

# Cu(111) 衬底上单层铁电 GeS 薄膜的 原子和电子结构研究\*

朱孟龙<sup>1)2)</sup> 杨俊<sup>1)</sup> 董玉兰<sup>1)</sup> 周源<sup>1)</sup> 邵岩<sup>3)</sup>  
侯海良<sup>1)†</sup> 陈智慧<sup>2)‡</sup> 何军<sup>2)</sup>

1) (湖南工商大学微电子与物理学院, 长沙 410205)

2) (中南大学物理与电子学院, 纳米光子学与器件湖南省重点实验室, 长沙 410083)

3) (北京理工大学集成电路与电子学院, 工信部低维量子结构与器件重点实验室, 北京 100081)

(2023 年 8 月 1 日收到; 2023 年 9 月 21 日收到修改稿)

二维铁电材料因具有自发极化特性, 在铁电场效应晶体管、非易失性存储器和传感器中具有广泛的技术和器件应用. 特别是第 IV 主族单硫属化合物具有最高的理论预测热电特性和本征的面内铁电极化特性, 适合作为探索二维铁电极化特性的模型材料. 然而, 由于相对大的解理能, 目前不容易获得高质量和大尺寸单层第 IV 主族单硫属化合物, 严重阻碍了这些材料应用到快速发展的二维材料及其异质结研究中. 本文采用分子束外延方法在 Cu(111) 衬底上成功制备单层 GeS. 通过高分辨扫描隧道显微镜, 原位 X 射线光电子能谱和角分辨光电子能谱以及密度泛函理论计算, 对单层 GeS 原子晶格和电子能带结构进行了系统表征. 研究结果表明: 单层 GeS 具有正交晶格结构和近似平带的电子能带结构. 单层 GeS 的成功制备和表征使得制备高质量和大尺寸单层第 IV 主族单硫属化合物成为可能, 有利于该主族材料应用到快速发展的二维铁电材料以及异质结研究中.

**关键词:** 二维铁电, 过渡金属单硫属化合物, 硫化锗, 扫描隧道显微镜, X 射线光电子能谱

**PACS:** 07.79.-v, 61.05.-a, 68.35.-p, 47.55.dr

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231246

## 1 引言

铁电材料可由外部电场调控其自发极化特性, 在场效应晶体管、非易失性存储器、传感器、神经形态计算等技术领域具有巨大的应用潜力<sup>[1-4]</sup>. 传统钙钛矿结构铁电薄膜由于临界尺寸效应、强退极化场和表面悬挂键等因素, 造成薄膜的自发极化特性只能存在于几纳米临界尺寸厚度<sup>[5-7]</sup>. 然而, 随着现代微电子技术快速发展, 微电子器件尺寸不断缩

小, 这严重阻碍了低维铁电薄膜在高速微型化和功能化铁电器件的发展和应用, 因此高质量可控制备单层铁电薄膜至关重要.

二维范德瓦耳斯材料因具有弱的层间相互作用, 可以通过机械剥离和化学气相沉积等方法获得相应高质量单层结构, 并且单原子层表面不仅光滑无悬挂键而且物理化学性质稳定, 为突破传统铁电材料的限制和发展提供了一种新的有效途径. 在此背景下二维范德瓦耳斯铁电体近年来成为二维材料领域的研究热点. 目前二维铁电体主要可以分为

\* 湖南省教育厅青年项目 (批准号: 22B0658)、湖南省自然科学基金 (批准号: 2023JJ30199, 2021JJ40704) 和国家自然科学基金 (批准号: 12004440, 62275275) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hhlcj1732@126.com

‡ 通信作者. E-mail: czh\_nlo@csu.edu.cn

三类: 1) 化学诱导型的非极性二维材料铁电体, 例如化学功能化的磷烯和单层  $\text{MoS}_2$ <sup>[8-10]</sup>; 2) 本征二维铁电体, 例如  $\text{SnTe}$ ,  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  和 IV-VI 族材料等<sup>[11-14]</sup>; 3) 层间滑移铁电体, 例如  $\text{WTe}_2$ ,  $\text{InSe}$  和 3R- $\text{MoS}_2$  双层/多层体系等<sup>[15-17]</sup>. 对于本征铁电体而言, 其自发极化的驱动力来自于晶体本身结构, 而化学诱导型铁电体极化驱动力则依赖于应变和缺陷等外部效应. 层间滑移铁电体则由于层间上下不对等形成垂直电荷分布, 通过层与层之间的滑移实现铁电极化的翻转. 然而由于精密的表面功能化和实现可控的极化翻转非常困难, 目前化学诱导型铁电体研究比较少, 因此本征型铁电体相对而言更容易和可控制备.

在众多理论计算预言的本征铁电体材料中, 第 IV 主族单硫属化合物 ( $\text{GeS}$ ,  $\text{GeSe}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnSe}$ ) 具有类似于黑磷的正交结构, 理论计算表明其单层结构具有非常强和稳定的面内铁电极化, 其居里温度甚至高于室温, 并且具有良好的化学稳定性<sup>[18]</sup>. 同时, 第一性原理预测该主族化合物具有强耦合的铁电和铁弹性, 是一种典型的多铁电半导体材料, 有望实现室温下铁电性、铁弹性和半导体特性相结合, 从而构建多功能化的铁电器件<sup>[19]</sup>.

