

专题: 低维材料的新奇物性

## 二维范德瓦耳斯材料的超导物性研究及性能调控\*

黄佳贝<sup>1)2)#</sup> 廉富錫<sup>1)2)#</sup> 汪致远<sup>1)2)</sup> 孙世涛<sup>1)2)</sup> 李明<sup>1)2)</sup> 张棣<sup>1)2)</sup>  
蔡晓凡<sup>1)2)</sup> 马国栋<sup>1)2)</sup> 麦志洪<sup>3)</sup> Andy Shen<sup>3)</sup> 王雷<sup>1)2)†</sup> 于葛亮<sup>1)2)‡</sup>

1) (南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

2) (南京大学, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

3) (湖北九峰山实验室, 武汉 430206)

(2022年4月6日收到; 2022年8月18日收到修改稿)

超导现象自从1911年被发现以来一直是凝聚态物理领域的热门研究方向. 近年来, 二维范德瓦耳斯材料在超导领域中备受瞩目, 展现出多种新的物理现象, 如伊辛超导体、拓扑超导体等, 可以为探索丰富多彩的物理效应和新奇物理现象提供一个非常广阔的研究平台. 本文从二维范德瓦耳斯材料的超导特性入手, 着重论述了二维范德瓦耳斯材料的分类、合成方法、表征和调控手段等方面. 最后指出了一些当前需要解决的问题, 并对二维范德瓦耳斯材料在超导领域的未来前景进行了展望.

**关键词:** 超导, 二维范德瓦耳斯晶体, 制备表征, 性能调控**PACS:** 74.78.-w, 74.25.Dw, 85.25.Am, 74.78.Fk**DOI:** 10.7498/aps.71.20220638

## 1 引言

1911年, 荷兰科学家 Kamerlingh Onnes<sup>[1]</sup> 首次发现金属汞在温度降到 4.2 K 附近时电阻突然消失, 由此开拓了一个新的物理领域——超导物理. 此后近五十年, 针对超导现象的理论机制有很多, 但并未得到恰当的解释. 直到 1957年 BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) 理论的建立<sup>[2]</sup>, 引入了库珀电子对, 才使得人们逐渐理解超导现象的内因. 超导体具有两个特性: 在一定的温度下不但表现出零电阻效应, 也表现出完全抗磁性. 零电阻效应使得超导体可以无损耗地输送电能, 并可以产生强磁场<sup>[3]</sup>. 而完全抗磁性使得超导体只要进入超导

态就会将内部的磁通完全排出, 基于此原理可以产生磁悬浮现象<sup>[4]</sup>, 并可广泛应用于工程技术之中. 随着探索的深入, 更多新型材料的超导性质逐渐走进了科学家们的视野, 例如铜氧化物、石墨烯与过渡金属硫族化合物等二维范德瓦耳斯材料.

早期由于技术水平的限制, 实验对象主要集中在金属薄层上, 通过沉积方法制备的准低维样品无序度较高, 同时存在薄膜样品与衬底相互作用等因素<sup>[5,6]</sup>, 从而产生电子局域化现象, 电子之间难以形成库珀对, 进而限制超导电性, 使得超导性质的研究难以开展<sup>[7]</sup>. 但 2004年, 石墨烯的成功剥离开启了实验者们利用二维范德瓦耳斯材料研究超导性质的热潮<sup>[8,9]</sup>. 这种材料在层内拥有很强的共价键结合, 在层间通过较弱的范德瓦耳斯力相结合, 因

\* 国家重点研发计划 (批准号: SQ2018YFA030066, SQ2018YFA030143)、国家自然科学基金 (批准号: 11974169)、中央高校基本科研业务费 (批准号: 020414380087, 020414913201)、江苏省基础研究计划 (批准号: BK20190283) 和南通市市级基础科学研究和社会民生科技指令性项目 (批准号: MS22021021) 资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: leiwang@nju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yugeliang@nju.edu.cn

此非常容易解理制备出不同原子层厚度的层状材料, 并且随着技术的发展, 使用机械剥离、分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE)、化学气相沉积 (chemical vapour deposition, CVD) 等方法, 在适当物理因素 (例如: 温度、压强等) 的控制下, 结合快速退火等技术, 可以制备出质量更高的二维范德瓦耳斯材料, 和金属薄层相比, 其缺陷和无序度更低, 样品厚度可以达到纳米级 [8,10].

除了原子层级厚度外, 二维范德瓦耳斯材料的其他优势也被应用于超导领域. 首先, 其具有多样的晶格结构和能带构型; 其次, 可通过不同的转移方式制备新型二维范德瓦耳斯异质结构 [11–13], 如将二维范德瓦耳斯材料与超导材料堆叠, 展现新奇的超导物理特性, 如拓扑超导, 也可以使本身不具有超导性的材料展现超导性质, 如魔角石墨烯中的非常规超导现象 [14]; 另外, 还可以通过一定的手段如静电掺杂、界面诱导 [15,16] 等来调控费米面, 使材料拥有较大的调控范围, 从而使量子性质展现极大的灵活性. 总之, 二维范德瓦耳斯材料厚度可控、晶格构型、能带结构、拓扑特性 [17] 等性质在研究超导转变、超导机理等方面都具有极大的优势.

基于此, 本文选取了几类典型的二维范德瓦耳斯材料进行总结, 随后介绍了二维范德瓦耳斯材料及其异质结的制备方法与表征手段, 并重点关注二维范德瓦耳斯材料及其异质结的性能调控手段, 展示了近些年来最新的超导物性研究现状与实验结果.

## 2 二维范德瓦耳斯晶体及其异质结的超导特性概述

二维范德瓦耳斯晶体由于较易解理为单层或者少层, 日益成为超导物理的热点研究对象之一. 其中铜基超导体、石墨烯、过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDCs) 以及 MXene 等都是热门材料, 并且对于它们超导特性的研究主要集中于超导体的调控与探索以及异质/同质结超导体的搭建.

### 2.1 铜基超导体

高温超导是物理学界长期研究的领域之一, 一般指某些超导物质发生超导现象的临界温度相对较高 (高于 77 K 液氮沸点温度), 其中铜基超导体作为热门材料受到广泛关注 [18]. 部分铜基超导体属于二维范德瓦耳斯层状晶体的范畴,

例如:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Bi-2212),  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{CuO}_7$  等. 这些铜基超导体由铜氧化物层与绝缘层交替排列形成. 以 Bi-2212 为例, 其属于天然超导体, 一个晶胞 (unit cell, UC) 中包含两个双层  $\text{CuO}_2$  平面, 与绝缘层 (SrO, BiO) 呈“三明治”结构, 如图 1(a) 所示 [19], 其中  $\text{CuO}_2$  层的数量, 即相应的晶胞厚度与高温超导现象息息相关 [20].

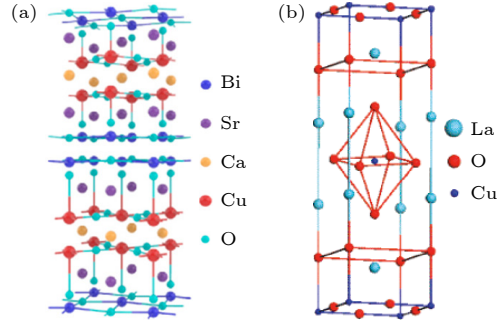


图 1 铜基材料的结构 (a)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  的原子结构示意图 [19]; (b)  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  的原子结构示意图 [25]

Fig. 1. Structures of copper-based materials: (a) Schematic of the atomic structure of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  [19]; (b) schematic of the atomic structure of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [25].

对于 Bi-2212 的研究已获得了许多优异的成果 [21], 当前的研究目标主要着眼于二维薄层 Bi-2212. 早期剥离出的薄层 Bi-2212 并没有表现出块材所具有的超导性 [22], 而这不能归因于维度效应的影响, 更有可能的是由于失氧、水反应等因素使样品变质 [20]. 所以为了排除这些影响, 在实验中需要采取一些保护措施: 一种方式是用保护层, 例如将单层石墨烯覆盖于 Bi-2212 上, 但石墨烯保护层会通过氧化反应成为绝缘体, 从而产生一定的剩余电阻 [23]; 而另一种方式则是使用惰性环境, 此方法可研究无保护层时 Bi-2212 的性质, 复旦大学张远波教授在手套箱中的低温 ( $-40\text{ }^\circ\text{C}$ )、低氧 ( $<0.1\text{ ppm}$ ,  $1\text{ ppm} = 10^{-6}\text{ mL/m}^3$ )、惰性气体的环境下剥离出单层 (0.5 个 UC) Bi-2212, 经过测试发现超导转变温度与块材 Bi-2212 接近, 均为 87 K 左右. 由于单层 Bi-2212 的性质极为可调, 并且实验中展现的超导性、费米能隙态等性质与块材有巨大差异, 因此其展示了高温超导的基本物理特性 [24].

除了天然超导体的研究, 对于铜基高温超导的探索在异质结构方面也有相应的研究. 例如  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.45$ ) 和  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  材料, 其单独存在时都不是超导体, 其中  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  的原子结构如图 1(b) 所示 [25], 但将两者通过 MBE 与脉冲激光

沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 两种生长方法形成  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  /  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  二维异质结构时, 由于界面效应的影响, 可以观测到约为 30 K 的超导临界温度<sup>[26]</sup>.

## 2.2 二维过渡金属硫族化合物

二维过渡金属硫族化合物的类型非常广泛, 基本化学式可写作  $\text{MX}_2$ , 其中 M 代表过渡金属元素, 包含 Ti, V, Ta, Mo, W, Fe, Re 等, X 表示硫属元素 S, Se, Te 等, 不同材料的超导性质各异, 其中如  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{TaS}_2$  等都属于天然超导体, 而如  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{FeSe}$  等都属于半导体.

首先, TMDCs 主要有两种最常见的相结构:  $2H$  相的三棱柱结构和  $1T$  相的八面体结构<sup>[27]</sup>, 而且同样是因为层间范德瓦耳斯力, 块体 TMDCs 也易解理为薄层, 甚至单层, 所以可以探究不同的相结构和层厚与超导性能之间的关系. 以往的研究表明, 块体  $2H\text{-NbSe}_2$  和  $2H\text{-TaS}_2$  可达到超导态, 超导转变温度分别为 7.2 K 和 0.8 K<sup>[28]</sup>, 而随着厚度减薄至单层后,  $2H\text{-NbSe}_2$  的临界温度降低至 3 K 左右<sup>[15]</sup>, 与之相反的  $2H\text{-TaS}_2$  则随着厚度减薄, 临界温度上升并超过 3 K<sup>[29-31]</sup>, 两种材料的原子结构如图 2(a) 和图 2(b) 所示<sup>[32,33]</sup>. 而其他如  $1T\text{-MoS}_2$  等 TMDCs 在块体时被认为是莫特绝缘体 (Mott insulator), 但在 2017 年制备出纯的  $1T\text{-MoS}_2$  块体表现出 4 K 的超导转变温度, 如图 2(c)

和图 2(d) 所示<sup>[34]</sup>, 而且当厚度减薄到单层时也表现出明显的超导转变<sup>[35]</sup>.

除了上述的 TMDCs 超导体外, TMDCs 中的半导体材料可通过界面效应、掺杂等方式达到超导状态. 例如通过 MBE 生长的高质量单层  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$  结构, 由于界面效应的影响, 通过不同的调控手段, 整个结构可达到 60 K 到大于 100 K 的高临界温度范围<sup>[36,37]</sup>. 此外, 还有许多原子级厚的 TMDCs 材料是塞曼保护型的伊辛超导体, 主要特征是具有超高的上临界磁场, 例如  $\text{NbSe}_2$  等, 通过 MBE 生长制备的单层  $\text{NbSe}_2$  样品在超导态下其平行上临界磁场为 Pauli 极限的 5 倍多<sup>[38]</sup>, 通过机械剥离制备出的单层  $\text{NbSe}_2$  的平行上临界磁场更是超过了 Pauli 极限的 6 倍多<sup>[15]</sup>, 这类材料对于研究在二维极限下存在自旋谷自由度的非中心对称超导性质具有重要意义.

## 2.3 异质/同质结超导体

异质/同质结构是将不同材料或相同材料堆叠在一起而形成的体系, 目前, 二者已广泛应用于超导现象的研究. 其中异质结构在拓扑超导方面运用的较多, 对二维超导体  $\text{NbSe}_2/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  异质结构进行了系统化的研究, 发现马约拉纳费米子 (Majorana fermion) 由于近邻效应的作用出现在  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜中<sup>[39-42]</sup>. 此外, 扭角同质结构近些年也尤为火热, 它是通过层间扭转一定角度形成莫尔超

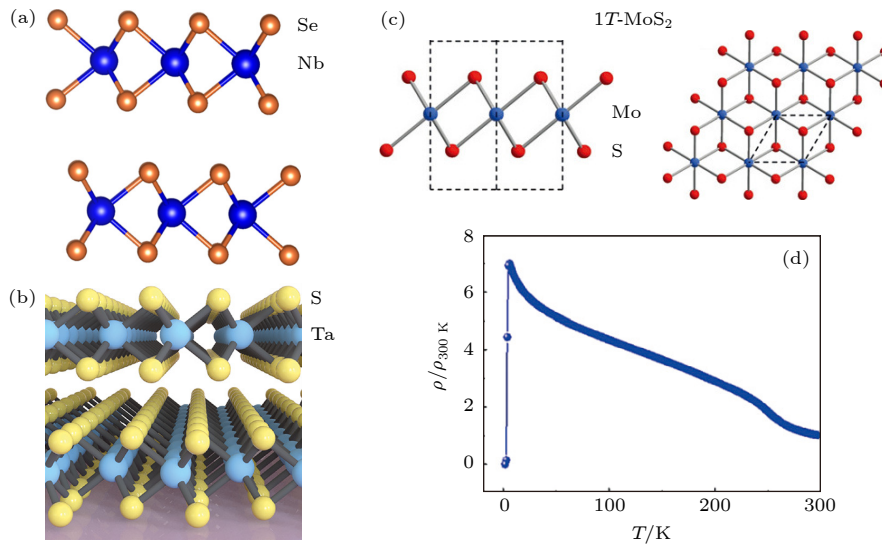


图 2 过渡金属硫族化合物材料的结构 (a)  $2H\text{-NbSe}_2$  的原子结构示意图<sup>[32]</sup>; (b)  $2H\text{-TaS}_2$  的原子结构示意图<sup>[33]</sup>; (c)  $1T\text{-MoS}_2$  的原子结构示意图<sup>[34]</sup>; (d)  $1T\text{-MoS}_2$  电阻率与温度的依赖关系<sup>[34]</sup>

Fig. 2. Structures of TMDCs: (a) Schematics of the atomic structure of  $2H\text{-NbSe}_2$ <sup>[32]</sup>; (b) schematics of the atomic structure of  $2H\text{-TaS}_2$ <sup>[33]</sup>; (c) schematics of the atomic structure of  $1T\text{-MoS}_2$ <sup>[34]</sup>; (d) temperature dependence of electrical resistivity of  $1T\text{-MoS}_2$ <sup>[34]</sup>.

