

# 从二维材料到范德瓦尔斯异质结

於逸骏<sup>†</sup> 张远波<sup>††</sup>

(复旦大学物理学系 上海 200433)

2017-01-10收到

<sup>†</sup> email: yu.yijun@gmail.com

<sup>††</sup> email: zhyb@fudan.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20170401

## From two-dimensional materials to van der Waals heterostructures

YU Yi-Jun<sup>†</sup> ZHANG Yuan-Bo<sup>††</sup>

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**摘要** 二维材料领域经过了十三年的蓬勃发展,涌现出一大批新材料和新技术。文章将介绍二维材料领域的发展历史,一系列具有代表性的二维材料的重要性质,以及由其衍生的范德瓦尔斯异质结的相关研究工作。

**关键词** 二维材料, 范德瓦尔斯异质结, 石墨烯, 过渡金属硫族化合物, 黑磷, 硅烯

**Abstract** The rapid development of two-dimensional material research in the last thirteen years has led to the emergence of a wealth of new materials and technologies. We will review the history of the development of two-dimensional materials, then describe some typical examples as well as van der Waals heterostructures based on these materials.

**Keywords** two-dimensional material, van der Waals heterostructure, graphene, transition metal chalcogenide, black phosphorus, silicene

### 1 为什么要研究二维材料

二维材料指的是由单原子层或几个原子层构成的晶体材料。这一领域自2004年石墨烯被发现后开始高速发展,迄今为止人们已经发现了至少几十种性质截然不同的二维材料,涵盖了绝缘体、半导体、金属等不同的属性(图1)。那么,二维材料为什么具有这么独特的吸引力呢?

首先,许多二维材料都存在着与之对应的母体材料,即二维材料依靠层间范德瓦尔斯相互作用堆积而成的层状材料,比如石墨之于石墨烯。这些层状材料的制备方法绝大部分都非常成熟,并被大量应用于润滑、催化等领域。自1970年代(甚至更早)起,层状材料就由于电荷密度波、超导、锂电池等领域的研究颇受关注。诸如过渡族

金属硫化物中的电荷密度波现象被认为与能带的二维属性有着直接的关系;铜基以及后来发现的铁基高温超导体都是准二维体系,至今尚不清楚这是否只是巧合;而锂电池技术能有今天的发展,也必须提及层状材料中插层化学的相关研究。如果我们能把层状材料中的最小单元——一个单层——制备出来进行研究,那就好比 we 打开了一本书取出了一页纸仔细阅读。因此,对于二维材料的研究,将很有可能揭开这些层状的母体材料中的谜团。

更有意思的是,二维材料的能带结构也可能与母体材料有所不同,从而使二维材料具有其母体材料不具备的优越性质。比如,对石墨烯来说,层间耦合的消失使原胞内部的两个碳原子变得完全等价,从而使费米面上的电子有效质量为

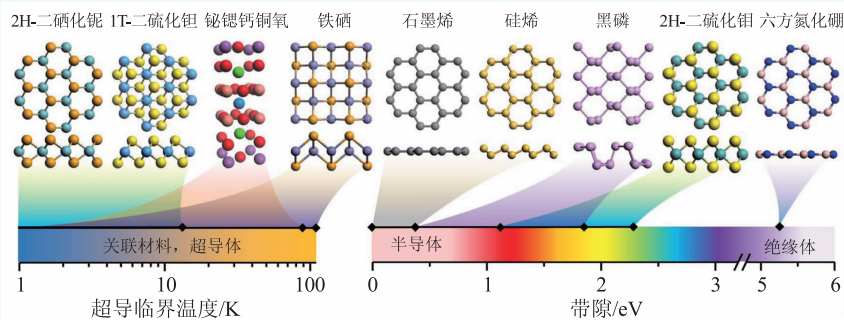


图1 二维材料大家族(列举了一些典型的二维材料的晶体结构和性质)。笔者按照电学性质将二维材料分为导体(关联材料与超导体)、半导体和绝缘体。相应材料的超导临界温度和带隙的范围也在图中标出。图中所列的仅仅是二维材料家族中的冰山一角

零, 因此单层石墨烯中电子的迁移率比其母体石墨要大得多。对于单层的二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )来说, 晶格中心反演对称性的破缺使得谷自旋效应得以实现<sup>[1]</sup>。而层间耦合的消失使其从母体的间接带隙半导体变成单层的直接带隙半导体, 并且使带隙从母体的 1.2 eV 增加到单层的 1.8 eV<sup>[2]</sup>。对于黑磷(BP)来说, 相似的量子局限效应让带隙从母体材料的 0.3 eV 到单层的 1.8 eV 随着层数连续可调<sup>[3, 4]</sup>, 非常适合于光电子学方向的应用。

另外非常重要的一点是, 二维材料相比于三维体材料对外界的调控敏感得多, 这是因为对于二维材料来说, 所有的原子都暴露在表面上, 没有被藏起来的“体”的部分。比如, 对于双层石墨烯, 施加一个纵向电场, 就可以打开一个带隙<sup>[5]</sup>, 而相应地如果在石墨上施加一个纵向电场, 石墨表面的原子层会将电场屏蔽, 石墨内部将完全感受不到任何电场。又比如在电场的调控下,  $\text{MoS}_2$  和黑磷都是性能优异的场效应管<sup>[3, 4, 6]</sup>, 由于其沟道可以仅有 1 个原子层的厚度, 因此场效应管可以做得更小, 从而可能延续摩尔定律。随着离子液体和电解质栅压调控技术的发展, 可以在界面上实现高达  $10^{15}/\text{cm}^2$  载流子浓度变化的调制<sup>[7]</sup>。在母体材料中, 这样的电场调制由于静电屏蔽作用只会发生在表面几个原子层内, 如果母体材料本身非常导电, 就很难分辨表面的载流子浓度调制带来的变化。而对于二维材料来说由于其厚度最多仅有数个原子层, 就可以得到均匀的载流子浓度调制, 从而可能观察到新的现象。另外, 二维

材料表面的化学吸附特性可以使其成为敏感的气体分子探头和生物探测传感器。

二维的体系中也蕴含着三维体系所没有的物理。当电子被束缚在二维平面中运动时, 在磁场下电子的运动会展量子化, 电子不再按照原来的能谱运动, 而是形成朗道能级, 实现量子霍尔效应。材料中的电子—电子相互作用

