

基于金属衬底的二维材料制备

董建宇¹⁾²⁾ 黄永祺³⁾ 田大铖¹⁾²⁾ 程鹏^{1)2)†} 陈岚^{1)2)‡}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (中国人民大学附属中学, 北京 100080)

†通讯作者: pcheng@iphy.ac.cn;

‡通讯作者: lchen@iphy.ac.cn;

二维材料因其在某一维度上完全受限的电子结构, 以及独特的原子组分与排布, 常展现出三维体系中不存在的新奇量子效应, 成为凝聚态物理与半导体物理等领域的前沿研究方向, 也是推动未来信息技术发展的关键材料体系。然而, 许多具有优异物性的单元素二维材料(如硅烯、锗烯、硼烯)本身缺乏稳定的体相层状结构, 处于热力学亚稳态, 难以通过机械剥离直接获得, 且在弱相互作用衬底上难以稳定存在。因此, 利用金属衬底进行“自下而上”的外延生长, 成为制备这类亚稳结构的关键途径。金属衬底不仅能够提供原子级平整的生长模板与活性位点, 还能通过界面相互作用有效降低二维结构的表面能, 从而对其可控制备起到决定性作用。在二元二维材料的合成中, 金属衬底同样不可或缺——它不仅作为结构支撑, 还可作为反应组元之一, 实现目标化合物的原位制备。本文主要从实验角度出发, 系统梳理了单元素及二元化合物二维材料在不同金属衬底上的制备方法、结构调控及其生长机理。最后, 对二维材料在未来可控合成与器件化应用方面进行了展望。基于金属衬底的二维材料制备策略, 不仅为拓展二维物性研究提供了有力平台, 也为实现其在储能、光电子、高灵敏度传感及柔性器件等领域的潜在应用奠定了材料基础。

关键词: 金属衬底, 二维材料, 分子束外延, 化学气相沉积, 扫描隧道显微镜

1. 引言

二维材料因其原子级厚度、特殊的电子结构、丰富的可调控性、优异的机械性能和显著的量子限域效应, 被视为突破摩尔定律限制、推动下一代光电子器件与量子器件发展的关键材料。二维材料研究领域始于石墨烯的发现。2004年, 英国曼彻斯特大学的 Geim 等人^[1]首次从高定向热解石墨(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)中剥离出石墨烯, sp^2 杂化的碳原子形成二维蜂窝状结构, 展现出高迁移率^[2]、分数量子霍尔效应^[3,4]、双层转角超导^[5]等新奇物理性质。从此, 二维材料的制备与表征成为凝聚态物理领域的研究前沿之一。

在众多的二维材料中, 单元素二维材料被理论预言出一系列奇异的量子现象, 且其结构简单、易于表征和调控, 被视为理想的模型化二维晶体体系, 利于系统化的基础研究探索。目前, 实验上制备二维材料的方法主要包括“自上而下 (Top-down)”的机械剥离法和“自下而上 (Bottom-up)”的外延生长法。对于石墨烯和磷烯^[6]等在自然界中存在对应体相层状结构的单质材料, 其层间相互作用为范德华力而非化学键, 可以通过机械剥离法直接获得少层或单层样品, 或利用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 在弱相互作用衬底上实现高质量制备; 然而, 更多的单元素二维材料, 如与碳同为第 IV 主族的硅烯^[7]、锗烯^[8]、锡烯^[9]以及不同主族的硼烯^[10,11]、铍烯^[12]等, 并没有对应的体相层状结构, 难以通过机械剥离的方式获得二维结构, 且这些材料的二维结构往往处于热力学亚稳态, 具有较高的表面能, 易在自然状态下弛豫至能量更低的结构, 导致其二维属性被破坏。因此, 多数单元素二维材料在弱相互作用衬底上难以保持稳定, 实验上需要在相互作用较强的金属衬底辅助下才能生长出稳定存在的二维结构。因此, 针对这类单元素二维材料的外延生长, 金属衬底不仅为材料生长提供原子级平整的衬底, 其特定的表面电子结构还能通过界面相互作用降低单元素二

维材料的表面能，起到稳定目标二维结构的作用。例如，硅烯常在 $\text{Ag}(111)^{[7]}$ 表面合成，锗烯在 $\text{Au}(111)^{[13]}$ 或 $\text{Pt}(111)^{[14]}$ 上生长，而硼烯则成功在 $\text{Ag}(111)^{[10]}$ 或 $\text{Cu}(111)^{[15]}$ 等金属衬底上制备出来。金属表面的催化活性也有助于前驱体的分解和原子在表面的扩散。

此外，在某些二元二维材料的制备中，金属衬底同样扮演着重要角色。其中一项关键策略是直接以二元化合物中的金属组元作为衬底，通过在其表面沉积另一种元素并辅以退火处理，实现二元二维材料的原位合成，如具有二维外尔费米子的 $\text{PtTe}_{1.75}^{[16]}$ 、具有高自旋霍尔电导的 $\text{PtTe}_2^{[17]}$ 等。

本文基于金属衬底在二维材料制备过程中的关键作用，系统回顾了近年来利用金属衬底在二维材料制备方面取得的突破性进展，旨在为今后更多具有丰富物性的二维材料的可控制备提供思路，并对其在器件化方面的应用前景进行展望。

2. 金属衬底对二维材料生长的调控机制

金属衬底在二维材料的生长过程中扮演着多重关键角色，其核心作用在于通过界面相互作用，有效降低处于热力学亚稳态的二维结构的表面能，从而维持样品的结构稳定性。从动力学角度分析，金属衬底通过其表面结构和与沉积原子的相互作用，对二维材料的成核密度、成核位点和生长速率等产生决定性的影响。衬底的晶格结构、表面缺陷（如台阶、边界等）以及电子结构会调节吸附能和扩散势垒，进而控制成核过程和后续单层或多层的侧向或垂直生长动力学。从热力学角度看，金属表面能够提供电子或空穴的供给/接受路径、降低化学反应的能量势垒、促进前驱物分解、原子/分子迁移及化学键的形成，通过界面能的调节实现结构的热力学稳定。接下来将结合具体实验进行详细阐述。

2.1 晶格匹配与台阶引导生长

晶格匹配是金属衬底调控二维材料生长的重要机制^[18]。该理论强调，当衬底与二维材料的晶格常数接近整数倍关系时，可通过外延作用实现晶体取向的一致性。以石墨烯在 $\text{Cu}(111)$ 晶面上的生长为例^[19]，铜的晶格常数为 2.56 \AA ，石墨烯为 2.46 \AA ，两者晶格失配度约 4%。这种适度的失配度使石墨烯能在铜表面形成确定的外延关系，同时不会引入过大的界面应变。

值得注意的是，晶格匹配的要求并非绝对。研究发现，即使晶格失配较大，通过引入缓冲层或表面重构仍可实现高质量外延生长。例如，在 $\text{Au}(111)$ （晶格常数 2.88 \AA ）衬底上生长 MoS_2 （晶格常数 3.16 \AA ）时^[20]，失配度达 14.3%。然而，金表面可重构形成 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 超结构，其周期与 MoS_2 晶格接近，降低了有效失配度，从而实现了外延生长。

Kossel 晶体模型告诉我们，台阶边缘引导机制是实现二维材料单向生长的有效策略，该机制利用了台阶边缘相较于平坦台面具有更低的形成能特性，使得成核更容易在此发生。这一策略能够突破衬底固有对称性的限制，通过人工设计和加工具有特定台阶边缘的衬底来引导二维晶畴的单向生长。以 MoS_2 在 $\text{Au}(111)$ 上的生长为例， MoS_2 与 Au 的接触主要发生在 $\text{Au}(111)$ 表面的台面以及相邻的台阶处（A 型台阶和 B 型台阶）。密度泛函理论（density functional theory, DFT）计算表明， MoS_2 与 A 型台阶和 B 型台阶的接触能量分别为 -1.34 eV/f.u. （electron volt per formula unit）和 -1.50 eV/f.u. ，显著低于与 $\text{Au}(111)$ 表面的接触能量 $-0.64\pm 0.12 \text{ eV/f.u.}$ ，表明 MoS_2 更倾向于沿 B 型台阶生长。因此， $\text{Au}(111)$ 表面 B 型台阶可以有效地引导三角形 MoS_2 晶畴的单向生长。

值得注意的是，晶格匹配不仅是实现高质量外延生长的基础，更是构建 Moiré 超晶格的核心手段。通过精确调控层间转角或利用组分差异产生的晶格常数差，可以诱导产生长程周期性的 Moiré 势场。这种势场会显著重塑材料的能带结构，导致布里渊区折叠并形成平带^[5, 21]。在平带区域，电子动能被极度抑制，电子-电子关联效应占据主导，进而诱发超导电性、莫特绝缘态等非常规物理现象^[22]。

此外，Moiré超晶格还会引入范霍夫奇点（Van Hove singularities, VHS），通过增加费米能级附近的态密度，极大地增强了光与物质的相互作用及电荷输运特性。因此，在制备过程中对晶格匹配度的精确表征与转角精度的严苛控制，已成为当前探索二维材料关联电子态及拓扑物性的关键技术前提^[23]。

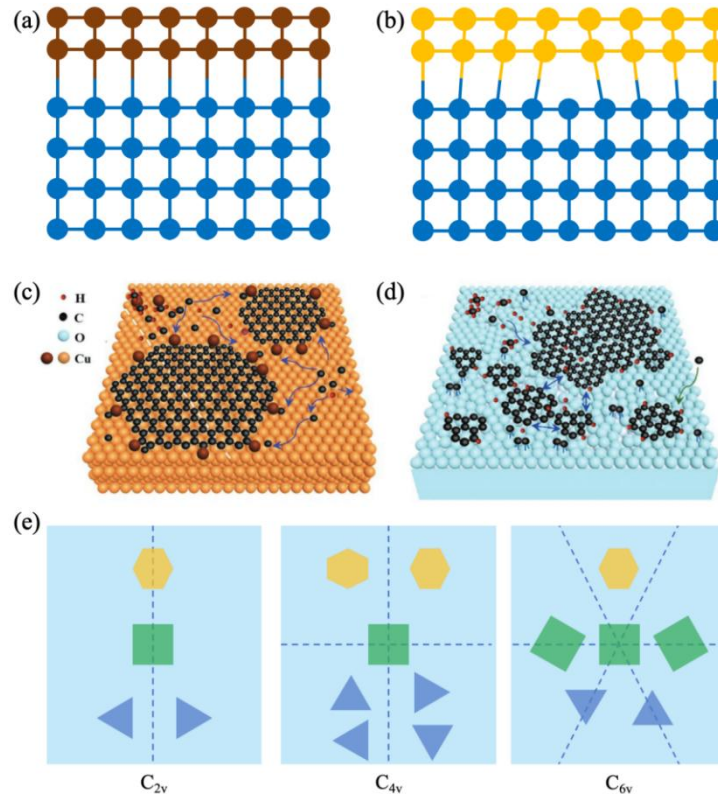


图1 金属衬底对二维材料生长的调控机制。(a)和(b)分别为在晶格匹配和晶格失配衬底上生长二维材料的示意图；(c)和(d)分别为具有催化活性的Cu(111)和无催化活性的石英玻璃上晶圆级石墨烯的生长机制^[21]；(e)不同对称性的二维材料在不同对称性的衬底上的几种等价取向的示意图，黄色代表六重旋转对称性样品，绿色代表具有四重旋转对称性样品，蓝色代表具有三重旋转对称性样品。

Figure 1 The regulatory mechanism of metal substrates on the growth of two-dimensional materials. (a) and (b) are schematic diagrams of the growth of two-dimensional materials on lattice-matched and lattice-mismatched substrates respectively; (c) and (d) are the growth mechanisms of wafer-level graphene on catalytically active Cu(111) and non-catalytically active quartz glass respectively^[21]; (e) several equivalent orientations of different symmetry two-dimensional materials on substrates with different symmetries are illustrated, yellow represents samples with six-fold rotational symmetry, green represents samples with four-fold rotational symmetry, and blue represents samples with three-fold rotational symmetry.

2.2 表面催化机制

低成核密度和较快生长速率是制备大尺寸二维材料的关键因素，衬底的催化活性在这方面发挥着重要作用。根据催化机制的不同，可分为自限制生长和溶解析出两种模型。

自限制生长模型常见于Cu衬底上的石墨烯生长^[24]。首先，Cu表面碳溶解度低且Cu(111)表面平整，使得石墨烯在Cu上的成核密度远低于绝缘玻璃衬底（图1(c)和(d)）。其次，Cu衬底固有的催化活性能够驱动碳原子移动，显著增强了碳在Cu表面的扩散。同时，Cu(111)表面具有较低的扩散势垒（0.06 eV），这进一步降低了碳扩散的阻力，从而显著提高了石墨烯晶畴的横向生长速率。在此过程中，Cu表面对碳前驱体（如甲烷）具有催化裂解作用，产生的碳原子在Cu表面形成单层石墨烯后，由于石墨烯与Cu之间的弱相互作用以及碳原子在石墨烯层下的低渗透率，第二层生长被显著抑制。这一特性使Cu成为制备均匀单层石墨烯的理想衬底。然而，这种自限制效应也使得在纯Cu衬底上制备AB堆垛双层石墨烯变得极为困难。

为了进一步提升生长效率，研究人员探索了合金衬底。DFT 计算预测，甲烷在金属衬底上的解离催化活性顺序为 $\text{Ni} > \text{Rh} > \text{Co} > \text{Ru} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Cu} > \text{Au}$ ^[25]。基于此，彭等人通过磁控溅射和再结晶制备了单晶 $\text{Cu}_{90}\text{Ni}_{10}$ (111) 薄膜，实验结果显示，少量 Ni 的加入显著增强了 Cu 的催化活性，使 4 英寸单晶单层石墨烯的生长速度比在纯 Cu(111) 上快 50 倍^[26]。然而，纯 Ni 衬底可能导致石墨烯薄膜中出现一维线缺陷，这是因为石墨烯与 Ni(111) 表面之间相对较强的相互作用阻止了石墨烯岛的平移滑动^[27]。这揭示了催化活性的双刃剑效应：过强的相互作用可能导致材料与衬底结合过紧，阻碍晶畴的自由扩散和重排，从而引入缺陷。因此，理想的固态金属催化剂需要找到一个“最佳结合能”的平衡点，既能有效降低反应势垒、促进扩散，又不能强到限制 2D 材料的本征生长和缺陷消除。

溶解析出模型常见于碳溶解度较高的金属衬底上的石墨烯生长，例如 Ni 对碳具有较高的溶解度（在 1000 °C 时约为 0.9 atom%）。在高温生长阶段，前驱体裂解产生的碳原子不仅在表面扩散，还会大量溶解进入金属内部。当生长结束进入降温阶段时，碳在金属中的溶解度随温度降低而减小，导致溶解的碳原子从金属内部过饱和析出到表面，形成石墨烯。在高温下，大量碳原子钻进 Ni 的晶格中。随着温度降低，这些碳原子像“出汗”一样从 Ni 内部挤出来，并在表面结晶。

在实际样品生长过程中，由于析出的碳原子数量受降温速度、衬底厚度和初始碳含量等多种因素影响，很难精确控制层数，容易形成多层石墨烯或厚度不均的薄膜。但在某些特定体系中，这种方法可以用来快速生长多层石墨烯。

2.3 空间群对称性调控

二维材料的外延生长是一个吸附原子与衬底之间相互作用的复杂过程，其晶核的边缘倾向于沿着形成能最低的晶体学方向排列，这与衬底的对称性密切相关^[28]。理论计算，特别是基于 DFT 的研究表明，当衬底的空间群是二维材料空间群的子群时，二维材料可以实现单向生长（图 1 (e)）。

对于中心对称材料，如石墨烯 (C_{6v} 体系)，其拥有 8 个子群，这意味着只要其在衬底上的旋转角度是 60° 的整数倍，即可视为实现单向生长。例如，在具有 2 重对称性的衬底表面，石墨烯晶畴通常呈现 0° 和 180° 两种取向，因为这些方向对应着最低的能量状态，从而能够无缝拼接形成单晶薄膜。类似地，在 3 重和 6 重对称衬底上，石墨烯晶畴分别以 120° 和 60° 的整数倍旋转排列，这同样有利于实现无缝拼接。然而，当衬底为 4 重对称时，由于其不是 C_{6v} 的子群，石墨烯晶畴会偏转 90° 的整数倍，这使得单向排列变得难以实现。然而，对于非中心对称材料，如六方氮化硼 (hexagonal boron nitride, h-BN) 和过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) (C_{3v} 体系)，其子群数量仅有 4 个，因此合适的天然衬底较为稀少。尽管面心立方过渡金属的(111)表面本身具有 3 重对称结构，但其第一层原子却具有更高的 6 重对称性，这导致在生长过程中会出现两种能量接近的构型。因此，h-BN 和 TMDs 在这些衬底上往往会呈现出两个反平行排列方向。

在实验方面，晶圆级单晶石墨烯已通过选择合适的具有子群对称性的衬底成功合成。例如，具有各向异性的 Ge(110) 衬底凭借其二重对称性，能够引导多个石墨烯晶核沿单一方向排列，最终融合形成 2 英寸的单晶石墨烯薄膜。虽然 Ge 是半导体，但晶体对称性原理在该类衬底上依然适用，且在半导体衬底上实现单晶生长具有直接应用优势；Cu(111) 表面呈现出六重对称结构，且其晶格与石墨烯相匹配，同样有助于促进石墨烯晶畴的定向排列。值得一提的是，Cu(112)、Cu(113) 和 Cu(133) 等高指数 Cu 晶面也因其合适的对称性而适用于单晶石墨烯生长。

3. 基于金属衬底制备单元素二维材料

3.1 石墨烯

自 2004 年通过机械剥离的方式获得石墨烯后，如何提高制备效率，获得大面积单一晶向

的样品,成为了实验物理学家们的研究热点。如今实验上合成石墨烯的方法主要有以下两种:其一是利用碳溶解度较高的金属衬底作为碳库,如 Ru^[29-31]、Ir^[32-34]等,在超高真空 (ultra high vacuum, UHV) 进行高温退火,促使金属体相中溶解的碳原子在表面偏析形成石墨烯;其二是使用乙烯或甲烷等含碳化合物作为碳源,利用金属衬底的催化作用,如 Ni^[27]、Cu^[24]等,显著降低其裂解温度,进而在金属衬底表面制备石墨烯。

3.1.1 Ru(0001)

2007年,高鸿钧课题组^[29]通过热退火的方式成功在 Ru(0001)表面制备出高质量、大面积的石墨烯单层样品。利用扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscopy, STM) 发现 Ru(0001)表面形成了周期为 2.5 Å 的六角晶格,与石墨烯的晶格常数吻合,证实了单层石墨烯的形成。且由于石墨烯层与 Ru(0001)衬底的晶格失配,形成了周期为 30 Å 的六角 Moiré 超结构。退火后样品的俄歇电子能谱 (auger electron spectroscopy, AES) 在 273 eV 处的峰强显著增高,这归因于碳 KLL 俄歇电子的贡献,有力地证明了碳原子在退火过程中从 Ru 晶体体相中析出并积累在表面,最终形成石墨烯层。该方法利用了 Ru 单晶内部碳杂质的析出,克服了传统石墨烯制备技术(如机械剥离、SiC 热分解和气相沉积)在效率、结晶度和覆盖范围上的局限性。

除了通过高温退火使 Ru 晶体内部的碳杂质析出外,在 2008 年, R. Miranda 等人^[30]报道了在 300 K 下吸附乙烯,随后退火至 1000 K 使乙烯分解作为碳源制备石墨烯 (图 2 (a) 和 (b))。在随后的 2009 年,高鸿钧课题组^[28]进一步优化了含碳 Ru 单晶的处理条件,通过在氧气氛围下快速升温至 800-1000 K,消除了 Ru(0001)表面无定形碳团簇,制备出毫米级连续的单晶石墨烯,远超此前微米级限制。不同样品区域的低能电子衍射 (low energy electron diffraction, LEED) 斑点,结合原子分辨 STM 图,进一步证明了 Ru(0001)表面单层石墨烯的长程有序以及跨越台阶时无结构断裂或缺陷。扫描隧道谱 (scanning tunneling spectroscopy, STS) 显示单层石墨烯在费米能级附近呈现半金属态密度分布 (图 2 (d)),证明了石墨烯的本征电子特性未因金属衬底而完全消失。DFT 计算结果表明,石墨烯与 Ru(0001)表面为非公度结构,产生平均+0.81%的面内张应变,这也正是 Moiré 图案的起源。

3.1.2 Ir(111)

与 Ru 类似, Ir 也具有催化碳氢化合物分解制备石墨烯的作用。2008 年, Johann Coraux 等人^[32]报道了采用在高温下裂解乙烯作为碳源的方法,在 Ir(111)表面生长出单层石墨烯,并利用 STM 观察到石墨烯与 Ir(111)晶格失配导致的 Moiré 图案。随后 2011 年, Carsten Busse 等人^[33]进一步采用非局域范德华密度泛函(vdW-DF)方法,结合超晶包模型,计算了石墨烯与 Ir(111)之间主要为范德华相互作用,平均结合能为 -50meV/碳原子,与石墨的剥离能 (-52meV/碳原子)接近。但在石墨烯的某些区域,如碳原子位于铱原子顶部时,观察到电荷积累,表明弱共价键的形成。

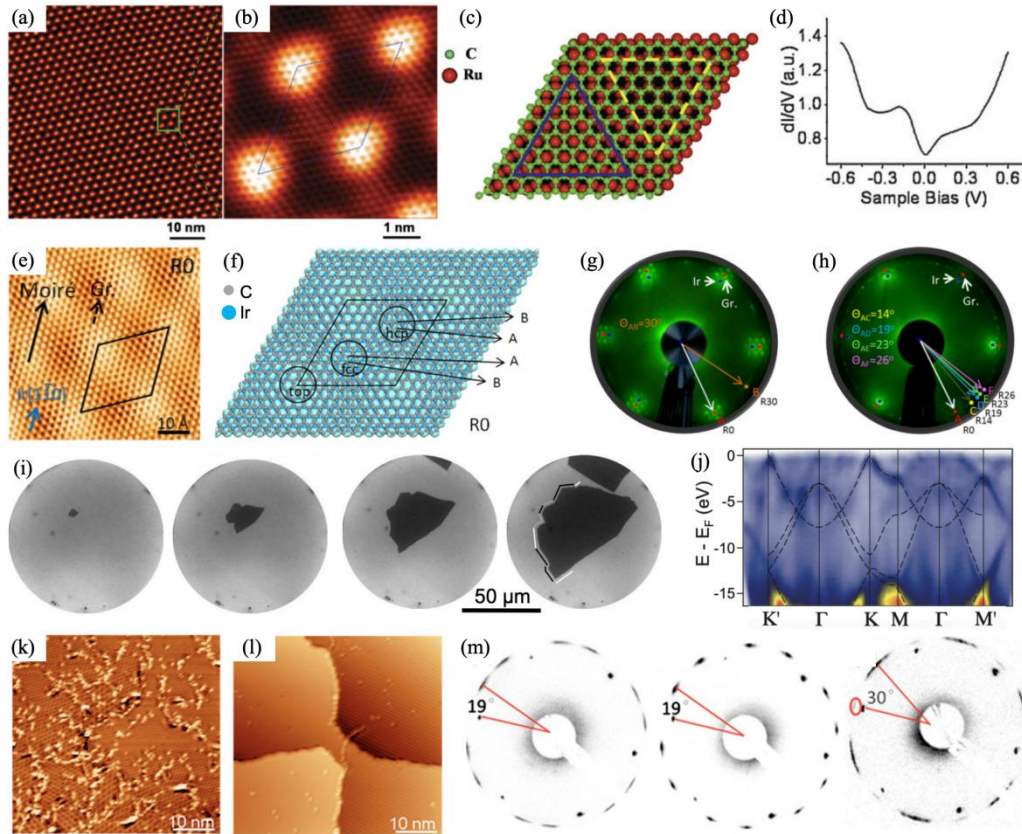


图 2 石墨烯在 Ru(0001)^[31]、Ir(111)^[34]和 Pt(111)^[35, 36]衬底上的生长。(a)石墨烯/Ru(0001)的 STM 图；(b)石墨烯/Ru(0001)的高分辨图；(c)石墨烯/Ru(0001)的原子结构；(d)石墨烯/Ru(0001)的 STS 谱；(e)石墨烯/Ir(111)的 R0 取向的 STM 图；(f)石墨烯/Ir(111)的 R0 取向的原子结构；(g)-(h)石墨烯/Ir(111)的 LEED 图案，可以看到六种不同取向；(i)石墨烯在 Pt(111)衬底上生长过程，左图为生长完成时刻，右侧依次为 -30s、-90s、-190s；(j)石墨烯/Pt(111)的能带结构；(k)高乙烯浓度和高衬底温度制备石墨烯/Pt(111)；(l)低乙烯浓度和低衬底温度制备石墨烯/Pt(111)；(m)不同衬底温度下得到的石墨烯/Pt(111)的 LEED 图案，从左到右分别为 773K、873K、973K。

Figure 2 Growth of graphene on Ru(0001)^[31], Ir(111)^[34], and Pt(111)^[35, 36] substrates. (a) STM image of graphene/Ru(0001); (b) atomic resolution image of graphene/Ru(0001); (c) atomic structure of graphene/Ru(0001); (d) STS spectrum of graphene/Ru(0001); (e) STM image of graphene/Ir(111) with R0 orientation; (f) atomic structure of graphene/Ir(111) with R0 orientation; (g)-(h) LEED patterns of graphene/Ir(111), showing six different orientations; (i) growth process of graphene on Pt(111) substrate, the left picture shows the completion time, and the right pictures are -30s, -90s, -190s in sequence; (j) band structure of graphene/Pt(111); (k) graphene/Pt(111) prepared with high ethylene exposure and high substrate temperature; (l) graphene/Pt(111) prepared with low ethylene exposure and low substrate temperature; (m) LEED patterns of graphene/Pt(111) obtained under different substrate temperatures, from left to right are 773K, 873K, and 973K.

2012 年，高鸿钧课题组^[34]报道了在 UHV 环境下，将表面洁净的 Ir(111)单晶加热至 1120 K 并暴露在乙烯气体中，使乙烯分解并在表面形成石墨烯；最后进一步将样品升温至 1120 - 1500 K 以促进石墨烯的结晶。在整个生长过程中，Ir(111)衬底不仅作为催化剂促进碳氢化合物的分解，还作为模板引导石墨烯的晶格排列，并因其与石墨烯之间较弱的相互作用及晶格失配，诱导形成了多种不同取向的 Moiré超晶格结构。LEED 图案确认了包括 R0、R14、R19、R23、R26 和 R30 在内的六种不同取向的石墨烯畴（图 2 (g) 和 (h)）；STM 则进一步在实空间观测了这些畴的原子排列、Moiré超结构的周期性和起伏程度，例如 R0 石墨烯（图 2 (e)）显示出比 R30 石墨烯更显著的起伏。这些实验手段共同揭示了不同石墨烯畴的几何结构及其在 Ir(111)表面的空间分布特征。

3.1.3 Pt(111)

2009 年，Eli Sutter 等人^[35]在 Pt(111)单晶中预饱和碳，随后缓慢降温驱动碳表面偏析，

成功在 Pt(111)表面制备出单层石墨烯，并通过低能电子显微镜 (low energy electron microscopy, LEEM) 实时观测到了生长过程中的台阶导向生长模式 (图 2 (i))。Pt(111)衬底与石墨烯相互作用较弱，使得生长在 Pt(111)衬底上的单层石墨烯仅存在轻微空穴掺杂的狄拉克锥，电子结构几乎不受衬底影响 (图 2 (j))。且完整的单层石墨烯会阻挡体相碳的继续扩散，使生长终止于单层；多层结构仅出现在晶界或缺陷处。

在 Pt(111)表面同样可以利用乙烯作为碳源实现石墨烯的生长。2011 年，高鸿钧课题组^[36]将表面洁净的 Pt(111)衬底暴露于高纯度乙烯气体中，并在 773 – 1073 K 的温度范围内进行热分解，成功实现了石墨烯的外延生长。在生长过程中，Pt(111)衬底一方面作为催化剂，降低了碳氢化合物分解的势垒；另一方面作为模板引导石墨烯的晶格排列，但由于其与石墨烯之间的相互作用很弱，使得生长的石墨烯能够保持近自由相的电子结构，最小化了对石墨烯本征物性的影响。Pt(111)与石墨烯之间的弱相互作用也导致在不同生长温度下石墨烯与 Pt(111)之间会形成的多种旋转畴结构 (如 0°、19° 和 30°) (图 2 (m))。实验发现，低温与适中的乙烯浓度组合最有利于获得高质量石墨烯 (图 2 (l))。在这种条件下，表面碳原子浓度较低，实现了稀疏成核，使得各个石墨烯晶核有充足的时间和空间通过碳原子迁移而扩大，最终合并成大面积、缺陷少的单层薄膜。反之，高温或较高的乙烯浓度会导致碳源供应过快、成核密度过高，形成小尺寸、多缺陷的多晶石墨烯薄膜 (图 2 (k))。此外，研究人员还借助 DFT 计算分析了石墨烯与衬底之间的粘附能和电子态密度，进一步证实了二者之间较弱的相互作用以及石墨烯电子结构接近自由状态的特性。

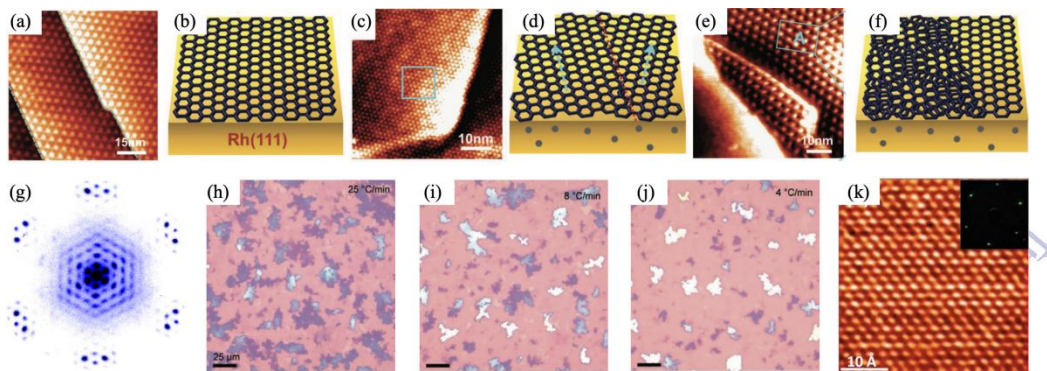


图 3 石墨烯在 Rh(111)^[37]、Re(0001)^[38]、Ni^[27, 39]衬底上的生长。(a)-(b)利用 UHV-CVD 方法得到的石墨烯/Rh(111)的 STM 图及结构示意图；(c)-(d)利用 AP-CVD 快速降温得到的石墨烯/Rh(111)的 STM 图及结构示意图；(e)-(f)利用 AP-CVD 慢速降温得到的石墨烯/Rh(111)的 STM 图及结构示意图；(g)石墨烯/Re(0001)的 LEED 图案；(h)-(j)不同降温速率下在 Ni 衬底上制备得到随后转移至 SiO₂/Si 衬底的光镜图；(k)石墨烯/Ni(111)高分辨图，插图为 LEED 图案。

Figure 3 Growth of graphene on Rh(111)^[37], Re(0001)^[38], and Ni^[27, 39] substrates. (a)-(b) STM images and structural diagrams of graphene/Rh(111) obtained by UHV-CVD method; (c)-(d) STM images and structural diagrams of graphene/Rh(111) obtained by rapid cooling in AP-CVD; (e)-(f) STM images and structural diagrams of graphene/Rh(111) obtained by slow cooling in AP-CVD; (g) LEED pattern of graphene/Re(0001); (h)-(j) Light microscope images of graphene prepared on Ni substrate and subsequently transferred to SiO₂/Si substrate under different cooling rates; (k) atomic resolution image of graphene/Ni(111), with LEED pattern as the inset.

