

超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展

王兴悦 张辉 阮子林 郝振亮 杨孝天 蔡金明 卢建臣

Research progress of monolayer two-dimensional atomic crystal materials grown by molecular beam epitaxy in ultra-high vacuum conditions

Wang Xing-Yue Zhang Hui Ruan Zi-Lin Hao Zhen-Liang Yang Xiao-Tian Cai Jin-Ming Lu Jian-Chen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 118101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200174

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174>

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>

低维原子/分子晶体材料的可控生长、物性调控和原理性应用

Construction, physical properties and applications of low-dimensional atomic/molecular crystals

物理学报. 2018, 67(12): 126801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180846>

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>

二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究

Low voltage scanning transmission electron microscopy for two-dimensional materials

物理学报. 2017, 66(21): 217303 <https://doi.org/10.7498/aps.66.217303>

变组分Al对HfO₂阻变特性影响: 第一性原理研究

First principles study of effect of variable component Al on HfO₂ resistance

物理学报. 2019, 68(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181995>

综述

超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展*

王兴悦 张辉 阮子林 郝振亮 杨孝天 蔡金明 卢建臣†

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

(2020年2月3日收到; 2020年3月18日收到修改稿)

二维原子晶体材料具有与石墨烯相似的晶格结构和物理性质, 为纳米尺度器件的科学研究提供了广阔的平台. 研究这些二维原子晶体材料, 一方面有望弥补石墨烯零能隙的不足; 另一方面继续发掘它们的特殊性质, 有望拓宽二维原子晶体材料的应用领域. 本文综述了近几年在超高真空条件下利用分子束外延生长技术制备的各种类石墨烯单层二维原子晶体材料, 其中包括单元素二维原子晶体材料(硅烯、锗烯、锡烯、硼烯、铅烯、磷烯、铋烯、铊烯)和双元素二维原子晶体材料(六方氮化硼、过渡金属二硫化物、硒化铜、碲化银等). 通过扫描隧道显微镜、低能电子衍射等实验手段并结合第一性原理计算, 对二维原子晶体材料的原子结构、能带结构、电学特性等方面进行了介绍. 这些二维原子晶体材料所展现出的优异的物理特性, 使其在未来电学器件方面具有广阔的应用前景. 最后总结了单层二维原子晶体材料领域可能面临的问题, 同时对二维原子晶体材料的研究方向进行了展望.

关键词: 二维原子晶体材料, 扫描隧道显微镜, 分子束外延, 晶格结构

PACS: 81.07.-b, 73.22.-f, 68.37.Ef

DOI: 10.7498/aps.69.20200174

1 引言

二维材料自问世以来, 为纳米尺度器件的研究与应用提供了广阔的平台, 不断在科学研究和工业应用中呈现出新的希望. 石墨烯是近十年来研究最热的二维原子晶体材料, 独特的原子结构和电子能带结构使其具有丰富的物理化学性质. 2004年, 英国曼彻斯特大学两位研究者 Novoselov 和 Geim^[1] 采用机械剥离法首次成功地将石墨烯从高定向裂解石墨 (HOPG) 中剥离出来. 石墨烯是以 sp^2 杂化形成的一种二维蜂窝状网络结构, 是一种只有单原子层厚度的二维晶体材料, 具有优异的电学、热学、光学、力学特性^[2-5]. 完美的石墨烯单层带隙为零,

其导带与价带在狄拉克点交汇, 具有独特的载流子特性和无质量狄拉克费米子属性, 迁移率可达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 这些优异的特性使石墨烯在电子器件、光学器件、化学和生物传感器、电池能源等领域具有广阔的应用前景, 特别是在半导体领域, 石墨烯有望取代硅成为下一代半导体材料^[6,7].

随着近几年石墨烯的研究发展, 一些新型的类石墨烯单层二维原子晶体材料逐渐步入了人们的视野^[8]. 例如: 六方氮化硼、过渡金属二硫化物、硅烯、锗烯、铅烯、硼烯、黑磷、锡烯等. 这些二维材料有着各种各样的电学性质, 也呈现了类似超导、热电效应、电荷密度波等优异的物理特性, 在自旋电子学、光电子学、化学和生物传感器、超级电容、太阳能电池、锂离子电池等方面有巨大的应用前

* 国家自然科学基金 (批准号: 61901200, 11674136)、云南省科技计划 (批准号: 2019FD041)、中国博士后科学基金、云南省博士后科研基金和昆明理工大学分析测试基金 (批准号: 2018T20170056) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jclu@kust.edu.cn

景^[9-11]. 与此同时, 二维材料领域还有很大的扩展空间, 将不同性质的二维原子晶体材料进行堆叠, 可实现二维层状材料的异质结构, 进而得到一个包含各种功能的二维材料库.

单层二维原子晶体材料的制备方法有很多, 包括机械剥离法、电化学剥离法、液相超声剥离法和化学气相沉积法等. 机械剥离法制备的二维层状材料的晶体结构均与其体相材料相同, 具有高质量、规则有序的结构特点. 研究者们利用机械剥离法制备出多种二维材料, 例如: 二硫化钼、二硒化钼和六方氮化硼等. 该方法成本低、操作便捷, 但是难以实现大面积制备, 耗时耗力, 且无法精确控制材料的片层大小和厚度, 不适用于大规模工业生产. 与机械剥离法相比, 电化学剥离法适用范围广、产率高, 可以进行大量制备^[12]. 然而, 在制备过程中很有可能引发材料的相变, 从而使材料的性能发生变化, 影响其在电学等方面的应用. 化学气相沉积法是得到大面积、高质量二维材料较有效的方法, 材料层数与晶体结构均可通过控制生长条件进行调节^[13,14], 不足之处是材料生长所需的温度较高, 而且不易制得大面积单层材料^[15]. 与上述几种制备方法相比, 分子束外延生长方法 (molecular beam epitaxy, MBE) 更具竞争力^[16]: 首先, 其制造过程通常在高真空或超高真空条件下进行, 这保证了二维材料表面的清洁; 其次, 外延生长所需要的固体生长衬底可以作为载体来支撑和稳定二维材料的生长, 使得那些天然不存在或不稳定的二维材料可以形成独立的薄膜; 第三, 由于衬底的存在, 分子束外延方法制备的大部分二维原子晶体材料具有高质量、厘米尺寸单晶的独有特性. 因此, 在超高真空条件下分子束外延生长方法具备从单个原子水平控制二维材料生长质量的优势, 这为精确控制材料物理和化学特性提供了条件, 也进一步拓宽了其潜在的应用. 虽然分子束外延方法制备的样品尺寸一般限于厘米大小, 但如果通过加大蒸发源口径、提高退火均匀性、扩大衬底尺寸等措施进行改良, 有望制备分米级, 甚至米级尺寸的单层二维原子晶体材料样品.

近年来类石墨烯二维材料的应用逐渐增多, 单层二维原子晶体材料受到了广泛关注^[17-20]. 本文综述了近几年在超高真空条件下通过分子束外延技术生长的几类二维原子晶体材料的研究进展, 从组成元素上分为单元素二维材料: 硅烯、锗烯、锡

烯、硼烯、铟烯等, 以及双元素二维材料: 六方氮化硼、过渡金属二硫化物、硒化铜等. 文章的最后部分对本文内容进行了总结, 并对二维材料领域可能面临的问题给出了相应的解决方案, 同时对今后二维原子晶体材料的研究方向进行了展望.

2 单元素二维原子晶体材料

2.1 硅 烯

硅与碳同属于元素周期表中的 IV 族, 在材料科学中发挥着重要作用. 然而, 碳和硅的晶体结构是不同的, 碳原子以 sp^2 杂化形成层状石墨, 硅原子以 sp^3 杂化形成面心立方金刚石结构. 随着原子层厚度石墨烯的实现, 人们越来越关注由硅元素组成的单原子层厚度的二维结构. 2007 年, Guzman 等^[21] 将 sp^2 杂化形成的蜂窝状硅单原子层二维薄膜定义为硅烯.

硅烯是一种新型的二维拓扑材料, 具有类似石墨烯的六边形蜂窝结构, 其低能激发也是一种无质量狄拉克费米子^[22]. 硅烯中存在许多类似石墨烯体系的量子效应, 硅原子间的 sp^2 和 sp^3 杂化使硅烯具有独特的翘曲结构 (图 1(a)), 并具有 1.5 meV 的自旋轨道耦合能隙, 可以实现量子自旋霍尔效应^[23]. 硅烯与石墨烯具有相似的能带结构 (图 1(b)), 同时具备与石墨烯相似的狄拉克电子结构, 其布里渊区也有 6 个线性色散的狄拉克锥.

硅烯新奇的物理特性使越来越多的研究者利用各种实验技术来制备硅烯, 多个课题组通过在超高真空环境下利用分子束外延的方法实现了硅烯的二维生长. 例如, 在 Ag(111) 表面可生长大面积连续的硅烯^[24], 利用扫描隧道显微镜 (scanning tunnelling microscope, STM) 探测到硅烯表面的蜂窝状晶格如图 1(c) 和图 1(d) 所示. 通过 STM 高分辨扫描, 得到了硅烯具有 (4×4) , $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ 等超结构. 与此同时, Meng 等^[25] 在 Ir(111) 表面也成功构筑了大面积单层硅烯, 得到了相对于衬底的 $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ 超结构, 图 1(e) 给出了在 Ir 基底上蜂窝状排列的硅原子.

2.2 锗 烯

随着石墨烯和硅烯的成功制备, 锗元素的二维结构又进入人们的视野. 锗元素与碳、硅元素同族, 具有相同的壳层电子结构. 2014 年, Li 等^[26] 在

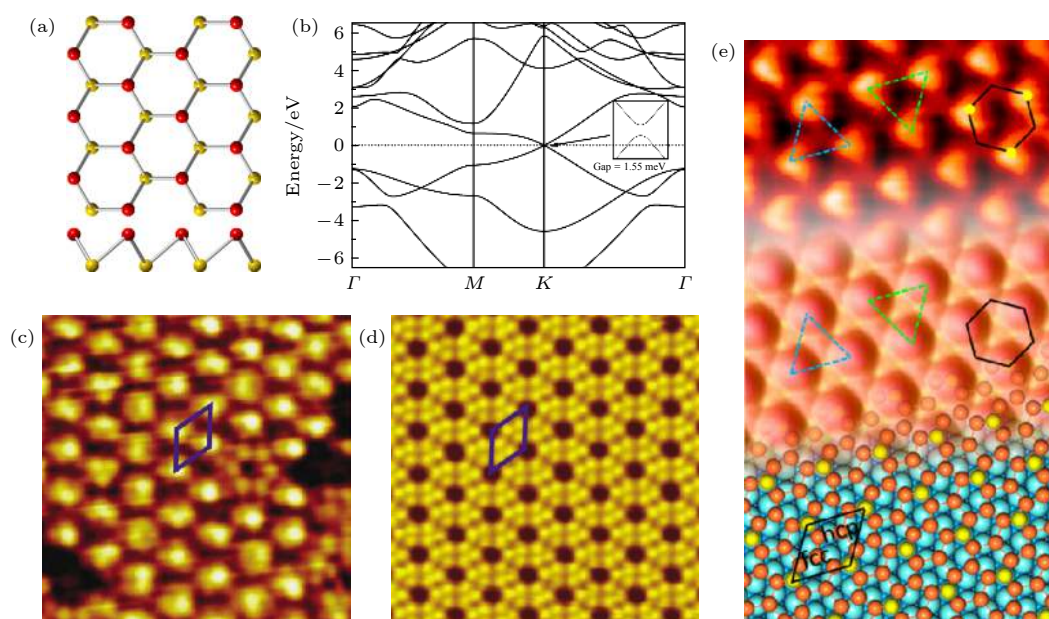


图 1 (a) 自由状态硅烯的结构模型; (b) 自由状态下硅烯的能带结构^[23]; (c), (d) Ag(111) 上硅烯不同相的 STM 图像^[24]; (e) Ir(111) 上硅烯的 STM 图像、STM 模拟和理论计算结构图^[25]

Fig. 1. (a) Structure model of free silicene; (b) band structure of silicene in free state^[23]; (c), (d) the STM images of different phases of silicene on Ag(111)^[24]; (e) STM image, simulated STM image, theoretical calculation structure of silicene on Ir(111)^[25].

Pt 衬底上通过优化生长条件,成功地构筑了锗元素的二维蜂窝状晶格结构(图 2(a)),该结构为长程有序的单晶结构.同时,他们利用 STM 和低能电子衍射仪(low-energy electron diffraction, LEED)(图 2(d))等原位表征发现,二维蜂窝状结构的锗烯在 Pt 衬底上可以形成 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19}) R23^\circ$ 的超结构.结合第一性原理计算得到的原子模型,他们进一步证实了这种超结构(图 2(b)),并通过电子局域函数(图 2(c))揭示了锗烯二维蜂窝状晶格的连续性,同时证实了锗烯中的锗原子是以共价键结合在一起.

理论研究证明了自由状态下单层低起伏的蜂窝状结构锗烯也可以稳定存在,如图 2(e)–(g),并且在布里渊区的 K 点有狄拉克锥存在^[27].由于锗烯比石墨烯和硅烯的原子序数大,所以其体系中会有更强的自旋-轨道耦合,使锗烯在狄拉克点可以打开更大的能隙.

锗烯还具有优秀的拓扑性质,计算结果表明^[28],二维起伏的锗烯具有高达 $6.54 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的电子迁移率,结构起伏引起的自旋轨道耦合作用打开的能隙可达 23.9 meV,这使得蜂窝状的单层锗烯可以在实验允许条件下实现量子自旋霍尔效应.另外,理论计算还表明掺杂的锗烯有希望成为高温超导体.这些性质使锗烯在自旋电子学和量子

计算等方面具有广阔的应用前景.

2.3 锡 烯

石墨烯中的电子轨道以 sp^2 杂化而形成蜂窝状平面结构.然而,锡原子的电子轨道只能形成 sp^3 杂化,无法形成完全平面结构的原子点阵.因此,由锡原子构成的最薄原子点阵是一种具有低翘曲的类蜂窝状结构.

锡烯作为一种大能隙的量子自旋霍尔效应绝缘体^[29–31],边缘态电子输运是最关键的问题.现在成功制备的锡烯薄膜由于其和衬底之间的相互作用,表现出的是金属性,并不是绝缘体或者半导体性质.要想进一步研究锡烯的边缘态物理特性,最大的挑战是如何在绝缘衬底上制备出近自由的锡烯薄膜.受到外延生长实验的启发,研究者从理论上预言了一些比较合适的衬底材料.2015年,Zhu 等^[32]利用分子束外延生长技术在 Bi_2Te_3 衬底上制备了锡烯薄膜,图 3(a)为锡烯的 STM 图像.结合 STM 和密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算,他们证实了外延锡烯薄膜的低翘曲双原子层结构,又利用角分辨光电子能谱(angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)表征发现了锡烯薄膜的能带结构具有空穴口袋的特点.

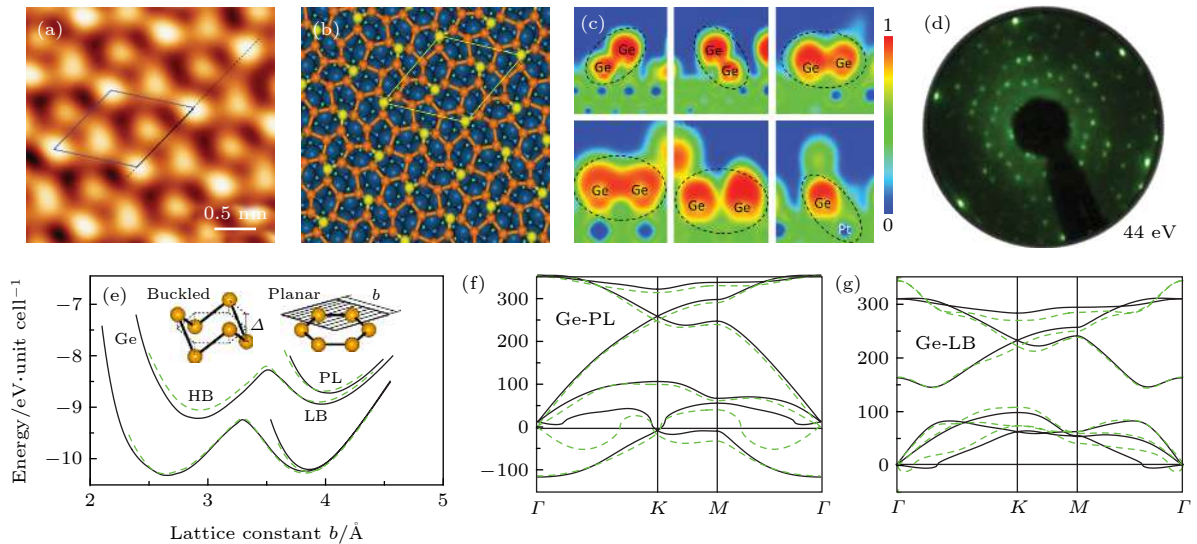


图 2 (a) Pt(111) 上锗烯的 STM 图像; (b) 和 (c) 分别为 Pt(111) 表面锗烯的结构与电子局域函数; (d) Pt(111) 上锗烯的 LEED 图案^[26]; (e) 不同蜂窝结构下二维 Ge 的能量与六边形晶格常数的关系; (f), (g) 用力常数和线性响应理论得到的声子色散曲线, 分别用黑色曲线和绿色虚线表示^[27]

Fig. 2. (a) STM image of germanene on Pt(111); (b) and (c) are the structure and electron localization functions of germanene on Pt(111) surface, respectively; (d) LEED pattern of germanene on Pt(111)^[26]; (e) energy versus hexagonal lattice constant of 2D Ge is calculated for various honeycomb structures; (f) and (g) phonon dispersion curves obtained by force-constant and linear response theory are presented by black and dashed green curves, respectively^[27].

