

文章编号: 1000-7032(2025)11-2017-19

二维螺旋莫尔材料研究进展

乔一丹, 曹品品, 樊晓鹏*

(太原理工大学 物理与光电工程学院, 山西 太原 030000)

摘要: 莫尔材料中存在的周期性超晶格结构是天然的人工量子系统。螺旋莫尔超晶格是一种层间转角可控的多层莫尔材料, 螺位错的存在消除了层间壁垒的存在, 突破了垂直堆叠体系电子跨层运输的结构局限, 带来了独特的电子能带结构和新奇物性。与垂直堆叠的莫尔体系不同, 螺旋莫尔材料具有更强的层间耦合, 为探索强关联物理现象以及开发新型关联量子电子器件提供了新的平台。本文综述了近年来螺旋莫尔材料的相关研究进展。首先, 基于螺位错驱动生长机制, 系统总结了螺旋莫尔材料的主要制备方法; 然后探讨了螺位错数量、位错夹角及衬底对螺旋结构的影响, 归纳了螺旋莫尔材料的相关研究进展, 包括力学应变、光学响应、电子运输以及催化性能。最后, 对该领域的发展现状和面临的挑战进行了总结和展望。

关键词: 二维螺旋材料; 莫尔超晶格; 过渡金属硫族化合物

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250170

CSTR: 32170.14.CJL.20250170

Research Progress of Two-dimensional Spiral Moiré Materials

QIAO Yidan, CAO Pinpin, FAN Xiaopeng*

(College of Physics and Optoelectronic Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030000, China)

* Corresponding Author, E-mail: xiaopengfan@tyut.edu.cn

Abstract: The periodic superlattice structure present in Moiré materials is a natural artificial quantum system. Different from the conventional superlattice structure formed by vertical stacking of layers, the spiral Moiré superlattice breaks the interlayer barriers and breaks through the structural limitations of the vertically stacked system, which brings unique electronic energy band structure and novel properties, and enables it to show great potential in the fields of condensed matter physics, optoelectronics, and materials science. Currently, the study of spiral Moiré superlattice is developing towards richer material systems, more variable interlayer angles and wider application of properties. This opens up new paths for probing light-matter interactions and developing new semiconductor devices. In this review, we summarize the current preparation methods (*e. g.*, chemical vapor deposition, liquid phase method) of spiral Moiré superlattice materials from the growth mechanism driven by spiral dislocations, discuss in detail the effects of the number of spiral dislocations, dislocation angle, and the substrate on the spiral structure, summarize a variety of novel properties found in the experiments, including the mechanical strain, optical response, electron transport, and catalytic properties. And finally, we provide a summary of the material's development, current status, and outlook the challenges.

Key words: 2D spiral materials; Moiré superlattice; transition metal dichalcogenides

1 引言

莫尔超晶格为探索凝聚态物理和器件架构开

创了全新的平台。在范德华材料中, 当两个堆叠的二维原子层(异质或同质)存在层间转角或晶格失配时会形成莫尔超晶格(Moiré superlattices,

收稿日期: 2025-06-13; 修订日期: 2025-06-30

基金项目: 国家自然科学基金(52273252)

Supported by National Natural Science Foundation of China(52273252)

MSL)。莫尔超晶格引入了新的空间周期性调制,包括几何空间上的长度周期重构,以及材料的电子结构和能带结构的改变,为新奇量子现象提供了独特的物理平台^[1]。自 2018 年 Cao 等在“魔角”(约 1.1°) 扭曲双层石墨烯中发现超导和关联绝缘相以来,MSL 成为了低维材料研究的主流方向之一,同时带来了新的研究领域——转角电子学^[2]。此后,二维 MSL 相关研究大量迸发,并相继在其中发现维格纳晶体态^[3-5]、量子自旋霍尔态^[6-7]、铁磁性^[8-9]以及铁电性^[10-11]等强关联物理行为。基于 MSL 展现出的优异光电特性,目前研究主要集中在石墨烯以及过渡金属硫族化合物(Transition metal dichalcogenides, TMDs)两大体系。与转角石墨烯体系相比,TMDs 体系具有更大的平带转角范围、更强的光-物质相互作用以及更加丰富的激子态,因此尽管 TMDs 莫尔体系的研究起步晚于转角石墨烯,但该体系在近几年已经在实验和理论上得到了大量的研究成果^[12-13]。MSL 的物理性质与功能特性对层间转角呈现高度依赖性,因此研究发展中持续面临的一个关键挑战是 MSL 的转角可调制,尤其是小转角的 MSL 制备。目前,撕裂转移和人工堆叠方法仍然是二维莫尔材料的主要制备方式,并且只能通过调节层数与转角调控莫尔超晶格,具有一定的局限性。同时,这些方式在制备过程中不可避免地产生样品表面污染、堆叠角度易产生偏差以及不纯界面诱导的层间耦合在空间上存在不均匀性等问题,极大地阻碍了对莫尔超晶格物理性质及潜在应用的研究^[14]。相比之下,一步生长法可以克服这些问题,制备出具有均匀层间耦合以及极小转角的莫尔材料。螺位错驱动(Screw dislocation-driven, SDD)生长法为这一目标提供了一种高效且可控的解决方案。通过 SDD 生长的螺旋材料,能够通过层间转角自发形成莫尔条纹,极大地避免了界面污染的问题。此外,通过调整材料生长过程中的生长动力学参数可以实现材料三维空间的尺寸调控(横向尺寸 x 、纵向尺寸 y 以及层数 z),而层间转角(θ)这一维度则由衬底决定,通过调节衬底的平整度可以实现螺旋莫尔超晶格(Spiral Moiré superlattices, SMS)的扭转角调控^[15]。通过多维调控不仅能够实现莫尔超晶格的可控制备,还为研究其尺寸、层数以及与其扭转角相关的物理性质提供了理想平台。

本文系统综述了 SMS 最新的实验与理论进展,首先介绍了二维螺旋材料的生长机制及多种制备方法,详细阐述了三角形螺旋、六角形螺旋以及混合螺旋结构的形成原因。随后通过 SDD 结合衬底表面平整度分析层间转角的调控机制。由于螺旋生长会引入独特的物理性质,本文还全面总结了 SMS 的结构特性、内部应变分布所引起的力学性能改变及其带来的光电性能提升。最后,展望了 SMS 的研究前景,同时指出了该领域面临的挑战。通过对 SMS 的深入研究,能够为材料科学和凝聚态物理带来新的发现,推动二维材料在性能优化和应用范围上的创新突破。

2 螺旋莫尔超晶格的制备

SMS 的物理性质与功能特性对层间扭转角呈现高度依赖性,设计 SMS 结构和实现其独特的新兴特性是研究的关键挑战。其中,层间转角的细微变化都会显著影响莫尔图案以及电子能带结构,因此实现对转角的调控至关重要。螺旋结构可以通过调节实验参数,达成横向尺寸 x 、纵向尺寸 y 、层数 z 以及层间转角 θ 四个维度的精准调控,为深入探究 SMS 性能与结构的关系提供了更多可能性。本章将详细阐述螺旋莫尔材料的 SDD 生长机制及其制备方式,并结合其生长过程说明位错数量与位错夹角、衬底及扭转角对螺旋形貌的影响,以及衬底对转角的调控方式。

2.1 生长机制

二维螺旋结构仅在低过饱和度条件下得以形成。在低过饱和度下底层会产生一个滑移面,导致初始螺旋位错形成。此后,晶体沿着初始螺旋位错形成的台阶边缘向上生长,直到因缺乏生长空间而停止,最终形成一个完整的螺旋结构。这种生长机制也被称作 SDD 生长^[16-17]。

2.1.1 螺位错驱动晶体生长

在螺位错驱动的晶体生长过程中,晶体内部的螺位错会延伸至晶体表面并形成台阶结构,这些台阶为原子吸附提供了有利的低能量位点。原子从环境扩散至晶体表面后,优先在台阶处聚集,因位错台阶各处起始点移动的角速度不同而发生弯曲,形成螺旋上升的生长模式,位错线每环绕一周晶体生成一个原子层,且螺旋台阶始终存在,持续推动晶体生长,如图 1(a)所示^[18]。根据 Burton-Cabrera-Frank(BCF)晶体生长理论,通过对生长环境过饱和度的控制可以决定晶体生长模式^[19-20]。过饱

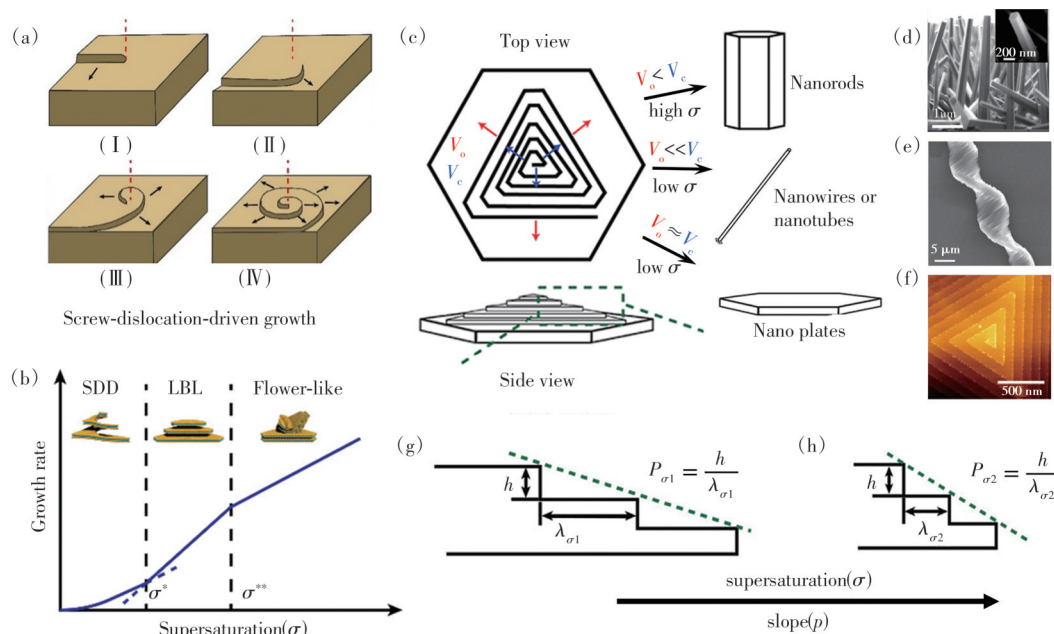


图 1 螺位错驱动生长理论。(a)螺位错驱动生长示意图;(b)不同晶体生长模式的生长速率随过饱和度变化示意图^[22];(c)纳米片俯视图与侧视图,存在一个螺旋位错,位错核心(V_c)与边缘(V_o)处的生长速度存在差异^[23];当满足特定生长速度及条件时,会产生纳米棒(d)^[16]、纳米线或纳米管(e)^[24]、纳米板(f)^[15];(g)~(h)纳米板侧视图说明纳米板斜率(p)、台阶高度(h)、台阶宽度(λ)和过饱和度(σ)之间的关系^[23]

Fig.1 Screw dislocation-driven growth theory. (a)Schematic diagram of screw dislocation-driven growth. (b)Schematic diagram of the change in growth rate of different major crystal growth modes with supersaturation^[22]. (c)Top view and dramatized side view of an idealized nanoplate with one screw dislocation with various step velocities at the dislocation core (V_c) and the outer edges (V_o)^[23]. When specific step velocity and supersaturation conditions are met, nanorods(d)^[16], nanotubes or nanowires (e)^[24], nanoplates (f)^[15]. (g)–(h) Idealized nanoplate side views illustrate the relationship between nanoplate slope(p), step height(h), terrace width(λ), and supersaturation(σ)^[23]

度被定义为 $\sigma = \ln(C/C_0)$,其中 σ 为过饱和度, C 和 C_0 分别为局部前驱体浓度和平衡前驱体浓度。如图 1(b)所示,在低过饱和条件下($\sigma < \sigma^*$),晶体生长模式以 SDD 生长机制为主。随着过饱和度的增加($\sigma^* < \sigma < \sigma^{**}$),晶体生长模式由 SDD 生长转变为逐层生长(Layer by layer, LBL)。在 LBL 生长机制下,需要更高的过饱和度来驱动晶核的形成和扩展。在高过饱和条件下($\sigma^{**} < \sigma$),晶体生长以花状枝晶模式(Flower like dendrite, FLD)为主。在该模式下,晶体表面前驱体通量急剧增加,大量前驱体快速聚集。由于聚集速度远超晶体正常生长速度,呈现非平衡聚集状态^[16, 21]。过饱和度作为调控晶体生长特性的核心参量,对晶体生长速率、对称性和尺寸等特性都具有一定的影响。

