

# 二维材料领域的“新大陆” ——范德瓦尔斯异质结

姚顺宇 王二印 周树云<sup>†</sup>

(清华大学物理系 北京 100084)

2017-03-19收到

<sup>†</sup> email: syzhou@mail.tsinghua.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20170508

乐高积木也许是每个孩子童年时最着迷，也是最能发挥想象力和创造力的益智玩具。虽然利用的是最简单的素材和最简单的结合方式，但是从这些简单的积木块出发，发挥创造力，却可以搭建出各种令人惊叹不已的作品。对物理和材料学家来说，自然界中的二维材料就是极好的乐高积木块；把不同的二维材料通过弱范德瓦尔斯作用力(存在于中性分子或原子之间的弱相互作用)堆叠在一起形成的“范德瓦尔斯异质结”，就是他们眼中最有趣的乐高作品，也是带给他们无穷研究乐趣的“新大陆”。

清华大学物理系周树云研究组利用角分辨光电子谱，首次直接探测到经典范德瓦尔斯异质结——石墨烯/氮化硼——的能带调制，发现了由于超晶格周期势调制导致的

次级狄拉克锥和由空间反演对称性破缺导致的能隙。相关文章以题为“Gaps induced by inversion symmetry breaking and second-generation Dirac cones in graphene/hexagonal boron nitride”于2016年12月1日正式发表(2016年8月在线发表)在*Nature Physics*杂志上。本文将以此一发现为引子，介绍新型范德瓦尔斯异质结这个二维材料研究领域的新大陆。

## 1 二维材料——物理学家眼中的乐高积木块

对于生活在三维世界的我们，日常所接触的基本都是三维物品，但是，在我们的世界中，存在着一些特殊的乐高“积木块”，称为二维材料。二维材料层与层之间只有非

非常微弱的范德瓦尔斯作用力。二维材料可以形象地看成是由一页一页纸堆成的一本书。一张纸是很容易从书本中撕下来的，那么单层二维材料能否从其块材中抽取出来呢？这么简单的想法一度是被理论学家否定的，因为单层二维材料中的热涨落大于材料能够承受的极

限，因此不能稳定存在。直到2004年，曼彻斯特大学的安德烈·海姆教授研究组利用胶带从块材石墨上机械剥离的方法成功制备出单层石墨烯<sup>[3]</sup>，这个预言才被打破。单层石墨烯的发现让物理学家们激动不已，而安德烈·海姆也因此获得了2010年的诺贝尔物理学奖。至今，二维材料已经形成了一个庞大的家族，而这些材料就像是一块块的乐高积木块，等待科学家们的搭建。

## 2 经典的乐高积木作品——石墨烯/氮化硼异质结

本文主要介绍由石墨烯和氮化硼构成的异质结，可以说这是最为经典的“乐高作品”。石墨烯是二维材料中的“明星”，它拥有很多优秀的性质，其中对电子器件应用来说至关重要，它具有很高的电子迁移率，因此一度被认为有望替代硅作为新一代电子元件的材料。这些都来源于它独特的“基因”——具有线性色散关系的狄拉克锥(能量 $E$ 和动量 $k_x$ 和 $k_y$ 空间形成锥状色散关系，图2)。这个优点同时也成为了它的短板：它是一个零能隙材料，这使得石墨烯一直处于导通的状态，也意味着我们无法让石墨烯制备的电子器件具有稳定的“0”和“1”两种状态<sup>[4]</sup>。显然，这将严重限制石墨烯的应用。那么如何改良

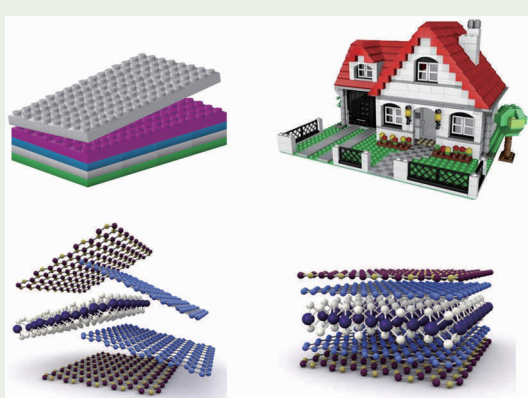


图1 乐高积木块可以搭建出令人惊叹的作品。不同二维材料人工组装起来，可以实现单个材料所不具备的新性质(引自文献[1, 2])

