



## 二维材料解理技术新进展及展望

黄新玉 韩旭 陈辉 武旭 刘立巍 季威 王业亮 黄元

### New progress and prospects of mechanical exfoliation technology of two-dimensional materials

Huang Xin-Yu Han Xu Chen Hui Wu Xu Liu Li-Wei Ji Wei Wang Ye-Liang Huang Yuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 108201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220030

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220030>

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

#### 新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials

物理学报. 2018, 67(21): 218201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181636>

#### 石墨烯封装单层二硫化钼的热稳定性研究

Thermal stability of MoS<sub>2</sub> encapsulated by graphene

物理学报. 2018, 67(22): 226501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181255>

#### 二维磁性材料的物性研究及性能调控

Study on physical properties and magnetism controlling of two-dimensional magnetic materials

物理学报. 2021, 70(12): 127801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202146>

#### 二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

#### 二维材料的转移方法

Methods of transferring two-dimensional materials

物理学报. 2021, 70(2): 028201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201425>

#### 基于二维材料的自旋-轨道矩研究进展

Research progress of spin-orbit torques based on two-dimensional materials

物理学报. 2021, 70(12): 127501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210004>

专题: 二维材料的宏观制备

## 二维材料解理技术新进展及展望\*

黄新玉<sup>1)2)</sup> 韩旭<sup>1)2)</sup> 陈辉<sup>1)3)</sup> 武旭<sup>1)2)</sup> 刘立巍<sup>1)2)</sup>  
季威<sup>4)</sup> 王业亮<sup>1)2)†</sup> 黄元<sup>1)2)‡</sup>

1) (北京理工大学, 前沿交叉科学研究院, 北京 100081)

2) (北京理工大学, 集成电路与电子学院, 北京 100081)

3) (北京理工大学, 材料科学与工程学院, 北京 100081)

4) (中国人民大学, 物理系, 北京 100872)

(2022年1月6日收到; 2022年2月7日收到修改稿)

自从2004年首次制备出石墨烯以来, 机械解理技术被广泛用于制备过渡金属二硫族化合物、黑磷等各种二维材料. 在多种二维材料制备技术中, 机械解理技术具有制备方法简单、普适性好等优点, 最重要的是解理得到的晶体质量高, 是研究很多新奇物性的理想选择. 本文介绍了机械解理技术的产生背景, 总结了常规机械解理技术在二维材料研究过程中的瓶颈. 为了解决常规机械解理技术制备效率低、样品尺寸小的问题, 一些新型机械解理技术近年来不断发展起来, 如氧气等离子体辅助法和金膜辅助法等. 作为自上而下的二维材料制备方法, 新的解理技术在未来二维材料基础研究和应用中仍然充满生机. 未来解理技术将朝更大尺寸, 更高质量方向发展.

关键词: 二维材料, 机械解理, 石墨烯, 二硫化钼

PACS: 82.45.Mp, 01.40.gb, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.71.20220030

## 1 破茧而出

新型碳材料的发现在材料学革命中扮演过很多里程碑式的角色, 不同结构的碳材料常常引领新的研究方向和产业革命. 1985年, “足球”结构  $C_{60}$  一经发现便吸引了全世界的目光<sup>[1]</sup>, Kroto H W, Smalley R E 和 Curl R F 亦因共同发现  $C_{60}$  并确认和证实其结构而获得1996年诺贝尔化学奖. 在富勒烯研究推动下, 1991年一种更加奇特的碳结构——碳纳米管被日本电子公司(NEC)的饭岛博士发现<sup>[2]</sup>. 随着  $C_{60}$  和碳纳米管的研究不断拓展,

零维材料和一维材料如雨后春笋一般纷纷登场亮相, 从此纳米科技的发展迎来真正的春天. 此时的石墨烯似乎还是一个神秘不可琢磨的材料, 没有太多人能够想象二维材料会是什么样的.

前苏联著名理论物理学家列夫·朗道(Lev Landau, 1908—1968年), 在20世纪30年代就从理论上证明了理想的二维晶体在热力学上是不稳定的, 在之后的六十多年里, 凝聚态物理的主要研究对象都是基于块体晶体材料, 二维方面的研究工作主要集中在二维电子气和表面科学. 在二十世纪末, 随着扫描隧道显微镜、原子力显微镜等先进仪器设备的发展, 以及二维电子气方面的一系列突

\* 科技部国家重点研发计划(批准号: 2019YFA0308000, 2018YFA0704201)、国家自然科学基金(批准号: 62022089, 92163206, 61725107, 11874405)和重庆市杰出青年基金(批准号: 2021ZX0400005).

† 通信作者. E-mail: [yeliang.wang@bit.edu.cn](mailto:yeliang.wang@bit.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [yhuang@bit.edu.cn](mailto:yhuang@bit.edu.cn)

破,人们开始思考如何在层状材料中获得二维的原子晶体. 1999年,美国华盛顿大学的Lu等<sup>[3]</sup>首先将石墨片刻蚀成微米级的方柱,利用AFM针尖将石墨推开获得了纳米厚度的石墨片(见图1(a)和1(b)). 受限于当时的实验条件和制备方法,他们并没有利用针尖获得单层石墨烯,以及对石墨烯进行操纵,但这种方法和思路在当时显然是非常超前的. 2019年,中科院物理研究所高鸿钧院士团队<sup>[4]</sup>利用STM针尖,实现了对纳米级石墨烯片的原位操纵,可以将石墨烯沿任意角度折叠(见图1(d)).

2004年,英国曼彻斯特大学的Geim教授团队<sup>[5]</sup>首次利用胶带获得薄层石墨烯,通过场效应晶体管器件,他们证明了薄层的石墨烯可以通过电场进行调控(见图1(c)). 从此这种用胶带减薄二维材料的方法,即机械解理方法,被广泛用于制备多种二维材料. 在此后十多年的研究中,多种制备方法逐渐发展起来,包括化学气相沉积<sup>[6-8]</sup>(CVD)、分子束外延<sup>[9]</sup>(MBE)、氧化还原法以及多种液相离子解理法等<sup>[10]</sup>. 大量的研究结果表明,在多种二维材料制备技术中,机械解理方法获得的二维材料具有最高

的质量,是研究二维材料本征物性最理想的制备方法. 这种方法有许多优点,包括制备过程简单、制备成本低和样品质量高等. 石墨烯中的量子霍尔效应<sup>[11]</sup>、无质量费米子<sup>[12]</sup>、魔角石墨烯中的超导<sup>[13]</sup>,以及第一个单层MoS<sub>2</sub>中的荧光和超高开关比器件<sup>[14]</sup>都是在机械解理的样品中获得. 这一系列原创性突破也从一个侧面反映了先进的解理技术对于抢占二维材料的研究先机至关重要.

## 2 蓬勃发展中遇到的瓶颈

石墨烯自从2004年被报道以来,一直都是凝聚态物理中研究热点. 由于具有优异的可调控性,使得凝聚态物理中的多种重要物理现象都可以在石墨烯中调控出来,如量子霍尔效应、超导电性、莫特绝缘体特性、拓扑特性等<sup>[15]</sup>. 2011年之前,二维材料的研究主要集中在石墨烯上,并试图在这种高迁移率的材料上打开能带,制备出高开关比和高迁移率兼备的二维电子器件,但研究发现两者很难兼得,迫使人们去寻找新的二维半导体材料.