2.1.2 螺位错驱动生长的纳米材料形态变化

螺旋材料具有不同维度的形态,包括一维纳米线(Nanowires, NWs)^[25-28]、纳米管(Nanotubes, NTs)^[28-30]和纳米棒(Nanorods, NRs)^[21]以及二维纳米片(Nanoplates, NPs)^[31-32]。这种维度上的差异来

源于螺位错核心处的台阶生长速率(V_c)以及位错边缘处的台阶生长速率(V_o)的不同,如图 1(c)所示^[23]。晶体学上位错核心与位错边缘在本质上是等效的,理论上两者生长速率应保持一致。然而,在实际的晶体生长过程中,受多种环境因素的综合影响,晶体生长初期 V_o 与 V_c 往往并不相等。在 $V_o < V_c$ 的条件下,螺位错自生长台阶处的晶体能够快速生长,而晶体侧壁的生长受到抑制,这驱动了一维各向异性晶体生长。在此基础上,可归纳出以下两种不同的生长情形。当 V_o 略低于 V_c 时,位错核心处的新台阶将以极其缓慢的速率逐渐追赶上位错边缘处的台阶,台阶的堆积促使无台阶的晶面形成,最终生成低纵横比的 NRs,如图 1(d)所示。当 V_o 远低于 V_c 时,由于位错核心处的快速生长,无台阶晶面能够迅速形成,最终生成高纵横比的 NWs 和 NTs,如图 1(e)所示。当 V_o 与 V_c 几乎相同时,新台阶的速率与晶体侧壁生长的速率几乎相同,晶体以平面展开的方式生长,最终形成二维螺旋 NPs 的形态,如图 1(f)所示。需要指出的

是,螺旋 NPs 并非真正的平面结构,相反,它们呈现出具有极小斜率的金字塔状形态,如图 1(c) 中的侧视图所示。研究表明,螺旋 NPs 的台阶宽度(λ)与过饱和度呈反比关系,因此螺旋 NPs 的斜率($p=h/\lambda$)与过饱和度呈正比关系,如图 1(g)、(h) 所示。即低过饱和度条件有利于生成极薄且斜率较小的 NPs,而高过饱和度条件则有利于生成相对较厚且斜率较大的 NPs^[33-34]。

上文系统总结了二维螺旋莫尔材料的 SDD 生长机制及形貌演变规律。尽管该领域极具研究价值,但目前学界对 SDD 生长机制的研究仍然需要深入,尤其在成核动力学、衬底界面工程、位错诱发与扩展机制等问题上尚未形成系统性理论。深入解析生长动力学规律将为材料精准调控开辟新路径,通过掌握动力学演化规律,可实现对微观形貌、晶体结构对称性以及手性构型的精准操控,这一突破将为后续基础研究奠定重要方法论基础。

2.2 合成方法

目前,气相法与液相法为 SMS 的主要制备方法。气相法,如化学气相沉积 (Chemical vapor deposition, CVD)、化学气相传输 (Chemical vapor transport, CVT)、物理气相沉积 (Physical vapor deposition, PVD), 这些技术通常基于在高温条件下将气相中的化合物沉积于衬底表面,从而实现薄膜的制备。液相法 (Liquid phase, LP) 作为与气相法同样广泛使用的制备方法,由于在晶体生长过程中无衬底限制的特点,因此在制备独立的一维螺旋结构方面具有较大的优势^[21]。

2.2.1 CVD 制备方法

化学气相沉积法能够制备出高质量的单金字塔状螺旋结构,是目前制备二维材料的常用方法之一。由于衬底的限制,基于 CVD 法制备的螺旋只能沿着垂直衬底向上的方向生长,最终呈现出单金字塔结构。衬底上生长的单金字塔螺旋结构侧视图模型如图 2(a) 所示^[34]。在二维螺旋莫尔材料的 CVD 制备过程中,在低过饱和度条件下,通过调节前驱体种类以及浓度、气体流速、反应时间、衬底沉积温度等反应参数,在晶体生长过程中引入螺位错,最终制备出螺旋结构^[35-37]。其生长过程如图 2(b) 所示,螺位错需要在底层产生滑移面 (即螺旋缺陷),螺旋结构从滑移边缘开始生长,并生成一个小的螺旋三角形。生成的位错核心持续螺旋上升,最终形成金字塔形状的螺旋结构^[38]。

同时,调节不同的反应参数也可以实现对二维螺旋材料的形貌、层数和尺寸的调控。Prasad 等^[39]通过控制前驱体浓度和沉积温度实现 WS₂ 的螺旋结构的少层可控生长,这一结果证明螺旋材料可以实现层数可调生长。目前,多种材料的螺旋结构都可以通过 CVD 法制备出来,例如螺旋石墨烯^[40-41]、六方氮化硼 (h-BN)^[42]、二硒化钼 (MoSe₂)^[43]、二硒化钨 (WSe₂)^[44]、二硒化锡 (SnSe₂)^[45]、硫化锡 (SnS)^[46] 以及二硫化锡 (SnS₂)^[47] 纳米片, CVD 已经成为一种制备螺旋结构的成熟技术。

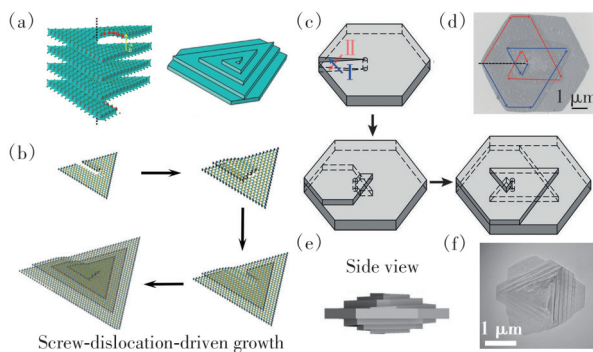


图 2 制备方法。(a) 单金字塔螺旋结构^[36]; (b) 衬底上螺旋结构单向生长过程^[55]; (c) 无衬底螺旋结构双向生长过程, 蓝色 (I) 和红色 (II) 箭头分别表示顶部和底部表面的生长步骤^[48]; (d) 无衬底螺旋位错生长轨迹^[48]; (e) 双锥状螺旋结构侧视图^[48]; (f) LP 法制备螺旋 Sb₂Te₃ 结构 TEM 图^[50]

Fig.2 Preparation method. (a) The single pyramidal spiral structure^[36]. (b) Spiral structure grows in one direction on the substrate^[55]. (c) Substrate-free spiral structure bidirectional growth process, The blue (I) and red (II) arrows illustrate the growth steps on the top and bottom surfaces, respectively^[48]. (d) Substrate-free spiral dislocation growth trajectory^[48]. (e) Side view of the double-conical spiral structure^[48]. (f) TEM image of spiral Sb₂Te₃ structure prepared by LP method^[50]

除此之外, CVD 法同样可以制备一维螺旋结构。其生长过程可以分为气-液-固 (Vapor liquid solid, VLS) 三个阶段。VLS 生长过程需要通过在衬底上沉积金属催化剂颗粒并吸附气相前驱体形成液态合金液滴, 作为气相前驱体的溶解-析出媒介^[24]。此后, 当溶质浓度超过溶解度时, 晶体从液滴底部析出生长形成一维螺旋结构。在制备中可以通过调节液滴的大小从而调整扭曲结构的扭转速率和周期。然而, CVD 法缺乏液体反应环境, 材料生长过程中的自由度降低, 需要精确调节气

相沉积过程的反应条件,才能在气态环境中获得一维材料。

2.2.2 LP 制备法

LP 是一种在溶液中进行的材料合成方法,与 CVD 制备方式不同,溶液制备过程中材料生长可以在无基底的条件下进行。当初始螺位错出现时,由于没有衬底的限制,螺位错两端完全位于前驱体溶液中,其两端都可以作为生长的核心在顶部和底部产生 I 和 II 两个生长步骤,然后同时进行生长形成双锥状的螺旋纳米结构,如图 2(c)所示^[48]。通过控制反应物的浓度、溶剂的性质和反应温度等条件,可以实现螺旋结构的演变。Lewi 等^[49]通过 LP 制备出具有双向螺旋结构的碲化铋(Sb_2Te_3)纳米片,并发现通过调整前驱体的浓度可实现螺旋结构由六边形结构转变为八面体结构。通过透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)观察到纳米片的上下表面呈现出两组中心对称的螺旋条纹,表明了双向螺旋生长过程,图 2(d)所示。侧视图模型展示了碲化铋(Bi_2Se_3)中螺旋双向生长导致的双金字塔结构,如图 2(e)所示。图 2(f)为 LP 制备的双锥型螺旋 Sb_2Te_3 的 TEM 图像,两个三角轮廓为螺位错双向生长的结构轮廓^[50]。此外,通过该制备方式成功合成了螺旋氯氧化铋(BiOCl)^[51]、螺旋锌铝(ZnAl)^[36, 52]、螺旋钴铝(CoAl)^[36]、螺旋 SnSe_2 ^[53],证明 LP 法同样适用于二维螺旋结构的制备,且可以通过改变溶液浓度、反应温度以及反应时间实现对材料的尺寸和形貌的控制。

在一维螺旋结构制备方面,由于 LP 法是基于液相反应的自发生长方法,在液体环境中允许材料沿一维方向自发生长,因此 LP 法被广泛应用于一维螺旋结构的制备。材料生长过程可以分为液-液-固(SLS)三个核心进程^[54]。在有机溶剂中使用金属纳米颗粒作为催化剂,形成液态催化剂颗粒,通过吸收溶液中的前驱体驱动一维螺旋结构的生长。

综上所述,在螺旋结构制备领域,CVD 与 LP 两类制备方法呈现出显著的技术差异与互补性。在制备过程中,CVD 法依赖衬底生长的特性制备的螺旋结构通常为单金字塔状,衬底为不同角度的连续层间转角结构的调控制备提供了关键支撑,适合制备石墨烯、TMDs 等对结晶度和连续性要求高的二维材料。LP 法制备过程中材料生长自由度高,在无衬底作用下制备的二维螺旋结构

通常呈现为独特的双金字塔形态,并且其独特的液相环境使其适用于制备金属氧化物以及需要温和反应条件的二维材料。然而,由于 LP 法无衬底的特点,制备大角度的连续层间转角结构具有一定的技术挑战。

2.3 对齐螺旋结构与扭曲螺旋结构

二维螺旋结构的差异受多种因素影响。螺位错数量并不单一,并且螺位错能够在不依赖空间重叠的情况下实现任意角度的堆叠,加剧了螺旋结构的复杂性。通过调节螺旋生长过程中动力学参数以及衬底表面平整度,可以在低过饱和生长条件下实现对螺旋结构四个维度(x 、 y 、 z 和 θ)上的精确调控,从而实现 SMS 的四维可控制备。

2.3.1 三角螺旋与六角螺旋结构

三角螺旋结构与六角螺旋结构是常见的两种螺旋结构,其形态的差异源于晶体生长过程中螺位错数量以及位错夹角的变化^[55-56]。研究人员发现,当过饱和度 $\sigma \approx \sigma^*$ 、处于低过饱和度环境的分界线时,晶体生长主要遵循 SDD 机制进行,此时晶体生长较为缓慢,有利于单螺旋结构的稳定生长。随着 σ 逐渐降低,晶格缺陷数量增加,导致螺位错数量增多^[55]。

当多个螺位错同时存在时,晶体结构会变得更加复杂,形成多螺旋结构。图 3(a)~(d)展示了具有代表性的螺旋结构光学图像,随着螺位错夹角的改变,螺旋结构从简单的三角形螺旋结构逐渐转变为六角形螺旋结构以及更加复杂的混合螺旋结构^[55, 57]。图 3(c)显示了三角形螺旋顶部突然引入六角螺旋的复杂螺旋结构,这种结构的变化归因于在原有的螺旋结构上引入了独立的螺旋结构。研究人员通过建立理论模型,对多个螺位错形成各种堆叠模式的过程做出了系统解释,如图 3(e)所示。当单螺旋与具有相同螺旋轨迹的螺旋在旋转 0° 或 120° 后叠加时,便能形成多螺旋的三角形螺旋结构,其位错中心可以观察到位错夹角,如五螺旋结构(图 3(f))^[55]和双螺旋结构(图 3(i))^[55]。而当两个螺旋以 60° 旋转叠加时,其重叠区域会出现六角形螺旋,由于上层螺旋是以下层螺旋为基底进行生长,螺旋结构呈现收缩趋势^[58],如图 3(g)所示。此外,当单个螺旋与两个以 60° 旋转的螺旋叠加时,会产生更为复杂的混合螺旋结构^[58],如图 3(h)所示,这种混合螺旋可视为一个六角双螺旋叠加在单螺旋之上。

