

类石墨烯锗烯研究进展

秦志辉

Recent progress of graphene-like germanene

Qin Zhi-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 216802 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.216802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于毫米级单晶石墨烯的倍频器性能研究

Gigahertz frequency doubler based on millimeter-scale single-crystal graphene

物理学报.2017, 66(21): 217305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217305>

硅烯中受电场调控的体能隙和朗道能级

Electric field controlled energy gap and Landau levels in silicene

物理学报.2015, 64(8): 087302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087302>

一维石墨烯超晶格上的氢吸附

Hydrogen adsorption on one-dimensional graphene superlattices

物理学报.2014, 63(19): 197301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197301>

单层与双层石墨烯的光学吸收性质研究

Optical absorptions in monolayer and bilayer graphene

物理学报.2013, 62(18): 187301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.187301>

旋转双层石墨烯的电子结构

Electronic structure of twisted bilayer graphene

物理学报.2013, 62(15): 157302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.157302>

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

类石墨烯锗烯研究进展*

秦志辉†

(湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

(2017年8月5日收到; 2017年9月12日收到修改稿)

近年来, 伴随石墨烯研究的深入开展, 考虑到兼容半导体工业, 构筑类石墨烯锗烯并探究其奇特电学性质已成为凝聚态物理领域的研究前沿. 本文首先简要介绍了锗烯这一全新二维体系的理论研究进展, 包括锗烯的几何结构、电子结构及其调控以及它们之间的关系. 理论研究表明, 因最近邻原子间距大, 锗烯比硅烯更难构筑, 实验上构筑锗烯颇具挑战性. 针对这一问题, 介绍了实验上制备锗烯的一些进展, 重点介绍了金属表面外延制备锗烯, 并对本征锗烯的制备及其在未来纳电子学器件的潜在应用做出了展望.

关键词: 锗烯, 石墨烯, 电子结构, 扫描隧道显微术

PACS: 68.43.Hn, 73.22.Pr, 73.22.-f, 68.37.Ef

DOI: 10.7498/aps.66.216802

1 引言

石墨烯因其六角蜂窝结构的晶格对称性而展现出许多卓越的物理性质^[1], 自2004年被英国科学家 Geim 和 Novoselov 发现并作为第一种真正意义上的二维材料呈现在人们的面前以来^[2], 已经成为凝聚态材料与物理^[3,4]、催化^[5]、能源^[6]、光电子^[7]等领域的研究热点. 然而, 受六重对称性的保护, 石墨烯在没有自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 作用下, 其电子能带是无能隙的. 即使考虑 SOC 作用, 它的能隙尽管能够打开, 但仅为 μeV 量级^[8], 对其在纳电子学中的应用是很不利的, 比如无法实现“开”与“关”两种状态, 无法用于二进制逻辑操作.

早在1994年, Takeda 和 Shiraishi^[9] 基于密度泛函理论研究提出与碳同IV族的硅和锗可形成翘曲的蜂窝结构, 但并未引起研究人员的关注. 近几年来, 伴随石墨烯研究的深入开展, 硅和锗的类石墨烯的单质二维原子晶体也逐渐成为研究前沿^[10]. 2007年, Guzmán-Verri 和 Lew Yan Voon^[11] 采用

紧束缚理论提出硅可形成类似石墨烯的单原子蜂窝状结构且在布里渊区的 K 和 K' 同样具有狄拉克锥并首次将其命名为硅烯. 2009年, Cahangirov 等^[12] 理论上指出低翘曲 ($< 1 \text{ \AA}$) 结构的硅烯和锗烯相比其高翘曲结构更加稳定, 可形成 sp^2 和 sp^3 杂化轨道混合的情况, 其中 sp^2 杂化轨道使其具有与石墨烯类似的狄拉克型电子结构, 其布里渊区同样有六个线性色散的狄拉克锥. 然而, 同一年, Lebègue 和 Eriksson^[13] 理论研究指出硅原子可以形成稳定的平面蜂窝状结构, 且具有类石墨烯的狄拉克型电子结构, 但是平面结构的锗烯则呈现金属性, 不具有狄拉克型电子结构. 该结论被 Houssa 等^[14,15] 进一步的理论研究所证实. 然而, 2011年 Yao 等^[16,17] 理论研究证实二维硅烯和锗烯都倾向形成低翘曲结构而不是平面结构, 且电子结构计算表明二维六角锗烯因其翘曲结构而具有相比硅烯 (1.55 meV) 更大的 SOC 能隙 (23.9 meV), 更容易实现量子自旋霍尔效应的观测 (277 K). 2012年, 研究人员先后在实验室中成功制备出单层硅烯 (具体见“3 锗烯制备”), 证明了理论预言的二维硅烯原子晶体的确存在. 2015年, 研究人员采用三明治封装首

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CBA01600) 和国家自然科学基金 (批准号: 11574350) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhqin@hnu.edu.cn; zhqin@wipm.ac.cn

次实现了原子级硅烯场效应晶体管的构筑,但由于其不稳定性,只存在了几分钟^[18].