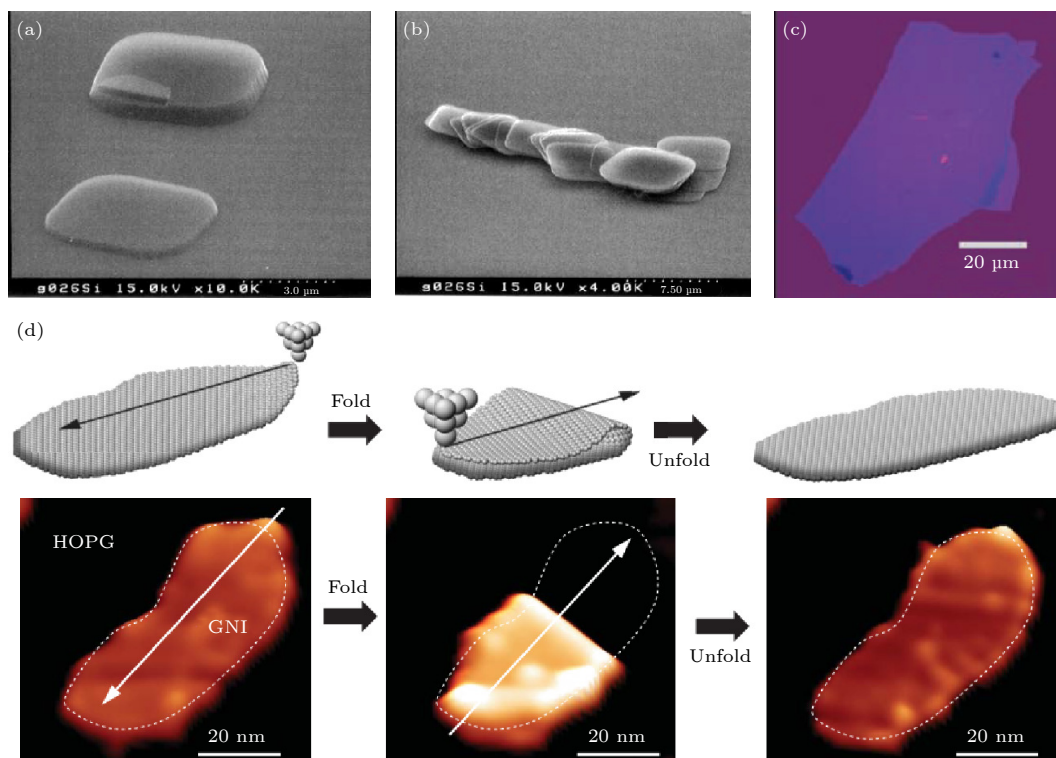


图1 (a)(b)美国华盛顿大学的Ruoff等利用AFM针尖在石墨烯柱上将石墨烯推开<sup>[3]</sup>; (c)英国曼彻斯特大学Geim课题组利用胶带解理的薄层石墨烯<sup>[5]</sup>; (d)利用STM针尖实现了对石墨烯的折叠和展开<sup>[4]</sup>.

Fig. 1. (a)(b) Ruoff et al. from the University of Washington in the United States used AFM tip to push graphene away on a graphene column<sup>[3]</sup>; (c) The thin layers of graphene was exfoliated from tape, which reported from Geim's group at the University of Manchester in the UK<sup>[5]</sup>; (d) folding and unfolding graphene using STM tips<sup>[4]</sup>.

2010年,美国哥伦比亚大学 Heinz 课题组<sup>[16]</sup>首次解理出单层的 MoS<sub>2</sub>,并观察到了强烈的荧光增强,证明该材料的单层具有直接带隙半导体的特性,是非常好的荧光半导体材料(见图 2(a)).2011年,瑞士科学家 Kis 团队<sup>[14]</sup>同样利用机械解理方法,获得了单层 MoS<sub>2</sub>,并发现单层 MoS<sub>2</sub> 场效应晶体管具有非常高的开关比,可以高达 10<sup>8</sup> 以上,远大于石墨烯(通常小于 100),这一研究发现使得该材料迅速得到了广泛关注(见图 2(b)).随后利用机械解理技术,单层的 WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> 等几十种材料体系陆续被制备出,过渡金属二硫族化合物(TMDs)也逐渐成为了二维材料家族中的重要分支,单光子特性、强的荧光特性以及二维拓扑绝缘体和超导特性都在该材料分支中相继被发现<sup>[17]</sup>.在解理后,这些材料体系可以进行人工的堆垛,制备出新的异质结,从而获得更加丰富的物理性质.

2014年,复旦大学张远波教授课题组<sup>[18]</sup>解理得到了薄层黑磷,并进行了电输运研究,这是继石墨烯之后第 2 个稳定的单元素二维材料,黑磷的发现也迅速吸引了众多关注(见图 2(c)).2018年初,美国 MIT 的研究人员通过控制两个单层石墨烯堆叠的角度,成功观察到了强关联体系中的莫特绝缘体性质和超导性质,来自同一个研究组的两篇文章被 *Nature* 期刊登在同一期上<sup>[19,20]</sup>,这一发现立即引起了巨大的国际轰动(见图 3).机械解理技术和

与之发展起来的堆叠技术为魔角石墨烯中新奇物理性质的发现扮演了重要角色,转角也成为了改变二维材料物性的重要自由度,通过改变堆叠的角度可以实现对材料能带结构的调控.

角分辨光电子能谱(ARPES)技术可以通过光电子信息获得材料倒空间的能带结构,为理解材料的本征物理性质提供关键依据.随着魔角石墨烯中新奇物性的发现,人们越来越迫切的希望观察到转角是如何改变材料的能带结构的,这方面的研究对于科学家探索高温超导的物理起源至关重要<sup>[21–22]</sup>.高温超导中的很多物理现象难以利用经典的 BCS 理论给出合理的解释,在过去 30 多年的研究中,对于高温超导机理还没有统一的理论.魔角石墨烯的超导相图与经典的铜基高温超导体的相图有很多相似之处,这让人们有理由相信,魔角石墨烯中的超导起源对于解释铜基和铁基高温超导材料有重要的借鉴意义.一旦超导机理获得正确的认识,将对人类寻找高温超导材料有巨大推动,而高温超导材料的应用对人类社会的进步也将是不言而喻的.