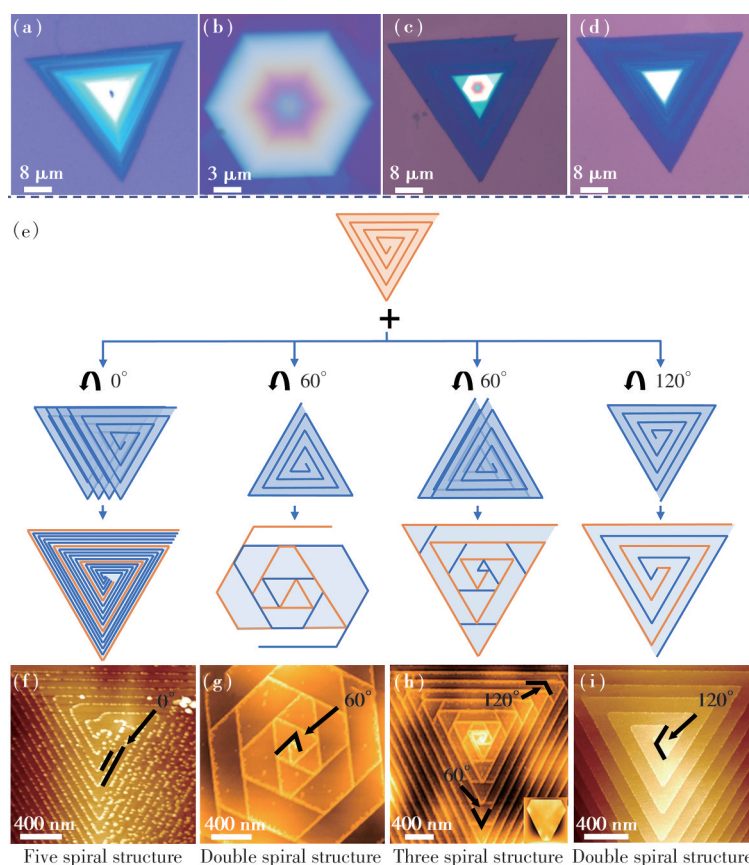


图3 螺位错数量及夹角。四种位错堆叠模式的WS₂纳米片光学图像:分别为(a)五螺旋结构^[55]、(b)六角形螺旋结构^[57]、(c)混合螺旋结构^[55]及(d)双螺旋结构^[55]; (e)螺位错堆叠模式; (f)五螺旋结构^[55]、(g)六角形螺旋结构^[58]、(h)混合螺旋结构^[58]及(i)双螺旋结构^[55]的原子力显微镜(AFM)图像

Fig.3 Number and angle of screw dislocations. Optical images of WS₂ nanosheets with four dislocation stacking modes: (a) pentagonal spiral structure^[55], (b) hexagonal spiral structure^[57], (c) mixed spiral structure^[55], and (d) double spiral structure^[55]. (e) Screw dislocation stacking mode. The AFM images of (f) five-spiral structure^[55], (g) hexagonal spiral structure^[58], (h) mixed spiral structure^[58] and (i) double-spiral structure respectively^[55]

2.3.2 超扭曲螺旋结构

在SDD生长过程中,衬底表面平整度对螺旋结构及其性能有着至关重要的影响。一般来说,SDD生长机制通常发生在平坦的欧几里得衬底上,而当螺旋结构在圆锥表面上生长时,它也会随着圆锥的曲率弯曲,并且相邻层之间具有一致的扭转角,圆锥表面的倾角越大,越有利于产生具有较大扭转角的超扭曲螺旋。因此,螺旋位错核心和非欧几里得衬底之间的差异使得控制螺旋的扭转角成为可能。最近,Zhao等^[15]发现,在SDD生长过程中引入锥形衬底时,可以制备出连续扭曲的螺旋WS₂和WSe₂材料,并通过几何性质为螺旋结构的扭曲提供了一个解释。

由于WS₂三重晶体结构,其生长呈现三角形形貌。当其生长在平整衬底上($K=1$)时,衬底的欧几里得与晶格的欧几里得晶格精确匹配,使得

螺旋中每一层边缘完美对齐,形成的任何凸多边形的外角测量之和均为 360° ,如图4(a)所示。而在非欧几里得几何中,多边形的外角和不是 360° ,非欧几里得表面与欧几里得晶格之间的角周期失配为每一层提供了额外的晶格扭转,因此螺旋表现出大角度扭曲特征^[15, 57, 59]。此时,SDD生长会诱导螺旋结构的一种非常规的形态,称为超扭曲螺旋结构。当 $K<1$ 时,位错中心位于突出圆锥体的顶部,晶体在一个锥面上生长。由于衬底的角周期($2\pi-\alpha$,其中 $\alpha>0$)小于晶格周期(2π),每进入一个新的晶格周期,晶格会携带一个额外的 α 角度。这使得每层中的三角形边缘相对于底层逆时针旋转 α 角,从而形成左旋超扭曲螺旋,如图4(b)所示。相反,当 $K>1$ 时,位错中心与突出锥体的边缘重合,此时曲面为可展的“双曲锥”曲面。由于晶格周期(2π)小于该表面的角周

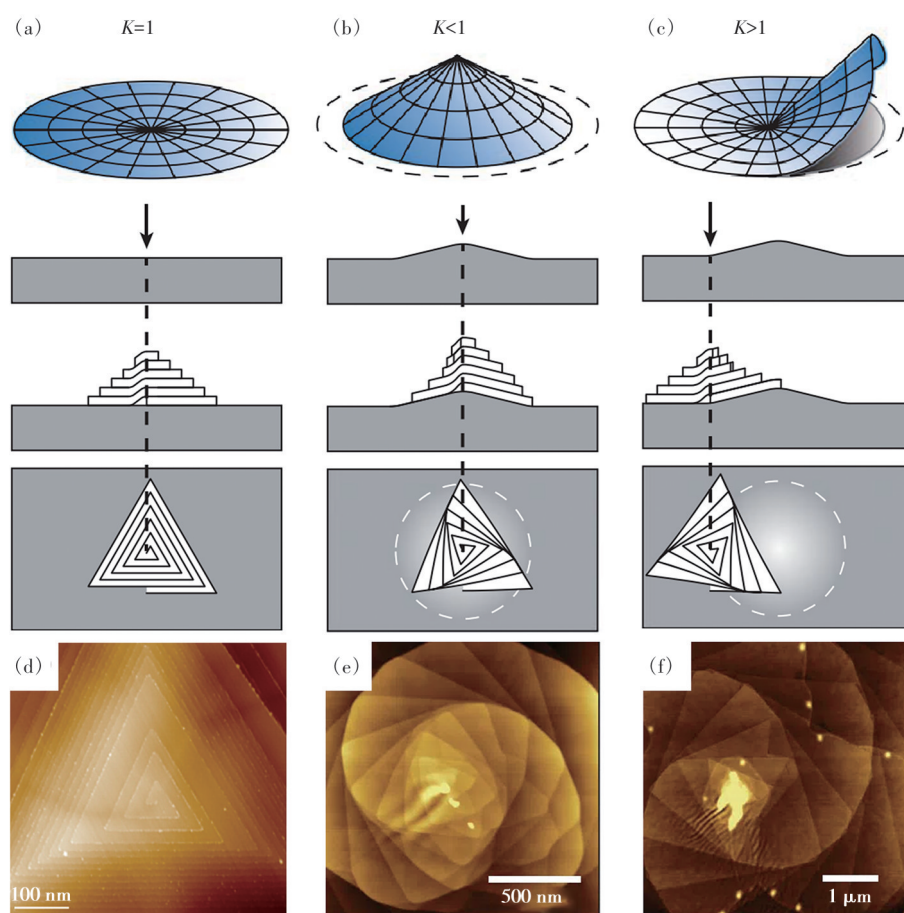


图4 衬底对螺旋结构的影响。(a)欧几里得衬底($K=1$)对齐螺旋生长机制^[15];(b)非欧几里得衬底($K<1$)左旋超扭曲螺旋的形成机制^[15];(c)非欧几里得衬底($K>1$)右旋超扭曲螺旋的形成机制^[15];(d)~(f)对齐螺旋结构^[59]、左旋超扭曲螺旋^[15]以及右旋超扭曲螺旋^[15]AFM图像

Fig.4 Effect of substrate on spiral structure. (a) Euclidean surface($K=1$) aligned spiral growth mechanism^[15]. (b) Non-Euclidean surface($K<1$) super-twisted spiral with a left-handed twist growth mechanism^[15]. (c) Non-Euclidean surface($K>1$) super-twisted spiral with a right-handed twist growth mechanism^[15]. (d)~(f) The aligned spiral structure^[59], left-handed super-twisted spiral^[15] and right-handed super-twisted spiral^[15] AFM images, respectively

期($2\pi+\alpha$, 其中 $\alpha>0$), 一个晶格周期无法完全覆盖衬底表面, 因此需要从下一个晶格周期中获取额外的 α 角度。这导致每层中的三角形边缘相对于前一层顺时针旋转 α 角, 从而形成右旋扭曲螺旋, 如图4(c)所示。图4(d)~(f)分别展示了对齐螺旋、左旋超扭曲螺旋和右旋扭曲螺旋的AFM图像, 展示了在转角调控机制下不同层间转角的螺旋形貌, 进一步证实通过SDD生长机制结合不同衬底可以实现对SMS扭转角的调控。

2.3.3 螺旋莫尔超晶格

螺旋结构是一种新型的莫尔超晶格。在螺旋材料中相邻层间的扭转角是超晶格形成的关键因素之一, 通过调节衬底可以实现对扭转角的调控, 产生具有不同周期的SMS。在对齐螺旋结构中通过光学图像难以观察到层间的微小转角, 研究人

员借助先进的表征技术实现了对齐层间转角及莫尔条纹的观察。2019年, Liu等^[51]首次在螺旋BiO-Cl结构中通过TEM技术发现超晶格, 证实对齐螺旋结构中存在天然的莫尔条纹。此后, 研究人员^[60]在气相法制备的对齐螺旋WS₂结构中同样观察到SMS, 如图5(a)所示, 进一步证明SDD可以实现小转角超晶格的制备。与对齐螺旋不同, 通过使用非欧几里得衬底, 可以合成相邻层之间具有大扭转角($0^\circ\sim30^\circ$)的超扭曲螺旋, 并且从光学图片中可以清楚地看到扭转角, 如图5(b)所示。研究人员通过扫描透射电子显微镜(Scanning transmission electron microscopy, STEM)分析, 观察到螺旋结构中存在的莫尔图案, 证明超扭曲螺旋结构适用于大扭转角的超晶格制备, 如图5(c)所示。与堆叠层状结构以及对齐螺旋结构不同的是, Zhao

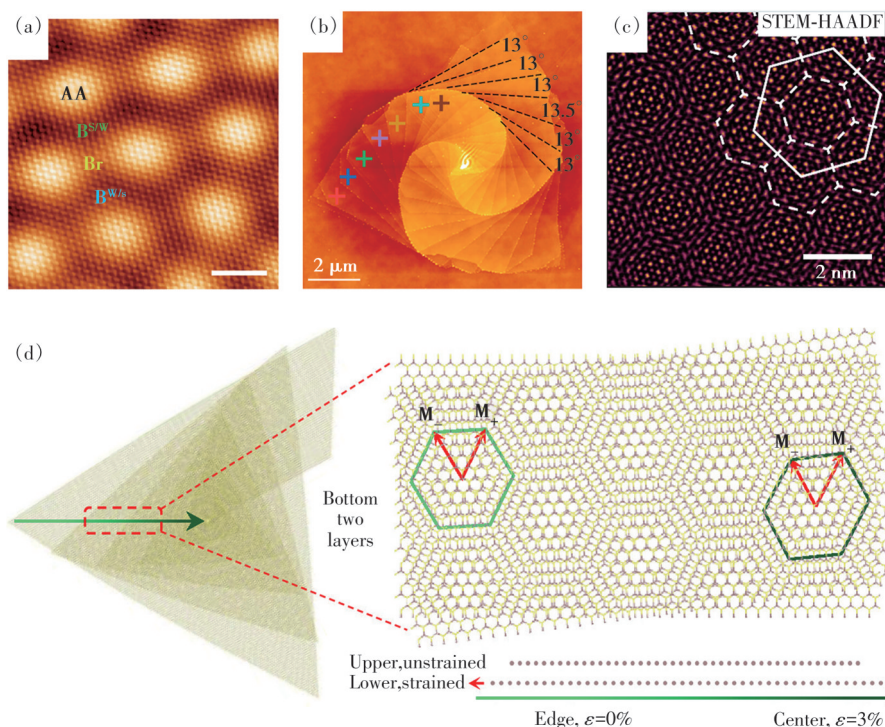


图5 螺旋莫尔超晶格。(a)螺旋 WS_2 三层的STM图像^[60];(b)在非欧几里得衬底上合成的超扭曲螺旋结构的AFM图像^[59];(c)高分辨率高角度环形暗场图像^[15];(d)超扭曲螺旋莫尔超晶格示意图^[61]