晶格, 从而产生奇特的物理现象, 其中非常著名的是利用石墨烯搭建的双层扭角石墨烯体系。

由于石墨烯独特的结构和优异的性质<sup>[43]</sup>, 可以通过人工堆垛的方式扭转角度搭建扭角石墨烯, 如图 3(a) 所示<sup>[44]</sup>, 改变体系电子结构特性, 从而激发其超导潜力<sup>[45]</sup>. 2018 年, 曹原与其合作者<sup>[14]</sup>首次发现扭角石墨烯具有非常规超导性质, 整个器件结构呈现周期性的莫尔条纹, 超晶格周期在 13 nm 左右. 在实验中制备了两个转角分别为  $1.16^\circ$  与  $1.05^\circ$  的扭角结构石墨烯, 超导转变温度分别为 0.5 K 与 1.7 K 左右, 当温度降低到 70 mK 时, 通过栅压调控手段发现两个器件都将达到零电阻的超导态. 该项研究与其绝缘态的研究<sup>[46]</sup>一同引起了二维材料学界对于扭角体系的研究热潮. 此后许多科研工作者基于 Tutuc 研究组<sup>[12]</sup>提出的转角体系实验制备方法研究扭角结构, 探索非常规超导的物理机制, 寻求提升超导转变温度的途径.

近年来, 随着技术的不断发展, 应用于异质/同质结超导体的材料种类也有了巨大的发展, 例如无扭角的 AB 双层石墨烯<sup>[47]</sup>和 ABC 三层石墨烯<sup>[48]</sup>均表现出超导现象, 另外 TMDCs<sup>[49]</sup>、高温超导体<sup>[50]</sup>的扭角体系也为超导研究作出了贡献.

## 2.4 过渡金属碳/氮化合物 (MXene)

MXene 是过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物的统称, 主要由金属层和碳/氮层组成三明治结构, 且层间距可调, 一般是由自上而下的方法合成, 如图 3(b) 所示<sup>[51]</sup>, 即利用化学溶剂蚀刻掉 MAX 相中的 IIIA 和 IVA 族元素 (Al, Si, Ga 等), 留下松散堆叠的 MX 层状材料<sup>[51]</sup>, 称为 MXene. 一般在表面留有丰富多样的官能团结构, 所以其化学通式可写为  $M_{n+1}X_nT_x$ , 其中  $T_x$  是外金属层的表面

官能团, M 是过渡金属, X 是碳或氮元素, 其中  $n$  可以取 1—4. 针对这 3 种组分, 一方面由于金属元素和  $n$  的多样性, 另一方面  $T_x$  元素可以是单个官能团 (Cl, F, S 等) 也可以是混合官能团 (如 O/OH/F), 这逐渐使 MXene 扩大成一个种类多样的二维材料研究领域. 这种材料在电学、光学、力学和电化学等方面有丰富的可调性, 从而在储能器件、电磁屏蔽和传感器等领域有广泛的应用前景<sup>[52]</sup>.

可以看到 MXene 中的 X 可以是碳元素或氮元素, 其中过渡金属碳化物有两种制备方法, 一种是自上而下的合成, 例如通过选择性蚀刻掉  $Mo_2Ga_2C$  中的 Ga 元素<sup>[53]</sup>, 制备得到  $Mo_2C$  材料. 这样制备的 MXene 材料往往尺寸比较小, 最大尺寸在 10  $\mu m$  左右, 结构缺陷也比较多<sup>[54]</sup>, 影响材料整体性质. 另外, 由于蚀刻掉其中部分元素, 最终得到的结构表面变得不饱和, 容易吸附不同的官能团<sup>[55]</sup>, 使得材料对于超导性质的增强和抑制会根据吸附的官能团的种类而有所差异<sup>[56]</sup>, 正如  $Nb_2CT_x$  中, 当官能团是 S, Se 或 NH 时, 可以表现超导性质, 但当官能团是 O、混合的 O/OH/F 或无官能团时, 没有超导性质. 另一种方式是自下而上的方法, 即 CVD, 利用这种方式可以成功制备出 100  $\mu m$  大小的纳米材料<sup>[57]</sup>, 尺寸更大, 表面也更加均匀平整, 同时在空气环境中也能保持一定的热稳定和化学稳定性. 对其进行超导性质的表征, 发现零磁场下的超导转变温度在 2.8 K 附近<sup>[57]</sup>. 相比较而言, CVD 方法是一种更加通用的方法, 随着生长温度和生长时间的提高, 可以得到尺寸更大, 厚度更厚的材料, 随之得到的超导转变温度也会更高.

但是, 过渡金属氮化物 ( $M_{n+1}N_n$ ) 的研究落后于碳化物, 因其制备合成较为困难, 来源于  $M_{n+1}AN_n$  具有较高的结合能和  $M_{n+1}N_n$  在蚀刻剂中的不稳定性<sup>[58]</sup>, 使得超导性质的研究难以开展.

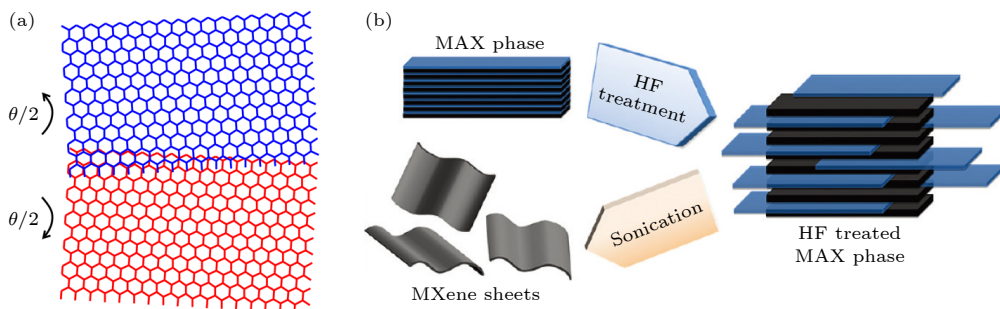


图 3 (a) 石墨烯扭角结构示意图<sup>[44]</sup>; (b) 过渡金属碳(氮)化合物自上而下剥离过程示意图<sup>[51]</sup>

Fig. 3. (a) Schematic of the twist structure of graphene<sup>[44]</sup>; (b) schematic for top-down stripping process of transition metal carbon (nitrogen) compounds<sup>[51]</sup>.

### 3 二维范德瓦耳斯材料的制备

二维范德瓦耳斯材料的制备过程作为研究其超导性能的前置工作,起着至关重要的作用.随着近些年来技术的进步,二维范德瓦耳斯晶体材料的制备方法也获得了很大的发展,比较常用的方法有MBE、CVD、机械剥离和物理气相沉积 (physical vapour deposition, PVD). 这些方法各有优劣,以下是针对各个制备方法的简单介绍和近年来的研究进展.

#### 3.1 MBE 法

MBE 是制备二维晶体薄膜的热门方法之一,主要指的是在适当的衬底与合适的条件下,材料沿衬底晶轴方向逐层生长. 首先将待生长的材料在超高真空度 (约  $10^{-8}$ — $10^{-12}$  mbar, 1 mbar = 0.1 kPa) 的条件下加热蒸发,形成具有一定束流密度的分子或原子束,扩散至衬底处,分子或原子束到达衬底后有一部分会被散射,而另一部分被吸附在衬底的缺陷处作为成核位点,之后到达衬底的分子或原子会以这些成核位点为中心不断地进行生长、迁移、结合,最后达到稳定,得到目标样品 [59,60].

对于二维范德瓦耳斯材料而言,高质量晶体与精准的层数控制是产生超导性能的关键.而MBE是在超高真空下工作且生长速率较慢 [60],约每秒生长一个单原子层,因此容易得到光滑均匀的表面与界面.2015年,在双层石墨烯衬底上通过MBE成功外延生长了单层 NbSe<sub>2</sub>,由于双层石墨烯衬底平整度较高,在加上MBE技术本身优势,生长出的 NbSe<sub>2</sub> 样品质量也较高,电阻在温度降低到 1.9 K 时开始下降,直至 0.46 K 左右出现超导性质 [61].此外,在MBE外延生长过程中,常利用反射式高能电子衍射检测晶体生长的过程,从而实现层数的精确控制,精度可达到单原子层.目前已有许多材料通过MBE实现层数的精确控制,如上述的 NbSe<sub>2</sub>、单层硼烯 [62,63] 等.近些年,我国科学家更是率先利用超高真空 MBE 技术,在 Cu 表面合成大面积高质量的双层硼烯 [64],开启了利用 MBE 技术生长少层硼烯的研究热潮.

MBE 除了上述优势之外,还有其他几个优势:生长温度低,防止了衬底上的杂质向生长结构中扩散;MBE 是个动力学过程,可以用于生长普通热

平衡生长方法难以生长的材料;并且 MBE 可以实现不同原位掺杂,对掺杂种类与浓度迅速调整.

而且,MBE 生长方法目前也取得了很多的拓展和进步,例如:已出现的迁移增强外延技术、气源分子束外延技术、激光分子束外延技术等,由于层数可以精确控制,制备样品纯度较高,MBE 有着很大的发展空间.

#### 3.2 CVD 法

CVD 法是指在一定温度下,以液相或气相物质为前驱体,通过扩散作用进入管式炉内的反应器,使原料在衬底上成核并逐渐长大成膜. CVD 生长可以是一步生长或者两步生长,在一步生长工艺法中,金属前驱体和基底分别放在管的上游和下游 [65]. 在两步生长中,一般先通过磁控溅射 [66]、热蒸镀 [67]、旋涂 [68] 或其他特殊方法 [69] 在衬底表面沉积一层材料,然后再进行第二步 CVD 生长.

目前,CVD 法被广泛应用于二维晶体材料薄膜的生长,其中包括许多具有超导电性的材料,如 NbSe<sub>2</sub> [70], WS<sub>2</sub> [71] 等.而且 CVD 法可被用于合成稀有相的二维材料,如在常压下用 CVD 成功制备了较稀有的 3R 相 TaSe<sub>2</sub>,研究发现超导转变温度为 1.6 K 左右,相较于以往制备的 2H 相 TaSe<sub>2</sub>,临界温度有了很大的提升 [72],如图 4(a) 和图 4(c) 所示 [72];该方法也可以用于制备二维过渡金属碳化物  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C 晶体,观察到其具有 BKT(Berezinskii-Kosterlitz-Thouless) 超导相变特征 [57],同时制备的石墨烯/Mo<sub>2</sub>C 异质结也表现出优异的超导性能 [73],如图 4(b) 和图 4(d) 所示 [73].而且用 CVD 生长的 Mo<sub>2</sub>C 相较于以往用化学剥离法制备的 Mo<sub>2</sub>C,拥有面积大、表面平整等特点.另外,除上述用一步法生长的材料外,两步 CVD 生长法也被开发应用于二维范德瓦耳斯材料中,通过改进两步气相沉积法,可以研发出一套通用的 CVD 两步生长法,并在硒化物薄膜中取得了不错的应用 [74].研究发现用此两步法生长的硒化物薄膜具有层数可控、尺寸可控等特性,相较于以往 CVD 法以及其余制备方法制备的硒化物薄膜而言,此方法移除了氧和水的作用,生长出的样品具有极强的环境稳定性.