虽然最近几年多层结构的第 IV 主族单硫属化合物薄膜不断被成功制备并研究了面内铁电特性<sup>[14,20-26]</sup>. 但相比之下, 单层结构的制备和研究依然比较困难 (其中  $\text{SnS}$ <sup>[27,28]</sup> 和  $\text{SnSe}$ <sup>[29,30]</sup> 已有相关报道), 主要原因是此主族材料相对于黑磷和其他层状材料具有更强的层间作用力, 不利于单层结构的直接生长和剥离. 2020 年 Hgashitarumizu 等<sup>[27]</sup> 利用物理气相沉积方法成功制备单层  $\text{SnS}$  薄膜, 并结合二次谐波和两终端器件输运测量, 从实验上证实了单层  $\text{SnS}$  薄膜具有面内铁电性, 但其单层  $\text{SnS}$  形貌及其边界均比较粗糙, 将对器件的实际应用造成不利影响. 2020 年 Khan 等<sup>[28]</sup> 利用基于液态金属技术获得高质量大面积单层  $\text{SnS}$  薄膜, 并将其用于压电纳米发电机应用研究中. 2023 年 Sarkar 等<sup>[31]</sup> 使用液相剥离法成功获得高质量单层  $\text{SnS}$  薄膜, 研究结果表明获得的单层  $\text{SnS}$  具有高的载流子迁移率和优异的光电性能. 对于  $\text{SnSe}$ , 2020 年 Chang 等<sup>[29]</sup> 在实验上首次利用分子束外延 (MBE) 生长方法制备得到了高质量  $\text{SnSe}$  单层纳米片, 并利用低温扫描隧道显微镜 (STM) 证实了单层  $\text{SnSe}$  薄膜面内铁电特性, 并对薄膜铁电极

化进行了电场调制, 从实验上验证了 MBE 方法制备高质量第 IV 主族单硫属化合物可行性, 以及低温 STM 可用于二维铁电极化表征及其调制机制研究. 但是, 上述所有方法制备的单层  $\text{SnS}$  薄膜只有百纳米量级, 无法真正大规模制备和应用于各类电子器件中.

二维材料具有界面饱和、层间相互作用弱和易于实现二维极限厚度等特性, 被广泛用于构筑二维异质结以获得新奇的电子和光电子特性, 第 IV 主族单硫属化合物  $\text{GeS}$  也不例外. 2020 年 Zhou 等<sup>[32]</sup> 利用第一性原理计算, 理论上证明了二维  $\text{GaSe}/\text{GeS}$  异质结双层具有稳定 II 型能带排列结构, 在紫外到可见光区的吸光系数高达  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 同时具有非常高的各向异性载流子迁移率, 并且在外加应力作用下, 光电转化效率会得到显著提高, 此外外加电场可以有效调节异质结带隙和能带移动, 施加更大的电场可在导带低诱导出近自由电子态, 引起异质结由半导体特性转变成金属特性. 该研究表明, 二维  $\text{GaSe}/\text{GeS}$  异质结构在未来的光伏和光电纳米器件中具有广泛的应用前景. 2021 年, Yan 等<sup>[33]</sup> 报道使用后减薄方法成功制备少层  $\text{GeS}$  纳米片, 并首次通过直接电学测量证明少层  $\text{GeS}$  纳米片具有面内铁电性并观察了  $\text{GeS}$  体光伏效应和  $\text{GeS}/\text{InSe}$  异质结晶体管性能. 2022 年, Pan 等<sup>[34]</sup> 理论计算研究了  $\text{h-BN}$  插入层对  $\text{GeS}/\text{InSe}$  异质结带隙的影响, 发现施加外电场对异质结电子能带结构有明显调控作用, 研究结果表明二维绝缘体  $\text{h-BN}$  可以用来调制异质结物理特性, 是一种潜在提高光电器件性能的有效途径. Sharma 等<sup>[35]</sup> 通过液相剥离法获得  $\text{Au-GeS}$  异质结应用于人体呼吸频率监测, 发现相对于纯  $\text{GeS}$  传感器, 其最大传感器响应增加了接近 3 倍, 并具有超快响应和恢复时间. 虽然基于  $\text{GeS}$  的异质结在理论计算和实验上取得了一些进展, 但是目前实验上基于单层  $\text{GeS}$  构筑的异质结还没有研究报道.

本文利用 MBE 方法在  $\text{Cu}(111)$  衬底上成功制备单层  $\text{GeS}$  单晶薄膜. 通过 STM, X 射线光电子能谱 (XPS) 和角分辨光电子能谱 (APRES) 实验手段结合第一性原理计算对其原子晶格结构、元素成分和比例以及能带结构进行了系统表征. 研究结果表明, 制备获得的单晶薄膜为  $\text{GeS}$  单层薄膜, 该薄膜的成功制备将有利于单层  $\text{GeS}$  面内铁电特性研究和超薄铁电电子器件开发和应用.

## 2 实验结果和讨论

所有的 STM, XPS 和 ARPES 实验都在 SPECS STM 150 Aarhus 和 ARPES 超高真空原位联动系统中进行, 真空度为  $2 \times 10^{-10}$  mbar ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ). 实验中在 Cu(111) 衬底上生长 GeS 单晶薄膜之前, 首先对 Cu(111) 衬底进行了多次氩离子枪轰击和退火循环处理进行表面清洁, 然后对其进行了 STM 和低能电子衍射 (LEED) 表征确认表面的清洁度. 所有 STM 扫描图像均在室温下以恒定电流模式获得. 在测量形貌图之前, STM 针尖在 Au(111) 和 Cu(111) 表面进行了处理和校准. XPS 和 ARPES 测量在光电子能谱系统的分析腔中进行, 其配备了具有三维延迟线探测器 (3D-DLD, SPECS GmbH) 的 PHOIBOS 150 半球能量分析器. XPS 表征使用的是 SPECS XR-50 单色化 Mg  $K_{\alpha}$  X 射线源, 能量为 1253.7 eV, 测量过程中设置的通能为 30 eV, 光源光斑大小为 5 mm. ARPES 测量使用的是差分泵浦的 UV300 氦气放电灯作为光源, 其产生的光通过一个环形镜面单色

器可以提供 He-I (21.2 eV) 和 He-II (40.8 eV) 单色光. 本实验中, 使用 He-I 作为 APRES 测量激发光源, He-I 光斑大小为 1 mm, 在其测量过程中使用液氮将测量样品保持在 77 K.