3.1.4 Rh(111)

2013 年，刘忠范课题组^[37]系统比较了在 Rh(111)衬底上利用 UHV-CVD 方法和常压化学气相沉积 (ambient-pressure chemical vapor deposition, AP-CVD) 方法生长石墨烯的行为和机制。在 UHV 环境中，Rh(111)的表面原子晶格直接作为模板，强制石墨烯沿其周期性格点有序生长，STM 图像清晰展现出均匀的 Moiré超结构，表明衬底与石墨烯存在强相互作用，石墨烯的生长受到了 Rh(111)衬底的强有力引导，形成了高度有序的结构，体现了衬底对石墨烯原子排列的模板效应 (图 3 (a) 和 (b))。

相对而言，在 AP-CVD 方法中，Rh(111)衬底主要起到表面催化和偏析生长的作用，金

属表面促进碳前驱体的分解，却不对石墨烯的原子排布进行严格的空空间约束，因而生长出的石墨烯在横向和堆叠方向上缺乏长程有序性。此外，在 AP-CVD 生长石墨烯的过程中，降温速率是影响石墨烯层数的决定性因素。当采取快速降温时，碳原子的溶解平衡在高温阶段被打破，有效阻止了碳原子从金属内过度向表面偏析，从而能够获得多晶单层石墨烯（图 3 (c) 和 (d)）；相比之下，若采用慢速降温，碳原子的溶解平衡在较低的温度才被打破，这给了碳原子充足的时间从 Rh 衬底内部偏析至表面，导致在表面形成随机堆叠的多层石墨烯（图 3 (e) 和 (f)）。尽管层数存在差异，这两种降温过程产生的石墨烯均表现出与基底旋转取向随机的特点，并伴随产生多种周期的 Moiré 条纹，与催化和偏析机制导致的衬底与石墨烯之间较弱的相互作用相符。

3.1.5 Re(0001)

2014 年, E. Miniussi 等人^[38]在 UHV 环境下, 通过热裂解乙烯作为碳源, 成功在 Re(0001) 表面制备出单层石墨烯样品。Re(0001) 表面与碳原子具有很强的相互作用, 导致石墨烯的成核与表面碳化物的形成、碳原子向体相的渗透等过程存在复杂的竞争, 使得高质量石墨烯的生长窗口非常狭窄, 需要精确控制衬底的温度和乙烯浓度。同时, Re(0001) 与石墨烯之间存在的强耦合也显著影响了石墨烯的热稳定性和电子特性。对于在 Re(0001) 上直接生长的单层石墨烯, 虽然在 LEED 中观察到清晰的 Moiré 重构 (图 3 (g)), 表明形成了长程有序的结构, 但其 XPS 谱中 C 1s 峰的特征以及 DFT 计算结果均证实了石墨烯与 Re 衬底之间存在强杂化作用。这种强相互作用导致石墨烯失去了自由状态下的狄拉克态特征。

3.1.6 Ni

利用甲烷在金属表面的催化裂解, 也可直接生长石墨烯。2009 年, Jing Kong 等人^[27]利用这一方法在多晶 Ni 衬底上生长出大面积石墨烯。该课题组通过精准调控甲烷浓度与冷却速率优化层数均匀性 (图 3 (h)、(i) 和 (j)), 发现低甲烷浓度与慢速冷却可使单/双层石墨烯覆盖率达 97%, 且单/双层石墨烯可以跨越多个 Ni 晶粒, 解决了在多晶 Ni 上生长石墨烯通常会导致厚度极不均匀的难题。

2010 年, 高鸿钧课题组^[39]在 UHV 环境中, 将表面洁净的 Ni(111) 衬底加热至 970K, 并通入乙烯气体进行热分解, 在衬底表面形成单层石墨烯 (图 3 (k))。Ni(111) 衬底在此过程中不仅提供了晶格匹配的生长模板, 还因其与石墨烯之间的强相互作用, 实现了一对一的原子键合, 使石墨烯呈现出平整、无 Moiré 条纹的完美晶格结构。LEED 图案清晰显示了石墨烯与 Ni(111) 衬底的严格晶格匹配; AES 则确认了表面碳元素的存在, 排除了其他杂质; 基于 DFT 的计算进一步揭示了石墨烯与 Ni(111) 之间的界面间距约为 2.01 Å, 并发现电子从 Ni 衬底向石墨烯转移, 导致石墨烯呈现 n 型掺杂, 从而影响了其热电性能, 表现为负的热电势。上述实验与理论结果共同证明, Ni(111) 通过强耦合作用实现了石墨烯的高质量平面生长, 并显著调制了其电子与热电性能。

3.1.7 Cu

2009 年, Rodney S. Ruoff 等人^[40]报道了利用甲烷作为碳源, 在 Cu 箔上制备出厘米级的高质量单层石墨烯。实验利用了 Cu 的超低碳溶解度特性, 实现了自限制生长, 获得覆盖率超 95% 的均匀单层石墨烯薄膜。结合微区分辨 Raman 光谱对其表面结构进行表征, 验证了 Cu 箔表面样品主要为单层石墨烯, 仅含有少量双层和三层区域。基于该薄膜制备的双栅场效应晶体管, 在室温下测得电子迁移率高达 $4050 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 接近机械剥离石墨烯的水平。该课题组在 2013 年^[41]分别在天然含氧 Cu 与无氧 Cu 上制备石墨烯 (图 4 (a)、(b) 和 (c)), 实验发现在天然含氧铜上的成核密度比低氧铜低 3 个数量级以上, 且含氧衬底上生长速率显著提升。研究人员提出了氧的双重作用机制: 首先, 氧会钝化 Cu 表面活性位点, 如缺陷或台阶, 显著降低成核密度, 从而可以实现厘米级单晶生长; 此外, DFT 计算显示氧的存在将碳的边缘附着能垒从 1.76 eV 降低至 0.92 eV, 使动力学从边缘附着控制转变为扩散控制,

这也使得石墨烯在天然含氧铜上呈现树枝状多分支结构，而非低氧铜上紧凑六边形。

刘开辉课题组^[42]在 2016 年报道了将 Cu 箔置于氧化物衬底上，利用甲烷作为碳源，在 Cu 箔表面制备出石墨烯（图 4 (d)、(e) 和 (f)）。相较于以往在铜表面制备石墨烯的方法，刘开辉团队通过高温加热衬底，使氧原子析出至 Cu 箔表面，氧原子的存在进一步降低了甲烷裂解的活化能，更高效的催化甲烷裂解，同时增加甲烷气体的流量，石墨烯的生长速率从传统方法的 0.4 $\mu\text{m/s}$ 提升至 60 $\mu\text{m/s}$ 。

2025 年，刘忠范课题组^[43]利用微量氧辅助 CVD 方法，在 Cu 衬底上生长出高质量石墨烯。研究人员首先在 Cu 衬底完成石墨烯的生长，在生长过程中，当石墨烯晶格上的缺陷被非晶碳覆盖时，缺陷位点的碳原子会下沉并与衬底中的 Cu 原子结合，从而钝化缺陷边缘并抑制石墨烯的自修复能力。随后作者引入微量氧气进行处理。氧气通过蚀刻非晶碳来暴露底层晶格缺陷，随后氧气吸附在缺陷位点，促进碳-碳键伸长并重新分布电子密度，从而削弱共价键网络，显著降低键断裂和结构反转的能垒（从 2.84 eV 降至 0.36 eV），最终加速缺陷修复（图 4 (g)）。微量氧气处理后，由缺陷诱导的 Raman 峰几乎检测不到，意味着石墨烯缺陷密度极低。结合 TEM/STEM 图可以看到（图 4 (h)、(i) 和 (j)），样品表面非晶碳污染可以忽略不计，且无晶格缺陷，进一步优化了大面积高质量石墨烯的生长条件。Cu 衬底以其低碳溶解度、催化活性和高延展性等特点，实现了最大面积的单晶石墨烯的制备。

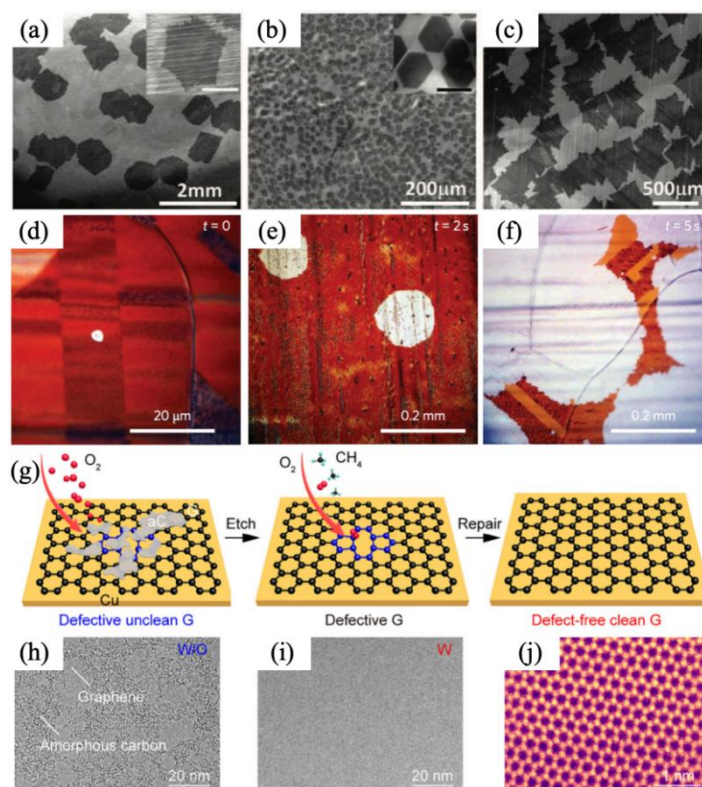


图 4 石墨烯在 Cu^[41-43]衬底上的生长。(a)-(c)石墨烯在含氧 Cu(a)、无氧 Cu(b)、经过氧处理的无氧 Cu(c)衬底上的生长的 SEM 图，其中(a)和(c)生长时间 150 分钟，(b)生长时间 50 分钟；(d)-(f)以氧化物上的 Cu 箔作为衬底的石墨烯生长过程的光镜图；(g)微量氧辅助 CVD 方法制备高质量石墨烯过程示意图；(h)-(i)未经过(h)和经过(i)微量氧处理的石墨烯的 TEM 图；(j)石墨烯/Cu 原子分辨 STEM 图。

Figure 4 Growth of graphene on Cu^[41-43] substrates. (a)-(c) SEM images of graphene growth on oxygen-containing Cu (a), oxygen-free Cu (b), and oxygen-treated oxygen-free Cu (c) substrates, where (a) and (c) have a growth time of 150 minutes, and (b) has a growth time of 50 minutes; (d)-(f) Light microscope images of graphene growth process on Cu foils on oxide substrates; (g) Schematic diagram of the process for preparing high-quality graphene using a trace oxygen-assisted CVD method; (h)-(i) TEM images of graphene without (h) and with (i) trace oxygen treatment; (j) STEM image of graphene/Cu atomic resolution.

3.1.8 Au(111)

在 CVD 生长石墨烯的研究中，Au 衬底凭借其极低的碳溶解度和优异的化学惰性，展现出优于传统过渡金属的特性。相较于 Ni 衬底，Au 遵循表面介导生长机制而非偏析机制，能更精确地控制石墨烯的均匀单层生长；相较于 Cu 衬底，Au 作为贵金属在高温下具有更高的抗氧化性，能提供更洁净的生长界面，且其与石墨烯之间微弱的范德华耦合效应能有效保留石墨烯的本征电子结构，使其成为原位物理表征的理想平台。尽管 Au 衬底面临成本较高、催化活性相对较低及转移过程复杂等挑战，但其在制备高质量、低缺陷以及具有特定取向的石墨烯方面仍具有不可替代的研究价值。

2011 年, Coskun Kocabas 等^[44]首次报道了利用 AP-CVD 方法在金箔表面制备出石墨烯。虽然金通常被认为催化活性低，但作者推测金纳米颗粒可能具有一定催化能力，可能与碳在金中的微量溶解有关。Au 的晶格常数 (2.88 Å) 与石墨烯 (2.46 Å) 不匹配，导致生长过程中石墨烯产生压应力，拉曼光谱中表现为 D 峰增强。随后的 2012 年, Konrad Thürmer 等^[45]利用电子束蒸发源 (electron beam evaporator) 加热碳棒作为碳源，成功在 Au(111)表面制备出石墨烯。Au(111)衬底与石墨烯的相互作用相较于金箔与石墨烯的相互作用更弱，生长在 Au(111)表面的石墨烯样品几乎无应变，且石墨烯覆盖下的 Au(111)仍保留其固有的鱼骨纹重构，表明石墨烯对 Au 表面影响很小。此外，由于 Au 的碳溶解度低，石墨烯为自限制生长模式，更容易生长单层或少层样品。

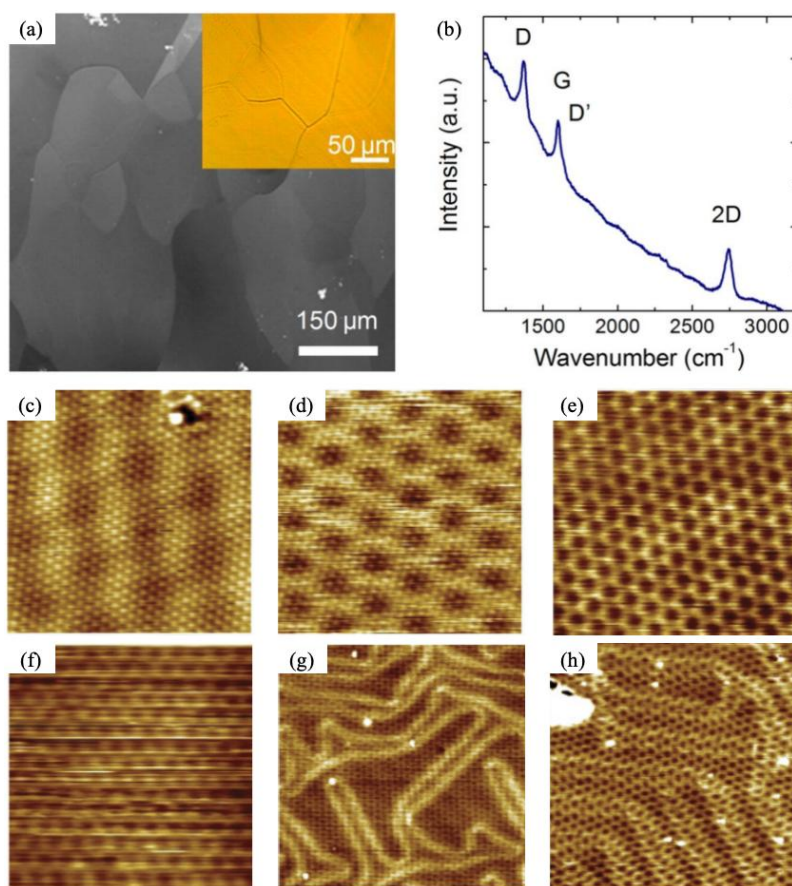


图 5 石墨烯在 Au 衬底上的生长^[44, 45]。(a)石墨烯/金箔的 SEM 图，插图为同一区域的光学显微镜图像；(b)石墨烯/金箔的拉曼光谱；(c)-(f)分别为石墨烯与 Au(111)衬底不同转角的 STM 图，分别为(a) 1.5°；(b) 11°；(c) 14°；(d) 26°；(g)-(h)Au(111)表面鱼骨纹修饰后的 Moiré超晶格的 STM 图。
Figure 5 Growth of graphene on an Au substrate^[44, 45]. (a) SEM image of graphene on gold foil, with an inset of the optical microscope image of the same area; (b) Raman spectrum of graphene on gold foil; (c)-(f) STM images of graphene on Au(111) substrate at different twist angles, namely (a) 1.5°; (b) 11°; (c) 14°; (d) 26°; (g)-(h) STM images of Moiré superlattices on Au(111) surface after herringbone pattern modification.

3.2 硅烯

硅烯是石墨烯的硅类似物，在过去十几年中引起了越来越多的关注。早在 1994 年，人们就已经从理论上探讨了石墨的硅类似物中出现翘曲的可能性。但直到 2009 年，通过第一性原理计算才证实具有低翘曲结构的硅烯在热力学上是稳定的^[46]。尽管具有低翘曲几何结构，硅烯仍具有平面石墨烯的很多奇异的电子特性（例如狄拉克锥、高费米速度和载流子迁移率）。与石墨烯相比，硅烯具有几个显著的优势：（1）自旋轨道耦合更强，这可能使量子自旋霍尔效应在实验可及的温度下得以实现；（2）带隙的可调性更好，这对于室温下有效场效应晶体管（FET）的操作是必要的；（3）更容易实现谷极化，更适合谷电子学研究。

尽管很早就对硅烯进行了理论预测，但其实验合成突破直到 2012 年才实现。当时包括 Le Lay 课题组^[47]、Takagi 和 Kawai 课题组^[48]、吴克辉课题组^[7, 49]、Aufroy 课题组^[50]、Oughaddou 课题组^[51]在内的多个课题组几乎同时报道了在 Ag(111)表面上成功制备出单层硅烯样品。值得一提的是，Laimi 等人^[52]早在 2010 年的一篇论文中就宣称在 Ag(111)表面上成功生长出了硅烯。但其他团队未能重现他们的结果，而且他们所报道的 Si-Si 间距 ($1.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$) 也明显过短。在成功制备出硅烯之后，接下来的几年里，关于硅烯的研究突然呈现出爆发式增长。在本节中，我们将探讨在不同金属衬底上硅烯的实验合成及表征的进展。

3.2.1 Ag(111)

分子束外延（Molecular Beam Epitaxy, MBE）以其 UHV 环境且能够以亚单层精度精确控制沉积覆盖范围，成为在金属衬底上制备硅烯的主要方法。吴克辉课题组^[7, 49]根据硅的覆盖度和衬底温度的不同，系统研究了硅烯在 Ag(111)表面形成的多种超结构：当衬底温度低于 400 K 时，沉积在 Ag(111)表面的硅原子往往会形成团簇或无序结构；当衬底温度高于 400 K 时，硅烯样品通常呈现出五个有序相：随着衬底温度的升高硅烯从 T 相到 4×4 、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R \pm 13.9^\circ$ （通常记作 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ ）、 $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ ，最终到 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 相，如图 6 所示。除了上述提到的相之外，硅烯的其他有序结构偶尔也会被报道。与无重构的石墨烯结构相比，硅烯表现出如此多的重构现象的根本原因在于硅烯中的翘曲机制。尽管这些相中的硅烯的蜂窝状晶格在衬底上都保持不变，但翘曲模式在这些相中发生了重新排列，使得他们呈现出明显不同的 STM 图像。

Ag(111)衬底作为外延生长硅烯最常用的衬底，在样品生长中发挥了重要作用。得益于 Si 的 3×3 超晶胞与 Ag 的 4×4 超晶胞之间接近完美的晶格常数的完匹配，Si 与 Ag 衬底之间形成了低应变界面，从而稳定地构建出 4×4 结构。同时，一定的界面应力又同时诱导翘曲的硅原子产生垂直方向的微小位移，进一步调整硅烯的翘曲构型，最终形成了五种不同的超晶格相。此外，硅原子在 Ag(111)表面扩散势垒较低，仅为 0.031 eV，这使其易于迁移至台阶边缘并成核，且结合能随硅团簇尺寸增大而降低，可以驱动小团簇合并为连续薄膜。

3.2.2 Ir(111)

除了最常用的 Ag(111)衬底，单层硅烯也成功在一些其他金属衬底上制备。高鸿钧课题组^[53]利用 MBE 方法在 Ir(111)衬底表面制备了硅烯。具体过程为：在 UHV 下将硅原子沉积到室温的 Ir(111)衬底上，随后将样品退火至 670 K 保持 30 分钟，从而形成有序结构。Ir(111)衬底不仅为硅原子提供了生长平台，还通过与硅原子层的相互作用，诱导并稳定了硅烯的翘曲构型，促使其形成了 $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ 超结构（图 7 (a) 和 (b)）。作者利用 LEED、STM 对样品进行表征，并结合 DFT 计算，进一步确认了这种翘曲的 $\text{Si}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})/\text{Ir}(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ 超结构（图 7 (c)），并通过计算电子定域函数（Electron Localization Function, ELF）发现，硅烯与 Ir 衬底的相互作用（ELF 值为 0.38）主要是静电作用，其强度远小于硅原子对之间（ELF 值最高可达 0.82）的共价键相互作用。这种较弱地界面耦合保证了硅原子层内部仍能形成牢固的 Si-Si 键，从而维持了硅烯层的二维连续性。

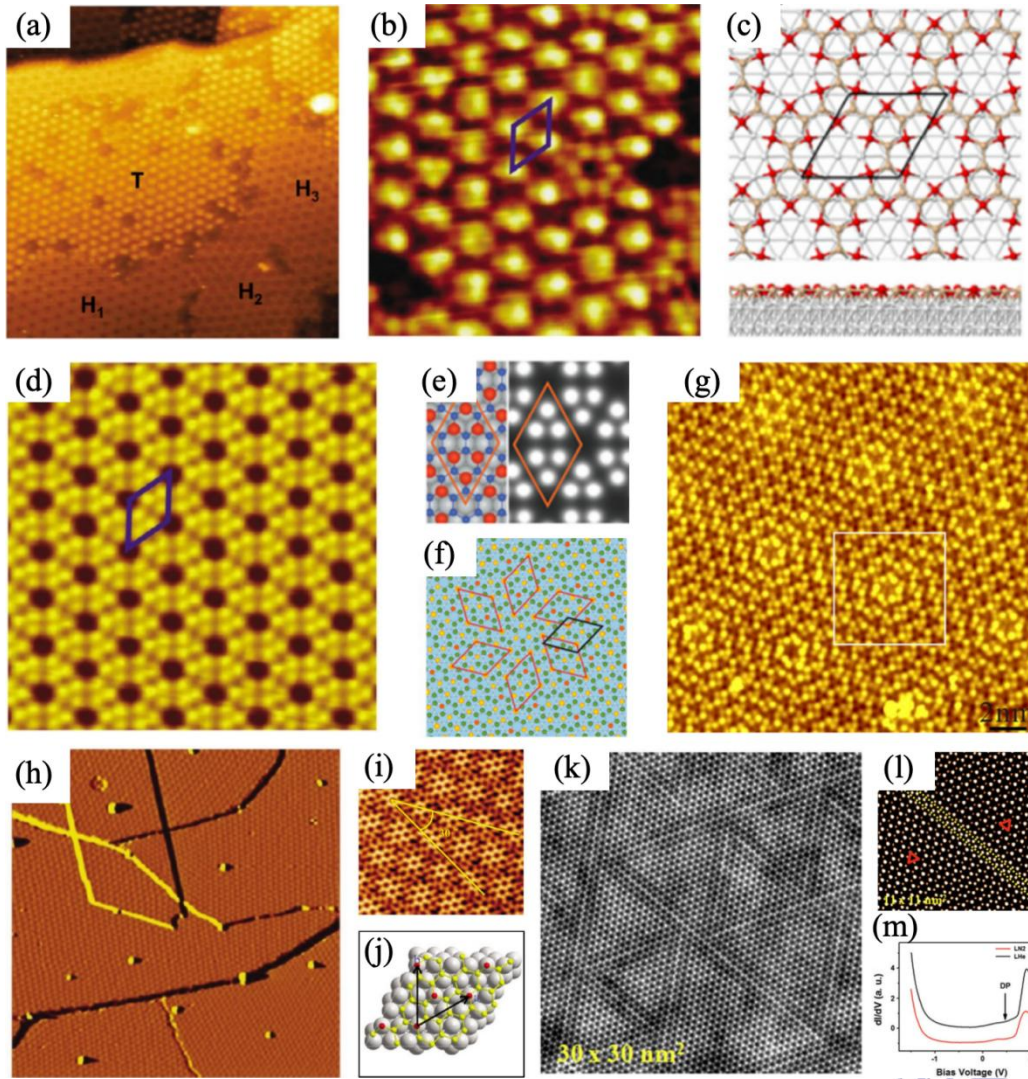


图6 硅烯在 Ag(111)^[7,49]衬底上的生长. (a)T 相与 4×4 相共存硅烯/Ag(111)的 STM 图; (b)T 相硅烯/Ag(111)高分辨 STM 图; (c)T 相硅烯/Ag(111)原子结构; (d)4×4 相硅烯/Ag(111)的 STM 图; (e)4×4 相硅烯/Ag(111)原子结构及模拟 STM 图; (f) $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ 相硅烯/Ag(111)原子结构; (g) $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ 相硅烯的 STM 图; (h) $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 相硅烯/Ag(111)的 STM 图; (i) $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 相硅烯/Ag(111)高分辨 STM 图; (j) $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ 相硅烯/Ag(111)原子结构; (k) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 相硅烯/Ag(111)高分辨 STM 图; (l) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 相硅烯/Ag(111)原子结构; (m)液氮和液氦温度下, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 相硅烯/Ag(111)的 STS 谱.

Figure 6 The growth of silicene on Ag(111)^[7,49] substrates (a) STM image of T phase and 4×4 phase coexisting silicene/Ag(111); (b) atomic resolution STM image of T phase silicene/Ag(111); (c) Atomic structure of T phase silicene/Ag(111); (d) STM image of 4×4 phase silicene/Ag(111); (e) Atomic structure and simulated STM image of 4×4 phase silicene/Ag(111); (f) Atomic structure of $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ phase silicene/Ag(111); (g) STM image of $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ phase silicene; (h) STM image of $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ phase silicene/Ag(111); (i) atomic resolution STM image of $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ phase silicene/Ag(111); (j) Atomic structure of $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$ phase silicene/Ag(111); (k) atomic resolution STM image of $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ phase silicene/Ag(111); (l) Atomic structure of $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ phase silicene; (m) STS spectra of $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ phase silicene/Ag(111) at liquid nitrogen and liquid helium temperatures.

3.2.3 Ru(0001)

2017 年, 高鸿钧课题组^[54]以 Ru(0001)为衬底, 通过室温沉积 Si 原子后退火至 770K 的方式, 成功诱导硅原子形成有序结构。在低覆盖度下, 硅原子优先占据衬底的 HCP 位点, 形成一种独特的、具有 60°弯折角的鱼骨纹结构 (图 7 (e)), 这是该体系能量最低的稳定相。随着硅覆盖度的增加, 额外的硅原子在鱼骨纹结构的“肘部”成核并形成六角形, 逐渐演变为受张力的蜂窝状条带。这些条带与鱼骨纹共同构成了鱼骨纹-蜂窝状二维超晶格 (图 7 (f)) 。当覆盖度进一步提升, 蜂窝状条带最终合并, 在整个表面形成与衬底晶格匹配的 $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ 翘曲硅烯 (图 7 (g)) 。

尽管硅原子在 Ru(0001)表面形成了高质量的蜂窝状晶格，但由于硅原子与 Ru 衬底间的强耦合作用，自由相硅烯所具有的狄拉克锥特征在 Ru(0001)表面消失，体系表现出明显的金属化特征。这一生长机制的揭示为未来利用杂质功能化单层硅结构、探索量子计算等应用奠定了基础。

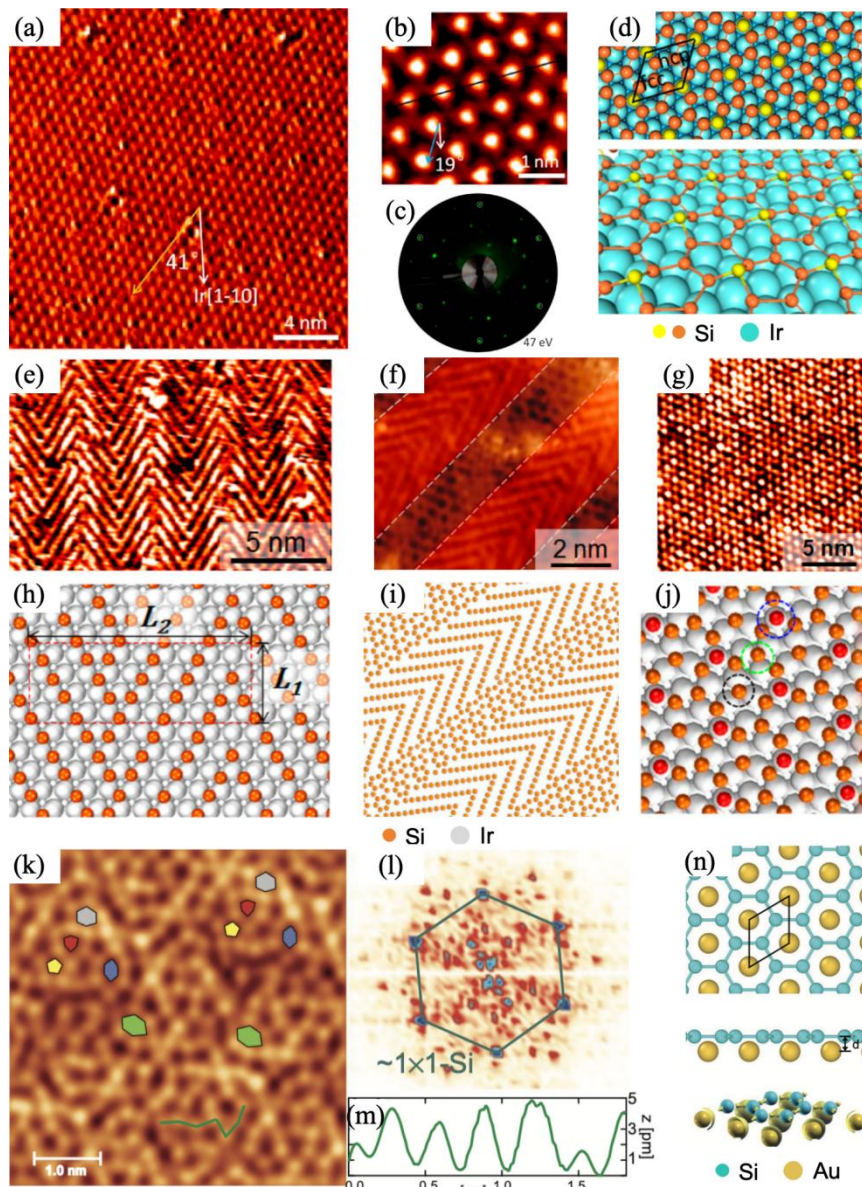


图7 硅烯在 Ir(111)^[53]、Ru(0001)^[54]、Au(111)^[55]衬底上的生长。(a)-(b) 两种不同取向的硅烯/Ir(111)的 STM 图；(c)硅烯/Ir(111)的 LEED 图案；(d)硅烯/Ir(111)的原子结构；(e)-(g)Ru(0001)表面 Si 原子形成鱼骨纹结构(e)、鱼骨纹-蜂窝状超结构(f)、蜂窝状硅烯(g)的 STM 图；(h)-(i)分别为 Ru(0001)表面不同 Si 原子三种结构的原子结构示意图；(k)硅烯/Au(111)的 STM 图，呈现变形且平坦的蜂窝状晶格；(l)STM 图的 FFT；(m)图(k)中绿线高度图；(n)Au(111)衬底上硅烯的原子结构。

Figure 7 The growth of silicene on Ir(111)^[53], Ru(0001)^[54], and Au(111)^[55] substrates.(a)-(b) STM images of two different orientations of silicene/Ir(111); (c) LEED pattern of silicene/Ir(111); (d) atomic structure of silicene/Ir(111); (e)-(g) STM images of Si atoms forming fishbone structure (e), fishbone-beehive superstructure (f), and honeycomb silicene (g) on Ru(0001) surface; (h)-(i) atomic structure diagrams of three different Si atom structures on Ru(0001) surface; (k) STM image of silicene/Au(111), presenting a deformed and flat honeycomb lattice; (l) FFT of the STM image; (m) height map of the green line in (k); (n) atomic structure of silicene on Au(111) substrate.

