

二维平面和范德瓦耳斯异质结的可控制备与光电应用

姚文乾 孙健哲 陈建毅 郭云龙 武斌 刘云圻

Controllable preparation and photoelectric applications of two-dimensional in-plane and van der Waals heterostructures

Yao Wen-Qian Sun Jian-Zhe Chen Jian-Yi Guo Yun-Long Wu Bin Liu Yun-Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 027901 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201419

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201419>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电场对graphene/InSe范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控

Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field

物理学报. 2020, 69(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987>

准二维范德瓦耳斯磁性半导体CrSiTe₃的THz光谱

Quasi-two-dimensional van der Waals semiconducting magnet CrSiTe₃ studied by using THz spectroscopy

物理学报. 2020, 69(20): 207302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200682>

表面预处理对石墨烯上范德瓦耳斯外延生长GaN材料的影响

Effect of surface pretreatment on GaN van der Waals epitaxy growth on graphene

物理学报. 2017, 66(24): 248101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.248101>

类化学气相沉积法制备缺陷可控的三维石墨烯泡沫及其复合电极电化学性能

Preparation of three-dimensional graphene foam with controllable defects by closed-environment chemical vapor deposition method and composite electrode electrochemical performance

物理学报. 2020, 69(14): 148101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200454>

二硫化钨/石墨烯异质结的界面相互作用及其肖特基调控的理论研究

Interfacial interaction and Schottky contact of two-dimensional WS₂/graphene heterostructure

物理学报. 2019, 68(9): 097101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190020>

基于二维材料异质结可饱和吸收体的超快激光器

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterial heterostructures as saturable absorber

物理学报. 2020, 69(18): 188102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201235>

专题—原子制造：基础研究与前沿探索

二维平面和范德瓦耳斯异质结的可控制备与光电应用*

姚文乾^{1)2)#} 孙健哲^{1)#} 陈建毅¹⁾ 郭云龙¹⁾ 武斌^{1)†} 刘云圻^{1)2)‡}

1) (中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 中国科学院有机固体重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学中丹学院, 中丹科教中心, 北京 100049)

(2020年8月27日收到; 2020年9月14日收到修改稿)

自石墨烯被发现以来, 二维材料因其优异的特性获得了持续且深入的探索与发展, 以石墨烯、六方氮化硼、过渡金属硫化物、黑磷等为代表的二维材料相关研究层出不穷. 随着二维新材料制备与应用探索的不断发展, 单一材料性能的不足逐渐凸显, 研究者们开始考虑采用平面拼接和层间堆垛所产生的协同效应来弥补单一材料的不足, 甚至获得一些新的性能. 利用二维材料晶格结构的匹配构建异质结, 实现特定的功能化, 或利用范德瓦耳斯力进行堆垛, 将不同二维材料排列组合, 从而在体系里引入新的自由度, 为二维材料的性质研究和实际应用打开了新的窗口. 本文从原子制造角度, 介绍了二维平面和范德瓦耳斯异质结材料的可控制备和光电应用. 首先简要介绍了应用于异质结制备的常见二维材料的分类及异质结的相关概念, 然后从原理上分类列举了常用的表征方法, 随后介绍了平面和垂直异质结的制备方法, 并对其光电性质及器件应用做了简要介绍. 最后, 对领域内存在的问题进行了讨论, 对未来发展方向做出了展望.

关键词: 范德瓦耳斯材料, 异质结, 可控制备, 光电器件**PACS:** 79.60.Jv, 74.78.Fk, 81.05.ue, 85.30.-z**DOI:** 10.7498/aps.70.20201419

1 引言

石墨烯的发现引发了二维材料的研究热潮, 众多二维材料也因此获得了持续而深入的探索, 以此为基础的二维材料异质结的相关研究也蓬勃发展^[1], 从半金属到绝缘体的各种二维材料已经被用来制造异质结构, 一方面利用晶格的匹配, 实现键联的二维材料的特定功能化, 另一方面利用范德瓦耳斯力, 实现二维晶体材料的多样化堆垛, 以期获得先进的电子和光电子应用^[2]. 石墨烯的发现最初也是利用天然石墨层间微弱的范德瓦耳斯力, 通过层层剥离而获得. 异质结的构筑为通过设计原子薄

层材料从而获得新奇的电子、光电子特性提供了无限可能. 其独特性质来源于各个组分贡献的功能和组分之间的界面相互作用. 在过去十余年中, 多种二维材料的异质结被成功制备, 由于其新颖的物理特性和多样化的功能, 在晶体管、发光二极管、光伏器件、柔性器件等方面的应用都取得了一定进展^[3,4].

2 二维材料简介

2.1 石墨烯

理想的石墨烯 (graphene) 是由单层碳原子经 sp^2 杂化形成的二维六角蜂巢状结构, 展现出诸多

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2016YFA0200101)、国家自然科学基金 (批准号: 21633012, 61890940)、中国科学院先导 B (批准号: XDB30000000) 和中国科学院前沿科学重点研究计划 (批准号: QYZDY-SSW-SLH029) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: wubin@iccas.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: liuyq@iccas.ac.cn

优异性质, 如比表面积大、杨氏模量高、电子迁移率高、透光率好、热导率高等^[5]. 目前, 石墨烯的制备方法包括机械剥离法、化学气相沉积法^[6](chemical vapor deposition, CVD)、氧化还原法、碳化硅外延法等, 已在器件、储能、传感等领域获得广泛应用^[7]. 此外, 石墨烯沿不同的方向 (zigzag 或 armchair) 切割, 可以得到不同边缘类型的纳米带. 其中, zigzag 型石墨烯纳米带在非磁性状态下表现出金属行为, armchair 型石墨烯纳米带表现出半导体行为, 不同的边缘连接可以诱导出不同的界面, 从而实现电学性质的可调性. 而且, 石墨烯具有优异的电学传输能力, 特别是零带隙半金属石墨烯中的载流子具有极高的迁移率. Bernal(AB) 堆叠的双层石墨烯可以看作最简单的均质范德瓦耳斯材料, 具有其自身的独特性质, 并能够在垂直电场诱导下打开带隙, 弥补单层石墨烯零带隙的不足^[8]. 相比之下, 非 Bernal 堆叠的双层石墨烯的行为更像单个单分子层^[9]. 这是层之间因堆叠方式和相互作用不同而展现截然不同性质的微妙的实例. 除了堆叠方式以外, 不同层间转角的石墨烯也显出新的物理特性^[10], 如 Cao 等^[11] 制备的“魔角”双层石墨烯的超导性质.

2.2 六方氮化硼

六方氮化硼 (hexagonal boron nitride, h-BN) 是由 B 原子和 N 原子交替排列形成的六角蜂窝状原子结构的二维原子晶体, 与石墨烯有相似的蜂窝结构, 但晶胞中的每一对碳原子都被硼和氮取代, 从而形成了带隙较大的绝缘体. h-BN 具有绝缘性好、机械强度高、热导率高以及化学稳定性好等优点. 目前, h-BN 主要的合成方法有机械剥离法、CVD 法和共偏析法等, 在介电材料、抗氧化、复合材料等领域多有应用^[5]. h-BN 作为石墨烯的等电子体, 是一种宽带隙绝缘体 (约 6 eV), 具有原子级平整的表面且表面没有悬挂键, 与石墨烯的晶格失配率极小, 非常适于作为承载石墨烯的基底, 构成石墨烯/h-BN 异质结构^[12]. 近年来研究发现, 基于 h-BN 的异质结构具有许多独特的物理现象, 且能显著提高石墨烯或者过渡金属硫化化合物的电学性能. 此外, 对于石墨烯/h-BN 异质结, 研究人员还观察到了由晶格参数失配和取向失配引起的新颖的莫尔图案, 伴随着产生了很多新奇的物理现象. 例如, 石墨烯与 h-BN 作用引起光谱重建产生的霍夫斯

塔特蝴蝶效应和拓扑电流, 为许多装置的构筑提供了可能. 此外, 基于 h-BN 的新异质结构的隧穿晶体管、共振隧穿二极管和发光二极管等器件也得到不断研究与发展.

2.3 过渡金属硫化物

过渡金属二硫族化合物 (transition metal disulfide compounds, TMDCs) 的化学通式是 MX_2 , 其中 M 代表 IVB 族、VB 族、VIB 族的过渡金属元素, X 代表硫族元素, M 和 X 原子构成 $X-M-X$ 的层状结构. TMDCs 独特的性质和多样性, 特别是可调节的带隙, 使其成为未来规模化晶体管中沟道材料的候选材料. TMDCs 依据性质的不同可分为绝缘体 (Bi_2Te_3)、半导体 (MoS_2 , WS_2)、半金属 (WT_e_2 , $TiSe_2$) 和超导体 ($NbSe_2$, TaS_2), 提供了从绝缘或半导体 (例如 Ti, Hf, Zr, Mo 和 W 二卤代物) 到金属或半金属 (V, Nb 和 Ta 二卤代物) 的广泛的电子结构^[1]. 其中, 不同的电子行为源于过渡金属电子对非键态 d 带的逐渐填充. 单层最常见的是三棱柱体 (例如 MoS_2 和 WS_2) 和八面体结构 (TiS_2). TMDCs 的合成方法主要包括 CVD 法和剥离法. 目前, TMDCs 可以被应用于光电器件、电子器件、催化、能源存储等领域^[4]. 研究最多的 TMDCs (例如 MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 和 WSe_2) 通常具有可调带隙, 随着材料从体相到单层的变化, 能隙从间接带隙到直接带隙过渡^[13]. 此外, 还观察到诸多特性, 例如晶格对称性引起的谷霍尔效应、谷极化和超导电性等. 目前, 单层 TMDCs 包括 MoS_2/WSe_2 ^[14], $MoSe_2/WSe_2$ ^[15,16], WSe_2/WS_2 ^[17] 和 $MoSe_2/WS_2$ ^[18] 等相关异质结已有诸多报道. 最近, 通过层间角度精确地扭转, 可以帮助对其新奇的电、光电和磁性能进行调控, 这为 TMDCs 异质结构的表面重建提供了巨大的机会.

2.4 黑磷

黑磷 (black phosphorus, BP) 是各向异性的 p 型半导体材料, 具有“armchair”垂直交错的六边形格子结构, 具有固有的直接带隙和良好的载流子迁移率, 但在空气中不稳定. 根据层数的不同, BP 显示出从 0.33 eV (体) 到 1.5 eV (单层) 的可调带隙^[19,20], 有望弥补石墨烯和 TMDCs 带隙之间的鸿沟. 制备 BP 的方法一般是剥离法, 并用氧化物等材料进行保护. BP 目前已经在光电探测器、晶体管等领域有了广泛的应用^[4].

2.5 其他二维材料

除了石墨烯, h-BN, TMDCs 和 BP 之外, 许多新型二维层状材料也可通过剥离或化学方法制备, 例如, 理论上具有与石墨烯类似的零带隙的硅烯和金属型的锗烯等. 此外, 硼烯是由 B 原子组成的薄膜, 具有 2.25 eV 的带隙, 具有高硬度、高稳定性和优良的热电性质^[21]. 除此之外, 还有过渡金属碳化物, 如具有优异超导性质的 Mo_2C ; 第 IIIA 族的硫族化合物, 如 GaSe; 过渡金属氮化物, 如 MoN_2 , 因文中少有涉及, 此处不作赘述^[22].

2.6 异质结

异质结常指具有不同性质的晶体材料的任何两层或两个区域之间通过堆叠或缝合的界面. 单个二维材料有其自身无法克服的固有缺陷, 异质结有望协同单个二维材料的优点, 同时弥补它们各自的不足. 一般说来, 基于二维材料的异质结大致可分为两类: 平面异质结 (lateral heterostructures, LHS) (又称为横向异质结) 通过共价键将不同的二维材料在同一平面内无缝连接, 对组成材料的晶格匹配度具有一定要求; 范德瓦耳斯异质结 (van der Waals heterostructures, vdWHs) (又称为垂直异质结构), 利用范德瓦耳斯力通过不同的二维材料在垂直方向上层层堆积, 对不同层之间的晶格匹配没有或有很少要求.

LHS 的界面至少需要两个不同的二维材料缝合在一起, 这种缝合是边缘位置的原子间强键合的结果, 大多数情况下, 是一种二维材料生长在另一个二维材料的边缘位置. 对于 vdWHs 来说, 堆积顺序不同会相应地改变性质. 理想情况下, 利用范德瓦耳斯力, 任何数量的层都可以按任何顺序堆叠, 但是到目前为止, 这仍是一项相当困难的任务, 并且只能通过机械堆叠二维材料来实现. 从结构和材料的角度来看, 异质结构为设计和制备新材料创造了可能性, 通过混合和匹配不同属性的晶体, 可以创建具有预定属性和功能的组合. 并且对范德瓦耳斯材料来说, 堆叠顺序、厚度、相对角度都会对材料性质产生影响, 范德瓦耳斯作用力为设计和制造半导体异质结带来了前所未有的便利和众多可能性, 人们可以获得无数机会来创造面向高性能器件应用的新材料.

从物理学角度来看, 异质结构为探索新的物理性质提供了平台. 基于层-层相互作用, 二维材料异

质结展示了与电子-电子耦合和电子-声子耦合相关的新物理性质, 能带结构和载流子迁移率也可以通过选择异质结的组分来调控, 来满足不同的应用要求. 另外, 化学成分中含有过渡金属的晶体特别容易发生多体不稳定性, 产生诸如超导、电荷密度波和自旋密度波等现象. 此外, 相邻晶体之间的相对排列、表面重建、电荷转移和邻近效应 (一种材料可以通过量子隧道接触或库仑相互作用借用另一种材料的性质) 也会对范德瓦耳斯异质结的能带结构产生不同程度的影响.