会进一步地诱导分数量子霍尔效应的发生。在半导体的二维材料体系中, 就有可能观察到量子霍尔效应和分数量子霍尔效应。通过量子霍尔效应可以精确地定出精细结构常数, 也可以为质量的标准进行重定义。而对分数量子霍尔效应的研究不但可以加深人们对电子—电子相互作用的理解, 也是实现拓扑量子计算的基础。

除了上述性质, 最有趣的一点就是, 二维材料不光可以从母体材料上理解, 还可以按需把二维材料堆叠到一起, 形成新的结构, 这样的结构称为范德瓦尔斯异质结。这种人工结构大大丰富了材料的属性, 并且可以很方便地制造出自然界并不存在但却性能优异的人工材料。在后文中我们将详细介绍这一点。

## 2 早期的尝试

最初, 一部分物理学家认为二维材料是难以稳定存在的。Landau 和 Peierls 在 1930 年代曾指出, 如果存在严格的二维材料, 它的晶格将由于无法承受由热涨落带来的振动而崩塌<sup>[8, 9]</sup>, 形成其他相对稳定的无序或者三维构型。以碳为例, 计算表明比石墨烯能量更低的三维构型有很多<sup>[10]</sup>, 因此石墨烯看起来不太可能可以单独存在。从熵的角度来思考, 就好比耳机线总是希望绕成一团, 薄薄的一层原子薄膜也总是希望通过皱褶和打卷来增加熵, 更何况微弱的范德瓦尔斯力会让这样的结构更加稳定。在早年的实验中也发现,

许多薄膜材料的熔点随着厚度变小急剧降低。而如果试图生长原子级厚度的薄膜，原子往往会聚集成纳米颗粒而非均匀的薄膜，以此来减小表面张力。另外，通过液相解理石墨可以得到一些石墨卷和石墨团而非石墨烯。那么从现在的角度来看，这些因素为什么没能阻碍二维材料的横空出世呢？原因在于三点：第一，悬浮的二维材料可以通过面外方向的振动和弯曲来实现热力学上的稳定性<sup>[11]</sup>；第二，虽然二维构型的能量比别的构型要高，但是只要不越过构型变换的势垒，二维材料仍然可以稳定存在；第三，二维材料和衬底之间的范德瓦尔斯力可以帮助二维材料避免打卷或者团聚。

实验上获得二维材料的尝试，自1960年代起就开始了，以Frindt为代表的实验学家发展了机械解理技术以及液相解理技术，先后得到了很可能是单层的 $\text{MoS}_2$ (图2(b))，2H相二硫化钽( $2\text{H-TaS}_2$ )，二硫化铌( $\text{NbS}_2$ )，可能是两层的二硒化铌( $\text{NbSe}_2$ )等材料<sup>[12-15]</sup>。他们已经发现了许多非常有意思的现象，诸如薄层 $\text{MoS}_2$ 的吸收光谱与母体材料并不一致<sup>[12]</sup>， $\text{NbSe}_2$ 的超导临界温度随着厚度减小有所降低(图2(a))<sup>[13]</sup>，两层的 $2\text{H-TaS}_2$ 的电荷密度波相变消失等等<sup>[14]</sup>。这些现象即使放在今天也是相当新奇的，然而由于当时的技术条件和学科发展程度所限制，这一系列工作没有得到太多的重视。

1997年，日本学者报道了通过机械解理得到的石墨薄层的输运性质，其最小厚度大约为30 nm，大约100层的厚度<sup>[16]</sup>。2004年Kim利用了粘在AFM针尖上的石墨薄块在衬底上摩擦的方式解理了最薄约10 nm厚的石墨薄层(图2(c))，但仍然离单原子的厚度有着很大的距离<sup>[17]</sup>。而同年，Geim

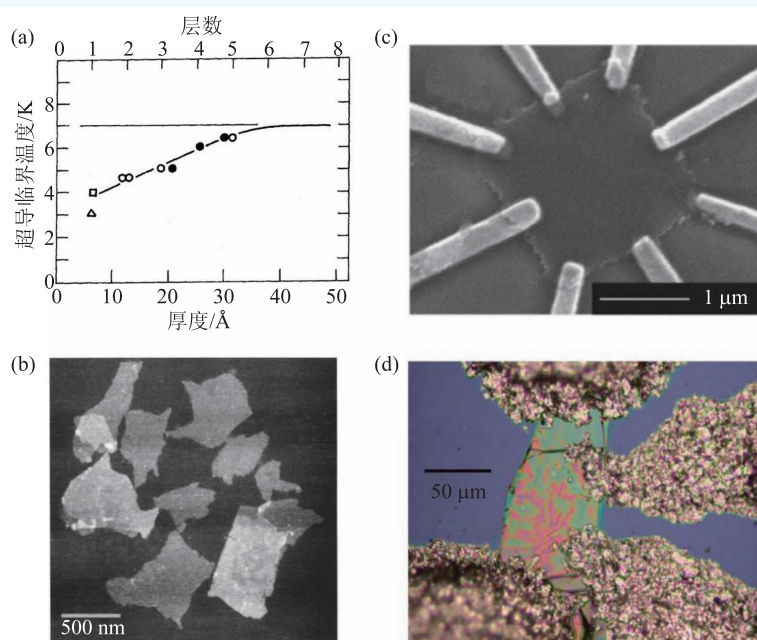


图2 二维材料发展早期的一些代表性工作 (a)1972年，Frindt通过机械解理 $\text{NbSe}_2$ 晶体得到的样品厚度与超导临界温度的关系<sup>[13]</sup>。图中的实心圆点所对应的厚度是根据电阻率推测的，空心圆点所对应的厚度是猜测的；空心方块和空心三角是插层后被认为层间没有耦合的 $\text{TaS}_2$ 与 $\text{NbS}_2$ 的临界温度，作者放在此图中作为比较，试图说明材料层数和超导临界温度的关系(文献[42]中给出了最新的结果)。当时扫描隧道显微镜与原子力显微镜均未被发明，光学摄影必须依靠胶片，因此表征厚度的方法极其有限，但这样的工作无疑是开创性的；(b)1993年，Schumacher等人通过原子力显微镜得到的液相解理的单层 $\text{MoS}_2$ 的形貌图<sup>[84]</sup>；(c)2004年，Kim等人通过石墨纳米铅笔摩擦硅片得到大约10 nm厚的石墨薄层，并成功看到了电场对电阻的调制效应<sup>[17]</sup>；(d)2004年，Geim等人通过胶带将石墨薄层转移到硅片上去，图中所示的是一个实验初期的石墨薄层器件(约20 nm厚)，不规则的电极由银胶制备<sup>[85]</sup>，正是基于这个简单的方法单层石墨烯得以被发现