相比其他生长方法,CVD 方法具有极强的调控灵活性,主要在以下方面:前驱体、基底、温度、气流、材料质量、生长机制等 [75].此外 CVD 也可与其他技术手段配合使用,对生长材料的层数进行

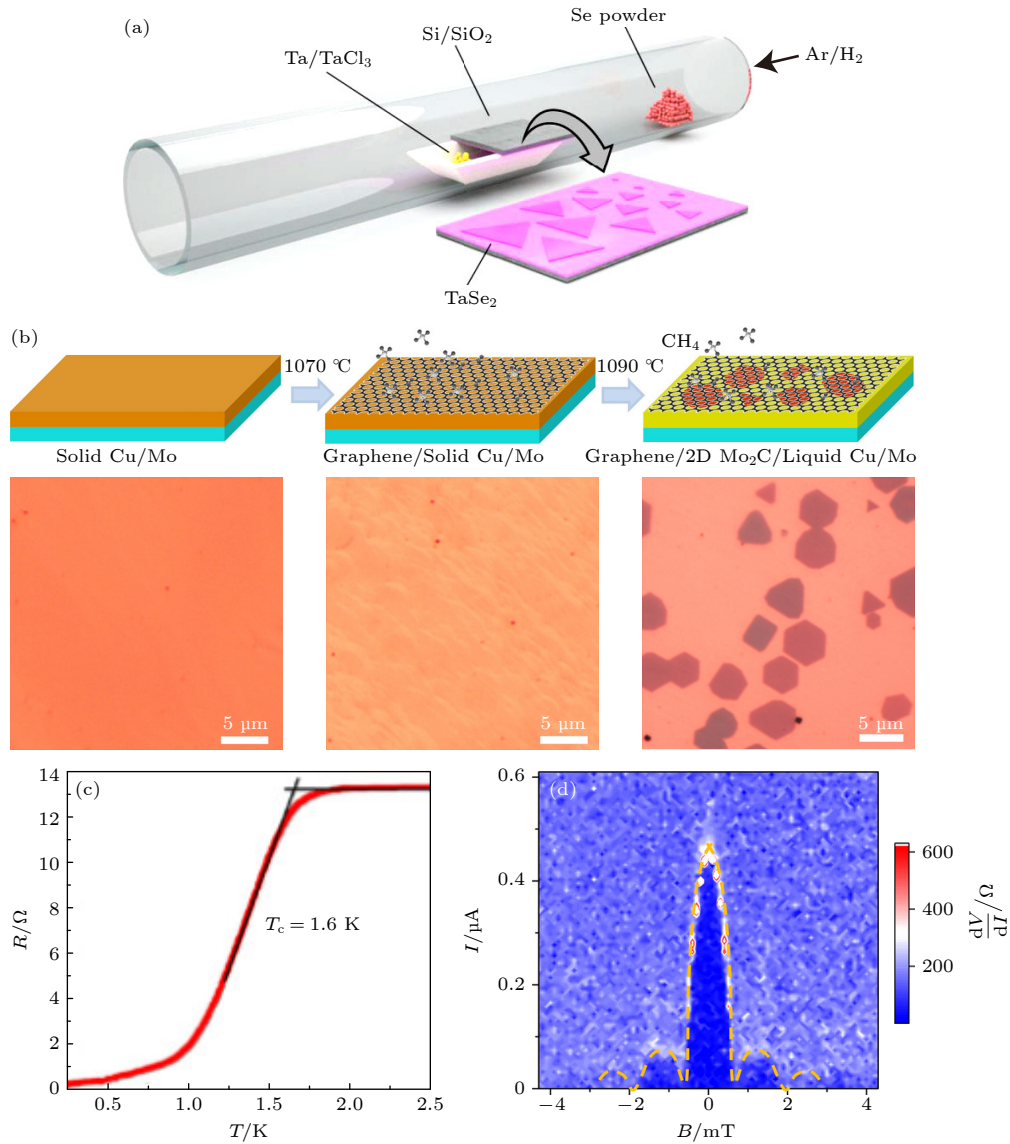


图4 CVD法制备示意图与超导性质 (a) 控制合成 $3R$ -TaSe<sub>2</sub>原子层的反应腔示意图<sup>[72]</sup>; (b) CVD法直接生长graphene/ $2D \alpha$ -Mo<sub>2</sub>C晶体异质结的过程示意图<sup>[73]</sup>; (c)  $3R$ -TaSe<sub>2</sub>超导电性, 其超导转变温度 $T_c = 1.6$  K<sup>[72]</sup>; (d) 石墨烯/Mo<sub>2</sub>C异质结在 $T = 100$  mK时的夫琅禾费衍射图像, 深蓝色区域对应于零电阻状态, 虚线标记临界电流 $I_c$ 的变化曲线表现磁场的调制作用<sup>[73]</sup>

Fig. 4. Schematics of the CVD method and characteristics of 2D superconductors: (a) Schematic of the reaction chamber for the controlled synthesis of TaSe<sub>2</sub> atomic layers<sup>[72]</sup>; (b) direct growth of graphene/ $2D \alpha$ -Mo<sub>2</sub>C heterostructures by CVD method<sup>[73]</sup>; (c) superconductivities of  $3R$ -TaSe<sub>2</sub>,  $T_c = 1.6$  K<sup>[72]</sup>; (d) Fraunhofer-like diffraction pattern of graphene/Mo<sub>2</sub>C heterostructure measured at 100 mK. The dark blue regions correspond to the zero-resistance state. The critical current  $I_c$ , denoted by the dashed lines, exhibits a modulation as a function of magnetic fields<sup>[73]</sup>.

精确控制<sup>[76]</sup>。同样随着技术的发展, CVD法为了适应不同环境的需求, 也在不断地改进, 如等离子体增强化学气相沉积、快速热化学沉积、超高真空化学气相沉积(其真空度相较于MBE更高)等。

总之, CVD法凭借反应条件温和、样品质量高、可控性强、操作方便、成本小、可大规模化制备等优点已成为实验室或者工业上比较优秀的合成方法, 但如何进一步提高可控度、生长不同相材料仍是未来努力的方向。

### 3.3 机械剥离

机械剥离法是制备二维材料的一种常见方法, 二维范德瓦耳斯晶体由于较弱的层间范德瓦耳斯力, 很容易通过外力被解理成单层或者少层的材料, 许多研究者就曾利用解理技术试图获得单个原子层厚的材料<sup>[77–80]</sup>。自单层石墨烯成功剥离以来<sup>[8]</sup>, 机械剥离法这个名称也被正式定义, 并在之后广泛运用于二维范德瓦耳斯层状材料之中。

机械剥离法的原理非常简单, 在胶带上放置块状范德瓦耳斯晶体, 并进行反复粘贴剥离, 直至变为薄层状<sup>[81]</sup>, 然后进行后续转移与表征. 由于其操作的简易性, 越来越多的二维范德瓦耳斯晶体可以运用机械剥离法得到薄层材料去研究超导特性, 例如 Bi-2212<sup>[23,82]</sup>, TMDCs<sup>[83]</sup> 等.

同时, 机械剥离法相较于其余制备方法优势非常明显, 如: 制备快速、操作简易、尺寸大等, 但是生产率低、无法量产、厚度不可控等劣势也是不容忽视的问题, 因此机械剥离法目前被局限于实验室之中. 为了优化机械剥离法, 许多基于机械剥离衍生而来的剥离方法, 如: 金属辅助剥离<sup>[84–86]</sup>、液相剥离<sup>[87]</sup>、电化学剥离<sup>[88]</sup> 等, 被用于二维范德瓦耳斯材料的大面积、大产量制备的相关研究, 并取得了不错的效果. 图 5 所示为氧等离子体辅助热剥离的示意图<sup>[89]</sup>.

### 3.4 其他物理气相沉积法

近几年, 二维范德瓦耳斯晶体的制备方法有很多, 但是可以发现, 对于物理气相沉积方法的报道却很少. 然而 PVD 对于一系列大尺寸二维范德瓦耳斯晶体以及种类丰富, 厚度较厚的范德瓦耳斯晶体薄膜的制备, 具有很高的研究价值<sup>[90]</sup>.

PVD 主要是采用物理过程, 在真空环境下将材料源气化为分子或者离子, 并在基底表面沉积, 可以分为以下 3 大类方法: 蒸镀 (evaporation)、溅

镀 (sputter)、离子镀 (ion plating). 其中上述提及的分子束外延技术就属于物理气相沉积的一种. 蒸镀的主要原理是利用高温蒸发材料源, 形成蒸汽流并在基底上沉积, 操作与原理都较为简单, 但沉积速度较慢; 溅镀则是利用加速轰击粒子撞击靶材, 溅射靶材粒子, 并沉积在基底上, 能够较精准控制溅镀厚度与致密度, 但存在轰击能量不够强的缺点<sup>[91]</sup>; 离子镀是利用电弧产生高温高压离子化靶材, 形成以镀料为主要成分的等离子体, 并迅速将镀料沉积于基体, 这种方法沉积速率大, 致密度好, 但容易产生大颗粒影响材料质量.

这几种物理气相沉积法设备简单、易于控制、镀膜面积大、附着力强, 在二维材料的制备中被广泛应用.

## 4 二维范德瓦耳斯材料的性能表征

材料的性能表征意味着对材料的形貌、缺陷、厚度等质量因素进行判断, 由于这些条件与材料本身的超导性能息息相关, 因此分析表征手段至关重要.

### 4.1 原子分辨显微技术

原子分辨显微技术 (atomic resolution microscopy methods, ARMM) 是一系列原子级的显微成像技术. 由于薄层二维范德瓦耳斯材料良好的电学

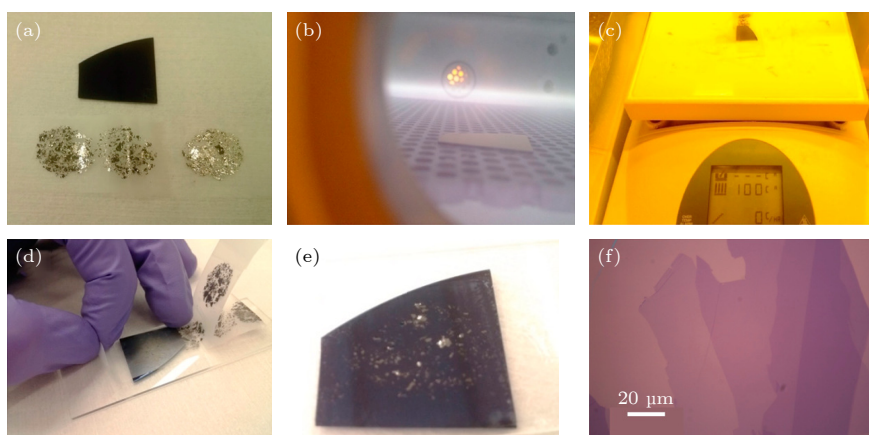


图 5 层状晶体的机械剥离过程示意图<sup>[89]</sup> (a)  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底和与带有石墨薄片的胶带的光学图像; (b) 氧等离子体清洗  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基底; (c) 石墨胶带与基底表面接触, 然后放在热板上, 在空气中以  $100\text{ }^\circ\text{C}$  加热  $2\text{ min}$ ; (d) 将基底从热板上移除, 并剥落胶带; (e) 石墨烯剥离后的基底光学图像; (f) 基片上石墨烯薄层的光学显微图, 薄层的厚度在 1—4 层之间呈阶梯变化

Fig. 5. Illustration of the exfoliation process for layered crystals<sup>[89]</sup>: (a) Optical image of the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate and adhesive tape with graphite flakes; (b) oxygen plasma cleaning of the  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate; (c) the graphite tape contacts the substrate, and then heat the substrate (with tape) on a hot plate at  $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$  in air for  $2\text{ min}$ ; (d) removal of the substrate from the hot plate and peeling off of the tape; (e) optical image of the substrate after graphene exfoliation; (f) optical micrograph of one of the graphene flakes on the substrate in panel (e), the flake has a thickness varying in steps between 1–4 layers.

效应以及光学透明性, 对于单独薄层材料而言, ARMM 技术很容易对其进行表面、厚度等情况的表征, 对于所形成的二维范德瓦耳斯异质结构, ARMM 技术更可以反映结构内部界面的情况<sup>[92]</sup>. 下面将以 ARMM 中最为常见且基础的 3 种显微技术为例进行说明.

#### 4.1.1 扫描隧道显微镜

扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 是一种通过扫描探针与样品之间的量子隧穿电流来表征样品表面形貌的重要工具. 其基本工作原理主要基于量子隧穿效应, 当针尖与样品表面足够接近 (约 1 nm), 由于施加电压, 针尖释放的电子隧穿针尖-样品结, 从而产生隧穿电流. 由于隧穿电流与针尖到样品的距离呈指数关系, 因此 STM 对于表面的微小形貌变化十分敏感<sup>[93]</sup>.

通常实验中, 实验者们根据目的的不同, 选择性地调节 3 个主要参数, 分别是针尖高度、针尖相对于样品的偏压和隧穿电流. 而保持针尖高度不变和保持隧穿电流不变, 即对应着 STM 最常见的两种工作模式: 恒高模式与恒流模式. 由于恒高模式很容易出现撞针, 因此适用于拥有非常平整表面的样品, 而恒流模式因高度能随样品表面灵活变化, 已成为主流的工作模式, 并能够直接反映样品的表面形貌特征.

STM 拥有极高的原子级分辨率, 在平行与垂直两个方向上分辨率分别可达 1 Å 与 0.01 Å. 由于其高分辨成像的优点, STM 在二维范德瓦耳斯晶体超导领域的最常见的应用就是利用超高分辨率

得到原子级图像, 分析样品的表面相关信息. 例如: 2021 年, 新加坡 Novoselov 课题组<sup>[94]</sup> 利用 STM 表征了二维 TMDCs 超导单层薄膜, 样品由电化学剥离法制备而成, 从表征结果可以判断以此方法制备的薄膜具有高度结晶性; 此外, 南京大学李绍春课题组<sup>[95]</sup> 运用 STM 对于不同转角的 1T-TiTe<sub>2</sub>/1T-TiSe<sub>2</sub> 异质结构表面进行了表征, 发现在小转角情况下莫尔图案呈三角形, 并依据扫描隧道谱发现在 TiTe<sub>2</sub> 的每个莫尔周期内都出现了交替排列的电荷密度波和正常态. 另外, STM 除了上述可以观测样品的原子结构外, 其本身也可利用针尖对样品原子施加一个可控且较强的相互作用, 从而达到移动原子, 构建纳米结构的效果<sup>[96]</sup>.