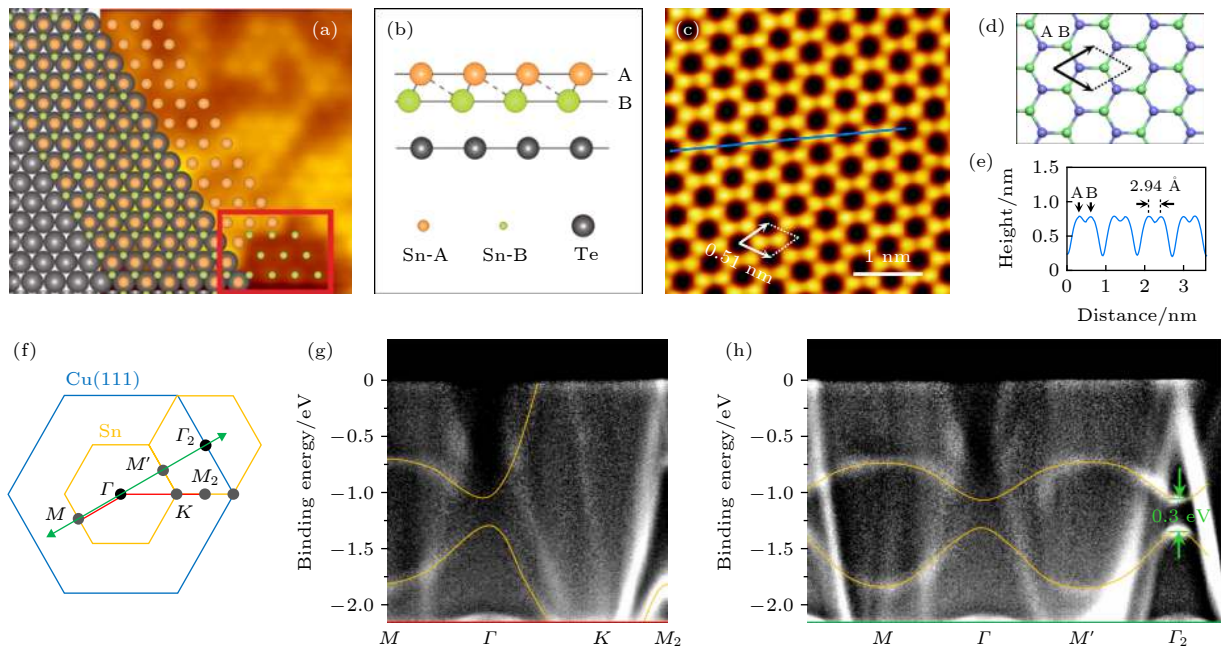


图 3 (a) 顶层及次顶层 Sn 原子排布及 STM 图; (b) Sn 原子排布侧视图 (A 层为顶层, B 层为次顶层)^[32]; (c) 锡烯薄膜的高分辨 STM 图像; (d) 蜂窝状锡烯的原子模型示意图; (e) 沿图 (c) 蓝线的剖面图, 显示相邻的 Sn 原子在表观高度上是相同的; (f) Cu(111) 表面的二维 BZs; (g) 和 (h) Cu(111) 表面 0.9 ML 的锡烯沿着 $M-\Gamma-K-M_2$ (g) 和 $M-\Gamma-M'-\Gamma_2$ (h) 方向的 ARPES 能谱^[33]

Fig. 3. (a) Top view of both the top and bottom Sn atoms and its STM image; (b) side view of Sn atoms arrangement (layer A is the top layer, layer B is the sub top layer)^[32]; (c) high-resolution STM image of the stanene film; (d) schematic atomic model of the honeycomb stanene; (e) profile along the line in c showing that the adjacent Sn atoms are identical in apparent height; (f) 2D BZs of ultraflat stanene on Cu(111); (g) and (h) ARPES spectra of 0.9 ML stanene on Cu(111) along the $M-\Gamma-K-M_2$ (g) and $M-\Gamma-M'-\Gamma_2$ (h) directions^[33].

2018年, Deng等^[33]利用分子束外延的方法在Cu(111)表面生长了高质量的超平锡烯, 它显示了在 Γ 点处有面内s-p能带反转和自旋轨道耦合诱导带隙(约为0.3 eV). 晶格拉伸和强衬底相互作用协同稳定了零翘曲的几何结构, 通过衬底轨道滤波效应形成了 p_{xy} 轨道的蜂窝状晶格, 这种多轨道蜂窝状的结构特点使得单层锡烯显示了拓扑上的不平凡特性. 此外, 考虑到近年来在超薄锡薄膜中发现的超导性, 外延锡烯可能成为研究二维超导甚至马约拉纳费米子的候选材料.

2.4 硼烯

硼是19世纪初被发现元素, 自然界中没有稳定的硼单晶. 硼原子的基态电子层结构是 $2s^2 2p^1$, 只有3个价电子, 但是它有4个原子轨道. 因此, 硼必须通过形成框架结构来补偿电子的缺失, 所以硼原子形成的多中心键对于体系稳定性至关重要^[34].

硼被预测是第二种具有多个低维同素异形体的元素^[35,36]. 事实上, Boustani等^[37]通过理论预测表明, 小尺寸的硼原子团簇具有准平面结构, 并提出了由7个硼原子构成的原子团簇(B_7)构建褶皱的二维硼原子层和硼纳米管, 后来由Zhai等^[38]在实验上证实了这一点. 小尺寸硼原子团簇由准平面

结构向双环管状结构转变的早期预测也得到了实验的证实^[39]. 2012年, Wu等^[40]在片状二维硼原子层构型的基础上提出了多种形式的二维硼原子层, 图4(a)和图4(b)是二维硼片的结构图.

实验中, Feng等^[41]利用分子束外延的方法将单原子硼沉积到Ag(111)表面, 得到了单层硼烯, 图4(c)—(h)为Ag(111)上硼结构的STM图和DFT计算模型. 通过STM研究发现了硼烯的两种单层结构, 这与之之前理论上预测的不同周期三角形晶格(β_{12} 相和 χ_3 相)结构相符, 并且单层硼烯与衬底间的相互作用较弱. 与此同时, 通过暴露氧气实验, 他们发现硼烯的氧化主要发生于边缘, 而其台面无明显变化, 甚至能看到台面上的条纹结构. 这说明单层硼烯具有很好的抗氧化能力, 使得单层硼烯器件在未来具有巨大的应用潜力.

2.5 铪烯

过渡元素具有丰富的多体物理和配位化学性质, 且多种过渡元素含有自旋极化的磁性性质, 其二维蜂窝状结构的实现对于研究过渡元素电子、自旋和催化性质具有重要意义. 过渡金属元素中的铪(Hf)也是半导体科学和技术中最重要的元素之一, 制备出铪的类石墨烯结构对未来电子学的相关研究也极其重要^[42].

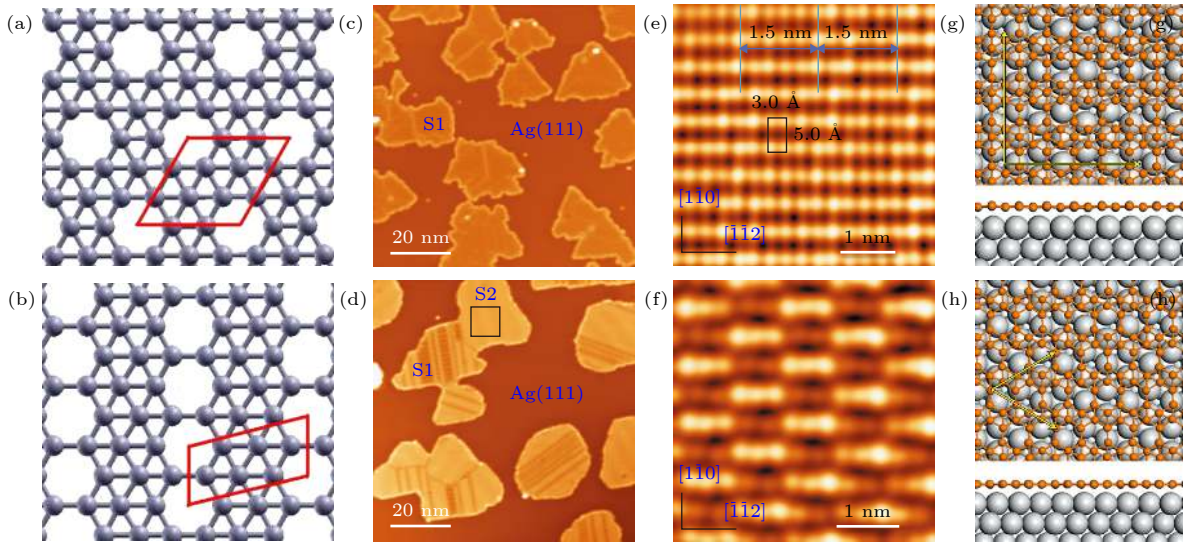


图4 (a), (b)二维硼片结构图^[40]; (c) Ag(111)上硼结构的STM形貌图, 生长期间衬底温度为570 K, 硼岛被标记为S1相; (d) 图4(c)表面经650 K退火后硼片的STM图像, 两种不同的相分别称为S1和S2; (e) S1相的高分辨率STM图像; (f) S2相的高分辨率STM图像; (g) S1相的俯视图和侧视图; (h) S2相的俯视图和侧视图^[41]

Fig. 4. (a) and (b) are two-dimensional boron sheets structure figures^[40]; (c) STM topographic image of boron structures on Ag(111), with a substrate temperature of ~570 K during growth; (d) STM image of boron sheets after annealing the surface in Fig.4(c) to 650 K. The two different phases are labelled "S1" and "S2"; (e) high-resolution STM image of S1 phases; (f) high-resolution STM image of S2 phases; (g) top and side views of the S1 model; (h) top and side views of the S2 model^[41].

2013年, Li等^[43]在 Ir(111) 表面上制备了二维单层过渡金属铪烯. 他们利用电子束蒸发源将金属铪沉积到 Ir(111) 表面, 得到了高度有序的铪烯结构. 通过 STM 和 LEED 表征 (图 5(a)), 确认了单层铪烯具有与石墨烯相同的蜂窝状晶格 (图 5(b)). 第一性原理计算为相邻铪原子之间的定向键合提供了依据, 同时表明铪原子更趋于占据衬底表面晶格的 hcp 位和 fcc 位. 进一步的计算结果还揭示了独立铪的蜂窝状结构具有铁磁性, 磁矩为 $1.46\mu_B$. 计算得到的电荷分布图进一步证实了铪原子二维蜂窝状结构的存在, 图 5(c) 显示了高频蜂窝平面内的总电荷密度, 它揭示了相邻铪原子之间通过 Hf-Hf 键结合的性质, 从而解释了为什么 Hf 不形成与 Ir 一样的三角晶格结构.

这种二维晶体材料是由元素周期表中的 d 区元素组成的, 它的几何结构与石墨烯类似, 但该种二维蜂窝状材料比石墨烯具有更强的自旋轨道耦合作用. 由于过渡金属元素具有丰富的电学、磁学和催化性质, 因此对过渡金属单层的进一步研究是非常有必要的, 这种蜂窝状结构的过渡金属二维体系在纳米材料及其相关领域有良好的应用前景.

2.6 磷 烯

新的二维材料不断涌现, 磷烯这种单元素二维材料也引起了人们的关注. 之前的研究发现, 磷元素在 4.7 K 温度条件下外加高压会出现超导现象^[44], 因此磷的多种相态也受到关注. 作为磷最稳定的同

素异构体——黑磷, 具有层状结构, 其中每一层的结合是通过电子-电子相互关联. 在单层磷烯中, 磷原子与其相邻的 3 个磷原子通过 sp^3 杂化成键, 形成非平面的蜂窝状结构 (图 6(c)).

2014年, Zhang等^[45]制得层状黑磷薄片, 实现了厚度低至几纳米的场效应晶体管. 在室温条件下, 7.5 nm 厚的薄片可实现约 10^5 漏极电流调制, 同时还发现 10 nm 厚的薄片电子迁移率高达 $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 这一结果证明了黑磷薄片在纳米电子器件的应用中具有巨大潜力. 2014年, Ye等^[46]制得 $1.0 \mu\text{m}$ 沟道长度的少层磷烯场效应晶体管显示出 194 mA/mm 的高通电流, 并且空穴场效应迁移率可达 $286 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 2016年, Zhang等^[47]采用原位低温 STM 和 DFT 计算相结合的方法, 以黑磷为前驱体, 利用分子束外延生长技术在 Au(111) 上制备了单层蓝磷 (图 6(a)), 图 6(b) 是沿图 6(a) 中红线的线轮廓谱图. 他们用一个 (4×4) 蓝磷单元解释了生长在 Au(111) 上的单层蓝磷的结构, 与 (5×5) Au(111) 单元相吻合, 并通过理论计算得到了验证. 研究者通过计算表明, 体相黑磷的带隙为 0.3 eV, 单层磷烯的带隙为 2.0 eV, 其带隙大小介于零带隙的石墨烯与大带隙的过渡金属硫化物之间, 图 6(d) 为单层磷烯的能带结构.

磷烯作为单元素二维原子晶体材料, 其独特的原子结构和带隙优势使其在电子学、光学以及热电等方面更具研究意义. 实现大面积、高质量磷烯的制备, 将会使其在电子、光电子器件这一方面得到更进一步的应用.

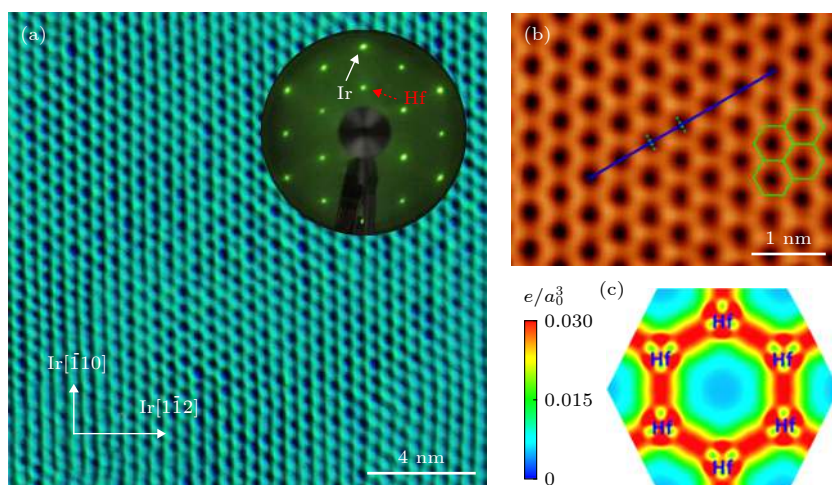


图 5 (a) Ir(111) 表面上铪烯的 STM 图像及 LEED 图; (b) Ir(111) 上铪烯的原子分辨 STM 图像; (c) Ir(111) 衬底上铪平面的电荷分布图^[43]

Fig. 5. (a) STM image and LEED image of hafnium on Ir(111); (b) atomic resolution STM images of hafnium on Ir(111); (c) the 2D charge density in the Hf plane on Ir(111) substrate^[43].

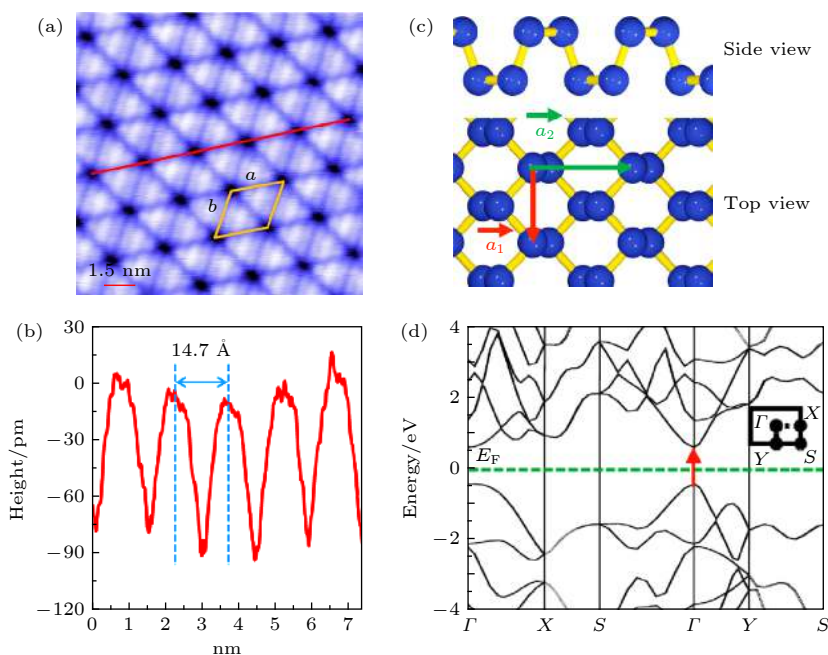


图6 (a) Au(111) 单层磷烯的高分辨率 STM 图像; (b) 沿 (a) 中红线的线轮廓^[47]; (c) 少层磷烯的俯视图和侧视图; (d) DFT 计算得到的单层磷烯的能带结构^[46]

Fig. 6. (a) High-resolution STM image of single layer phosphorus on Au(111); (b) the line profile along the red line in panel (a)^[47]; (c) top and side views of few-layer phosphorene; (d) DFT-calculated band structure of phosphorene monolayer^[46].