3.2.4 Au(111)

Mariusz Krawiec 等人^[55]利用偏析生长的方式在 Au(111)表面制备出翘曲高度小于 0.05 Å

的平面硅烯。在被金或银钝化的 Si(111)表面室温沉积约 10 个原子层厚的 Au 膜, 形成 Au(111) 表面, 随后在 560 K 下退火, 硅原子从下层 Si(111)偏析至 Au(111)表面, 自组装形成平面硅烯。Au(111)衬底在稳定平面结构中起到了至关重要的作用: 通过对硅烯施加应力并破坏其反演对称性, 有效抑制了伪詹-泰勒畸变 (pseudo-Jahn-Teller distortion), 从而避免了自由状态的硅烯中固有的翘曲不稳定性。高分辨 STM 图清晰地展示了硅烯表面的蜂窝状晶格结构 (图 7 (k)), 晶格常数约为 4.1 Å, 且其原子翘曲度极低 (小于 0.05 Å) 如图 7 (m) , 比自由状态的硅烯的翘曲度低了一个数量级。DFT 计算进一步支持了这一实验结果, 证实了这种结构具有纯 sp^2 原子构型, 表明了 Au 衬底成功地将硅原子稳定在了理想的平面结构中。

3.3 锗烯

锗烯最早于 2009 年由 Cahangirov 等人^[56]从理论上提出, 其结构与硅烯类似, 具有翘曲的蜂窝状结构。理论计算表明, 具有六方晶格的单层锗烯具有热力学稳定性, 然而其实验合成却并不顺利。这主要源于锗的原子半径较大、Ge-Ge 原子之间的单个 σ 键较长以及 p-p 轨道的侧向重叠程度极小, 锗烯的二维结构很容易转变为三维团簇结构。为克服这一难题, 研究人员借助合适的衬底来降低锗烯的表面能, 从而实现其稳定外延生长。其中, 金属衬底在调控界面相互作用、促进单层锗烯生长方面发挥了关键作用。

3.3.1 Pt(111)

2014 年, 高鸿钧课题组^[57]利用 MBE 方法, 通过在室温下沉积锗原子后退火 (600-750 K) 的方式, 成功在 Pt(111)表面制备出单层蜂窝状锗烯样品。Pt(111)衬底具有六重对称性, 可作为锗烯外延生长的模板, 且与其他金属相比, 其与吸附的二维蜂窝状薄层 (如石墨烯) 之间的界面相互作用较弱, 有利于锗烯结构的形成与稳定。

二维蜂窝状结构的锗烯在 Pt(111)上形成了长程有序的 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 超结构, 其周期约为 12 Å, 且在每个超晶胞内有不同高度对比的翘曲 (图 8 (a) 和 (b))。结合 DFT 计算得到的原子模型, 证实了所制备的锗烯呈现翘曲构型, 其超结构对应于锗烯的 3×3 结构与 Pt(111) 衬底的 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 结构的匹配。进一步的 ELF 分析显示, 锗原子之间存在强烈的共价键, 形成了一个连续的二维薄层, 而锗烯与 Pt 衬底之间的相互作用则主要源于静电起源, 这种相对较弱的界面耦合有助于保持锗烯的本征物理性质。

3.3.2 Al(111)

Carmelo Pirri 等人^[58]在 2015 年报道了以 Al(111)作为衬底制备锗烯的研究结果。实验采用 360K 的衬底温度, 将 Ge 原子沉积到干净的 Al(111)表面, 成功制备出锗烯 (图 8 (e) 和 (f))。Al(111)的晶格常数为 4.05 Å, 十分接近自由锗烯的晶格常数 (3.97 Å-4.06 Å), 且铝是一种简单金属, 表面无复杂重构, 因此 Al(111)被视为理想的锗烯生长衬底。然而, 实验表明, 锗烯的样品质量对衬底温度十分敏感, 最佳生长温度区间跨度只有 20 K。衬底温度偏低会导致样品无序, 温度过高又会导致 Ge 原子聚集成三维团簇。此外, Al(111)独特的电子结构与界面相互作用诱导了锗烯产生强翘曲。Al 会给向下翘曲的锗原子注入电子, 导致翘曲不同的锗原子化学环境不对称, 上层锗维持 sp^2 - sp^3 混合态, 而下层锗与铝形成弱键合, 偏向四面体构型的 sp^3 , 进一步推动上层锗原子向上翘曲。DFT 计算也显示, 吸附在 Al(111)表面的锗烯超胞出现晶格膨胀, 样品通过垂直方向的翘曲释放面内张力。2021 年, Osamu Kubo 等人^[59]在更高的衬底温度下制备出类 Kagome 结构的 3×3 重构的锗烯。ARPES 测量其电子结构发现其并无狄拉克锥特征。

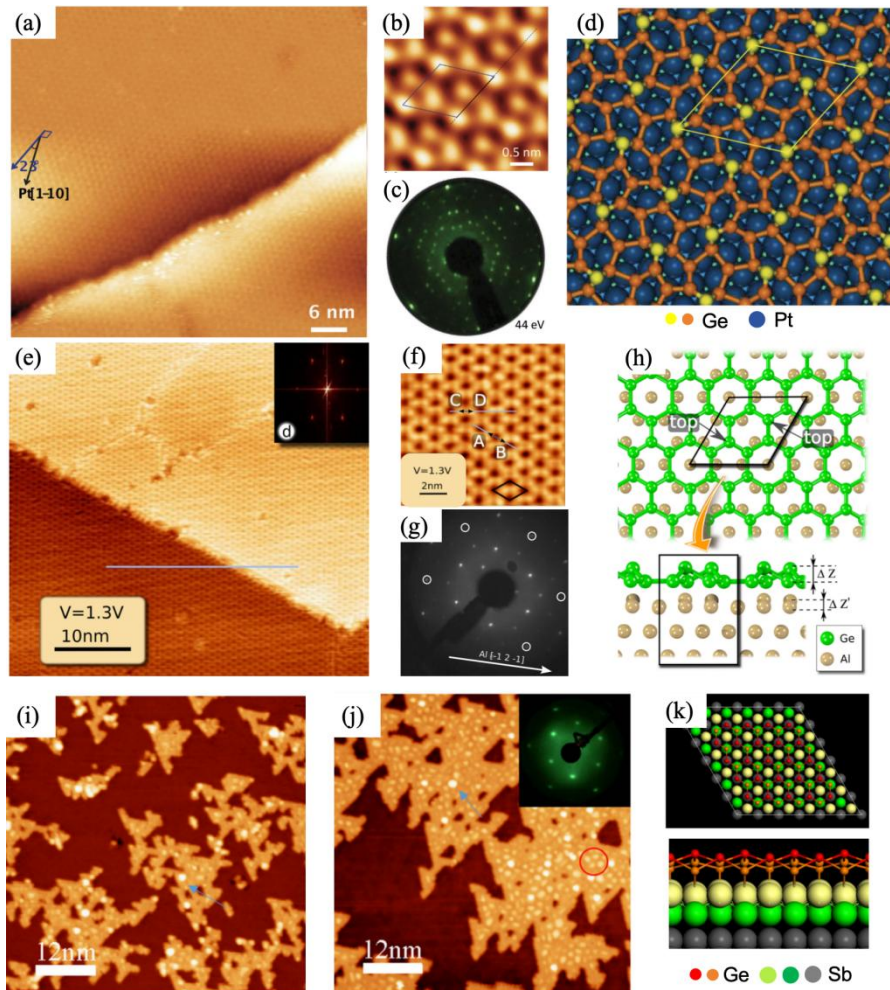


图 8 锗烯在 Pt(111)^[57]、Al(111)^[58]、Sb(111)^[60]衬底上的生长。(a) 锗烯/Pt(111)的 STM 图；(b) 锗烯/Pt(111)高分辨 STM 图；(c) 锗烯/Pt(111)的 LEED 图案；(d) 锗烯/Pt(111)的原子结构；(e) 锗烯/Al(111)的 STM 图；(f) 锗烯/Al(111)的高分辨 STM 图；(g) 锗烯/Al(111)的 LEED 图案；(h) 锗烯/Al(111)的原子结构；(i)和(j)分别为 Sb(111)衬底上低覆盖度和高覆盖度锗烯 STM 图；(k) 锗烯/Sb(111)的原子结构。

Figure 8 The growth of germanene on Pt(111)^[57], Al(111)^[58], and Sb(111)^[60] substrates. (a) STM image of germanene/Pt(111); (b) atomic resolution STM image of germanene/Pt(111); (c) LEED pattern of germanene/Pt(111); (d) atomic structure of germanene/Pt(111); (e) STM image of germanene/Al(111); (f) atomic resolution STM image of germanene/Al(111); (g) LEED pattern of germanene/Al(111); (h) atomic structure of germanene/Al(111); (i) and (j) are STM images of germanene on Sb(111) with low(i) and high(j) coverage, respectively; (k) atomic structure of germanene/Sb(111).

3.3.3 Sb(111)

2016 年，吴克辉、陈岚课题组^[60]首次利用拓扑半金属 Sb(111)作为衬底，采用室温沉积并退火的方式，成功制备出了锗烯。相较于其他金属衬底，Sb(111)具有较低的表面电子态密度，与锗烯之间相互作用较弱，有助于减小衬底对锗烯本征电子性质的干扰。然而，锗烯 (3.97 Å) 与 Sb(111) (4.3 Å) 晶格常数之间存在明显失配，形成了由应变诱导的镶嵌畴结构。

在低锗覆盖度下，锗烯形成树枝状岛屿 (图 8 (i))；随着覆盖度提高，表面演化为马赛克状的畴结构 (图 8 (j))。这些畴大多为多边形，单个畴的大小仅为纳米尺度，但每个畴内部仍保持 1×1 蜂窝晶格。LEED 图上仅能观察到来自 Sb(111)衬底的 1×1 衍射斑点，未出现锗烯的长程有序衍射信号。DFT 计算证实，锗烯在 Sb(111)上保持低翘曲的 1×1 蜂窝结构，与自由态锗烯相近。然而，由于锗烯与 Sb(111)之间存在约 7%的晶格失配，导致应变积累，使得锗烯无法形成完整的连续单层，而是形成马赛克状的纳米畴。统计分析显示，这些畴的宽度一般为锗烯晶格常数的 3 倍左右，进一步印证了应变驱动的畴结构形成机制。

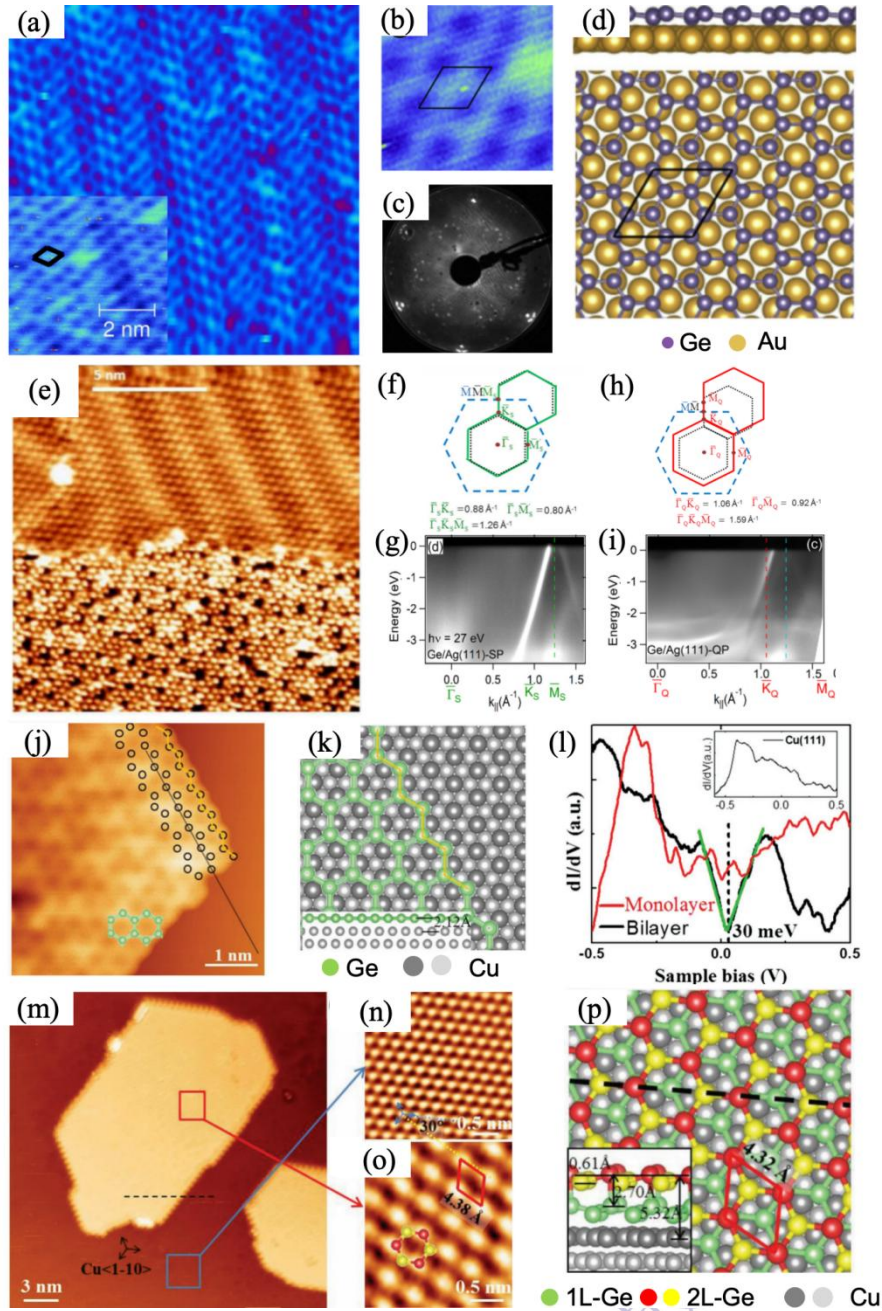


图9 锗烯在 Au(111)^[61]、Ag(111)^[62]、Cu(111)^[65]衬底上的生长。(a)锗烯/Au(111)STM图；(b)锗烯/Au(111)高分辨STM图；(c)锗烯/Au(111)的LEED图案；(d)锗烯/Au(111)原子结构；(e)条纹相与准自由相共存的锗烯/Ag(111)的STM图；(f)条纹相锗烯布里渊区；(g)条纹相锗烯/Ag(111)的能带结构；(h)准自由相锗烯布里渊区；(i)准自由相锗烯/Ag(111)的能带结构；(j)单层锗烯/Cu(111)STM图；(k)单层锗烯/Cu(111)原子结构；(l)单层和双层锗烯的STS谱，插图为Cu(111)衬底STS谱；(m)双层锗烯/Cu(111)STM图；(n)Cu(111)高分辨STM图；(o)双层锗烯高分辨STM图；(p)双层锗烯/Cu(111)原子结构。

Figure 9 The growth of germanene on Au(111)^[61], Ag(111)^[62], and Cu(111)^[65] substrates. (a) STM image of germanene/Au(111); (b) atomic resolution STM image of germanene/Au(111); (c) LEED pattern of germanene/Au(111); (d) atomic structure of germanene/Au(111); (e) STM image of germanene/Ag(111) where stripe phase and quasi-free phase coexist; (f) Brillouin zone of stripe phase germanene; (g) band structure of stripe phase germanene/Ag(111); (h) Brillouin zone of quasi-free phase germanene; (i) band structure of quasi-free phase germanene/Ag(111); (j) STM image of monolayer germanene/Cu(111); (k) atomic structure of monolayer germanene/Cu(111); (l) STS spectra of single-layer and double-layer germanene, with the illustration of STS spectra on Cu(111) substrate; Inset: STS spectra on Cu(111) substrate; (m) STM image of double-layer germanene/Cu(111); (n) STM image of Cu(111) with high resolution; (o) atomic resolution STM image of double-layer germanene; (p) atomic structure of double-layer germanene/Cu(111).

3.3.4 Au(111)

2014年, M. E. Dávila 等人^[61]将锗原子沉积到衬底温度为 470 K 的 Au(111)表面, 制备出了单层锗烯样品。洁净的 Au(111)表面呈现 $22\times\sqrt{3}$ 的鱼骨纹重构, 但在沉积锗后, 实验观察到了包括 $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ 、 5×5 和 $\sqrt{19}\times\sqrt{19}$ 在内的多种超结构共存。其中, $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ 相被确定为在 Au(111)衬底上形成的 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 重构的锗烯层 (图 9 (a) 和 (b))。研究表明, 锗与 Au 之间不存在表面合金化现象, 这有利于形成连续的二维锗薄膜, 其生长模式类似于在 Ag(111)上生长硅烯。

进一步研究发现这种 $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ 相展现出清晰的、近乎平坦的蜂窝状结构, 其表面翘曲仅为 0.1 Å, 翘曲度极低。XPS 结果显示 Ge 3d 轨道呈现为单一且狭窄的特征峰, 证明了锗原子处于统一的化学环境且具有金属特性。尽管 DFT 计算指出在该结构中可能存在少量的 Au 原子替换, 但计算模拟的 STM 图与实验观察高度吻合, 证实了这种近乎平坦的、类似于石墨烯的二维锗烯的成功合成。

3.3.5 Ag(111)

2018年, 多个课题组报道了使用不同方式在 Ag(111)表面制备出锗烯样品的实验结果。Horng-Tay Jeng 与 Shu-Jung Tang 等人^[62]利用 MBE 方法, 通过衬底带温沉积锗原子, 制备出单层锗烯, 结合 LEED、STM 与 ARPES 等表征手段, 发现了不同覆盖度下的两种锗烯相。在覆盖度为 0.74 层时, 锗烯呈现条纹相, 此时锗烯与衬底具有较强耦合, 本征 Dirac 电子结构被破坏; 当覆盖度超过一层时, 锗烯呈现准自由相, 此时样品与衬底之间的非公度结构削弱了二者间耦合, 保留了类自由锗烯的电子态, 图 9 (e) 展示了条纹相与准自由相共存的区域。杜轶与胡振芃等人^[63]利用 MBE 方法, 通过在 Ag(111)表面沉积过量锗原子, 首先形成 Ge(111)薄膜, 之后在 Ge(111)薄膜上制备出锗烯样品。这种生长方式减轻了金属衬底对锗烯电子结构的强杂化影响, 更好地保留了其本征属性。在 STM 图中看到了锗烯的 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 超结构, 并通过 STS 成像中的准粒子干涉条纹 (quasi-particle interference, QPI) 观察到其能带的线性色散关系及较大的费米速度, 这是狄拉克费米子特性的重要标志。此外, Junji Yuhara 等人^[64]利用偏析方法, 同样在 Ag(111)表面制备出了锗烯样品。他们首先在 Ge(111)衬底上生长少层 Ag(111)薄膜, 随后高温退火, 使锗原子从下层 Ge(111)偏析至 Ag(111)表面, 并以 Ag(111)的晶格结构为模板外延生长。AES 分析确认了表面为锗元素, 并结合 LEED 与 STM 表征, 证实了表面结构的长程有序性以及较高的覆盖度。

3.3.6 Cu(111)

2017年, 高鸿钧与曹更玉等人^[65]在 Cu(111)表面制备出了单层和双层锗烯样品 (图 9 (j) 和 (m))。Cu(111)具有六重对称性且没有表面重构, 能够为锗原子的成核和排列提供匹配的晶格结构。Cu(111)与锗烯之间的相互作用相对较弱, 这对于保持锗烯的 Dirac 电子态至关重要。对于双原子层锗烯, 底部的锗烯层将起到缓冲层的作用, 有效地将顶层锗烯与 Cu(111)衬底电子解耦。这种解耦使得顶层锗烯能够展现出预期的 Dirac 电子态。

对于单层锗烯, 尽管在 STM 图中观察到蜂窝状结构, 但其 STS 谱失去了狄拉克态的特征, 表明锗烯与衬底间较强的相互作用。然而, 对于双原子层锗烯, STS 谱在费米能级附近呈现出明确的 V 形微分电导率, 提供了双原子层锗烯是 2D 狄拉克体系的直接证据, 如图 9 (l) 。

3.4 锡烯

作为石墨烯的第四主族 (Group IV) 类似物, 锡烯最早于 2013 年由张首晟^[66]在理论上预言。与碳原子构成的完全平面石墨烯不同, 锡原子由于具有较大的原子半径, 其 π - π 轨道交叠相对较弱, 难以维持平面的 sp^2 杂化构型。因此, 锡烯在几何上呈现出一种原子层交替起伏的低翘曲蜂窝状结构。这种特殊的结构对称性破缺, 不仅稳定了锡烯的晶格, 更成为了

其诸多奇异量子特性的结构基础。

锡烯最引人注目的物理特性在于其本征的强 SOC 效应。得益于锡原子较大的原子序数，锡烯内部的 SOC 作用远超石墨烯与硅烯，足以在狄拉克点处打开一个 0.1 至 0.3eV 的非平庸拓扑能隙。这一巨大的能隙意味着锡烯极有希望成为首个能在室温下工作的量子自旋霍尔绝缘体。

然而，自由态的锡烯在热力学上处于亚稳态，且极易被氧化。利用 MBE 方法并选择合适的衬底成为制备高质量锡烯薄膜的主要途径。特别是金属衬底，不仅能够为锡烯的生长提供必要的晶格模板与物理支撑，其表面的电子态还会通过界面相互作用调控锡烯的电子结构。深入理解锡烯在金属衬底上的生长机制及界面耦合效应，是实现其优异物理性质并推动器件化应用的关键所在。

3.4.1 Sb(111)

2017 年，吴克辉、陈岚课题组^[67]利用 MBE 方法成功在 Sb(111)表面制备出高质量的单层锡烯薄膜 (图 10 (a)) 及锡烯纳米带 (图 10 (e))。Sb(111)是一种层状半金属，其双原子层结构类似于锡烯的翘曲蜂窝晶格，且层间相互作用较弱，为锡烯的生长提供了理想的衬底。实验证实，锡在 Sb(111)上倾向于采用层状生长模式 (layer-by-layer)，避免了在其他金属表面容易出现的合金化问题。在此衬底上，锡烯展现出压缩的蜂窝晶格，其晶格常数 (约 4.3 Å) 略小于自由状态下的锡烯 (4.68 Å)，这种面内压缩应变 (约-8%) 对能带结构产生了显著影响。

高分辨 STM 图像清晰地展示了锡烯的翘曲蜂窝结构 (图 10 (c))，并结合 DFT 计算确定其在 Sb(111)上的堆垛方式为能量有利的 AA' 堆垛。在电子态方面，STS 结果 (图 10 (d)) 与计算得到的态密度 (DOS) 高度吻合，证实了实验制备的确实是单层锡烯。

在锡烯纳米带中，由于边缘原子与衬底相互作用的不同，从外边缘到内侧存在应变梯度。这种应变分布导致锡烯的电子能带跨纳米带发生了连续演化 (图 10 (g))。这一发现在实验上证明了应变工程是调控锡烯能带结构的有效手段，为未来锡烯在电子学和自旋电子学器件中的应用铺平了道路。

3.4.2 Pd(111)

2021 年，Guy Le Lay 等人^[68]利用 MBE 方法，在 UHV 环境下成功在 Pd(111)衬底表面制备出锡烯样品 (图 10 (h))。与贵金属衬底上生长锡烯类似，将 0.4 层的 Sn 沉积到 Pd(111)表面，并在 700 K 退火之后，Pd(111)表面形成具有 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 周期性的 Pd₂Sn 表面合金 (图 10 (i))。随后继续在该样品表面室温沉积 0.5 层的 Sn 并退火，预先形成的 Pd₂Sn 合金表面上即可形成锡烯 (图 10 (j))。其中，Pd(111)作为初始衬底，其作用是通过形成 Pd₂Sn 表面合金来提供一个具有与自由锡烯匹配晶格常数的模板，该合金的晶格常数为 4.7 Å，与自由锡烯的晶格常数完美匹配，即后续在其上生长的锡烯是横向无应变的。进一步，作者指出，制备出具有与自由锡烯相似二维晶格常数的锡烯片对于未来将其转移到其他模板上是至关重要的，因为可以避免因收缩或膨胀应力导致的键断裂。

此外，ARPES 结果证实了该锡烯在布里渊区中心附近存在抛物线色散的二维能带 (图 10 (n))。尽管实验测得的锡烯翘曲高度仅为 0.2 Å 左右 (图 10 (k))，远低于自由锡烯的计算值 (0.85Å)，但结合核心能级光电子能谱 (core-level photoemission spectroscopy, CLS) 分析以及 DFT 结果仍表明锡烯与 Pd₂Sn 表面合金之间存在非零的相互作用。这种综合表征有力地证明了在 Pd₂Sn 表面合金上成功合成了具有低翘曲和无平面内应变的高质量锡烯。

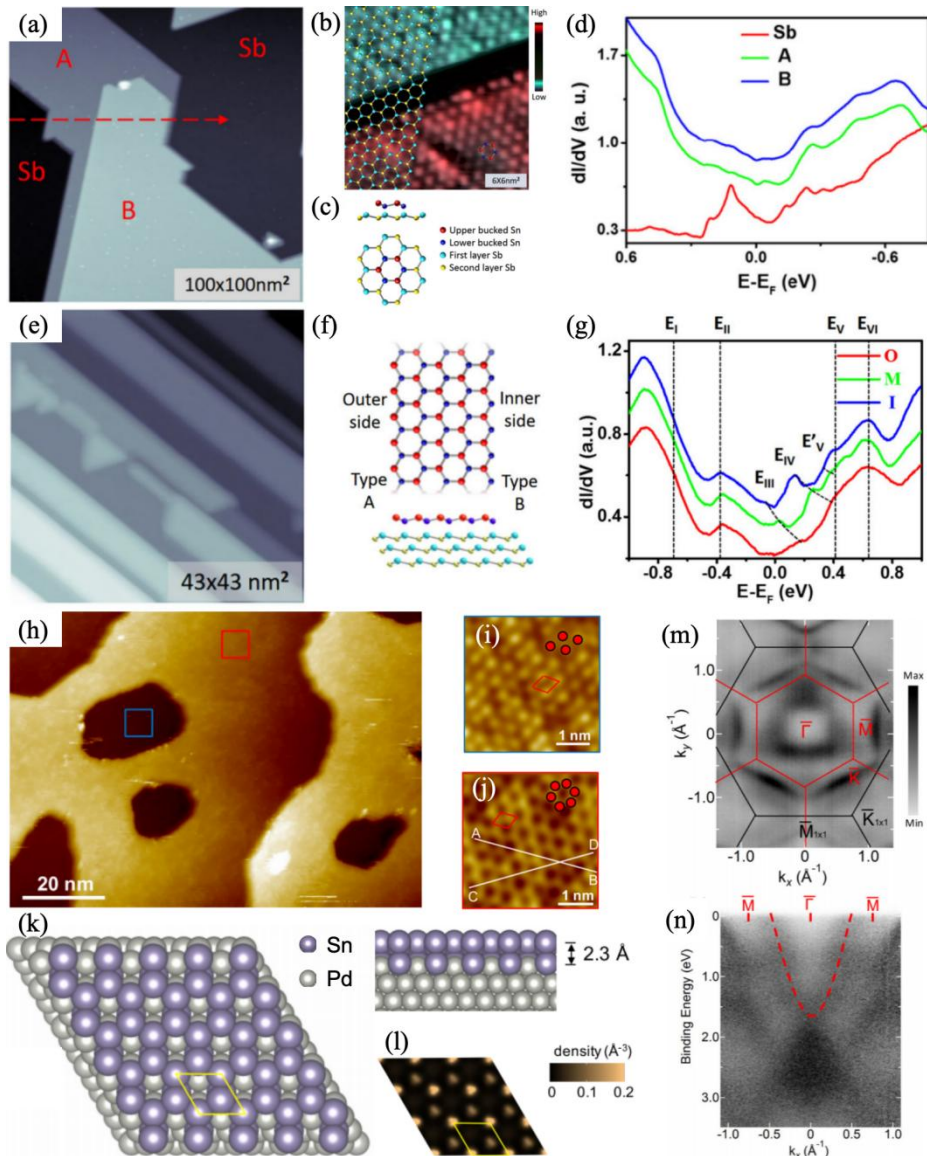


图 10 锡烯在 $\text{Sb}(111)^{[67]}$ 和 $\text{Pd}(111)^{[68]}$ 衬底上的生长。(a) 单层锡烯/ $\text{Sb}(111)$ 的 STM 图, 其中 A 和 B 为不同 $\text{Sb}(111)$ 台面上的单层锡烯; (b) 锡烯/ $\text{Sb}(111)$ 高分辨 STM 图, 红色为锡烯, 绿色为 $\text{Sb}(111)$ 衬底; (c) 锡烯/ $\text{Sb}(111)$ 原子结构; (d) 锡烯与 $\text{Sb}(111)$ 的 STS 谱; (e) 锡烯纳米带/ $\text{Sb}(111)$ 的 STM 图; (f) 锡烯纳米带原子结构; (g) 锡烯纳米带不同位置的 STS 谱, 红色为纳米带外边缘, 绿色为纳米带内, 蓝色为纳米带内边缘; (h) 锡烯/ $\text{Pd}_2\text{Sn}/\text{Pd}(111)$ 的 STM 图; (i) Pd_2Sn 高分辨 STM 图; (j) 锡烯高分辨 STM 图; (k) 锡烯/ $\text{Pd}_2\text{Sn}/\text{Pd}(111)$ 的原子结构; (l) 模拟 STM 图; (m)-(n) 锡烯/ $\text{Pd}_2\text{Sn}/\text{Pd}(111)$ 的能带结构。

Figure 10 The growth of stanene on $\text{Sb}(111)^{[67]}$ and $\text{Pd}(111)^{[68]}$ substrates. (a) STM image of single-layer stanene/ $\text{Sb}(111)$, where A and B represent single-layer stanene on different $\text{Sb}(111)$ surfaces; (b) atomic resolution STM image of stanene/ $\text{Sb}(111)$, red represents stanene, green represents $\text{Sb}(111)$ substrate; (c) atomic structure of stanene/ $\text{Sb}(111)$; (d) STS spectrum of stanene and $\text{Sb}(111)$; (e) STM image of stanene nanoribbon/ $\text{Sb}(111)$; (f) atomic structure of stanene nanoribbon; (g) STS spectra at different positions of stanene nanoribbon, red represents the outer edge of the nanoribbon, green represents the inner part, and blue represents the inner edge; (h) STM image of stanene/ $\text{Pd}_2\text{Sn}/\text{Pd}(111)$; (i) atomic resolution STM image of Pd_2Sn ; (j) atomic resolution STM image of stanene; (k) atomic structure of stanene/ $\text{Pd}_2\text{Sn}/\text{Pd}(111)$; (l) simulated STM image; (m)-(n) band structure of stanene/ $\text{Pd}_2\text{Sn}/\text{Pd}(111)$.

