

硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的制备、结构、物性及应用研究

郭泽堃 田颜 甘海波 黎子娟 张彤 许宁生 陈军 陈焕君 邓少芝 刘飞

Preparation, structure configuration, physical properties and applications of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials

Guo Ze-Kun Tian Yan Gan Hai-Bo Li Zi-Juan Zhang Tong Xu Ning-Sheng Chen Jun Chen Huan-Jun Deng Shao-Zhi Liu Fei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 217702 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.217702

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217702>

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

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧空位迁移造成的氧化物介质层时变击穿的蒙特卡罗模拟

Monte Carlo simulation of time-dependent dielectric breakdown of oxide caused by migration of oxygen vacancies

物理学报.2017, 66(21): 217701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217701>

Se 和 MoSe<sub>2</sub> 纳米片的结构和发光性能

Structures and photoluminescence properties of Se and SeMo<sub>2</sub> nanoflakes

物理学报.2016, 65(3): 038102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.038102>

射频磁控溅射制备氮化锌薄膜的椭圆偏振光谱研究

Spectroscopic ellipsometry study of the Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> films prepared by radio-frequency sputtering

物理学报.2014, 63(13): 137701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.137701>

Mn 掺杂对 BaSn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 体系结构、光学和磁学性质的影响

Mn-doping effects on structural, optical and magnetic properties of BaSn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

物理学报.2013, 62(2): 027101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.027101>

掺铒硫系玻璃的制备及其微结构光纤的中红外信号放大特性研究

Fabrication of erbium-doped chalcogenide glass and study on mid-IR amplifying characteristics of its microstructured fiber

物理学报.2012, 61(15): 157701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157701>

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

# 硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的制备、结构、物性及应用研究\*

郭泽莖# 田颜# 甘海波 黎子娟 张彤 许宁生 陈军  
陈焕君 邓少芝 刘飞†

(中山大学电子与信息工程学院, 广东省显示材料与技术重点实验室, 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

(2017年9月12日收到; 2017年10月10日收到修改稿)

随着石墨烯研究的兴起, 二维纳米材料得以迅速发展. 在众多的二维纳米材料中, 硼烯和碱土金属硼化物二维材料由于具有高费米速度、高杨氏模量、高透光性、高延展性、高度的各向异性、大的泊松比和高的化学稳定性等独特的性质, 成为研究人员关注的焦点. 本文侧重介绍目前硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的制备工艺、结构、物性和应用情况. 首先总结了目前硼烯的主要结构构型和制备及掺杂工艺; 其次介绍了碱土金属硼化物二维纳米材料的理论结构构型和可能的制备路线; 最后对硼烯和二维碱土金属硼化物纳米材料的物理特性进行归纳总结, 同时预测它们未来最可能实现应用的领域.

**关键词:** 硼烯, 碱土金属硼化物二维纳米结构, 制备工艺, 结构构型

**PACS:** 77.84.Bw, 71.20.Dg, 81.07.-b, 61.48.-c

**DOI:** 10.7498/aps.66.217702

## 1 引言

自从2004年英国曼彻斯特大学的Novoselov和Geim<sup>[1]</sup>采用机械剥离的方式从层状石墨晶体中首次获得单原子层的石墨烯以来, 石墨烯由于其独特的高电子迁移率、高强度、高透明度、高热导率等优异性质就吸引了国内外研究人员的广泛关注<sup>[2-5]</sup>. 大量的实验研究都表明石墨烯在物理、化学和材料等领域都具有潜在的应用, 因此Novoselov和Geim教授由于石墨烯方面的重要研究工作而获得了2010年诺贝尔物理学奖, 同时这也拉开了新型二维纳米材料研究的序幕. 由于理想的石墨烯结构并没有带隙, 这在很大程度上限制了其在微纳电子器件领域的实际应用<sup>[6]</sup>. 为了解决这一难题, 研究者尝试利用各种方法来为石

墨烯制作带隙, 如量子限域法、掺杂法和对称性破缺法等<sup>[7]</sup>, 但是, 目前这些为石墨烯创造带隙的实验方法都比较复杂且重复性不高, 所以研究者致力于寻找具有本征带隙和优良物理特性的新型类石墨烯型二维纳米材料, 例如: 过渡金属硫族化合物<sup>[8]</sup> (如 MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>)、过渡金属氧化物<sup>[9]</sup> (如 MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>)、硅烯<sup>[10]</sup> (silicene)、锗烯<sup>[11]</sup> (germanane)、锡烯<sup>[12]</sup> (stanene)、六方氮化硼<sup>[13]</sup> (h-BN)、砷烯<sup>[14]</sup> (arsenene)、锑烯<sup>[15]</sup> (antimonene)、硼烯<sup>[16]</sup> (borophene) 和黑磷<sup>[17]</sup> (black phosphorus) 等.

作为元素周期表IIIA族中唯一的非金属元素, 硼具有低密度、高熔点、高杨氏模量和稳定的化学特性等优点. 在周期表上, 硼元素与碳元素相毗邻, 并存在与碳相似的sp<sup>2</sup>杂化轨道, 很可能形

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB933601)、国家重大科学仪器设备开发专项 (批准号: 2013YQ12034506)、广东省自然科学基金 (批准号: 2016A030313313)、教育部留学回国人员科研启动基金 (批准号: 教外司留[2014]1685号)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 111gzd05) 和光电材料与技术国家重点实验室自主课题 (批准号: OEMT-2015-RC-05) 资助的课题.

# 共同第一作者.

† 通信作者. E-mail: liufei@mail.sysu.edu.cn

成与石墨烯类似的二维纳米结构, 这已成为国内外研究者关注的焦点. 理论研究者预测: 硼烯不仅具有高费米速度<sup>[18]</sup> ( $3.5 \times 10^6$  m/s)、高杨氏模量<sup>[16]</sup> ( $a$ 和 $b$ 轴方向可分别达到398 GPa·nm和170 GPa·nm)、高透光性和很好的化学稳定性<sup>[18-20]</sup>, 而且还可能拥有比石墨烯更高的电子迁移率和机械强度<sup>[21]</sup>. 硼烯具有比硅烯、锗烯等更为稳定的带隙结构<sup>[22,23]</sup>, 这对其在纳电子器件上的实际应用更为有益. 理论预测硼原子层与碱土金属原子层可以通过“三明治”构型而形成二维碱土金属硼化物纳米结构, 并且其二维纳米结构还拥有十分独特和优异的物理和化学特性<sup>[24-28]</sup>. 经过表面修饰或掺杂后的硼烯和碱土金属硼化物二维纳米结构还可能在能源、光电探测、催化和前沿科学探索等领域具有更为广泛的应用前景<sup>[29-37]</sup>. 目前, 二维纳米器件的快速发展无法脱离现代信息光电技术所依靠的主流硅加工工艺, 考虑到在元素周期表中B元素与Si元素彼此邻近, 因此硼基二维纳米材料与硅工艺的融合很可能会更为便利. 尽管硼烯和碱土金属硼化物二维纳米结构很可能拥有十分优异的物理特性, 但因制备工艺尚不成熟, 关于其纳米器件制作及其特性的研究才刚刚起步, 所以这些问题的存在对科研工作者提出了很大的挑战.

本文首先对目前硼烯的制备和掺杂工艺及其结构构型进行总结; 其次介绍碱土金属硼化物二维纳米材料的结构构型和可能的制备路线; 然后阐述硼烯和二维碱土金属硼化物纳米结构的物性和应用领域; 最后对硼基二维纳米结构的研究现状进行分析, 并对其未来的潜在发展趋势进行了展望.

## 2 硼烯的制备技术、掺杂工艺及结构构型研究

目前常见的二维纳米结构的制备方法可主要分为三类: 物理气相沉积法、化学气相沉积(CVD)法和机械剥离法. 虽然研究者经历了十余年的不断努力, 已经掌握了硼纳米线和纳米管的制备技术<sup>[38-40]</sup>, 并且一些二维纳米材料的制备工艺也已经比较成熟, 但是硼烯由于合成条件苛刻和表面结构稳定性等难题的存在, 制备技术一直困扰着广大研究者. 直到2015年底, 美国阿贡国家实验室的Guisinger研究小组<sup>[16]</sup>和中国科学院物理研究所的Wu小组<sup>[30]</sup>才分别独立报道了硼烯的成功合成. 随后, 一些关于硼基二维结构的理论和实验工作也相继出现<sup>[41,42]</sup>.