伴随硅烯的发展,考虑到理论预言锗烯具有比硅烯更大的SOC能隙以及与现有的硅基半导体工业的兼容性,研究人员逐渐关注锗的类石墨烯二维单质原子晶体——锗烯,并探究其非同寻常的电子学性质. 基于此,本文介绍了锗烯的翘曲结构、电子能带结构及其调控,实验上制备锗烯的方法并展望了其在未来的自旋电子学和纳电子学器件等领域潜在的应用前景.

2 锗烯物性

2.1 翘曲结构与电子结构

自从理论预言存在稳定的自由锗烯^[12]以来,研究人员采用基于密度泛函理论维也纳从头计算模拟软件包(VASP),运用投影缀加波法和广义梯度近似等,理论研究了有关锗烯的几何与电子结构性质^[14,19–21].

Si与Ge和C同属IV主族,具有相似的电子组态,其核外四电子占据s, p轨道. 锗烯同硅烯、石墨烯一样,均可形成蜂窝状结构. 然而, C→Si→Ge原子数增加,离子半径增大,原子核外电子运动的相对论效应增强,由其组成的蜂窝状结构的面内最近邻原子间距 d 、晶格常数 $a(= \sqrt{3}d)$ 以及翘曲度 Δ 增加. 众所周知,石墨烯具有平面的蜂窝状结构. 石墨烯中 p_z 轨道形成 π 键, s, p_x , p_y 轨道形成 σ 键, π 键与 σ 键垂直而互相不耦合. 相比石墨烯,锗烯中由于Ge—Ge原子之间较大的成键间距削弱了其 π 电子交叠, (π/π^*)成键极大地减弱^[19], π - π 相互作用比石墨烯中弱. 而非平面结构中的 p_z 轨道与 sp^2

轨道间夹角减小导致 π - σ 相互耦合作用加强,形成以 sp^2 为主、 sp^2 和 sp^3 杂化轨道混合的情况,通过由平面结构的 D_{6h} 点群降低到 D_{3d} 点群对称形成翘曲结构(如图1所示)来释放局域结构应力,从而降低(约合0.26 eV/atom^[19])整个系统的能量^[20]. 而且,成键轨道和反键轨道之间产生一定的能量劈裂. 总之,这个翘曲度 Δ 最终是由平衡电子能和弹性能来确定. 采用不同的理论方法,研究人员计算得到锗烯的翘曲度 Δ 在0.64—0.74 Å之间^[22]. 相比硅烯(0.44 Å),锗烯形成翘曲结构, d 相比平面结构的2.351 Å增加到2.439 Å, Δ 增加至0.67 Å,同时其费米速度降低 0.6×10^5 m/s^[19].

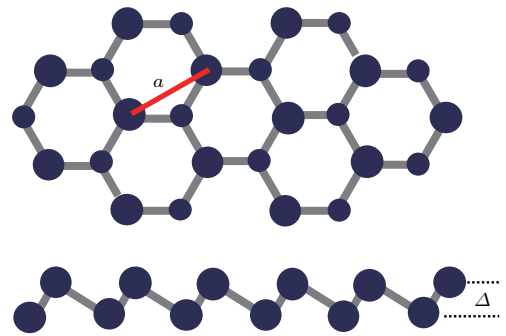


图1 单层锗烯翘曲结构示意图(上图为俯视图,下图为侧视图)
Fig. 1. Ball and stick models of buckled germanene (upper, top view; bottom, side view).

电子结构的理论计算表明,低翘曲度锗烯同平面结构锗烯都具有类石墨烯的狄拉克型电子结构,其布里渊区同样有六个线性色散的狄拉克锥,如图2所示^[12]. 相比而言,高起伏度的锗烯具有金属性. 对于平面结构锗烯,其 π 与 π^* 能带相交于布里渊区中的 K 和 K' 点并位于费米能级之上,因此也具有金属性. 而对于低翘曲结构的锗烯,其 π 和 π^*

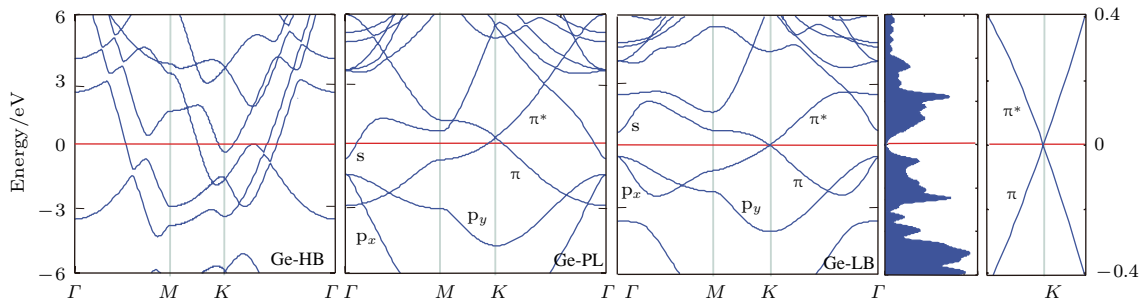


图2 高低翘曲度锗烯的电子能带结构以及低翘曲度锗烯的态密度计算结果(摘自文献^[12])
Fig. 2. The calculated energy band structure of germanene for high-buckled (HB), planar (PL) and low-buckled (LB) structures. For LB structure the density of states is also presented. The crossing of the π and π^* bands at K and K' points of Brillouin zone is amplified to show the linear dispersion near the cross section point. Adapted from Ref. ^[12].

