



硼烯的实验制备

李文辉 陈岚 吴克辉

Experimental synthesis of borophene

Li Wen-Hui Chen Lan Wu Ke-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 108104 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220155

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220155>

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

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

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

物理学报. 2020, 69(11): 118101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174>

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>

纳米尺度硼烯与石墨烯的相互作用

Interaction between borophene and graphene on a nanoscale

物理学报. 2019, 68(18): 186801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190692>

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

二维材料的转移方法

Methods of transferring two-dimensional materials

物理学报. 2021, 70(2): 028201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201425>

二维磁性材料的物性研究及性能调控

Study on physical properties and magnetism controlling of two-dimensional magnetic materials

物理学报. 2021, 70(12): 127801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202146>

专题: 二维材料的宏观制备

硼烯的实验制备*

李文辉¹⁾²⁾ 陈岚^{1)2)3)†} 吴克辉^{1)2)3)‡}

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) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2022年1月21日收到; 2022年4月7日收到修改稿)

硼烯作为目前发现的最轻的二维材料, 表现出丰富的物理性质, 包括高柔韧性、光学透明性、高热导率、近一维自由电子气、狄拉克费米子、超导电性等. 然而, 由于体相硼的层间共价键结合力较强, 很难剥离出单层硼烯. 另外, 硼原子的缺电子属性, 使其化学性质比较活泼, 成键复杂, 导致硼烯有很多同素异形体. 长期以来, 关于硼烯的研究停留在理论探索方面, 硼烯的实验制备一直难以突破, 直到最近几年才由少数课题组成功制备, 至此关于硼烯的生长、结构以及电子性质研究打开了巨大的探索空间. 本文主要从实验方向, 系统综述了硼烯在不同衬底上的制备方法以及表现的不同结构相, 并讨论了其生长机理. 硼烯的制备为进一步扩展硼烯的物理性质提供研究平台, 为探索硼烯的纳米器件制备提供思路, 使得其在高能量储备、光电子器件、高检测灵敏度、柔性纳米器件等方面具有巨大的潜在应用前景.

关键词: 硼烯, 分子束外延, 扫描隧道显微镜, 二维材料

PACS: 81.07.-b, 73.22.-f, 68.37.-d, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.71.20220155

1 引言

二维材料由于量子局域效应、尺寸效应、表面效应、量子隧穿效应等, 表现出不同于体相的独特性质. 2004年英国曼彻斯特大学的 Novoselov 等^[1]首次从石墨中剥离出石墨烯, 石墨烯是碳原子 sp^2 杂化形成的二维蜂窝状结构, 具有无质量的狄拉克费米子的能带结构, 表现出高迁移率^[2], 分数量子霍尔效应^[3,4], 双层转角超导^[5]等奇异的物理性质. 从此, 二维材料的制备与研究成为凝聚态物理的研究热点.

单元素材料由于结构简单, 便于掺杂调控, 是二维材料及其物理研究的理想平台. 随着对石墨烯的深入研究, 越来越多的类石墨烯材料被发现, 例

如与碳同主族的硅烯^[6]、锗烯^[7]、锡烯^[8]以及不同主族的铅烯^[9]、黑磷^[10]、铋烯^[11]、硼烯^[12,13]等. 这些二维材料表现出各异的电子性质, 比如拓扑性、超导性、电荷密度波、磁性等丰富的物理性质, 有望在储能器件^[14]、自旋器件^[15]、生物传感^[16]、光电器件^[17]等领域发挥重要作用. 然而, 在众多单元素二维材料中, 只有石墨烯^[1]和黑磷^[10]在自然界能找到对应的体相层状结构, 可以通过物理机械剥离直接得到二维结构. 而对于其他单元素二维材料, 需要在衬底辅助下生长出二维结构, 生长条件较为苛刻.

硼作为碳的近邻元素, 理论预言会有多态性的二维结构^[18], 统称为硼烯. 硼烯的机械性能优异, 源于硼的原子质量很小, 面内刚度和强度较高, 面外柔韧性很高, 适用于复合材料中增强元件或柔性

* 科技部重大研究计划 (批准号: 2018YFE0202700)、国家自然科学基金 (批准号: 12134019) 和中国科学院先导项目 (批准号: XDB30000000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lchen@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: khwu@iphy.ac.cn

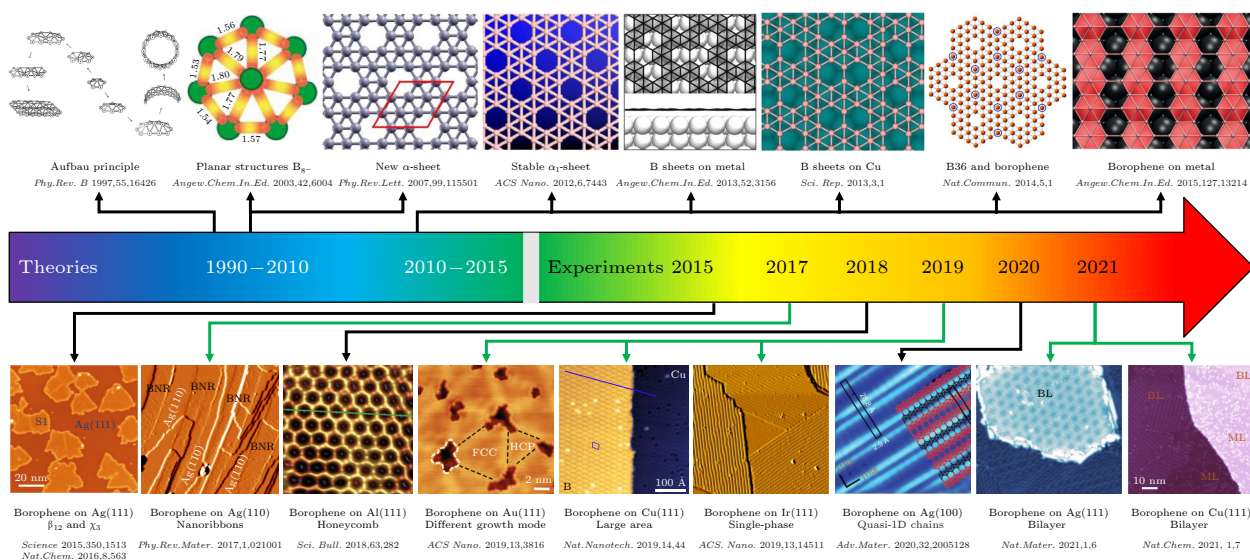


图 1 硼烯理论预测和实验制备的研究进展

Fig. 1. Research progress on theoretical prediction and experimental synthesis of borophene.

器件 [19–21]. 硼烯具有强的各向异性, 电子态和磁性可以有效调控 [22–24]. 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 [25,26]. 硼烯的优越性能与其多态性的结构相关联, 探索硼烯的新型结构是挖掘硼烯物理性质的首要任务, 而对其生长条件的摸索显得尤为关键.

本文结合硼烯的理论模型, 主要回顾了近年来硼烯在实验制备方面, 尤其是分子束外延实验方面取得的一些突破性进展, 如图 1 所示. 然后讨论了硼烯的生长机理, 为接下来硼烯的实验合成提供思路, 并对硼烯的未来发展前景进行了展望.

2 硼烯的结构预言

2.1 硼纳米团簇

硼元素位于元素周期表第 5 位, 硼原子最外层有 3 个价电子, 分布于 $2s^2$ 和 $2p^1$ 轨道上, 可以形成 sp^2 杂化, 如图 2(a) 所示. 类似于近邻的碳, 从而有利于低维同素异形体的生成, 如富勒烯、纳米管和二维薄膜 [27]. 然而, 硼原子具有 4 个成键轨道, 比价电子多 1 个, 导致硼原子具有缺电子属性. 因此, 硼相比于碳元素成键更复杂, 位于中心的硼原子与周围电子离域相互作用, 可以形成局域的两中心两电子键 ($2c-2e$) 和非局域的多中心两电子键 ($nc-2e$). 块状硼的同素异形体多达 16 种, 均以 B_{12} 正二十面体为基本结构单元, 按不同方式排列组成 [28]. 而硼团簇 B_n (n 一般在 3—100 之间) 则不

同于块体, 可以构成平面或笼状结构. 如图 2(b) 所示, 随着 n 变大, 硼团簇从平面或准平面结构, 到笼状结构, 再到核壳结构变化 [29]. 对于比较小的硼团簇 $n < 20$ 时, 倾向于形成平面或准平面结构, B_8^- 和 B_9^- 是其中很好的两种平面构型 [30].

随着硼团簇尺寸 B_n 的增大, $n = 20$ 时, 准平面结构开始向三维结构转变, 纳米管状结构与准平面结构竞争 [31]. 随着尺寸的进一步增大, 当 $n > 28$ 时, 硼团簇更倾向于类富勒烯的笼状结构, 这是因为笼状结构可以通过弯曲边缘来降低能量, 提高体系的稳定性 [29]. 除了硼团簇中原子数目影响不同稳定的结构外, 电荷状态也会影响硼团簇的最稳定结构. 即使对于比较大的硼团簇, 在阴离子状态下也会倾向于平面或准平面结构 [32].

对于二维硼团簇平面结构, 1995 年, Boustani [33] 提出了硼团簇平面的构造法则“Aufbau 原理”, 包含六角形 (B_7) 或五角形 (B_6) 两种基本结构单元. 1997 年, Boustani [34] 根据 Aufbau 原理, 发现基于五棱锥和六棱锥的基本结构单元, 可以构造稳定的二维硼平面结构. 2002 年以来, Zhai 等 [30,35,36] 利用光电子能谱实验和理论计算确定了一系列平面或准平面硼团簇的结构, 发现一系列结构与 Aufbau 原理相符, 由此提出翘曲三角晶格的平面硼结构可以稳定存在. 此外, Li 等 [37] 总结了 B_n^- ($n = 3-38$) 单阴离子硼团簇的稳定结构, 如图 2(c) 所示, 可以看出随着硼团簇尺寸的增大, 在二维硼团簇中出现四边形、五边形和六角形空位, 以达到稳定结构.

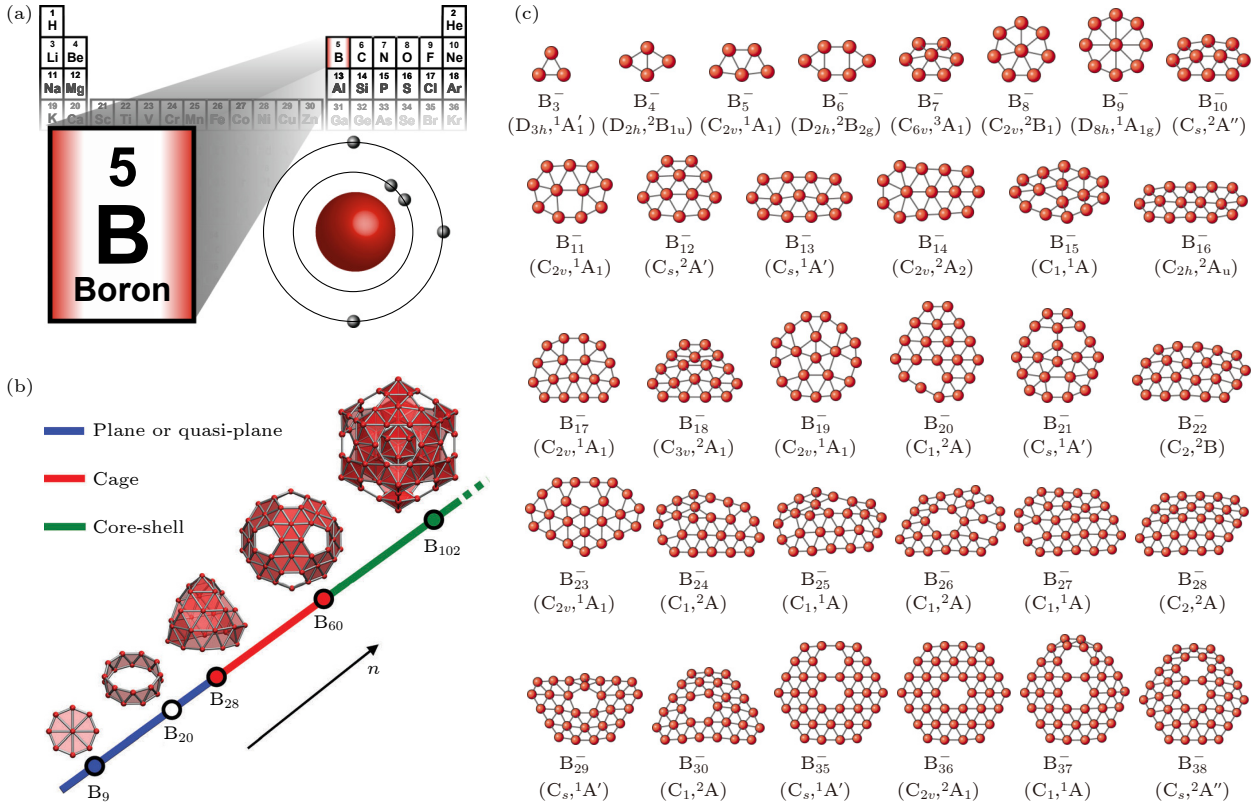


图 2 (a) 硼元素在元素周期表的位置和原子轨道^[27]; (b) B_n 硼团簇依赖尺寸大小, 从平面或准平面结构, 到笼状结构, 再到核壳结构的变化^[29]; (c) B_n^- ($n = 3-38$) 单阴离子硼团簇的稳定结构以及点群对称性^[37]

Fig. 2. (a) The position and atomic orbital of boron in the periodic table^[27]; (b) size-dependent conformation of B_n clusters from planar or quasiplanar, via cagelike to core-shell structures^[29]; (c) stable structure and point group symmetry of monoanionic B_n^- ($n = 3-38$) clusters^[37].