3 表征

异质结构因具有复杂性和多样性, 有效的表征十分必要. 异质结构的拼接和堆叠顺序以及尺寸、厚度、层数等问题的确定都需要相关测试手段的辅助, 目前所采用的策略多是不同表征技术相互印证补充^[23]. 从原理上来看, 目前的表征技术主要基于扫描探针、光谱技术、电子显微成像等, 本部分做了相应介绍, 并简要介绍了一些其他表征手段.

3.1 基于扫描探针的表征技术

基于扫描探针的技术通常包括原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 和扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM). AFM 通过监测和反馈样品和针尖的作用力, 不仅可以测量材料的厚度和形貌, 还可以获取二维材料彼此堆叠的方向, 可以实现原子级的分辨率, 是表征二维异质结构的有力工具. 例如, Dean 等^[12] 较早创建了二维异质结构并使用 AFM 进行了表征, AFM 也用于表征 h-BN/石墨烯异质结构层间转角不同引起的莫尔条纹的周期性变化, 进而引起二维平面上的应变, 导致异质结公度-非公度相转变^[24]. 此外, 开尔文探针力显微镜 (Kelvin probe force microscope, KPFM) 也可实现特殊性质的检测^[25]. 通过测量探针和样品之间的接触电势差, 可以创建表面电势和功函数的图. 因此, 作为探测二维材料电子特性的一种合适的方法, 在有机器件和太阳能电池等一系列领域中都有应用^[26].

3.2 基于光谱的表征技术

包括拉曼光谱 (Raman spectrum)、光致发光 (photoluminescence, PL)、吸收光谱和超快光谱在

内的技术能够对二维层之间的范德瓦耳斯相互作用进行探测. 其中, 拉曼光谱法是二维材料及异质结广泛采用的表征技术. 拉曼光谱法检测材料晶格的振动和旋转模式, 特定材料具有特定的光谱图. 针对不同材料以不同峰位的形式展现, 可以获得材料有关晶体结构、堆积顺序、薄片厚度、电子结构、声子模式等信息^[27]. 除化学表征外, 直接观察特定拉曼模式的空间图, 可以获得与异质界面密切相关的局部应变的相关信息^[28]. 如使用拉曼光谱可以研究 MoS₂/石墨烯 vdWHs^[29]. 此外, 光致发光和吸收光谱也被用来研究 WSe₂/MoS₂ 的 vdWHs 中载流子的层间耦合^[30].

3.3 基于电子显微成像的表征技术

基于电子显微成像, 利用电子束和样品的相互作用也可用来获取异质结的相关信息. 透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 技术可实现样品的高分辨成像, 但较高的能量易对样品造成损坏, 低压以及像差校正工具在保证高分辨率的基础上可大大减少对样品的损伤. TEM 可通过滤波测量穿过样品的电子动能的损失, 称为电子能量损失光谱法. 可以据此表征二维材料的厚度、带隙和化学成分等相关信息. 扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 涉及以光栅图案在样品上方移动光束, 可以获得相关表面信息以及有关化学成分的界面和变化的信息^[31]. 高分辨率透射电子显微镜 (high-resolution transmission electron microscopy, HRT-EM) 可以获得亚纳米级精度的结构信息. 液相剥离法制备的异质结的层在 TEM 图像中以暗条纹的形式出现, 据此计算条纹可以确定层数^[32]. 此外, 结合元素分析、异质结堆叠顺序及片层厚度等相关信息也可以确定. 大角度环形暗场 STEM (large angle circular dark field-scanning transmission electron microscope, HAADF-STEM) 其衬度成像与原子序数成正比, 不仅能够提供清晰 LHS 的界面^[33], 也可以显示堆叠的层状结构, 并帮助揭示相关的结构组装机理, 尤其是对于 TMDC/TMDC 的异质结构的表征, 可以用来判断材料是合金还是真正的异质结构^[34], 但有些晶格相近的二维材料不容易区分, 辅之以电子能量损失谱 (electron energy loss spectrum, EELS) 通过成分映射可以弥补这一不足^[35,36].

扫描电子显微镜 (scanning electron microscope,

SEM) 是通过检测背向散射和二次电子获取样品信息. 背向散射电子的分辨率通常优于二次电子, 由于二次电子的平均自由程较低, 因此从 SEM 获得的大多数信息与表面有关, 可以提供近 1 nm 的分辨率. SEM 作为基本的纳米表征手段, 常用来确定异质结的界面^[35]. 另外, 不同元素的原子具有特征的俄歇电子能量, 因此俄歇测试可以用来鉴别元素. 该技术速度快、精度高、所需样品少, 通过测试不同的元素分布可以表征 LHS 的结构.

3.4 其他表征技术

X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 是用 X 射线照射样品后记录对应于特定原子或状态的特征峰的光电子发射光谱, 从而获取有关元素组成、化学状态等信息^[37]. 例如, LHS 中硼 1s 的 XPS 图谱显示与 SEM 观察到的石墨烯具有相同形状的结构, 表明平面内 h-BN/石墨烯异质结构的形成是通过刻蚀后生长进行的^[38]. 此外, 通过分析 XPS 光谱中的峰值位移, 可以辅助推断异质结构中二维材料之间的相互作用^[39]. 结合同位素标记的原位拉曼光谱已用于提供石墨烯层间相互作用及其环境的信息, 这种方法也可能是研究异质结构的有力工具^[40]. 原位拉曼光谱结合光致发光光谱和理论计算也提供了一种方法, 用于研究通过平面外压缩诱发应变工程实现的单层 MoS₂ 中带隙从直接到间接的跃迁^[41].

4 制备

在垂直二维异质结中, 借助范德瓦耳斯相互作用, 孤立的单层原子组分可以组装成精确选择的顺序堆积的新的层状材料. 在横向二维异质结中, 由于结构相似, 晶格失配较小, 将不同的二维原子晶体缝合在同一原子层中, 化学键合在材料的组合中起着不可忽视的作用. 一般来说, 范德瓦耳斯相互作用弱于化学键. 由于两种异质结在界面的结合强度不同, 它们的合成也有明显的差异. vdWHs 可以通过机械转移和直接化学合成来制备, 包括机械剥离和对准转移、CVD 法、液体剥离和自组装以及逐层自组装、物理外延、溶液中一步法直接生长等. 而 LHS 只能通过外延生长来实现. CVD 生长的异质结具有较高的产量和相当高的质量, 具有很好的实际应用前景, 但同时也存在界面污染和转移

污染的问题. 每种方法都有其优缺点, 所选择制备方法在一定程度上决定了所获得材料的尺寸、结构和形状, 并影响其物理化学特性, 如界面相互作用、电子能带结构和态密度等.

4.1 机械剥离组合法

剥离和组装是制备二维范德瓦耳斯材料相对简单的方法, 具有较大的灵活性, 同时可能会产生新的物理现象和与组成材料不同的性质. 通常, 剥离方法包括机械剥离和液相剥离, 分别利用机械力和液体/离子辅助来实现分层. 机械剥离结合自由堆垛的方法制备的异质结质量较高, 可以作为研究新奇物理性能的平台, 但尺寸和规模化制备受到限制. 根据“取放”步骤中的具体过程, 机械组装包括干法和湿法, 其中界面清洁度、转移速度和实施难易等因素都是评价转移方法优劣的重要指标^[42]. 液体剥落是一种易于操作且可以大规模生产稳定产品的典型方法. 在液体剥落过程中, 剥落的薄片可通过自组装行为、还原反应等形式形成异质结构, 使用合适的溶剂有助于提高剥离效率, 但层厚仍然难以控制, 因其质量较低难以应用在电学器件中, 因此本文不做赘述.

最早用于制备异质结的组合法, 是通过转移的方法将石墨烯放在 BN 上获得高迁移率的异质结, 通过退火可以实现转移界面残留污染物的纯净. 另外一种基于晶体间范德瓦耳斯作用力更为精确的方法是“pick-and-lift”技术. 机械湿法转移^[12]最初用来在 h-BN 衬底上制备单层和双层石墨烯. 首先, 石墨烯被剥离到具有一个水溶性层和聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 的聚合物膜上. 然后, 将水溶性聚合物层浸泡在去离子水中溶解, 使石墨烯/PMMA 漂浮在顶部. 最后, 将石墨烯/PMMA 膜转移到玻片上. 此外, 通过安装在光学显微镜上的微操作器将石墨烯精确对准到目标 h-BN 层上, 并将衬底加热到 110 °C, 最后, 在丙酮中除去 PMMA. 该转移过程可以多次重复以实现复杂异质结构的制备. 此后, 类似方法得到不断发展与优化, 主要差别为将片层与其初始底物分离的过程的不同. Schneider 等^[43]使用了一种楔形转移法的技术 (图 1(a)), 使用水插层在疏水聚合物和亲水基底之间, 聚合物与基底脱离成为漂浮的片层. 随后, 通过使用微操作器, 将其放置在另一基板上通过剥离获得的目标二维材料上. 最后

用丙酮溶解得到二维异质结构. 此方法会因为毛细管力导致产生褶皱, 这对于储能或激光等有利, 但对高速场效应管等电学器件则不利. 此外, 借助加热熔化聚合物的方式促进贴合, 以减少 h-BN 上转移石墨烯的气泡问题的方法也被提出^[44]. 然而, 以上转移过程造成的表面残留会污染界面, 影响质量. 为了使异质界面更加纯净, 基于层间强范德瓦耳斯力相互作用的直接拾取的干法转移技术得到发展^[35,45], 首先, 使用聚碳酸亚丙酯/聚二甲基硅氧烷在 40 °C 的二氧化硅衬底上拾取选定的 h-BN 薄片; 然后在 110 °C 的温度下将 h-BN 释放到另一基底上或其他薄片上; 随后可以拾起得到的堆叠, 并将其释放到目标底部的 h-BN 薄片上. 此外, 通过改变支撑层来使异质界面洁净^[46,47]. 例如用聚碳酸酯/聚二甲基硅氧烷作为替代支撑层制备了 h-BN/石墨烯/h-BN 异质结构^[46]. 最近, Shim 等^[48]采用一种层拆分的技术实现了直径 5 cm 的多种晶圆级二维材料的获取, 并且基于此技术制备了 WS₂/h-BN 等多种二维材料晶圆级的异质结. 此外, Liu 等^[49]展示了一种无损、高产量且广泛适用的技术, 借助于超平金带, 利用金属与二维材料之间更强的范德瓦耳斯作用, 将二维晶体逐层剥离为单晶单层, 并生成宏观尺寸仅受块状晶体尺寸限制的单分子层, 且与从最新的透明胶带法获得的微观尺寸的质量相当, 并用这种方法可控地重新组装了人工异质结.

虽然 vdWHs 可以通过多步定向转移获得, 且具有较大的组装灵活性, 但耗时费力, 规模化制备也受到限制, 且转移残留聚合物和污染物对所制备的异质结的性能多有负面影响. 但 TEM 研究^[50]表明, 异质结界面可以实现超洁净的组装, 晶格匹配的二维材料在范德瓦耳斯力作用下更容易结合产生超洁净的异质结构, 制备过程具有一定程度的“自洁”机制^[51], 界面可以实现无污染和原子级平坦. 理论上, 如果两个二维晶体之间的亲和力大于晶体与污染物之间的亲和力, 那么在能量上有利的情况是两个晶体倾向于具有最大可能的公共界面, 表现为污染物被推开. 遗憾的是, 这种自清洁机制只对部分晶格相近的二维晶体起作用.

机械转移方法被用于制备多种异质结. 例如, 通过使用 PMMA 辅助方法将一种材料的薄片转移到另一种材料的薄片上来堆积单层 MoS₂/WSe₂ 异质结构, 使用类似的方法也可来组装 MoS₂/WS₂

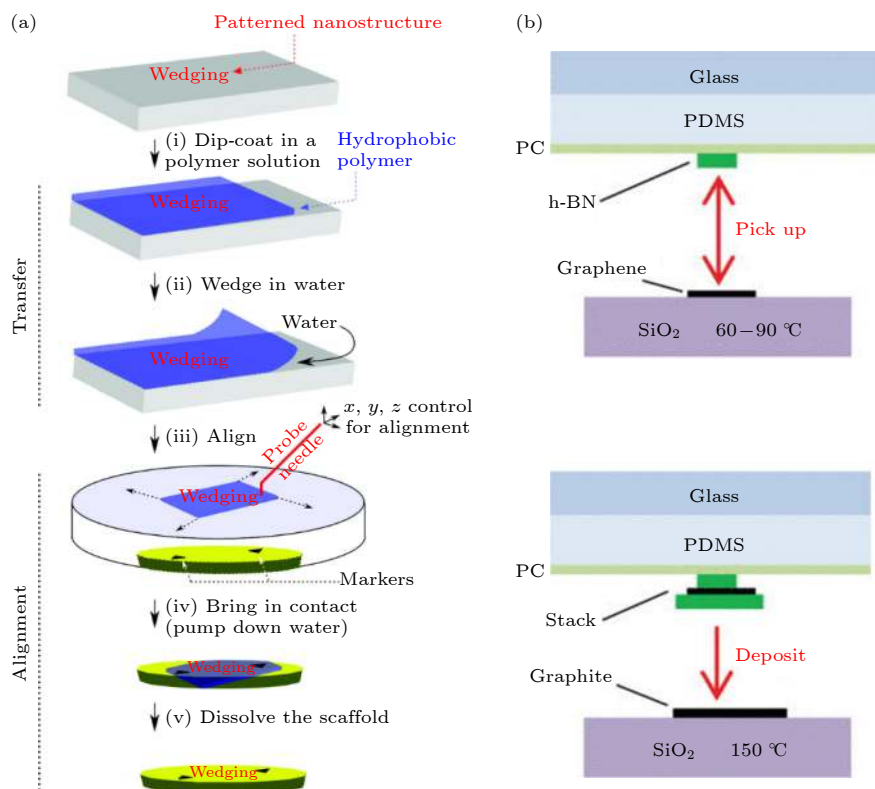

 图 1 机械转移制备 vdWHs 示意图 (a) 楔形转移法^[43]; (b) 干法转移^[47]

 Fig. 1. Schematic of mechanical transfer for the preparation of vdWHs: (a) Wedge-transfer^[43]; (b) dry transfer method^[47].