能带在布里渊区中的 K 和 K' 点费米能级处交叉而具有半金属性,且在交叉处附近,能带表现为线性色散特征,所以,在 K 和 K' 处的电子行为可用非相对论的狄拉克方程来描述.由此可见,锗烯的翘曲结构对形成其内在电子结构起着决定性作用.另外,平面结构锗烯中 π 轨道仅仅通过内在的二阶的 SOC 与 σ 轨道耦合; 相比而言,对于低翘曲结构的锗烯,如前所述,其 π - σ 相互耦合作用加强而导致 SOC 包含一阶 SO 相互作用,引起 DP 处产生 23.9 meV 能带带隙(对应于 277 K),可以相对容易地在实验上实现量子自旋霍尔效应的观测^[16]. 另外,通过电子-声子耦合,锗烯的翘曲结构亦可极大地影响其电子结构^[23].

2.2 电子结构调控

到目前为止,大量理论工作致力于锗烯电子结构的调控. 理论研究指出锗烯纳米带因其横向量子限制效应而引入能带带隙,可用于构筑高性能场效应晶体管^[24,25]; 其扶手椅型 (arm-chair) 边缘和锯齿型 (zig-zag) 边缘表现出的电、磁性质与纳米带的宽度和边缘晶向结构密切相关^[11], 尤其是 N 或者 B 掺杂可导致 arm-chair 边缘由半导体性向金属性转变以及诱导 zig-zag 边缘由反铁磁半导体向铁磁半导体转变^[21]. 不仅如此,北京大学 Lü 等^[26] 利用第一性原理的密度泛函方法证明具有起伏结构的单层锗烯的能隙可以通过施加垂直方向的电场而打开,且打开的能隙随电场强度呈线性增加. 他们还发现锗烯中 sp^2 和 sp^3 杂化轨道混合导致锗原子与表面吸附的碱金属原子之间可形成很强的键,它们之间的电荷转移诱导形成极强的内建电场,可以保持锗烯电荷载流子高迁移率的同时,有效地破坏锗烯子晶格对称性,从而在狄拉克点处打开能隙并形成 n 型掺杂的锗烯^[22]. 中国科学技术大学 Yang 等^[27] 理论研究指出化学吸附的气体小分子也可以有效打开锗烯的能隙,尤其是 NO_2 分子与锗烯的强化学键导致锗烯向 NO_2 分子转移电子,其狄拉克点上移至费米能级以上形成 p 型掺杂的锗烯. 锗烯的电子结构还可以借助吸附 3d 过渡金属^[24,28,29]、氢化^[21,30-32]、卤化^[30,33,34] 等方法,通过调控其翘曲结构而获得调控. 例如,锗烯中一套子晶格被卤化会诱导另一套子晶格产生铁磁有序分布,其居里温度达 509 K,室温下即可实现量子反常霍尔效应^[34]. 类似完全氢化石墨烯(石墨烷),

氢化是另外一种打开锗烯带隙的途径. 理论预言完全氢化的锗烯(即锗烷)是可以稳定存在的且具有直接带隙(约 2 eV)的半导体^[35],而部分氢化的锗烯可呈现磁性^[36]. 进一步甲基化锗烷可以增加其带隙并提高其稳定性及光电子特性^[37].

3 锗烯制备

理论预言再好,最终需要实验上将其制备出来,才能促进锗烯这一新型二维有序单原子晶体的发展与应用. 基于量子化学理论,体相中的硅和锗原子 sp^2 杂化构成二维平面结构并不存在,而是以 sp^3 杂化成金刚石结构,原子之间强的共价键很难被破坏,不可能像通过类似解理石墨块体获得石墨烯那样来获得硅烯和锗烯. 2012年,硅烯由国内吴克辉研究组、法国 Le Lay 教授研究组、日本 Yamada-Takamura 教授研究组以及国内高鸿钧院士研究组分别在 Ag(111)^[38,39]、二硼化锗薄膜^[40] 以及 Ir(111)^[41] 上通过超高真空表面外延生长的方法成功制备得到. 尽管实验上外延获得的硅烯结构因其与衬底间的耦合相互作用及能带杂化导致硅烯出现重构,与理论预言的近自由状态的硅烯结构有所区别,但以上实验结果一定程度上证实了先前有关硅烯结构及其相关物性的理论预言^[12,17]. 2013年,美国科学家在锗晶体中每层之间挤入一些钙原子,用水将钙溶解,并用氢原子填满留下的化学键首次成功制造出填充了氢原子的单原子厚度的直接带隙半导体“单锗(Germanane)”,其电子迁移率是硅的 10 倍,因而有望取代硅用于制造性能更好的晶体管^[42]. 此时,理论预测的物理性能更优良的由单层锗原子组成的二维蜂窝状锗烯愈发引起研究人员的关注. 同石墨烯和硅烯相比,理论预测锗烯的物理性能更优良,能够突破现有的硅基半导体遇到的物理极限,因此,制备锗的类石墨烯蜂窝状结构对未来电子学极其重要.