2.2 硼烯的理论研究进展

对硼烯的理论研究初期主要在寻找自支撑的二维层状结构, 早期的理论研究主要基于硼烯的翘曲三角晶格, 认为翘曲三角晶格的硼烯可以稳定存在, 但进一步研究表明这种结构的硼烯能量并非最低能量, 而是处于亚稳态^[38,39]. 2007年前后, 耶鲁大学 Ismail-Beigi 教授课题组和清华大学倪军教授课题组^[40,41]各自独立提出一种三角晶格和六方孔洞晶格混合的二维硼烯结构模型. 如图 3(a) 和 (b) 所示, 这种结构模型相当于在原先三角晶格的基础上, 挖掉一些硼原子, 形成有序的三角和六方孔洞晶格混合的二维平面结构, 这种结构比纯翘曲三角晶格能量更低更稳定.

这种混合结构稳定的机理在于: 三角晶格上的硼在反键态有多余的电子, 而六方孔洞上的硼处于缺电子状态, 需要引入更多的电子来降低能量. 三角晶格的硼作为电子施主和六方孔洞上的硼作为电子受主, 彼此掺杂实现电子补偿平衡, 达到稳定状态. 他们进一步系统地研究了硼烯多态的稳定性

与六方孔洞的关系, 定义一个参数 η 表示六方孔洞密度:

$$\eta = \frac{\text{单胞中六方孔洞的数目}}{\text{同等晶格大小三角晶格中硼原子数目}}$$

$\eta = 0$ 时表示三角晶格, $\eta = 1/3$ 时表示六角蜂窝状晶格. 硼烯不同态的稳定性与 η 的值有关, 不同相硼烯的结合能是六方孔洞密度的函数, 如图 3(c) 所示. 图中的虚线表示纯翘曲三角晶格结构硼烯的内聚能, 可以看出有几种混合结构比纯翘曲三角晶格更稳定, 其中又以 $\eta = 1/9$ (α 相, 又称 $v_{1/9}$ 相) 和 $\eta = 1/7$ (β 相, 又称 $v_{1/7}$ 相) 硼烯最稳定.

2012年, 武晓君等^[18]采用粒子群优化算法全局搜索了一系列可以稳定存在的自支撑单层硼烯结构, 发现存在两种比 α 相更稳定的 α_1 相 ($v_{1/8}$) 和 β 相 ($v_{2/15}$) 硼烯结构, 为探索二维层状硼烯的多态结构提供了新的思路. 为了具体确定硼烯的结构, 除了参数 η 之外, 还需要一个局域结构参数 CN (coordination number), 用于描述硼原子的配位数. 根据硼原子的配位数以及种类的不同, 硼烯

结构可以分为以下 5 类: 1) α -type, CN = 5, 6; 2) β -type, CN = 4, 5, 6; 3) χ -type, CN = 4, 5; 4) ψ -type, CN = 3, 4, 5; 5) δ -type, CN 单一配位数. 如图 4 所示, 每一种类型都有很多结构模型. 对于二

维硼烯结构而言, 两个极端条件下: 当 CN = 3 时, 对应的是类似于石墨烯的蜂窝状结构, 此时六方孔洞密度最大, $\eta = 1/3$; 而当 CN = 6 时, 对应的是翘曲三角晶格, 六方孔洞密度最小, $\eta = 0$.

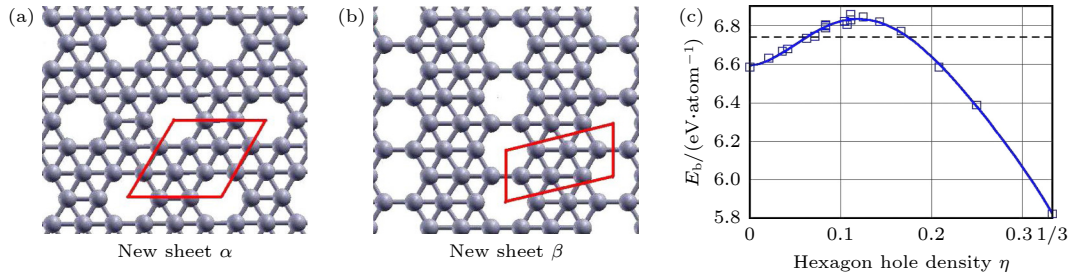


图 3 (a) 和 (b) 分别为六方孔洞结构的 α, β 相单层硼烯; (c) 硼烯的结合能随六方孔洞密度变化^[40]

Fig. 3. (a) and (b) α, β phase monolayer borophene with hexagonal hole structure, respectively; (c) binding energies *vs* hexagon hole density for borophene with evenly distributed hexagons^[40].

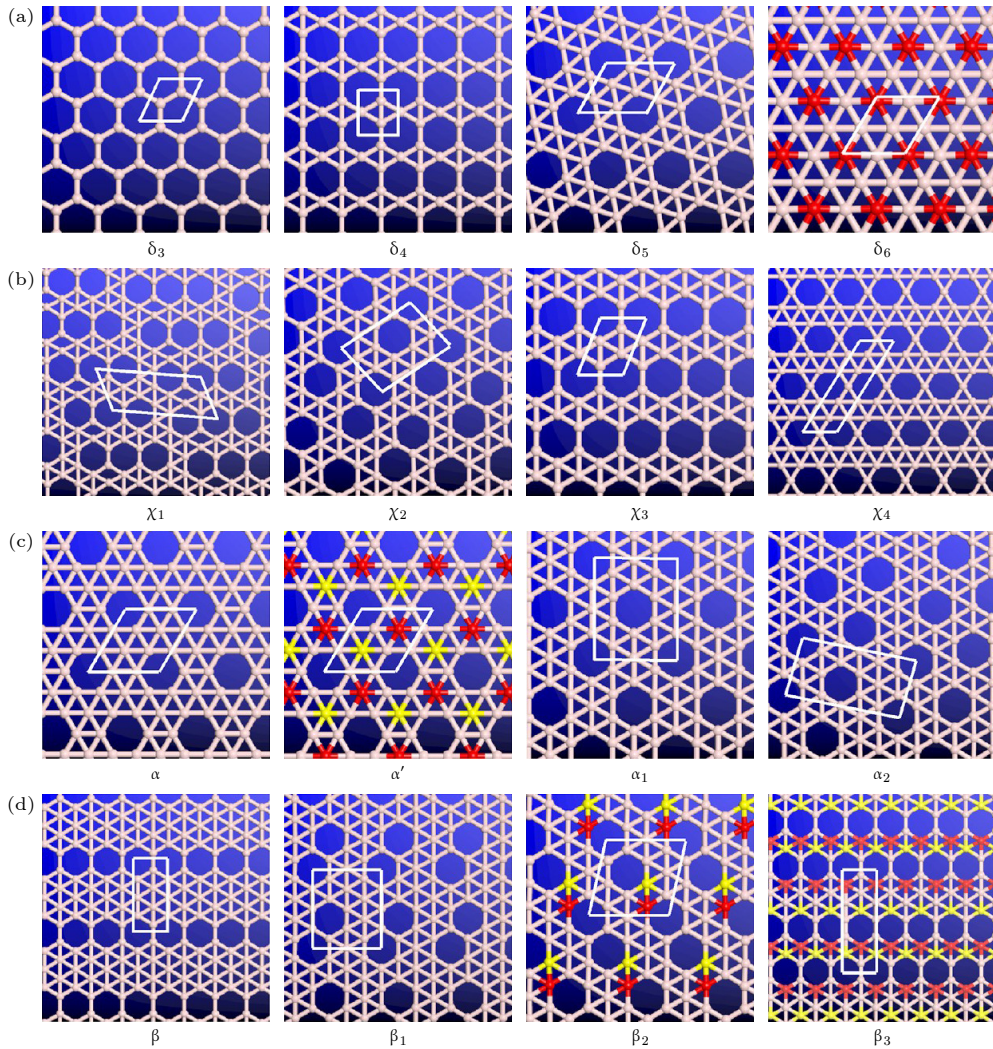


图 4 理论预言无衬底支撑的各种单层硼烯结构 (a) δ 相; (b) χ 相; (c) α 相; (d) β 相. 红色和黄色小球表示硼原子面外或面内运动, 导致硼原子层翘曲^[18]

Fig. 4. Various monolayer borophene structures without substrate support by theoretical prediction: (a) δ phase; (b) χ phase; (c) α phase; (d) β phase. Red and yellow balls denote borophene atoms moving outward or inward from the plane, resulting in buckled borophene^[18].

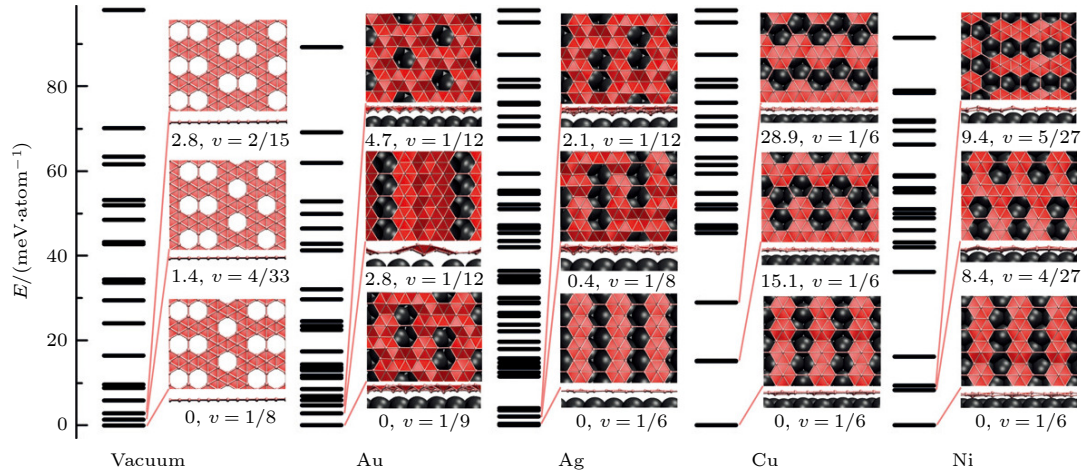

 图 5 不同金属衬底上单层硼烯的基态稳定结构^[45]

 Fig. 5. Stable structures of monolayer borophene with respect to ground states on different metal substrates^[45].

上述关于预言硼烯可能稳定存在的结构都是无衬底支撑下的结果, 而由于块体硼不是天然层状结构, 因此二维硼烯总能量比块体要高, 本质上处于亚稳态, 获得这种亚稳态硼烯结构需要合适的衬底来稳定. 比较理想的衬底是对硼原子有一定的吸附力, 使硼烯能够吸附在其表面, 并且衬底与硼原子之间相互作用不能太强而形成化合物.

2012年, 高鸿钧院士课题组^[42]理论预言了在Al(111), Mg(0001)和Ti(0001)衬底上的硼烯有较大的结合能, 可以形成六角蜂窝状硼烯. 2013年, 美国Rice大学Yakobson课题组^[43]理论计算了Ag(111)和Au(111)衬底上的硼在化学势梯度驱动下会形成二维硼结构, 并且由于较高的成核势垒可以避免三维硼团簇的聚集. 同年, 大连理工大学赵纪军教授团队^[44]通过理论计算, 讨论了在Cu(111)衬底上生长硼烯的可行性和生长机理. 发现在生长过程中随着硼团簇尺寸的增大, 硼的结合能会单调降低, 并且单个硼原子在Cu(111)表面具有较低的扩散势垒, 确保了形成二维连续硼烯薄膜的可行性. 2015年, Zhang等^[45]基于第一性原理的团簇拓展方法和优化表面结构搜索方法, 计算了在Au, Ag, Cu, Ni金属衬底上稳定单层二维硼烯的结构. 金属衬底可以促进二维硼烯成核, 并提供额外的电子使其稳定. 如图5所示, 研究发现不同金属衬底的选择, 对单层硼烯的结构有重要影响. 对相互作用较弱的Au衬底, 其上生长的硼烯具有翘曲非平面的多态结构; 而对于相互作用较强的Ag, Cu, Ni衬底, 多态能量兼并度提高, 出现稳定的平面结构. 二维硼烯不同结构对衬底表现出明显

的选择依赖: 自支撑下硼烯的基态为 $\nu_{1/8}$ 结构, 在Au衬底表面稳定基态则为 $\nu_{1/9}$, 而在Ag, Cu, Ni衬底上稳定基态则为 $\nu_{1/6}$ 结构. 这主要来源于硼与衬底的屈曲应变势与电子杂化化学势之间的竞争, Ag, Cu, Ni衬底给硼烯提供电子, 增加了三角-六方孔洞混合结构中六方孔洞的密度, 并在衬底的化学势作用下, 形成 $\nu_{1/6}$ 基态结构^[45]. 这一系列的理论研究工作, 为实验探索制备硼烯提供了可能的方向.