3.4.3 $\text{Au}(111)/\text{Ag}(111)/\text{Cu}(111)$

在常见的贵金属衬底上沉积锡原子, 如 $\text{Au}^{[69]}$ 、 $\text{Ag}^{[70]}$ 、 $\text{Cu}^{[71]}$ 等, 一般并不能直接形成锡烯, 由于 Sn 原子与衬底金属原子之间存在较强的相互作用和互溶性, Sn 原子会扩散并进入衬底表面层与金属原子混合, 形成一种有序的表面合金, 该表面合金呈现 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 超结构, 其化学组成为 X_2Sn ($\text{X} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$), 该合金层为后续锡烯的生长提供了一个模板化的、晶

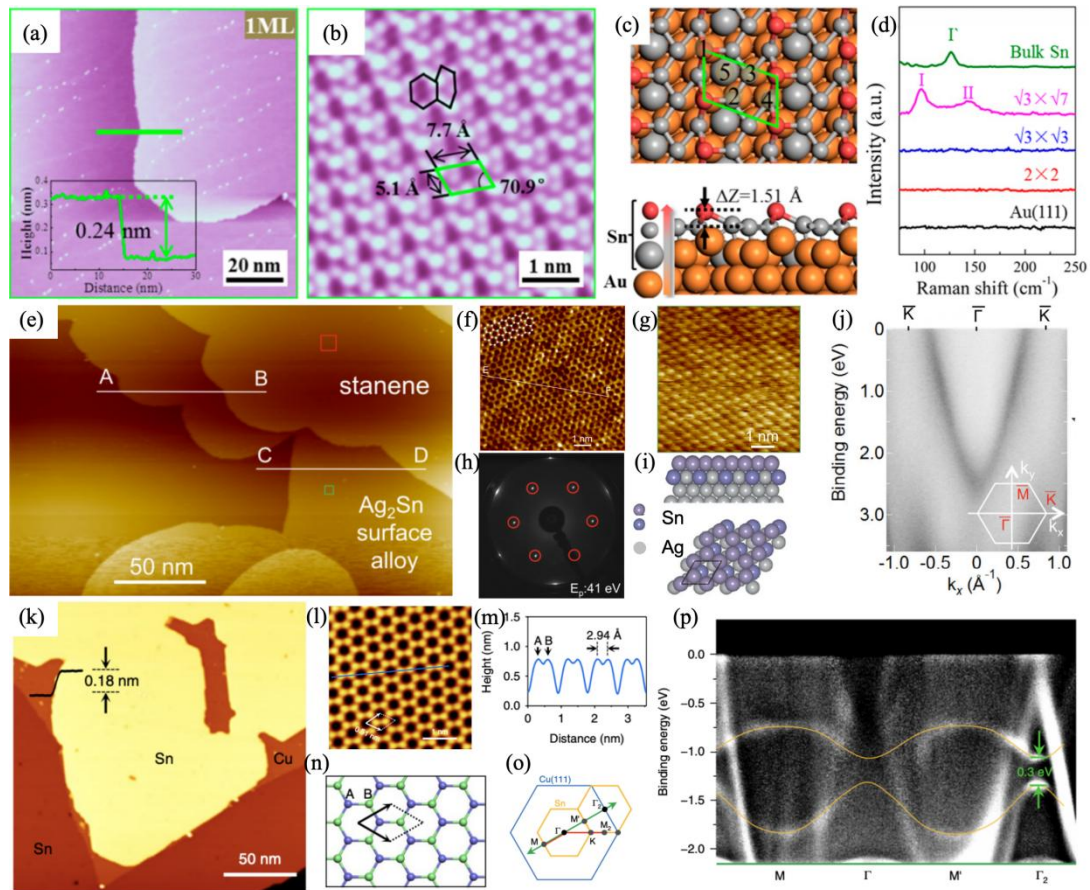


图 11 锡烯在 Au(111)^[69]、Ag(111)^[70]和 Cu(111)^[71]衬底上的生长。(a) 高覆盖度锡烯/Au₂Sn/Au(111)STM 图；(b) 锡烯高分辨 STM 图；(c) 锡烯/Au₂Sn/Au(111)原子结构；(d) Au(111)衬底及不同相锗烯的拉曼光谱；(e) 锡烯/Ag₂Sn/Ag(111)STM 图；(f) 锡烯高分辨 STM 图；(g) Ag₂Sn 高分辨 STM 图；(h) 锡烯/Ag₂Sn/Ag(111)的 LEED 图案；(i) 锡烯/Ag₂Sn/Ag(111)原子结构；(j) 锡烯/Ag₂Sn/Ag(111)能带结构；(k) 锡烯/Cu(111)STM 图；(l) 锡烯高分辨 STM 图；(m) 图(l)中蓝线高度图；(n) 锡烯原子结构；(o) 锡烯/Cu(111)布里渊区；(p) 锡烯/Cu(111)能带结构。

Figure 11 The growth of stanene on Au(111)^[69], Ag(111)^[70] and Cu(111)^[71] substrates. (a) STM image of high coverage stanene/Au₂Sn/Au(111); (b) atomic resolution STM image of stanene; (c) atomic structure of stanene/Au₂Sn/Au(111); (d) Raman spectra of Au(111) substrate and different phases of germanene; (e) STM image of stanene/Ag₂Sn/Ag(111); (f) atomic resolution STM image of stanene; (g) atomic resolution STM image of Ag₂Sn; (h) LEED pattern of stanene/Ag₂Sn/Ag(111); (i) atomic structure of stanene/Ag₂Sn/Ag(111); (j) band structure of stanene/Ag₂Sn/Ag(111); (k) STM image of stanene/Cu(111); (l) atomic resolution STM image of stanene; (m) height graph of the blue line in (l); (n) atomic structure of stanene/Cu(111); (o) Brillouin zone of stanene/Cu(111); (p) band structure of stanene/Cu(111).

格匹配的衬底。在表面合金形成后，继续沉积的 Sn 原子将不再进入衬底，而是在表面合金层上形成单层锡烯。

杜轶课题组^[69]观察到，在 Au(111)表面，由于强烈的界面相互作用，锡烯的发生周期性的大幅度翘曲，其中部分 Sn 原子显著隆起，形成沿[112]传播的周期性线性亮条纹（图 11 (b)）。这种强烈的重构和界面耦合会显著改变锡烯的电子能带结构，可能导致其本征的拓扑性质被掩盖，或演变为另一种电子态。

日本 Junji Yuhara 等人^[70]在 Ag(111)表面，成功制备了锡烯/Ag₂Sn/Ag(111)样品（图 11 (e)）。Sn 原子吸附在 Ag₂Sn 合金层的空心位 (hollow sites)，翘曲程度相对较弱，在 STM 图中可以看到原子级平整的蜂窝状晶格（图 10 (f)）。

在 Cu(111)表面生长锡烯时，不同衬底温度下具有不同生长模式。在室温下生长时，与 Ag(111)和 Au(111)表面的生长模式类似，先形成表面合金，随后形成具有六方晶格的锡烯，晶格常数为 4.5 Å，厚度约为 2.1 Å。而侯建国、王兵、赵爱迪课题组^[71]发现，当衬底温度降

低到 200K 进行低温沉积时, Sn 原子可以在 Cu(111)表面形成超平坦、大面积连续的薄膜(图 11 (k)), 且晶格常数更大, 为 5.1 Å, 厚度仅为 1.8 Å, 比室温生长的锡烯更薄、更平坦(图 11 (l))。DFT 计算得到的结构模型为 Sn 原子直接吸附在 Cu(111)的空心位上, Sn-Sn 键长被拉伸至 2.94 Å。结合 ARPES 实验结果(图 11 (p)), 强自旋轨道耦合依然能打开一个拓扑非平庸的带隙, 意味着超平坦锡烯/Cu(111)体系可能是一个实现拓扑绝缘体态的新途径, 与传统依赖于翘曲结构的机制不同。

3.5 硼烯

硼作为碳的近邻元素, 理论预言会有多态性的二维结构, 统称为硼烯。硼烯的机械性能优异, 源于硼的原子质量很小, 面内刚度、强度以及面外柔韧性都很高, 适用于复合材料中增强元件或柔性器件; 硼烯具有强的各向异性, 电子态和磁性可以有效调控; 硼烯电声子耦合强度很强, 理论预测超导临界温度可达 10—20 K^[72]。这些优异能与其多态性的结构密切相关, 因此探索硼烯的新型结构是揭示其物理特性的关键前提, 而生长条件的控制在此过程中至关重要。由于块体硼并非天然层状结构, 二维硼烯的总能量高于其体相结构, 本质上处于亚稳态。要获得这类亚稳结构, 必须依赖合适衬底的稳定作用。比较理想的衬底是对硼原子具有适中的吸附力, 能够支撑硼烯在其表面稳定成形, 同时避免因相互作用过强而形成化合物。

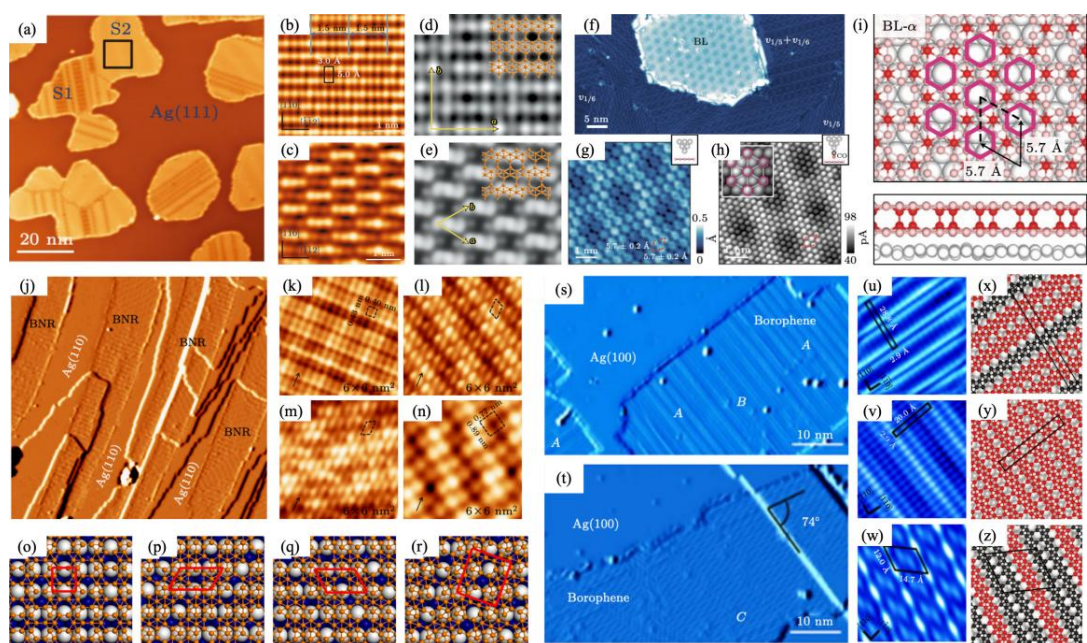


图 12 硼烯在 Ag(111)^[73, 75]、Ag(110)^[76]和 Ag(100)^[77]衬底上的生长。(a)S1 和 S2 相共存的单层硼烯/Ag(111)的 STM 图; (b)S1 相高分辨 STM 图; (c)S2 相高分辨 STM 图; (d)S1 相硼烯原子结构; (e)S2 相硼烯原子结构; (f)双层硼烯/Ag(111)的 STM 图; (g)双层硼烯的高分辨 STM 图; (h)双层硼烯的 CO-STM 图; (i)双层硼烯/Ag(111)原子结构; (j)硼烯纳米带/Ag(110)的 STM 图; (k)-(n)P1—P4 相硼烯纳米带的高分辨 STM 图; (o)-(r)P1—P4 相硼烯纳米带的原子结构; (s)-(t)硼烯/Ag(100)具有三种不同链状结构; (u)-(w)A, B, C 三种硼烯相的高分辨 STM 图; (x)-(z)A, B, C 三种硼烯相的原子结构。

Figure 11 Growth of borophene on Ag(111)^[73, 75], Ag(110)^[76] and Ag(100)^[77] substrates. (a) STM image of monolayer borophene/Ag(111) with coexisting S1 and S2 phases; (b) atomic resolution STM image of S1 phase; (c) atomic resolution STM image of S2 phase; (d) atomic structure of S1 phase borophene; (e) atomic structure of S2 phase borophene; (f) STM image of bilayer borophene/Ag(111); (g) atomic resolution STM image of bilayer borophene; (h) CO-STM image of bilayer borophene; (i) atomic structure of bilayer borophene/Ag(111); (j) STM image of borophene nanoribbons/Ag(110); (k)-(n) atomic resolution STM images of P1-P4 phase borophene nanoribbons; (o)-(r) atomic structures of P1-P4 phase borophene nanoribbons; (s)-(t) three different chain structures of borophene on Ag(100); (u)-(w) atomic resolution STM images of A, B, C three borophene phases; (x)-(z) atomic structures of A, B, C three borophene phases.

3.5.1 Ag(111)/Ag(110)/Ag(100)

在理论计算中, Ag(111)与硼烯之间有着适当的相互作用, 且不会形成合金, 因此成为实验制备硼烯的首选衬底。2015 年前后, 中科院物理研究所的吴克辉、陈岚课题组^[73]和美国阿贡国家实验的 Guisingr 等人^[74]几乎同时各自独立地在 Ag(111)衬底上成功制备出了单层硼烯。前者利用 MBE 方法, 通过衬底带温沉积, 制备出单层硼烯。在 STM 图中可以看出, 硼烯具有两种结构 (图 12 (a)), 当衬底温度较低时, 硼烯呈条纹相, 条纹沿 Ag(111)的 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向平行分布, 称为 S1 相 (图 12 (b))。将衬底温度升高至 650 K, 部分 S1 相硼烯会相变为 S2 相 (图 12 (c)), 原子结构为沿 Ag(111)的 $\langle 1\bar{1}2 \rangle$ 方向的链状结构。Guisingr 等也发现 Ag(111)上的硼烯有条纹相和均匀相两种结构, 均表现出明显的各向异性和晶体对称性。其中均匀相硼烯实际上为吴克辉、陈岚课题组观察到的 S2 相, 条纹相在后续的实验中被确认为具有孔洞的 S1 相。

随后的 2022 年, 美国西北大学 Hersam 课题组^[75]在 Ag(111) 上通过 MBE 技术成功制备出双层硼烯 (图 12 (f))。实验上合成双层硼烯的关键条件是 Ag(111)衬底具有超过 1 μm 宽度的大而原子级平整的台面, 这可以促进双层硼烯的随机成核, 进而获得双层硼烯岛。双层硼烯岛具有一个六重对称的 Moiré超晶格, 周围环绕着完全覆盖衬底的混合相单层硼烯。通过原位 STM 和非接触原子力显微镜(non-contact atomic force microscopy, nc-AFM)使用 CO 修饰的功能化探针对于双层硼烯进行原子分辨 (图 12 (g) 和 (h)), 可以看到双层硼烯由有两个不等价六边形拼接成扭曲蜂窝状晶格结构。尽管双层硼烯间的共价结合消耗了可以用于自掺杂的电子, 但 Ag(111)衬底仍提供了足够的电荷转移, 维持双层硼烯结构的稳定。

相比于 Ag(111)衬底, Ag(110)衬底具有较低的对称性和更强的各向异性, 有利于构造一维纳米带。基于此考虑, 吴克辉、陈岚课题组^[76]利用 MBE 方法, 通过衬底带温沉积制备硼烯, 发现硼烯沿着 Ag(110)的 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向生长, 形成宽度十纳米甚至数百纳米的纳米带 (图 12 (j))。纳米带可以跨越 Ag(110) 台阶生长而保持连续性, 表明这些纳米带具有很强的二维属性。通过 STM 高分辨原子分辨图像和理论计算认为 Ag(110)上的硼烯纳米带主要有 P1、P2、P3 和 P4 四种相 (图 12 (k) 、 (l) 、 (m) 和 (n)), 其中 P1 和 P4 具有矩形晶格结构, P2 和 P3 为镜面对称结构, 具有平行四边形晶格结构。

在 Ag(111)衬底上生长的硼烯具有 S1 与 S2 两种纯相, 从原子结构上看, 这两种硼烯纯相本质上均为不同宽度的准一维硼烯链组成, 且沿着硼链的晶格常数一致。那么是否可以选取合适的衬底将这两种相的硼烯链有序组合。吴克辉、陈岚课题组^[77]利用 Ag(100)衬底的四重对称性, 实现了不同硼烯链的长程有序混合, 并观测到了不同混合比的三种相 (图 12 (s) 和 (t))。这种混合相的形成是为了更好地释放与衬底之间的晶格失配应力, 使得混合相硼烯与衬底的相互作用更弱, 更接近理论预测的自由相, 为研究其本征物性提供了更理想的平台。

3.5.2 Cu(111)

虽然硼烯已成功在 Ag 衬底上制备得到, 但尺寸局限于纳米尺度, 难以制备器件开展进一步研究。耶鲁大学 Gozar 课题组^[78]成功在惰性更强且不与硼合金的 Cu(111)衬底上带温沉积, 制备出了 100 μm^2 的大面积单晶畴。此外, 该团队通过在蓝宝石上的 Cu(111)衬底上生长硼烯薄膜, 为接下来将硼烯薄膜转移至其他衬底开展进一步研究提供了可能。

一系列理论和实验表明, 金属衬底与硼原子之间的电荷转移是稳定硼烯的关键。Bader 电荷分析表明, Cu(111) 转移给硼原子的电荷显著多于 Ag(111)衬底, 那么提供给第 1 层硼烯的电子越多。剩余电荷越多, 给第 2 层硼烯转移电荷的可能性越高, 为实验合成双层硼烯提供了可能性。吴克辉、陈岚课题组^[79]利用 MBE 方法在 Cu(111)表面制备出了双层硼烯样品 (图 13 (d))。STM 与理论计算表明, 双层硼烯由两层平行的锯齿状硼链组成, 层间通过共价键链接, 也就意味着双层硼烯比单层硼烯结构更加稳定。非原位 XPS 结果印证了这一观点, 暴露空气后, 单层硼烯完全降解, 而双层硼烯仅有约 22%被氧化, 为其在常压

下进行电输运测量奠定了基础。

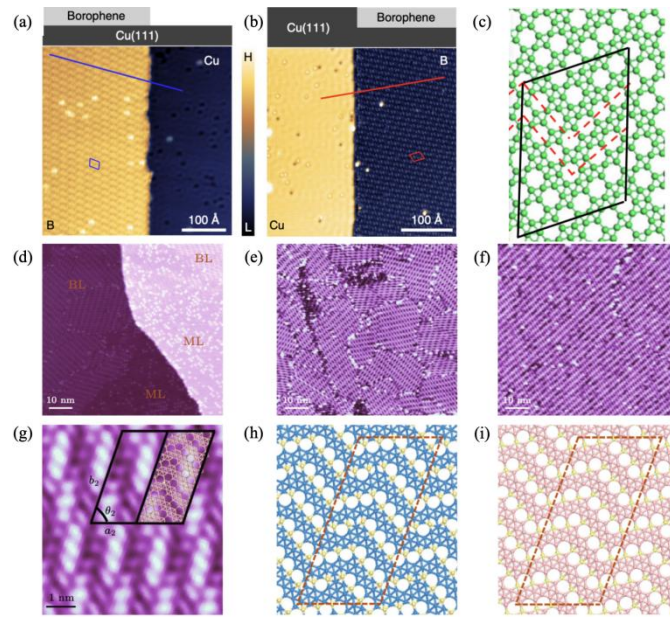


图 13 硼烯在 $\text{Cu}(111)^{[78, 79]}$ 衬底上的生长。(a)-(b)不同堆叠下硼烯/Cu(111)的结构；(c)硼烯的原子结构；(d)单层与双层硼烯共存的 STM 图；(e)双层硼烯/Cu(111)的 STM 图；(f) 双层硼烯退火后形成较大的畴；(g) 双层硼烯的高分辨图；(e)和(f)分别为 Cu(111)上双层硼烯的第 1 层和第 2 层硼烯原子结构。

Figure 13 Growth of borophene on $\text{Cu}(111)^{[78, 79]}$ substrate. (a)-(b) structures of borophene/Cu(111) under different stacking configurations; (c) atomic structure of borophene; (d) STM images of monolayer and bilayer borophene coexisting; (e) STM image of bilayer borophene/Cu(111); (f) formation of larger domains in the bilayer borophene after annealing; (g) atomic resolution image of the bilayer borophene; (e) and (f) are the atomic structures of the first and second layers of borophene on Cu(111), respectively.

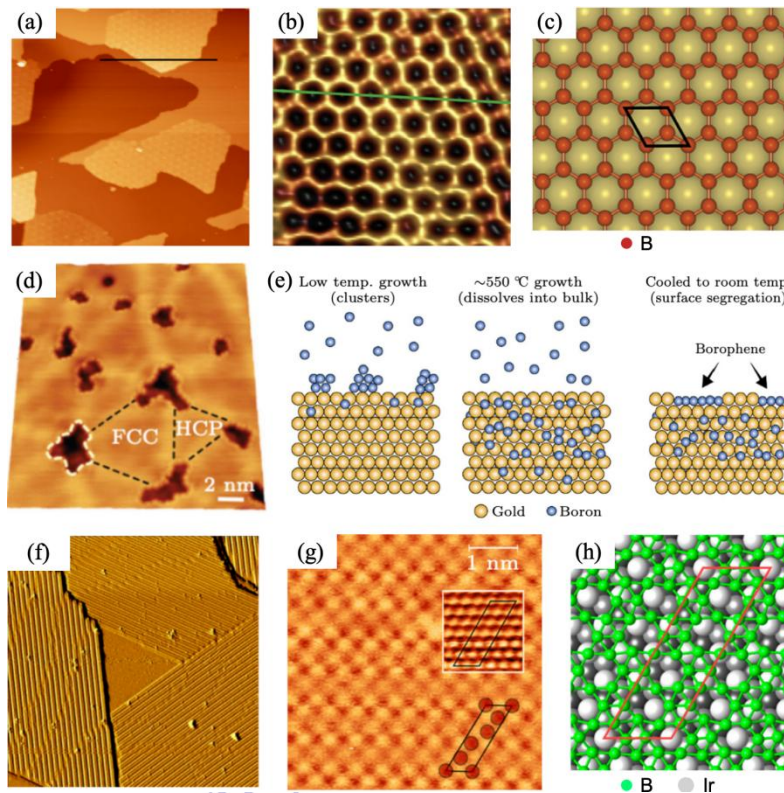


图 14 硼烯在 $\text{Al}(111)^{[80]}$ 、 $\text{Au}(111)^{[81]}$ 和 $\text{Ir}(111)^{[82]}$ 衬底上的生长。(a)硼烯/Al(111)的 STM 图；(b)硼烯/Al(111)高分辨 STM 图；(c)硼烯原子结构；(d)硼烯/Au(111)的 STM 图；(e)硼烯/Au(111)生长方式示意图；(f)硼烯/Ir(111)的 STM 图，存在三种等价取向；(g)硼烯/Ir(111)高分辨 STM 图；(h)硼烯

Figure 14 Growth of borophene on Al(111)^[80], Au(111)^[81] and Ir(111)^[82] substrates. (a) STM image of borophene on Al(111); (b) atomic resolution STM image of borophene on Al(111); (c) Atomic structure of borophene; (d) STM image of borophene on Au(111); (e) Schematic diagram of the growth mode of borophene on Au(111); (f) STM image of borophene on Ir(111), with three equivalent orientations; (g) atomic resolution STM image of borophene on Ir(111); (h) Atomic structure of borophene on Ir(111).

3.5.3 Al(111)

硼作为碳的近邻元素，硼烯是否具有类似石墨烯的蜂窝状结构一直备受关注。理论预言二维蜂窝状结构会产生狄拉克锥线性色散带结构的电子结构，从而有望在硼烯中再现石墨烯的多种新奇的量子效应，比如无质量的狄拉克费米子、量子霍尔效应、超导等。

基于上述原因，2018年，吴克辉和陈岚等人^[80]利用MBE方法，通过在500 K温度下的Al(111)表面沉积硼原子，成功制备出具有纯蜂窝状结构的单层硼烯样品（图14(a)）。Al(111)表面具有与蜂窝状硼烯匹配的晶格常数，能够提供理想的外延生长模板。更为关键的是，Al(111)衬底展现出强大的电子补偿能力，平均向每个硼原子转移约0.7至1个电子电荷。这种显著的电荷转移有效地弥补了硼原子的电子缺失，使得在自由状态下不稳定的纯蜂窝状结构在Al(111)表面得以稳定存在，这与在Ag(111)衬底上电荷转移极小且无法稳定形成蜂窝结构的情况形成了鲜明对比。

STM图像清晰地揭示了Al(111)衬底上的硼烯具有与石墨烯类似的平面、无翘曲的纯蜂窝状晶格。虽然由于应力释放，在表面观察到了周期约为70 Å的三角形隆起模式，但局部的蜂窝结构保持完好。在电子性质方面，STS谱在费米能级附近呈现出明确的V形微分电导率特征，这与石墨烯中狄拉克能带的特征非常相似，为该体系可能存在狄拉克态提供了实验线索。

3.5.4 Au(111)

2019年，Brian Kiraly等人^[81]利用MBE方法，通过高温沉积后冷却的表面偏析方式，成功在Au(111)表面制备出二维硼烯样品（图14(d)）。Au(111)表面具有独特的 $22 \times \sqrt{3}$ 鱼骨纹重构，但在硼原子掺入后，其表面重构会演变为高度有序的三角网络，这种网络能够为硼烯的成核提供纳米级模板。与Ag(111)衬底上仅限于表面的生长模式不同，硼原子在高温下（约820 K）会扩散进入金晶格内部，并在冷却过程中偏析到表面形成硼烯岛，如图14(e)。这种生长的嵌入特性对于改变衬底应力状态及形成稳定的Au-B相互作用具有重要作用。

对于初期生长形成的纳米岛，STS显示出由于电子局域化效应引起的特征峰，在费米能级附近展现出独特的电子态。而对于较大尺寸的硼烯片层，STS谱及其与理论计算的态密度对比表明，Au(111)上的硼烯具有明确的金属性特征。此外，在Au(111)生长一层硼烯所需硼原子的量比在Ag(111)上大一个数量级，表明硼原子会溶解在Au(111)中。原位XPS显示室温沉积的B 1s峰在升温后消失，证实了硼向体相溶解的过程。理论计算表明，硼原子在Au亚表面的能量最低，解释了硼烯在Au(111)表面独特的“由内向外”的生长模式。

3.5.5 Ir(111)

2019年，Alexei Preobrajenski等人^[82]利用MBE方法，控制衬底温度在570 K至870 K范围内，将单质硼沉积在Ir(111)表面并结合退火处理，成功制备出硼烯样品。硼烯在Ir(111)表面存在三个等价取向（图14(f)），在合适的温度区间内，衬底温度越高，硼烯畴越大。由于Ir(111)衬底具有六方对称性，能够提供稳定的外延生长环境，使硼烯以单相形式生长，并形成具有 6×2 超结构特征的有序相。

研究发现，Ir(111)与硼烯之间存在显著的电荷重新分布，电子积聚在界面区域，表明了化学键的形成。然而，与Cu(111)上的硼烯不同，Ir(111)上的硼烯与衬底之间的电荷转移相对较小（每个硼原子仅损失约0.08个电子），这种较弱的电荷转移使得硼烯在很大程度上

保持了其固有的特性。STM图(图14(g))显示Ir(111)上的硼烯呈现出均匀的条纹状结构,其周期约为14.5 Å,三个旋转120°的畴界源于衬底的六重对称性。虽然与衬底的相互作用影响了其电子态,但计算表明,Ir(111)衬底上和自由状态下的这种硼烯结构均展现出金属或半金属特性。

3.6 磷烯

磷烯作为二维材料家族中备受瞩目的新成员,以其一系列独特的物理化学性质在多个应用领域中展现出优势。与零带隙的石墨烯和带隙较大的过渡金属硫化物相比,磷烯最引人注目的特性在于其拥有可调的直接带隙。其带隙可从体相的约0.3 eV连续调节至单层的约2.0 eV^[83],这一特性完美地填补了其他二维材料在能带调控上的空白,使其能够实现从红外到可见光范围的宽光谱覆盖,为高性能光电器件的设计提供了前所未有的自由度。

除了卓越的能带特性,磷烯还具备极高的载流子迁移率^[84],其理论预测值远超许多已知的二维半导体,实验中空穴迁移率可达1000 cm²V⁻¹s⁻¹以上。这种高迁移率与直接带隙的结合,使得磷烯既能像石墨烯一样实现高速的电子传输,又能像传统半导体一样实现高效的电学开关和光激发,为开发兼具高速度、高灵敏度的新一代纳米电子和光电子器件奠定了材料基础。

磷烯独特的褶皱状蜂窝晶体结构还赋予了其面内各向异性的奇特性质。这意味着其电导率、热导率以及光学响应等物理参数沿着晶格的不同方向(如扶手椅方向和锯齿椅方向)会呈现出显著差异。这种内在的各向异性为设计新型功能器件,如方向敏感的传感器、偏振光探测器和电路整流器,提供了额外的调控维度和设计思路,这是大多数各向同性的二维材料所不具备的。

常见的磷烯制备方法包括“自上而下”和“自下而上”两种。“自上而下”方法以块体黑磷晶体为原料,通过物理或化学方法克服层间范德华力进行剥离,从而获得少层或单层磷烯。本文重点关注基于金属衬底的“自下而上”的磷烯制备。

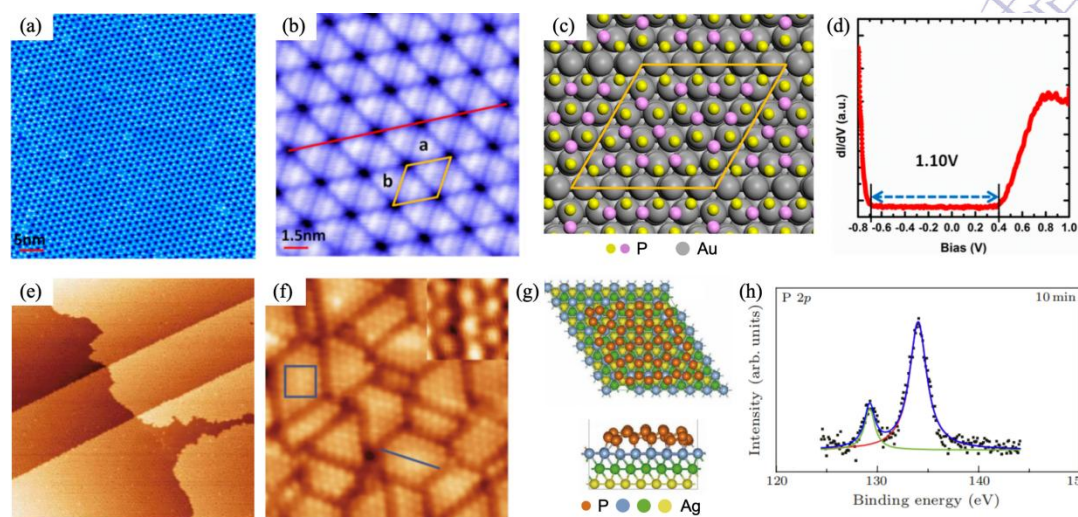


图15 磷烯在 Au(111)^[85]和 Ag(111)^[86]衬底上的生长。(a)磷烯/Au(111)的 STM图;(b)磷烯/Au(111)高分辨 STM图;(c)磷烯/Au(111)原子结构;(d)磷烯/Au(111)的 STS 谱;(e)磷烯/Ag(111)的 STM图;(f)磷烯高分辨 STM图, Ag(111)衬底上的磷烯呈现纳米畴结构;(g)磷烯/Ag(111)原子结构;(h)磷烯/Ag(111)在大气环境放置 10 分钟后的 XPS 谱。

Figure 15 Growth of phosphorene on Au(111)^[85] and Ag(111)^[86] substrates. (a) STM image of phosphorene/Au(111); (b) atomic resolution STM image of phosphorene/Au(111); (c) atomic structure of phosphorene/Au(111); (d) STS spectrum of phosphorene/Au(111); (e) STM image of phosphorene/Ag(111); (f) atomic resolution STM image of phosphorene on Ag(111) substrate, showing nanodomain structure of phosphorene; (g) atomic structure of phosphorene/Ag(111); (h) XPS spectrum of phosphorene/Ag(111) after being placed in the atmospheric environment for 10 minutes.