目前, STM 为了适应多功能应用有很多发展, 其工作环境目前可以分布于大气、溶液、真空中; 环境温度也可以是室温或者低温; 并且通过不同官能团的引入, 可以提高空间分辨率, 如图 6(a) 所表现的就是 H<sub>2</sub> 功能化的 STM 原理图<sup>[92]</sup>. 但是其最大的局限性在于样品需要一定程度的导电性, 对于半导体, 由于导电性较差而具有差于导体的观测效果, 而对于绝缘体, 若表面无导电层则无法探测.

#### 4.1.2 原子力显微镜

原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 同样是将扫描针尖与样品足够接近, 利用样品表面原子与针尖原子之间的相互作用力, 使得针尖在扫描样品表面时起伏运动, 从而使与针尖相连的悬臂运动, 并利用光学检测手段或者隧道电流检测法反映悬臂对应各扫描点的位置变化, 从而确定样品的形貌.

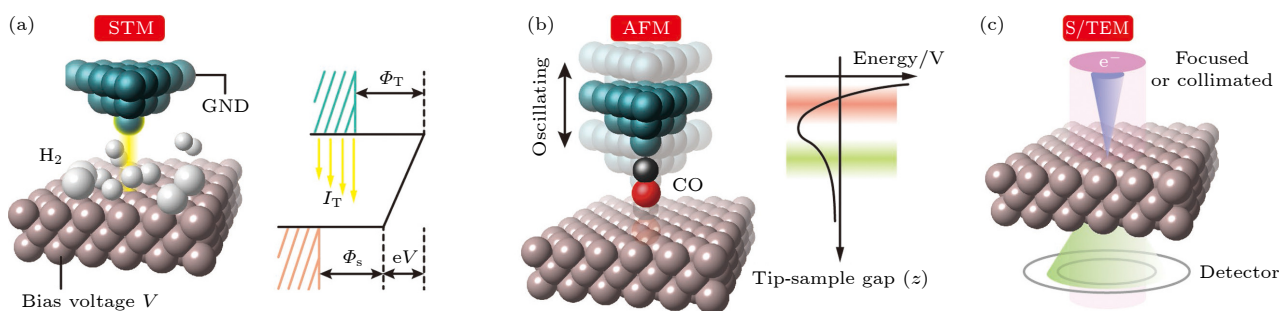


图 6 STM, AFM 和 S/TEM 的示意图<sup>[92]</sup> (a) 具有 H<sub>2</sub> 功能化的 STM 示意图, 以及电子隧穿过程, H<sub>2</sub> 可以提高空间分辨率. (b) 具有 CO 分子功能化的 AFM 示意图, 以及尖端和样品之间的范德瓦耳斯相互作用曲线. 红色和绿色区域分别对应于排斥作用和吸引作用. (c) STEM 和 TEM 示意图. STEM 使用聚焦电子束 (紫色), TEM 使用准直电子束 (粉红色)

Fig. 6. Schematic of STM, AFM and S/TEM<sup>[92]</sup>: (a) Schematic of STM with hydrogen functionalization, and electron tunneling process; (b) schematic of AFM with CO molecule functionalization, and the van der Waals interaction between the tip and sample; the red and green regions correspond to repulsive and attractive mode AFM, respectively; (c) schematic of STEM and TEM. STEM utilizes a focused electron beam (purple), whereas TEM uses a collimated beam (pink).

AFM 主要有 3 种工作模式, 分别是接触模式 (contact mode)、非接触模式 (non-contact mode) 和敲击模式 (tapping mode). 顾名思义, 接触模式是针尖与样品表面保持紧密接触, 相互作用力的大小范围约  $10^{-10}$ — $10^{-6}$  N; 非接触模式则是悬臂在距样品上方 5—10 nm 处振荡, 不与样品直接接触, 相互作用力通常为  $10^{-12}$  N; 而敲击模式则是利用反馈系统实时控制悬臂的振幅, 针尖于表面上方移动而获得样品表面信息. 比较而言, 3 种模式各有优劣: 接触模式扫描速度较快, 但容易损伤样品; 非接触模式扫描速度最低, 横向分辨率也较低, 且易受到表面水分的干扰; 敲击模式消除了横向力的影响, 图像分辨率较高, 相较于接触模式扫描速度慢, 但不会损伤样品.

AFM 的作用在于对样品表面、纳米结构等方面进行表征, 获得表面粗糙度、样品厚度和表面缺陷等信息, 同时还可以对样品形貌进行丰富的三维模拟. 对于二维范德瓦耳斯晶体而言, 厚度是一项重要的物理参数, 而 AFM 在垂直方向分辨率约为 0.01 nm, 可以很好地进行厚度表征. 例如研究  $0^\circ$  和  $60^\circ$  角度堆叠的  $\text{WS}_2$  材料, 通过 AFM 分析厚度-角度依赖性, 结合光学显微技术, 发现两个角度都是双层结构,  $60^\circ$  的更厚一些 (约厚 0.13 nm), 体现了原子排斥作用; 另外在一定的生长条件下,  $\text{WS}_2$  会以每次旋转  $60^\circ$  的方式逐层堆叠, 每层都符合单层厚度, 如图 7(a) 和图 7(b) 所示 [97]. 再者, 在  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面的超导特性研究中, 可以

用 AFM 测量表面形貌 (平均高度剖面得到样品厚度等), 探究不同厚度的  $\text{LaAlO}_3$  对于临界温度的影响 [98].

两者比较而言, AFM 与 STM 都可以对形貌进行分析, 其中 AFM 的分辨率相对较低, 但是其适用范围更加广泛且无需在真空环境下工作, 不仅可以观察导体与半导体的表面形貌, 也可以观察非导体的表面形貌, 在一定程度上弥补了 STM 的不足, 同时 AFM 也可以通过官能团来增强分辨率, 如图 6(b) 展示了 CO 功能化的 AFM 原理图 [92].

目前, 为了适应更加广泛的表征需求, AFM 也发展了不同的形式, 例如: 运用静电相互作用探测样品静电势能、电荷分布、电荷运输的静电力显微镜; 运用磁力探针检测磁性材料表面的磁学物理量的磁力显微镜; 在获得样品表面形貌基础上同时获得表面功函数或表面势的开尔文探针力显微镜等.

#### 4.1.3 透射电子显微镜

透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 是另一种原子分辨成像技术, 主要利用高能电子 (能量范围: 60 keV—2 MeV) 穿透样品, 通过电子与样品的相互作用成像, 如图 6(c) 所示 [92]. 由于电子能量非常高, 所提供的德布罗意波长较小, 因此能够得到非常高的分辨率, 其中点分辨率约 0.3—0.5 nm, 晶格分辨率约 0.1—0.2 nm. TEM 需要在高真空环境下工作, 相较于上述两种表征手段, 其分辨率是最高的, 但其也受限于样品

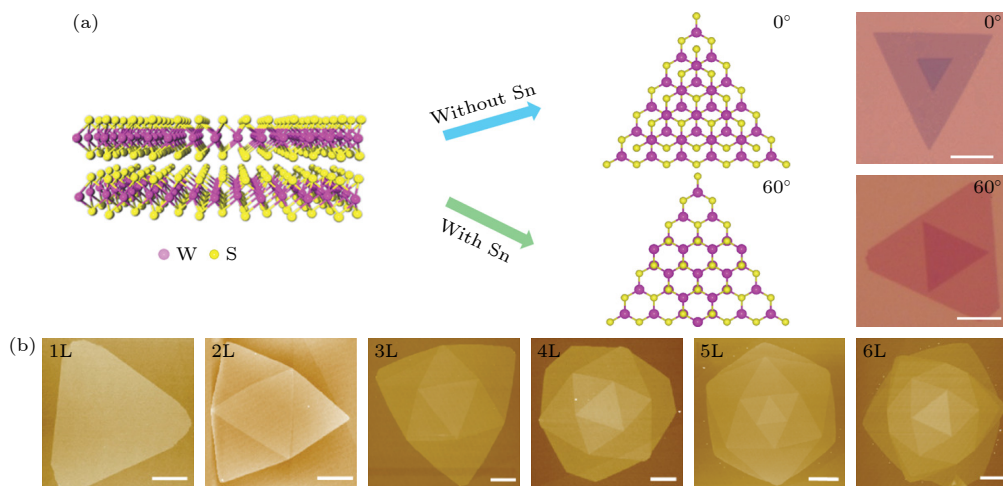


图 7  $\text{WS}_2$  的结构示意图和原子力显微镜图像 [97] (a) 通过杂质原子 Sn 的辅助调控得到的  $\text{WS}_2$  示意图以及两种  $\text{WS}_2$  样品的光学图像, 有 Sn 原子, 表现出  $60^\circ$  堆叠, 无 Sn 原子, 表现出  $0^\circ$  堆叠, 比例尺为  $10 \mu\text{m}$ ; (b) 1L—6L  $\text{WS}_2$  的 AFM 图像, 比例尺为  $5 \mu\text{m}$

Fig. 7. Schematics of  $\text{WS}_2$  structure and AFM images [97]: (a) Schematics of the regulated growth of  $0^\circ$  stacking  $\text{WS}_2$  without Sn and  $60^\circ$  stacking  $\text{WS}_2$  with Sn and optical images of  $0^\circ$  and  $60^\circ$  stacking bilayer  $\text{WS}_2$ . Scale bar:  $10 \mu\text{m}$  [97]. (b) AFM images of 1L to 6L  $\text{WS}_2$ . Scale bar:  $5 \mu\text{m}$ .

厚度, 一般情况下, 样品的厚度需要小于 100 nm.

TEM 的最大作用是利用电子衍射能力去确定样品结晶度与晶向, 如利用 TEM 表征 2D  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  原子结构, 得到 4 种不同结构的 graphene/2D  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  异质结的亮场透射电子显微镜图, 如图 8(a) 所示<sup>[73]</sup>; 并分析了倒易空间的晶格图案, 得到以上 4 种不同结构异质结的选区电子衍射 (SAED) 图案, 其中存在两组完好的六角晶格取向, 红点和绿圈分别代表 2D  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  和 graphene, 如图 8(b) 所示<sup>[73]</sup>, 其中  $\text{Mo}_2\text{C}$  的六角图案说明该区域是  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  的 (100) 面, 而  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  相在所有相中最稳定<sup>[73,99]</sup>.

目前, TEM 为了适应多样化需求, 通过搭配不同的载物台或者检测器, 功能可进一步拓展. 例如: 扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscopy, STEM)、低压透射电子显微镜、环境原位透射电子显微镜、横断面透射电子显微镜等. 其中横断面透射电子显微镜是一种探测二维垂直异质结构内部界面的强有力工具, 例如对三层薄黑磷截面的表征<sup>[100]</sup>.

## 4.2 光学表征

光学表征技术是利用光学手段对样品进行探测与调控, 相较于扫描探针技术, 其拥有更高的时间分辨率, 且不会对表面造成物理损伤, 人们可以通过光谱学研究, 解析原子与分子的能级与几何结

构、特定化学过程的反应速率等. 下面将介绍 3 种运用于二维范德瓦耳斯材料中的典型光学表征手段.

### 4.2.1 光致发光

光致发光 (photoluminescence, PL) 是光学探测手段之一, 一般所生成的实验结果也称光致发光谱 (PL 谱). 它的原理在于利用物质对于光激发的响应, 产生电子跃迁, 在原来位置留下空穴, 经过一定时间后, 达到准平衡态, 之后电子与空穴再度复合, 放出能量, 从而形成一系列光谱图<sup>[101]</sup>. PL 技术对于样品无特殊要求, 在探测量子能级和样品空间大小上的分辨率都较高, 因此很适合对薄层材料进行分析.

在二维范德瓦耳斯晶体的超导特性研究中, PL 可以用来表征不同厚度的样品, 其中不同厚度 TMDCs 的 PL 强度差异尤为明显, 如  $\text{MoS}_2$ <sup>[102,103]</sup>,  $\text{WS}_2$ <sup>[104]</sup> 等, 而如前所述厚度与超导性能有重要关系, 因此 PL 是一种表征厚度的优良手段.

此外, 由于层间激子发射强度决定了界面电荷转移程度, 进而影响了层间电子耦合强度<sup>[105]</sup>, 从而导致能带的改变. PL 对于层间耦合的反应十分明显, 这方面的研究大多集中于含有丰富的激子物理、谷物理现象的 TMDCs 同质或者异质结构中, 例如由  $\text{MoS}_2$  制成的厘米级扭角同质结构, 通过 PL 谱和激子能谱表明扭转角度不同会造成层间耦合的不同, 从而达到精准调控器件的间接带隙的效果<sup>[106]</sup>.

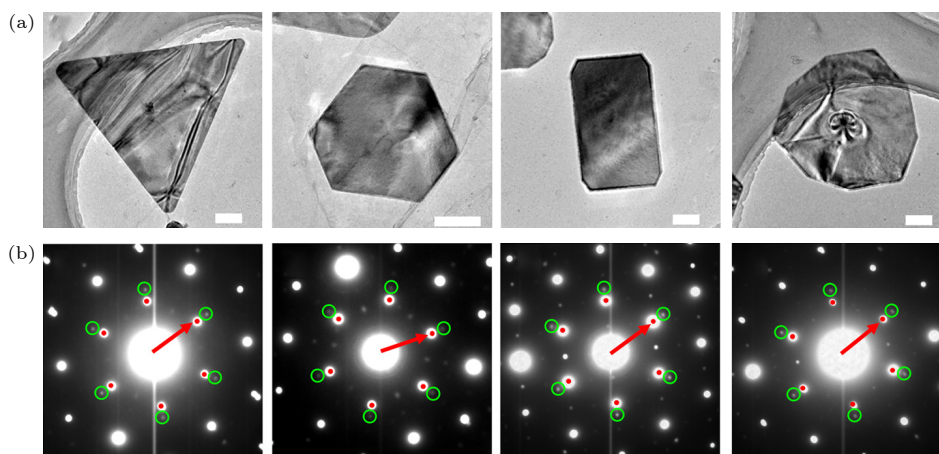


图 8 透射电子显微镜图像<sup>[73]</sup> (a) 三角形、六角形、八角形和非角形 2D  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  晶体的石墨烯异质结构的亮场透射电子显微镜图像 (比例尺为 200 nm); (b) 2D  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  样品区域的电子衍射图案, 显示存在两组六角周期结构, 红点对应 2D  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  晶体, 绿圈对应单层石墨烯, 比例尺为 200 nm

Fig. 8. Schematics of TEM: (a) Bright-field TEM images of the heterostructures of graphene with triangular, hexagonal, octagonal, and nonagonal 2D  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  crystals (Scale bars: 200 nm)<sup>[73]</sup>; (b) selected area electron diffraction patterns taken from the regions with 2D  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  in (a), showing two sets of patterns corresponding to 2D  $\alpha$ - $\text{Mo}_2\text{C}$  (marked by red dots) and monolayer graphene (marked by green circles) with the same lattice orientation (marked by red arrows) for each case, scale bars: 200 nm<sup>[73]</sup>.

