

## 二维材料的宏观制备专题编者按

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 100101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.100101

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.100101>

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

大面积二维磁性材料的制备及居里温度调控

Research progress of preparation of large-scale two-dimensional magnetic materials and manipulation of Curie temperature

物理学报. 2021, 70(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210223>

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>

化学气相沉积法制备大面积二维材料薄膜: 方法与机制

Chemical vapor deposition growth of large-areas two dimensional materials: Approaches and mechanisms

物理学报. 2021, 70(2): 026802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201398>

新型二维材料 $Ti_3C_2T_x$  MXene制备及其气敏性能研究

Preparation and gas sensing properties of a novel two-dimensional material  $Ti_3C_2T_x$  MXene

物理学报. 2022, 71(1): 010701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211048>

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>

基于二维材料的全光器件

All-optical devices based on two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(18): 184216 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200654>

专题: 二维材料的宏观制备

## 二维材料的宏观制备专题编者按

DOI: 10.7498/aps.71.100101

自 2004 年石墨烯被首次从石墨中解理出来以来, 二维材料的研究已经走过了 18 个年头. 在这近二十年的时间里, 二维材料已经发展成为一个庞大的家族; 这些二维材料展现出丰富多样的性质, 涵盖了凝聚态物理研究的各个主要方向. 更为重要的是, 二维材料研究开辟了一个材料物理研究的新范式: 把一个层状的晶体块材减薄到单层或少层, 所得到的二维材料往往会展现出与块材母体完全不一样的特性. 新的物理也随之涌现, 例如石墨烯中的狄拉克费米子物理以及单层二维过渡金属硫族化合物中的谷自旋物理. 更进一步, 这些二维材料原则上可以像魔角双层石墨烯一样, 通过堆叠形成异质结, 成为发现新效应、新物理的另一个源泉. Mounet 等人的计算表明, 迄今实验上制备出的二维材料只是冰山的一角, 理论上可以解理到单层的二维材料可能有上千种. 二维材料及其异质结构的研究因此蕴含着巨大的原创性发现的机会.

在所有这些二维材料中, 原子在层内都是通过共价键和离子键等强化学键结合在一起, 同时面外的化学键呈饱和状态, 层与层之间仅以弱范德华力相结合. 这个结构上的共性保证了二维材料即使在单层极限下也可以保有其结构的完整性和化学的稳定性. “界面即器件”, 二维材料本身就是一个界面, 基于二维材料的半导体器件电场对沟道的调控更彻底, 从而抑制纳米尺度下半导体器件中的短沟道效应. 在器件尺寸已经微缩到纳米量级的后摩尔时代, 以过渡金属硫族化合物、黑磷为代表的二维材料在极限厚度下表现出优异的半导体特性, 作为未来半导体器件沟道的候选材料受到广泛关注. 与此同时, 二维材料单层极限下的化学稳定性也使得更多样的调控手段成为可能. 比如, 近年来日益受到重视的门电极离子调控可以在  $10^{14}\text{cm}^{-2}$  的水平调控二维材料的电荷掺杂, 从而把门电极调控的概念推广到磁性、强关联乃至高温超导材料. 基于这些新型调控方法的二维器件将有可能发展为新的器件原型.

从二维材料到器件再到应用, 这个链条上不可或缺的一环是二维材料的宏观制备——只有在宏观尺度下实现高质量二维材料的可控制备, 我们以上讨论的二维材料的种种优势才有可能转化为实际的应用. 正因如此, 二维材料的宏观制备一直是二维材料研究的一个热点和前沿, 近年来取得了一个又一个的突破. 这些突破有许多要归功于海内外的华人物理、材料学家. 他们活跃在这个前沿, 做出了突出的成绩.

受《物理学报》编辑部委托, 我邀请了几位活跃在二维材料宏观制备研究前沿的中青年学者, 为中文读者回顾总结领域里近年来的部分进展. 其中既包括对多种二维材料自下而上的生长研究, 也包括从块材出发自上而下的大面积解理探索. 组稿期间恰逢新冠疫情肆虐, 作者们在非常困难的情形之中完成稿件, 如约赐稿, 殊为不易. 受水平及时间所限, 本专题对二维材料宏观制备领域的介绍难免挂一漏万, 不足之处恳请各位同仁不吝指正.

(客座编辑: 张远波 复旦大学)

SPECIAL TOPIC—Scalable production of two-dimensional materials

### Preface to the special topic: Scalable production of two-dimensional materials

DOI: 10.7498/aps.71.100101



## 超高真空构筑新型二维材料及其异质结构

李更 郭辉 高鸿钧

## Novel two-dimensional materials and their heterostructures constructed in ultra-high vacuum

Li Geng Guo Hui Gao Hong-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 106801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212407

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212407>

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>

#### 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>

#### 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>

#### 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>

#### 二维原子层谷电子学材料和器件

Valleytronic properties and devices based on two-dimensional atomic layer materials

物理学报. 2021, 70(2): 027302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201415>

#### 金属纳米颗粒与二维材料异质结构的界面调控和物理性质

Interface modulation and physical properties of heterostructure of metal nanoparticles and two-dimensional materials

物理学报. 2022, 71(6): 066801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211902>

专题: 二维材料的宏观制备

## 超高真空构筑新型二维材料及其异质结构\*

李更<sup>1)2)3)</sup> 郭辉<sup>1)2)</sup> 高鸿钧<sup>1)2)3)†</sup>

1) (中国科学院物理研究所, 纳米物理与器件实验室, 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)

(2021年12月28日收到; 2022年1月22日收到修改稿)

由于量子受限效应, 二维材料表现出很多三维材料所不具备的优异电学、光学、热学以及力学性能, 为研究人员所关注. 材料的优异物性离不开高质量材料的制备, 超高真空环境可以减少杂质分子的污染与影响, 提高二维材料的质量与性能. 本文介绍基于超高真空环境的新型二维原子晶体材料的原位制备方法, 包括利用分子束外延构筑新型二维材料、利用石墨烯插层构筑新型二维原子晶体材料异质结构以及利用扫描探针原位操纵构筑二维材料异质结构三大类. 文章回顾利用这三类方法构筑的二维材料及其物理化学性质, 比较三种方法各自的优势与局限性, 对未来二维材料制备提供一定的指引.

**关键词:** 二维原子晶体材料, 超高真空, 分子束外延, 插层, 扫描隧道显微学**PACS:** 68.37.-d, 68.37.Ef, 81.15.Hi, 61.48.Gh**DOI:** 10.7498/aps.71.20212407

## 1 引言

2004年, 英国曼彻斯特大学的科学家 Andre Geim 和 Kostya Novoselov 将层状块体材料石墨通过机械解理的方法剥离成了单层的石墨烯, 首次敲开了二维材料研究的大门<sup>[1,2]</sup>. 二维材料的厚度仅为一层或几层原子, 这种独特的结构特征使得二维材料中的载流子表现出极强的二维限域性, 从而展现出一系列块体三维材料所不具备的物理化学性质, 引起了研究人员的广泛兴趣. 在过去的十多年间, 二维材料研究经历了井喷式的发展<sup>[3-5]</sup>. 到目前为止, 二维材料已经成为了一个庞大的学科, 其涉及的领域已经从单纯的材料科学拓展到物理、化学、信息、能源科学、生命科学乃至工业生产等. 可以预见, 在不久的将来, 二维材料可能会以不同的面目进入到人们的日常生活.

对于一类有广阔应用前景的材料而言, 我们在惊叹于其优异的物理化学性能的同时, 更加需要关注它的制备方法. 正如高质量、易掺杂的单晶硅对于当今信息科学领域的重要性一样, 如何制备出高质量的二维原子晶体材料是这个领域发展的根基所在. 经历了十多年的发展, 材料学家们已经探索出了制备二维材料的多条道路, 包括机械解理、化学气相沉积、液相合成以及超高真空分子束外延等. 其中, 在超高真空环境下制备的二维材料具有清洁、大面积、高质量等一系列优势, 受到了研究人员的重视.

本文将围绕二维原子晶体材料的超高真空原位制备, 回顾相关的研究工作, 同时梳理这个领域的发展. 将从三大类基于超高真空的新型二维材料构筑方法进行综述, 包括利用分子束外延构筑新型二维材料、利用石墨烯插层构筑新型二维原子晶体材料异质结构以及利用扫描探针原位操纵构筑二

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2019YFA0308500, 2018YFA0305700)、国家自然科学基金 (批准号: 61888102, 51991340, 52072401) 和中国科学院 (批准号: YSBR-003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [hjgao@iphy.ac.cn](mailto:hjgao@iphy.ac.cn)



维材料复合结构. 通过比较三类方式各自的优势与局限, 对未来进行相关科研工作的人员提供有价值的参考意见.

## 2 利用分子束外延构筑新型二维材料

### 2.1 石墨烯以外的新型二维单元原子晶体材料

#### 2.1.1 硅烯的分子束外延生长

在元素周期表中, 硅与碳属于同一主族, 因此具有类似的价电子结构. 当石墨烯作为二维材料被成功制备之后, 人们很自然地就想到了是否可以制备硅的二维材料, 即“硅烯”(silicene). 关于硅烯最早的研究是 Takeda 和 hiraishi<sup>[6]</sup> 在 1994 年的一项理论工作, Guzman-Verri 和 Voon<sup>[7]</sup> 在 2007 年回顾这项工作时首次提出“硅烯”一词. 在理论预言中, 硅烯具有翘曲 (buckled) 结构. 相比于石墨烯而言, 硅原子具有更高的原子序数, 因而硅烯具有更强的自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC), 是研究量子自旋霍尔效应 (quantum spin Hall effect) 的良好体系<sup>[8,9]</sup>.

然而, 实验上, 硅烯的制备并没有显得那么的顺理成章. 与碳材料相比, 硅材料的最大不同是自然界中不具有类似石墨结构的层状硅材料. 具体而言, 自然界中的硅原子倾向于形成  $sp^3$  杂化的金刚石结构, 而不喜欢形成  $sp^2$  杂化的石墨结构. 这一特点的直接后果是在石墨烯制备中简单有效的机械剥离的方法失去了用武之地, 而人们也开始将目光转向了另一种制备方法-分子束外延. 2010 年, Lalmi 等<sup>[10]</sup> 首次在 Ag(111) 表面尝试外延生长硅烯, 并且利用扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 观测到蜂窝状的结构. 然而, 他们观测到的蜂窝状结构的晶格常数相比块体材料中的 Si—Si 键长小了 17%, 引起了同行的争议. 2012 年, Vogt 等<sup>[11]</sup> 利用分子束外延在 Ag(111) 表面制备了硅烯, 并结合 STM、角分辨光电子能谱 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 以及第一性原理计算首次给出了外延硅烯的确凿实验证据, 如图 1(a) 所示. 很快, Ag(111) 表面外延生长硅烯的结果被多个课题组重复<sup>[12,13]</sup>, 并且观察到了不同的相. 值得一提的是, 由于外延生长硅烯的翘曲结构, STM 图像通常只能分辨出

硅六元环中的三个硅原子. Onoda 等<sup>[14]</sup> 在 2017 年利用高分辨原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 直接观测到了硅六元环, 证实了硅烯的二维蜂窝状结构.

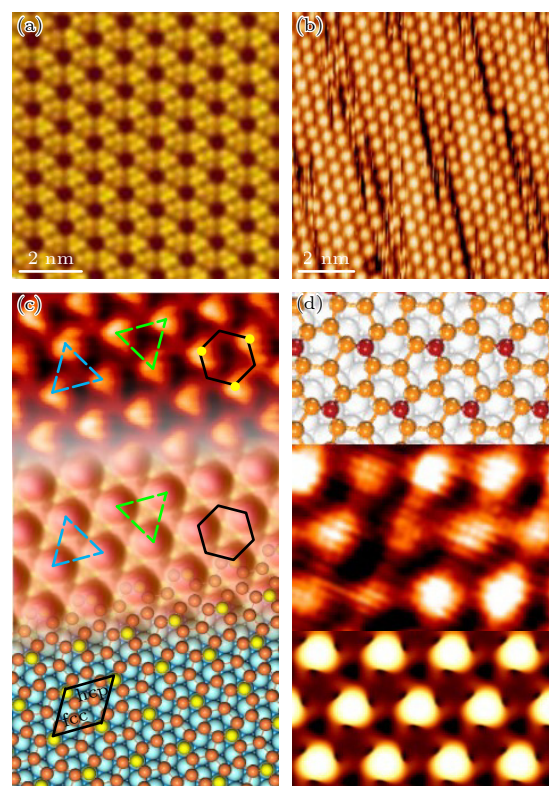


图 1 不同基底表面硅烯的分子束外延生长. 硅烯在 Ag(111)<sup>[11]</sup> (a) ZrB<sub>2</sub>(0001)<sup>[17]</sup> (b) Ir(111)<sup>[18]</sup> (c) 和 Ru(0001)<sup>[19]</sup> (d) 表面生长的 STM 图像

Fig. 1. Molecular beam epitaxial growth of silicene monolayers on different substrates: STM images of silicene monolayer on Ag(111)<sup>[11]</sup> (a) ZrB<sub>2</sub>(0001)<sup>[17]</sup> (b) Ir(111)<sup>[18]</sup> (c) and Ru(0001)<sup>[19]</sup> (d), respectively.

尽管硅烯在 Ag(111) 表面的外延生长得到了广泛的认可, 有关硅烯的电子结构, 尤其是 ARPES 数据中类似狄拉克锥的特征的起源, 一直存在争议<sup>[15,16]</sup>. 因此, 在其他金属或单晶表面构筑硅烯具有重要意义. Fleurence 等<sup>[17]</sup> 报道了在 ZrB<sub>2</sub>(0001) 表面外延生长硅烯, 如图 1(b) 所示. 他们发现硅烯的翘曲以及应力会改变硅烯的电子结构, 并在  $\Gamma$  点打开能隙. Meng 等<sup>[18]</sup> 报道了在 Ir(111) 表面外延生长硅烯, 如图 1(c) 所示. 他们将硅原子沉积在 Ir(111) 表面, 并在 400 °C 下退火 30 min, 获得了单层硅烯. 低能电子衍射 (low energy electron diffraction, LEED) 斑点显示硅烯相对金属衬底形成了  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  的结构, STM 图像显示硅烯表面具有 0.6 Å 的起伏, 说明 Ir(111) 表面外延生长的硅烯也具有翘曲

结构. 他们进一步做了电子局域函数 (electron-localization-function, ELF) 的计算, 证实了硅烯中近邻硅原子之间存在共价键. Huang 等<sup>[19]</sup>报道了在 Ru(0001) 表面外延生长硅烯. 通过改变硅原子在 Ru(0001) 基底表面的沉积量, 他们发现低覆盖度下硅原子形成鱼骨状的六元环结构, 这种结构在高覆盖度下逐步演化为翘曲的蜂窝状硅烯, 如图 1(d) 所示.

在以上这些外延硅烯体系中, 硅烯均以翘曲结构存在, 硅原子采取混合型  $sp^2/sp^3$  杂化的方式成键. 这种成键方式离不开基底的支撑, 因此外延生长的硅烯无法像外延石墨烯一样可以利用化学转移的方法进行剥离. 此外, 硅烯相比石墨烯而言具有极大的化学活性, 非常容易和氧化性气体发生反应, 破坏其本征的晶体结构<sup>[20,21]</sup>. 如何获得自由状态的硅烯, 以及如何测得硅烯的本征物理性质, 成为了领域内的挑战与焦点. Du 等<sup>[22]</sup>首先在 Ag(111) 上外延生长双层硅烯, 然后利用插层氧化的方式将靠近金属基底的一层硅烯氧化掉形成缓冲层. 利用这种方法, 他们获得了上层的准自由状态单层硅烯. Tao 等<sup>[23]</sup>在银薄膜上生长硅烯, 并利用这层金属薄膜作为电极, 首次测得了硅烯在室温下的迁移率为  $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 受到硅烯化学活性的影响, 这类器件在空气中仅能存活几分钟. 因此, 硅烯在未来是否可以用以构筑电子信息器件, 还有待材料学家们的进一步挖掘与探索.

### 2.1.2 锗烯、锡烯和铅烯的分子束外延生长

人们研究硅烯的初衷之一是它相比石墨烯具有更强的 SOC, 一方面可能会诱导新物理现象, 如量子自旋霍尔效应, 另一方面会打开更大的能隙, 解决石墨烯零能隙器件无法调控的问题. 因此, 在研究硅烯的同时, 很自然就会联想到原子序数更大, SOC 更强的 IV 族元素锗、锡和铅<sup>[8,9]</sup>.

Li 等<sup>[24]</sup>报道了 Pt(111) 表面锗烯的外延生长. 他们将锗原子沉积到 Pt(111) 表面, 然后在 600—750 K 退火 30 min, 得到单层锗烯. LEED 和 STM 图像显示锗烯相对金属基底存在  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$  的超结构 (图 2(a)), DFT 计算显示锗烯也存在类似硅烯的翘曲结构 (图 2(b)). Qin 等<sup>[25]</sup>报道了 Cu(111) 表面双层锗烯的外延生长, 如图 2(c) 和图 2(d) 所示. 靠近金属衬底的一层锗烯作为缓冲层, 将上层锗烯和金属衬底有效隔离. 他们利用扫描隧道谱在

双层锗烯表面观测到 V 型的狄拉克锥结构, 证实上层锗烯为准自由状态. 此外, 锗烯在  $\text{Ge}_2\text{Pt}$ <sup>[26]</sup>, Au(111)<sup>[27]</sup>, Al(111)<sup>[28]</sup>,  $\text{MoS}_2$ <sup>[29]</sup> 和 Ag(111)<sup>[30]</sup> 等衬底上均被成功制备.

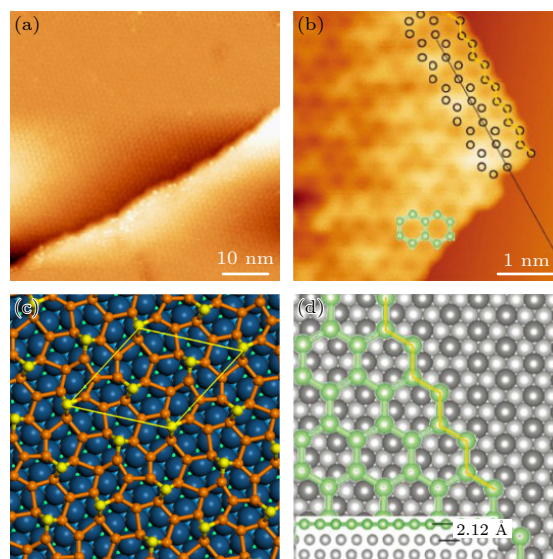


图 2 (a), (b) 单层锗烯在 Pt(111) 表面外延生长的 STM 图像 (a) 和原子模型示意图 (b)<sup>[24]</sup>; (c), (d) 双层锗烯在 Cu(111) 表面外延生长的 STM 图像 (c) 和原子模型示意图 (d)<sup>[25]</sup>  
Fig. 2. (a), (b) STM image (a) and atomic model (b) of germanene monolayer on Pt(111)<sup>[24]</sup>; (c), (d) STM image (c) and atomic model (d) of germanene bilayer on Cu(111)<sup>[25]</sup>.

二维锡烯被理论预言是一种拓扑绝缘体材料<sup>[31]</sup>. 实验上锡烯最早是 2015 年由 Zhu 等<sup>[32]</sup>在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$  表面利用分子束外延的方式制备得到. 他们在室温下将锡原子沉积到  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$  衬底表面形成锡烯, 利用低温 STM 确定了锡烯的原子结构 (图 3(a)), 并结合 ARPES 和 DFT 计算证实这种材料是具有较大能隙的拓扑绝缘体. 随后, Xu 等<sup>[33]</sup>、Zang 等<sup>[34]</sup>和 Xu 等<sup>[35]</sup>报道了在 InSb(111) 表面的 Sb 终止面上外延生长锡烯, 并成功得到了灰锡和  $\alpha$ -Sn 两种不同的相. 他们利用 ARPES 证实了灰锡相具有 0.44 eV 的带隙<sup>[33]</sup>, 如图 3(b) 所示, 而  $\alpha$ -Sn 能带结构具有拓扑狄拉克半金属特征<sup>[35]</sup>. Zheng 等<sup>[36]</sup>也报道了多层锡烯在 InSb(111) 表面的生长. 他们发现单层锡烯具有约 0.2 eV 的能隙, 这个能隙随着层数增多而显著减小, 最终达到块体材料的狄拉克半金属态. 在能带变化的过程中伴随着拓扑相变<sup>[36]</sup>.

在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$  与 InSb(111) 表面生长的锡烯均具有翘曲结构, 与硅烯和锗烯类似. 2018 年 Deng



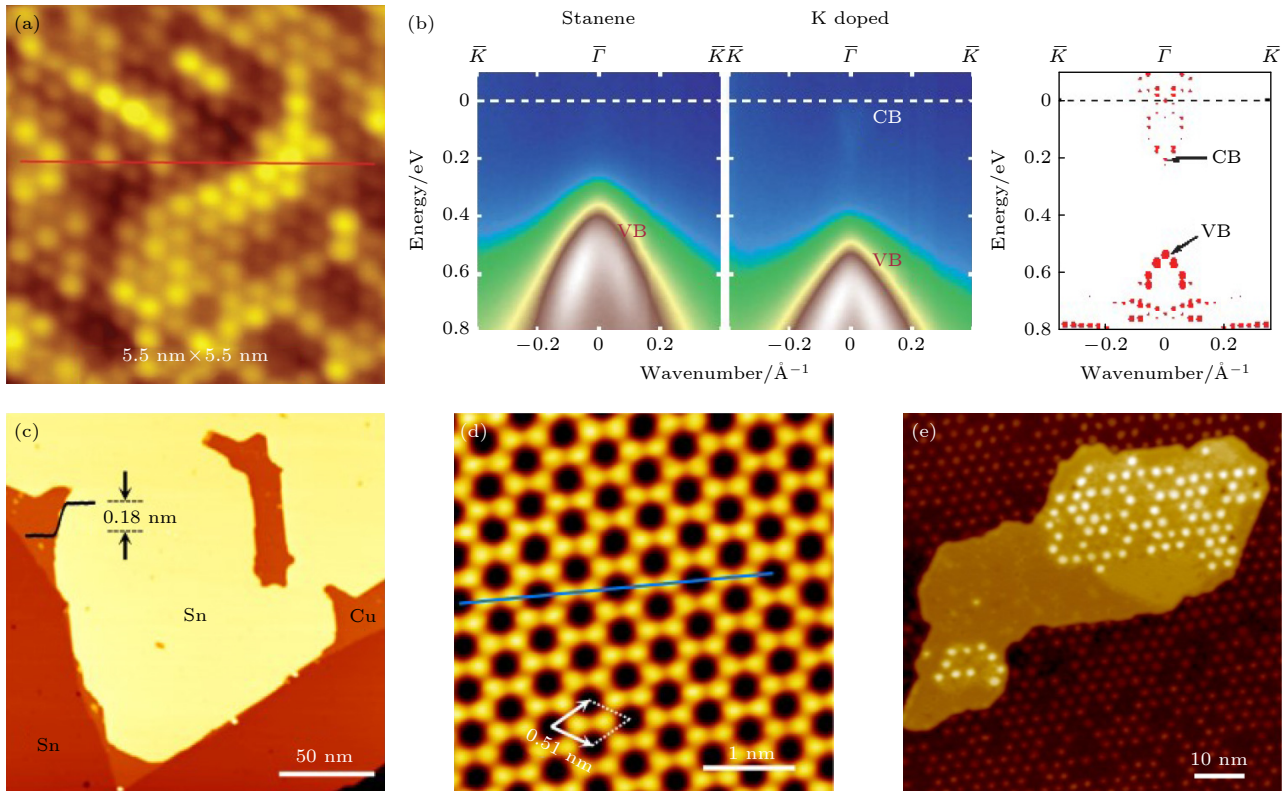


图 3 锡烯在不同衬底上的分子束外延生长 (a) 单层锡烯在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$  表面外延生长的 STM 图像<sup>[32]</sup>; (b)  $\text{InSb}(111)$  表面外延生长锡烯和钾掺杂锡烯在  $\Gamma$  点附近的能带结构<sup>[33]</sup>; (c), (d)  $\text{Cu}(111)$  表面外延生长纯平锡烯的大面积 STM 图像 (c) 和原子分辨图像 (d)<sup>[37]</sup>; (e)  $\text{Ir}(111)$  上外延氮化硼表面生长锡烯的 STM 图像<sup>[40]</sup>

Fig. 3. Molecular beam epitaxial growth of stanene monolayers on different substrates: (a) STM image of buckled stanene on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ <sup>[32]</sup>; (b) band structure of as-grown and K doped stanene on  $\text{InSb}(111)$ <sup>[33]</sup>; (c), (d) large-scale (c) and atomically-resolved (d) STM images of flat stanene on  $\text{Cu}(111)$ <sup>[37]</sup>; (e) STM image of stanene on  $\text{BN}/\text{Ir}(111)$ <sup>[40]</sup>.

等<sup>[37]</sup>在  $\text{Cu}(111)$  表面实现了纯平的锡烯生长 (图 3(c) 和图 3(d)), 并观测到了拓扑能带反转. 同年 Yuhara 等<sup>[38,39]</sup>也在  $\text{Ag}(111)$  表面得到了纯平的锡烯. 值得一提的是, 以上的工作中锡烯的生长都是直接在金属衬底之上. 与硅烯、锗烯类似, 金属基底与二维材料的相互作用较强, 尤其是这类翘曲的需要衬底支持的二维材料体系. 减弱这种相互作用, 获得更加自由、电子结构更加本征的锡烯, 需要将锡烯生长在绝缘衬底上或是在锡烯和金属衬底之间引入缓冲层. 近期, Dong 等<sup>[40]</sup>利用  $\text{Ir}(111)$  表面生长的单层氮化硼作为衬底 (图 3(e)), 成功实现了近自由状态的锡烯生长.

作为最重的 IV 族元素, 二维的铅烯也受到了研究人员的广泛关注. 第一性原理计算预言自由状态的单层铅烯是一种有很大能隙的半导体材料, 在电子掺杂下可以成为拓扑绝缘体<sup>[41,42]</sup>, 并且还是一种实现室温量子自旋霍尔效应的理想材料<sup>[43]</sup>. 更为重要的是, 计算预言翘曲结构的铅烯有着很好的热力学稳定性<sup>[44]</sup>, 有望在实验中制备得到. 实验上

对二维的铅膜的研究由来已久. 利用分子束外延技术, 单层或多层的二维铅薄膜可以生长在  $\text{Si}(111)$  等衬底上, 并且展示出了独特的量子限域效应<sup>[45]</sup>和超导特性<sup>[46-48]</sup>等. 然而, 在  $\text{Si}(111)$  表面生长的铅膜并不具有蜂窝状结构<sup>[46]</sup>, 而是作为顶戴原子选择性吸附于  $\text{Si}(111)$  表面特定位点. 同时, 铅元素也很容易与其他金属元素形成合金相, 不利于铅烯的制备. 因此, 选择合适的生长基底与生长方案对铅烯的制备尤为重要.

2019 年, Yuhara 等<sup>[49]</sup>首次在  $\text{Pd}(111)$  表面成功制备了单层铅烯. 他们首先在干净的  $\text{Pd}(111)$  表面沉积铅原子, 高温退火 ( $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) 后可以在  $\text{Pd}$  晶体表面形成一层  $\text{Pd}_{1-x}\text{Pb}_x(111)$  合金相薄膜. 接下来, 他们同样利用高温退火的方法, 让铅原子从合金相薄膜中偏析到晶体表面, 形成铅烯 (图 4(a)). 这一过程有别于传统的分子束外延生长方法, 与碳原子在高温下从  $\text{Ru}$ ,  $\text{Rh}$  等晶体内部偏析到晶体表面形成石墨烯类似. 他们利用 STM 直接观察到了铅烯的纯平蜂窝状原子结构 (图 4(b)). 需要指出

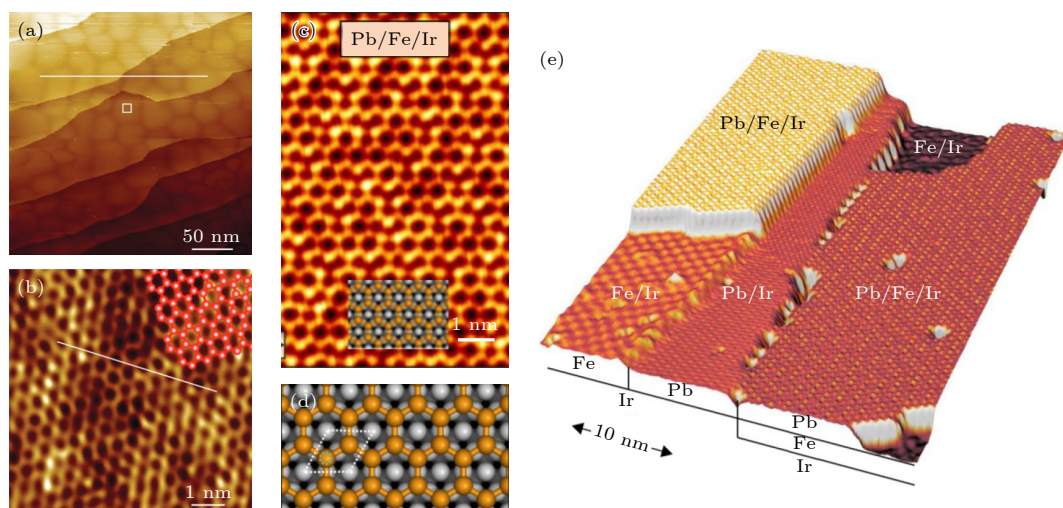


图 4 铅烯在不同衬底上的分子束外延生长 (a), (b) 单层铅烯在 Pd(111) 表面外延生长的大面积 (a) 和原子分辨 (b) STM 图像<sup>[49]</sup>; (c), (d) 单层铅烯在 Fe/Ir(111) 表面外延生长的原子分辨 STM 图像 (c) 和原子结构模型 (d)<sup>[50]</sup>; (e) 单层铅烯在 Fe/Ir(111) 表面外延生长的大面积 STM 图像<sup>[50]</sup>

Fig. 4. Molecular beam epitaxial growth of plumbene monolayers on different substrates: (a), (b) Large-scale (a) and atomically-resolved (b) STM image of planar plumbene on Pd(111)<sup>[49]</sup>; (c), (d) atomically-resolved STM image (c) and atomic model of plumbene on monolayer Fe on Ir(111)<sup>[50]</sup>; (e) large-scale STM image of planar plumbene on monolayer Fe on Ir(111)<sup>[50]</sup>.

的是, 因为偏析的温度与形成合金的退火温度相同 (550 °C), 铅烯与合金相薄膜的形成是同步出现的. 为了证实偏析过程的存在, 他们利用离子溅射的方式除去了表面的铅烯, 然后重新退火之后再次得到了新的从合金相偏析到表面的铅烯. 在他们的工作之后, Bihlmayer 等<sup>[50]</sup> 也在 Ir(111) 表面的单层 Fe 薄膜上制备得到了纯平蜂窝状结构的铅烯.

对于锗烯、锡烯和铅烯而言, 它们更大的 SOC 可能会引起更多的新奇物理效应, 从基础研究的角度来看, 构筑不同结构、不同应力以至于不同相的锗烯和锡烯二维材料并探索它们的新奇物性具有很大的意义. 从应用前景来看, 与硅烯类似, 它们也都存在着无法剥离以及化学活性较高的问题. 如何克服这些问题, 将锗烯和锡烯的优良物性真正应用起来, 还有较长的路需要探索.

### 2.1.3 其他 III、V 族元素的二维原子晶体材料

除了 IV 族元素, III 和 V 族元素的原子晶体也受到了广泛关注. 其中 III 族的硼元素可以在金属衬底表面外延生长形成二维硼烯. 2013 年, 有多个研究组理论预言了硼烯材料的存在<sup>[51,52]</sup>. 由于硼元素的  $sp^2$  电子结构和较短的共价键, 使得硼烯容易形成多种不同的构型. 有趣的是, 硼单质是半导体材料, 但是当材料从三维降为二维时, 硼烯被预言具有金属性. 2015 年, Mannix 等<sup>[53]</sup> 在银单晶表

面生长得到了单原子层的硼烯材料, 并通过 STM 等表征手段, 研究了该材料的各项异性与金属性, 与理论预言一致 (图 5(a) 和图 5(b)). 随后 Feng 等<sup>[54]</sup> 又报道了在银单晶表面制备生长另外两种 ( $\beta_{12}$  和  $\chi_3$ ) 构型的单层硼烯材料 (图 5(c) 和图 5(d)). 这两种硼烯都具有三角形晶格结构, 但是具有不同的周期性空穴排列规律. 2021 年, 两个研究组又报道了两种不同的双层硼烯结构<sup>[55,56]</sup>, 分别是在铜单晶表面生长的类似  $\beta_{12}$  结构的双层硼烯 (图 5(e) 和图 5(f)) 和在银表面生长的类似  $\alpha$  结构的双层硼烯 (图 5(g) 和图 5(h)), 两种双层硼烯材料都具有很强的层间相互作用.

V 族元素的二维原子晶体也陆续被成功制备. 除了人们熟知的黑磷结构<sup>[57-59]</sup>, 人们还预言并成功制备了单层的蓝磷结构<sup>[60,61]</sup> (图 6(a) 和图 6(b)). 蓝磷是一种新的磷元素二维晶体结构, 与黑磷一样有清晰的层状结构且具有很高的稳定性. 通过扫描隧道谱研究金单晶表面的蓝磷结构, 发现其具有 1.10 eV 的电子能隙. 与蓝磷结构相似, V 族的砷、锑元素也都存在这种褶皱的  $\beta$  相单层及多层结构, 称为砷烯、锑烯. 2017 年, Wu 等<sup>[62]</sup> 报道了在 PdTe<sub>2</sub> 表面制备该结构的单层锑烯材料 (图 6(c) 和图 6(d)), 并发现了其较强的空气稳定性. Zhu 等<sup>[63]</sup> 报道了在铜表面外延生长的单层锑烯材料, 并研究了该材料的拓扑能带结构 (图 6(e)). 在单层锑烯之上进一



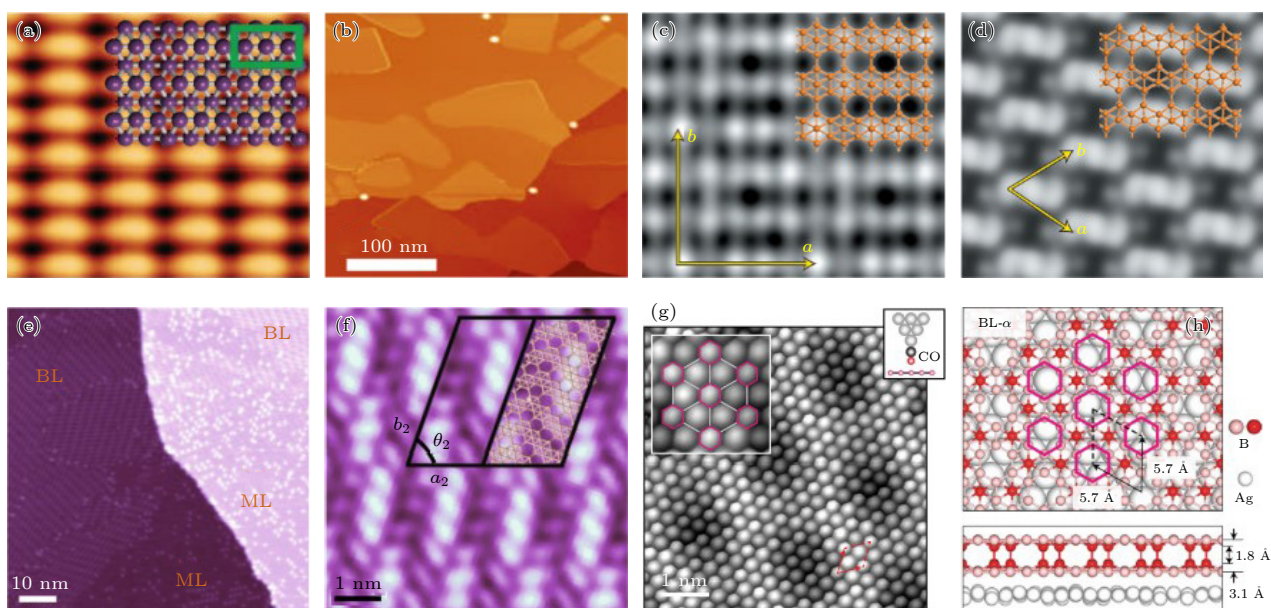


图 5 单层和双层硼烯的分子束外延生长 (a)–(d) 单层硼烯在 Ag(111) 表面外延生长的 STM 图像<sup>[53,54]</sup>; (e), (f) 双层硼烯在 Cu(111) 表面外延生长的 STM 图像<sup>[55]</sup>; (g), (h) 双层硼烯在 Ag(111) 表面外延生长的 STM 图像<sup>[56]</sup>

Fig. 5. Molecular beam epitaxial growth of borophene monolayers and bilayers: (a)–(d) STM images of monolayer borophene on Ag(111)<sup>[53,54]</sup>; (e), (f) STM images of bilayer borophene on Cu(111)<sup>[55]</sup>; (g), (h) STM images of bilayer borophene on Ag(111)<sup>[56]</sup>.

步构筑锑烯的纳米岛结构远离了铜基底的电子态影响, 使纳米岛呈现出类似自由状态锑烯的电学性质. 通过扫描隧道显微镜研究纳米岛的局域电子态密度, 观察到了清晰的一维拓扑边界态 (图 6(f)), 并且该边界态与体相能态来自于不同的能带, 该实验观测得到了 DFT 理论计算支持. 除此之外, Shao 等<sup>[64]</sup> 还报道了银单晶表面生长的纯平锑烯结构. 由于较强的面内拉应力, 使得银表面的锑原子由  $sp^3$  杂化转变为  $sp^2$  杂化, 锑烯结构也从褶皱结构转变为了蜂窝状结构. 2017 年, Reis 等<sup>[65]</sup> 报道了在 SiC 表面生长的单层锑烯材料 (图 6(g) 和图 6(h)). 该材料具有平面结构, 表面呈现蜂窝状晶格. 通过 AREPS 以及 STM 等表征手段, 证实了其具有拓扑能带以及拓扑边界态.

在非金属元素以外, Li 等<sup>[66]</sup> 还实现了过渡金属钨的二维原子晶体材料生长, 即钨烯, 如图 7 所示. 他们在 Ir(111) 单晶表面沉积钨原子, 退火之后用 STM 观测到了蜂窝状网格结构. 结合第一性原理计算, 他们确定这个结构来源于蜂窝状排列的钨原子. 这也是实验上首次观测到过渡金属的二维蜂窝状材料.

## 2.2 新型二维双元及多元原子晶体材料

利用分子束外延技术, 人们还可以构筑二维双

元原子晶体材料以及二维分子晶体材料<sup>[67–76]</sup> 等. Lu 等<sup>[77,78]</sup> 通过分子束外延的方法在 Au(111) 单晶表面可控制备了高质量规则边界形状的单层 2H-MoSe<sub>2</sub> 二维材料. 他们发现单层 2H-MoSe<sub>2</sub> 岛具有两种规则的边界构型: 其中短边为裸露的硒边界, 长边为单个硒原子饱和的钼边, 如图 8 所示. 这种超高真空内可控制备的 TMD 二维材料充分暴露了钼原子截止的边界, 可用于提高基于 TMDs 材料的光催化和电催化效率. 金属表面构筑双元原子晶体材料的优势在于金属的催化性能. 然而, 金属基底与二维材料之间的相互作用会很大程度影响和改变二维材料的性能. 例如, Kezilebieke 等<sup>[79]</sup> 在 NbSe<sub>2</sub> 表面外延生长磁性的二维 CrBr<sub>3</sub> 材料. NbSe<sub>2</sub> 的超导电性近邻到 CrBr<sub>3</sub> 纳米岛, 使得它的能带出现拓扑超导特性. 他们进一步在纳米岛边界观测到了一维的马约拉纳边界态.

研究二维材料的本征物理化学性质, 需要将它们与金属衬底有效隔绝. 石墨烯化的碳化硅衬底常被用做生长基底, 用于包括 PdTe<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, PdSe<sub>2</sub> 等的二维材料生长<sup>[80–84]</sup>. 在这种衬底上生长出来的二维材料与石墨烯之间是范德瓦耳斯堆叠, 从而可以保持本征的物性. 在生长二维材料之前, SiC(1000) 衬底通常会被闪火至 1500 K 左右, 这种处理方式会在衬底上形成单层或双层石墨烯的



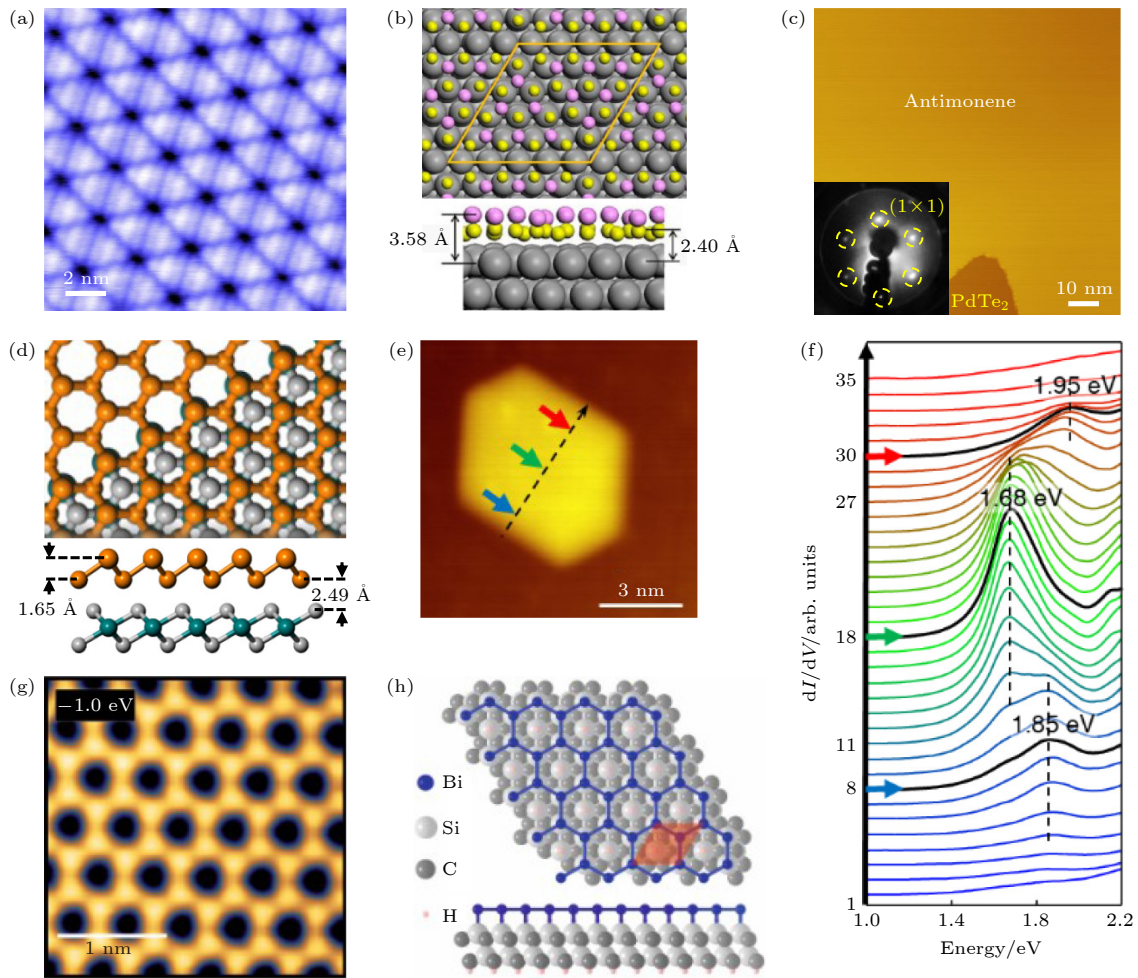


图 6 (a), (b) 单层蓝磷在 Au(111) 表面外延生长的 STM 图像 (a) 和原子模型示意图 (b)<sup>[60]</sup>; (c), (d) 单层锑烯在 PdTe<sub>2</sub> 表面外延生长的 STM 图像 (c) 和原子模型示意图 (d)<sup>[62]</sup>; (e) 锑烯单层岛在 Cu(111) 表面外延生长的 STM 图像; (f) 跨过锑烯单层岛的扫描隧道谱<sup>[63]</sup>; (g), (h) 单层铋烯在 SiC 表面外延生长的 STM 图像 (g) 和原子模型示意图 (h)<sup>[65]</sup>

Fig. 6. (a), (b) STM image (a) and atomic model (b) of monolayer blue phosphorus on Au(111)<sup>[60]</sup>; (c), (d) STM image (c) and atomic model (d) of monolayer antimonene on PdTe<sub>2</sub><sup>[62]</sup>; (e) STM image of monolayer antimonene on Cu(111); (f) Waterfall-like dI/dV spectra along the arrow in Fig. (e)<sup>[63]</sup>; (g), (h) STM image (g) and atomic model (h) of monolayer bismuthene on SiC<sup>[65]</sup>.

原子级平整的表面。图 9(a) 和图 9(b) 分别是碳化硅衬底上双层石墨烯上通过分子束外延生长的多层 PdTe<sub>2</sub><sup>[80]</sup> 和单层 MoSe<sub>2</sub><sup>[81]</sup>。角分辨光电子能谱研究显示 PdTe<sub>2</sub> 的能带具有拓扑非平庸特征，而光致发光谱研究表明 MoSe<sub>2</sub> 双粒子跃迁性质。值得注意的是，碳化硅上的石墨烯对二维材料会有电子掺杂的效果。Li 等<sup>[82]</sup> 报道了利用分子束外延方式生长的双层 PdSe<sub>2</sub>。当双层 PdSe<sub>2</sub> 跨过单层和双层石墨烯时，可以看到不同程度的电子掺杂效果，如图 9(d) 所示。从图 9(d) 可以看到，无论是单层还是双层石墨烯的碳化硅基底，对双层 PdSe<sub>2</sub> 都具有很强的电子掺杂效果。从实验结果看，增加石墨烯的层数会降低衬底对材料的掺杂程度。图 9(d) 跨过 BLG/SiC 和 MLG/SiC 基底连续生长的 PdSe<sub>2</sub>

上测得的扫描隧道谱，可以看到，BLG/SiC 基底对 PdSe<sub>2</sub> 的电子掺杂程度弱于 MLG/SiC 基底。测量结果显示，在不同基底上，能带整体位移达到 0.2 eV。Fan 等<sup>[83]</sup> 对 PdSe<sub>2</sub> 在真空中低于生长温度的条件下退火半小时左右，由于缺硒的生长条件，得到 Pd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>，如图 9(e) 所示。他们通过扫描隧道谱的表征发现 Pd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的能隙是层数依赖的。跨过单层和双层 Pd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 测得的一系列谱线 (图 9(f)) 显示单层 Pd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 比双层 Pd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的能隙大 0.1 eV 左右<sup>[84]</sup>。由于不同层数能隙大小的不同，单层 Pd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 和双层 Pd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 之间形成了电子态层面的异质结。在双层 Pd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的边界处出现了 p 型能带弯曲。上述结果显示，在石墨烯化的碳化硅上生长二维材料是十分有效的手段。相对于金属衬底，石墨

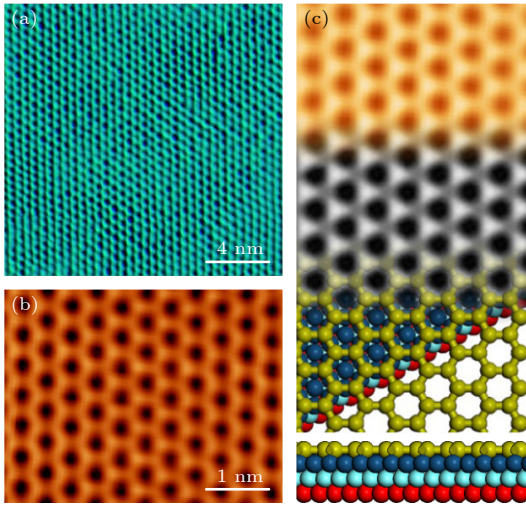


图 7 (a) Ir(111) 表面大面积单层铪的 STM 图像; (b) 原子分辨的单层铪 STM 图像; (c) 铪烯的 STM 图像、STM 模拟图像以及原子结构示意图<sup>[66]</sup>

Fig. 7. (a) Large-scale STM image of monolayer Hf on Ir(111); (b) Atomically-resolved STM image of monolayer Hf on Ir(111); (c) The STM image, simulated STM image, and atomic model of a Hafnene monolayer on Ir(111), showing honeycomb Hf lattice<sup>[66]</sup>.