课题组利用透明胶带对厚块的石墨进行机械解理(图2(d))得到了单层石墨烯<sup>[18]</sup>，随后Geim和Kim课题组在单层石墨烯中观测到了反常量子霍尔效应<sup>[19, 20]</sup>，二维材料领域开始了高速发展。下面，我们将按照材料属性介绍一些典型的二维材料。

### 3 半导体和绝缘体二维材料

实验上最先被关注的二维材料是二维的半导体材料。以石墨烯、六角氮化硼( $h\text{-BN}$ )和半导体型的过渡金属族元素与硫族元素化合物( $\text{MX}_2$ )为代表，由于其稳定性最先被研究。随着技术的进步，在一些不那么稳定的材料，如黑磷、硅烯中，也发现了新奇的性质。

实验上二维材料蓬勃发展的一个很重要的因素就是其广阔的应用前景。曾经有人预言石墨烯将在几十年后代替硅产业，不过目前为止二维材料的研究离这个目标还很远，但已经有一些初步的结果。基于半导体二维材料的场效应管相对于现在的硅基场效应管具有几个非常吸引人的优势：第一，二维材料的沟道厚度仅有一层原子，而且面外无悬挂键，使得器件的尺寸可以做到更小，缺陷也更少，意味着更高的密度和更小的功耗；第二，二维材料非常柔软，可以承受很大程度的变形拉伸，可以用作柔性电路材料；第三，二维材料由于厚度极薄透明度很高，可以制作透明的器件。一开始所有人都把目光集中在石墨烯上，因为石墨烯的某些性能非常优异，在那么多二维材料中，第一个被发现的石墨烯至今仍然保持着多项纪录：最高的迁移率，最稳定的热力学与化学性质，最高的热导率。但它也有着一项致命的缺点，就是零带隙。零带隙意味着无法关断石墨烯沟道，也就无法把石墨烯作为下一代场效应管材料的候选者。研究者花了许多努力试图给

石墨烯打开一个能隙，但对于单层来说，打开带隙意味着需要在原胞内部引入不对称，这种原子尺度的改变是相当困难的，一些化学方法虽然可以打开能隙，但同时也会造成大量缺陷使石墨烯变得难以导通。而在双层石墨烯中，简单的垂直电场就可以破坏晶格的反演对称性从而打开一个能隙<sup>[5]</sup>。可惜这个能隙受到介电材料击穿电压的限制还是太小，无法满足室温下的应用需求。而与这个目标相反的是，经过掺杂的石墨烯的导电性好于任何已知的材料，而且几乎完全透明，只吸收2.3%的可见光<sup>[21]</sup>。石墨烯虽然难以用作场效应管，但却可以作为二维器件的电路而存在。而理想的绝缘体也早已有了候选者，那就是二维六角氮化硼<sup>[22]</sup>。氮化硼具有和石墨相似的晶格结构，但是带隙达到了5.2 eV，是非常好的绝缘体。

在2010年，MoS<sub>2</sub>重新进入了大家的视野。单层的MoS<sub>2</sub>被发现具有1.8 eV的直接带隙<sup>[2]</sup>，而在2011年，高质量的单层MoS<sub>2</sub>场效应管也首次被制备了出来(图3(a))<sup>[6]</sup>，开关比达到10<sup>8</sup>，美中不足的是迁移率偏低，只有大概100 cm<sup>2</sup>/V·s，不过，

这并不妨碍单层MoS<sub>2</sub>成为低功耗器件的候选者。而在2014年，黑磷场效应管也被成功制备(图3(b))<sup>[3]</sup>，10<sup>6</sup>的开关比和1000 cm<sup>2</sup>/V·s的室温迁移率使得黑磷成为下一代晶体管的热门竞争者，更有意思的是，黑磷在平面内具有很大的各向异性，使得电子沿着面内垂直晶相的有效质量相差达到11倍之多<sup>[23]</sup>。然而黑磷的弱点是在大气环境中的不稳定性<sup>[24]</sup>。而另一方面，二维的硅材料硅烯的研究也于2010年取得进展，第一次可以在银衬底上生长出单层的硅烯材料<sup>[25, 26]</sup>。值得注意的是，硅烯(和锗烯)是少有的几种至今还没有母体材料与之对应的二维材料。2015年第一个硅烯场效应管被成功地制备(图3(c))<sup>[27]</sup>，迁移率达到了100 cm<sup>2</sup>/V·s。不过硅烯遇