3.6.1 Au(111)

新加坡国立大学陈伟课题组与中国科学技术大学李震宇课题组合作^[85]，以黑磷为前驱体，利用 MBE 技术，成功在 Au(111)衬底上生长出蓝磷烯。结合 STM 与 DFT 理论计算发现，Au(111)表面为蓝磷烯的生长提供了晶格匹配的模板，一个 4×4 的蓝磷烯超胞与一个 5×5 的 Au(111)超胞完美匹配，诱导了蓝磷烯的取向生长，形成了长程有序的统一取向畴(图 15 (a) 和 (b))。同时，Au(111)衬底降低了磷原子重排和成键的能垒，促进了从热坩埚中升华出的 P_4 分子或磷团簇向稳定、晶态蓝磷烯结构的转变。STS 谱表明，单层蓝磷在费米能级附近表现出约 1.1 eV 的能隙(图 15 (d))，证明其是一种新型的二维半导体材料。此外，DFT 计算表明，蓝磷烯与 Au(111)表面之间存在显著的吸附能 (-0.27 eV/磷原子)，即该结构在能量上是稳定的。

3.6.2 Ag(111)

2020 年，吴克辉、陈岚课题组^[86]利用 MBE 方法，在 420K 的衬底温度下沉积高纯度红磷实现了高质量的蓝磷烯薄膜生长(图 15 (e))。Ag(111)衬底在这一过程中起到了决定性的作用：由于蓝磷烯与衬底之间存在较大的晶格失配，磷烯薄膜受到了压缩应变。为了释放应变，蓝磷烯无法形成连续的单层膜，而是自发形成了规则排列的二维纳米畴(图 15 (f))。此外，与 Au(111)衬底上形成 5×5 超结构不同，Ag(111)表面与磷原子之间有相对较强的相互作用。这种相互作用使得较低的翘曲磷原子与衬底的三个 Ag 原子在空心位点强烈键合，从而驱动 P 原子与 Ag 晶格对齐，形成蓝磷烯团簇。这些团簇主要呈六边形和梯形，具有翘曲的 1×1 晶格结构，并且测得其平均晶格常数为 3.08 Å，小于自由相磷烯的理论值。结合 DFT 计算，证实了这种团簇结构的形成是应变诱导的结果。此外，非原位 XPS 实验揭示了蓝磷烯团簇在空气中易被氧化的性质，证实了其空气不稳定性(图 15 (h))。这种具有独特尺寸和形貌的规则纳米团簇，为进一步探索蓝磷烯的量子物性和应用提供了理想的平台。

3.7 锑烯

在单元素二维材料家族中，锑烯 (Antimonene) 自 2015 年被理论预测以来^[87]，便因其卓越的物理化学稳定性及独特的电子学特性脱颖而出。不同于在空气中极易降解的磷烯，锑烯在环境条件下表现出极佳的稳定性，这为其在光电器件、生物传感及催化领域的实际应用扫清了主要障碍。

锑烯的实验制备最初借鉴了石墨烯的成功经验。机械剥离法^[88]作为最早尝试的手段之一，成功证明了从层状体相锑中获取高质量少数层锑烯的可能性。尽管机械剥离法获得的样品晶格近乎完美，适合基础物理性质探测，但其产率极低且尺寸不可控的局限性限制了其工业化应用。随后，液相剥离法^[89]虽实现了产量的提升，但在层数均匀性和表面洁净度上仍面临挑战。

为了克服上述“自上而下”方法的随机性，基于金属衬底的“自下而上”生长技术(如 MBE 和 CVD) 成为了目前制备大面积、晶圆级单晶锑烯的主流路径。金属衬底不仅作为物理支撑，更作为生长模板发挥了关键作用：金属衬底与锑原子间的界面相互作用，直接决定了锑烯是呈现平坦还是翘曲的构型；此外，强界面耦合不仅能诱导锑烯形成不同的同素异形体(如 β 相)，还能通过轨道杂化改变其本征能带结构。

本节将系统梳理近年来在各种金属衬底上外延生长锑烯的研究进展。我们将重点探讨衬底对称性、表面能以及界面应力如何协同影响锑烯的成核动力学与薄膜最终质量。

3.7.1 Ag(111)

2018 年，赵爱迪、王兵课题组^[90]利用 MBE 技术，在 UHV 环境下，将 Sb 原子沉积在 375K 的 Ag(111)衬底上，随后立即升温至 550K 退火 60 分钟，成功在 Ag(111)表面制备出锑烯样品。样品生长过程中，亚单层的 Sb 原子会与 Ag 衬底结合形成 Ag_2Sb 表面合金，如图

16 (a) , 继续沉积 Sb 原子, 可以在合金层表面外延生长出锑烯, 如图 16 (c) 。在该体系中, Ag(111)及其表面形成的 AgSb₂ 合金起到了强力模板的作用。通常自由状态下的锑烯晶格常数约为 4.12Å, 但在 Ag₂Sb 合金表面, 锑烯受到衬底晶格的强力牵引, 被迫扩张以匹配衬底, 其晶格常数被拉伸至 5.0Å。Ag(111)衬底的存在, 使得这种超大拉伸应力 (>20%) 下的亚稳态结构得以稳定存在。生长在 Ag₂Sb 合金上的锑烯呈现翘曲蜂窝状结构, 且可以利用 STM 针尖对锑烯样品进行局部剥离, 证明了其与下方的表面合金层之间属于弱范德华力耦合。DFT 计算表明, 由于极大的晶格应变, 该锑烯有望表现出室温量子自旋霍尔效应, 是一种极具潜力的拓扑绝缘体材料。

同年, 高鸿钧、王业亮课题组^[91]同样利用 MBE 方法, 但在生长过程中衬底温度维持在 353K, 成功制备出大面积连续且原子级平整的 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 超结构薄膜。XPS 的结果显示 Sb 原子的化学环境高度一致 (图 16 (f)), STM 图也呈现原子级平整的蜂窝状结构。2022 年, 吴克辉、陈岚、冯宝杰课题组^[92]进一步研究发现, 即使室温条件在 Ag(111)衬底表面沉积 Sb 原子, 也会形成 Ag₂Sb 合金, 适当退火后形成原子级平整的 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ 超结构, 而非锑烯薄膜。继续沉积 Sb 原子并退火, 可以外延生长出锑烯样品。原位拉曼光谱技术在区分 Ag₂Sb 合金与锑烯薄膜样品中发挥了重要作用 (图 16 (g) 和 (h)), 为 Ag(111)表面的原子级平整的薄膜是 Ag₂Sb 合金而非锑烯提供了直接证据。

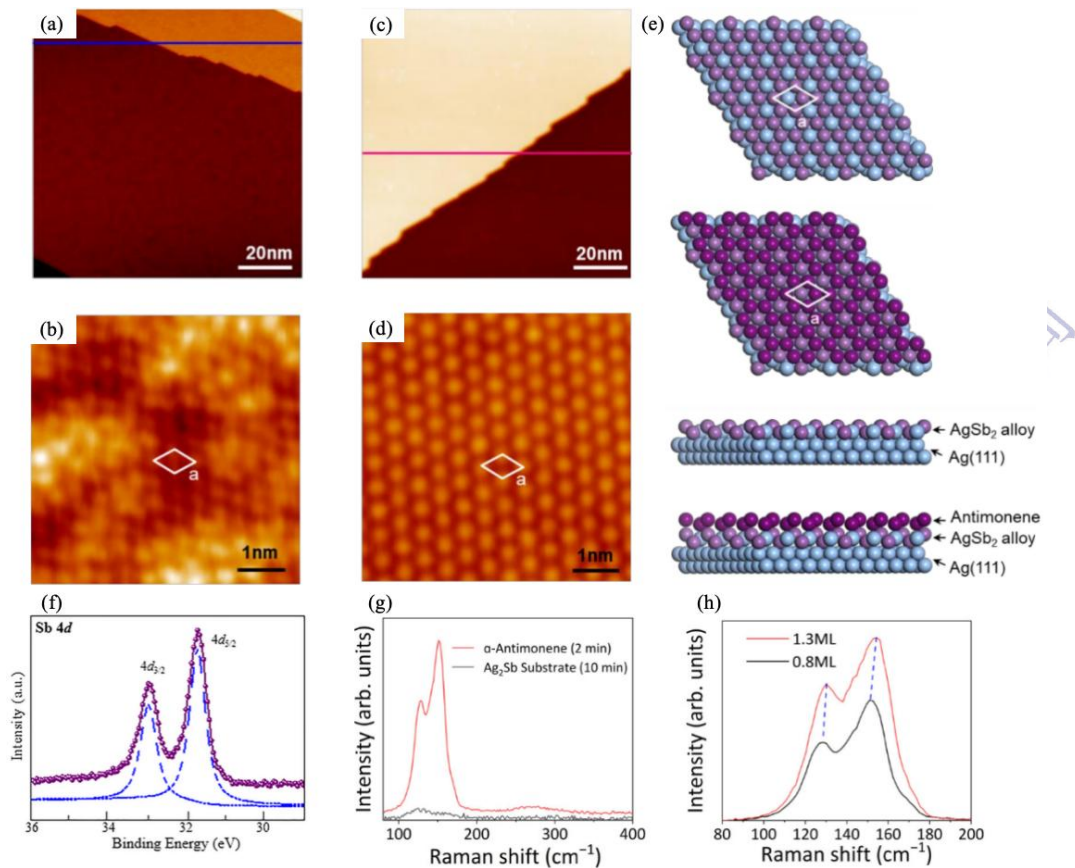


图 16 锑烯在 Ag(111)表面的生长^[90-92]。(a)Ag₂Sb 表面合金的 STM 图; (b)Ag₂Sb 表面合金高分辨 STM 图; (c)锑烯/Ag₂Sb/Ag(111)的 STM 图; (d)锑烯的高分辨 STM 图; (e)Ag₂Sb 表面合金 (上图) 与锑烯/Ag₂Sb/Ag(111) (中图) 的原子结构; (f)Ag₂Sb 表面合金的 Sb 原子 XPS 谱; (g)Ag₂Sb 表面合金与锑烯的 Raman 谱; (h)不同覆盖度的锑烯的 Raman 谱。

Figure 16 Growth of antimonene on the Ag(111) surface^[90-92]. (a) STM image of Ag₂Sb surface alloy; (b) High-resolution STM image of Ag₂Sb surface alloy; (c) STM image of antimonene/Ag₂Sb/Ag(111); (d) High-resolution STM image of antimonene; (e) Atomic structure of Ag₂Sb surface alloy (top image) and antimonene/Ag₂Sb/Ag(111) (middle image); (f) XPS spectrum of Sb atoms in Ag₂Sb surface alloy; (g) Raman spectra of Ag₂Sb surface alloy and antimonene; (h) Raman spectra of antimonene with different coverages.

3.7.2 Cu(111)

为了有效屏蔽金属衬底对纳米岛边缘态的影响，高鸿钧、王业亮课题组^[93]在 2019 年提出了一种预先生长翘曲结构缓冲层的策略，并在此基础上成功合成了锑烯纳米岛。在 Cu(111) 表面先生长一层翘曲结构的薄膜作为缓冲层，然后在此基础上继续生长锑烯纳米岛，如图 17 (a)，以屏蔽金属衬底对纳米岛边缘态的影响。Cu(111)衬底作为外延生长的模板，维持了第一层翘曲薄膜的稳定，为后续高质量纳米岛的生长提供基础。由于费米能级以上的单个 p 轨道能带反转，锑烯纳米岛存在受拓扑保护的一维边缘态，如图 17 (f)。但随后的 2022 年，吴克辉、陈岚、冯宝杰课题组^[92]利用 STM 与原位拉曼光谱技术，发现即使 Cu(111)衬底维持室温，沉积在表面的 Sb 原子仍会与 Cu 发生严重的合金化，形成 Cu₂Sb 表面合金层，继续沉积 Sb 原子，可以在合金层表面生长出 α 相锑烯，如图 18 (i) 和 (j)。Cu(111)衬底在初期与 Sb 原子反应生成 Cu₂Sb 表面合金，该合金的晶格常数与高鸿钧课题组制备出的缓冲层晶格常数保持一致。随后，该合金层作为真正生长 α 相锑烯的模板，并对锑烯施加了约 -2.7%的压缩应变。

牛天超、周苗等人^[94]于 2019 年探索了另一种路径：先将 Cu(111)单晶表面在氧气氛中退火形成 Cu₃O₂ 薄膜，随后在室温下沉积 Sb 原子，并通过阶梯式升温退火 (485 K 至 550 K) 驱动其逐步演化。该过程中，Sb 原子经历从短程有序的二聚体链、六方密排点阵直至形成完整单层锑烯的结构演变，最终在 550 K 退火后获得高质量的蜂窝状单层锑烯。在生长过程中，Cu(111)衬底表面经氧化后形成的 Cu₃O₂ 薄膜作为介电衬底，为锑烯提供了弱相互作用的生长界面，避免了强键合导致的晶格畸变或合金化，从而保持了锑烯的本征半导体特性。Cu₃O₂ 表面的锑烯薄膜的晶格常数为 4.35Å，相较于自由状态 (4.01Å) 存在约 8.5%的拉伸应变 (图 17 (h))。该拉伸应变使得锑烯从压缩应变的间接带隙变为直接带隙，实现了应变调控的能带结构的转变。

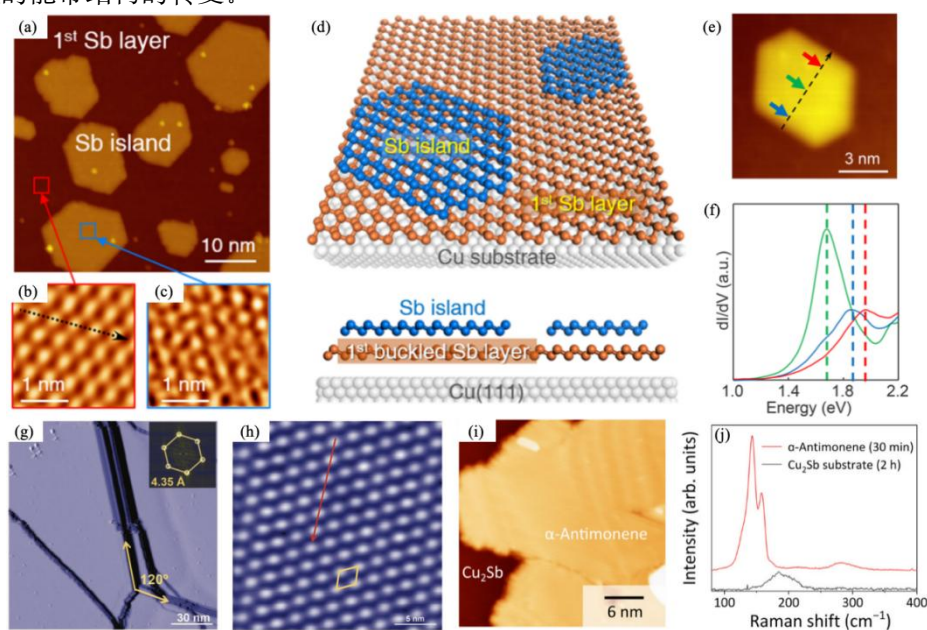


图 17 锑烯在 Cu 表面的生长^[92-94]。(a)Cu(111)表面的 Cu₂Sb 合金与锑岛的 STM 图；(b)Cu₂Sb 表面合金高分辨 STM 图；(c)锑烯岛高分辨 STM 图；(d)锑烯/Cu₂Sb/Cu(111)的原子结构；(e)-(f)锑烯岛不同位置处的 STS 谱；(g)锑烯/Cu₃O₂/Cu(111)的 STM 图；(h)锑烯高分辨 STM 图；(i)锑烯/Cu₂Sb/Cu(111)的 STM 图；(j)锑烯与 Cu₂Sb 表面合金的 Raman 谱。

Figure 17 Growth of antimonene on the Cu surface^[92-94]. (a) STM images of Cu₂Sb alloy and antimony islands on Cu(111) surface; (b) high-resolution STM image of Cu₂Sb surface alloy; (c) high-resolution STM image of antimonene islands; (d) atomic structure of antimonene/Cu₂Sb/Cu(111); (e)-(f) STS spectra at different positions of antimonene islands; (g) STM image of antimonene/Cu₃O₂/Cu(111); (h) high-resolution STM image of antimonene; (i) STM image of antimonene/Cu₂Sb/Cu(111); (j) Raman spectra of antimonene and Cu₂Sb surface alloy.

3.7.3 W(110)

Ryszard Zdyb 等人^[95]在 2024 年的工作中，展示了利用单层锑膜钝化 W(110)表面，并在钝化层 (w-Sb) 上进一步外延生长 α 相锑烯的方法。实验探索出两种可行的生长方案：将衬底温度恒定保持在约 390 K 进行生长；或是先在 350 K 下沉积少量锑以增加成核密度，随后将温度提升至 430 K 完成全层生长，从而获得更均匀的膜层。W(110)衬底及在其上形成的 w-Sb 钝化层在样品生长中起到了多重关键作用：w-Sb 层钝化了化学活泼的钨表面，并复制了衬底的原子级台阶形貌，为锑烯的生长提供了一个极其平整的模板；此外，衬底表面的单原子台阶边缘是锑烯的初始形核位点。在生长初期，台阶边缘充当了扩散势垒，导致锑烯岛呈现各向异性的生长模式，顺着台阶边缘填充平台；锑烯层与下方的 w-Sb/W(110)衬底结合较弱（表现为较低的脱附温度），这有助于保持其二维材料的本征物理性质。在高分辨 STM 图（图 18 (a)）中可以清楚看到矩形晶格结构，在 LEED 斑点中可以看到由对称性破缺形成的两个镜像畴，如图 18 (b)。在电子能带结构方面，ARPES 清晰地观测到了跨越费米能级的线性色散能带，呈现出独特的非对称狄拉克锥特征（图 18 (c)），这一实验发现与 DFT 计算结果高度吻合，有力地证明了其作为高性能二维电子器件材料的潜力。

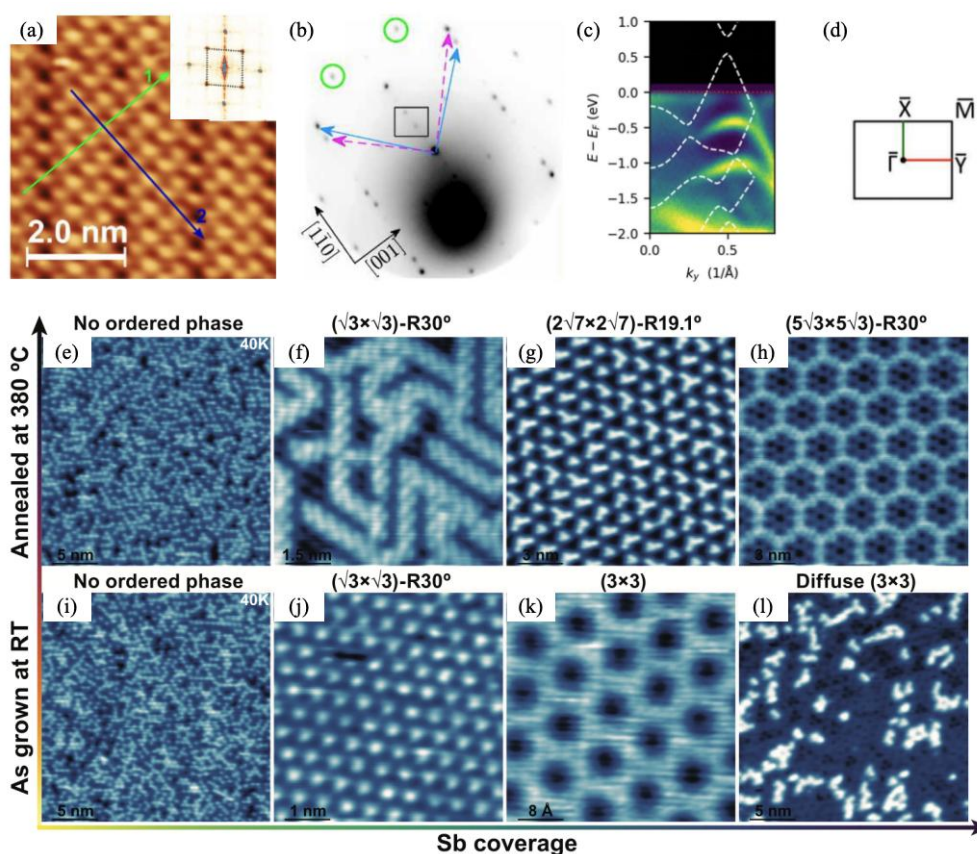


图 18 锑烯在 W(110)^[95]和 Pt(111)^[96]表面的生长。(a)w-Sb/W(110)表面的锑烯高分辨 STM 图，插图为高分辨 STM 图的 FFT；(b)锑烯/w-Sb/W(110)的 LEED 图案，蓝色和品红色箭头表示两个镜像畴的倒易晶胞矢量；(c)ky 方向锑烯能带结构；(d)锑烯布里渊区示意图；(e)-(l)不同退火温度和覆盖度下 Pt(111) 表面锑相的 STM 图。

Figure 18 Growth of antimonene on the W(110)^[95] and Pt(111)^[96] surface. (a) High-resolution STM image of the antimony monolayer on the w-Sb/W(110) surface, with the inset showing the FFT of the high-resolution STM image; (b) LEED pattern of antimony monolayer/w-Sb/W(110), with blue and magenta arrows indicating the reciprocal lattice vectors of the two mirror domains; (c) Energy band structure of antimony monolayer in the k_y direction; (d) Schematic diagram of the Brillouin zone of antimony monolayer; (e)-(l) STM images of the Pt(111) surface antimony phase under different annealing temperatures and coverages.

3.7.4 Pt(111)

关于 Sb 原子在 Pt(111)上的生长行为, Antonio J. Martínez-Galera 课题组^[96]通过精确控制覆盖度,深入研究了室温沉积(图 18 (i) - (l))与退火(图 18 (e) - (h))对相结构的影响。制备过程主要分为两种路径:一种是在室温下直接进行沉积生长;另一种是在沉积后进行热退火处理。研究发现,当 Sb 的覆盖度在约 0.2 原子层时,Sb 原子会以取代构型随机嵌入到 Pt 的最顶层。随着覆盖度的增加,制备条件决定了不同的相结构:室温下形成的结构主要是仅涉及第一层的表面合金,而经过退火处理的样品则会发展成多层合金相。Pt(111)衬底在样品生长过程中起到了关键的模板和化学相互作用作用。首先,它作为生长的基底,其晶格结构直接影响了 Sb 原子的排列。更重要的是,Pt 与 Sb 之间存在强烈的相互作用,导致 Sb 原子并非简单地在表面铺展形成独立的二维锑烯,而是倾向于与衬底原子发生交换或混合。在低覆盖度下,衬底促使 Sb 原子进入取代位置;而在高覆盖度下,衬底参与了复杂的合金化过程,这种相互作用决定了最终产物是表面合金而非理想的范德华外延层。这一系列发现揭示了锑在 Pt(111)上的生长复杂性,并表明在该体系中合成单层锑烯具有挑战性,为未来设计金属衬底上原子级锑基材料提供了重要参考。

3.8 铋烯

作为氮族元素家族中原子序数最大的成员,铋元素因其极强的 SOC 效应和独特的电子结构,长期以来一直是凝聚态物理研究的热点。随着石墨烯研究的深入,类石墨烯结构的单层铋——铋烯(Bismuthene),因其在拓扑量子物态方面的巨大潜力而备受关注^[97]。

与早期的硅烯、磷烯不同,铋烯最显著的特征在于其巨大的体能隙。理论预测表明,在特定的结构对称性下,铋烯可表现出显著的量子自旋霍尔效应,且其拓扑能隙可高达 0.8 eV^[98]。这一数值远超热涨落能量(室温下 $kBT \approx 26$ meV),意味着铋烯是实现室温无损耗量子电子器件的理想候选材料。

由于铋的体相结构属于典型的非层状结构,铋烯无法通过机械剥离获得,其制备高度依赖于“自下而上”的分子束外延(MBE)生长技术。在这种情况下,衬底的选择不仅是生长的支撑,更是调控铋烯形貌和物性的核心变量。

3.8.1 Ag(111)

2011 年,陈伟等人^[99]系统研究了室温下在 Ag(111)表面沉积 Bi 原子的行为。在低覆盖度时,Bi 原子通过交换机制进入 Ag(111)表层形成表面合金 Ag_2Bi ,并呈现有序的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ 超结构,如图 19 (a) 和 (b);当覆盖度超过临界值后,表面合金逐渐转化为纯 Bi 构成的 $p \times \sqrt{3}$ 覆盖层,如图 18 (c) 和 (d),最终在一个原子层以上形成外延生长的 Bi(110)薄膜,如图 19 (e) 和 (f)。Ag(111)衬底在整个生长过程中起到了关键作用:首先,它作为模板引导 Bi 原子的有序排列和合金化;其次,其表面拉伸应力促进了较大尺寸 Bi 原子的掺入,缓解表面应力;此外,Ag(111)的晶格对称性影响了 Bi 覆盖层的取向与畴结构,最终实现了 Bi(110)薄膜的外延生长。

单层超平坦蜂窝状铋烯的成功制备由陈伟课题组在 2021 年实现^[100]。生长过程中 Ag(111)保持 200 K 的低温有效抑制了 Bi 与 Ag 之间的合金化反应,促使 Bi 原子在衬底表面形成均匀、连续的二维薄膜,其高度约为 1.6 Å,远低于此前报道的翘曲铋烯结构,表现出完全平面的几何特征,如图 19 (g) 和 (h)。Ag(111)衬底在样品生长过程中起到了双重关键作用:一方面,衬底通过 Bi - Ag 之间的强键合作用稳定了铋烯的超平结构;另一方面,Ag 的 s 轨道与 Bi 的 p 轨道发生耦合,选择性地将 Bi 的 p_z 轨道推离费米能级,而保留 $p_{x,y}$ 轨道在费米能级附近,从而实现了轨道间的分离,为引入强自旋轨道耦合和大拓扑带隙创造了条件。STS 测量在铋烯的锯齿型边缘和扶手椅型边缘均观测到明显的局域态密度增强峰(图 19 (i)),特别是在约 -0.42 eV 处出现来源于拓扑边缘态的峰,其强度从边缘向体内迅速衰减,衰减宽

度约 11 Å。理论计算进一步证实该系统具有非平凡的拓扑不变量，并在 K 点处打开约 1 eV 的大拓扑带隙，比自由状态下铋烯的带隙高出多个数量级，为未来室温自旋电子学器件的发展提供了重要的材料平台与设计思路。

针对生长动力学的调控，宋飞、黄寒等^[101]对比研究了室温与 570 K 条件下 Bi 在 Ag(111) 上的初始成核差异。在室温条件下，Bi 在 Ag(111) 表面的生长是一个动力学主导的过程。沉积的 Bi 原子与 Ag 表面上大量可迁移的“增原子”相互作用，形成 Bi-Ag 合金单体。这些单体在表面扩散，并优先在台阶边缘等低配位、高吸附能的位置聚集，形成枝状或岛状的 Ag₂Bi 合金结构，如图 19 (j)。随着覆盖度增加，形成多畴的、带有缺陷的长程有序 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Ag₂Bi 结构。覆盖度继续增加后，通过退合金过程形成 $p\times\sqrt{3}$ 结构的 Bi 膜。当 Ag(111) 衬底维持在 570 K 时，Bi 的生长变为一个热力学控制的过程。较高的温度极大地增强了 Bi 原子的动能，使其能够直接取代表层配位数较低的 Ag 原子，尤其是台阶边缘的原子，并嵌入表面晶格，如图 19 (k)。随着覆盖度增加，Bi 原子取代有序进行，直接从随机分布转变为单一晶畴的、缺陷很少的完美 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Ag₂Bi 合金层。覆盖度进一步增加，同样通过退合金过程形成 $p\times\sqrt{3}$ Bi 膜，但高温下原子迁移能力强，使得 $p\times\sqrt{3}$ 结构区域更容易聚集长大 (图 19 (l))。Ag(111) 衬底在两种情况下都不仅是惰性的平台，而是积极参与反应的动态模板——在室温下提供可移动的 Ag 原子源，在高温下提供可被取代的晶格格点。这一深刻理解对于精确调控低维铋基材料的合成与性质至关重要。

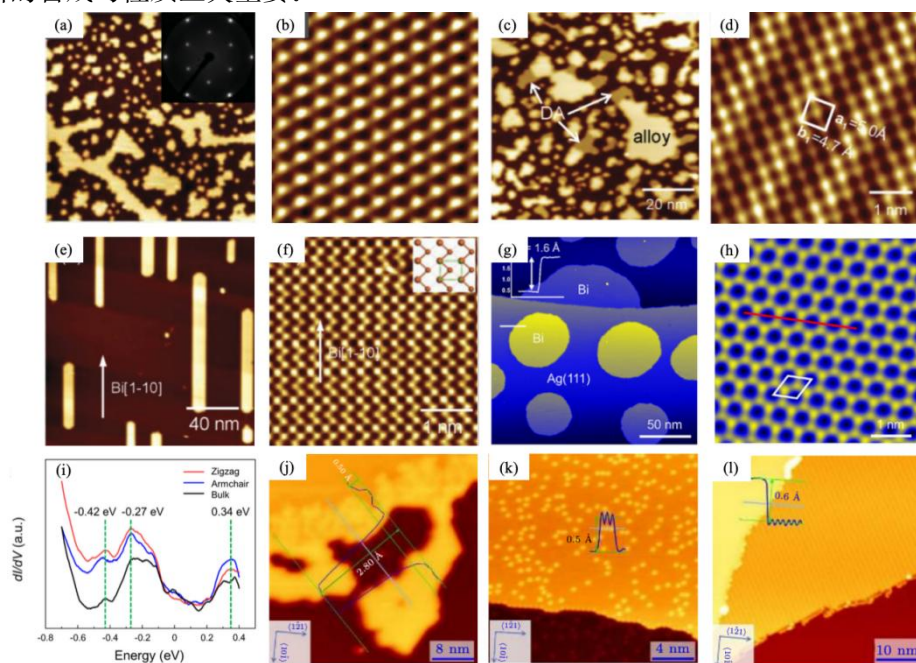


图 19 铋烯在 Ag(111) 表面的生长^[99-101]。(a) Ag₂Bi 表面合金的 STM 图，插图为 LEED 图案，可以清楚看到 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° 结构；(b) Ag₂Bi 的高分辨 STM 图；(c) 覆盖度增加后，Ag₂Bi 表面合金逐渐转化为高度较低的纯 Bi 构成的 $p\times\sqrt{3}$ 结构，图中标记为 DA；(d) $p\times\sqrt{3}$ 结构 Bi 膜的高分辨 STM 图；(e) 覆盖度超过一层后，形成 Bi(110) 薄膜的 STM 图；(f) Bi(110) 薄膜的高分辨 STM 图；(g) Ag(111) 衬底保持 200K，外延生长出铋烯岛的 STM 图；(h) 超平坦蜂窝状铋烯的高分辨 STM 图；(i) 分别在超平坦铋烯岛的锯齿边缘、扶手椅边缘以及中心部分测得的 STS 曲线；(j) 室温下沉积 0.1 层 Bi 原子在 Ag(111) 表面的 STM 图，大量 Bi 原子聚集在 Ag(111) 台阶处；(k) 570K 下沉积 0.1 层 Bi 原子在 Ag(111) 表面的 STM 图，Bi 原子随机分散在 Ag(111) 表面；(l) 进一步增加覆盖度并在 570K 下保持 10 分钟后的 STM 图，可以同时看到 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 结构的 Ag₂Bi 合金与高度低 0.6Å 的 $p\times\sqrt{3}$ 结构的 Bi 膜。

Figure 19 Growth of bismuthene on the Ag(111) surface^[99-101]. (a) The STM image of the surface alloy of Ag₂Bi, with the inset showing the LEED pattern, clearly shows the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30° structure; (b) The high-resolution STM image of Ag₂Bi; (c) After the coverage increases, the surface alloy of Ag₂Bi gradually transforms into a $p\times\sqrt{3}$ structure composed of pure Bi with a lower height, marked as DA; (d) The high-resolution STM image of the Bi film in the $p\times\sqrt{3}$ structure; (e) The STM image of the Bi(110) film formed after the coverage exceeds one layer; (f) The high-resolution STM image of the Bi(110) film; (g) The STM image of the Ag(111) substrate with 200K maintained, and the Bi islands grown epitaxially on it; (h) The high-resolution STM image of the ultra-flat

honeycomb-like Bi islands; (e) The STS curves measured at the serrated edges, chair edges, and central part of the ultra-flat Bi islands; (j) The STM image of the deposition of 0.1 layer of Bi atoms at the Ag(111) surface at room temperature, with a large number of Bi atoms aggregating at the Ag(111) steps; (k) The STM image of the deposition of 0.1 layer of Bi atoms on the Ag(111) surface at 570K, with Bi atoms randomly dispersed on the Ag(111) surface; (l) The STM image after further increasing the coverage and maintaining it for 10 minutes at 570K, where both the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ structure of the Ag_2Bi alloy and the Bi film with a height of 0.6Å can be seen.