为了研究单层 GeS 生长过程, 选择直接使用 GeS 分子粉末作为蒸发源, 通过 MBE 方法直接沉积 GeS 分子在 Cu(111) 衬底上, 生长和测量装置如图 1(a) 所示. GeS 粉末在放进制备腔之前, 首先进行了热重分析, 结果表明在 273.15 至 673.15 K 的热重分析加热过程中基本上没有重量损失, 少量的质量损失是水分蒸发造成的 (补充材料图 S1 (online)), 因此在实验过程中 GeS 分子不会分解为 Ge 和 S 原子. 在整个受热蒸发过程中, GeS 粉末直接分解为 GeS 分子, 而不是 Ge 和 S 原子, 该特性极大简化了单层 GeS 生长过程. 在单层薄膜制备过程中, Cu(111) 衬底始终保持在 473 K, 该加热温度有利于 GeS 高质量成膜. GeS 本身晶体结构类似于黑磷, 具有面内褶皱的原子结构和强烈的面内各向异性特性, 其结构如图 1(a) 右下方所示 [36,37]. 使用的 Cu(111) 衬底首先通过多次溅射和退火循环处理, 直到 LEED 图案中观察到尖锐的

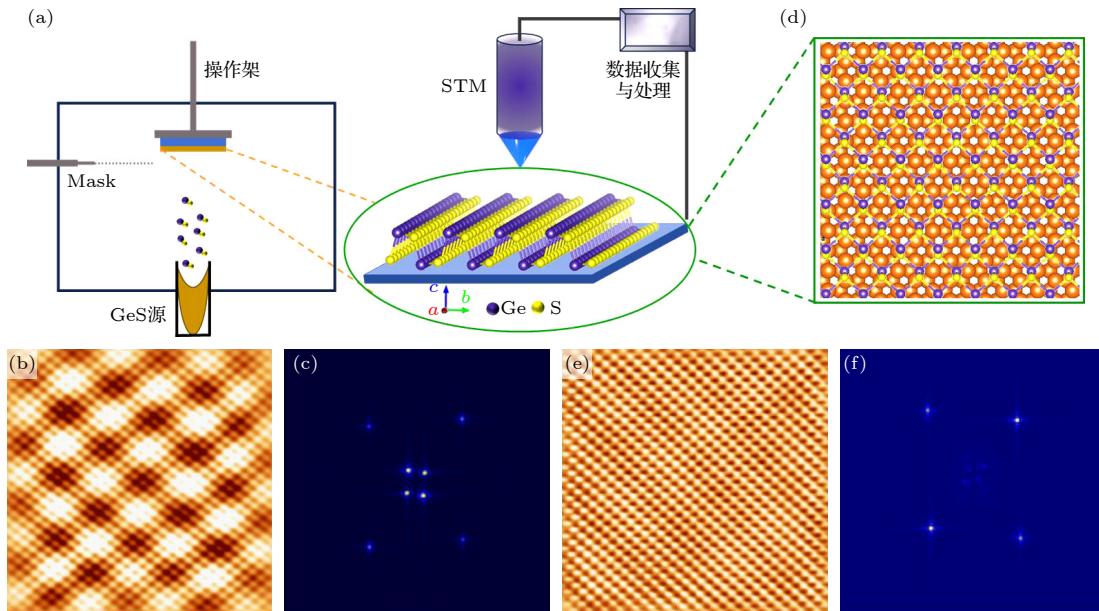


图 1 单层 GeS 原子分辨 STM 测量 (a) MBE 生长腔结构 (左) 与 STM 测量和单层 GeS 晶体结构 (右); (b), (c) 单层 GeS 在 Cu(111) 衬底表面形成的摩尔条纹及其快速傅里叶变换, 图像大小为  $14 \text{ nm} \times 14 \text{ nm}$ ; (d) Cu(111) 上单层 GeS 生长顶示意图; (e), (f) 单层 GeS 原子分辨 STM 图像及其快速傅里叶变换, 样品偏压 1.2 V 和隧穿电流 0.60 nA, 图像大小为  $14 \text{ nm} \times 14 \text{ nm}$

Fig. 1. Atomically resolved STM measurements of monolayer GeS: (a) Schematic of MBE growth chamber (left) and STM set-up and crystal structure of monolayer GeS (right); (b), (c) moiré pattern formed between monolayer GeS and Cu(111) substrate and its fast Fourier transform with the image size of  $14 \text{ nm} \times 14 \text{ nm}$ ; (d) schematic of the monolayer GeS grown on Cu(111); (e), (f) atomically resolved STM images of monolayer GeS and its fast Fourier transform with sample bias voltage of 1.2 V and tunneling current of 0.60 nA, and image size of  $14 \text{ nm} \times 14 \text{ nm}$ .

Cu(111) (1×1) 衍射点以及 STM 图像中干净的台阶表面. 然后, 电子束蒸发源在 559 K 温度下将 GeS 分子沉积到 473 K 的 Cu(111) 衬底上, 生长时间为 2 min. 接着通过 STM 形貌图扫描获得单层 GeS 的原子晶格结构. 图 1(b) 为清晰原子分辨的大面积 STM 图像, 结果表明, 在 Cu(111) 衬底表面形成了高质量无缺陷并且均匀的单层 GeS 薄膜. 此外, 单层 GeS 薄膜中形成了可识别清晰的摩尔条纹, 这是由于单层 GeS 晶格常数与 Cu(111) 的不同, 造成两者晶格不匹配, 在一定旋转角度下形成摩尔条纹, 其对应的快速傅里叶变换 (FFT) 如图 1(c) 所示. 因为衍射点到中心的距离与晶格常数成反比关系, 考虑到超结构具有较大的周期性排列, 因此位于内部的四个衍射点是由摩尔条纹引起的. 这两种清晰的衍射图案表明: 制备得到的高质量单层 GeS 薄膜具有两重对称性和正交原子结构排列.