烯碳化硅衬底与二维材料之间的范德瓦耳斯弱耦合更有利于我们对材料本征性质进行研究. 并且, 可以通过控制碳化硅上石墨烯的层数来实现对二维材料不同程度的掺杂, 调节材料的电子和光电性质, 甚至构筑 p-n 结.

除了分子束外延技术以外, 二维二元原子晶体

材料还可以通过表面化学反应在金属单晶表面直接制备<sup>[74,85–91]</sup>. Wang 等<sup>[85]</sup> 利用金属表面硒化的方法在 Pt(111) 表面构筑了单层的 PtSe<sub>2</sub>. 他们利用 ARPES 证实了单层 PtSe<sub>2</sub> 的半导体特征, 并证实了其光催化活性. Lin 等<sup>[87]</sup> 进一步利用这种技术构筑了两种“自然图案化”材料: 具有交替三角形拼图图案的 1H/1T 型单层二硒化铂 (1H/1T-PtSe<sub>2</sub>) (图 10(a) 和图 10(b)) 以及具有周期排列三角孔洞的单层硒化铜 (CuSe)(图 10(c)—(g)). 这两种新型二维二元原子晶体材料均具有选择性功能化的特征, 可以选择性的吸附有机分子或金属原子. 此外, 它们在空气中也有很好的稳定性, 具有潜在的应用前景.

利用金属表面硒化、碲化以及砷化的方法构筑的二维二元原子晶体材料还包括 Cu<sub>2</sub>Se<sup>[91]</sup>, AgTe<sup>[89]</sup>, IrTe<sub>2</sub><sup>[90]</sup> 和 AgAs<sup>[74]</sup> 等. 这种方法相比于分子束外延更为简单, 但同时也受限于金属和非金属元素的选择.

除二维二元原子晶体材料外, 分子束外延技术在制备高质量具有拓扑、磁性、超导等新奇物性的复杂二维材料体系方面也具有独特的优势. Li 等<sup>[92]</sup> 利用分子束外延技术在 SrTiO<sub>3</sub>(111) 表面制备出了厚度约为 18 nm 的磁性外尔半金属 Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 薄膜. Gong 等<sup>[93]</sup> 通过交替生长 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 五重层和 MnTe 双层, 成功构筑了本征磁性拓扑绝缘体 MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, 并利用 ARPES 进一步证实了其存在的 Dirac 表面态. Wang 等<sup>[94]</sup> 利用分子束外延技术在 SrTiO<sub>3</sub>(001)

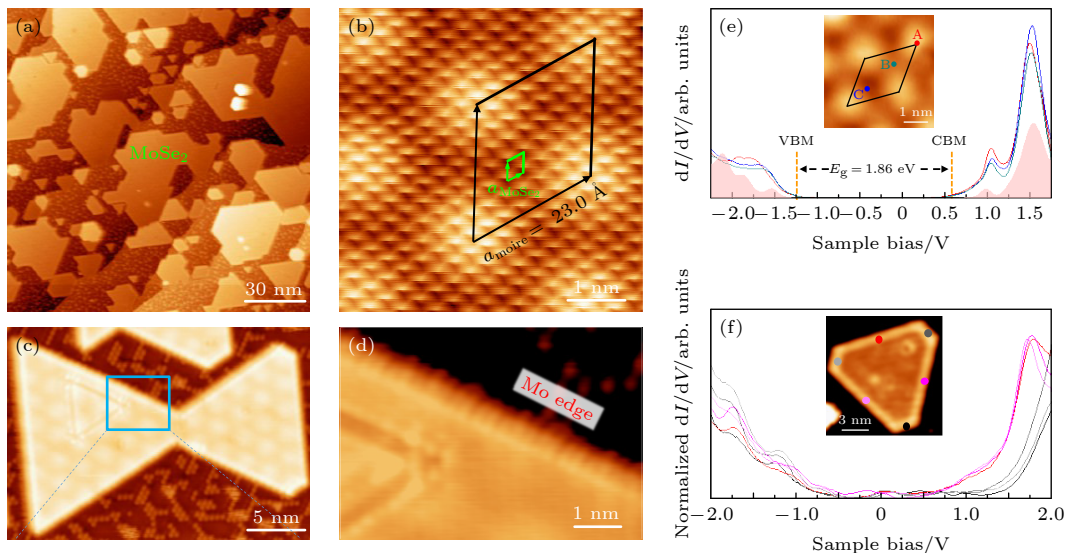


图 8 (a) Au(111) 表面单层 MoSe<sub>2</sub> 岛的 STM 图像; (b) MoSe<sub>2</sub> 岛的原子分辨 STM 图像; (c), (d) 大面积 (c) 和原子分辨 (d) 的 Mo 边界 STM 图像; (e) MoSe<sub>2</sub> 上不同区域的 dI/dV 谱线; (f) MoSe<sub>2</sub> 岛边界上不同位置的 dI/dV 谱线<sup>[77]</sup>

Fig. 8. (a) STM image of monolayer MoSe<sub>2</sub> islands on Au(111) substrate; (b) atomically-resolved STM image of single-layer MoSe<sub>2</sub> with hexagonal lattice; (c), (d) large-scale (c) and atomically resolved (d) STM image of Mo edge; (e) normalized dI/dV curves obtained on the three different domains of MoSe<sub>2</sub> on Au(111); (f) Six normalized dI/dV curves taken on the six edges of one MoSe<sub>2</sub> island<sup>[77]</sup>.



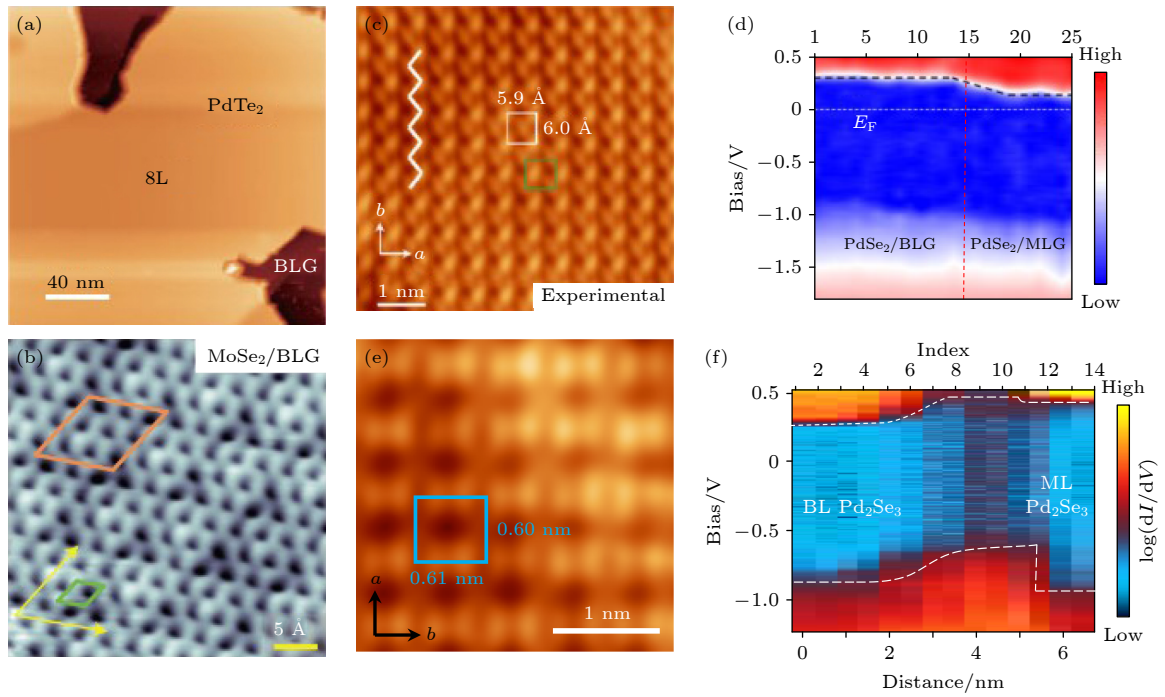


图 9 (a) 双层石墨烯/碳化硅衬底上生长的大面积多层 PdTe<sub>2</sub><sup>[80]</sup>; (b) 双层石墨烯/碳化硅衬底上生长的单层 MoSe<sub>2</sub><sup>[81]</sup>; (c) 石墨烯化碳化硅衬底上生长的 PdSe<sub>2</sub>; (d) 在跨过单层和双层石墨烯/碳化硅衬底上连续生长的双层 PdSe<sub>2</sub> 上测得的扫描隧道谱<sup>[82]</sup>; (e) 石墨烯化碳化硅衬底上生长的 Pd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><sup>[83]</sup>; (f) 跨过单层和双层 Pd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 台阶测得的扫描隧道谱<sup>[84]</sup>

Fig. 9. (a) Multi-layer PdTe<sub>2</sub> on bilayer graphene on SiC substrate<sup>[80]</sup>; (b) monolayer MoSe<sub>2</sub> on bilayer graphene on SiC substrate<sup>[81]</sup>; (c) bilayer PdSe<sub>2</sub> on bilayer graphene on SiC substrate; (d) dI/dV spectra taken on bilayer PdSe<sub>2</sub> on top of mono- and bi-layer graphene substrate<sup>[82]</sup>; (e) Pd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> on bilayer graphene on SiC substrate<sup>[83]</sup>; (d) dI/dV spectra taken across mono- and bi-layer Pd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><sup>[84]</sup>.

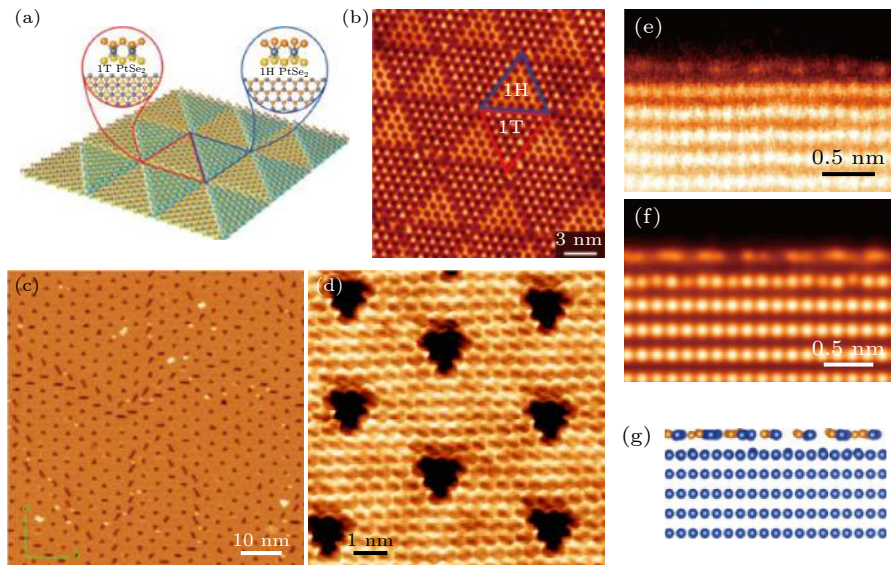


图 10 (a), (b) 1T/1H 相的 PtSe<sub>2</sub> 三角图案的结构示意图与 STM 图像<sup>[87]</sup>; (c), (d) Cu(111) 表面 CuSe 的周期性三角孔洞结构<sup>[87]</sup>; (e)–(g) CuSe 的扫描透射电镜图像、电镜模拟图像以及原子结构示意图<sup>[87]</sup>

Fig. 10. (a), (b) The schematic and STM image of the triangular pattern of 1T/1H phase PtSe<sub>2</sub> on Pt(111)<sup>[87]</sup>; (c), (d) large-scale and zoom-in STM images of the periodic triangle holes in CuSe monolayer<sup>[87]</sup>; (e)–(g) scanning transmission electron microscopy image, the simulated image and atomic model of monolayer CuSe on Cu(111)<sup>[87]</sup>.

表面成功制备了单个晶胞厚度的高温超导体 FeSe, 超导转变温度为 77 K. Chang 等<sup>[95]</sup> 报道了利用分子束外延方式生长的高质量、不同层厚的超导体

LiFeAs 薄膜. 此外, 在具有复杂组份的超导<sup>[96,97]</sup>、拓扑材料<sup>[98,99]</sup> 及氧化物薄膜<sup>[100,101]</sup> 制备方面, 分子束外延技术同样发挥着重要作用.

### 3 利用石墨烯插层构筑新型二维原子晶体材料异质结构

外来的原子分子可以通过缺陷、褶皱、裂缝以及边界等位置穿过石墨烯, 达到石墨烯和外延衬底的界面, 形成新的二维结构, 这一过程被称作插层<sup>[102]</sup>. 插层现象在外延石墨烯体系中被大量的报道, 是一种非常普适的物理现象<sup>[5,102–120]</sup>. 在这一小节中, 将回顾利用石墨烯与外延衬底之间的这一天然二维界面构筑新型二维原子晶体材料的相关工作.

#### 3.1 石墨烯插层机制

外延石墨烯的插层是一个普适的物理现象. 过去人们提出了多种物理机制来解释这一奇特的过程. 早期的低能电子显微镜 (low-energy electron microscopy, LEEM) 实验直接观测到了金属原子和小分子从石墨烯岛的边界开始扩散并实现插层的过程<sup>[111,119]</sup>. 此外, 石墨烯上本征存在的褶皱<sup>[112,117]</sup>和缺陷<sup>[120]</sup>等也可以促进插层过程的进行. 这类插层机制非常直观, 外来原子或分子从边界或缺陷处扩散达到石墨烯和衬底的界面的势垒较低, 因此插层过程容易进行.

随着研究的进行, 人们发现在几乎没有缺陷的大面积外延石墨烯体系中<sup>[121,122]</sup>, 插层过程依然可以进行<sup>[123]</sup>. 这些发现对以往的插层机制提出了挑战. 为了解决这一问题, Li 等<sup>[105]</sup>系统地研究了硅原子在石墨烯/钎(0001)外延体系的插层问题. 他们首先将少量硅原子沉积在石墨烯表面, 退火到 400 °C, 发现石墨烯表面出现了许多原子量级大小的亮点. 高分辨的 STM 图像显示, 这些亮点是石墨烯中碳原子空位的缺陷. DFT 计算表明, 吸附的硅原子和钎衬底的协同作用可以极大地降低碳原子空位缺陷的形成能, 从而在石墨烯表面诱导出大量缺陷. 这些缺陷出现的位置是随机的, 与实验观测到的硅原子插层的位置随机这一现象相符合.

为了进一步证实这些诱导出的缺陷与硅原子插层过程相关, 他们利用低能氩离子轰击的办法直接在干净的石墨烯/钎(0001)表面构造出空位缺陷, 然后进行插硅实验. 实验结果显示, 在相同的硅原子沉积量下, 初始缺陷浓度越高, 硅插层的效率越高. 这一对比实验直接证实了硅原子通过碳空位缺陷进行扩散, 达到石墨烯/衬底界面. DFT 计

算也显示了单个硅原子通过碳空位进行扩散的势垒大大降低. 同时, 当硅原子扩散到界面后, 整个体系的能量也大大降低. 这一结果说明, 硅原子停留在石墨烯/钎界面比吸附于石墨烯表面更加的稳定, 一旦硅原子插层完成, 它就不太可能重新通过缺陷脱附. 最后, 钎晶体内容解的碳原子可以在高温下偏析到晶体表面, 从而修复缺陷. 这一过程使得插层过后的石墨烯仍然具有很少的缺陷.

基于以上实验现象和计算结果, Li 等<sup>[105]</sup>提出了诱导缺陷、通过缺陷插层、界面原子扩散和缺陷修复的协同插层机制. 他们进一步从实验和计算两个方面证实了这一协同插层机制是一种普适的机制, 可以用于解释不同外延石墨烯体系中多种外来原子的插层过程.

#### 3.2 石墨烯/硅烯异质结构的构筑

##### 3.2.1 单层石墨烯/硅烯异质结构的构筑

外延石墨烯的协同插层机制确保了插层过程中石墨烯不会受到破坏, 同时插层后的原子在石墨烯和衬底的界面由于空间受限效应会生长成为二维结构, 因而可以利用插层来构筑二维原子晶体材料的异质结构.

Li 等<sup>[107]</sup>利用这一方案在钎(0001)单晶表面成功地构筑了大面积、高质量的石墨烯/硅烯异质结构. 他们通过 DFT 计算发现插层的硅原子会优先停留在石墨烯摩尔斑点的 atop 位, 并且开始生长成为六元环结构. 利用高分辨 STM 他们直接地观测到了石墨烯摩尔斑点 atop 位下方的硅烯纳米片段 (图 11(a)). 进一步增加插层硅原子, 界面处的硅烯纳米片段会互相连接, 最终形成  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  的硅烯结构 (图 11(b)). 这一结构与钎表面直接外延生长得到的硅烯结构类似, 说明石墨烯与硅烯之间的相互作用较弱. DFT 计算表明石墨烯和硅烯之间没有成键, 是范德瓦耳斯力相互作用 (图 11(c)). 他们进一步构造了垂直输运器件, 发现了石墨烯/硅烯异质结构的整流效应 (图 11(d)).

由于石墨烯插层的普适性, 这一技术可以用于构筑其他的二维材料与石墨烯的异质结构. 此外, 界面处的二维材料是受到表面石墨烯保护的, 这也很大程度上解决了硅烯材料无法在空气中存在的问题. 利用这种方法制备的异质结构可以在空气中稳定存在<sup>[107]</sup>.



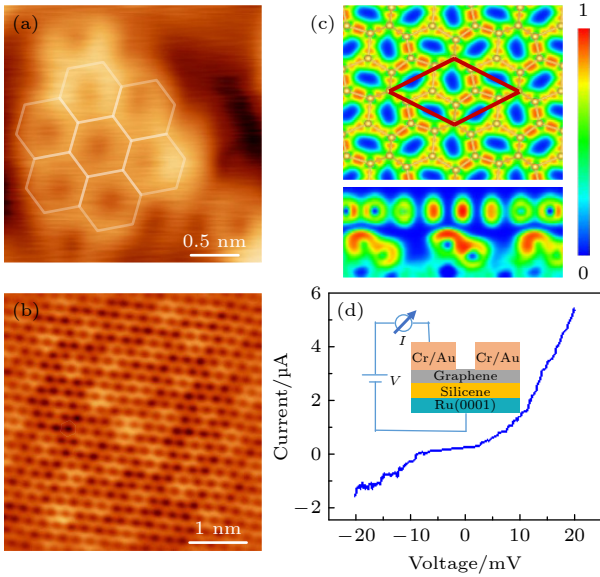


图 11 (a) 插层硅烯纳米片段的 STM 图像<sup>[107]</sup>; (b) 插层单层硅烯的 STM 图像<sup>[107]</sup>; (c) 石墨烯/硅烯异质结构的电子局域函数计算<sup>[107]</sup>; (d) 石墨烯/硅烯异质结构的整流效应<sup>[107]</sup>

Fig. 11. (a) STM image of the intercalated silicene nano flakes<sup>[107]</sup>; (b) STM image of the intercalated silicene monolayer<sup>[107]</sup>; (c) electron localization function calculation of the graphene/silicene heterostructure<sup>[107]</sup>; (d) rectifying effect of the graphene/silicene heterostructure<sup>[107]</sup>.

### 3.2.2 双层石墨烯/硅烯异质结构的构筑

和单层石墨烯相比, 双层石墨烯不仅继承了单层石墨烯的优异性质, 同时还具有其独特的新奇物性, 一直是二维材料领域中的研究热点之一. 双层石墨烯的物理性质受到两层石墨烯层间转角的调控, 比如魔角石墨烯可实现关联绝缘态、超导、量子反常霍尔效应等<sup>[124–126]</sup>. 其中, 具有 AB 堆垛结构的双层石墨烯在破坏反演对称性的情况下具有非零能隙, 为石墨烯在电子及光电子学器件方面的应用提供了更多的可能性. 在 AB 堆垛双层石墨烯中诱导打开能隙的方式有多种, 比如通过施加电场<sup>[127–130]</sup>、应力<sup>[131]</sup>、或在两层石墨烯表面吸附原子/分子<sup>[132–135]</sup>构建电势差等. 第一性原理计算表明, 将两种/多种不同的调控方式结合起来, 可实现更大能隙的打开<sup>[135]</sup>; 而且基于双层石墨烯的异质结构, 尤其是双层石墨烯/硅烯垂直异质结在高性能晶体管器件方面具有潜在的应用<sup>[136]</sup>, 但在实验方面至今未见报道.

Guo 等<sup>[137]</sup>基于超高真空分子束外延技术, 首先在 Ru(0001) 衬底表面实现了高质量、厘米尺寸、AB 堆垛双层石墨烯单晶的可控生长; 在此基础上通过硅插层技术在双层石墨烯和 Ru 衬底的

界面处实现了硅原子插层, 如图 12(a) 和图 12(b) 所示<sup>[138]</sup>. 原位 LEED 表征结果显示, 插层到界面处的硅原子形成了相对于 Ru(0001) 晶格的  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  超结构, 进一步预示着界面处的硅原子形成了硅烯(图 12(c) 和图 12(d)). 结合 STM 图像的分析, 证明了双层石墨烯体系的硅烯插层(图 12(e) 和图 12(f)), 而且硅烯插层后顶层的双层石墨烯起伏变弱. 此外, 通过 Raman 光谱的变化证实了双层石墨烯/硅烯异质结的成功构筑(图 12(g)). 由于石墨烯和 Ru 基底间较强的相互作用, Ru 表面的石墨烯的 Raman 振动特征受到极大的影响, 在 Ru 基底表面外延生长的双层石墨烯表现出单层石墨烯的振动特征. 然而, 当硅烯插层之后, 双层石墨烯原有的 Raman 振动模式恢复, 2D 峰的半高宽大于  $52 \text{ cm}^{-1}$ , 并拟合为四个洛伦兹单峰(图 12(h)), 表明双层石墨烯的 AB 堆垛特性. 此外, 硅烯插层之后, 顶层的双层石墨烯的 G 峰和 2D 峰都出现了较大的蓝移, 分别是  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  和  $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$ , 表明在双层石墨烯中存在一定程度的掺杂和应力作用.

他们进一步对双层石墨烯/硅烯异质结中双层石墨烯的电子结构进行了研究. 如图 13 所示, ARPES 结果表明, 在沿着  $\Gamma$ -K-M 方向的能量-动量色散关系中, 石墨烯的能带结构呈双抛物线形状, 且这两条  $\pi$  带劈裂间距大约是  $0.4 \text{ eV}$ , 表明了 AB 堆垛的双层石墨烯结构特征. 此外, 双层石墨烯受到了大约  $0.12 \text{ eV}$  的电子掺杂, 掺杂浓度大约为  $4.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . 更显著的是, 在 K 点处, 双层石墨烯打开了一个大约为  $0.2 \text{ eV}$  的较大能隙. 为了理解这一较大能隙产生的内在机制, 结合第一性原理计算, 在同时考虑双层石墨烯中所受电子掺杂和应力双重效应时, 计算结果显示双层石墨烯打开了  $0.15 \text{ eV}$  的能隙, 与实验结果高度吻合. 有趣的是, 计算结果表明, 如果分别施加与实验同等程度的电子掺杂(或应力)作用, 只能在 AB 堆垛双层石墨烯中诱导打开  $0.06 \text{ eV}$ (或  $0.02 \text{ eV}$ ) 的较小能隙; 而考虑在具有应力的双层石墨烯上同时进行电子掺杂时, 可以在低浓度掺杂下打开  $0.17 \text{ eV}$  的能隙, 如图 13(d)–(f) 所示. 这一结果表明, 双层石墨烯中较大能隙的产生并不是由单纯应力与单纯掺杂分别引起的能隙的简单加和, 而是电子掺杂和压应力双重效应协同作用的结果. 该工作提供了一种利用多重效应调控石墨烯能带结构的新方法, 对双层石墨烯在器件方面的应用具有重要价值<sup>[138]</sup>.



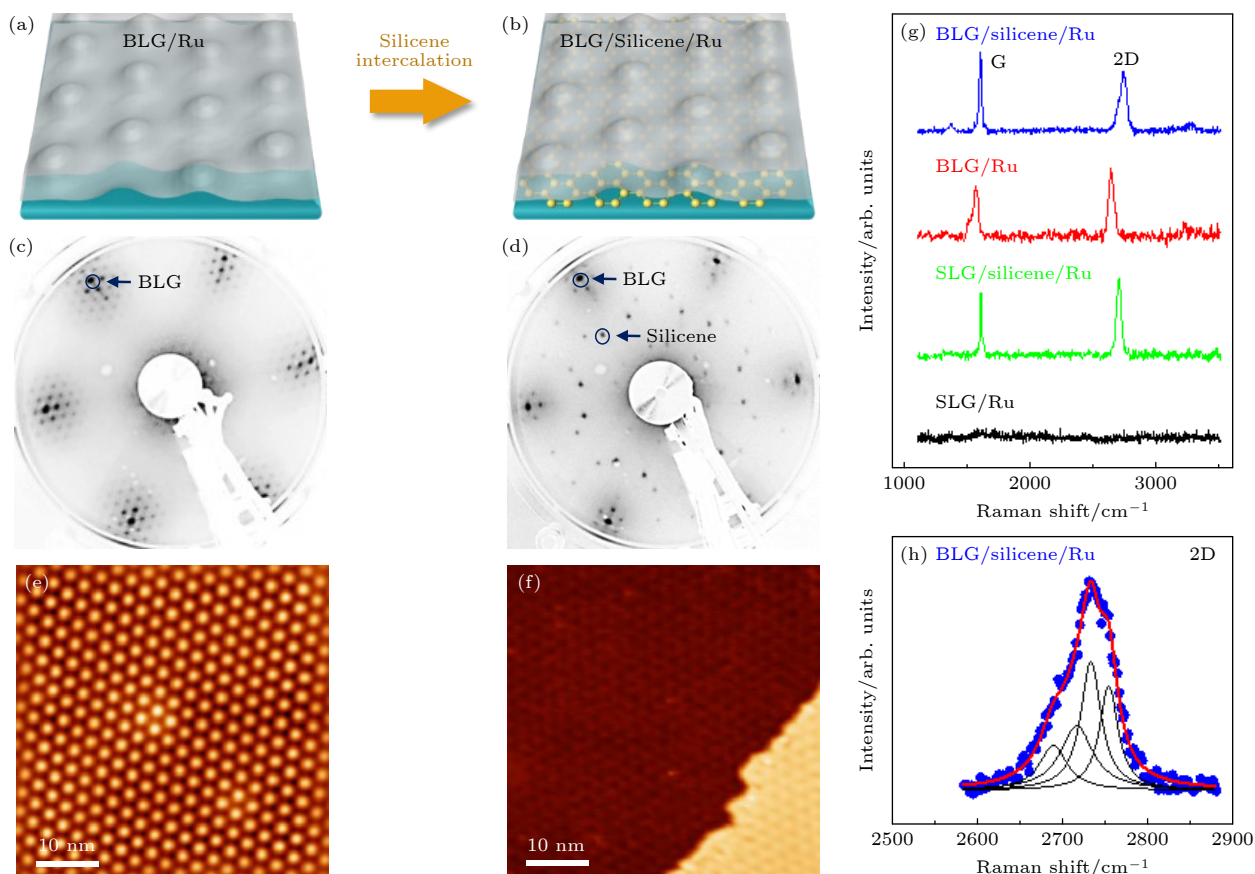


图 12 (a), (b) Ru(0001) 表面双层石墨烯/硅烯异质结构示意图<sup>[138]</sup>; (c), (d) 分别是硅烯插层前后的 LEED 图像<sup>[138]</sup>; (e), (f) 分别是硅烯插层前后的 STM 图像<sup>[138]</sup>; (g) Ru(0001) 表面硅烯插层前后的单层石墨烯及双层石墨烯的 Raman 光谱对比<sup>[138]</sup>; (h) 硅烯插层后双层石墨烯的 2D 特征峰的分析拟合<sup>[138]</sup>

Fig. 12. (a), (b) Schematic of the fabrication process of BLG/silicene heterostructure on Ru(0001)<sup>[138]</sup>; (c), (d) LEED patterns of BLG/Ru and BLG/silicene/Ru, respectively<sup>[138]</sup>; (e), (f) corresponding STM images for BLG/Ru and BLG/silicene/Ru, respectively<sup>[138]</sup>; (g) comparison of Raman spectra of SLG/Ru (black), SLG/silicene/Ru (green), BLG/Ru (red) and BLG/silicene/Ru (blue)<sup>[138]</sup>; (h) 2D band of BLG/silicene/Ru well fitted with four narrow Lorentzian components<sup>[138]</sup>.

### 3.3 石墨烯/双元二维材料异质结构的构筑

利用超高真空分子束外延技术在 Ru(0001) 金属衬底表面外延生长的石墨烯具有大面积、高质量、单晶等优异性质。然而金属衬底的导电性极大地限制了所制备石墨烯的进一步应用。为了充分实现进一步的应用，首要任务是将所制备的高质量石墨烯转移至绝缘衬底之上。然而，为了避免常规转移过程可能会引起的石墨烯质量的退化或界面污染等问题，发展超高真空原位的制备技术实现石墨烯与金属衬底间的绝缘是一项重要且富有挑战的课题。而插层技术为实现高质量石墨烯从金属基底向绝缘衬底的“原位转移”提供了更多的可能性。

如图 14 所示，Guo 等<sup>[108]</sup>基于在 Ru(0001) 表面外延生长的高质量、厘米尺寸、石墨烯单晶发展了分步插层技术，即：1) 通过分步实现硅原子和氧原子的插层，在石墨烯和 Ru 基底的界面处实现硅

和氧的充分化学反应，继而实现二氧化硅薄膜的生长，而且在一定的条件下，界面处的 SiO<sub>2</sub> 可形成晶态双层结构；2) 通过进一步增加硅原子和氧原子的插层量，使得界面处 SiO<sub>2</sub> 层逐渐变厚，其结构也由晶态转变为非晶态。最终，当二氧化硅层到达一定厚度时，SiO<sub>2</sub> 薄膜使石墨烯与金属衬底绝缘，实现高质量外延石墨烯从金属衬底向绝缘二氧化硅衬底的“原位转移”，从而可进一步实现外延石墨烯原位电子学器件的构筑。利用 LEED 分别对不同阶段的材料样品进行表征，其中界面处的薄层二氧化硅形成了相对于 Ru(0001) 基底的 2 × 2 有序结构，而较厚的二氧化硅层则具有非晶态结构。

Guo 等<sup>[108]</sup>进一步对二氧化硅插层后的样品进行结构与物性的表征。如图 15 所示，截面扫描透射电子显微镜 (STEM) 的结果显示，薄层二氧化硅插层之后，石墨烯与 Ru 基底间的距离为 1.1 nm，

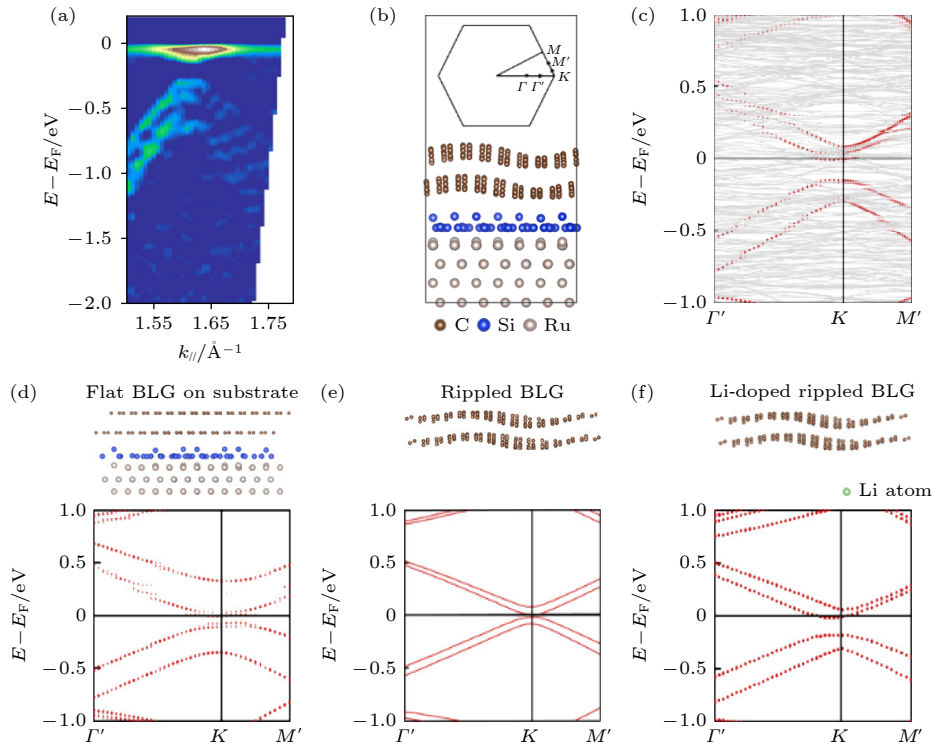


图 13 (a) 硅烯插层之后的双层石墨烯的 ARPES 谱<sup>[138]</sup>; (b) 优化后的起伏双层石墨烯/硅烯/Ru 的原子结构模型<sup>[138]</sup>; (c) 基于图 (b) 中结构模型计算的能带结构, 红点组成了投影到双层石墨烯上的能带结构<sup>[138]</sup>; (d) 仅考虑来自硅烯/Ru 衬底的掺杂效应时双层石墨烯的能带结构<sup>[138]</sup>; (e) 仅考虑双层石墨烯起伏/应力情况下的能带结构<sup>[138]</sup>; (f) 同时考虑掺杂和起伏/应力时双层石墨烯的能带结构<sup>[138]</sup>

Fig. 13. (a) ARPES intensity map of the BLG after silicene intercalation<sup>[138]</sup>; (b) an optimized structure model of rippled BLG on Ru(0001) after silicene intercalation<sup>[138]</sup>; (c) calculated band structure based on the structure model in (b). The red dots are the band projected on the BLG<sup>[138]</sup>; (d) a structure model of flat BLG on silicene/Ru and the corresponding calculated band structure<sup>[138]</sup>; (e) a structure model of rippled BLG and the corresponding calculated band structure<sup>[138]</sup>; (f) a structure model of Li-doped rippled BLG and the calculated band structure<sup>[138]</sup>.

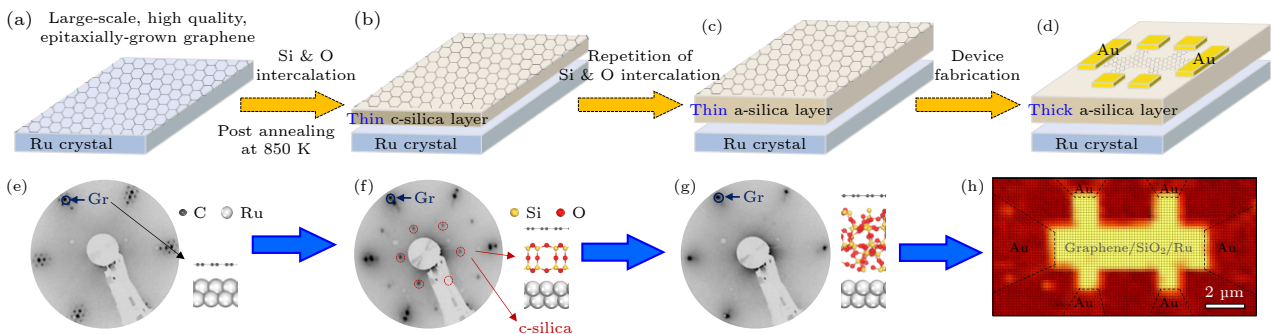


图 14 Ru(0001) 表面外延大面积、高质量石墨烯的 SiO<sub>2</sub> 插层及原位器件的制备 (a)–(d) SiO<sub>2</sub> 插层过程及原位器件构筑示意图<sup>[108]</sup>; (e)–(g) 不同制备阶段样品的 LEED 表征<sup>[108]</sup>; (h) 石墨烯 Hall 器件的 Raman mapping<sup>[108]</sup>

Fig. 14. Synthesis of insulating SiO<sub>2</sub> between graphene and a Ru(0001) substrate enabling electronic-device fabrication: (a)–(d) Schematic of the SiO<sub>2</sub> intercalation and finally device fabrication processes<sup>[108]</sup>; (e)–(g) LEED patterns and corresponding structure models for sample in preparation stages (a)–(c), respectively<sup>[108]</sup>; (h) graphene G-peak intensity mapping, showing the skeleton of the graphene Hall-bar device in Fig. (d)<sup>[108]</sup>.

界面处的 SiO<sub>2</sub> 具有晶态双层结构. STM 的结果显示二氧化硅层表面的石墨烯具有完整的六角蜂窝状晶格, 并结合 Raman 光谱表明 SiO<sub>2</sub> 插层之后, 石墨烯依然保持着原有的高质量特性. 随着硅和氧

原子插层量的增加, 界面处 SiO<sub>2</sub> 由晶态转变为非晶态, 其厚度可达 1.8 nm, 如图 16 所示. 垂直方向的电输运测试表明, 界面处 1.8 nm 的厚层非晶态 SiO<sub>2</sub> 层极大地限制了电子从石墨烯向 Ru 衬底的

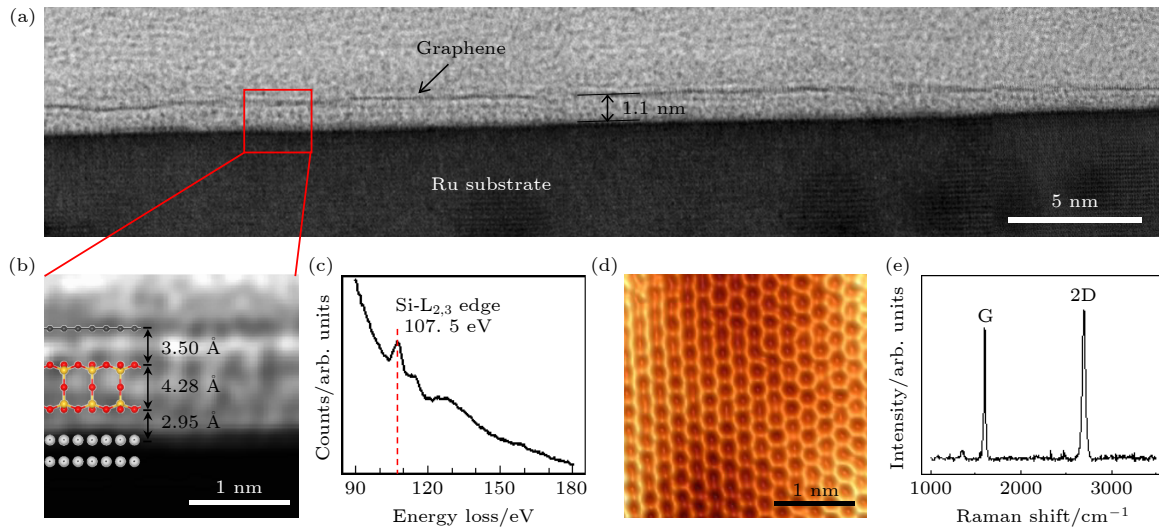


图 15 (a) 薄层晶态二氧化硅插层样品的大面积截面 STEM 图像<sup>[108]</sup>; (b) 高分辨 STEM 图像显示晶态二氧化硅的双层结构<sup>[108]</sup>; (c) 界面处的 EELS 谱<sup>[108]</sup>; (d) 晶态二氧化硅表面石墨烯的 STM 图像<sup>[108]</sup>; (e) 晶态二氧化硅插层之后石墨烯的 Raman 光谱<sup>[108]</sup>  
 Fig. 15. (a) Large-scale aberration-corrected bright-field STEM image of the bilayer-silica intercalated sample<sup>[108]</sup>; (b) high resolution STEM image taken at the red box in Fig. (a) clearly shows the atomic structure of the interfacial silica<sup>[108]</sup>; (c) EELS of Si-L<sub>2,3</sub> edge taken at the intercalation layer<sup>[108]</sup>; (d) atomic-resolution STM image of the graphene overlayer<sup>[108]</sup>; (e) Raman spectra of the graphene after intercalation of the crystalline SiO<sub>2</sub><sup>[108]</sup>.

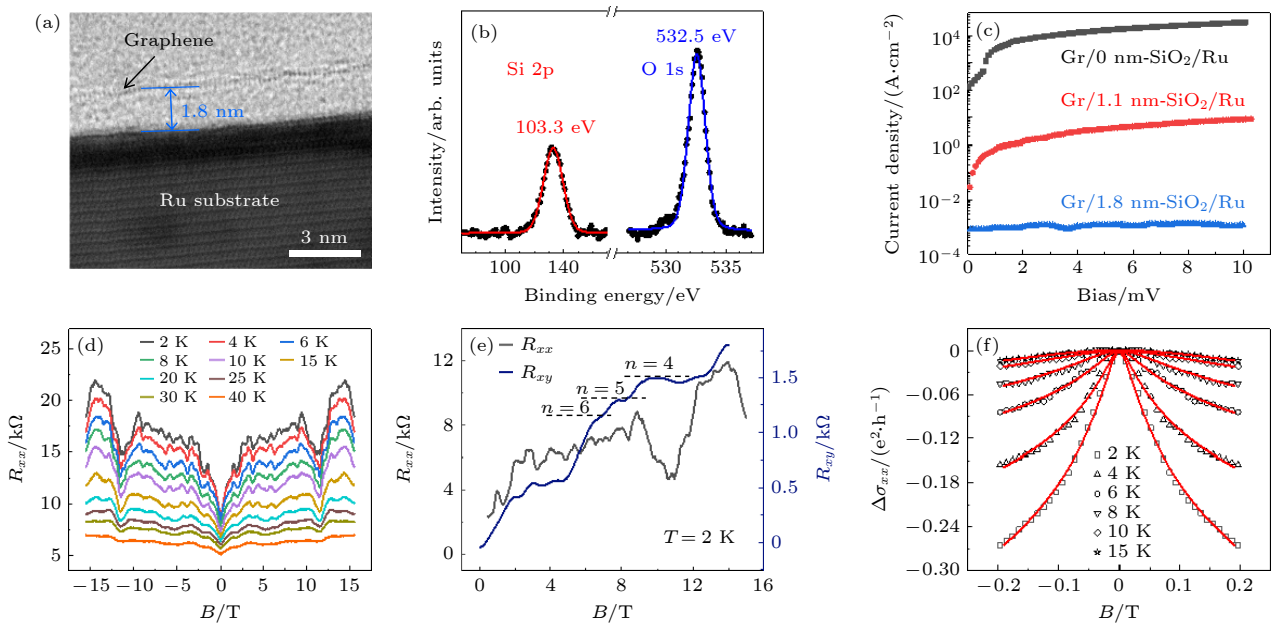


图 16 (a) 厚层二氧化硅插层样品的界面 STEM 图像, 显示界面处厚层二氧化硅的厚度达到 1.8 nm, 具有非晶态结构<sup>[108]</sup>; (b) X 射线光电子能谱<sup>[108]</sup>; (c) 低偏压 (< 10 mV) 下, 对不同厚度二氧化硅插层的样品在垂直方向输运性质测试<sup>[108]</sup>; (d) 不同温度下的 SdH 振荡<sup>[108]</sup>; (e) 2 K 下磁阻  $R_{xx}$  以及霍尔电阻  $R_{xy}$  随磁场的变化<sup>[108]</sup>; (f) 不同温度下纵向电导率在低场范围的变化规律, 与石墨烯的弱反局域理论很好的拟合<sup>[108]</sup>  
 Fig. 16. (a) STEM image showing an amorphous SiO<sub>2</sub> film with thickness of 1.8 nm between graphene and Ru substrate<sup>[108]</sup>; (b) XPS of the Si 2p and O 1s core levels; (c) vertical transport measurements at small bias (< 10 mV) for Gr/Ru, Gr/1.1 nm-silica/Ru and Gr/1.8 nm-silica/Ru samples<sup>[108]</sup>; (d) SdH oscillations at different temperatures<sup>[108]</sup>; (e) magnetoresistance  $R_{xx}$  and Hall resistance  $R_{xy}$  measured at 2 K<sup>[108]</sup>; (f) corrections of low field conductivity ( $\Delta\sigma_{xx}$ ) at different temperatures, showing good agreement with the weak antilocalization theory of graphene<sup>[108]</sup>.

运输过程, 成功地实现了石墨烯与 Ru 衬底间的电学近绝缘. 最后, 基于此样品制备了石墨烯的原位电子学器件, 通过低温/强磁场下的运输测试, 观

测到了外延石墨烯的 SdH 振荡、整数量子霍尔效应以及弱反局域化等现象. 这些现象均来源于石墨烯中二维电子气的本征性质, 进一步证明了绝缘二



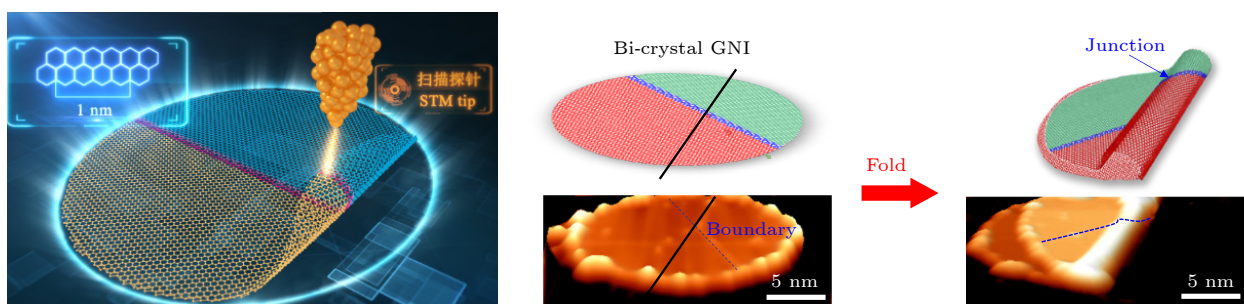


图 17 石墨烯“折纸术”的示意图以及 STM 图像<sup>[142]</sup>. 利用扫描探针显微镜针尖, 可以对石墨烯纳米岛进行折叠<sup>[142]</sup>. 利用纳米岛中的一维晶界, 可以构筑具有手性异质结构的一维碳纳米管结构<sup>[142]</sup>

Fig. 17. Schematic and STM images of the graphene origami<sup>[142]</sup>. The graphene nanoislands can be folded by STM tip<sup>[142]</sup>. By taking advantage of the natural 1D domain boundaries in the nanoislands, heterostructure of 1D carbon nanotubes with different chirality can be constructed<sup>[142]</sup>.