3.8.2 Au(111)

2019年，黄寒与吴克辉、陈岚等^[102]合作研究了在 Au(111)表面生长 Bi 薄膜的结构与电子性质。研究发现，随覆盖度增加，Bi 原子经历了从 5×5 团簇阵列、 $\sqrt{37}\times\sqrt{37}$ R25.3° Kagome 晶格 (图 20 (a)) 到 $p\times\sqrt{3}$ 条纹结构 (图 20 (b)) 的演变过程。Au(111)衬底主要起到稳定二维结构模板的作用。由于 Au(111)的功函数 (5.3 eV) 明显高于铋 (4.3 eV)，这种功函数差异促使电子从 Bi 原子向衬底转移，从而稳定了二维薄膜。这种电荷转移使 Bi 原子带轻微正电，产生的长程库仑排斥力阻止了 Bi 原子在初始阶段形成致密的三维岛，转而有利于形成大面积有序的二维 Kagome 晶格结构。

随后在 2022 年，宋飞、黄寒等^[101]进一步研究了不同温度对 Au(111)上 Bi 生长行为的影响，发现该体系表现出高度的热稳定性与结构一致性。与 Bi 在 Ag(111)衬底上生长不同，在室温 (图 20 (c)) 和 570 K (图 20 (d)) 条件下，Bi 在 Au(111)上的生长行为表现出高度的一致性。在初始阶段，Bi 原子优先吸附在 Au(111)鱼骨纹重构的拐角处，形成团簇；同时部分 Bi 以单原子形式随机分布在密堆积区域。该行为主要由衬底重构与原子间相互作用主导，而非热驱动的扩散过程。随着覆盖度的增加，Au(111)表面鱼骨纹重构逐步扭曲并最终在 0.40 ML 时完全消失。进一步增加覆盖度，室温与 570K 条件下，都逐渐形成长程有序的 $\sqrt{37}\times\sqrt{37}$ 结构，该结构具有类蜂窝状排列，被视为铋烯类似相。

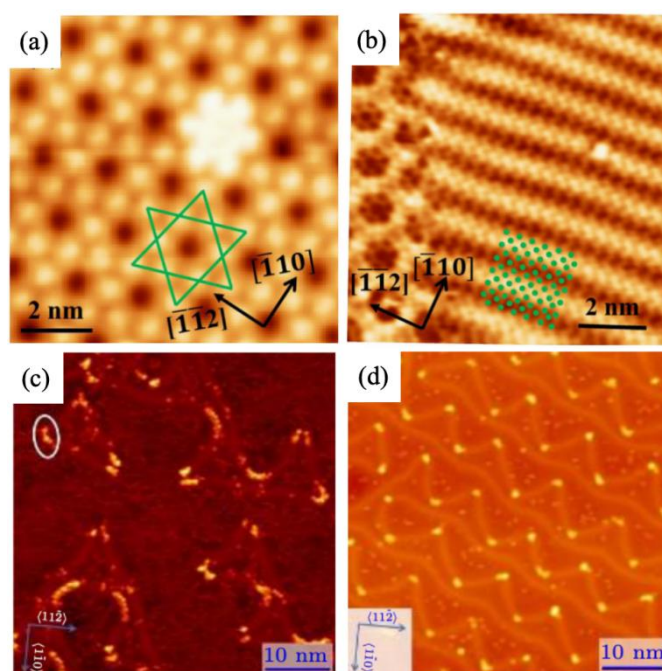


图 20 铋烯在 Au(111)表面的生长^[101, 102]. (a)Au(111)表面 $\sqrt{37}\times\sqrt{37}$ R25.3° Kagome 结构的 Bi 薄膜的 STM 图; (b)Au(111)表面 $p\times\sqrt{3}$ 条纹结构的 Bi 薄膜的 STM 图; (c)室温下在 Au(111)表面沉积 0.04 层 Bi 原子的 STM 图; (d)570K 下，在 Au(111)表面沉积 0.02 层 Bi 原子的 STM 图。

Figure 20 Growth of bismuthene on the Au(111) surface^[101, 102]. (a) STM image of Bi film in a $\sqrt{37}\times\sqrt{37}$ R25.3° Kagome structure on Au(111) surface; (b) STM image of Bi film with $p\times\sqrt{3}$ stripes structure on Au(111) surface; (c) STM image of deposition of 0.04 layers of Bi atoms on Au(111) surface at room temperature; (d) STM image of deposition of 0.02 layers of Bi atoms on Au(111) surface at 570K.

3.9 铅烯

二维材料家族自石墨烯问世以来得到了前所未有的发展。从经典的碳基石墨烯，到由主族元素构成的硅烯^[7]、锗烯^[8]、磷烯^[6]等 Xenes 体系，其丰富的物理化学性质引发了持续的研究热潮。然而，探索并未止于主族元素。近年来，一类由过渡金属元素构成的新型二维原子晶体，即“金属烯”，逐渐崭露头角，为二维材料领域注入了新的活力。其中，铅烯作为一种由第 IVB 族过渡金属铅原子构成、具有类石墨烯蜂窝状结构的二维材料，因其独特的物理特性而受到广泛关注。

与 sp^2 杂化的石墨烯不同，铅烯中的原子间键合主要源于金属性的 d 轨道电子。这一本质差异赋予了铅烯一系列奇异的物理特性。理论预测与初步实验研究表明：铅烯的能带结构在费米能级附近存在与石墨烯类似的线性色散狄拉克锥，预示着其载流子可能具有极高的迁移率。然而，其费米速度仅为石墨烯的约 25%，这种慢狄拉克费米子体系为研究相对论性电子行为提供了新的平台。此外，铅烯的强自旋-轨道耦合效应能够在狄拉克点处打开一个约 50 meV 的能隙，使其可能成为一种二维拓扑绝缘体，具备受拓扑保护的无耗散边缘态，在拓扑量子计算领域潜力巨大。

尽管铅烯在理论上具备应用前景，但自然界中并不存在稳定的层状体相结构，因此无法通过传统的机械剥离法制备。因此，在合适的衬底上进行外延生长获取高质量铅烯薄膜，成为当前较为可行的途径。在这一过程中，金属衬底，特别是具有特定晶面结构的过渡金属，扮演着不可或缺的角色：它们不仅可以作为模板，引导铅原子自组装成热力学稳定的蜂窝晶格，还可以通过适度的界面相互作用为这种在体相中无法独立存在的二维结构提供关键支撑。

在目前已发表的实验结果中，铅烯仅在 Ir(111) 衬底上成功制备。2013 年，高鸿钧课题组^[12]率先利用 MBE 方法，在实验上制备出具有蜂窝状结构的铅烯样品（图 21 (a)）。这主要得益于 Ir(111) 表面的六重对称性原子排列与蜂窝状晶格的高度匹配，为铅原子形成蜂窝结构提供了理想模板。原位 LEED 和 STM 的表征结果显示，铅烯在 Ir(111) 表面形成了 (2×2) 超晶格（图 21 (c)），其晶格常数 (5.4 Å) 是 Ir(111) 晶格常数 (2.71 Å) 的两倍（图 21 (b)）。DFT 计算进一步揭示，铅原子倾向于占据 Ir(111) 表面的 fcc 和 hcp 位点，且能量最低、最稳定的构型为两种位点各占据一半，这种交替占据的模式直接构成了其蜂窝状的原子排列，如图 21 (d)。

随后，何少龙、王业亮与孙家涛等人^[103]对该体系的电子结构进行了研究。ARPES 与 DFT 计算结果表明，铅元素本身固有的强电子关联效应和强自旋轨道耦合，使其理论上预测的狄拉克锥处于不稳定状态。当它生长在高活性的 Ir(111) 金属衬底上时，强烈的界面耦合和轨道杂化进一步“淬灭”了其绝大部分本征电子态。最终，这个复杂的过渡金属二维系统在费米面附近表现为简单的类二维电子气行为（图 21 (e)）。

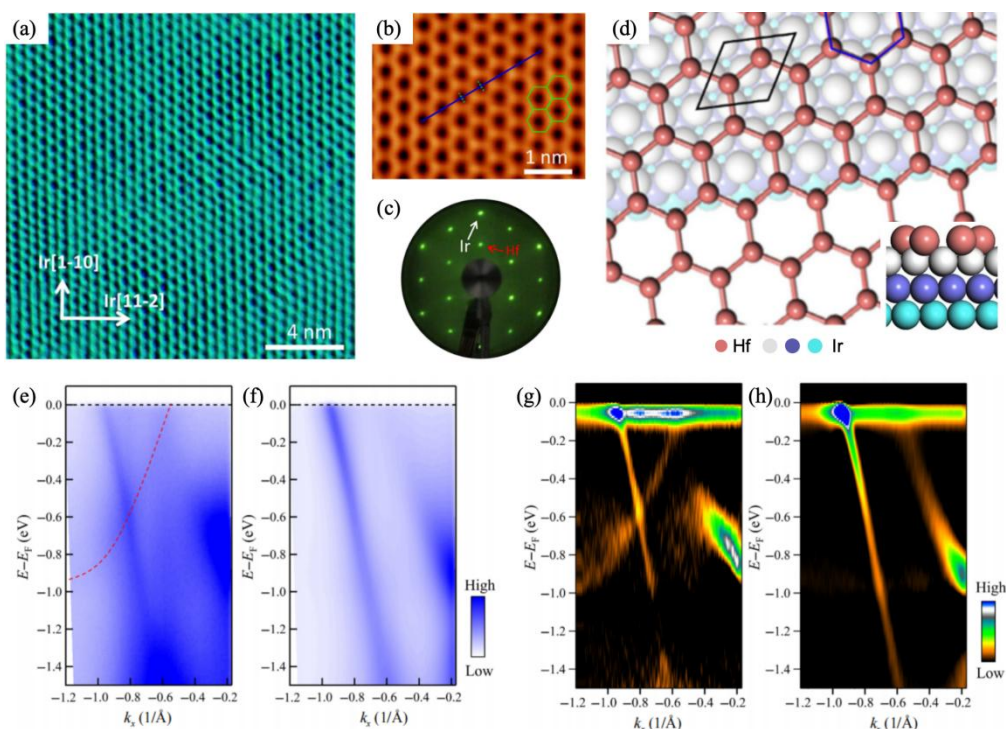


图 21 铅烯在 Ir(111)^[12, 103]衬底上的生长。(a) 铅烯/Ir(111)的 STM 图；(b) 铅烯/Ir(111)高分辨 STM 图；(c) 铅烯/Ir(111)的 LEED 图案；(d) 铅烯/Ir(111)的原子结构；(e)-(f) 铅烯/Ir(111)(e) 和 Ir(111)衬底(f)的能带结构；(g)-(h) 分别为(e)-(f)的二次微分。

Figure 21 Growth of hafnene on Ir(111)^[12, 103] substrate. (a) STM image of hafnene/Ir(111); (b) atomic resolution STM image of hafnene/Ir(111); (c) LEED pattern of hafnene/Ir(111); (d) Atomic structure of hafnene/Ir(111); (e)-(f) band structures of hafnene/Ir(111) (e) and Ir(111) substrate (f); (g)-(h) second derivatives of the images (e)-(f).

4. 二元化合物二维材料

在上一章节中，我们对单元素二维材料在金属衬底上的外延生长进行了详细的讨论。对于硅烯、锗烯等体系，其二维结构的稳定性并不仅仅依赖于几何匹配，更与二维材料-金属衬底之间的相互作用密切相关。在许多情况下，沉积的单质原子（如 Si 或 Ge）与衬底金属原子（如 Ag、Pt）之间并不仅仅是弱的范德华相互作用或物理吸附，而是会发生显著的轨道杂化，甚至形成有序的表面合金相。这类在生长过程中发生的衬底-沉积物反应，虽然有时被视为制备单质 Xenes 的“阻碍”，但从另一个角度看，它为可控地合成高质量的双元素二维材料提供了一种新的思路。本章将从单元素材料转向二元化合物材料体系，并聚焦于一种利用衬底本身作为反应物的制备策略——“衬底即源”（Substrate-as-Source）的反应性外延生长。

在这种生长模式中，金属衬底（元素 A）扮演着双重角色：它既是提供原子级平整模板的衬底，也是参与化学反应的源。当第二种元素（B，通常是硫族元素、V 族元素或 IV 族元素）的原子或分子束沉积到加热的衬底表面时，B 原子会与衬底表层的 A 原子发生原位（in-situ）化学反应，形成热力学上稳定且有序的二元化合物 A_xB_y 。与传统的 CVD 或 PVD 中衬底仅起催化或模板作用不同，这种生长方法（常在 UHV 环境下结合 MBE 技术进行）允许沉积原子与衬底原子在原子尺度上进行“自下而上”的精确重构。这种方法具有以下几个显著优势：首先是极高的晶体质量，在 UHV 和外延条件下生长，易于获得大面积、低缺陷的二维单晶薄膜；其次可以实现精确的界面控制，二维材料与金属衬底之间形成定义明确、高度有序的异质结界面，这对于器件应用和研究界面物理至关重要；此外还可以实现独特的相合成，能够制备出一些在体相中难以稳定存在或相分离的二维合金与化合物。

本章节将系统综述近年来通过“衬底即源”策略制备的几类双元素二维材料，主要是通

过金属衬底表面反应合成的单层 TMDs 材料，这是“衬底即源”策略最典型的应用之一。在此过程中，Se、Te 等硫族元素原子沉积到（近）贵金属衬底（如 Pt(111)、Pd(111)、Ni(111)）表面后，通过高温退火诱导硫族元素原子发生扩散并与金属原子化学键合，形成二维层状的 TMDs（包括 PtSe₂^[104, 105]、NiSe₂^[106]、PtTe₂^[107, 108]等）。我们将重点关注这些材料的生长机理、结构演化、电子特性，以及该方法在制备新奇拓扑和量子材料方面的独特潜力。

4.1 过渡金属硒化物

2015 年，高鸿钧课题组^[104]报道了利用 MBE 技术，通过在 Pt(111)衬底上室温沉积 Se 原子后退火的方法，诱导硒原子与 Pt 衬底发生反应，形成结构完整的单层 1T-PtSe₂ 薄膜（图 22 (a)）。整个硒化过程可通过原位 X 射线光电子能谱进行监测，当 Se 的 3d 能级的特征峰从 Se⁰ 转变为 Se²⁻时，标志着 PtSe₂ 的完全形成。

在该体系中，Pt(111)衬底扮演了双重关键角色。首先，它作为反应物源，直接为 PtSe₂ 的形成提供铂原子，实现了无需额外金属前驱体的“自供应”生长。其次，它作为外延模板，其自身的六方对称晶格与 1T-PtSe₂ 的晶格匹配良好，引导硒化层以一致的晶向进行排列，从而实现了无旋转畴的单晶薄膜生长。此外，由于 1T-PtSe₂ 层与 Pt 衬底之间存在一定的晶格失配，体系通过形成清晰的(3×3) PtSe₂/(4×4) Pt(111) Moiré超结构来释放应力（图 22 (c)），超结构的周期约为 11.1 Å，进一步证实了外延生长的质量。

为了全面表征所制备 PtSe₂ 单层的物理性质，研究人员结合 LEED 与 STM、STEM 的原子分辨成像，直接确认了其 Se-Pt-Se 三明治型晶体结构以及 Moiré超结构的周期性。在电子结构方面，ARPES 测量结合 DFT 计算首次在实验上证实，单层 PtSe₂ 是一种具有约 1.2 eV 带隙的半导体，这与块体 PtSe₂ 的半金属特性形成了鲜明对比，揭示了量子限域效应导致的能带调控现象。进一步研究发现，对 1T 型单层二硒化铂薄膜(1T-PtSe₂)进行退火处理(670 K)，使其表面形成硒原子空位缺陷，空位缺陷重新排列可以得到三角形图案化的 1H/1T-PtSe₂ 单层薄膜^[105]，如图 22 (d)。对 1H/1T-PtSe₂ 薄膜补充硒原子并在较低温度下(540 K)退火，可以获得纯的 1T-PtSe₂ 薄膜，从而实现了 1H/1T-PtSe₂ 薄膜和 1T-PtSe₂ 薄膜之间的可逆转变（图 22 (g) 和 (i)）。1T 结构具有半导体性质，1H 结构具有金属性质；1T/1H 结构之间的界面原子级平整，可提供未来器件应用中理想的金属-半导体结构。

之后，该课题组^[106]在 Ni(111)衬底上室温沉积 Se 原子后退火，成功将 Ni(111)表面硒化，外延生长出 NiSe₂ 薄膜（图 22 (k)）。与 PtSe₂ 类似，在制备过程中，Ni(111)单晶衬底起到了双重作用：它既是 NiSe₂ 薄膜生长的基底，同时也作为反应所需的 Ni 源。XPS 结果显示，退火后的 Se 原子的化学价态从 Se⁰ 彻底转化为 Se²⁻，标志着 NiSe₂ 薄膜的完全形成。同时，Ni 的价态变化也证实了 Ni-Se 键合状态的形成。

所制备的 NiSe₂ 薄膜的结构通过 LEED、STM 的原位表征并结合 DFT 计算得到了确认。LEED 实验表明单层 NiSe₂ 在 Ni(111)表面形成了特定的超结构（图 22 (m)）；STM 研究在实空间中观察到了清晰的 Moiré图案。结合这三种方法，研究最终确定了 NiSe₂ 薄膜的结构模型：NiSe₂ 薄膜形成了√3×√3 超晶格，该超晶格是相对于 Ni(111)衬底的√7×√7 超晶格。STM 原子分辨图像揭示的 3.80 Å晶格周期性与理论计算的 1T-NiSe₂ 结构吻合，并且图像中的六角形凸起被确定为 NiSe₂ 最顶层的 Se 原子。

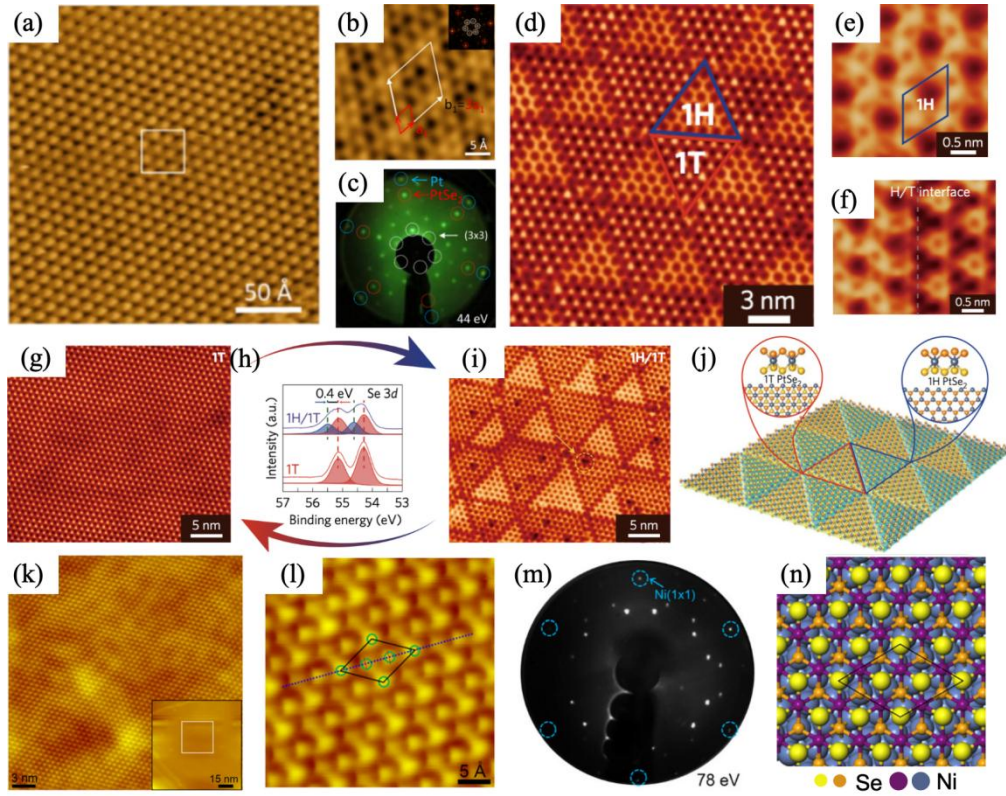


图 22 (a) 1T-PtSe₂ 的 STM 图; (b) 1T-PtSe₂ 高分辨 STM 图; (c) 1T-PtSe₂ 的 LEED 图案^[104]; (d) 1T/1H 共存 PtSe₂ 的 STM 图; (e) 1H-PtSe₂ 高分辨 STM 图; (f) 1H 相与 1T 相 PtSe₂ 边缘区域; (g) 和 (i) 分别为纯 1T-PtSe₂ 的 STM 图 (g) 以及 1H/1T 共存 PtSe₂ 的 STM 图 (i), 通过将样品退火至 670 K, 可以使纯 1T 相变至 1H/1T 共存相。相反的过程 (从 1H/1T 共存相恢复到纯 1T 相) 可以通过补 Se 并在 540 K 下退火实现。 (h) 可逆相变前后 Se 3d 电子的 XPS 谱。 (j) 1T/1H 共存 PtSe₂ 的原子结构^[105]; (k) NiSe₂ 的 STM 图; (l) NiSe₂ 高分辨 STM 图; (m) NiSe₂/Ni(111) 的 LEED 图案; (n) NiSe₂/Ni(111) 的原子结构^[106]。

Figure 22 (a) STM image of 1T-PtSe₂; (b) atomic resolution STM image of 1T-PtSe₂; (c) LEED pattern of 1T-PtSe₂^[104]; (d) STM image of 1T/1H coexisting PtSe₂; (e) atomic resolution STM image of 1H-PtSe₂; (f) interface of 1H phase and 1T phase PtSe₂; (g) and (i) are STM images of pure 1T-PtSe₂ (g) and (i) STM images of 1H/1T coexisting PtSe₂ respectively. By annealing the sample to 670 K, the pure 1T phase can transform into the 1H/1T coexisting phase. The reverse process (from the 1H/1T coexisting phase to the pure 1T phase) can be achieved by adding Se and annealing at 540 K. (h) XPS spectra of Se before and after reversible phase transformation. (j) Atomic structure of 1T/1H coexisting PtSe₂^[105]; (k) STM image of NiSe₂; (l) atomic resolution STM image of NiSe₂; (m) LEED pattern of NiSe₂/Ni(111); (n) atomic structure of NiSe₂/Ni(111)^[106].

录用稿件

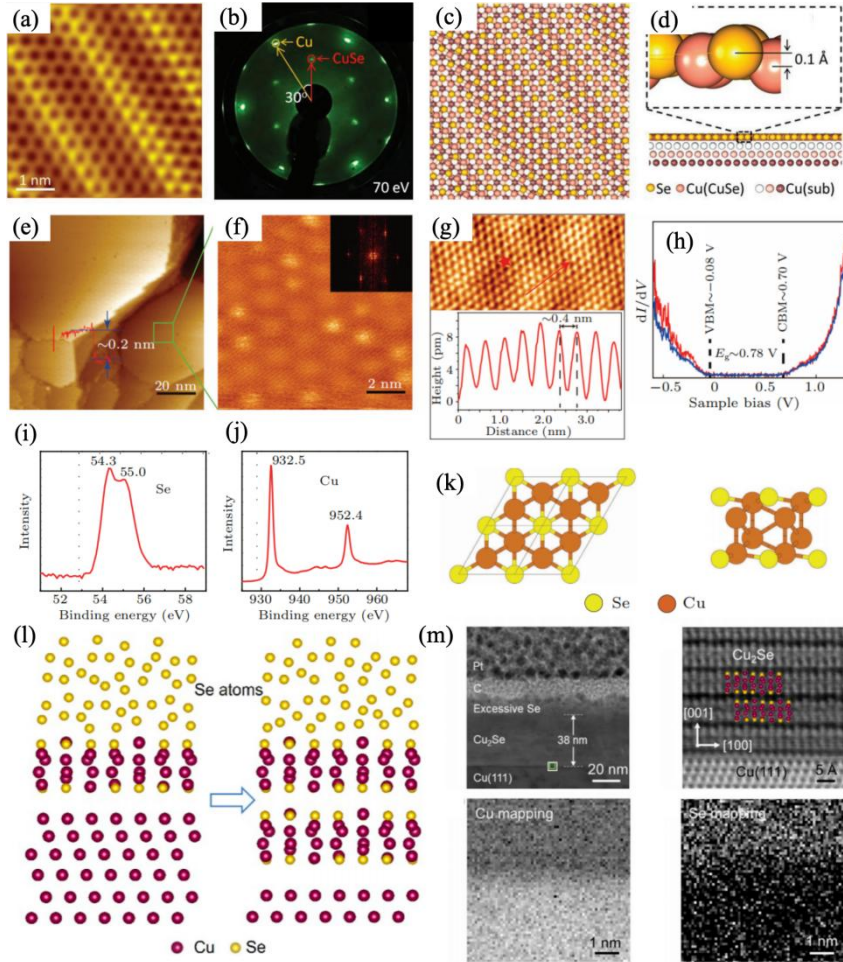


图 23 (a)CuSe 高分辨 STM 图; (b)CuSe 的 LEED 图案; (c)-(d)CuSe/Cu(111)的原子结构, 可以看到一维 Moiré 条纹^[109]; (e)Cu₂Se 的 STM 图; (f)放大的 Cu₂Se 的 STM 图及其 FFT; (g)Cu₂Se 的高分辨 STM 图及高度图; (h)Cu₂Se 的 STS 谱, 具有 0.78eV 的能隙; (i)-(j)Cu₂Se/Cu(111)的 XPS 谱; (k)Cu₂Se 原子结构^[110]; (l)Cu₂Se 层状生长示意图; (m)Cu₂Se/Cu(111)的 STEM 图及其高分辨图, 下侧为 EELS 成像^[111]。

Figure 23 (a) Atomic resolution STM image of CuSe; (b) LEED pattern of CuSe; (c)-(d) Atomic structure of CuSe/Cu(111), showing 1D Moiré stripes^[109]; (e) STM image of Cu₂Se; (f) zoom-in STM image of Cu₂Se, inset: its FFT; (g) atomic resolution STM image and height map of Cu₂Se; (h) STS spectrum of Cu₂Se, with an energy gap of 0.78 eV; (i)-(j) XPS spectra of Cu₂Se/Cu(111); (k) atomic structure of Cu₂Se^[110]; (l) Schematic diagram of layered growth of Cu₂Se; (m) STEM image and atomic resolution image of Cu₂Se/Cu(111), with EELS mapping of Cu and Se^[111].