的 vdWHs^[52,53]. 对于垂直和平面器件, 它们都表现出了新颖的整流和双极行为、高的通断电流比和高的迁移率^[54]. TMDC/BP 的 vdWHs 只能通过用透明胶带剥离的组分堆积来制备^[55-57]. 通过将机械剥离的石墨烯和 TMDC 单分子膜堆叠成异质结, 已经制造出高性能的电子器件^[58]、光响应存储器^[59]、生物传感器^[60]、柔性透明器件^[61].

4.2 CVD 法

机械剥离组装法虽然灵活, 但费时费力, 且难以实现大面积规模化制备, 因此发展基于 CVD 法的异质结制备方法至关重要. 在过去的十余年里, 在二维材料 vdWHs 的直接生长方面已经取得了众多显著成果, 但原子级精确控制 vdWHs 的生长仍然是一个巨大的挑战. 其中, CVD 法是获得高质量和尺寸可控的异质结构材料的有效方法. 对于二维 vdWHs 的直接 CVD 生长, 应考虑结晶度、均匀性和厚度等, 这取决于生长条件, 在 CVD 工艺中, 压力、温度和气体流动速率等参数对异质结构材料的生长有很大影响, 可以通过探索将其调整为最佳值. 此外, 沉积产物的方法在 CVD 生

长中也非常重要, 它不仅可以提供沉积材料的位置并协助生长过程, 还可以影响材料的最终形态和性能.

4.2.1 CVD 法制备 LHS

目前, LHS 的制备主要是依靠外延生长, CVD 方法作为原位生长异质结的主流方法之一获得了持续的关注. 根据工艺步骤的差异, 可分为一步法、两步法和多步法. 一步生长是一种自组装过程, 很难控制界面的形状和大小. 通过引入额外的工艺步骤来实现调控, 两步法和多步法得到发展^[62].

最初, LHS 主要通过一步法制备. 2010 年, CVD 石墨烯/h-BN 异质结就已有报道, 与 h-BN 和石墨烯本体材料相比, 杂化的异质结构具有不同的带隙^[63]. 此外, TMDCs 异质结构的一步法制备也获得了相关研究. 2014 年, Duan 等^[64]用 CVD 通过外延工艺构建了 WS_2/WS_2 和 $MoS_2/MoSe_2$ 的 LHS, 具有渐变和无缝的界面, 表现出良好的电学和光学性质. Gong 等^[65]也报道利用一步法在 MoS_2 边缘横向生长 WS_2 的面内异质结构. 随后, 具有干净界面的横向 WS_2/MoS_2 异质结也通过一步常压 CVD 法获得^[66].

为了实现异质结构的形状和尺寸的有效控制, 两步法得到开发与发展, 利用光刻、等离子体等刻蚀技术以及芳香族分子作为促进剂, 可以帮助实现空间控制. 首先用 CVD 方法制备石墨烯薄膜, 然后用光刻进行图案化, 并将其余区域进行刻蚀, 然后选择性地生长 h-BN, 获得了 h-BN 和石墨烯异质结^[67,68]. 类似工作还有通过在光刻图案化的 h-BN 原子层中生长石墨烯来制备石墨烯和 h-BN 的 LHS^[69]. 在铜箔上生长石墨烯, 用两步 CVD 方法在铜箔上制备了 zigzag 边界石墨烯和 h-BN 异质结构, zigzag 边界由氢气刻蚀而成, h-BN 可以保持石墨烯的晶格取向^[70]. 2016 年, 以芳香族分子作为促进剂合成平面石墨烯/MoS₂ 异质结构已有报道^[71]. 首先将单层石墨烯转移到衬底上, 然后将芳香族分子分散于裸露衬底上形成亲水表面, MoS₂ 可以实现在亲水表面快速生长. 随后, 无种子法也得到实现^[72]. 此外, 以芳香族分子作为种子可加速生长, 也可制备 TMDC/TMDC 和 h-BN/TMDC 的 LHS. 此后, 类似的两步法先生长石墨烯, 然后用 O 等离子体刻蚀成功制备了 n-WS₂/石墨烯异质结^[73]. 最近, Sun 等^[74] 通过十六烷基三甲基溴化铵对 WSe₂ 进行了新颖、便捷的电子掺杂, 获得了具有优异光电性能的高质量分子内 p-n 结.

此外, 两步生长法可以实现金属和硫族元素同时变化的 p-n 异质结, 如 WSe₂/MoS₂ 的 LHS, 并形成了原子级清晰的界面, 尽管存在晶格失配的问题, 仍然为单层电子器件的生产提供了可靠的手段^[28]. Gong 等^[75] 利用两步 CVD 法获得了 MoSe₂/WSe₂ 的 LHS. Li 等^[28] 报道了一种两步范德瓦耳斯外延的横向 WSe₂/MoS₂ 异质的 p-n 结. Chen 等^[76] 采用简化的两步 CVD 工艺, 在常压下制备了 MoS₂/WS₂ 的 LHS, 表现为本征 p-n 二极管, 并表现出明显的光伏效应. Chen 等^[77] 研究了以石墨烯的不同边界 (从 zigzag 到 armchair, 图 2(a)) 为模板外延生长 h-BN 的过程, 发现了 h-BN 外延和石墨烯的边界的依赖关系 (图 2(b)–(f)), 并建立了一种几何模型解释 h-BN 的外延生长行为. Yang 等^[78] 报道了 CVD 原位石墨烯/h-BN 异质结中 h-BN 的生长是石墨烯高度模板化的结果.

多个不同的材料块来合成 LHS, 需要连续的生长步骤, 过程中存在过度的热降解和不可控的成核问题, 为有效解决该难题, 多步法得到开发并发展. Zhang 等^[79] 开发了一种使用单一异质固体源的单锅合成方法, 仅通过在水蒸汽存在下改变反应性气体环境的组成来实现异质结的顺序形成, 拉曼和光致发光映射研究表明, 广泛的二维异质结构

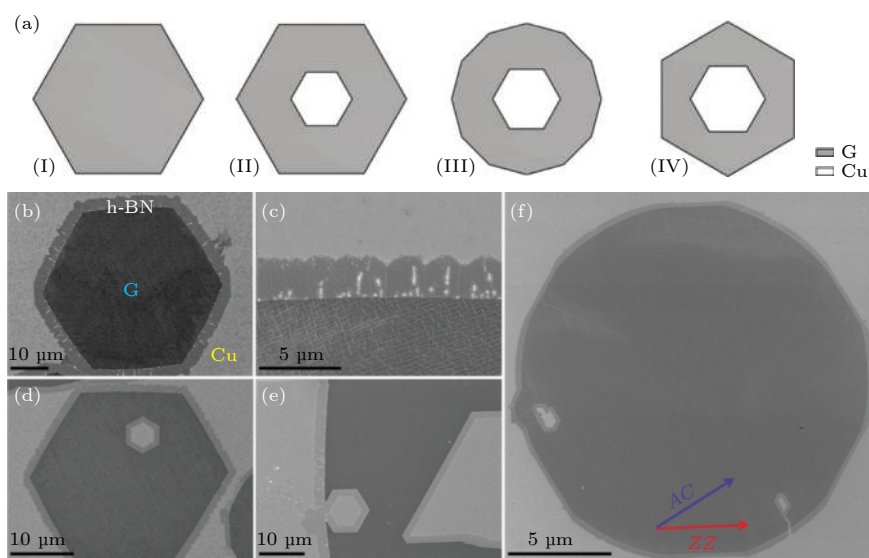


图 2 h-BN 沿石墨烯不同边界的外延生长 (a) 刻蚀的单晶石墨烯过程示意图, 从左到右分别显示六边形单晶石墨烯、具有 zigzag 边界的石墨烯刻蚀孔洞、十二边形的石墨烯刻蚀图案以及具有 armchair 外边界图案; (b), (c) h-BN 沿 armchair 边界生长的 SEM 图; (d), (e) h-BN 沿 zigzag 和 armchair 边界生长的 SEM 图; (f) h-BN 沿十二边形石墨烯边界生长的 SEM 图^[77]

Fig. 2. h-BN growth along different graphene edges: (a) Schematic of different etched stages of a graphene flake showing a flake (I), etched hole with zigzag edges (II), etched dodecagonal perimeters (III), and etched perimeters with armchair edges (IV); (b), (c) SEM images of h-BN grown along armchair edges of graphene taken with different magnification; (d), (e) SEM images of h-BN stripes grown along both zigzag and armchair edges of graphene; (f) SEM image of h-BN stripes grown along edges of dodecagon graphene^[77].

(例如 WS_2/WSe_2 和 $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2$), 多异质结构 (例如 $\text{WS}_2/\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ 和 $\text{WS}_2/\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$) 和超晶格 (例如 $\text{WS}_2/\text{WSe}_2/\text{WS}_2/\text{WSe}_2/\text{WS}_2$) 可以通过精确控制的空间调制来制备. 一锅法合成方法为合成横向多结 TMDC 异质结构提供了一种解决方案^[80], $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ 多结异质结构是通过控制气体转换循环而合成的, 结的数目由循环决定, 而畴的大小由每个循环的生长时间控制, 异质结尺寸最大为 285 μm . 厚度调制的 LHS 也通过 CVD 方法实现. Zhang 等^[81] 通过 CVD 方法形成了 zigzag 边界的 LHS, 第二层 TMDC 在单层 TMDC 上生长. 通过温度控制, He 等^[82] 构建了不同层控制的 MoSe_2 的 LHS.

其他辅助多步调控的方法还有电子束光刻^[83]、激光辅助^[84]、应变工程^[85,86] 等. 通过 CVD, 借助热处理^[87] 将 n 型 SnSe_2 转换为 p 型 SnSe 来形成面内 p-n 结, 以及等离子体处理^[88] 已用于实现 LHS. 这些方法需要多步骤的制造过程, 并且只能应用于特定的材料.

4.2.2 CVD 法制备 vdWHs

具有不同电学性质的二维材料种类繁多, 范德瓦耳斯堆积对晶格匹配要求较低, 因此也为 vdWHs 的制备提供了无限可能. 目前, 按底层材料分类, 基于 CVD 法的 vdWHs 主要有石墨烯基异质结、h-BN 基异质结、TMDCs 基异质结以及其他异质结.

石墨烯基异质结是以石墨烯为模板生长, 因石墨烯拥有原子级平坦表面, 且无悬挂键, 成为其他二维材料生长的合适模板. 石墨烯可以作为 h-BN 的模板, 通过两步法在石墨烯上制备 h-BN, 首先在液态铜上制备石墨烯薄膜, 然后在石墨烯上生长 h-BN^[89]. 石墨烯也可以作为 TMDCs 的生长模板, 既可利用石墨烯的高透明度、高电导率和功函数可调等优点, 又可利用 TMDCs 的组成多样和禁带宽度广的特点, 这些异质结构在电子和光电子器件中显示出有趣的特性^[61,90,91].

Shi 等^[92] 在 400 $^\circ\text{C}$ 下采用两步 CVD 法合成了 $\text{MoS}_2/\text{石墨烯}$ 的 vdWHs. Seo 等^[93] 利用 CVD 制备了 $\text{ReS}_2/\text{石墨烯}$ 的 vdWHs, 石墨烯层表面的惰性和光滑为吸附原子迁移提供了较低的能量垒, 从而促进了 ReS_2 在石墨烯上的生长沿着平面方向. 另一项研究中, 使用 CVD 法在金箔上制备了 $\text{MoS}_2/\text{石墨烯}$ 异质结, 但异质结构较小^[94]. 最近, 基于

CVD 法制备的晶片级 $\text{MoS}_2/\text{石墨烯}$ vdWHs 已成功制备并应用在晶体管中^[95].

h-BN 基异质结是以 h-BN 为基础制备的异质结. 可以通过控制 h-BN 表面空位密度或者适当的等离子体处理等来辅助构建异质结. Zhang 等^[96] 证明了一种缺陷控制的方法, 用于在 h-BN 上 WSe_2 的成核和外延生长. Fu 等^[97] 利用完全的 CVD 法在 h-BN 上直接生长了面积高达 200 μm^2 的 MoS_2 单晶, 测量其直接带隙媲美机械剥离法所制备的样品. 此外, 有相关研究报道直接在 h-BN 上生长的 MoS_2 的 vdWHs, MoS_2 在 h-BN 表面上表现出不同的生长动力学, 且所制备 h-BN 异质结构具有较小的晶格应变、较低的掺杂水平、更清晰的界面和高质量的层间接触^[98]. 也有相关研究是将 CVD 法和机械剥离相结合. Yan 等^[99] 开发了一种高效、可扩展的 CVD 方法, 可以在剥离后的 h-BN 上直接生长单层和少层 MoS_2 薄片, 且所制备的异质结具有较少的电子散射, 在高质量的 MoS_2 基器件中显示出潜在的应用前景. 此外, 文献^[100] 报道, 用 h-BN 完全包覆的 MoS_2 晶体管具有极高的霍尔迁移率 34000 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$. 另有研究表明, 用两步 CVD 方法可以在金箔上生长 h-BN/ MoS_2 的 vdWHs, 避免了转移过程, 这种直接 CVD 生长的 h-BN/ MoS_2 异质结可以消除在基于透明带的转移方法中引入的污染, 并增加界面处的层间相互作用, 这可能有利于 TMDC 的电子应用^[101]. 采用全 CVD 方法不仅可以生长出高质量、大面积的 TMDC/h-BN 异质结, 而且这些策略可以用来生长一些亚稳态的二维材料, 其中使用 h-BN 衬底可以帮助稳定它们, 并进一步有利于它们的器件应用.