3 硼烯的实验制备进展

关于硼烯结构的理论预言工作开展较早, 然而实验上关于如何制备二维硼烯长时间落后于理论研究. 这是由于硼的 sp^2 价电子杂化、较短的共价键、较大的配位数等因素的影响, 导致硼易于与其他元素结合而形成化合物, 自然界并不存在天然的单质层状硼, 无法通过剥离获得硼烯. 并且由于硼的高熔点低蒸气压, 在空气中容易氧化等特点, 需要在超高真空环境中制备, 对实验条件要求比较苛刻. 2015年左右, 中科院物理研究所的吴克辉、陈岚课题组^[12]和美国阿贡国家实验的Guisingr等^[13]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, 开启了硼烯实验研究的新篇章. 目前, 制备单层硼烯的实验技术主要以超高真空分子束外延技术(molecular beam epitaxy, MBE)为主, 还有少数课题组采用气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)制备.

3.1 MBE 法制备单层硼烯

3.1.1 Ag(111)

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. 在 Ag(111) 衬底上生长硼烯, 主要利用超高真空分子束外延技术, 将高纯度的硼通过电子束蒸发的方式, 并以 0.01—0.1 ML/min 的速率缓慢蒸发到处理干净的 Ag(111) 衬底上, 衬底温度大约在 450—700 °C. 吴克辉、陈岚课题组^[12]在 Ag(111) 上生长出硼烯后, 通过扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 表征其主要具有两种结构, 如图 6 所示. 衬底温度为 570 K 时, 硼烯呈现条纹相, 条纹沿 Ag(111) 的 $[1\bar{1}0]$ 方向平行分布, 条纹间距为 1.5 nm (图 6(a) 和 (b)). 原子结构为沿 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向平行的链状结构, 链间距为 0.5 nm. 这种硼烯结构称为 S1 相, 与理论计算的 $\beta_{12}(v_{1/6})$ 结构模型一致, 其原胞为矩形, 晶格常数分别为 0.3 nm 和 0.5 nm (图 6(c) 和 (d)). 由于 Ag(111) 衬底晶格常数倍数 ($3 \times 0.29 \times \sqrt{3} = 1.506$ nm) 与 β_{12} 相 ($3 \times 0.5 = 1.5$ nm) 的晶格常数非常吻合, 因此会出现 1.5 nm 周期的摩尔条纹,

这就解释了间距为 1.5 nm 的条纹相结构. 将衬底温度升高至 650 K, 部分 S1 相硼烯会相变为 S2 相, 原子结构为沿 Ag(111) 的 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向的链状结构 (图 6(e)), 链呈现出明显的明暗交替的周期结构, 其周期同样为 1.5 nm (图 6(f) 和 (g)), 理论模型为菱形晶格的 $\chi_3(v_{1/5})$ 相结构 (图 6(h)).

Mannix 等^[13]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 (图 7(b)). 条纹相硼烯的原子分辨图和理论模型 (图 7(d)), 显示条纹相硼烯具有矩形晶格; 均匀相硼烯的原子分辨图和理论模型 (图 7(g)), 显示均匀相硼烯具有菱形晶格, 面外屈曲. 通过电子态密度图可看出, 硼烯和 Ag(111) 衬底截然不同的电子态分布 (图 7(c), (f) 和 (i)). 他们发现低速率沉积有利于形成条纹相纳米带, 高速率沉积容易导致均匀相, 并且温度较低时易形成均匀相, 温度较高时偏向于条纹相, 说明均匀相相对于条纹相是亚稳相. 可见生长速率, 衬底温度等因素对硼烯不同相的形成有重要影响. 不同于体相的硼, 二维硼烯表现出理论预言的各向异性的金属性. Mannix 等得到的均匀相硼烯, 实际上就是吴克辉、陈岚课题组观察到的 χ_3 相, 而高温下的条纹

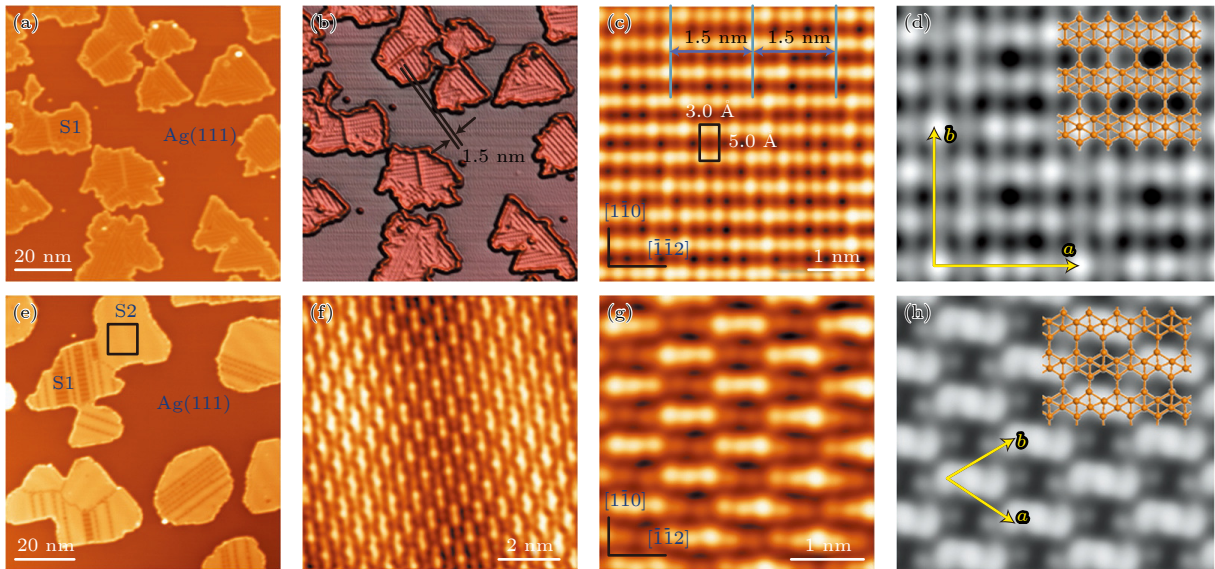


图 6 (a) Ag(111) 衬底温度为 570 K 时形成的硼烯薄膜; (b) 图 (a) 的三维立体模式; (c) S1 相的高分辨 STM 图; (d) S1 相硼烯的理论模型 β_{12} 结构; (e) 650 K 退火后, 大部分 S1 相转变为 S2 相硼烯; (f) 图 (e) 中黑色方框区域的高分辨 STM 图; (g) S2 相的高分辨 STM 图; (h) S2 相硼烯的理论模型 χ_3 结构^[12]

Fig. 6. (a) Experimental STM image of borophene on the Ag (111) substrate at 570 K; (b) 3 D image of (a); (c) high-resolution STM image about S1 phases; (d) theoretical model of the S1 phase borophene considered to be the β_{12} structure; (e) most of the borophene islands are transformed from S1 phase to S2 phase after annealing at 650 K; (f) STM image of the area of highlight by the rectangle of (e); (g) high-resolution STM image of the S2 phase ; (h) theoretical model of the S2 phase borophene considered to be the χ_3 structure^[12].

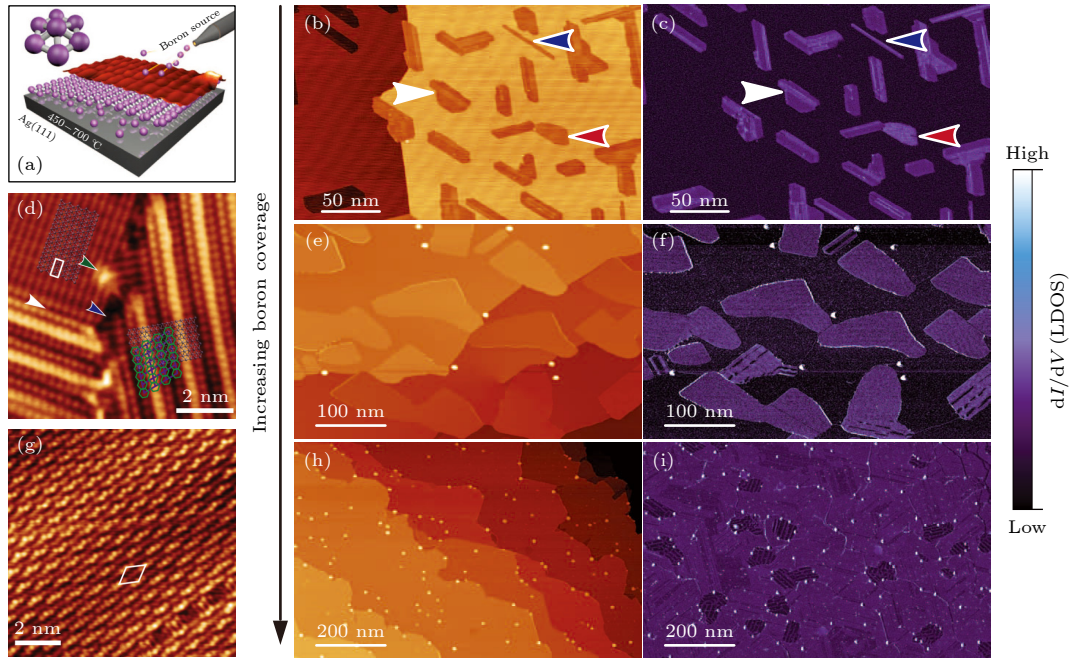


图 7 (a) 硼烯的生长示意图; (b) 和 (c) 分别为硼烯的 STM 形貌图和电子态密度图, 红色、白色和蓝色箭头分别表示均匀相、条纹相和条纹相纳米带; (d) 条纹相的原子分辨图和理论模型; (e) 和 (f) 分别为均匀相硼烯的 STM 形貌图和电子态密度图; (g) 均匀相的原子分辨图和理论模型; (h) 和 (i) 分别为铺满衬底单层硼烯的 STM 形貌图和电子态密度图^[13]

Fig. 7. (a) Schematics of synthesizing borophene; (b) and (c) the STM topography and electron density of states of borophene, respectively, the red, white, and blue marks denote homogeneous phase, striped phase, and striped phase nanoribbons, respectively; (d) STM image about atomic level structure and theoretical model of the striped-phase; (e) and (f) the STM topography and electron density of states of homogeneous phase borophene, respectively; (g) STM image about atomic level structure and theoretical model of the homogeneous phase; (h) and (i) represent the STM topography and electron density of states of monolayer borophene covered the substrate, respectively^[13].

相被解释为翘曲的三角密堆模型, 但后来的一系列工作认为该模型是错误的, 实际上应该是具有孔洞的 $\beta_{12}(v_{1/6})$ 相^[46].

通过 Ag(111) 上制备硼烯的实验可以发现, 硼烯与衬底的相互作用可以调控硼烯的结构和形貌. 需要合适的金属衬底提供电荷转移给硼烯, 来稳定其二维结构, 并且硼烯与衬底之间的晶格匹配也会对不同相的生长产生影响.

3.1.2 Ag(110)

在 Ag(111) 衬底可以成功合成硼烯, 由于 Ag(111) 的六重对称性, 因此合成的硼烯岛呈现三角形形貌, 且边缘沿着衬底的最高晶体对称性方向. 考虑到硼烯的多态性, 当衬底的对称性和晶格常数发生变化时, 合理推测生长的硼烯可能会出现新的结构和形貌. Ag(110) 衬底相比与 Ag(111) 衬底, 具有相似的晶格常数和较低的对称性 (两重), 因而具有更强的各向异性, 有利于构造一维纳米带. 实际上, 之前有在 Ag(110) 衬底上成功合成石墨烯和硅烯一维纳米带的先例^[47,48].

基于此考虑, 吴克辉、陈岚课题组^[49] 尝试在 Ag(110) 衬底上合成硼烯一维纳米带. 他们采用分子束外延方法在 Ag(110) 衬底上在温度约为 550 K 生长硼烯, 果然发现硼烯沿着 Ag(110) 的 $[1\bar{1}0]$ 方向生长, 表现为宽度 10 nm 甚至数百纳米的纳米带特征 (图 8(a)), 并且纳米带可以跨越 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 高分辨原子图像 (图 8(b)—(e)) 和理论模型 (图 8(f)—(i)), 他们认为 Ag(110) 上的硼烯纳米带主要有 P1, P2, P3 和 P4 四种相, 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. 其原子模型分别为 χ_3 (P1), β (P2, P3) 和 β_8 (P4), χ_3 硼烯在 Ag(110) 表现出平面结构, 而 β 和 β_8 则面外有一定程度的翘曲.