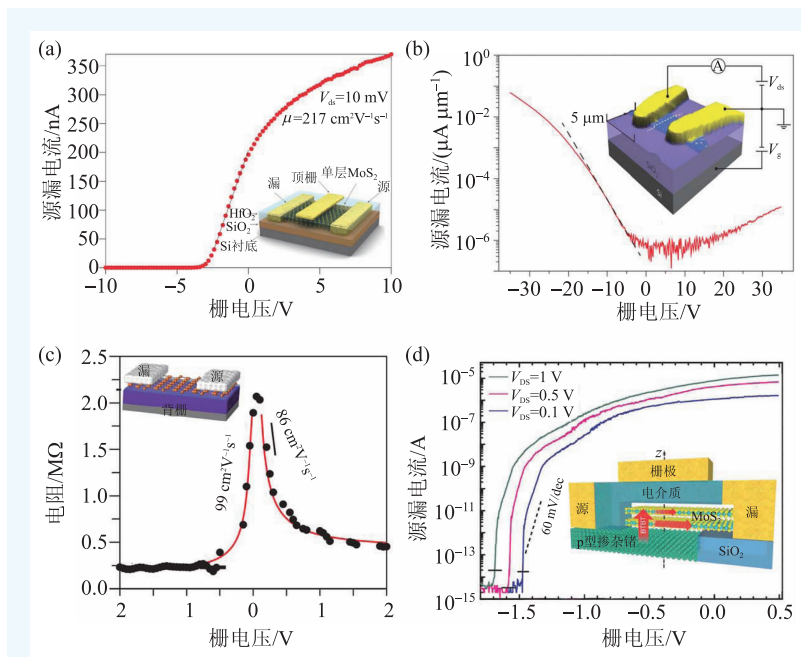


图3 基于二维材料的一些半导体器件 (a)单层二硫化钼晶体管的转移特性曲线以及器件的结构图<sup>[6]</sup>；(b)薄层黑磷晶体管的转移特性曲线以及器件结构<sup>[3]</sup>；(c)单层硅烯晶体管的转移特性曲线以及器件结构<sup>[27]</sup>；(d)由MoS<sub>2</sub>和锗构成的隧穿场效应管的转移特性曲线和器件结构<sup>[28]</sup>

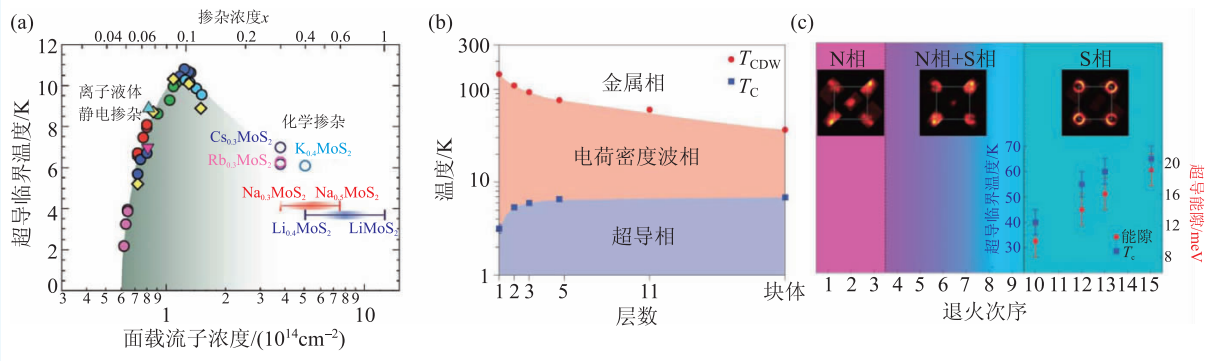


图4 二维超导体 (a)MoS<sub>2</sub>的超导相图,通过离子液体静电掺杂可以实现临界温度高达11 K的二维超导<sup>[40]</sup>; (b)NbSe<sub>2</sub>的相图,随着层数减少,电荷密度波相变温度升高,超导临界温度降低<sup>[42]</sup>; (c)锶钛氧衬底上生长的单层铁硒的相图,可以看到随着退火次序的增加,掺杂浓度不断提高,最高的超导临界温度可以达到65 K<sup>[86]</sup>

到的问题是,过小的能隙和水氧环境中的不稳定性,因此,尽管硅工业界对硅烯报以厚望,但如何真正解决这些问题仍然是很大的挑战。

除了传统的金属氧化物半导体场效应管,一些新型器件结构也由于二维材料的发展而实现突破。由MoS<sub>2</sub>和锗构成的隧穿场效应管就是一个典型的例子(图3(d))<sup>[28]</sup>。原子级平整的界面以及两个原子层的厚度使得只要很小的偏压就可以开启锗与MoS<sub>2</sub>之间的带间隧穿,其亚阈值摆幅突破了金属氧化物半导体场效应管的理论极限。而双层石墨烯以及MoS<sub>2</sub>中的谷自旋流可以作为信息载体来实现新型的器件<sup>[29, 30]</sup>,目前谷自旋场效应管的原型已经在双层石墨烯和MoS<sub>2</sub>中实现<sup>[31-33]</sup>。

除了上述由二维半导体材料构成的器件,二维半导体本身的物理性质也是当前研究的一个重点,最重要的就是量子霍尔效应和分数量子霍尔效应的研究。在石墨烯中,首次发现了狄拉克费米子的半整数量子霍尔效应以及 $\pi$ 贝里相位<sup>[19, 20]</sup>。而在悬浮的石墨烯样品中,分数量子霍尔效应也在随后被观察到<sup>[34, 35]</sup>。在以氮化硼为衬底的高质量双层石墨烯中,其分数态可以通过电场进行调控<sup>[36, 37]</sup>。通过面内磁场改变自旋取向,量子自旋霍尔效应也在石墨烯体系中第一次被实现<sup>[38]</sup>。随石墨烯之后,量子霍尔效应也在黑磷中被观测到<sup>[39]</sup>。而在半导体型的MX<sub>2</sub>化合物中,量子霍尔效应却迟迟没有报道,主要的原因在于很难找到一个合适的电极材料来得到足够好的欧姆接触,

这也是限制这类MX<sub>2</sub>场效应管器件性能的主要原因之一。

#### 4 金属及强关联二维材料

近几年来由于制备工艺的进步,越来越多的金属型二维材料也开始进入人们的视野。而离子液体和电解质栅压调控技术的发展也使得不仅仅是半导体型的二维材料,金属型的二维材料也可以被很大程度地调控,从而实现对不同物相的控制。实验发现,金属型的二维材料一般都比较活泼,相对于大多数半导体型的二维材料更容易在大气中变质。随着手套箱内制备器件方法的发展、预蒸镀电极方法的应用以及材料转移与封装技术的成熟,越来越多的金属型二维材料的性质开始被一一揭示。以过渡金属族元素与硫族元素化合物为例,由离子液体实现静电掺杂的MoS<sub>2</sub>具有高达11 K的超导转变温度,比任何经由化学掺杂的MoS<sub>2</sub>超导体都要高(图4(a))<sup>[40]</sup>。2H-TaS<sub>2</sub>随着层数的变薄超导转变温度升高<sup>[41]</sup>,而NbSe<sub>2</sub>随着层数变薄超导转变温度降低,电荷密度波相变温度升高(图4(b))<sup>[42]</sup>。1T-TaS<sub>2</sub>随着层数变薄其电荷密度波相发生了显著的变化,其薄层相变是否发生与降温速度有关<sup>[43-45]</sup>。低温下1T-TaS<sub>2</sub>是否发生Mott相变,被认为和层间堆叠的次序有关<sup>[46, 47]</sup>。而由电解质栅压调控技术实现的锂离子插层的1T-TaS<sub>2</sub>,其物相可以从莫特绝缘体一直调控到超

