

二维范德瓦尔斯材料

(中国科学技术大学 陈伟 编译自 P. Ajayan, P. Kim, K. Banerjee. *Physics Today*, 2016, (9): 38)

1959年Richard Feynman在其著名的演讲中曾经提出一个问题：当选取最合适的单层来搭建层状结构时，我们可以实现什么？随着近年来对各种家族的单层材料的研究，我们正愈发接近问题的答案，并有望实现Feynman的梦想。

层状材料以层内强共价键及层间弱范德瓦尔斯力结合在一起。每个单层都能通过打破范德瓦尔斯键分离出来，并相对容易地转移到其他衬底上。例如石墨烯可以从石墨的体材料中通过胶带剥离分出，并因其具有独特的能带结构和相当高的载流子迁移率而成为最引人注目的二维材料之一。近年来发展起来的金属表面外延生长技术使得石墨烯的大规模应用看起来触手可及。然而石墨烯并不是具有重要应用前景的单层材料的唯一选项，也无法应用于每一个领域，比如因无能隙令其不能直接作为半导体使用。幸运的是，对于各种不同需求的电子性质，我们都可以在层状材料的大家族中找到相应的成员。譬如六方氮化硼(*h*-BN)的能隙超过5 eV，而过渡金属二硫属化物(TMD)家族里包含能隙从0.5 eV到3 eV的各种半导体。人们正在通过研究这些二维材料在孤立状态或相互结合形成新的异质结时的性质，探索其中新的物理并构造新的超薄器件。

二维中的物理

体系维度的降低意味着相空间的缩小和屏蔽效应的削弱，这些会相应地增强体系内的量子效应和关联作用，因此往往带来一些新奇的电学、光学和磁学的性质。在石墨烯被发现之前，凝聚态领域已广泛地研究准二维体系，包括铜基高温超导体(超导局限在CuO₂层的面内)和半导体界面的分数量子霍尔效应。

低维体系奇特的性质在原子层厚度的材料中表现得更为显著。石墨烯的电子结构(图1(a))可简化为在布里渊区的角落(**K**和**K'**点)引入准相对论粒子。导带和价带在**K**和**K'**相遇并各自呈现圆锥形，能量和动量呈线性关系，于是准粒子就像无质量的电子一样移动。此外，石墨烯的准粒子还有赝自旋的自由度：当准粒子处于**K**或**K'**的能谷时，其赝自旋会相应地平行或反平行于动量。这种载流子的手性带来了很有趣的性质，比如半整数量子霍尔效应和Klein隧穿。同时，石墨烯也是第一个在实验上观测到非平庸Berry相的系统，这与随后拓扑绝缘

体的发现有重要的关联。

在双层石墨烯中，两个单层交错堆积，准粒子获得质量，其能量的色散关系变成抛物线型(图1(b))。空间反演对称性保留了**K**和**K'**能谷的能量简并，阻止了能隙的打开。这种简并可以通过破坏晶格的反演对称性来打破，比如*h*-BN(图1(c))。

TMD是另一类非常有趣的二维材料。其结构是一层过渡金属M(比如钼或钨)夹在两层硫族元素X(比如硫、硒或碲)之间(图1(d))。TMD没有空间反演对称性，且大部分都有非零能隙。稍重金属元素M的*d*电子引入了强的自旋轨道耦合，将价带劈裂成两个自旋极化的能带。时间反演对称性要求自旋和动量相互耦合，使得**K**和**K'**两个谷有着不同的自旋极化。电子就像处在赝磁场中，即使没有外加磁场，也能产生所谓的谷霍尔效应。通过施加极化光，人们可以同时控制电子的自旋和其所占据的能谷。

TMD半导体的光学性质受到量子限域效应和体介质屏蔽缺失的巨大影响。比如，很多TMD体材料具有间接能隙，而单层却变成直接半导体，且伴随着更强的光学吸收和更有效的辐射复合。此外，单光子吸收形成的激子(电子-空穴对)在二维TMD中，由于缺少体介质的屏蔽，具有很强的结合能。

黑磷的每个单层具有锯齿状，其面内结构的各向异性带来了很有趣的性质。黑磷有着各向异性的

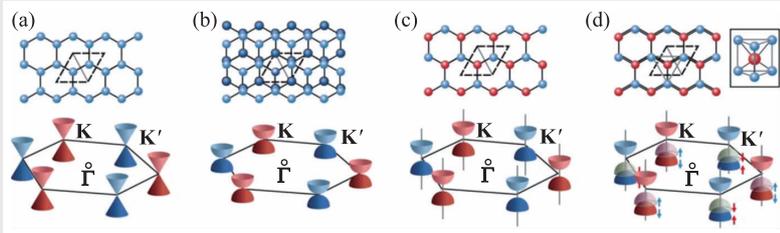


图1 (a)单层石墨烯；(b)双层石墨烯；(c)*h*-BN和(d)TMD的晶体结构和第一布里渊区边角的能带结构

能带结构，且载流子在各个方向的有效质量差别很大。这种各向异性与晶体应变之间的耦合，有可能应用在低维压电材料中。

堆砌异质结材料

范德瓦尔斯材料的涌现使得堆砌这些二维材料以构造新型的原子尺度的异质结成为可能。研究人员通过堆积两层或多层不同的范德瓦尔斯材料，可得到丰富的二维电子系统，用于研究界面处新颖的量子现象。电子与自旋、声子以及其他电子的相互作用可以被极大地增强，从而在量子尺度下影响电荷、熵以及能量的输运。同时，因为有限的相空间体积，量子涨落通常也被增强，并与长程有序相互竞争。