借鉴体相同样是 sp^3 杂化的硅可在固体表面外延生长而得到硅烯^[38-41],超高真空表面分子束外延制备锗烯不失是一种有效方法. 山东大学 Li 和 Zhao^[43] 通过第一性原理计算证明了这一点,指出锗与硅在 Ag(111) 上的吸附能接近,可类似外延硅烯那样在 Ag(111) 上制备锗烯,但因晶格间公度性不同所得结构会有所区别. 起伏结构的锗烯相比于硅烯,其晶格常数及其最近邻原子间距大,这减弱

了其 π 轨道重叠^[16], 从而相比硅烯, 锗烯更难构筑而颇具挑战性.

2014年, 我们在Pt(111)上通过超高真空表面物理气相可控外延生长锗原子法在国际上首次制备出单层起伏的由锗原子构成的二维蜂窝结构的单原子层锗烯^[44], 如图3所示.

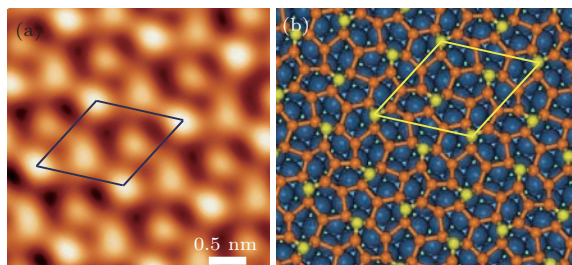


图3 Pt(111)表面形成的 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 超结构锗烯单原子层 (a) 原子分辨扫描隧道显微镜 (STM) 图像 ($U = 1 \text{ V}$, $I = 0.05 \text{ nA}$); (b) 计算得到的相应的弛豫原子模型的俯视图^[44]

Fig. 3. Germanium superstructure formed on the Pt(111) surface: (a) Zoomed-in scanning tunneling microscopy (STM) image ($U = 1 \text{ V}$, $I = 0.05 \text{ nA}$) of the germanium adlayer; (b) top view of the relaxed atomic model of the (3×3) germanene/ $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ Pt(111) configuration. The blue, yellow, and orange spheres represent Pt, protruding Ge, and other Ge atoms, respectively; a unit cell is outlined in yellow. Adapted from Ref. [44].

通过低能电子衍射和STM的原位表征, 研究发现锗的二维蜂窝结构相对Pt(111)基底形成一个 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R 23^\circ$ 周期性的超结构, 这一超结构恰好对应于锗烯晶格的 (3×3) 结构. 通过基于密度泛函的第一性原理结构优化验证了这种超结构模型, 并发现每个元胞中仅有一个锗原子向上翘曲, 翘曲度约为 0.6 \AA , 而另外五个锗原子则保持相似的高度, 起伏的周期结构使得锗烯可能具有更强的SOC; 进一步通过电子局域函数的计算揭示了锗烯原子层的连续性, 锗烯中的Ge原子以共价键结合而形成有序的锗的二维蜂窝状晶格材料.

2014年, 法国Le Lay教授等^[45]同样采用外延方法在Au(111)上制备得到单原子层锗烯. 他们研究发现锗烯在Au(111)上形成近乎平面的蜂窝状结构, 如图4(a)所示, 其相对Au(111)基底形成一个 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 周期性结构, 对应于 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ Au(111)(图4(b)). 随后研究人员采用同样的方法分别在Al(111)^[46,47]和Ge(110)^[48,49]上陆续实现了锗烯的制备. 其中Deviraz等^[46]发现锗烯在

Al(111)上形成连续的蜂窝状结构, 如图4(c)所示. 其结构优化分析表明该蜂窝状结构相对Al(111)晶格为 (3×3) 重构, 该 (3×3) 结构由8个锗原子构成, 而且每两个STM所分辨的锗原子归属于同一个锗烯六元环, 也就是说锗烯六元环中有一对相向分布