导体<sup>[43]</sup>。对于薄层的二硒化钛(TiSe<sub>2</sub>)，相似的效应也可以通过离子液体对其静电掺杂来实现<sup>[48]</sup>。另外，在MoS<sub>2</sub>和NbSe<sub>2</sub>中发现了伊辛超导存在的迹象<sup>[49-51]</sup>，即由于自旋轨道耦合效应产生的等效磁场把自旋锁定在面外方向，使得其二维超导很难被面内方向的外加磁场破坏。而NbSe<sub>2</sub>和ZrNCl中的二维超导被磁场抑制后也未依照二维体系不存在金属态的预言进入绝缘态，而是进入了一个新的物态——玻色金属态<sup>[52, 53]</sup>。如此种种的新发现如雨后春笋般层出不穷。

而在高温超导体方面，被石墨烯保护的单层的铋锶钙铜氧(Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>)具有80 K以上的超导转变温度<sup>[54]</sup>，薄层的铁硒(FeSe)和锂铁氢氧铁硒((Li, Fe)OHFeSe)样品经过锂离子插层或者离子液体的调控也可以得到46 K的超导转变温度<sup>[55-57]</sup>，随着插层浓度的提高，超导相过后还发现了一个全新的绝缘相<sup>[55]</sup>。而除了解理得到的二维晶体，通过分子束外延方法生长的几层的铜基超导体通过离子液体的掺杂也实现了可逆的二维超导到绝缘体的转变。有意思的是，空穴型的镧铜氧(La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>)在超导相到绝缘相的临界电阻正好是对量子电阻<sup>[58]</sup>，而电子型的镨铜氧(Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>)的临界电阻远小于对量子电阻<sup>[59]</sup>，这很可能暗示了空穴和电子掺杂的铜基超导体的超导电性具有不同的来源。另外，近年来在铁基超导领域的一大突破就是在锶钛氧(SrTiO<sub>3</sub>)上生长的单层FeSe具有超过65 K甚至100 K的超导转变温度(图4(c))<sup>[60, 61]</sup>，大大挑战了传统上BCS超导体的临界温度上限。有理论认为SrTiO<sub>3</sub>表面的声子模式将大大增强单层FeSe中的超导配对强度，再加以STO对FeSe薄膜的掺杂效应，从而使临界温度升高<sup>[62]</sup>。不管是自上而下的解理方法还是由下而上的生长方法，对于二维体系与界面的超导电性的研究都正方兴未艾。

## 5 范德瓦尔斯异质结

在前文中我们提起过，将不同的二维材料堆叠在一起，可以形成由范德瓦尔斯作用维系的双

层甚至多层人工材料。这样的材料被称为范德瓦尔斯异质结。性质迥异的二维材料堆叠到一起之后可以得到令人惊奇的物理性质。近乎无限丰富的可能性使得范德瓦尔斯异质结的重要性甚至高过了二维材料本身，因为这样的技术使人类对材料的设计变得前所未有的简单。

对于范德瓦尔斯异质结的开创性工作始于Hone组。2010年Hone组报道了将石墨烯通过高聚合物转移到薄层氮化硼上的湿法转移技术<sup>[63]</sup>。由于氮化硼本身就是二维晶体，其平整度远高于二氧化硅衬底，因此，转移到氮化硼上的石墨烯的迁移率提高了近两个数量级。随后，Hone组又进一步发展了干法拾取转移技术(图5(a))<sup>[64]</sup>，将石墨烯封装到两片薄层氮化硼之间，使得石墨烯的迁移率达到了声子散射的理论极限，样品的平均自由程仅由样品的尺寸决定。正是由于这些转移技术的发展，才使得范德瓦尔斯异质结被成功制备出来(图5(b))。

最早的范德瓦尔斯异质结就是上述的石墨烯—氮化硼异质结。而进一步的研究发现，氮化硼的作用不仅仅只是一层高质量的介电材料。实验中发现，石墨烯和氮化硼之间会由于晶格的尺寸和角度不匹配的原因，形成周期性的摩尔晶体(图5(c))<sup>[65]</sup>。当石墨烯和氮化硼晶向完全对齐时，摩尔晶格的周期最大，约为14 nm，随着晶向夹角变大，周期迅速变小。而石墨烯中的电子运动也会受到摩尔晶格势的调制。石墨烯在狄拉克点的简并会被打开，形成一个能隙，而由于能带在摩尔晶格中的折叠，在费米面下方还会进一步出现两度简并的二阶狄拉克点，并打开一个很小的带隙。在高磁场下，这样的摩尔晶格也给我们带来了惊喜。一般材料的晶体势场的空间周期小于1 nm，在10 T的磁场下，电子回旋运动的半径大于7 nm，这个尺度下晶格势场的作用早已被抹平，因此对电子的朗道量子化没有任何影响。而在石墨烯—氮化硼构成的摩尔晶体中，由于电子回旋运动的磁长度(4 T磁场下约为12.5 nm)与摩尔晶格的尺寸在一个数量级，电子的回旋运动将受到晶体场的影响，因此第一次观察到了由Hofstadter预言的分形朗道量子化，即Hofstadter蝴蝶

(图5(d))<sup>[66-68]</sup>。在极高质量的石墨烯—氮化硼摩尔晶体中，可以观察到二维电子气的分形能谱，即分形量子霍尔效应甚至分形分数量子霍尔效应。