#### 4.2.2 二次谐波

二次谐波 (second-harmonic generation, SHG) 是非线性光学探测手段之一, 其原理在于入射的双光子与非线性材料相互作用, 两光子合并成的新光子能量是原来的两倍、波长是原来的一半, 可以被探测器探测到, 从而获得相应的信号与图像。

SHG 产生的条件主要有两个: 一是要求样品没有反演对称性, 二是要求满足相位匹配条件, 常用于探索材料晶体学取向以及界面晶格排列, 其中后者在二维双层异质或者同质结构中用的较多. 如前所述  $0^\circ$  和  $60^\circ$  角度堆叠的  $\text{WS}_2$  扭角同质结构也研究了相应的 SHG 响应, 如图 9 所示 [97], 对比  $0^\circ$  与  $60^\circ$  的 SHG 信号, 发现  $60^\circ$  结构的信号随层数增加交替消失出现, 呈现阶跃闪烁信号的现象, 偶数层 SHG 信号最小化说明反演对称性的存在; 对于  $0^\circ$  结构而言, SHG 信号随层数的增加而显著增强. 同时, 根据 SHG 强度在图像中显示的均匀性, 可以判断样品具有高度统一的晶体质量。

#### 4.2.3 拉曼光谱

拉曼光谱 (Raman spectroscopy) 也是常用的光学表征手段之一, 是一种非弹性散射机制. 它主要是利用入射光射入样品内, 与材料内部电子云或者分子键发生相互作用, 有一部分光被散射, 分析

入射光与散射光之间的频率差异来获得材料内部晶格振动信息, 其入射光在可见光、近红外光、近紫外光范围附近。

拉曼光谱主要依据特征拉曼峰强度或者位置的变化来确定样品的厚度以及振动模式. 例如对具有超导性的少层  $1T_d\text{-MoTe}_2$  进行研究 [107], 利用拉曼光谱表征了 CVD 合成的不同层数  $\text{MoTe}_2$ , 发现层间振动模式  $A_g$  位于  $127, 161, 267 \text{ cm}^{-1}$  处, 配合 STEM 发现这是属于  $1T_d\text{-MoTe}_2$  的特征峰. 另外, 可以观察到处于  $267 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼光谱峰随样品的厚度发生蓝移, 这与其余的 TMDCs 相似, 例如  $\text{MoS}_2$  [108],  $\text{WS}_2$  [109] 等. 此外拉曼光谱还可以辨别不同层堆叠方式以及研究转角度数与峰位之间的关系, 例如: 对少层 AB, ABC 堆叠石墨烯的拉曼表征 [110,111] 或者对转角双层石墨烯的扭转角度的表征 [112] 等。

目前, 随着技术发展, 拉曼光谱为了应对不同情况, 也在进行不断的改善, 例如获取特殊分析信号的共振拉曼光谱、改善了空间解析度的针尖增强拉曼光谱、提高灵敏度的表面增强拉曼光谱等. 总体而言, 拉曼光谱技术提供了一种简单、快速、灵敏度高的方式表征样品, 但在测量过程中不同振动峰重叠和拉曼散射强度容易受光学系统参数等因素的影响也是需要注意的问题。

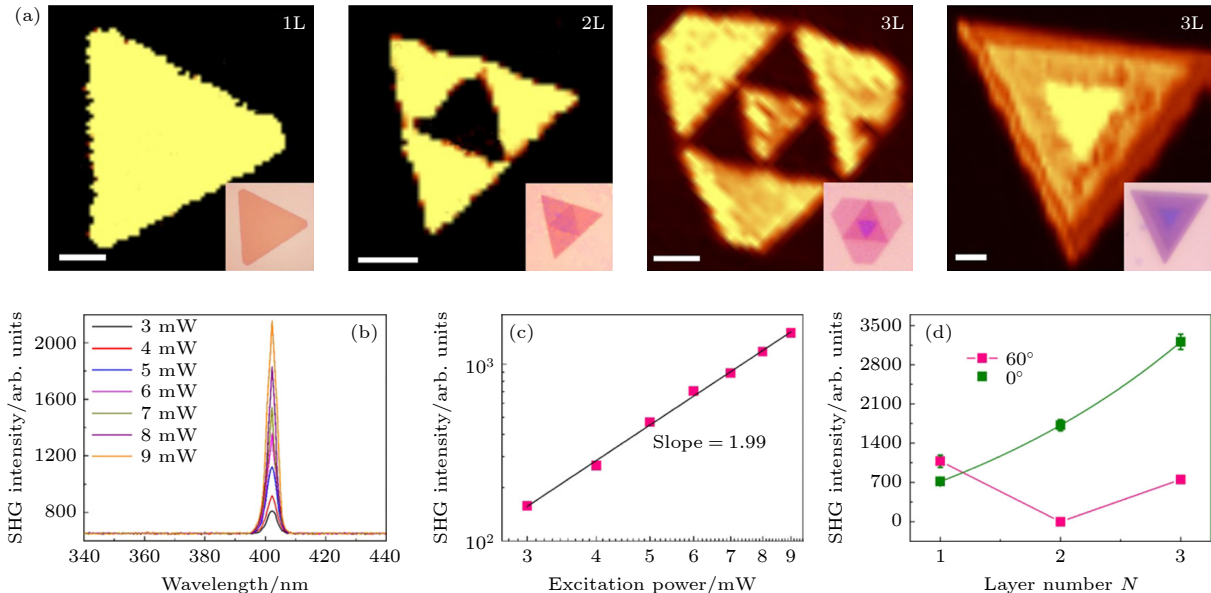


图 9 不同叠加模式下的 SHG 响应 [97] (a)  $0^\circ$  和  $60^\circ$  叠加  $\text{WS}_2$  的 SHG 图像, 插图为相应的光学图像, 比例尺为  $5 \mu\text{m}$ ; (b) 激发功率相关的 SHG 强度; (c) 拟合斜率为 1.99 的双对数图; (d)  $0^\circ$  和  $60^\circ$  堆叠  $\text{WS}_2$  的 SHG 强度随层数的变化

Fig. 9. SHG responses corresponding to the different stacking modes [97]: (a) SHG images of  $0^\circ$  and  $60^\circ$  stacking  $\text{WS}_2$  (Inset: the corresponding optical images. Scale bars:  $5 \mu\text{m}$ ); (b) excitation power-dependent SHG intensity; (c) double logarithmic plot with the fitting slope of 1.99; (d) SHG intensity of  $0^\circ$  and  $60^\circ$  stacking  $\text{WS}_2$  as a function of layer number.

## 5 二维范德瓦耳斯材料的超导性能调控

近些年,随着MBE,CVD等制备手段的不断发展,研究二维超导体所用的范德瓦耳斯晶体从以前的高温超导氧化物<sup>[23]</sup>向性质更为新奇的石墨烯、TMDCs<sup>[28,34]</sup>等材料扩展,材料种类的丰富也带来调控手段的不断发展.多种多样的调控手段,可以在范德瓦耳斯材料中调节超导性质,使材料表现出诸如伏安特性曲线的急剧变化、BKT转变温度<sup>[113,114]</sup>等特征现象.这些调控手段,可以是施加垂直于表面的外界磁场,该磁场会以磁通涡旋的形式穿透进入第二类超导体,引起超导态与反铁磁序并存的状态等<sup>[115]</sup>;可以是施加平行平面外磁场,如在研究单层NbSe<sub>2</sub>的超导性质中进行磁场输运测试<sup>[15]</sup>,结果表明单层材料的超导转变温度在3 K左右,同时发现一个比Pauli顺磁极限大6倍多的平面上临界磁场,这种现象可以理解为非中心对称的单层NbSe<sub>2</sub>中,由外场引起的塞曼效应和本征自旋轨道相互作用之间竞争的结果,其中电子的自旋被锁定在面外方向;可以是背栅静电掺杂诱导超导绝缘转变<sup>[116]</sup>;可以是不同材料的堆叠引起界面效应<sup>[117]</sup>;可以是以不同扭转角度堆叠产生非常规超导等奇特性等<sup>[14,118,119]</sup>.下面将介绍几种目前较常见、较新颖的调控手段,利用这些调控手段,将展现范德瓦耳斯材料体现超导性质的独特优势.

### 5.1 静电掺杂调控

在超导性质的研究材料中,不仅有金属,还有半导体.而在半导体材料中往往需要一定的掺杂才会表现出来超导性质,因为超导性质和材料中的载流子浓度之间存在一定的关系<sup>[120]</sup>,并且最合适的载流子浓度才能得到最高的超导转变温度,而半导体所具有的载流子浓度往往要比金属超导体小一个数量级,此时就需要掺杂等手段来扩大载流子浓度的调控范围.掺杂手段分为化学掺杂和电场调控掺杂,对比这两种手段:一方面,化学掺杂手段会残留许多杂质,从而影响超导性质<sup>[121]</sup>,而电场调控——通过场效应晶体管(field-effect transistor, FET)掺杂的手段并不会留下很多杂质而造成污染,更加绿色<sup>[122]</sup>;另一方面,通过化学掺杂制备而成的样品中,载流子浓度一旦稳定下来,便不方便

再进行实验调节,而通过静电场调控诱导出的载流子掺杂是原位操作,可以连续定量地调节样品,更加高效,观察到的超导相变和调节参数之间的关系能够更加准确和完整.所以FET调控手段更为常用,而使用的材料主要是上文提到的TMDCs,它得益于机械剥离等方法与材料本身的结构特性,可以制备得到平整的晶体表面,用来作为FET调控通道<sup>[123]</sup>.其中,NbSe<sub>2</sub>和MoS<sub>2</sub>是两种典型材料,与石墨烯和其他层状材料相比,他们拥有较高的载流子迁移率和更大的开关比<sup>[8,22]</sup>,将他们应用于FET结构器件中,增大施加的栅极电压<sup>[123]</sup>和采用更高介电常数的栅极电介质,如二氧化铪(hafnium oxide, HfO<sub>2</sub>)等<sup>[124]</sup>,均能够提高器件性能,从而有助于研究超导性质.

传统FET结构中多采用固体介电材料作为栅极,所能调控的载流子浓度范围很小,往往不足以在半导体材料中实现超导,原因是固体介电层存在击穿电压会损坏样品,所以固体介电层FET对超导性质的调控一般只适用于部分载流子浓度高的体系.

为了实现高载流子浓度,引入双电层(electric double layer, EDL)结构,该结构的概念来自电化学领域,在电解质中浸没两个金属电极形成电化学电池结构,在施加一定电压下,不足以引起电化学反应.此时,电解质中的离子和电极中的电荷平行于金属电极表面排列,形成二维电子气,此时金属电极表面的结构叫作EDL结构<sup>[125]</sup>.EDL结构的特点是,电压降只存在于电解质和金属电极的界面处,可以产生很高的电场( $> 1 \text{ V/nm}$ )<sup>[122]</sup>,和很高的载流子浓度( $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ )<sup>[126]</sup>,从而可用于诱导超导性质.EDL的厚度非常小,通常为纳米量级,两个金属电极和电解质会共同构成双电层电容器(electric double layer capacitor, EDLC)<sup>[127]</sup>,而将该电容器的一个电极替换成半导体,其他结构不变,就得到目前研究超导性质用得较多的双电层电容器晶体管(electric double layer transistor, EDLT).

在EDLT中电解液常用聚合物电解液<sup>[128]</sup>、离子液体(ionic liquid, IL)<sup>[129]</sup>等.对两者进行比较可以得出,以聚合物作电解液,样品的电容值和载流子浓度很难提高,因为电解液中的离子被极性溶剂分子包围,电容基本上由溶剂包围后离子的大小而不是离子半径决定;高极性离子液体的介电常数和电化学窗口比聚合物电解液更高<sup>[130]</sup>,可得到更高

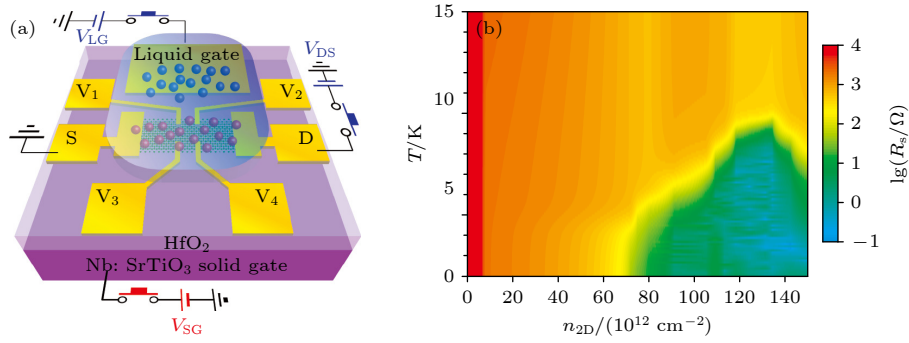


图 10 MoS<sub>2</sub> 薄层的超导相变<sup>[129]</sup> (a) 双栅极器件及输运测试结构; (b) MoS<sub>2</sub> 超导相图, 横坐标表示载流子浓度

Fig. 10. Superconductivity transition of MoS<sub>2</sub> flakes<sup>[129]</sup>: (a) Dual-gate device and transport measurement configuration; (b) the phase diagram showing super-conductivity of MoS<sub>2</sub>, where horizontal axis represents the carrier density.