尽管国际上已经有少数几台 ARPES 系统可以实现纳米级光斑探测,但信号的采集效率受到了很大限制,目前绝大多数 ARPES 系统光斑仍在百微米以上,这为探测小尺寸二维材料的电子结构带来了极大的困难.常规解理方法制备的样品尺寸大多在几微米,在 ARPES 系统中寻找样品位置很困

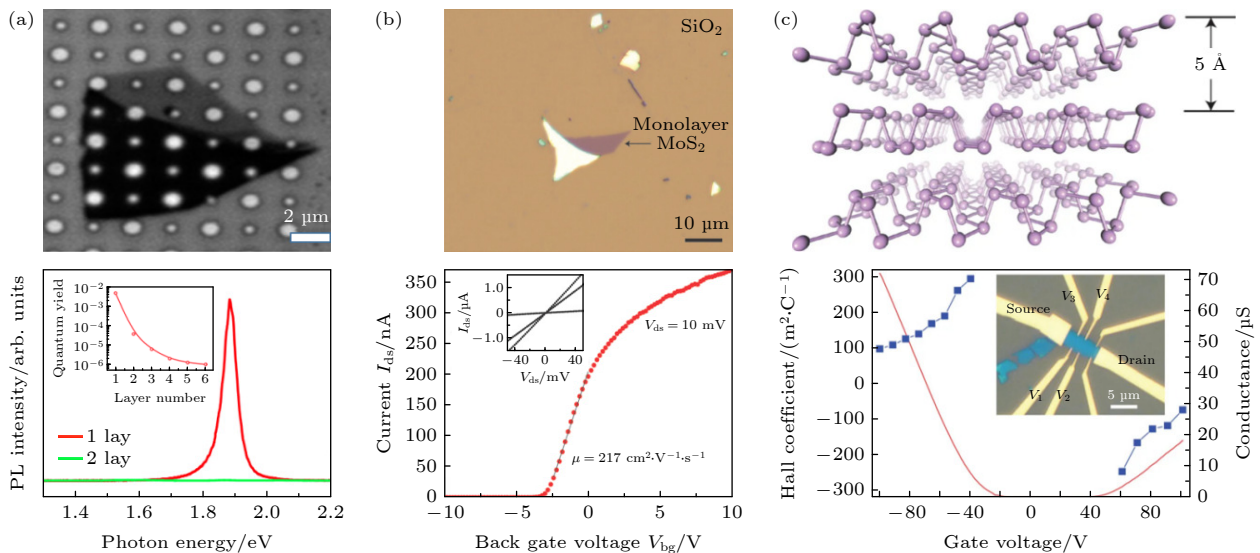


图 2 (a) 第 1 个单层 MoS<sub>2</sub> 材料中观察到的荧光光谱<sup>[16]</sup>; (b) 单层 MoS<sub>2</sub> 的场效应晶体管中观察到高开关比电流响应<sup>[14]</sup>; (c) 薄层黑磷器件在电场调控下的输运特性<sup>[18]</sup>

Fig. 2. (a) Fluorescence spectra was observed in the first monolayer MoS<sub>2</sub> material<sup>[16]</sup>; (b) high switching ratio current response was observed in monolayer MoS<sub>2</sub> FET<sup>[14]</sup>; (c) transport characteristics of thin layer black phosphorus devices under electric field regulation<sup>[18]</sup>.

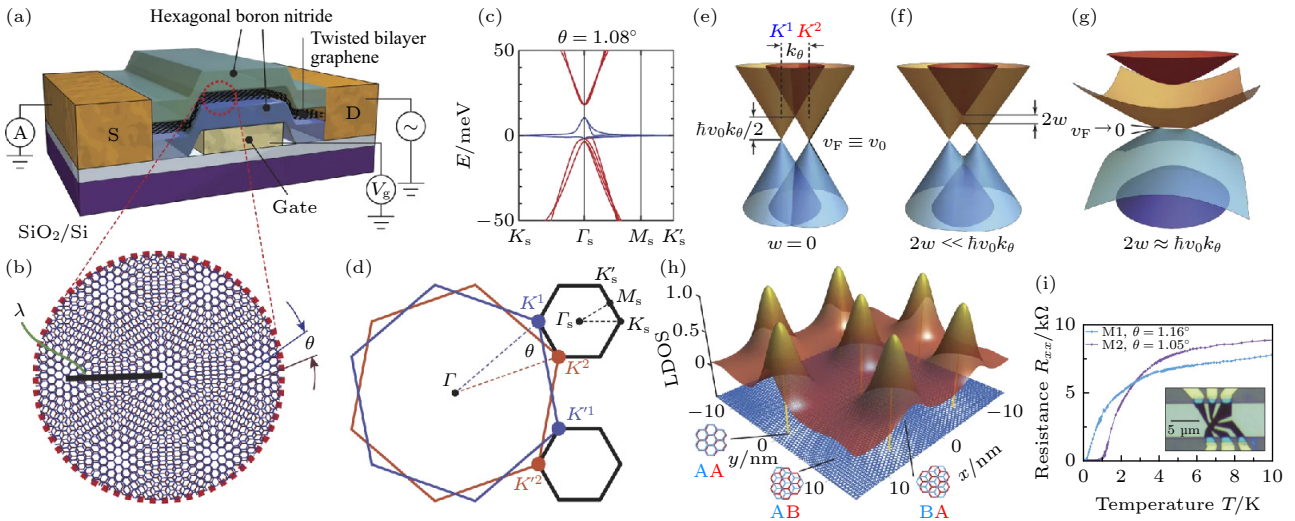


图 3 转角石墨烯中的能带结构及超导特性<sup>[19,20]</sup>

Fig. 3. Band structure and superconductivity in magic-angle graphene superlattices<sup>[19,20]</sup>.

难, 而大光斑下小尺寸样品的采集效率非常低. 除 ARPES 之外, 其他的表征手段包括 STM、红外/太赫兹光谱, 在研究二维材料时都遇到了样品尺寸不足带来的挑战.

可以看出, 解理技术在早期二维材料的研究中被广泛使用, 但主要还是关注材料本征物性, 对这种看似简单的制备技术并没有进行深入探讨. 随着器件制备和多种表界面测试表征手段对二维材料质量和尺寸的要求逐步提高, 解理技术在高效制备大面积高质量二维材料方面迎来了新的挑战.

### 3 机械解理技术的新进展

近年来, 研究人员在如何提高二维材料解理效率和尺寸方面开展了一些新的探索, 为研究二维材料更多奇异物性提供了新的契机. 2015 年, 美国布鲁克海文国家实验室黄元等<sup>[23]</sup>提出了利用氧气等离子体增加石墨烯和基底相互作用的新型解理方法, 成功获得了亚毫米量级的单层石墨烯和高温超导材料铋锶钙铜氧 (Bi2212), 制备效率接近 100%, 这使得研究大面积单层单晶石墨烯和 Bi2212 的更多物理性质成为了可能 (图 4(a)). 在早期的对单层 Bi2212 的研究中, 空气和水对于该材料的影响没有充分被考虑进来, 低温和惰性气体环境下的制备对于保持该材料的超导特性至关重要. 2019 年, 复旦大学张远波教授团队<sup>[24]</sup>利用这种新型解理方法制备出了大面积单层 Bi2212, 并发展了新的保护技术, 使得在单层中观察该材料的超导行为成为

了可能. 通过电输运和 STM 研究, 该团队证明单层 Bi2212 存在与块体一致的超导电性 (图 4(b)).