3.1.3 Ag(100)

在 Ag(111) 衬底上生长的硼烯有 β_{12} 相 ($v_{1/6}$) 或 χ_3 相 ($v_{1/5}$) 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

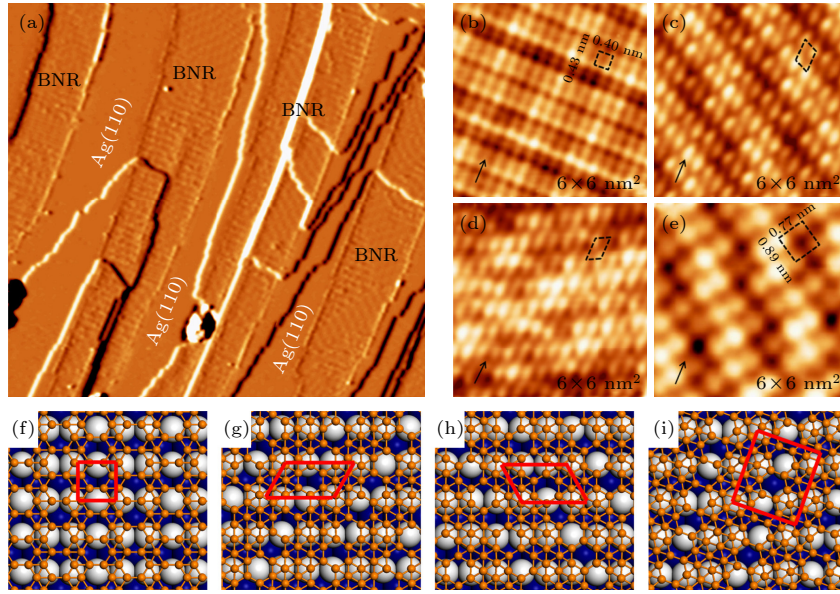


图 8 (a) 在 Ag(110) 表面生长的硼烯纳米带; (b)–(e) P1–P4 相硼烯纳米带的高分辨率 STM 图像; (f)–(i) P1–P4 相硼烯的理论模型^[49]

Fig. 8. (a) Synthesis borophene nanoribbons on Ag(110); (b)–(e) high-resolution STM images of the P1–P4 phase borophene, respectively; (f)–(i) theoretical model of the P1–P4 phase borophene, respectively^[49].

组成, 且沿着硼链的晶格常数一致 (0.3 nm). 那么是否可以将这两种相的硼烯链有序组合, 形成新的硼烯结构? 考虑不同硼烯链之间的间距受到衬底结构的影响, 可以通过改变衬底的对称性来调控硼烯链之间的混合.

受此启发, 吴克辉、陈岚课题组^[50]在 Ag(100) 衬底 (四重对称性) 成功合成长程有序的硼烯链混合结构. 如图 9(b) 和 (c) 所示, Ag(100) 衬底上的硼烯有 A, B, C 三种不同相, 其中 A, B 相硼烯沿 Ag(100) 的高对称方向 [110] 链状平行生长, C 相硼烯与 Ag(100) 的 [110] 方向旋转 74° . 如图 9(d)–(f) 分别为 A, B, C 三种硼烯相的高分辨 STM 图. 通过比较不同链的晶格常数, 理论模型显示 A 相硼烯链是由 $\beta_{12} : \chi_3 = 2:1$ 混合结构, B 相硼烯链由 β_{12} 纯相构成, C 相硼烯链是由 $\beta_{12} : \chi_3 = 1:2$ 混合结构 (图 9(g)–(i)). 由于硼烯 β_{12} 相 ($v_{1/6}$) 或 χ_3 相 ($v_{1/5}$) 硼链的横向间距和 Ag(100) 的晶格之间的匹配关系, 需要形成 2:1 的混合关系才能与衬底晶格完美匹配. C 相中 1:2 混合结构的横向间距与 Ag(100) 的 [110] 晶格失配, 因此为了晶格匹配会选择与其有一定旋转角度下生长. 这相当于 Ag(100) 上不同比例的不同链状硼烯相, 可以根据衬底的晶体方向很好地分离.

实验中获得的 A, C 两种硼烯相是由两种不同种类的硼链, 通过不同的固定比例混合而成的长程

有序相, 并且这两种不同链比的混合相可以根据衬底的晶体方向得到分离. 这种混合链相硼烯的形成机理, 是硼烯原胞与 Ag(100) 表面相互作用的调制, 两者之间的晶格匹配以及硼链相对于衬底的取向, 对这两种混合相的形成起着选择性作用. 并且长程混合相比纯相硼烯所承受的应变更小, 与衬底的相互作用更弱, 更接近理论预言无衬底支撑的硼烯, 为研究硼烯的本征物性提供研究平台.

3.1.4 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. 这是因为理论预言二维蜂窝状结构会产生狄拉克锥线性能带色散的电子结构. 这样石墨烯中众多新奇的量子效应, 比如无质量的狄拉克费米子、量子霍尔效应、超导等, 有望在蜂窝状硼烯中再现. 并且六角蜂窝状结构的硼原子层在一些化合物中是存在的, 大家熟知的经典 BCS 超导体 MgB_2 拥有很高的超导转变温度, MgB_2 的晶体结构是两层三角密积的 Mg 原子中间夹一层六角蜂窝结构的硼原子层. MgB_2 的超导性来源于强的电声子耦合, 研究认为超导发生在蜂窝结构的硼原子层, 而镁原子主要起到提供大量电子的作用^[51]. 因此, 六方蜂窝状结构的硼烯为探索二维超导提供一个很好的研究平台.

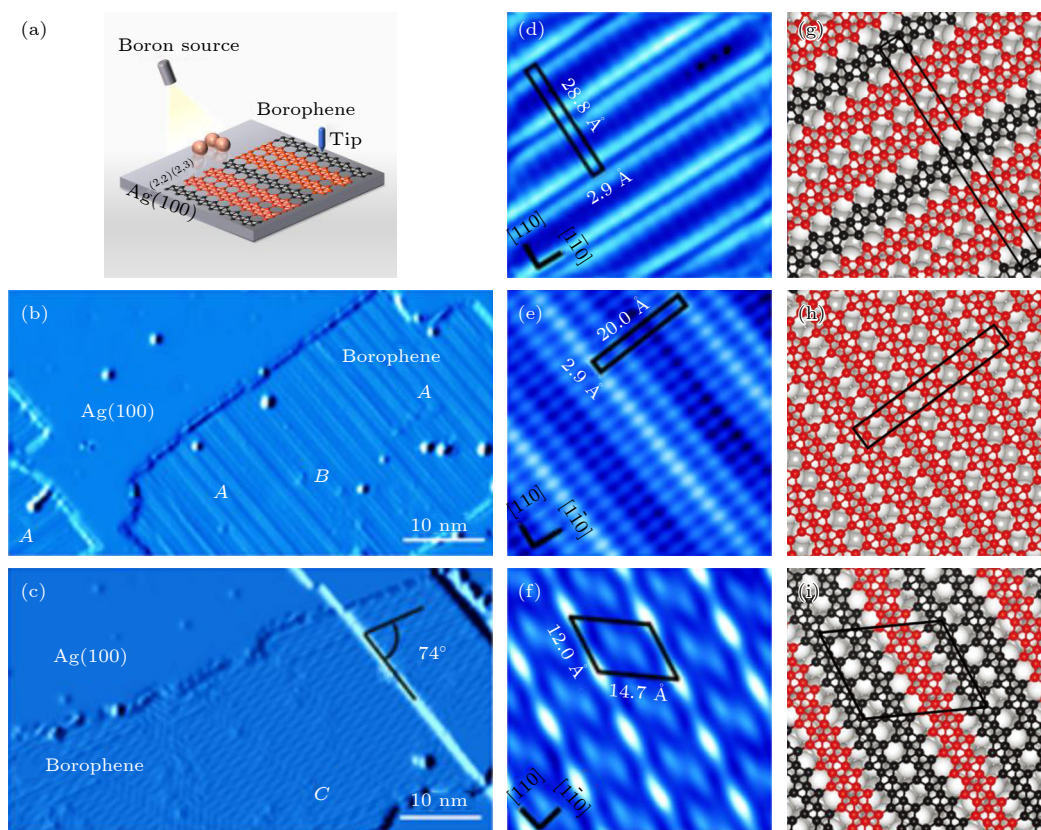


图 9 (a) Ag(100) 衬底上硼烯制备示意图; (b) 和 (c) 硼烯有 A, B, C 三种不同链状结构; (d)–(f) A, B, C 三种硼烯相的高分辨 STM 图; (g)–(i) 对应 (d)–(f) 中的三种硼烯相的原子结构模型. 其中 A 相 (g) 和 C 相 (i) 是典型的准一维原子链混合相结构^[50]
 Fig. 9. (a) Schematics of synthesizing borophene on Ag(100); (b) and (c) three different chain structures of A, B, and C phase borophene; (d)–(f) high-resolution STM image of the A, B, and C phase borophene, respectively; (g)–(i) theoretical models of different phases borophene of (d)–(f), respectively. the phase (g) and C phase (i) are typical quasi-one-dimensional atomic chain mixed different phases^[50].

目前认为硼烯的稳定结构是三角晶格夹杂六方孔洞的混合结构, 这种结构之所以能稳定存在, 在于三角晶格的硼原子给六方孔洞的硼原子提供了电子, 并且随着提供电子数目的变化, 六方孔洞密度也相应地发生变化. 那么是否可以给硼烯提供大量的电子, 来实现纯的六方蜂窝状结构呢? 基于此考虑, 吴克辉、陈岚课题组选择 Al(111) 衬底成功合成六方蜂窝状结构硼烯薄膜^[52]. 由 STM 的高分辨图观察到硼烯完美的六角蜂窝状结构 (图 10(c)), 晶格周期为 0.29 nm, 与理论预言无衬底支撑状态下蜂窝状硼烯的 0.3 nm 晶格周期接近. 由于衬底局域应力的存在, 硼烯薄膜呈现较大范围内三角形周期起伏结构 (图 10(d)), 但这并不影响硼烯本身的蜂窝状晶格.

进一步地理论计算发现, Al(111) 衬底为每个硼原子提供将近 1 个电子的电荷转移, 这有效解决了蜂窝状结构硼烯的电子缺失问题, 对于蜂窝状硼烯的稳定存在起到决定性的作用. 该工作为进一步

探索硼烯可能存在的奇异电子性质, 比如狄拉克线性性能带, 超导电性等提供了基础^[53].

3.1.5 Au(111)

Kiraly 等^[54] 实现了在 Au(111) 衬底上合成硼烯的方法. 与在 Ag 衬底上生长硼烯不同, 硼在高温 550 °C 下扩散到 Au 中, 并在衬底冷却至室温时分离到 Au 表面形成硼烯岛. 硼烯的生长还改变了 Au(111) 衬底的表面重构, 由传统的鱼骨状条纹 (图 11(a)) 调制为低覆盖率生长的三角网格 (图 11(b)). 这些三角网格具有数纳米级的周期性, 为纳米级硼烯小岛生长提供了模板. 随着硼原子浓度的增大, Au 表面随应变起伏的三角网格的节点处开始崩溃, 节点处出现离散的硼烯纳米岛. 然后三角网格逐渐瓦解, 硼烯纳米岛面积不断增大, 其畴的边长可达几十纳米.

在 Au(111) 衬底上合成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

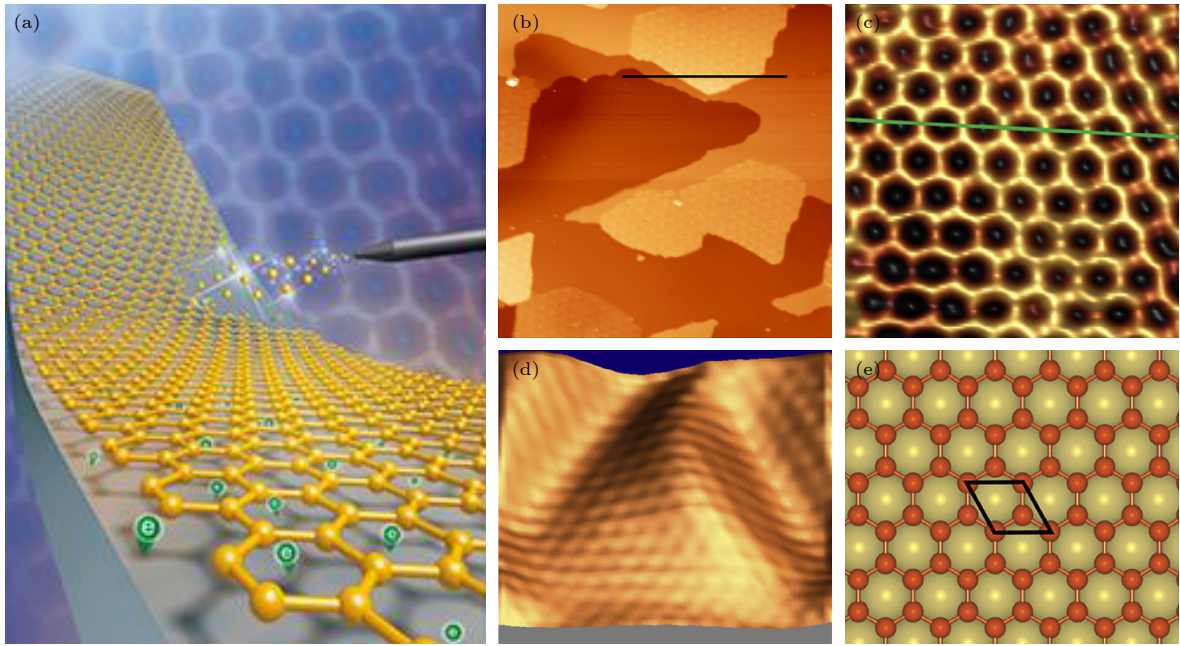


图 10 (a) 蜂窝状结构硼烯的示意图; (b)–(d) Al(111) 衬底上硼烯薄膜的 STM 图, 其中 (d) 图显示出三角形的周期性起伏结构; (e) Al(111) 衬底上硼烯薄膜的原子结构模型图 [52]

Fig. 10. (a) Schematic of the honeycomb structure of borophene; (b)–(d) STM images of borophene on Al(111), which shows the periodic triangle undulating structure in (d); (e) atomic structure model of borophene on Al(111) [52].