为了更详细地研究单层 GeS 在实空间中的原子结构性质, 更高原子分辨的 STM 测量结果如图 1(e) 所示, 表明单层 GeS 单晶薄膜具有长程有序和平坦的类黑磷正方晶格结构, 并且没有明显的褶皱原子结构, 其对应的生长模型如图 1(d) 所示. 图 1(f) 为图 1(e) 的 FFT 图像, 其结果同样证实了单层 GeS 单晶薄膜拥有高有序正交晶格结构. 值得注意的是, 获得的毫米级单层 GeS 单晶薄膜是均匀覆盖在整个 Cu(111) 衬底上, 单晶尺寸要大于文献中报道的同族单层 SnS 和 SnSe 薄膜<sup>[27,29]</sup>. 目前理论计算预测第 IV 主族单硫属化合物具有多种同素异形体, 分别是  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  和  $\epsilon$  相<sup>[27,38-43]</sup>, 但目前实验上已报道的为  $\alpha$  相和  $\beta$  相. 除  $\alpha$  相外, 其他结构相都是 boat 或六边形原子结构排列<sup>[44]</sup>, 因

此结合  $\alpha$  相正交原子排列和图 1(b) 和图 1(e) 所示的单层 GeS 薄膜正交原子排列, 本文制备的单层 GeS 属于  $\alpha$  相结构.

为了进一步证实 MBE 制备得到的单层 GeS 单晶薄膜质量和成分, 进行了 XPS 测量, 以验证单层 GeS 单晶薄膜化学成分和相应元素价态. 图 2(a) 和图 2(b) 分别为 Ge 3d 和 S 2p 芯能级的特征 XPS 能谱. 考虑到自旋-轨道耦合作用的影响, 对特征 XPS 芯能级能谱使用 CasaXPS 软件, 利用高斯/洛伦兹混合函数, 同时固定两个自旋轨道劈裂峰的间距和两峰的面积比例下, 进行了数据拟合, 即对 Ge 和 S 的特征芯能级峰进行了去卷积积分, 拟合曲线如图 2 中的蓝线和红线所示. 可以看出, 只需要一组曲线就可以拟合得非常好, 说明生长获得的单层 GeS 单晶薄膜只有一种价态. 拟合后, 对应的 Ge 3d<sub>3/2</sub>, Ge 3d<sub>5/2</sub>, S 2p<sub>1/2</sub> 和 S 2p<sub>3/2</sub> 的特征峰的结合能分别位于 30.46, 29.88, 163.50 和 162.34 eV, 与先前报到的 GeS 结合能研究结果相一致<sup>[45-47]</sup>, 根据之前的研究结果, 可以确定 Ge 元素和 S 元素的价态分别为 +2 和 -2 价. 同时, 利用 Ge 3d 和 S 2p 特征芯能级峰的面积比除以相对敏感系数得到了单层薄膜中 Ge 和 S 原子的数量比例为 1:1.15, 与 GeS 的标准化学计量比 1:1 非常接近, 进一步证实了 MBE 方法制备的薄膜为单层 GeS 单晶薄膜. 为了进一步佐证单层 GeS 单晶薄膜的质量和结构, 对单层 GeS 在高定向热解石墨烯 (HOPG) 和多层石墨烯衬底上进行了拉曼光谱测量. 通过对拉曼光谱利用高斯函数进行分峰拟合, 获得了 GeS 在 HOPG 衬底上的三个典型特征峰: B<sub>1g</sub><sup>2</sup> (208 cm<sup>-1</sup>); A<sub>g</sub><sup>3</sup> (244 cm<sup>-1</sup>); A<sub>g</sub><sup>4</sup> (276 cm<sup>-1</sup>). 在多层石墨烯衬底上, 三特征峰分别位于 B<sub>1g</sub><sup>2</sup>

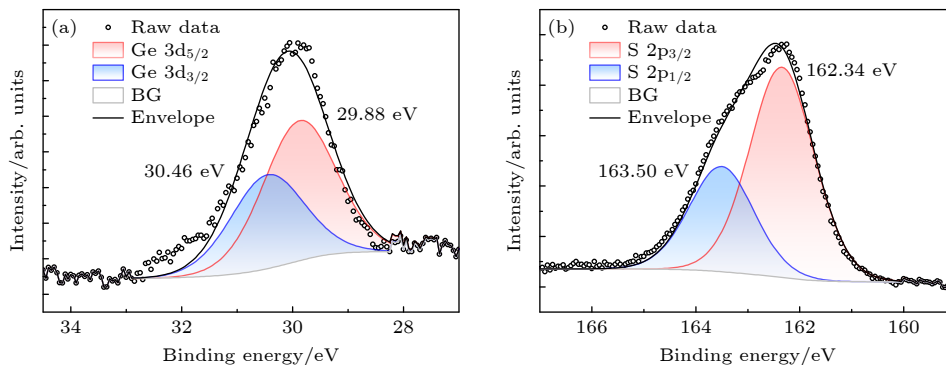


图 2 单层 GeS 的 Ge 3d (a) 和 S 2p (b) 芯能级 XPS 能谱

Fig. 2. XPS spectra of monolayer GeS for (a) Ge 3d and (b) S 2p core levels.

(208  $\text{cm}^{-1}$ ),  $A_g^3$  (248  $\text{cm}^{-1}$ ) 和  $A_g^4$  (282  $\text{cm}^{-1}$ ), 与文献报道结果基本一致 [48], 说明我们所制备的薄膜是高质量单层 GeS 薄膜 (补充材料图 S2 (online)).

为了检验制备的 GeS 薄膜质量和获得单层结构 GeS 的电子能带结构, 使用角分辨光电子能谱 (ARPES) 技术对 Cu(111) 衬底上制备的单层 GeS 单晶薄膜进行了能带测量研究. 测量中使用的单层 GeS 单晶薄膜是在 STM 超高真空系统中制备腔制备的, 经过 STM-ARPES 原位联动直接转移到 SPECS ARPES 测试腔中. 转移过程中由于没有暴露大气, 有力保证了样品质量和其表面的干净程度.

通过旋转样品台, 沿着单层 GeS 的  $\Gamma \rightarrow X$  和  $\Gamma \rightarrow Y$  两个高对称方向进行了 ARPES 能带结构测量, 结果见图 3(e), (f) 下层图, 其纵坐标显示的是费米能级以下 0 到 6 eV 的能量范围. 从测量的 ARPES 能带结构图可以看出, 沿着两高对称方向的能带结构非常类似, 主要特征是两高对称方向上

都具有平躺的能带结构, 区别在于在  $\Gamma \rightarrow Y$  高对称方向, 在  $\Gamma$  点上测量得到了清晰的价带顶结构.