2.7 铋烯

铋烯是 V 族类石墨烯二维原子晶体材料, 最令人感兴趣的性质莫过于其较大的能隙 (2.28 eV), 这种大于 2.0 eV 的宽带隙使得铋烯在场效应晶体管和光电子器件领域拥有十分可观的应用潜力^[48]. 与此同时, 铋烯还存在较强的自旋轨道耦合作用, 被预言在应力下会产生拓扑相变, 可应用于量子信息传输和量子计算^[49-51].

Zeng 课题组^[52] 利用液相超声辅助剥离的方法成功制备出高产率、高结晶度的少层铋烯纳米片, 其中最薄的纳米片只有 2 个原子层的厚度. 研究表明, 铋烯在非线性光学领域中作为光限幅材料有着极其优越的性能. 研究人员成功制备出了基于铋烯掺杂的有机硅烷玻璃, 结果表明, 在相同的线性透过率下, 铋烯基有机玻璃器件的光限幅能力要高于石墨烯掺杂的玻璃.

2017 年, Wu 等^[53] 利用分子束外延生长方法成功制备出单层铋烯. 他们在 PdTe₂ 晶体衬底上获得了高质量蜂窝状单层铋烯, 如图 7(a) 所示, 单层铋烯和衬底之间只有微弱的范德瓦耳斯相互作用. 图 7(b) 和图 7(c) 是单层铋烯的大面积 STM 图像及原子分辨 STM 图像. 为了研究单层铋烯在空气中的稳定性, 他们将空气注入存储样品的腔室

中, 对单层铋烯样品进行了测试. 图 7(d) 为 X 射线光电子 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 测量结果, 当铋烯暴露于空气后, Sb 4d 峰的曲线并无变化, 这表示铋烯没有发生化学反应, 进一步证明了单层铋烯在空气中具有很好的化学稳定性. 单层铋烯宽带隙、高迁移率等特点以及其良好的化学稳定性, 使其有望成为电子学应用器件的候选者.

2019 年, Zhu 等^[54] 在 Cu(111) 衬底上制备了单层铋烯 (图 7(e)–(h)), 得到了高质量的具有翘曲结构的单层铋烯岛. 它在费米能级上表现出显著的一维拓扑边缘状态, 又进一步证明了这些拓扑非平凡边缘态是由一个 p 轨道流形作为原子自旋轨道耦合的结果而产生的. 建立的这种单层铋烯作为一类承载拓扑边缘状态的单层材料, 可应用于低功耗电子纳米器件和量子计算.

2.8 铋烯

近年来, 二维层状材料以其独特的结构和性能在各个方面都有着巨大的应用潜力. 其中, 二维层状材料在探索能量转换和储能材料方面具有重要意义. 例如, 铋基二维层状材料作为一种新型的电子、光电、能量转换和存储器件, 具有优异的性能^[55,56]. 铋是一种过渡金属元素, 化学性质与同族的砷、锑类似. 铋在自然界中主要以硫化物和游离金属的形

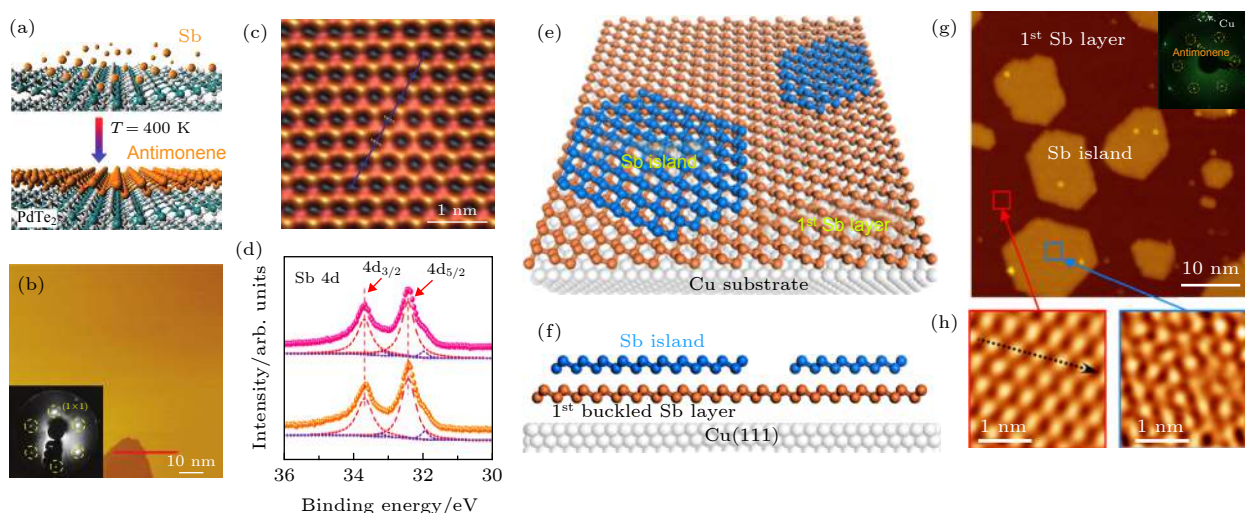


图 7 (a) 二硫化钨 (PdTe_2) 晶体上锑烯生长过程示意图; (b) 大面积锑烯岛在 PdTe_2 上的 STM 图像; (c) 单层锑烯的原子分辨 STM 图像; (d) 样品暴露空气前后的 XPS 测量数据^[53]; (e) Cu(111) 衬底上的翘曲单层锑烯和锑烯纳米岛的结构模型; (f) 图 (e) 的侧视图; (g) Cu(111) 上单层锑烯的大面积 STM 图像和 LEED 图; (h) 第一层翘曲层和岛的原子分辨 STM 图像^[54]

Fig. 7. (a) Schematic of monolayer antimonene formed on PdTe_2 substrate; (b) STM image of large antimonene island on PdTe_2 ; (c) atomic resolution STM image of monolayer antimonene; (d) XPS results before and after sample exposure to air^[53]; (e) the structural model of buck antimonene monolayer and antimonene nanoisland on Cu(111) substrate; (f) side view of panel (e); (g) large-scale STM image and LEED pattern of the antimonene monolayer on Cu(111); (h) atomic resolution STM image of the first buckled layer and island^[54].

式存在. 单质铋有 3 种构型, 分别是三角晶系、面心立方和无定形结构, 三角晶系结构是铋最稳定的结构. 在热电方面, 由于单层铋具有低热导率和大功率因数, 使得单层铋成为潜在的热电材料^[57,58]. Cheng 等^[59] 通过理论计算预测了单层铋在室温下的热电优值 (ZT 值) 高达 2.4, 高于其他铋基块体材料, 并且当温度达到 500 K 时, 单层铋的 ZT 值可达到 4.1.

2012 年, Hirahara 等^[60] 通过角分辨光发射能谱、第一性原理计算和低能电子衍射等手段, 研究了生长在 Bi_2Te_3 上超薄 Bi(111) 薄膜的原子结构和电子结构. 研究过程中, 发现这些 Bi 薄膜受到衬底的影响而产生应变. 因此其能带结构受到影响, 使 Bi 发生拓扑相变.

2017 年, Reis 等^[61] 在半导体 SiC 上生长单层铋烯取得了突破. 如图 8(a) 和图 8(b) 所示, 他们在 SiC(0001) 上合成了蜂窝状结构的铋烯, 图 8(c) 是铋烯在 SiC 上的原子结构模型, 可以看出在衬底上形成了一个 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 蜂窝状结构. 为了确定合成材料的电子结构与铋烯对应, 又进行了 ARPES 测量, 并与 DFT 结果进行了比较, 如图 8(d) 所示. 虽然边缘状态的拓扑特性还有待实验验证, 但是实验证据和理论预测已经为 Bi/SiC 中的量子自旋霍尔效应提供了强有力的支持, 量子自旋霍尔

材料有望在基于自旋电流无间断传输的设备上得到革命性的应用.

3 双元素二维原子晶体材料

3.1 六方氮化硼

六方氮化硼 (h-BN) 具有类似石墨烯的蜂窝状结构, 六元环中氮原子与硼原子交替排列, 如图 9(a) 所示. h-BN 与石墨烯有等电子结构, 二者的晶格常数非常接近, 由于二者结构的相似性, 通常称单层 h-BN 为“白色石墨烯”. 与石墨烯不同的是, 石墨烯具有非极性的 C—C 键, 而 h-BN 具有高度极性的 B—N 键, 这两种材料的最佳堆垛方式不同, 但两种材料的层间距几乎相同^[62]. 在六方氮化硼的每一层中, 硼和氮原子都由强共价键结合, 而层与层之间则由弱范德瓦耳斯力结合在一起. 因此, h-BN 薄膜可以通过机械剥离的方法从体相中剥离出来. 研究者还通过溶液剥离以及化学气相沉积的方法成功制备了高质量的 h-BN 薄膜^[63]. 石墨烯是零带隙半金属, 而 h-BN 是一种具有 6 eV 带隙的绝缘体, 通常用作平面绝缘基板或隧道介电层, 由于其特殊的化学性质和电子结构, h-BN 还可以应用于紫外发光器和透明薄膜^[64].

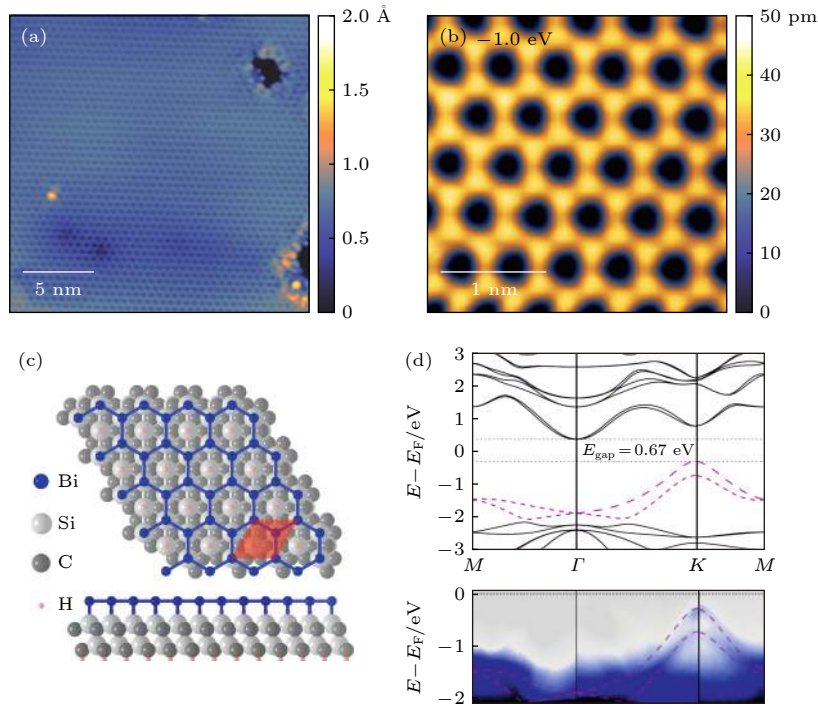


图 8 (a) SiC (0001) 表面单层铋烯的 STM 图; (b) 占据态下高分辨 STM 图; (c) 铋烯在 SiC (0001) 上的结构模型; (d) 基于模型 (c) 计算得到的能带图和 ARPES 测量到的能带结构^[61]

Fig. 8. (a) STM image of bismuthene on SiC (0001); (b) high resolution STM image for occupied states; (c) bismuthene on SiC(0001) structural model; (d) theoretical band structure and ARPES measurements^[61].

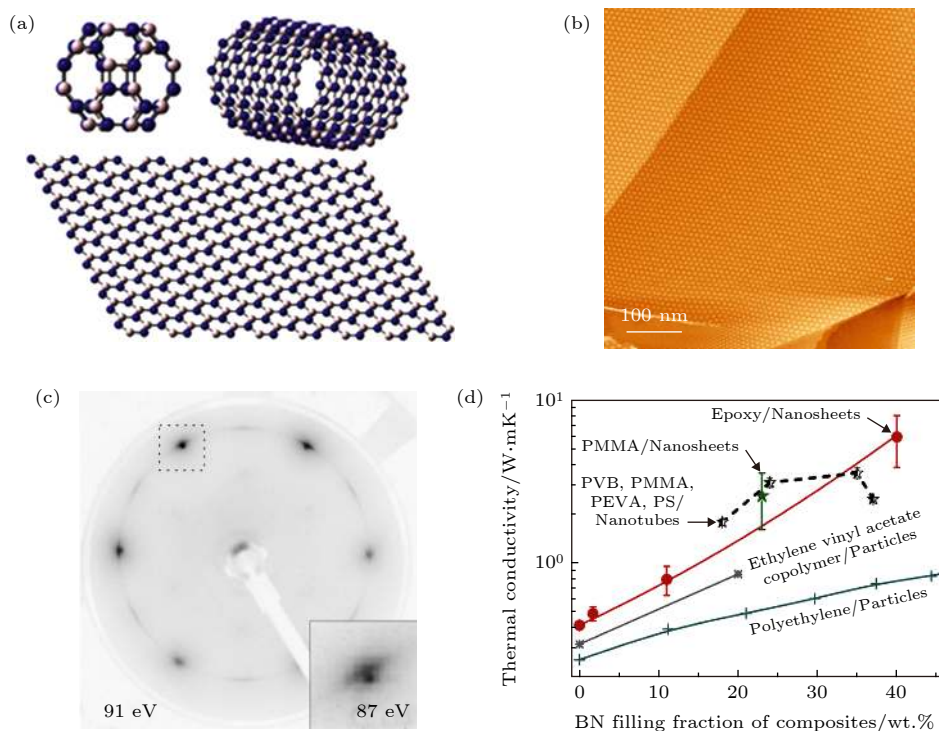


图 9 (a) h-BN 纳米材料的结构模型; (b) Cu (111) 上单层 h-BN 的 STM 图像; (c) 室温下单层 h-BN/Cu (111) 的对比 LEED 图^[70]; (d) 利用 BN 粒子、纳米管和纳米片制备聚合物复合材料的热导率^[71]

Fig. 9. (a) Structural model of h-BN nanomaterials; (b) STM image of single layer h-BN on Cu (111); (c) contrast-inverted LEED pattern of a single layer h-BN/Cu (111) recorded at room temperature^[70]; (d) thermal conductivity of polymeric composites using BN particles, nanotubes and nanosheets^[71].

在各种过渡金属衬底上生长的二维 h-BN 具有惰性、高机械强度等与石墨烯互补的优异性能, 引发了研究者的极大兴趣. h-BN 单层与石墨烯的结构相似性反映在 1.6% 的晶格失配中^[65], 因此其适用于垂直堆叠的范德瓦耳斯异质结构和杂化原子平坦层等相关应用. 此外, 单层 h-BN 可作为模板来控制原子、分子和纳米结构的自旋. 研究预测, 金属衬底上的 h-BN 层有望成为氧化还原反应的催化剂, 根据 h-BN 与金属衬底的相互作用, 可以将 h-BN 的黏附力分为强黏附力 (例如在 Rh(111), Ni(111) 和 Ir(111) 表面) 和弱黏附力 (Pt(111), Cu(111) 和 Ag(111) 表面)^[66–69]. Cu(111) 是一个特别有趣的衬底, 它具有较小的晶格失配且与 h-BN 相互作用也比较弱. 2017 年, Schwarz 等^[70] 对 Cu(111) 上 sp^2 键合的层状 h-BN 进行了定量结构测定. 通过 STM(图 9(b)) 和 LEED(图 9(c)) 等表征手段阐明了其横向结构, 得出 h-BN 与 Cu(111) 的外延生长关系.

功能化的单层氮化硼已经成为应用最广泛的材料之一, 例如: 氮化硼可以取代传统的 SiO_2 作为石墨烯电学器件的衬底, 氮化硼与 SiO_2 相比表面没有悬挂键, 可以提高石墨烯的迁移率. 另外, 单层氮化硼可以用来做抗氧化剂、润滑剂、疏水图层、绝缘导热材料(图 9(d)) 和深紫外发光材料等^[71].

3.2 二硫化钼

过渡金属二硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDC) 二维原子晶体材料一直吸引着研究者的目光, 二硫化钼 (MoS_2) 是最典型的 TMDC 之一, 并且关于 MoS_2 的研究也是最多的^[72]. MoS_2 是一种直接带隙半导体材料, 也是石墨烯在柔性和透明衬底上构建数字电路的潜在补充物. 近年来, 层状 MoS_2 在各种基础电子元件中得到了广泛的应用, 如场效应晶体管 (field effect transistor, FET)、传感器和光电探测器^[73]. 到目前为止, MoS_2 在能量转换、储能、析氢反应等领域均取得了进展.