TMDCs 间异质结是利用 TMDCs 相互排列组合而成的结构. 最初利用一步 CVD 生长方法实现制备. Gong 等^[65] 通过调节生长温度一步生长获得了 WS_2/MoS_2 高质量异质结构. 但多步法有助于对空间和尺寸更好地控制. 2017 年, Yang 等^[102] 报道了垂直双层 $\text{WSe}_2/\text{SnS}_2$ 的 p-n 结的直接范德瓦耳斯外延生长, 其尺寸可达毫米量级. 各种 vdWHs, 包括 $\text{MoTe}_2/\text{WSe}_2$ ^[103], GaSe/MoS_2 ^[104] 等也已经通过直接 CVD 方法获得. 对于周期模式的 MoS_2/WS_2 的 vdWHs, 分别预淀积 WO_3 和 MoO_3 , 然后进行热还原硫化处理^[105]. 此外, Gong 等^[75] 采用了两步 CVD 法来生长 TMDCs 异质结构 (图 3(a)). 首先合成 MoSe_2 , 然后在 MoSe_2 的边缘和顶部外延

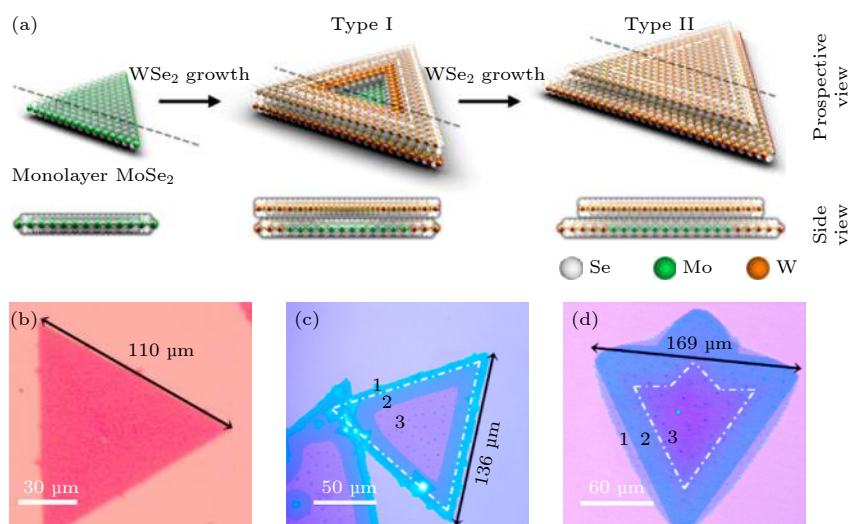


图3 MoSe₂/WSe₂异质结的制备 (a) 以MoSe₂为模板生长WSe₂的示意图; (b), (c), (d) 分别为MoSe₂、类型I、类型II的光学显微图^[75]

Fig. 3. The growth of MoSe₂/WSe₂ vdWH: (a) Diagram of MoSe₂-templated WSe₂ growth; (b), (c), (d) optical images of as-grown MoSe₂, type I and type II^[75].

生长WSe₂ (图3(b)和图3(c)), 获得了尺寸达169 μm的异质结构 (图3(d)), 并可以有效地减少交叉污染. 此外, 相关报道采用两步温度调节策略生长A-A叠层MoS₂/WS₂或A-B叠层WS₂/MoS₂的vdWHs, 同时避免了Mo和W原子的交叉污染^[106].

最近, Li等^[107]通过选择性地对单层或双层s-TMDC上的成核位点进行图案化, 在预定的空间位置以可设计的周期性排列和可调整的横向尺寸精确控制各种m-TMDC的成核和生长, 从而获得了一系列vdWHs, 包括VSe₂/WSe₂, NiTe₂/WSe₂, CoTe₂/WSe₂, NbTe₂/WSe₂, VS₂/WSe₂, VSe₂/MoS₂和VSe₂/WS₂. 迄今为止的研究主要限于同相TMDCs异质结构, 而异相TMDCs异质结构的构建仍然是一个挑战. Liu等^[108]报道了通过氢触发的一锅生长法合成具有高质量界面结构的2H-1T WS₂/ReS₂异质结. 通过在生长系统中顺序引入氢气, 作为“开关”, 有选择地关闭ReS₂的生长, 同时开启WS₂的生长, 使WS₂在ReS₂周围无缝生长, 形成WS₂/ReS₂的vdWHs. 最近人们认识到, 水蒸汽可以通过在高温下与MX₂反应形成挥发性的金属羟基氧化物和硫属硫化氢而在MX₂的生长中发挥重要作用, 从而大大改变了生长过程. Zhao和Jin^[109]报道了可控合成WS₂, MoS₂及其使用水辅助化学蒸汽传输的二维平面和vdWHs.

其他材料基异质结是指以其他相关材料为基底制备的vdWHs. BP的理论载流子迁移率高达

约10000 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 体相直接带隙约为0.3 eV^[4]. 此外, BP的晶体管(field effect transistor, FET)通常表现出双极性行为, 其中p分支比n分支更强. 这些特性使BP成为大多数TMDC材料的一个很好的补充. 基于CVD法, Deng等^[110]报道了一种基于n型单层MoS₂/p-BP的高性能、栅极可调谐的p-n二极管. 异质结是通过首先将透明胶带剥离的BP放在硅片上, 然后在BP上CVD生长MoS₂得到的. 这个方法被用来制备TMDC/BP异质结, 如MoSe₂/BP. 显然, 要实现大面积、高质量TMDC/BP的vdWHs的全CVD生长, 迫切需要一种生长单层或少层BP的CVD方法. 这种CVD方法的发展将极大地促进BP的科学化和实用化.

4.3 其他制备方法

金属有机CVD法也是一种有效的方法. Azizi等^[111]报道了金属有机CVD生长独立的WSe₂/石墨烯vdWHs, 同时揭示了缺陷对异质结生长的重要作用. 此外, 超高真空分子束外延生长是制备II-VI和III-V半导体的一种常用方法, 可以避免环境暴露, 最大限度地减少界面污染降低器件性能, 并提供对层厚度和化学计量比的精确控制. Xu等^[112]利用等离子体辅助分子束外延, 通过连续沉积石墨烯和h-BN层, 在钴箔上制备了h-BN/石墨烯异质结构. 研究发现, h-BN层在外延石墨烯上的覆盖率可以很容易地通过生长时间来控制, 相关电容

器件表明外延 h-BN 薄膜具有良好的绝缘特性. 最近, 利用原子偏析外延和分子束外延的独特组合, 在 Ag(111) 薄膜上原位连续制造几乎原子精确的锗烯/锡烯多结 LHS^[113]. 类似地, 在 Ag(111) 上石墨烯/硼稀异质结也被成功制备^[114].

4.4 转角石墨烯的制备与发展

转角石墨烯的相关研究近期获得极大关注. 范德瓦耳斯堆垛中各层的原子/晶格之间的扭转角成为调控异质结结构和性能的新变量, 此前, 通过控制扭曲角产生的超晶格的研究已有报道^[115]. 对扭转角的重要性的认识之一是在 h-BN 封装的石墨烯样品观察到了超晶格狄拉克点^[116]和霍夫斯塔德光谱^[117,118]. 与旋转有关的莫尔条纹的物理现象是通过使用在 h-BN 上方转移石墨烯层完成的^[117]. Ponomarenko 等^[119]通过机械剥离单层石墨烯转移到 h-BN 薄片上, 并以约 1° 的旋转精度, 在 h-BN 上构建了石墨烯的人工异质结构. 为了对齐这两种材料的晶格, 一种方法是使用光学显微镜将石墨烯和 h-BN 晶体对准. 另一种是使用诸如二次谐波产生或偏振拉曼光谱的技术来确定材料的结晶轴方向, 然后使用该信息来控制扭转角. 后来, 为了确定性地控制扭转角, Kim 等^[120]开发了一种新技术. Cao 等^[115]和 Kim 等^[120]利用这项技术报道了 h-BN 封装的扭曲角小于或等于 2° 的扭曲双层石墨烯器件, 其中观察到由超晶格调制引起的强层

间相互作用诱导的绝缘态. Kim 等^[121]以低于 0.2° 的分辨率探索了亚度扭转角机制.

另一方面, 认识双层或多层石墨烯的 CVD 生长机制对控制石墨烯层层旋转角的实现具有参考作用. 例如, Li 等^[122]发现尽管单层石墨烯在特定的 Cu 晶面上可定向排列 (图 4(a),(b)), 同样条件下生长的双层石墨烯具有两种旋转角分布 (图 4(c),(d)). 此外, 还发现了石墨烯层与层之间的生长和刻蚀速度不同, 并受生长气氛的调节 (图 4(e)—(g)). 2018 年, Cao 等^[123]借助于石墨烯这个简单的二维体系, 深化了对高温超导的理解, 在实验上制备了旋转角度约为 1.1° 的“魔角”双层石墨烯, 并进行掺杂, 当掺杂到平带为半满的时候, 体系出现了莫特绝缘体的性质, 继续掺杂发现体系出现了超导的特性. 近来, 三层甚至四层的转角石墨烯也有所报道, Kim 课题组^[124]将两个双层转角石墨烯堆垛制备了四层的转角石墨烯, 此外, 该课题组还研究了两个非转角的双层石墨烯堆叠后的旋转^[125,126]. Chen 等^[127]通过直接构建三层转角石墨烯, 同样观察到了可调制的超导行为. 类似的现象在 TMDCs 中也有报道, 扭曲的双层 MoS_2 系统中, 电子和机械耦合的变化在 0° — 60° 之间的扭转角处相对恒定, 并且在 0° (AA 堆叠) 和 60° (AB 堆叠) 的扭转角处变得最强^[128].

石墨烯准晶的研究工作近期以来也引起了广泛的关注. Yao 等^[129]报道了 Pt(111) 衬底稳定的

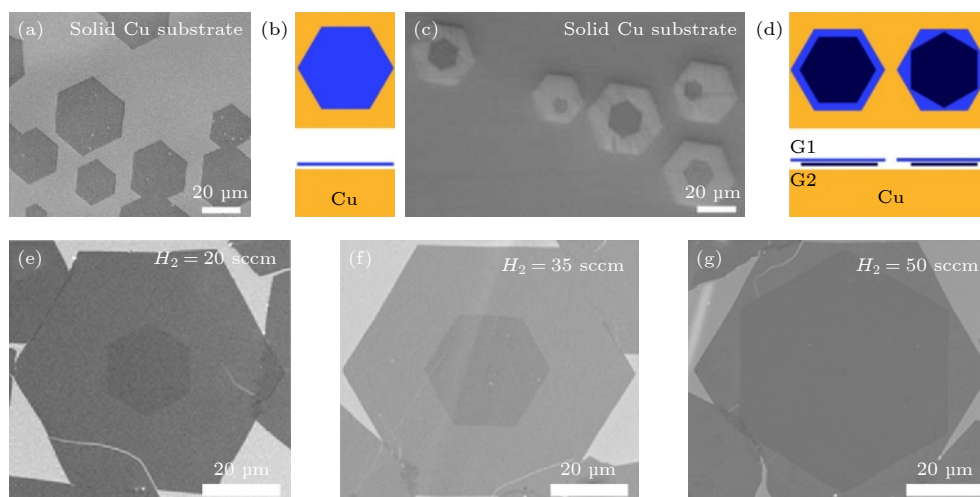


图 4 石墨烯的层层生长差异 (a), (b) 铜上生长的单层定向石墨烯片 SEM 图和示意图; (c), (d) 铜上生长的双层石墨烯片 SEM 图和示意图; (e)—(g) 双层石墨烯的生长随氢气量的不同而变化^[122]

Fig. 4. (a), (b) SEM image of aligned single layer graphene flakes grown on a solid Cu and the corresponding diagram of (a); (c), (d) SEM images of bi-layer graphene flakes grown on a solid Cu surface and the corresponding diagram of (c); (e)—(g) typical SEM images of bi-layer graphene flakes grown with H_2 flow rates of 20, 35 and 50 sccm (1 sccm=1 mL/min), respectively^[122].

准晶体 30° 扭曲双层石墨烯的成功生长, 并揭示了其电子结构. Ahn 等^[130] 通过精确旋转 30° 的扭曲双层石墨烯的外延生长, 实现了十二边形准晶序, 在碳化硅表面上将石墨烯准晶体生长到毫米级, 同时在整个样品上保持单个旋转角度, 并成功地将准晶体与基材分离, 证明了其在环境条件下的结构和化学稳定性. Suzuki 等^[131] 使用飞秒时间尺度上的时间和角度分辨光发射光谱, 揭示了准晶体 30° 扭曲双层石墨烯中的非平衡电子分布. 近来, 研究发现, 双层石墨烯的堆积顺序和形态可由热力学控制的成核和动力学控制的生长过程控制. 将 30° 扭曲的双层石墨烯的晶体结构确定为具有准晶体状对称性^[132].