为了解理解和证实我们的 ARPES 实验结果, 对单层 GeS 和 Cu(111) 衬底都分别进行了第一性原理计算, 这样不仅能够为 ARPES 能带结构测量结果提供数据补充, 也可确认高质量单层 GeS 单晶薄膜的制备成功. 所有的计算都是基于密度泛函理论 (DFT) 进行, 通过 Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP) 从头模拟包实现. 价电子和等价原子核之间的交换相互作用由投影缀加平面波方法 (PAW) 进行描述, 并通过交换关联泛函 (PBE) 的广义梯度近似 (GGA) 计算交换关联势. 电子波函数的截断能设定为 450 eV. Kohn-Sham 方程的迭代求解中, 能量收敛标准设为  $10^{-5}$  eV, 力的收敛标准为 0.03 eV/Å. 本文采用周期性边界条件进行几何优化和电子结构计算, 布里渊区积分采用  $8 \times 8 \times 1$  的  $K$  空间网格. 为避免相邻层之间的影响, 设定的真空层间距大于 10 Å.

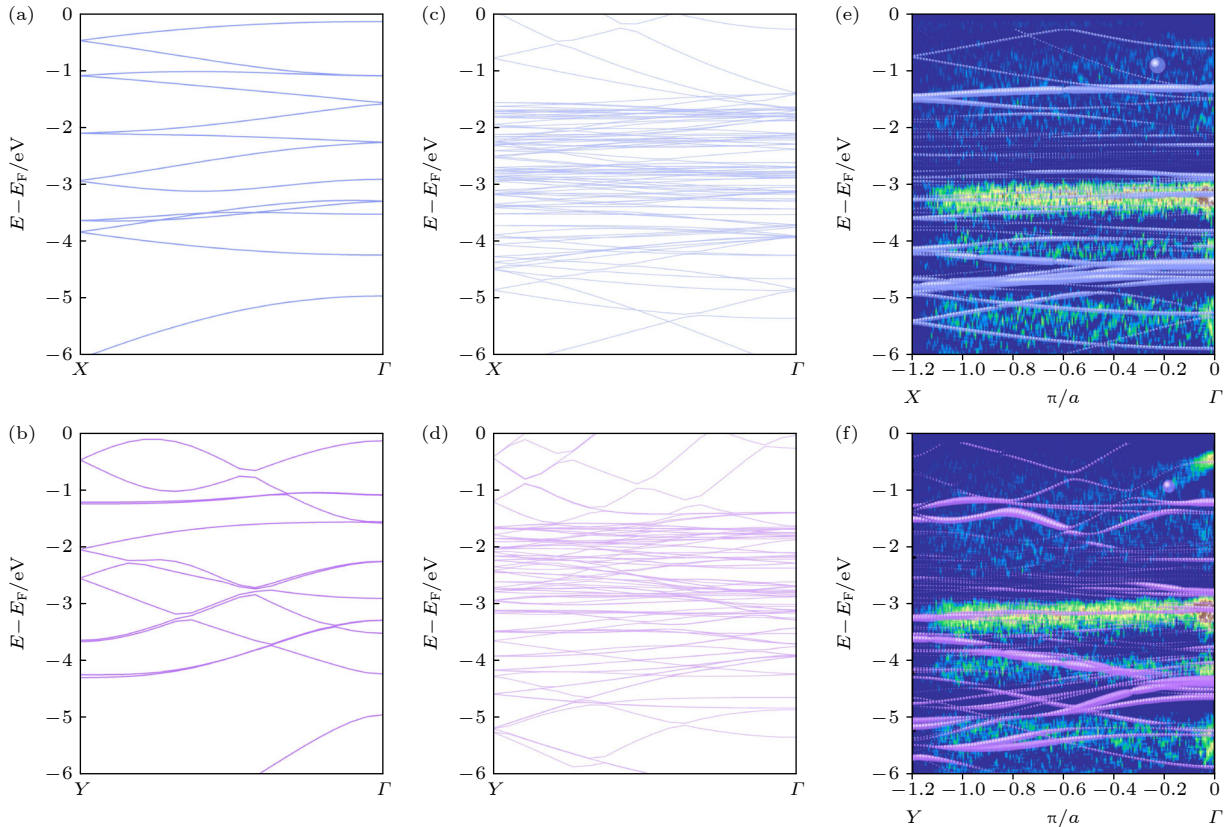


图 3  $\Gamma \rightarrow X$  和  $\Gamma \rightarrow Y$  高对称方向的能带结构 (a), (b) 单层 GeS 理论计算能带结构; (c), (d) Cu(111) 衬底能带结构; (e), (f) 单层 GeS/Cu(111) 异质结理论计算的能带结构 (上) 与 APRES 测量的能带结构 (下)

Fig. 3. Electronic band structures along  $\Gamma \rightarrow X$  and  $\Gamma \rightarrow Y$  high symmetry directions: (a), (b) Theoretically calculated electronic band structure of monolayer GeS; (c), (d) electronic band structure of Cu(111) substrate; (e), (f) theoretically calculated electronic band structure of monolayer GeS/Cu(111) heterojunction (top) and electronic band structure measured by APRES (bottom).

图 3(a) 和图 3(b) 为无 Cu(111) 衬底支撑下的单层 GeS 理论计算得到的能带结构, 图 3(c) 和图 3(d) 为裸 Cu(111) 衬底的能带色散结构. 图 3(e) 和图 3(f) 为 GeS/Cu(111) 构型下, ARPES 测量和对应理论计算能带结构. 为了更加清晰地对比能带结果, 图 3(e) 和图 3(f) 中能带计算仅显示了 GeS 对能带结构的贡献. 相对于无衬底支撑的单层 GeS 能带结构, GeS/Cu(111) 中的单层 GeS 能带结构由于两者界面处发生能带杂化作用, 导致上层 GeS 薄膜能带结构发生比较明显的改变.