### 2.1 硼烯的制备技术及结构构型

#### 2.1.1 硼烯的制备工艺

硼烯的生长方法还十分有限, 现有的制备技术主要分为两类: 分子束外延(MBE)法和CVD法. 美国阿贡国家实验室的Guisinger研究小组<sup>[16]</sup>和中国科学院物理研究所的Wu小组<sup>[30]</sup>分别采用超高真空环境下的MBE方法, 首次在单晶Ag(111)衬底上实现了硼烯二维结构的生长. Guisinger研究小组<sup>[16]</sup>以99.9999%纯度的硼靶作为源材料, 在将硼原子外延生长在450—750 °C的单晶Ag(111)上, 结果获得了两种不同构型的硼烯, 基本结构单元为 $B_7$ 团簇, 其具体生长原理如图1所示. 他们发

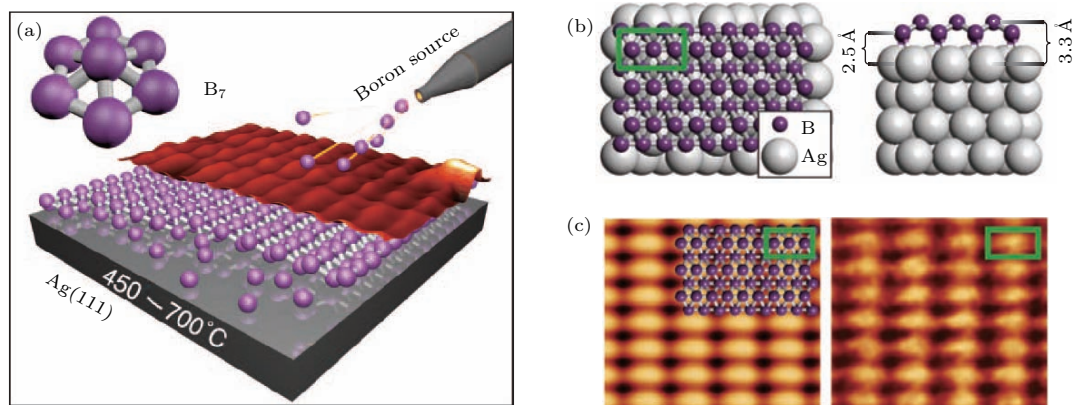


图1 (a) 美国Mannix研究小组所制备的硼烯的生长示意图; (b), (c) 分别是硼烯的理论模型和实验上所获得的扫描隧道显微镜(STM)图像<sup>[16]</sup>

Fig. 1. (a) The schematic diagram of MBE growth of borophene on Ag(111); (b) the computational model of borophene; (c) the scanning tunneling microscope (STM) image of borophene<sup>[16]</sup>.



现表面起伏的硼烯的结构构型与生长温度密切相关, 其实验结果与理论模拟结果的晶格间距和结构等数值都十分符合<sup>[16,43]</sup>, 而所制备的两种硼烯结构被确定为 $\beta_{12}$ 相和 $\chi^3$ 相<sup>[19,44]</sup>.

与此同时, 中国科学院物理研究所的Wu研究团队<sup>[30]</sup>在超高真空环境下, 利用电子束加热高纯度的单质硼源实现了硼烯二维结构的成功制备. 他们发现: 当Ag(111)衬底加热到570 K时, 其表面会形成一种 $\beta_{12}$ 相的硼烯二维结构. 而当衬底继续升温至650 K时, 原本 $\beta_{12}$ 相的硼烯会转变为 $\chi^3$ 相的硼烯. 进一步STM研究发现:  $\beta_{12}$ 相的硼烯晶胞中的六边形空位呈现矩形构型, 而 $\chi^3$ 相的硼烯晶胞中的六边形空位却为锯齿形排列(图2). 并且, 当温度进一步至800 K时, 绝大多数硼烯都会转变为 $\chi^3$ 相, 这揭示了生长温度对硼烯的构型有直接

影响.

随后, 南京航空航天大学的Tai研究组<sup>[29]</sup>采用CVD的方法也成功实现了硼烯的生长制备. 他们将硼和氧化硼粉末作为蒸发源材料, 利用1100 °C的高温下的 $H_2$ 还原反应, 在Cu箔的衬底上成功生长出了 $\gamma$ - $B_{28}$ 相的二维硼烯纳米结构. 如图3所示, 所使用的CVD系统有两个分别独立控制的温区, 通过调节两个温区的升温速率可以实现对硼烯生长速率的控制. 在反应过程中, B和 $B_2O_3$ 粉末会首先形成 $B_2O_2$ 蒸汽, 然后在 $H_2$ 的还原作用下, 最终在铜箔上获得 $\gamma$ - $B_{28}$ 相的硼烯薄膜.  $\gamma$ - $B_{28}$ 相的硼烯晶胞包含有28个原子, 由正二十面体的 $B_{12}$ 团簇和哑铃状 $B_2$ 团簇所构成, 属于 $Pnmm$ 正交空间群. 这种CVD方法的出现也为实现大面积的硼烯制备提供了可能的生长路线.

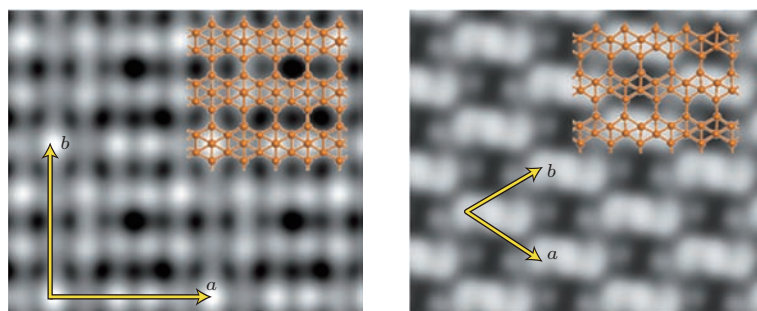


图2  $\beta_{12}$ 构型和 $\chi^3$ 构型的硼烯的STM图<sup>[19]</sup>

Fig. 2. The  $\beta_{12}$  and  $\chi^3$  sheets are superimposed on their simulated STM images<sup>[19]</sup>.

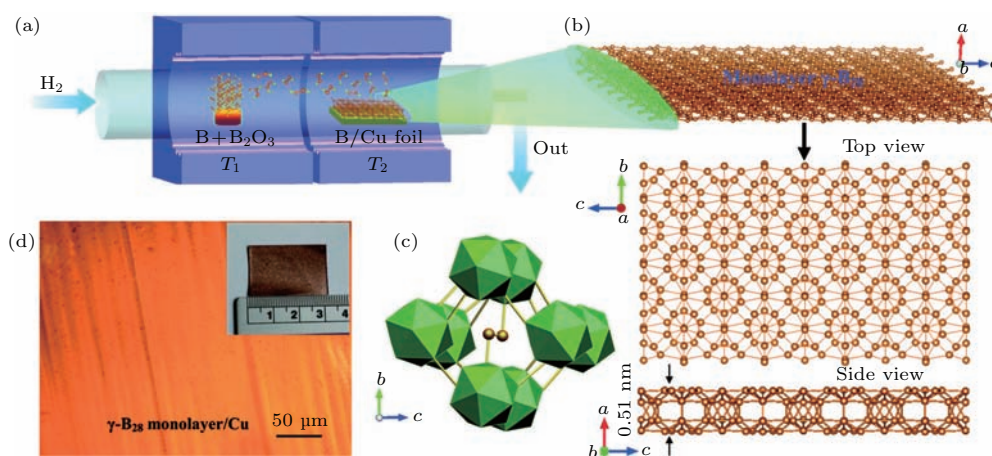


图3 (a) 生长硼烯的CVD系统示意图; (b) 单层硼烯的俯视图和侧视图; (c)  $\gamma$ - $B_{28}$ 相的硼烯晶胞在 $bc$ 平面上的投影图; (d) 铜箔的光学显微像<sup>[29]</sup>

Fig. 3. (a) The CVD system of borophene; (b) top and side views of the monolayer; (c) the basic unit cell of the monolayer in  $bc$  projection; (d) optical image of a borophene monolayer on Cu foil<sup>[29]</sup>.

为了更好地研究二维硼烯的制备工艺, 我们将这三个课题组的硼烯制备方法进行了仔细对比, 列于表1. 从表1可以看出, 在超高真空条件下使用

MBE法在单晶Ag(111)表面所生长的硼烯表面十分平整, 生长温度较低, 硼烯的结晶质量很好, 但是所生长硼烯的面积较小(约50 nm长的窄条), 同

一衬底上存在不同的结构构型, 并且所制备的硼烯的生长设备较为昂贵. 与MBE方法相比, CVD方法可以获得更大面积的硼烯, 而且由于其使用B和 $B_2O_3$ 作为源材料和使用高温管式炉系统, 因此生

产成本较低, 同时同一衬底上硼烯的结构构型相对单一. 但CVD方法的局限性在于硼烯的生长条件温度较高(1100 °C), 这不利于在低熔点衬底的制备材料, 而且其表面很容易出现氧化层.