这种等离子体辅助的方法对于解理石墨烯和 Bi2212 效果非常明显, 但是在随后的研究中发现该方法对于解理 TMDs 等材料效果并不显著<sup>[25,26]</sup>. 2015 年, 匈牙利科学家 Tapasztó L 团队<sup>[27]</sup>报道了利用金膜 (~100 nm) 解理 MoS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> 等块材料的研究, 实现大面积单层样品的制备, 但这种方法在解理金膜的过程中带来了很大的破损, 金膜的平整度也会受到极大影响. 在后续的研究中, 研究人员发展出了利用金辅助的方法解理 TMDs 材料的技术<sup>[28,29]</sup>, 这种新解理技术将金蒸镀在 TMDs 上, 然后结合热释放胶带将金膜转移到其他基底上, 并通过含碘的溶液去除掉金膜. 这种经验性的解理方法并没有给出深入的机理分析, 解理的材料体系也只是集中在过渡金属二硫族化合物.

2020 年 2 月 12 日, 中科院物理研究所团队及其合作者报道了一种普适性的机械解理技术<sup>[26]</sup>, 并迅速得到了二维材料和物理学界的广泛关注. 在该工作中, 研究人员系统的计算了 58 种层状材料体系与不同基底的相互作用, 结合元素周期表中不同元素的相互作用规律, 指出层状材料的最外层元素和基底的相互作用是影响机械解理最关键的因素. 针对最外层元素含有 VA, VIA, VIIA 主族的层状材料, 可以采用金膜辅助的解理方法. 研究人员在实验上成功实现了对 40 种二维材料的大面积解理, 单层单晶尺寸在毫米量级以上, 并且堆叠出了具有良好性能的异质结.

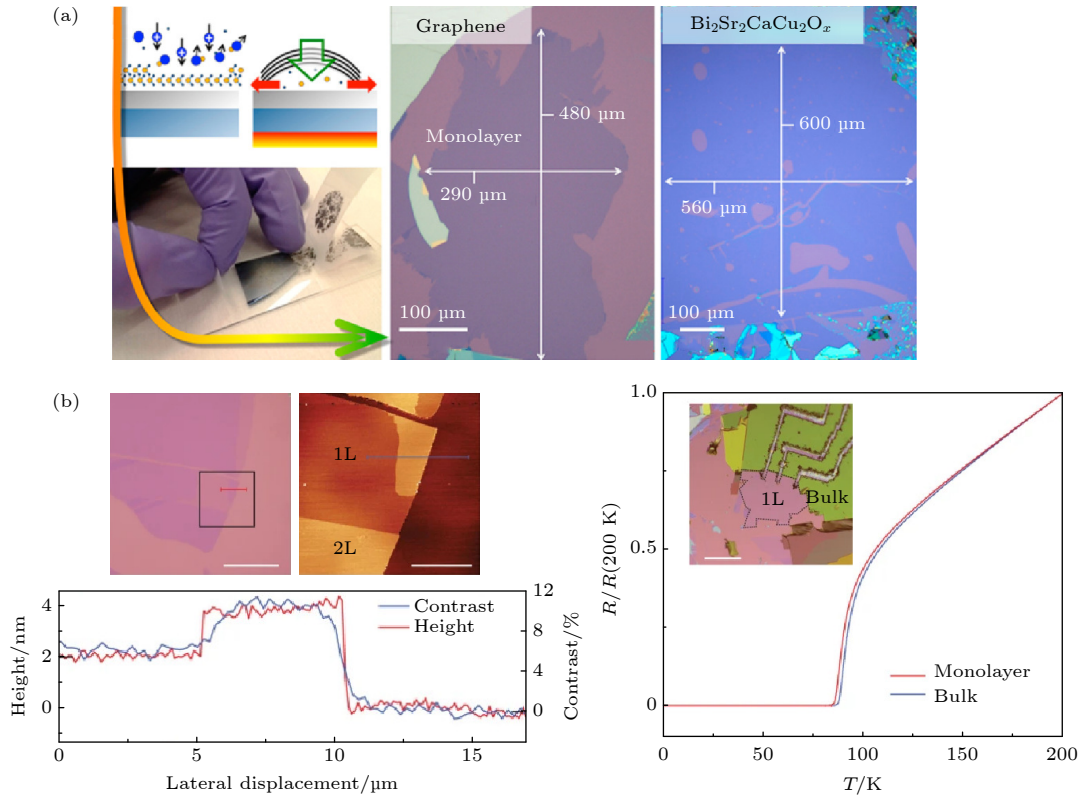


图 4 (a) 氧气等离子体辅助的方法制备的单层石墨烯和 Bi2212 样品<sup>[23]</sup>; (b) 大面积的单层 Bi2212 晶体中的超导特性<sup>[24]</sup>

Fig. 4. (a) Monolayer graphene and Bi2212 samples prepared by an oxygen plasma-assisted exfoliation method<sup>[23]</sup>; (b) superconductivity in a large-area of monolayer Bi2212 crystal<sup>[24]</sup>.

中国人民大学季威团队<sup>[26]</sup>根据理论计算指出, 二维材料层间是范德华相互作用, 而金和许多二维材料可以形成共价键, 这种相互作用大于范德瓦耳斯相互作用但小于共价键, 因此可以在不影响材料本征物性的前提下高效的解理出大面积的单层样品. 更为重要的是, 这种解理方法可以实现多方面的调控. 首先, 该方法无需连续的金膜, 可以实现高效悬空样品的制备, 这为研究材料的本征光学性质和输运性质提供了最理想的研究体系; 其次, 该方法可以实现基底导电性的调控, 针对不同的实验要求, 可以选择性的实现基底的导电和绝缘. 例如, 针对 STM 和 ARPES 等测量设备, 可以通过增加金属膜的厚度, 直接将二维材料解理到导电的基底上; 而针对荧光光谱和电输运测量, 可以将金属膜的厚度控制在 3 nm 以下, 获得绝缘性的金属岛. 此外, 该技术还可以在透明基底、柔性基底上解理出大面积单层材料, 为多种光学研究、柔性器件研究提供了新思路 (见图 5 和 6).

除此之外, 研究人员利用该技术在国际上首次解理出大面积的单层 FeSe, PtSe<sub>2</sub>, PtTe<sub>2</sub>, PdTe<sub>2</sub>, CrSiTe<sub>3</sub> 等材料, 为后续开展一些新材料物性的探

索打下了良好的基础. 近年来金膜辅助解理技术在一些重要的二维磁性和二维拓扑材料的研究中也发挥了重要作用, 如 MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, MnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 等材料体系<sup>[30,31]</sup>, 都可以利用该技术获得较大尺寸的单层和薄层单晶, 为研究其新奇量子行为提供了便利.

2020 年 2 月 21 日, 美国哥伦比亚大学研究团队<sup>[32]</sup>报道了利用金辅助的方法解理大面积 TMDs 材料并堆垛出毫米量级人工晶体. 在这种方法中, 研究人员首先在硅片上蒸镀一层金, 再用含有水溶性 PVP 薄膜的热释放胶带将金粘起来, 新的金表面贴合到块体 TMDs 材料上之后再次撕下来转移到其他基底上, 通过后续的加热和水溶解, 使得金膜和单层 TMD 与胶带和 PVP 分离, 最后再用含碘的溶液去掉金. 中国团队报道普适性解理技术主要包含两步, 在任意基底上蒸镀金属膜, 然后将层状材料贴附上之后再撕开; 美国研究团队报道的整个制备过程包括了 9 个关键步骤, 并且涉及到液相处理, 因此会引入一些不可控的污染, 该工作最大的亮点在于将解理后的材料堆叠成大面积的异质结, 这为未来探索特定转角下的异质结性质打下了很好的基础 (见图 7).