2011 年, Radisavljevic 等^[74] 成功制备了以单层 MoS_2 作为导电沟道, HfO_2 作为栅绝缘体的场效应晶体管. 这种场效应晶体管在室温条件下的电流开/关比高达 1×10^8 , 并且具有 $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的迁移率, 可与硅薄膜或石墨烯纳米带相媲美. 作为一种薄而透明的半导体材料, 单层 MoS_2 为介观

物理、光电和能量收集等领域也提供了许多新的机会.

2014 年, Sørensen 等^[75] 利用分子束外延生长的方法在 Au(111) 表面构筑了单层 MoS_2 . 如图 10(a) 和图 10(b) 所示, MoS_2 外延生长在 Au(111) 表面, 并且呈现了规则有序的摩尔周期结构. 与具有二维层状结构的石墨烯不同, 类石墨烯 MoS_2 具有特殊的能带结构, 由于量子限域效应, TMDC 材料的电学能隙会随着层数的减少而增加. 相比于石墨烯的零带隙, 体相 MoS_2 的价带最大值在 Γ 点, 导带最小值在 Γ - K 对称线的中间点, 能隙为 1.3 eV. 当将其逐渐减少至一层时, MoS_2 的价带最大值和导带最小值都移动到了 K 点, 能隙增加到 1.8 eV^[76], 如从间接能隙到直接能隙的转变有助于提高光吸收 (发射) 效率和形成有效的电子空穴对, 使单层 MoS_2 适用于超敏感的光探测器件(图 10(d))^[77].

研究表明^[78], 单层 MoS_2 较于石墨烯的一个明显缺点是载流子迁移率低很多, 而迁移率降低的主要原因是 MoS_2 内部结构缺陷的高度集中. 由此可见, 单层 MoS_2 本征结构的缺陷类型和浓度以及空间分布对其电子性质至关重要. 缺陷不仅在电子器件应用中起着极其重要的作用, 还影响着材料的力学、光学及催化性能. 因此, 对于单层 MoS_2 的固有缺陷还应有进一步研究, 充分发挥其在光电器件应用方面的优势.

3.3 二硒化钼

在 TMDC 材料的大家族中, 另一个被广泛研究的是单层二硒化钼 ($MoSe_2$). 与 MoS_2 相比, 单层的 $MoSe_2$ 有很多特有的优异性质, 例如: 单层 $MoSe_2$ 具有更窄的直接带隙, 可以用作光电化学电池和单结太阳能电池材料等^[79–81]. $MoSe_2$ 具有“三明治”结构, 每个 Mo 原子与周围 6 个 Se 原子成键(图 11(a)). 单层 $MoSe_2$ 有更强的自旋轨道相互作用, 其价带顶由自旋轨道耦合引起的能带劈裂约为 180 meV, 这使得 $MoSe_2$ 更适用于自旋相关的电学器件^[81].

Lu 等^[82] 在制备 $MoSe_2$ 过程中, 先用分子蒸发源将 Se 原子沉积到干净的 Au(111) 单晶表面. 之后用金属蒸发源将 Mo 原子沉积到已有 Se 覆盖的 Au(111) 表面. 通过 STM 扫描, 得到了单层 $MoSe_2$ 表面的原子分辨图像, 如图 11(c) 所示. $MoSe_2$ 表面存在周期为 23 Å 的摩尔条纹和周期为 3.29 Å 的

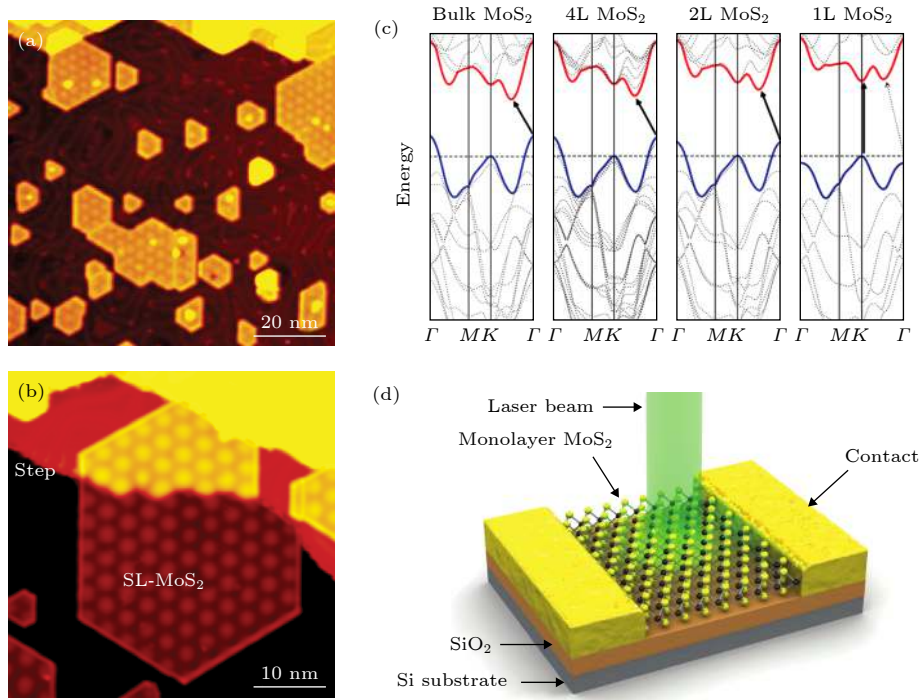


图 10 (a) Au(111) 表面 MoS₂ 单层岛的大规模 STM 图像; (b) 单个六边形 MoS₂ 岛横跨单个 Au(111) 台阶的 STM 图像^[75]; (c) MoS₂ 从块体到单层能带带隙的转变^[76]; (d) 单层 MoS₂ 光电晶体管原理图^[77]

Fig. 10. (a) Large-scale STM image of MoS₂ single-layer islands on the Au(111) surface; (b) STM image of a single MoS₂ island with a hexagon shape crossing a single Au(111) step^[75]; (c) bandgap transition of MoS₂^[76] from bulk to monolayer; (d) schematic of monolayer MoS₂ photodetector^[77].

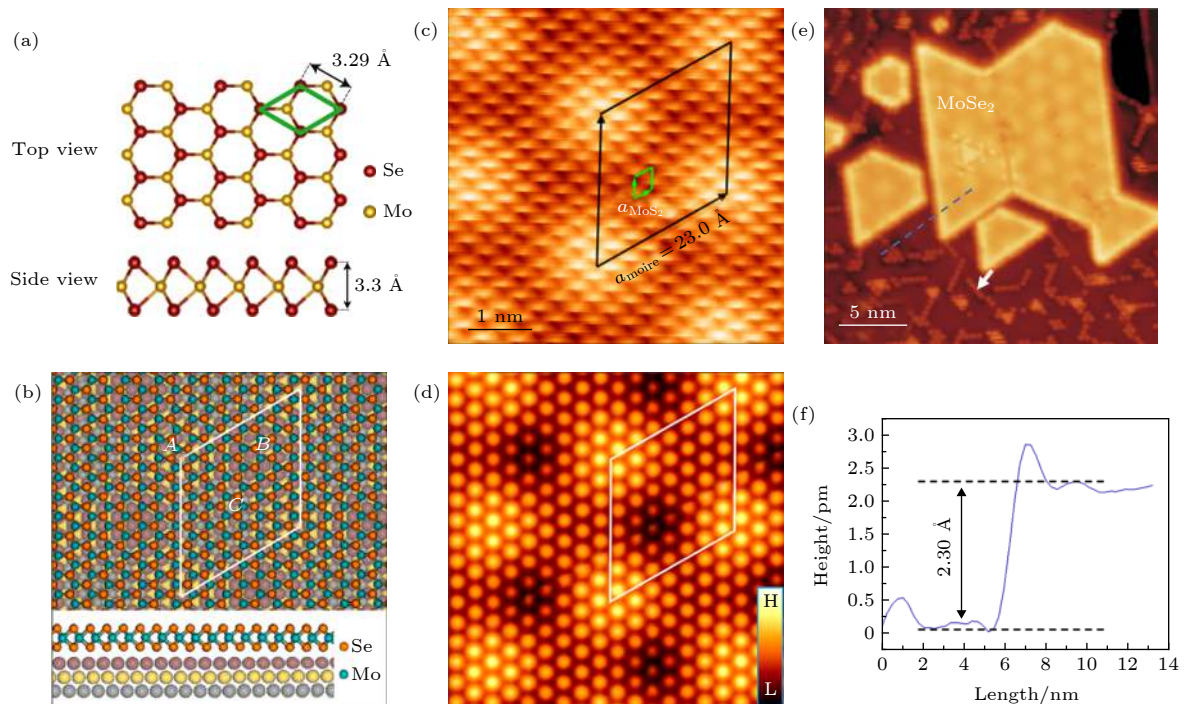


图 11 (a) 单层 MoSe₂ 的结构示意图^[80]; (b) DFT 优化得到的 Au(111) 表面单层 MoSe₂ 原子结构; (c) 单层 MoSe₂ 的原子分辨图像; (d) 基于 (b) 中优化结构的 STM 模拟图; (e) Au(111) 上单层 MoSe₂ 岛的 STM 图像^[83]; (f) 图 (e) 中蓝色虚线标示的 MoSe₂ 岛的高度轮廓图

Fig. 11. (a) Structural model of monolayer MoSe₂^[80]; (b) DFT optimized monolayer MoSe₂ atomic model on Au(111) surface; (c) atomic resolution STM image of monolayer MoSe₂; (d) theoretical simulated STM image based on the calculated structure in (b); (e) STM image of singlelayer MoSe₂ islands on Au(111) substrate^[83]; (f) height profile of MoSe₂ islands marked by a dashed blue line in (e).

原子分辨. 值得注意的是, MoSe₂ 晶格取向与摩尔条纹晶格取向一致, 并且摩尔条纹的周期是 MoSe₂ 晶格周期的 7 倍, 是 Au(111) 晶格常数的 8 倍, 所以观测到的是 (7 × 7) 的 MoSe₂ 超晶胞放置在 (8 × 8) 的 Au(111) 单元上的 STM 图像. 为了获得 Au(111) 上单层 MoSe₂ 原子结构的详细信息, 他们进行了 DFT 计算, 图 11(b) 是充分优化后的 MoSe₂/Au(111) 原子构型^[83], 基于优化结构又进行了 STM 模拟 (图 11(d)). 在俯视图中, MoSe₂ 晶格取向与衬底 Au(111) 晶格取向平行, 这与实验结果非常吻合. 图 11(c) 给出的单层 MoSe₂ 的高度为 6.1 Å. 这个高度比实验中测量高度 (2.3 Å) 大了很多 (图 11(f)), 主要原因是 MoSe₂ 为半导体, 而 Au(111) 为金属.

研究者根据光致发光原理, 测量确定单层 MoSe₂ 有 1.55 eV 的直接带隙, 具有良好的热稳定性^[84]. 由于从体极限间接带隙到量子极限直接带隙的交叉, 使得光致发光峰的强度从少层到单层显著增强, 这与 MoS₂ 的行为类似. 更有趣的是, 单层 MoSe₂ 的电学能带为 1.86 eV, 恰好在可见光波长范围内, 这使得单层 MoSe₂ 在光催化和太阳能电池等领域具有广阔的应用前景.

3.4 二硒化铂

二硒化铂 (PtSe₂) 作为一种新型 TMDC 材料, 其单层材料以高迁移率和宽带隙的特性成为了近年来新兴的研究热点^[85]. 与 MoS₂ 等拥有蜂窝状结构的 TMDC 材料不同, 单层 PtSe₂ 具有典型的 CdI₂ 结构. 体相 PtSe₂ 是一种半金属, 它具有“II 型”外尔费米子, 而单层 PtSe₂ 是一种典型的半导体, 带隙约为 1.20—2.10 eV. 由此可见, PtSe₂ 的电学性质可以通过层数来调节^[86]. 此外, 单层 PtSe₂ 还显示出优异的光催化性能, 明显优于传统的 PtSe₂ 纳米晶体, 非常适合新型光电、催化等方面的应用^[87].

单层 PtSe₂ 已经成功地在 Pt 表面上外延生长, 不同于其他由金属和硫族元素前驱体共沉积合成的 TMDC, 单层 PtSe₂ 可以通过在 Pt(111) 衬底上直接硒化形成. 2015 年, Wang 等^[88] 在实验上成功制备了单层 PtSe₂, 如图 12(a) 所示, 他们在 Pt(111) 单晶表面, 利用“衬底直接硒化法”外延生长了大面积、高质量的新型二维 TMDCs 材料——PtSe₂. 通过 STM 和扫描透射电子显微镜 (scanning

transmission electron microscope, STEM) 表征, 结合理论计算确定了所制备的 PtSe₂ 材料是具有单原子层厚度的 1T 结构. 为了研究 PtSe₂ 薄膜的原子结构, 他们进行了 STM 表征. 图 12(c) 是 Pt(111) 上 PtSe₂ 薄膜的大面积 STM 图像, 图中可以清晰地看到有序的摩尔条纹结构. 这种摩尔条纹的周期约为 11.1 Å, 是 Pt(111) 晶格常数的 4 倍. 图 12(d) 显示了图 12(c) 中白色正方形所示区域的原子分辨图像, 平均晶格常数 $a_1 = 3.7 \text{ \AA}$, 这与体相 PtSe₂(0001) 基面中 Se 原子的原子间距完全一致, 由此认为图 12(d) 中的六边形突起是 PtSe₂ 薄膜最上层的 Se 原子. 建立关于 PtSe₂ 晶格的规则 (3 × 3) 摩尔超结构, 周期 $b_1 = 3a_1 \cong 11.1 \text{ \AA}$ (白色菱形标记). 摩尔条纹的取向与 PtSe₂ 晶格方向一致, 这与 LEED 观测结果吻合 (图 12(b)), 其中 (3 × 3) 超晶格的衍射点与 PtSe₂ 晶格的衍射点一致. 结合 STM 和 LEED 的测量结果, 可以将这种摩尔条纹结构解释为 (3 × 3)PtSe₂ 超晶胞位于 (4 × 4)Pt(111) 原子上.

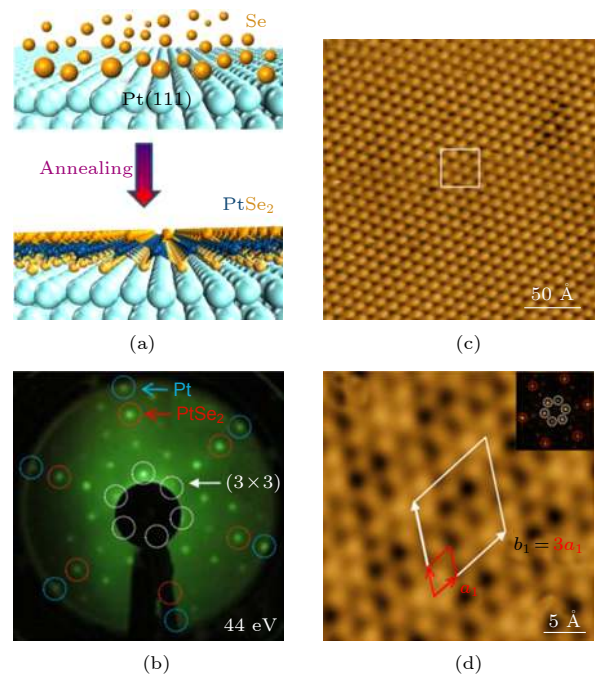


图 12 (a) 利用直接硒化的 Pt(111) 表面生长单层 PtSe₂ 的示意图; (b) Pt(111) 表面形成 PtSe₂ 薄膜的 LEED 图; (c) 具有摩尔条纹 PtSe₂ 薄膜的大面积 STM 图; (d) 单层 PtSe₂ 的原子分辨 STM 图^[88].

Fig. 12. (a) Schematic of the fabrication of PtSe₂ thin films by a single step of direct selenization of a Pt(111) substrate; (b) LEED pattern of a PtSe₂ film formed on the Pt(111) substrate; (c) large-scale STM image shows the Moiré pattern of PtSe₂ thin film on Pt(111); (d) atomic resolution STM image of single layer PtSe₂^[88].

3.5 二硒化镍

二硒化镍 (NiSe_2) 天然存在于硒铜镍矿和直硒镍矿这两种物质中, 与大部分具有层状结构的 TMDC 材料不同, 一些含 Fe, Co, Ni 元素的 TMDC 材料在其体相材料中表现为黄铁矿型立方结构^[89], 由于其结构的特殊性, 这类二维材料的研究则相对较少. NiSe_2 是一种泡利顺磁金属 (paramagnetic metal, PM)^[90], 电阻率低于 $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$, 这种高导电率材料适用于锂电池的储能材料. 2006 年, Fu 课题组^[91] 首次尝试用脉冲激光沉积法制备 NiSe_2 薄膜, 采用恒电流循环法、循环伏安法、X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 等方法对 NiSe_2 薄膜的电化学行为、结构、组成和形貌进行了表征. 研究表明 NiSe_2 薄膜电极具有很高的充放电容量及循环能力, 是未来可充电锂电池的理想材料之一.