的电容值<sup>[131]</sup>、载流子密度和界面电场<sup>[130]</sup>. 一种高性能 IL/ZnO EDLT 即利用离子液体作顶栅电介质<sup>[130]</sup>, 底栅依旧是固体, 表现出很高的跨导和很高的载流子浓度, 在室温下达到了  $4.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , 甚至在极低温 (1.8 K) 依然保持该数量级大小. 原因是在低温下离子液体的有效电化学窗口会有所加宽. MoS<sub>2</sub> 薄层的超导研究也会用到离子液体作顶栅电介质, 固体 HfO<sub>2</sub> 作底栅电介质, 两者结合进行静电掺杂诱导超导性质<sup>[129]</sup>, 器件结构如图 10(a) 所示<sup>[129]</sup>, 结果表明载流子浓度达到  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  量级, 超导转变温度最大值在 10.8 K 左右, 超导相图中出现了与铁基、铜基氧化物等其他高温超导体类似的超导圆顶, 如图 10(b) 所示<sup>[129]</sup>.

综上, 离子液体调控载流子掺杂的机制和 FET 调控的方法很相似, 但是离子液体调控可以应用于更多的材料, 也可以避免固体介电材料存在的击穿电压的问题; 同时和其他电解液材料如聚合物等相比, 有更大的电化学窗口, 可调控的载流子浓度范围更大. 所以选择离子液体作为栅极电介质诱导超导性质对某些材料会更加适合.

## 5.2 界面诱导

另一种调控手段, 利用界面效应来诱导超导性质, 对提升超导转变温度有重要意义. 利用界面效应研究最多的是 Fe 的硫族化合物, 包括 FeSe, FeTe 等<sup>[132,133]</sup>, 而支持 FeSe 或 FeTe 薄膜生长的基底, 在一定程度上也起着举足轻重的作用, 一方面可以作为支撑材料, 使薄膜保持稳定; 另一方面也使两者之间的界面可以表现出电声子耦合效应. 对于基底的选择, 实验发现纯的 FeTe 和以 ZeSe 或 Pd 为基底的 FeTe 界面材料均未体现超导性

质, 但是 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/FeTe 异质结具有超导性质, 超导温度 10 K 左右<sup>[133]</sup>; 同时也将 STO(SrTiO<sub>3</sub>) 与 SiC 分别作基底的 FeSe 薄膜样品作比较, 发现厚度较厚时超导间隙很接近, 与基底无关, 而当厚度降到 5 UC 以下时, FeSe/STO 样品的超导间隙随厚度减小指数增大, 而 SiC 为基底的样品保持不变, 从而显示出薄层样品以 STO 作基底的优点, 如图 11 所示<sup>[134]</sup>. 另一个在 STO 基底上生长的单原子层 FeSe 薄膜, 其超导转变温度在 77 K 附近<sup>[16]</sup>. 通过改进实验条件——采用原位四探针技术可以将超导转变温度提升至超过 100 K<sup>[37]</sup>, 这样避免了在非原位技术中用到的 FeTe 保护层对超导性质的抑制. 对于这一体系中超导性质的来源, 可能有界面处的电子重建、氧空位、间隙缺陷和电声子耦合等因素, 但目前较为一致的说法主要是界面增强的电子-声子耦合效应<sup>[135]</sup>, 其中基底也参与电子成对, 为电荷转移提供声子, 与薄膜中电子发生电声子耦合<sup>[136]</sup>; 同时电荷的转移引起能带弯曲, 在界面处形成二维电子气 (2DEG), 此处拥有很高的电荷密度, 这也是引起超导的一个重要因素<sup>[132]</sup>.

在纳米级厚度的界面上实现高温超导, 需要一定的条件. 对于传统金属材料, 由于具有很高的载流子浓度而不适合研究界面超导, 因为存在载流子耗尽和积累效应, 所以, 必须要有较低的载流子浓度、较短的相干长度以及平整的界面才可用于界面超导研究. 另外, 形成界面需要已知母材为超导体的薄层样品. 另一个材料体系——LSCO (LaSrCuO) 家族材料的性质可以在很宽的范围内调控, 金属、绝缘体和半导体均有, 其中绝缘体 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 和金属 La<sub>1.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>CuO<sub>4</sub> 形成的界面<sup>[26]</sup>, 将两种材料调换上下层顺序, 超导转变温度可分别达到 15 K 和

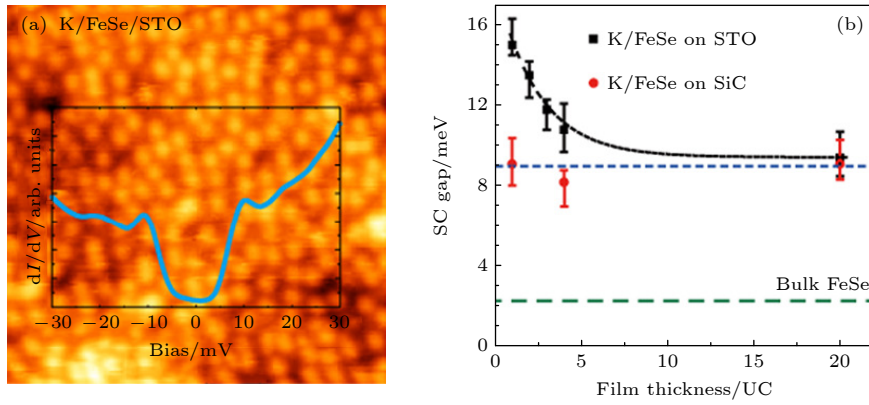


图 11 FeSe 薄膜基底的影响<sup>[134]</sup> (a) K/FeSe/STO 的 STM 形貌图, 该样品是以 SrTiO<sub>3</sub>(001) 为基底, 通过 K 原子掺杂的 2 UC FeSe 薄膜, K 的覆盖率为 0.163 ML (monolayer, ML), 插图为 K/FeSe/STO 的典型隧穿  $dI/dV$  曲线, 显示存在较大的超导间隙 ( $\sim 15$  meV); (b) 在 SrTiO<sub>3</sub> 和石墨化的 SiC 基底上的 FeSe 薄膜, 得到的超导间隙随薄膜厚度的演化, 间隙的大小取自不同位置的 5—10 个谱线的平均, 绿线显示块体 FeSe 的超导间隙

Fig. 11. Effects of substrate on the superconductivity of epitaxial FeSe films<sup>[134]</sup>: (a) Topographic images of K/FeSe/STO sample, the K doped 2 UC FeSe films is grown on SrTiO<sub>3</sub> (001) substrates, the K coverage is 0.163 ML; Inset: Typical tunneling conductance ( $dI/dV$ ) curves taken on the 2 UC FeSe/SrTiO<sub>3</sub> films indicates a optimized superconducting gap ( $\sim 15$  meV); (b) evolution of optimal SC gaps for different thickness of FeSe films on SrTiO<sub>3</sub> and graphitized SiC. The gap size is obtained by averaging 5–10 spectra taken at different locations. Green dashed line indicates the SC gap of bulk FeSe (2.2 meV).

30 K; 金属 La<sub>1.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>CuO<sub>4</sub> 和半导体 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+ $\delta$</sub>  (在臭氧环境下制备) 形成的界面双层体系, 超导转变温度还可以超过 50 K.

总之, 针对超导性质的来源, LSCO 家族和 Fe 的硫族化合物体系的界面超导拥有相同的物理图像, 界面效应作为一种有效的超导调控手段, 对探索类铁基、铜基超导体的高温超导机制和二维范德瓦耳斯异质结的超导机制, 均有极大的促进作用.

### 5.3 扭角

扭角是另一种调控手段, 指的是在两片二维范德瓦耳斯层状材料之间, 以一定的扭转角度互相堆叠, 构建莫尔超晶格, 从而调控能带结构, 发现其独特的性质和功能, 这一方法在研究非常规超导方面发挥了重要作用. 如前所述, 扭角手段应用最成功的材料是魔角石墨烯 (magic-angle twisted bilayer graphene, MATBG), 引入了层间耦合作用<sup>[14]</sup>, 在电子低能带中构建平带, 使材料进入关联电子体系, 带来关联绝缘态和非常规超导等性质. 并且石墨烯这种材料, 结构简单, 对于超导机制的理论计算是一个很有价值的研究对象<sup>[9,137]</sup>; 在未掺杂的石墨烯中, 由于在接近狄拉克点的费米面上态密度较小, 所以未能发现超导性质<sup>[7]</sup>, 而掺杂后的石墨烯可以提高此处的态密度, 从而表现出超导性质<sup>[137]</sup>, 进一步推动超导相关的实验研究; 并

且, 光电性质优异, 在目前已知的二维材料家族中, 是最稳定、制备技术最为成熟可控的材料. 所以由于石墨烯的助力, 使得扭角成为一种新的调控手段, 并逐步推广并发展成为扭角电子学.

2018 年, 曹原等<sup>[14]</sup> 制备的 1.05° MATBG 实现了超导转变温度 1.7 K, 超导相图中出现超导圆顶, 与铜氧化物类似. 结果表明, MATBG 的超导性质来源于电子关联性而不是较弱的电声子耦合, 必须用强关联物理来解释, 而不是常规超导体的 BCS 理论. 通过增加魔角石墨烯的层数, 即多层以特定的扭角交替堆叠, 有望提高转变温度. 魔角三层石墨烯 (magic-angle twisted trilayer graphene, MATTG), 上下两层与中间层石墨烯的扭角分别为  $\theta$  和  $-\theta$ , 扭角在 1.57° 左右, 超导转变温度在合适的栅压调控下可达到 2.9 K<sup>[138]</sup>. 同时展现出比 TBG 更好的电位移场调节性和更为丰富的超导相图, 比如在大电位移场下, 超导区域的边界附近存在范霍夫奇点, 这一现象在小电位移场下的 MATTG 和 MATBG 中都没有<sup>[138]</sup>.

扭角结构也可以应用于 TMDCs 中, 形成莫尔超晶格<sup>[139]</sup>, 如扭角双层 WSe<sub>2</sub> 低能级平带处的关联电子相的研究, 同样由扭角和电位移场作为调谐因素, 发现存在超导转变, 转变温度在 3 K 以下. 但是该器件中的零电阻态非常脆弱且不稳定, 超导间隙可以形成但也较弱<sup>[49]</sup>, 所以 t-TMDCs (twis-

ted-TMDCs) 体系的超导性质也需要进一步探索.

MATBG 不同于其他材料, 它通过石墨烯层与层之间的扭角来调节电子的能带结构, 是一个可以实现连续调控的二维范德瓦耳斯结构超导体. 但 TBG 等莫尔超晶格也存在一些亟待解决的困难之处, 比如: 需要对超导机制有更深入的理解; 研究超导在魔角附近如何随角度演化; 超晶格样品在制备时需要尽可能排除扭角不均匀、不精确等因素的影响, 因为研究表明超晶格的超导性质对扭角非常敏感, 大部分仅在一个很小的范围内有效.

## 6 结论与展望

二维范德瓦耳斯材料的超导特性伴随着研究成果的不断更新, 以及超导物理领域的不断突破受到广泛的关注. 无论是薄层材料厚度的改变<sup>[134]</sup>还是经过设计堆叠而成的异质结构<sup>[23]</sup>, 甚至是表现出非常规超导的魔角结构<sup>[14]</sup>, 这些都为超导物理带来新奇的物理现象与崭新的研究方法. 本综述介绍了二维范德瓦耳斯材料的超导特性, 总结了二维范德瓦耳斯材料的基本合成方法、表征手段以及性能调控手段的最新成果, 系统论述了近些年来的研究发展情况. 对于二维材料的超导特性, 未来发展方向展望如下.

首先, 对于二维范德瓦耳斯材料家族而言, 很多二维层状材料本身已经发现具有超导性质, 其中大部分是 TMDCs 材料, 但仍然有许多二维材料是否具有本征超导性还未可知; 同时, 大部分的二维范德瓦耳斯材料在薄层下, 空气稳定性差, 例如: NbSe<sub>2</sub><sup>[70]</sup>, Bi-2212<sup>[24]</sup> 等, 这些材料在实际应用上会受到很大的限制, 所以寻找具有环境稳定性的材料, 将成为日后研究的重点和方向.

其次, 二维范德瓦耳斯异质结器件由于其优异的物理性质逐渐成为热门, 通过独特的生长转移技术所搭建的魔角结构也是今后重要的研究方向之一. 拥有不同扭角的异质或同质结构, 在某些特定的角度——魔角下, 可以观察到材料的超导性质, 再加上掺杂、调控等一系列手段, 可以逐步诱导出更多的物理现象<sup>[14,46,140,141]</sup>. 因此, 扭转电子学的超导研究也是日后值得探究的地方之一.

最后, 超导性质一般要在极低的临界温度下才能显现. 最早期的超导体必须要使用液氮才能达到其临界温度, 大大限制了它的应用. 之后很长一段

时间内, 对超导的研究主要集中在寻找拥有更高临界温度的材料. 所以, 由于二维范德瓦耳斯材料种类繁多, 是否可以通过不同的二维材料搭建超导器件, 进一步提升超导的临界温度, 优化超导的产生条件, 相信这也将成为日后的研究方向之一.