5 性质及光电应用

5.1 异质结性质

LHS 的界面、宽度、纳米孔和厚度、掺杂、钝化、应变和介电的变化都可以被用来调节 LHS 中宿主材料的物理性质.

众所周知, 二维材料的单层和双层具有截然不同的特性^[13,133]. 双层石墨烯具有与单层石墨烯明显不同的能带结构. BP 具有取决于层数的可调带隙^[134]; 半导体 TMDCs 具有从单层到多层的直接到间接带隙转变. 机械堆叠 TMDCs 异质结构并不一定会导致牢固的层间耦合. 适当的热退火会缩短层间距离并引起层间耦合^[135]. 通过电介质分离材料也可以调节层之间的耦合行为. h-BN 用作基底、栅极电介质、顶层包覆层等, 能够有效提高其他材料的电学性能. 最初, 将石墨烯放置在 h-BN 上, 具有超平坦和化学清洁表面的 h-BN 能够最大程度地减少这些影响并减少电荷散射, 从而提高石墨烯电荷载流子迁移率^[12]. 在石墨烯的顶部附加一层 h-BN 进行封装, 也会大幅提高载流子迁移率. 类似的策略用于 TMDCs 的封装也可以提高性能^[100]. 并且这种封装方法特别适用于常规条件下不稳定的二维材料, 例如 BP^[136], 在常规环境和真空条件下, 封装都可提供同样好的性能. 除了层间距离之外, 堆叠取向在层间耦合中也起重要作用.

在二维半金属和半导体形成的 vdWHs 中, 界面层耦合可以诱导出新的晶格振动模式. 例如, 拉曼光谱表征 MoS₂/石墨烯 vdWHs^[29], 微机械转移法制备的 WSe₂/MoS₂ 的 vdWHs 中载流子的层间

耦合^[30]. 超快层间能量转移也在 WSe₂/MoTe₂ 的 vdWHs 中被观察到^[137]. 此外, 各种 III-V 和 II-VI 族半导体异质结中低温下的间接激发子已获得广泛研究. 并且室温下观察到基于原子薄的 h-BN 分隔的 MoS₂ 单层的 vdWHs 中的间接激发, 并观察到 MoS₂/h-BN 异质结中间接激发的寿命比单层 MoS₂ 中的直接激发寿命长一个数量级^[138].

对于低维磁性材料, 其矫顽力、饱和磁化强度、居里温度等磁性参数与层数和晶畴尺寸有关, 二维磁性材料在异质结构中的应用对自旋电子学、谷电子学和电磁学的研究具有重要意义^[139,140]. Huang 等^[141] 研究表明了一个与层数相关的范德瓦耳斯晶体 CrI₃ 的磁相, 研究发现, 双层 CrI₃ 显示出抑制的磁化强度, 具有偏磁效应, 而在三层中, 观察到层间铁磁性的恢复. 此外, 由超薄铁磁性半导体 CrI₃ 和单层 WSe₂ 形成的 vdWHs 的相关磁性也得到研究^[142]. Liu 等^[143] 制备了高度稳定的单层石墨烯/BP 异质结构器件, 在 9 T 磁场和 300 K 下表现出 775% 的巨磁电阻, 显示出较大的磁共振效应. 近来, Zhang 等^[144] 通过构筑 PbI₂/WS₂ 和 PbI₂/WSe₂ 的 vdWHs 实现了室温高自旋极化, 并证明了自旋极化与载流子寿命有关, 且可以被层厚、温度和激发波长所控制.

二维 vdWHs 由于优异的电学和光电特性, 在光电探测器、光伏、发光二极管等光电子学领域得到了广泛的研究. 不同单层组成的 vdWHs 显示出一些新颖的电学性质^[117] 和光学性质^[145], 如高的载流子迁移率^[1] 和良好的光响应性能^[146], 可用于设计晶体管^[3,61] 等光电器件. LHS 制造的器件已经显示出优异的性能或显示出独特的性能. 基于单层 WSe₂/WS₂ 异质结, 已经展示了高迁移率场效应管、具有大整流行为的 p-n 二极管、优越的光伏器件和大电流增益的 CMOS 反相器^[64] 等方面的应用.

为了实现更可控的器件功能, 如何通过结构来调整器件的性能已经成为研究人员关注的主要问题. 例如, 堆叠顺序、掺杂和不同的几何结构已被证明是修改特性的有效方法. 然而, 制约二维 vdWHs 器件性能的主要问题有两个: 1) 层间污染物; 2) 堆积过程中引起的堆积取向^[50,147]. 有研究显示, 与基于石墨烯的垂直晶体管相比, 石墨烯 LHS 晶体管增强了本征性能^[148]. 通常 LHS 提供更大的频带偏移量可调整性, 并且可以很容易地改变电学性质.

另一个重要的考虑因素是界面污染, 一般来说, 水、碳氢化合物等吸附物会覆盖在每个表面, 除非它是在极端的表面科学条件下制备的, 否则很难彻底清除.

5.2 场效应晶体管

对于高性能 FET, 载流子迁移率和导通电流应该足够高, 以实现快速响应, 以及开关比应该大, 并且关闭状态下的泄漏电流应该尽可能低. 未来的设备不仅要求电子设备体积小、操作速度快, 而且还要求具有多种功能, 例如灵活、可穿戴、省电, 甚至可以自行供电等.

石墨烯虽然电子传输性能优异但没有能隙, 不具有有效的开关比, 难以在逻辑电路中获得应用. 通过构筑原子薄石墨烯 h-BN(MoS₂, WS₂)/石墨烯 vdWHs 的场效应隧穿 FET 帮助获得了高的开关比^[3,61]. 此前, 基于机械剥离和堆垛方法制备的 MoS₂/WSe₂,^[149,150] WSe₂/SnSe₂^[151], BP/MoS₂^[152] 和 MoS₂/ α -MoTe^[153] 的 vdWHs 已经用于隧穿 FET. 有研究通过制备 vdWHs 的完全透明的单层 MoS₂ 光电 FET, 揭示了单层 MoS₂ 的固有光响应特性, 包括其内部响应度和量子效率, 深化了对透明 FET 的认知^[154]. 此外, 新近研究表明, 利用金属冷源法二维 vdWHs 已在新型陡坡 FET 中获得应用^[155]. Wang 等^[156] 报道了基于二维 MoS₂ 和 CuInP₂S₆ 的 vdWHs 的陡坡负电容 FET, 结果表明具有较高的电流开关比和低亚阈值摆幅.

5.3 发光二极管

LHS 的 MoS₂ 和 WSe₂ 已被证明可以通过电注入在 LED 中潜在应用, 这会导致电子-空穴对的重组以及相应的光发射^[157–159]. 为了增加 p-n 结的面积, 基于 p 型 WSe₂ 和 n 型 MoS₂ 的垂直 p-n 的 vdWHs, 具有明显的重叠面积, 并显示出优异的电致发光 (electroluminescence, EL) 性能^[160]. 此外, 单层 WSe₂/MoS₂ 异质结中的 EL 强度比在双层 WSe₂/MoS₂ 异质结中观察到的强得多, 归因于单层 WSe₂ 中的直接带隙性质. 此后, 通过引入量子阱 (quantum well, QW) 结构, 该结构能够束缚电注入激发的电子-空穴对, 从而防止大的泄漏电流并确保高 EL 效率. Withers 等^[161] 还证明了 h-BN/石墨烯/2h-BN/WS₂/2h-BN/石墨烯/h-BN 的类似 QW 的 vdWHs, 并进一步设计了多个 QW 多层材料堆积的异质结构, 性能得到显著提高. 随后,

隧穿二极管获得了持续的关注与发展^[162]. Baines 等^[163] 报道了 AlGa_{0.5}N/AlN/GaN 异质结构可以实现隧穿二极管. Nazir 等^[164] 通过直接蒸发高、低功耗函数的金属铂和钨, 分别在 WSe₂ 单晶的底面和顶面形成 p-i-n 掺杂层, 从而在均匀的 WSe₂ 层中构筑了 p-i-n 异质结. 结果表明, 随着层数的增加, 垂直 WSe₂ 的 p-i-n 异质结的电荷传输具有量子隧穿特征, 具有高电流密度和低开启电压, 同时保持良好的电流整流效应. 新近研究报道, 由 MoS₂ 和 MoTe₂ 组成的 vdWHs 器件可通过 MoO₃ 的表面功能化用作反向隧穿二极管^[165].

利用 vdWHs 的自由堆叠的优势, 可以通过光或电激发来实现 TMDCs 中高阶相关激子态的发光^[166]. vdWHs 也可以与光子集成在一起, 从而实现高速、芯片集成的光通信^[167]. Sheng 等^[168] 用 CVD 合成的单层 WS₂, 石墨烯和 h-BN 获得了不对称 LED. 此外, 基于二维-三维异质结构, 将二维材料和常规的光电半导体 (例如 GaN, AlGa_{0.5}N 等) 结合在一起也可作为一种有效的 LED 应用方案^[169].

尽管目前已开展大量工作以追求对 vdWHs 及其特性的精确控制, 从而进一步实现实际的 LED 或纳米激光应用, 以可控的方法制造 vdWHs 并调节异质结之间的相互作用仍然具有挑战性.

5.4 太阳能电池

具有高质量异质界面的二维 vdWHs 可在光激发后实现有效的电荷分离, 为超薄和超轻型光伏应用提供了巨大潜力. Jariwala 等^[170] 从理论上估计基于二维材料的太阳能电池更具竞争力, 功率转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 有望超过 25%. 能量为 1–3 eV 的光子在太阳光中占主导地位. 该材料的禁带宽度为 1–3 eV, 与太阳光子的禁带宽度一致. 因此, 设计合适的异质结可以有效地结合不同带隙的 TMDC 材料, 将为太阳能的全光谱吸收提供一个很有前途的解决方案^[171]. 基于这一策略, TMDCs 及其异质结已经被开发并应用于太阳能电池, 其特点是具有高填充因子和宽带吸收. MoS₂/WSe₂, MoS₂/石墨烯/WSe₂, MoS₂/石墨烯/WSe₂ 等 TMDC/TMDC 异质结材料在高效光伏电池应用中显示出巨大的潜力^[171,172].

对于二维 vdWHs, 载流子只能在到达接触点之前通过平面内结传输, 因此优化吸收层的晶体质量和少数扩散长度很重要, 并且此类异质结光电性

质对外部环境高度敏感. Murthy^[173] 通过用 h-BN 的顶层 (1 nm) 和底层 (5 nm) 封装单层 MoS₂/WS₂ 研究了 vdWHs 中的本征传输. vdWHs 有利于带偏移调谐, Li 等^[28] 报道了通过范德瓦耳斯外延生长的横向 WSe₂/MoS₂ 的 p-n 结.

堆叠二维晶体的 vdWHs 为实现高效的柔性光伏器件提供了另一个机会. Britnell 等^[145] 通过“干转移”技术构建了石墨烯/WS₂(MoS₂)/石墨烯叠层, 并研究了其光伏效应. 类似地, 在垂直石墨烯/MoS₂/石墨烯和石墨烯/MoS₂/金属叠层中证明了有效的光伏效应^[91]. Lee 等^[174] 提出了一种石墨烯夹心的范德瓦耳斯 p-n 异质结, 载流子收集效率得到提高. 此外, 垂直范德瓦耳斯 p-n 异质结的吸收光谱范围可以通过进一步的结构工程拓宽^[175]. 这些异质结构是通过剥离材料制备, 具有相对较小的规模. 因此, 未来对于大规模异质结构的制备方法提出了很高的要求. 在众多的方法中, CVD 是实现这一目标的理想候选者.

5.5 柔性器件

Georgiou 等^[61] 报道了石墨烯/WS₂ 异质结垂直 FET 可用于柔性和透明电极. 此外, 相关二维材料的压电特性也可以应用在柔性器件当中^[176], 并且二维材料的“剪纸”技术的相关研究对柔性器件的发展也具有启发作用^[177,178]. De Fazio 等^[179] 报道了一种基于 PET 衬底的大面积柔性石墨烯/MoS₂ 的 vdWHs 光电探测器, 其中用 CVD 方法生长了厘米级的单层石墨烯和 MoS₂. 光电探测器具有透明性和灵活性, 表现出较大的光活性面积、高的光响应和高透明度. 在灵活性方面, 光电探测器显示, 在 1.4 cm 的小弯曲半径下, 归一化光电流偏差在 15% 以内, 并且在几次弯曲循环后仍能很好地保持性能. Choi 等^[180] 利用原子薄的 MoS₂/石墨烯异质结构和应变释放装置设计了一个高密度和半球形弯曲的图像传感器阵列, 制备出了用于人眼感应的光电器件. 近年来, 应变诱导带隙可调谐引起了人们的极大关注^[181,182], 可拉伸、可压缩、可弯曲的柔性电子学和光电子学为利用应变实现二维材料的性能工程提供了有价值的平台.

5.6 等离子极化激元

石墨烯^[183] 以及 h-BN^[184] 的等离子极化激元研究已有许多相关报道. 在 vdWHs 中可以看到许多

新的极化现象^[185], 用 h-BN 封装石墨烯可以消除石墨烯等离子激元与杂质的散射, 从而将其反阻尼比提高 5 倍^[186]. 通过将 h-BN 分隔的几个石墨烯层夹在中间, 在此类多层结构中观察到混合等离子激元模式, 并可以通过外部栅压进一步控制^[187]. 石墨烯中的等离极化和 BN 中的光子极化共同存在, 两者之间的强耦合导致新的集体模式的形成^[188]. 此外, 观察到石墨烯/h-BN 的 vdWHs 中的新的等离子激元-声子极化子混合模式, 这是由于单层 h-BN 内石墨烯等离子激元和平面外横向光学声子之间的相互作用所致^[189].