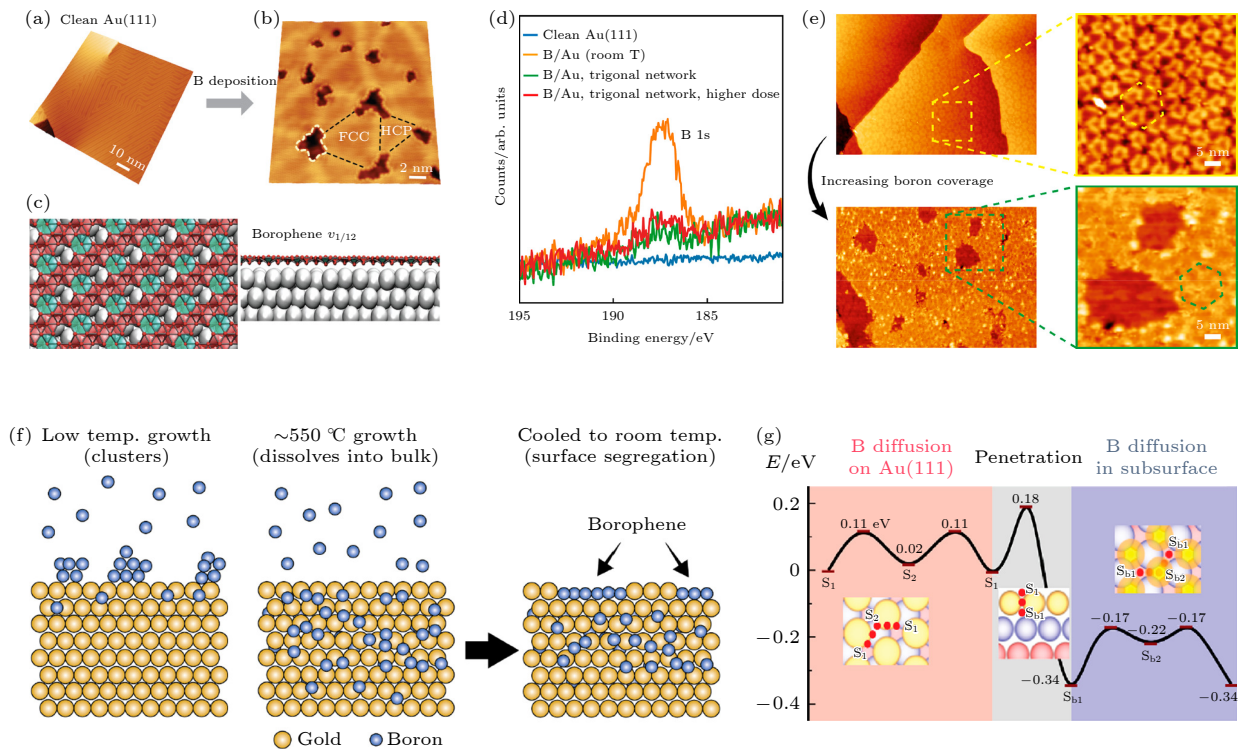


图 11 (a) Au(111) 表面鱼骨状条纹的 STM 图像; (b) 沉积硼后, Au(111) 表面鱼骨状条纹被调制为三角网格; (c) 硼烯 $v_{1/12}$ 相的理论模型; (d) 室温沉积硼 B 1s 能级峰; (e) 随着硼含量增大, Au(111) 三角网格破裂, 硼烯岛长大; (f) 硼烯生长动态示意图; (g) 硼在 Au(111) 上扩散的最小能量路径 [54]

Fig. 11. (a) STM image of Au(111) surface that shows herringbone stripes; (b) following boron deposition, the herringbone reconstruction was modified to a trigonal network; (c) atomic structure of the borophene $v_{1/12}$ computationally modeled; (d) B 1s core-level spectra for room-temperature B deposition; (e) increasing boron dose results in the breakdown of the trigonal network and growth of larger borophene islands; (f) schematic illustration of borophene growth dynamics; (g) minimum energy path for boron diffusion on Au(111) [54].

溶解在 Au(111) 中. 如图 11(d) 所示, 在 Au(111) 衬底上室温沉积硼原子, 原位 XPS 可以清晰看到 B1s 能级的峰, 但随着温度升高峰位消失, 表明表面硼覆盖度下降, 溶解在 Au(111) 中. 图 11(f) 模拟了硼烯在 Au(111) 衬底上的生长动态过程. 衬底温度较低时, 硼主要分布在表面, 形成硼团簇. 当温度较高时, 硼溶解到衬底中, 然后随温度冷却时游离到 Au(111) 表面, 在 Au(111) 表面面心处渗透到次表面, 在次表面扩散形成二维硼烯. 这些较大的硼烯岛嵌在最上层 Au(111) 中, 理论模型指认为 $v_{1/12}$ 结构. 通过对硼原子吸附能的分析 (图 11(g)), 发现硼原子在 Au(111) 体相溶解和表面吸附的能量, 明显高于硼原子在 Au(111) 近表面溶解的能量. 因此对于孤立硼原子, 最稳定的位点位于 Au(111) 最顶层的亚表面位置, 并且台阶比台面能量要低一些. 可见硼烯在 Au(111) 上的生长模式与 Ag 衬底上显著不同.

3.1.6 Cu(111)

虽然在 Ag(111), Ag(110), Au(111) 衬底上已经成功合成出硼烯, 但硼烯的大小仍局限在纳米尺

度, 给制备器件来研究其力学、电学、光学等性质带来挑战. 为了生长更大尺寸尺寸的硼烯, 需要寻找一个比 Ag, Au 惰性强又不至于与硼形成化合物的衬底. 基于此考虑, 美国耶鲁大学 Gozar 教授课题组^[55]采用 Cu(111) 表面上生长硼烯. 生长过程中, 衬底温度保持 770 K, 以 0.05 ML/min 速率沉积硼, 并使用低能电子显微镜 (low energy electron microscopy, LEEM) 和低能电子衍射 (low energy electron diffraction, LEED) 进行实时生长监测和 k 空间结构表征. 他们在 Cu(111) 衬底上得到了尺寸高达 $100 \mu\text{m}^2$ 大的单晶畴 (图 12(a)). 硼烯优先在 Cu 台阶边缘成核生长, 沿台阶边缘生长速率 (约 97 \AA/s) 比垂直方向 (约 20 \AA/s) 快很多. STM 高分辨原子图像结合理论模型, 认为在 Cu(111) 表面上生长的硼烯是 $v_{1/5}(\chi_3)$ 的三角六方孔洞混合结构 (图 12(b)—(d)).

由于 Cu(111) 单晶尺寸较小且昂贵, 不便于用于器件应用. Wu 等^[56]在蓝宝石衬底上生长几纳米的 Cu(111) 薄膜, 再用于生长硼烯. 他们首先采用两次晶粒生长法在蓝宝石上生长 Cu(111), 即先在蓝宝石上沉积非晶态 Cu, 然后高温退火原位结晶

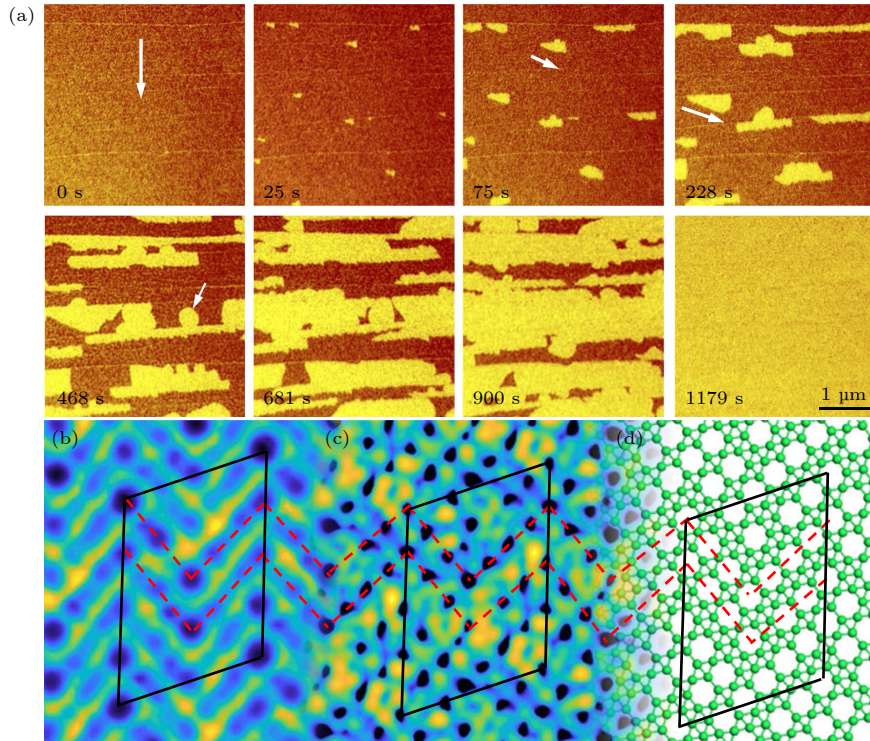


图 12 (a) Cu(111) 衬底上硼烯的生长动态过程; (b) 硼烯的 STM 原子分辨图; (c) 理论计算硼烯的恒隧穿电流等能面; (d) 硼烯的原子结构^[55]

Fig. 12. (a) Growth dynamics of the borophene on the Cu(111) surface; (b) high resolution STM of borophene; (c) DFT-simulated constant tunnelling current isosurface of the borophene; (d) atomic structure of borophene^[55].

出高质量的 Cu(111) 薄膜, 然后生长出覆盖整个 Cu(111) 薄膜衬底的硼烯薄膜. 这种方法为接下来将硼烯薄膜转移至其他衬底做研究, 提供了可能性.

3.1.7 Ir(111)

一直以来 Ag 衬底似乎是合成硼烯的最好金属衬底, 因为 Ag 衬底不易于硼形成化合物, 并且有足够相互作用来稳定硼烯. 然而, 由于 Ag 衬底上的硼烯是多相混合, 虽然可以调节衬底温度来选择某种相, 但不可能完全排除其他相. 合成单一纯相的硼烯对深入研究和理解硼烯单一相的性质, 有着重要作用.

基于此考虑, Vinogradov 等^[57]在 Ir(111) 衬底上尝试成功合成了单相硼烯. 生长过程中衬底温度保持在 300—600 °C, 温度越高硼烯的畴越大. STM 图 (图 13(b)) 显示硼烯具有均匀分布条纹状, 3 个旋转 120° 的畴界源于衬底的六重对称性. 图 13(c) 和 (d) 分别为 Ir(111) 和硼烯的 LEED 图案, 相较于 Ir(111) 的 1×1 晶格, 硼烯相被认为 (6×2) 超晶格. 结合 STM 实验和理论模拟, 认为该硼烯为 $\eta = 1/6$ (χ_6 相) 的六方孔洞结构. 如图 13(g) 和 (h) 所示, 他们计算了 Ir(111) 衬底与硼烯之间的电荷转移, 有趣的是, χ_6 相硼烯给 Ir(111) 衬底每个单胞提供 2 个电子, 因此该硼烯是空穴掺杂的. 这与 Ag(111), Al(111) 和 Cu(111) 表面上生长硼烯截然相反, 这些衬底需要给硼烯提供电子, 硼烯是电

子掺杂的. χ_6 相硼烯在 Ir(111) 和 Cu(111) 电荷转移不同的根源, 可能来自于他们结构中六方孔洞密度的不同. 这一行为与泡利电负性规则有关, 表明硼烯倾向于向 Ir(111) 贡献电子并从 Cu(111) 吸引电子.

3.2 MBE 法制备双层硼烯

近年来, 双层摩尔转角的石墨烯展现了莫特绝缘体、超导电性、平带、分数量子霍尔效应等一系列奇异的量子物理性质^[58,59]. 少数层转角过渡金属硫化物及其转角异质结中, 观察到关联绝缘态^[60]、二维非常规超导^[61,62]、莫特绝缘态和维格纳晶体^[63,64]、摩尔激子^[65–68]等丰富又新颖的物理效应. 可见双层体系比单层展现了更丰富的新奇物理效应, 更具可调性. 理论上双层硼烯比单层更稳定^[69–71], 并且拥有狄拉克节线^[70,72]、超导^[73]等潜在属性. 因此双层硼烯具有巨大的探索潜力. 2018 年, 赵纪军课题组^[69]理论分析了双层硼烯结构的稳定性与层间共价键以及六方孔洞密度之间的关系, 结果表明, 双层硼烯可通过层间形成共价键的方式来平衡层内剩余电子, 使其可以形成二维稳定结构.