表1 目前制备硼烯的制备方法的对比总结表

Table. 1. The comparison of the methods.

制备方法	生长温度	衬底	结构构型	原材料	生长气压	生产成本	结晶性	生长面积
MBE <sup>[16]</sup>	450—750 °C	Ag (111)	$\beta_{12}$ 和 $\chi^3$	B靶	超高真空	较高	较好	较小
MBE <sup>[19]</sup>	570, 650 °C	Ag (111)	$\beta_{12}$ , $\chi^3$	B靶	超高真空	较高	较好	较小
CVD <sup>[24]</sup>	1100 °C	Cu	$\gamma$ -B <sub>28</sub>	B和B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 粉末	低压	较低	一般	较大

虽然采用CVD法或MBE法都可以在Cu箔或单晶Ag(111)衬底上制备硼烯, 但考虑到未来与现有的Si衬底的微纳加工工艺相结合和未来的成本及质量控制分析, CVD方法应该更具优势. CVD方法在制备二维纳米结构时具有可控性强、制备面积大和单晶质量好以及成本低等诸多优点, 同时CVD方法可在Cu箔上生长硼烯结构, 因此可以借鉴和利用Cu箔上石墨烯成熟的转移技术(如湿法转移、干法转移、机械剥离转移、电化学转移和热滚压转移等)<sup>[45-50]</sup>将Cu箔上的硼烯转移至Si衬底, 或者参考其他研究小组在硅衬底上直接制备多层石墨烯的技术, 如通过B等离子体注入的方法在硅衬底上直接生长出多层硼烯结构<sup>[51]</sup>, 这样将大幅缩短制备硼烯纳米电子器件的应用进程.

### 2.1.2 二维硼烯的结构单元及其可能构型

很多二维纳米结构都拥有不同的结构单元, 其相应的结构构型的差异会直接决定材料的物理特性<sup>[52-55]</sup>. 如常见的过渡金属硫族化合物类二维材料就有三角棱柱型、扭曲八面体、三角构型、六边形构型和蝶状构型等<sup>[56,57]</sup>, 其结构构型的差异会直接影响它们的机械性能、电学性能和光学性能. 因此, 研究二维硼烯的结构构型十分重要.

由于硼原子最外层有3个电子, 所以存在多种构型方式来形成8电子的稳定共价键结构. 近来大量的理论研究表明硼团簇至少存在16种同素异构体<sup>[58-60]</sup>, 其中只有硼的一些特殊的平面团簇结构(如B<sub>12</sub>, B<sub>13</sub>, B<sub>19</sub>, B<sub>24</sub>, B<sub>25</sub>, B<sub>30</sub>, B<sub>35</sub>和B<sub>36</sub>等)才能够拓展形成平面或准平面结构<sup>[61-66]</sup>, 从而拥有独特的物理和化学特性. 除去已经被制备出的 $\beta_{12}$ ,  $\chi^3$ 和 $\gamma$ -B<sub>28</sub>相的硼烯外, 研究者也对其他相的硼烯

结构进行了预测.

研究者主要通过计算平面或准平面的二维硼的结构稳定性来预测其是否能够稳定存在, 目前计算获得的能够稳定存在的硼烯晶胞多呈现六方形构型或三角形构型, 同时单元结构中都存在六边形的空位结构<sup>[67-71]</sup>. 例如: 华南理工大学Yang课题组<sup>[72]</sup>利用第一原理计算和密度泛函理论研究了MBE法在单晶Ag(111)衬底上所制备的硼烯的结构构型. 他们发现: 随团簇B原子数增多, 硼的小团簇B<sub>1-3</sub>将穿透第一层Ag原子而不断渗透沉积在银基底上, 继而呈现三角形构型. 同时, 随着硼团簇的增多将逐步形成具有空位的六方型的团簇B<sub>28</sub>和B<sub>45</sub>等, 最终在不同生长条件下分别形成锯齿形(zigzag)或扶椅型(armchair)的二维硼烯结构. 在这个模型中, 每个褶皱状的硼烯单元结构中含有1/6比例的空位, 这与实验上所制备的硼烯的STM图像十分符合, 因此证明了其理论预测的合理性.

此外, 理论预测的几种硼平面团簇结构B<sub>30</sub>, B<sub>35</sub>和B<sub>36</sub>也很有可能拓展形成无限大的平面硼烯结构, 且团簇结构中含有六边形的空位是它们的共同特征<sup>[61-63]</sup>. 其中, B<sub>30</sub>和B<sub>36</sub>团簇结构是由美国布朗大学Wang课题组和中国清华大学Li课题组首次提出<sup>[62,63]</sup>. 如图4所示, 他们利用量子化学计算方法和改进的Basin-hopping算法获得了两种不同的B<sub>30</sub>平面手性团簇结构. 可以看到, 这两种B平面团簇的六边形空位出现在不同位置上<sup>[62]</sup>, 彼此互为手性对称, 其边缘原子数为17, 内部原子数为13, 因此B<sub>30</sub>团簇可以被看作是由六边形B<sub>36</sub>团簇移去边缘的6个原子后所获得的结构. 此外, 他们还预测一种具有六重对称性的正六边形B<sub>36</sub>平

面团簇结构<sup>[63]</sup>, 此种高度对称结构的中心位置存在1个六边形空位, 之后的光电子能谱实验结果也证实了这种理论构型的存在. 如图4所示, 单层硼烯中的 $B_{36}$ 平面团簇结构类似于石墨烯的 $C_6$ 结构单元, 可以拓展为包含六边形空位的无限大的硼烯二维平面结构. 其中, 顶点处的B原子由3个毗邻的 $B_{36}$ 团簇所共享, 而三角晶胞中的空位密度为 $1/27$ .

紧接着, Li等<sup>[61]</sup>又以 $B_{36}$ 平面团簇为基础, 进一步提出了可能拓展形成硼烯的另一种手性的 $B_{35}$ 平面团簇. 如图5所示,  $B_{35}$ 团簇的结构特点是结构单元的中央存在2个六边形的空位, 所以其结构可以看成是在包含1个空位的六边形 $B_{36}$ 团簇的结构中, 内部再增加1个空位所形成. 他们利用自适应自然密度分配法(AdNDP: adaptive natural density partitioning)计算了其结构的稳定性. 同时, 他们还发现 $B_{35}$ 团簇结构与没有空位的正六

边形 $C_{22}H_{12}$ 结构十分相似. 因此,  $B_{35}$ 平面团簇与 $B_{36}$ 平面团簇相类似, 都是可以拓展形成二维无限大的平面硼烯结构.

美国波士顿大学的Piazza和犹他州立大学的Popov等<sup>[73]</sup>也提出了一种准平面的 $B_{25}$ 硼团簇结构. 根据第一性原理的理论计算, 他们发现 $B_{25}$ 团簇可能存在3种同素异构体, 这三种结构在理论上都可以扩展形成二维硼烯结构. 如图6所示, 在同素异构体I和II中, 团簇的边缘由15个B原子构成, 而中间部分由10个B原子构成. 同素异构体I的边缘分别含有1个四边形和1个五边形的空位, 同素异构体II的内部则只有一个5边形的空位, 同素异构体III则是由3排扭曲B原子所形成的近平面带状结构, 其结构中包括18个边缘原子和7个内部原子. 而光电子能谱的实验也证实了异构体II可以拓展形成二维硼烯结构.

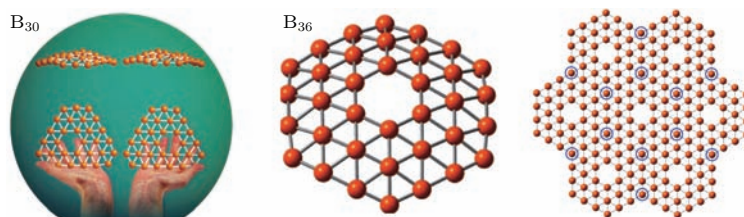


图4  $B_{30}$ ,  $B_{36}$  团簇结构单元和  $B_{36}$  团簇所构成的二维硼烯结构<sup>[62,63]</sup>

Fig. 4.  $B_{30}$ ,  $B_{36}$  and  $B_{36}$  of borophene<sup>[62,63]</sup>.