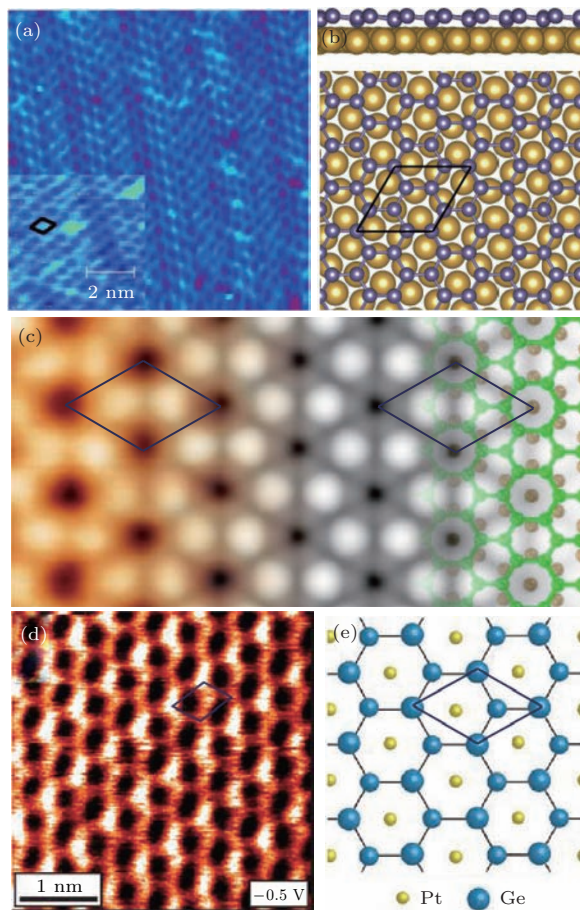


图4 在各种金属表面生长得到锗烯 (a) Au(111)表面形成的 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ 超结构锗烯吸附层^[45]; (b) 计算得到的弛豫原子模型的俯视图和侧视图^[45]; (c) Al(111)表面形成的锗烯吸附层及其相应的弛豫原子模型^[46]; (d) Ge(110)上 Ge_2Pt 团簇表面形成的锗烯表面层的STM图像及其(e)相应的弛豫原子模型^[49]

Fig. 4. Germanene grown on various metal substrates: (a) STM image ($U = -1.12 \text{ V}$, $I = 1.58 \text{ nA}$, $16.2 \text{ nm} \times 16.2 \text{ nm}$) of the modulated honeycomb $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ superstructure on Au(111) with a close-up in the bottom left corner, the $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ unit cell is drawn in black^[45]; (b) atomic structures (side and top views) of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ germanene on the $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ Au(111) surface^[45]; (c) STM image ($U = -0.7 \text{ V}$, $I = 0.3 \text{ nA}$) of germanene and top view of the relaxed atomic model of the germanene on Al(111) surface, the rhombus indicates the unit mesh of germanene^[46]; (d) STM image ($U = -0.5 \text{ V}$, $I = 0.5 \text{ nA}$, $3.9 \text{ nm} \times 3.9 \text{ nm}$) of germanene termination of Ge_2Pt crystals on Ge(110)^[49]; (e) the corresponding schematic ball model, top layer is buckled honeycomb lattice (germanene, in blue), second layer is platinum (in yellow)^[49].

的锗原子向上翘曲而被STM所分辨,其翘曲程度约为1.23 Å. Zandvliet教授等^[48]将Pt原子直接沉积在Ge(110)表面并随后高温退火,在形成的Ge₂Pt团簇的表面上得到了翘曲的蜂窝状结构,如图4(d)所示,相应的结构优化分析表明该翘曲的蜂窝状结构是高温退火过程中锗原子向Ge₂Pt团簇表面偏析而形成完全由锗原子构成的单层锗烯(图4(e)),其翘曲度为0.2 Å.

由以上研究可以看出,对仅有一个单原子层厚的二维锗烯,金属衬底能带杂化及界面相互(耦合)作用引起锗原子不同程度的翘曲进而导致形成不同的周期结构.同时,金属表面电子的散射对锗烯的影响也是不可忽视的,不同位置的锗原子与金属衬底的间距不同,相互作用不同,基底传导电子在费米面附近的态密度也不同,导致其中sp²和sp³杂化轨道比例发生变化.而且,衬底引起的载流子散射和电声相互作用会造成与其承载的锗烯电子态杂化,进而破坏其狄拉克电子态等本征物性^[50-54].

2016年,我们在Cu(111)衬底上制备得到单层锗烯^[55],如图5(a)所示,单层锗烯呈现蜂窝状结构.因锗烯1×1晶格与Cu(111)晶格匹配导致其最近邻原子间距(约2.54 Å)略大于理论预言的自由锗烯晶格(约2.38 Å^[12]),如图5(b)所示,其蜂窝状结构并无起伏.由于单层锗烯与Cu(111)表面存在较强的相互作用,因此并未发现其存在狄拉克电子态^[55].通过优化制备条件,进一步得到了双层锗烯,如图5(c)所示.第一性原理结构优化计算表明该双层锗烯是由上下两层锗烯Bernal-stacked堆垛而成双层锗烯,且上下两层锗烯形成翘曲(0.61 Å)结构,如图5(d)所示.相比单层锗烯,双层锗烯在费米能级附近成线性能量色散关系而呈现完美的对称的“V”形dI/dV电子态,如文献^[55]中图3所示.需要引起重视的是费米能级附近呈现的“V”形dI/dV电子态,是与双层锗烯的Bernal堆垛结构密切相关的.如果上下两层锗烯的蜂窝状结构相对有一夹角θ(θ为0对应Bernal堆垛结构),狄拉克锥会分裂成两个独立的狄拉克锥,形成两个范霍夫奇点,从而破坏“V”形dI/dV电子态.差分电荷密度分布计算,如文献^[55]中图4(a)和图4(b),表明底层锗烯有效地屏蔽Cu(111)的电子散射而使得顶层锗烯与衬底之间无电荷转移.底层锗原子失去电子(类似空穴掺杂)导致所探测的狄拉克点位于费