6 讨论与展望

十余年来, 二维平面和 vdWHs 的可控制备与光电应用取得了长足的进步与发展. 本文首先给出了异质结的定义, 并简要介绍了组成异质结的主要二维材料的分类及特点, 继而介绍了常用的表征手段, 以及 LHS 和 vdWHs 的可控制备, 最后介绍了异质结材料的光电性质及相关器件应用 (图 5).

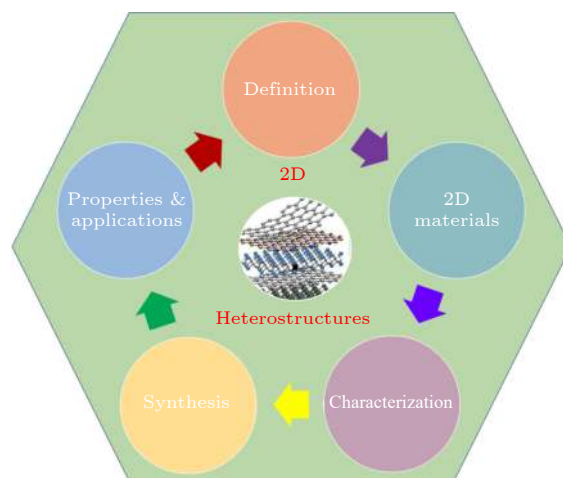


图 5 文章结构示意图

Fig. 5. Schematic diagram of materials, characterizations, synthesis, properties and applications of 2D heterostructures.

随着科学技术的发展, 表征技术将会越来越精确, 越来越全面, 各种表征技术与手段相互补充将会使得结果更加真实可靠, 目前, 原位异质结过程的表征还较为稀缺, 对异质结形成过程的机理探索仍旧不足. 在可控制备方面, 传统的机械转移与堆垛会造成聚合物残留和界面污染, 还需要进一步改进, CVD 直接生长虽可获得高质量、大面积的二

维材料异质结,但也存在界面污染等问题,更为精细的原子级别的可控制备仍需进一步探索,以新材料为基础的新的异质结构的新奇性质也有待发现.此外,特别需要指出,vdWHs与角度相关的物理学方面的最新进展为层间相互作用工程提供了新的自由度,伴随着旋转角所产生的新奇性质为多层异质结的可控制备与应用打开了新的窗口.此外,未来对电子设备的体积和灵敏度等提出了更高的要求,高灵敏、柔性甚至可穿戴成为趋势,同时也对异质结的可控制备与应用提出了更高的要求.

参考文献

- [1] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
- [2] Cai Z, Liu B, Zou X, Cheng H M 2018 *Chem. Rev.* **118** 6091
- [3] Britnell L, Gorbachev R V, Jalil R, Belle B D, Schedin F, Mishchenko A, Georgiou T, Katsnelson M I, Eaves L, Morozov S V, Peres N M R, Leist J, Geim A K, Novoselov K S, Ponomarenko L A 2012 *Science* **335** 947
- [4] Liu Y, Weiss N O, Duan X, Cheng H C, Huang Y, Duan X 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 1
- [5] Yao W, Wu B, Liu Y 2020 *ACS Nano* **14** 9320
- [6] Yao W Q, Sun J Z, Chen J Y, Wu B, Liu Y Q 2020 *Sci. Bull.* **65** (in Chinese) [姚文乾, 孙健哲, 陈建毅, 武斌, 刘云圻 2020 *科学通报* **65**]
- [7] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *Nature* **490** 192
- [8] Zhang Y, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Crommie M F, Shen Y R, Wang F 2009 *Nature* **459** 820
- [9] Luican A, Li G, Reina A, Kong J, Nair R R, Novoselov K S, Geim A K, Andrei E Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 126802
- [10] Chittari B L, Chen G, Zhang Y, Wang F, Jung J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 016401
- [11] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [12] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722
- [13] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [14] Pan Y, Folsch S, Nie Y, Waters D, Lin Y C, Jariwala B, Zhang K, Cho K, Robinson J A, Feenstra R M 2018 *Nano Lett.* **18** 1849
- [15] Tran K, Moody G, Wu F, Lu X, Choi J, Kim K, Rai A, Sanchez D A, Quan J, Singh A, Embley J, Zepeda A, Campbell M, Autry T, Taniguchi T, Watanabe K, Lu N, Banerjee S K, Silverman K L, Kim S, Tutuc E, Yang L, MacDonald A H, Li X 2019 *Nature* **567** 71
- [16] Seyler K L, Rivera P, Yu H, Wilson N P, Ray E L, Mandrus D G, Yan J, Yao W, Xu X 2019 *Nature* **567** 66
- [17] Jin C, Regan E C, Yan A, Iqbal Bakti Utama M, Wang D, Zhao S, Qin Y, Yang S, Zheng Z, Shi S, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Zettl A, Wang F 2019 *Nature* **567** 76
- [18] Alexeev E M, Ruiz-Tijerina D A, Danovich M, Hamer M J, Terry D J, Nayak P K, Ahn S, Pak S, Lee J, Sohn J I, Molas M R, Koperski M, Watanabe K, Taniguchi T, Novoselov K S, Gorbachev R V, Shin H S, Fal'ko V I, Tartakovskii A I 2019 *Nature* **567** 81
- [19] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [20] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tománek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [21] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B, Wood J D, Alducin D, Myers B D, Liu X L, Fisher B L, Santiago U, Guest J R, Yacaman M J, Ponce A, Oganov A R, Hersam M C, Guisinger N P 2015 *Science* **350** 1513
- [22] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 *Science* **353** aac9439
- [23] Das P, Fu Q, Bao X, Wu Z S 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 21747
- [24] Woods C R, Britnell L, Eckmann A, Ma R S, Lu J C, Guo H M, Lin X, Yu G L, Cao Y, Gorbachev R V, Kretinin A V, Park J, Ponomarenko L A, Katsnelson M I, Gornostyrev Y N, Watanabe K, Taniguchi T, Casiraghi C, Gao H J, Geim A K, Novoselov K S 2014 *Nat. Phys.* **10** 451
- [25] Melitz W, Shen J, Kummel A C, Lee S 2011 *Surf. Sci. Rep.* **66** 1
- [26] Li H, Qi X, Wu J, Zeng Z, Wei J, Zhang H 2013 *ACS Nano* **7** 2842
- [27] Zhang X, Tan Q H, Wu J B, Shi W, Tan P H 2016 *Nanoscale* **8** 6435
- [28] Li M, Shi Y, Cheng C, Lu L, Lin Y, Tang H, Tsai M, Chu C W, Wei K H, He J H, Chang W H, Suenaga K, Li L J 2015 *Science* **349** 524
- [29] Li H, Wu J B, Ran F, Lin M L, Liu X L, Zhao Y, Lu X, Xiong Q, Zhang J, Huang W, Zhang H, Tan P H 2017 *ACS Nano* **11** 11714
- [30] Fang H, Battaglia C, Carraro C, Nemsak S, Ozdol B, Kang J S, Bechtel H A, Desai S B, Kronast F, Unal A A, Conti G, Conlon C, Palsson G K, Martin M C, Minor A M, Fadley C S, Yablonovitch E, Maboudian R, Javey A 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111** 6198
- [31] Muller D A 2009 *Nat. Mater.* **8** 263
- [32] Zhao C, Wang X, Kong J, Ang J M, Lee P S, Liu Z, Lu X 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 2372
- [33] Zhang X Q, Lin C H, Tseng Y W, Huang K H, Lee Y H 2015 *Nano Lett.* **15** 410
- [34] Krivanek O L, Chisholm M F, Nicolosi V, Pennycook T J, Corbin G J, Dellby N, Murfitt M F, Own C S, Szilagyfi Z S, Oxley M P, Pantelides S T, Pennycook S J 2010 *Nature* **464** 571
- [35] Wang L, Meric I, Huang P Y, Gao Q, Gao Y, Tran H, Taniguchi T, Watanabe K, Campos L M, Muller D A, Guo J, Kim P, Hone J, Shepard K L, Dean C R 2013 *Science* **342** 614
- [36] Wang J, Liu D, Huang H, Yang N, Yu B, Wen M, Wang X, Chu P K, Yu X F 2018 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **57** 2600
- [37] Zhang K, Borys N J, Bersch B M, Bhimanapati G R, Xu K, Wang B, Wang K, Labella M, Williams T A, Haque M A, Barnard E S, Fullerton-Shirey S, Schuck P J, Robinson J A 2017 *Sci. Rep.* **7** 16938
- [38] Gao T, Song X, Du H, Nie Y, Chen Y, Ji Q, Sun J, Yang Y, Zhang Y, Liu Z 2015 *Nat. Commun.* **6** 6835
- [39] Zeng D, Xiao L, Ong W J, Wu P, Zheng H, Chen Y, Peng D L 2017 *ChemSusChem* **10** 4624
- [40] Frank O, Dresselhaus M S, Kalbac M 2015 *Acc. Chem. Res.*

- 48 111
- [41] Pena-Alvarez M, del Corro E, Morales-Garcia A, Kavan L, Kalbac M, Frank O 2015 *Nano Lett.* **15** 3139
- [42] Frisenda R, Navarro-Moratalla E, Gant P, Perez De Lara D, Jarillo-Herrero P, Gorbachev R V, Castellanos-Gomez A 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 53
- [43] Schneider G F, Calado V E, Zandbergen H, Vandersypen L M, Dekker C 2010 *Nano Lett.* **10** 1912
- [44] Zomer P J, Dash S P, Tombros N, van Wees B J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 232104
- [45] Pizzocchero F, Gammelgaard L, Jessen B S, Caridad J M, Wang L, Hone J, Boggild P, Booth T J 2016 *Nat. Commun.* **7** 11894
- [46] Xu J, Singh S, Katoch J, Wu G, Zhu T, Zutic I, Kawakami R K 2018 *Nat. Commun.* **9** 2869
- [47] Zomer P J, Guimarães M H D, Brant J C, Tombros N, van Wees B J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 013101
- [48] Shim J, Bae S H, Kong W, Lee D, Qiao K, Nezhich D, Park Y J, Zhao R, Sundaram S, Li X, Yeon H, Choi C, Kum H, Yue R, Zhou G, Ou Y, Lee K, Moodera J, Zhao X, Ahn J H, Hinkle C, Ougazzaden A, J K 2018 *Science* **362** 665
- [49] Liu F, Wu W, Bai Y, Chae S H, Li Q, Wang J, Hone J, Zhu X Y 2020 *Science* **367** 903
- [50] Haigh S J, Gholinia A, Jalil R, Romani S, Britnell L, Elias D C, Novoselov K S, Ponomarenko L A, Geim A K, Gorbachev R 2012 *Nat. Mater.* **11** 764
- [51] Kretinin A V, Cao Y, Tu J S, Yu G L, Jalil R, Novoselov K S, Haigh S J, Gholinia A, Mishchenko A, Lozada M, Georgiou T, Woods C R, Withers F, Blake P, Eda G, Wirsig A, Hucho C, Watanabe K, Taniguchi T, Geim A K, Gorbachev R V 2014 *Nano Lett.* **14** 3270
- [52] Chiu M H, Zhang C, Shiu H W, Chuu C P, Chen C H, Chang C Y, Chen C H, Chou M Y, Shih C K, Li L J 2015 *Nat. Commun.* **6** 7666
- [53] Furchi M M, Pospischil A, Libisch F, Burgdorfer J, Mueller T 2014 *Nano Lett.* **14** 4785
- [54] Huo N, Kang J, Wei Z, Li S S, Li J, Wei S H 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 7025
- [55] Chen P, Zhang T T, zhang J, Xiang J, Yu H, Wu S, Lu X, Wang G, Wen F, Liu Z, Yang R, Shi D, Zhang G 2016 *Nanoscale* **8** 3254
- [56] Li D, Wang B, Chen M, Zhou J, Zhang Z 2017 *Small* **13** 1603726
- [57] Ye L, Wang P, Luo W, Gong F, Liao L, Liu T, Tong L, Zang J, Xu J, Hu W 2017 *Nano Energy* **37** 53
- [58] Yu L, Lee Y H, Ling X, Santos E J, Shin Y C, Lin Y, Dubey M, Kaxiras E, Kong J, Wang H, Palacios T 2014 *Nano Lett.* **14** 3055
- [59] Roy K, Padmanabhan M, Goswami S, Sai T P, Ramalingam G, Raghavan S, Ghosh A 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 826
- [60] Loan P T, Zhang W, Lin C T, Wei K H, Li L J, Chen C H 2014 *Adv. Mater.* **26** 4838
- [61] Georgiou T, Jalil R, Belle B D, Britnell L, Gorbachev R V, Morozov S V, Kim Y J, Gholinia A, Haigh S J, Makarovskiy O, Eaves L, Ponomarenko L A, Geim A K, Novoselov K S, Mishchenko A 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 100
- [62] Wang J, Li Z, Chen H, Deng G, Niu X 2019 *Nano-Micro Lett.* **11** 48
- [63] Ci L, Song L, Jin C, Jariwala D, Wu D, Li Y, Srivastava A, Wang Z F, Storr K, Balicas L, Liu F, Ajayan P M 2010 *Nat. Mater.* **9** 430
- [64] Duan X, Wang C, Shaw J C, Cheng R, Chen Y, Li H, Wu X, Tang Y, Zhang Q, Pan A, Jiang J, Yu R, Huang Y, Duan X 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 1024
- [65] Gong Y, Lin J, Wang X, Shi G, Lei S, Lin Z, Zou X, Ye G, Vajtai R, Yakobson B I, Terrones H, Terrones M, Tay B K, Lou J, Pantelides S T, Liu Z, Zhou W, Ajayan P M 2014 *Nat. Mater.* **13** 1135
- [66] Chen K, Wan X, Xie W, Wen J, Kang Z, Zeng X, Chen H, Xu J 2015 *Adv. Mater.* **27** 6431
- [67] Levendorf M P, Kim C J, Brown L, Huang P Y, Havener R W, Muller D A, Park J 2012 *Nature* **488** 627
- [68] Liu Z, Ma L, Shi G, Zhou W, Gong Y, Lei S, Yang X, Zhang J, Yu J, Hackenberg K P, Babakhani A, Idrobo J C, Vajtai R, Lou J, Ajayan P M 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 119
- [69] Han G H, Rodri 'guez-Manzo J A, Lee C W, Kybert N J, Lerner M B, Qi Z J, Dattoli E N, Rappe A M, Drndic M, Johnson A T 2013 *ACS Nano* **7** 10129
- [70] Liu L, Park J, Siegel D A, McCarty K F, Clark K W, Deng W, Basile L, Idrobo J C, Li A P, Gu G 2014 *Science* **343** 163
- [71] Ling X, Lin Y, Ma Q, Wang Z, Song Y, Yu L, Huang S, Fang W, Zhang X, Hsu A L, Bie Y, Lee Y H, Zhu Y, Wu L, Li J, Jarillo-Herrero P, Dresselhaus M, Palacios T, Kong J 2016 *Adv. Mater.* **28** 2322
- [72] Behranginia A, Yasaei P, Majee A K, Sangwan V K, Long F, Foss C J, Foroozan T, Fuladi S, Hantehzadeh M R, Shahbazian-Yassar R, Hersam M C, Aksamija Z, Salehi-Khojin A 2017 *Small* **13** 1604301
- [73] Zheng C, Zhang Q, Weber B, Ilatikhameneh H, Chen F, Sahasrabudhe H, Rahman R, Li S, Chen Z, Hellerstedt J, Zhang Y, Duan W H, Bao Q, Fuhrer M S 2017 *ACS Nano* **11** 2785
- [74] Sun J, Wang Y, Guo S, Wan B, Dong L, Gu Y, Song C, Pan C, Zhang Q, Gu L, Pan F, Zhang J 2020 *Adv. Mater.* **32** e1906499
- [75] Gong Y, Lei S, Ye G, Li B, He Y, Keyshar K, Zhang X, Wang Q, Lou J, Liu Z, Vajtai R, Zhou W, Ajayan P M 2015 *Nano Lett.* **15** 6135
- [76] Chen K, Wan X, Wen J, Xie W, Kang Z, Zeng X, Chen H, Xu J B 2015 *ACS Nano* **9** 9868
- [77] Chen X, Yang H, Wu B, Wang L, Fu Q, Liu Y 2019 *Adv. Mater.* **31** e1805582
- [78] Geng D, Dong J, Kee Ang L, Ding F, Yang H Y 2019 *NPG Asia Mater.* **11** 56
- [79] Zhang Z, Chen P, Duan X, Zang K, Luo J, Duan X 2017 *Science* **357** 788
- [80] Sahoo P K, Memaran S, Xin Y, Balicas L, Gutierrez H R 2018 *Nature* **553** 63
- [81] Zhang C, Chen Y, Huang J K, Wu X, Li L J, Yao W, Tersoff J, Shih C K 2016 *Nat. Commun.* **6** 10349
- [82] He Y, Sobhani A, Lei S, Zhang Z, Gong Y, Jin Z, Zhou W, Yang Y, Zhang Y, Wang X, Yakobson B, Vajtai R, Halas N J, Li B, Xie E, Ajayan P 2016 *Adv. Mater.* **28** 5126
- [83] Mahjouri-Samani M, Lin M W, Wang K, Lupini A R, Lee J, Basile L, Boulesbaa A, Rouleau C M, Puzosky A A, Ivanov I N, Xiao K, Yoon M, Geohagan D B 2015 *Nat. Commun.* **6** 7749
- [84] Afaneh T, Sahoo P K, Nobrega I A P, Xin Y, Gutiérrez H R 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1802949
- [85] Yang S, Wang C, Sahin H, Chen H, Li Y, Li S S, Suslu A, Peeters F M, Liu Q, Li J, Tongay S 2015 *Nano Lett.* **15** 1660
- [86] Reserbat-Plantey A, Kalita D, Han Z, Ferlazzo L, Autier-