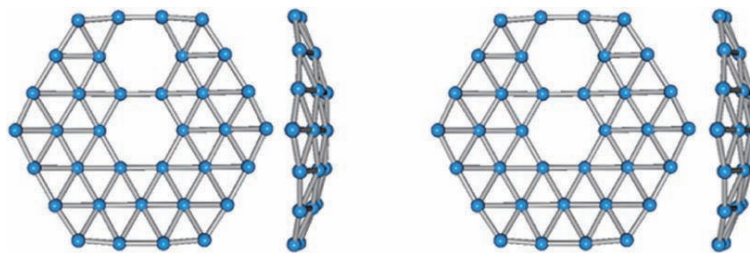


图5 手性 $B_{35}$ 团簇的结构示意图<sup>[61]</sup>

Fig. 5. The  $B_{35}$  of borophene<sup>[61]</sup>.

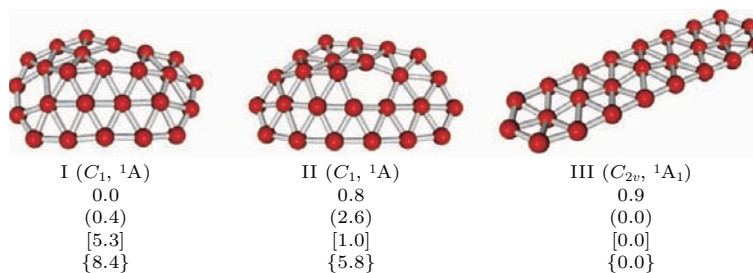


图6 理论预测三种可能形成二维硼烯的三种硼团簇同素异构体<sup>[73]</sup>

Fig. 6. Three structures of quasi-plane boron cluster<sup>[73]</sup>.



美国芝加哥大学的 Littlewool 研究小组和阿贡国家实验室 Lopez-Bezanilla 小组 [36] 通过第一性原理计算提出隶属于  $8-Pm\bar{m}n$  空间群的硼烯结构, 如图 7 所示. 他们预测: 作为第一种由单元素所形成的同时拥有两种亚晶格离子特征的单层二维材料,  $8-Pm\bar{m}n$  硼烯结构具有非常独特的电学特性.  $8-Pm\bar{m}n$  二维硼烯结构的狄拉克锥由四个相同 B 原子所构成的非平衡态亚晶格结构中的  $p_z$  轨道杂化产生, 并与其他硼原子构成六边形构型, 其结构类似于扭曲的石墨烯结构.

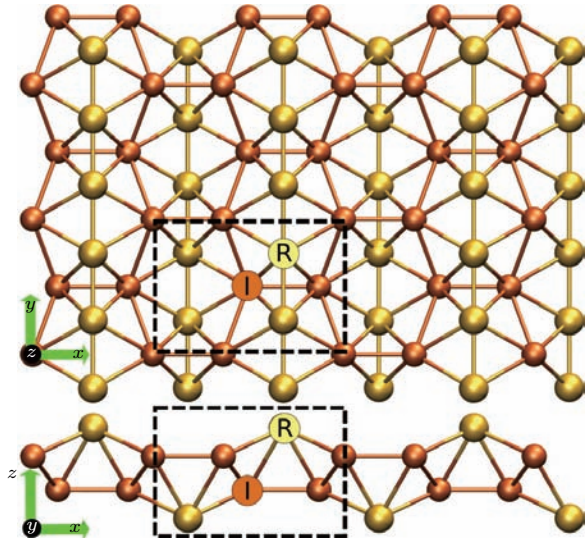


图 7  $8-Pm\bar{m}n$  构型硼烯的表面结构示意图 [36]  
Fig. 7. The  $8-Pm\bar{m}n$  structures of borophene [36].

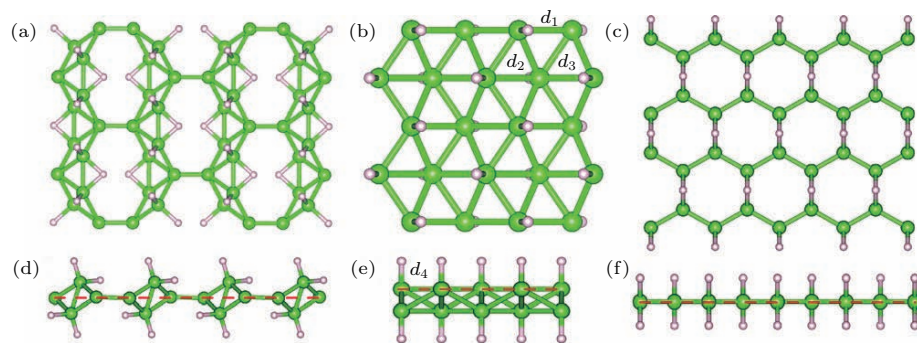
与具有完美平面结构的石墨烯不同, 理论上所预测的硼烯二维结构皆是准平面结构, 而且构成其

准平面结构的大多团簇单元可以由硼原子以不同方式所构建, 并且每个结构单元中都包含有一个或若干个六边形空位. 因此, 硼烯的性质应可以通过控制硼烯结构中的空位数量和位置来实现调控.

## 2.2 硼烯的掺杂工艺以及掺杂后硼烯的表面构型研究

根据理论预测, 硼烯结构在空气中并不是十分稳定 [21,63], 而对硼烯表面进行修饰或掺杂, 一方面可以使得其二维表面结构更为稳定, 另一方面经过表面改性或掺杂后的硼烯可能会拥有更为独特的光学和电学特性, 所以开展硼烯的表面掺杂研究是十分必要的.

对于硼烯的表面修饰或掺杂研究主要集中在 H, O, Fe 和 Ni 等元素的理论研究方面. 澳大利亚昆士兰科技大学 Du 等 [21] 预测出四种稳定的二维硼氢结构:  $C2/m$ ,  $Pbcm$ ,  $Cmmm$  和  $Pm\bar{m}n$ . 如图 8 所示:  $C2/m$  ( $B_{12}H_{12}$ ) 型的二维硼氢纳米结构是由阶梯型的团簇扩展形成;  $Pbcm$  ( $B_4H_4$ ) 型二维硼氢结构是由扭曲的  $B_7$  团簇拓展形成;  $Cmmm$  ( $B_4H_4$ ) 型的二维硼氢纳米结构则类似于蜂窝状的单层石墨烯结构, 其中 B 原子层夹在两层 H 原子层之间; 而  $Pm\bar{m}n$  型二维硼氢结构在这四种结构中能量最高, 可以看成是 H 化的二维硼烯结构. 进一步的研究还表明,  $Cmmm$  和  $Pm\bar{m}n$  构型的二维硼氢结构的布里渊区中还存在具有超高费米速度的扭曲的狄拉克锥. 昆士兰科技大学的 Du 和太原理



Phase	$Y_x$ /GPa-nm	$Y_y$ /GPa-nm	$v_{xy}$	$v_{yx}$
$C2/m$	61.5	100.2	0.03	0.05
$Pbcm$	107.5	112.5	0.11	0.12
$Cmmm$	66.0	91.0	0.22	0.30

图 8  $C2/m$ ,  $Pbcm$ ,  $Cmmm$  构型硼烯的俯视图和侧视图及其对应的杨氏模量表格 [21]  
Fig. 8. Top and side view and the two-dimensional Young's modulus for the  $C2/m$ ,  $Pbcm$  and  $Cmmm$  phase of borophene [21].

工大学的 Xu 等<sup>[18]</sup>利用第一原理计算预测,对掺杂 H 的硼烯的结构进行研究,证明硼烯的表面可以实现完全氢化.同时,理论研究者认为硼烯表面实现 H 化存在两种可能的实验路径:一种是类似于自下而上的直接生长的方法路线,即使用 MBE 法,以硼源为源材料,在超高真空条件下,利用高频氢气等离子体放电可以在金属或金属硼化物基底(如 Ag, Au 或 MgB<sub>2</sub>)上直接制备表面 H 化的硼烯结构;另一种则是采用分子自组装方法,即在实现硼烯结构制备后,再通过高温下硼烯与 H<sub>2</sub> 的还原反应来实现其表面氢化.当然,在这两种路线之中如果选择硅插层基底,就可使硼烯的转移更为便利.