氧化硅的插层并没有破坏外延石墨烯的大面积、高质量特性, 而且有效地隔绝了石墨烯与金属基底间的耦合作用. 该工作提供了一种与硅基技术融合的、制备高质量、大面积石墨烯单晶的新思路, 为石墨烯材料及其器件的应用奠定了坚实的基础.

此外, 在另外一些体系中也实现了石墨烯与二元二维材料异质结构的构筑. Dahal 和 Batzill<sup>[139]</sup> 在石墨烯/Pt(111) 外延体系中实现了二维 FeO 的插层, 构筑了石墨烯/FeO 异质结构. 2016 年, Al Balushi 等<sup>[118]</sup> 利用两步法成功地构筑了石墨烯/GaN 二维原子晶体材料异质结构. Picone 等<sup>[140]</sup> 报道了石墨烯/Ni(111) 界面的二维 CrC<sub>2</sub> 材料的构筑, Wang 等<sup>[141]</sup> 报道了石墨烯/Ir(111) 界面氧化锆的构筑, 等等. 总体而言, 利用插层技术构筑新型二维原子晶体材料异质结构是一个全新的研究领域, 有望在未来基础研究与应用方面取得突破性进展.

#### 4 利用扫描探针原位操纵构筑二维材料异质结构

除了前文提到的分子束外延以及石墨烯插层两类方案之外, 另一种可以在真空中构筑新型二维材料纳米结构的方式是利用扫描探针等进行人为的原位操纵. Chen 等<sup>[142]</sup> 利用 STM 针尖实现了对石墨烯纳米结构的原子级精准可控折叠, 构筑出由二维旋转堆垛双层石墨烯纳米结构与一维的类碳纳米管结构组成的新型复合石墨烯纳米结构, 如图 17 所示. 他们通过扫描探针操控技术实现了石墨烯纳米结构任意方向的原子级精准可控折叠, 并进一步实现了准一维手性碳纳米管异质结构的构筑. 他们应用扫描隧道谱与第一性原理计算确定折

叠石墨烯的纳米结构的精确原子构型与局域电子态结构, 发现通过石墨烯“纳米折纸术”得到的准一维纳米管异质结具有不同的能带排列方式.

这种方式的优点在于目的性与可控性非常强. 基于这种原子级精准的“折纸术”, 有望实现其他新型二维原子晶体材料的复合叠层结构, 制备出功能纳米结构及其量子器件, 对构筑新型量子材料和量子器件具有重要意义.

#### 5 结论

本文重点回顾了基于超高真空环境构筑二维材料的三种方式, 包括分子束外延、石墨烯插层以及扫描探针原位操纵. 三种方式各有优势, 同时也各自存在一定的局限性 (图 18). 分子束外延相对具有最高的普适性, 然而同时对基底的选择有较高要求, 尤其是对于硅烯、锗烯这类体相非层状的二维材料. 衬底的选择很大程度上决定了外延得到的二维材料的质量与性能. 石墨烯插层是一种新方法, 也具有一定的普适性, 其优势在于构筑出的界

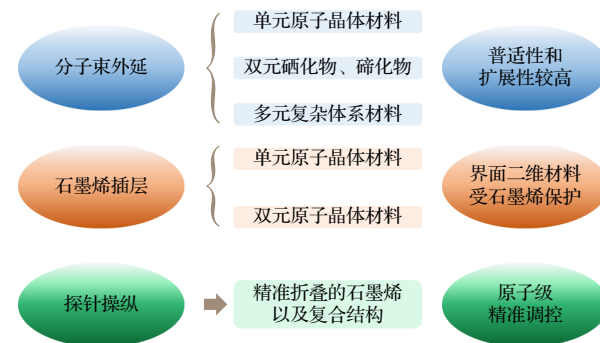


图 18 三种二维材料构筑方式的比较.

Fig. 18. Comparison among the three construction methods of 2D materials.

面处的二维材料受到表层石墨烯的保护. 这种方法受限于能够进行插层的材料, 另外制备双元和多元二维材料的难度非常高. 利用扫描探针操纵二维材料的方法其优势在于, 原子级精度可控以及可以按照科研人员的意愿来改变和修饰材料. 其不足之处在于不可扩展性. 因此, 研究人员需要根据自己的需求以及材料本身的特性选择合适的制备方案.

当然, 材料的制备方法也是一直发展的. 希望通过材料学家们的共同努力, 可以开发出更多更好的二维材料制备方法, 也希望这些方法可以更大地拓展材料库, 早日实现二维材料在人类生产生活中的应用.

## 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] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [3] Zhang X D, Xie Y 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 8187
- [4] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Neto A H C 2016 *Science* **353** aac9439
- [5] 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
- [6] Takeda K, Shiraiishi K 1994 *Phys. Rev. B* **50** 14916
- [7] Guzman-Verri G G, Voon L C L Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 075131
- [8] Liu C C, Jiang H, Yao Y G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195430
- [9] Liu C C, Feng W X, Yao Y G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802
- [10] Lalami B, Oughaddou H, Enriquez H, Kara A, Vizzini S, Ealet B, Aufray B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 223109
- [11] Vogt P, De Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio M C, Resta A, Ealet B, Le Lay G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
- [12] Feng B, Ding Z, Meng S, Yao Y, He X, Cheng P, Chen L, Wu K 2012 *Nano Lett.* **12** 3507
- [13] Lin C L, Arafune R, Kawahara K, Tsukahara N, Minamitani E, Kim Y, Takagi N, Kawai M 2012 *Appl. Phys. Express* **5** 045802
- [14] Onoda J, Yabuoshi K, Miyazaki H, Sugimoto Y 2017 *Phys. Rev. B* **96** 241302
- [15] Lin C L, Arafune R, Kawahara K, Kanno M, Tsukahara N, Minamitani E, Kim Y, Kawai M, Takagi N 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 076801
- [16] Feng Y, Liu D F, Feng B J, Liu X, Zhao L, Xie Z J, Liu Y, Liang A J, Hu C, Hu Y, He S L, Liu G D, Zhang J, Chen C T, Xu Z Y, Chen L, Wu K H, Liu Y T, Lin H, Huang Z Q, Hsu C H, Chuang F C, Bansil A, Zhou X J 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113** 14656
- [17] Fleurence A, Friedlein R, Ozaki T, Kawai H, Wang Y, Yamada-Takamura Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 245501
- [18] Meng L, Wang Y L, Zhang L Z, Du S X, Wu R T, Li L F, Zhang Y, Li G, Zhou H T, Hofer W A, Gao H J 2013 *Nano Lett.* **13** 685
- [19] Huang L, Zhang Y F, Zhang Y Y, Xu W Y, Que Y D, Li E, Pan J B, Wang Y L, Liu Y Q, Du S X, Pantelides S T, Gao H J 2017 *Nano Lett.* **17** 1161
- [20] Brumfiel G 2013 *Nature* **495** 152
- [21] De Padova P, Ottaviani C, Quaresima C, Olivieri B, Imperatori P, Salomon E, Angot T, Quagliano L, Romano C, Vona A, Muniz-Miranda M, Generosi A, Paci B, Le Lay G 2014 *2 D Mater.* **1** 021003
- [22] Du Y, Zhuang J C, Wang J O, Li Z, Liu H, Zhao J, Xu X, Feng H, Chen L, Wu K, Wang X, Dou S X 2016 *Sci. Adv.* **2** e1600067
- [23] Tao L, Cinquanta E, Chiappe D, Grazianetti C, Fanciulli M, Dubey M, Molle A, Akinwande D 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 227
- [24] Li L F, Lu S Z, Pan J B, Qin Z H, Wang Y Q, Wang Y L, Cao G Y, Du S X, Gao H J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4820
- [25] 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
- [26] Acun A, Zhang L, Bampoulis P, Farmanbar M, van Houselt A, Rudenko A N, Lingenfelder M, Brocks G, Poelsema B, Katsnelson M I, Zandvliet H J W 2015 *J. Phys. Condens. Matter* **27** 442001
- [27] Davila M E, Xian L, Cahangirov S, Rubio A, Le Lay G 2014 *New J. Phys.* **16** 095002
- [28] Derivaz M, Dentel D, Stephan R, Hanf M C, Mehdaoui A, Sonnet P, Pirri C 2015 *Nano Lett.* **15** 2510
- [29] Zhang L, Bampoulis P, Rudenko A N, Yao Q, van Houselt A, Poelsema B, Katsnelson M I, Zandvliet H J W 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 256804
- [30] Lin C H, Huang A, Pai W W, Chen W C, Chen T Y, Chang T R, Yukawa R, Cheng C M, Mou C Y, Matsuda I, Chiang T C, Jeng H T, Tang S J 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 024003
- [31] Chou B H, Huang Z Q, Hsu C H, Chuang F C, Liu Y T, Lin H, Bansil A 2014 *New J. Phys.* **16** 115008
- [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] Xu C Z, Chan Y H, Chen P, Wang X X, Flototto D, Hlevyack J A, Bian G, Mo S K, Chou M Y, Chiang T C 2018 *Phys. Rev. B* **97** 035122
- [34] Zang Y Y, Jiang T, Gong Y, Guan Z Y, Liu C, Liao M H, Zhu K J, Li Z, Wang L L, Li W, Song C L, Zhang D, Xu Y, He K, Ma X C, Zhang S C, Xue Q K 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1802723
- [35] Xu C Z, Chan Y H, Chen Y G, Chen P, Wang X X, Dejoie C, Wong M H, Hlevyack J A, Ryu H J, Kee H Y, Tamura N, Chou M Y, Hussain Z, Mo S K, Chiang T C 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 146402
- [36] Zheng X H, Zhang J F, Tong B, Du R R 2020 *2 D Mater.* **7** 011001
- [37] Deng J L, Xia B Y, Ma X C, Chen H Q, Shan H, Zhai X F, Li B, Zhao A D, Xu Y, Duan W H, Zhang S C, Wang B, Hou J G 2018 *Nat. Mater.* **17** 1081
- [38] Yuhara J, Fujii Y, Nishino K, Isobe N, Nakatake M, Xian L D, Rubio A, Le Lay G 2018 *2 D Mater.* **5** 025002
- [39] Yuhara J, Le Lay G 2020 *Jpn. J. Appl. Phys.* **59** SN0801
- [40] Dong X, Zhang L Z, Yoon M N, Zhang P P 2021 *2 D Mater.* **8** 045003
- [41] Yu X L, Huang L, Wu J S 2017 *Phys. Rev. B* **95** 125113
- [42] Huang Z Q, Hsu C H, Chuang F C, Liu Y T, Lin H, Su W S, Ozolins V, Bansil A 2014 *New J. Phys.* **16** 105018
- [43] Yu X L, Wu J S 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 2296
- [44] Rivero P, Yan J A, Garcia-Suarez V M, Ferrer J, Barraza-Lopez S 2014 *Phys. Rev. B* **90** 241408(R)
- [45] Kim J, Qin S Y, Yao W, Niu Q, Chou M Y, Shih C K 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107** 12761



- [46] Zhang T, Cheng P, Li W J, Sun Y J, Wang G, Zhu X G, He K, Wang L L, Ma X C, Chen X, Wang Y Y, Liu Y, Lin H Q, Jia J F, Xue Q K 2010 *Nat. Phys.* **6** 104
- [47] Brun C, Cren T, Cherkez V, Debontridder F, Pons S, Fokin D, Tringides M C, Bozhko S, Ioffe L B, Altshuler B L, Roditchev D 2014 *Nat. Phys.* **10** 444
- [48] Roditchev D, Brun C, Serrier-Garcia L, Cuevas J C, Bessa V H L, Milosevic M V, Debontridder F, Stolyarov V, Cren T 2015 *Nat. Phys.* **11** 332
- [49] Yuhara J, He B J, Matsunami N, Nakatake M, Le Lay G 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901017
- [50] Bihlmayer G, Sassmannshausen J, Kubetzka A, Blugel S, von Bergmann K, Wiesendanger R 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 126401
- [51] Liu H S, Gao J F, Zhao J J 2013 *Sci. Rep.* **3** 3238
- [52] Liu Y Y, Penev E S, Yakobson B I 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 3156
- [53] 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
- [54] 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
- [55] Chen C Y, Li 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
- [56] Liu X L, Li Q C, Ruan Q Y, Rahn M S, Yakobson B I, Hersam M C 2021 *Nat. Mater.* **21** 35
- [57] Xia F N, Wang H, Jia Y C 2014 *Nat. Commun.* **5** 4458
- [58] Carvalho A, Wang M, Zhu X, Rodin A S, Su H B, Neto A H C 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16061
- [59] Akhtar M, Anderson G, Zhao R, Alruqi A, Mroczkowska J E, Sumanasekera G, Jasinski J B 2017 *NPJ 2D Mater. Appl.* **1** 5
- [60] Zhang J L, Zhao S T, Han C, Wang Z Z, Zhong S, Sun S, Guo R, Zhou X, Gu C D, Di Yuan K, Li Z Y, Chen W 2016 *Nano Lett.* **16** 4903
- [61] Zhu Z, Tomanek D 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 176802
- [62] 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
- [63] 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 X, Gao H J 2019 *Nano Lett.* **19** 6323
- [64] Shao Y, Liu Z L, Cheng C, Wu X, Liu H, Liu C, Wang J O, Zhu S Y, Wang Y Q, Shi D X, Ibrahim K, Sun J T, Wang Y L, Gao H J 2018 *Nano Lett.* **18** 2133
- [65] Reis F, Li G, Dudy L, Bauernfeind M, Glass S, Hanke W, Thomale R, Schafer J, Claessen R 2017 *Science* **357** 287
- [66] 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
- [67] Gao H J, Gao L 2010 *Prog. Surf. Sci.* **85** 28
- [68] Gao H J, Xue Z Q, Wang K Z, Wu Q D, Pang S 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2192
- [69] Gao H J, Sohlberg K, Xue Z Q, Chen H Y, Hou S M, Ma L P, Fang X W, Pang S J, Pennycook S J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1780
- [70] Feng M, Guo X F, Lin X, He X B, Ji W, Du S X, Zhang D Q, Zhu D B, Gao H J 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 15338
- [71] Feng M, Gao L, Deng Z T, Ji W, Guo X F, Du S X, Shi D X, Zhang D Q, Zhu D B, Gao H J 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 2204
- [72] Du S X, Gao H J, Seidel C, Tsetseris L, Ji W, Kopf H, Chi L F, Fuchs H, Pennycook S J, Pantelides S T 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 156105
- [73] Shi D, Ji W, Lin X, He X, Lian J, Gao L, Cai J, Lin H, Du S, Lin F, Seidel C, Chi L, Hofer W, Fuchs H, Gao H J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 226101
- [74] Zhang S, Song Y, Li H, Li J M, Qian K, Liu C, Wang J O, Qian T, Zhang Y Y, Lu J C, Ding H, Lin X, Pan J B, Du S X, Gao H J 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 068103
- [75] Zheng C, Zhao D P, Cai X Q, Huang W T, Meng F Q, Zhang Q H, Tang L, Hu X P, Gu L, Ji S H, Chen X 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 087401
- [76] Wang X Y, Zhang H, Ruan Z L, Hao Z L, Yang X T, Cai J M, Lu J C 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 118101 (in Chinese) [王兴悦, 张辉, 阮子林, 郝振亮, 杨孝天, 蔡金明, 卢建臣 2020 物理学报 **69** 118101]
- [77] 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
- [78] Lu J C, Niu G F, Ren X, Bao D L, Chen H, Yang H T, Lin X, Du S X, Gao H J 2021 *Nanoscale* **13** 19165
- [79] Kezilebieke S, Huda N, Vano V, Aapro M, Ganguli S C, Silveira O J, Glodzik S, Foster A S, Ojanen T, Liljeroth P 2020 *Nature* **588** 424
- [80] Li E, Zhang R Z, Li H, Liu C, Li G, Wang J O, Qian T, Ding H, Zhang Y Y, Du S X, Lin X, Gao H J 2018 *Chin. Phys. B* **27** 086804
- [81] 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
- [82] 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
- [83] Fan P, Zhang R Z, Qi J, Li E, Qian G J, Chen H, Wang D F, Zheng Q, Wang Q, Lin X, Zhang Y Y, Du S X, Hofer W A, Gao H J 2020 *Chin. Phys. B* **29** 098102
- [84] Fan P, Qian G J, Wang D F, Li E, Wang Q, Chen H, Lin X, Gao H J 2021 *Chin. Phys. B* **30** 018105
- [85] Wang Y L, Li L F, Yao W, Song S R, Sun J T, Pan J B, Ren X, Li C, Okunishi E, Wang Y Q, Wang E Y, Shao Y, Zhang Y Y, Yang H T, Schwier E F, Iwasawa H, Shimada K, Taniguchi M, Cheng Z H, Zhou S Y, Du S X, Pennycook S J, Pantelides S T, Gao H J 2015 *Nano Lett.* **15** 4013
- [86] Wang Y Q, Wu X, Wang Y L, Shao Y, Lei T, Wang J O, Zhu S Y, Guo H M, Zhao L X, Chen G F, Nie S M, Weng H M, Ibrahim K, Dai X, Fang Z, Gao H J 2016 *Adv. Mater.* **28** 5013
- [87] Lin X, Lu J C, Shao Y, Zhang Y Y, Wu X, Pan J B, Gao L, Zhu S Y, Qian K, Zhang Y F, Bao D L, Li L F, Wang Y Q, Liu Z L, Sun J T, Lei T, Liu C, Wang J O, Ibrahim K, Leonard D N, Zhou W, Guo H M, Wang Y L, Du S X, Pantelides S T, Gao H J 2017 *Nat. Mater.* **16** 717
- [88] 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
- [89] Dong L, Wang A W, Li E, Wang Q, Li G, Huan Q, Gao H J 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 028102
- [90] Wang A W, Liu Z Y, Pan J B, Li Q C, Li G, Huan Q, Du S X, Gao H J 2020 *Chin. Phys. B* **29** 078102
- [91] Qian K, Gao L, Chen X Y, Li H, Zhang S, Zhang X L, Zhu S Y, Yan J H, Bao D L, Cao L, Shi J A, Lu J C, Liu C, Wang J, Qian T, Ding H, Gu L, Zhou W, Zhang Y Y, Lin X, Du S X, Ouyang M, Pantelides S T, Gao H J 2020 *Adv. Mater.* **32** 1908314
- [92] Li S H, Gu G X, Liu E K, Cheng P, Feng B J, Li Y Q, Chen L, Wu K H 2020 *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 126
- [93] Gong Y, Guo J W, Li J H, Zhu K J, Liao M H, Liu X Z,

- Zhang Q H, Gu L, Tang L, Feng X, Zhang D, Li W, Song C L, Wang L L, Yu P, Chen X, Wang Y Y, Yao H, Duan W H, Xu Y, Zhang S C, Ma X C, Xue Q K, He K 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 076801
- [94] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [95] Chang K, Deng P, Zhang T, Lin H C, Zhao K, Ji S H, Wang L L, He K, Ma X C, Chen X, Xue Q K 2015 *EPL* **109** 28003
- [96] Sakoda M, Iida K, Naito M 2018 *Supercond. Sci. Technol.* **31** 093001
- [97] Li Z, Sang L N, Liu P, Yue Z J, Fuhrer M S, Xue Q K, Wang X L 2021 *Small* **17** 1904788
- [98] 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
- [99] Sun H H, Zhang K W, Hu L H, Li C, Wang G Y, Ma H Y, Xu Z A, Gao C L, Guan D D, Li Y Y, Liu C H, Qian D, Zhou Y, Fu L, Li S C, Zhang F C, Jia J F 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 257003
- [100] Löffler D, Uhlrich J J, Baron M, Yang B, Yu X, Lichtenstein L, Heinke L, Buchner C, Heyde M, Shaikhtudinov S, Freund H J, Włodarczyk R, Sierka M, Sauer J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 146104
- [101] Liang Y, Chen Y J, Sun Y W, Xu S P, Wu J X, Tan C W, Xu X F, Yuan H T, Yang L X, Chen Y L, Gao P, Guo J D, Peng H L 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901964
- [102] Mao J H, Huang L, Pan Y, Gao M, He J F, Zhou H T, Guo H M, Tian Y, Zou Q, Zhang L Z, Zhang H G, Wang Y L, Du S X, Zhou X J, Castro Neto A H, Gao H J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 093101
- [103] Li L F, Wang Y L, Meng L, Wu R T, Gao H J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 093106
- [104] Huang L, Pan Y, Pan L D, Gao M, Xu W Y, Que Y D, Zhou H T, Wang Y L, Du S X, Gao H J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 163107
- [105] Li G, Zhou H T, Pan L D, Zhang Y, Huang L, Xu W Y, Du S X, Ouyang M, Ferrari A C, Gao H J 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7099
- [106] Que Y D, Zhang Y, Wang Y L, Huang L, Xu W Y, Tao J, Wu L J, Zhu Y M, Kim K, Weini M, Schreck M, Shen C M, Du S X, Liu Y Q, Gao H J 2015 *Adv. Mater. Interfaces* **2** 1400543
- [107] Li G, Zhang L Z, Xu W Y, Pan J B, Song S R, Zhang Y, Zhou H T, Wang Y L, Bao L H, Zhang Y Y, Du S X, Ouyang M, Pantelides S T, Gao H J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1804650
- [108] Guo H, Wang X Y, Huang L, Jin X, Yang Z Z, Zhou Z, Hu H, Zhang Y Y, Lu H L, Zhang Q H, Shen C M, Lin X, Gu L, Dai Q, Bao L H, Du S X, Hofer W, Pantelides S T, Gao H J 2020 *Nano Lett.* **20** 8584
- [109] Enderlein C, Kim Y S, Bostwick A, Rotenberg E, Horn K 2010 *New J. Phys.* **12** 033014
- [110] Riedl C, Coletti C, Iwasaki T, Zakharov A A, Starke U 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 246804
- [111] Jin L, Fu Q, Mu R T, Tan D L, Bao X H 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 16655
- [112] Feng X F, Maier S, Salmeron M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 5662
- [113] Lu J, Neto A H C, Loh K P 2012 *Nat. Commun.* **3** 823
- [114] Mu R T, Fu Q, Jin L, Yu L, Fang G Z, Tan D L, Bao X H 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 4856
- [115] Sicot M, Leicht P, Zusan A, Bouvron S, Zander O, Weser M, Dedkov Y S, Horn K, Fonin M 2012 *ACS Nano* **6** 151
- [116] Decker R, Brede J, Atodiresei N, Caciuc V, Blugel S, Wiesendanger R 2013 *Phys. Rev. B* **87** 041403
- [117] Petrovic M, Rakic I S, Runte S, Busse C, Sadowski J T, Lazic P, Pletikosic I, Pan Z H, Milun M, Pervan P, Atodiresei N, Brako R, Sokcevic D, Valla T, Michely T, Kralj M 2013 *Nat. Commun.* **4** 2772
- [118] Al Balushi Z Y, Wang K, Ghosh R K, Vila R A, Eichfeld S M, Caldwell J D, Qin X Y, Lin Y C, DeSario P A, Stone G, Subramanian S, Paul D F, Wallace R M, Datta S, Redwing J M, Robinson J A 2016 *Nat. Mater.* **15** 1166
- [119] Sutter P, Sadowski J T, Sutter E A 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 8175
- [120] Xia C, Watcharinyanon S, Zakharov A A, Yakimova R, Hultman L, Johansson L I, Virojanadara C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 045418
- [121] Pan Y, Shi D X, Gao H J 2007 *Chin. Phys.* **16** 3151
- [122] Pan Y, Zhang H G, Shi D X, Sun J T, Du S X, Liu F, Gao H J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2777
- [123] Cui Y, Gao J F, Jin L, Zhao J J, Tan D L, Fu Q, Bao X H 2012 *Nano Res.* **5** 352
- [124] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [125] 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
- [126] Andrei E Y, MacDonald A H 2020 *Nat. Mater.* **19** 1265
- [127] Castro E V, Novoselov K S, Morozov S V, Peres N M R, Dos Santos J M B L, Nilsson J, Guinea F, Geim A K, Castro Neto A H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 216802
- [128] Zhang Y B, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Crommie M F, Shen Y R, Wang F 2009 *Nature* **459** 820
- [129] Oostinga J B, Heersche H B, Liu X L, Morpurgo A F, Vandersypen L M K 2008 *Nat. Mater.* **7** 151
- [130] Mak K F, Lui C H, Shan J, Heinz T F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 256405
- [131] Choi S M, Jhi S H, Son Y W 2010 *Nano Lett.* **10** 3486
- [132] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2006 *Science* **313** 951
- [133] Samuels A J, Carey J D 2013 *ACS Nano* **7** 2790
- [134] Zhang W J, Lin C T, Liu K K, Tite T, Su C Y, Chang C H, Lee Y H, Chu C W, Wei K H, Kuo J L, Li L J 2011 *ACS Nano* **5** 7517
- [135] Tian X Q, Xu J B, Wang X M 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 11377
- [136] Wang Y Y, Ni Z Y, Liu Q H, Quhe R G, Zheng J X, Ye M, Yu D P, Shi J J, Yang J B, Li J, Lu J 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 68
- [137] Guo H, Wang X Y, Lu H L, Bao L H, Peng H, Qian K, Ma J J, Li G, Huang L, Lin X, Zhang Y Y, Du S X, Pantelides S T, Gao H J 2019 *2 D Mater.* **6** 045044
- [138] Guo H, Zhang R Z, Li H, Wang X Y, Lu H L, Qian K, Li G, Huang L, Lin X, Zhang Y Y, Ding H, Du S X, Pantelides S T, Gao H J 2020 *Nano Lett.* **20** 2674
- [139] Dahal A, Batzill M 2015 *Sci. Rep.* **5** 11378
- [140] Picone A, Giannotti D, Finazzi M, Duo L, Ciccacci F, Brambilla A 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 16803
- [141] Wang X Y, Guo H, Lu J C, Lu H L, Lin X, Shen C M, Bao L H, Du S X, Gao H J 2021 *Chin. Phys. B* **30** 048102
- [142] Chen H, Zhang X L, Zhang Y Y, Wang D F, Bao D L, Que Y D, Xiao W D, Du S X, Ouyang M, Pantelides S T, Gao H J 2019 *Science* **365** 1036

## SPECIAL TOPIC—Scalable production of two-dimensional materials

**Novel two-dimensional materials and their heterostructures  
constructed in ultra-high vacuum\***Li Geng<sup>1)2)3)</sup> Guo Hui<sup>1)2)</sup> Gao Hong-Jun<sup>1)2)3)†</sup>1) (*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, PR China*)

( Received 28 December 2021; revised manuscript received 22 January 2022 )

**Abstract**

Compared with the three-dimensional bulk materials, two-dimensional (2D) materials exhibit superior electronic, optical, thermal, and mechanical properties due to the reduced dimensionality. The quantum confinement effect of 2D materials gives rise to exotic physical properties, and receives extensive attention of the scientists. Lots of routes to fabricate the 2D materials have been proposed by the material scientists, including the traditional mechanical exfoliation, chemical vapor deposition, molecular beam epitaxy under ultra-high vacuum (UHV), and so on. Among them, fabricating materials under ultra-high vacuum has the advantages of constructing large-scale and high-quality samples, and is therefore widely adopted in the 2D material growth. In this paper, we review three different strategies of growing 2D materials under UHV conditions, including molecular beam epitaxy, graphene intercalation and manual manipulation by nano probes. We compare the advantages and drawbacks among those methods in creating 2D materials, and try to provide some guidance to the community, especially those who are new to the field.

**Keywords:** two-dimensional atomic crystal materials, ultra-high vacuum, molecular beam epitaxy, intercalation, scanning tunneling microscopy/spectroscopy

**PACS:** 68.37.-d, 68.37.Ef, 81.15.Hi, 61.48.Gh

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212407

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2019YFA0308500, 2018YFA0305700), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61888102, 51991340, 52072401), and the CAS Project for Young Scientists in Basic Research (Grant No. YSBR-003).

† Corresponding author. E-mail: [hjgao@iphy.ac.cn](mailto:hjgao@iphy.ac.cn)



## 单层二硫化钼的制备及在器件应用方面的研究

李璐 张养坤 时东霞 张广宇

### Cotrollable growth of monolayer MoS<sub>2</sub> films and their applications in devices

Li Lu Zhang Yang-Kun Shi Dong-Xia Zhang Guang-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 108102 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212447

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212447>

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

#### 高质量单层二硫化钼薄膜的研究进展

Research progress of high-quality monolayer MoS<sub>2</sub> films

物理学报. 2018, 67(12): 128103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180732>

#### 外电场辅助化学气相沉积方法制备网格状β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米线及其特性研究

Growth and characterization of grid-like β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires by electric field assisted chemical vapor deposition method

物理学报. 2018, 67(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180805>

#### 基于熔融玻璃的预沉积法生长毫米级单晶MoS<sub>2</sub>及WS<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub>异质结

Millimeter-level MoS<sub>2</sub> monolayers and WS<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> heterojunctions grown on molten glass by pre-chemical vapor deposition

物理学报. 2022, 71(4): 048101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211735>

#### 基于化学气相沉积方法的石墨烯-光子晶体光纤的制备研究

Synthesis of photonic crystal fiber based on graphene directly grown on air-hole by chemical vapor deposition

物理学报. 2020, 69(19): 194202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200750>

#### 化学气相沉积石墨烯薄膜的洁净转移

Clean transfer of chemical vapor deposition graphene film

物理学报. 2019, 68(9): 096801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190279>

#### 化学气相沉积法制备大面积二维材料薄膜: 方法与机制

Chemical vapor deposition growth of large-areas two dimensional materials: Approaches and mechanisms

物理学报. 2021, 70(2): 026802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201398>

专题: 二维材料的宏观制备

## 单层二硫化钼的制备及在器件应用方面的研究\*

李璐<sup>1)2)3)</sup> 张养坤<sup>1)2)3)</sup> 时东霞<sup>1)2)3)†</sup> 张广宇<sup>1)2)3)4)‡</sup>

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 中国科学院纳米物理与器件重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (纳米材料与器件物理北京市重点实验室, 北京 100190)

4) (量子物质科学协同创新中心, 北京 100190)

(2021年12月31日收到; 2022年2月5日收到修改稿)

二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 作为一种新兴的二维半导体材料, 它具有天然原子级的厚度以及优异的光电特性和机械性能, 在未来超大规模集成电路中具有巨大的应用潜力. 本文综述了我们课题组在过去几年中在单层  $\text{MoS}_2$  薄膜研究方面所取得的进展, 具体包括: 在  $\text{MoS}_2$  薄膜制备方面, 通过氧辅助气相沉积方法, 实现了大尺寸  $\text{MoS}_2$  单晶的可控生长; 通过独特的多源立式生长方法, 实现了 4 in 晶圆级大晶粒高定向的单层  $\text{MoS}_2$  薄膜的外延生长, 样品显示出极高的光学和电学质量, 是目前国际上报道的质量最好的晶圆级  $\text{MoS}_2$  样品; 通过调节  $\text{MoS}_2$  薄膜的氧掺杂浓度, 可以实现对其电学和光学特性的有效调控. 在  $\text{MoS}_2$  薄膜器件与应用方面, 利用制备的高质量单层  $\text{MoS}_2$  薄膜, 实现了高性能柔性晶体管的集成, 这种大面积柔性逻辑和存储器件显示出优异的电学性能; 在集成多层场效应晶体管的基础上, 设计, 加工了垂直集成的多层全二维材料的多功能器件, 充分发挥器件的组合性能, 实现了“感-存-算”的一体化; 制备了全二维材料浮栅存储器, 实现了功耗低, 可靠性好, 且高度对称和线性度可调的突触权重输出的人工突触器件; 通过引入结构域边界提高  $\text{MoS}_2$  基地面的电催化析氢反应 (HER) 催化活性等. 我们在  $\text{MoS}_2$  薄膜的制备以及器件特性方面所取得的进展对于  $\text{MoS}_2$  的基础和应用研究均具有指导意义.

关键词: 单层  $\text{MoS}_2$ , 化学气相沉积, 生长调控, 场效应晶体管

PACS: 81.15.Gh, 82.45.Mp, 73.40.Qv, 85.30.Tv

DOI: 10.7498/aps.71.20212447

## 1 引言

硅基互补金属氧化物半导体 (CMOS) 技术已经达到 10 nm 以下的技术节点, 但进一步缩小器件尺寸将会导致栅控能力减弱, 以及由于散射效应引起的迁移率显著下降等各种问题. 因此, 在极限尺度下, 人们开始考虑二维材料作为新的沟道材料. 近年来, 基于二维材料的场效应晶体管在未来

超大规模集成电路中的应用潜力引起了人们的广泛关注. 其中,  $\text{MoS}_2$  作为一种新兴的二维半导体材料, 与传统的硅基半导体相比, 它具有天然原子级的厚度, 可调的带隙宽度, 高的电子器件开关比, 高的载流子迁移率以及优异的光电特性和机械性能, 已经广泛应用于类脑逻辑器件<sup>[1]</sup>, 柔性电子器件<sup>[2]</sup>, 能够用于驱动电路控制 OLED 像素<sup>[3,4]</sup> 以及用于催化<sup>[5]</sup> 等领域; 为了实现  $\text{MoS}_2$  在超大规模集成电路中的应用潜力, 晶圆级高质量的单层  $\text{MoS}_2$  连续

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61734001, 61888102, 11834017) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (批准号: XDB30000000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dxshi@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: gyzhang@iphy.ac.cn



薄膜必不可少。

到目前为止,人们发展了多种方法制备晶圆级 MoS<sub>2</sub> 薄膜,例如化学气相沉积方法 (CVD)<sup>[6-9]</sup>,金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)<sup>[10,11]</sup>,原子层沉积法 (ALD)<sup>[12]</sup>,薄膜硫化<sup>[13,14]</sup>,热解<sup>[15]</sup>等。利用 MOCVD 可生长 4 in (1 inch=2.54 cm) 连续的 MoS<sub>2</sub> 薄膜,且层数可控,样品迁移率达到 30 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>,但 MoS<sub>2</sub> 样品晶粒较小且为多晶,存在大量的晶界,且生长设备昂贵,单层生长时间长达 26 h,不适用于工业发展<sup>[10,11]</sup>;而原子层沉积方法生长的 MoS<sub>2</sub> 薄膜则是由一系列纳米量级的小晶粒堆积得到,薄膜厚度均匀但表面粗糙度大,远远不能满足器件要求;此外,薄膜硫化和热解方法生长 MoS<sub>2</sub> 薄膜不可控,得到的薄膜质量不高。相比较而言,CVD 是目前 MoS<sub>2</sub> 薄膜制备中最简单,方便,快捷,低成本的方法。通过不断优化生长工艺,我们课题组利用 CVD 成功生长了 4 in 晶圆级大晶粒高质量的连续单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜<sup>[16]</sup>,为 MoS<sub>2</sub> 器件性能提高和大规模集成应用提供了材料基础。

晶圆尺寸的 MoS<sub>2</sub> 薄膜可以转移集成到各种衬底上,在电子和光电子器件方面展示了重要应用。到目前,报道 MoS<sub>2</sub> 场效应晶体管 (MoS<sub>2</sub>-FET) 的场效应迁移率在室温下可达 (167±20) cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup><sup>[17]</sup>,开关比高达 10<sup>10</sup><sup>[16]</sup>。尽管目前 MoS<sub>2</sub> 薄膜的场效应迁移率仍然落后于硅基晶体管,但其在基本的逻辑门电路<sup>[18]</sup>、基本存储器件<sup>[19]</sup>和光电器件<sup>[20]</sup>等方面的研究都有望更进一步。随着 MoS<sub>2</sub> 薄膜生长质量的提高和二维材料场效应晶体管加工技术的发展,二维 MoS<sub>2</sub> 将在下一代集成电路和柔性电子中发挥重要作用。

## 2 单层 MoS<sub>2</sub> 在蓝宝石衬底上的外延生长

### 2.1 单层 MoS<sub>2</sub> 外延生长的研究基础

从 2014 年开始,我们课题组一直致力于 MoS<sub>2</sub> 薄膜的高质量可控生长。瞄准其在电学器件中的应用,优化生长工艺,发展新的生长方法,期望长出更高质量,更大面积,层数可控的晶圆级 MoS<sub>2</sub> 薄膜,提高其电学性能,在未来具有更高集成度的电子电路中实现应用。在众多单晶衬底中,六方氮化硼 (h-BN) 是生长二硫化钼最合适的衬底之一。首

先 h-BN 是宽带隙绝缘体,介电常数 4,薄层 h-BN 很适合作为二硫化钼器件的绝缘层;其次,六方氮化硼为层状材料,表面具有原子级平整度,没有悬键,不会对样品造成电荷掺杂,可以提高其上样品的电学性能;最后 h-BN 可以通过与其上二维半导体形成超晶格来调控半导体的能带结构。而对于单晶蓝宝石衬底 (sapphire),它发展成熟,衬底质量高,高温稳定,形变量小。它相比于二氧化硅衬底和二硫化钼薄膜自身,更容易吸附前驱体,更容易实现自限生长,也是实现低成本生长晶圆尺寸单层二硫化钼连续薄膜的最佳选择。蓝宝石高温退火之后表面台阶的台面上会变得原子平整,同时采用氧气退火,可以去除蓝宝石晶圆的碳吸附,适合高质量材料的生长。图 1 总结了我们的课题组在可控制备 MoS<sub>2</sub> 薄膜的发展过程中,开发的 CVD 设备以及不断取得的代表性成果。

在 2014 年,首先搭建了一台三温区的 1 in CVD 系统,如图 1(a) 所示,由张菁等<sup>[21]</sup>成功在 300 nm 的 SiO<sub>2</sub> 衬底上生长出连续的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜,但平均晶粒尺寸只有 600 nm 左右,样品尺寸只有厘米级 (图 1(d))。进一步地,通过在生长过程中引入少量 O<sub>2</sub><sup>[22]</sup>,利用氧的保护和刻蚀作用,成功的将蓝宝石上 MoS<sub>2</sub> 单个晶粒尺寸放大至 350 μm (图 1(e)),但是对于连续均匀成膜样品的生长仍然比较困难。

在此基础之上,课题组继续设计搭建了多温区的 2 in CVD 系统 (图 1(b)) 和 4 in 的 CVD 系统 (图 1(c)),以实现晶圆级大面积的 MoS<sub>2</sub> 薄膜的制备。2017 年,余画等<sup>[23]</sup>利用 2 in 系统成功地制备了 2 in、高定向、均匀连续的单层成膜 MoS<sub>2</sub> 样品,如图 1(f) 所示,但晶粒尺寸只有微米量级。2020 年,王琴琴等<sup>[16]</sup>在 4 in 的 CVD 系统中成功制备出 4 in 晶圆级大晶粒 (180 μm)、高定向单层 MoS<sub>2</sub> 样品 (图 1(h)),显示出极高的光学和电学质量,是目前国际上报道的质量最好的晶圆级 MoS<sub>2</sub> 样品。同时,在生长过程中,发现通过调节生长参数,可以实现对 MoS<sub>2</sub> 薄膜的有效氧掺杂 (图 1(g));并且通过调节 MoS<sub>2</sub> 薄膜的氧掺杂浓度,可以实现对其电学和光学特性的有效调控<sup>[24]</sup>。

在前期研究的基础上,期望通过控制晶粒取向,制备更大尺寸、质量更好、均一性更高、层数可控的 MoS<sub>2</sub> 晶圆,以实现大面积高性能 MoS<sub>2</sub> 电子器件的应用。

☆ The progress of CVD system



☆ The progress of MoS<sub>2</sub> growth

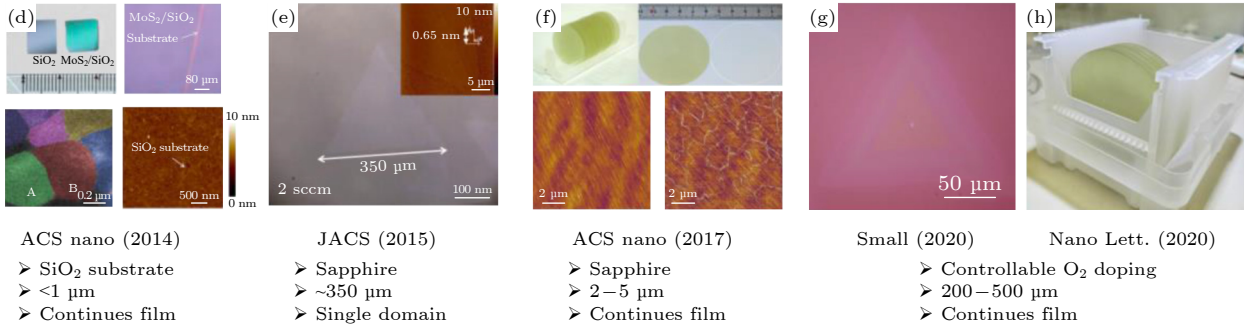


图 1 课题组 MoS<sub>2</sub> 可控生长发展历程<sup>[25]</sup> (a)–(c) CVD 设备的发展历程<sup>[25]</sup>; (d)–(h) MoS<sub>2</sub> 薄膜生长代表性成果<sup>[25]</sup>

Fig. 1. The development of controllable growth of MoS<sub>2</sub> films by CVD system in N07 group<sup>[25]</sup>: (a)–(c) CVD systems' development<sup>[25]</sup>; (d)–(h) epitaxial monolayer MoS<sub>2</sub> films<sup>[25]</sup>.

## 2.2 4 英寸蓝宝石衬底上的晶圆级、高定向、大晶粒单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的外延生长

在 CVD 生长高质量晶圆级 MoS<sub>2</sub> 薄膜的过程中, 由于源浓度的分布不均经常会造成大面积薄膜生长的不均匀, 这在一定程度上限制了晶圆级 MoS<sub>2</sub> 薄膜在大规模集成上的应用<sup>[26,27]</sup>. 另一方面, 单层 MoS<sub>2</sub> 连续薄膜中的晶界也会降低器件的电学质量<sup>[28,29]</sup>. 因此, 更大面积、更少晶界的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的制备是必不可少的. 到目前为止, 几百微米的具有随机取向的连续薄膜已经实现<sup>[6,30–32]</sup>, 同时, 金衬底上<sup>[7]</sup> 和特殊切割的 *c* 偏 *a* 的蓝宝石衬底<sup>[8]</sup> 上单一取向的 MoS<sub>2</sub> 的生长也已经报道, 但高质量、平均晶粒尺寸超过 100 μm 的高定向晶圆级 MoS<sub>2</sub> 连续膜的生长还没有实现. 我们课题组利用自主搭建的 4 in 多源化学气相沉积系统, 解决了大面积生长的不均匀性问题, 实现了高定向的大晶粒 (平均晶粒尺寸大于 180 μm) 拼接而成的单层连续薄膜, 具有很高的质量, 显示出良好的应用前景<sup>[16]</sup>.

为了解决晶圆尺度的大面积二维材料过程中生长不均匀的问题, 设计了一种独特的多源立式生长方法. 图 2(a) 是该多源化学气相沉积系统的示意图, 载气由六角中心排列的七路进入腔体, 其中, 中间的气路为盛装 S 粉的石英管提供 Ar, 加热后

将 S 蒸气带入生长区域, 而周围六个均匀分布的气路则为 Mo 源提供 Ar 和 O<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> 粉末压成薄片后放入前端管口, 生长时 MoO<sub>3</sub> 蒸气通过 Ar, O<sub>2</sub> 混合载气带入生长区域. 这种花洒式的多源供应设计为源提供了一个较为均匀的截面供应, 这是生长均匀 4 in 的 MoS<sub>2</sub> 晶圆的關鍵. 另外, 与以往报道较多的水平放置生长衬底不同<sup>[33]</sup>, 我们将 4 in 蓝宝石衬底立着放置在石英腔体内, 这解决了生长过程中 MoO<sub>3</sub> 在水平方向的分布不均问题, 同时, 这种直面源的设计使 MoS<sub>2</sub> 的生长有了更快的生长速度, 晶粒尺寸有了很大提高.

利用这种独特的立式多源生长设计, 探究了不同生长条件下得到的 MoS<sub>2</sub>. 通过调节 O<sub>2</sub> 流量可以调节 MoS<sub>2</sub> 晶粒大小, 当 O<sub>2</sub> 流量从 0 增大到 10 sccm, MoS<sub>2</sub> 平均晶粒尺寸由 1 μm 增大到 180 μm, 当 O<sub>2</sub> 流量进一步增大时, 平均晶粒尺寸则逐渐减小. 另一方面, 保持其他条件不变, O<sub>2</sub> 流量控制在 10 sccm 时, 将生长温度从 800 °C 调节到 1000 °C, 可以发现, 较高的温度有助于晶粒定向, 而较低的温度则得到更大的晶粒. 基于此, 选择了 930 °C 的最佳生长温度和 10 sccm 的 O<sub>2</sub> 流量. 得到的均匀 4 in MoS<sub>2</sub> 样品如图 2(b) 所示, 整个 4 in 晶圆颜色均一, 显示了 MoS<sub>2</sub> 薄膜的连续性和均匀性. 从图 3(c)–(e) 可以清晰地看出, 随着生长时间的延



长, 蓝宝石衬底上的高定向  $\text{MoS}_2$  大晶粒密度逐渐增加并拼接成连续均匀薄膜, 最后在晶界上积累  $\text{MoS}_2$  厚层的生长过程. 这也使得单层  $\text{MoS}_2$  薄膜

的晶界变得可视化. 同时, 可以清楚地看到, 晶粒几乎只有两种取向, 即相对于蓝宝石衬底的  $0^\circ$  和  $60^\circ$ , 这和我们之前 2 in 的结果一致<sup>[23]</sup>.