而氮化硼的作用除了提供一个均匀的介电环境，还可以作为很好的封装材料来隔绝外部环境对于二维材料的影响。比如对水氧敏感的黑磷经过氮化硼的封装之后其迁移率大大提高，从而观测到了量子霍尔效应<sup>[39]</sup>。薄层的1T-TaS<sub>2</sub>和NbSe<sub>2</sub>经过封装防止了表面的氧化，测量得到其本征的奇异性质<sup>[45, 52]</sup>。更有意思的是，薄层的氮化硼虽然可以防止敏感二维材料的污染，但是电子仍然可以依靠隧穿通过氮化硼。由单层的氮化硼覆盖的黑磷样品仍然可以依靠隧穿导通，并且可以观察到高质量的量子震荡<sup>[69]</sup>。而在两层晶格转角相差几度的石墨烯之间插入薄薄的几层氮化硼，可以观察到共振隧穿效应和负微分电导<sup>[70]</sup>。

由n型半导体二维材料和p型半导体二维材料堆叠在一起就构成了原子级的PN结。在由单层的n型MoS<sub>2</sub>和单层的p型WSe<sub>2</sub>构成的PN结中观测到了二极管效应以及光伏效应(图5(e))<sup>[71]</sup>。

但与传统的体材料构成的PN结不同，这样的原子级PN结的通断并不是依靠控制耗尽层的厚度来实现的，其导通性完全由异质结之间主要载流子的隧穿复合决定。而如果对这样的PN结进行光照激发电子—空穴对，由于能带排列的原因，电子会进入n型的MoS<sub>2</sub>而空穴会进入p型的WSe<sub>2</sub>。实验上发现，在MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>体系中，光照后的电荷转移可以在50 fs以内发生<sup>[72]</sup>，这样高速的响应使得这一类范德瓦尔斯PN结在光探测中具有很大的潜力。另外，空穴与电子在空间上的分离大大降低了激子复合率，使得激子的寿命得以延长。实验上观测到MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>中的激子寿命可以达到1.8 ns<sup>[73]</sup>，使得这样的结构可能将被应用在光

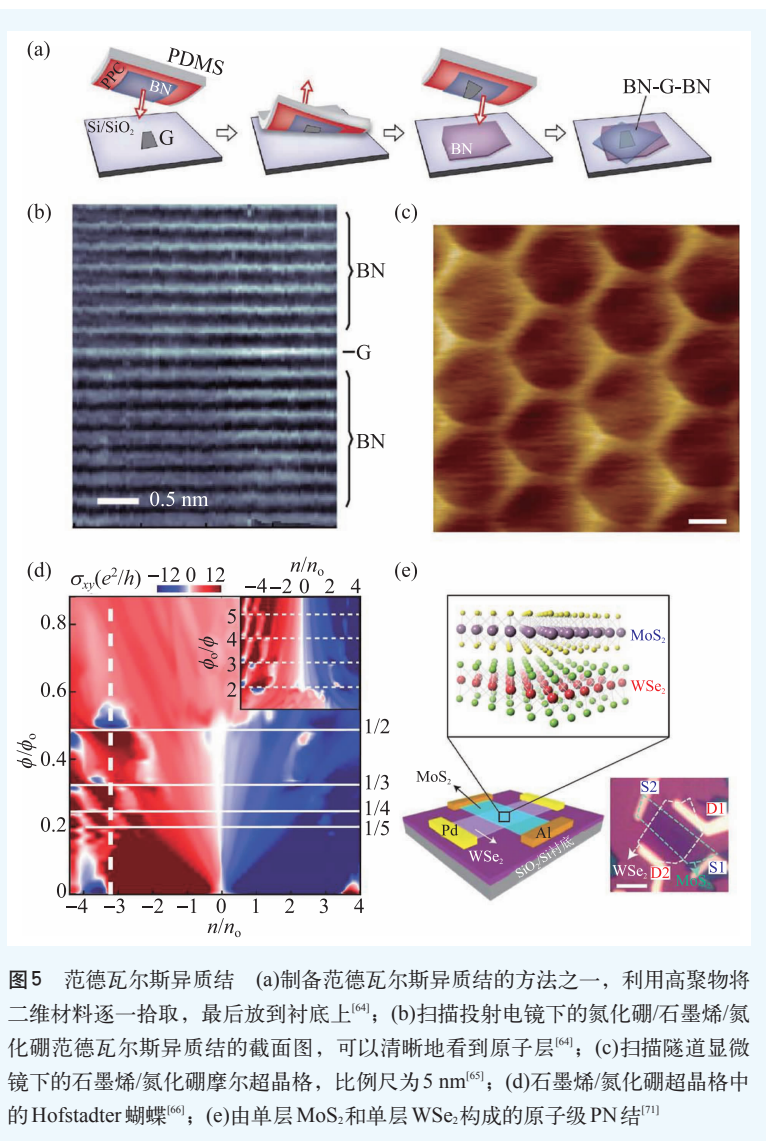


图5 范德瓦尔斯异质结 (a)制备范德瓦尔斯异质结的方法之一，利用高聚物将二维材料逐一拾取，最后放到衬底上<sup>[64]</sup>；(b)扫描投射电镜下的氮化硼/石墨烯/氮化硼范德瓦尔斯异质结的截面图，可以清晰地看到原子层<sup>[64]</sup>；(c)扫描隧道显微镜下的石墨烯/氮化硼摩尔超晶格，比例尺为5 nm<sup>[65]</sup>；(d)石墨烯/氮化硼超晶格中的Hofstadter蝴蝶<sup>[66]</sup>；(e)由单层MoS<sub>2</sub>和单层WSe<sub>2</sub>构成的原子级PN结<sup>[71]</sup>

收集领域。实验上，为了突破PN结两端材料迁移率不够高的限制，Kim实验室通过堆叠一层石墨烯作为MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> PN结的导电电极，在532 nm波段得到了32%的光电转换效率<sup>[71]</sup>。而在MoS<sub>2</sub>/GaTe PN结中，473 nm波段的光电转换效率更是达到了60%<sup>[74]</sup>。

除了由半导体构成的范德瓦尔斯材料，在超导二维材料NbSe<sub>2</sub>和双层石墨烯的范德瓦尔斯界面也发现了与普通超导金属界面不一样的镜面安德烈夫反射<sup>[75]</sup>。对于普通的金属而言，费米面所在的能带到带顶的能量尺度远高于超导能隙，因此只能发生带内的反向安德烈夫反射，从超导体入射一个电子到金属的表面，将按照电子入射的反