石墨烯的能带结构使其突破这个瓶颈呢？联想起具有优良性状的杂交水稻，我们试想将石墨烯与其他二维材料堆叠在一起能否让其“基因”和性质发生改变呢？

如同需要选择两种性能互补的水稻品种进行杂交一样，我们要选择的二维材料既要保持石墨烯本身良好的电学性质，又能够改变石墨烯特定的“基因序列”使其打开能隙。石墨烯的近亲——氮化硼是一个很好的选择。氮化硼由于其良好的透光性，也被称为“白色石墨烯”。它和石墨烯结构相似，原子都呈蜂巢状排列，晶格常数与石墨烯相差1.8%。不同的是，氮化硼是一个极佳的绝缘体，具有高达约6 eV的能隙，这能够保证氮化硼作为衬底时，不会影响其上的器件性能。最神奇的是，当石墨烯置于氮化硼上方的时候，由于氮化硼的影响，石墨烯在狄拉克点附近的“基因”有望发生“突变”，打开能隙。简单来说，固体材料的很多性质是由其特定的晶格排列和对称性决定的。石墨烯中的狄拉克锥就是由其空间反演对称性保护的，如果破坏了这种对称性，狄拉克锥处就能打开能隙。如图3所示，石墨烯本身是空间反演对称的，而氮化硼由于B原子和N原子分别位于原点两边的对称位置，因此是空间反演不对称的。当石墨烯置于氮化硼上方的时候，其空间反演对称性就被神奇地破坏掉了。

其实氮化硼上的石墨烯“突变”的“基因”不止于此。由于石墨烯和氮化硼的晶格常数差1.8%，它们堆垛在一起会形成新的超周期性，这类类似于我们熟悉的将两种不同格子放在一起形成的摩尔条纹。这种超周期类似于石墨烯的晶格周

期，也会产生能带结构，其直接结果就是在石墨烯狄拉克锥的周围形成了复制的次级狄拉克锥。它们就像狄拉克锥的缩小版一样。在磁场下，原始的狄拉克锥和次级狄拉克锥表现出类似的行为（朗道能级，图4左）。这种自相似现象可以类比于分形几何学中有趣的图形。一个典型的例子是雪花，当把它分割之后再行放大，它的局部与整体仍然具有相似性<sup>[5]</sup>。

### 3 范德瓦尔斯异质结的能带结构及实验上的挑战

石墨烯/氮化硼异质结的自相似能谱的根源，来源于能带结构的变化<sup>[7]</sup>。固体材料中的能带指的是电子的能量和动量的关系  $E(k)$ ，能带结构在固体物理中的地位就好比基因在生物学中的地位一样，固体的很多性质都可以追溯到它的能带结构。如同生物学家希望对发生基因突变的生物进行基因测序，以了解它们突变的基源，材料学家希望研究新材料的“基因”——能带结构来理解其中的物理。针对石墨烯/氮

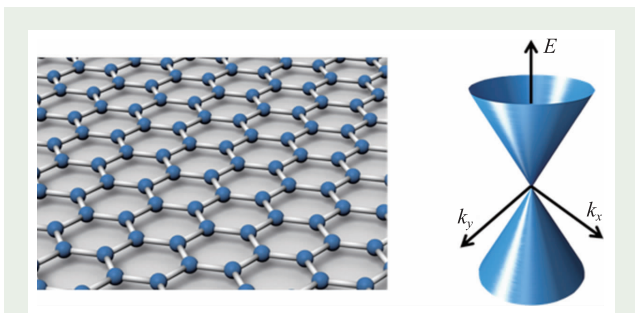


图2 石墨烯原子结构及其线性狄拉克锥状能带结构

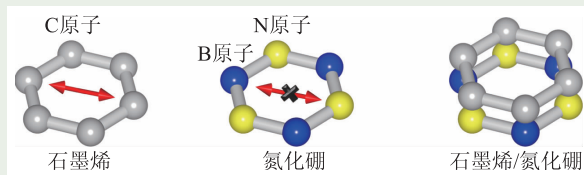


图3 具有空间反演对称性的石墨烯、空间反演不对称的氮化硼和石墨烯/氮化硼异质结

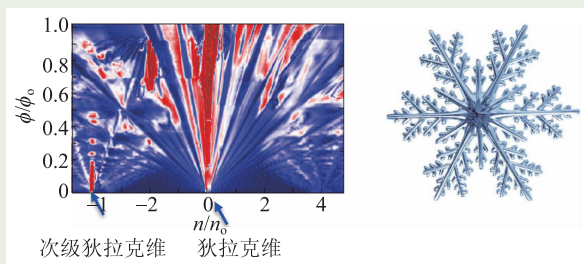


图4 石墨烯/氮化硼中观测到的自相似行为(引自文献[6])和自然界中雪花呈现的自相似分形行为([http://www.chachaba.com/news/zhuanti/christmas/tupian/20101221\\_18789.html](http://www.chachaba.com/news/zhuanti/christmas/tupian/20101221_18789.html))