Fig.5 Spiral Moiré superlattices. (a)STM topographic image of spiral WS_2 three layers^[60]. (b)AFM image of the super-twisted spiral WS_2 ^[59]. (c)High-resolution high-angle annular dark field images^[15]. (d)Schematic diagram of the super-twisted spiral Moiré superlattices^[61]

等^[61]发现,在超扭曲螺旋 WS_2 莫尔超晶格中,层间扭转应变导致晶格的各向异性矢量调制了每个方向上的莫尔超晶格,莫尔超晶格的存在放大了相邻层之间微小的晶格变形,使其从六边形扭曲成倾斜的六边形形状,如图5(d)所示。

综上所述,在二维螺旋材料的研究中,位错数量与夹角的协同作用可调控螺旋结构与形貌;通过调整衬底曲率可以改变层间转角,成功实现了二维螺旋莫尔材料在横向尺寸(x, y)、层数(z)和转角(θ)的三维调控制备。然而,该领域仍面临诸多挑战:层数的精确调控、借助特定衬底实现层间扭转角的精准控制,以及大面积高质量材料的高效合成。因此,未来需建立过饱和度、温度梯度等参数与螺旋形貌的定量关联模型,实现螺旋结构的可预测性生长,并且通过优化生长参数、衬底工程、开发更高效的生长系统等方法,实现新型生长策略的突破,推动二维螺旋材料精准实现“四维可控制备”(x, y, z, θ)。

3 螺旋莫尔超晶格的性能

SMS独特的晶体结构显著影响材料的性能。

螺旋位错在晶体生长过程中产生应力场,应力场的存在改变晶体结构,改善了材料的力学性能^[62]。同时,其独特的晶体对称性在光学现象方面起着关键作用,其中反演对称性破缺带来的非线性光学效应具有极大的应用潜力^[38, 55, 58, 61]。其次,螺旋结构通过位错线将层间连接,形成连续旋转的单层结构。因此,螺旋结构消除了层间势垒,表现出优异的螺旋电输运性能^[63-64]。基于电学性能的提升,结合螺旋结构丰富的边缘活性位点,其催化性能也得到增强^[51, 65-66]。本章节主要对SMS性能方面的最新进展进行总结,主要包括力学性质、光学性质、电学性质及催化性能。

3.1 力学性质

螺旋位错的存在会对晶体结构产生显著的应力场,进而影响材料的物理和力学性能。由于螺旋位错的存在,晶体结构原有的周期性和对称性被破坏,导致位错线周围的晶格发生扭曲和变形。由于一维材料与二维材料的形态不同,位错在两者中的作用方式也不同。在一维材料中,由于其直径较小,位错对整体结构影响集中且显著。具体来说,一维螺旋结构中的轴向螺旋位错能够产生连续

的晶体学扭转,即埃谢尔比扭转,如图6(a)所示^[17, 67-68]。Yao等^[24]在螺旋GeS纳米线中观察到由于弹性应变引起的连续带隙调制。当具有螺位错的纳米线附着在衬底上时,弹性应变能会随纳米线径向生长迅速累积,研究人员通过光致发光测量其结构应变的程度,观察到光致发光发射峰从外部区域(与无应变GeS的发射(1.65 eV)一致)到中心区域红移了30 meV(发射峰从748 nm到766 nm),如图6(b)所示。这一结果表明螺旋结构中心区域存在扭曲应变,从而引起带隙改变。在二维材料中,位错能够带来机械性能方面的改

善。例如,研究人员在二维层状材料托勃莫来石(Tobermorite)中引入单螺旋位错,分别比较了具有单螺旋位错、螺旋位错偶极子和无位错的托勃莫来石沿[001]、[100]和[010]的位错线的剪切应力-应变曲线,如图6(c)所示^[69]。根据分子动力学模拟,与无位错相比,无论是垂直还是平行于层的单个螺旋位错,都会大幅提高托勃莫来石的剪切强度和韧性。其次,螺旋位错周围的原子畸变被认为会导致位错攀移,从而阻止位错沿核心滑移。这使得材料的机械性能得到改善,将托勃莫来石从脆性固体转变为韧性固体。在二维螺旋莫尔材

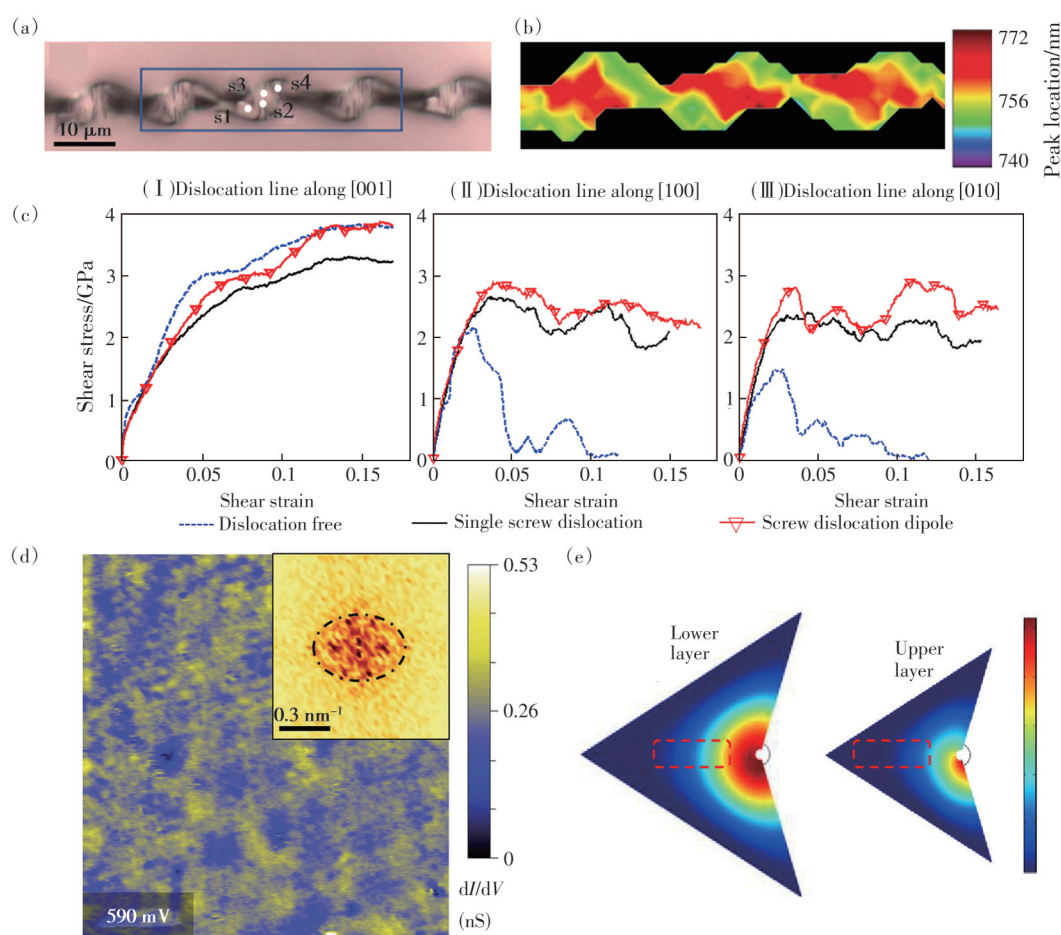


图6 螺旋结构力学性质。(a)扭曲的GeS纳米线的光学图像^[35];(b)扭曲的GeS纳米线对应不同峰值波长位置的光致发光PL光谱^[35];(c)含有单个螺位错、螺位错偶极子以及无位错样品的应力-应变关系对比,位错线分别沿(I) [001]方向、(II) [100]方向、(III) [010]方向^[69];(d)在样品偏压为+590 mV时的 dI/dV 空间映射图(调制幅度为34 mV,隧道电流为+335 pA),插图:相应的快速傅里叶变换(Fast Fourier transform, FFT)图像^[70];(e)通过COMSOL定性模拟的底部两层变形情况^[61]

Fig.6 Mechanical properties of spiral structures. (a) Optical image of a twisted GeS nanowire^[35]. (b) Twisted GeS nanowire corresponding PL mapping of varying peak wavelength positions^[35]. (c) Comparison of stress-strain relations regarding samples with single screw dislocation, screw dislocation dipole and dislocation-free. The dislocation lines along (I) [001], (II) [100] and (III) [010]^[69]. (d) dI/dV spatial maps at sample voltages of +590 mV (with a 34 mV modulation and tunneling current of +335 pA). Insets: the corresponding FFT images^[70]. (e) The deformation of the bottom two layers qualitatively simulated by COMSOL^[61]

料中,螺位错会导致位错周围区域产生不均匀的应力分布,进而导致面内应变与层间应变的出现。Huang等^[70]通过分子束外延法生长出螺旋锑烯,发现面内应变造成对称性破缺使得表面电子散射呈现各向异性,如图6(d)所示。研究人员通过准粒子干涉测量发现,随着样品电压的增加,FFT图像中布里渊区中心轮廓环的直径变大(插图),电子散射呈现双轴各向异性,表明该结构存在面内应变。通过STM针尖调控螺旋结构的层间应变,观察到由于应力释放而引起的表面电子态密度和功函数的变化。Ci等^[61]通过使用COMSOL模拟得到的超扭曲螺旋底部两层的变形情况,发现在扭曲螺旋WS₂结构中,层间应变从底层到顶层逐渐减弱,同时靠近中心区域的应变较边缘区域应变更大,如图6(e)所示。

二维螺旋材料因其晶体结构中存在的显著应力场而展现出独特的力学性能。通过可控螺位错设计将脆性材料(如陶瓷、半导体)转变为韧性材料,是未来极具潜力的研究方向。该领域的重点在于探究如何通过位错构型设计(例如位错网络、梯度位错结构)实现最优的韧性强化效果。然而,螺旋莫尔材料的实验表征仍面临挑战。为此,可借助原位多场耦合表征技术,特别是集成4D-STEM方法,以深化对螺旋结构在力学载荷下的原子位移与位错滑移动力学的理解。这将有力促进该类材料在柔性电子器件(如可折叠传感器)和量子器件(如拓扑量子比特)中的应用。

3.2 螺旋结构光学性质

螺旋结构因其独特的堆叠方式及固有手性,会产生有趣的光学效应,包括二次谐波(Second harmonic generation, SHG)、SHG偏振特性以及谷极化特性。单层TMDs材料由于打破了空间反演对称性,在二次谐波研究领域备受关注^[71-75]。通常,通过机械剥离堆叠得到的多层TMDs呈现2H相(六方相),这种2H相结构导致奇数层材料的空间反演对称性被打破,而在偶数层时得以恢复,因此观察到奇数层存在显著的SHG信号、而偶数层信号则几乎消失的现象。相比之下,螺旋结构由于引入了螺旋位错,破坏了层间的对称中心,使其晶体始终保持3R相堆叠。这种结构特征导致螺旋WS₂产生很强的SHG信号,如图7(a)红色箭头所示^[57]。Fan等进一步通过调控螺位错数量、位错夹角以及衬底平整度,成功制备了三角螺旋、扭曲

三角螺旋、六角螺旋和扭曲六角螺旋四种代表性的螺旋WS₂纳米片,并系统研究了SHG强度随层数的变化规律。三角螺旋结构的SHG信号强度几乎随厚度呈二次方增长,如图7(b)所示,其强度比六角螺旋结构高出两个数量级^[76]。在扭曲三角螺旋结构中存在连续的层间扭曲角。研究表明,当其中一层相对于初始层的扭转角达到60°或更大时,该结构的中心对称性得以恢复,从而导致SHG强度随层数发生振荡,如图7(c)所示^[59]。而六角螺旋结构和扭曲六角螺旋结构则是由两个夹角为60°的三角螺旋堆叠而成,其晶体堆叠方式转变为2H相,因此仅表现出极弱的SHG信号,如图7(d)、(e)所示^[57]。