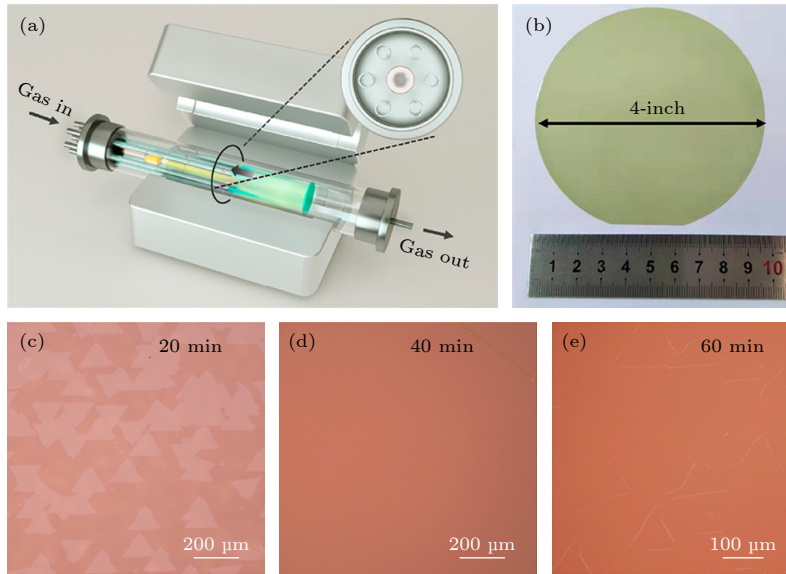


图 2 4 in 蓝宝石晶圆上的单层  $\text{MoS}_2$  的生长<sup>[16]</sup> (a) 多源 CVD 设备结构图<sup>[16]</sup>; (b) 被单层  $\text{MoS}_2$  薄膜均匀覆盖的 4 in 蓝宝石晶圆照片<sup>[16]</sup>; (c)—(e) 流速为 10 sccm 的氧气环境中, 在蓝宝石衬底上分别生长 20, 40 和 60 min 的  $\text{MoS}_2$  的光学图像, 其中图 (d) 右上角的刮痕是故意为之<sup>[16]</sup>

Fig. 2. Growth of monolayer  $\text{MoS}_2$  on 4-in wafers<sup>[16]</sup>: (a) Schematic diagram of the multisource CVD setup<sup>[16]</sup>; (b) photograph of a 4-in sapphire wafer uniformly covered by monolayer  $\text{MoS}_2$  film<sup>[16]</sup>; (c)–(e) optical images of  $\text{MoS}_2$  grown on sapphire for different times with an  $\text{O}_2$  flow rate of  $\sim 10$  sccm<sup>[16]</sup>. The top right corner in Figure (d) is an intentional scratch.

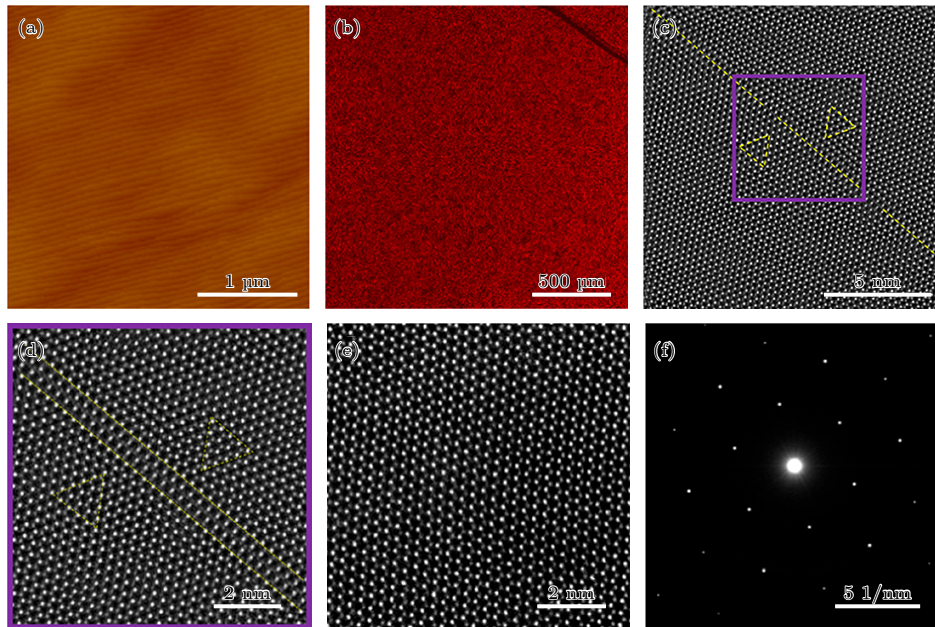


图 3 单层  $\text{MoS}_2$  薄膜的结构表征<sup>[16]</sup> (a) 单层  $\text{MoS}_2$  薄膜的 AFM 图像<sup>[16]</sup>; (b) 右上角带有人为划痕的  $\text{MoS}_2$  薄膜荧光显微图像<sup>[16]</sup>; (c) 单层  $\text{MoS}_2$  薄膜晶界位置的 STEM 图像<sup>[16]</sup>; (d) 图 (c) 样品紫色方框区域的 STEM 图像<sup>[16]</sup>; (e) 晶粒内部的 STEM 图像; (f) 单层  $\text{MoS}_2$  薄膜的 SAED 图像<sup>[16]</sup>

Fig. 3. Structural characterizations of monolayer  $\text{MoS}_2$  film<sup>[16]</sup>: (a) AFM images of monolayer  $\text{MoS}_2$  films (the step structure is from the underlying sapphire surface)<sup>[16]</sup>; (b) fluorescence microscope image of the as-grown film with an intentional scratch on the upper right corner<sup>[16]</sup>; (c) typical STEM images of the  $\text{MoS}_2$  domain boundary<sup>[16]</sup>; (d) zoomed-in image of the rectangular area in Figure (c)<sup>[16]</sup>; (e) typical STEM images within a grain<sup>[16]</sup>; (f) SAED pattern of monolayer film<sup>[16]</sup>.



对生长的样品进行进一步表征, 图 3(a) 是 AFM 图像, 几乎看不到杂质和双层 MoS<sub>2</sub>, 这说明这种单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜具有纯净, 原子级平坦的表面. 图 3(b) 展示的颜色统一的荧光显微图像进一步印证了样品生长的均匀性. 扫描透射电子显微镜 (STEM) 用于表征样品的原子结构, 图 3(c) 和图 3(d) 显示了单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜晶界的原子结构图像, 晶界整体笔直, 没有扭曲、空位, 是一个接近完美的 4|4E 型的 60° 晶界. 这说明我们得到的大晶粒样品在晶界处有很好的拼接, 图 3(e) 和图 3(f) 展示了近乎完美的蜂窝型晶格结构, 说明生长的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜具有极高的质量. 还对样品进行了晶圆尺度的 Raman 和 PL 的线 Mapping 表征, 在晶圆上, 不同位置的 Raman 和 PL 谱线基本相同, Raman 两峰峰间距为 19 cm<sup>-1</sup>, 表明我们得到的薄膜是单层的, 且荧光半峰宽仅有 56 meV, 表明样品质量很高, 具有很好的结晶性.

将 MoS<sub>2</sub> 薄膜通过湿法腐蚀的方法转移到 300 nm SiO<sub>2</sub> 衬底上, 制备了场效应晶体管并测量其电学性能. 图 4(a) 和图 4(b) 分别展示了器件的转移输出特性, 计算得到这个器件的场效应迁移率可达到 82 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, 关态电流低至 15 fA, 电流开关比达到 2×10<sup>10</sup>, 器件阈值电压为 0. 这些指标都表明样品具有很好的电学性能. 在较高的偏压下, 器件的饱和电流达到 1.22 mA, 当沟道长度为 10 μm 时, 饱和电流密度可达 49 μA/μm. 同时, 随机选取了 100 个器件进行测量, 统计数据如图 4(c) 和图 4(d) 所示, 可以看到, 器件的迁移率平均为 70 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, 最高迁移率高达 93 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>, 值得注意的是, 器件的开关比远远高于之前的 CVD 生长的 MoS<sub>2</sub>. 据我们所知, 得到的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜具有最高的电学质量 (图 4(e))<sup>[6,7,10,31,32,34,35]</sup>. 我们还制作了逆变器, 与门, 与非门, 或非门等逻辑器件, 其特性曲线如图 4(f)–(i), 可以成功地实现逻辑功能, 这意味着我们的薄膜在集成电路中具有很大的潜力.

## 2.3 单层 MoS<sub>2</sub> 的生长调控

近年来, 我们课题组通过改进生长设备, 优化生长工艺实现了不同衬底上的高质量单层连续 MoS<sub>2</sub> 薄膜的外延生长, 但是为了更加深入地理解 CVD 系统下单层 MoS<sub>2</sub> 的外延生长机理, 同时实现对单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的电学, 光学和结构特性的有

效调节从而满足各种电学器件的不同功能需求, 对其生长的多方位调控是必不可少的.

### 2.3.1 氧辅助下的单晶 MoS<sub>2</sub> 晶粒大小调控

尽管在 SiO<sub>2</sub> 或蓝宝石衬底上均可获得多晶薄膜, 但晶粒通常比较小, 而且由于大量晶界的存在, 载流子迁移率很低, 因此, 大尺寸 MoS<sub>2</sub> 单晶的生长是迫切需要的. 到目前为止, 有研究报道在 NaCl 晶体的辅助下, 成功在蓝宝石衬底上得到 300 μm 左右 MoS<sub>2</sub> 大单晶<sup>[36]</sup>, 还有通过调节衬底和前驱体的距离决定晶粒成核密度从而得到大的 MoS<sub>2</sub> 晶粒<sup>[37]</sup>, 但这些方法可控性不高, 且容易引入杂质.

早在 2015 年, 课题组便发现了 O<sub>2</sub> 在生长过程中可以有效地改变衬底表面 MoS<sub>2</sub> 的形貌、形核密度和晶粒尺寸 (对 MoS<sub>2</sub> 晶粒大小的具体调控方式如图 5 所示), 少量的氧气在 MoS<sub>2</sub> 生长过程中可以起到刻蚀不稳定形核以及对晶核边缘的化学氧化的作用, 使 MoS<sub>2</sub> 的形核密度大大降低并抑制多层生长, 同时调节 MoS<sub>2</sub> 晶粒尺寸. 另一方面, O<sub>2</sub> 还有助于防止 MoO<sub>3</sub> 的硫化, 保证其在生长过程中稳定蒸发. 利用 O<sub>2</sub> 辅助在 c 面蓝宝石衬底上生长大晶粒, 高质量的 MoS<sub>2</sub> 单晶的方法, 成功地将蓝宝石上 MoS<sub>2</sub> 单个晶粒尺寸放大至 350 μm, 为后续高质量, 大晶粒成膜的 MoS<sub>2</sub> 的生长奠定了基础<sup>[22]</sup>.

### 2.3.2 MoS<sub>2</sub> 晶粒取向调控

晶圆尺寸的单晶薄膜大规模器件的集成应用至关重要, 需要高质量的材料和晶圆级的均匀性. 有效控制晶粒在衬底上的取向, 则可以大大降低薄膜内的晶界密度, 提高材料的均一性. 我们实现了 4 in 蓝宝石衬底上 MoS<sub>2</sub> 只有 0° 和 60° 的高定向晶粒并连接成膜, 薄膜质量超高, 为后续 MoS<sub>2</sub> 在大规模集成应用奠定了基础.

我们认为得到高定向 MoS<sub>2</sub> 晶粒的关键就在于生长时的高温温度, 大约 930 °C (104 meV), 在较低的生长温度下 (低于 820 °C), 将会出现多个方向的晶粒. 与 0° 和 60° 这两个最稳定的取向相比, 其他取向的结合能较大, 相差约 71 meV, 但这个值仍然低于生长温度能提供的能量 (104 meV). 同时, 蓝宝石经过 1000 °C, 4 h 退火后, 表面是原子级平整的, 非常光滑. 在这两个前提下, 形成的 MoS<sub>2</sub> 晶核可以在表面旋转或滑动, 最终找到最稳定的取向.

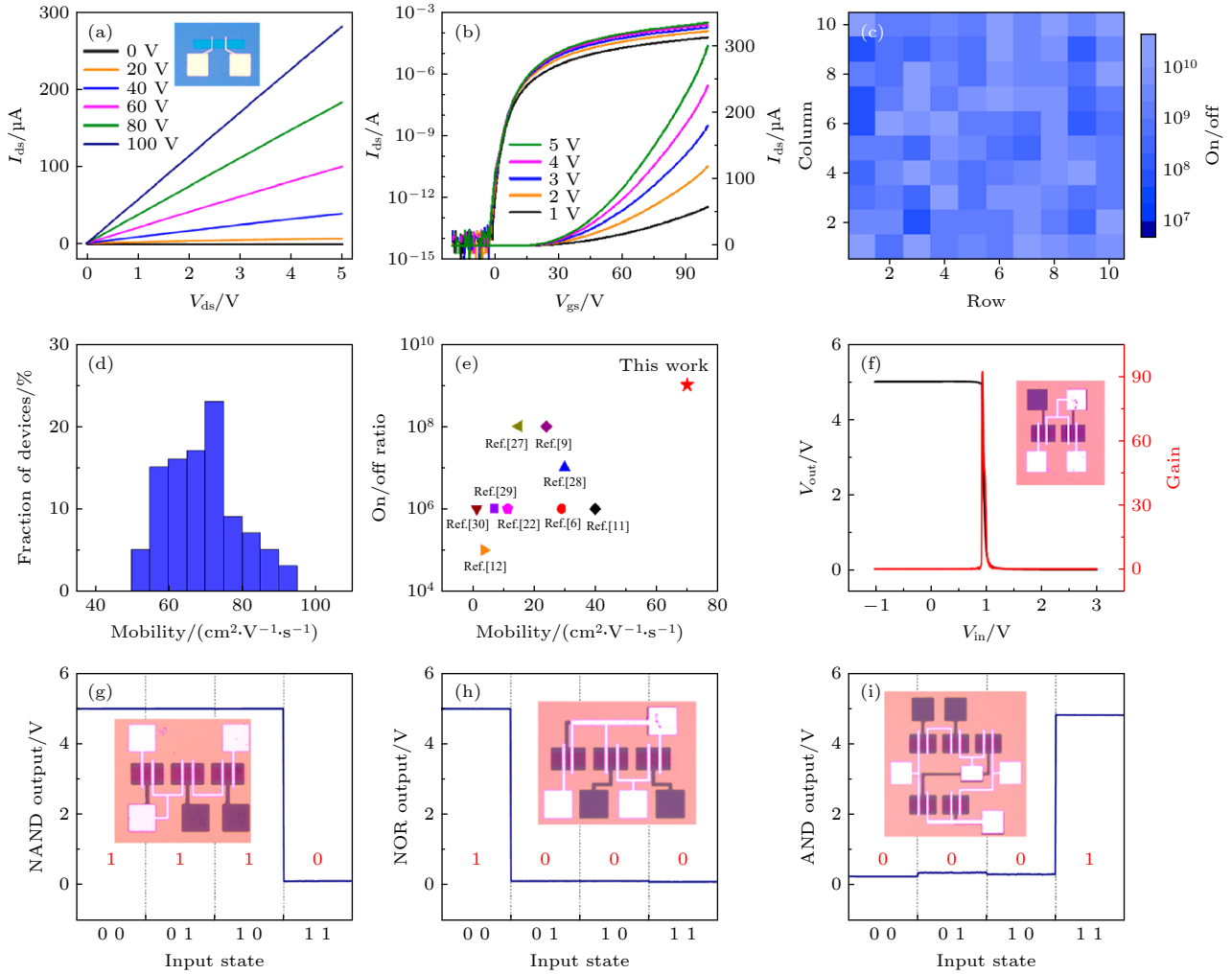


图4 生长的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜运输性质和逻辑门功能的表征<sup>[16]</sup> (a), (b) 生长的单层 MoS<sub>2</sub> 样品做成的 FET 的典型的转移特性曲线和输出特性曲线<sup>[16]</sup>; (c), (d) 随机选取的 100 个 FET 器件的开关比和迁移率测量统计<sup>[16]</sup>; (e) 本篇文章生长的 MoS<sub>2</sub> 样品在室温下的电学性能与其他工作的比较<sup>[16]</sup>; (f) 用生长的 MoS<sub>2</sub> 样品制作的逆变器的电压转移特性曲线 (左轴) 及源电压相应曲线<sup>[16]</sup>; (g)–(i) 与非门, 或非门, 与门逻辑器件的输出特性曲线<sup>[16]</sup>

Fig. 4. Transport properties and logic gates of as-grown monolayer MoS<sub>2</sub> films<sup>[16]</sup>: (a), (b) Output/transfer curves of a typical FET<sup>[16]</sup>. The on/off ratio (c) and mobility (d) of 100 random MoS<sub>2</sub>-FETs<sup>[16]</sup>; (e) comparison of MoS<sub>2</sub> electrical performance at room temperature<sup>[16]</sup>; (f) voltage transfer characteristic of an inverter (left axis) and the corresponding voltage gain of the transfer curve (right axis) <sup>[16]</sup>; (g)–(i) output characteristics of NAND (g) NOR (h), and AND (i) gates<sup>[16]</sup>.

### 2.3.3 MoS<sub>2</sub> 晶粒形貌调控

除了控制外延生长单层 MoS<sub>2</sub> 在衬底上的覆盖度之外, 晶粒形貌也是一个不能忽视的问题. 通过调节生长参数控制 S 源 Mo 源比例, 能够有效地调整 MoS<sub>2</sub> 晶粒的形状. 如图 6(a) 所示, 在保持其他生长条件不变的前提下, 将 MoO<sub>3</sub> 的蒸发温度由 450 °C 变化到 580 °C, 可以看到, 随着 Mo 源蒸发温度提高, h-BN 上的 MoS<sub>2</sub> 由三角形变化到六边形, 最终再回到三角形. 根据经典晶体生长理论, 晶体的形状取决于各个晶面的生长速率, 生长最快的晶面将会消失, 而最终暴露在外的晶面则是能量

最低最稳定的晶面. 对于 MoS<sub>2</sub>, 它的 S 锯齿边和 Mo 锯齿边在热力学上是最稳定的<sup>[26]</sup>.

我们提出了一种简单的模型来解释图 6(a) 的形貌演变, 图 6(b) 为示意图, 假设生长从具有三个 S 锯齿边和三个 Mo 锯齿边的正六边形晶核开始, 随后的 S 源 (Mo 源) 与 Mo 锯齿边 (S 锯齿边) 反应, 从而实现晶核生长, 最终形状则依赖于 S 锯齿边和 Mo 锯齿边的生长速度. 在实验中, 通过改变 Mo 源的蒸发速度来调节 S, Mo 锯齿边的相对生长速度; 当 Mo 的蒸发温度适中, S 边界和 Mo 边界生长速度相当, 则会得到六边形晶粒; 当 Mo 源温度升高, 腔体里 Mo 源浓度越大, S 边界生

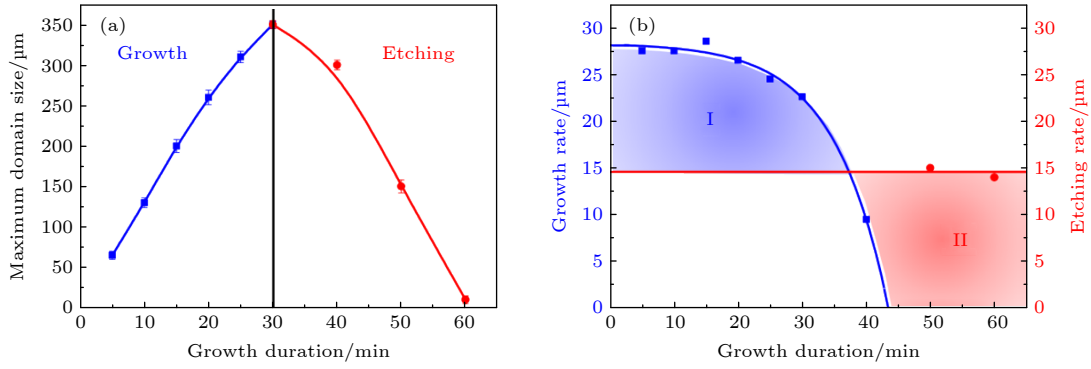


图 5 氧气在不同生长阶段对晶畴尺寸的影响表征<sup>[22]</sup> (a) 当氧气流量为 2 sccm 时, 生长的单晶 MoS<sub>2</sub> 晶畴尺寸随生长时间的变化关系, 图中的红线和蓝线是拟合曲线<sup>[22]</sup>; (b) 生长过程中的刻蚀速率, 生长速率和时间的依赖关系, 蓝色的 I 区域和红色的 II 区域代表生长过程分别由生长主导和刻蚀主导<sup>[22]</sup>

Fig. 5. Effect of oxygen on the domain size at various growth durations<sup>[22]</sup>: (a) Evolution of the size of single-crystal MoS<sub>2</sub> domains as a function of the growth duration<sup>[22]</sup>; (b) dependence of pure growth rate and etching rate of MoS<sub>2</sub> domains on the growth duration, the blue I and red II regions represent dominant growth and etching during the growth process, respectively<sup>[22]</sup>.

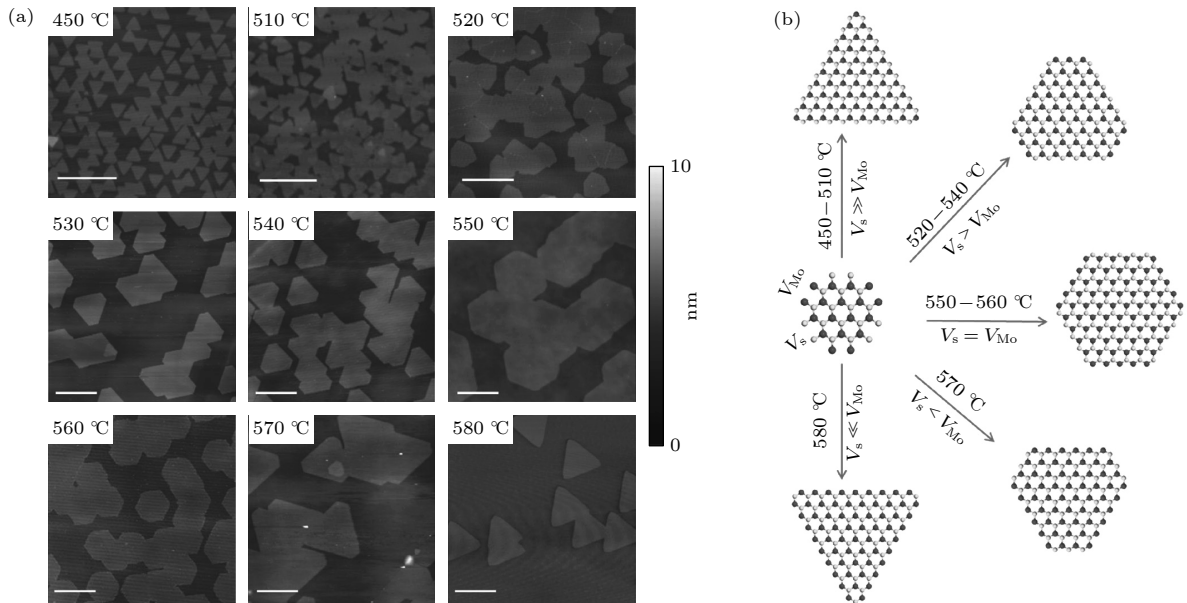


图 6 (a) 保持其他生长条件不变, 在 450—580 °C 区间内改变 MoO<sub>3</sub> 温区的温度所得到的不同形状的 MoS<sub>2</sub> 晶畴的 AFM 图像 (比例尺是 1 μm)<sup>[38]</sup> (b) Mo 锯齿边的生长速度与 MoS<sub>2</sub> 晶畴形状变化之间的对应关系<sup>[38]</sup>

Fig. 6. (a) AFM images of MoS<sub>2</sub> domains grown under the condition that the temperature of MoO<sub>3</sub> changed from 450 to 580 °C<sup>[38]</sup>; (b) the corresponding relationship between the shape change of MoS<sub>2</sub> domains and the change of  $V_{Mo}$ <sup>[38]</sup>. Scale bar for (a) is 1 μm.

长速度就越快, 若 S 边界的生长速度远大于 Mo 边界的生长速度, 最终就会出现 Mo 锯齿边的三角形, 反之则是 S 锯齿边的三角形. 我们的工作为 MoS<sub>2</sub> 在二维材料上的生长提供了可以借鉴的图像.

### 2.3.4 MoS<sub>2</sub> 氧掺杂

为了充分发挥 MoS<sub>2</sub> 在电子学器件内的应用潜力, 除了解决 MoS<sub>2</sub> 晶粒尺寸小, 电学质量低的问题, 还可通过引入杂质掺杂来有效地调节其电学, 光学和结构特性<sup>[39,40]</sup>, 到目前, 掺杂主要是通

过化学吸附/插层<sup>[40]</sup>、电荷转移<sup>[41]</sup>来实现, 但这对能带结构或电子性能改善的影响相对较弱. 相比之下, 替位式掺杂更为稳定, 可以在不引入杂质态的情况下调整二维材料的带隙. 因此 MoS<sub>2</sub> 的氧掺杂引起了广泛的关注, 研究人员在空气、臭氧或氧等离子体中处理本征 MoS<sub>2</sub> 后, 可以诱导氧掺杂, 掺杂后的样品有增强的催化反应性、猝灭以及更好的电导率<sup>[42-44]</sup>. 而这样的掺杂通常具有一定的破坏性, 且不可控, 会导致材料表面产生破洞或者引入大的应力使其结构不稳定, 因此在二维 MoS<sub>2</sub> 中可



控、非破坏的进行氧取代掺杂是非常重要的. 利用我们自主搭建的三温区化学气相沉积系统, 在 *c* 面蓝宝石衬底上原位生长  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  单层薄膜<sup>[24]</sup>.

图 7(a) 是我们 CVD 系统的示意图, 采用 S 粉和  $\text{MoO}_3$  作为 S 源和 Mo 源, 将蓝宝石衬底立起来放置保证源和温度的均匀性. 根据图 7(b)<sup>[45]</sup> 设计的反应路线, 在生长过程中分别采用 Ar 和  $\text{Ar}/\text{O}_2$  混合气作为 S 源和 Mo 源的载气,  $\text{O}_2$  既能平衡 S 源的硫化能力, 又能作为氧掺杂源促进  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  的生长<sup>[22,23,42]</sup>. 除此之外, 衬底温度是影响掺杂过程的主要因素<sup>[45,46]</sup>. 当衬底温度大于  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时, S 有很强的硫化能力, 可以将  $\text{MoO}_3$  完全硫化得到  $\text{MoS}_2$ , 并可以提高晶体质量, 抑制氧掺杂过程. 而当衬底温度较低时 (小于  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ), 通过改变  $\text{O}_2$  流量, 氧

可以很容易替位取代  $\text{MoS}_2$  中的 S 原子. 图 7(c)–(g) 为不同生长条件下生长的典型的  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  三角形的光学显微镜图像. 从图 7(c)–(g) 可以发现, 随着掺杂程度的增加, 制备得到的  $\text{MoS}_2$  颜色逐渐由白色转变为浅绿色, 至绿色. 当掺杂浓度非常高时, 由于面内应力过高, 会导致  $\text{MoS}_2$  发生卷曲, 如图 7(g) 所示. 通过不断地调节氧载气流量, 可以制备得到平面内的超晶格异质结样品, 如图 7(h) 所示, 可以清晰地辨别出四个环形, 颜色对比度不同.

利用 X 射线光电发射光谱 (XPS), 进行了  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  样品氧掺杂浓度的半定性分析, 如图 8(a) 所示, 其中 230 和 233.1 eV 处的双峰对应于 Mo-S 键的  $\text{Mo}^{4+}$  峰; 而 230.2 和 233.3 eV 的峰, 则对应于 Mo—O 键的  $\text{Mo}^{4+}$  峰; 而还有一组双峰在

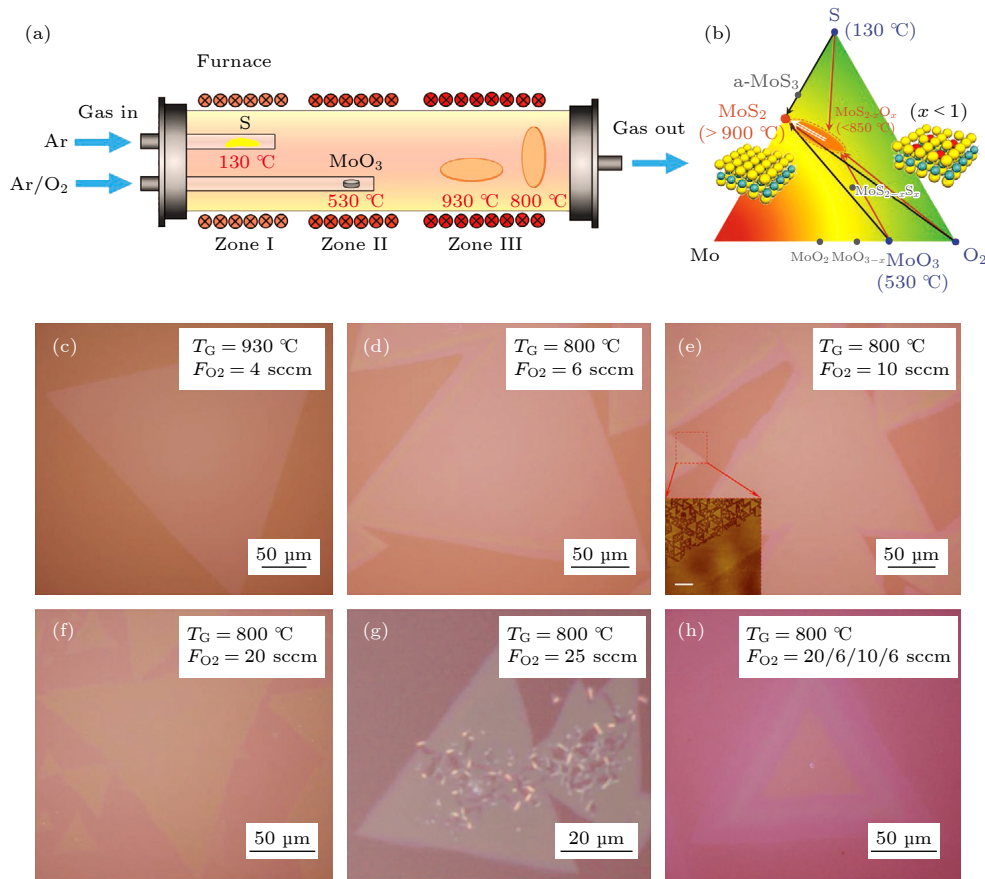


图 7 单层  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  薄膜的生长<sup>[24]</sup> (a) 用于生长  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  薄膜的三温区 CVD 系统的结构示意图<sup>[24]</sup>; (b) 生长  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  薄膜的相图以及设计的反应路线设计图<sup>[24]</sup>; (c)–(g) 通过增加  $\text{O}_2$  流量 (4–25 sccm) 和降低衬底处的生长温度 (930–880  $^\circ\text{C}$ ) 来增加氧掺杂程度进而生长出不同形貌的三角形状的  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  的光学图像, 其中图 (e) 左下角为  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  的晶界的 AFM 图 (比例尺是  $1\text{ }\mu\text{m}$ )<sup>[24]</sup>; (h) 通过控制生长过程中的  $\text{O}_2$  流量实现异质生长的光学图像<sup>[24]</sup>

Fig. 7. The growth of monolayer  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  films<sup>[24]</sup>: (a) Schematic set up of a three-temperature zone CVD system for synthesis monolayer  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  films<sup>[24]</sup>; (b) the phase diagram and designed reaction routes for synthesizing  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$ <sup>[24]</sup>; (c)–(g) optical images of the synthesized  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  triangles with increasing doping levels by varying the oxygen carrier gas flow-rate ( $F_{\text{O}_2}$ ) from 4 to 25 sccm and growth temperature ( $T_G$ ) from 930 to 800  $^\circ\text{C}$ <sup>[24]</sup>. Inset in Figure (e) is the AFM image across the boundary of  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  triangle. Scale bar,  $1\text{ }\mu\text{m}$ . (h) The controllable growth of  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  heterostructures with  $F_{\text{O}_2}$  of 20 sccm/6 sccm/10 sccm/6 sccm at 800  $^\circ\text{C}$ <sup>[24]</sup>.

233.2 和 233.3 eV 处的出现, 对应于  $\text{MoO}_3$  中的  $\text{Mo}^{6+}$  峰<sup>[47,48]</sup>. 通过计算 Mo-O 键的双峰面积对  $\text{Mo}^{4+}$  峰面积的占比, 可以估算得到氧掺杂的浓度. 进一步对不同掺杂程度的  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  样品进行 Raman 和 PL 光谱特性的表征, 如图 8(b) 和图 8(c) 所示. 随着氧掺杂程度的增加, 拉曼振动谱测量表明,  $\text{MoS}_2$  的本征  $E_{2g}$  和  $A_{1g}$  拉曼振动模逐渐展宽和红/蓝移, 还有其他振动模式逐渐出现, 比如位于  $287\text{ cm}^{-1}$  处的  $B_{2g}$  振动模,  $331$  和  $464\text{ cm}^{-1}$  处的  $B_{1g}$  振动模. 将这些振动模式归于  $\text{MoS}_2$  晶格中由于引入氧杂质而产生的 Mo—O 键的振动模式<sup>[49,50]</sup>. 从荧光光谱中可以看到, 随着掺杂程度的增加,  $\text{MoS}_2$  的 A 激子峰从  $1.9\text{ eV}$  ( $F_{\text{O}_2} = 0$ ) 处逐渐红移至  $1.82\text{ eV}$  ( $F_{\text{O}_2} = 10\text{ sccm}$ ) 处, 并且伴随着荧光强度的逐渐淬灭, 说明  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  的光学带隙随着掺杂程度的增加逐渐减小, 而当掺杂程度大于 15% 时, 荧光强度基本消失. 图 8(d) 和图 8(e) 中 PL 强度的均匀性表明整个  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  三角形的空间均匀掺杂. 此外, 合成的  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  异质结构强烈 PL 强度对比 (图 8(f)) 表明, 我们成功合成了具有清晰边界的平面内  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  异质结构. 因此, 能够通过空间调制氧掺杂浓度来设计  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  的

子结构.

氧在  $\text{MoS}_2$  中的取代掺杂能显著影响其电学性能. 基于此, 利用这些  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  单层制备了场效应晶体管, 器件具有良好的接触, 电流密度高达  $90\text{ }\mu\text{A}/\mu\text{m}$ , 器件具有极高的开关比 ( $>10^9$ ), 阈值电压非常稳定; 具有陡峭的亚阈值特性 (约  $80\text{ mV}/\text{dec}$ ) 以及极小的关态电流 (约  $10^{-13}\text{ A}$ ) 和漏电流 (小于  $10^{-13}\text{ A}$ ), 该器件表现出非常理想全面的综合性能参数. 可见, 适当的掺杂水平可以调制  $\text{MoS}_2$  薄膜的电学性能, 提高薄膜的电导, 电流开关比和相关场效应迁移率.

### 3 单层 $\text{MoS}_2$ 薄膜的器件与应用

#### 3.1 $\text{MoS}_2$ 柔性器件

柔性电子器件因其独特的柔韧性以及高效、低成本的制作工艺, 在能源, 信息, 医疗等领域具有广泛的应用前景, 如柔性电子显示器, 柔性逻辑与存储, 可穿戴电子设备, 电子皮肤和能量转换器<sup>[51–55]</sup>等. 而  $\text{MoS}_2$  作为一种带隙可调的二维半导体材料, 具有优越的光电和机械性能, 非常适用于柔性电子器件的研究. 目前, 研究人员利用剥离或生长的

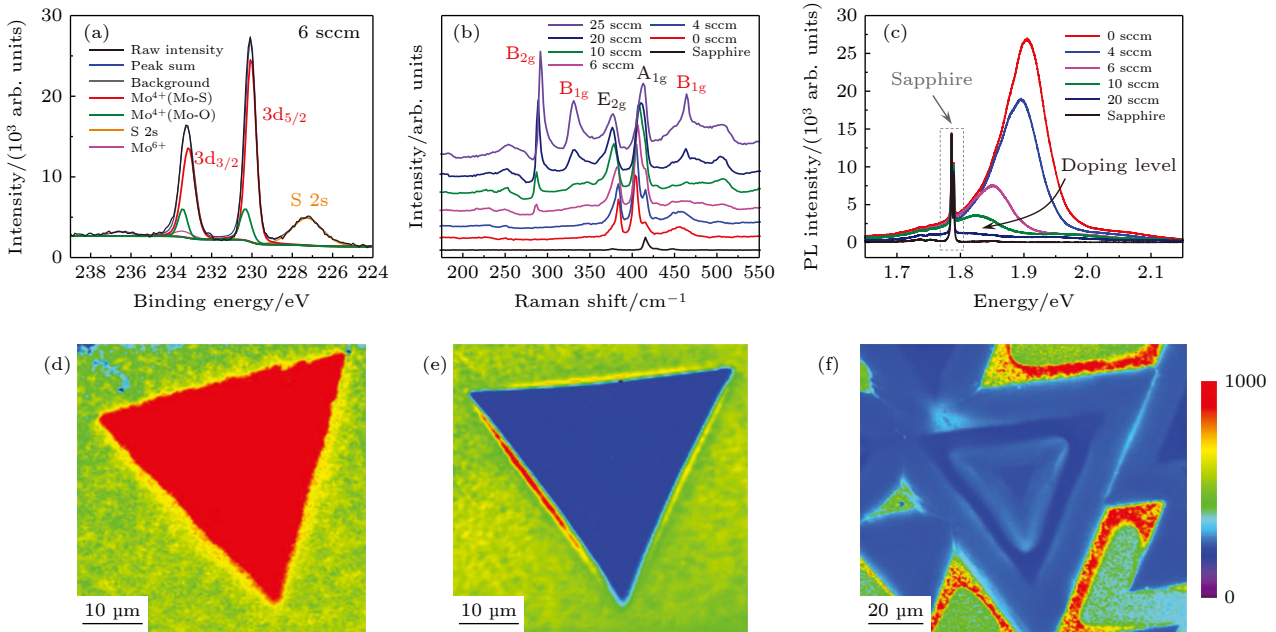


图 8  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  样品的光学性质表征<sup>[24]</sup> (a) 在  $\text{O}_2$  流量为 6 sccm 的条件下生长的  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  样品的 X 射线光发射光谱<sup>[24]</sup>; (b), (c) 为不同氧掺杂程度的  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  样品的 Raman 图和 PL 谱图<sup>[24]</sup>; (d)–(f) 在  $\text{O}_2$  流量分别为 6, 10 sccm 以及 20 sccm/6 sccm/10 sccm/6 sccm 的条件下生长的  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  样品的荧光 Mapping 图<sup>[24]</sup>

Fig. 8. The optical properties characterizations of  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  <sup>[24]</sup>: (a) XPS spectra of  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  synthesized with  $F_{\text{O}_2}=6\text{ sccm}$ <sup>[24]</sup>; (b), (c) Raman and PL spectra of  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  with increased oxygen doping levels<sup>[24]</sup>; (d)–(f) PL mapping of as-grown  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  samples synthesized with  $F_{\text{O}_2}$  of 4 (d), 10 sccm (e) and 20 sccm/6 sccm/10 sccm/6 sccm (f) <sup>[24]</sup>.

MoS<sub>2</sub> 在柔性衬底上实现了基本的逻辑功能<sup>[56,57]</sup>, 如反向器、与非门、或非门等, 但这些研究仍然处于初级阶段, 逻辑器件实现的功能比较简单, 组成逻辑器件的晶体管数量不超过 3 个, 因此还需要人们进一步的研究发展. 我们课题组利用 CVD 方法制备了 4 in 高质量的单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜<sup>[2,16]</sup>, 利用该 MoS<sub>2</sub> 薄膜集成的大面积柔性逻辑和存储器件显示出优异的电学性能.

利用课题组自主搭建的 4 in 化学气相沉积系统, 通过采用多源设计, 得到了 4 in 的高质量的大晶粒单层成膜的 MoS<sub>2</sub> 样品, 如图 9(a) 插图所示,

图 9(b) 和图 9(c) 分别为生长 20 和 40 min 后大晶粒和完全成膜样品的光学图像, MoS<sub>2</sub> 样品典型的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像如图 9(d) 所示, 显示出极低缺陷密度的近乎完美的晶格结构. 这些 4 in 晶圆级别的单层 MoS<sub>2</sub> 样品被转移到 PET 衬底上, 该衬底预先沉积了 30 nm 的铟锡氧化物 (ITO, 作为底栅电极层), 通过改性原子层沉积工艺 (ALD)<sup>[58]</sup>, 再沉积 35 nm 的氧化铝 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 作为介电层), 显示出优异的介电性能, 实现了器件的进一步制备. 再利用标准的 UV 光刻, 金属薄膜沉积和去胶过程制备 Au(3 nm)/Ti(3 nm)/Au(30 nm)

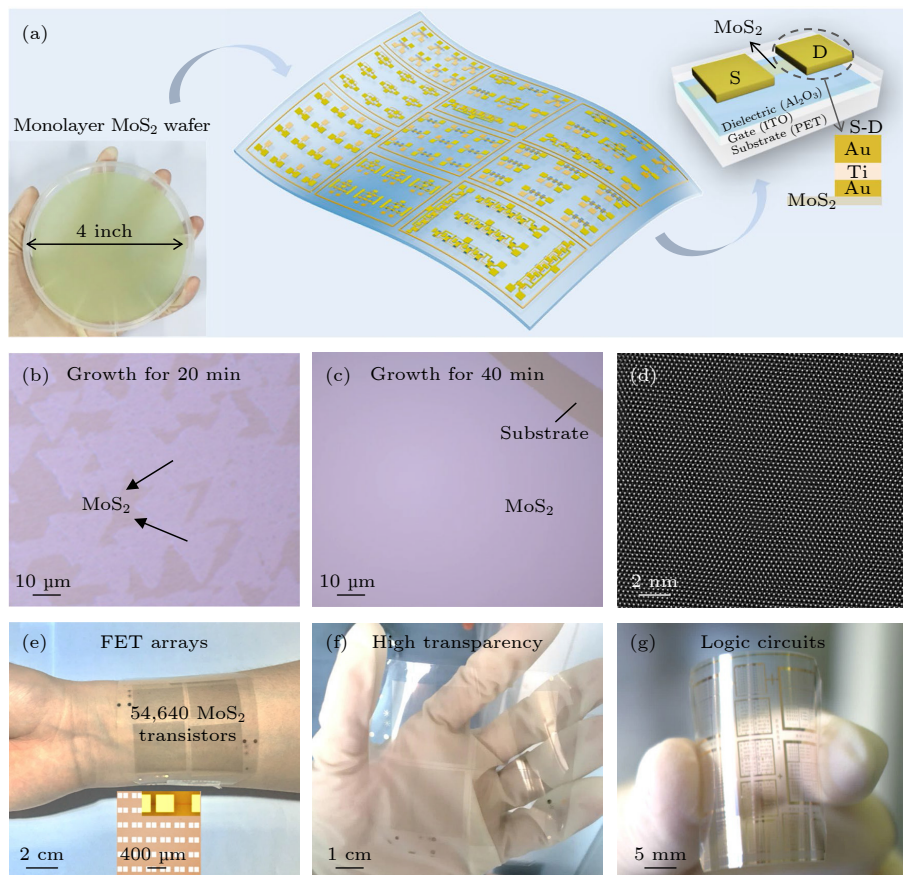


图 9 在 PET 柔性基底上的 MoS<sub>2</sub> 晶体管结构示意图和柔性晶体管阵列的相关组成部分展示图<sup>[2]</sup> (a) 带有集成电路的柔性晶体管阵列的图示, 左插图: 通过外延技术生长的 4 in 单层 MoS<sub>2</sub> 晶圆<sup>[2]</sup>; (b) 在 4 in 蓝宝石衬底上生长了 20 min 的 MoS<sub>2</sub> 晶畴的光学图像, 其中三角形 MoS<sub>2</sub> 晶畴的边长约为 20 μm<sup>[2]</sup>; (c) 生长 40 min 的连续单层 MoS<sub>2</sub> 薄膜的光学图像<sup>[2]</sup>; (d) 生长的单层 MoS<sub>2</sub> 的 HRTEM 图像<sup>[2]</sup>; (e) 大规模柔性 MoS<sub>2</sub> 晶体管阵列的照片 (器件密度为 1518 /cm<sup>2</sup>, 完全适合人类手腕)<sup>[2]</sup>; (f) 柔性 MoS<sub>2</sub> 晶体管阵列的照片, 显示其出色的光学透明度<sup>[2]</sup>; (g) 柔性衬底上的多种多级集成电路的照片, 包括逆变器, NOR 门, NAND 门, SRAM, AND 门和五级环形振荡器<sup>[2]</sup>

Fig. 9. Schematic and fabricated MoS<sub>2</sub> transistor devices on flexible substrates of PET<sup>[2]</sup>: (a) Illustration of flexible transistor arrays with integrated circuits. Left inset: the 4-inch monolayer MoS<sub>2</sub> wafer grown by epitaxy techniques. Right inset: the specific structure of the flexible MoS<sub>2</sub>-FETs<sup>[2]</sup>; (b) optical image of MoS<sub>2</sub> domains grown on a 4-inch sapphire substrate for 20 min. The side length of the triangular MoS<sub>2</sub> domain is ~20 μm<sup>[2]</sup>; (c) optical image of a continuous monolayer MoS<sub>2</sub> film grown for 40 min<sup>[2]</sup>; (d) HRTEM image of the as-grown monolayer MoS<sub>2</sub><sup>[2]</sup>; (e) photograph of very large-scale flexible MoS<sub>2</sub> transistor arrays with a device density of 1518 /cm<sup>2</sup>, completely fitted to a human wrist. Inset: magnified image of FET arrays<sup>[2]</sup>; (f) photograph of the flexible MoS<sub>2</sub> transistor arrays, showing their outstanding optical transparency<sup>[2]</sup>; (g) photograph of various integrated multistage circuits on flexible substrate, including inverters, NOR gates, NAND gates, SRAMs, AND gates and five-stage ring oscillators<sup>[2]</sup>.



作为源漏接触电极, 以实现良好的电接触. 这样制备的大面积透明柔性 MoS<sub>2</sub> 晶体管阵列和集成多级电路如图 9(e) 和图 9(f) 所示, 器件密度提高到了 1518/cm<sup>2</sup>. 图 9(g) 展示了不同功能的柔性逻辑器件, 包括逆变器、SRAMs、与非门、或非门、与门和五级环形振荡器等, 表明我们方法的通用性.