目前, 二维范德瓦耳斯材料已经成为热门的研究对象. 尽管二维范德瓦耳斯材料及其异质结构在大规模、大批量制备水平上还有待提高. 随着生长、调控等手段的不断优化与发展, 相信在未来, 更高质量的材料与器件将会层出不穷, 低维领域与超导领域也将进一步取得突破性进展.

## 参考文献

- [1] van Delft D, Kes P 2010 *Physics Today* **63** 38
- [2] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R 1957 *Phys. Rev.* **108** 1175
- [3] Hahn S, Kim K, Kim K, Hu X, Painter T, Dixon I, Kim S, Bhattarai K R, Noguchi S, Jaroszynski J, Larbalestier D C 2019 *Nature* **570** 496
- [4] Xiong J Y, Deng Z G 2021 *J. Traffic Transport. Eng.* **21** 177 (in Chinese) [熊嘉阳, 邓自刚 2021 *交通运输工程学报* **21** 177]
- [5] Mott N F 1968 *Philos. Mag.* **17** 1259
- [6] Strongin M, Thompson R S, Kammerer O F, Crow J E 1970 *Phys. Rev. B* **1** 1078
- [7] Uchihashi T 2016 *Supercond. Sci. Technol.* **30** 013002
- [8] 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
- [9] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [10] Wang Q, Zhang W, Wang L, He K, Ma X, Xue Q 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 095002
- [11] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 *Science* **353** aac9439
- [12] Kim K, Yankowitz M, Fallahazad B, Kang S, Movva H C P, Huang S, Larentis S, Corbet C M, Taniguchi T, Watanabe K, Banerjee S K, LeRoy B J, Tutuc E 2016 *Nano Lett.* **16** 1989
- [13] Wang H L, Zong Q J, Huang Y, Chen Y W, Zhu Y J, Wei L N, Wang L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 138202 (in Chinese) [王浩林, 宗其军, 黄焱, 陈以威, 朱雨剑, 魏凌楠, 王雷 2021 *物理学报* **70** 138202]
- [14] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [15] Xi X, Wang Z, Zhao W, Park J H, Law K T, Berger H, Forró L, Shan J, Mak K F 2016 *Nat. Phys.* **12** 139
- [16] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [17] Peng L, Yuan Y, Li G, Yang X, Xian J J, Yi C J, Shi Y G, Fu Y S 2017 *Nat. Commun.* **8** 659
- [18] Bussmann Holder A, Keller H 2020 *Z. Naturforsch. B.* **75** 3
- [19] Liu G, Bao X, Dong W, Wei Q, Mu H, Zhu W, Wang B, Li J, Shabir B, Huang Y, Xing G, Yu J, Gao P, Shao H, Li X, Bao Q 2021 *ACS Nano* **15** 8919
- [20] Qiu D, Gong C, Wang S, Zhang M, Yang C, Wang X, Xiong

- J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2006124
- [21] Kharissova O V, Kopnin E M, Maltsev V V, Leonyuk N I, León Rossano L M, Pinus I Y, Kharisov B I 2014 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **39** 253
- [22] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102** 10451
- [23] Jiang D, Hu T, You L, Li Q, Li A, Wang H, Mu G, Chen Z, Zhang H, Yu G, Zhu J, Sun Q, Lin C, Xiao H, Xie X, Jiang M 2014 *Nat. Commun.* **5** 5708
- [24] Yu Y, Ma L, Cai P, Zhong R, Ye C, Shen J, Gu G D, Chen X H, Zhang Y B 2019 *Nature* **575** 156
- [25] Lee K H, Hoffmann R 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 609
- [26] Gozar A, Logvenov G, Kourkoutis L F, Bollinger A T, Giannuzzi L A, Muller D A, Bozovic I 2008 *Nature* **455** 782
- [27] Jiang X H, Qin S C, Xing Z Y, Zou X Y, Deng Y F, Wang W, Wang L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127801 (in Chinese) [蒋小红, 秦泗晨, 幸子越, 邹星宇, 邓一帆, 王伟, 王琳 2021 *物理学报* **70** 127801]
- [28] Boix Constant C, Mañas Valero S, Córdoba R, Coronado E 2021 *Adv. Electron. Mater.* **7** 2000987
- [29] Pan J, Guo C, Song C, Lai X, Li H, Zhao W, Zhang H, Mu G, Bu K, Lin T, Xie X, Chen M, Huang F 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 4623
- [30] de la Barrera S C, Sinko M R, Gopalan D P, Sivasdas N, Seyler K L, Watanabe K, Taniguchi T, Tsun A W, Xu X, Xiao D, Hunt B M 2018 *Nat. Commun.* **9** 1427
- [31] Yang Y, Fang S, Fatemi V, Ruhman J, Navarro Moratalla E, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo Herrero P 2018 *Phys. Rev. B* **98** 035203
- [32] Naik S, Kalaiarasan S, Nath R C, Sarangi S N, Sahu A K, Samal D, Biswal H S, Samal S L 2021 *Inorg. Chem.* **60** 4588
- [33] Husremović S, Groschner C K, Inzani K, Craig I M, Bustillo K C, Ercius P, Kazmierczak N P, Syndikus J, Van Winkle M, Aloni S, Taniguchi T, Watanabe K, Griffin S M, Bediako D K 2022 *J. Am. Chem. Soc.* **144** 12167
- [34] Fang Y, Pan J, He J, Luo R, Wang D, Che X, Bu K, Zhao W, Liu P, Mu G, Zhang H, Lin T, Huang F 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 1232
- [35] Peng J, Liu Y, Luo X, Wu J, Lin Y, Guo Y, Zhao J, Wu X, Wu C, Xie Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900568
- [36] He S, He J, Zhang W, Zhao L, Liu D, Liu X, Mou D, Ou Y B, Wang Q Y, Li Z, Wang L, Peng Y, Liu Y, Chen C, Yu L, Liu G, Dong X, Zhang J, Chen C, Xu Z, Chen X, Ma X, Xue Q, Zhou X J 2013 *Nat. Mater.* **12** 605
- [37] Ge J F, Liu Z L, Liu C h, Gao C L, Qian D, Xue Q K, Liu Y, Jia J F 2015 *Nat. Mater.* **14** 285
- [38] Xing Y, Zhao K, Shan P, Zheng F, Zhang Y, Fu H, Liu Y, Tian M, Xi C, Liu H, Feng J, Lin X, Ji S, Chen X, Xue Q K, Wang J 2017 *Nano Lett.* **17** 6802
- [39] Xu J P, Wang M X, Liu Z L, Ge J F, Yang X, Liu C, Xu Z A, Guan D, Gao C L, Qian D, Liu Y, Wang Q H, Zhang F C, Xue Q K, Jia J F 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 017001
- [40] Wang M X, Liu C, Xu J P, Yang F, Miao L, Yao M Y, Gao C L, Shen C, Ma X, Chen X, Xu Z A, Liu Y, Zhang S C, Qian D, Jia J F, Xue Q K 2012 *Science* **336** 52
- [41] Sun H H, Zhang K W, Hu L H, Li C, Wang G Y, Ma H Y, Xu Z A, Gao C L, Guan D D, Li Y Y, Liu C, Qian D, Zhou Y, Fu L, Li S C, Zhang F C, Jia J F 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 257003
- [42] Cao Y, Mishchenko A, Yu G L, Khestanova E, Rooney A P, Prestat E, Kretinin A V, Blake P, Shalom M B, Woods C, Chapman J, Balakrishnan G, Grigorieva I V, Novoselov K S, Piot B A, Potemski M, Watanabe K, Taniguchi T, Haigh S J, Geim A K, Gorbachev R V 2015 *Nano Lett.* **15** 4914
- [43] Geim A K, Novoselov K S 2009 *Nanosci. Technol.* (Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK) pp11–19
- [44] Dai S, Xiang Y, Srolovitz D J 2016 *Nano Lett.* **16** 5923
- [45] Andrei E Y, MacDonald A H 2020 *Nat. Mater.* **19** 1265
- [46] 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
- [47] Zhou H, Holleis L, Saito Y, Cohen L, Huynh W, Patterson C L, Yang F, Taniguchi T, Watanabe K, Young A F 2022 *Science* **375** 774
- [48] Zhou H, Xie T, Taniguchi T, Watanabe K, Young A F 2021 *Nature* **598** 434
- [49] Wang L, Shih E M, Ghiotto A, Xian L, Rhodes D A, Tan C, Claassen M, Kennes D M, Bai Y, Kim B, Watanabe K, Taniguchi T, Zhu X, Hone J, Rubio A, Pasupathy A N, Dean C R 2020 *Nat. Mater.* **19** 861
- [50] Lee J, Lee W, Kim G Y, Choi Y B, Park J, Jang S, Gu G, Choi S Y, Cho G Y, Lee G H, Lee H J 2021 *Nano Lett.* **21** 10469
- [51] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, Presser V, Lu J, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W 2012 *ACS Nano* **6** 1322
- [52] ValidMohammadi A, Rosen J, Gogotsi Y 2021 *Science* **372** eabf1581
- [53] Meshkian R, Näslund L Å, Halim J, Lu J, Barsoum M W, Rosen J 2015 *Scr. Mater.* **108** 147
- [54] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, Gogotsi Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 992
- [55] Wang T, Tian X, Yang Y, Li Y W, Wang J, Beller M, Jiao H 2016 *Surf. Sci.* **651** 195
- [56] Zhang J J, Dong S 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 034705
- [57] Xu C, Wang L, Liu Z, Chen L, Guo J, Kang N, Ma X L, Cheng H M, Ren W 2015 *Nat. Mater.* **14** 1135
- [58] Soundiraraju B, George B K 2017 *ACS Nano* **11** 8892
- [59] Aretouli K E, Tsoutsou D, Tsipas P, Marquez Velasco J, Annalragia Giamini S, Kelaidis N, Psycharis V, Dimoulas A 2016 *Appl. Mater. Interfaces* **8** 23222
- [60] Zheng R J 2017 *Ph. D. Dissertation* (Riverside: University of California)
- [61] Ugeda M M, Bradley A J, Zhang Y, Onishi S, Chen Y, Ruan W, Ojeda Aristizabal C, Ryu H, Edmonds M T, Tsai H Z, Riss A, Mo S K, Lee D, Zettl A, Hussain Z, Shen Z X, Crommie M F 2015 *Nat. Phys.* **12** 92
- [62] Feng B, Zhang J, Zhong Q, Li W, Li S, Li H, Cheng P, Meng S, Chen L, Wu K 2016 *Nat. Chem.* **8** 563
- [63] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B, Wood J D, Alducin D, Myers B D, Liu X, 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
- [64] Chen C, Lv H, Zhang P, Zhuo Z, Wang Y, Ma C, Li W, Wang X, Feng B, Cheng P, Wu X, Wu K, Chen L 2022 *Nat. Chem.* **14** 25
- [65] Chen F, Wang Y, Su W, Ding S, Fu L 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 30519
- [66] Choudhary N, Park J, Hwang J Y, Choi W 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 21215
- [67] Hsieh Y T, Huang M W, Chang C C, Chen U S, Shih H C 2010 *Thin Solid Films* **519** 1668
- [68] Yang M, Guo Y, Wang Q, Xie J 2014 *J. Nanopart. Res.* **16** 2598
- [69] Li F, Feng Y, Li Z, Ma C, Qu J, Wu X, Li D, Zhang X,