螺旋结构还表现出独特的SHG偏振特性。SHG的偏振方向由入射电场与材料晶体结构共同决定,其偏振状态能够反映材料的晶体取向。由于单层TMDs晶体结构具有 D_{3h} 点群对称性,其SHG偏振图通常呈现六重对称的瓣状图案。Ci等^[61]在对螺旋WS₂进行SHG偏振分辨测试时发现,不同测量位置均能呈现出标准的六瓣形SHG偏振图案,如图7(f)所示。然而,对于超扭曲螺旋WS₂,情况则截然不同,当测量位置从纳米片边缘向中心移动时,其偏振图案从正常的六瓣形逐渐转变为反常的哑铃形,如图7(g)所示。研究人员通过密度泛函理论计算揭示了这一现象的物理机制^[61],在存在约3%异质应变的莫尔超晶格中,莫尔图案的畸变会影响界面电荷转移,导致电荷密度发生非均匀的重新分布。这种电荷重分布破坏了超扭曲螺旋中心区域整体的 C_3 旋转对称性,最终导致哑铃形SHG偏振图案的出现。

此外,螺旋结构破坏了空间反演对称性,使能谷(K/K'点)的简并态发生分裂。结合螺旋结构固有的强自旋-轨道耦合,圆偏振光可选择性激发特定能谷的电子,产生高度极化的谷间载流子,使其在谷极化与光电子学领域同样得到了广泛研究。Suzuki等^[77]通过借助自旋分辨角分辨光电谱首次在螺旋MoS₂中观察到约0.14 eV的能量分裂值,这一数值与单层TMDs中能量分裂数值相当,证明螺旋结构在谷极化领域具有独特的优势。此后,Suzuki等在研究中发现,在螺旋3R相MoS₂材料中上下能带的自旋极化发生反转,该现象直接证实了螺旋3R相MoS₂存在谷自由度与自旋自由度的强耦合态,如图7(h)所示。与

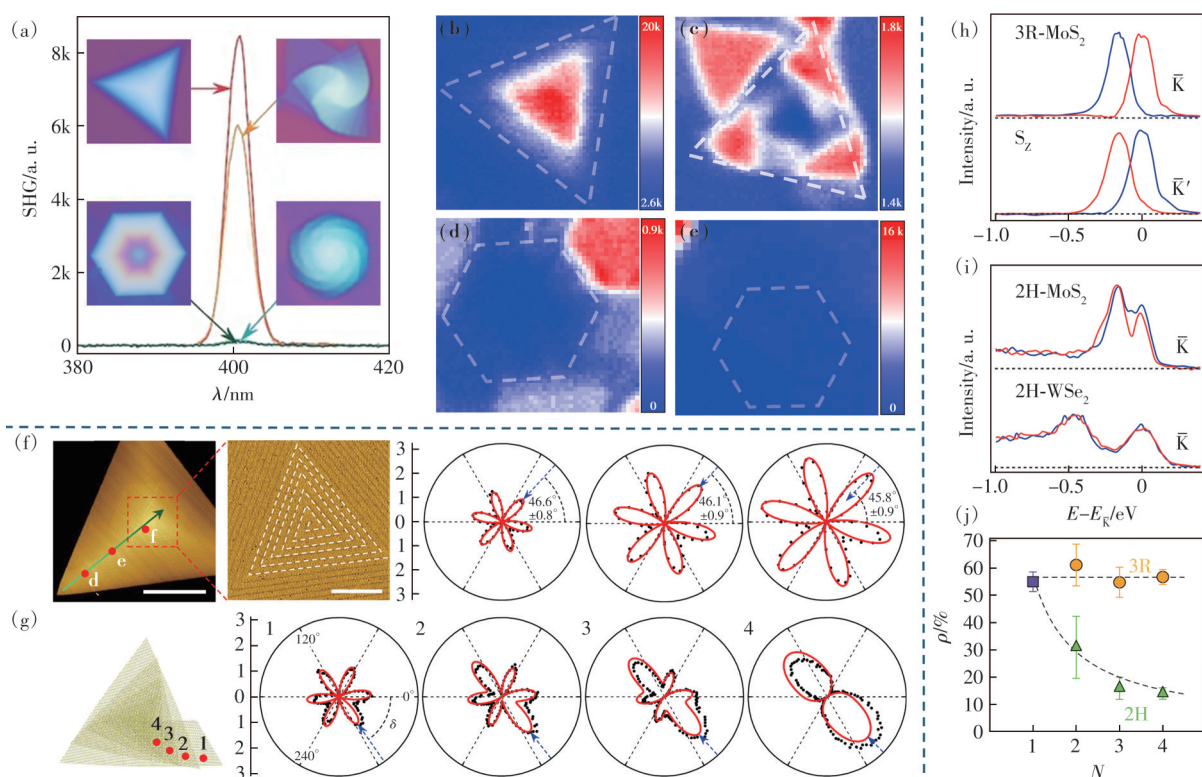


图 7 螺旋结构光学性能。(a)四种典型螺旋结构的二次谐波信号^[57];(b)三角螺旋结构的二次谐波强度分布图^[57];(c)扭曲三角螺旋结构的二次谐波强度分布图^[57];(d)六角螺旋结构的二次谐波强度分布图^[57];(e)扭曲六角螺旋结构的二次谐波强度分布图^[57];(f)三角螺旋结构的AFM和不同位置SHG偏振图^[61];(g)扭曲三角螺旋结构SHG偏振图^[61];(h)3R相MoS₂沿z轴方向自旋的自旋分辨能量分布曲线(Energy distribution curves, EDCs),记录于K点和K'点的不等价能谷^[77];(i)中心对称结构材料2H-MoS₂和2H-WSe₂在K点处的自旋分辨EDCs^[77];(j)2H相MoS₂与3R相MoS₂的极化率 ρ 随层数的变化关系^[77]

Fig.7 Optical properties of spiral structures. (a)Second-harmonic signals of four typical spiral structures^[57]. (b)Second-harmonic intensity distribution of triangular spiral structures^[57]. (c)Second-harmonic intensity distribution of supertwisted triangular spiral structures^[57]. (d)Second-harmonic intensity distribution of hexagonal spiral structures^[57]. (e)Second-harmonic intensity distribution of supertwisted hexagonal spiral structures^[57]. (f)AFM and SHG polarization plots of the triangular spiral structures at different positions^[61]. (g)SHG polarization map of the supertwisted triangular spiral structure^[61]. (h)Spin-resolved energy distribution curves(EDCs) of the 3R-phase MoS₂ spinning along the z-axis direction, recorded at the K-points and K'-points of the unequal energy valleys^[77]. (i)Spin-resolved EDCs of the centrosymmetric structured materials 2H-MoS₂ and 2H-WSe₂ at K-points^[77]. (j)The difference between the 2H-phase MoS₂ and 3R-phase MoS₂ polarizabilities ρ versus the number of layers^[77]

此形成鲜明对比的是,2H-MoS₂与2H-WSe₂在K点价带顶的极化程度显著降低,其自旋向上与自旋向下分量几乎完全简并,如图7(i),这一实验结果与理论预期高度吻合。螺旋MoS₂的极化度基本不随层数变化,表现出稳定的谷极化特性;而2H型MoS₂的极化度则随层数增加快速减小,如图7(j)所示^[77]。光学活性表示控制光偏振的能力,可分为圆二色性和圆双折射效应。Barman等通过PL圆二色性研究证实螺旋WS₂在低温条件下采用近共振圆偏振激发时,由于螺旋WS₂结构中层间与谷内散射的抑制,表现出高达 $\sim(94\pm4)\%$

的谷极化度且与层数无关,同样展现出非层数依赖的特性,这一现象与螺旋MoS₂的层厚无关的谷极化特征具有一致性^[78]。进一步证实了二维螺旋结构在谷电子学应用中具有独特的优势,为谷电子学从基础研究迈向实际应用奠定了材料基础。

目前,通过调控位错数量、位错夹角与衬底平整度制备的四种典型螺旋结构(三角螺旋、扭曲三角螺旋、六角螺旋、扭曲六角螺旋)均展现出独特的光学特性,例如三角螺旋表现出强SHG效应,而扭曲三角螺旋则呈现SHG强度随层数周期性振荡的现象。然而,当前研究仍存在局限,理论研

究表明,具有特定转角的多层 TMDs 结构所引入的几何相位可补偿随厚度增加的相位失配,从而实现 SHG 的相干增强,但这通常要求材料具备相当的厚度^[79]。扭曲三角螺旋结构虽引入了层间扭转角,但由于其现有层厚较薄,尚未能观测到理论预测的 SHG 增强效应。因此,未来一个重要的方向是增加扭曲三角螺旋的层厚,利用相位匹配机制来显著提升其 SHG 强度^[79]。同时,将螺旋材料集成到纳米光子结构(如等离子体纳米结构或光学微腔)中,利用局域场增强效应放大其固有的非线性光学响应,也是一个极具前景的策略。此外,深入研究螺旋结构产生的莫尔势对激子(包括层间激子)的形成、输运、谷动力学及发光特性的影响,并探索利用螺旋结构调控激子-光子强耦合等量子光学现象,将极大地拓展该领域的认知边界^[80-81]。最终,基于螺旋结构独特的非线性光学、偏振敏感特性及潜在的谷电子学特性,有望开发出新型光学调制器、频率转换器、偏振敏感探测器、量子光源、谷电子器件等一系列创新应用。

3.3 螺旋结构电学性质

螺旋莫尔超晶格同样展现出优异的电学特性。二维阶梯金字塔型(多层堆垛)结构由于原子层在空间上具有不连续性从而导致存在层间势垒,这种结构特性导致电子在传输过程中需要通过层间跳跃的方式进行,因此电子传输效率较低,表现出较差的垂直电导率,这一行为成为制约其在先进器件应用进程中的关键因素。而螺旋结构很好地解决了这一问题,位错形成的连续层间通道消除了层间势垒,电子可直接沿螺旋轨道传输,这使得其在垂直方向上具有更高的电子迁移效率^[43,82]。Wu 等对螺旋 SnSe₂ 器件进行了光学与光电子学测量,发现螺旋 SnSe₂ 的光电探测器表现出 0.48 A·W⁻¹ 的高响应度以及 17 μs(上升时间)和 45 μs(下降时间)的超快响应时间,如图 8(a)所示^[45]。同样,在螺旋 TMDs 和螺旋石墨烯材料中,研究人员通过实验测量证实了这种优异的垂直电导率^[65,66,83]。Yuan 等使用导电 AMF 分别测量了阶梯金字塔型(图 8(b))与螺旋金字塔型(图 8(c))的 MoS₂ 中心区域与边缘区域的垂直电导率^[66]。通过对比发现螺旋 MoS₂ 中心部分的电导比阶梯 MoS₂ 中心部分的电导高一个数量级以上,并且与阶梯 MoS₂ 边缘部分的电导处于同一数量级,这证明螺旋结构极大地提升了垂直方向的电子迁移效率。同样,

Wang 等发现螺旋石墨烯的电阻率是相同厚度高定向热解石墨(Highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)的三分之二,同样表明螺旋结构的连续电子通道提高了其电子输运性能,如图 8(d)所示^[83]。值得注意的是,螺旋结构同样能够为光生载流子提供传输通道,提升光电性能。在微秒级时间尺度内,螺旋结构的光响应速度明显更快,为高速、高性能和高效率的光电探测器的发展带来了很大的希望^[35,45]。

此外,由于层间转角的存在,超扭曲螺旋结构展示出量子几何、拓扑与光-物质相互作用的新关联,这种关联突破二维莫尔系统的局限,开辟了光诱导拓扑量子现象的新路径。Ji 等在超扭曲螺旋 WS₂ 中发现,由于层间连续扭转角引发的光旋霍尔效应,在超扭曲体系中发现一种对光学偏振高度敏感的本征霍尔响应,光电子测量方式如图 8(e)所示,测量得出其霍尔光电压与光的线偏振和圆偏振态显著相关,如图 8(f)所示^[84]。这一发现拓展了二维螺旋材料的量子几何领域的研究,不仅架起了二维螺旋莫尔材料与转角电子学的桥梁,更是转角电子学从二维到三维的维度跨越,标志着低维量子材料的操控从平面向立体空间的转变。