在这里, 采用 Au/Ti/Au 作为接触电极, 这为

单层 MoS<sub>2</sub>-FET 提供了非常低的接触电阻, 中间的 Ti 层和底层的 Au 层混合, 使电极和 MoS<sub>2</sub> 保持良好的附着力和良好的欧姆接触. 利用不同介质层和不同金属接触电极制备的器件的转移特性曲线如图 10(a) 所示, Au/Ti/Au 接触器件显示出更高的开关比和更低的亚阈值摆幅 (SS), 利用传输线法, 测量得到 Au/Ti/Au 接触器件的接触电阻

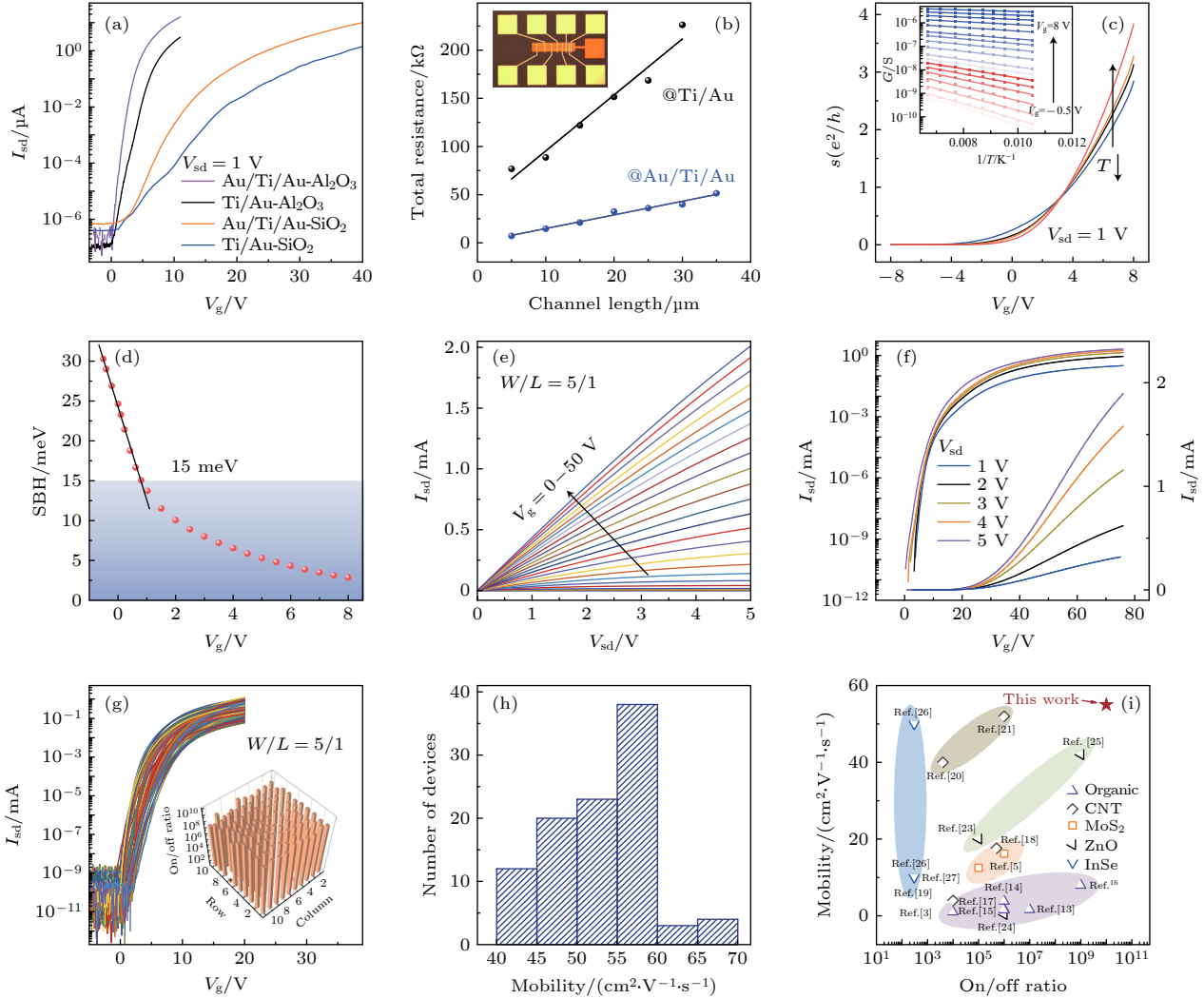


图 10 MoS<sub>2</sub> 晶体管的电学性能表征<sup>[2]</sup> (a) 具有不同金属触点和电介质层的 MoS<sub>2</sub>-FETs 的转移特性曲线<sup>[2]</sup>; (b) Ti/Au 和 Au/Ti/Au 电极的接触电阻的转移长度法 (TLM) 测量<sup>[2]</sup>; (c) 在不同温度下测量的 Au/Ti/Au 接触器件的转移曲线, 其中  $s$  是片状导电率, 左上方插图为不同栅压下的 Arrhenius 图<sup>[2]</sup>; (d) 有 Au/Ti/Au 接触的 MoS<sub>2</sub> 晶体管的 SBH 的栅压依赖关系曲线<sup>[2]</sup>; (e) 通道宽度和长度分别为 30  $\mu\text{m}$  和 6  $\mu\text{m}$  的器件的输出特性曲线<sup>[2]</sup>; (f) 不同偏置电压下相应的转移特性曲线<sup>[2]</sup>; (g) 100 个晶体管阵列中 97 个柔性 MoS<sub>2</sub>-FETs 在  $V_{\text{sd}}=3\text{ V}$  时的转移特性曲线<sup>[2]</sup>; (h) 100 个柔性晶体管的迁移率统计<sup>[2]</sup>; (i) 其他文献中报道的各种大面积柔性晶体管的开关比和迁移率与本器件的数据比较<sup>[2]</sup>

Fig. 10. Performance characterization of the MoS<sub>2</sub> transistors<sup>[2]</sup>: (a)  $I_{\text{sd}}-V_{\text{g}}$  curves of MoS<sub>2</sub>-FETs with different metal contacts and dielectric layers<sup>[2]</sup>; (b) transfer-length-method (TLM) measurements of the contact resistance from the Ti/Au and Au/Ti/Au electrodes<sup>[2]</sup>; (c) transfer curves of Au/Ti/Au contacted devices measured at various temperatures, where “ $s$ ” is sheet conductivity<sup>[2]</sup>. Inset: Arrhenius plot at different  $V_{\text{g}}$ . (d)  $V_{\text{g}}$  dependence of the SBH for monolayer MoS<sub>2</sub> transistors with Au/Ti/Au contacts<sup>[2]</sup>; (e)  $I_{\text{sd}}-V_{\text{sd}}$  output characteristics of a device with channel width and length of 30  $\mu\text{m}$  and 6  $\mu\text{m}$ , respectively<sup>[2]</sup>; (f) corresponding  $I_{\text{sd}}-V_{\text{g}}$  transfer characteristics at different bias voltages<sup>[2]</sup>; (g) transfer curves at  $V_{\text{sd}}=3\text{ V}$  for 97 flexible MoS<sub>2</sub>-FETs in the 100-transistor array. Inset: on/off ratio map for each transistor location<sup>[2]</sup>. (h) Statistics of mobility from 100 flexible transistors<sup>[2]</sup>; (i) summary of the on/off ratio and mobility for various large-area flexible transistors reported in the literature<sup>[2]</sup>.

仅为  $2.9 \text{ k}\Omega\cdot\mu\text{m}$ , 比 Ti/Au 接触器件接触电阻要小 10 倍 (图 10(b)). 图 10(e) 和图 10(f) 显示了沟道宽度/长度为  $30 \mu\text{m}/6 \mu\text{m}$  的典型的晶体管的输出和转移特性曲线, 开关比高达  $10^{11}$ , 与报道的刚性衬底上性能最好的器件相媲美<sup>[17]</sup>. 我们测量了  $10\times 10$  晶体管阵列, 显示出良好的均匀性, 这些柔性器件的平均迁移率大约在  $55 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 和其他材料相比较, 我们的单层  $\text{MoS}_2$  器件的性能十分优越 (图 10(g)—(i)).

为了研究这些柔性二硫化钼晶体管的机械性能, 进行了衬底弯曲测试 (图 11(a)), 最大的弯曲对应于 2% 的拉伸应变. 图 11(b) 显示了  $\text{MoS}_2$  样品应力依赖的荧光光谱, 随着应力的增大, A 激子峰发生红移, 荧光强度降低, 这和  $\text{MoS}_2$  在应力大于 1% 时由直接带隙到间接带隙的转变相一致<sup>[59]</sup>. 尽管  $\text{MoS}_2$  中的机械应力会影响其光带隙, 量子发射和电学性质<sup>[60]</sup>, 在弯曲测试中, 当应力小于 1% 时,  $\text{MoS}_2$  晶体管保持了良好的电学性能 (图 11(c)), 这

和之前的报道相一致<sup>[61]</sup>. 图 11(d) 显示了 5 种器件在 0 到 2% 的不同应力下的开态和关态电流分布, 可以看到, 当应力小于 1.13% 时, 电流开关比没有明显的增加或减小, 且器件性能保持很好 (图 11(e)); 此外, 这些柔性器件还进行了多次弯曲测试 ( $> 10^3$  个循环), 电流开关比和迁移率都保持在同一水平 (图 11(f)). 这些结果说明柔性  $\text{MoS}_2$  晶体管的稳定性和可靠性, 这对制备高性能柔性电子器件具有重要意义.

为了进一步展示  $\text{MoS}_2$  晶体管的多样性, 分别通过集成 2, 2, 3, 4, 5 和 12 个晶体管, 制备了逆变器、或非门、与非门、存储器 (SRAM)、与门和五级环形振荡器等集成的柔性逻辑器件, 如图 12(a) 所示. 图 12(b) 显示了逆变器的典型电学特性曲线, 在偏压  $V_{\text{dd}} = 2$  和 4 V 时, 分别可获得 43 和 107 的高电压增益. 这一高电压增益比之前报道的基于  $\text{MoS}_2$  的柔性衬底和刚性衬底的逆变器高数倍, 能和基于其他材料的柔性逆变器相比拟<sup>[56,62,63]</sup>. 此外,

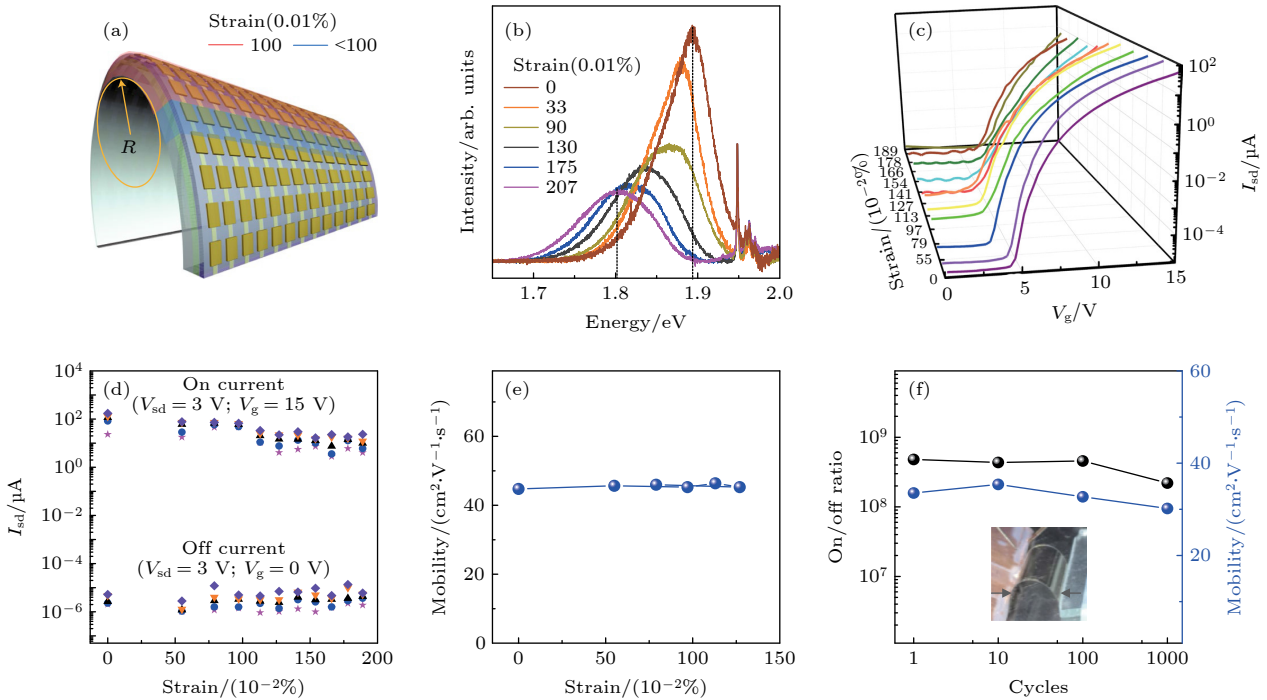


图 11 应力作用下的柔性器件的电学性能表征<sup>[2]</sup> (a) 柔性  $\text{MoS}_2$  晶体管阵列在弯曲状态下的应变分布示意图<sup>[2]</sup>; (b) 单层  $\text{MoS}_2$  在不同拉伸应变下的 PL 光谱<sup>[2]</sup>; (c) 柔性  $\text{MoS}_2$  晶体管 ( $L/W=3:1$ ) 在不同应变下的转移特性曲线<sup>[2]</sup>; (d) 随机挑选的柔性器件的沟道电流与应变之间的关系<sup>[2]</sup>; (e) 6 个随机挑选的器件的载流子迁移率与应变之间的关系<sup>[2]</sup>; (f) 经受  $10^3$  次弯曲和释放循环测试的器件的通断率和电荷载流子流动性 (在 1% 的应变下测量) 其中插图为 1% 应变下的柔性器件的照片<sup>[2]</sup>

Fig. 11. Electrical performance of flexible devices under strain<sup>[2]</sup>: (a) Schematic of the strain distribution of flexible  $\text{MoS}_2$  transistor arrays under bending<sup>[2]</sup>; (b) PL spectra of monolayer  $\text{MoS}_2$  under different tensile strains<sup>[2]</sup>; (c)  $I_{\text{sd}}-V_g$  transfer curves of flexible  $\text{MoS}_2$  transistors ( $L/W = 3:1$ ) at different strains<sup>[2]</sup>; (d) on and off currents of five randomly picked devices versus strain<sup>[2]</sup>; (e) the dependence of charge-carrier mobility on strain<sup>[2]</sup>; (f) on/off ratio and charge-carrier mobility of a device subjected to  $10^3$  cycled tests of bending and releasing. Data were measured at 1% strain. Inset: photograph of flexible devices at 1% strain<sup>[2]</sup>.

在施加应力时, 柔性逆变器的电压波动也能基本保持一致. 图 12(c) 和图 12(d) 显示了或非门和与非门这两个逻辑门器件. 在  $V_{dd} = 2\text{ V}$  时, 通过修改两个输入电压的逻辑状态 (“0” 意味输入  $0\text{ V}$ , “1” 意味输入  $5\text{ V}$ ), 可以输出  $0$  或  $2\text{ V}$  两种状态, 在弯曲后性能同样保持稳定. 基于这些基本逻辑功能, 可以设计实现更复杂的逻辑器件, 图 12(e) 显示了一个触发存储器 (SRAM) 单元的电学特性, 它由两个耦合到存储结点的逆变器组成, 在  $V_{dd} = 2\text{ V}$  时, 这个 SRAM 单元有两个稳定的输出状态:

为  $0$  和  $2\text{ V}$ . 在  $30$  和  $110\text{ s}$ , 当这个触发器的输出保持在  $0$  和  $2\text{ V}$  的状态时, 输入则打开. 图 12(f) 则显示了由一个与非门和一个逆变器构成的与门的特性. 接下来演示了一个基于单层  $\text{MoS}_2$  的柔性环形振荡器, 这些五级环形振荡器由级联的五个逆变器和一个额外的用来消除干扰的逆变器作为缓冲器集成得到, 在每个环形振荡器中, 每个 FET 器件的沟道宽度  $W = 3\text{ }\mu\text{m}$ , 沟道长度  $L = 3\text{ }\mu\text{m}$ , 栅极介电层厚度为  $35\text{ nm}$ , 图 12(g) 显示了典型振荡器的特性, 显示高振荡频率 ( $f$ ) 和低的阶段

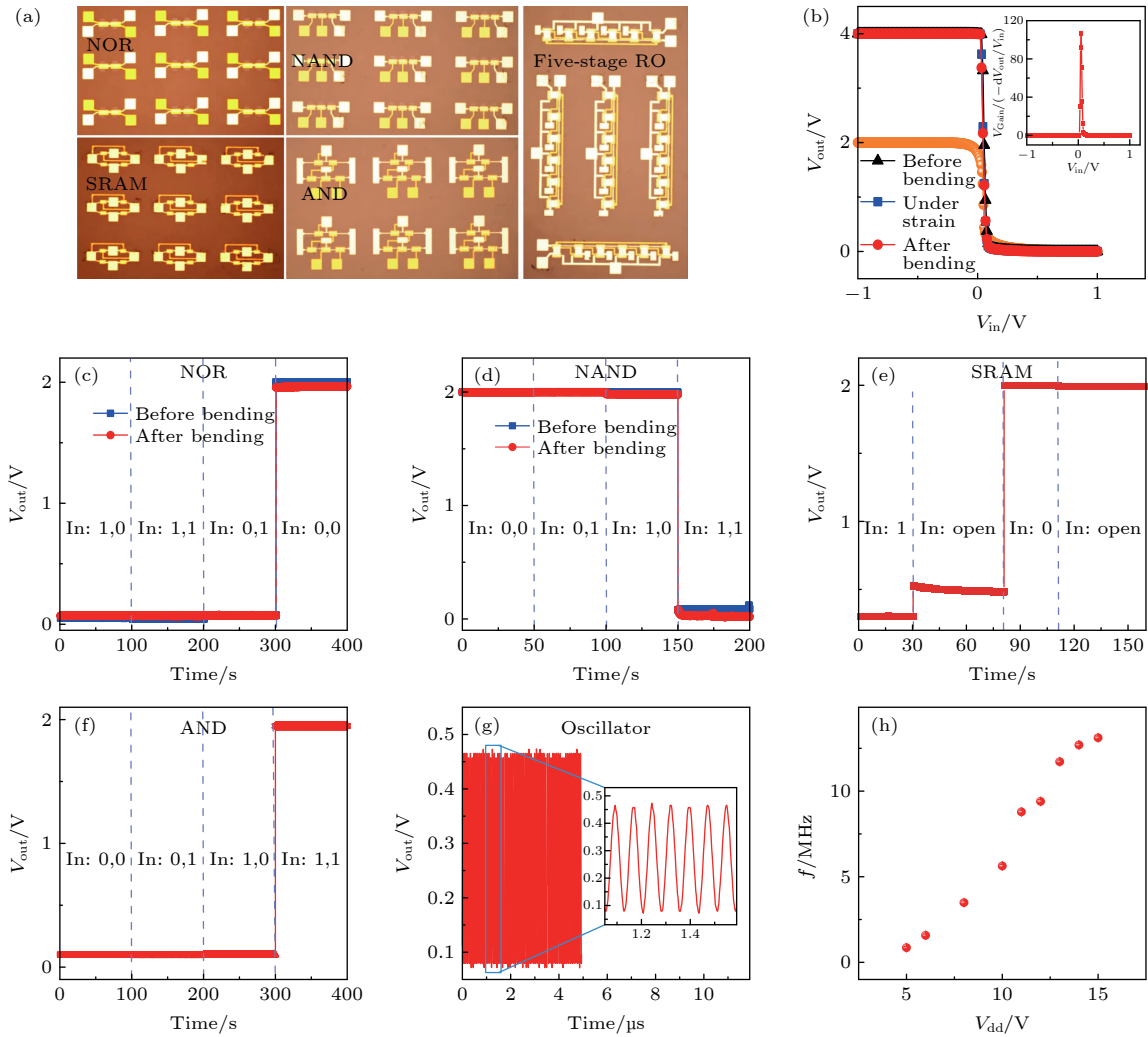


图 12 基于  $\text{MoS}_2$  的柔性逻辑门和振荡器<sup>[2]</sup> (a) 柔性基底上不同  $\text{MoS}_2$  集成器件的照片<sup>[2]</sup>; (b). 逆变器在不同弯曲状态下的输出电压与输入电压的关系<sup>[2]</sup>; (c), (d) 柔性 NOR (c) 和 NAND (d) 门在  $V_{dd} = 2\text{ V}$  时, 在器件弯曲前后的输出特性<sup>[2]</sup>; (e), (f) 灵活的 SRAM (e) 和 AND (f) 门在  $V_{dd} = 2\text{ V}$  时的输出特性<sup>[2]</sup>; (g) 五级环形振荡器在  $V_{dd} = 15\text{ V}$  时的输出波形<sup>[2]</sup>; (h) 输出频率是电源电压  $V_{dd}$  的函数, 其中误差条代表一个标准差<sup>[2]</sup>

Fig. 12.  $\text{MoS}_2$ -based flexible logic gates and oscillators<sup>[2]</sup>: (a) Photographs of different  $\text{MoS}_2$  integrated devices on flexible substrates<sup>[2]</sup>; (b) output voltage of an inverter as a function of input voltage when under different bending states. Inset: voltage gain of the inverter under an input of  $4\text{ V}$ <sup>[2]</sup>. (c), (d) Output characteristics of flexible NOR (c) and NAND (d) gates before and after bending at  $V_{dd} = 2\text{ V}$ . Logic ‘0’ and ‘1’ mean  $0$  and  $5\text{ V}$ , respectively, for these and all the following logic devices<sup>[2]</sup>. (e), (f) Output characteristics of flexible SRAM (e) and AND (f) gates at  $V_{dd} = 2\text{ V}$ <sup>[2]</sup>; (g) output waveform of a five-stage ring oscillator at  $V_{dd} = 15\text{ V}$ <sup>[2]</sup>; (h) output frequency as a function of supply voltage  $V_{dd}$ . Error bars represent one standard deviation<sup>[2]</sup>.



延迟 ( $T$ ). 在  $V_{\text{dd}} = 15 \text{ V}$  时, 可获得  $13.12 \text{ MHz}$  的稳定振荡频率, 对应于柔性环形振荡器 ( $N$  为逆变器级数) 中  $T = 1/(2Nf) = 7.6 \text{ ns}$  的阶段延迟, 这些数值可以和目前最先进的各种半导体材料制成的柔性环形振荡器相比拟. 此外, 环形振荡器的输出频率可以通过改变输入电压  $V_{\text{dd}}$  来调节, (图 12(h)), 当  $V_{\text{dd}} = 5 \text{ V}$  和  $V_{\text{dd}} = 15 \text{ V}$  时, 分别得到  $860 \text{ kHz}$  和  $13 \text{ MHz}$  的振荡频率.

### 3.2 MoS<sub>2</sub> 垂直集成器件

随着对器件的性能指标和集成密度的要求不断提高, 另一个延续摩尔定律的有效途径是从传统平面集成路线发展到垂直方向上的立体集成. 通过在垂直方向上集成多层器件, 使器件的集成度成倍提高; 同时, 缩短器件互联间距, 提高信号传输速度, 降低功耗; 进一步设计具有多功能电路的集成构架, 充分发挥器件的组合作用, 实现“感-存-算”一体化. 在 2017 年, 国际上 Shulaker 等<sup>[64]</sup> 报道了一种基于碳纳米管在硅基材料上实现的三维集成纳米电学系统, 该器件在垂直方向上集成了包括: 阻变随机存储器 (RRAM)、场效应晶体管等基本单元, 设计了逻辑运算、阻变存储、传感输入等功能器件层. 通过互联导线穿过垂直方向上隔离层, 将这些功能器件连接在一起, 实现了原位的信息获取, 信息处理和存储. 而二维材料因其天然的原子级薄的厚度, 原子级平整的表面、界面和具有广泛的性能, 成为垂直集成器件的理想建筑材料. 我们课题组用三种典型的二维材料, 即单层 MoS<sub>2</sub>, h-BN 和少层石墨烯 (FLG), 分别作为半导体材料, 介电材料和接触电极材料, 通过一层一层的堆叠组装垂直集成多层器件<sup>[65]</sup>.

图 13(a) 和图 13(b) 展示了由机械剥离的 FLG (0.5—3 nm), h-BN (2—50 nm) 和 CVD 生长的高质量单层 MoS<sub>2</sub> 组成的单层 FET 的器件结构示意图和光学显微镜图像. 其中, 双栅结构 (DG) 是将顶栅和底栅连接在一起, 从而增加器件栅控能力. 由于双栅结构等效于在器件的沟道面积不变的情况下, 器件的结构电容成倍增加, 因此它能驱动 MoS<sub>2</sub> 沟道达到更高的载流子密度. 图 13(c)—(f) 分别是典型的底栅结构 (SG) 和双栅结构 (DG) 的 FET 器件的输出和转移特性曲线, 可以看到器件饱和情况下的输出电流密度 ( $I_{\text{ds}}/W$ ) 有了明显的提升, 从  $50 \mu\text{A}/\mu\text{m}$  (SG) 升高至  $200 \mu\text{A}/\mu\text{m}$  (DG).

器件均表现出极高的开关比 (约  $10^{10}$ ), 稳定的阈值电压 (约  $0 \text{ V}$ ), 陡峭的亚阈值摆幅, 极小的关态电流 (约  $10^{-13} \text{ A}$ ) 特性等, 这是集成电子技术提高加工速度和降低能耗的重要参数. 但是对于双栅器件而言, 在相同的偏压 ( $1 \text{ V}$ ) 下, 器件表现出更大的开关比和开态电流, 更陡的亚阈值摆幅 (SS), 其中  $\text{SS}(\text{SG}) \approx 200 \text{ mV}/\text{dec}$ , 而  $\text{SS}(\text{DG}) \approx 100 \text{ mV}/\text{dec}$ , 说明器件具有更强的栅控能力. 通过对器件进行低温电测量和传输线法 (TLM) 表征, 我们估算得到如图 13(g) 所示的 SG 和 DG 器件的肖特基势垒高度 (SBH) 分别为  $30 \text{ meV}$  和  $12 \text{ meV}$ , 此外, 在不同栅压下提取接触电阻的最小值, 得到 SG 和 DG 器件的接触电阻分别为  $3.9 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}$  和  $1.3 \text{ k}\Omega \cdot \mu\text{m}$ , 这说明少层石墨烯和单层 MoS<sub>2</sub> 之间具有良好的接触特性.

基于这种理想器件性能的单层全二维 DG 结构的 MoS<sub>2</sub>-FET, 通过重复的逐层组装工艺, 制备了垂直集成的多层 FETs, 图 14(a) 展示了 16 层二维材料的堆叠示意图, 由此得到三层组装的器件, 图 14(b) 显示了从一层到三层的不同制备阶段的光学显微镜图像. 每一层器件的源漏电极均通过垂直互联的金属电极而连接在一起, 所有集成层的栅极也都可以同时调控对应的 MoS<sub>2</sub> 沟道, 因此器件的等效电阻随着集成层数的增加而减小, 对应的输出电流密度随层数不断增加. 从图 14(c) 和图 14(d) 中可以看到, 随着集成层数的增加, 每层器件依然保持着良好的接触, 并且器件的输出电流随着集成层数的增加而增加, 器件的亚阈值特性和开关特性均能保持的比较好, 说明器件的集成工艺对电学性能没有造成影响.

在集成多层场效应晶体管的基础上, 设计加工了垂直集成的多层全二维材料的多功能器件, 如图 15 所示, 包括采用两端的浮栅存储器作为第一层的存储器件层; 第二层设计为逻辑运算层, 将层内多个器件互联起来实现基本的逻辑功能; 第三层将基本的场效应器件作为感光器件, 放在表层作为传感层. 通过以上设计可以实现片上“感-算-存”的一体化, 实现一个小系统的概念验证. 图 15(d) 显示了第一层典型的存储器件的  $I-V$  曲线, 通过改变偏压, 实现器件的高阻态和低阻态的变化. 第二层逻辑运算层器件则是利用三个平面内互联的 FET 实现了逻辑反相器和与非门的功能. 如图 15(e) 所示, 当输入电压从  $-2 \text{ V}$  扫描到  $3 \text{ V}$  时, 逆变器的

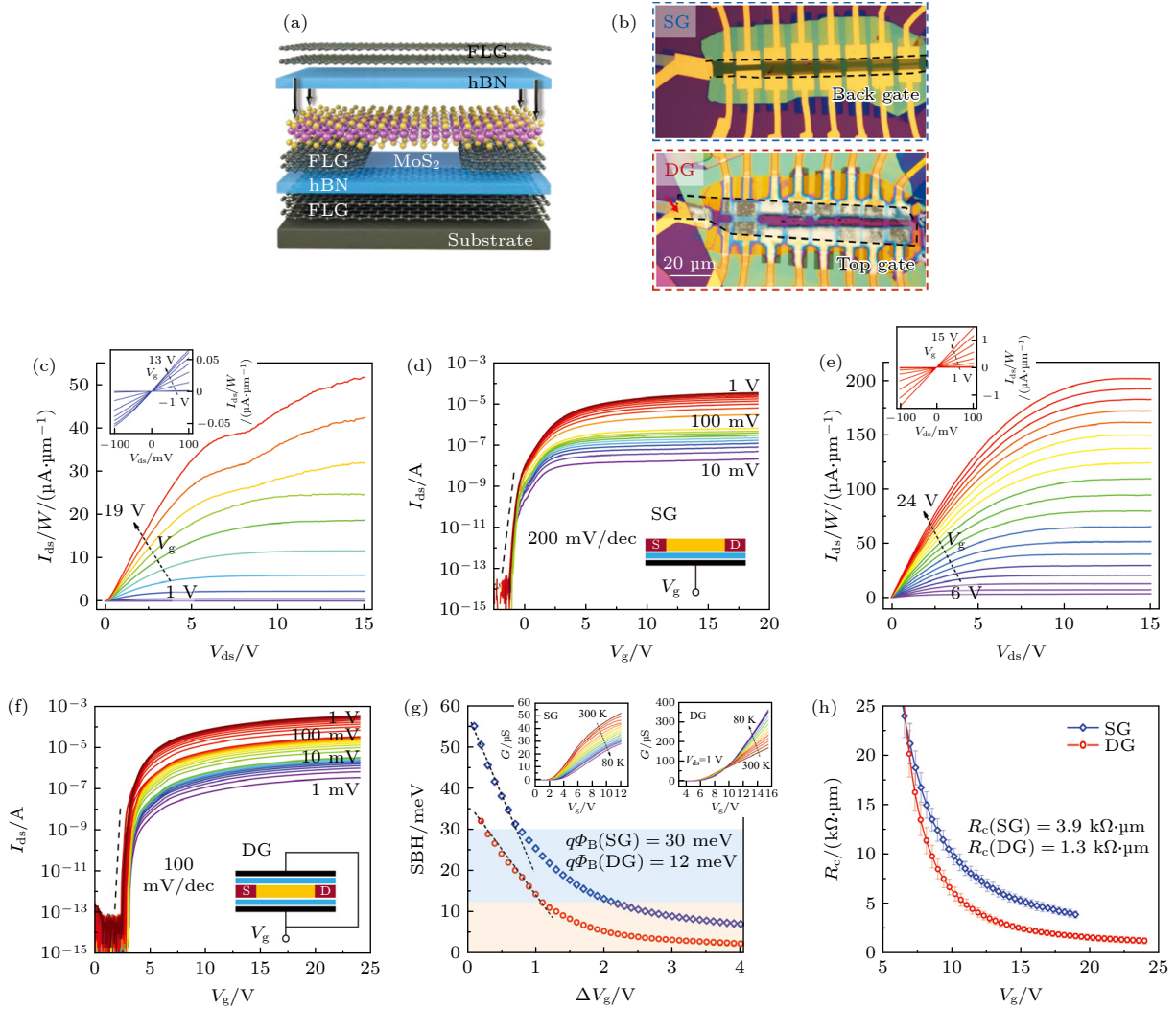


图 13 在典型的底栅结构 (SG) 和双栅结构 (DG) 下的全二维场效应晶体管的器件结构和性能图<sup>[65]</sup> (a) 全二维器件的示意图截面图, 其中 FLG, MoS<sub>2</sub> 和 h-BN 分别作为接触/栅电极、通道和门电介质层<sup>[65]</sup>; (b) 具有 SG 和 DG 结构的全二维场效应晶体管的的光学显微镜图像<sup>[65]</sup>; (c)–(f) 具有相同沟道 ( $L = 3 \mu\text{m}$ ,  $W = 10 \mu\text{m}$ ) 的 SG((c), (d)) 和 DG((e), (f)) 的 FET 的典型输出和转移曲线, 其中图 (c) 中的插图是在 100 mV 以内的小偏压下的输出特性曲线<sup>[65]</sup>; (g) 绝缘机制下的 SBH 特性是  $V_g$  的函数<sup>[65]</sup>; (h) SG 和 DG 器件的  $R_c$ - $V_g$  图<sup>[65]</sup>

Fig. 13. Device structures and performances of all-2D FETs under both SG and DG geometries<sup>[65]</sup>: (a) Schematic cross section view of an all-2D device in which FLG, MoS<sub>2</sub> and h-BN serve as contact/gate electrodes, channel, and gate dielectric layers, respectively<sup>[65]</sup>. (b) Optical microscope images of all-2D FETs with SG and DG. Bottom and top FLG gate is outlined by black dashed line. (c)–(f) Typical output and transfer curves of SG ((c), (d)) and DG ((e)–(f)) FET with the same channel ( $L = 3 \mu\text{m}$ ,  $W = 10 \mu\text{m}$ ). Insets in Figure (c) and Figure (e) are output characteristics at a small bias within 100 mV<sup>[65]</sup>. (g) SBH characterizations in insulating regime as a function of  $V_g$ . Insets are the cryogenic electrical transport curves of SG and DG FETs. MIT behavior could be observed from the DG device<sup>[65]</sup>. (h)  $R_c$ - $V_g$  plots for both SG and DG devices, fitting from transfer length method<sup>[65]</sup>.

输出电压具有明显的开关特性, 当源电压为 10 V 时, 反相器的电压增益值最大可以达到 300 V. 图 15(c) 展示了逻辑与非功能. 当改变不同的输入信号时, 器件输出高电位“1”(1.5 V) 和低电位“0”(0 V). 对于第三次传感器层, 制备了三个单栅结构的 MoS<sub>2</sub> 场效应器件作为感光器件. 图 15(g) 显示了光传感器在黑暗和蓝光条件下的静态传输曲线, 计算得到的最大光响应度为 6330 A/W (在  $V_g=0$  时); 光检

测度大于  $10^{13}$  Jones(在  $V_g = -7$  V 时), 这些值在文献报道的结果中也是非常优异的. 之后对器件进行了动态的光响应表征, 如图 15(h) 所示, 显示了在栅压为 -7 至 -15 V 之间的光响应曲线, 可以看到器件具有大的光响应电流 (约  $\mu\text{A}$  级) 和快速的响应和复合时间 (10 ms 量级). 最后图 15(i) 展示了光学传感器与浮动门存储器协同工作机制, 利用前置放大器, 将光学传感器的光电流放大转换为光

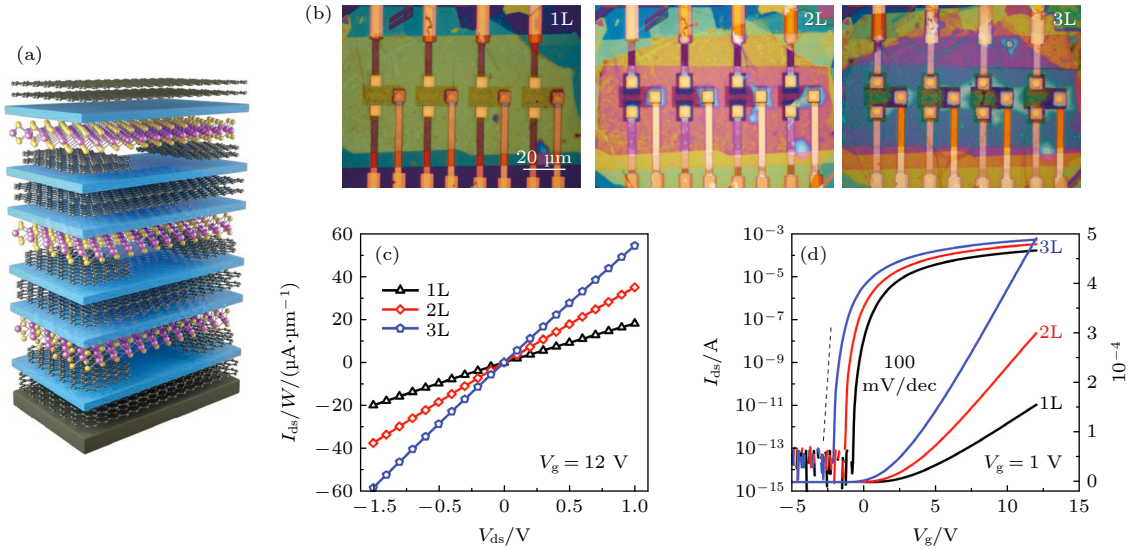


图 14 通过逐层范德华力组装实现垂直集成的多层 FET<sup>[65]</sup> (a) 由三层 FET 组成的器件结构的截面图<sup>[65]</sup>; (b) 垂直集成的从 1 到 3 层的 FET 的光学显微镜图像 (堆栈内有垂直互联)<sup>[65]</sup>; (c), (d) 垂直集成 1—3 层器件的输出曲线 ( $V_g = 12 V$ ) 和转移曲线 ( $V_{ds} = 1 V$ ), 在单个 FET 中, 通道长度/宽度为  $3 \mu m/10 \mu m$ , 所有 h-BN 厚度约为  $30 nm$ <sup>[65]</sup>

Fig. 14. Vertically integrated multilayer FETs through layer-by-layer vdW assembly<sup>[65]</sup>: (a) Schematic cross section view of the device structure consisting of 3 L FETs<sup>[65]</sup>; (b) optical microscope images of vertical integrated 1L to 3L FETs with vertical interconnects inside the stack. Scale bar:  $20 \mu m$ <sup>[65]</sup>; (c), (d) output curves (at  $V_g = 12 V$ ) and transfer curves (at  $V_{ds} = 1 V$ ) of vertical integrated 1L-3L devices. In an individual FET, channel length/width is  $3 \mu m/10 \mu m$ , all h-BN thickness is around  $30 nm$ <sup>[65]</sup>.

电压脉冲信号, 再作为第一层浮栅存储器的输入信号, 监测存储器的电导变化, 可以看到存储器件的阻态随着光脉冲数的施加次数逐渐升高, 说明光脉冲信号成功被存储器记录下来. 简单验证了垂直集成多层功能器件中的光传感器和浮栅存储器的协同工作机制.

### 3.3 MoS<sub>2</sub> 浮栅存储器

随着计算技术的快速发展, 图像和语音识别、游戏、无人驾驶等计算任务变得越来越复杂. 但在传统的冯·诺依曼架构下, 计算机芯片的处理运算单元与数据存储单元的模块是相互分离的, 功耗和能效问题限制了器件的性能发展. 受人脑自适应、大规模并行、容错结构工作原理的启发, 提出了一种类神经计算架构, 减少了计算能耗, 提高了运算效率. 现阶段类神经器件仍然处于初步探索阶段, 忆阻器<sup>[66]</sup>、自旋存储器<sup>[67,68]</sup>、相变存储器<sup>[69]</sup>, 和突触晶体管器件<sup>[70,71]</sup>等器件都已被报道模拟突触功能. 但在器件性能和稳定性方面, 仍然需要寻找可靠的高性能的神经形态突触器件. 近年来, 二维材料由于其极薄的原子结构和电子可调性而被考虑应用于类神经计算系统, 课题组制备了全二维材料浮栅存储器的人工突触器件, 实现了高度对称和线

性度可调的突触权重输出, 且功耗低, 可靠性好, 在类神经形态模拟计算方面具有极大的潜力<sup>[72]</sup>.

我们设计的全二维材料二端浮栅存储器 (2TFGM) 的结构与存储特性如图 16 所示, 采用少层石墨烯和 CVD 生长的单层 MoS<sub>2</sub> 作为接触电极和沟道材料, 接着转移一层薄层 h-BN, 作为隧穿层, 图 16(a) 为该存储器的器件结构示意图. 图 16(b) 显示了不同 h-BN 隧穿层厚度为 7, 10 和 15 nm 的典型 2TFGM 的电流-电压 ( $I-V$ ) 开关迟滞回线, 在写入和擦除过程中, 所有二端浮栅存储器都具有接近对称的电流迟滞回线, 开关比高达  $10^8$ ; 图 16(c) 是擦写过程的器件能带结构示意图, 通过施加不同的偏压, 实现载流子的隧穿过程. 从图 16(b) 可以看到, 随着隧道层厚度减小, 操作电压则由  $\pm 20 V$  降低到  $\pm 8 V$ , 这是由于厚的隧穿层导致更宽的势垒, 因此所需要的操作电压越大, 以实现载流子的隧穿过程. 另一方面, 对 10 nm 的两端浮栅存储器在不同的温度范围内进行的基本电学表征如图 16(d), 发现随着温度的升高, 器件的电导范围逐渐升高, 并且器件的关态变化更为明显, 器件的开关比逐渐降低. 因此, 器件的保持性主要受载流子的动能和隧穿势垒宽度影响. 图 16(e) 是对器件进行的耐疲劳特性的表征, 采用  $\pm 18 V$  (100 ms) 的脉冲对器件



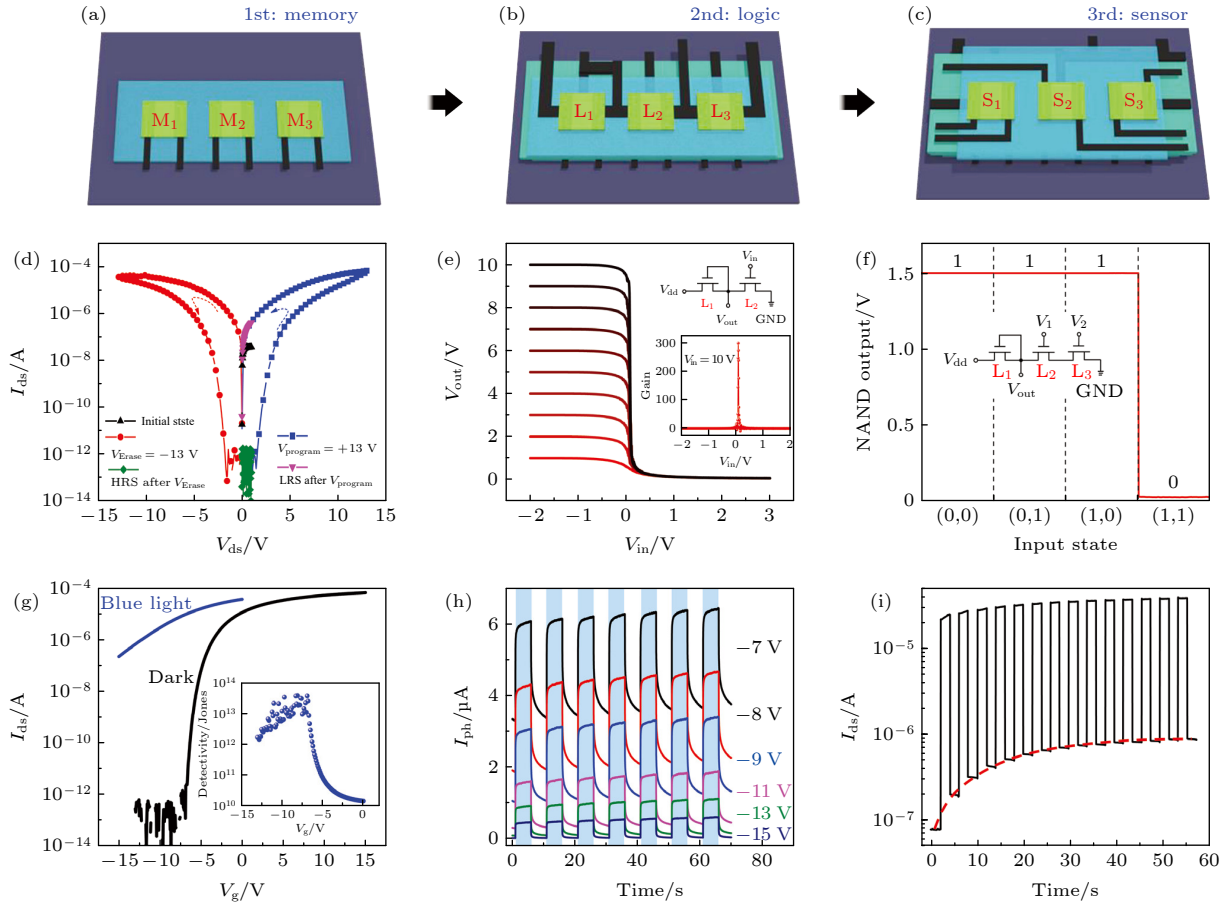


图 15 (a)–(c) 范德瓦尔斯机制堆叠的多层的器件示意图 (a) 存储器 ( $M_1$ – $M_3$ , 第一层); (b) 逻辑 ( $L_1$ – $L_3$ , 第二层); (c) 传感器 ( $S_1$ – $S_3$ , 第三层) 功能<sup>[65]</sup>; (d) 存储器器件的典型  $I$ – $V$  开关滞后<sup>[65]</sup>; (e) 反相器的输出电压  $V_{out}$  是输入电压  $V_{in}$  的函数, 漏极到漏极的电压  $V_{dd}$  在 1 到 10 V 之间变化 (反相器是由第二器件层的器件  $L_1$ – $L_2$  互联构成), 内页是原理图和最大增益值, 在  $V_{dd}=10$  V 时接近 300<sup>[65]</sup>; (f) 逻辑 NAND 门在四个典型输入状态下的输出电压,  $V_{dd}=1.5$  V (NAND 门由第二层的器件  $L_1$ – $L_2$ – $L_3$  互联实现)<sup>[65]</sup>; (g) 光学传感器在黑暗和蓝光环境下的静态光反应 (光功率  $P_{blue\ light}=30\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 偏压为 1 V<sup>[65]</sup>; (h) 光学传感器在不同栅极电压下的动态光反应, 偏压为 1 V<sup>[65]</sup>; (i) 传感器和存储器功能层之间的协同工作, 红色虚线所勾勒的存储器器件 ( $M_3$ ) 的存储器件的阻态  $R_s$  随着光学传感器 ( $S_1$ ) 的信号逐渐改变<sup>[65]</sup>

Fig. 15. Vertically integrated multilayer functional devices: (a)–(c) Schematic illustration of vdW-stacking multiple layers with (a) memory ( $M_1$ – $M_3$ , 1st layer), (b) logic ( $L_1$ – $L_3$ , 2nd layer), and (c) sensor ( $S_1$ – $S_3$ , 3rd layer) functions<sup>[65]</sup>. (d) Typical  $I$ – $V$  switching hysteresis of a memory device<sup>[65]</sup>; (e) output voltage  $V_{out}$  of the inverter as a function of input voltage  $V_{in}$  with drain-to-drain voltage  $V_{dd}$  varying from 1 to 10 V (inverter is constructed by interconnecting devices  $L_1$ – $L_2$  in 2nd device layer). Insets are the schematic and the maximum gain value which approaches to 300 at  $V_{dd}=10$  V<sup>[65]</sup>. (f) Output voltage of the logic NAND gate at four typical input states with  $V_{dd}=1.5$  V (NAND gate is realized by interconnecting devices  $L_1$ – $L_2$ – $L_3$  in 2nd layer)<sup>[65]</sup>. (g) Static photo response of the optical sensor under both dark and blue light environments (light power  $P_{blue\ light}=30\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Bias is 1 V. Inset shows the specific detectivity of the photodetector<sup>[65]</sup>. (h) Dynamic photo response of the optical sensor at different gate voltages with 1 V-bias reading. Light is turned on (blue shadow) for 5 s then turned off for 5 s<sup>[65]</sup>. (i) The cooperative working between sensor and memory functional layers. The  $R_s$  of memory device ( $M_3$ ), outlined by the red dash line, is gradually changed with the signal from optical sensor ( $S_1$ )<sup>[65]</sup>.

操作 100,000 次之后, 器件依然有稳定的开关态输出. 同时, 缩短输入电压脉冲宽度至 100 和 40 ns 时, 通过增加脉冲振幅至 23 V, 器件依然具有稳定的开关转换特性 (图 16(f)), 说明器件具有非常快速的擦写速度. 接着对  $4\times 4$  的器件阵列进行表征, 如图 16(g) 和图 16(h) 所示, 对器件进行擦写的操作, 可以将我们设计好的图像存储下来, 通过这个小

的  $4\times 4$  阵列器件, 说明器件具有良好的空间均匀性和产率, 有望在大面积器件的应用上有更加长远的发展.