在合成范德瓦尔斯异质结时，二维材料之间的转动角度是一个重要的参数。不同的角度会造成不同的晶格(准)周期性，并显著地影响异质结的性质。D. Hofstadter在1976年曾预言，二维电子在周期势垒和强磁场同时作用下会表现出蝴蝶状的分能谱。2013年，研究人员通过调控石墨烯在 h -BN衬底上的转角，得到了准周期性的势能，并在这种石墨烯/ h -BN异质结中观测到了Hofstadter的蝴蝶现象。

此外，还有很多具有基础研究和实际应用价值的范德瓦尔斯异质结已经被实现或提出，包括用于太阳能电池的超薄p-n结，高温下的激子超流，被 h -BN分隔且未对齐的双层石墨烯之间的手性共振隧穿，超导体-半导体界面不寻常的Andreev反射和Josephson耦合等。

材料合成

要想完全发掘范德瓦尔斯异质结的潜力，材料科学家们必须能够生长出均匀的原子层厚度的材料。通过近年来的发展，目前单层石墨

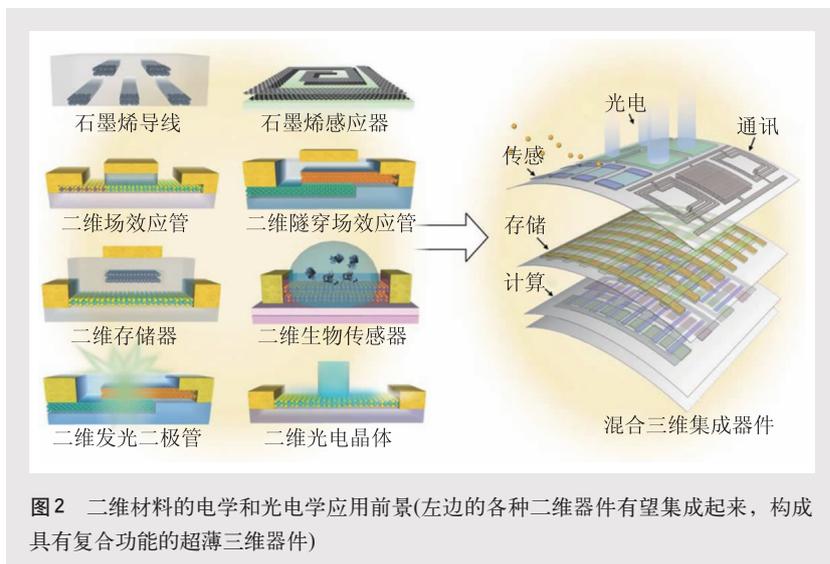


图2 二维材料的电学和光电学应用前景(左边的各种二维器件有望集成起来，构成具有复合功能的超薄三维器件)

烯在金属和非金属衬底上都可以生长，并已实现大面积制备。其他一些二维材料，比如诸多TMD，也可以通过化学沉积的方法实现良好的可控性生长。制备方法进步的同时也需要表征技术的发展，比如拉曼光谱和光致发光技术，可以用来确定样品的层数以及层间的堆砌方式。

对于自身结构不稳定或者只有在特定的同分异构下才稳定的二维材料，生长仍然是一个挑战，尤其是那些有非层状结构相的层状材料，比如黑磷、硅烯、锡烯、锗烯和硼烯。而对于体态稳定的层状材料，包括石墨烯、 h -BN和TMD，除了气相合成方法，也可以通过在溶剂中分离体材料来得到单层或者多层。这种方法可以实现大规模制备，尽管材料的层数分布不均匀，但其在催化和能源储存等方面仍会很有用途。

器件应用

二维材料因其丰富的电子性质，可用于构造各种高性能、低能耗且具有柔韧性和透明性的器件。图2展示了其中的一些可能性。多层石墨烯作为电的良导体，可替换金属用于集成电路中。当交流信号

通过金属导线时，电流密度在导线的表面最大，这种表面效应导致了能源损失和热耗散。理论研究表明，在多层石墨烯条带中这种效应可被削弱。

二维半导体材料(比如二硫化钼)可应用于场效应晶体管。它的原子层厚度提供了优良的静电控制性能，意味着二维场效应晶体管的栅极长度可以很短，甚至小于10 nm。与此同时，当应用于隧穿场效应晶体管时，超薄的二维材料可以降低隧穿的势垒宽度，从而增加隧穿概率和开启电流。第一个二维材料的隧穿场效应管是由体态的锗和二维的二硫化钼组成的异质结。另外，二硫化钼场效应管已被证明是一种很好的生物传感器。

展望未来，R. Feynman在上世纪50年代曾经提出的梦想，今天离实现已经一步之遥。将二维电子元件集成到一起，构成逻辑和存储电路，将会是一个非常吸引人的方向。在一整块单一材料上形成一个完整的逻辑电路甚至也会成为可能。同时，二维逻辑和存储器件可以与二维的光学、传感器等器件整合在一起，用于能源的采集和存储。