综上,二维螺旋莫尔材料凭借其连续的电子通道展现出优异的电学特性,不仅显著提升了电子及光生载流子的输运速率,更为高效光电器件的研发提供了关键的材料支撑。然而,二维螺旋莫尔材料的制备技术仍存在明显瓶颈,目前螺旋结构的尺寸多局限于微米级范围,晶圆级螺旋结构的均匀生长尚未实现,极大地限制了其规模化应用潜力。因此,通过开发选区外延或模板辅助自组装技术,实现螺旋结构阵列化生长是未来研究的核心方向,有望推动该材料在 3D 集成电路与柔性光电芯片中的应用。

3.4 螺旋结构催化性质

螺旋莫尔超晶格显著提升了材料的催化性能。螺旋结构通过位错线连接了大量的活性边缘位点,从而具有优异的催化性能。在析氢反应中,堆垛结构由于层间存在不可避免的势垒,电子需通过层间跳跃的方式进行传输,如图 9(a)所示,螺旋结构电子可沿螺旋轨道直接传输,如图 9(b)所示。研究人员通过电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)技术研究在电催化析氢反应(Hydrogen evolution reaction, HER)过

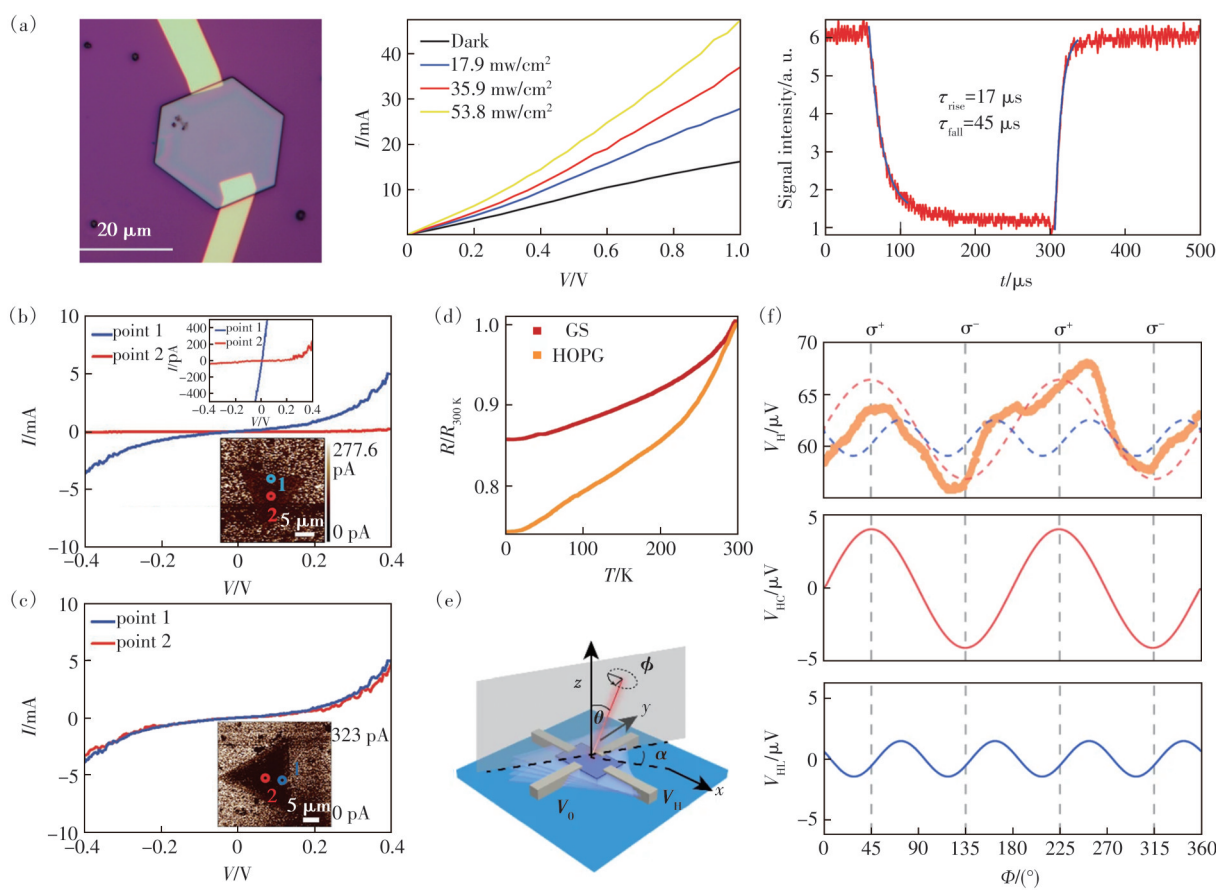


图 8 螺旋结构电学性质。(a)螺旋 SnSe_2 器件的光学图像,有无光照下的 I - V 曲线以及螺旋 SnSe_2 在微秒范围内的上升和下降时间^[45]; (b)~(c)阶梯金字塔和螺旋金字塔 MoS_2 在两个位置测量的 I - V 曲线,插图是在恒定偏置 0.5 V 下获得的相应电流图像^[66]; (d)螺旋石墨烯(红色)和 HOPG(橙色)的归一化电阻与温度的关系^[83]; (e)霍尔效应光电测量示意图^[84]; (f)霍尔电压 V_H 随 φ 变化的关系($V_0=1$ V),数据以黄色点表示。图中的红线是对霍尔电压中与圆偏振相关部分(即 V_{HC})的拟合曲线,蓝线是对霍尔电压中与线偏振相关部分(即 V_{HL})的拟合曲线。这两条拟合曲线以虚线形式添加到上图中,为便于说明,添加了一个任意偏移量^[84]

Fig.8 Electrical properties of the spiral structure. (a)Optical images of the spiral SnSe_2 device with and without illumination of the I - V curves and the rise and fall time of the spiral SnSe_2 in the microsecond range^[45]. (b)~(c) I - V curves of the stepped pyramid and spiral pyramid MoS_2 measured at two positions, and inset is the corresponding current image obtained at a constant bias of 0.5 V^[66]. (d)Spiral graphene (red) and HOPG (orange) normalized resistance *versus* temperature^[83]. (e)Schematic of Hall effect photovoltaic measurements^[84]. (f)Hall voltage V_H *versus* φ ($V_0=1$ V), with the data indicated by yellow dots. The red line in the figure is a curve fitted to the portion of the Hall voltage associated with circular polarization(*i. e.*, V_{HC}). The blue line in the figure is a fit to the portion of the Hall voltage associated with line polarization(*i. e.*, V_{HL}). These two fitted curves are added to the above figure as dashed lines, with an arbitrary offset added for illustration^[84]

程中螺旋结构与堆垛结构的 MoS_2 中电荷转移和氢吸附行为,在 EIS 奈奎斯特图(Nyquist)中得到两种结构表面电荷转移电阻(R_{ct}),如图 9(c)所示。螺旋结构 MoS_2 的电荷转移电阻($R_{ct}=656 \Omega$)明显低于层状结构 MoS_2 ($R_{ct}\approx 1203 \Omega$),这表明螺旋结构导电性和电荷转移性能比层状结构更加优异。除此之外,螺旋金字塔的锥形形态为 HER 提供了丰富的边缘作为高活性位点^[66]。

除了边缘位点,空位也被认为是 TMDs 的活性位点。多个研究小组报道了化学气相沉积生长区域中存在的缺陷,以及这些空位导致的催化性能的增强。Tong 等在螺旋 MoTe_2 中通过理论计算证明,螺旋金字塔边缘区域附近易形成 Te 空位,且具有更低的氢吸附自由能。当边缘存在 Te 空位时,与中心区域 Te 空位相比,氢吸附自由能由 0.36 eV 降为 0.24 eV,为 HER 提供了更多活性位

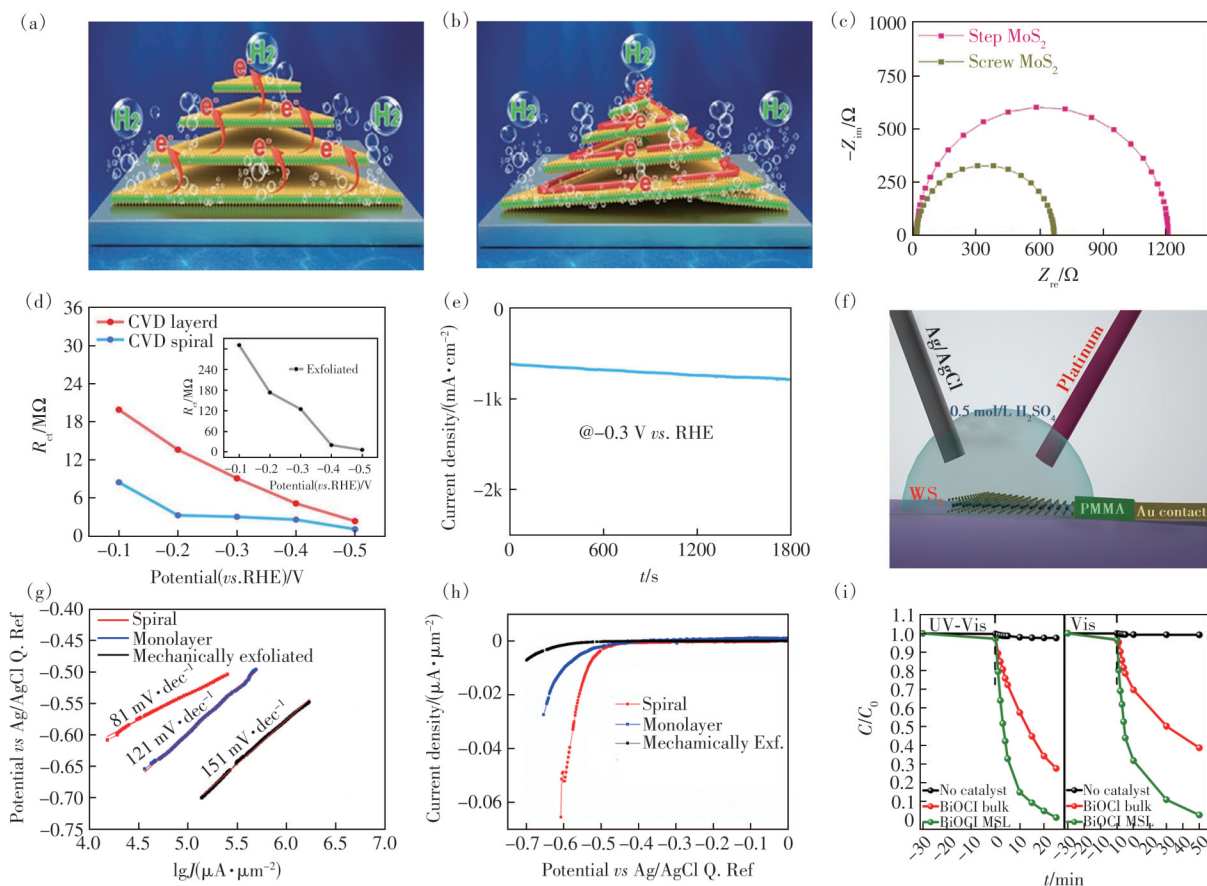


图9 螺旋结构催化性质。(a)阶梯金字塔 MoS_2 纳米板的电子转移示意图^[66];(b)螺旋金字塔 MoS_2 纳米板的电子转移示意图^[66];(c)螺旋金字塔和阶梯金字塔 MoS_2 的 EIS Nyquist 图^[66];(d)CVD 生长的螺旋以及层状 MoTe_2 不同过电位下电化学电位依赖性^[85];(e)时间依赖电流密度曲线^[85];(f)电催化测量的电化学微电池组件示意图^[65];(g)由螺旋、单层和机械剥离的 WS_2 纳米片获得极化曲线^[65];(h)由螺旋、单层和机械剥离的 WS_2 纳米片获得的 Tafel 图^[65];(i)罗丹明 B 在无催化剂、块状 BiOCl 以及螺旋 BiOCl 纳米片为催化剂时的光催化降解速率与时间的关系。负值时间表示光照射前的黑暗状态^[51]

Fig.9 Catalytic properties of spiral structure. (a)Schematics of electron transfer in step pyramid MoS_2 nanoplates^[66]. (b)Schematics of electron transfer in spiral pyramid MoS_2 nanoplates^[66]. (c)EIS Nyquist plots of spiral pyramid and step pyramid MoS_2 ^[66]. (d)Electrochemical potential dependence of CVD-grown spiral and layered MoTe_2 at different overpotentials^[85]. (e)Time-dependent current density curve. (f)Schematic diagram of the electrochemical microcell assembly used for electrocatalytic measurements. (g)Polarization curves obtained from spiral, monolayer, and mechanically exfoliated WS_2 nanoplates^[65]. (h)Tafel plots obtained from spiral, monolayer, and mechanically exfoliated WS_2 nanoplates^[65]. (i)Photocatalytic degradation rate of Rhodamine B versus time without catalyst and with BiOCl bulk, spiral BiOCl NPs as catalysts. Negative time indicates the state of darkness before the light is irradiated^[51]