米能级以上30 meV位置.电子局域功函数计算表明锗烯层间存在共价键,该共价键尽管有利于形成起伏的翘曲结构,翘曲的周期结构使得锗烯可能具有更强的SOC,但会导致狄拉克点附近出现额外的电子态.尽管锗烯呈现出了二维狄拉克费米子线性能带色散特征^[55],但并不意味着其具有理论预言的自由状态锗烯的本征物性.锗烯与Cu(111)衬底之间的相互作用需要进一步减弱,以便有效地屏蔽衬底金属的电子散射.法国LeLay教授研究组^[45]

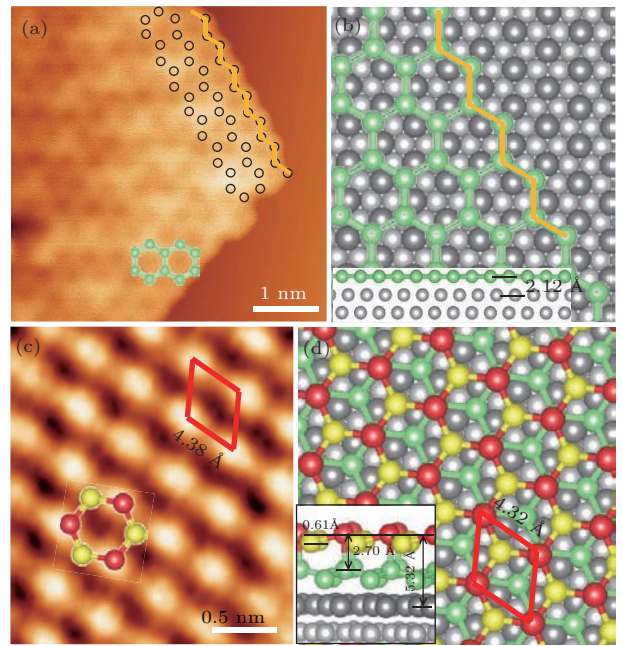


图5 (a) Cu(111)表面生长得到的单原子层锗烯的STM图像($U = -0.10$ V, $I = 0.03$ nA); (b) Cu(111)表面锗烯的弛豫结构俯视图,插图为侧视图,表明单层锗烯在Cu(111)表面形成了平面蜂窝状结构; (c) 双层锗烯的STM图像($V = 0.06$ V, $I = 0.07$ nA)揭示了周期为4.38 Å的超周期结构; (d) Bernal-stacking 双层锗烯($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30°结构的俯视图,插图为侧视图,表明每一层锗烯的起伏度为0.61 Å,层间间距为2.70 Å^[55]

Fig. 5. (a) Topographic STM image ($U = -0.10$ V, $I = 0.03$ nA) of monoatomic-layer germanene on Cu(111); (b) top view of the relaxed atomic model of the (1 × 1) germanene/Cu(111) configuration; inset is side view of the configuration that shows the planarity of germanium atoms with respect to the underlying Cu lattice; (c) STM image ($V = 0.06$ V, $I = 0.07$ nA) of a biatomic-layer (BL) germanene on Cu(111), revealing the periodicity of the germanene superstructure (4.38 Å); (d) schematic illustrating (top view) the relaxed atomic model of the ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R 30° BL germanene/Cu(111) configuration, inset is side view of the configuration that reveals a corrugation of ~ 0.61 Å in the adlayer and the interlayer distance between the two germanium layers of 2.70 Å. One unit cell is indicated as a red rhombus. Adapted from Ref. [55].

在Au(111)上实现单层锗烯制备的基础之上继续增大覆盖度, 构筑多层锗烯, 通过减弱与衬底界面相互作用使得顶层锗烯呈现出二维狄拉克费米子线性能带色散特征^[56].

4 展 望

锗烯在纳电子学器件中的应用亟需实现具有本征物性准自由锗烯的构筑. 理论研究表明范德瓦耳斯外延的锗烯可保持其狄拉克型电子结构等本征物性^[51,57,58]. 到目前为止, 研究人员直接在石墨^[59]和二硫化钼(MoS₂)^[60]上范德瓦耳斯外延得到锗烯, 然而锗烯与石墨或MoS₂衬底之间的弱范德瓦耳斯作用力不利于形成翘曲结构的锗烯, 无法在狄拉克点处打开带隙^[61]. 另外, 理论研究表明, 沿(111)方向在双层GaAs中插入双层锗, 形成GaAs/Ge/GaAs三明治结构, 该结构中界面处电荷积累引起的电场效应导致更大的SOC作用, 其能隙可达0.8 V^[62]. 因此, 探索在介质层(例如GaAs, 六方氮化硼(h-BN))上直接生长制备高质量的二维锗烯材料, 了解其生长机理, 实现其翘曲结构的可控制备是其器件化过程中亟需解决的关键问题.