虽然单层硼烯已经在上述金属衬底上成功制备出来, 但双层乃至多层硼烯迟迟没有进展. 这是因为硼烯需要金属衬底提供电子来稳定其二维六方孔洞结构, 在单层硼烯形成后继续生长, 第 2 层

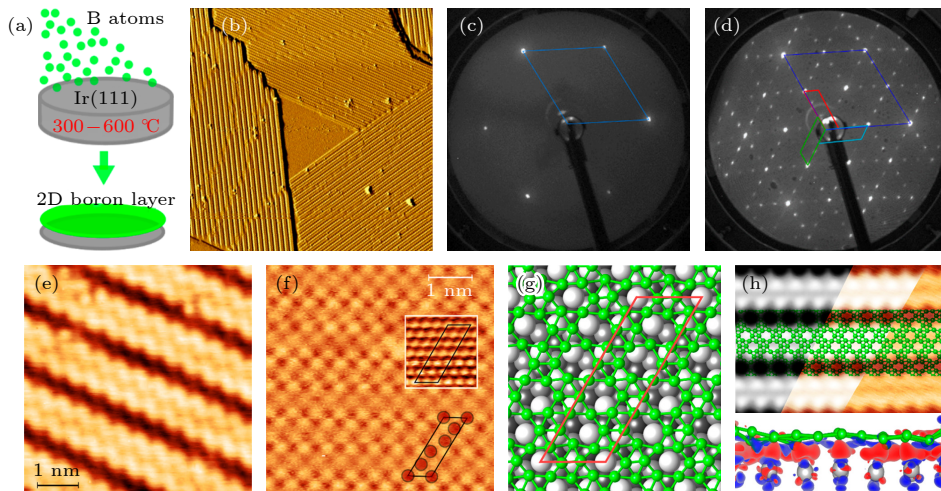


图 13 (a) Ir(111) 衬底上生长硼烯示意图; (b) STM 显示硼烯的 3 个等价方向畴界; (c) 洁净 Ir(111) 表面的 LEED 图案; (d) 硼烯/Ir(111) 的 LEED 图案; (e) 硼烯波浪条纹状; (f) 硼烯单胞结构; (g) 和 (h) Ir(111) 衬底上的 χ_6 硼烯结构及电荷分布^[57]

Fig. 13. (a) Schematics of synthesizing borophene on Ir(111); (b) STM image of borophene domains on Ir(111) showing three equivalent orientations; (c) LEED pattern from clean Ir(111); (d) LEED pattern from borophene/Ir(111); (e) undulated-stripe appearance of borophene; (f) unit cell structure of borophene; (g) and (h) optimized structure of χ_6 borophene on Ir(111) surface and charge redistribution^[57].

硼烯往往无法从第 1 层硼烯中获得足够的剩余电子, 而达到稳定的二维结构, 多余的硼会形成团簇聚集起来. 因此, 合成双层硼烯的关键是, 找到合适的衬底提供足量的电子来稳定双层硼烯结构.

3.2.1 Ag(111)

考虑到硼的外层电子不饱和属性和灵活成键, 如果能确定合适的生长条件, 共价键结合的多层硼烯有可能被合成出来. 美国西北大学 Hersam 教授团队^[74]在 Ag(111) 上通过分子束外延技术成功制备出双层硼烯. Ag(111) 衬底温度保持在 350—450 °C. 合成双层硼烯的关键条件是 Ag(111) 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.

如图 14(b) 所示, STM 图像可看到一个双层硼烯岛, 其具有一个六重对称的摩尔超晶格, 周围环绕着完全覆盖衬底的 $v_{1/5}$ 和 $v_{1/6}$ 混合相的单层硼烯. 跨越双层硼烯的单层硼烯晶格不连续且无定向, 表明双层硼烯的成核点出现在多个单层硼烯畴界交叉点. 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双层硼烯进行原子分辨 (图 14(h) 和 (i)), 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. 两个明显不同的 B-B 键长度导致了扭曲蜂窝状晶格, 但实际键长只有 1.5% 的微小差异. 将实验得到的原子尺度空间分辨率图像与密度泛函理论计算相比较 (图 14(c), (d) 和 (f)), Ag(111) 上生长的双层硼烯被指认为共价键结合的 α 相 ($v_{1/9}$) 结构. 双层硼烯保留了单层硼烯的金属性, 具有较高的结晶度和局域功函数.

双层硼烯形成的物理机制, 从自掺杂模型来看, 通过与金属衬底接触引入电荷, α 相 ($v_{1/9}$) 硼烯可以实现电荷平衡. 然而, 双层硼烯层间共价的形成消耗了本来可用于自掺杂的电子, 这意味着在双层硼烯中, 电荷转移掺杂来自衬底.

3.2.2 Cu(111)

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

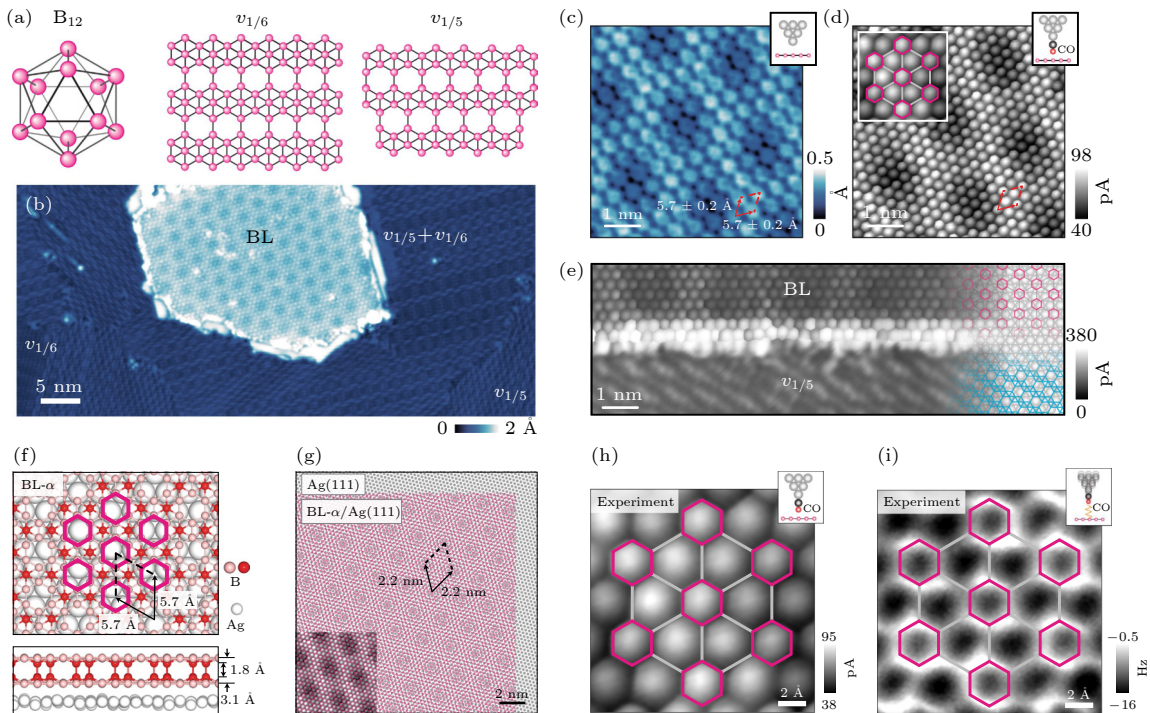


图 14 (a) 双层硼烯的晶格结构, 体相硼的基本结构单元为 B_{12} 正二十面体; (b) Ag(111) 上生长的双层硼烯; (c) 双层硼烯的 STM 原子分辨; (d) 双层硼烯的 CO-STM 图像; (e) 双层硼烯与单层 $v_{1/5}$ 相的界面; (f) Ag(111) 衬底上双层硼烯的理论模型结构; (g) 双层硼烯与 Ag(111) 形成的摩尔条纹; (h) 和 (i) 双层硼烯的 CO-STM 与 CO-AFM 图像^[74]

Fig. 14. (a) Lattice structure of bilayer borophene, schematic of the B_{12} icosahedron unit that is the basis of bulk boron polymorphs; (b) growth of BL borophene on Ag(111); (c) atomic-scale imaging of BL borophene; (d) CO-STM image of BL borophene; (e) CO-STM image of the interface between BL borophene and $v_{1/5}$ borophene; (f) the atomic structure of BL borophene on Ag(111); (g) illustration of the moiré superlattice formed between BL borophene and Ag(111); (h) and (i) experimental CO-STM and CO-AFM images of BL borophene, respectively^[74].

表明, Cu(111) 转移给硼原子的电荷显著多于 Ag(111) 衬底的结果, 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^[75]在 Cu(111) 衬底上用分子束外延技术成功合成了双层硼烯, 如图 15(a) 和 (b) 所示, 在衬底温度 600 K 生长, 双层硼烯表现出六重对称性, 对应于 3 个 120° 转角的等效方向, 继承了单层硼烯的镜像对称性. STM 图像可看出双层硼烯质量良好, 并且在衬底 750 K 退火后, 原先不同取向的小面积畴变得单一取向大面积单晶畴 (图 15(c)). 为理解双层硼烯形成的物理机制, 利用高分辨的 STM 原子图像结合理论模型 (图 15(d)—(f)), 表明双层硼烯由两层平行分布的

锯齿状硼烯链组成, 类似于具有周期锯齿型调制的 β_{12} 结构, 第 1 层和第 2 层硼烯的六方孔洞密度分别为 $\eta = 5/36$ 和 $\eta = 1/6$.

为理解双层硼烯的热稳定性, 理论计算发现, 自支撑下双层硼烯的能量比单层 β_{12} 硼烯低 55 meV/atom, 这意味着双层硼烯具有较高的稳定性. 这种双层硼烯的稳定性起源于第 1 层和第 2 层 4 个配位硼原子之间具有较强的共价键, 使双层硼烯的热稳定性优于 β_{12} 单层硼烯. 另外, 假设第 1 层和第 2 层硼烯之间没有共价键连接, 那么第 1 层和第 2 层的能量比无衬底支撑下单层 β_{12} 硼烯低 33 meV/atom 和高 6 meV/atom, 这种状态是不够稳定的, 进而验证了层间共价键对稳定双层硼烯起着至关重要的作用. 然后, 考虑 Cu(111) 衬

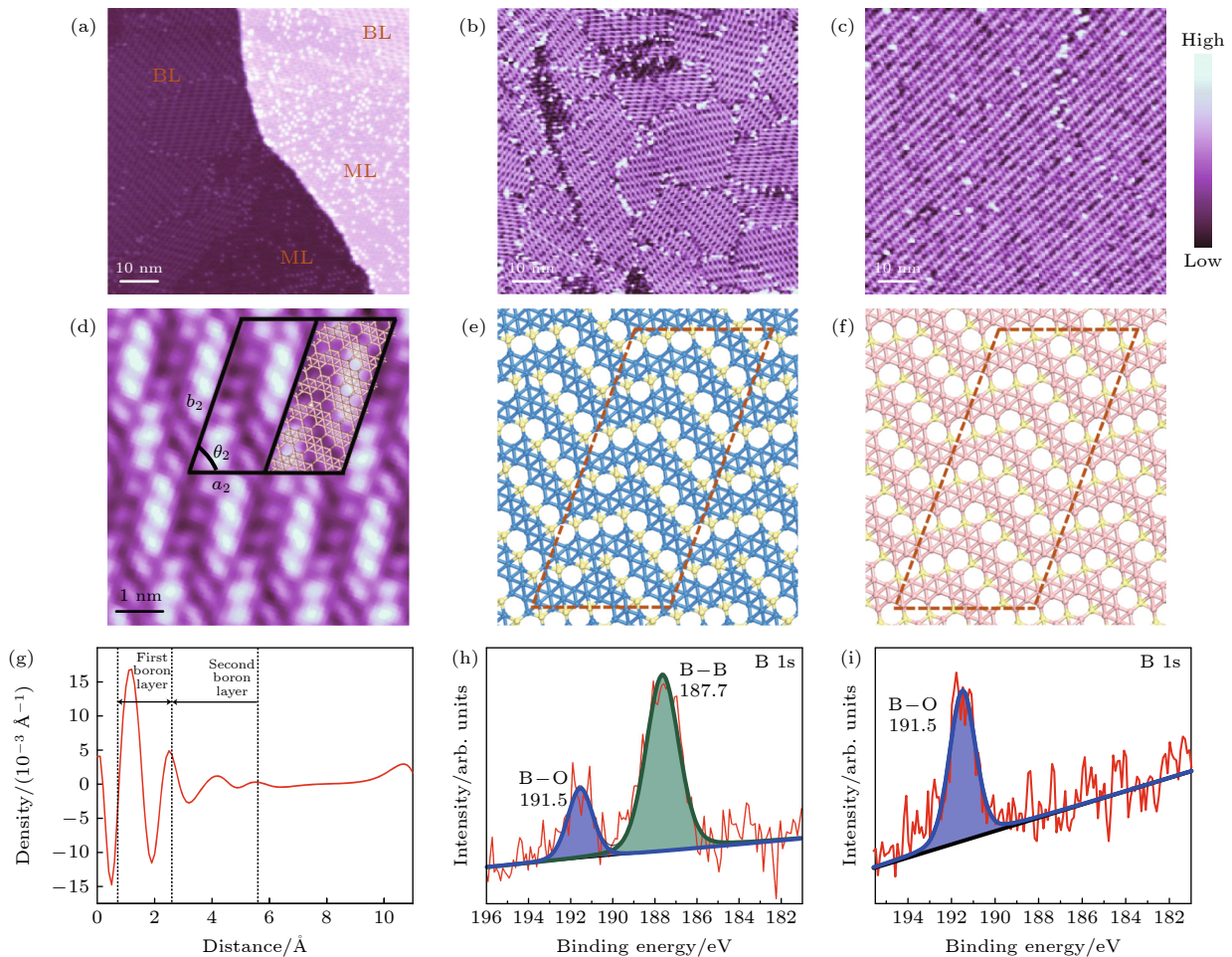


图 15 (a) 单层与双层硼烯共存的形貌图; (b) Cu(111) 上生长的双层硼烯; (c) 双层硼烯退火后形成较大的畴; (d) 双层硼烯的 STM 原子图像; (e) 和 (f) 分别为双层硼烯的第 1 层和第 2 层硼烯原子模型结构; (g) 双层硼烯的电荷密度分布; (h) 和 (i) 分别为双层硼烯与单层硼烯的 XPS 谱^[75]

Fig. 15. (a) Coexisting monolayer (ML) and bilayer (BL) borophene; (b) grow BL borophene on Cu(111); (c) BL borophene with a large single-phase domain after annealing; (d) high-resolution STM images of BL borophene; (e) and (f) atomic structures of the first and second layers of BL borophene; (g) charge distribution between BL borophene and the Cu(111) substrate; (h) and (i) the XPS spectra of bilayer and monolayer borophene, respectively^[75].