二端浮栅存储器具有多阻态特性, 由于不同电压下浮栅中存储的载流子数量不同, 可实现不同的电导状态, 当操作电压加至 +12 V 时, 器件阻态基本稳定, 浮栅上存储载流子达到饱和; 且在  $10^4$  s

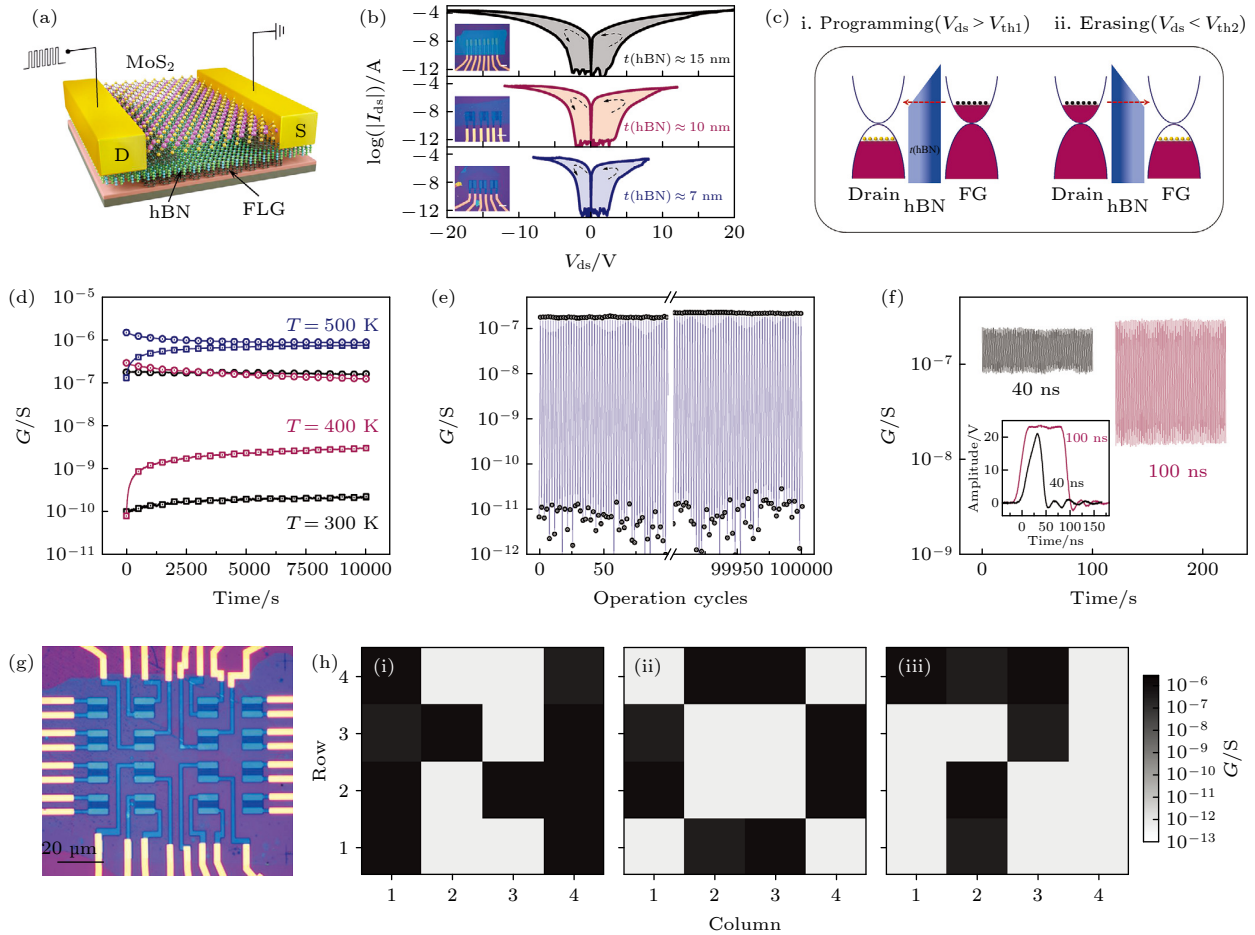


图 16 全二维两端浮动门存储器 (2TFGM) 的器件结构和存储器特性<sup>[72]</sup> (a) 以单层  $\text{MoS}_2$  为通道, 薄 h-BN 为隧道层, FLG 为接触电极和浮动门的全 2D 材料 2TFGM 的示意图<sup>[72]</sup>; (b) 通道长/宽为  $3\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ , h-BN 的不同厚度为 7—15 nm 的 FGM 的典型半对数尺度  $I$ - $V$  开关磁滞环, 虚线箭头表示扫频方向<sup>[72]</sup>; (c) 漏极/h-BN/FG 在 i 编程和 ii 擦除过程中的带状图, 红色虚线箭头表示电子的隧道方向<sup>[72]</sup>; (d) 在 300 到 500 K 的高温下, 经过编程和擦除过程, 带有 10 nm 厚的 h-BN 的 2TFGM 的保留时间超过  $10^4\ \text{s}$  ( $V_{\text{read}} = 1\ \text{V}$ )<sup>[72]</sup>; (e) 经过  $10^5$  次开关操作的耐久性测试, 显示开/关比率没有恶化, 编程和擦除过程由  $\pm 18\ \text{V}$  进行, 脉冲宽度为 100 ms, 读取电压为 1 V<sup>[72]</sup>; (f) 器件开关速度测量, 在 100 和 40 ns 的短脉冲宽度 ( $\pm 23\ \text{V}$ ) 下, 该器件仍然显示出稳定的电阻开关, 表明我们的器件具有很高的开关速度. 插图显示了宽度为 100 ns/40 ns, 振幅为 +23 V 的电压脉冲<sup>[72]</sup>; (g) 制造的  $4 \times 4$  的 2TFGM 阵列的光学图像<sup>[72]</sup>; (h)  $4 \times 4$  的 2TFGM 阵列的电导状态的黑白“N07”图案的地图 ((i)—(iii)) 是通过操作 2TFGM 器件阵列来存储的<sup>[72]</sup>

Fig. 16. Device structures and memory characteristics of all-2D two terminal floating-gate memory (2TFGM)<sup>[72]</sup>: (a) Schematic of the all-2D materials 2TFGM with monolayer  $\text{MoS}_2$  as the channel, thin h-BN as the tunneling layer, and FLG as the contact electrodes and floating gate<sup>[72]</sup>. (b) Typical semi-log scale  $I$ - $V$  switching hysteresis loops of the FGMs with channel length/width of  $3\ \mu\text{m}/10\ \mu\text{m}$ , and different thicknesses of h-BN from 7 to 15 nm. The sweeping directions are indicated by the dashed arrows. Insets are the corresponding optical images of 2TFGMs with scale bars of  $10\ \mu\text{m}$ <sup>[72]</sup>. (c) Band diagrams of the drain/h-BN/FG at the (i) programming and (ii) erasing processes. The red dashed line arrows indicate the tunneling direction of electrons<sup>[72]</sup>. (d) Over  $10^4\ \text{s}$  retention time of 2TFGM with 10 nm-thick h-BN after the programming and erasing processes at elevated temperatures from 300 to 500 K ( $V_{\text{read}} = 1\ \text{V}$ ). Two explicit resistance states could be preserved at 400 K<sup>[72]</sup>. (e) Endurance test with  $10^5$  cycles of switching operations showing no deterioration on the on/off ratio. Programming and erasing processes are carried out by  $\pm 18\ \text{V}$  with a pulse width of 100 ms and a reading voltage of 1 V<sup>[72]</sup>. (f) Device switching speed measurements. The device still shows stable resistance switching under short pulse widths of 100 and 40 ns ( $\pm 23\ \text{V}$ ), indicating the high speed of our device. Inset shows the voltage pulse with width of 100 ns /40 ns and amplitude of +23 V<sup>[72]</sup>. (g) Optical image of the fabricated  $4 \times 4$  2TFGM array<sup>[72]</sup>. (h) The color map of conductance states of the  $4 \times 4$  2TFGM array. The map of “N07” patterns ((i)—(iii)) are stored by operating the 2TFGM devices array<sup>[72]</sup>.

范围内, 器件组态都具有长时程的保持特性, 说明器件具有非常理想的非易失特性. 所有这些器件特性说明, 二端浮栅存储器具有良好的可靠性和稳定

性. 这种可靠的多态存储对于高性能的人工突触装置来说是非常必要的. 将两端浮栅存储器应用于人工突触行为的研究. 图 17(a) 是生物神经元的示意

图, 生物信号的传递即由连接两个神经元之间的突触完成, 信号传递过程中前突触产生的生物信号相当于对突触的一个电输入信号; 从而促使后突触产生兴奋或者抑制的后突触电流, 这个过程可以由两端浮栅存储器的电输出响应等效, 器件电导的上升过程和下降过程等效于生物突触的兴奋和抑制过程, 器件电导值的改变等效于突触权重值的改变. 通过逐渐调节两端浮栅存储器的电导状态, 模拟了学习中两个重要的突触功能——长期增强 (LTP) 和抑制 (LTD), 如图 17(b) 所示, 将  $\pm 15$  V (40 ns) 的电脉冲施加到突触器件上可以得到准连续的 3000 个态的输出. 图 17(c) 和图 17(d) 是抓取的器件 LTP/LTD 过程中的瞬态电响应, 图 17(e) 和图 17(f) 分别是对应的放大图. 通过瞬时响应可以估算得到施加单次脉冲的能耗在 18 fJ 左右 (30 nA, +15 V, 40 ns), 这远远低于传统 CMOS 电路的功耗 (约 900 pJ)<sup>[73]</sup>. 这些数据说明全二维 2TFGM

人工突触器件在高速、低功耗的类神经形态计算方面具有非常大的潜力.

此外, 我们还系统地研究了浮栅存储器突触器件的权重更新行为的调节, 图 18(a) 和图 18(b) 显示了器件的电导变化对输入脉冲宽度和幅度的依赖关系, 可以看到, 兴奋和抑制过程中的电导变化 ( $\Delta G$ ) 均随着脉冲幅度增大而增大, 在较大脉冲幅度时达到饱和状态. 因此, 在固定脉冲宽度下 (100 ms), 通过改变施加脉冲的振幅, 调节器件的电导增加量, 可以实现对器件突触权重的调节行为, 如图 18(c) 所示, 当施加  $\pm 13$  V 脉冲时, 产生的开/关比为 20, 而电导仅在 20 次脉冲后饱和. 降低脉冲幅度则可以实现更多的电导状态 (最多 400 个). 图 18(d) 显示了不同振幅下的线性度分析, 通过减小脉冲振幅, 可以有效地减小非线性度因子, 而在相同的脉冲振幅下, 则要通过减少器件态数目, 可以进一步改善突触权重更新行为的线性

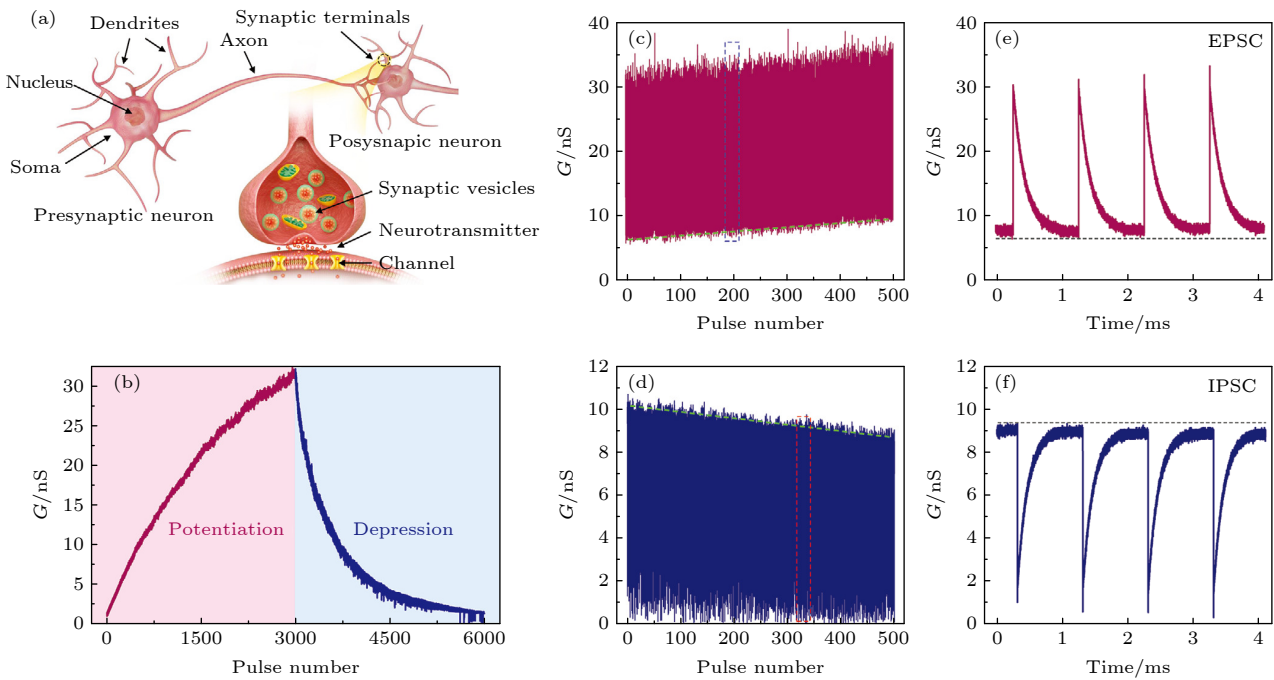


图 17 人工突触行为的特征<sup>[72]</sup> (a) 生物神经元的示意图, 包括体细胞、轴突、树突以及突触, 即两个相邻神经元之间的连接点<sup>[72]</sup>; (b) 突触后电流与脉冲数的关系, 显示了 2TFGM 装置所模拟的长期电位和抑制特性, 在 2TFGM 人工突触中, 通过一系列  $\pm 15$  V (40 ns) 的编程/消除脉冲, 对 3000 个不同的状态进行了编程<sup>[72]</sup>; (c), (d) 示波器捕捉到的 P/D 过程中的瞬态反应<sup>[72]</sup>; (e), (f) 图 (c) 和图 (d) 中几个周期的放大图, 模拟兴奋性突触后电流 (EPSC) 和抑制性突触后电流 (IPSC)<sup>[72]</sup>

Fig. 17. Characterizations of artificial synaptic behaviors<sup>[72]</sup>: (a) Schematic illustration of biological neurons, consisting of a soma, an axon and dendrites, and synapses, which are the conjunctions between two neighboring neurons. The enlarged area illustrates the synaptic transmission of neurotransmitters between the axon terminal of pre-synaptic neuron and the dendrite of post-synaptic neuron<sup>[72]</sup>. (b) Post-synaptic current versus pulse number, demonstrating long-term potentiation and depression characteristics emulated by our 2TFGM device. 3000 distinct states are programmed in our 2TFGM artificial synapse through a series program/erase pulses of  $\pm 15$  V (40 ns)<sup>[72]</sup>. (c), (d) The transient responses during the P/D process captured by oscilloscope<sup>[72]</sup>; (e), (f) The enlarged view of several cycles in Figure (c) and Figure (d), mimicking excitatory postsynaptic current (EPSC) and inhibitory postsynaptic current (IPSC)<sup>[72]</sup>.



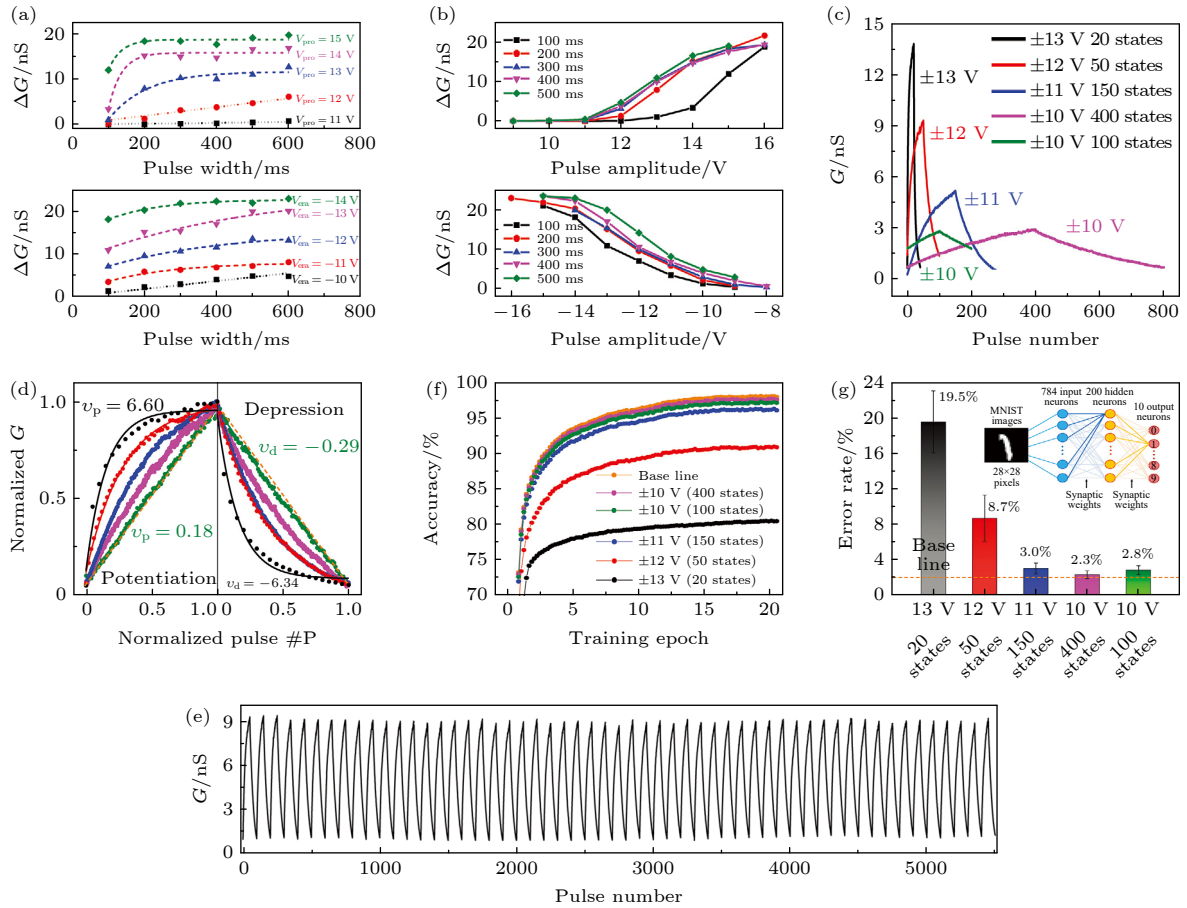


图 18 对神经形态计算的线性和对称权重更新的追求<sup>[72]</sup> (a), (b) 在 P/D 过程中, 器件电导率的变化是脉冲宽度 (a) 和振幅 (b) 的函数<sup>[72]</sup>; (c) P/D 过程中的线性、开/关比和状态数通过电压脉冲幅值 (从  $\pm 10$  到  $\pm 13$  V, 100 ms) 调节的关系图<sup>[72]</sup>; (d) 对图 (c) 中不同 P/D 曲线的权重更新进行非线性分析, 其中橙色虚线代表权重更新的理想线性度和对称性<sup>[72]</sup>; (e) 2 TFGM 人工突触的循环 P/D 操作, 使用一系列振幅为  $\pm 12$  V、宽度为 100 ms 的脉冲对至少 50 个状态进行编程, 显示了突触权重更新的良好可重复性、线性和对称性<sup>[72]</sup>; (f) 在不同的 P/D 过程下, 来自 MNIST 数据库的手写数字的图像分类准确性是训练历时的函数, 使用 400 个状态和  $V_{ds} = \pm 10$  V 的 P/D 过程, 实现了 97.7% 的高识别准确率<sup>[72]</sup>; (g) 在图 (f) 中不同的 P/D 过程对应的 20 个训练周期后的错误率。插图显示了模拟的神经网络结构, 这里用标准反向传播算法模拟了一个三层感知器 (包括一个隐藏层)<sup>[72]</sup>

Fig. 18. The pursuit for linear and symmetric weight update for neuromorphic computing<sup>[72]</sup>: (a), (b) The changes in the device conductance as a function of pulse width (a) and amplitude (b) during the P/D process<sup>[72]</sup>. (c) The linearity, on/off ratio, and number of states in the P/D process could be tuned by adjusting the amplitude of voltage pulses from  $\pm 10$  to  $\pm 13$  V (100 ms)<sup>[72]</sup>. (d) Non-linearity analysis on the weight update of the different P/D curves in Figure (c). The orange dashed lines represent the ideal linearity and symmetry of weight update<sup>[72]</sup>. (e) Cycled P/D operations of the 2 TFGM artificial synapse. At least 50 states are programmed using a series of pulses with amplitude of  $\pm 12$  V and width of 100 ms, demonstrating good reproducibility, linearity, and symmetry in the synaptic weight update<sup>[72]</sup>. (f) The image classification accuracy for hand-written digits from the MNIST database under different P/D processes as a function of the training epoch. A high recognition accuracy of 97.7% is achieved using the P/D process of 400 states and  $V_{ds} = \pm 10$  V<sup>[72]</sup>. (g) The error rate after 20 training epochs corresponding to different P/D processes in Figure (f). Inset illustrates the simulated neural network structure. Here a three-layer perceptron (including one hidden layer) is simulated with the standard backpropagation algorithm<sup>[72]</sup>.

度. 对于最为理想的权重更新行为, 非线性度因子可以降低至 0.18/-0.29, 这是文献报道结果中最接近理想非线性度因子 (0.0/0.0) 的情况. 图 18(e) 显示了 2TFGM 人工突触经过 55 圈的兴奋和抑制过程, 突触器件依然保持非常稳定可靠的权重更新行为. 最后基于 MNIST (Modified National Institute of Standards and Technology) 数据库, 模拟

了一个人工神经网络, 进行了基于手写数字识别的计算. 不同编程条件下的学习曲线如图 18 (f) 所示, 识别精度高达 97.7% (相当于图 18(g) 中显示的约 2.3% 的错误率).

基于两端浮栅存储器的人工突触器件具有理想的非线性因子 (0.18/-0.29), 大量的态数目 (高达 3000 个态), 超快的写入速度 (40 ns 量级) 和超

低的功耗 (18 fJ/synaptic event). 最重要的是, 人工突触器件在实现线性的突触权重更新行为时, 所施加的脉冲是均一的输入脉冲, 具有相同的振幅和脉冲宽度. 不需要像其它三种突触器件, 需要通过外围电路设计输入脉冲的以实现线性的突触权重更新行为. 这种突触器件在减少外围电路的复杂性和减少电路功耗方面显示出极大的应用潜力.

### 3.4 MoS<sub>2</sub> 催化器件

析氢反应 (HER) 是目前生产最高效、最环保的产氢燃料的关键工艺, 铂 (Pt) 和铂基材料被认为是目前最好的 HER 电催化剂, 但非常昂贵, 近年来, MoS<sub>2</sub> 的边缘结构被证明具有很强的催化活性, 可以成为理想的电催化剂<sup>[74]</sup>, 但 MoS<sub>2</sub> 表面的催化活性较低, 这限制了其在 HER 反应中的实际应用<sup>[44,75,76]</sup>. 为了提高 MoS<sub>2</sub> 表面的催化活性, 研究人员开发了各种技术, 例如相工程<sup>[77,78]</sup>, 引入活性不饱和缺陷<sup>[77]</sup>, 引入应变<sup>[79]</sup>等, 这些方法对 MoS<sub>2</sub> 的基底面进行修饰, 使得 MoS<sub>2</sub> 惰性基面拥有很高的催化活性. 我们课题组则报道了一种通过引入结构域边界 (包括 2H-2H 结构域边界和 2H-1T 相边界) 来提高 MoS<sub>2</sub> 基底面的 HER 催化活性<sup>[5]</sup>.

为了深入地研究单层 MoS<sub>2</sub> 基面的催化活性位点, 准备了三种不同的单层 MoS<sub>2</sub> 样品, 第一类是蓝宝石衬底上生长的大单晶 MoS<sub>2</sub>, 其单个晶粒尺寸直径可达几百微米, 这种样品没有 2H-2H 相的畴区边界; 第二类是蓝宝石衬底上生长的高度定向的 MoS<sub>2</sub> 连续膜, 这种样品 2H-2H 相的畴区边界密度很低; 第三类是 SiO<sub>2</sub> 衬底上生长的单层

MoS<sub>2</sub> 连续膜, 这种 MoS<sub>2</sub> 样品为多晶, 晶粒大小约为几百纳米, 存在着大量的 2H-2H 相的畴区边界. 将样品分别制作成催化析氢反应的器件, 利用自主搭建的局域催化析氢反应测量系统进行催化器件的性能测量, 图 19(a) 和图 19(b) 展示了不同样品催化器件的析氢反应极化曲线和相对应的塔菲尔斜率曲线. 可以看到, 当电流密度为 10 A/cm<sup>2</sup> 时, 硅片上生长的 MoS<sub>2</sub> 样品的过电位为 325 mV, 比没有畴区边界的蓝宝石上单晶样品降低了 50 mV, 且塔菲尔斜率从 110 mV/dec 降低至 95 mV/dec. 两种样品除了畴区边界密度外质量非常相似, 因此, 认为 HER 活性增强来自于 2H-2H 结构域边界.

此外, 进一步研究了 2H-1T 相边界作为 HER 活性位点的可能性, 利用课题组之前报道的 Ar 等离子体诱导单层二硫化钼的 2H 相到 1T 相的转变<sup>[80]</sup>, 将不含 2H-2H 畴边界的大晶粒样品和 SiO<sub>2</sub> 衬底上生长的单层 MoS<sub>2</sub> 连续膜样品进行相变处理, 这种相变是相当局域的, 平均只有几纳米的晶畴尺寸, 产生相当高密度的相边界, 从图 19(a) 和图 19(b) 可以看到, 对第一类样品, 当电流密度为 10 A/cm<sup>2</sup> 时, 相变后 MoS<sub>2</sub> 的过电位为 260 mV, 比原始大单晶 MoS<sub>2</sub> 样品的过电位降低了 110 mV, 塔菲尔斜率也从 110 mV/decade 降低为 85 mV/decade. 表明 2H-1T 相边界比 2H-2H 边界更适合 HER 作为活性反应位点. 而第三类相变样品的最低过电位只有 200 mV, 塔菲尔斜率仅有 75 mV/decade, 说明同时包含高密度畴和相边界的复合结构是最有前途的 HER 候选结构.

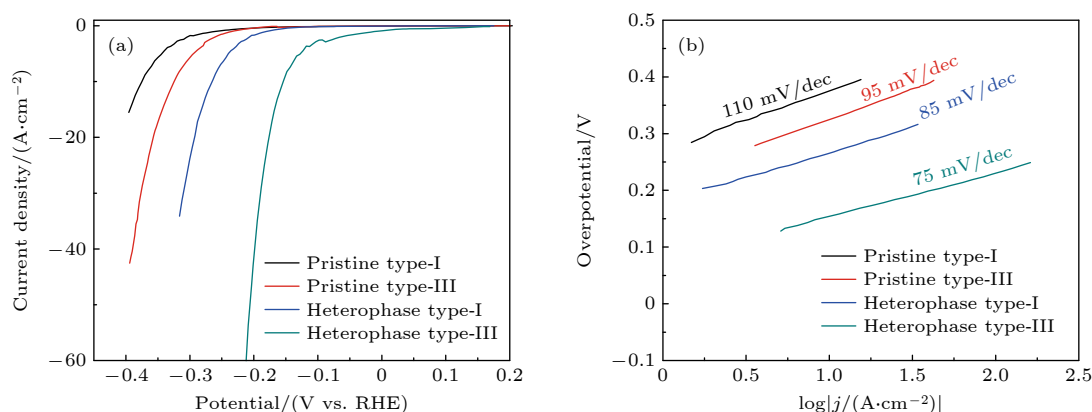


图 19 (a) 分别是原始 I 型 MoS<sub>2</sub>(无任何域界)、原始 III 型 MoS<sub>2</sub>(有 2H-2H 域界)、异相 I 型 MoS<sub>2</sub>(有 2H-1T 相域界) 和异相 III 型 MoS<sub>2</sub>(有 2H-2H 和 2H-1T 域界) 的极化曲线<sup>[5]</sup>; (b) 图 (a) 中相应曲线的 Tafel 图<sup>[5]</sup>

Fig. 19. (a) Polarization curves of the pristine type-I MoS<sub>2</sub> (without any domain boundaries), pristine type-III MoS<sub>2</sub> (with 2H-2H domain boundaries), heterophase type-I MoS<sub>2</sub> (with 2H-1T-phase domain boundaries), and heterophase type-III MoS<sub>2</sub> (with both 2H-2H and 2H-1T domain boundaries), respectively<sup>[5]</sup>. (b) Tafel plots of the corresponding curves in Figure (a)<sup>[5]</sup>.

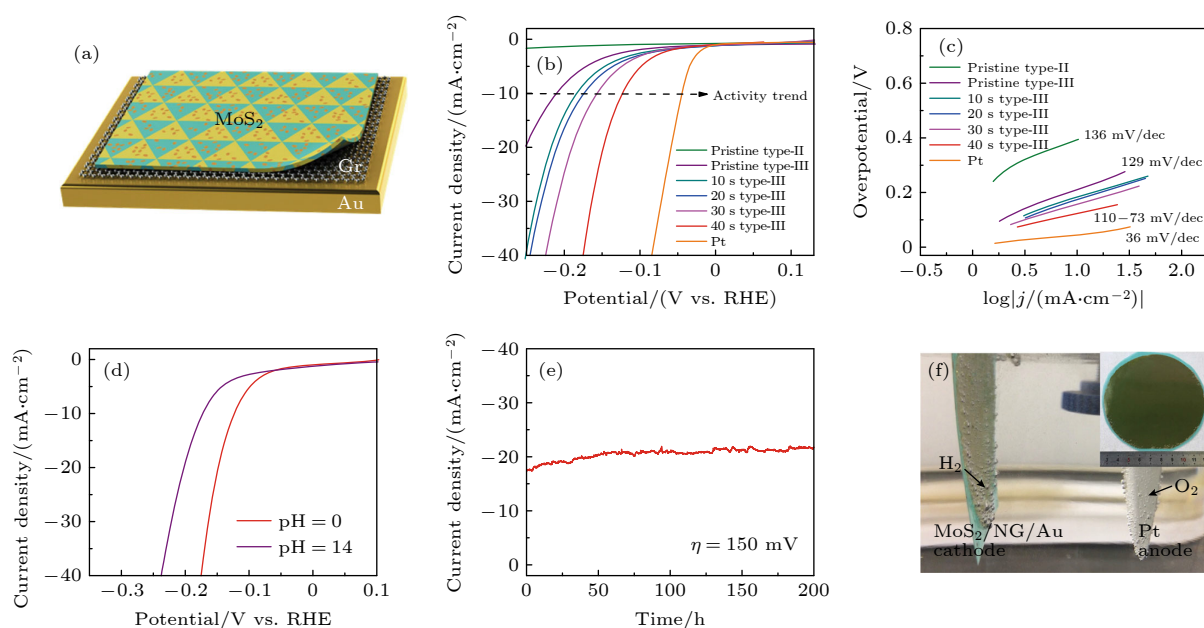


图 20 (a) 同时具有高密度晶界和相界的  $\text{MoS}_2$  催化剂的结构示意图<sup>[5]</sup>; (b) 原始 II 型样品、原始 III 型样品、由 III 型样品衍生的一系列具有不同相界密度的混相和 Pt 的极化曲线<sup>[5]</sup>; (c) 图 (b) 中对应曲线的 Tafel 图<sup>[5]</sup>; (d) 高密度晶界, 相界的  $\text{MoS}_2$  催化剂在 0.5-M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (红色曲线) 和 1-M  $\text{KOH}$  (紫色曲线) 中的 HER 性能<sup>[5]</sup>; (e) 高密度晶界, 相界的  $\text{MoS}_2$  催化剂在 150 mV 的静态过电位下 200 h 的时间依赖性电流密度曲线<sup>[5]</sup>; (f) 直径为 4 in 的多层  $\text{MoS}_2$  催化剂在 0.5-M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中催化 HER 活性的演示图, 其中插图蓝宝石基底上原始的原生晶圆级  $\text{MoS}_2$  照片<sup>[5]</sup>

Fig. 20. Multi-hierarchy monolayer  $\text{MoS}_2$  catalysts for HER<sup>[5]</sup>: (a) Schematic structure of the multi-hierarchy  $\text{MoS}_2$  catalysts with both high density of domain and phase boundaries<sup>[5]</sup>; (b) polarization curves for pristine type-II samples, pristine type-III samples, a series of heterophase type-III samples with different phase boundary densities and Pt<sup>[5]</sup>; (c) Tafel plots of the corresponding curves in Figure (b)<sup>[5]</sup>; (d) HER performance of a multi-hierarchy  $\text{MoS}_2$  catalyst in 0.5-M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (red curve) and 1-M  $\text{KOH}$  (purple curve)<sup>[5]</sup>; (e) time-dependent current density curve for a multi-hierarchy  $\text{MoS}_2$  catalyst under static overpotential of 150 mV for 200 h<sup>[5]</sup>; (f) demonstration of the catalytic HER activity in 0.5-M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  from a multi-hierarchy  $\text{MoS}_2$  catalyst with a size of 4 inches in diameter. Inset: photograph of pristine as-grown wafer-scale  $\text{MoS}_2$  on sapphire substrate<sup>[5]</sup>.

因此, 系统地研究了边界密度的影响, 选择了低密度的 2H-2H 域边界 (第二类)、高密度的 2H-2H 域边界 (第三类) 和一系列不同密度 2H-1T 相边界的样品, 相边界的密度通过 Ar 等离子体轰击的时间来调节. 图 20(a) 是设计的具有多晶多相结构的单层  $\text{MoS}_2$  催化电极, 中间的石墨烯能够提高  $\text{MoS}_2$  与金导电衬底间的电子传输效率. 催化析氢的结果如图 20(b) 和图 20(c) 所示, 从图中可以看到, 在电流密度为 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  处, 过电位随  $\text{MoS}_2$  相边界密度的增加而线性减小, 当处理时间为 40 s, 1T 相的比例到达最大值, 此时, 其开启电位约为 100 mV, 电流密度为 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  时, 其过电位仅为 136 mV, 塔菲尔斜率也减小到 73 mV/decade. 除此之外, 多晶多相结构的单层  $\text{MoS}_2$  催化电极在酸或碱的条件下都可以进行工作 (图 20(d)), 且性能十分稳定; 将过电位稳定在 150 V, 连续测量了 200 h 的情况下, 其性能并没有较大的衰减, 依然保持良好的性能, 这种优异的稳定性归因于单层  $\text{MoS}_2$

具有 2H-2H 和 2H-1T 边界的稳定结构 (图 20(e)). 最后, 将厘米级催化电极的尺寸升级至晶圆级, 仍然能表现出良好的 HER 性能 (图 20(f)).

## 4 总结和展望

本文回顾了课题组近几年针对  $\text{MoS}_2$  薄膜生长和器件应用方面开展的研究工作. 在薄膜制备方面, 利用自主搭建的 CVD 系统, 实现了 1 in  $\text{SiO}_2$  衬底上多晶单层  $\text{MoS}_2$  的生长, 并逐渐优化生长工艺和设备, 发展出大晶粒高质量的  $\text{MoS}_2$  单晶, 制备得到 2 和 4 in 晶圆级大晶粒高定向的高质量  $\text{MoS}_2$  薄膜样品; 通过调节对  $\text{MoS}_2$  薄膜的有效氧掺杂的掺杂浓度, 可以实现对其电学和光学特性的有效调控. 这些大面积高质量的样品为大规模器件的集成提供了材料基础. 在器件应用方面, 利用高质量的  $\text{MoS}_2$  制备集成了 4 in 晶圆级柔性透明的场效应晶体管以及逻辑器件, 具有很高的柔韧性和抗弯曲



性能以及优异的电学性能. 基于全二维材料场效应器件的优异电学性能, 设计和实现了全二维材料器件的垂直集成, 设计了简单的“存储层-逻辑层-传感层”的多层功能互联系统, 每层的器件功能都可以独立实现, 并且可以实现初步的互联. 制备了全二维材料浮栅存储器, 具有理想的存储特性、连续输出的多稳态特性和操作电压可调的权重更新行为; 基于浮栅存储器实现了人工突触的类神经形态计算的应用. 这些  $\text{MoS}_2$  器件展现出的优异性能不仅说明制备的  $\text{MoS}_2$  薄膜具有高质量, 也为  $\text{MoS}_2$  的实际应用奠定了基础.

事实上, 要实现  $\text{MoS}_2$  的实际应用, 还有许多关键性问题需要解决; 首先, 在  $\text{MoS}_2$  薄膜制备方面, 晶圆尺寸单层单晶  $\text{MoS}_2$  薄膜的制备至关重要, 是实现器件均一性的关键; 如何消除  $\text{MoS}_2$  中的晶界, 进一步提升  $\text{MoS}_2$  薄膜质量仍然需要探索. 此外, 快速可控生长特定层数的高质量  $\text{MoS}_2$  薄膜也具有重要意义. AA 堆垛的双层  $\text{MoS}_2$  薄膜的空间反演对称性对于非线性光学的研究也有潜在应用价值. 另外,  $\text{MoS}_2$  的电学性能随着层数的增多而逐渐增加, 高质量的多层样品可以有效地提升器件的电学性能. 在  $\text{MoS}_2$  薄膜的器件应用研究方面, 例如高性能大面积柔性透明电子器件、逻辑器件、大面积类神经计算、光电探测器、传感器、可穿戴器件、析氢催化等众多方向也有待进一步的探索.  $\text{MoS}_2$  薄膜的研究面临着机遇和挑战, 二维材料器件在未来预期会有广泛的应用空间, 当然只有通过更加深入的研究发展, 才能实现二维材料器件的产业化.

## 参考文献

- [1] Migliato Marega G, Zhao Y, Avsar A, Wang Z, Tripathi M, Radenovic A, Kis A 2020 *Nature* **587** 72
- [2] Li N, Wang Q, Shen C, Wei Z, Yu H, Zhao J, Lu X, Wang G, He C, Xie L, Zhu J, Du L, Yang R, Shi D, Zhang G 2020 *Nat. Electron.* **3** 711
- [3] Choi M, Bae S R, Hu L, Hoang A T, Kim S Y, Ahn J H 2020 *Sci. Adv.* **6** eabb5898
- [4] Choi M, Park Y J, Sharma B K, Bae S R, Kim S Y, Ahn J H 2018 *Sci. Adv.* **4** eaas8721
- [5] Zhu J, Wang Z C, Dai H, Wang Q, Yang R, Yu H, Liao M, Zhang J, Chen W, Wei Z, Li N, Du L, Shi D, Wang W, Zhang L, Jiang Y, Zhang G 2019 *Nat. Commun.* **10** 1348
- [6] Yang P, Zou X, Zhang Z, Hong M, Shi J, Chen S, Shu J, Zhao L, Jiang S, Zhou X, Huan Y, Xie C, Gao P, Chen Q, Zhang Q, Liu Z, Zhang Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 979
- [7] Yang P, Zhang S, Pan S, Tang B, Liang Y, Zhao X, Zhang Z, Shi J, Huan Y, Shi Y, Pennycook S J, Ren Z, Zhang G, Chen Q, Zou X, Liu Z, Zhang Y 2020 *ACS Nano* **14** 5036
- [8] Li T, Guo W, Ma L, Li W, Yu Z, Han Z, Gao S, Liu L, Fan D, Wang Z, Yang Y, Lin W, Luo Z, Chen X, Dai N, Tu X, Pan D, Yao Y, Wang P, Nie Y, Wang J, Shi Y, Wang X 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 1201
- [9] He T, Li Y, Zhou Z, Zeng C, Qiao L, Lan C, Yin Y, Li C, Liu Y 2019 *2D Mater.* **6** 025030
- [10] Kang K, Xie S, Huang L, Han Y, Huang P Y, Mak K F, Kim C J, Muller D, Park J 2015 *Nature* **520** 656
- [11] Seol M, Lee M H, Kim H, Shin K W, Cho Y, Jeon I, Jeong M, Lee H I, Park J, Shin H J 2020 *Adv. Mater.* **32** 2003542
- [12] Jeon W, Cho Y, Jo S, Ahn J H, Jeong S J 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703031
- [13] Xu X, Das G, He X, Hedhili M N, Fabrizio E D, Zhang X, Alshareef H N 2019 *Adv. Func. Mater.* **29** 1901070
- [14] Choi H J, Jung Y S, Lee S M, Kang S, Seo D, Kim H, Choi H J, Lee G H, Cho Y S 2020 *Cryst. Growth Des.* **20** 2698
- [15] Park S, Lee A, Choi K H, Hyeong S K, Bae S, Hong J M, Kim T W, Hong B H, Lee S K 2020 *ACS Nano* **14** 8485
- [16] Wang Q, Li N, Tang J, Zhu J, Zhang Q, Jia Q, Lu Y, Wei Z, Yu H, Zhao Y, Guo Y, Gu L, Sun G, Yang W, Yang R, Shi D, Zhang G 2020 *Nano Lett.* **20** 7193
- [17] Wang Y, Kim J C, Wu R J, Martinez J, Song X, Yang J, Zhao F, Mkhoyan A, Jeong H Y, Chhowalla M 2019 *Nature* **568** 70
- [18] Yu L, El-Damak D, Radhakrishna U, Ling X, Zubair A, Lin Y, Zhang Y, Chuang M H, Lee Y H, Antoniadis D, Kong J, Chandrakasan A, Palacios T 2016 *Nano Lett.* **16** 6349
- [19] Wachter S, Polyushkin D K, Bethge O, Mueller T 2017 *Nat. Commun.* **8** 14948
- [20] Hoang A T, Katiyar A K, Shin H, Mishra N, Forti S, Coletti C, Ahn J H 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 44335
- [21] Zhang J, Yu H, Chen W, Tian X, Liu D, Cheng M, Xie G, Yang W, Yang R, Bai X, Shi D, Zhang G 2014 *ACS Nano* **8** 6024
- [22] Chen W, Zhao J, Zhang J, Gu L, Yang Z, Li X, Yu H, Zhu X, Yang R, Shi D, Lin X, Guo J, Bai X, Zhang G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 15632
- [23] Yu H, Liao M, Zhao W, Liu G, Zhou X J, Wei Z, Xu X, Liu K, Hu Z, Deng K, Zhou S, Shi J A, Gu L, Shen C, Zhang T, Du L, Xie L, Zhu J, Chen W, Yang R, Shi D, Zhang G 2017 *ACS Nano* **11** 12001
- [24] Tang J, Wei Z, Wang Q, Wang Y, Han B, Li X, Huang B, Liao M, Liu J, Li N, Zhao Y, Shen C, Guo Y, Bai X, Gao P, Yang W, Chen L, Wu K, Yang R, Shi D, Zhang G 2020 *Small* **16** 2004276
- [25] Tang J 2021 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [汤建 2021 博士学位论文 (北京: 中国科学院大学 (中国科学院物理研究所))])
- [26] van der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, Berkelbach T C, You Y, Lee G H, Heinz T F, Reichman D R, Muller D A, Hone J C 2013 *Nat. Mater.* **12** 554
- [27] Tang L, Li T, Luo Y, Feng S, Cai Z, Zhang H, Liu B, Cheng H M 2020 *ACS Nano* **14** 4646
- [28] Najmaei S, Amani M, Chin M L, Liu Z, Birdwell A G, O'Regan T P, Ajayan P M, Dubey M, Lou J 2014 *ACS Nano* **8** 7930
- [29] Duncenco D, Ovchinnikov D, Marinov K, Lazić P, Gibertini M, Marzari N, Sanchez O L, Kung Y C, Krasnozhan D, Chen M W, Bertolazzi S, Gillet P, Fontcuberta i Morral A, Radenovic A, Kis A 2015 *ACS Nano* **9** 4611