5 结 论

本文介绍了锗烯这一新型二维有序单原子晶体物性研究的理论工作以及锗烯的实验制备方面的研究进展. 尽管在不同的金属和半导体表面上实现了锗烯的生长制备, 进而证实了理论预言锗烯的存在性, 但是锗烯的实验研究工作还只是处于初期阶段, 还有大量的理论预言的新奇物性需要去探索和研究. 这就需要制备准自由状态的锗烯, 探测其本征物性, 探索其中的新物理效应及其应用, 为锗烯基纳电子器件的潜在应用提供科学依据.

参考文献

- [1] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [2] 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
- [3] Dai B, Fu L, Zou Z, Wang M, Xu H, Wang S, Liu Z F 2011 *Nat. Commun.* **2** 522

- [4] Pan Y, Zhang H G, Shi D X, Sun J T, Du S X, Liu F, Gao H J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2777
- [5] Mu R, Fu Q, Jin L, Yu L, Fang G, Tan D, Bao X H 2012 *Angew. Chem. Int. Edit.* **51** 4856
- [6] Wu Z S, Feng X L, Cheng H M 2014 *Natl. Sci. Rev.* **1** 277
- [7] Ju L, Velasco Jr J, Huang E, Kahn S, Nosiglia C, Tsai H, Yang W, Taniguchi T, Watanabe K, Zhang Y, Zhang G, Crommie M, Zettl A, Wang F 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 348
- [8] Yao Y, Ye F, Qi X L, Zhang S C, Fang Z 2007 *Phys. Rev. B* **75** 041401(R)
- [9] Takeda K, Shiraish K 1994 *Phys. Rev. B* **50** 14916
- [10] Xu M, Liang T, Shi M, Chen H 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766
- [11] Guzmán-Verri G G, Lew Yan Voon L C 2007 *Phys. Rev. B* **76** 075131
- [12] Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, Şhin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [13] Lebègue S, Eriksson O 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115409
- [14] Houssa M, Pourtois G, Afanas'ev V V, Stesmans A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 082111
- [15] Houssa M, Pourtois G, Afanas'ev V V, Stesmans A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 112106
- [16] Liu C C, Feng W, Yao Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802
- [17] Liu C C, Jiang H, Yao Y 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195430
- [18] Tao L, Cinquanta E, Chiappe D, Grazianetti C, Fanciulli M, Dubey M, Molle A, Akinwande D 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 227
- [19] Roome N J, David Carey J 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 7743
- [20] Nijamudheen A, Bhattacharjee R, Choudhury S, Datta A 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 3802
- [21] Trivedi S, Srivastava A, Kurchania R 2014 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **11** 1
- [22] Ye M, Quhe R, Zheng J, Ni Z, Wang Y, Yuan Y, Tse G, Shi J, Gao Z, Lü J 2014 *Physica E* **59** 60
- [23] Zhuang J, Gao N, Li Z, Xu X, Wang J, Zhao J, Dou S X, Du Y 2017 *ACS Nano* **11** 3553
- [24] Li S, Zhang C, Ji W, Li F, Wang P, Hu S, Yan S, Liu Y 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 15968
- [25] Si C, Liu J, Xu Y, Wu J, Gu B L, Duan W 2014 *Phys. Rev. B* **89** 115429
- [26] Ni Z, Liu Q, Tang K, Zheng J, Zhou J, Qin R, Gao Z, Yu D, Lu J 2012 *Nano Lett.* **12** 113
- [27] Xia W, Hu W, Li Z, Yang J L 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 22495
- [28] Kaloni T P 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 25200
- [29] Kaneko S, Tsuchiya H, Kamakura Y, Mori N, Matsuto O 2014 *Appl. Phys. Express* **7** 035102
- [30] Cahangirov S, Topsakal M, Ciraci S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195120
- [31] Pang Q, Zhang Y, Zhang J M, Ji V, Xu K W 2011 *Nanoscale* **3** 4330
- [32] Kaloni T P, Schwingschögl U 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 184307