底对双层硼烯能量的微扰作用, 计算结果显示 Cu(111) 衬底双层硼烯的能量比无衬底支撑状态的双层硼烯高 36 meV/atom, 但仍比无衬底支撑状态单层 β_{12} 硼烯低 19 meV/atom. 这意味着从能量稳定性来看, Cu(111) 衬底上的双层硼烯足够稳定, 足以与衬底解耦.

Bader 电荷分析表明, 层间硼原子的共价键导致局域电荷的再分布 (图 15(g)), 进而形成离子状 B-B 键, 引起双层硼烯的褶皱结构. Cu(111) 衬底提供给双层硼烯电子约为 0.012eV/atom, 类似于 Ag(111) 衬底转移给单层 β_{12} 相的电荷值. 此时 Cu(111) 表面双层硼烯没有足够剩余的电荷提供给第 3 层硼烯生长, 因此实验上铺满双层硼烯后, 继续沉积硼原子, 团簇聚集而不能层状生长第 3 层.

如图 15(h) 和 (i) 所示, 通过非原位 XPS 测试发现, 暴露于大气 10—15 min 后, 双层硼烯大约

只有 22% 发生氧化, 而单层硼烯已经完全降解. 这意味着双层硼烯比单层硼烯稳定性要强很多, 有望实现脱离超高真空环境下输运测量的可能性.

3.3 CVD 法制备单层硼烯

2021 年, 慕尼黑工业大学 Auwärter 教授团队^[76]提出了利用 CVD 来制备硼烯、硼烯-氮化硼水平及垂直异质结, 生长原理模型如图 16(a)—(c) 所示. 之前的研究发现 BN 在高温下可分解形成单层硼烯^[77–79]. Auwärter 教授之前的工作采用 $B_3N_3H_6$ 高温裂解生长出 *h*BN 薄膜^[80,81], 而生长过程中副产物乙硼烷 B_2H_6 , 可用作生长硼烯的前驱体. 他们在 Ir(111) 和 Cu(111) 衬底上分别在 1073 和 773 K 温度下, B_2H_6 在催化剂作用下发生脱氢反应生长单层硼烯 (图 16(d)), 并且通过控制原料 $B_3N_3H_6$ 和 B_2H_6 反应顺序, 可调控选择生长硼烯-氮化硼原子级界面水平或垂直异质结, 如图 16(e) 和 (f) 所

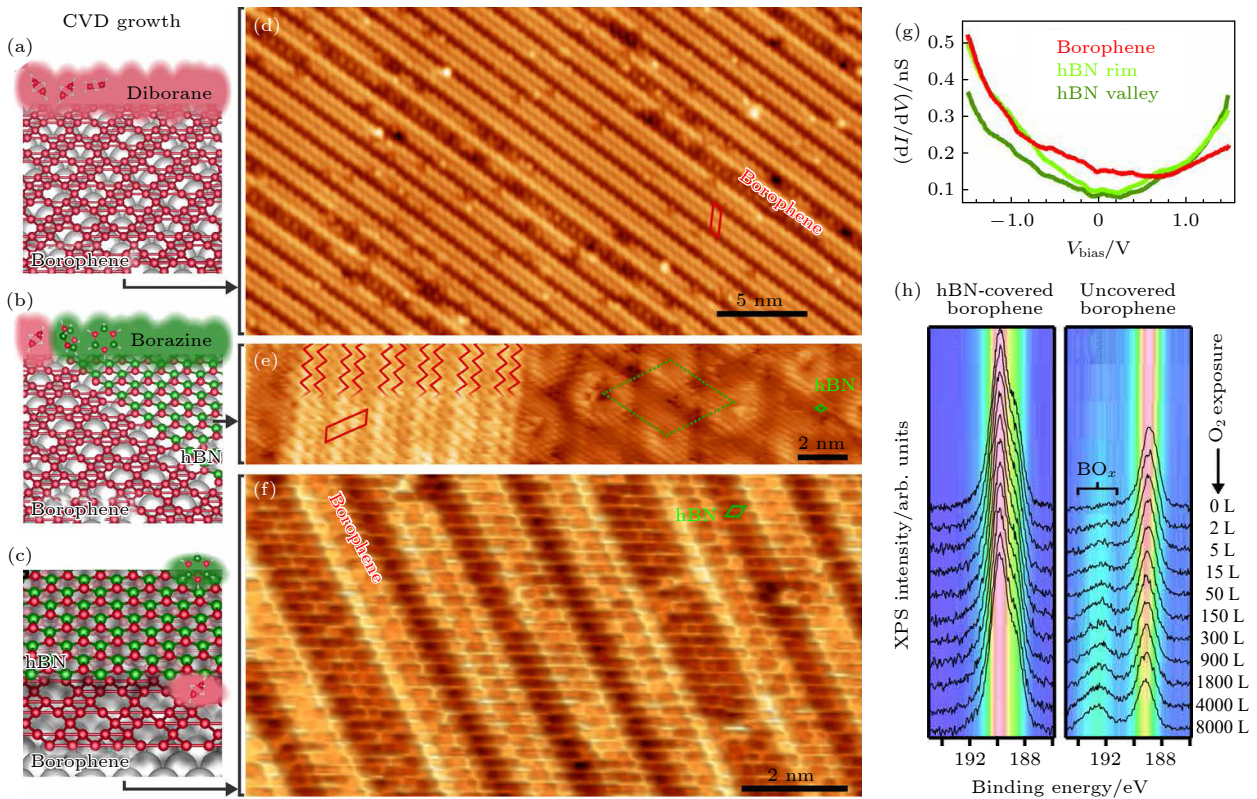


图 16 CVD 法在 Ir(111) 衬底上制备硼烯以及硼烯-氮化硼异质结 (a) Ir(111) 衬底上用 B_2H_6 生长硼烯的模型图; (b) 硼烯-氮化硼水平异质结的模型图; (c) 硼烯-氮化硼垂直异质结的模型图; (d) 硼烯的 STM 原子图像; (e) 和 (f) 分别为硼烯-氮化硼水平和垂直异质结的原子图像; (g) 硼烯的电子隧道谱; (h) 覆盖 *h*BN 与未覆盖 *h*BN 时硼烯的 XPS 谱^[76]

Fig. 16. CVD growth of borophene and borophene-*h*BN heterostructures on Ir(111): (a) Schematic of diborane dosage on the pre-heated Ir(111) surface to obtain borophene; (b) schematic of borophene-*h*BN lateral heterostructures; (c) schematic of borophene-*h*BN vertical heterostructures; (d) STM image of borophene; (e) and (f) high-resolution STM image of borophene-*h*BN lateral and vertical heterostructures; (g) dI/dV spectra taken on borophene and *h*BN; (h) XPS spectra of B1s measured on *h*BN-covered and uncovered borophene, respectively^[76].

示. 从覆盖 *h*BN 与未覆盖 *h*BN 时硼烯的 XPS 谱比较可以看出, 未覆盖的硼烯在空气中易氧化为 BO_x , 而覆盖 *h*BN 后硼烯则可避免其氧化降解 (图 16(h)). 这种生长硼烯的方法为接下来硼烯的电输运、光学、器件加工等实验开辟了新的道路, 但这种方法的缺点在于合成工艺比较复杂, 首先需要 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 高温裂解生长 *h*BN, 前驱体乙硼烷 B_2H_6 价格昂贵且有毒, 生长过程要保持较高的气压, 不便于大规模生产且具有一定的危险性.

从上述合成硼烯的系列实验可以看出, 硼烯基态晶格结构随生长衬底的变化而变化, 这可以用自掺杂模型来解释 [82]. 从二维硼烯结构中添加或删除硼原子, 本质上等同于简单从固定电子结构中添加或删除电子. 在二维硼烯六方孔洞中添加一个硼原子, 并不会改变成键态的数目, 而只是使添加原子的三个价电子被释放到晶格中. 换句话说, 加入一个硼原子就相当于在原来的硼烯体系中多掺入 3 个价电子. 举个例子, 含有 Z 个碳原子的蜂窝状石墨烯, 可以考虑将碳原子换为硼原子. 然而, 为了得到稳定的结构, 需要额外添加硼原子, 这是因为相对于碳 4 个价电子, 硼只有 3 个价电子, 需要额外添加 1 个电子每原子 (总共额外需要 Z 个原子) 来达到键合状态. 相当于用额外添加的 $Z/3$ 个硼原子填充到六方孔洞, 每个原子将提供 3 个电子, 那么一共正好是 Z 个电子而不改变键合状态, 从而保持原先石墨烯结构, 从而最终形成稳定的硼烯结构. 自掺杂模型为稳定硼烯结构提供了通用规则.

4 总结与展望

由于硼的多态性, 金属衬底与硼烯之间存在的相互作用, 如晶格匹配、电荷转移等会影响硼烯的结构和形貌. 利用分子束外延技术或气相沉积法, 通过调控不同衬底, 目前已成功制备出不同结构的硼烯. 比如, Ag(111) 衬底上 β_{12} 相和 χ_3 相共存的硼烯, Al(111) 衬底上蜂窝状结构的硼烯, Ag(100) 衬底上准一维链状混合相的硼烯, Ag(110) 衬底上硼烯纳米带, Au(111) 衬底上不同生长机理的硼烯, Cu(111) 衬底上制备出大面积硼烯, Ir(111) 衬底上合成了单相硼烯. 硼烯的稳定结构随衬底的改变而发生变化, 可以用自掺杂模型来解释.

除了单层硼烯, 最近在 Ag(111) 和 Cu(111)

衬底上成功制备出双层硼烯. 理论预言双层硼烯中会出现奇异的电子性质, 比如反铁磁 [83], 双狄拉克锥 [84], 节线费米子 [72] 和超高临界应变 [85] 等, 值得接下来深入研究. 此外, 双层硼烯具有较强的稳定性和抗氧化性, 大面积单晶畴等特点, 使得制备硼烯基输运、光学等器件成为可能.

接下来, 硼烯研究的一个热点方向是如何将硼烯生长在绝缘衬底上或者如何将硼烯从金属衬底上剥离下来再转移至绝缘衬底上. 目前, 硼烯的生长基本上集中在金属衬底上, 金属衬底的优势在于可原位进行 STM, 角分辨光电子能谱 (angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 等实验测量, 但其缺点在于无法对硼烯的超导电性等电输运以及光学测量. 为了测量硼烯的电学和光学性质, 需要将硼烯生长在绝缘衬底上或者在超高真空下将硼烯从金属衬底上剥离下来. 目前关于这方面的实验探索研究还是空白状态, 笔者认为绝缘衬底中 BN 或许可以实现硼烯的生长, 首先 BN 可以与硼烯形成原子级别界面的水平或垂直异质结 [76], 其次用 BN 封装石墨烯、黑磷、过渡金属硫化物等二维材料可以防止其氧化降解 [5,86,87]. 因此, 可以采用 MBE 或者 CVD 沉积生长少数层 BN 薄膜, 而 BN 在高温下可分解形成单层硼烯 [77-79], 通过精确控制反应条件, 有望在绝缘衬底上水平或垂直外延生长出单层或双层硼烯. 另外一条或许可行的道路是将硼烯从金属衬底上剥离再转移至绝缘衬底上, 首先选择一种与硼烯相互作用不太强的金属衬底, 比如 Au 衬底上的单层硼烯, 或者是 Cu(111) 衬底上的双层硼烯. 然后参考少数层 Fe_3GeTe_2 的解理方法 [88], 可在高超真空腔内用新鲜处理或者刚生长的 Al_2O_3 去黏硼烯, 利用 Al_2O_3 与硼烯的黏附性, 也有望在 Al_2O_3 上得到硼烯. 另外, 也可以通过干法转移石墨烯或 TMD 材料的方法, 在超高真空腔内利用有机胶的黏性, 将硼烯从金属衬底上剥离并转移到绝缘衬底上. 目前该方向还是一个悬而未决的挑战, 需要实验和理论的进一步探索.