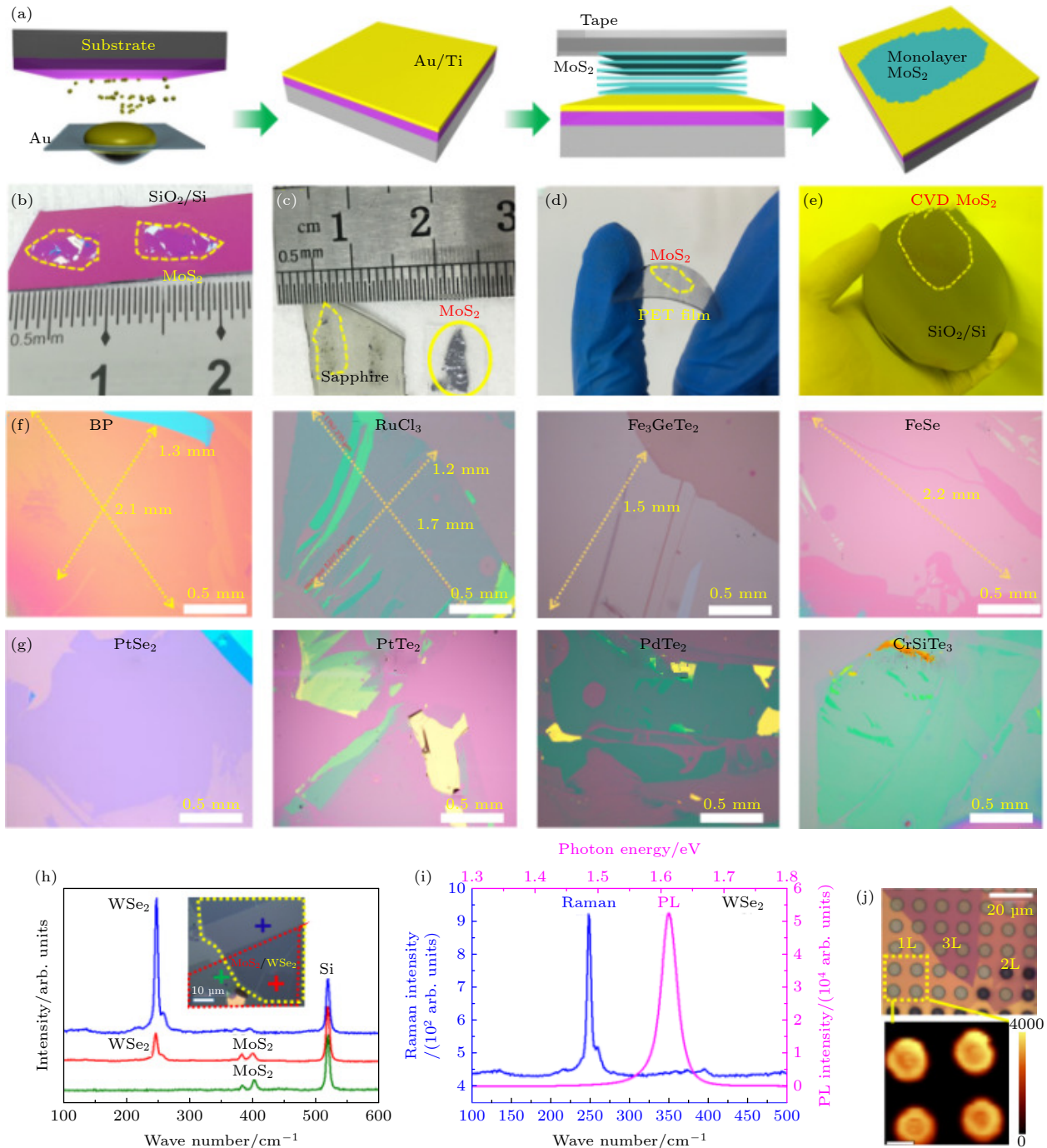


图 5 普适性解理技术制备的多种二维材料及表征 (a) 新型机械解理的步骤; (b)–(e) 不同基底上解理得到的大面积 MoS<sub>2</sub>; (f)(g) 解理得到的多种大面积二维材料; (h)–(j) 异质结及悬空二维材料的拉曼光谱及荧光光谱<sup>[26]</sup>

Fig. 5. Mechanical exfoliation of different monolayer materials with macroscopic size: (a) Illustration of the modified exfoliation process; (b)–(e) optical images of large-area MoS<sub>2</sub> exfoliated on different substrates; (f)(g) a variety of large-area two-dimensional materials obtained by exfoliation; (h)–(j) Raman and photoluminescence (PL) spectra of heterostructure and suspended 2D material<sup>[26]</sup>.

近期, 北京理工大学黄元和王业亮团队<sup>[33]</sup> 进一步将解理技术推广到制备悬空二维材料体系中, 结合等离子体和金膜辅助的方法, 发展了针对石墨烯和 MoS<sub>2</sub> 等二维层状材料悬空结构制备工艺 (见图 8)。研究表明, 悬空结构的二维材料在光谱、电学性质等方面性能更加优异, 这主要是由于

消除衬底后界面的散射和钉扎效应被完全消除, 因此更容易展现材料的本征特性. 悬空区域和有支撑区域在低频拉曼振动谱中有较大差异, 悬空区域的薄层二维材料中更容易观察到呼吸振动和剪切振动, 而在有支撑区域由于衬底的影响, 呼吸振动和剪切振动得到了一定的抑制<sup>[33,34]</sup>. 在二维半导体材