近年来, 理论研究发现单层 NiSe_2 可以以层状结构存在, 可能具有 1T 或 1H 结构, 并且具有不同

的电子特性^[92], 图 13(b) 可以看出 1T 结构与 1H 结构能量相差 0.5 eV 左右, 所以更加稳定, 并且表现出很好的催化效率. 2017 年, Shao 等^[93] 利用生长单层 PtSe_2 材料类似的“衬底直接硒化法”, 成功制备了大面积、高质量的 NiSe_2 二维材料. 如图 13(a) 所示, “衬底直接硒化法”中 Ni(111) 单晶不仅作为材料生长的衬底, 同时还提供了 Ni 原子, 通过一步反应即可完成 NiSe_2 外延生长. 图 13(c) 为样品典型的大面积 STM 图像, 可以看出样品表面的 NiSe_2 薄膜均匀生长, 缺陷和杂质吸附都很少. 图 13(d) 是图 13(c) 白色区域的放大图, 该图可以看到清晰且长程有序的六角对称摩尔图案.

由于镍的成本较低且在地球的丰度大, NiSe_2 已被用作染料敏化太阳能电池的无铂对电极^[94]. NiSe_2 材料作为一种价格低廉、储量丰富的催化剂, 在水解等应用方面具有很大的潜力^[95–97]. 近几年发现, NiSe_2 纳米颗粒表现出极高的电催化和光催化效率, 研究者应深入探索 NiSe_2 的各种优异性能, 使二维 NiSe_2 材料应用前景更加广阔.

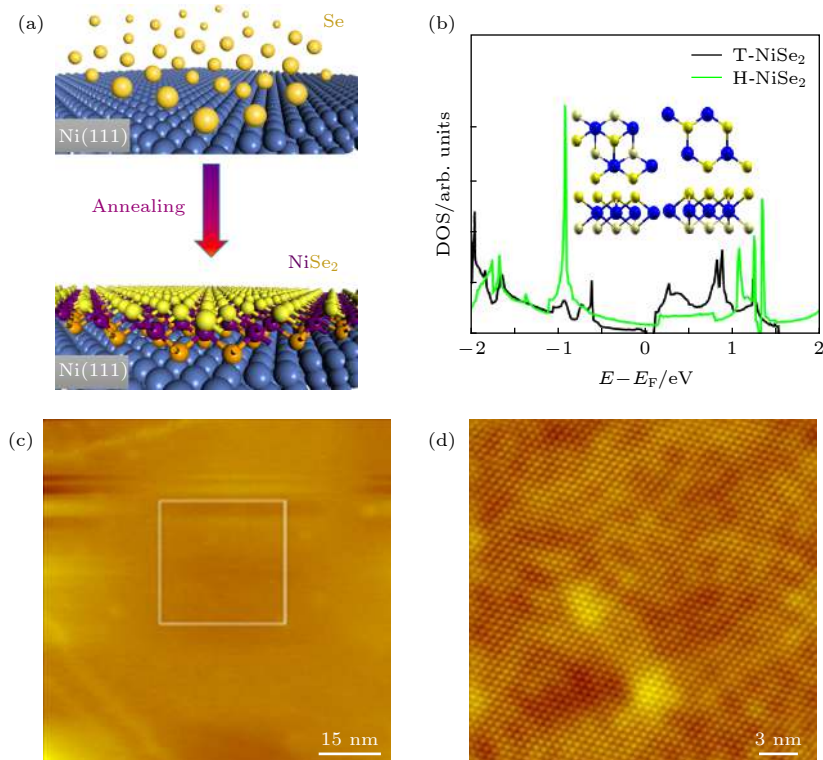


图 13 (a) NiSe_2 薄膜的生长过程示意图; (b) 层状 NiSe_2 材料具有 T 和 H 两种构型^[92]; (c) 大面积 NiSe_2 的 STM 图像和 (d) 摩尔结构 STM 图像^[93]

Fig. 13. (a) Schematic of the fabrication process of NiSe_2 thin films; (b) NiSe_2 layer has two configurations of T and H^[92]; large-scale STM image (c) and Moiré pattern (d) of the 2D NiSe_2 film^[93].

3.6 二硒化钨

在 TMDC 晶体中, 二硒化钨 (WSe_2) 由于其体相晶体的易合成性和可调掺杂性而成为研究最广泛的材料之一. 图 14(a) 为单层 WSe_2 晶体结构示意图, WSe_2 是由 Se—W—Se 构成的层状结构, 层内通过强共价键结合, 层间则是通过范德华力结合. 由于其层间结合能力弱, 所以可以通过机械剥离方法制备单层 WSe_2 . 研究发现, 单层 WSe_2 是首个可同时拥有 p 型和 n 型导电特性的 TMDC 材料^[98,99].

现已报道了制备原子级厚度 WSe_2 纳米薄片的多种方法, 包括机械剥离法、化学剥离法、化学气相沉积法和超声法. 尽管机械剥离法的规模有限, 但它仍然是制备原子层厚度二维层状纳米薄片的一种强有力的方法, 可用于研究其固有的厚度相关特性. 2015 年, Liu 等^[100] 提出了通过分子束外延生长的方法制备了单层和双层 WSe_2 , 结果显示无畴边界缺陷的原子平面外膜, 图 14(b) 为近距离的原子分辨 STM 图像. 通过扫描隧道谱 (scanning tunnelling spectroscopy, STS) 对同一样品的单层和双层 WSe_2 畴进行测量, 发现随着厚度从单层增加到双层, 带隙逐渐缩小, 而且在单层和双层畴边

界上存在带弯曲效应, 这种带弯曲现象似乎是由双层 WSe_2 岛的边缘状态决定的. 第一性原理计算表明接触金属的 d 轨道有利于与单层 WSe_2 形成低的接触势垒, 势垒高度较低且势垒宽度较窄. 单层 WSe_2 是直接带隙半导体 (图 14(c)), 其激子复合效率很高, 图 14(d) 是 WSe_2 /石墨烯光致发光光谱, 可以清楚看到在 754 nm 附近有很强的发光效应^[101].

2018 年, Chen 等^[102] 成功地在双层石墨烯上生长具有 $1\text{T}'$ 结构的准独立单层 WSe_2 , 其 $1\text{T}'$ 结构 (图 14(e)) 不存在于 WSe_2 的体相结构中. 他们利用 ARPES 和 STM/STS, 观察到 $1\text{T}'$ 层中有 129 meV 的能带 (图 14(g)) 和靠近层边界的能带边缘态结构. 二维拓扑绝缘体是基于量子自旋霍尔效应的低损耗自旋电子学器件的理想平台, 但现有的实验证明这种适合室温条件下大带隙体系的应用是不易实现的. 与剥落材料不同, 通过分子束外延生长的 $1\text{T}'$ WSe_2 薄膜应该很容易应用于大规模的器件制造, 如拓扑场效应晶体管. 成功制备的 $1\text{T}'$ WSe_2 薄膜扩充了大带隙量子自旋霍尔效应材料家族, 并激发了对新型量子自旋霍尔效应体系的进一步探索.

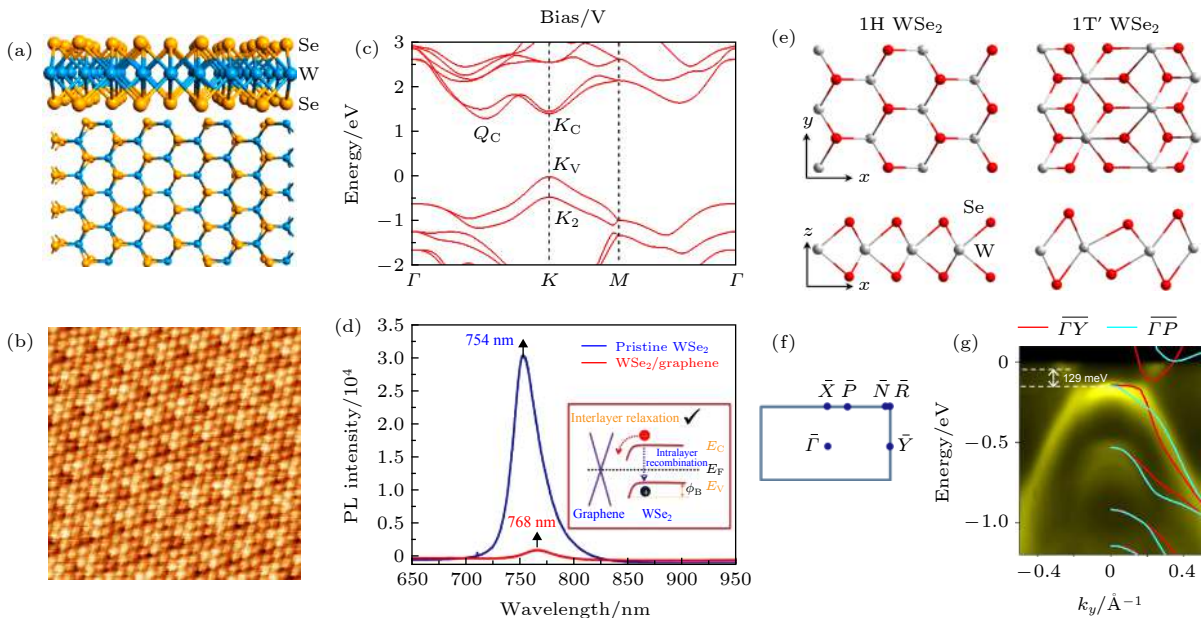


图 14 (a) 单层 WSe_2 晶体结构示意图^[98]; (b) WSe_2 薄膜的原子分辨 STM 图像 ($75 \text{ nm} \times 75 \text{ nm}$); (c) 单层 WSe_2 的理论能带结构^[100]; (d) WSe_2 /石墨烯异质结构光致发光光谱^[101]; (e) 单层 WSe_2 1H 相和 $1\text{T}'$ 相的原子结构; (f) 对应的具有高对称点标记的二维布里渊区; (g) 沿 ΓY 方向的 ARPES 图谱^[102]

Fig. 14. (a) Schematic of the crystal structure of monolayer WSe_2 ^[98]; (b) atomic resolution STM image ($75 \text{ nm} \times 75 \text{ nm}$) of WSe_2 film; (c) theoretical band structures of monolayer WSe_2 ^[100]; (d) photoluminescence of WSe_2 /Graphene heterostructure^[101]; (e) atomic structure of single layer 1H and $1\text{T}'$ WSe_2 ; (f) corresponding 2D Brillouin zones with high symmetry points labeled; (g) ARPES map along ΓY ^[102].

3.7 二硒化钒

二维磁性材料在实现自旋电子器件微型化、功能最大化和大面积集成等领域极具有极大潜力^[103,104], 如何获得高质量的单层 VSe_2 是该方向的研究重点和难点之一. VSe_2 具有典型的“三明治” T 相结构. 具体来说, 单层 VSe_2 具有二维铁磁性、超高导电性、优良的电催化性能和电荷密度波^[103–106]. 一维图案的 VSe_2 可以在一个较低的样品温度 (250 °C), 通过引入 Se 原子从而转换到原始均匀单层 VSe_2 . 一维的结构模式已被 STM 和原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 结合 DFT 计算证实, 揭示了在单层 VSe_2 中的一维图案是由缺硒线性缺陷所导致的.

Liu 等^[107] 在超高真空环境中, 采用 Se 和 V 原子共蒸发的方法 (图 15(a)), 成功在 HOPG 衬底上制备了均质单层 VSe_2 , 为 HOPG 上 VSe_2 的结构模型. 进一步对中间态进行 STM 表征, 揭示了从均匀单层 VSe_2 到一维图案的单层 VSe_2 转变过程. 当 VSe_2 样品退火后, 会产生缺硒的线性缺陷, 且数量会增加. 这些线性缺陷的密度最终达到极限, 形成一维结构的周期排列. 图 15(c) 显示了均质

单层 VSe_2 和一维图案的单层 VSe_2 之间可逆转换的实验过程的示意图. 借助 STM 技术, 他们对生长的单层 VSe_2 原子排布结构进行了研究, 图 15(f) 为一维图案的单层 VSe_2 的 AFM 图像、原子分辨 STM 图像、模拟 STM 图像与结构模型. 理论预测单层 VSe_2 存在磁性^[109], 计算显示单层 VSe_2 费米能级附近存在两个自旋反转导致的特征峰. Liu 等对 HOPG 表面制备的单层 VSe_2 进行了 STS 测量, 发现在 -0.28 eV 和 0.23 eV 这两个位置存在特征峰, 并且与理论预测特征峰位置一致, 进而在实验上首次证明了单层 VSe_2 的磁性. 该工作提供了一种制备高质量单层 VSe_2 的方法, 也提供了一种探索二维磁性材料的新思路, 即利用 STS 结合理论计算的特征峰来研究二维材料的磁性. 这是一种原位磁性研究的方法, 其特点是样品的生长和物性测量在同一套超高真空设备中完成, 不需要把样品转移到别的测量系统, 避免了杂质吸附等其他因素对磁性的影响, 为二维材料磁性的研究提供了参考. 单层 VSe_2 作为过渡金属二硫化物中的二维磁性材料, 拓展了二维材料的研究, 在未来自旋电子器件等领域具有潜在的应用前景.

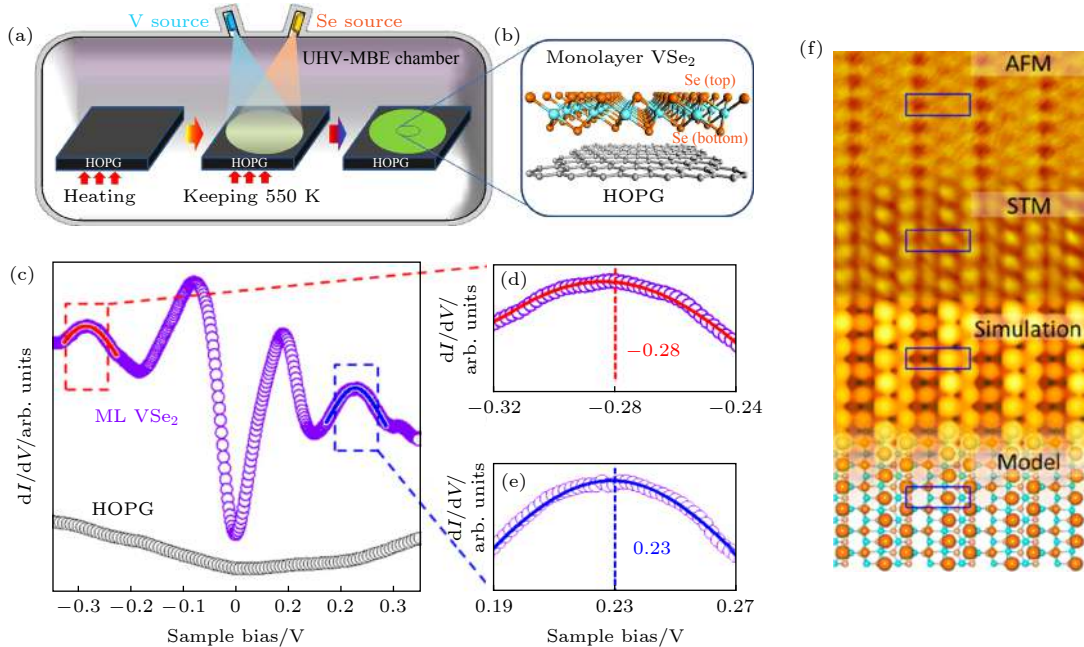


图 15 (a) 在 HOPG 衬底上形成的单层 VSe_2 ; (b) HOPG 上 VSe_2 的结构模型; (c) 在 VSe_2 岛上与衬底上测量得到的 dI/dV 谱; (d), (e) 图 (c) 中标记的两个峰的高斯分布, 峰值位置分别为 -0.28 V 和 0.23 V^[107]; (f) 一维图案的单层 VSe_2 的 AFM 图像、原子分辨 STM 图像、模拟 STM 图像与结构模型^[108]

Fig. 15. (a) Monolayer VSe_2 formed on HOPG substrate; (b) schematic of the fabrication process; (c) dI/dV spectra measured on the VSe_2 island and the substrate; (d), (e) Gaussian-fitting of the two peaks marked in (c), the peak positions are -0.28 V and 0.23 V, respectively^[107]; (f) AFM attractive-force image, atomic resolution STM image, simulated STM image, and structural model of 1D-patterned ML VSe_2 match each other^[108].

3.8 硒化铜

二维过渡金属二硫化物以其优异性能在光电、催化、新能源和传感器等领域展现出巨大应用潜能. 与层状结构的过渡金属二硫化物不同, 过渡金属单硫化物的体相都是非层状结构. 因此, 制备单层过渡金属单硫化物较为困难, 关于其物性研究也鲜有报道. 直到 2017 年, Lin 等^[110]将硒原子沉积到 Cu(111) 单晶表面, 首次成功地构筑了单层过渡金属单硫化物——硒化铜 (CuSe). 单层 CuSe 具有类石墨烯的蜂窝状结构, 六元环中硒原子与铜原子交替排列, 如图 16(a). 与此同时, 为了释放 CuSe 与 Cu(111) 衬底由于晶格失配产生的应力, 单层 CuSe 表面形成了六角排列的周期纳米孔洞结构. 孔洞的形状是边长为 1 nm 的等边三角形. 此外由于晶格对称性, 三角形纳米孔洞具有两种取向, 并且两种取向孔洞的连接处存在平行四边形的孔洞边界, 如图 16(b) 和图 16(c). DFT 计算发现, CuSe 表面三角形孔洞是由于周期性地缺失 3 个相邻的 CuSe 六元环形成的, 即缺失 7 个 Cu 原子和 6 个 Se 原子.