化硼异质结，理论家们已经建立了一个很好的通用模型来计算这个异质结体系中的能带结构，但是要描述这样的体系，需要引进若干个参数。这些参数无法从理论上直接确定，而且选取不同的参数可以得到迥异的结果，因此实验测量结果就显得更加迫切。那么实验上如何测量突变的“基因”（能带结构）呢？最初，材料学家利用材料的导电性质来了解其能带结构。形象的说，电子就好比河流中的水，材料的导电性好比水流的大小，电子越多材料的导电性越好。当费米能远离狄拉克点时，石墨烯中的电子密度较高，电导率较高(电阻较低)；而当

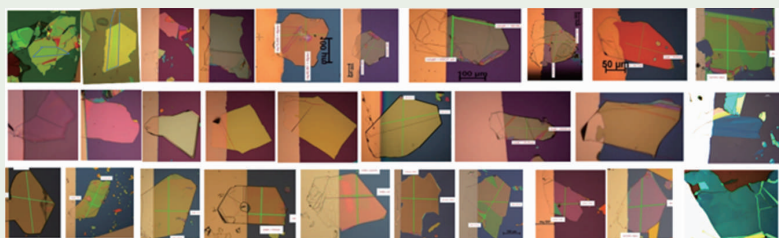


图5 实验中测量的部分样品

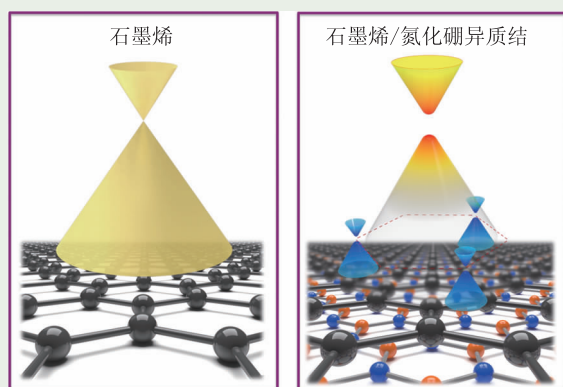


图6 石墨烯中的狄拉克锥能带结构和石墨烯/氮化硼中经过调制形成的新的能带结构

费米能刚好位于狄拉克点时，电子密度较低，电阻较高。因此，实验中我们通过调控电压来改变石墨烯的电子密度，就会发现电阻出现了两个峰值，而这个额外的峰的出现可以断定出现了次级狄拉克锥。但这还远远不够，因为虽然我们看到了来自次级狄拉克锥的信号，却如同管中窥豹，很多我们关注的关键物理问题，还是没有得到解决。例如，石墨烯/氮化硼异质结中到底有没有能隙？次级狄拉克锥到底在动量空间的哪些区域？

在这方面，角分辨光电子谱 (ARPES) 具有明显的优势。利用光电效应把材料中的电子激发出来，通过测量光电子的能量和动量，我们可以直接探测到材料的能带。这样，无论是能隙还是次级狄拉克锥，都将一目了然。这么重要的一个问题为什么没有更早得到解决呢？这里的挑战性有几个方面。首

先，通过人工转移机械剥离的样品得到的石墨烯/氮化硼异质结的尺寸通常小于实验测量的光斑，因此信号较弱而且不容易找到样品，给实验测量带来了很大的挑战。更为重要的是，因为狄拉克锥和次级狄拉克锥的距离非常接近，要想在实验上把它们区分开来，需要有极好的数据，这也相应要求质量很高的样品和处理得极其干净的表面。能不能把样品处理干净，是决定能不能测量到能带结构的关键瓶颈。这两个方面的挑战使得异质结的能带结构的研究，注定是一块不容易啃的“硬骨头”。

#### 4 新大陆上的第一次“登陆”

2013年底，在“求是杰出青年学者奖”颁奖典礼的晚宴上，张远波对周树云谈到了他和张广宇一起合作的这个有趣的体系——石墨烯/氮化硼异质结。虽然预料到这个课题很有挑战性，但是周树云和她的学生还是决定努力试一试。在经过几个月的实验准备之后，2014年春天开始了第一次实验。他们很欣喜地发现，第一个势垒已经被充足的