此外,中国科学院物理研究所的 Wu 研究小组<sup>[30]</sup>在超高真空的系统中充入氧气,开展了硼烯边缘的氧化过程研究.他们发现:当硼烯边缘被氧化后,其表面结构将趋于稳定,内部的硼烯结构将不再继续发生氧化反应,因此硼烯薄膜在空气中体现出了良好的抗氧化性.与掺氢工艺相类似,硼烯表面的氧掺杂,也可以在实现硼烯的制备之后,再利用硼烯与 O<sub>2</sub> 在高温之下的氧化反应,利用调控 O<sub>2</sub> 分压来实现其表面的可控掺杂.

理论研究还发现,通过对硼烯表面进行不同比例的磁性元素(Fe, Co 或 Ni)掺杂,硼烯很可能具有可调制的磁性、光学和催化特性<sup>[26,74]</sup>,这将进一步拓宽硼烯的应用领域.但目前关于硼烯的磁性元素的掺杂研究也还是停留在理论预测阶段.例如:清华大学的 Li 小组和布朗大学的 Wang 研究小组提出了一种 CoB<sub>18</sub> 结构的二维材料<sup>[37]</sup>,他们建议通过 CVD 工艺,通过调控 Co 粉末与硼源粉末的比例,可以有效调控硼烯二维网络晶格中 Co 原子的含量.

### 3 碱土金属硼化物二维纳米材料的制备路线及其结构构型

碱土金属(Be, Mg, Ca, Sr 和 Ba)位于元素周期表中 IIA 族,原子最外层具有 2 个价电子.它们可以与硼原子构成多种构型,进而形成二维碱土金属硼化物.大量理论研究表明,碱土金属硼化物在超导、储能、光催化等领域都具有潜在的应用前景<sup>[24-28]</sup>,因此它们也成为国内外研究者关注的焦点.

#### 3.1 碱土金属硼化物二维纳米结构的制备方法

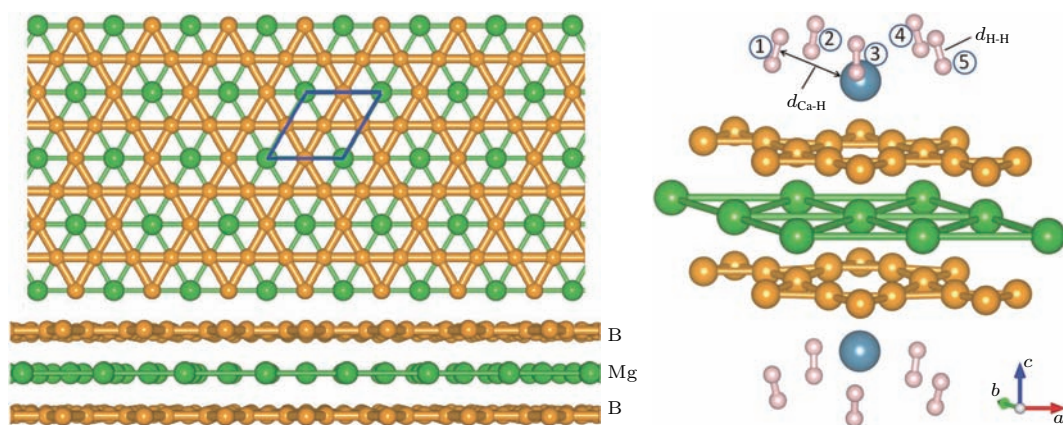
据我们所知,对于二维碱土金属硼化物(如 MgB<sub>6</sub>, CaB<sub>6</sub>, SrB<sub>6</sub> 和 BaB<sub>6</sub>)的制备方法研究主要集中在理论预测阶段,而关于碱土金属硼化物二维纳米结构的相关实验报道只有两篇.印度理工学院的 Das 等<sup>[75]</sup>在水中使用了超声剥离技术来处理 MgB<sub>2</sub> 粉末,从而得到了少量的羟基化 MgB<sub>2</sub> 纳米片结构.这种超声剥离 MgB<sub>2</sub> 纳米片的方法也为生长其他碱土金属硼化物二维纳米结构提供了一种可能的路线.此外, Mori 研究小组<sup>[76]</sup>利用传统的 CVD 方法,以硼源和铈源作为源材料,在蓝宝石基底上成功获得了 SrB<sub>6</sub> 二维纳米结构,这也很可能成为碱土金属硼化物二维纳米结构的另一种制备路线.

目前大多数关于碱土金属硼化物的研究多集中在其单晶薄膜制备及其特性探索方面.例如:山东大学张琳研究小组<sup>[77]</sup>采用磁控溅射的方法,在 SiO<sub>2</sub> 基底上生长了 CaB<sub>6</sub> 薄膜;Dorneles 等<sup>[78]</sup>采用脉冲激光沉积方法,在 MgO(100) 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) 基底上生长出了厚度为 12 nm 的 CaB<sub>6</sub> 和 SrB<sub>6</sub> 薄膜;Kato 研究组<sup>[79]</sup>采用激光 MBE 法,在单晶  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 衬底上制备出了 SrB<sub>6</sub>(100) 的薄膜.这些碱土硼化物单晶薄膜的制备方法也可以对生长碱土硼化物二维纳米材料提供一定的实验参考.

#### 3.2 碱土金属硼化物二维纳米材料的结构构型

二维碱土金属硼化物的结构构型与二维硼烯结构存在明显差异.在碱土金属二维结构中,层与层之间的结合力为范德瓦耳斯力,硼原子与碱土金属原子之间将呈现类似三明治型的结构构型.吉林大学 Xie 等<sup>[24]</sup>基于第一原理设计了一种 MgB<sub>6</sub> 二维纳米结构.如图 9 所示,这种二维结构由两层硼原子和一层金属 Mg 原子共同构成,呈现三明治型构型.一个 MgB<sub>6</sub> 的结构单元如图 9 中的菱形所示,硼原子层为三角形构型或六边形构型,而碱土金属原子层则为三角形构型,它们通过相互作用形成一种稳定的结构.与硼烯的结构构型研究相比,碱土金属硼化物二维材料的结构构型研究还十分有限<sup>[28,80]</sup>.



图9 MgB<sub>6</sub> 纳米二维结构和掺 Ca 吸附 H<sub>2</sub> 示意图 [24]Fig. 9. The structure of MgB<sub>6</sub> and H<sub>2</sub> chemical adsorption on Ca-decorated MgB<sub>6</sub> [24].

总体上, 目前二维碱土金属硼化物纳米结构的制备方法还非常稀少, 而高质量、大面积的单晶二维结构的制备工艺对于广大研究者来讲仍然是一个严峻的考验. 碱土金属硼化物二维纳米结构的掺杂的实验和理论研究则更为稀少, 这对其实际的器件研究也形成了极大的阻碍. 对于未来与 Si 工艺兼容应用角度考虑, CVD 方法应该在二维硼基纳米结构制备及其掺杂工艺上更有优势.

#### 4 硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的性质及应用

硼烯和二维碱土金属硼化物二维结构很可能拥有超高的电子迁移率、高熔点、高的负泊松比、以及高杨氏模量和高的化学稳定性 [20,31,32,34–36,81–88], 因此在锂离子电池、光催化、超导、储能和光电探测等多个领域都具有巨大的应用潜力.

##### 4.1 锂离子电池和钠离子电池

由于具有较高的能量密度和多次的循环寿命等优点, 锂离子和钠离子电池一直受到广泛关注. 人们尝试采用很多方法来不断提高锂、钠电池的能量密度和循环寿命, 进而寻求其在实际应用领域中新的突破, 而使用具有优异的电学性质的二维纳米材料很可能会为锂、钠电池带来超高的能量密度, 因此被视为最有发展前景的研究方向 [80,89,90].