一般来讲, 二维原子晶体材料需要进行功能化或图案化才可能实现进一步的应用^[111,112]. 例如, 在半导体产业中, 半导体材料需要先利用光刻技术图案化, 再进行电子掺杂或空穴掺杂, 进而形成 p-n 结和晶体管等. 二维原子晶体材料的功能化可以通

过多种方式实现, 例如, 将分子或原子沉积到二维原子晶体材料表面实现掺杂, 或者引入另一种二维原子晶体材料构建叠层结构等. CuSe 表面存在纳米尺度自然图案化的三角形孔洞结构, 利用这种天然存在的模板, 研究者们实现了二维材料表面的功能化. 他们将铁原子 (Fe) 和酞菁铁分子 (FePc) 分别沉积到单层 CuSe 表面, 发现 Fe 原子仅吸附在三角形孔洞内部形成 $Fe_{13}Se_7$ 团簇, FePc 分子则会选择性吸附在非孔洞区域, 如图 16(d) 和图 16(e) 所示. 这种原子或分子的选择性吸附, 预示着单层 CuSe 二维原子晶体材料潜在功能化应用前景.

相比于具有三角形孔洞结构的 CuSe, Gao 等^[113]通过控制 Se 原子的添加量, 成功地构筑了具有一维摩尔条纹的单层 CuSe 二维原子晶体材料, 如图 17(a) 所示. STM 和 LEED 结果显示, 该单层硒化铜呈现稍有扭曲的蜂窝状结构, 硒化铜的蜂窝状结构沿着 Cu(111) 高对称方向拉伸, 与衬底形成了一维摩尔条纹. 详细的结构表征发现, CuSe 3 个高对称方向的晶格参数显著不同, 其中在平行于一维摩尔条纹方向 CuSe 的晶格明显大于其他两个方向, 因此形成了一维摩尔条纹结构. 此外, DFT 计算发现平面蜂窝状结构的单层 CuSe 可以稳定存在 (图 17(b)), 并且在费米面附近具有受镜面对称保护的围绕着 Γ 点的两个闭合的狄拉克 Nodal-line 费米子. 构成这两个闭合的狄拉克 Nodal-line

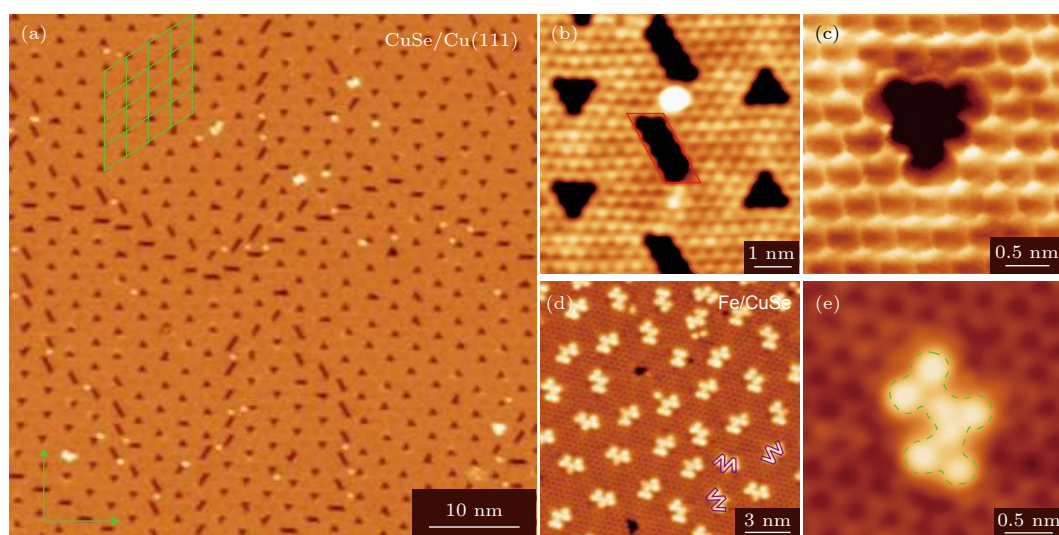


图 16 (a) 单层 CuSe 二维材料的大面积、高质量 STM 图像; (b) 两种取向相反的三角形孔洞和边界处平行四边形孔洞; (c) 单个三角形孔洞的高分辨图像; (d) 和 (e) CuSe 表面 Fe 原子选择性吸附的 STM 图像^[110]

Fig. 16. (a) Large area and high quality STM image of single layer CuSe; (b) two kinds of triangle holes with opposite orientation and parallelogram holes at boundary; (c) a high resolution STM image of single triangle hole; (d) and (e) STM image of Fe atoms selective adsorption on CuSe surface^[110].

的 3 条能带中, 2 条开口向下的能带和 1 条开口向上的能带分别由硒化铜的平面内轨道 (Se p_x/p_y 和 Cu $d_{xy}/d_{x^2-y^2}$) 和平面外轨道 (Se p_z 和 Cu d_{xz}/d_{yz}) 贡献, 如图 17(c) 和图 17(d). 但是由于单层 CuSe 与 Cu 衬底间的耦合太强, 使得构成狄拉克 Nodal-line 的由平面外轨道贡献的开口向上的特征能带消失, 这与 ARPES 测量结果符合. 另外, 他们通过第一性原理计算研究了弱耦合衬底石墨烯上的单层硒化铜的电子结构. 结果证实, 弱耦合衬底上的单层硒化铜的拓扑性质可以被很好的保持下来, 是研究二维狄拉克 Nodal-line 拓扑物性的新平台.

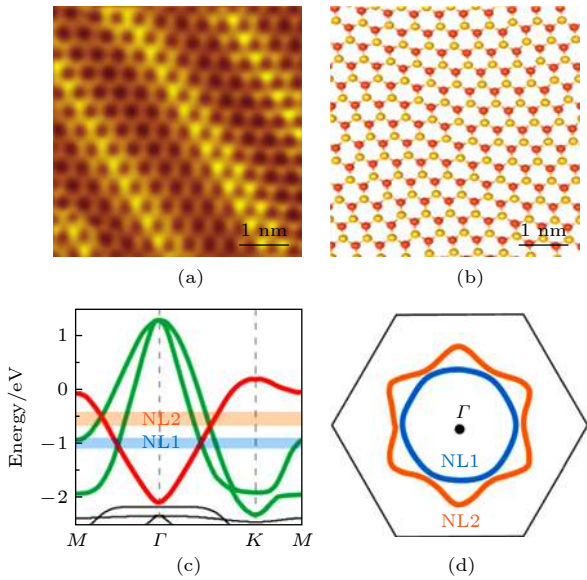


图 17 (a) 具有一维摩尔条纹结构单层 CuSe 的高分辨 STM 图像; (b) 自由单层 CuSe 的原子结构模型图; (c), (d) 单层 CuSe 的能带结构^[113]

Fig. 17. (a) High resolution STM image of monolayer CuSe with 1 D moiré pattern; (b) atomic structure model of free monolayer CuSe; (c), (d) band structure of monolayer CuSe^[113].

3.9 碲化银

碲化银作为半导体纳米材料的一种, 存在着很多奇特的性质, 例如, 低温下, 正交晶 AgTe 是一种带隙为 0.31 eV 的直接带隙半导体, 而单斜晶相 (β -Ag₂Te) 是窄带的半导体, 带隙宽度为 0.04—0.17 eV, 具有高电子迁移率和低晶格热导率, 已被广泛应用于激光、红外探测、红外窗口和光敏传感等器件^[114,115].

2019 年 1 月 Dong 等^[116] 报道了基于分子束

外延技术在 Ag(111) 衬底上制备单层 AgTe 薄膜的文章. 图 18(a) 显示了 Ag(111) 衬底上的大规模单层碲化银薄膜, 可以确定 3 个不同的表面区域. 顶部和底部表现为脊和沟交替排列的特征, 中部表现为周期性的带状特征. LEED 图像如图 18(b) 所示, 外部的 6 个点为 Ag(111) 衬底晶格, 内部的点是 AgTe 覆盖层, 多组衍射点也表明不同结构的 AgTe 单层共存. 当 Te 在 Ag(111) 衬底上的量较多时, 可以观察到 AgTe 层的六角形结构, 图 18(c) 和图 18(d) 分别为具有较高 Te 覆盖的大面积 STM 图像和原子分辨的 STM 图像. 去除一定量的 Ag 和 Te 原子可使整个结构稳定下来, 也会形成孔洞. 在图 18(d) 的原子分辨图像中也可以清晰地看出蜂窝状晶格结构. 孔的出现和蜂窝状晶格的出现也支持了 AgTe 的形成, 同时也可以看出晶格的畸变, 形成了一些三角形区域. 孔的形成和晶格的畸变也与 AgTe 薄膜的应变密切相关. STM 和 LEED 结果表明, 由于晶格失配、面内应变、原子相互作用以及两种晶体取向等因素, 样品的原子结构有 4 种. 进一步研究 AgTe 不同区域的电子结构以及区域边界, 发现 AgTe 存在拓扑非平凡边缘态^[117].

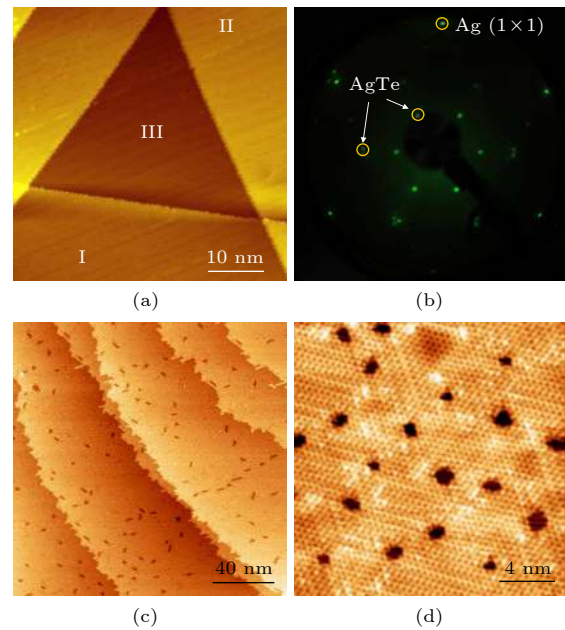


图 18 (a) Ag(111) 衬底上大面积单层 AgTe 的 STM 图像; (b) Ag(111) 衬底上单层 AgTe 的 LEED 图; 具有较高 Te 覆盖的 (c) 大面积 STM 图像和 (d) 原子分辨的 STM 图像, 显示了 AgTe 的六角形图案结构^[116]

Fig. 18. (a) STM image of large-scale AgTe monolayer on Ag(111) substrate; (b) LEED pattern of monolayer AgTe on Ag(111); (c) large-scale and (d) atomic resolution STM images of the AgTe on Ag(111) with higher Te coverage, showing the patterned hexagonal structure of AgTe^[116].

这种新颖的二维单层 AgTe 材料, 为拓扑量子器件的实际应用奠定了基础.

3.10 其他

1) 二碲化钛. 研究者曾在 Ti(10-10) 单晶上成功制备了二碲化钛 (TiTe_2) 薄膜. TiTe_2 薄膜在 0.45 K 下表现出了类似超导的能隙, 为了进一步确认其是否具有超导性质, 他们通过改变外界磁场来观测其能隙变化. 研究发现, TiTe_2 薄膜的超导特性是电声子相互作用引起的结果^[118,119], 这为研究二维体系中的电声子相互作用提供了一个良好的研究平台. 近年来已经制备和研究了具有 1T 构型的二维 TiTe_2 , 但还没有得到具有 2H 构型的二维 TiTe_2 . 2019 年 4 月 Song 等^[120] 在 Au(111) 衬底上成功制备了单层 2H- TiTe_2 (图 19(a)), 单层 TiTe_2 在 Au(111) 衬底上形成 $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ 超晶格(图 19(b)). 这一工作有助于丰富对二维层状材料超结构的认识, 为二维材料家族探索新的物理性能和相关应用提供了新的选择.

2) 二硒化钼. 层状过渡金属二硫化物通常结

构为 1T, 2H 和 1T', 而二硒化钼 (PdSe_2) 有着非常独特的结构, 属于斜方晶系. 单层 PdSe_2 每个 Pd 原子与 4 个 Se 原子成键, 构成特殊的五边形原子结构. 2017 年 9 月 Oyedele 等^[121] 报道了从块状晶体中剥离的少层 PdSe_2 . 微吸收光谱学和第一性原理计算揭示了这种材料从 0 (体状) 到 1.3 eV (单层) 的宽带隙变化. 他们利用偏振拉曼光谱对 PdSe_2 的拉曼振动模态进行了识别, 并从与厚度有关的拉曼峰大位移中发现了较强的层间相互作用. 由 PdSe_2 制成的场效应晶体管显示可调谐的双极性电荷载流子传导, 具有 $158 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的高电子场效应迁移率. 2018 年, Li 等^[122] 利用分子束外延技术在石墨烯-SiC(0001) 衬底上生长双分子层 PdSe_2 , 如图 19(c), 带隙为 $(1.15 \pm 0.07) \text{ eV}$. 在单层石墨烯上生长的 PdSe_2 与双层石墨烯上生长的 PdSe_2 相比, 带隙位移为 0.2 eV, 这种自底向上制造的低维 PdSe_2 具有很大的潜在应用.

3) 三硒化二铋和三碲化二铋. 拓扑绝缘体 (topological insulators, TI) 是凝聚态物理领域中最具研究价值的材料之一, 而三硒化二铋 (Bi_2Se_3) 和三碲

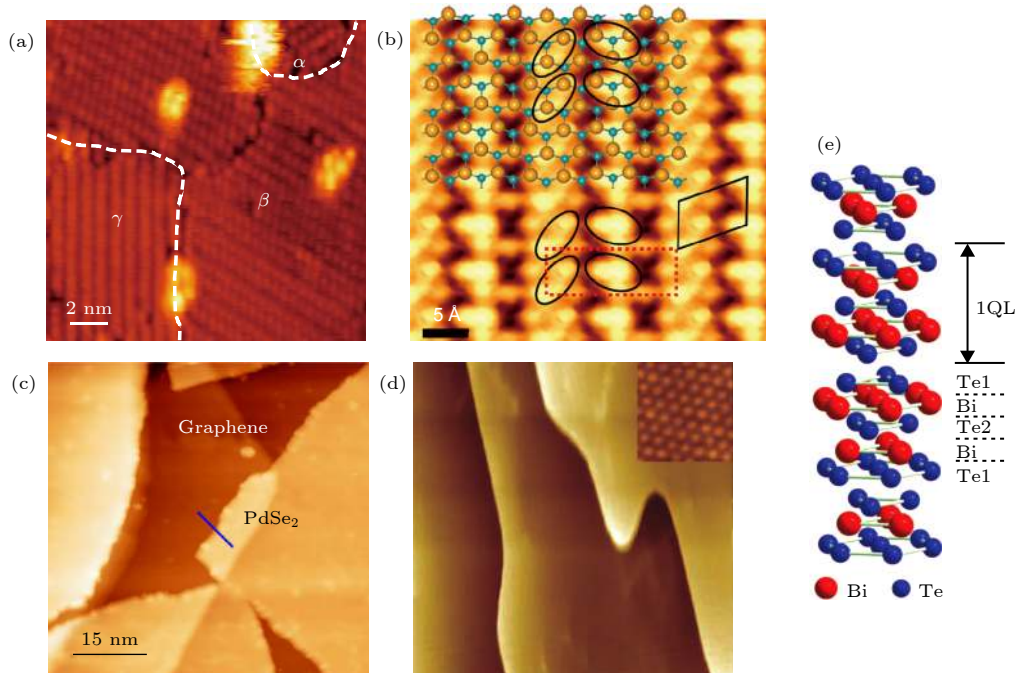


图 19 (a) Au(111) 衬底上二维 TiTe_2 层的 STM 图像; (b) 模拟 STM 图像, 显示了 $(\sqrt{3} \times 5)$ (红色矩形) 和 $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ (黑色平行四边形) 超结构^[120]; (c) 以石墨烯为中间层, 基于 SiC(0001) 衬底的 PdSe_2 岛的 STM 图像^[122]; (d) Bi_2Te_3 薄膜的 STM 图 ($500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$); (e) 拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 的结构模型^[127]

Fig. 19. (a) STM image of 2D TiTe_2 layer on Au(111) substrate; (b) simulated STM image, showing both $(\sqrt{3} \times 5)$ and $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ (black parallelogram) superstructures^[120]; (c) STM image of PdSe_2 islands on graphene on SiC(0001)^[122]; (d) STM image ($500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$) of Bi_2Te_3 thin film; (e) structure model of the Bi_2Te_3 topological insulator^[127].