- Yang T, He Y, Li H, Hu X, Fan P, Chen Y, Zheng B, Zhu X, Wang X, Duan X, Pan A 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901351
- [70] Wang H, Huang X, Lin J, Cui J, Chen Y, Zhu C, Liu F, Zeng Q, Zhou J, Yu P, Wang X, He H, Tsang S H, Gao W, Suenaga K, Ma F, Yang C, Lu L, Yu T, Teo E H T, Liu G, Liu Z 2017 *Nat. Commun.* **8** 394
- [71] Zheliuk O, Lu J, Yang J, Ye J 2017 *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* **11** 1700245
- [72] Deng Y, Lai Y, Zhao X, Wang X, Zhu C, Huang K, Zhu C, Zhou J, Zeng Q, Duan R, Fu Q, Kang L, Liu Y, Pennycook S J, Wang X R, Liu Z 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 2948
- [73] Xu C, Song S, Liu Z, Chen L, Wang L, Fan D, Kang N, Ma X, Cheng H M, Ren W 2017 *ACS Nano* **11** 5906
- [74] Lin H, Zhu Q, Shu D, Lin D, Xu J, Huang X, Shi W, Xi X, Wang J, Gao L 2019 *Nat. Mater.* **18** 602
- [75] Tang L, Tan J, Nong H, Liu B, Cheng H M 2021 *Acc. Chem. Res.* **2** 36
- [76] Wu C R, Chang X R, Chang S W, Chang C E, Wu C H, Lin S Y 2015 *J. Phys. D* **48** 435101
- [77] Joensen P, Frindt R F, Morrison S R 1986 *Mater. Res. Bull.* **21** 457
- [78] Liu C, Singh O G, Joensen P, Curzon A E, Frindt R F 1984 *Thin Solid Films* **113** 165
- [79] Ohashi Y, Koizumi T, Yoshikawa T, Hironaka T, Shiiki K 1997 *Tanso* **1997** 235
- [80] Zhang Y, Small J P, Amori M E S, Kim P 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 176803
- [81] Wang L 2014 *Ph. D. Dissertation* (New York: Columbia University)
- [82] Wang S, Yu Y, Hao J, Feng Y, Zhu J, Lin Y, Xiang B, Ru H, Pan Y, Gu G 2021 *arXiv: 2112.04782*
- [83] Zeng J, Liu E, Fu Y, Chen Z, Pan C, Wang C, Wang M, Wang Y, Xu K, Cai S, Yan X, Wang Y, Liu X, Wang P, Liang S J, Cui Y, Hwang H Y, Yuan H, Miao F 2018 *Nano Lett.* **18** 1410
- [84] Liu F 2021 *Prog. Surf. Sci.* **96** 100626
- [85] Li Z, Ren L, Wang S, Huang X, Li Q, Lu Z, Ding S, Deng H, Chen P, Lin J, Hu Y, Liao L, Liu Y 2021 *ACS Nano* **15** 13839
- [86] Huang Y, Pan Y H, Yang R, Bao L H, Meng L, Luo H L, Cai Y Q, Liu G D, Zhao W J, Zhou Z, Wu L M, Zhu Z L, Huang M, Liu L W, Liu L, Cheng P, Wu K H, Tian S B, Gu C Z, Shi Y G, Guo Y F, Cheng Z G, Hu J P, Zhao L, Yang G H, Sutter E, Sutter P, Wang Y L, Ji W, Zhou X J, Gao H J 2020 *Nat. Commun.* **11** 2453
- [87] Lin Z, Wan Z, Song F, Huang B, Jia C, Qian Q, Kang J S, Wu Y, Yan X, Peng L, Wan C, Zhou J, Sofer Z, Shakir I, Almutairi Z, Tolbert S, Pan X, Hu Y, Huang Y, Duan X 2021 *Chem* **7** 1887
- [88] Yang R, Mei L, Zhang Q, Fan Y, Shin H S, Voiry D, Zeng Z 2022 *Nat. Protoc.* **17** 358
- [89] Huang Y, Sutter E, Shi N N, Zheng J, Yang T, Englund D, Gao H J, Sutter P 2015 *ACS Nano* **9** 10612
- [90] Muratore C, Voevodin A A, Glavin N R 2019 *Thin Solid Films* **688** 137500
- [91] Greene J E 2017 *J. Vac. Sci. Technol. A* **35** 05C204
- [92] Liu X, Hersam M C 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801586
- [93] Tanzi M C, Farè S, Candiani G (Tanzi M C et al. ed) 2019 *Foundations of Biomaterials Engineering* (Academic Press) pp393-469
- [94] Li J, Song P, Zhao J, Vaklinova K, Zhao X, Li Z, Qiu Z, Wang Z, Lin L, Zhao M, Herng T S, Zuo Y, Johnson W, Yu W, Hai X, Lyu P, Xu H, Yang H, Chen C, Pennycook S J, Ding J, Teng J, Castro Neto A H, Novoselov K S, Lu J 2021 *Nat. Mater.* **20** 181
- [95] Zhao W M, Zhu L, Nie Z, Li Q Y, Wang Q W, Dou L G, Hu J G, Xian L, Meng S, Li S C 2022 *Nat. Mater.* **21** 284
- [96] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M 1993 *Science* **262** 218
- [97] Shao G, Xue X X, Liu X, Zhang D, Jin Y, Wu Y, You B, Lin Y C, Li S, Suenaga K, Wang X, Pan A, Li H, Hong J, Feng Y, Liu S 2020 *Chem. Mater.* **32** 9721
- [98] Gariglio S, Reyren N, Caviglia A D, Triscone J M 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 164213
- [99] Sun W, Wang X, Feng J, Li T, Huan Y, Qiao J, He L, Ma D 2019 *Nanotechnology* **30** 385601
- [100] Wu R J, Topsakal M, Low T, Robbins M C, Haratipour N, Jeong J S, Wentzcovitch R M, Koester S J, Mkhoyan K A 2015 *J. Vac. Sci. Technol.* **33** 060604
- [101] Gfroerer T H 2000 *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Chichester: Wiley) pp9201-9231
- [102] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [103] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [104] Zhao W, Ghorannevis Z, Chu L, Toh M, Kloc C, Tan P H, Eda G 2013 *ACS Nano* **7** 791
- [105] 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
- [106] Liao M, Wei Z, Du L, Wang Q, Tang J, Yu H, Wu F, Zhao J, Xu X, Han B, Liu K, Gao P, Polcar T, Sun Z, Shi D, Yang R, Zhang G 2020 *Nat. Commun.* **11** 2153
- [107] Cui J, Li P, Zhou J, He W Y, Huang X, Yi J, Fan J, Ji Z, Jing X, Qu F, Cheng Z G, Yang C, Lu L, Suenaga K, Liu J, Law K T, Lin J, Liu Z, Liu G 2019 *Nat. Commun.* **10** 2044
- [108] Li H, Zhang Q, Yap C C R, Tay B K, Edwin T H T, Olivier A, Baillargeat D 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1385
- [109] Berkdemir A, Gutiérrez H R, Botello Méndez A R, Perea López N, Elías A L, Chía C I, Wang B, Crespi V H, López Urías F, Charlier J C, Terrones H, Terrones M 2013 *Sci. Rep.* **3** 1755
- [110] Lui C H, Li Z, Chen Z, Klimov P V, Brus L E, Heinz T F 2011 *Nano Lett.* **11** 164
- [111] Zhang X, Han W P, Qiao X F, Tan Q H, Wang Y F, Zhang J, Tan P H 2016 *Carbon* **99** 118
- [112] Hou Y, Ren X, Fan J, Wang G, Dai Z, Jin C, Wang W, Zhu Y, Zhang S, Liu L, Zhang Z 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 40958
- [113] Kosterlitz J M, Thouless D J 1973 *J. Phys. C* **6** 1181
- [114] Berezinskii V L 1972 *Sov. J. Exp. Theor. Phys.* **34** 610
- [115] Lake B, Rønnow H M, Christensen N B, Aepli G, Lefmann K, McMorrow D F, Vorderwisch P, Smeibidl P, Mangkorntong N, Sasagawa T, Nohara M, Takagi H, Mason T E 2002 *Nature* **415** 299
- [116] Caviglia A D, Gariglio S, Reyren N, Jaccard D, Schneider T, Gabay M, Thiel S, Hammerl G, Mannhart J, Triscone J M 2008 *Nature* **456** 624
- [117] Reyren N, Thiel S, Caviglia A D, Kourkoutis L F, Hammerl G, Richter C, Schneider C W, Kopp T, Rüetschi A S, Jaccard D, Gabay M, Müller D A, Triscone J M, Mannhart J 2007 *Science* **317** 1196
- [118] An L, Cai X, Pei D, Huang M, Wu Z, Zhou Z, Lin J, Ying Z, Ye Z, Feng X, Gao R, Cacho C, Watson M, Chen Y, Wang N 2020 *Nanoscale Horiz.* **5** 1309

- [119] Scheurer M S, Samajdar R 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 033062
- [120] Nishino T, Yamada E, Kawabe U 1986 *Phys. Rev. B* **33** 2042
- [121] Tal O, Rosenwaks Y, Preezant Y, Tessler N, Chan C K, Kahn A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256405
- [122] Ueno K, Shimotani H, Yuan H, Ye J, Kawasaki M, Iwasa Y 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 032001
- [123] Zhang Y, Ye J, Matsuhashi Y, Iwasa Y 2012 *Nano Lett.* **12** 1136
- [124] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [125] Ueno K, Nakamura S, Shimotani H, Ohtomo A, Kimura N, Nojima T, Aoki H, Iwasa Y, Kawasaki M 2008 *Nat. Mater.* **7** 855
- [126] Dhoot A S, Yuen J D, Heeney M, McCulloch I, Moses D, Heeger A J 2006 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **103** 11834
- [127] Simon P, Gogotsi Y 2008 *Nat. Mater.* **7** 845
- [128] Shimotani H, Suzuki H, Ueno K, Kawasaki M, Iwasa Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 242107
- [129] Ye J T, Zhang Y J, Akashi R, Bahramy M S, Arita R, Iwasa Y 2012 *Science* **338** 1193
- [130] Yuan H, Shimotani H, Tsukazaki A, Ohtomo A, Kawasaki M, Iwasa Y 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 1046
- [131] Lin Z, Taberna P L, Simon P 2016 *Electrochim. Acta* **206** 446
- [132] Han S, Song C L, Ma X C, Xue Q K 2021 *C. R. Phys.* **22** 163
- [133] He Q L, Liu H, He M, Lai Y H, He H, Wang G, Law K T, Lortz R, Wang J, Sou I K 2014 *Nat. Commun.* **5** 4247
- [134] Zhang W H, Liu X, Wen C H P, Peng R, Tan S Y, Xie B P, Zhang T, Feng D L 2016 *Nano Lett.* **16** 1969
- [135] Lee J J, Schmitt F T, Moore R G, Johnston S, Cui Y T, Li W, Yi M, Liu Z K, Hashimoto M, Zhang Y, Lu D H, Devereaux T P, Lee D H, Shen Z X 2014 *Nature* **515** 245
- [136] Zhang T, Cheng P, Li W J, Sun Y J, Wang G, Zhu X G, He K, Wang L, Ma X, Chen X, Wang Y, Liu Y, Lin H Q, Jia J F, Xue Q K 2010 *Nat. Phys.* **6** 104
- [137] Peltonen T J, Ojajarvi R, Heikkilä T T 2018 *Phys. Rev. B* **98** 220504
- [138] Park J M, Cao Y, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo Herrero P 2021 *Nature* **590** 249
- [139] 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
- [140] Cao Y, Rodan Legrain D, Park J M, Yuan N F Q, Watanabe K, Taniguchi T, Fernandes R M, Fu L, Jarillo Herrero P 2021 *Science* **372** 264
- [141] Park J M, Cao Y, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo Herrero P 2021 *Nature* **592** 43

SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

# Two-dimensional van der Waals: Characterization and manipulation of superconductivity\*

Huang Jia-Bei<sup>1)2)#</sup> Lian Fu-Zhuo<sup>1)2)#</sup> Wang Zhi-Yuan<sup>1)2)</sup> Sun Shi-Tao<sup>1)2)</sup>  
Li Ming<sup>1)2)</sup> Zhang Di<sup>1)2)</sup> Cai Xiao-Fan<sup>1)2)</sup> Ma Guo-Dong<sup>1)2)</sup>  
Mai Zhi-Hong<sup>3)</sup> Andy Shen<sup>3)</sup> Wang Lei<sup>1)2)†</sup> Yu Ge-Liang<sup>1)2)‡</sup>

1) (*National Laboratory of Solid State Microstructures (NLSSMs), School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

3) (*Hubei Jiufengshan Laboratory, Wuhan 430206, China*)

( Received 6 April 2022; revised manuscript received 18 August 2022 )

## Abstract

Superconductivity has become a fascinating research field in condensed matter physics since its discovery in 1911. Nowadays, two-dimensional materials exhibit a variety of new physical phenomena, such as Ising superconductivity, topological superconductivity, and unconventional superconductivity. A number of two-dimensional van der Waals crystals exhibit superconductivity, which provide us with a broad research platform for exploring various physical effects and novel phenomena. In this review, we focus our attention on superconducting properties of two-dimensional van der Waals crystals, and highlight the recent progress of the state-of-the-art research on synthesis, characterization, and isolation of single and few layer nanosheets and the assembly of two-dimensional van der Waals superconductors. Finally we conclude the future research directions and prospects in two-dimensional materials with superconductivity.

**Keywords:** superconductivity, two-dimensional van der Waals crystals, fabrication and characterization, property manipulation

**PACS:** 74.78.-w, 74.25.Dw, 85.25.Am, 74.78.Fk

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220638

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. SQ2018YFA030066, SQ2018YFA030143), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974169), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 020414380087, 020414913201), the Basic Research Program of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20190283), and the Science and Technology Plan of Nantong City, China (Grant No. MS22021021).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: [leiwang@nju.edu.cn](mailto:leiwang@nju.edu.cn)

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



## 二维范德瓦耳斯材料的超导物性研究及性能调控

黄佳贝 廉富锡 汪致远 孙世涛 李明 张棣 蔡晓凡 马国栋 麦志洪 Andy Shen 王雷 于葛亮

## Two-dimensional van der Waals: Characterization and manipulation of superconductivity

Huang Jia-Bei Lian Fu-Zhuo Wang Zhi-Yuan Sun Shi-Tao Li Ming Zhang Di Cai Xiao-Fan Ma Guo-Dong Mai Zhi-Hong Andy Shen Wang Lei Yu Ge-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 187401 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220638

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220638>

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

#### 二维范德瓦耳斯异质结构的制备与物性研究

The fabrication and physical properties of two-dimensional van der Waals heterostructures

物理学报. 2022, 71(4): 048502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212033>

#### 二维平面和范德瓦耳斯异质结的可控制备与光电应用

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

物理学报. 2021, 70(2): 027901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201419>

#### 二维范德瓦耳斯半导体莫尔超晶格实验研究进展

Recent experimental research progress of two-dimensional van der Waals semiconductor moiré superlattices

物理学报. 2022, 71(12): 127309 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220347>

#### 准二维范德瓦耳斯磁性半导体 $\text{CrSiTe}_3$ 的THz光谱

Quasi-two-dimensional van der Waals semiconducting magnet  $\text{CrSiTe}_3$  studied by using THz spectroscopy

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

#### 几种范德瓦耳斯铁电材料中新奇物性的研究进展

Research progress of novel properties in several van der Waals ferroelectric materials

物理学报. 2022, 71(12): 127305 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220349>

#### $\text{CuPc}/\text{MoS}_2$ 范德瓦耳斯异质结荧光特性

Photoluminescence properties of  $\text{CuPc}/\text{MoS}_2$  van der Waals heterostructure

物理学报. 2022, 71(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220132>