将 ARPES 测量结果与理论计算结果进行比较, 发现 ARPES 测量的能带结果只凸显出了 GeS 权重高的能带结构部分, 并且理论计算的能带结构同样也显示出平躺结构. 造成两者能带结构的差异可能原因是: 1) 尽管通过 MBE 方法制备得到了高质量单层 GeS 单晶薄膜, 但是单晶薄膜的覆盖度还不够完全, 造成光电子信号比较弱, 无法完全呈现所有的能带精细结构; 2) 超高真空处理制备的 Cu(111) 衬底表面本身具有大量台阶结构并且表面不够完全平整, 造成氦灯产生的光子入射角度不能够完全垂直于样品薄膜表面, 造成一定程度上光电子发射角度发生改变, 从而造成 ARPES 测量能带结构的改变. 同时, Bakhtiar 等<sup>[49]</sup>基于 DFT 和玻尔兹曼输运理论计算方法, 也同样获得了相似能带结构结论. 他们指出单层 GeS 具有平坦的电子能带结构, 并且在费米能级附近具有较高的态密度, 会导致单层 GeS 具有较大的赛贝尔系数. 大赛贝尔系数和高电导率两者相互结合将会引起大的热电功率因数 (PFs) 和热电优值 ( $ZT$ ), 可用于开发新一代高效热电器件.

单层 GeS 已有理论预测在室温下具有稳定且可控的面内铁电极化特性, 可应用于制备超薄铁电器件, 例如铁电隧道结、铁电场效应晶体管、铁电存储器和铁电电容器等电子学元器件. 突破了早期理论计算认为的铁电薄膜到达临界尺寸之后, 由于薄膜内具有较大的退极化场, 容易造成铁电性不能稳定存在的难题. 本文通过 MBE 方法成功获得了单层 GeS 单晶薄膜, 但实验上还未真正观测和证实其单层铁电性. 单层 GeS 晶格结构和铁电特性与同族单层化合物 SnTe, SnS 和 SnSe 的晶格结构和铁电特性非常类似, 相信可以采用相同的实验技术对其铁电特性进行观察和研究, 例如通过低温扫描隧道显微镜技术观察单层结构畴结构、晶格畸

变、自发极化诱导的能带弯曲以及电场作用下畴界的移动<sup>[11,29]</sup>, 或利用压电力显微镜观察电场下铁电畴极化反转和电滞回线<sup>[50]</sup>和制备铁电晶体管器件观察电输运性质<sup>[14,51]</sup>, 来验证单层 GeS 是否具有面内铁电极化特性.

### 3 结 论

本文采用 MBE 生长方法在 Cu(111) 衬底上成功制备单层 GeS 单晶薄膜. 通过高分辨扫描隧道显微镜对其原子晶格结构进行了精确表征, 结果表明, 单层 GeS 具有类黑磷的正交晶格结构, 进一步结合 X 射线光电子能谱对单层 GeS 单晶薄膜成分及其元素比例进行了系统表征, 确认获得的高质量单层单晶薄膜确为单层 GeS. 最后结合原位角分辨光电子能谱和 DFT 计算, 对其电子能带结构进行了系统表征. 结果表明, 单层 GeS 具有近似平带的电子能带结构, 与理论计算结果相一致. 单层 GeS 单晶薄膜的成功制备, 解决了第 IV 主族单硫属化合物由于层间作用力强而无法高质量制备的难题. 同时有利于该主族材料铁电极化和热电特性研究及其相关电子器件应用.

### 参考文献

- [1] Khan A I, Keshavarzi A, Datta S 2020 *Nat. Electron.* **3** 588
- [2] Wang S, Liu L, Gan L, Chen H, Hou X, Ding Y, Ma S, Zhang D W, Zhou P 2021 *Nat. Commun.* **12** 53
- [3] John R A, Demirağ Y, Shynkarenko Y, Berezovska Y, Ohannessian N, Payvand M, Zeng P, Bodnarchuk M I, Krumeich F, Kara G, Shorubalko I, Nair M V, Cooke G A, Lippert T, Indiveri G, Kovalenko M V 2022 *Nat. Commun.* **13** 2074
- [4] Wang J, Wang F, Wang Z, Huang W, Yao Y, Wang Y, Yang J, Li N, Yin L, Cheng R, Zhan X, Shan C, He J 2021 *Sci. Bull.* **66** 2288
- [5] Junquera J, Ghosez P 2003 *Nature* **422** 506
- [6] Lee D, Lu H, Gu Y, Choi S Y, Li S D, Ryu S, Paudel T R, Song K, Mikheev E, Lee S, Stemmer S, Tenne D A, Oh S H, Tsymbal E Y, Wu X, Chen L Q, Gruverman A, Eom C B 2015 *Science* **349** 1314
- [7] Hu T, Kan E J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157701 (in Chinese) [胡婷, 阚二军 2018 物理学报 **67** 157701]
- [8] Yang Q, Xiong W, Zhu L, Gao G, Wu M 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 11506
- [9] Wu M, Dong S, Yao K, Liu J, Zeng X C 2016 *Nano Lett.* **16** 7309
- [10] Voiry D, Goswami A, Kappera R, et al. 2015 *Nat. Chem.* **7** 45
- [11] Chang K, Liu J, Lin H, Wang N, Zhao K, Zhang A, Jin F, Zhong Y, Hu X, Duan W, Zhang Q, Fu L, Xue Q K, Chen X, Ji S H 2016 *Science* **353** 274
- [12] Liu F, You L, Seyler K L, Li X, Yu P, Lin J, Wang X, Zhou