化二铋 (Bi_2Te_3) 是迄今为止发现的最理想的拓扑绝缘体 [123,124], 它们体相的带隙约 300 meV. Bi_2Se_3 在每个表面都有一个狄拉克锥 (Dirac cone) 和相对较宽的带隙 (0.3 eV), 使其适合应用于低功耗电子器件、自旋器件等方面. Zhang 等 [125] 发现了通过 MBE 技术在双层石墨烯上生长的 Bi_2Se_3 薄膜可以在狄拉克表面打开带隙. Chae 等 [126] 根据此实验发现, TI/非 TI 异质结构中存在的应力和邻近效应是除了厚度之外调控拓扑表面态可行的办法之一. 大多数实现拓扑超导体的尝试都是基于 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 类材料. Bi_2Te_3 是一种层状材料, 这 5 个双原子层 (Te-Bi-Te-Bi-Te) 形成一个基元 (图 19(e)), 也被称为五层 (QL), Bi 和 Te 原子以强共价键作用结合, 而 QL 之间仅有微弱的范德瓦耳斯力. Jia 课题组 [127] 利用 MBE 技术成功在 NbSe_2 衬底上制备得到 Bi_2Te_3 , 图 19(d) 是 Bi_2Te_3 薄膜的 STM 图像, $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{NbSe}_2$ 异质结的 Bi_2Te_3 薄膜

厚度大于 4QL. 近年来的研究表明, 由拓扑绝缘体材料和其他材料组成的异质结构为自旋电子、量子器件等方面的应用提供了一个新方向.

4 总结与展望

超高真空条件下分子束外延生长单层类石墨烯二维原子晶体材料是一个重要的研究方向, 近十年来无论在理论上还是实验上都经历了蓬勃的发展, 了解各种类石墨烯单层二维原子晶体材料的最新实验进展具有重要意义. 因此, 本文综述了超高真空条件下利用分子束外延的方法制备单层二维原子晶体材料的研究进展. 表 1、表 2 分别总结了利用分子束外延方法制备的单元素二维材料和双元素二维材料的生长衬底、表征方法、平面构型、物理性能和潜在应用. 目前可大面积制备的二维原子晶体材料有两大类, 分别是单元素二维材料和双元素二维材料, 其中单元素二维材料包括: 硅烯、

表 1 分子束外延方法制备的单元素二维材料的生长衬底、表征方法、平面构型、物理性能和潜在应用的总结
Table 1. Summary of growth substrate, characterization methods, configurations, physical properties, and potential applications of monatomic two-dimensional materials grown by MBE.

单层二维原子晶体材料	生长衬底	表征方法	平面构型	物理性能和潜在应用	文献
硅烯	Ir(111)	STM, LEED	翘曲	自由状态下能隙为 1.55 meV;	[24]
	Ag(111)	STM	翘曲	Ag(111) 上硅烯载流子迁移率为	[25,128-132]
	Ag(110)	STM	翘曲	$100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;	[131]
	Ru(0001)	STM, LEED	翘曲	量子自旋霍尔效应; 场效应晶体管;	[132]
	ZrB ₂	STM, ARUPS	翘曲	谷电子学器件;	[133]
锗烯	Pb(111)	STM	翘曲	铁磁性	[134]
	Pt(111)	STM, LEED	翘曲	载流子迁移率高达	[26]
	Au(111)	STM, LEED	翘曲	$6.54 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;	[135]
	Al(111)	STM, LEED, XPD	翘曲	能隙 23.9 meV;	[136]
	Ag(111)	STM, LEED, ARPES	翘曲	量子自旋霍尔效应;	[137]
锡烯	Cu(111)	STM	平坦	高温超导体; 自旋极化电输运;	[138]
	Cu(111)	STM, ARPES	平坦	负热膨胀系数; 热电材料	[138]
	Sb(111)	STM	翘曲	热导率 $11.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 巨磁阻效应;	[32]
硼烯	Bi ₂ Te ₃	STM, RHEED, ARPES	翘曲	自旋轨道耦合诱导带隙约 0.3 eV;	[33]
	Ag(111)	STM, XPS	翘曲	拓扑超导体; 近室温量子霍尔效应	[139]
	Ag(111)	STM, XPS	翘曲	超导温度: 10—24 K; 超高储氢能力; 杨氏模量可达 398 GPa·nm	[41,140]
铋烯	Ir(111)	STM, LEED	平坦	强自旋轨道耦合作用; 磁矩为 $1.46 \mu_B$	[43]
	Au(111)	STM, XPS	翘曲	能隙 2.0 eV; 光探测器; 太阳能电池;	[45,47]
磷烯	Cu ₂ O	STM, XPS	平坦	电子迁移率高达 $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.	[141]
	PdTe ₂	STM, LEED, XPS	翘曲	能隙可达 2.28 eV; 光电子器件;	[53]
铋烯	Cu(111)	STM, LEED, XPS	翘曲	拓绝缘体; 金属氧化物半导体场效应晶体管	[54]
	SiC	STM, ARPES	平坦	热电材料, 热电优值高达 2.4	[61]

锗烯、锡烯、硼烯、铅烯、黑磷、锑烯、铋烯；双元素二维材料包括：六方氮化硼、二硫化钼、二硒化钼、二硒化铂、二硒化镍、二硒化钨、二硒化钒、硒化铜、碲化银等。本文归纳总结了每种二维材料的制备方法、结构表征和物性调控，并概述了其潜在的应用前景。

在单层二维原子晶体材料领域，特别是材料制备方面，已经取得了一些重要成果，但仍有几个方面亟待深入研究。

1) 到目前为止所进行的研究仅仅打开了单层二维原子晶体材料研究大门，需要探索和制备的二维原子晶体材料还有很多。虽然分子束外延方法制备的单元素二维原子晶体材料的种类已经接近饱和，但是实验上制备双元素二维材料还有很大的空间，比如：理论预测可以稳定存在的单层过渡金属二硫属化合物至少 40 余种，然而实验中只合成了其中的 10 余种，很多具有优异物理性质的过渡金属二硫属化合物还没有通过分子束外延方法合成，比如，单层二维磁性薄膜， $MnSe_2$ 和 $FeSe_2$ 等 [148]。另外，超高真空条件下利用分子束外延方法制备三元素及以上的单层二维原子晶体材料鲜有报道。虽

然多种元素组合构成的二维材料的结构更加复杂，但其会存在更多新颖的物理化学性质，比如：通过对双元素二维材料添加第三种元素，可实现二维材料体系的掺杂和应力的施加，达到对二维材料性能调控的目的。可以预期，利用不同元素组合成的二维材料将会大大提升二维材料物理化学性能的空间。

2) 衬底是 MBE 方法制备二维材料过程中必不可少的条件之一。衬底既是二维材料的载体，也可能是二维材料生长过程中的催化剂。因此，衬底的晶格大小，晶格对称性，热学稳定性等都将显著影响目标二维材料的制备，以及二维材料的质量、形貌及物理化学特性。在部分高质量的二维材料样品中，二维材料与衬底之间的相互作用较强，破坏了自由单层二维材料本征的物理特性，限制了二维材料的应用。因此，需要开发一种新转移技术，在不破坏二维材料质量和尺寸的基础上，能够将与衬底相互作用较强的二维材料转移到绝缘衬底上。还可以将这种二维材料在弱相互作用衬底或绝缘衬底上进行制备，进而获得具有本征物理性质的二维材料。另外，超高真空条件下分子束外延方法制备

表 2 分子束外延方法制备的双元素二维材料的生长衬底、表征方法、平面构型、物理性能和潜在应用的总结
Table 2. Summary of growth substrate, characterization methods, configurations, physical properties and potential applications of binary two-dimensional materials grown by MBE.

单层二维原子晶体材料	生长衬底	表征方法	平面构型	物理性能和潜在应用	文献
六方氮化硼	Ir(111)	STM, LEED, XPS	平面蜂窝状结构	能隙为 6 eV 的绝缘体； 高功率电子学器件；低摩擦材料； 场效应晶体管的介电层；深紫外探测器件；抗氧化涂层	[67]
	Ni(111)	STM, XPD			[68]
	Rh(111)	STM, LEED			[69,142]
	Cu(111)	STM, LEED, AFM			[70,143]
二硫化钼	Au(111)	STM, XPS	2H	载流子迁移率可达 $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ；电流开/关比为 1×10^8 ；能隙 1.8 eV	[75,144]
	SrTiO ₃	STM, SEM, Raman PL	2H		[145]
二硒化钼	Au(111)	STM, LEED, ARPES	2H	直接带隙约 1.5 eV；激子束缚能 0.55 eV，光电子学器件	[82,83]
	双层石墨烯	STM, LEED, Raman	2H		[80]
二硒化铂	Pt(111)	STM, LEED, XPS, ARPES	1T	能隙 2 eV；螺旋状自旋结构；自旋动量锁定；自旋电子学器件；气体传感器	[88] [146,147]
二硒化镍	Ni(111)	STM, LEED, XPS	1T	NiSe ₂ /Li 电池可逆放电容量为 $351.4 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$	[91,93]
二硒化钨	石墨烯	STM, RHEED, ARPES	2H + 1T'	双激子态；谷霍尔效应；谷磁自旋	[102]
二硒化钒	HOPG	STM, AFM, XPS	1T	室温下二维铁磁性；超高导电性、电荷密度波	[107,108]
硒化铜	Cu(111)	STM, LEED, STEM	平面蜂窝状结构 一维摩尔条纹结构	周期孔洞结构用于选择性吸附； 节线型狄拉克费米子能带结构； 拓扑非平庸的量子自旋霍尔态 节线型狄拉克费米子能带结构； 拓扑非平庸的量子自旋霍尔态	[110]
	Cu(111)	STM, LEED, ARPES			[113]
碲化银	Ag(111)	STM, LEED	平面蜂窝状结构		[116,117]

的二维材料体系中, HOPG 和双层石墨烯/碳化硅两个衬底与所制备二维材料的相互作用弱, 是比较适合生长的衬底. 在最近的研究成果中^[149], 研究者利用衬底上的石墨烯作为新的生长基底. 由于石墨烯足够薄, 衬底原子的势场能够穿透石墨烯, 使得外延生长可以在石墨烯上进行. 因为石墨烯的分隔作用, 衬底材料和外延薄膜之间只存在弱范德瓦耳斯力, 使得外延薄膜比较容易剥离和转移. 由此可见, 石墨烯也是分子束外延方法制备二维原子晶体材料的候选衬底材料.

3) 近年来, 研究者们利用分子束外延方法合成了大量体相为层状材料的二维原子晶体材料, 比如: 石墨烯, 过渡金属二硫化物等. 然而, 体相为非层状的二维材料的研究十分缺乏, 这为寻找新的具有优异性能的二维原子晶体材料提供了方向. 其中体相为非层状的二维过渡金属单硫化物材料在近年来取得了一些重大突破. 例如: 分子束外延方法制备的单层碲化银和无孔洞硒化铜二维材料都具有狄拉克节线费米子能带结构, 并且存在拓扑非平庸的量子自旋霍尔态, 可以作为新型电子器件的候选材料^[113,116,117]; 分子束外延方法制备的具有三角形孔阵列的单层硒化铜二维材料, 可以作为磁性原子和功能分子选择性吸附的理想模板, 在高密度信息存储方面有巨大的应用潜力^[110]. 因此, 从理论和实验这两方面继续探索类似的体相非层状的二维过渡金属单硫化物材料, 将会进一步推动二维材料的发展.