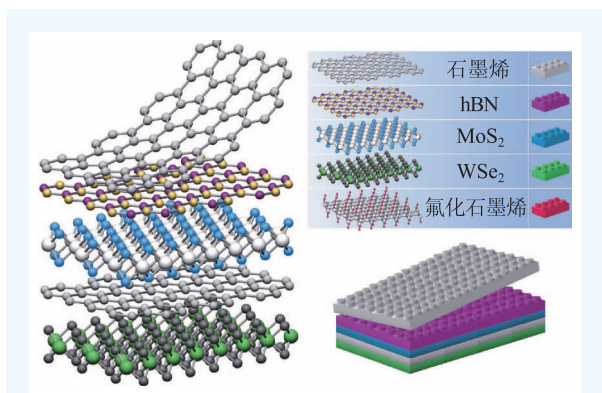


图6 原子层的乐高：范德瓦尔斯异质结。由不同性质的二维材料按照需求堆叠在一起，形成人工新材料。范德瓦尔斯异质结在未来拥有无限的潜力和可能性<sup>[83]</sup>

向轨迹出射一个空穴。而对双层石墨烯来说，其带隙几乎为零，远小于超导能隙，此时入射一个电子就可以实现带间安德烈夫反射，出射空穴与入射电子的轨迹以界面为法线，成镜面对称。通过门电压来调控石墨烯的费米面，就可以选择是发生普通的带内安德烈夫反射还是带间安德烈夫反射。

上述二维范德瓦尔斯材料的例子仅仅是无限多可能性中最先被发现的一些代表。目前对于范德瓦尔斯材料的研究正处于升温阶段。随着转移技术的成熟和新想法的不断涌现，可以预见越来越多的范德瓦尔斯体系将进入我们的视野，而二维材料领域除了研究二维材料本身的性质和物理，也开始向人工材料设计这个方向努力。

## 6 总结与展望

由于篇幅的原因，本文没有介绍二维材料和

范德瓦尔斯异质结的生长，能否以低成本生长大面积高质量的二维材料关系到其是否在实际应用上有足够的前景，而目前，大面积高质量的石墨烯、MX<sub>2</sub>等材料均已经能够被可控生长<sup>[76, 77]</sup>，面内以及面外的石墨烯/氮化硼异质结、MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>异质结也都可以运用化学气相沉积方法生长<sup>[78-80]</sup>，从而为实现二维电路和二维器件奠定了基础。而硅烯、锗烯、锡烯等材料只能通过分子束外延生长得到<sup>[25, 81, 82]</sup>，大规模的制备还不是很成熟。对于二维黑磷，目前仍然没有大规模单晶生长的报道。

二维材料领域发展至今，随着技术和工艺的进步，越来越多的二维材料的性质被人们一一揭示，它们中有些在实际应用上具有极大的潜力，有些大大拓宽了我们对于二维体系中的物理的认知。对于二维材料的研究也催生了一批新的研究热点，比如材料的拓扑性质。许多实验上的新发现也已不再局限于二维平面内，而是向三维世界拓展：在二维材料领域发展的许多工艺和方法也可以拿来研究体材料或者一些薄膜材料；而另一方面我们的目标已经不仅仅满足于原生的二维材料，而是已经逐渐迈向了创造自然界并不存在的人工范德瓦尔斯材料上去。Geim很巧妙地把范德瓦尔斯异质结比作原子层的乐高(图6)<sup>[83]</sup>。我们把材料解理到极致，再按我们的需要将其重新组合，以得到我们需要的性质。二维材料发展的终极目标，在于将每一个表面、每一个原子层物尽其用，随心所欲构造我们需要的结构和功能。显然，要实现这个目标还需要很多的努力。

## 参考文献

- [1] Xiao D, Liu G B, Feng W *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 108: 196802
- [2] Mak K F, Lee C, Hone J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 105: 136805
- [3] Li L, Yu Y, Ye G J *et al.* Nat. Nanotechnol., 2014, 9: 372
- [4] Liu H, Neal A T, Zhu Z *et al.* ACS Nano, 2014, 8: 4033
- [5] Zhang Y, Tang T T, Girit C *et al.* Nature, 2009, 459: 820
- [6] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J *et al.* Nat. Nanotechnol., 2011, 6: 147
- [7] Ueno K, Shimotani H, Yuan H *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2014, 83: 032001
- [8] Peierls R. Ann. Inst. Henri Poincaré, 1935, 5: 177
- [9] Landau L. Phys. Z. Sowjetunion, 1937, 11: 26
- [10] Toma'nek D, Zhong W, Krastev E. Phys. Rev. B, 1993, 48: 15461
- [11] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I *et al.* Nature, 2007, 446: 60
- [12] Frindt R F. Phys. Rev., 1965, 140: 536
- [13] Frindt R F. Phys. Rev. Lett., 1972, 28: 299
- [14] Liu C, Singh O, Joensen P *et al.* Thin Solid Films, 1984, 113: 165
- [15] Joensen P, Frindt R F, Morrison S R. Mater. Res. Bull., 1986, 21: 457