由于在其他电池阳极材料中掺杂硼可以大幅提高其能量密度 [90–93], 因此研究者们也开展了硼烯作为锂、钠离子电池阳极的研究. 香港科技大

学 Zhao 课题组 [35] 采用第一原理计算了硼烯作为锂离子电池阳极材料的可行性. 研究表明: 硼烯对锂原子的吸收能达到了  $-1.12$  eV, 其数值可以充分保障硼烯的锂化过程的稳定性; 同时, 他们还发现完全锂离子化后的硼烯为  $\text{Li}_{0.75}\text{B}$  构型, 理论能量密度最大可以达到  $1860$  mA·h/g. 此外, 新加坡科技大学 Yang 小组也研究了  $\beta_{12}$  和  $\chi^3$  相的硼烯作为锂离子和钠离子电池阳极材料的可行性 [34]. 他们发现在使用硼烯作为阳极材料后, 锂离子和钠离子电池的能量密度分别达到了  $1984$  和  $1240$  mA·h/g, 这比商用的石墨烯阳极材料的电池能量密度 ( $372$  mA·h/g) 增大了 4—5 倍. 并且, 以硼烯作为阳极, 其在褶皱沟槽方向上的势垒仅为  $2.6$  meV (图 10) [35], 也远低于其他具有优良特性的磷烯 ( $80$  meV) 和  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  ( $70$  meV) 等二维纳米材料, 这意味着以硼烯作为阳极材料的锂离子和钠离子电池应该具有更快的锂离子或钠离子扩散能力. 锂离子和钠离子在硼烯中的传导具有各向异性, 其在垂直褶皱沟槽方向上的势垒为  $325.1$  meV, 远大于褶皱沟槽方向上的势垒. 瑞典乌普萨拉大学的 Jena 等 [94] 将全氢化的硼烯结构 (borophane) 作为阳极, 研究表明, 使用了全氢化硼烯阳极的锂离子和钠离子电池的最大能量密度高达  $504$  mA·h/g. 尽管这个计算结果要比硼烯的理论能量密度小很多, 但却明显高于商用的石墨烯锂电池 ( $372$  mA·h/g). 江苏大学的 Rao 课题组 [95] 也通过密度泛函理论和第一性原理分别计算了硼烯作为金属离子电池 (Li, Na, K, Mg, Al) 阳极材料的性质. 通过计算发现: 将硼烯作为阳极, 锂电池的最大能量密度可以达到  $3306$  mA·h/g, 在室温下的电

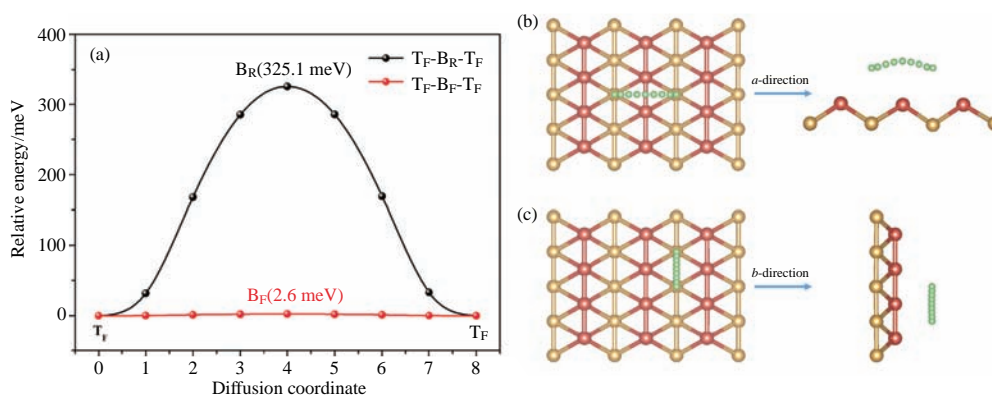


图10 锂离子的扩散势垒及扩散方向示意图 [35]

Fig. 10. The schematic diagram of lithium diffusion potential barrier and diffusion direction [35].

池充电电压仅为 1.46 V, 硼烯中 Li 离子的扩散速率要比石墨烯高两万倍. 上述的研究结果暗示着具有高锂或钠离子扩散速率和表面各向异性特性的硼烯在高品质的锂离子或钠离子阳极材料应用领域具有巨大的发展潜力.

## 4.2 高速、低功耗型纳米电子器件

前期的研究表明  $\beta_{12}$  相和  $\chi^3$  相的硼烯的边缘部分在被氧化后, 其表面构型将会相应发生变化而趋于稳定 [30]. 既然硼烯的氧化过程会终止于边缘结构, 因此硼烯就会在空气中表现出良好的抗氧化性, 这可使其与大规模集成电路中 Si 基纳米器件的制作工艺更为兼容.

昆士兰科技大学的 Du 和太原理工大学的 Xu 研究小组 [18] 利用第一性原理开展了表面 H 掺杂硼烯的物性研究工作. 通过计算发现在全氢化的硼烯的费米速度可达  $3.5 \times 10^6$  m/s, 这要比石墨烯 ( $8.2 \times 10^5$  m/s) 材料高约 4 倍. 同时, 全氢化的硼烯还具有非常优异的力学特性表现, 它在  $a$  轴和  $b$  轴上的杨氏模量分别达到了 190 和 120 GPa·nm. 由于全氢化的硼烯表现出超高的费米速度以及优良的力学性能, 因此其在高速、低功耗的纳电子器件上具有潜在的应用前景.

昆士兰大学 Kou 课题组 [96] 利用第一原理研究了  $\gamma$ -B<sub>28</sub> 相硼烯的物理特性. 他们发现虽然较厚的二维硼烯的表面带隙很小, 但是表面能隙可以在外加应力作用下发生变化, 从而使材料导电类型实现从金属到半导体的转变. 在这种情况下, 研究者可以通过改变外加应力来有效调控二维硼烯的电子迁移率. 由于硼烯具有压力可控的带隙结构和较高

的电子迁移率, 因此它在压敏和光敏器件领域也存在一定的应用可能性.

## 4.3 储氢器件

通过表面的金属原子修饰, 硼烯和二维碱土金属硼化物结构很可能具有良好的储氢能力 [97]. 利用密度泛函理论, 南京大学 Liu 小组 [98] 发现: 表面 Li 原子修饰后的准平面 B<sub>36</sub> 团簇结构具有良好的储氢能力. 团簇中, 1 个 Li 原子可以吸附 3 个 H<sub>2</sub> 分子, 并且在室温下也能够保持稳定的吸附能力; 四川大学 Zhang 等 [99] 也对表面 Li 原子修饰后的硼烯的储氢能力进行了研究. 他们发现: 硼烯的两侧表面在经过表面 Li 原子修饰后, 1 个 Li 原子可以吸附 4 个 H<sub>2</sub> 分子, 其表面具有最高 13.7 wt% 的储氢能力. 同时, 其表面的平均吸附能达到了 0.176 eV, 即使在室温下其储氢能力也可以达到 9.1 wt%, 这相比单纯的硼烯结构有了大幅提升. 除使用 Li 原子修饰外, 研究者们还研究了表面 Ca 原子修饰后的硼烯的储氢能力. 中南大学的 Wang 课题组 [100] 利用第一原理进行计算, 结果表明在使用 Ca 原子修饰硼烯表面之后, 一个 Ca 原子最大可以吸附 6 个 H<sub>2</sub> 分子, 结合能在 0.20—0.32 eV, 储氢能也达到了 12.68 wt%; 而对氢化的 MgB<sub>6</sub> 二维纳米材料的研究 [24] 也表明, 二维硼氢结构的表面在经过 Ca 原子修饰后, 一个 Ca 原子可以吸引多达 5 个 H<sub>2</sub> 分子 (图 9), 同时 Ca 与 H 原子的平均结合能达到了 0.225 eV, 这表明这种二维纳米结构在室温下具有成为优良的储氢材料的潜质. 除此之外, 理论上预测其他的一些碱土金属 (如 Mg, Ca, Sr, Ba 等) 硼化物也同样拥有不错的储氢能力 [101—103].

#### 4.4 其他应用领域

与其他硼的同素异形体不同, 硼烯不仅在大气压下呈现金属特性或半导体性质, 而且在高压下又可以实现超导, 同时磁性元素掺杂后的二维硼烯结构还具有可调的磁性、光学和催化特性等<sup>[37]</sup>. 此外, 碱土金属硼化物的二维纳米材料(如 $MgB_2$ ,  $MgB_6$ ,  $CaB_6$ ,  $SrB_6$  和  $BaB_6$ )也具有许多优异的物理特性<sup>[28,74,76,80,104–106]</sup>, 如对可见光和近红外光的高吸收率、高电子迁移率、优良的力学特性和独特的表面量子特性等<sup>[28,74,76,80,104,105]</sup>, 因此在光探测、信息存储以及探索马约拉纳费米子和外尔半金属等前沿科学问题等方面都具有很好的应用前景.

### 5 总结与展望

作为新兴的二维纳米材料, 硼烯和碱土金属硼化物二维纳米结构很可能拥有高电子迁移率、高费米速度、高的杨氏模量、高度各向异性、大的负泊松比和强的抗氧化性等优良特性, 因此吸引了国内外研究者的普遍关注.