- [30] Lim Y F, Priyadarshi K, Bussolotti F, Gogoi P K, Cui X, Yang M, Pan J, Tong S W, Wang S, Pennycook S J, Goh K E J, Wee A T S, Wong S L, Chi D **2018 *ACS Nano* 12 1339**
- [31] Tao L, Chen K, Chen Z, Chen W, Gui X, Chen H, Li X, Xu J B **2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 12073**
- [32] Zhu J, Xu H, Zou G, Zhang W, Chai R, Choi J, Wu J, Liu H, Shen G, Fan H **2019 *J. Am. Chem. Soc.* 141 5392**
- [33] Aljarb A, Cao Z, Tang H L, Huang J K, Li M, Hu W, Cavallo L, Li L J **2017 *ACS Nano* 11 9215**
- [34] Zhao M, Ye Y, Han Y, Xia Y, Zhu H, Wang S, Wang Y, Muller D A, Zhang X **2016 *Nat. Nanotechnol.* 11 954**
- [35] Song X, Zan W, Xu H, Ding S, Zhou P, Bao W, Zhang D W **2017 *2D Mater.* 4 025051**
- [36] Shi Y, Yang P, Jiang S, Zhang Z, Huan Y, Xie C, Hong M, Shi J, Zhang Y **2019 *Nanotechnology* 30 034002**
- [37] Lin Z, Zhao Y, Zhou C, Zhong R, Wang X, Tsang Y H, Chai Y **2015 *Sci. Rep.* 5 18596**
- [38] Yu H, Yang Z, Du L, Zhang J, Shi J, Chen W, Chen P, Liao M, Zhao J, Meng J, Wang G, Zhu J, Yang R, Shi D, Gu L, Zhang G **2017 *Small* 13 1603005**
- [39] Rhodes D, Chae S H, Ribeiro-Palau R, Hone J **2019 *Nat. Mater.* 18 541**
- [40] Gong Y, Yuan H, Wu C L, Tang P, Yang S Z, Yang A, Li G, Liu B, van de Groep J, Brongersma M L, Chisholm M F, Zhang S C, Zhou W, Cui Y **2018 *Nat. Nanotechnol.* 13 294**
- [41] Kiriya D, Tosun M, Zhao P, Kang J S, Javey A **2014 *J. Am. Chem. Soc.* 136 7853**
- [42] Pető J, Ollár T, Vancsó P, Popov Z I, Magda G Z, Dobrik G, Hwang C, Sorokin P B, Tapasztó L **2018 *Nat. Chem.* 10 1246**
- [43] Jadwiszczak J, O'Callaghan C, Zhou Y, Fox D, Weitz E, Keane D, Cullen C, O'Reilly I, Downing C, Shmeliov A, Maguire P, Gough J, McGuinness C, Ferreira M, Bradley L, Boland J, Duesberg G, Nicolosi V, Zhang H **2018 *Sci. Adv.* 4 eaao5031**
- [44] Xie J, Zhang J, Li S, Grote F, Zhang X, Zhang H, Wang R, Lei Y, Pan B, Xie Y **2013 *J. Am. Chem. Soc.* 135 17881**
- [45] Ji Q, Zhang Y, Zhang Y, Liu Z **2015 *Chem. Soc. Rev.* 44 2587**
- [46] Liu K K, Zhang W, Lee Y H, Lin Y C, Chang M T, Su C Y, Chang C S, Li H, Shi Y, Zhang H, Lai C S, Li L J **2012 *Nano Lett.* 12 1538**
- [47] Baker M A, Gilmore R, Lenardi C, Gissler W **1999 *Appl. Surf. Sci.* 150 255**
- [48] Ko T Y, Jeong A, Kim W, Lee J, Kim Y, Lee J E, Ryu G H, Park K, Kim D, Lee Z, Lee M H, Lee C, Ryu S **2016 *2D Mater.* 4 014003**
- [49] Xie J F, Zhang H, Li S, Wang R X, Sun X, Zhou M, Zhou J F, Lou X W, Xie Y **2013 *Adv. Mater.* 25 5807**
- [50] Seguin L, Figlarz M, Cavagnat R, Lassègues J C **1995 *Spectrochim. Acta, Part A* 51 1323**
- [51] Zhang X, Grajal J, Vazquez-Roy J L, Radhakrishna U, Wang X, Chern W, Zhou L, Lin Y, Shen P C, Ji X, Ling X, Zubair A, Zhang Y, Wang H, Dubey M, Kong J, Dresselhaus M, Palacios T **2019 *Nature* 566 368**
- [52] Rus D, Tolley M T **2015 *Nature* 521 467**
- [53] Wehner M, Truby R L, Fitzgerald D J, Mosaddegh B, Whitesides G M, Lewis J A, Wood R J **2016 *Nature* 536 451**
- [54] Wang S H, Xu J, Wang W C, et al. **2018 *Nature* 555 83**
- [55] Gao W, Emaminejad S, Nyein H Y Y, Challa S, Chen K, Peck A, Fahad H M, Ota H, Shiraki H, Kiriya D, Lien D H, Brooks G A, Davis R W, Javey A **2016 *Nature* 529 509**
- [56] Cheng R, Jiang S, Chen Y, Liu Y, Weiss N, Cheng H C, Wu H, Huang Y, Duan X **2014 *Nat. Commun.* 5 5143**
- [57] Shinde S M, Das T, Hoang A T, Sharma B K, Chen X, Ahn J H **2018 *Adv. Funct. Mater.* 28 1706231**
- [58] Li N, Wei Z, Zhao J, Wang Q, Shen C, Wang S, Tang J, Yang R, Shi D, Zhang G **2019 *Adv. Mater. Interfaces* 6 1802055**
- [59] Conley H J, Wang B, Ziegler J I, Haglund R F, Jr., Pantelides S T, Bolotin K I **2013 *Nano Lett.* 13 3626**
- [60] Palacios-Berraquero C, Kara D M, Montblanch A R P, Barbone M, Latawiec P, Yoon D, Ott A K, Loncar M, Ferrari A C, Atatire M **2017 *Nat. Commun.* 8 15093**
- [61] Lee G H, Yu Y J, Cui X, Petrone N, Lee C H, Choi M S, Lee D Y, Lee C, Yoo W, Watanabe K, Taniguchi T, Nuckolls C, Kim P, Hone J **2013 *ACS Nano* 7 7931**
- [62] Lin Z, Liu Y, Halim U, Ding M, Liu Y, Wang Y, Jia C, Chen P, Duan X, Wang C, Song F, Li M, Wan C, Huang Y, Duan X **2018 *Nature* 562 254**
- [63] Amani M, Burke R A, Proie R M, Dubey M **2015 *Nanotechnology* 26 115202**
- [64] Shulaker M M, Hills G, Park R S, Howe R T, Saraswat K, Wong H S P, Mitra S **2017 *Nature* 547 74**
- [65] Tang J, Wang Q Q, Wei Z, Shen C, Lu X B, Wang S P, Zhao Y, C Liu J Y, Li N, Chu Y B, Tian J P, Wu F F, Yang W, He C L, Yang R, Shi D X, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang G Y **2020 *Adv. Electron. Mater.* 6 2000550**
- [66] Wang Z, Joshi S, Savel'ev S E, Jiang H, Midya R, Lin P, Hu M, Ge N, Strachan J P, Li Z, Wu Q, Barnell M, Li G L, Xin H L, Williams R S, Xia Q, Yang J J **2017 *Nat. Mater.* 16 101**
- [67] Torrejon J, Riou M, Araujo F A, Tsunegi S, Khalsa G, Querlioz D, Bortolotti P, Cros V, Yakushiji K, Fukushima A, Kubota H, Yuasa S, Stiles M D, Grollier J **2017 *Nature* 547 428**
- [68] Romera M, Talatchian P, Tsunegi S, Abreu Araujo F, Cros V, Bortolotti P, Trastoy J, Yakushiji K, Fukushima A, Kubota H, Yuasa S, Ernoult M, Vodenicarevic D, Hirtzlin T, Locatelli N, Querlioz D, Grollier J **2018 *Nature* 563 230**
- [69] Tuma T, Pantazi A, Le Gallo M, Sebastian A, Eleftheriou E **2016 *Nat. Nanotechnol.* 11 693**
- [70] Vu Q A, Shin Y S, Kim Y R, Nguyen V L, Kang W T, Kim H, Luong D H, Lee I M, Lee K, Ko D S, Heo J, Park S, Lee Y H, Yu W J **2016 *Nat. Commun.* 7 12725**
- [71] Dai S L, Zhao Y W, Wang Y, Zhang J Y, Fang L, Jin S, Shao Y L, Huang J **2019 *Adv. Funct. Mater.* 29 1903700**
- [72] Tang J, He C L, Tang J S, et al. **2021 *Adv. Funct. Mater.* 31 2011083**
- [73] Indiveri G, Chicca E, Douglas R **2006 *IEEE Trans. Neural Networks* 17 211**
- [74] Jaramillo T F, Jørgensen K P, Bonde J, Nielsen J H, Horch S, Chorkendorff I **2007 *Science* 317 100**
- [75] Bentley C L, Kang M, Maddar F M, Li F, Walker M, Zhang J, Unwin P R **2017 *Chem. Sci.* 8 6583**
- [76] Chang K, Mei Z, Wang T, Kang Q, Ouyang S, Ye J **2014 *ACS Nano* 8 7078**
- [77] Yin Y, Han J, Zhang Y, Zhang X, Xu P, Yuan Q, Samad L, Wang X, Wang Y, Zhang Z, Zhang P, Cao X, Song B, Jin S **2016 *J. Am. Chem. Soc.* 138 7965**
- [78] Yu Y, Nam G H, He Q, Wu X J, Zhang K, Yang Z, Chen J, Ma Q, Zhao M, Liu Z, Ran F R, Wang X, Li H, Huang X, Li B, Xiong Q, Zhang Q, Liu Z, Gu L, Du Y, Huang W, Zhang H **2018 *Nat. Chem.* 10 638**
- [79] Li H, Tsai C, Koh A L, Cai L, et al. **2016 *Nat. Mater.* 15 48**
- [80] Zhu J, Wang Z, Yu H, Li N, Zhang J, Meng J, Liao M, Zhao J, Lu X, Du L, Yang R, Shi D, Jiang Y, Zhang G **2017 *J. Am. Chem. Soc.* 139 10216**

## SPECIAL TOPIC—Scalable production of two-dimensional materials

# Cotrollable growth of monolayer MoS<sub>2</sub> films and their applications in devices\*

Li Lu<sup>1)2)3)</sup> Zhang Yang-Kun<sup>1)2)3)</sup> Shi Dong-Xia<sup>1)2)3)†</sup> Zhang Guang-Yu<sup>1)2)3)4)‡</sup>

1) (*CAS Key Laboratory of Nanoscale Physics and Devices, 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) (*Beijing Key Laboratory for Nanomaterials and Nanodevices, Beijing 100190, China*)

4) (*Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China*)

( Received 31 December 2021; revised manuscript received 5 February 2022 )

## Abstract

Monolayer molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) is an emerging two-dimensional (2D) semiconductor material. The MoS<sub>2</sub> film has a natural atomic-level thickness, excellent optoelectronic and mechanical properties, and it also has the potential applications in very large-scale integration technology in the future. In this article we summarize the research progress made by our group in the studying of monolayer MoS<sub>2</sub> films in the past few years. The controlled growth of large-size MoS<sub>2</sub> single crystals is achieved by oxygen-assisted chemical vapor deposition method. By a unique facile multisource CVD growth method, the highly oriented and large domain size ML MoS<sub>2</sub> films are epitaxially grown on a 4-inch wafer scale. Almost only 0° and 60° oriented domains are present in films, and the average size of MoS<sub>2</sub> grains ranges from 100 μm to 180 μm. The samples exhibit their best optical and electrical quality ever obtained, as evidenced from their wafer-scale homogeneity, nearly perfect lattice structure, average room-temperature device mobility of ~70 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> and high on/off ratio of ~10<sup>9</sup> on SiO<sub>2</sub> substrates. By adjusting the oxygen doping concentration in the MoS<sub>2</sub> film through using an effective CVD technique, electrical and optical properties can be well modified, thereby greatly improving the carrier mobilities and controllable n-type electronic doping effects resulting from optimized oxygen doping levels of MoS<sub>2-x</sub>O<sub>x</sub>. In terms of MoS<sub>2</sub> thin film devices and applications, the 4-inch wafer-scale high-quality MoS<sub>2</sub> monolayers are used to fabricate the transparent MoS<sub>2</sub>-based transistors and logic circuits on flexible substrates. This large-area flexible FET device shows excellent electrical performance with a high device density (1,518 transistors per cm<sup>2</sup>) and yield (97%), and exhibits a high on/off ratio (10<sup>10</sup>), current density (~35 μA·μm<sup>-1</sup>), mobility (~55 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>) and flexibility. Based on the vertically integrated multilayer device via a layer-by-layer stacking process, an individual layer of all-2D multifunctional FET is successfully achieved with nearly multiplied on-current density, equivalent device mobility, and persevered on/off ratio and subthreshold swing (SS) of the individual layer, the combined performance of the device is fully utilized, and the integration of “sensing-storing-computing” is realized. A two-terminal floating-gate memory (2TFGM) based artificial synapse built from all-2D van der Waals materials is prepared, the 2TFGM synaptic device exhibits excellent linear and symmetric weight update characteristics with high reliability and tunability. A large number of states of up to ≈3000,

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61734001, 61888102, 11834017), and the Strategic Priority Research Program(B) of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000).

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

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



high switching speed of 40 ns and low energy consumption of 18 fJ for a single pulse are demonstrated experimentally. The introduction of structural domain boundaries in the basal plane of monolayer MoS<sub>2</sub> can greatly enhance its hydrogen evolution reaction performance by serving as active sites. The progress we have made in the preparation of monolayer MoS<sub>2</sub> films and the research on device characteristics is of guiding significance for the basic and application research of MoS<sub>2</sub>, and also is universal and instructive for other 2D transition metal dichalcogenides.

**Keywords:** monolayer molybdenum disulfide, chemical vapor deposition, growth control, field-effect transistors.

**PACS:** 81.15.Gh, 82.45.Mp, 73.40.Qv, 85.30.Tv

**DOI:** [10.7498/aps.71.20212447](https://doi.org/10.7498/aps.71.20212447)



## 表界面调控米级二维单晶原子制造

刘天瑶 刘灿 刘开辉

### Atomic-scale manufacture of metre-sized two-dimensional single crystals by interfacial modulation

Liu Tian-Yao Liu Can Liu Kai-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 108103 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212399

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212399>

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

金属纳米颗粒与二维材料异质结构的界面调控和物理性质

Interface modulation and physical properties of heterostructure of metal nanoparticles and two-dimensional materials

物理学报. 2022, 71(6): 066801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211902>

二维过渡金属硫化物二次谐波: 材料表征、信号调控及增强

Second harmonic generation of two-dimensional layered materials: characterization, signal modulation and enhancement

物理学报. 2020, 69(18): 184210 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200452>

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>

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>

二维材料在生物传感器中的应用

Applications of two-dimensional materials in bio-sensors

物理学报. 2021, 70(6): 064701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201613>

## 专题: 二维材料的宏观制备

## 表界面调控米级二维单晶原子制造\*

刘天瑶<sup>1)</sup> 刘灿<sup>1)†</sup> 刘开辉<sup>1)2)‡</sup>

1) (北京大学物理学院, 北京 100871)

2) (松山湖材料实验室, 东莞 510670)

(2021年12月27日收到; 2022年1月22日收到修改稿)

随着芯片尺寸不断缩小, 短沟道效应、热效应日趋显著. 开发全新的量子材料体系以实现高性能芯片器件应用已成为当前科技发展的迫切需求. 二维材料作为一类重要的量子材料, 其天然具备原子层厚度和平面结构, 能够有效克服短沟道效应并兼容当代微纳加工工艺, 非常有望应用于新一代高性能器件方向. 与硅基芯片发展类似, 二维材料芯片级器件应用必须基于高质量、大尺寸的二维单晶材料制造. 然而, 由于二维材料的表界面特性, 现有体单晶制备技术不能完全适用于单原子层结构的二维单晶制造. 因此, 亟需发展新的制备策略以实现大尺寸、高质量的二维单晶原子制造. 有鉴于此, 本文重点综述表界面调控二维单晶大尺寸制备技术发展现状, 总结梳理了米级二维单晶原子制造过程中的3个关键调控方向, 即单畴生长调控、单晶衬底制备和多畴取向控制. 最后, 系统展望了大尺寸二维单晶在未来规模化芯片器件方向的潜在应用前景.

关键词: 二维材料, 表界面调控, 外延生长, 取向控制

PACS: 81.15.-z, 68.35.Md, 68.55.A-, 62.23.Kn

DOI: 10.7498/aps.71.20212399

## 1 二维材料概述

在人类文明历史中, 材料科学是推动社会生产力发展的主要动力之一. 20世纪中叶, 单晶硅晶圆规模制备推动了半导体行业的飞速发展, 带来了现代信息科技迭代与产业变革. 近年来, 人工智能、物联网、5G等快速兴起的新技术对硬件的算力、能耗、传输等性能提出了更高要求. 然而, 由于器件尺寸越来越接近制备工艺的物理极限(约1—4 nm), 短沟道效应、热效应日趋显著, 半导体技术发展已步入后摩尔时代<sup>[1]</sup>; 因此, 亟待发展全新的量子材料体系以延续摩尔定律, 实现高性能的芯片器件应用.

二维材料天然具备原子层厚度, 能有效克服短沟道效应, 被认为是未来新一代变革性器件应用的核心备选材料体系<sup>[2-5]</sup>. 同时, 二维材料具备优异的电学性能, 如高载流子迁移率<sup>[6,7]</sup>、超快层间电荷转移<sup>[8-10]</sup>等特性; 并且材料功能多样, 涵盖了导体(石墨烯)<sup>[11,12]</sup>、半导体(过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDCs)、黑磷、硅烯等)<sup>[13-17]</sup>、绝缘体(六方氮化硼 (hexagonal boron nitride, hBN))<sup>[18,19]</sup>以及磁性材料(CrI<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>GeTe<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, VSe<sub>2</sub>等)<sup>[20-26]</sup>等, 有望直接构筑全二维电子器件. 另外, 二维材料的平面结构可以直接与当代微纳加工技术相兼容, 有助于快速向未来集成电路推广<sup>[27-29]</sup>. 总而言之, 二维材料独特的性能优势为突破半导体行业瓶颈带来了新机遇,

\* 广东省重点领域研发计划(批准号: 2019B010931001, 2020B010189001, 2018B030327001)、国家自然科学基金(批准号: 51991342, 52025023, 52021006, 11888101, 92163206, 52172035, 12104018)、北京市杰出青年科学基金(批准号: JQ19004)和中科院先导项目(批准号: XDB33000000)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: canliu@pku.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: khliu@pku.edu.cn



有望率先实现未来颠覆性技术变革应用<sup>[30–33]</sup>.

与硅芯片发展类似, 二维材料芯片级器件应用必须基于高质量、大尺寸二维单晶的可控制备. 二维单晶可以有效避免因晶界缺陷带来的电子、声子散射, 将材料的本征性能发挥到极致; 同时, 大尺寸制造可以保证器件批量加工, 且性能保持高度一致. 然而, 由于二维材料具有表界面特性, 现有的三维体单晶制备技术, 例如坩埚下降法<sup>[34]</sup>、单晶提拉法<sup>[35]</sup>等, 并不完全适用于单原子层结构的二维单晶生长. 目前, 二维单晶制备方法主要包括机械剥离法<sup>[36–41]</sup>、液相剥离法<sup>[42–46]</sup>、化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD)<sup>[47–51]</sup> 以及分子束外延法 (molecular beam epitaxy, MBE)<sup>[52–54]</sup> 等. 其中, CVD 法可实现高质量二维单晶的批量规模化制备. 据报道, 目前利用 CVD 法已经成功实现了米量级单晶石墨烯<sup>[55–57]</sup>、分米级单晶 hBN<sup>[58]</sup>、晶圆级单晶 TMDCs<sup>[59,60]</sup> 的可控制备, 有望推动二维单晶规模化器件应用与发展. 然而, 到目前为止, 其他二维材料的单晶尺寸仍十分有限, 与传统的半导体材料还相差一个量级. 因此, 有必要发展一套高质量、大尺寸二维单晶的通用制备方法, 为二维材料在未来晶圆级二维电子器件等领域的应用奠定材料基础.

有鉴于此, 对 CVD 法控制制备大尺寸二维单晶方向进行了系统梳理和总结, 提出了表界面调控米级二维单晶原子制造过程中的 3 个关键调控方向: 1) 单畴生长调控; 2) 单晶衬底制备; 3) 多畴取向控制 (图 1). 研究表明, 降低形核密度、实现单畴快速生长, 可以有效降低二维材料晶界缺陷密度. 然而, 单核生长典型尺寸仅为微米至厘米量级, 进

一步扩大二维单晶尺寸则需要由单晶衬底调控多核协同取向, 并无缝拼接形成更大尺寸的二维单晶薄膜. 本文将围绕米级二维单晶原子制造过程中的 3 个关键调控方向, 重点综述大尺寸二维单晶制备技术的发展现状, 总结表界面调控米级二维单晶原子制造的通用方法, 并对大尺寸二维单晶在未来电子、光电子器件中的规模化生产应用进行展望.

## 2 表界面调控二维单晶制备

### 2.1 单畴生长调控

晶体材料生长过程主要分为“形核”及“长大”两个阶段. 对于具有平面结构的二维材料, 多个单晶晶核随机在衬底表面生成, 当取向各异的晶核逐渐长大并相互拼接时, 会形成大量的晶界缺陷. 这种晶界缺陷会导致电子、声子散射增强, 从而使得材料本征的电学、热学、力学等特性降低, 严重阻碍了基于二维材料的电子、光电子器件的高性能发挥<sup>[61–63]</sup>. 在过去十几年中, 大量研究工作致力于降低二维材料中的线缺陷密度, 提高器件质量. 其主要路径可分为两种: 1) 通过抑制形核位点, 减少多晶拼接数量, 降低晶界缺陷密度; 2) 通过提升单核长大的速度, 减少单位时间内的形核数量, 降低晶界缺陷密度.

抑制形核位点, 降低形核数量, 使单个单晶晶畴不断长大, 是降低晶界缺陷的有效手段. 以金属衬底上石墨烯的催化生长为例, 其“形核”通常优先发生于衬底上具备局域高表面能的区域<sup>[64–67]</sup>, 例如原子台阶、晶界、微粒等缺陷和杂质位点. 由于该类高表面能活性位点相较于平整区域更容易吸附并催化分解生长源, 使得局域反应源浓度升高, 材料的成核概率增大. 因此, 通过对金属衬底进行预处理, 例如机械或电化学抛光<sup>[50]</sup>、长时间高温退火<sup>[68]</sup>、折叠铜“信封”<sup>[69]</sup>等方式提高金属表面平整度, 抑制形核位点, 可以显著降低形核密度. 为了进一步提升金属衬底表面平整度, 2012 年中国科学院化学研究所刘云圻院士团队<sup>[49]</sup>率先研发出新型液态铜催化衬底, 有效控制石墨烯 CVD 生长形核过程, 成功制备出规则排列、均匀分布的石墨烯晶畴, 大幅消除晶畴拼接形成的晶界缺陷, 最终获得高质量的石墨烯薄膜. 随后, 液态金属衬底催化方法扩展到各类金属衬底中, 在液态镓、铜、镍、锡及其合金中均展现出显著的抑制形核效果, 被证明是

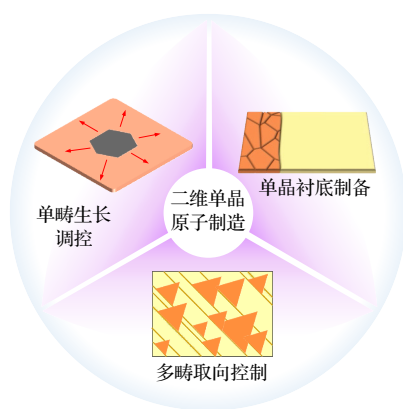


图 1 大尺寸二维单晶制备 3 个关键调控方向

Fig. 1. Schematic illustration of three key aspects for the growth of large-size 2D single crystals.

实现高质量、低缺陷密度二维材料的有效途径<sup>[70–72]</sup>.

除了对衬底表面进行平整性处理方法之外, 直接对金属衬底表面高催化活性位点进行钝化处理同样具有降低形核密度的效果. 2013年, 美国加州大学洛杉矶分校段镶锋课题组<sup>[73]</sup>通过在Cu表面引入惰性Cu<sub>2</sub>O层, 有效钝化Cu表面催化活性中心, 制备出直径达5 mm的六边形单晶石墨烯. 同年, Ruoff课题组<sup>[47]</sup>利用氧气对铜箔表面活性位点进行钝化, 首次实现了厘米级单晶石墨烯的可重复生长(图2(a)). 同时, 该研究证明表面氧可将石墨烯生长动力学由边界吸附限制生长机制转变为扩散限制生长机制, 从而促进石墨烯晶畴快速生长(图2(b)). 随后, 大量研究相继证明了氧在石墨烯形核抑制及快速生长方面的有效作用<sup>[74,75]</sup>. 此外, 利用其他气体分子对催化衬底进行针对性处理, 同样可以有效钝化衬底表面潜在成核中心, 成为大尺寸二维单晶制备过程中一个新的表面调控手段. 2016年, 北京大学刘忠范院士团队<sup>[76]</sup>首次发现Cu表面活性位点易催化三聚氰胺分子发生分解反应, 并与其产生的含碳/氮物质形成强相互作用, 阻止石墨烯在此类位点成核生长, 从而使得石墨烯成核密度从2 mm<sup>-2</sup>降低至5×10<sup>-3</sup> mm<sup>-2</sup>, 成功生长出厘米量级的六边形单晶石墨烯. 2019年, 中国

科学院化学研究所于贵课题组<sup>[77]</sup>发现在SiO<sub>2</sub>衬底释放的O<sub>2</sub>辅助下, 甲醇前驱体分解产生的微量水可以使衬底发生适度羟基化, 削弱石墨烯边缘与衬底之间的相互作用, 有效抑制二次成核, 在绝缘衬底上实现了大尺寸均匀单层石墨烯的生长. 不仅如此, 通过引入羟基化<sup>[78]</sup>、碱金属卤化物<sup>[79]</sup>、氧元素<sup>[80]</sup>等其他分子, 或者将诱导阶段与生长阶段分开<sup>[81]</sup>, 也可在TMDCs制备过程中获得类似的形核抑制效果.

对二维材料形核位点的抑制极限是能够精确控制单个晶畴形核并长大(图2(c)). 2016年, 中科院上海微系统与信息技术研究所谢晓明团队<sup>[82]</sup>创新性地设计了一种局域碳源供应方法, 使得具有一定溶碳能力的Cu<sub>85</sub>Ni<sub>15</sub>合金表面生成局部碳浓度过饱和区, 控制仅有单个形核位点生成并长大, 在2.5 h内成功制备出1.5 in (1 in = 2.54 cm)的石墨烯单晶. 研究发现, 在Cu<sub>85</sub>Ni<sub>15</sub>衬底上石墨烯的生长机理为等温析出, 既不同于在Cu衬底上的表面催化生长, 也不同于在镍衬底上的冷却析出机制. 由于溶解在合金衬底内的碳原子参与了衬底表面的生长反应, 使得合成的石墨烯单晶近乎线性生长, 速率高达180 μm/min. 基于类似方法, 2018年, 美国橡树岭国家实验室Vlassioux等<sup>[83]</sup>通过优化局

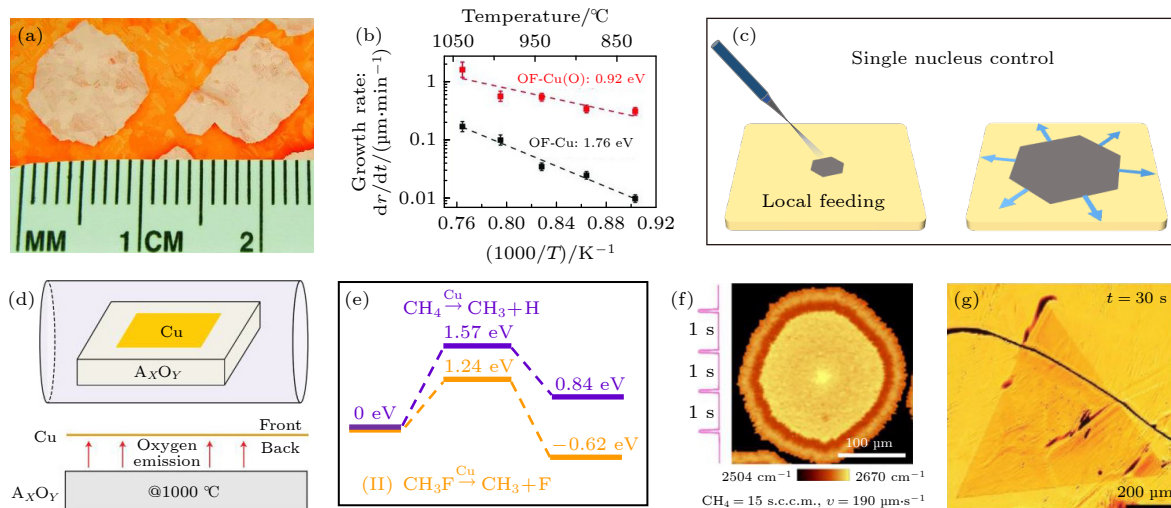


图2 二维材料单畴生长调控 (a) 氧辅助铜箔上石墨烯晶畴生长的光学图像<sup>[47]</sup>; (b) 石墨烯晶畴生长速率  $dr/dt$  与  $1/T$  的对数曲线<sup>[47]</sup>; (c) 控制单个晶畴形核并长大示意图; (d) 局域氧元素供应方法的实验设计示意图<sup>[84]</sup>; (e) 局域氟元素供应反应能量曲线<sup>[56]</sup>; (f) 同位素标记局域氟辅助石墨烯晶畴生长速率结果<sup>[56]</sup>; (g) 金箔上WSe<sub>2</sub>晶畴快速生长光学结果<sup>[93]</sup>

Fig. 2. Growth modulation of 2D single nucleus: (a) Optical image of centimeter-scale graphene domains on oxygen-rich Cu exposed to O<sub>2</sub><sup>[47]</sup>; (b) logarithmic plots of graphene domain growth rate  $dr/dt$  versus  $1/T$ <sup>[47]</sup>; (c) schematic illustration of controlling single nucleus growth; (d) schematic illustration of the experimental design of local-oxygen-feeding method<sup>[84]</sup>; (e) the corresponding energy profile of carbon species with the assistance of local fluorine<sup>[56]</sup>; (f) isotope-labelled Raman mapping of the 2D band for graphene domain grown by local fluorine supply<sup>[56]</sup>; (g) optical image of single-crystal monolayer WSe<sub>2</sub> domain grown on an Au foil<sup>[93]</sup>.

域碳源供应手段,在石墨烯的生长过程中缓慢拉动 Cu-Ni 合金衬底,仅在反应上游形成局域高浓度梯度区域,从而减少不必要的成核,成功在多晶衬底上制备出 1 ft (约 30 cm) 长的类单晶单层石墨烯.

在二维材料的生长过程中,抑制形核密度通常需要降低前驱体浓度或仅保持局部区域生长,但这往往会导致单晶晶畴的生长速率缓慢.而实现单晶晶畴快速生长,不仅可以提高二维材料产率,同时还可以降低单位时间内的形核数目,从而在更短时间内获得更高的单晶覆盖率.根据材料生长的能量曲线可知,从反应物到最终产物通常需要克服能量势垒,该能量势垒直接决定了反应速率.根据 Arrhenius 方程  $k = A\exp(-E_a/RT)$  (式中  $k$  为反应速率常数,  $A$  为指前因子,  $E_a$  为表观活化能,  $R$  为摩尔气体常数,  $T$  为反应温度),反应速率  $k$  与中间态势垒  $E_a$  之间呈 e 指数关系,当反应势垒降低时,反应速率提升.同时,生成物能量越低,反应自由能越小,反应越容易发生.因此,通过改变二维材料生长过程的动力学势垒和热力学能态,可以实现对其生长速率及反应趋势的有效调控.

二维材料表界面生长过程主要涉及两个关键步骤: 1) 前驱体在衬底表面的吸附、分解、扩散过程; 2) 扩散至晶畴边缘处的原子吸附、成键过程.控制这两个关键步骤的反应动力学与热力学行为是调控二维材料生长速率的核心手段.研究发现,在 Cu(001) 表面用具备更高催化活性的 Ni 原子代替 Cu 原子可以大大降低甲烷的分解能垒,加快石墨烯的生长速率<sup>[82]</sup>.2016 年,北京大学刘开辉课题组<sup>[84]</sup>创新性地运用了一种局域氧元素供应方法对石墨烯生长速率进行有效调控.如图 2(d) 所示,1000 °C 高温下氧化物衬底表面大量不稳定的悬挂键断裂,并不断释放出氧原子.氧的参与可使甲烷脱氢反应势垒降低约 0.95 eV,体系碳浓度极大增加,石墨烯的生长速率提升至约 60  $\mu\text{m/s}$ .随后,该团队利用局域氟元素供应,再次实现石墨烯生长速率的突破,高达约 200  $\mu\text{m/s}$  (图 2(f)),这也是目前报道的石墨烯最快生长速率纪录<sup>[56]</sup>.与局域氧调控石墨烯生长动力学不同,氟元素具备更强的电负性和反应活性,不仅能够显著降低碳源分解的能量势垒,还能够通过改变产物最终能态,将吸热反应转变为放热反应,增强反应趋势,使石墨烯生长速率获得进一步提高 (图 2(e)).局域氟元素供应方法可以有效推广至其他类型二维材料制备,例如半

导体 WS<sub>2</sub>、绝缘体 hBN,生长速率均可提升 1—2 个数量级<sup>[56]</sup>.这种局域元素供应新方法不仅为二维材料的生长及物性调控提供了一个全新自由度,也为二维材料的规模化制备及高端器件应用奠定了坚实的材料基础.此外,研究表明,利用金属有机化学气相沉积法 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 设计前驱体反应过程,也可以有效降低 TMDCs 等二维材料生长的能量势垒,提高二维材料的生长速率<sup>[85–89]</sup>.

在石墨烯的生长过程中,由于在扶手椅型边缘上添加碳原子比在锯齿型边缘上添加碳原子速率更快<sup>[90,91]</sup>,石墨烯晶畴边缘一般具备锯齿型结构.2018 年,Peressi 等<sup>[92]</sup>利用高速扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 结合密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 模拟,证明 Ni 原子会与石墨烯边缘的折点位自发结合,将碳原子吸附能量势垒降低 35% 左右,为石墨烯快速生长提供单原子催化剂.2013 年,Ruoff 课题组<sup>[47]</sup>证明在 Cu 表面引入氧并与系统内的氢形成 OH 基团,可使每个氢能量降低 0.6 eV,边缘脱氢的活化能也相应降低.其研究还表明,氧能够催化烃类原料分解,从而促进碳在晶畴边缘附着.2017 年,中国科学院金属研究所成会明院士和任文才研究员团队<sup>[93]</sup>在 Au 衬底上通过 CVD 实现了高质量均匀单晶 WSe<sub>2</sub> 的超快生长,在 30 s 内获得毫米级单层单晶 WSe<sub>2</sub> (图 2(g)),生长速率达到 26  $\mu\text{m/s}$ ,比已报道的非金属衬底上二维 TMDCs 的生长速率快 2—3 个量级.DFT 计算表明,Au 衬底上 W 和 Se 在 WSe<sub>2</sub> 晶畴边缘的扩散与吸附势垒较低,且该过程为放热反应,从而促进了 WSe<sub>2</sub> 的超快生长.二维晶畴超快生长为低成本、大规模批量生产大尺寸单晶提供了行之有效的解决途径,为下一代新型材料功能器件应用奠定了基础.

## 2.2 单晶衬底制备

大量研究表明,通过单畴生长调控可以有效抑制形核位点并实现单畴超快生长.然而,二维单晶晶畴生长尺寸通常仅为微米到厘米量级,与规模应用所需的大尺寸米级二维单晶相比仍存在 2—3 个量级的差距.而通过控制单晶衬底上多个单晶晶畴协同取向生长,伴随晶畴尺寸变大实现边缘无缝拼接,是进一步扩大二维单晶尺寸的有效方式.其中,单晶衬底的选择和制备对大尺寸二维单晶生长至



关重要. 理论而言, 单晶衬底的尺寸将直接决定二维单晶的外延尺寸. 2014年, 韩国成均馆大学 Dongmok Whang 及其合作者<sup>[94]</sup>在 2 in 单晶 Si(110) 衬底上外延生长单晶 Ge(110) 作为缓冲层, 并以 Ge(110) 催化外延生长石墨烯单晶. 该研究发现, 外延生长的石墨烯单晶晶畴受 Ge(110) 晶格调制作用, 均沿 Ge(110) 表面的  $[\bar{1}10]$  方向单向排列, 从而实现多个石墨烯晶畴的无缝拼接, 首次实现了晶圆级单晶石墨烯薄膜制备.

Cu(111) 晶格与石墨烯晶格都具有  $C_3$  对称性, 且晶格失配度仅为 4%. 同时, 石墨烯在 Cu 上外延生长具备自限制特性<sup>[95]</sup>. 因此, 单晶 Cu(111) 表面被认为是外延生长单层单晶石墨烯的理想衬底. 然而, 目前市场上商用单晶 Cu(111) 箔片尺寸仅为厘米级, 且价格昂贵, 阻碍了大规模单晶石墨烯的生产制备. 如何获得大尺寸 Cu(111) 晶面外延衬底是石墨烯尺寸突破的关键. 2016年, 韩国成均馆大学 Young-Hee Lee 团队<sup>[96]</sup>利用磁控溅射法, 以单晶铜作为靶材在 2 in 单晶蓝宝石 (111) 平面上制备出 500 nm 厚的超平整单晶 Cu(111) 层 (图 3(a) 和 (b)). 2017年, 北京大学彭海琳课题组<sup>[97]</sup>在 4 in 的  $c$  面蓝宝石单晶衬底上实现 Cu(111) 外延层沉积, 并在其上实现无褶皱超平整石墨烯制备. 相较

于在蓝宝石衬底上沉积单晶 Cu(111), 将多晶铜箔转化为单晶铜箔是最直接高效的技术路线. 实验表明, 持续退火处理可以促使多晶晶界移动、晶粒长大, 降低体系能量. 通过控制特定晶粒发生“异常长大”现象, 使得周围多晶晶粒不断被“吞食”, 可以将多晶铜箔转变为单晶铜箔. 2015年, Young-Hee Lee 团队<sup>[98]</sup>通过重复退火和化学机械抛光过程制备出尺寸为 6 cm×3 cm 的单晶 Cu(111) 箔, 以其作为衬底生长石墨烯, 在紫外线照射下 98% 的石墨烯晶畴呈现单向排列, 并无缝拼接形成石墨烯单晶. 2017年, 北京大学刘开辉团队<sup>[55]</sup>发展了一种界面温度梯度驱动单核快速长大的方法 (图 3(c)), 控制铜箔尖端处低表面能的 Cu(111) 单核逐渐长大, 成功制备出半米长的单晶 Cu(111) 箔片 (图 3(d)), 带来了单晶铜箔尺寸的重大突破. 2018年, 韩国基础科学研究院 Ruoff 团队与合作者<sup>[99]</sup>报道了一种无接触退火技术, 利用商用多晶铜箔成功制备出 32 cm<sup>2</sup> 的单晶铜箔. 此金属箔片退火技术可以推广并制备出大面积 Pt(111), Ni(111) 以及 Pd(111) 等多种单晶金属箔片.

在材料科学中, 单晶铜按照不同的晶面指数可以划分为两类: 低指数晶面和高指数晶面. 其中, 低指数晶面仅有 Cu(001), Cu(011) 和 Cu(111) 三

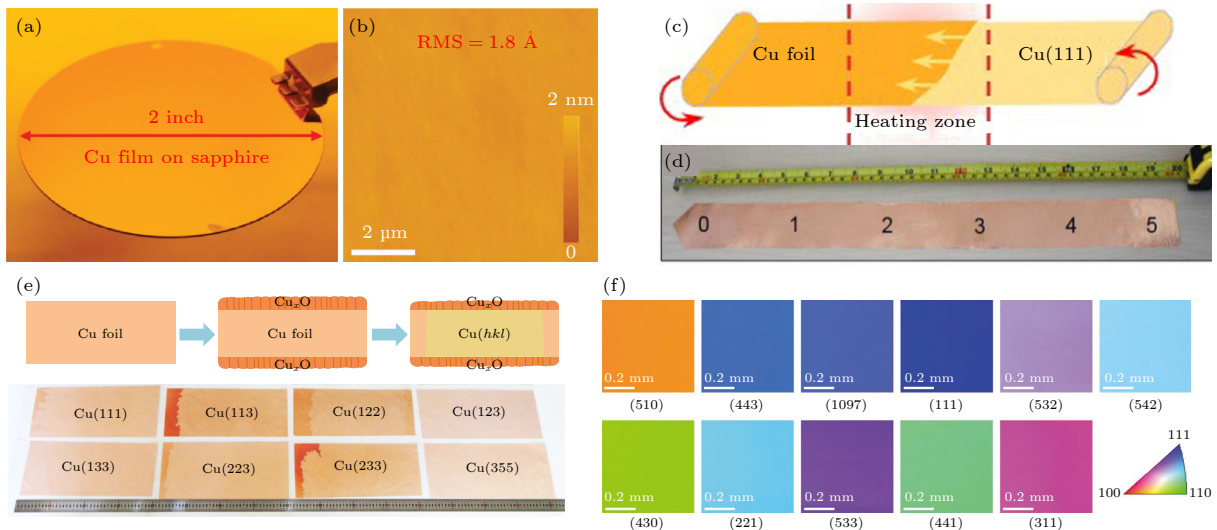


图 3 单晶衬底制备 (a) 2 in 蓝宝石衬底上沉积 Cu(111) 薄膜<sup>[96]</sup>; (b) Cu(111) 表面原子力显微镜图像<sup>[96]</sup>; (c) 温度梯度驱动单晶 Cu(111) 箔片实验设计图<sup>[55]</sup>; (d) 退火获得的 5 cm×50 cm 大尺寸单晶 Cu(111) 箔<sup>[55]</sup>; (e) 氧化层界面驱动 A4 纸尺寸高指数 Cu(hkl) 制备<sup>[100]</sup>; (f) 高指数单晶铜箔电子背散射衍射反极图<sup>[101]</sup>

Fig. 3. Preparation of single-crystal substrate: (a) A photograph of 2 in Cu(111) film on sapphire<sup>[96]</sup>; (b) atomic force microscopic image of Cu(111) film with noncontact mode<sup>[96]</sup>; (c) schematic illustration of experimental design for the continuous production of single-crystal Cu(111) foil with a hot temperature zone at the central area of the furnace tube<sup>[55]</sup>; (d) the obtained 5 cm×50 cm single-crystal Cu(111) foil<sup>[55]</sup>; (e) the preparation of high-index Cu(hkl) with typical size of 35 cm×21 cm driven by oxide layer<sup>[100]</sup>; (f) electron backscatter diffraction inverse pole figure maps of the as-prepared high-index single-crystal Cu foils<sup>[101]</sup>.

种, 而高指数晶面在理论上有限多种. 与较常见的低指数晶面铜箔相比, 高指数晶面铜箔中原子的复杂排列能够提供更为丰富的表面结构 (例如平台、台阶、扭折等), 为具备不同表面结构的二维单晶外延生长提供对称性匹配衬底, 可极大拓宽二维单晶通用制备技术渠道. 然而, 传统退火方法通常只能得到表面能最低的 Cu(111) 晶面, 高指数晶面结构在热力学及动力学上均不占优势, 其控制制备技术极具挑战性. 针对这一技术难题, 2020 年北京吴慕鸿等<sup>[100]</sup>通过在铜箔表面设计一层多晶氧化物  $\text{Cu}_x\text{O}$ , 使得晶畴“异常长大”过程由表面能驱动转化为界面能驱动, 大幅度提高高指数晶面的形核概率, 成功制备出 35 种晶面种类、A4 纸尺寸大小的高指数单晶铜箔库 (图 3(e)). 为保留高指数晶面“基因”, 该团队同时发展了一种高指数晶面的纵向复制技术, 为各类二维单晶通用制备技术提供关键衬底. 同年, 北京大学刘忠范院士团队<sup>[101]</sup>发展了一种应变工程晶粒“异常长大”技术, 以铜箔与载具之间的接触热应力和热应变诱导高指数晶面形核, 通过合理设计退火炉中的静态温度梯度驱动高指数晶粒长大, 将商用分米级多晶铜箔转化成一系列高指数晶面的单晶铜箔 (图 3(f)), 为二维材料取向外延提供了丰富的衬底.

### 2.3 多畴取向控制

二维材料晶畴与衬底之间存在范德华相互作用: 当两者间相互作用较弱时, 晶畴形核取向随机; 当两者间相互作用较强时, 受衬底表面晶格周期势调控, 晶畴形核取向趋于一致. 此外, 衬底表面的原子台阶、起伏等结构可以打破衬底表面对称性, 从而进一步实现晶畴取向控制. 因此, 对于不同对称结构的二维材料, 匹配具备合适表面结构的单晶衬底可以有效调控多畴取向, 进而无缝拼接合成大尺寸二维单晶. 考虑二维材料体系的完备性, 按照晶格对称性可以将二维材料分为中心反演对称型和中心反演非对称型两大类, 例如: 石墨烯的六边形晶格为中心反演对称, 而 hBN 晶格中 B 和 N 原子交替排列为中心反演非对称结构. 理论上, 这两种材料体系的单晶制备方法可以扩展到其他具备相同对称结构的二维材料, 有望发展出一套完备二维单晶材料体系的通用制备方法.

如前所述, 利用 Cu(111) 衬底表面晶格中心反演对称结构可以有效调控石墨烯晶畴取向, 使得衬

底上数万个石墨烯小晶畴同向排列且与 Cu(111) 衬底具有相同的晶格取向, 各个小晶畴长大后无缝拼接, 最终可实现长达 0.5 m 的单晶石墨烯 (图 4(a))<sup>[55]</sup>. 基于这种晶格对称性匹配的方法, 还可以利用其他金属单晶衬底的晶格对称性, 如 Pt(111), Ir(111), Ru(0001), Ge(110) 等外延生长单晶石墨烯薄膜<sup>[102]</sup>; 甚至可以在 hBN 薄片上生长  $\text{MoS}_2$ , 使得超过 90% 的  $\text{MoS}_2$  晶畴单向排列<sup>[103]</sup>.

与石墨烯的中心对称结构不同, hBN 晶格中 B 和 N 原子交替排列, 具备非中心对称结构. 在中心对称表面, 例如 Cu(111) 上外延生长 hBN 时,  $0^\circ$  与  $180^\circ$  两种取向的 hBN 形核生长能量简并, 因此会以相同的概率出现在衬底上. 伴随晶畴不断长大, 两种取向的 hBN 相互拼接, 形成孪晶晶界<sup>[104]</sup>, 无法保证大尺寸单晶制备. 这也正是非中心对称二维 hBN 单晶制备进程长期滞后于中心对称石墨烯单晶的关键核心难题之一. 为解决这一难题, 领域内众多科学家做出了诸多尝试. 2016 年, 南京航空航天大学郭万林院士团队<sup>[105]</sup>利用高指数晶面的低对称性, 成功在 Cu(102) 和 Cu(103) 晶面上制备出单一取向的 hBN 单晶晶畴. 理论计算表明, Cu(102) 及 Cu(103) 晶面的低对称性会导致 hBN 晶畴仅在单一取向上具备一个能量最小值, 从而实现 hBN 取向的有效调控. 2019 年, 北京大学王理等<sup>[58]</sup>利用中心反演对称性破缺的 Cu(110) 小角度倾斜面上独特的 Cu(211) 原子台阶, 打破  $0^\circ$  与  $180^\circ$  两种取向 hBN 晶畴的能量简并 (图 4(b)), 从而实现取向单一的晶畴生长无缝拼接 (图 4(c)), 首次实现了分米级二维 hBN 单晶的外延制备. 2020 年, 中国台湾科学家 Chen 等<sup>[106]</sup>在 Cu(111) 衬底上通过构造台阶, 打破衬底表面的高对称性, 实现 hBN 在台阶上单一取向控制, 成功外延生长获得晶圆级 hBN 单晶. 通过人为构造台阶打破衬底表面对称性的方法已经发展成为一种通用、可扩展的非中心对称二维单晶制备技术<sup>[107]</sup>. 2020 年, 北京大学张艳锋教授及其合作者<sup>[108]</sup>开发了一种熔融-固化法将商业多晶 Au 箔转化为厘米级 Au(111) 单晶箔片, 并利用 Au(111) 晶面上  $\langle 110 \rangle$  台阶诱导  $\text{MoS}_2$  晶畴沿台阶边缘定向生长 (图 4(e)), 最终无缝拼接得到厘米级  $\text{MoS}_2$  单晶薄膜.