- [16] Ohashi Y, Koizumi T, Yoshikawa T *et al.* Tanso, 1997, 1997: 235
- [17] Zhang Y, Small J P, Amori M E S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2005, 94: 176803
- [18] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* Science, 2004, 306: 666
- [19] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* Nature, 2005, 438: 197
- [20] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L *et al.* Nature, 2005, 438: 201
- [21] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N *et al.* Science, 2008, 320: 1308
- [22] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2005, 102: 10451
- [23] Ling X, Wang H, Huang S *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci., 2015, 112: 4523
- [24] Favron A, Gaufrès E, Fossard F *et al.* Nat. Mater., 2015, 14: 826
- [25] Lalmi B, Oughaddou H, Enriquez H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2010, 97: 223109
- [26] Aufray B, Kara A, Vizzini S *et al.* Appl. Phys. Lett., 2010, 96: 183102
- [27] Tao L, Cinquanta E, Chiappe D *et al.* Nat. Nanotechnol., 2015, 10: 227
- [28] Sarkar D, Xie X, Liu W *et al.* Nature, 2015, 526: 91
- [29] Xiao D, Yao W, Niu Q. Phys. Rev. Lett., 2007, 99: 236809
- [30] Yao W, Xiao D, Niu Q. Phys. Rev. B, 2008, 77: 235406
- [31] Wu S, Ross J S, Liu G B *et al.* Nat. Phys., 2013, 9: 149
- [32] Sui M, Chen G, Ma L *et al.* Nat. Phys., 2015, 11: 1027
- [33] Shimazaki Y, Yamamoto M, Borzenets I V *et al.* Nat. Phys., 2015, 11: 1032
- [34] Bolotin K I, Ghahari F, Shulman M D *et al.* Nature, 2009, 462: 196
- [35] Du X, Skachko I, Duerr F *et al.* Nature, 2009, 462: 192
- [36] Maher P, Wang L, Gao Y *et al.* Science, 2014, 345: 61
- [37] Kou A, Feldman B E, Levin A J *et al.* Science, 2014, 345: 55
- [38] Young A F, Sanchez-Yamagishi J D, Hunt B *et al.* Nature, 2014, 505: 528
- [39] Li L, Yang F, Ye G J *et al.* Nat. Nanotechnol., 2016, 11: 593
- [40] Ye J T, Zhang Y J, Akashi R *et al.* Science, 2012, 338: 1193
- [41] Navarro-Moratalla E, Island J O, Mañas-Valero S *et al.* Nat. Commun., 2016, 7: 11043
- [42] Xi X, Zhao L, Wang Z *et al.* Nature Nanotechnol., 2015, 10: 765
- [43] Yu Y J, Yang F Y, Lu X F *et al.* Nat. Nanotechnol., 2015, 10: 270
- [44] Yoshida M, Zhang Y, Ye J *et al.* Sci. Rep., 2014, 4: 7302
- [45] Tsen A W, Hovden R, Wang D Z *et al.* ArXiv: 150503769, 2015
- [46] Ma L, Ye C, Yu Y *et al.* Nat. Commun., 2016, 7: 10956
- [47] Cho D, Cheon S, Kim K S *et al.* ArXiv: 150500690, 2015
- [48] Li L J, O'Farrell E C T, Loh K P *et al.* Nature, 2016, 529: 185
- [49] Saito Y, Nakamura Y, Bahramy M S *et al.* Nat. Phys., 2016, 12: 144
- [50] Lu J M, Zheliuk O, Leermakers I *et al.* Science, 2015, 350: 1353
- [51] Xi X, Wang Z, Zhao W *et al.* Nat. Phys., 2015, 12: 139
- [52] Tsen A W, Hunt B, Kim Y D *et al.* Nat. Phys., 2016, 12: 208
- [53] Saito Y, Kasahara Y, Ye J *et al.* Science, 2015, 350: 409
- [54] Jiang D, Hu T, You L *et al.* Nat. Commun., 2014, 5: 5708
- [55] Lei B, Xiang Z J, Lu X F *et al.* Phys. Rev. B, 2016, 93: 060501
- [56] Shiogai J, Ito Y, Mitsuhashi T *et al.* Nat. Phys., 2016, 12: 42
- [57] Lei B, Cui J H, Xiang Z J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2016, 116: 077002
- [58] Bollinger A T, Dubuis G, Yoon J *et al.* Nature, 2011, 472: 458
- [59] Zeng S W, Huang Z, Lv W M *et al.* Phys. Rev. B, 2015, 92: 020503
- [60] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H *et al.* Chin. Phys. Lett., 2012, 29: 037402
- [61] Ge J F, Liu Z L, Liu C *et al.* Nat. Mater., 2015, 14: 285
- [62] Lee J J, Schmitt F T, Moore R G *et al.* Nature, 2014, 515: 245
- [63] Dean C R, Young A F, Meric I *et al.* Nat. Nanotechnol., 2010, 5: 722
- [64] Wang L, Meric I, Huang P Y *et al.* Science, 2013, 342: 614
- [65] Yankowitz M, Xue J, Cormode D *et al.* Nat. Phys., 2012, 8: 382
- [66] Dean C R, Wang L, Maher P *et al.* Nature, 2013, 497: 598
- [67] Ponomarenko L A, Gorbachev R V, Yu G L *et al.* Nature, 2013, 497: 594
- [68] Hunt B, Sanchez-Yamagishi J D, Young A F *et al.* Science, 2013, 340: 1427
- [69] Cao Y, Mishchenko A, Yu G L *et al.* Nano Lett., 2015, 15: 4914
- [70] Britnell L, Gorbachev R V, Geim A K *et al.* Nat. Commun., 2013, 4: 1794
- [71] Lee C H, Lee G H, van der Zande A M *et al.* Nat. Nanotechnol., 2014, 9: 676
- [72] Hong X, Kim J, Shi S F *et al.* Nat. Nanotechnol., 2014, 9: 682
- [73] Rivera P, Schaibley J R, Jones A M *et al.* Nat. Commun., 2015, 6: 6242
- [74] Wang F, Wang Z, Xu K *et al.* Nano Lett., 2015, 15: 7558
- [75] Efetov D K, Wang L, Handschin C *et al.* Nat. Phys., 2016, 12: 328
- [76] Li X, Cai W, An J *et al.* Science, 2009, 324: 1312
- [77] Kang K, Xie S, Huang L *et al.* Nature, 2015, 520: 656
- [78] Levendorf M P, Kim C J, Brown L *et al.* Nature, 2012, 488: 627
- [79] Yang W, Chen G, Shi Z *et al.* Nat. Mater., 2013, 12: 792
- [80] Gong Y, Lin J, Wang X *et al.* Nat. Mater., 2014, 13: 1135
- [81] Dávila M E, Xian L, Cahangirov S *et al.* New J. Phys., 2014, 16: 095002
- [82] Zhu F, Chen W, Xu Y *et al.* Nat. Mater., 2015, 14: 1020
- [83] Geim A K, Grigorieva I V. Nature, 2013, 499: 419
- [84] Schumacher A, Scandella L, Kruse N *et al.* Surf. Sci. Lett., 1993, 289: L595
- [85] Geim A K. Rev. Mod. Phys., 2011, 83: 851
- [86] He S, He J, Zhang W *et al.* Nat. Mater., 2013, 12: 605