- J, Wang H, He H, Pantelides S T, Zhou W, Sharma P, Xu X, Ajayan P M, Wang J, Liu Z 2016 *Nat. Commun.* **7** 12357
- [13] Ding W, Zhu J, Wang Z, Gao Y, Xiao D, Gu Y, Zhang Z, Zhu W 2017 *Nat. Commun.* **8** 14956
- [14] Bao Y, Song P, Liu Y, Chen Z, Zhu M, Abdelwahab I, Su J, Fu W, Chi X, Yu W, Liu W, Zhao X, Xu Q H, Yang M, Loh K P 2019 *Nano Lett.* **19** 5109
- [15] Sui F, Jin M, Zhang Y, Qi R, Wu Y N, Huang R, Yue F, Chu J 2023 *Nat. Commun.* **14** 36
- [16] Yang Q, Wu M, Li J 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 7160
- [17] Meng P, Wu Y, Bian R, Pan E, Dong B, Zhao X, Chen J, Wu L, Sun Y, Fu Q, Liu Q, Shi D, Zhang Q, Zhang Y W, Liu Z, Liu F 2022 *Nat. Commun.* **13** 7696
- [18] Meng Y X, Zhao Y F, Li S C 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 148101 (in Chinese) [孟雨欣, 赵漪凡, 李绍春 2021 物理学报 **70** 148101]
- [19] Ye Q, Shen Y, Yuan Y, Zhao Y F, Duan C G 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217710 (in Chinese) [叶倩, 沈阳, 袁野, 赵祎峰, 段纯刚 2020 物理学报 **69** 217710]
- [20] Chowdhury T, Taneja C, Vasdev A, Ghosh P, Sheet G, Kumar G V P, Rahman A 2022 *Adv. Electron. Mater.* **8** 2101158
- [21] Sutter E, Zhang B, Sun M, Sutter P 2019 *ACS Nano* **13** 9352
- [22] Guan Z, Zhao Y, Wang X, Zhong N, Deng X, Zheng Y, Wang J, Xu D, Ma R, Yue F, Cheng Y, Huang R, Xiang P, Wei Z, Chu J, Duan C 2022 *ACS Nano* **16** 1308
- [23] Yu H, Gao D, Wang X, Du X, Lin X, Guo W, Zou R, Jin C, Li K, Chen Y 2018 *NPG Asia Mater.* **10** 882
- [24] Zhu M, Zhong M, Guo X, Wang Y, Chen Z, Huang H, He J, Su C, Loh K P 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2101200
- [25] Sutter P, Komsa H P, Lu H, Gruverman A, Sutter E 2021 *Nano Today* **37** 101082
- [26] Du R, Wang Y, Cheng M, Wang P, Li H, Feng W, Song L, Shi J, He J 2022 *Nat. Commun.* **13** 6130
- [27] Higashitarumizu N, Kawamoto H, Lee C J, Lin B H, Chu F H, Yonemori I, Nishimura T, Wakabayashi K, Chang W H, Nagashio K 2020 *Nat. Commun.* **11** 2428
- [28] Khan H, Mahmood N, Zavabeti A, Elbourne A, Rahman Md A, Zhang B Y, Krishnamurthi V, Atkin P, Ghasemian M B, Yang J, Zheng G, Ravindran A R, Walia S, Wang L, Russo S P, Daeneke T, Li Y, Kalantar-Zadeh K 2020 *Nat. Commun.* **11** 3449
- [29] Chang K, Küster F, Miller B J, Ji J R, Zhang J L, Sessi P, Barraza-Lopez S, Parkin S S P 2020 *Nano Lett.* **20** 6590
- [30] Chiu M H, Ji X, Zhang T, Mao N, Luo Y, Shi C, Zheng X, Liu H, Han Y, Wilson W L, Luo Z, Tung V, Kong J 2023 *Adv. Electron. Mater.* **9** 2201031
- [31] Sarkar A S, Konidakis I, Gagaoudakis E, Maragkakis G M, Psilodimitrakopoulos S, Katerinopoulou D, Sygellou L, Deligeorgis G, Binas V, Oikonomou I M, Komminou P, Kiriakidis G, Kioseoglou G, Stratakis E 2023 *Adv. Sci.* **10** 2201842
- [32] Zhou B, Gong S J, Jiang K, Xu L, Shang L, Zhang J, Hu Z, Chu J 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 89
- [33] Yan Y, Deng Q, Li S, Guo T, Li X, Jiang Y, Song X, Huang W, Yang J, Xia C 2021 *Nanoscale* **13** 16122
- [34] Pan J, Jing S, Chen W, Bian B, Liao B, Wan G 2022 *Appl. Phys. A* **128** 141
- [35] Sharma D, Kumar R, Pal A, Sakhuja N, Bhat N 2023 *ACS Appl. Electron. Mater.* **5** 3162
- [36] Xia F, Wang H, Hwang J C M, Neto A H C, Yang L 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 306
- [37] Wu S, Chen Y, Wang X, Jiao H, Zhao Q, Huang X, Tai X, Zhou Y, Chen H, Wang X, Huang S, Yan H, Lin T, Shen H, Hu W, Meng X, Chu J, Wang J 2022 *Nat. Commun.* **13** 3198
- [38] Guan S, Liu C, Lu Y, Yao Y, Yang S A 2018 *Phys. Rev. B* **97** 144104
- [39] Xu Y, Zhang H, Shao H, Ni G, Li J, Lu H, Zhang R, Peng B, Zhu Y, Zhu H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 245421
- [40] Li Z, Gu Y, He C, Zou X 2022 *Phys. Rev. B* **106** 035426
- [41] Von Rohr F O, Ji H, Cevallos F A, Gao T, Ong N P, Cava R J 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 2771
- [42] Luo N, Wang C, Jiang Z, Xu Y, Zou X, Duan W 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1804581
- [43] Nguyen L T, Makov G 2022 *Cryst. Growth Des.* **22** 4956
- [44] Zhang S, Xie M, Li F, Yan Z, Li Y, Kan E, Liu W, Chen Z, Zeng H 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **128** 1698
- [45] Jia S, Li H, Gotoh T, Longeaud C, Zhang B, Lü J, Lü S, Zhu M, Song Z, Liu Q, Robertson J, Liu M 2020 *Nat. Commun.* **11** 4636
- [46] Feng M, Liu S C, Hu L, Wu J, Liu X, Xue D J, Hu J S, Wan L J 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 9664
- [47] Chen H, Keiser C, Du S, Gao H J, Sutter P, Sutter E 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 32473
- [48] Ribeiro H B, Ramos S, Seixas L, De Matos C J S, Pimenta M A 2019 *Phys. Rev. B* **100** 094301
- [49] Ul Haq B, AlFaify S, Laref A 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 18124
- [50] Zhou Y, Wu D, Zhu Y, Cho Y, He Q, Yang X, Herrera K, Chu Z, Han Y, Downer M C, Peng H, Lai K 2017 *Nano Lett.* **17** 5508
- [51] Wang H, Xu M, Zheng R K 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 017301 (in Chinese) [王慧, 徐萌, 郑仁奎 2020 物理学报 **69** 017301]