- [33] Ma Y, Dai Y, Niu C, Huang B 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 12587
- [34] Wu S C, Shan G, Yan B 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 256401
- [35] Zólyomi V, Wallbank J R, Fal'ko V I 2014 *2D Mater.* **1** 011005
- [36] Yu W, Yan J, Gao S 2015 *Nanoscale Res. Lett.* **10** 351
- [37] Jiang S, Butler S, Bianco E, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2014 *Nat. Commun.* **5** 3389
- [38] Feng B, Ding Z, Meng S, Yao Y, He X, Cheng P, Chen L, Wu K H 2012 *Nano Lett.* **12** 3507
- [39] Vogt P, de Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Carmen Asensio M, Resta A, Ealet B, Le Lay G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
- [40] Fleurence A, Friedlein R, Ozaki T, Kawai H, Wang Y, Yamada-Takamura Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 245501
- [41] Meng L, Wang Y, Zhang L, Du S, Wu R, Li L, Zhang Y, Li G, Zhou H, Hofer W A, Gao H J 2013 *Nano Lett.* **13** 685
- [42] Bianco E, Butler S, Jiang S, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 4414
- [43] Li L, Zhao M W 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 16853
- [44] Li L, Lu S, Pan J, Qin Z, Wang Y, Wang Y, Cao G, Du S, Gao H J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4820
- [45] Dávila M E, Xian L, Cahangirov S, Rubio A, Le Lay G 2014 *New J. Phys.* **16** 095002
- [46] Derivaz M, Dentel D, Stephan R, Hanf M C, Mehdaoui A, Sonnet P, Pirri C 2015 *Nano Lett.* **15** 2510
- [47] Fukaya Y, Matsuda I, Feng B, Mochizuki I, Hyodo T, Shamoto S 2016 *2D Mater.* **3** 035019
- [48] Zhang L, Bampoulis P, van Houselt A, Zandvliet H J W 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 111605
- [49] Bampoulis P, Zhang L, Safaei A, van Gastel R, Poelsema B, Zandvliet H J W 2014 *J. Phys. Condens. Matter* **26** 442001
- [50] Lin C L, Arafune R, Kawahara K, Kanno M, Tsukahara N, Minamitani E, Kim Y, Kawai M, Takagi N 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 076801
- [51] Guo Z, Furuya S, Iwata J, Oshiyama A 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235435
- [52] Wang Y, Li J, Xiong J, Pan Y, Ye M, Guo Y, Zhang H, Quhe R, Lu J 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 19451
- [53] Mahatha S K, Moras P, Bellini V, Sheverdyaeva P M, Struzzi C, Petaccia L, Carbone C 2014 *Phys. Rev. B* **89** 201416
- [54] Chen M X, Zhong Z, Weinert M 2016 *Phys. Rev. B* **94** 075409
- [55] Qin Z H, Pan J B, Lu S Z, Shao Y, Wang Y L, Du S X, Gao H J, Cao G Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606046
- [56] Dávila M E, Le Lay G 2016 *Sci. Rep.* **6** 20714
- [57] Cai Y, Chuu C P, Wei C M, Chou M Y 2013 *Phys. Rev. B* **88** 245408
- [58] Li X, Wu S, Zhou S, Zhu Z 2014 *Nano. Res. Lett.* **9** 110
- [59] Persichetti L, Jardali F, Vach H, Sgarlata A, Berbezier I, De Crescenzi M, Balzarotti A 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 3246
- [60] Zhang L, Bampoulis P, Rudenko A N, Yao Q, van Houselt A, Poelsema B, Katsnelson M I, Zandvliet H J W 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 256804
- [61] Katsnelson M I, Fasolino A 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 97
- [62] Zhang D, Lou W, Miao M, Zhang S C, Chang K 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 156402

SPECIAL TOPIC — Hybrid silicon/graphene and related materials and devices

Recent progress of graphene-like germanene*

Qin Zhi-Hui[†]

(School of Physics and Electronics, Hunan University, Changsha 410082, China)

(Received 5 August 2017; revised manuscript received 12 September 2017)

Abstract

With tremendous progress of graphene and with the consideration of the compatibility with semiconductor industry, the construction of analogous two-dimensional crystalline systems—new two-dimensional honeycomb and layered materials composed of elements other than carbon, the group IV (Si, Ge) analogs of graphene and the investigation of their fascinated electronic properties have become the frontier topics of condensed matter physics. Theoretical calculation predicts that unlike the planar structure of graphene, the germanene has stable, two-dimensional, low-buckled, honeycomb structure similar to that of silicene, but has much higher spin-orbit band gap than silicene, which is certainly of crucial importance in future electronics. The influences of atomic structures and the buckling of the low-buckled geometry on local electronic structure of the fabricated germanene are also reviewed from the atomic point of view. As theoretical studies on germanene are rapidly increasing, now the major challenge in this field is the preparation of high-quality germanene. Compared with silicene, the germanene has larger Ge-Ge interatomic distance which can weaken the orbital overlaps, resulting in the big difficulty in constructing germanene. In this work we review the recent progress of experimental epitaxial growth of germanene on surfaces, with emphasis on metal surfaces. The growth of quasi-freestanding germanene and its potential applications in nanoelectronics in the future are also discussed.

Keywords: germanene, graphene, electronic structure, scanning tunneling microscopy

PACS: 68.43.Hn, 73.22.Pr, 73.22.-f, 68.37.Ef

DOI: 10.7498/aps.66.216802

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CBA01600) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574350).

[†] Corresponding author. E-mail: zhqin@hnu.edu.cn; zhqin@wipm.ac.cn