点^[85]。同时,通过不同电化学电位下 MoTe_2 微电极的 Nyquist 图,对比层状结构,螺旋结构表现出更低的电荷转移电阻,从电荷转移和氢吸附角度进一步验证了螺旋结构的催化优势,如图 9(d)所示。此后,通过计时电流法在 -0.3 V (相对于可逆氢电极)的恒定电位下测试了催化剂的循环稳定性。螺旋状 MoTe_2 的初始电流密度在 30 min 内保持稳定,这一循环耐久性在已报道的电催化微器件中表现突出,如图 9(e)所示。同时,HER 测试后的光

学显微镜、AFM、SHG 和拉曼光谱表征结果显示,催化剂的形貌、层间堆叠结构和晶相均未发生明显变化,证实了 HER 过程中的结构稳定性。

此外,研究人员将螺旋 WS_2 与单层、普通的 2H 堆叠多层 WS_2 进行了对比。Shaijumon 等^[65]采用标准光刻技术制备了微电池器件,如图 9(f)所示,对不同结构的 WS_2 进行了电化学测量,发现螺旋 WS_2 通过位错线连接大量边缘位点形成高密度活性位点,具有更低的塔菲尔 (Tafel) 斜率和起

始电位。这为析氢反应提供了更强的电催化性能,如图 9(g)、9(h)所示^[65]。在螺旋莫尔 WS_2 中,其催化性能的提升则是由于 SMS 使得能带结构改变,电子轨道耦合增强。Xie 等通过密度泛函理论计算发现,螺旋莫尔 WS_2 中不同相的势垒相较于正常堆叠的 WS_2 双层有所降低,这是电子轨道耦合变强的体现,意味着电子在层间转移更容易,也是其催化性能提高的关键因素^[66]。同时, SMS 的形成也可以调节螺旋结构的光电子性质,从而提高光催化性能。与传统的块状 BiOCl 相比,螺旋结构 BiOCl 在可见光区域表现出显著更高的光催化效率。在模拟空气质量 1.5G 的太阳辐照下,螺旋结构 BiOCl 在 25 min 内的降解效率达到 99% (在可见光照射下 50 min 同样可以达到该效率),而块状 BiOCl 的降解效率仅为 73% (在可见光照射下为 62%),如图 9(i)所示。这种增强的光催化效率归因于莫尔超晶格调节带隙降至 2.60 eV,提高了其在可见光区域的光捕获效率,并且其光生电荷分离效率增加,延长了载流子寿命^[51]。综上所述,螺旋莫尔超晶格为研究缺陷工程的催化性能提供了一个十分具有前景的平台,而非单一依赖层数减薄或缺陷类型调控,有助于推动催化性能的提升与优化。

二维螺旋材料独特的层间螺旋构型、较大的比表面积以及丰富的边缘活性位点,使其在催化过程中展现出优异的性能,为基础催化研究提供了广阔的空间。然而,受限于表征技术分辨率不足及催化机理本身的复杂性,目前对其催化机理的研究仍有待提高。一方面,原子级分辨率的缺乏难以精确定位原子尺度的活性位点(如缺陷与空位);另一方面,也难以直接观测活性位点的实时动态行为(如氢吸附态的演化过程)。因此,需要发展先进的原位表征技术以实现催化过程的实时动态观测,并发展多尺度理论模拟方法以揭示催化反应的本质规律。这些协同努力将推动二维螺旋莫尔材料在催化领域的基础研究与实际应用迈向新台阶。

二维螺旋莫尔材料凭借其独特的几何结构与衍生物理性质,在力学、光学、电学、催化等多个领域展现出不可替代的应用潜力,具备广阔的多维发展前景。未来的发展需双轨并进:一方面,通过精确调控制备参数(如层间堆叠模式、转角角度及缺陷密度等),着力突破其在器件集成中的关键瓶

颈,为规模化应用奠定坚实的材料基础;另一方面,持续深化对其核心物理性质(如光与物质强相互作用、非线性光学响应、量子几何特性等)的基础研究^[86],以及在超高灵敏度光探测器(如单光子探测)、量子比特载体(如能谷量子比特)及高效光催化剂等前沿器件方向实现突破性进展,从而有力推动信息技术、新能源及量子科技等领域的技术革新^[87]。

4 总结与展望

当前正处于转角电子学的快速发展阶段,对此 SMS 展现出广阔的研究价值和应用潜力,目前已成功制备出螺旋石墨烯以及螺旋 TMDs 等多种螺旋莫尔材料。在实验上系统揭示了螺旋结构诱导的独特性质,包括机械应力效应、强大的 SHG 响应、螺旋电子运输特性以及边缘活性催化等。SMS 的突破性进展不仅为其他螺旋莫尔材料的研究开辟了新路径,通过重构电子的能带对称性、拓扑性以及关联强度,进一步为探索新量子现象和开发功能器件提供了理想平台,并引领下一个“摩尔时代”半导体材料的发展。鉴于螺旋莫尔材料的四维可调制备,实现先进的材料制备技术以按需合成 SMS 是当前的主要研究方向之一。虽然堆叠莫尔体系的转角特性已被广泛研究,但是其结构存在不均匀性以及层间耦合较弱,与之对比 SMS 展现出显著优势,具有更强的层间耦合以及更加丰富的电子关联效应。因此,探索 SMS 的新奇特性以及器件应用是另一个主要研究方向之一。在光电领域, SMS 体系中具有丰富的莫尔激子,不仅保留了其自旋-谷锁定、强库仑作用、长寿命、谷极化等本征特性,同时还具有转角依赖的特点,包括可调的光学性质和电子行为,已成为该领域的重要研究方向^[88-89]。另外,莫尔激子的特性为高性能半导体激光器、单光子发射器阵列、纠缠光子源以及多功能可调平台提供了机会,拓宽了转角电子学器件的潜在应用。基于螺旋莫尔材料的最新研究进展表明,该领域正处于蓬勃发展阶段。持续探索 SMS 的新奇特性及深层物理机制,有望推动螺旋莫尔材料器件向智能化、集成化方向发展。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250170>

参 考 文 献:

- [1] XIAO Y, LIU J L, FU L. Moiré is more: access to new properties of two-dimensional layered materials [J]. *Matter*, 2020, 3(4): 1142-1142.
- [2] CAO Y, FATEMI V, FANG S A, *et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices [J]. *Nature*, 2018, 556(7699): 43-50.
- [3] XU Y, LIU S, RHODES D A, *et al.* Correlated insulating states at fractional fillings of Moiré superlattices [J]. *Nature*, 2020, 587(7833): 214-218.
- [4] HUANG X, WANG T M, MIAO S N, *et al.* Correlated insulating states at fractional fillings of the WS₂/WSe₂ Moiré lattice [J]. *Nat. Phys.*, 2021, 17(6): 715-719.
- [5] REGAN E C, WANG D Q, JIN C H, *et al.* Mott and generalized Wigner crystal states in WSe₂/WS₂ Moiré superlattices [J]. *Nature*, 2020, 579(7799): 359-363.
- [6] XU F, CHANG X M, XIAO J Y, *et al.* Interplay between topology and correlations in the second Moiré band of twisted bilayer MoTe₂ [J]. *Nat. Phys.*, 2025, 21(4): 542-548.
- [7] PAN H, XIE M, WU F, *et al.* Topological phases in AB-stacked MoTe₂/WSe₂: Z₂ topological insulators, Chern insulators, and topological charge density waves [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2022, 129(5): 056804.
- [8] WANG X, XIAO C X, PARK H, *et al.* Light-induced ferromagnetism in Moiré superlattices [J]. *Nature*, 2022, 604(7906): 468-473.
- [9] SHARPE A L, FOX E J, BARNARD A W, *et al.* Emergent ferromagnetism near three-quarters filling in twisted bilayer graphene [J]. *Science*, 2019, 365(6453): 605-608.
- [10] LV M, SUN X Z, CHEN Y, *et al.* Spatially resolved polarization manipulation of ferroelectricity in twisted hBN [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(51): 2203990.
- [11] HASSAN Y, SINGH B, JOE M, *et al.* Twist-controlled ferroelectricity and emergent multiferroicity in WSe₂ bilayers [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(46): 2406290.
- [12] HUANG X Y, HAN X, DAI Y Y, *et al.* Recent progress on fabrication and flat-band physics in 2D transition metal dichalcogenides Moiré superlattices [J]. *J. Semicond.*, 2023, 44(1): 011901.
- [13] 王鹏, 傅其栋, 李雨芮, 等. 光子莫尔晶格的研究进展 [J]. *中国光学*, 2021, 14(4): 986-997.
WANG P, FU Q D, LI Y R, *et al.* Research developments on photonic Moiré lattices [J]. *Chin. Opt.*, 2021, 14(4): 986-997. (in Chinese)
- [14] ZHENG H H, GUO H L, CHEN S L, *et al.* Strong interlayer coupling in twisted transition metal dichalcogenide Moiré superlattices [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(16): 2210909.
- [15] ZHAO Y Z, ZHANG C Y, KOHLER D D, *et al.* Supertwisted spirals of layered materials enabled by growth on non-Euclidean surfaces [J]. *Science*, 2020, 370(6515): 442-445.
- [16] MENG F, MORIN S A, FORTICAUX A, *et al.* Screw dislocation driven growth of nanomaterials [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46(7): 1616-1626.
- [17] ZHU J, PENG H L, MARSHALL A F, *et al.* Formation of chiral branched nanowires by the Eshelby twist [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3(8): 477-481.
- [18] HIRTH J P, LOTHE J, MURA T. Theory of dislocations (2nd ed.) [J]. *J. Appl. Mech.*, 1983, 50(2): 476-477.
- [19] BURTON W K, CABRERA N, FRANK F C. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces [J]. *Philos. Trans. Roy. A: Math., Phys. Eng. Sci.*, 1997, 243(866): 299-358.
- [20] BURTON W K, CABRERA N, FRANK F C. Role of dislocations in crystal growth [J]. *Nature*, 1949, 163(4141): 398-399.
- [21] MORIN S A, BIERMAN M J, TONG J, *et al.* Mechanism and kinetics of spontaneous nanotube growth driven by screw dislocations [J]. *Science*, 2010, 328(5977): 476-480.
- [22] ZHAO Y Z, JIN S. Stacking and twisting of layered materials enabled by screw dislocations and non-Euclidean surfaces [J]. *Acc. Mater. Res.*, 2022, 3(3): 369-378.
- [23] MORIN S A, FORTICAUX A, BIERMAN M J, *et al.* Screw dislocation-driven growth of two-dimensional nanoplates [J]. *Nano Lett.*, 2011, 11(10): 4449-4455.