本文对现有硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的制备和掺杂工艺进行了对比和总结, 发现目前大多数研究都是围绕硼烯薄膜以及碱土金属硼化物二维纳米结构的理论构型开展, 而关于大面积高质量二维纳米材料的制备工艺研究十分有限. 此外, 硼基二维纳米器件的制作工艺和器件特性研究也一直未能开展. 这些技术及研究工作的缺失对二维硼基纳米材料在纳米电子器件上的应用非常不利, 因此对广大研究者提出了很大的挑战. 同时从它们的结构构型和表面特性角度进行综合考虑, 我们认为硼烯和二维碱土金属硼化物在高速低功耗纳米电子器件、锂离子或钠离子电池、压敏器件和催化等领域都存在潜在的应用前景. 此外, 如果进一步开展硼烯和二维碱土金属硼化物的表面和界面特性及其物理机制的研究也会对凝聚态物理前沿科学问题的研究探索起到很好的促进作用.

现代信息光电技术基于集成电路, 而集成电路芯片多使用硅基互补型金属氧化物半导体技术, 因此为了更好地推进硼烯及碱土金属硼化物二维材料的实际应用, 也必须加速其与现代硅技术的紧密结合. 但是硼基纳米材料与硅工艺融合所面临的挑战还有很多, 例如: 如何在Si衬底上直接生长高质

量的二维硼基纳米材料, 如何将在其他衬底制备的硼烯转移至硅衬底, 如何实现硼基二维纳米结构的图案化, 以及如何结合硅的微加工工艺制作不同功能的纳米电子器件等. 但是由于B原子和Si原子在周期表上彼此毗邻, 而且B原子与C原子的特性又十分接近, 因此可以期望硼基二维材料的研究很可能与Si技术具有良好的兼容性. 当然, 这些关键技术问题的解决也直接决定了硼烯和碱土金属硼化物未来的发展, 因此希望引起研究者的重点关注.

#### 参考文献

- [1] 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
- [2] Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, Britnell L, Jalil R, Ponomarenko L A, Blake P, Novoselov K S, Watanabe K, Taniguchi T, Geim A K 2011 *Nano Lett.* **11** 2396
- [3] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [4] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [5] Balandin A A 2011 *Nat. Mater.* **10** 569
- [6] Palmer D J 2006 *Mater. Today* **9** 13
- [7] Cai L, Wang H P, Yu G 2016 *Prog. Phys.* **36** 21 (in Chinese) [蔡乐, 王华平, 于贵 2016 物理学进展 **36** 21]
- [8] Huo N J, Yang Y J, Li J B 2017 *J. Semicond.* **38** 031002
- [9] Bhimanapati G R, Lin Z, Meunier V, Jung Y, Cha J, Das S, Xiao D, Son Y, Strano M S, Cooper V R, Liang L, Louie S G, Ringe E, Zhou W, Kim S S, Naik R R, Sumpter B G, Terrones H, Xia F, Wang Y, Zhu J, Akhwan D, Alem N, Schuller J A, Schaak R E, Terrones M, Robinson J A 2015 *ACS Nano* **9** 11509
- [10] Grazianetti C, Cinquanta E, Molle A 2016 *2D Mater.* **3** 012001
- [11] Bianco E, Butler S, Jiang S, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 4414
- [12] Balendhran S, Walia S, Nili H, Sriram S, Bhaskaran M 2015 *Small* **11** 640
- [13] Camilli L, Sutter E, Sutter P 2014 *2D Mater.* **1** 025003
- [14] Kamal C, Ezawa M 2015 *Phys. Rev. B* **91** 085423
- [15] Zhang S, Yan Z, Li Y, Chen Z, Zeng H 2015 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **54** 3112
- [16] 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
- [17] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [18] Xu L C, Du A, Kou L 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 27284



- [19] 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
- [20] Lherbier A, Botello-Mendez A R, Charlier J C 2016 *2D Mater.* **3** 045006
- [21] Jiao Y, Ma F, Bell J, Bilic A, Du A 2016 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **55** 10292
- [22] Quhe R, Fei R, Liu Q, Zheng J, Li H, Xu C, Ni Z, Wang Y, Yu D, Gao Z, Lu J 2012 *Sci. Rep.* **2** 853
- [23] Ye M, Quhe R, Zheng J X, Ni Z Y, Wang Y Y, Yuan Y K, Tse G, Shi J J, Gao Z X, Lu J 2014 *Phys. E: Low-Dimensional Syst. Nanostruct.* **59** 60
- [24] Xie S Y, Li X B, Tian W Q, Chen N K, Wang Y, Zhang S, Sun H B 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 1093
- [25] Okatov S V, Ivanovskii A L, Medvedeva Y E, Medvedeva N I 2001 *Phys. Status Solidi B* **225** R3
- [26] Ackland K, Venkatesan M, Coey J M D 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07A322
- [27] Zhang L, Liu H H, Liu L J, Zhao G Q, Wu Y, Min G H 2017 *J. Inorganic Mater.* **32** 555
- [28] Gan L Y, Wang R, Jin Y J, Ling D B, Zhao J Z, Xu W P, Liu J F, Xu H 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 8210
- [29] Tai G, Hu T, Zhou Y, Wang X, Kong J, Zeng T, You Y, Wang Q 2015 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **54** 15473
- [30] Feng B J, Zhang J, Zhong Q, Li W B, Li S, Li H, Cheng P, Meng S, Chen L, Wu K H 2016 *Nat. Chem.* **8** 563
- [31] Feng B, Sugino O, Liu R Y, Zhang J, Yukawa R, Kawamura M, Imori T, Kim H, Hasegawa Y, Li H, Chen L, Wu K, Kumigashira H, Komori F, Chiang T C, Meng S, Matsuda I 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 096401
- [32] Zhao Y C, Zeng S M, Ni J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 242601
- [33] Zhang H, Li Y, Hou J, Du A, Chen Z 2016 *Nano Lett.* **16** 6124
- [34] Zhang X, Hu J, Cheng Y, Yang H Y, Yao Y, Yang S A 2016 *Nanoscale* **8** 15340
- [35] Jiang H R, Lu Z H, Wu M C, Ciucci F, Zhao T S 2016 *Nano Energy* **23** 97
- [36] Lopez-Bezanilla A, Littlewood P B 2016 *Phys. Rev. B* **93** 241405
- [37] Li W L, Jian T, Chen X, Chen T T, Lopez G V, Li J, Wang L S 2016 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **55** 7358
- [38] Liu F, Tian J F, Bao L H, Yang T Z, Shen C M, Lai X Y, Xiao Z M, Xie W G, Deng S Z, Chen J, She J C, Xu N S, Gao H J 2008 *Adv. Mater.* **20** 2609
- [39] Liu F, Gan H B, Tang D M, Cao Y Z, Mo X S, Chen J, Deng S Z, Xu N S, Golberg D, Bando Y 2014 *Small* **10** 685
- [40] Liu F, Shen C M, Su Z J, Ding X L, Deng S Z, Chen J, Xu N S, Gao H J 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 2197
- [41] Xie S S, Chen H, Solodkyi I, Vasylykiv O, Tok A I Y 2015 *Scr. Mater.* **99** 69
- [42] Zhou M Y, Liu C S, Yan X H 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 114307
- [43] Zhou X F, Oganov A R, Shao X, Zhu Q, Wang H T 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 176101
- [44] Zhang Z, Mannix A J, Hu Z, Kiraly B, Guisinger N P, Hersam M C, Yakobson B I 2016 *Nano Lett.* **16** 6622
- [45] Ni G X, Zheng Y, Bae S, Kim H R, Pachoud A, Kim Y S, Tan C L, Im D, Ahn J H, Hong B H, Ozyilmaz B 2012 *ACS Nano* **6** 1158
- [46] Wang Y, Zheng Y, Xu X F, Dubuisson E, Bao Q L, Lu J, Loh K P 2011 *ACS Nano* **5** 9927
- [47] Lock E H, Baraket M, Laskoski M, Mulvaney S P, Lee W K, Sheehan P E, Hines D R, Robinson J T, Tosado J, Fuhrer M S, Hernandez S C, Waltont S G 2012 *Nano Lett.* **12** 102
- [48] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X F, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y I, Kim Y J, Kim K S, Ozyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 574
- [49] Ago H, Kawahara K, Ogawa Y, Tanoue S, Bissett M A, Tsuji M, Sakaguchi H, Koch R J, Fromm F, Seyller T, Komatsu K, Tsukagoshi K 2013 *Appl. Phys. Express* **6** 075101
- [50] Ding X L, Liu X X, Huang Y Y, Zhang X F, Zhao Q J, Xiang X H, Li G L, He P F, Wen Z Y, Li J, Huang Y H 2016 *Nano Energy* **27** 647
- [51] Tsai H S, Hsiao C H, Lin Y P, Chen C W, Ouyang H, Liang J H 2016 *Small* **12** 5251
- [52] Mannix A J, Kiraly B, Hersam M C, Guisinger N P 2017 *Nat. Rev. Chem.* **1** 0014
- [53] Abanin D A, Levitov L S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 035416
- [54] Jun Y W, Choi J S, Cheon J 2006 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **45** 3414
- [55] Fan L, Zou J, Li Z, Li X, Wang K, Wei J, Zhong M, Wu D, Xu Z, Zhu H 2012 *Nanotechnology* **23** 115605
- [56] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033
- [57] Zhang G, Wang J, Wu Z, Shi R, Ouyang W, Amini A, Chandrashekar B N, Wang N, Cheng C 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 763
- [58] Oganov A R, Chen J, Gatti C, Ma Y, Ma Y, Glass C W, Liu Z, Yu T, Kurakevych O O, Solozhenko V L 2009 *Nature* **457** 863
- [59] Kunstmann J, Quandt A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 035413
- [60] Evans M H, Joannopoulos J D, Pantelides S T 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045434
- [61] Li W L, Chen Q, Tian W J, Bai H, Zhao Y F, Hu H S, Li J, Zhai H J, Li S D, Wang L S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 12257
- [62] Li W L, Zhao Y F, Hu H S, Li J, Wang L S 2014 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53** 5540
- [63] Piazza Z A, Hu H S, Li W L, Zhao Y F, Li J, Wang L S 2014 *Nat. Commun.* **5** 3113
- [64] Fowler J E, Ugalde J M 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 397
- [65] Huang W, Sergeeva A P, Zhai H J, Averkiev B B, Wang L S, Boldyrev A I 2010 *Nat. Chem.* **2** 202
- [66] Popov I A, Piazza Z A, Li W L, Wang L S, Boldyrev A I 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 144307
- [67] Boustani I 1997 *Phys. Rev. B* **55** 16426
- [68] Liu Y, Penev E S, Yakobson B I 2013 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **52** 3156
- [69] Zhang Z, Yang Y, Gao G, Yakobson B I 2015 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **54** 13022