- Laurent S, Komatsu K, Li C, Weil R, Ralko A, Marty L, Gueron S, Bendiab N, Bouchiat H, Bouchiat V 2014 *Nano Lett.* **14** 5044
- [87] Tian Z, Zhao M, Xue X, Xia W, Guo C, Guo Y, Feng Y, Xue J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 12831
- [88] Choudhary N, Islam M R, Kang N, Tetard L, Jung Y, Khondaker S I 2016 *J. Phys. Condens. Matter* **28** 364002
- [89] Liu Z, Song L, Zhao S, Huang J, Ma L, Zhang J, Lou J, Ajayan P M 2011 *Nano Lett.* **11** 2032
- [90] Li Y, Qin J K, Xu C Y, Cao J, Sun Z Y, Ma L P, Hu P A, Ren W, Zhen L 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 4319
- [91] Yu W J, Liu Y, Zhou H, Yin A, Li Z, Huang Y, Duan X 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 952
- [92] Shi Y, Zhou W, Lu A Y, Fang W, Lee Y H, Hsu A L, Kim S M, Kim K K, Yang H Y, Li L J, Idrobo J C, Kong J 2012 *Nano Lett.* **12** 2784
- [93] Seo J, Lee J, Jeong G, Park H 2019 *Small* **15** e1804133
- [94] Shi J, Liu M, Wen J, Ren X, Zhou X, Ji Q, Ma D, Zhang Y, Jin C, Chen H, Deng S, Xu N, Liu Z, Zhang Y 2015 *Adv. Mater.* **27** 7086
- [95] Kim S, Kim Y C, Choi Y J, Woo H J, Song Y J, Kang M S, Lee C, Cho J H 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 35444
- [96] Zhang X, Zhang F, Wang Y, Schulman D S, Zhang T, Bansal A, Alem N, Das S, Crespi V H, Terrones M, Redwing J M 2019 *ACS Nano* **13** 3341
- [97] Fu L, Sun Y, Wu N, Mendes R G, Chen L, Xu Z, Zhang T, Rummeli M H, Rellinghaus B, Pohl D, Zhuang L, Fu L 2016 *ACS Nano* **10** 2063
- [98] Shanshan Wang, Xiaochen Wang, Warner J H 2015 *ACS Nano* **9** 5246
- [99] Yan A, Velasco J Jr, Kahn S, Watanabe K, Taniguchi T, Wang F, Crommie M F, Zettl A 2015 *Nano Lett.* **15** 6324
- [100] Cui X, Lee G H, Kim Y D, Arefe G, Huang P Y, Lee C H, Chenet D A, Zhang X, Wang L, Ye F, Pizzocchero F, Jessen B S, Watanabe K, Taniguchi T, Muller D A, Low T, Kim P, Hone J 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 534
- [101] Zhang Z, Ji X, Shi J, Zhou X, Zhang S, Hou Y, Qi Y, Fang Q, Ji Q, Zhang Y, Hong M, Yang P, Liu X, Zhang Q, Liao L, Jin C, Liu Z, Zhang Y 2017 *ACS Nano* **11** 4328
- [102] Yang T, Zheng B, Wang Z, Xu T, Pan C, Zou J, Zhang X, Qi Z, Liu H, Feng Y, Hu W, Miao F, Sun L, Duan X, Pan A 2017 *Nat. Commun.* **8** 1906
- [103] Wu R, Tao Q, Dang W, Liu Y, Li B, Li J, Zhao B, Zhang Z, Ma H, Sun G, Duan X, Duan X 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1806611
- [104] Zhou N, Wang R, Zhou X, Song H, Xiong X, Ding Y, Lu J, Gan L, Zhai T 2018 *Small* **14** 1702731
- [105] Xue Y, Zhang Y, Liu Y, Liu H, Song J, Sophia J, Liu J, Xu Z, Xu Q, Wang Z, Zheng J, Liu Y, Li S, Bao Q 2016 *ACS Nano* **10** 573
- [106] Shi J, Tong R, Zhou X, Gong Y, Zhang Z, Ji Q, Zhang Y, Fang Q, Gu L, Wang X, Liu Z, Zhang Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 10664
- [107] Li J, Yang X, Liu Y, Huang B, Wu R, Zhang Z, Zhao B, Ma H, Dang W, Wei Z, Wang K, Lin Z, Yan X, Sun M, Li B, Pan X, Luo J, Zhang G, Liu Y, Huang Y, Duan X, Duan X 2020 *Nature* **579** 368
- [108] Liu D, Hong J, Li X, Zhou X, Jin B, Cui Q, Chen J, Feng Q, Xu C, Zhai T, Suenaga K, Xu H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1910169
- [109] Zhao Y, Jin S 2019 *ACS Mater. Lett.* **2** 42
- [110] Deng Y, Luo Z, Conrad N J, Liu H, Gong Y, Najmaei S, Ajayan P M, Lou J, Xu X, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 8292
- [111] Azizi A, Eichfeld S, Geschwind G, Zhang K, Jiang B, Mukherjee D, Hossain L, Piasecki A F, Kabius B, Robinson J A, Alem N 2015 *ACS Nano* **9** 4882
- [112] Xu Z, Khanaki A, Tian H, Zheng R, Suja M, Zheng J G, Liu J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 043110
- [113] Ogikubo T, Shimazu H, Fujii Y, Ito K, Ohta A, Araidai M, Kurosawa M, Le Lay G, Yuhara J 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 1902132
- [114] Liu X, Hersam M C 2019 *Sci. Adv.* **5** eaax6444
- [115] Cao Y, Luo J Y, Fatemi V, Fang S, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 116804
- [116] Yankowitz M, Xue J, Cormode D, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P, Jacquod P, LeRoy B J 2012 *Nat. Phys.* **8** 382
- [117] Hunt B, Sanchez-Yamagishi J D, Young A F, Yankowitz M, LeRoy B J, Watanabe K, Taniguchi T, Moon P, Koshino M, Jarillo-Herrero P, Ashoori R C 2013 *Science* **340** 1427
- [118] Dean C R, Wang L, Maher P, Forsythe C, Ghahari F, Gao Y, Katoch J, Ishigami M, Moon P, Koshino M, Taniguchi T, Watanabe K, Shepard K L, Hone J, Kim P 2013 *Nature* **497** 598
- [119] Ponomarenko L A, Gorbachev R V, Yu G L, Elias D C, Jalil R, Patel A A, Mishchenko A, Mayorov A S, Woods C R, Wallbank J R, Mucha-Kruczynski M, Piot B A, Potemski M, Grigorieva I V, Novoselov K S, Guinea F, Fal'ko V I, Geim A K 2013 *Nature* **497** 594
- [120] Kim K, Yankowitz M, Fallahzad B, Kang S, Movva H C, Huang S, Larentis S, Corbet C M, Taniguchi T, Watanabe K, Banerjee S K, LeRoy B J, Tutuc E 2016 *Nano Lett.* **16** 1989
- [121] Kim K, DaSilva A, Huang S, Fallahzad B, Larentis S, Taniguchi T, Watanabe K, LeRoy B J, MacDonald A H, Tutuc E 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114** 3364
- [122] Li Y, Wu B, Guo W, Wang L, Li J, Liu Y 2017 *Nanotechnology* **28** 265101
- [123] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 80
- [124] Liu X, Hao Z, Watanabe K, Taniguchi T, Halperin B I, Kim P 2019 *Nat. Phys.* **15** 893
- [125] Lee J Y, Khalaf E, Liu S, Liu X, Hao Z, Kim P, Vishwanath A 2019 *Nat. Commun.* **10** 5333
- [126] Liu X, Hao Z, Khalaf E, Lee J Y, Ronen Y, Yoo H, Haei Najafabadi D, Watanabe K, Taniguchi T, Vishwanath A, Kim P 2020 *Nature* **583** 221
- [127] Chen G, Sharpe A L, Gallagher P, Rosen I T, Fox E J, Jiang L, Lyu B, Li H, Watanabe K, Taniguchi T, Jung J, Shi Z, Goldhaber-Gordon D, Zhang Y, Wang F 2019 *Nature* **572** 215
- [128] Liu K, Zhang L, Cao T, Jin C, Qiu D, Zhou Q, Zettl A, Yang P, Lotie S G, Wang F 2014 *Nat. Commun.* **5** 4966
- [129] Yao W, Wang E, Bao C, Zhang Y, Zhang K, Bao K, Chan C K, Chen C, Avila J, Asensio M C, Zhu J, Zhou S 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **115** 6928
- [130] Ahn S J, Moon P, Kim T H, Kim H W, Shin H C, Kim E H, Cha H W, Kahng S J, Kim P, Koshino M, Son Y W, Yang C W, Ahn J R 2018 *Science* **361** 782

