patterns in twisted bilayer graphenes. *Phys Rev B*, 2014, 90: 155451
- 30 Li S Y, Liu K Q, Yin L J, et al. Splitting of Van Hove singularities in slightly twisted bilayer graphene. *Phys Rev B*, 2017, 96: 155416
- 31 Yuan N F Q, Fu L. Model for the metal-insulator transition in graphene superlattices and beyond. *Phys Rev B*, 2018, 98: 045103
- 32 Nam N N T, Koshino M. Lattice relaxation and energy band modulation in twisted bilayer graphene. *Phys Rev B*, 2017, 96: 075311
- 33 Chen W, Chu Y, Huang T, et al. Metal-insulator transition and dominant $d + id$ pairing symmetry in twisted bilayer graphene. *Phys Rev B*, 2020, 101: 155413
- 34 Liu C C, Zhang L D, Chen W Q, et al. Chiral spin density wave and $d + id$ superconductivity in the magic-angle-twisted bilayer graphene. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 217001
- 35 Sharma G, Trushin M, Sushkov O P, et al. Superconductivity from collective excitations in magic-angle twisted bilayer graphene. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 022040
- 36 Talantsev E F, Mataira R C, Crump W P. Classifying superconductivity in Moiré graphene superlattices. *Sci Rep*, 2020, 10: 212
- 37 Wu F, MacDonald A H, Martin I. Theory of phonon-mediated superconductivity in twisted bilayer graphene. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 257001
- 38 Wu F, Hwang E, Sarma S D. Phonon-induced giant linear-in- T resistivity in magic angle twisted bilayer graphene: Ordinary strangeness and exotic superconductivity. *Phys Rev B*, 2019, 99: 165112
- 39 Chou Y Z, Wu F, Sau J D, et al. Acoustic-phonon-mediated superconductivity in rhombohedral trilayer graphene. *Phys Rev Lett*, 2021, 127: 187001
- 40 Chu Y, Zhu F, Wen L, et al. Superconductivity in twisted multilayer graphene: A smoking gun in recent condensed matter physics. *Chin Phys B*, 2020, 29: 117401
- 41 Aoki M, Amawashi H. Dependence of band structures on stacking and field in layered graphene. *Solid State Commun*, 2007, 142: 123–127
- 42 Kumar S B, Guo J. Multilayer graphene under vertical electric field. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 222101
- 43 Tang K, Qin R, Zhou J, et al. Electric-field-induced energy gap in few-layer graphene. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 9458–9464
- 44 Craciun M F, Russo S, Yamamoto M, et al. Trilayer graphene is a semimetal with a gate-tunable band overlap. *Nat Nanotech*, 2009, 4: 383–388
- 45 Lui C H, Li Z, Mak K F, et al. Observation of an electrically tunable band gap in trilayer graphene. *Nat Phys*, 2011, 7: 944–947
- 46 Bao W, Jing L, Velasco Jr J, et al. Stacking-dependent band gap and quantum transport in trilayer graphene. *Nat Phys*, 2011, 7: 948–952
- 47 Bolotin K I, Sikes K J, Hone J, et al. Temperature-dependent transport in suspended graphene. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 096802
- 48 Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 016602
- 49 Dean C R, Young A F, Meric I, et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 722–726
- 50 Dean C R, Wang L, Maher P, et al. Hofstadter's butterfly and the fractal quantum Hall effect in moiré superlattices. *Nature*, 2013, 497: 598–602
- 51 Hunt B, Sanchez-Yamagishi J D, Young A F, et al. Massive Dirac Fermions and Hofstadter butterfly in a van der Waals heterostructure. *Science*, 2013, 340: 1427–1430
- 52 Xue J, Sanchez-Yamagishi J, Bulmash D, et al. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nat Mater*, 2011, 10: 282–285
- 53 Chen G, Sharpe A L, Gallagher P, et al. Signatures of tunable superconductivity in a trilayer graphene moiré superlattice. *Nature*, 2019, 572: 215–219
- 54 Zhou H, Xie T, Taniguchi T, et al. Superconductivity in rhombohedral trilayer graphene. *Nature*, 2021, 598: 434–438
- 55 Zhou H, Xie T, Ghazaryan A, et al. Half- and quarter-metals in rhombohedral trilayer graphene. *Nature*, 2021, 598: 429–433
- 56 Repellin C, Dong Z, Zhang Y H, et al. Ferromagnetism in narrow bands of moiré superlattices. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 187601
- 57 Cao J, Wang M, Qian S F, et al. *Ab initio* four-band Wannier tight-binding model for generic twisted graphene systems. *Phys Rev B*, 2021, 104: L081403
- 58 Pantaleón P A, Cea T, Brown R, et al. Narrow bands, electrostatic interactions and band topology in graphene stacks. *2D Mater*, 2021, 8: 044006
- 59 Dai H, Hou J, Zhang X, et al. Mott insulating state and $d + id$ superconductivity in an ABC graphene trilayer. *Phys Rev B*, 2021, 104: 035104
- 60 Chen G, Sharpe A L, Fox E J, et al. Tunable correlated Chern insulator and ferromagnetism in a moiré superlattice. *Nature*, 2020, 579: 56–61
- 61 Zhang Y H, Mao D, Cao Y, et al. Nearly flat Chern bands in moiré superlattices. *Phys Rev B*, 2019, 99: 075127
- 62 Chittari B L, Chen G, Zhang Y, et al. Gate-tunable topological flat bands in trilayer graphene boron-nitride moiré superlattices. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 016401
- 63 Serlin M, Tschirhart C L, Polshyn H, et al. Intrinsic quantized anomalous Hall effect in a moiré heterostructure. *Science*, 2020, 367: 900–903

- 64 Xu C, Balents L. Topological superconductivity in twisted multilayer graphene. [Phys Rev Lett](#), 2018, 121: 087001
- 65 Zhang Y H, Senthil T. Bridging Hubbard model physics and quantum Hall physics in trilayer graphene/*h*-BN moiré superlattice. [Phys Rev B](#), 2019, 99: 205150

Superconductivity in graphene-related systems: A study of quantum Monte Carlo methods

DAI HuiJia, ZHANG Xiao & MA TianXing*

Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

We review a quantum Monte Carlo approach to study superconductivity in graphene-related systems. The emergence of superconductivity in doped graphene-based materials has been theoretically predicted for over a decade. For single-layer graphene, antiferromagnetic fluctuations favor the spin-singlet superconductivity when packed near the Dirac point. However, quantum Monte Carlo studies have found electronic correlations to be insufficient to drive superconductivity because of the single-layer graphene's extremely low electronic density of states. Unconventional superconductivity with $p + ip$ superconducting pairing symmetry is possible if the system is doped to a van Hove singularity, where the density of states diverges. However, despite extensive experimental work, superconductivity has yet to be found in single-layer graphene. Recently, unconventional superconductivity was discovered in experiments on twisted bilayer graphene, followed by the experimental discovery of superconductivity in ABC-stacked trilayer graphene and multilayer graphene systems. These findings have attracted the attention of many physicists. In this study, we review the unique properties of superconducting states in graphene, experimental control of superconductivity in the twisted bilayer and trilayer graphene, and associated gate-tunable insulator. In addition, a brief overview of recent research progress in condensed matter physics in term of electronically correlated states in twisted multilayer graphene is presented.

graphene, superconductivity, QMC, pairing symmetry

PACS: 74.70.Wz, 71.10.Fd, 74.20.Mn, 74.20.Rp

doi: [10.1360/SSPMA-2022-0048](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2022-0048)