实验准备所克服。他们找到了样品的能带的信号，而且初步的实验结果显示，石墨烯的能带发生了改变。但是，限于当时的数据质量，仍然难以分辨清楚，就像蒙着一层薄薄的面纱。为了彻底揭开这层面纱，他们需要克服第二个势垒，即提高样品的质量和洁净程度。周树云的博士生王二印和张广宇的学生卢晓波分别在实验测量和样品制备上花费了大量的功夫。在一年的时间里，他们制备和测量了几十个样品(图5的照片是测量样品的一部分)，从多个方面逐渐改进样品质量。实验主要在国内外的同步辐射光源开展，每一次实验，周树云都会通过越洋电话和学生讨论实验的进展。样品的大小和质量、电极材料的选择、净化处理的温度和真空环境等问题，在经过多次的尝试之后终于逐个被击破，他们逐渐找到了最佳的实验条件。2015年春天，在经历几十次失败之后，他们在继续着又一次的实验。当电话接通的时候，王二印激动地说，“周老师，这次的实验结果很好。我们终于找到了！”。2014年和2015年的两个春天，属于参与这个课题的老师和学生们的美好回忆。第一个春天，让他们看到了这个课题成功的一线微弱希望。第二个春天，在历经多次的失败并经过不断的改进之后，他们第一次在二维材料的新大陆上实现了第一次“登陆”(获得了石墨烯/氮化硼异质结清晰的能带结构，图6)，享受到了成功的喜悦。

#### 5 有待开发的新大陆

石墨烯/氮化硼是由两个二维材料形成的简单异质结，但是其中的



丰富的物理已经非常诱人。角分辨光电子能谱的实验结果表明, 异质结的相互作用可以改变石墨烯的能带结构。不仅产生次级的狄拉克锥, 而且在石墨烯的原始狄拉克锥和次级狄拉克锥处均观测到能隙。这项工作揭示了空间反演对称性破缺在异质结能隙和能带调控中的重要性, 也为理解这个典型范德瓦尔斯异质结的新奇量子物理提供了重要的实验依据。清华大学物理系周树云为论文通讯作者, 主要合作者包括中国科学院物理研究所张广宇研究组、复旦大学张远波研究组。第一作者为清华大学物理系博士生王二印(负责角分辨光电子谱测量)和中国科学院物理研究所张广宇研究组博士生卢晓波(负责样品制备)。全文链接见 <http://www.nature.com/nphys/journal/vaop/ncurrent/full/nphys3856.html>。

对范德瓦尔斯异质结的研究只是开始。实际上, 二维材料家族中还有更多形形色色的模块等待我们去组装, 例如高温超导的铜氧面、铁电氧化物、过渡金属硫族化合物等<sup>[8]</sup>。异质结世界只是刚刚向我们打开了大门, 更多的可能性还等待我们去探索。

### 参考文献

- [1] Geim A K, Grigorieva I V. *Nature*, 2013, 499: 420
- [2] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A *et al.* *Science*, 2016, 353: 9439
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* *Science*, 2004, 306 (5696): 666
- [4] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2009, 81 (1): 109
- [5] Hofstadter D R. *Phys. Rev. B*, 1976, 14 (6): 2239
- [6] Wang L, Gao Y D, Wen B *et al.* *Science*, 2015, 350: 1231
- [7] 韩汝琦, 黄昆. *固体物理学*. 北京: 高等教育出版社, 1998
- [8] Geim A K, Novoselov K S. *Nature Mater.*, 2007, 6 (3): 183

19<sup>th</sup>  
**中国国际光电博览会**  
 CHINA INTERNATIONAL  
**OPTOELECTRONIC**  
 EXPO

UBM

**精密光学展**  
**镜头及摄像模组展**  
 Precision Optics, Lens Expo &  
 Camera Module Expo

光连世界 触摸未来

**2017.9.6-9** 深圳会展中心

同期展会:

- 光通信展  
Optical Communications Expo
- LED技术及  
半导体制程设备展  
LED & Semiconductor Expo
- 红外技术及应用展  
Infrared Application Expo
- CIOE光电子  
技术创新馆  
Photonics Innovation Pavilion
- 激光技术及  
智能制造展  
Laser Technology &  
Intelligent Manufacturing Expo
- CSTTS 中国蓝宝石技术及触摸屏展  
China Sapphire Technology & Touch Screen Expo  
新兴显示展区

WWW.CIOE.CN

CIOE官方微信