- [131] Suzuki T, Iimori T, Ahn S J, Zhao Y, Watanabe M, Xu J, Fujisawa M, Kanai T, Ishii N, Itatani J, Suwa K, Fukidome H, Tanaka S, Ahn J R, Okazaki K, Shin S, Komori F, Matsuda I 2019 *ACS Nano* **13** 11981
- [132] Deng B, Wang B, Li N, Li R, Wang Y, Tang J, Fu Q, Tian Z, Gao P, Xue J, Peng H 2020 *ACS Nano* **14** 1656
- [133] Shi Y, Zhou W, Lu A Y, Fang W, Lee Y H, Hsu A L, Kim S M, Kim K K, Yang H Y, Li L J, Idrobo J C, Kong J 2013 *ACS Nano* **7** 791
- [134] Das S, Zhang W, Demarteau M, Hoffmann A, Dubey M, Roelofs A 2014 *Nano Lett.* **14** 5733
- [135] Chiu M H, Li X M Y, Zhang X W, Hsu W T, Chang W H, Terrones M, Terrones H, Li L J 2014 *ACS Nano* **8** 9649
- [136] Aysar A, Vera-Marun I J, Tan J Y, Watanabe K, Taniguchi T, Castro Neto A H, Ozyilmaz B 2015 *ACS Nano* **9** 4138
- [137] Wu L, Chen Y, Zhou H, Zhu H 2019 *ACS Nano* **13** 2341
- [138] Rivera P, Schaibley J R, Jones A M, Ross J S, Wu S, Aivazian G, Klement P, Seyler K, Clark G, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Yao W, Xu X 2015 *Nat. Commun.* **6** 6242
- [139] Liu Y, Zhang S, He J, Wang Z M, Liu Z 2019 *Nano-Micro Lett.* **11** 13
- [140] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** 706
- [141] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X 2017 *Nature* **546** 270
- [142] Zhong D, Seyler K L, Linpeng X, Cheng R, Sivasdas N, Huang B, Schmidgall E, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Yao W, Xiao D, Fu K M C, Xu X 2017 *Sci. Adv.* **3** e1603113
- [143] Liu Y, Yudhistira I, Yang M, Laksono E, Luo Y Z, Chen J, Lu J, Feng Y P, Adam S, Loh K P 2018 *Nano Lett.* **18** 3377
- [144] Zhang D, Liu Y, He M, Zhang A, Chen S, Tong Q, Huang L, Zhou Z, Zheng W, Chen M, Braun K, Meixner A J, Wang X, Pan A 2020 *Nat. Commun.* **11** 4442
- [145] Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, Jalil R, Belle B D, Mishchenko A, Kim Y J, Gorbachev R V, Georgiou T, Morozov S V, Grigorenko A N, Geim A K, Casiraghi C, Castro Neto A H, Novoselov K S 2013 *Science* **340** 1311
- [146] Zhang W, Wang Q, Chen Y, Wang Z, Wee A T S 2016 *2D Mater.* **3** 022001
- [147] Yang W, Chen G, Shi Z, Liu C C, Zhang L, Xie G, Cheng M, Wang D, Yang R, Shi D, Watanabe K, Taniguchi T, Yao Y, Zhang Y, Zhang G 2013 *Nat. Mater.* **12** 792
- [148] Logoteta D, Fiori G, Iannaccone G 2014 *Sci. Rep.* **4** 6607
- [149] Roy T, Tosun M, Cao X, Fang H, Lien D H, Zhao P, Chen Y Z, Chueh Y L, Guo J, Javey A 2015 *ACS Nano* **9** 2071
- [150] Nourbakhsh A, Zubair A, Dresselhaus M S, Palacios T 2016 *Nano Lett.* **16** 1359
- [151] Roy T, Tosun M, Hettick M, Ahn G H, Hu C, Javey A 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 083111
- [152] Xu J, Jia J, Lai S, Ju J, Lee S 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 03313
- [153] Pezeshki A, Shokouh S H, Nazari T, Oh K, Im S 2016 *Adv. Mater.* **28** 3216
- [154] Pak J, Lee I, Cho K, Kim J K, Jeong H, Hwang W T, Ahn G H, Kang K, Yu W J, Javey A, Chung S, Lee T 2019 *ACS Nano* **13** 9638
- [155] Lyu J, Pei J, Guo Y, Gong J, Li H 2020 *Adv. Mater.* **32** e1906000
- [156] Wang X, Yu P, Lei Z, Zhu C, Cao X, Liu F, You L, Zeng Q, Deng Y, Zhu C, Zhou J, Fu Q, Wang J, Huang Y, Liu Z 2019 *Nat. Commun.* **10** 3037
- [157] Ross J S, Klement P, Jones A M, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Taniguchi T, Watanabe K, Kitamura K, Yao W, Cobden D H, Xu X 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 268
- [158] Pospischil A, Furchi M M, Mueller T 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 257
- [159] Baugher B W, Churchill H O, Yang Y, Jarillo-Herrero P 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 262
- [160] Cheng R, Li D, Zhou H, Wang C, Yin A, Jiang S, Liu Y, Chen Y, Huang Y, Duan X 2014 *Nano Lett.* **14** 5590
- [161] Withers F, Del Pozo-Zamudio O, Mishchenko A, Rooney A P, Gholinia A, Watanabe K, Taniguchi T, Haigh S J, Geim A K, Tartakovskii A I, Novoselov K S 2015 *Nat. Mater.* **14** 301
- [162] Gaskell J, Eaves L, Novoselov K S, Mishchenko A, Geim A K, Fromhold T M, Greenaway M T 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 103105
- [163] Baines Y, Buckley J, Biscarrat J, Garnier G, Charles M, Vandendaele W, Gillot C, Plissonnier M 2017 *Sci. Rep.* **7** 8177
- [164] Nazir G, Kim H, Kim J, Kim K S, Shin D H, Khan M F, Lee D S, Hwang J Y, Hwang C, Suh J, Eom J, Jung S 2018 *Nat. Commun.* **9** 5371
- [165] Wang Y, Xiang D, Zheng Y, Liu T, Ye X, Gao J, Yang H, Han C, Chen W 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901867
- [166] Paur M, Molina-Mendoza A J, Bratschitsch R, Watanabe K, Taniguchi T, Mueller T 2019 *Nat. Commun.* **10** 1709
- [167] Bie Y Q, Grosso G, Heuck M, Furchi M M, Cao Y, Zheng J, Bunandar D, Navarro-Moratalla E, Zhou L, Efetov D K, Taniguchi T, Watanabe K, Kong J, Englund D, Jarillo-Herrero P 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 1124
- [168] Sheng Y, Chen T, Lu Y, Chang R J, Sinha S, Warner J H 2019 *ACS Nano* **13** 4530
- [169] Chang H, Chen Z, Li W, Yan J, Hou R, Yang S, Liu Z, Yuan G, Wang J, Li J, Gao P, Wei T 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 091107
- [170] Jariwala D, Davoyan A R, Wong J, Atwater H A 2017 *ACS Photonics* **4** 2962
- [171] Flóry N, Jain A, Bharadwaj P, Parzefall M, Taniguchi T, Watanabe K, Novotny L 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 123106
- [172] Wong J, Jariwala D, Tagliabue G, Tat K, Davoyan A R, Sherrott M C, Atwater H A 2017 *ACS Nano* **11** 7230
- [173] Murthy A A, Stanev T K, Cain J D, Hao S, LaMountain T, Kim S, Speiser N, Watanabe K, Taniguchi T, Wolverton C, Stern N P, Dravid V P 2018 *Nano Lett.* **18** 2990
- [174] Lee C H, Lee G H, van der Zande A M, Chen W, Li Y, Han M, Cui X, Arefe G, Nuckolls C, Heinz T F, Guo J, Hone J, Kim P 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 676
- [175] Long M, Liu E, Wang P, Gao A, Xia H, Luo W, Wang B, Zeng J, Fu Y, Xu K, Zhou W, Lv Y, Yao S, Lu M, Chen Y, Ni Z, You Y, Zhang X, Qin S, Shi Y, Hu W, Xing D, Miao F 2016 *Nano Lett.* **16** 2254
- [176] Wu W, Wang L, Li Y, Zhang F, Lin L, Niu S, Chenet D, Zhang X, Hao Y, Heinz T F, Hone J, Wang Z L 2014 *Nature* **514** 470
- [177] Bles M K, Barnard A W, Rose P A, Roberts S P, McGill K L, Huang P Y, Ruyack A R, Kevek J W, Kobrin B, Muller D A, McEuen P L 2015 *Nature* **524** 204
- [178] Shyu T C, Damasceno P F, Dodd P M, Lamoureux A, Xu L,

- Shlian M, Shtein M, Glotzer S C, Kotov N A 2015 *Nat. Mater.* **14** 785
- [179] De Fazio D, Goykhman I, Yoon D, Bruna M, Eiden A, Milana S, Sassi U, Barbone M, Dumcenco D, Marinov K, Kis A, Ferrari A C 2016 *ACS Nano* **10** 8252
- [180] Choi C, Choi M K, Liu S, Kim M S, Park O K, Im C, Kim J, Qin X, Lee G J, Cho K W, Kim M, Joh E, Lee J, Son D, Kwon S H, Jeon N L, Song Y M, Lu N, Kim D H 2017 *Nat. Commun.* **8** 1664
- [181] He Y, Yang Y, Zhang Z, Gong Y, Zhou W, Hu Z, Ye G, Zhang X, Bianco E, Lei S, Jin Z, Zou X, Yang Y, Zhang Y, Xie E, Lou J, Yakobson B, Vajtai R, Li B, Ajayan P 2016 *Nano Lett.* **16** 3314
- [182] Lei Y, Pakhira S, Fujisawa K, Wang X, Iyiola O O, Perea Lopez N, Laura Elias A, Pulickal Rajukumar L, Zhou C, Kabius B, Alem N, Endo M, Lv R, Mendoza-Cortes J L, Terrones M 2017 *ACS Nano* **11** 5103
- [183] Grigorenko A N, Polini M, Novoselov K S 2012 *Nat. Photonics* **6** 749
- [184] Dai S, Fei Z, Ma Q, Rodin A S, Wagner M, McLeod A S, Liu M K, Gannett W, Regan W, Watanabe K, Taniguchi T, Thiemens M, Dominguez G, Castro Neto A H, Zettl A, Keilmann F, Jarillo-Herrero P, Fogler M M, Basov D N 2014 *Science* **343** 1125
- [185] Chen J, Ouyang W, Yang W, He J H, Fang X 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1603884
- [186] Woessner A, Lundeberg M B, Gao Y, Principi A, Alonso-Gonzalez P, Carrega M, Watanabe K, Taniguchi T, Vignale G, Polini M, Hone J, Hillenbrand R, Koppens F H 2015 *Nat. Mater.* **14** 421
- [187] Zhang K, Yap F L, Li K, Ng C T, Li L J, Loh K P 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 731
- [188] Dai S, Ma Q, Liu M K, Andersen T, Fei Z, Goldflam M D, Wagner M, Watanabe K, Taniguchi T, Thiemens M, Keilmann F, Janssen G C, Zhu S E, Jarillo-Herrero P, Fogler M M, Basov D N 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 682
- [189] Yang X, Zhai F, Hu H, Hu D, Liu R, Zhang S, Sun M, Sun Z, Chen J, Dai Q 2016 *Adv. Mater.* **28** 2931

SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale:
Fundamentals and frontiers

Controllable preparation and photoelectric applications of two-dimensional in-plane and van der Waals heterostructures*

Yao Wen-Qian^{1)2)#} Sun Jian-Zhe^{1)#} Chen Jian-Yi¹⁾ Guo Yun-Long¹⁾
Wu Bin^{1)†} Liu Yun-Qi^{1)2)‡}

1) (*Key Laboratory of Organic Solids, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Sino-Danish Center for Education and Research, Sino-Danish College, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 27 August 2020; revised manuscript received 14 September 2020)

Abstract

Since the discovery of graphene, two-dimensional (2D) materials have received continuous attention and carried out in-depth exploration and development due to their excellent properties. With the exploration of the preparation of new 2D materials, one began to consider the synergistic effects produced by the in-plane junction and interlayer stacking to compensate for the defects of a single material and obtain some new properties. Matching the lattice structure to achieve specific functionalization, or using van der Waals force to achieve stacking, helps to introduce a new degree of freedom by combining different 2D materials, and open a new window for the research and practical application of 2D materials.

From the perspective of atomic manufacturing, in this article we introduce the controllable preparation and optoelectronic applications of 2D planar and van der Waals heterojunction materials. First, we briefly introduce the common 2D materials such as graphene, hexagonal boron nitride, transition metal dichalcogenides and black phosphorus used in the preparation of heterojunctions and related concepts of heterojunctions. Second, we review, in principle, the commonly used characterization methods including scanning probe-based techniques, spectrum-based, electron-based imaging techniques and others. Third, we summarize the preparation methods of planar and vertical heterojunctions. Basically, mechanical transfer method such as wet or dry method can be used to produce various vertical heterostructures of 2D materials, but usually lack the scalability. On the other hand, chemical vapor deposition method provides a scalable route to producing the planar heterostructure and vertical structure of 2D materials. Several strategies have been developed to produce various heterostructures. In addition, the recent development of twist-angle and quasi-crystalline bi-layer graphene is briefly reviewed. Fourth, the properties and applications of 2D van der Waals heterostructures such as field-effect transistor, light emitting diode, solar cell, flexible optoelectronic devices and plasmonic applications are introduced. Finally, the problems in the field are discussed, and the outlook is provided.

Keywords: van der Waals materials, heterostructure, controllable preparation, photoelectric device

PACS: 79.60.Jv, 74.78.Fk, 81.05.ue, 85.30.-z

DOI: 10.7498/aps.70.20201419

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2016YFA0200101), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21633012, 61890940), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. XDB30000000), and the CAS Key Research Program of Frontier Sciences, China (Grant No. QYZDY-SSW-SLH029).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: wubin@iccas.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: liuyq@iccas.ac.cn