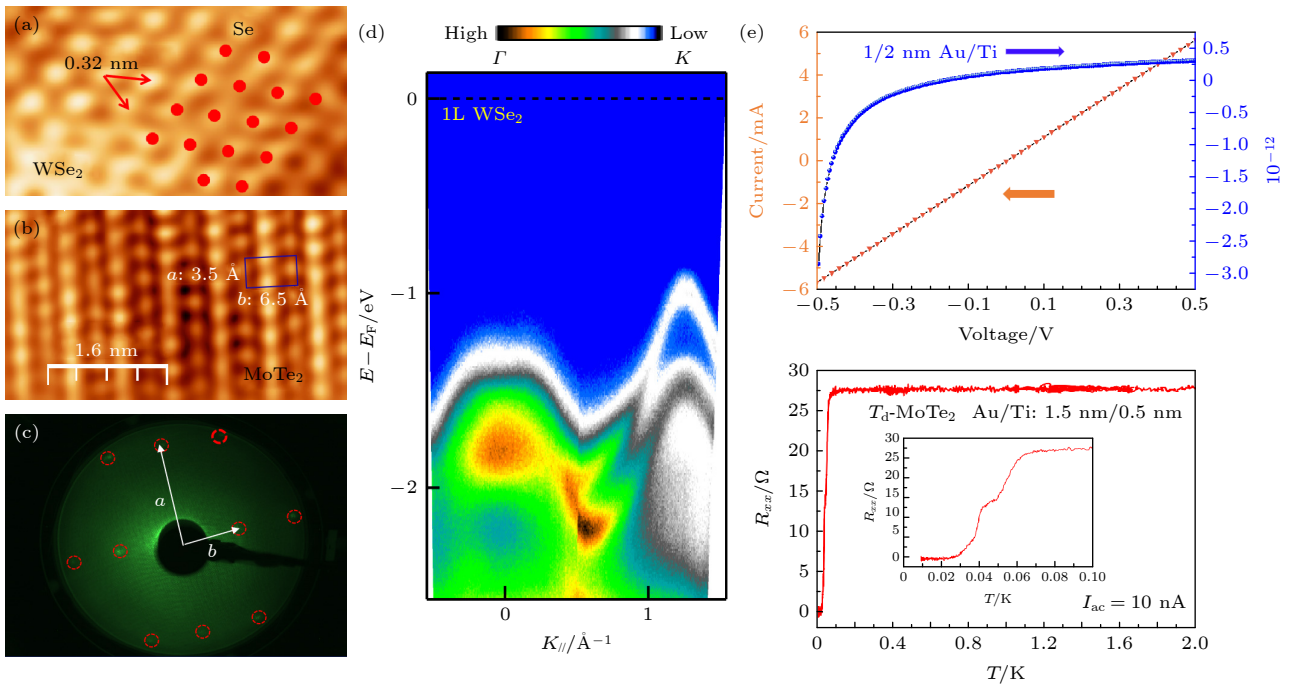


图 6 (a)(b) 解理在金膜上的单层  $\text{WSe}_2$  和  $\text{MoTe}_2$  的 STM 图像; (c) 单层  $\text{MoTe}_2$  的低能电子衍射斑点; (d) 利用 ARPES 测得的单层  $\text{WSe}_2$  能带结构; (e) 金属膜导电性测试, 以及在薄层金属膜上观察到的  $\text{MoTe}_2$  超导特性<sup>[26]</sup>

Fig. 6. (a)(b) STM images of monolayer  $\text{WSe}_2$  and  $\text{MoTe}_2$  exfoliated onto Au layer; (c) LEED pattern of monolayer  $\text{MoTe}_2$ ; (d) ARPES band structure of monolayer  $\text{WSe}_2$ ; (e) electrical measurements of metal films and superconductivity of  $\text{MoTe}_2$  observed on thin metal films<sup>[26]</sup>.

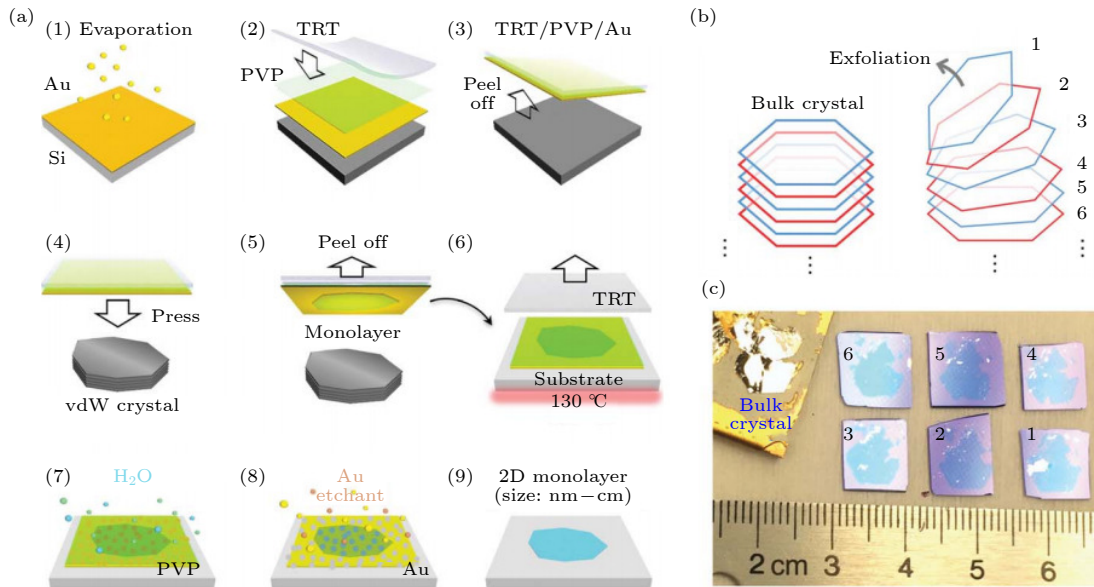


图 7 块状 TMDs 单晶的逐层解理过程示意图 (a) 方法 (1) 在超平整的硅晶圆上沉积金膜; (2) 在表面悬涂一层 PVP; (3) 使用热敏胶带 (TRT) 提取 PVP 和金膜; (4) 将超平整的金膜压在块状 vdW 晶体的表面上; (5) 解理单层并转移到衬底上; (6) 加热去除 TRT; (7) 将 PVP 溶解在水中; (8) 将金溶解在  $\text{I}_2/\text{I}$  蚀刻剂溶液中; (9) 获得具有宏观尺寸的单晶单层。 (b) 从 AB 堆垛的 TMDs 晶体产生偶数层和奇数层的逐层解理技术示意图。 (c) 从左上角所示的厘米大小的  $\text{WSe}_2$  单晶中依次解理的 6 个单层样品 (在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上) 的光学图像<sup>[32]</sup>

Fig. 7. Schematic illustration of the layer-by-layer exfoliation procedure of bulk TMDs single crystals. (a) Method: (1) Depositing gold on ultraflat silicon wafer; (2) spin-coating the surface with a layer of PVP; (3) using thermal release tape (TRT) to pick up the PVP and gold; (4) pressing the ultraflat gold onto the surface of a bulk vdW crystal; (5) peeling off a monolayer and transferring onto a substrate; (6) removing the TRT with heat; (7) dissolving PVP in water; (8) dissolving gold in an  $\text{I}_2/\text{I}$  etchant solution; and (9) obtaining the single-crystal monolayer with macroscopic dimensions. (b) Schematic of the layer-by-layer exfoliation technique to yield even and odd layers from an AB stacked TMDs crystals. (c) Optical images of six monolayer samples (on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate) sequentially exfoliated from a centimeter-size  $\text{WSe}_2$  single crystal shown at the upper left corner<sup>[32]</sup>.