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] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi T Y, Hong B H 2009 *Nature* **457** 706
- [3] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [4] Balandin A A, Ghost S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [5] Zhang H, Cai X M, Hao Z L, Ruan Z L, Lu J C, Cai J M 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 218103 (in Chinese) [张辉, 蔡晓明, 郝振亮, 阮子林, 卢建臣, 蔡金明 2017 *物理学报* **66** 218103]
- [6] Traversi F, Raillon C, Benameur S M, Liu K, Khlybov S, Tosun M, Krasnozhan D, Kis A, Radenovic A 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 939
- [7] Joshi R K, Gomez H, Alvi F, Kumar A 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 6610
- [8] Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, Palacios T, Neumaier D, Seabaugh A, Banerjee S K, Colombo L 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 768
- [9] Xu Y, Shi G 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 3311
- [10] Choi W, Lahiri I, Seelaboyina R, Kang Y S 2010 *Crit. Rev. Solid State* **35** 52
- [11] Huang L, Li G, Zhang Y Y, Bao L H, Huan Q, Lin X, Wang Y L, Guo H M, Shen C M, Du S X, Gao H J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 126801 (in Chinese) [黄立, 李更, 张余洋, 鲍丽宏, 郇庆, 林晓, 王业亮, 郭海明, 申承民, 杜世莹, 高鸿钧 2018 *物理学报* **67** 126801]
- [12] Zeng Z Y, Yin Z Y, Huang X, Li H, He Q Y, Lu G, Boey F, Zhang H 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 11093
- [13] Sarkar D, Xie X J, Liu W, Cao W, Kang J H, Gong Y J, Kraemer S, Ajayan P M, Banerjee K 2015 *Nature* **526** 91
- [14] Sundaram R S, Engel M, Lombardo A, Krupke R, Ferrari A C, Avouris P, Steiner M 2013 *Nano Lett.* **13** 1416
- [15] Fowler J D, Allen M J, Tung V C, Yang K, Kaner R B, Weiller B H 2009 *ACS Nano* **3** 301
- [16] Li G, Zhang Y Y, Guo H, Huang L, Lu H L, Lin X, Wang Y L, Du S X, Gao H J 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 6073
- [17] Sie E J, Melver J W, Lee Y H, Fu L, Kong J, Gedik N 2015 *Nat. Mater.* **14** 290
- [18] Xu X D, Yao W, Xiao D, Heinz T F 2014 *Nat. Phys.* **10** 343
- [19] Mak K F, McGill K L, Park J, McEuen P L 2014 *Science* **344** 1489
- [20] Cao T, Wang G, Han W P, Ye H Q, Zhu C R, Shi J R, Niu Q, Tan P H, Wang E G, Liu B L, Feng J 2012 *Nat. Commun.* **3** 887
- [21] Guzman V G G, Lew Y V L C 2007 *Phys. Rev. B* **76** 075131
- [22] Pan H, Li Z S, Liu C C, Zhu G B, Qiao Z H, Yao Y G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 055502
- [23] Liu C C, Feng W, Yao Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802
- [24] Feng B, Ding Z, Meng S, Yao Y, He X, Cheng P, Chen L, Wu K 2012 *Nano Lett.* **12** 3507
- [25] Meng L, Wang Y, Zhang L, Du S, Wu R, Li L, Zhang Y, Li G, Zhou H, Hofer W A, Gao H J 2013 *Nano Lett.* **13** 685
- [26] Li L, Lu S Z, Pan J, Qin Z, Wang Y Q, Wang Y, Cao G Y, Du S, Gao H J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4820
- [27] Cahangirov S, Topsakal M, Akturk E, Sahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [28] Ye X S, Shao Z G, Zhao H, Yang L, Wang C L 2014 *RSC Adv.* **4** 21216
- [29] Xu Y, Yan B, Zhang H J, Wang J, Xu G, Tang P, Duan W, Zhang S C 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 136804
- [30] Wu S C, Shan G C, Yan B H 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 256401
- [31] Wang J, Xu Y, Zhang S C 2014 *Phys. Rev. B* **90** 054503
- [32] Zhu F F, Chen W J, Xu Y, Gao C L, Guan D D, Liu C H, Qian D, Zhang S C, Jia J F 2015 *Nat. Mater.* **14** 1020
- [33] Deng J, Xia B, Ma X, Chen H, Shan H, Zhai X, Li B, Zhao A, Xu Y, Duan W, Zhang S C, Wang B, Hou J G 2018 *Nat. Mater.* **17** 1081
- [34] Olson J K, Boldyrev A I 2012 *Chem. Phys. Lett.* **523** 83
- [35] Ogitsu T, Schwegler E, Galli G 2013 *Chem. Rev.* **113** 3425
- [36] Oganov A R, Chen J H, Gatti C, Ma Y Z, Ma Y M, Glass C W, Liu Z X, Yu T, Kurakevych O O, Solozhenko V L 2009 *Nature* **457** 863
- [37] Boustani I 1997 *Phys. Rev. B* **55** 24
- [38] Zhai H J, Kiran B, Li J, Wang L S 2003 *Nat. Mater.* **2** 827
- [39] Boggavarapu K, Satya B, Zhai H J, Soohaeng Y, Zeng X C, Wang L S 2005 *P. Natl. Acad. Sci.* **102** 961
- [40] Tang H, Ismail-Beigi S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 115501
- [41] 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** 564
- [42] Liu Z L, Wang Y L, Gao H J 2017 *Physics* **46** 145 (in Chinese) [刘中流, 王业亮, 高鸿钧 2017 *物理* **46** 145]
- [43] Li L, Wang Y, Xie S, Li X B, Wang Y Q, Wu R, Sun H, Zhang S, Gao H J 2013 *Nano Lett.* **13** 4671
- [44] Wittig J, Matthias B 1968 *Science* **160** 994
- [45] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [46] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tomanek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [47] Zhang J L, Zhao S T, Han C, Wang Z Z, Zhong S, Sun S, Guo R, Zhou X, Gu C D, Yuan K D, Li Z Y, Chen W 2016 *Nano Lett.* **16** 4903
- [48] Zhang S L, Yan Z, Li Y F, Chen Z F, Zeng H B 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 3112
- [49] Wang Y Y, Huang P, Ye M, Quhe R G, Pan Y Y, Zhang H, Zhong H X, Shi J J, Lu J 2017 *Chem. Mater.* **29** 2191
- [50] Zhang P F, Liu Z, Duan W H, Liu F, Wu J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 201410
- [51] Bian G, Miller T, Chiang T C 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 036802
- [52] Huo C X, Sun X M, Yan Z, Song X F, Zhang S L, Xie Z, Liu J Z, Ji J P, Jiang L F, Zhou S Y, Zeng H B 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 3568
- [53] Wu X, Shao Y, Liu H, Feng Z, Wang Y L, Sun J T, Liu C, Wang J O, Liu Z L, Zhu S Y, Wang Y Q, Du S X, Shi Y G, Ibrahim K, Gao H J 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605407
- [54] 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
- [55] Aktürk E, Aktürk O Ü, Ciraci S 2016 *Phys. Rev. B* **94** 014115
- [56] Liu Z, Liu C X, Wu Y S, Duan W H, Liu F, Wu J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 136805
- [57] Drozdov I K, Alexandradinata A, Jeon S, Nadj P S, Ji H W, Cava R J, Bernevig B A, Yazdani A 2014 *Nat. Phys.* **10** 664
- [58] Wada M, Murakami S, Freimuth F, Bihlmayer G 2011 *Phys. Rev. B* **83** 121310
- [59] Cheng L, Liu H, Tan X, Zhang J, Wei J, Lv H, Shi J, Tang X 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 904
- [60] Hirahara T, Fukui N, Shirasawa T, Yamada M, Aitani M, Miyazaki H, Matsunami M, Kimura S, Takahashi T, Hasegawa S, Kobayashi K 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 227401
- [61] Reis F, Dudy L, Bauernfeind M, Glass S, Hanke W, Thomale R, Schafer J, R. Claessen 2017 *Science* **357** 287
- [62] Pease R S 1950 *Nature* **165** 722
- [63] Zhou K G, Mao N N, Wang H X, Peng Y, Zhang H L 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 10839
- [64] Kubota Y, Watanabe K, Tsuda O, Taniguchi 2007 *Science* **317** 932
- [65] Paszkowicz W, Pelka J B, Knapp M, Szyszko T, Podsiadlo S 2002 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **75** 431
- [66] Garnica M, Schwarz M, Ducke J, He Y, Bischoff F, Barth J V, Auwärter W, Stradi D 2016 *Phys. Rev. B* **94** 155431
- [67] Farwick Z H F H, Zimmermann D M, Silva C C, Schlueter C, Atodiresi N, Jolie W, Martinez-Galera A J, Dombrowski D, Schroder U A, Will M, Lazic P, Caciuc V, Blugel S, Lee T L, Michely T, Busse C 2016 *ACS Nano* **10** 11012
- [68] Auwärter W, Kreuz T J, Greber T, Osterwalder J 1999 *Surf. Sci.* **429** 229
- [69] Preobrajenski A B, Vinogradov A S, Ng M L, Čavar E, Westerström R, Mikkelsen A, Lundgren E, Mårtensson N 2007 *Phys. Rev. B* **75** 245412
- [70] Schwarz M, Riss A, Garnica M, Ducke J, Deimel P S, Duncan D A, Thakur P K, Lee T L, Seitsonen A P, Barth J V, Allegretti F, Auwärter W 2017 *ACS Nano* **11** 9151
- [71] Jiang X F, Weng Q H, Wang X B, Li X, Zhang J, Golberg D, Bando Y 2015 *J. Mater. Sci. Technol.* **31** 589
- [72] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [73] Wang H, Yu L, Lee Y H, Shi Y, Hsu A, Chin M L, Li L J, Dubey M, Kong J, Palacios T 2012 *Nano Lett.* **12** 4674
- [74] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [75] Sørensen S G, Fuchtbauer H G, Tuxen A K, Walton A S, Lauritsen J V 2014 *ACS Nano* **8** 6788
- [76] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, Li T S, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [77] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, Radenovic A, Kis A 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 497
- [78] Vancso P, Magda G Z, Peto J, Noh J Y, Kim Y S, Hwang C, Biro L P, Tapasztó L 2016 *Sci. Rep.* **6** 29726
- [79] Choi W B, Choudhary N, Han G H, Park J H, Akinwande D, Lee Y H 2017 *Mater. Today* **20** 116
- [80] Ugeda M M, Bradley A J, Shi S F, da Jornada F H, Zhang Y, Qiu D Y, Ruan W, Mo S K, Hussain Z, Shen Z X, Wang F, Louie S G, Crommie M F 2014 *Nat. Mater.* **13** 1091
- [81] Zhang Y, Chang T R, Zhou B, Cui Y T, Yan H, Liu Z K, Schmitt F, Lee J, Moore R, Chen Y L, Lin H, Jeng H T, Mo S K, Hussain Z, Bansil A, Shen Z X 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 111
- [82] Lu J C 2017 *Ph.D. Dissertation* (Beijing: Institute of Physics & University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [卢建臣 2017 博士学位论文 (北京: 中国科学院物理研究所)]
- [83] Lu J C, Bao D L, Qian K, Zhang S, Chen H, Lin X, Du S X, Gao H J 2017 *ACS Nano* **11** 1689
- [84] Tongay S, Zhou J, Ataca C, Lo K, Matthews T S, Li J, Grossman J C, Wu J 2012 *Nano Lett.* **12** 5576
- [85] Kandemir A, Akbali B, Kahraman S, Badalov S V, Ozcan M, Iyikanat F, Sahin H 2018 *Semicond. Sci. Tech.* **33** 085002
- [86] Zhao Y D, Qiao J S, Yu Z H, Yu P, Xu K, Lau S P, Zhou W, Liu Z, Wang X R, Ji W, Chai Y 2016 *Adv. Mater.* **29** 1604230
- [87] Gao J, Cheng Y, Tian T, Hu X, Zeng K, Zhang G, Zhang Y W 2017 *ACS Omega* **2** 8640
- [88] Wang Y L, Li L F, Yao W, Song S, Sun J T, Pan J B, Ren X, Li C, Okumishi E, Wang Y Q, Wang E Y, Shao Y, Zhang Y Y, Yang H T, Schwieter 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
- [89] Kong D S, Cha J, Wang H T, Lee H R, Cui Y 2013 *Energ. Environ. Sci.* **6** 3553
- [90] Inoue N, Yasuoka H, Ogawa S 1980 *Phys. Soc. Jpn.* **48** 850
- [91] Xue M Z, Fu Z W 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 1855
- [92] Reyes-Retana J A, Naumis G G, Cervantes-Sodi F 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 3295
- [93] Shao Y, Song S, Wu X, Qi J, Lu H, Liu C, Zhu S, Liu Z, Wang J, Shi D, Du S, Wang Y, Gao H J 2017 *App. Phys. Lett.* **111** 113107
- [94] Gong F, Xu X, Li Z Q, Zhou G, Wang Z S 2013 *Chem. Commun.* **49** 1437
- [95] Wang F M, Li Y C, Shifa T A, Liu K L, Wang F, Wang Z X, Xu P, Wang Q S, He J 2016 *Angew. Chem.* **128** 7033
- [96] Kwak I H, Im H S, Jang D M, Kim Y W, Park K, Lim Y R, Cha E H, Park J 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 5327
- [97] Shen Y Z, Ren X S, Qi X, Zhou J, Xu G H, Huang Z Y,

- Zhong J X 2017 *J. Mater. Sci. Mater. El.* **28** 768
- [98] Liu W, Kang J, Sarkar D, Khatami Y, Jena D, Banerjee K 2013 *Nano Lett.* **13** 1983
- [99] Duan X D, Wang C, Pan A, Yu R Q, Duan X F 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 8859
- [100] Liu H J, Jiao L, Xie L, Yang F, Chen J L, Ho W K, Gao C L, Jia J F, Cui X D, Xie M H 2015 *2D Mater.* **2** 034004
- [101] Li Y, Qin J K, Xu C Y, Cao J, Sun Z Y, Ma L P, Hu P A, Ren W C, Zhen L 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 4319
- [102] Chen P, Pai W W, Chan Y H, Sun W L, Xu C Z, Lin D S, Chou M Y, Fedorov A V, Chiang T C 2018 *Nat. Commun.* **9** 2003
- [103] Liu J, Hou W J, Cheng C, Fu H X, Sun J T, Meng S 2017 *J. Phys. Condens. Matter* **29** 255501
- [104] Bayard M, Sienko M 1976 *J. Solid State Chem.* **19** 325
- [105] Xu K, Chen P Z, Li X L, Wu C Z, Guo Y Q, Zhao J Y, Wu X J, Xie Y 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 10477
- [106] Zhang Z P, Niu J J, Yang P F, Gong Y, Ji Q Q, Shi J P, Fang Q Y, Jiang S L, Li H, Zhou X B, Gu L, Wu X S, Zhang Y F 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702359
- [107] Liu Z L, Wu X, Shao Y, Qi J, Cao Y, Huang L, Liu C, Wang J, Zheng Q, Zhu Z L, Ibrahim K, Wang Y L, Gao H J 2018 *Sci. Bull.* **63** 419
- [108] Liu Z L, Lei B, Zhu Z L, Tao L, Qi J, Bao D L, Wu X, Huang L, Zhang Y Y, Lin X, Wang Y L, Du S, Pantelides S T, Gao H J 2019 *Nano Lett.* **19** 4897
- [109] Ma Y D, Dai Y, Guo M, Niu C W, Zhu Y T, Huang B B 2012 *ACS Nano* **6** 1695
- [110] Lin X, Lu J C, Shao Y, et al. 2017 *Nat. Mater.* **16** 717
- [111] Zhang H J, Li Y F, Hou J H, Tu K X, Chen Z F 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 5644
- [112] Pan L D, Zhang L Z, Song B Q, Du S X, Gao H J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 173102
- [113] 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, Gao H J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1707055
- [114] Zhang W, Yu R, Feng W X, Yao Y G, Weng H M, Dai X, Fang Z 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 156808
- [115] Ma Y D, Kou L Z, Dai Y, Heine T 2016 *Phys. Rev. B* **93** 235451
- [116] Dong L, Wang A, Li E, Wang Q, Li G, Huan Q, Gao H J 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 028102
- [117] Liu B, Liu J, Miao G Y, Xue S W, Zhang S Y, Liu L X, Huang X C, Zhu X T, Meng S, Guo J D, Liu M, Wang W H 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 1866
- [118] Chen P, Pai W W, Chan Y H, Takayama A, Xu C Z, Karn A, Hasegawa S, Chou M Y, Mo S K, Fedorov A V, Chiang T C 2017 *Nat. Commun.* **8** 516
- [119] Reshak A H and Auluck S 2003 *Phys. Rev. B* **68** 245113
- [120] Song Z, Lei B, Cao Y, Qi J, Peng H, Wang Q, Huang L, Lu H, Lin X, Wang Y L, Du S X, Gao H J 2019 *Chin. Phys. B* **28** 056801
- [121] Oyedele A D, Yang S, Liang L, et al. 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 14090
- [122] Li E, Wang D F, Fan P, Zhang R Z, Zhang Y Y, Li G, Mao J H, Wang Y L, Lin X, Du S X, Gao H J 2018 *Nano Res.* **11** 5858
- [123] Dang W H, Peng H L, Li H, Wang P, Liu Z F 2010 *Nano Lett.* **10** 2870
- [124] Tsipas P, Xenogiannopoulou E, Kassavetis S, Tsoutsou D, Golias E, Bazioti C, Dimitrakopoulos G P, Komninou P, Liang H, Caymax M, Dimoulas A 2014 *ACS Nano* **8** 6614
- [125] Zhang Y, He K, Chang C Z, Song C L, Wang L L, Chen X, Jia J F, Fang Z, Dai X, Shan W Y, Shen S Q, Niu Q, Qi X L, Zhang S C, Ma X C, Xue Q K 2010 *Nat. Phys.* **6** 584
- [126] Chae J, Kang S H, Park S H, Park H, Jeong K, Kim T H, Hong S B, Kim K S, Kwon Y K, Kim J W, Cho M H 2019 *ACS Nano* **13** 3931
- [127] Zheng H, Jia J F 2019 *Chin. Phys. B* **28** 067403
- [128] Vogt P, Padova P D, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio M C, Resta A, Ealet B, Lay G L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
- [129] Lalmi B, Oughaddou H, Enriquez H, Kara A, Vizzini S, Ealet B, Aufray B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 223109
- [130] Onoda J, Yabuoshi K, Miyazaki H, Sugimoto Y 2017 *Phys. Rev. B* **96** 241302
- [131] Aufray B, Kara A, Vizzini S, Oughaddou H, Leandri C, Ealet B, Lay G L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 183102
- [132] Huang L, Zhang Y F, Zhang Y Y, et al. 2017 *Nano Lett.* **17** 1161
- [133] Fleurence A, Friedlein R, Ozaki T, Kawai H, Wang Y, Takamura Y Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 245501
- [134] Agnieszka, Dybala S, Krawiec M 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 17019
- [135] Dávila M E, Xian L, Cahangirov S, Rubio A, Lay G L 2014 *New J. Phys.* **16** 095002
- [136] Derivaz M, Dentel D, Stephan R, Hanf M C, Mehdaoui A, Sonnet P, Pirri C 2015 *Nano Lett.* **15** 2510
- [137] Lin C H, Huang A, Pai W W, et al. 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 024003
- [138] Qin Z H, Pan J B, Lu S Z, Yan S, Wang Y L, Du S X, Gao H J, Cao G Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606046
- [139] 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
- [140] 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
- [141] Zhou D C, Meng Q L, Si N, Zhou X, Zhai S W, Tang Q, Ji Q M, Zhou M, Niu T C, Fuchs H 2020 *ACS Nano* **14** 2385
- [142] Iannuzzi M, Tran F, Widmer R, Dienel T, Radican K, Ding Y, Hutter J, Gröning O 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 12374
- [143] Li Q C, Zou X L, Liu M X, Sun J Y, Gao Y B, Qi Y, Zhou X B, Yakobson B I, Zhang Y F, Liu Z F 2015 *Nano Lett.* **15** 5804
- [144] Grönberg S S, Ulstrup S, Bianchi M, Dendzik M, Sanders C E, Lauritsen J V, Hofmann P, Miwa J A 2015 *Langmuir* **31** 9700
- [145] Chen P Y, Xu W S, Gao Y K, Warner J H, Castell M R 2018 *ACS Appl. Nano Mater.* **1** 6976
- [146] Yao W, Wang E Y, Huang H, et al. 2017 *Nat. Commun.* **8** 1
- [147] Sajjad M, Montes E, Singh N, Schwingenschlögl U 2017 *Adv. Mater. Interfaces* **4** 1600911
- [148] Ataca C, Şahin H, Ciraci S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 8983
- [149] Kum H S, Lee H, Kim S, et al. 2020 *Nature* **578** 75

REVIEW

Research progress of monolayer two-dimensional atomic crystal materials grown by molecular beam epitaxy in ultra-high vacuum conditions*

Wang Xing-Yue Zhang Hui Ruan Zi-Lin Hao Zhen-Liang
Yang Xiao-Tian Cai Jin-Ming Lu Jian-Chen[†]

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(Received 3 February 2020; revised manuscript received 18 March 2020)

Abstract

Two-dimensional atomic crystal materials have similar lattice structures and physical properties to graphene, providing a broad platform for the scientific research of nanoscaled devices. The emergence of two-dimensional materials presents the new hope of science and industry. As is well known, graphene is the most widely studied two-dimensional (2D) material in recent ten years. Its unique atomic structure and electronic band structure make it have novel physical and chemical properties and broad applications in electronic devices, optical devices, biosensors, solar cell, and lithium ion battery. In recent years, graphene-like single-layered 2D materials have attracted much attention. Researches of these 2D atomic crystal materials and their physical properties, on the one hand, are expected to make up for the lack of band gap in graphene, and on the other hand, continue to explore their unique properties, expand the application of 2D atomic crystal materials. Among all the preparation methods of single-layered 2D atomic crystal materials, the molecular beam epitaxy (MBE) is considered to be the most competitive method. The manufacturing process of MBE is usually carried out under ultra-high vacuum condition, which ensures the cleanness of the 2D material surface. At the same time, the solid growth substrate needed for epitaxial growth can be used as a carrier to support and stabilize the growth of 2D materials. In this review, we summarize many single-layered 2D materials prepared by MBE under ultra-high vacuum conditions in recent years, including monatomic 2D atomic crystal materials (silicene, germanene, stanene, hafnene, borophene, phosphorene, bismuthene, antimonene) and binary atomic crystal materials (hexagonal boron nitride, transition metal dichalcogenides, copper selenide, silver telluride). In addition, by scanning tunneling microscopy (STM), low-energy electron diffraction (LEED) and first-principles calculations, we investigate the atomic structures, energy gap modulations, and electrical properties of 2D materials. These 2D atomic crystal materials exhibit the excellent physical properties, which will make them have broad application prospects in future electronic devices. Finally, we summarize the problems faced by the further development of 2D materials and suggest several potential development directions.

Keywords: two-dimensional atomic crystal materials, scanning tunneling microscope, molecular beam epitaxy, lattice structure

PACS: 81.07.-b, 73.22.-f, 68.37.Ef

DOI: [10.7498/aps.69.20200174](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61901200, 11674136), the Science and Technology Plan Project of Yunnan Province, China (Grant No. 2019FD041), the China Postdoctoral Science Foundation, the Yunnan Province Postdoctoral Science Foundation, and the Analysis and Testing Fund of Kunming University of Science and Technology, China (Grant No. 2018T20170056).

[†] Corresponding author. E-mail: jclu@kust.edu.cn