- [24] LIU Y, WANG J, KIM S, *et al.* Helical van der Waals crystals with discretized Eshelby twist [J]. *Nature*, 2019, 570(7761): 358-362.
- [25] MENG F, MORIN S A, JIN S. Rational solution growth of α -FeOOH nanowires driven by screw dislocations and their conversion to α -Fe₂O₃ nanowires [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(22): 8408-8411.
- [26] LAU Y K A, CHERNAK D J, BIERMAN M J, *et al.* Formation of PbS nanowire pine trees driven by screw dislocations [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(45): 16461-16471.
- [27] MORIN S A, JIN S. Screw dislocation-driven epitaxial solution growth of ZnO nanowires seeded by dislocations in GaN substrates [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(9): 3459-3463.
- [28] HACIALIOGLU S, MENG F, JIN S. Facile and mild solution synthesis of Cu₂O nanowires and nanotubes driven by screw dislocations [J]. *Chem. Commun.*, 2012, 48(8): 1174-1176.
- [29] SUN Y, FUGE G M, FOX N A, *et al.* Synthesis of aligned arrays of ultrathin ZnO nanotubes on a Si wafer coated with a thin ZnO film [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(20): 2477-2481.
- [30] LI Q C, KUMAR V, LI Y, *et al.* Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions [J]. *Chem. Mater.*, 2005, 17(5): 1001-1006.
- [31] RODENBÜCHER C, BITTKAU K, BIHLMAYER G, *et al.* Mapping the conducting channels formed along extended defects in SrTiO₃ by means of scanning near-field optical microscopy [J]. *Sci. Rep.*, 2020, 10(1): 17763.
- [32] KIM S I, LEE K H, MUN H A, *et al.* Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics [J]. *Science*, 2015, 348(6230): 109-114.
- [33] TENG H H, DOVE P M, ORME C A, *et al.* Thermodynamics of calcite growth: baseline for understanding biomineral formation [J]. *Science*, 1998, 282(5389): 724-727.
- [34] SONG S H, WANG L, QU Y Q, *et al.* Classical spiral growth mechanism of azilsartan form I revealed by *in situ* atomic force microscopy [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2024, 24(3): 1319-1327.
- [35] CHEN L, LIU B L, ABBAS A N, *et al.* Screw-dislocation-driven growth of two-dimensional few-layer and pyramid-like WSe₂ by sulfur-assisted chemical vapor deposition [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(11): 11543-11551.
- [36] FORTICAUX A, DANG L N, LIANG H F, *et al.* Controlled synthesis of layered double hydroxide nanoplates driven by screw dislocations [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(5): 3403-3409.
- [37] MADOUNE Y, YANG D B, AHMED Y, *et al.* PVD growth of spiral pyramid-shaped WS₂ on SiO₂/Si driven by screw dislocations [J]. *Front. Chem.*, 2023, 11: 1132567.
- [38] ZHANG L M, LIU K H, WONG A B, *et al.* Three-dimensional spirals of atomic layered MoS₂ [J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(11): 6418-6423.
- [39] SARMA P V, PATIL P D, BARMAN P K, *et al.* Controllable growth of few-layer spiral WS₂ [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(1): 376-382.
- [40] SUN H B, KONG X, PARK H, *et al.* Spiral growth of adlayer graphene [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(12): 2107587.
- [41] TAY R Y, PARK H J, LIN J, *et al.* Concentric and spiral few-layer graphene: growth driven by interfacial nucleation vs screw dislocation [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(19): 6858-6866.
- [42] PARK H J, TAY R Y, WANG X, *et al.* Double-spiral hexagonal boron nitride and shear strained coalescence boundary [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(7): 4229-4236.
- [43] WANG X Z, SHANG Q Y, ZHANG F, *et al.* Water-assisted growth of twisted 3R-stacked MoSe₂ spirals and its dramatically enhanced second harmonic generations [J]. *Small*, 2023, 19(34): 2301828.
- [44] LIN X Q, LIU Y Y, WANG K, *et al.* Hybrid three-dimensional spiral WSe₂ plasmonic structures for highly efficient second-order nonlinear parametric processes [J]. *Research*, 2018, 2018: 4164029.
- [45] WU J J, HU Z L, JIN Z H, *et al.* Spiral growth of SnSe₂ crystals by chemical vapor deposition [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2016, 3(16): 1600383.
- [46] CHANG Y R, HIGASHITARUMIZU N, KAWAMOTO H, *et al.* Atomic-step-induced screw-dislocation-driven spiral growth of SnS [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(1): 186-194.
- [47] XIA J, ZHU D D, WANG L, *et al.* Large-scale growth of two-dimensional SnS₂ crystals driven by screw dislocations and application to photodetectors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25(27): 4255-4261.
- [48] ZHUANG A W, LI J J, WANG Y C, *et al.* Screw-dislocation-driven bidirectional spiral growth of Bi₂Se₃ nanoplates [J].

- Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(25): 6425-6429.
- [49] LEWIN M, MESTER L, SALTZMANN T, *et al.* Sb₂Te₃ growth study reveals that formation of nanoscale charge carrier domains is an intrinsic feature relevant for electronic applications [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, 1(12): 6834-6842.
- [50] LINK R, MARCUS G, CARROLL D. Solvothermal growth of Moiré superlattices in antimony telluride spiral-type nanoplates [J]. *Front. Mater.*, 2022, 9: 963775.
- [51] LIU L L, SUN Y H, CUI X Q, *et al.* Bottom-up growth of homogeneous Moiré superlattices in bismuth oxychloride spiral nanosheets [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 4472.
- [52] RICHETTA M, CIOTTA E, MONTANARI R, *et al.* Effect of Al substrate microstructure on layered double hydroxide morphology [J]. *J. Mater. Sci.*, 2019, 54(19): 12437-12449.
- [53] ZHANG Y, LIU Y, LIM K H, *et al.* Tin diselenide molecular precursor for solution-processable thermoelectric materials [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(52): 17063-17068.
- [54] DASGUPTA N P, SUN J W, LIU C, *et al.* 25th anniversary article: semiconductor nanowires-synthesis, characterization, and applications [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(14): 2137-2184.
- [55] FAN X P, ZHAO Y Z, ZHENG W H, *et al.* Controllable growth and formation mechanisms of dislocated WS₂ spirals [J]. *Nano Lett.*, 2018, 18(6): 3885-3892.
- [56] ZHAO Y Z, KONG X, SHEARER M J, *et al.* Chemical etching of screw dislocated transition metal dichalcogenides [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(18): 7815-7822.
- [57] CHEN J Y, BAI Y, QI M R, *et al.* Structure-dependent nonlinear optical effects in spiral WS₂ nanosheets [J]. *Adv. Mater.*, 2025, 37(7): 2415214.
- [58] SHEARER M J, SAMAD L, ZHANG Y, *et al.* Complex and noncentrosymmetric stacking of layered metal dichalcogenide materials created by screw dislocations [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(9): 3496-3504.
- [59] TONG T, CHEN R J, KE Y X, *et al.* Giant second harmonic generation in supertwisted WS₂ spirals grown in step-edge particle-induced non-euclidean surfaces [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(33): 21939-21947.
- [60] PENG J B, REN C X, ZHANG W L, *et al.* Spatially dependent electronic structures and excitons in a marginally twisted Moiré superlattice of spiral WS₂ [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(12): 21600-21608.
- [61] CI P, ZHAO Y Z, SUN M H, *et al.* Breaking rotational symmetry in supertwisted WS₂ spirals *via* Moiré magnification of intrinsic heterostrain [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(22): 9027-9035.
- [62] CHEN R, CAO J H, GEE S, *et al.* Growth and properties of dislocated two-dimensional layered materials [J]. *MRS Adv.*, 2020, 5(64): 3437-3452.
- [63] LY T H, PERELLO D J, ZHAO J, *et al.* Misorientation-angle-dependent electrical transport across molybdenum disulfide grain boundaries [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7: 10426.
- [64] KIM Y, LEE C S, SON S, *et al.* Spiral driven vertical conductivity in nanocrystalline graphene [J]. *Small*, 2023, 20(7): 2307186.
- [65] SARMA P V, KAYAL A, SHARMA C H, *et al.* Electrocatalysis on edge-rich spiral WS₂ for hydrogen evolution [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10448-10455.
- [66] SU M X, ZHOU W D, LIU L, *et al.* Micro eddy current facilitated by screwed MoS₂ structure for enhanced hydrogen evolution reaction [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(22): 2111067.
- [67] ESHELBY J D. Screw dislocations in thin rods [J]. *J. Appl. Phys.*, 1953, 24(2): 176-179.
- [68] JIN S, BIERMAN M J, MORIN S A. A new twist on nanowire formation: screw-dislocation-driven growth of nanowires and nanotubes [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1(9): 1472-1480.
- [69] ZHANG N, CARREZ P, SHAHSAVARI R. Screw-dislocation-induced strengthening-toughening mechanisms in complex layered materials: the case study of tobermorite [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(2): 1496-1506.
- [70] HUANG D M, WU X, CHANG K, *et al.* Strain effects in twisted spiral antimonene [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(19): 2301326.
- [71] YIN X B, YE Z L, CHENET D A, *et al.* Edge nonlinear optics on a MoS₂ atomic monolayer [J]. *Science*, 2014, 344(6183): 488-490.
- [72] JANISCH C, WANG Y X, MA D, *et al.* Extraordinary second harmonic generation in tungsten disulfide monolayers [J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4: 5530.

- [73] CHENG J X, JIANG T, JI Q Q, *et al.* Kinetic nature of grain boundary formation in As-grown MoS₂ monolayers [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(27): 4069-4074.
- [74] ZENG H L, LIU G B, DAI J F, *et al.* Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides [J]. *Sci. Rep.*, 2013, 3: 1608.
- [75] 江涛, 黄迪, 宋仁康, 等. 二维材料非线性光学显微 [J]. *光学精密工程*, 2022, 30(21): 2711-2736.
JIANG T, HUANG D, SONG R K, *et al.* Nonlinear optical microscopy in two-dimensional materials [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2022, 30(21): 2711-2736. (in Chinese)
- [76] FAN X P, JIANG Y, ZHUANG X J, *et al.* Broken symmetry induced strong nonlinear optical effects in spiral WS₂ nanosheets [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(5): 4892-4898.
- [77] SUZUKI R, SAKANO M, ZHANG Y J, *et al.* Valley-dependent spin polarization in bulk MoS₂ with broken inversion symmetry [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9(8): 611-617.
- [78] BARMAN P K, SARMA P V, SHAIJUMON M M, *et al.* High degree of circular polarization in WS₂ spiral nanostructures induced by broken symmetry [J]. *Sci. Rep.*, 2019, 9(1): 2784.
- [79] HONG H, HUANG C, MA C J, *et al.* Twist phase matching in two-dimensional materials [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2023, 131(23): 233801.
- [80] 苏照贤, 姚恩旭, 黄玲玲, 等. 二维人工超材料的光学拓扑性质 [J]. *中国光学*, 2021, 14(4): 955-967.
SU Z X, YAO E N, HUANG L L, *et al.* Optical topological characteristics of two dimensional artificial metamaterials [J]. *Chin. Opt.*, 2021, 14(4): 955-967. (in Chinese)
- [81] 陈果阳, 徐佳俊, 闫家旭, 等. 莫尔超晶格中的转角光子学研究进展 [J]. *发光学报*, 2025, 46(8): 1384-1397.
CHEN G Y, XU J J, YAN J X, *et al.* Research progress on twistoptics in Moiré superlattices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(8): 1384-1397. (in Chinese)
- [82] LY T H, ZHAO J, KIM H, *et al.* Vertically conductive MoS₂ spiral pyramid [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(35): 7723-7728.
- [83] WANG Z J, KONG X, HUANG Y, *et al.* Conversion of chirality to twisting *via* sequential one-dimensional and two-dimensional growth of graphene spirals [J]. *Nat. Mater.*, 2024, 23(3): 331-338.
- [84] JI Z R, ZHAO Y Z, CHEN Y C, *et al.* Opto-twistronic Hall effect in a three-dimensional spiral lattice [J]. *Nature*, 2024, 634(8032): 69-73.
- [85] TONG X P, ZHAO Y, ZHUO Z W, *et al.* Dual-regulation of defect sites and vertical conduction by spiral domain for electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(7): e202112953.
- [86] 郑嘉璐, 戴志高, 胡光维, 等. 范德华尔斯材料在转角光学中的研究进展 [J]. *中国光学*, 2021, 14(4): 812-822.
ZHENG J L, DAI Z G, HU G W, *et al.* Twisted van der Waals materials for photonics [J]. *Chin. Opt.*, 2021, 14(4): 812-822. (in Chinese)
- [87] 古杰, 马立国. 莫尔晶格中的激子绝缘体 [J]. *物理学报*, 2023, 72(6): 067101.
GU J, MA L G. Exciton insulator in a Moiré lattice [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2023, 72(6): 067101. (in Chinese)
- [88] 张世豪, 解博, 彭然, 等. 莫尔石墨烯体系的新奇电学性质 [J]. *物理学报*, 2023, 72(6): 067302.
ZHANG S H, XIE B, PENG R, *et al.* Novel electrical properties of Moiré graphene systems [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2023, 72(6): 067302. (in Chinese)
- [89] 何大伟, 赵辉, 王永生. 二维材料及其异质结构中载流子动力学过程研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(7): 1273-1286.
HE D W, ZHAO H, WANG Y S. Research progress on photocarrier dynamics in two-dimensional materials and their heterostructures [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(7): 1273-1286. (in Chinese)



乔一丹(2000-),女,山西临汾人,硕士研究生,2022年于山西大同大学获得学士学位,主要从事纳米材料的制备及其性能的研究。
E-mail: lk250516@163.com



樊晓鹏(1988-),男,山西阳泉人,博士,副教授,博士生导师,2017年于湖南大学获得博士学位,主要从事二维莫尔材料的合成及其新奇光电性质的研究。
E-mail: xiaopengfan@tyut.edu.cn