# Atomic and electronic structure of monolayer ferroelectric GeS on Cu(111)\*

Zhu Meng-Long<sup>1)2)</sup> Yang Jun<sup>1)</sup> Dong Yu-Lan<sup>1)</sup> Zhou Yuan<sup>1)</sup> Shao Yan<sup>3)</sup>

Hou Hai-Liang<sup>1)†</sup> Chen Zhi-Hui<sup>2)‡</sup> He Jun<sup>2)</sup>

1) (*School of Microelectronics and Physics, Hunan University of Technology and Business, Changsha 410205, China*)

2) (*Hunan Key Laboratory of Nanophotonics and Devices, School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China*)

3) (*MIT Key Laboratory for Low-Dimensional Quantum Structure and Devices, School of Integrated Circuits and Electronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

( Received 1 August 2023; revised manuscript received 21 September 2023 )

## Abstract

Two-dimensional (2D) ferroelectric materials are important materials for both fundamental properties and potential applications. Especially, group IV monochalcogenide possesses highest thermoelectric performance and intrinsic ferroelectric polarization properties and can sever as a model to explore ferroelectric polarization properties. However, due to the relatively large exfoliation energy, the creation of high-quality and large-size monolayer group IV monochalcogenide is not so easy, which seriously hinders the integration of these materials into the fast-developing field of 2D materials and their heterostructures. Herein, monolayer GeS is successfully fabricated on Cu(111) substrate by molecular beam epitaxy method, and the lattice structure and the electronic band structure of monolayer GeS are systematically characterized by high-resolution scanning tunneling microscopy, low-energy electron diffraction, *in-situ* X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectra, and angle-resolved photoelectron spectroscopy, and density functional theory calculations. All atomically resolved STM images reveal that the obtained monolayer GeS has an orthogonal lattice structure, which consists with theoretical prediction. Meanwhile, the distinct moiré pattern formed between monolayer GeS and Cu(111) substrate also confirms the orthogonal lattice structure. In order to examine the chemical composition and valence state of as-prepared monolayer GeS, *in-situ* XPS is utilized without being exposed to air. The measured spectra of XPS core levels suggest that the valence states of Ge and S elements are identified to be +2 and -2, respectively and the atomic ratio of Ge/S is 1:1.5, which is extremely close to the stoichiometric ratio of 1:1 for GeS. To further corroborate the quality and lattice structure of the monolayer GeS film, *ex-situ* Raman measurements are also performed for monolayer GeS on highly oriented pyrolytic graphene (HOPG) and multilayer graphene substrate. Three well-defined typical characteristic Raman peaks of GeS are observed. Finally, *in-situ* ARPES measurement are conducted to determine the electronic band structure of monolayer GeS on Cu(111). The results demonstrate that the monolayer GeS has a nearly flat band electronic band structure, consistent with our density functional theory calculation. The realization and investigation of the monolayer GeS extend the scope of 2D ferroelectric materials and make it possible to prepare high quality and large size monolayer group IV monochalcogenides, which is beneficial to the application of this main group material to the rapidly developing 2D ferroelectric materials and heterojunction research.

**Keywords:** 2D ferroelectrics, transition metal monochalcogenides, germanium sulfide, scanning tunneling microscopy, X-ray photoemission spectroscopy

**PACS:** 07.79.-v, 61.05.-a, 68.35.-p, 47.55.dr

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231246

\* Project supported by the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (Grant No. 22B0658), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant Nos. 2023JJ30199, 2021JJ40704), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12004440, 62275275).

† Corresponding author. E-mail: [hhlcj1732@126.com](mailto:hhlcj1732@126.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [czh\\_nlo@csu.edu.cn](mailto:czh_nlo@csu.edu.cn)



## Cu(111)衬底上单层铁电GeS薄膜的原子和电子结构研究

朱孟龙 杨俊 董玉兰 周源 邵岩 侯海良 陈智慧 何军

### Atomic and electronic structure of monolayer ferroelectric GeS on Cu(111)

Zhu Meng-Long Yang Jun Dong Yu-Lan Zhou Yuan Shao Yan Hou Hai-Liang Chen Zhi-Hui He Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 010701 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231246

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231246>

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

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 二维拓扑绝缘体的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy study on two-dimensional topological insulators

物理学报. 2019, 68(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191631>

#### 铁基超导体的扫描隧道显微镜研究进展

Studies of scanning tunneling spectroscopy on iron-based superconductors

物理学报. 2018, 67(20): 207401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181818>

#### 反铁磁轴子绝缘体候选材料EuIn<sub>2</sub>As<sub>2</sub>的表面原子排布和电子结构

Surface and electronic structure of antiferromagnetic axion insulator candidate EuIn<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

物理学报. 2021, 70(18): 186801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210783>

#### Ag(111)和Au(111)上铋的初始生长行为

Initial growth behavior of bismuth on Ag(111) and Au(111)

物理学报. 2022, 71(2): 026101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211360>

#### 二维过渡金属硫属化合物相变方法的研究进展

Research progress of two-dimensional transition metal dichalcogenide phase transition methods

物理学报. 2020, 69(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200965>

#### InGaAs(110)解理面的扫描隧道谱的理论诠释

Theoretical explanation of scanning tunneling spectrum of cleaved (110) surface of InGaAs

物理学报. 2021, 70(19): 196801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210419>