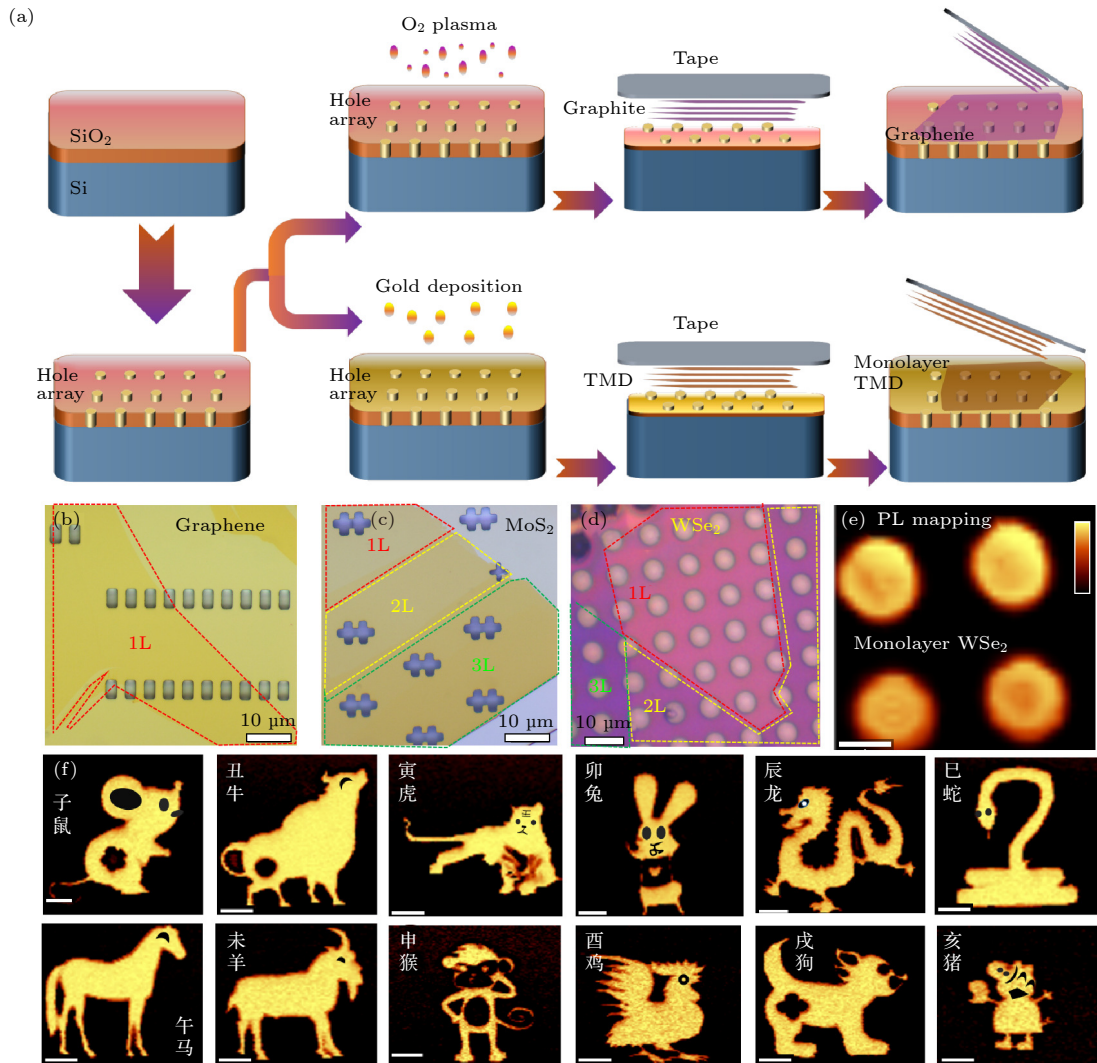


图 8 二维材料悬浮结构的制备路线图 (a) 及解理后的二维材料 (b)–(d); 解理后的悬浮  $\text{WSe}_2$  展现出良好的荧光特性 (e); (f) 是将衬底图案化 (十二生肖图案) 加工后, 通过优化解理工艺制备的悬浮  $\text{WSe}_2$  荧光成像图片, 比例尺为  $4 \mu\text{m}$ <sup>[33]</sup>

Fig. 8. Fabrication process and characterization of suspended 2D materials. (a) Schematic images for preparing suspended samples. (b)–(d) Optical images of exfoliated graphene,  $\text{MoS}_2$  and  $\text{WSe}_2$  on different patterned substrates, including rectangle, Hall bar and circular hole structures. (e) PL mapping image of suspended monolayer  $\text{WSe}_2$ . (f) PL mapping images of Chinese zodiac signs, which were collected on suspended  $\text{WSe}_2$  flakes. Some details are added artificially, such as eyes and mouths. The scale bar is  $4 \mu\text{m}$ <sup>[33]</sup>.

料的荧光光谱研究中, 悬空区域同样展现出比有支撑区域更强的荧光信号, 少层的  $\text{WSe}_2$  中可以观察到更多细节的荧光信息. 低能电子衍射的测量结果证明, 衍射斑点在悬空区域的单色性要明显好于有基底支撑的区域. 电输运测量和二次谐波的结果也进一步表明, 悬空结构具有更高的电子迁移率和二次谐波信号. 因此, 悬空解理技术为探索二维材料中更本征的物性提供了新机遇.

近年来, 除了以上介绍的等离子体辅助法和金膜辅助法以外, 其他新型解理技术也有所突破. 例如复旦大学张远波教授课题组<sup>[35]</sup>在2018年报道的新方法——利用氧化铝和  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$  之间强的粘

附性以及较大的接触面积来制备单层样品并进行器件加工和测量. 这种方法制备效率高, 解理能力强, 便于在氧化铝薄膜表面直接进行器件加工, 为研究其他层状材料的物性和器件性能提供新的方法和研究思路.

#### 4 未来发展趋势与展望

相比“自下而上”的制备策略, 如 CVD 和 MBE 等技术, 机械解理作为一种“自上而下”的二维材料制备技术具有设备投入成本低、制备周期短和晶体质量高的优势. 随着制备技术的不断进步, 解理技

术有望获得更大尺寸的二维原子晶体. 未来解理技术能否从基础研究迈向实际应用主要取决于两个方面. 首先, 能否制备出晶圆级尺寸的高质量层状块体单晶是制约解理技术进一步提升的关键因素. 其次, 寻找更优化的解理工艺, 降低制备过程中的贵金属消耗也是该技术走向应用前必须要解决的核心问题. 目前大面积二维半导体的解理还需要金作为媒介层, 能否找到更加廉价的媒介材料实现高质量大面积的解理是值得深入探索的问题.

综上所述, 机械解理技术作为打开二维材料大门的金钥匙, 对于探索二维材料的新奇物性起到了巨大的推动作用. 尽管 CVD, MBE 等多种二维材料制备方法也在迅速发展, 机械解理技术在未来探索新型二维材料方面仍然具有旺盛的生命力. 随着二维材料研究的深入, 人们对于机械解理的样品质量和尺寸提出了更高的要求. 近年来新型解理技术取得了蓬勃的发展, 样品的尺寸提高到了毫米至厘米量级以上, 制备效率也得到了极大提高, 极大的拓展了解理的材料种类和应用范围, 未来将会在二维材料基础研究和实际应用中发挥重要价值.