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] 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
- [7] Bianco E, Butler S, Jiang S, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 4414
- [8] 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
- [9] 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
- [10] 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
- [11] 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** 1
- [12] 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
- [13] 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, Yacamán M J, Ponce A, Oganov A R, Hersam M C, Guisinger N P 2015 *Science* **350** 1513
- [14] Jiang H R, Lu Z, Wu M C, Ciucci F, Zhao T S 2016 *Nano Energy* **23** 97
- [15] Gou J, Kong L J, He X Y, Huang Y L, Sun J T, Meng S, Wu K H, Chen L, Wee A T S 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba2773
- [16] Rastgou A, Soleymanabadi H, Bodaghi A 2017 *Microelectron. Eng.* **169** 9
- [17] Liu Z, Liu C X, Wu Y S, Duan W H, Liu F, Wu J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 136805
- [18] Wu X J, Dai J, Zhao Y, Zhuo Z W, Yang J L, Zeng X C 2012 *ACS Nano* **6** 7443
- [19] Zhang Z H, Yang Y, Penev E S, Yakobson B I 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1605059
- [20] Kong L J, Liu L, Chen L, Zhong Q, Cheng P, Li H, Zhang Z H, Wu K H 2019 *Nanoscale* **11** 15605
- [21] Yang J, Quhe R, Feng S Y, Zhang Q X, Lei M, Lu J 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 23982
- [22] Peng B, Zhang H, Shao H Z, Xu Y F, Zhang R J, Zhu H Y 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 3592
- [23] Novotný M, Domínguez-Gutiérrez F J, Krstić P 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 5426
- [24] Vishkayi S I, Tagani M B 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 10493
- [25] Li D F, He J, Ding G Q, Tang Q Q, Ying Y, He J J, Zhong C Y, Liu Y, Feng C B, Sun Q L, Zhou H B, Zhou P, Zhang G 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801685
- [26] Verma S, Mawrie A, Ghosh T K 2017 *Phys. Rev. B* **96** 155418
- [27] Mannix A J, Zhang Z, Guisinger N P, Yakobson B I, Hersam M C 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 444
- [28] Oganov A R, Solozhenko V L 2009 *J. Superhard Mater.* **31** 285
- [29] Zhang Z, Penev E. S, Yakobson B I 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 6746
- [30] Zhai H J, Alexandrova A N, Birch K A, Boldyrev A I, Wang L S 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 6004
- [31] Kiran B, Bulusu S, Zhai H J, Yoo S, Zeng X C, Wang L S 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102** 961
- [32] Li W L, Chen Q, Tian W J, Bai H, Zhao Y F, Hu H S, Li J, Zhai H J, Li S D, Wang L S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 12257
- [33] Boustani I 1995 *Chem. Phys. Lett.* **240** 135
- [34] Boustani I 1997 *Surf. Sci.* **370** 355
- [35] Zhai H J, Kiran B, Li J, Wang L S 2003 *Nat. Mater.* **2** 827
- [36] Alexandrova A N, Boldyrev A I, Zhai H J, Wang L S 2006 *Coord. Chem. Rev.* **250** 2811
- [37] Li W L, Chen X, Jian T, Chen T T, Li J, Wang L S 2017 *Nat. Rev. Chem.* **1** 1
- [38] Evans M H, Joannopoulos J D, Pantelides S T. 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045434
- [39] Kunstmann J, Quandt A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 035413
- [40] Tang H, Ismail-Beigi S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 115501
- [41] Yang X B, Ding Y, Ni J. 2008 *Phys. Rev. B* **77** 041402(R)
- [42] Zhang L Z, Yan Q B, Du S X, Su G, Gao H J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 18202
- [43] Liu Y Y, Penev E S, Yakobson B I 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 3156
- [44] Liu H S, Gao J F, Zhao J J 2013 *Sci. Rep.* **3** 1
- [45] Zhang Z H, Yang Y, Gao G Y, Yakobson B 2015 *Angew. Chem.* **127** 13214
- [46] Zhang Z, Mannix A J, Hu Z, Kiraly B, Guisinger N P, Hersam M C, Yakobson B I 2016 *Nano Lett.* **16** 6622
- [47] Aufray B, Kara A, Vizzini S, Oughaddou H, Léandri C, Ealet B, Le Lay G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 183102
- [48] Feng B J, Li H, Meng S, Chen L, Wu K H 2016 *Surf. Sci.* **645** 74
- [49] 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
- [50] Wang Y, Kong L J, Chen C Y, Cheng P, Feng B J, Wu K H, Chen L 2020 *Adv. Mater.* **32** 2005128
- [51] Buzea C, Yamashita T 2001 *Supercond. Sci. Technol.* **14** R115
- [52] 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
- [53] Geng D, Yu K, Yue S, Cao J, Li W, Ma D, Cui C, Arita M, Kumar S, Schwier E F, Shimada K, Cheng P, Chen L, Wu K H, Yao Y, Feng B J 2020 *Phys. Rev. B.* **101** 161407
- [54] 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
- [55] Wu R T, Drozdov I K, Eltinge S, Zahl P, Ismail-Beigi S, Božović I, Gozar A 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 44
- [56] Wu R T, Gozar A, Božović I 2019 *NPJ Quantum Mater.* **4** 1
- [57] Vinogradov N A, Lyalin A, Taketsugu T, Vinogradov A S, Preobrajenski A 2019 *ACS Nano* **13** 14511
- [58] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 80
- [59] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Natures* **556** 43
- [60] Wang L, Shih E M, Ghiotto A, Xian L, Rhodes D A, Tan C, Claassen M, Kennes D M, Bai Y, Kim B, Watanabe K, Taniguchi T, Zhu X, Hone J, Rubio A, Pasupathy A N, Dean C R 2020 *Nat. Mater.* **19** 861
- [61] de la Barrera S C, Sinko M R, Gopalan D P, Sivadas N, Seyler K L, Watanabe K, Taniguchi T, Tsien A W, Xu X D, Xiao D, Hunt B M 2018 *Nat. Commun.* **9** 1427
- [62] Cui J, Li P L, Zhou J D, He W Y, Huang X W, Yi J, Fan J, Ji Z Q, Jing X N, Qu F M, Cheng Z G, Yang C L, Lu L, Suenaga K, Liu J W, Law K T, Lin J H, Liu Z, Liu G T 2019

- Nat. Commun.* **10** 2044
- [63] Regan E C, Wang D, Jin C, Utama M I, Gao B, Wei X, Zhao S, Zhao W, Zhang Z, Yumigeta K, Blei M, Carlstrom J D, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Crommie M, Zettl A, Wang F 2020 *Nature* **579** 359
- [64] Tang Y, Li L, Li T, Xu Y, Liu S, Barmak K, Watanabe K, Taniguchi T, MacDonald A H, Shan J, Mak K F 2020 *Nature* **579** 353
- [65] Jin C, Regan E C, Yan A, Iqbal Bakti U M, Wang D Q, Zhao S, Qin Y, Yang S, Zheng Z, Shi S, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Zettl A, Wang F 2019 *Nature* **567** 76
- [66] Alexeev E M, Ruiz-Tijerina D A, Danovich M, Hamer M J, Terry D J, Nayak P K, Ahn S, Pak S, Lee J, Sohn J I, Molas M R, Koperski M, Watanabe K, Taniguchi T, Novoselov K S, Gorbachev R V, Shin H S, Fal'ko V I, Tartakovskii A I 2019 *Nature* **567** 81
- [67] Seyler K L, Rivera P, Yu H, Wilson N P, Ray E L, Mandrus D G, Yan J, Yao W, Xu X 2019 *Nature* **567** 66
- [68] Tran K, Moody G, Wu F, Lu X, Choi J, Kim K, Rai A, Sanchez D A, Quan J, Singh A, Embley J, Zepeda A, Campbell M, Autry T, Taniguchi T, Watanabe K, Lu N, Banerjee S K, Silverman K L, Kim S, Tutuc E, Yang L, MacDonald A H, Li X 2019 *Nature* **567** 71
- [69] Gao N, Wu X, Jiang X, Bai Y, Zhao J 2018 *FlatChem* **7** 48
- [70] Nakhaee M, Ketabi S A, Peeters F M 2018 *Phys. Rev. B* **98** 115413
- [71] Li D, Tang Q, He J, Li B, Ding G, Feng C, Zhou H B, Zhang G 2019 *ACS Omega* **4** 8015
- [72] Xu S G, Zheng B, Xu H, Yang X B 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 4977
- [73] Zhao Y, Zeng S, Ni J 2016 *Phys. Rev. B* **93** 014502
- [74] Liu X L, Li Q C, Ruan Q Y, Rahn M S, Yakobson B I, Hersam M C 2021 *Nat. Mater.* **21** 35
- [75] 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 2021 *Nat. Chem.* **14** 25
- [76] Cuxart M G, Seufert K, Chesnyak V, Waqas W A, Robert A, Bocquet M L, Duesberg G S, Sachdev H, Auwärter W 2021 *Sci. Adv.* **7** eabk1490
- [77] Farwick zum Hagen F H, Zimmermann D M, Silva C C, Schlueter C, Atodiresi N, Jolie W, Martínez-Galera A J, Dombrowski D, Schröder U A, Will M, Lazić P, Caciuc V, Blügel S, Lee T L, Michely T, Busse C 2016 *ACS Nano* **10** 11012
- [78] Allan M P, Berner S, Corso M, Greber T, Osterwalder J 2007 *Nanoscale Res. Lett.* **2** 94
- [79] Petrović M, Hagemann U, Horn-von Hoegen M, zu Heringdorf F J M 2017 *Appl. Surf. Sci.* **420** 504
- [80] Corso M, Auwärter W, Muntwiler M, Tamai A, Greber T, Osterwalder J 2004 *Science* **303** 217
- [81] Sachdev H, Müller F, Hüfner S 2010 *Diam. Relat. Mater.* **19** 1027
- [82] Tang H, Ismail-Beigi S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 134113
- [83] Zhou X F, Oganov A R, Wang Z, Popov I A, Boldyrev A I, Wang H T 2016 *Phys. Rev. B* **93** 085406
- [84] Ma F, Jiao Y, Gao G, Gu Y, Bilic A, Chen Z, Du A 2016 *Nano Lett.* **16** 3022
- [85] Zhong H, Huang K, Yu G, Yuan S 2018 *Phys. Rev. B* **98** 054104
- [86] Ahn S, Kim G, Nayak P K, Yoon S I, Lim H, Shin H J, Shin H S 2016 *ACS Nano* **10** 8973
- [87] Li L, Kim J, Jin C, Ye G J, Qiu D Y, da Jornada F H, Shi Z, Chen L, Zhang Z, Yang F, Watanabe K, Taniguchi T, Ren W, Louie S G, Chen X H, Zhang Y, Wang F 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 21
- [88] Deng Y, Yu Y, Song Y, Zhang J, Wang N Z, Sun Z, Yi Y, Wu Y Z, Wu S, Zhu J, Wang J, Chen X H, Zhang Y 2018 *Nature* **563** 94

SPECIAL TOPIC—Scalable production of two-dimensional materials

Experimental synthesis of borophene*Li Wen-Hui¹⁾²⁾ Chen Lan^{1)2)3)†} Wu Ke-Hui^{1)2)3)‡}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) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 21 January 2022; revised manuscript received 7 April 2022)

Abstract

As the lightest two-dimensional material discovered so far, borophene exhibits rich physical properties, including high flexibility, optical transparency, high thermal conductivity, one-dimensional nearly free electron gas, Dirac fermions, and superconductivity. However, due to the strong interlayer covalent bonding force of bulk boron, it is difficult to obtain the monolayer borophene via mechanical exfoliation. In addition, due to the electron-deficient property of boron atoms, its chemical properties are relatively active, and its bonding is complex, resulting in different boron allotropes, which is different from other two-dimensional materials. For a long time, the research on borophene has been limited to theoretical exploration, and it has been difficult to make breakthroughs in the experimental synthesis of two-dimensional borophene. It has been only successfully prepared by a few research groups in recent years. However, there is still huge space for exploration on the growth, structure and electronic properties of borophene. This paper systematically reviews the preparation methods and different structures of borophene under different substrates, and its growth mechanism is discussed. It provides a research platform for further expanding the physical properties of borophene, and provides ideas for exploring the preparation of borophene nanodevices. It has great potential application prospects in high energy storage, optoelectronic devices, high detection sensitivity, and flexible nanodevices.

Keywords: borophene, molecular beam epitaxy, scanning tunneling microscope, two-dimensional materials**PACS:** 81.07.-b, 73.22.-f, 68.37.-d, 68.55.-a**DOI:** 10.7498/aps.71.20220155

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFE0202700), National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12134019), and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000).

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

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