2018 年, 高鸿钧课题组^[109]通过对 Cu(111)衬底进行低 Se 覆盖率的直接硒化, 成功合成了一种类石墨烯结构的二维原子晶体材料-硒化铜 (CuSe)。单层硒化铜 (CuSe) 具有蜂窝状结构, 六元环中硒原子与铜原子交替排列。但由于 CuSe 蜂窝结构相对于衬底的晶格失配, 衬底导致 CuSe 发生单轴畸变, 并在 STM 图像中形成了独特的 1D Moiré 条纹 (图 23 (a)), 为了释放 CuSe 与 Cu(111)由于晶格失配产生的应力, 单层 CuSe 形成了六角排列的周期纳米孔洞结构, 形成了一种天然图案化的二维原子晶体材料。孔洞的形状是边长为 10 Å 的等边三角形; 结合密度泛函理论计算发现, 只有周期性地缺失 3 个相邻的 CuSe 六元环才能够完全释放 CuSe 与 Cu(111)由于晶格失配产生的应力, 从而形成了周期性的三角形孔洞阵列。

随后的 2021 年, 张利杰和秦志辉等人^[110]在 UHV 环境下, 在 Cu(111)表面沉积少层 Se 原子并退火, 制备出大面积 Cu₂Se 薄膜 (图 23 (e))。Cu(111)表面与形成的 Cu₂Se 薄膜存在晶格失配, 导致 STM 图像中观察到明显的 Moiré 条纹 (图 23 (f))。作者进一步借助 XPS 确认了样品的化学成分是 Cu₂Se。STS 测量获得的微分电导曲线显示其带隙约为 0.78 eV (图 23 (h)), 证实了该材料具有半导体特性。

2024 年, 高鸿钧课题组^[111]利用 MBE 方法, 在 Cu(111)表面沉积 Se 原子, 在室温条件下 Cu(111)表面被硒化形成单层 CuSe, 随后继续沉积过量 Se 原子, 促进了外延 Cu₂Se 薄膜的形成。Cu(111)衬底在此过程中不仅是外延生长的基底, 更关键的是, 它通过持续向上提供 Cu 原子, 维持了硒化反应的进行, 使得有序结构能够生长到意料之外的 380 Å (约 57 层) 厚度, 如图 23 (l)。原子分辨的截面 STEM 图直接证实了层状 Cu₂Se 的结构模型。在图中可以观察到“一高两低”的周期性超结构 (图 23 (m)), 这是由于 Cu₂Se 与 Cu(111)衬底之间的晶格失配产生的应力, 导致层内 Cu 原子发生约 0.15 Å 的向上翘曲, 进而形成了这种微小的结构畸变。

4.2 过渡金属碲化物

2019 年, 高鸿钧课题组^[112]利用 MBE 方法, 在 Ag(111)表面室温沉积 Te 原子, 随后在 720K 退火, 制备出单层 AgTe 样品。其中, Ag(111)衬底为 AgTe 单层原子晶体的生长提供了模板。AgTe 单层存在四种原子结构: 平坦蜂窝结构 (图 24 (a))、翘曲蜂窝结构 (图 24 (d))、条纹结构 (图 24 (g)) 和六角形图案结构 (图 24 (j))。衬底与 AgTe 层之间的晶格失配和相互作用是导致 AgTe 层中出现不同原子结构的重要因素。

该课题组^[113]进一步在 780 K 衬底温度条件下于 Ir(111)表面沉积 Te 原子, 成功制备出 IrTe₂ 样品。Ir(111)衬底不仅作为支撑衬底, 还通过强烈的界面相互作用和轨道杂化, 对 IrTe₂ 单层施加了应变, 进而影响了其结构和电子性质。室温下的 IrTe₂ 单层结构呈现出 1/5 和 1/6 相结构的共存 (图 24 (k) 和 (l)), 这与块材 IrTe₂ 中这些相仅在低温下出现的现象不同。在低温下 (如 190 K 和 80 K), STM 图像显示条纹特征发生扭曲并形成无序结构 (图 24 (m)), 这一现象被归因于 IrTe₂ 单层与 Ir(111)衬底之间的相互作用所诱导的应变效应。

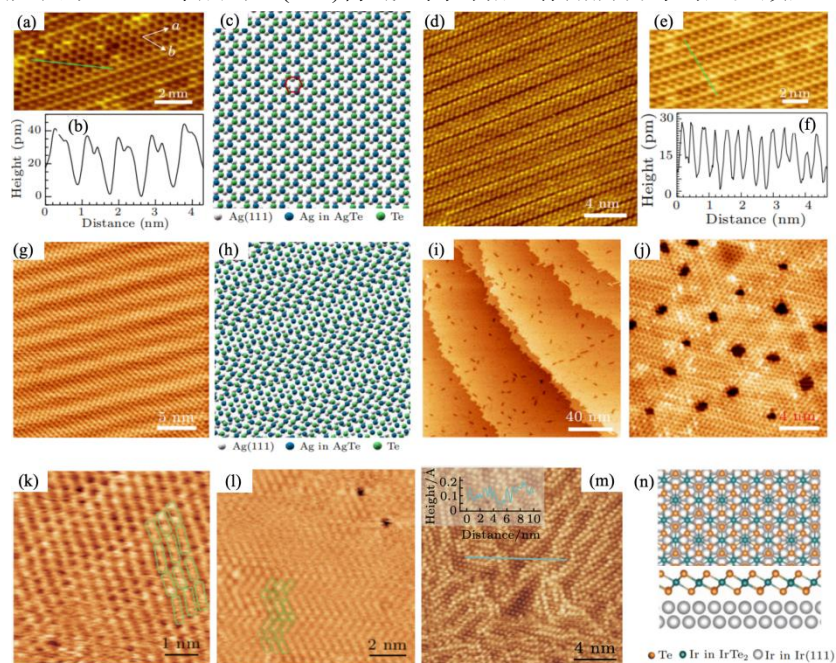


图 24 (a)平坦蜂窝相 AgTe 的 STM 图; (b)平坦蜂窝结构的高度图显示了不对称的亚晶格结构; (c)平坦蜂窝相 AgTe 的原子结构; (d)翘曲蜂窝相 AgTe 的 STM 图; (e)翘曲蜂窝相 AgTe 的高分辨图; (f)翘曲蜂窝结构的高度图; (g)条纹相 AgTe 的 STM 图; (h)条纹相 AgTe 的原子结构; (i)高 Te 覆盖度下, 六角相 AgTe 的 STM 图; (j)六角相 AgTe 的高分辨图^[112]; (k)-(l)室温下 IrTe₂ 的 1/5 相(k)和 1/6 相(l)高分辨图; (m)80K 下无序条纹相的高分辨图; (n)IrTe₂/Ir(111)的原子结构^[113]。

Figure 24 (a) STM image of the flat honeycomb phase AgTe; (b) Line profile of the honeycomb structure showing the asymmetric sublattices.; (c) the atomic structure of the flat honeycomb phase AgTe; (d) STM image of the warped honeycomb phase AgTe; (e) atomic resolution image of the warped honeycomb phase AgTe; (f) line profile of the buckled honeycomb structure; (g) STM image of the stripe phase AgTe; (h) atomic structure of the stripe phase AgTe; (i)

STM image of hexagonal phase AgTe at high Te coverage; (j) atomic resolution image of the hexagonal phase AgTe^[112]; (k)-(l) atomic resolution images of 1/5 phase and 1/6 phase of IrTe₂ at room temperature; (m) atomic resolution image of disordered stripe phase at 80K; (n) atomic structure of IrTe₂/Ir(111)^[113].

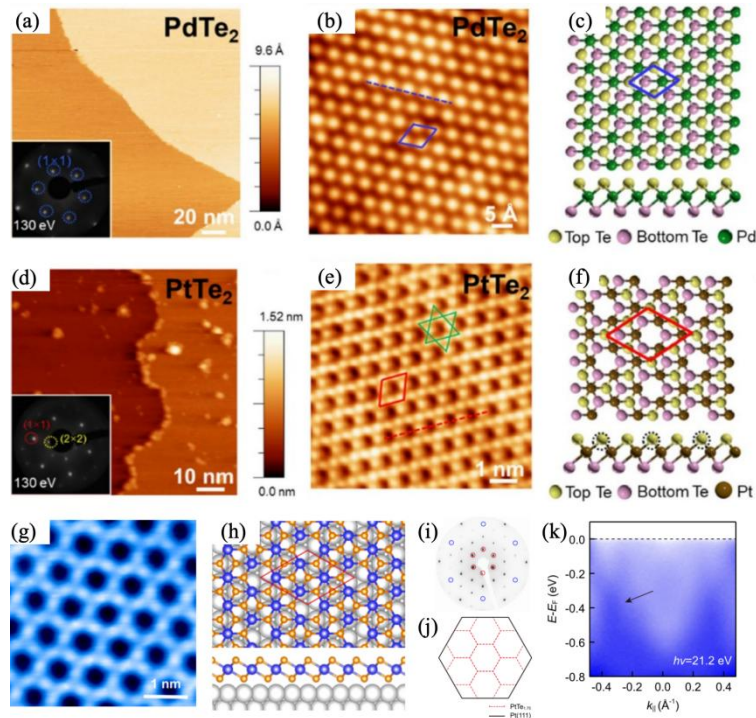


图 25 (a)PdTe₂ 的 STM 图; (b)PdTe₂ 的高分辨图; (c)PdTe₂ 的原子结构, 插图为 LEED 图案^[108]; (d)PtTe₂ 的 STM 图; (e)PtTe₂ 的高分辨图, 插图为 LEED 图案^[108]; (f)PtTe₂ 的原子结构; (g)PtTe_{1.75} 的 STM 图; (h)PtTe_{1.75} 的原子结构; (i)PtTe_{1.75} 的 LEED 图案; (j)PtTe_{1.75} 与 Pt(111) 的布里渊区示意图; (k)PtTe_{1.75}/Pt(111) 的能带结构^[16].

Figure 25 (a) STM image of PdTe₂; (b) atomic resolution image of PdTe₂; (c) atomic structure of PdTe₂, inset: LEED pattern^[108]; (d) STM image of PtTe₂; (e) atomic resolution image of PtTe₂, inset: LEED pattern; (f) atomic structure of PtTe₂^[108]; (g) STM image of PtTe_{1.75}; (h) atomic structure of PtTe_{1.75}; (i) LEED pattern of PtTe_{1.75}; (j) Brillouin Zones diagram of PtTe_{1.75} and Pt(111); (k) band structure of PtTe_{1.75}/Pt(111)^[16].

PtTe₂ 作为一种具有三维狄拉克半金属特性的二维过渡金属硫族化合物, 在量子输运与光电子器件中展现出重要潜力。2021 年, Yong P. Chen 课题组^[108]通过直接碲化法, 在 UHV 环境中室温沉积 Te 原子, 随后在 470 K 下退火, 成功实现了大面积、高质量 PtTe₂ 单层及多层的外延生长 (图 25 (d))。该过程中, Pt(111) 衬底不仅作为反应平台, 还通过晶格匹配引导了 PtTe₂ 的定向外延生长, 并诱导形成了具有 Kagome 晶格特征的 2×2 超结构 (图 25 (e))。该结构由 Te 空位有序排列构成, 表现出优异的热稳定性。此外, 通过 XPS 分析 Pt 4f 与 Te 3d 能级的结合能变化, 证实了 Pt-Te 键的形成, 并揭示了单层与多层之间因衬底与薄膜间电荷转移引起的能谱差异。此外, 高分辨电子能量损失谱 (high resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS) 在多层 PtTe₂ 中观测到了 Dirac 等离子元激发, 为其在等离子元光电子学中的应用提供了实验依据。

与 PtTe₂ 类似, PdTe₂ 也是一种具有超导和拓扑特性的二维狄拉克半金属材料。Yong P. Chen 课题组^[108]采用类似的室温沉积后退火路径, 在 UHV 环境中于 Pd(111)单晶衬底上成功外延生长出大面积、高质量的 PdTe₂ 单层薄膜 (图 25 (a))。Pd(111) 衬底不仅作为活性反应表面, 促进了 Pd 与 Te 之间的化学键合, 还为 PdTe₂ 的单层外延生长提供了理想的晶格模板, 引导其形成具有长程有序的原子结构。

单层 PdTe₂ 薄膜表面原子级平整且具有一致的六方晶格结构 (图 25 (b))。台阶高度约 2.2 Å; LEED 图谱呈现出清晰的 1×1 衍射斑点, 证明了薄膜具有良好的结晶质量以及与衬底的外延关系; XPS 的监测至关重要, 退火后 Te 3d 峰位向低结合能方向移动, 同时 Pd

3d 峰位也发生相应变化, 这共同证实了 Pd-Te 化学键的形成 以及从 Pd 到 Te 的电荷转移。此外, PdTe₂ 单层表现出优异的热稳定性, 在 740 K 退火后仍未出现分解迹象, 为其在高温工艺环境下的器件应用提供了可能。

2024 年, 吴克辉、陈岚、冯宝杰课题组^[16]在 PtTe₂ 样品基础上提高退火温度, 促使最外层多余的 Te 原子选择性地从表面脱附, 从而在 PtTe₂ 表面形成周期性的 Te 空位超结构, 最终制备出了具有 Weyl 费米子特性的 PtTe_{1.75} 样品 (图 25 (g))。在整个制备过程中, Pt(111) 衬底发挥了双重作用。首先, 它作为外延生长模板, 诱导了 PtTe_{1.75} 单层的形成, 并决定了其原子排列和晶体学取向, 使其形成高质量的超结构。其次, Pt(111) 与 PtTe_{1.75} 覆盖层之间存在不可忽略的相互作用, 导致了显著的电子掺杂效应。这种衬底效应虽然使得 Weyl 锥向下移动到费米能级以下, 但并未破坏 PtTe_{1.75} 的反演对称性破缺结构和拓扑特性, 确保了 Weyl 费米子的稳定存在 (图 25 (k))。进一步的变光子能量实验验证了该体系中 Weyl 锥的二维性质。

利用金属衬底直接作为金属源 (如通过表面硒化、碲化) 生长二元 2D 材料具有简化工艺、界面耦合强等优点, 但该生长方案主要应用于贵金属表面。由于贵金属与硫属元素的结合能适中, 容易形成层状结构的二元化合物 (如 PtSe₂, PdTe₂) , 且界面处的原子排布往往能诱导特定的外延取向。此外, “衬底即源”法成功的关键在于自限制效应, 在 Pt 或 Pd 衬底上, 一旦表面形成了 1-2 层的 PtSe₂ 或 PdTe₂, 这层致密的二维膜就能起到扩散阻挡层的作用, 阻止深层金属原子继续参与反应, 从而实现厚度精确控制。而对于 Fe、Cu 等非贵金属, 其化学性质更为活泼, Se、Te 原子容易向金属内部深度扩散, 或者金属原子大量向表面迁移。这种剧烈的双向扩散会导致生成厚度不均的体相硫属化物或复杂的中间相, 而非严格的层状二维材料, 例如 Cu-Se 体系存在 Cu₂Se、CuSe、CuSe₂ 等多种相, 较难获得大面积单相的一层或少层样品。

为了更全面介绍金属衬底上制备双元素二维材料的研究进展, 接下来将对非“衬底即源”方法生长的双元素二维材料, 如过渡金属硫化物与 h-BN 在金属衬底上的生长进行回顾。

4.3 非“衬底即源”方法生长的二维材料

过渡金属硫化物并不常采用“衬底即源”的方法进行制备, 这是因为 S 的活性极高, 金属 (如 Mo、W、Pt) 在硫蒸汽中会发生相对剧烈的反应。这种剧烈的反应通常会导致晶粒生长过快、无序, 难以控制成膜的均匀性和层数。Se 和 Te 的活性较低, 反应过程更加温和。这使得金属原子与 Se 和 Te 有充足的时间进行表面扩散和晶格重排, 从而更容易形成大面积、高质量的层状晶体。此外, S 在较低温度下就具有极高的饱和蒸气压, 这意味着在生长过程中, S 的浓度极难精确调控。而 Se 和 Te 的饱和蒸气压相对较低且稳定, 可以通过精确控制加热区温度, 获得极其稳定的气体通量。接下来将简单介绍几类过渡金属硫化物在金属衬底上的生长。

2015 年, Jill A. Miwa 等^[14]利用 PVD 方法, 在 Au(111) 表面室温沉积 Mo, 随后在 H₂S 氛围下退火, 成功在 Au(111) 表面制备出单层 MoS₂ 样品。Au(111) 表面的鱼骨纹重构在生长初期为 Mo 团簇提供了成核位点 (图 26 (a)) , 随着 MoS₂ 覆盖度的增加, 鱼骨纹重构消失, 表面原子发生重新排列。由于 Au (2.88 Å) 与 MoS₂ (3.15 Å) 之间存在晶格失配, 在界面处产生了周期约为 32.8 Å 的摩尔纹图案 (图 26 (b))。衬底的体能带结构会与 MoS₂ 的价带发生相互作用。在布里渊区中心, MoS₂ 能带与 Au 的体态杂化而变得模糊; 而在 K 点, 由于处于 Au 的投影带隙内, MoS₂ 的特征能带保持清晰 (图 26 (c))。随后的 2020 年, 刘忠范、张艳锋等^[20]利用 AP-CVD 方法, 以 MoO₃ 粉末和硫粉作为前驱体, 在约 990 K 的温度下进行生长, 通过精确调节 S/Mo 的束流比, 成功抑制了 60° 反向晶畴的形成, 实现了晶畴的单向排列 (图 26 (g) 和 (h))。Au(111) 表面的原子台阶能够引导 MoS₂ 晶畴的单向成核和取向生长, 这种台阶引导机制打破了 0° 和 60° 晶畴的能量等效性, 从而避免了李

生晶界的产生，实现了厘米级单层单晶 MoS₂ 的生长。

2019 年，Silvano Lizzit 等^[115]人利用 MBE 方法，将 Au(111)衬底加热至 923 K，在 H₂S 的气氛中沉积 W 原子，成功制备出单一取向的单层 WS₂ 薄膜（图 26 (k)）。虽然 Au 表层具有六重对称性，但其深层（体相）表现出的三重对称性打破了空间对称性，为 WS₂ 的单取向生长提供了关键的引导，从而有效抑制了镜像畴的形成。由于 WS₂ 与 Au(111)之间存在晶格失配，两者形成了周期约为 31.9 Å 的 Moiré超结构。

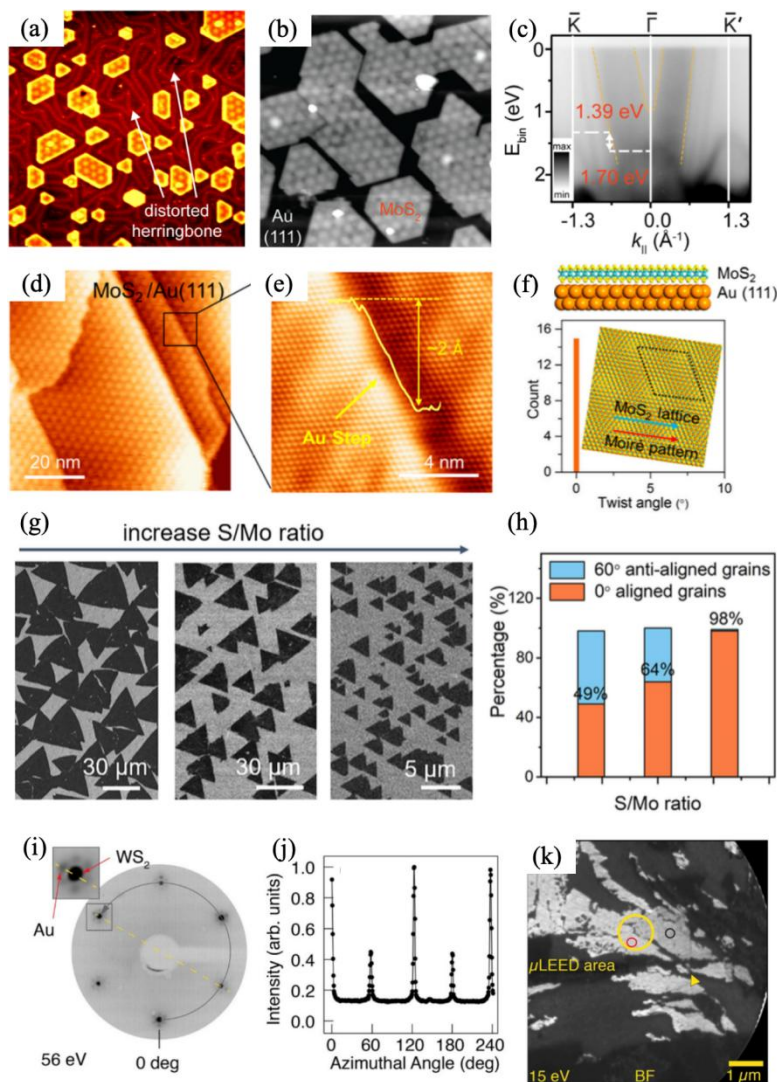


图 26 MoS₂^[114, 20]和 WS₂^[115]在 Au(111)衬底上的生长。(a)低覆盖度下 MoS₂/Au(111)的 STM 图，Au(111)表面鱼骨纹出现扭曲，表面原子发生重排；(b)增加覆盖度后，MoS₂与 Au(111)衬底形成了周期约为 32.8Å 的 Moiré图案；(c)MoS₂/Au(111)的能带结构，Γ 点处能带较模糊，K 点能带结构清晰；(d)Au(111)衬底上单层 MoS₂的 STM 图；(e)图(d)中黑色正方形区域的放大 STM 图像；(f)上图为 MoS₂/Au(111)的原子结构，下图展示了 MoS₂晶格与 Moiré图案之间扭转角度的统计分布情况，高度表明了外延生长的特性，插图：模拟由 MoS₂与 Au(111)之间的晶格不匹配所引起的莫里埃图案。箭头指示了 MoS₂晶格（蓝色）和 Moiré图案（红色）的方向；(g)S/Mo 比例对 MoS₂的取向以及完整薄膜结晶度的影响，随着 S/Mo 流量比的增加，生长出的单层 MoS₂区域的 SEM 图像（从左至右排列）；(h)基于图(g)的取向分布的直方图；(i)WS₂/Au(111)的 LEED 图案，黄色虚线部分表示 Moiré超结构与 WS₂的晶体学取向的对齐情况，灰色实线部分是沿着 WS₂斑点所取的圆形轮廓图，见图(j)；(k)WS₂/Au(111)的明场 LEEM 图。

Figure 26 Growth of MoS₂^[114, 20] and WS₂^[115] on Au(111) substrate. (a) The STM image of MoS₂/Au(111) under low coverage shows that the fishbone patterns on the Au(111) surface are distorted, and the surface atoms have rearranged. (b) After increasing the coverage, MoS₂ formed a Moiré pattern with a period of approximately 32.8 Å on the Au(111) substrate. (c) The band structure of MoS₂/Au(111), with the band at the Γ point being relatively blurred and the band structure at the K point being clear. (d) Large-area STM image showing a continuous MoS₂ monolayer on Au(111). (e) Magnified STM image of the black square region in (a). (g) Influence of S/Mo ratio on the orientation of MoS₂ nucleation and the crystallinity of the complete films. SEM images of

as-grown monolayer MoS₂ domains upon increasing S/Mo flux ratios (from left to right). (b) Histograms of the orientation distributions based on (g). (i) LEED pattern of WS₂/Au(111). The dashed yellow line indicates the alignment of the Moiré superstructure with the crystallographic orientation of WS₂. The solid gray line is a circular profile taken across the WS₂ spots and shown in panel (j). (k) BF LEEM of WS₂/Au(111).

h-BN 具有类似于石墨烯的六角蜂窝状结构，由硼原子和氮原子交替排列形成，因此常被称为“白色石墨烯”。这种独特的 sp² 杂化层状结构赋予了 h-BN 卓越的物理化学性质，包括极高的机械刚度、优异的热稳定性与化学惰性，以及极低的摩擦系数^[116]。在电学性质方面，h-BN 是一种具有宽禁带（约 6 eV）的绝缘材料，其单层表现为直接带隙，而多层则为间接带隙^[117]。此外，由于氮和硼原子的电负性差异打破了电子结构的对称性，h-BN 在面内表现出各向异性^[118]。凭借其表面平滑、无悬挂键及低介电常数等特性，h-BN 已成为二维电子器件中理想的衬底和栅介电材料。

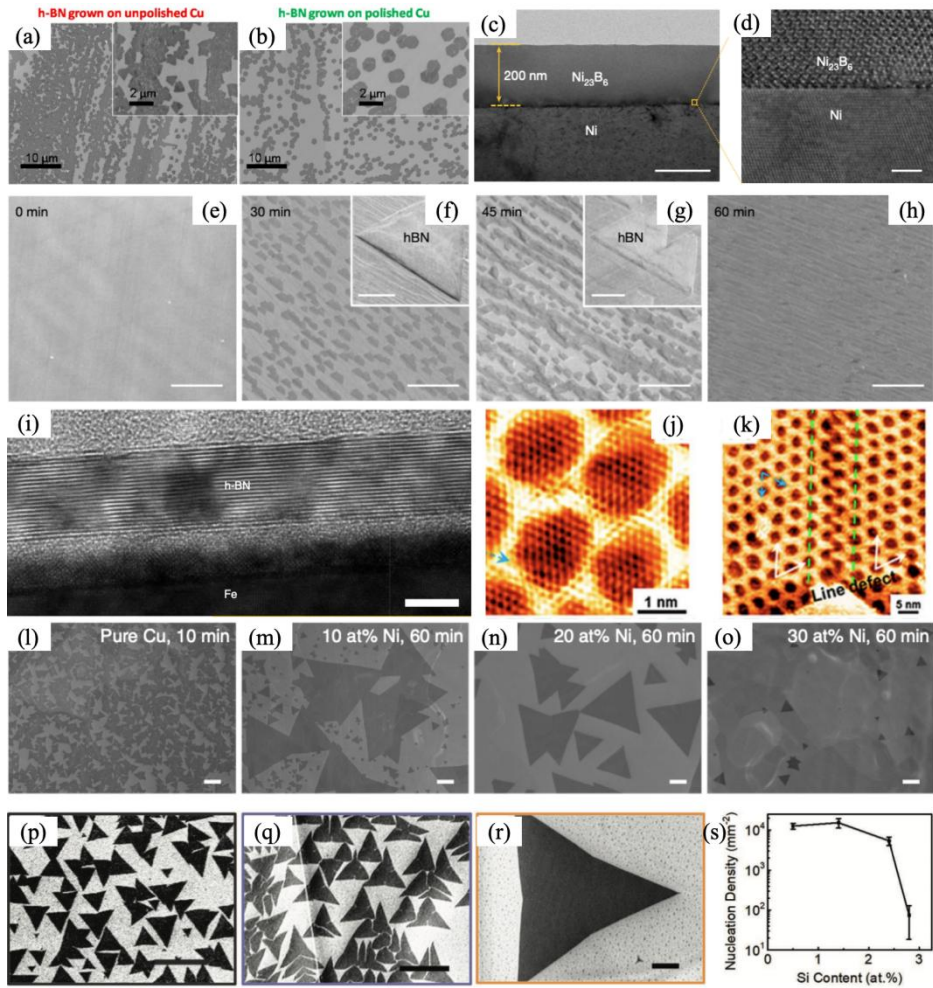


图 27 h-BN 在 Cu^[120]、Ni^[121]、Fe^[124]、Re^[125]、Cu-Ni 合金^[126]、Cu-Si 合金^[127]表面的生长。(a)-(b)Cu 表面形貌与生长出的 h-BN 区域的依赖关系，分别展示了未抛光(a)和抛光后(b)的铜表面生长出的三角形和六边形形状的 h-BN 区域的 SEM 图像，插图部分显示了更高的放大倍数的 SEM 图；(c)60 分钟生长所得的 h-BN/Ni₂₃B₆/Ni 材料的低倍 TEM 图像，标尺为 2000 Å；(d)Ni₂₃B₆/Ni 界面的高倍 TEM 图像，标尺为 20 Å；(e)-(h)h-BN 在 Ni(111) 表面生长的 SEM 图，插图展示了两张不同的高倍率 SEM 图，每张图像都显示了 h-BN 的岛状结构。第一张图像中，一个单独的 h-BN 与表面台阶平行。第二张图像显示了两个 h-BN 沿着一个边缘连接在一起。主图像中的刻度标尺表示 30μm，插图中的刻度标尺表示 5μm；(i)多层 h-BN/Fe 的截面 TEM 图；(j)h-BN/Re(0001) 的 STM 图；(k)h-BN/Re(0001) 的线型缺陷；(l)在 Cu 箔上生长 10 分钟 h-BN 的 SEM 图；(m)-(o)在 Cu-Ni 合金上生长 60 分钟 h-BN 的 SEM 图，其中 Ni 含量分别为(m)10%，(n)20%，(o)30%；(l)-(o)中的标尺为 20mm；(p)-(r)在掺入了约 0.5%(p)、约 2.4%(q)和约 2.8%(r)Si 的铜基底上生长出的 h-BN 的 SEM 图，标尺为 20μm；(s)Cu 衬底上成核密度与 Si 浓度之间的关系。

Figure 27 The growth of h-BN on the surfaces of Cu^[120], Ni^[121], Fe^[124], Re^[125], Cu-Ni alloy^[126], and Cu-Si alloy^[127]. (a)-(b) Dependence of Cu surface

morphology on as-grown h-BN domains. SEM images of (a) triangular and (b) hexagonal-shape h-BN domains grown on unpolished and polished Cu, respectively. The inset in each figure shows higher magnification. (c) Low-magnification TEM image of hBN/Ni₂₃B₆/Ni grown for 60 min. The scale bar denotes 2000 Å. (d) High-magnification TEM image of the Ni₂₃B₆/Ni interface. The scale bar denotes 20 Å. (e)-(h) SEM images showing the time evolution of hBN on a Ni(111) foil surface. The insets show two different high-magnification SEM images, each showing hBN islands. In the first, a single hBN island is parallel to the surface steps. The second shows two hBN islands that have joined along one edge. The scale bars in the main images denote 30 μm and those in the insets denote 5 μm. (i) Cross-sectional TEM images of an as-grown multilayer h-BN film on a Fe foil. (j) STM images of h-BN on Re(0001). (k) Nonbonded linear defect of h-BN on Re(0001). (l) SEM images of h-BN grains grown on Cu foil for 10 min. (m)-(o) SEM images of h-BN grains grown for 60 min on Cu-Ni alloy foils with (m) 10 atom %, (n) 20 atom % and (o) 30 atom % Ni. The scale bars are 20 μm in (l)-(o). (p)-(r) SEM images showing the h-BN domains grown on Cu substrate doped with (p) ≈0.5, (q) ≈2.4, and (r) ≈2.8 at% Si. Scale bars are 20 μm. (s) Dependence of nucleation density on Si concentration in Cu substrate.