## 参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [3] Lu X K, Yu M F, Huang H, Ruoff R S 1999 *Nanotechnology* **10** 269
- [4] Chen H, Zhang X L, Zhang Y Y, Wang D F, Bao D L, Que Y D, Xiao W D, Du S X, Ouyang M, Pantelides S T, Gao H J 2019 *Science* **365** 1036
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [6] Gu Y Y, Wang Y F, Xia J, Meng X M 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 048101
- [7] Wang S, Wang W H, Lv J P, Ni Z H 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 026802 (in Chinese) [王铄, 王文辉, 吕俊鹏, 倪振华 2021 物理学报 **70** 026802]
- [8] Zhang D L, Yi C, Ge C H, Shu W N, Li B, Duan X D, Pan A L, Wang X 2021 *Chin. Phys. B* **30** 097601
- [9] Zhang S, Song Y, Li H, Li J M, Qian K, Liu C, Wang J O, Qian T, Zhang Y Y, Lu J C, Ding H, Lin X, Pan J B, Du S X, Gao H J 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 068103
- [10] Tan C L, Cao X H, Wu X J, He Q Y, Yang J, Zhang X, Chen J Z, Zhao W, Han S K, Nam G H, Sindoro M, Zhang H 2017 *Chem. Rev.* **117** 6225
- [11] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [12] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [13] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [14] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotech.* **6** 147
- [15] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [16] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [17] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotech.* **7** 699
- [18] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nat. Nanotech.* **9** 372
- [19] 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
- [20] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Natures* **556** 43
- [21] Lisi S, Lu X B, Benschop T, de Jong T A, Stepanov P, Duran J R, Margot F, Cucchi I, Cappelli E, Hunter A, Tamai A, Kandyba V, Giampietri A, Barinov A, Jobst J, Stalman V, Leeuwenhoek M, Watanabe K, Taniguchi T, Rademaker L, van der Molen S J, Allan M P, Efetov D K, Baumberger F 2021 *Nat. Phys.* **17** 189
- [22] Ji Y R, Chu Y B, Xian L D, Yang W, Zhang G Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 118101 (in Chinese) [季怡汝, 褚衍邦, 洗乐德, 杨威, 张广宇 2021 物理学报 **70** 118101]
- [23] Huang Y, Sutter E, Shi N N, Zheng J B, Yang T Z, Englund D, Gao H J, Sutter P 2015 *ACS Nano* **9** 10612
- [24] Yu Y J, Ma L G, Cai P, Zhong R D, Ye C, Shen J, Gu G D, Chen X H, Zhang Y B 2019 *Nature* **575** 156
- [25] Xu H, Meng L, Li Y, Yang T Z, Bao L H, Liu G D, Zhao L, Liu T S, Xing J, Gao H J, Zhou X J, Huang Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 218201 (in Chinese) [许宏, 孟蕾, 李杨, 杨天中, 鲍丽宏, 刘国东, 赵林, 刘天生, 邢杰, 高鸿钧, 周兴江, 黄元 2018 物理学报 **67** 218201]
- [26] Huang Y, Pan Y H, Yang R, et al. 2020 *Nat. Commun.* **11** 2453
- [27] Magda G Z, Peto J, Dobrik G, Hwang C, Biro L P, Tapaszto L 2015 *Sci. Rep.* **5** 14714
- [28] Desai S B, Madhupathy S R, Amani M, Kiriya D, Hettick M, Tosun M, Zhou Y Z, Dubey M, Ager J W, Chrzan D, Javey A 2016 *Adv. Mater.* **28** 4053
- [29] Velicky M, Donnelly G E, Hendren W R, McFarland S, Scullion D, DeBenedetti W J I, Correa G C, Han Y M, Wain A J, Hines M A, Muller D A, Novoselov K S, Abruna H D, Bowman R M, Santos E J G, and Huang F M 2018 *ACS Nano* **12** 10463
- [30] Yang S Q, Xu X L, Zhu Y Z, Niu R R, Xu C Q, Peng Y X, Cheng X, Jia X H, Huang Y, Xu X F, Lu J M, Ye Y 2021 *Phys. Rev. X* **11** 011003
- [31] Zang Z H, Zhu Y Z, Xi M, et al. 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 017201
- [32] Liu F, Wu W J, Bai Y S, Chae S H, Li Q Y, Wang J, Hone J, Zhu X Y 2020 *Science* **367** 903
- [33] Huang Y, Wang Y K, Huang X Y, Zhang G H, Han X, Yang Y, Gao Y N, Meng L, Wang Y S, Geng G Z, Liu L W, Zhao L, Cheng Z H, Liu X F, Ren Z F, Yang H X, Hao Y F, Gao H J, Zhou X J, Ji W, Wang Y L 2021 *Infomat* **4** e12274
- [34] Huang X Y, Zhang L, Liu L W, Qin Y, Fu Q, Wu Q, Yang R, Lv J P, Ni Z H, Liu L, Ji W, Wang Y L, Zhou X J, Huang Y. 2021 *Sci. China Inf. Sci.* **64** 140406
- [35] Deng Y J, Yu Y J, Song Y C, Zhang J Z, Wang N Z, Sun Z Y, Yi Y F, Wu Y Z, Wu S W, Zhu J Y, Wang J, Chen X H, Zhang Y B. 2018 *Nature* **563** 94

## SPECIAL TOPIC—Scalable production of two-dimensional materials

**New progress and prospects of mechanical exfoliation technology of two-dimensional materials\***

Huang Xin-Yu<sup>1)2)</sup> Han Xu<sup>1)2)</sup> Chen Hui<sup>1)3)</sup> Wu Xu<sup>1)2)</sup> Liu Li-Wei<sup>1)2)</sup>  
Ji Wei<sup>4)</sup> Wang Ye-Liang<sup>1)2)†</sup> Huang Yuan<sup>1)2)‡</sup>

1) (*Advanced Research Institute of Multidisciplinary Sciences, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

2) (*MIIT Key Laboratory for Low-Dimensional Quantum Structure and Devices, School of Integrated Circuits and Electronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

3) (*School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

4) (*Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China*)

( Received 6 January 2022; revised manuscript received 7 February 2022 )

**Abstract**

Since the monolayer graphene was first obtained in the year of 2004, mechanical exfoliation technique has been widely used to prepare various two-dimensional materials such as transition metal dichalcogenides and black phosphorus. Among a variety of preparation techniques of two-dimensional materials, mechanical exfoliation technique shows advantages in its simplicity and universality. More importantly, the exfoliated two-dimensional samples are the ideal ones for many novel phenomena. This paper introduces the background of mechanical exfoliation technique and summarizes the problems of conventional mechanical exfoliation technique in the development of two-dimensional materials. In order to solve the problems of low efficiency and small sample size of conventional mechanical exfoliation technique, some modified mechanical exfoliation techniques have been developed, such as oxygen-plasma-assisted exfoliation method and gold-film-assisted exfoliation method. As a commonly used “top-down” preparation method, the new exfoliation technology is still full of vitality in basic research and application of two-dimensional materials. In the future, larger size and higher quality will be the development direction of exfoliation technology.

**Keywords:** two-dimensional materials, mechanical exfoliation, graphene, MoS<sub>2</sub>

**PACS:** 82.45.Mp, 01.40.gb, 81.15.-z

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220030

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2019YFA0308000, 2018YFA0704201), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62022089, 92163206, 61725107, 11874405) and the Chongqing Science Fund for Distinguished Young Scholars (Grant No. 2021ZX0400005).

† Corresponding author. E-mail: [yeliang.wang@bit.edu.cn](mailto:yeliang.wang@bit.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [yhuang@bit.edu.cn](mailto:yhuang@bit.edu.cn)