- [70] Yuan J H, Zhang L W, Liew K M 2015 *RSC Adv.* **5** 74399
- [71] Zhang Z H, Yang Y, Penev E S, Yakobson B I 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1605059
- [72] Xu S G, Zhao Y J, Liao J H, Yang X B, Xu H 2016 *Nano Res.* **9** 2616
- [73] Piazza Z A, Popov I A, Li W L, Pal R, Zeng X C, Boldyrev A I, Wang L S 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 034303
- [74] Bao L H, Qi X P, Tana, Chao L M, Tegus O 2016 *CrytEngComm* **18** 1223
- [75] Das S K, Bedar A, Kannan A, Jasuja K 2015 *Sci. Rep.* **5** 10522
- [76] Tynell T, Aizawa T, Ohkubo I, Nakamura K, Mori T 2016 *J. Cryst. Growth* **449** 10
- [77] Liu H H, Zhang L, Zhao G Q, Feng G, Min G H 2015 *Ceram. Int.* **41** 7745
- [78] Dorneles L S, Venkatesan M, Moliner M, Lunney J G, Coey J M D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6377
- [79] Kato Y, Shiraishi N, Tsuchimine N, Kobayashi S, Yoshimoto M 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 378
- [80] Stankiewicz J, Rosa P F S, Schlottmann P, Fisk Z 2016 *Phys. Rev. B* **94** 125141
- [81] Kou L, Ma Y, Tang C, Sun Z, Du A, Chen C 2016 *Nano Lett.* **16** 7910
- [82] Padilha J E, Miwa R H, Fazzio A 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 25491
- [83] Massote D V P, Liang L B, Kharche N, Meunier V 2016 *Phys. Rev. B* **94** 195416
- [84] Sun H, Li Q, Wan X G 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 14927
- [85] Wang H F, Li Q F, Gao Y, Miao F, Zhou X F, Wan X G 2016 *New J. Phys.* **18** 073016
- [86] Zabolotskiy A D, Lozovik Y E 2016 *Phys. Rev. B* **94** 165403
- [87] Pang Z Q, Qian X, Wei Y J, Yang R G 2016 *EPL* **116** 36001
- [88] Spear J C, Ewers B W, Batteas J D 2015 *Nano Today* **10** 301
- [89] Mortazavi B, Dianat A, Rahaman O, Cuniberti G, Rabczuk T 2016 *J. Power Sources* **329** 456
- [90] Hardikar R P, Das D, Han S S, Lee K R, Singh A K 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 16502
- [91] Huang S Z, Zhang L L, Zhu J L, Jiang S P, Shen P K 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 14155
- [92] Meng W, Wen L N, Song Z H, Cao N, Qin X 2017 *J. Solid State Electrochem.* **21** 665
- [93] Wang M, Yang Y, Yang Z Z, Gu L, Chen Q W, Yu Y 2017 *Adv. Sci.* **4** 1600468
- [94] Jena N K, Araujo R B, Shukla V, Ahuja R 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 16148
- [95] Rao D W, Zhang L Y, Meng Z S, Zhang X R, Wang Y H, Qiao G J, Shen X Q, Xia H, Liu J H, Lu R F 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 2328
- [96] Kou L, Ma Y, Zhou L, Sun Z, Gu Y, Du A, Smith S, Chen C 2016 *Nanoscale* **8** 20111
- [97] Shi L, Ling C Y, Ouyang Y X, Wang J L 2017 *Nanoscale* **9** 533
- [98] Liu C S, Wang X F, Ye X J, Yan X H, Zeng Z 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 194306
- [99] Li L L, Zhang H, Cheng X L 2017 *Comput. Mater. Sci.* **137** 119
- [100] Wang J C, Du Y, Sun L X 2016 *Int. J. Hydrogen Energy* **41** 5276
- [101] Tayran C, Aydin S, Cakmak M, Ellialtioglu S 2016 *Comput. Mater. Sci.* **124** 130
- [102] Sahle C J, Sternemann C, Giacobbe C, Yan Y G, Weis C, Harder M, Forov Y, Spiekermann G, Tolan M, Krisch M, Remhof A 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 19866
- [103] Ramanan B A 2017 *J. Mol. Struct.* **1131** 171
- [104] Kolmogorov A N, Shah S, Margine E R, Kleppe A K, Jephcoat A P 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 075501
- [105] Li X, Huang X L, Duan D F, Wu G, Liu M K, Zhuang Q, Wei S L, Huang Y P, Li F F, Zhou Q, Liu B B, Cui T 2016 *Rsc. Adv.* **6** 18077
- [106] Hudson Z M, Wang S 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1584

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

# Preparation, structure configuration, physical properties and applications of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials\*

Guo Ze-Kun<sup>#</sup> Tian Yan<sup>#</sup> Gan Hai-Bo Li Zi-Juan Zhang Tong Xu Ning-Sheng  
Chen Jun Chen Huan-Jun Deng Shao-Zhi Liu Fei<sup>†</sup>

(Guangdong Key Laboratory of Display Materials and Technologies, State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology, School of Electronics and Information Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

( Received 12 September 2017; revised manuscript received 10 October 2017 )

## Abstract

With the rise of graphene, two-dimensional nanomaterials have been significantly developed in recent years. As novel two-dimensional nanostructures, borophene and alkaline-earth metal boride two-dimensional materials have received much attention because of their unique physical and chemical properties, such as high Fermi velocities, high electron mobilities, large Young's moduli, high transparencies, negative Poisson's ratios and high chemical stabilities. This paper focuses on the researches of the fabrication techniques, structure configurations, properties and applications of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials. Firstly, the current preparation methods and structure configurations of borophene are summarized. Secondly, the possible structures and fabrication techniques of two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials are introduced in detail. Thirdly, the physical properties of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials are investigated. Finally, the most promising application areas of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials in the future are predicted.

**Keywords:** borophene, two-dimensional alkaline-earth metal boride nanostructures, fabrication technique, structure configuration

**PACS:** 77.84.Bw, 71.20.Dg, 81.07.-b, 61.48.-c

**DOI:** 10.7498/aps.66.217702

---

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB933601), the Special Foundation of State Major Scientific Instrument and Equipment Development of China (Grant No. 2013YQ12034506), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2016A030313313), the Scientific Research Staring Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China (Grant No. [2014]1685), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 111gzd05), and the State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology Independent Subject (Grant No. OEMT-2015-RC-05).

<sup>#</sup> These authors contributed equally.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [liufei@mail.sysu.edu.cn](mailto:liufei@mail.sysu.edu.cn)