目前, CVD 是制备大面积、高结晶质量 h-BN 薄膜的主流“自下而上”方法, 常用的反应前驱体包括氨硼烷 ($\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$) 和环硼氮烷 ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$)^[119]。金属衬底在合成过程中发挥着不可或缺的催化作用, 其生长机制因金属对 B 和 N 元素的溶解度差异而异: 在 Cu 衬底上, 由于 N 的溶解度极低, 生长过程通常遵循“表面介导”机制, 有利于形成单层薄膜; 而在 Ni 衬底上, B 在高温下具有较高溶解度并可渗入金属内部, 在冷却过程中通过偏析或沉淀机制析出, 甚至可能在界面处形成 Ni_{23}B_6 等硼化物中间层, 如图 27 (c) 和 (d)。

衬底的种类、表面形貌及结晶取向对 h-BN 的成核密度和晶畴尺寸具有决定性影响。Cu 是制备单层 h-BN 最常用的衬底。由于 B 和 N 原子在 Cu 中的溶解度极低, 其生长过程严格遵循表面介导 (Surface-mediated) 机制, 具有显著的“自限制”生长特性。研究发现, Cu 的表面粗糙度对成核密度有极大影响, 如图 27 (a) 和 (b), 通过电化学抛光或高温退火处理, 可以大幅减少成核位点, 从而获得约 $35 \mu\text{m}^2$ 大尺寸的单晶畴^[120]。与 Cu 不同, Ni 对 B 原子具有一定的溶解度。在高温生长阶段, 前驱体分解产生的 B 原子会溶入 Ni 体相, 随后的冷却过程中 B 原子与表面的 N 原子结合, 通过偏析机制成膜。值得注意的是, Ni(111)与 h-BN 的晶格失配率仅为 0.4%, 这种极高的匹配度使得 Ni 能够诱导生长高度取向的一致性薄膜^[121], 如图 27 (e) - (h)。然而, Ni-B 固溶体的形成往往会导致多层或不均匀生长, 因此控制冷却速率是调节层数的关键。Pt 衬底^[122]由于其化学惰性和可重复利用性备受关注, 虽然晶格失配较大 (约 7%-10%), 但其界面相互作用较弱, 便于后期剥离。Ir(111)衬底^[123]与 h-BN 的相互作用处于中等水平, 在 Ir 上观察到三角形和梯形两种旋转 180° 的晶畴, 其成核位置主要集中在衬底的台阶边缘, 三角形岛屿通常与衬底结合更紧密, 具有更高的功函数。类似于 Ni, Fe 衬底^[124]上也存在 B 原子的溶解与析出过程, 通常用于制备厚度在 50-150 Å 的多层 h-BN 薄膜, 如图 27 (i)。相比之下, Re(0001)^[125]与 h-BN 存在强相互作用, 导致 Moiré超结构和周期纳米图案的形成 (图 27 (j) 和 (k)), 为调控 hBN 的电子结构、带隙和磁性提供了新途径。

相比于单一的固态过渡金属 (如纯 Cu 或纯 Ni), 合金衬底的核心优势在于能够通过调节组分比例, 打破单一金属在催化活性、原子溶解度或晶格常数上的固有局限, 实现对生长动力学的精准调控。以 Cu-Ni 合金^[126]为例, 通过在 Cu 中引入适量的 Ni, 可以利用 Ni 提高对前驱体 (如氨硼烷) 的催化分解效率, 增加表面 B/N 原子的供应量, 加速晶畴生长; 同时利用 Cu 稀释 Ni 的体相, 降低 B 原子的溶解量, 从而在保持单层受控生长的同时, 显著增大单晶畴的尺寸, 如图 27 (l) - (o)。在纯 Cu 衬底中引入少量 Si 形成 Cu-Si 合金后^[127], Si 原子会占据特定的催化位点, 将生长动力学切换为扩散限制模式。这种模式下, B/N 原子在表面的扩散变得更加均匀, 能够形成边缘极其规整的三角形或六边形晶畴, 并大幅降低成核密度, 有利于获得超大面积的单晶, 如图 27 (p) - (s)。

5. 总结与展望

本文系统回顾了近年来基于金属衬底制备二维材料，特别是利用 MBE 等实验方法上取得的突破性进展可以看出，在“自下而上”合成二维材料——尤其是新型单元素二维材料——的过程中，金属衬底发挥着不可或缺的关键作用。对于石墨烯以及如硅烯、锗烯、硼烯等众多缺乏体相层状结构、处于热力学亚稳态的单元素二维材料，金属衬底的作用远超一个简单的承载平台。其核心贡献在于：

1. 提供稳定基底：金属衬底通过提供原子级平整的表面，并借助与二维材料间形成电荷转移、轨道杂化等方式，显著降低二维材料的表面能，从而稳定其在自由状态下难以维持的二维蜂窝状或翘曲结构。

2. 调控生长行为：金属衬底可对二维材料的生长进行精细调控，包括通过晶格匹配和台阶引导实现结构与取向控制；利用表面催化活性（如 Cu）促进前驱体分解与原子扩散；以及运用空间群对称性匹配引导晶畴单向排列，实现大面积单晶的无缝拼接。

基于上述机制，本文详细综述了多种关键二维材料的制备实例。单元素二维材料 (Xenes) 方面，包括石墨烯在 Ru(0001)^[26]、Pt(111)^[32]、Cu(111)^[37-40]等衬底上的析出或催化生长；硅烯在 Ag(111)^[7, 44]表面形成的多种复杂超结构相；锗烯在 Pt(111)^[52]、Al(111)^[53]、Sb(111)^[55]等表面的外延；锡烯在 Sb(111)^[62]或贵金属表面合金上的形成；硼烯在 Ag(111)^[68-70]、Cu(111)^[73, 74]等衬底上呈现的丰富多态性；以及铪烯在 Ir(111)^[82]上的成功合成。此外，针对二元化合物二维材料，文章进一步介绍了“衬底即源”的表面反应外延策略，即将金属衬底本身作为反应物之一，通过表面反应实现外延生长，拓展了金属衬底的应用。例如，通过在 Pt(111)^[84, 85, 88]或 Pd(111)^[88]衬底上沉积硫族元素 (Se、Te) 并退火，原位合成了高质量的 PtSe₂、PtTe₂ 和 PdTe₂ 等过渡金属硫族化合物。随后分析了该方法的局限性，并对不常用“衬底即源”方法制备的过渡金属硫化物^[114, 115]与 h-BN^[120-127]进行了介绍。

尽管基于金属衬底的二维材料制备已取得丰硕成果，但面向未来高性能光电子与量子器件的应用需求，二维材料的制备仍面临诸多挑战并充满机遇。

首先是晶圆级可控制备与转移。实现二维材料工业化应用的关键在于获得晶圆尺寸的、高质量、高均匀性的单晶薄膜。如何将实验室制备的厘米级乃至米级单晶（如石墨烯）技术推广至晶圆规模，同时保证极低的缺陷密度，是当前的研究重点。此外，由于材料生长在导电金属上，开发高效、可重复使用、无损的转移技术，或探索在半导体（如 Ge(110)）、绝缘衬底上直接外延生长的新路径，是实现“器件化”必须攻克的瓶颈。

其次是新材料体系的探索合成。以衬底调控生长的衬底工程方法学，为合成更多理论预言的新奇二维材料(包括更复杂的二元、三元化合物、二维合金或拓扑材料)提供了指导。未来可通过更精细的衬底工程策略，如设计合金衬底、调控表面重构或施加界面应变，实现对二维材料晶相、缺陷、电子结构乃至拓扑性质的“按需定制”。

最后是生长机理与界面科学的深入理解。二维材料与金属衬底间的强相互作用虽然是稳定二维结构的关键，但也可能因强烈的轨道杂化或电荷转移而“淬灭”其本征的优异物性。结合更先进的原位、实时表征技术与第一性原理计算，深入理解原子尺度下的成核、生长动力学与界面耦合机制，充分利用金属衬底与二维材料间的相互作用，将推动该领域从基础研究迈向高性能光电子与量子器件应用的崭新阶段。

基金项目：

科技部重大研究计划（批准号：2024YFA1409100）、国家自然科学基金（批准号：T2325028、12134019）和中国科学院基础研究领域青年科学家项目（批准号：YSBR-054）资助项目。

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] Traversi F, Raillon C, Benameur S M, Liu K, Khlybov S, Tosun M, Krasnozhan D, Kis A, Radenovic A 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 939
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [4] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P, Geim K 2007 *Science* **315** 1379
- [5] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [6] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [7] Feng B J, Ding Z J, Meng S, Yao Y G, He X Y, Cheng P, Chen L, Wu K H 2012 *Nano Lett.* **12** 3507
- [8] Bianco E, Butler S, Jiang S, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 4414
- [9] Zhu F F, Chen W J, Xu Y, Gao C L, Guan D D, Liu C H, Qian D, Zhang S S, Jia J F 2015 *Nat. Mater.* **14** 1020
- [10] 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
- [11] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B, Wood J D, Alducin D, Myers B D, Liu X L, 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
- [12] Li L F, Wang Y L, Xie S Y, Li X B, Wang Y Q, Wu R T, Sun H B, Zhang S B, Gao H J 2013 *Nano Lett.* **13** 4671
- [13] Dávila M E, Xian L, Cahangirov S, Rubio A, Le Lay G 2014 *New J. Phys.* **16** 095002
- [14] Li L F, Lu S Z, Pan J B, Qin Z H, Wang Y Q, Wang Y L, Cao G Y, Du S X, Gao H J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4820
- [15] Wu R T, Drozdov I K, Eltinge S, Zahl P, Ismail-Beigi S, Božović I, Gozar A 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 44
- [16] Cai Z H, Cao H J, Sheng H H, Hu X G, Sun Z Y, Zhao Q X, Gao J S, Ideta S ichiro, Shimada K, Huang J W, Cheng P, Chen L, Yao Y G, Meng S, Wu K H, Wang Z J, Feng B J 2024 *Nano Lett.* **24** 10237
- [17] Xu H J, Wei J W, Zhou H G, Feng J F, Xu T, Du H F, He C L, Huang Y, Zhang J W, Liu Y Z, Wu H C, Guo C Y, Wang X, Guang Y, Wei H X, Peng Y, Jiang W J, Yu G Q, Han X F 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000513
- [18] Zhang L N, Dong J C, Ding F 2021 *Chem. Rev.* **121** 6321
- [19] Xu X Z, Zhang Z H, Qiu L, Zhuang J N, Zhang L, Wang H, Liao C N, Song H D, Qiao R X, Gao P, Hu Z H, Liao L, Liao Z M, Yu D P, Wang E G, Ding F, Peng H L, Liu K H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 930
- [20] Yang P F, Zhang S Q, Pan S Y, Tang B, Liang Y, Zhao X X, Zhang Z P, Shi J P, Huan Y H, Shi Y P, Pennycook S J, Ren Z F, Zhang G H, Chen Q, Zou X L, Liu Z F, Zhang Y F 2020 *ACS Nano* **14** 5036
- [21] Bistritzer R, MacDonald A H 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108** 12233

- [22] Andrei E Y, MacDonald A H 2020 *Nat. Mater.* **19** 1265
- [23] Liu Y, Huang Y, Duan X F 2019 *Nature* **567** 323
- [24] Chen Z L, Qi Y, Chen X D, Zhang Y F, Liu Z F 2019 *Adv. Mater.* **31** 1803639
- [25] Wang X L, Yuan Q H, Li J, Ding F 2017 *Nanoscale* **9** 11584
- [26] Deng B, Xin Z W, Xue R W, Zhang S S, Xu X Z, Gao J, Tang J L, Qi Y, Wang Y N, Zhao Y, Sun L Z, Wang H H, Liu K H, Rummeli M H, Weng L T, Luo Z T, Tong L M, Zhang X Y, Xie C S, Liu Z F, Peng H L 2019 *Sci. Bull.* **64** 659
- [27] Reina A, Thiele S, Jia X T, Bhaviripudi S, Dresselhaus M S, Schaefer J A, Kong J 2009 *Nano Res.* **2** 509
- [28] Dong J C, Zhang L N, Dai X Y, Ding F 2020 *Nat. Commun.* **11** 5862
- [29] Pan Y, Shi D X S, Gao H J 2007 *Chinese Phys.* **16** 3151
- [30] Vázquez De Parga A L, Calleja F, Borca B, Passeggi M C G, Hinarejos J J, Guinea F, Miranda R 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 056807
- [31] Pan Y, Zhang H G, Shi D X, Sun J T, Du S X, Liu F, Gao H J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2777
- [32] Coraux J, N'Diaye A T, Busse C, Michely T 2008 *Nano Lett.* **8** 565
- [33] Busse C, Lazić P, Djemour R, Coraux J, Gerber T, Atodiresei N, Caciuc V, Brako R, N'Diaye A T, Blügel S, Zegenhagen J, Michely T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 036101
- [34] Meng L, Wu R T, Zhang L Z, Li L F, Du S X, Wang Y L, Gao H J 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 314214
- [35] Sutter P, Sadowski J T, Sutter E 2009 *Phys. Rev. B* **80** 245411
- [36] Gao M, Pan Y, Huang L, Hu H, Zhang L Z, Guo H M, Du S X, Gao H J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 033101
- [37] Liu M X, Gao Y B, Zhang Y F, Zhang Y, Ma D L, Ji Q Q, Gao T, Chen Y B, Liu Z F 2013 *Small* **9** 1360
- [38] Miniussi E, Pozzo M, Menteş T O, Niño M A, Locatelli A, Vesselli E, Comelli G, Lizzit S, Alfè D, Baraldi A 2014 *Carbon* **73** 389
- [39] Gao M, Pan Y, Zhang C D, Hu H, Yang R, Lu H L, Cai J M, Du S X, Liu F, Gao H J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 053109
- [40] Li X S, Cai W W, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 4268
- [41] Hao Y F, Bharathi M S, Wang L, Liu Y Y, Chen H, Nie S, Wang X H, Chou H, Tan C, Fallahzad B, Ramanarayan H, Magnuson C W, Tutuc E, Yakobson B I, McCarty K F, Zhang Y W, Kim P, Hone J, Colombo L, Ruoff R S 2013 *Science* **342** 720
- [42] Xu X Z, Zhang Z H, Qiu L, Zhuang J N, Zhang L, Wang H, Liao C N, Song H D, Qiao R X, Gao P, Hu Z H, Liao L, Liao Z M, Yu D P, Wang E G, Ding F, Peng H L, Liu K H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 930
- [43] Zhang J C, Liu X T, Chen H C, Zhang X T, Li S, Sun L Z, Zhu W Q, Wei X D, Fu Q, Wang J J, Lu W H, Liu H H, Jia K C, Lin L, Yin W J, Sun J Y, Sun X C, Liu Z F 2025 *Adv. Mater.* e13677
- [44] Oznuluer T, Pince E, Polat E O, Balci O, Salihoglu O, Kocabas C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 183101
- [45] Nie S, Bartelt N C, Wofford J M, Dubon O D, McCarty K F, Thürmer K 2012 *Phys. Rev. B* **85** 205406
- [46] Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, Şahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [47] Vogt P, De Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio M C, Resta A, Ealet B,

- Le Lay G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
- [48] Lin C L, Arafune R, Kawahara K, Tsukahara N, Minamitani E, Kim Y, Takagi N, Kawai M 2012 *Appl. Phys. Express* **5** 045802
- [49] Chen L, Liu C C, Feng B J, He X Y, Cheng P, Ding Z J, Meng S, Yao Y G, Wu K H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 056804
- [50] Jamgotchian H, Colignon Y, Hamzaoui N, Ealet B, Hoarau JY, Aufray B, Bibérian JP. 2012 *J Phys Condens Matter.* **24** 172001
- [51] Enriquez H, Vizzini S, Kara A, Lalmi B, Oughaddou H. 2012 *J Phys: Condens Matter* **24** 314211.
- [52] Lalmi B, Oughaddou H, Enriquez H, Kara A, Vizzini S, Ealet B, Aufray B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 223109
- [53] Meng L, Wang Y L, Zhang L Z, Du S X, Wu R T, Li L F, Zhang Y, Li G, Zhou H T, Hofer W A, Gao H J 2013 *Nano Lett.* **13** 685
- [54] Huang L, Zhang Y F, Zhang Y Y, Xu W Y, Que Y D, Li E, Pan J B, Wang Y L, Liu Y Q, Du S X, Pantelides S T, Gao H J 2017 *Nano Lett.* **17** 1161
- [55] Stpniak-Dybala A, Dyniec P, Kopciuszyski M, Zdyb R, Jałochowski M, Krawiec M 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1906053
- [56] Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, Şahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [57] Li L F, Lu S Z, Pan J B, Qin Z H, Wang Y Q, Wang Y L, Cao G Y, Du S X, Gao H J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4820
- [58] Derivaz M, Dentel D, Stephan R, Hanf M C, Mehdaoui A, Sonnet P, Pirri C 2015 *Nano Lett.* **15** 2510
- [59] Kubo O, Kinoshita S, Sato H, Miyamoto K, Sugahara R, Endo S, Tabata H, Okuda T, Katayama M 2021 *Phys. Rev. B* **104** 085404
- [60] Gou J, Zhong Q, Sheng S X, Li W B, Cheng P, Li H, Chen L, Wu K H 2016 *2D Mater.* **3** 045005
- [61] Dávila M E, Xian L, Cahangirov S, Rubio A, Le Lay G 2014 *New J. Phys.* **16** 095002
- [62] Lin C H, Huang A, Pai W W, Chen W C, Chen T Y, Chang T R, Yukawa R, Cheng C M, Mou C Y, Matsuda I, Chiang T C, Jeng H T, Tang S J 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 024003
- [63] Zhuang J C, Liu C, Zhou Z Y, Casillas G, Feng H, Xu X, Wang J O, Hao W C, Wang X L, Dou S X, Hu Z P, Du Y 2018 *Adv. Sci.* **5** 1800207
- [64] Yuhara J, Shimazu H, Ito K, Ohta A, Araidai M, Kurosawa M, Nakatake M, Le Lay G 2018 *ACS Nano* **12** 11632
- [65] 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
- [66] Xu Y, Yan B H, Zhang H J, Wang J, Xu G, Tang P Z, Duan W H, Zhang S C 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 136804
- [67] Gou J, Kong L J, Li H, Zhong Q, Li W B, Cheng P, Chen L, Wu K H 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 054004
- [68] Yuhara J, Ogikubo T, Araidai M, Takakura S ichi, Nakatake M, Le Lay G 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 053403
- [69] Liu Y N, Gao N, Zhuang J C, Liu C, Wang J O, Hao W C, Dou S X, Zhao J J, Du Y 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 1558
- [70] Yuhara J, Fujii Y, Nishino K, Isobe N, Nakatake M, Xian L, Rubio A, Le Lay G 2018 *2D*

Mater. **5** 025002

[71] Deng J L, Xia B Y, Ma X C, Chen H Q, Shan H, Zhai X F, Li B, Zhao A D, Xu Y, Duan W H, Zhang S C, Wang B, Hou J G 2018 *Nat. Mater.* **17** 1081

[72] Penev E S, Kutana A, Yakobson B I 2016 *Nano Lett.* **16** 2522

[73] 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

[74] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B, Wood J D, Alducin D, Myers B D, Liu X L, 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

[75] Liu X L, Li Q C, Ruan Q Y, Rahn M S, Yakobson B I, Hersam M C 2022 *Nat. Mater.* **21** 35

[76] Zhong Q, Kong L J, Gou J, Li W B, Sheng S X, Yang S, Cheng P, Li H, Wu K H, Chen L 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 021001

[77] Wang Y, Kong L J, Chen C Y, Cheng P, Feng B J, Wu K H, Chen L 2020 *Adv. Mater.* **32** 2005128

[78] Wu R T, Drozdov I K, Eltinge S, Zahl P, Ismail-Beigi S, Božović I, Gozar A 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 44

[79] Chen C Y, Lv H F, Zhang P, Zhuo Z W, Wang Y, Ma C, Li W B, Wang X G, Feng B J, Cheng P, Wu X J, Wu K H, Chen L 2022 *Nat. Chem.* **14** 25

[80] Li W B, Kong L J, Chen C Y, Gou J, Sheng S X, Zhang W F, Li H, Chen L, Cheng P, Wu K H 2018 *Sci. Bull.* **63** 282

[81] Kiraly B, Liu X L, Wang L Q, Zhang Z H, Mannix A J, Fisher B L, Yakobson B I, Hersam M C, Guisinger N P 2019 *ACS Nano* **13** 3816

[82] Vinogradov N A, Lyalin A, Taketsugu T, Vinogradov A S, Preobrajenski A 2019 *ACS Nano* **13** 14511

[83] Zhang G W, Huang S Y, Chaves A, Song C Y, Ozcelik V O, Low T, Yan H 2017 *Nat. Commun.* **8** 14071

[84] Qiao J S, Kong X H, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475

[85] Zhang J L, Zhao S, Han C, Wang Z, Zhong S, Sun S, Guo R, Zhou X, Gu C D, Yuan K D, Li Z, Chen W 2016 *Nano Lett.* **16** 4903

[86] Yang S, Hu Z P, Wang W H, Cheng P, Chen L, Wu K H 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 096803

[87] Zhang S L, Yan Z, Li Y F, Chen Z F, Zeng H B 2015 *Angew. Chem. Int. Ed* **54** 3112

[88] Ares P, Aguilar-Galindo F, Rodríguez-San-Miguel D, Aldave D A, Díaz-Tendero S, Alcamí M, Martín F, Gómez-Herrero J, Zamora F 2016 *Adv. Mater.* **28** 6332

[89] Ji J P, Song X F, Liu J Z, Yan Z, Huo C X, Zhang S L, Su M, Liao L, Wang W H, Ni Z H, Hao Y F, Zeng H B 2016 *Nat. Commun.* **7** 13352

[90] Mao Y H, Zhang L F, Wang H L, Shan H, Zhai X F, Hu Z P, Zhao A D, Wang B 2018 *Front. Phys.* **13** 138106

[91] Shao Y, Liu Z L, Cheng C, Wu X, Liu H, Liu C, Wang J O, Zhu S Y, Wang Y Q, Shi D X, Ibrahim K, Sun J T, Wang Y L, Gao H J 2018 *Nano Lett.* **18** 2133

[92] Zhang P, Ma C, Sheng S X, Liu H R, Gao J S, Liu Z J, Cheng P, Feng B J, Chen L, Wu K H 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 074002

[93] Zhu S Y, Shao Y, Wang E, Cao L, Li X Y, Liu Z L, Liu C, Liu L W, Wang J O, Ibrahim K, Sun J T, Wang Y L, Du S, Gao H J 2019 *Nano Lett.* **19** 6323

[94] Niu T C, Meng Q L, Zhou D C, Si N, Zhai S W, Hao X M, Zhou M, Fuchs H 2020 *Adv.*

Mater. **32** 1906873

- [95] Jaroch T, Żurawek-Wyczesany L, Stępniań-Dybala A, Krawiec M, Kopciuszynski M, Drózd P, Gołębowski M, Zdyb R 2024 *Nano Lett.* **24** 12469
- [96] Guo H, Jiménez - Sánchez M D, Martínez - Galera A J, Gómez - Rodríguez J M 2022 *Adv Mater. Inter.* **9** 2101272
- [97] Shuichi M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 236805
- [98] Liu C C, Guan S, Song Z G, Yang S Y A., Yang J B, Yao Y G 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085431
- [99] Zhang K H L, McLeod I M, Lu Y H, Dhanak V R, Matilainen A, Lahti M, Pussi K, Egdell R G, Wang X S, Wee A T S, Chen W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 235418
- [100] Sun S, You J Y, Duan S S, Gou J, Luo Y Z, Lin W N, Lian X, Jin T Y, Liu J W, Huang Y L, Wang Y H, Wee A T S, Feng Y P, Shen L, Zhang J L, Chen J S, Chen W 2022 *ACS Nano* **16** 1436
- [101] Hu J P, He B C, Wang H B, Zhang H, Huang C Q, Xie L, Guo X, Liang Z F, Chen S, Huang H, Song F 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 026101 (in Chinese) [胡金平, 何丙辰, 王红兵, 张欢, 黄朝钦, 谢磊, 郭晓, 梁兆峰, 陈石, 黄寒, 宋飞 2022 *物理学报* **71** 026101]
- [102] He B C, Tian G, Gou J, Liu B X, Shen K C, Tian Q W, Yu Z Q, Song F, Xie H P, Gao Y L, Lu Y H, Wu K H, Chen L, Huang H 2019 *Surf. Sci.* **679** 147
- [103] Xiao S Z, Liu M, Li L F, Sun J T, Wang Y L, He S L 2022 *Nano Res.* **15** 3770
- [104] Wang Y L, Li L F, Yao W, Song S R, Sun J T, Pan J B, Ren X, Li C, Okunishi E, Wang Y Q, Wang E Y, Shao Y, Zhang Y Y, Yang H T, Schwier E F, Iwasawa H, Shimada K, Taniguchi M, Cheng Z H, Zhou S Y, Du S X, Pennycook S J, Pantelides S T, Gao H J 2015 *Nano Lett.* **15** 4013
- [105] Lin X, Lu J C, Shao Y, Zhang Y Y, Wu X, Pan J B, Gao L, Zhu S Y, Qian K, Zhang Y F, Bao D L, Li L F, Wang Y Q, Liu Z L, Sun J T, Lei T, Liu C, Wang J O, Ibrahim K, Leonard D N, Zhou W, Guo H M, Wang Y L, Du S X, Pantelides S T, Gao H J 2017 *Nat. Mater.* **16** 717
- [106] Shao Y, Song S R, Wu X, Qi J, Lu H L, Liu C, Zhu S Y, Liu Z L, Wang J O, Shi D X, Du S X, Wang Y L, Gao H J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 113107
- [107] Xu H J, Wei J W, Zhou H G, Feng J F, Xu T, Du H F, He C L, Huang Y, Zhang J W, Liu Y Z, Wu H C, Guo C Y, Wang X, Guang Y, Wei H X, Peng Y, Jiang W J, Yu G Q, Han X F 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000513
- [108] Liu L, Zemlyanov D, Chen Y P 2021 *2D Mater.* **8** 045033
- [109] Gao L, Sun J T, Lu J C, Li H, Qian K, Zhang S, Zhang Y Y, Qian T, Ding H, Lin X, Du S X, Gao H J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1707055
- [110] Yang Y M, Wu Q L, Deng J Q, Wang J, Xia Y, Fu X S, Tian Q W, Zhang L, Yin L J, Tian Y, Xie S Y, Zhang L J, Qin Z H 2021 *Chin. Phys. B* **30** 116802
- [111] Song Z P, Yi J X, Shi J N, Xu H Y, Bian C, Shen C M, Zhang Y Y, Zhou W, Du S X, Lu H L, Lin X, Gao H J 2024 *ACS Appl. Nano Mater.* **7** 17729
- [112] Dong L, Wang A W, Li E, Wang Q, Li G, Huan Q, Gao H J 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 028102
- [113] Wang A W, Liu Z Y, Pan J B, Li Q C, Li G, Huan Q, Du S X, Gao H J 2020 *Chin. Phys. B* **29** 078102
- [114] Grønberg S S, Ulstrup S, Bianchi M, Dendzik M, Sanders C E, Lauritsen J V, Hofmann P, Miwa J A 2015 *Langmuir* **31** 9700
- [115] Bignardi L, Lizzit D, Bana H, Travaglia E, Lacovig P, Sanders C E, Dendzik M, Michiardi M, Bianchi M, Ewert M, Bu L, Falta J, Flege J I, Baraldi A, Larciprete R, Hofmann P, Lizzit S 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 014003

- [116] Song L, Ci L J, Lu H, Sorokin P B, Jin C H, Ni J, Kvashnin A G, Kvashnin D G, Lou J, Yakobson B I, Ajayan P M 2010 *Nano Lett.* **10** 3209
- [117] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 *Nat. Mater.* **3** 404
- [118] Cassabois G, Valvin P, Gil B 2016 *Nat. Photon.* **10** 262
- [119] Stehle Y, Meyer H M, Unocic R R, Kidder M, Polizos G, Datskos P G, Jackson R, Smirnov S N, Vlasiouk I V 2015 *Chem. Mater.* **27** 8041
- [120] Tay R Y, Griep M H, Mallick G, Tsang S H, Singh R S, Tumlin T, Teo E H T, Karna S P 2014 *Nano Lett.* **14** 839
- [121] Ma K Y, Zhang L N, Jin S, Wang Y, Yoon S I, Hwang H, Oh J, Jeong D S, Wang M H, Chatterjee S, Kim G, Jang A R, Yang J, Ryu S, Jeong H Y, Ruoff R S, Chhowalla M, Ding F, Shin H S 2022 *Nature* **606** 88
- [122] Kim G, Jang A R, Jeong H Y, Lee Z, Kang D J, Shin H S 2013 *Nano Lett.* **13** 1834
- [123] Preobrajenski A B, Nesterov M A, Ng M L, Vinogradov A S, Mårtensson N 2007 *Chem. Phys. Lett.* **446** 119
- [124] Kim S M, Hsu A, Park M H, Chae S H, Yun S J, Lee J S, Cho D H, Fang W J, Lee C, Palacios T, Dresselhaus M, Kim K K, Lee Y H, Kong J 2015 *Nat. Commun.* **6** 8662
- [125] Qi Y, Zhang Z P, Deng B, Zhou X B, Li Q C, Hong M, Li Y C, Liu Z F, Zhang Y F 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 5849
- [126] Lu G Y, Wu T R, Yuan Q H, Wang H S, Wang H M, Ding F, Xie X M, Jiang M H 2015 *Nat. Commun.* **6** 6160
- [127] Li J D, Hu Z L, Yi Y F, Yu M L, Li X M, Zhou J X, Yin J J, Wu S W, Guo W L 2019 *Small* **15** 1805188

录用稿件，非最终出版稿

Metal-substrate synthesis of two dimensional materials

Dong Jian-Yu¹⁾²⁾ Huang Yong-Qi³⁾ Tian Da-Cheng¹⁾²⁾ Cheng Peng^{1)2)†} Chen Lan^{1)2)‡}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049,
China*)

3) (*The High School Affiliated to Renmin University of China, Beijing 100080*)

This work was financially supported by the Ministry of Science and Technology (MOST) of China (Grant Nos. 2024YFA1409100), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. T2325028, 12134019), and the CAS Project for Young Scientists in Basic Research (Grant No. YSBR-054).

Two-dimensional (2D) materials have emerged as a frontier in the research of next-generation optoelectronic and quantum devices due to their uniquely confined electronic structures and remarkable quantum effects. However, a significant portion of theoretically predicted 2D materials, particularly mono-elemental 2D materials, such as silicene, germanene, and borophene, lack natural bulk layered counterparts and exist in thermodynamically metastable states, making them inaccessible via traditional mechanical exfoliation. This review systematically evaluates the "bottom-up" epitaxial growth of 2D materials on various metal substrates from an experimental perspective. We systematically discuss the multifaceted roles of metal substrates in governing growth mechanisms, including lattice-matching, step-edge guided unidirectional growth, and surface catalysis models (self-limiting and dissolution-precipitation). By modulating interfacial interactions and space-group symmetry, these substrates not only stabilize metastable phases but also enable the synthesis of wafer-scale single-crystal films. By integrating advanced characterization techniques such as scanning tunneling microscopy (STM), low-energy electron diffraction (LEED), and angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES), we summarize the structural phases and electronic properties of diverse 2D systems, ranging from graphene on transition metals to novel binary compounds like PtTe₂ and MoS₂. Finally, we provide insights into the challenges of controllable large-scale synthesis and the integration of these materials into functional nanodevices. This work underscores the potential of metal-substrate-assisted growth in expanding the 2D material library and its far-reaching implications for energy storage, high-sensitivity sensing, and flexible nano-electronics.

Keywords: metal substrate, two-dimensional materials, molecular beam epitaxy, chemical vapor deposition, scanning tunneling microscope

† Corresponding author. E-mail: pcheng@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: lchen@iphy.ac.cn