除了常用的金属衬底之外, 直接在绝缘衬底上进行生长是二维材料推向未来电子器件应用的关键. 然而, 长期以来, 在绝缘衬底上外延生长 TMDCs



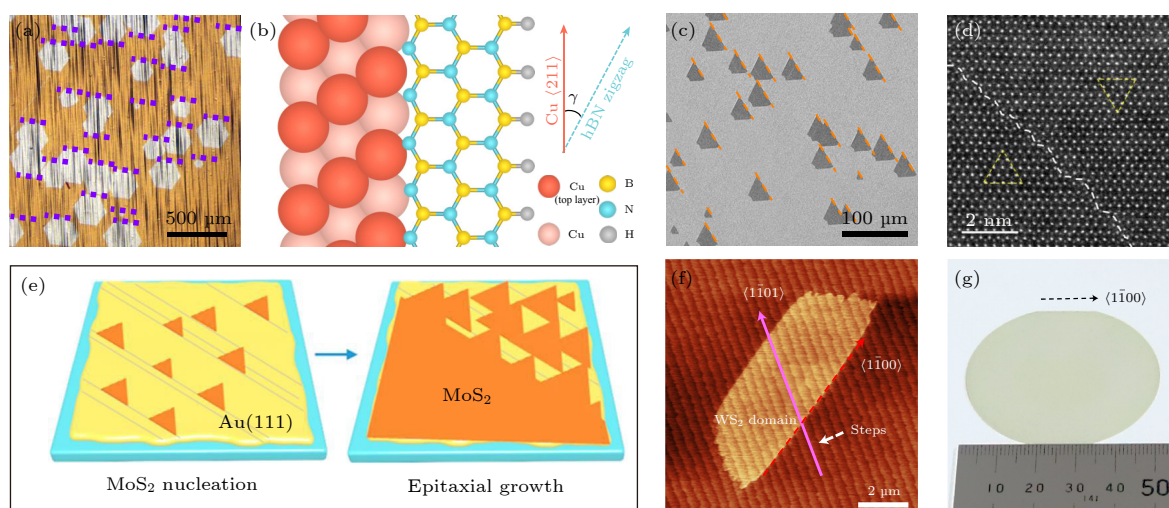


图 4 二维单晶多畴取向控制 (a) Cu(111) 上单晶石墨烯晶畴取向排列<sup>[55]</sup>; (b) Cu(110) 表面  $\langle 211 \rangle$  方向原子台阶只倾向与 hBN 的 N 原子进行结合<sup>[58]</sup>; (c) Cu(110) 衬底上 hBN 晶畴单一取向排列<sup>[58]</sup>; (d) 在蓝宝石衬底上单层 MoS<sub>2</sub> 晶畴拼接的高分辨透射电子显微镜图像<sup>[109]</sup>; (e) Au(111) 衬底上台阶诱导 MoS<sub>2</sub> 形核以及外延取向控制示意图<sup>[108]</sup>; (f) WS<sub>2</sub> 晶畴沿 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  台阶方向形核生长的原子力显微镜结果<sup>[60]</sup>; (g) 2 in 蓝宝石衬底上全覆盖单层 WS<sub>2</sub> 照片<sup>[60]</sup>

Fig. 4. Alignment control of 2D single-crystal domains: (a) Optical image of unidirectionally aligned graphene domains grown on Cu(111)<sup>[55]</sup>; (b) Cu  $\langle 211 \rangle$  atomic steps tend to connect with the N atom of hBN<sup>[58]</sup>; (c) scanning electron microscopic image of as-grown aligned hBN domains on the Cu(110) substrate<sup>[58]</sup>; (d) high-resolution transmission electron microscopic image of the stitched domain boundary in monolayer MoS<sub>2</sub> on sapphire substrate<sup>[109]</sup>; (e) schematic illustration of MoS<sub>2</sub> nucleation and epitaxial growth process on Au(111) substrate<sup>[108]</sup>; (f) WS<sub>2</sub> domain grown along the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  steps<sup>[60]</sup>; (g) photograph of the full-coverage WS<sub>2</sub> monolayer on a 2 in sapphire substrate<sup>[60]</sup>.

并不能消除反平行晶畴, 导致孪晶晶界出现, 从而形成多晶薄膜 (图 4(d))<sup>[109,110]</sup>. 2021 年, 南京大学王欣然教授及其合作者<sup>[59]</sup>通过在 *c* 面蓝宝石衬底上设计斜切角  $\alpha_M \approx 0^\circ$ ,  $\alpha_A \neq 0^\circ$ , 构造原子级台阶打破反平行 MoS<sub>2</sub> 晶畴形核能量简并性, 成功外延制备出 2 in 单层 MoS<sub>2</sub> 单晶薄膜. 同年, 韩国成均馆大学 Choi 等<sup>[111]</sup>通过固化液态金构造原子锯齿型衬底表面, 使得三角形 TMDCs 晶畴在各向异性吸附能的作用下单向外延生长, 制备出 WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> 等多种厘米级单层单晶薄膜. 近期, 研究人员提出二维材料与绝缘衬底面内范德华作用和台阶相互作用的“双耦合协同调控”全新生长机理, 利用 WS<sub>2</sub> 和蓝宝石衬底间的范德华耦合作用将 WS<sub>2</sub> 晶畴的优势取向限制为  $0^\circ$  和  $180^\circ$ , 再通过 WS<sub>2</sub> 和蓝宝石台阶之间的相互作用打破两个取向能量的简并性, 使 WS<sub>2</sub> 晶畴只保留一个优势取向 (图 4(f)), 成功在 *a* 面蓝宝石衬底上实现 2 in 单晶 WS<sub>2</sub> 的制备 (图 4(g))<sup>[60]</sup>. 基于该生长机理, 在 *a* 面蓝宝石衬底上同时实现了单晶 MoS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> 和 MoSe<sub>2</sub> 的外延生长, 为在绝缘衬底上生长二维单晶提供了一种通用技术, 促进了二维半导体在电子和光电子器件的高端应用<sup>[60]</sup>.

与固态衬底表面和二维材料之间的耦合作用调控晶畴取向不同, 液态衬底表面与二维材料之间相互作用较弱, 多核晶畴之间通过相互作用进行“自对准”排布, 同样能够实现晶畴取向的有效调控. 中国科学院化学研究所刘云圻院士团队<sup>[49]</sup>用 CVD 法在液态铜衬底上生长石墨烯, 石墨烯成核密度较小且分布均匀, 六边形晶畴通过“自对准”形成紧凑有序的排布结构, 成功实现大尺寸 (10000  $\mu\text{m}^2$ ) 单层连续石墨烯单晶薄膜<sup>[49]</sup>. 目前, 人们对液态铜上“自对准”石墨烯生长机理进行了系统研究<sup>[112,113]</sup>; 但在液态金属衬底上实现其他二维材料“自对准”生长制备则具备一定挑战. 2018 年, 韩国科学家 Lee 等<sup>[114]</sup>在熔融 Au 衬底上 CVD 生长出圆形 hBN 晶畴, 随后利用相邻 hBN 晶畴边缘的 B 和 N 原子之间存在的静电相互作用, 使得各晶畴“自对准”旋转到同一方向并无缝拼接, 首次成功制备出晶圆级单晶 hBN 单层膜, 为新型二维材料晶圆级制备提供了一种新策略.

### 3 总结与展望

本文梳理和总结了 CVD 法控制制备大尺寸



二维单晶领域的主要研究进展,提出了表界面调控米级二维单晶原子制造的3个关键调控方向:1)单畴生长调控,通过控制二维材料的形核密度,结合生长动力学及热力学过程提高单核生长速率,快速制备大尺寸单晶晶畴;2)单晶衬底制备,通过构建多种晶面结构的大尺寸单晶衬底,为各类二维材料大面积外延生长提供丰富衬底;3)多畴取向控制,通过二维材料及外延衬底的对称性匹配,控制多畴单一取向成核生长,进而无缝拼接形成超大尺寸二维单晶薄膜.目前,基于该表界面调控研究思路,已成功制备出了米级单晶石墨烯、分米级单晶hBN、晶圆级单晶TMDCs等二维单晶薄膜.未来预期通过匹配二维单晶制备专用设备开发及大规模生产流程,有望实现高质量二维单晶工业化应用.此外,利用二维材料的层间耦合作用,可将单层二维单晶薄膜作为衬底在其上进一步外延其他类型二维单晶,从而构建叠层二维单晶结构和具备定制晶格构型的垂直异质结构,为全二维电子器件应用奠定基础.

## 参考文献

- [1] Keyes R W 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 2701
- [2] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [3] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *Nature* **490** 192
- [4] Desai S B, Madhupathy S R, Sachid A B, Llinas J P, Wang Q X, Ahn G H, Pitner G, Kim M J, Bokor J, Hu C M, Wong H S P, Javey A 2016 *Science* **354** 99
- [5] Li M Y, Su S K, Wong H S P, Li L J 2019 *Nature* **567** 169
- [6] Banszerus L, Schmitz M, Engels S, Dauber J, Oellers M, Haupt F, Watanabe K, Taniguchi T, Beschoten B, Stampfer C 2015 *Sci. Adv.* **1** 1500222
- [7] Kang K, Xie S, Huang L, Han Y, Huang P Y, Mak K F, Kim C J, Muller D, Park J 2015 *Nature* **520** 656
- [8] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 *Science* **353** aac9439
- [9] Hong H, Liu C, Cao T, Jin C, Wang S, Wang F, Liu K 2017 *Adv. Mater. Interfaces* **4** 1601054
- [10] Liu C, Hong H, Wang Q, Liu P, Zuo Y, Liang J, Cheng Y, Zhou X, Wang J, Zhao Y, Xiong J, Xiang B, Zhang J, Liu K 2019 *Nanoscale* **11** 17195
- [11] 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
- [12] Wang F, Zhang Y, Tian C, Girit C, Zettl A, Crommie M, Shen Y R 2008 *Science* **320** 206
- [13] Carvalho A, Wang M, Zhu X, Rodin A S, Su H, Castro Neto A H 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16061
- [14] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033
- [15] Liu B, Ma Y, Zhang A, Chen L, Abbas A N, Liu Y, Shen C, Wan H, Zhou C 2016 *ACS Nano* **10** 5153
- [16] Li L, Han W, Pi L, Niu P, Han J, Wang C, Su B, Li H, Xiong J, Bando Y, Zhai T 2019 *InfoMat* **1** 54
- [17] 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
- [18] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 *Nat. Mater.* **3** 404
- [19] Xu M, Liang T, Shi M, Chen H 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766
- [20] Gong C, Li L, Li Z, Ji H, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [21] 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
- [22] Jiang S, Li L, Wang Z, Mak K F, Shan J 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 549
- [23] Huang B, Clark G, Klein D R, MacNeill D, Navarro-Moratalla E, Seyler K L, Wilson N, McGuire M A, Cobden D H, Xiao D, Yao W, Jarillo-Herrero P, Xu X 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 544
- [24] Gibertini M, Koperski M, Morpurgo A F, Novoselov K S 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 408
- [25] Wen Y, Liu Z, Zhang Y, Xia C, Zhai B, Zhang X, Zhai G, Shen C, He P, Cheng R, Yin L, Yao Y, Getaye Sendeku M, Wang Z, Ye X, Liu C, Jiang C, Shan C, Long Y, He J 2020 *Nano Lett.* **20** 3130
- [26] Bonilla M, Kolekar S, Ma Y, Diaz H C, Kalappattil V, Das R, Eggers T, Gutierrez H R, Phan M H, Batzill M 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 289
- [27] Yang H, Heo J, Park S, Song H J, Seo D H, Byun K E, Kim P, Yoo I, Chung H J, Kim K 2012 *Science* **336** 1140
- [28] Goossens S, Navickaite G, Monasterio C, Gupta S, Piqueras J J, Pérez R, Burwell G, Nikitskiy I, Lasanta T, Galán T, Puma E, Centeno A, Pesquera A, Zurutuza A, Konstantatos G, Koppens F 2017 *Nat. Photonics* **11** 366
- [29] Sun L, Zhang Y, Han G, Hwang G, Jiang J, Joo B, Watanabe K, Taniguchi T, Kim Y M, Yu W J, Kong B S, Zhao R, Yang H 2019 *Nat. Commun.* **10** 3161
- [30] Xia F, Wang H, Xiao D, Dubey M, Ramasubramanian A 2014 *Nat. Photonics* **8** 899
- [31] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [32] Li C, Cao Q, Wang F, Xiao Y, Li Y, Delaunay J J, Zhu H 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 4981
- [33] Zuo Y, Yu W, Liu C, Cheng X, Qiao R, Liang J, Zhou X, Wang J, Wu M, Zhao Y, Gao P, Wu S, Sun Z, Liu K, Bai X, Liu Z 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 987
- [34] Stockbarger D C 1936 *Rev. Sci. Instrum.* **7** 133
- [35] Czocebralski J 1918 *Z. Phys. Chem.* **92** 219
- [36] 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
- [37] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [38] Huang Y, Sutter E, Shi N N, Zheng J, Yang T, Englund D, Gao H J, Sutter P 2015 *ACS Nano* **9** 10612
- [39] Cai X, Luo Y, Liu B, Cheng H M 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 6224
- [40] Yi M, Shen Z 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 11700
- [41] Huang Y, Pan Y H, Yang R, Bao L H, Meng L, Luo H L, Cai Y Q, Liu G D, Zhao W J, Zhou Z, Wu L M, Zhu Z L, Huang M, Liu L W, Liu L, Cheng P, Wu K H, Tian S B, Gu C Z, Shi Y G, Guo Y F, Cheng Z G, Hu J P, Zhao L, Yang G H, Sutter E, Sutter P, Wang Y L, Ji W, Zhou X J, Gao H J 2020 *Nat. Commun.* **11** 2453

- [42] Halim U, Zheng C R, Chen Y, Lin Z, Jiang S, Cheng R, Huang Y, Duan X 2013 *Nat. Commun.* **4** 2213
- [43] Coleman J N 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 14
- [44] Cui X, Zhang C, Hao R, Hou Y 2011 *Nanoscale* **3** 2118
- [45] Ciesielski A, Samori P 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 381
- [46] Zhang C, Tan J, Pan Y, Cai X, Zou X, Cheng H M, Liu B 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 324
- [47] Hao Y F, Bharathi M S, Wang L, Liu Y Y, Chen H, Nie S, Wang X H, Chou H, Tan C, Fallahzad B, Ramanarayan H, Magnuson C W, Tutuc E, Yakobson B I, McCarty K F, Zhang Y W, Kim P, Hone J, Colombo L, Ruoff R S 2013 *Science* **342** 720
- [48] Yan K, Fu L, Peng H, Liu Z 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 2263
- [49] Geng D, Wu B, Guo Y, Huang L, Xue Y, Chen J, Yu G, Jiang L, Hu W, Liu Y 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 7992
- [50] Yan Z, Lin J, Peng Z, Sun Z, Zhu Y, Li L, Xiang C, Samuel E L, Kittrell C, Tour J M 2012 *ACS Nano* **6** 9110
- [51] Reina A, Jia X, Ho J, Nezhich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J 2009 *Nano Lett.* **9** 30
- [52] Li E, Wang D, Fan P, Zhang R, Zhang Y Y, Li G, Mao J, Wang Y, Lin X, Du S, Gao H J 2018 *Nano Res.* **11** 5858
- [53] Chen M W, Ovchinnikov D, Lazar S, Pizzochero M, Whitwick M B, Surrente A, Baranowski M, Sanchez O L, Gillet P, Plochocka P, Yazyev O V, Kis A 2017 *ACS Nano* **11** 6355
- [54] Nakhaie S, Wofford J M, Schumann T, Jahn U, Ramsteiner M, Hanke M, Lopes J M J, Riechert H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 213108
- [55] Xu X, Zhang Z, Dong J, Yi D, Niu J, Wu M, Lin L, Yin R, Li M, Zhou J, Wang S, Sun J, Duan X, Gao P, Jiang Y, Wu X, Peng H, Ruoff R S, Liu Z, Yu D, Wang E, Ding F, Liu K 2017 *Sci. Bull.* **62** 1074
- [56] Liu C, Xu X, Qiu L, Wu M, Qiao R, Wang L, Wang J, Niu J, Liang J, Zhou X, Zhang Z, Peng M, Gao P, Wang W, Bai X, Ma D, Jiang Y, Wu X, Yu D, Wang E, Xiong J, Ding F, Liu K 2019 *Nat. Chem.* **11** 730
- [57] Zhang Z, Qi J, Zhao M, Shang N, Cheng Y, Qiao R, Zhang Z, Ding M, Li X, Liu K, Xu X, Liu K, Liu C, Wu M 2020 *Chinese Phys. Lett.* **37** 108101
- [58] Wang L, Xu X, Zhang L, Qiao R, Wu M, Wang Z, Zhang S, Liang J, Zhang Z, Zhang Z, Chen W, Xie X, Zong J, Shan Y, Guo Y, Willinger M, Wu H, Li Q, Wang W, Gao P, Wu S, Zhang Y, Jiang Y, Yu D, Wang E, Bai X, Wang Z J, Ding F, Liu K 2019 *Nature* **570** 91
- [59] Li T, Guo W, Ma L, Li W, Yu Z, Han Z, Gao S, Liu L, Fan D, Wang Z, Yang Y, Lin W, Luo Z, Chen X, Dai N, Tu X, Pan D, Yao Y, Wang P, Nie Y, Wang J, Shi Y, Wang X 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 1201
- [60] Wang J, Xu X, Cheng T, Gu L, Qiao R, Liang Z, Ding D, Hong H, Zheng P, Zhang Z, Zhang Z, Zhang S, Cui G, Chang C, Huang C, Qi J, Liang J, Liu C, Zuo Y, Xue G, Fang X, Tian J, Wu M, Guo Y, Yao Z, Jiao Q, Liu L, Gao P, Li Q, Yang R, Zhang G, Tang Z, Yu D, Wang E, Lu J, Zhao Y, Wu S, Ding F, Liu K 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 33
- [61] Yu Q, Jauregui L A, Wu W, Colby R, Tian J, Su Z, Cao H, Liu Z, Pandey D, Wei D, Chung T F, Peng P, Guisinger N P, Stach E A, Bao J, Pei S S, Chen Y P 2011 *Nat. Mater.* **10** 443
- [62] Huang P Y, Ruiz-Vargas C S, van der Zande A M, Whitney W S, Levendorf M P, Kevek J W, Garg S, Alden J S, Hustedt C J, Zhu Y, Park J, McEuen P L, Muller D A 2011 *Nature* **469** 389
- [63] Ruiz-Vargas C S, Zhuang H L, Huang P Y, van der Zande A M, Garg S, McEuen P L, Muller D A, Hennig R G, Park J 2011 *Nano Lett.* **11** 2259
- [64] Hammer B, Norskov J K 1995 *Nature* **376** 238
- [65] Chen H, Zhu W, Zhang Z 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 186101
- [66] Gao J, Yip J, Zhao J, Yakobson B I, Ding F 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 5009
- [67] Han G H, Gunes F, Bae J J, Kim E S, Chae S J, Shin H J, Choi J Y, Pribat D, Lee Y H 2011 *Nano Lett.* **11** 4144
- [68] Wang H, Wang G, Bao P, Yang S, Zhu W, Xie X, Zhang W J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 3627
- [69] Li X, Magnuson C W, Venugopal A, Tromp R M, Hannon J B, Vogel E M, Colombo L, Ruoff R S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 2816
- [70] Ding G, Zhu Y, Wang S, Gong Q, Sun L, Wu T, Xie X, Jiang M 2013 *Carbon* **53** 321
- [71] Zeng M, Tan L, Wang J, Chen L, Rüttmelli M H, Fu L 2014 *Chem. Mater.* **26** 3637
- [72] Zang X, Zhou Q, Chang J, Teh K S, Wei M, Zettl A, Lin L 2017 *Adv. Mater. Interfaces* **4** 1600783
- [73] Zhou H, Yu W J, Liu L, Cheng R, Chen Y, Huang X, Liu Y, Wang Y, Huang Y, Duan X 2013 *Nat. Commun.* **4** 2096
- [74] Gan L, Luo Z 2013 *ACS Nano* **7** 9480
- [75] Guo W, Jing F, Xiao J, Zhou C, Lin Y, Wang S 2016 *Adv. Mater.* **28** 3152
- [76] Lin L, Li J, Ren H, Koh A L, Kang N, Peng H, Xu H Q, Liu Z 2016 *ACS Nano* **10** 2922
- [77] Wang H, Xue X, Jiang Q, Wang Y, Geng D, Cai L, Wang L, Xu Z, Yu G 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 11004
- [78] Zhu J, Xu H, Zou G, Zhang W, Chai R, Choi J, Wu J, Liu H, Shen G, Fan H 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 5392
- [79] Kim H, Ovchinnikov D, Deiana D, Unuchek D, Kis A 2017 *Nano Lett.* **17** 5056
- [80] Chen W, Zhao J, Zhang J, Gu L, Yang Z, Li X, Yu H, Zhu X, Yang R, Shi D, Lin X, Guo J, Bai X, Zhang G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 15632
- [81] Chen J, Tang W, Tian B, Liu B, Zhao X, Liu Y, Ren T, Liu W, Geng D, Jeong H Y, Shin H S, Zhou W, Loh K P 2016 *Adv. Sci.* **3** 1500033
- [82] Wu T, Zhang X, Yuan Q, Xue J, Lu G, Liu Z, Wang H, Wang H, Ding F, Yu Q, Xie X, Jiang M 2016 *Nat. Mater.* **15** 43
- [83] Vlasiouk I V, Stehle Y, Pudasaini P R, Unocic R R, Rack P D, Baddorf A P, Ivanov I N, Lavrik N V, List F, Gupta N, Bets K V, Yakobson B I, Smirnov S N 2018 *Nat. Mater.* **17** 318
- [84] Xu X, Zhang Z, Qiu L, Zhuang J, Zhang L, Wang H, Liao C, Song H, Qiao R, Gao P, Hu Z, Liao L, Liao Z, Yu D, Wang E, Ding F, Peng H, Liu K 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 930
- [85] Chung J W, Dai Z R, Ohuchi F S 1998 *J. Cryst. Growth* **186** 137
- [86] Cum H, Macha M, Kim H, Liu K, Zhao Y, LaGrange T, Kis A, Radenovic A 2019 *Nano Res.* **12** 2646
- [87] Eichfeld S M, Hossain L, Lin Y C, Piasecki A F, Kupp B, Birdwell A G, Burke R A, Lu N, Peng X, Li J, Azcatl A, McDonnell S, Wallace R M, Kim M J, Mayer T S, Redwing J M, Robinson J A 2015 *ACS Nano* **9** 2080
- [88] Ishihara S, Hibino Y, Sawamoto N, Machida H, Wakabayashi H, Ogura A 2018 *MRS Adv.* **3** 379
- [89] Eichfeld S M, Hossain L, Lin Y C, Piasecki A F, Kupp B, Birdwell A G, Burke R A, Lu N, Peng X, Li J, Azcatl A, McDonnell S, Wallace R M, Kim M J, Mayer T S, Redwing

- J M, Robinson J A 2015 *ACS Nano* **9** 2080
- [90] Shu H, Chen X, Tao X, Ding F 2012 *ACS Nano* **6** 3243
- [91] Ma T, Ren W, Zhang X, Liu Z, Gao Y, Yin L C, Ma X L, Ding F, Cheng H M 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 20386
- [92] Patera L L, Bianchini F, Africh C, Dri C, Soldano G, Mariscal M M, Peressi M, Comelli G 2018 *Science* **359** 1243
- [93] Gao Y, Hong Y L, Yin L C, Wu Z, Yang Z, Chen M L, Liu Z, Ma T, Sun D M, Ni Z, Ma X L, Cheng H M, Ren W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700990
- [94] Lee J H, Lee E K, Joo W J, Jang Y, Kim B S, Lim J Y, Choi S H, Ahn S J, Ahn J R, Park M H, Yang C W, Choi B L, Hwang S W, Whang D 2014 *Science* **344** 286
- [95] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [96] Nguyen V L, Perello D J, Lee S, Nai C T, Shin B G, Kim J G, Park H Y, Jeong H Y, Zhao J, Vu Q A, Lee S H, Loh K P, Jeong S Y, Lee Y H 2016 *Adv. Mater.* **28** 8177
- [97] Deng B, Pang Z, Chen S, Li X, Meng C, Li J, Liu M, Wu J, Qi Y, Dang W, Yang H, Zhang Y, Zhang J, Kang N, Xu H, Fu Q, Qiu X, Gao P, Wei Y, Liu Z, Peng H L 2017 *ACS Nano* **11** 12337
- [98] Nguyen V L, Shin B G, Duong D L, Kim S T, Perello D, Lim Y J, Yuan Q H, Ding F, Jeong H Y, Shin H S, Lee S M, Chae S H, Vu Q A, Lee S H, Lee Y H 2015 *Adv. Mater.* **27** 1376
- [99] Jin S, Huang M, Kwon Y, Zhang L, Li B W, Oh S, Dong J, Luo D, Biswal M, Cunnning B V, Bakharev P V, Moon I, Yoo W J, Camacho-Mojica D C, Kim Y J, Lee S H, Wang B, Seong W K, Saxena M, Ding F, Shin H J, Ruoff R S 2018 *Science* **362** 1021
- [100] Wu M, Zhang Z, Xu X, Zhang Z, Duan Y, Dong J, Qiao R, You S, Wang L, Qi J, Zou D, Shang N, Yang Y, Li H, Zhu L, Sun J, Yu H, Gao P, Bai X, Jiang Y, Wang Z J, Ding F, Yu D, Wang E, Liu K 2020 *Nature* **581** 406
- [101] Li Y, Sun L, Chang Z, Liu H, Wang Y, Liang Y, Chen B, Ding Q, Zhao Z, Wang R, Wei Y, Peng H, Lin L, Liu Z 2020 *Adv. Mater.* **32** 2002034
- [102] Zhang J, Lin L, Jia K, Sun L, Peng H, Liu Z 2020 *Adv. Mater.* **32** 1903266
- [103] Fu D, Zhao X, Zhang Y Y, Li L, Xu H, Jang A R, Yoon S I, Song P, Poh S M, Ren T, Ding Z, Fu W, Shin T J, Shin H S, Pantelides S T, Zhou W, Loh K P 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 9392
- [104] Song X, Gao J, Nie Y, Gao T, Sun J, Ma D, Li Q, Chen Y, Jin C, Bachmatiuk A, Rüttmeli M H, Ding F, Zhang Y, Liu Z 2015 *Nano Res.* **8** 3164
- [105] Li J, Li Y, Yin J, Ren X, Liu X, Jin C, Guo W 2016 *Small* **12** 3645
- [106] Chen T A, Chuu C P, Tseng C C, Wen C K, Wong H P, Pan S, Li R, Chao T A, Chueh W C, Zhang Y, Fu Q, Yakobson B I, Chang W H, Li L J 2020 *Nature* **579** 219
- [107] Chen L, Liu B, Ge M, Ma Y, Abbas A N, Zhou C 2015 *ACS Nano* **9** 8368
- [108] Yang P, Zhang S, Pan S, Tang B, Liang Y, Zhao X, Zhang Z, Shi J, Huan Y, Shi Y, Pennycook S J, Ren Z, Zhang G, Chen Q, Zou X, Liu Z, Zhang Y 2020 *ACS Nano* **14** 5036
- [109] Yu H, Liao M, Zhao W, Liu G, Zhou X J, Wei Z, Xu X, Liu K, Hu Z, Deng K, Zhou S, Shi J A, Gu L, Shen C, Zhang T, Du L, Xie L, Zhu J, Chen W, Yang R, Shi D, Zhang G 2017 *ACS Nano* **11** 12001
- [110] Wang Q, Li N, Tang J, Zhu J, Zhang Q, Jia Q, Lu Y, Wei Z, Yu H, Zhao Y, Guo Y, Gu L, Sun G, Yang W, Yang R, Shi D, Zhang G 2020 *Nano Lett.* **20** 7193
- [111] Choi S H, Kim H J, Song B, Kim Y I, Han G, Nguyen H T T, Ko H, Boandoh S, Choi J H, Oh C S, Cho H J, Jin J W, Won Y S, Lee B H, Yun S J, Shin B G, Jeong H Y, Kim Y M, Han Y K, Lee Y H, Kim S M, Kim K K 2021 *Adv. Mater.* **33** 2006601
- [112] Xue X, Xu Q, Wang H, Liu S, Jiang Q, Yu Z, Zhou X, Ma T, Wang L, Yu G 2019 *Chem. Mater.* **31** 1231
- [113] Zeng M, Wang L, Liu J, Zhang T, Xue H, Xiao Y, Qin Z, Fu L 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 7812
- [114] Lee J S, Choi S H, Yun S J, Kim Y I, Boandoh S, Park J H, Shin B G, Ko H, Lee S H, Kim Y M, Lee Y H, Kim K K, Kim S M 2018 *Science* **362** 817



## SPECIAL TOPIC—Scalable production of two-dimensional materials

**Atomic-scale manufacture of metre-sized two-dimensional single crystals by interfacial modulation\***Liu Tian-Yao<sup>1)</sup> Liu Can<sup>1)†</sup> Liu Kai-Hui<sup>1)2)‡</sup><sup>1)</sup> (*School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)<sup>2)</sup> (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 510670, China*)

( Received 27 December 2021; revised manuscript received 22 January 2022 )

**Abstract**

With the shrinkage of the chip feature size, the short-channel effect becomes more and more predominate. The development of new quantum materials for high-performance devices has become imperative for the current technological development. Two-dimensional (2D) materials, due to their excellent physical and chemical properties, are thought to be the promising candidate of quantum materials for achieving the high-end electronic and optoelectronic devices. Like the development of silicon-based chips, the wafer-scale device applications of 2D materials must be based on the fabrication of high-quality, large-size 2D single crystals. However, the existing manufacturing techniques of the well-studied bulk single crystals cannot be fully applied to the fabrication of 2D single crystals due to the interfacial characteristics of 2D materials. So far, single crystals of metre-sized graphene, decimetre-sized hBN and wafer-sized TMDCs have been successfully prepared by chemical vapor deposition, but the sizes of other 2D single crystals are still very limited and not in the same league as conventional semiconductor materials. Therefore, it is urgent to develop an effective preparation strategy for the manufacture of various 2D single crystals. In this review, we mainly overview the fabrication techniques for the meter-scale growth of 2D single crystals, and propose three key modulation aspects in the atomic-scale manufacture, i.e. the growth modulation of 2D single nucleus, the preparation of single-crystal substrates, and the alignment control of 2D single-crystal domains, in order to provide a universal method of fabricating the large-size 2D single crystals. Finally, the prospect of chip devices based on these high-quality large-size novel 2D single crystals is discussed, thereby paving the way for the future industrial applications of electronics and optoelectronics.

**Keywords:** two-dimensional materials, interfacial modulation, epitaxial growth, alignment control**PACS:** 81.15.-z, 68.35.Md, 68.55.A-, 62.23.Kn**DOI:** 10.7498/aps.71.20212399

\* Project supported by the Key R&D Program of Guangdong Province (Grant Nos. 2019B010931001, 2020B010189001, 2018B030327001), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51991342, 52025023, 52021006, 11888101, 92163206, 52172035, 12104018), the Beijing Natural Science Foundation (Grant No. JQ19004) and the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB33000000).

† Corresponding author. E-mail: [canliu@pku.edu.cn](mailto:canliu@pku.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [khliu@pku.edu.cn](mailto:khliu@pku.edu.cn)



## 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<sup>1)2)</sup> 陈岚<sup>1)2)3)†</sup> 吴克辉<sup>1)2)3)‡</sup>

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<sup>[1]</sup>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<sup>[2]</sup>, 分数量子霍尔效应<sup>[3,4]</sup>, 双层转角超导<sup>[5]</sup>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<sup>[6]</sup>、锗烯<sup>[7]</sup>、锡烯<sup>[8]</sup>以及不同主族的铈烯<sup>[9]</sup>、黑磷<sup>[10]</sup>、锑烯<sup>[11]</sup>、硼烯<sup>[12,13]</sup>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<sup>[14]</sup>、自旋器件<sup>[15]</sup>、生物传感<sup>[16]</sup>、光电器件<sup>[17]</sup>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<sup>[1]</sup>和黑磷<sup>[10]</sup>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<sup>[18]</sup>, 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



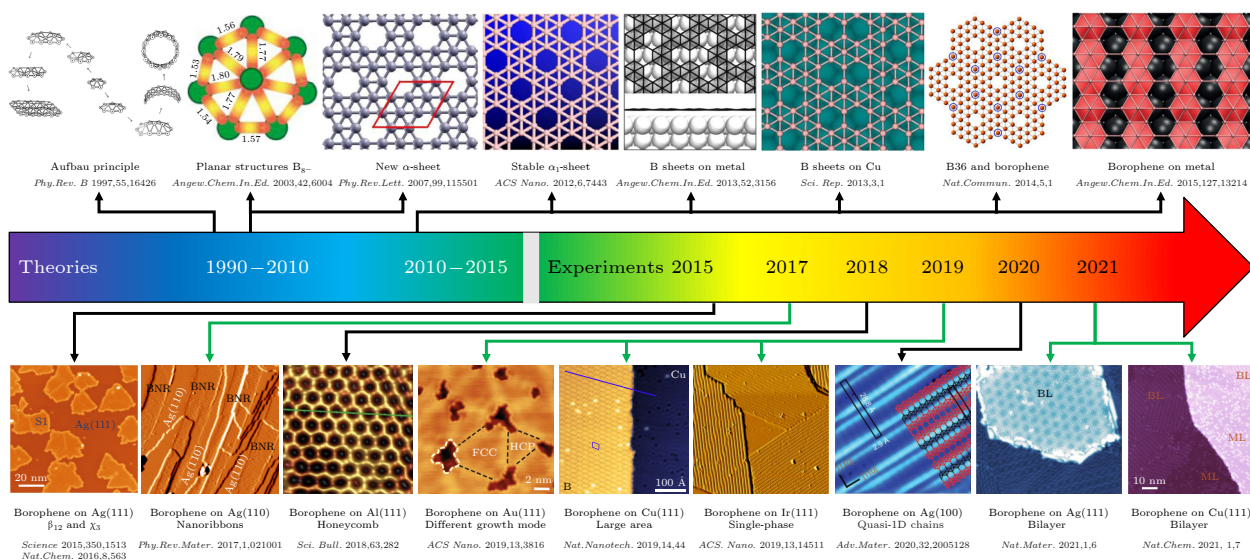


图 1 硼烯理论预测和实验制备的研究进展

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.

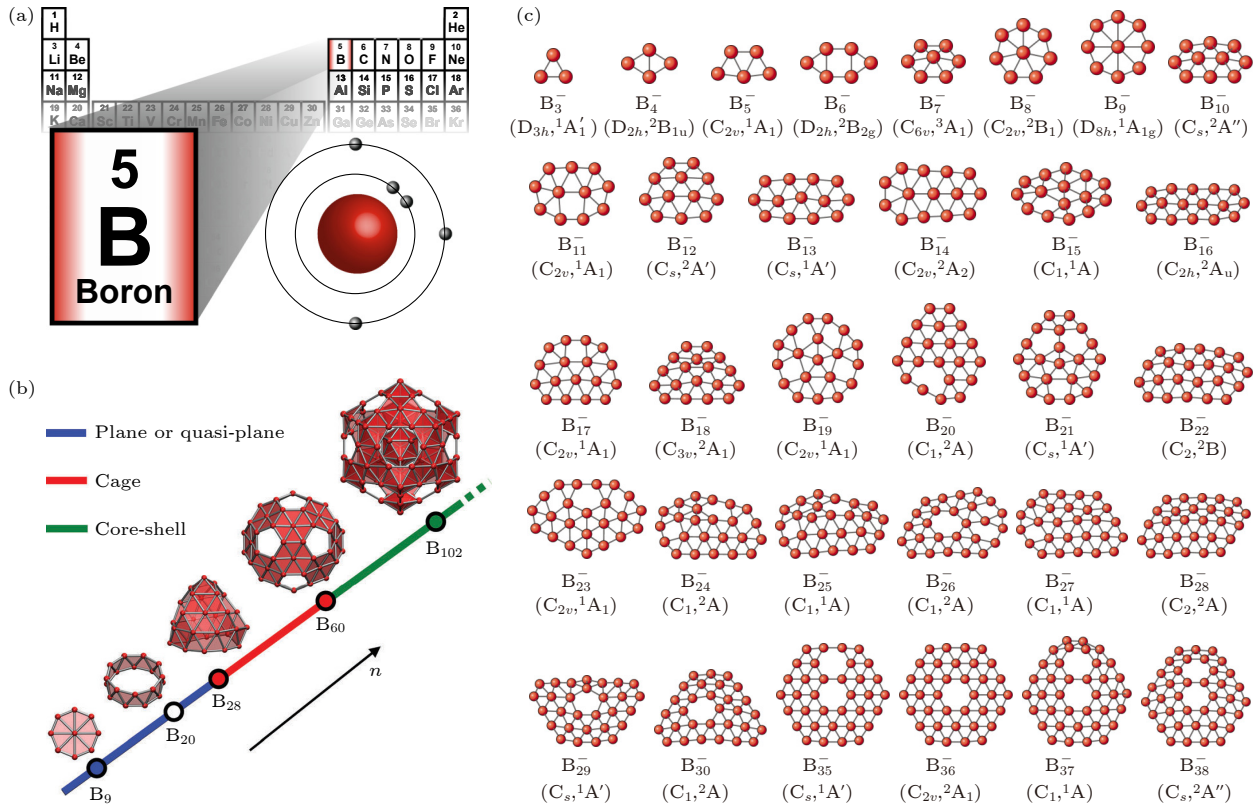


图 2 (a) 硼元素在元素周期表的位置和原子轨道<sup>[27]</sup>; (b)  $B_n$  硼团簇依赖尺寸大小, 从平面或准平面结构, 到笼状结构, 再到核壳结构的变化<sup>[29]</sup>; (c)  $B_n^-$  ( $n = 3-38$ ) 单阴离子硼团簇的稳定结构以及点群对称性<sup>[37]</sup>

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

## 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<sup>[38,39]</sup>. 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<sup>[40,41]</sup>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  $\eta$  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  $\eta$  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  $\eta = 1/9$  ( $\alpha$  相, 又称  $v_{1/9}$  相) 和  $\eta = 1/7$  ( $\beta$  相, 又称  $v_{1/7}$  相) 硼烯最稳定.

2012年, 武晓君等<sup>[18]</sup>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  $\alpha$  相更稳定的  $\alpha_1$  相 ( $v_{1/8}$ ) 和  $\beta$  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  $\eta$  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)  $\alpha$ -type, CN = 5, 6; 2)  $\beta$ -type, CN = 4, 5, 6; 3)  $\chi$ -type, CN = 4, 5; 4)  $\psi$ -type, CN = 3, 4, 5; 5)  $\delta$ -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,  $\eta = 0$ .

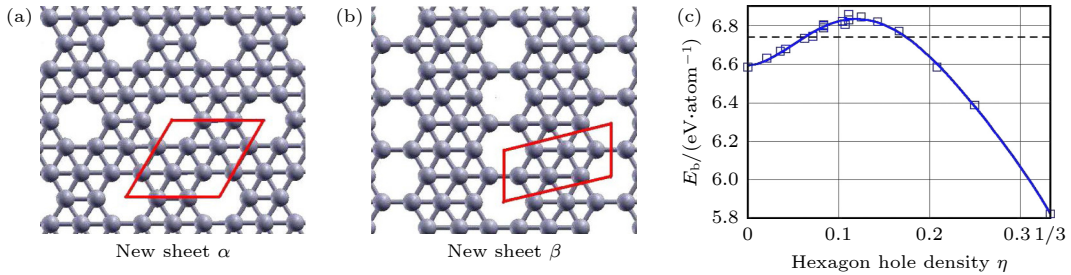


图 3 (a) 和 (b) 分别为六方孔洞结构的  $\alpha$ ,  $\beta$  相单层硼烯; (c) 硼烯的结合能随六方孔洞密度变化<sup>[40]</sup>

Fig. 3. (a) and (b)  $\alpha$ ,  $\beta$  phase monolayer borophene with hexagonal hole structure, respectively; (c) binding energies *vs* hexagon hole density for borophene with evenly distributed hexagons<sup>[40]</sup>.

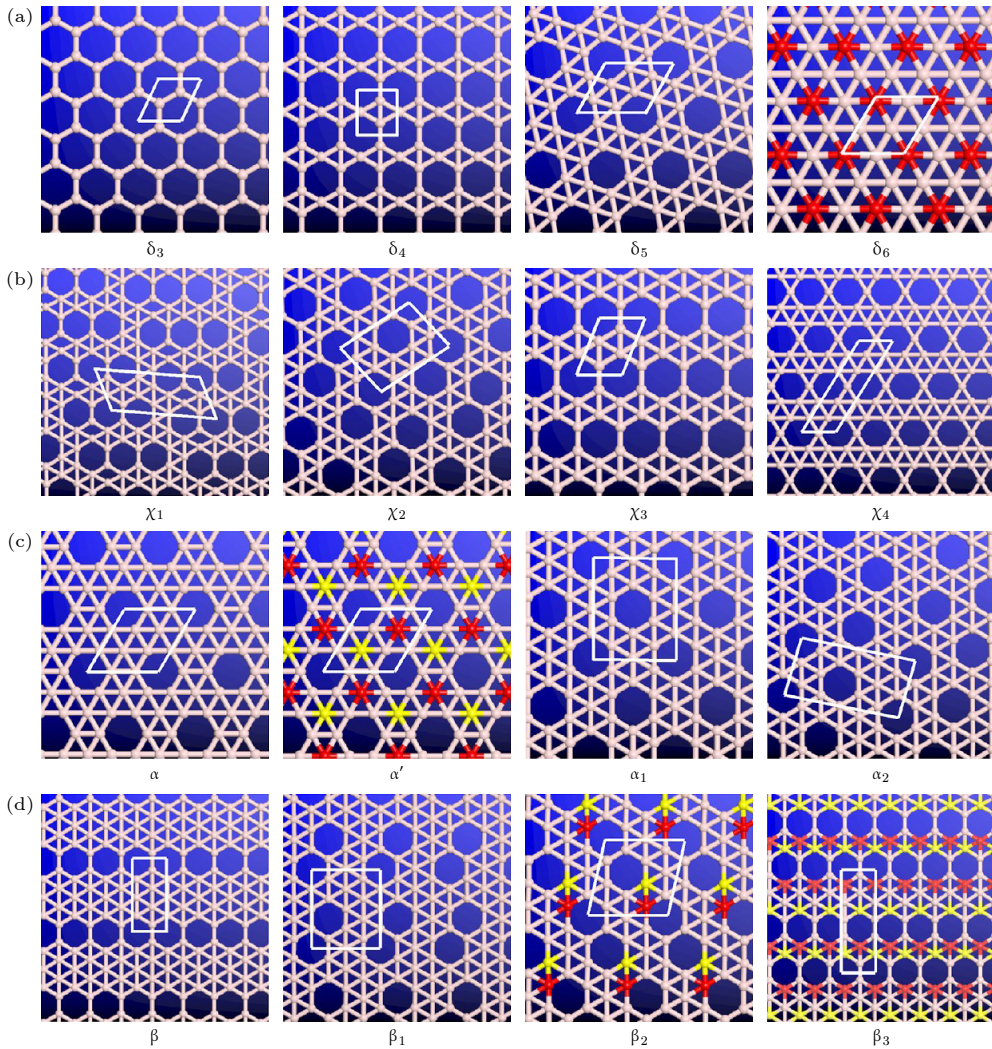


图 4 理论预言无衬底支撑的各种单层硼烯结构 (a)  $\delta$  相; (b)  $\chi$  相; (c)  $\alpha$  相; (d)  $\beta$  相. 红色和黄色小球表示硼原子面外或面内运动, 导致硼原子层翘曲<sup>[18]</sup>

Fig. 4. Various monolayer borophene structures without substrate support by theoretical prediction: (a)  $\delta$  phase; (b)  $\chi$  phase; (c)  $\alpha$  phase; (d)  $\beta$  phase. Red and yellow balls denote borophene atoms moving outward or inward from the plane, resulting in buckled borophene<sup>[18]</sup>.



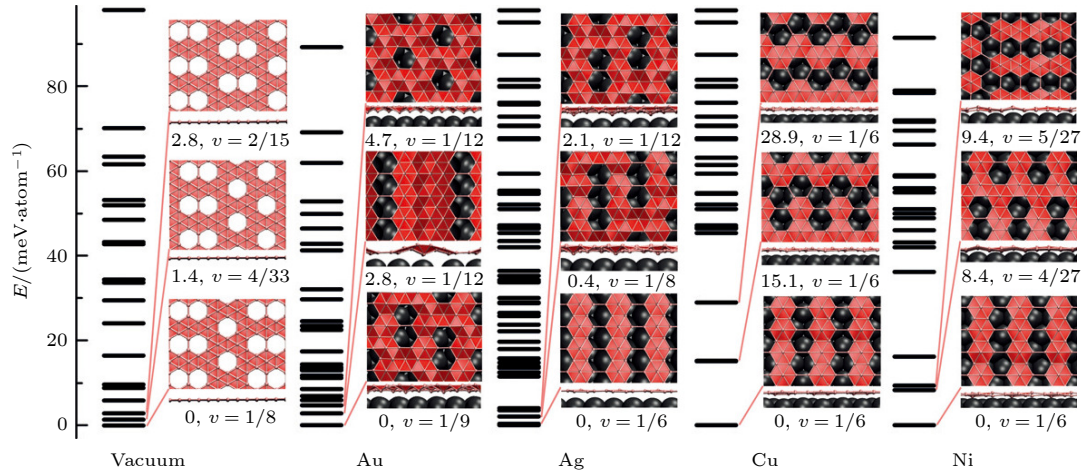

 图 5 不同金属衬底上单层硼烯的基态稳定结构<sup>[45]</sup>

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

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<sup>[42]</sup>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<sup>[43]</sup>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<sup>[44]</sup>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<sup>[45]</sup>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<sup>[45]</sup>. 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<sup>[12]</sup>和美国阿贡国家实验的Guisingr等<sup>[13]</sup>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<sup>[12]</sup>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  $\beta_{12}$  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<sup>[13]</sup>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  $\chi_3$  相, 而高温下的条纹

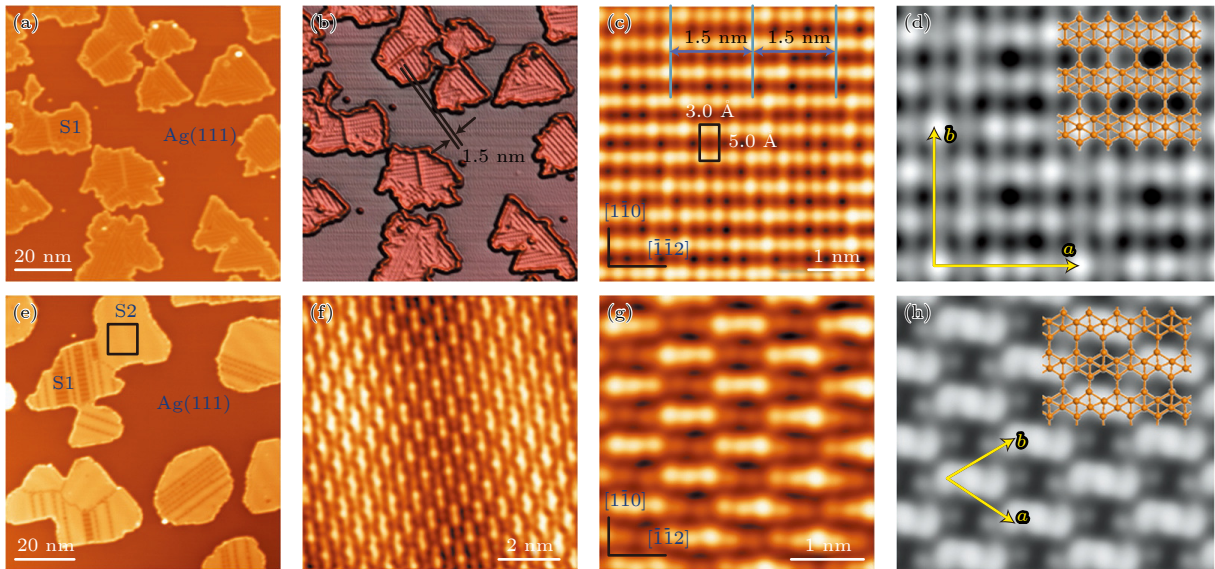


图 6 (a) Ag(111) 衬底温度为 570 K 时形成的硼烯薄膜; (b) 图 (a) 的三维立体模式; (c) S1 相的高分辨 STM 图; (d) S1 相硼烯的理论模型  $\beta_{12}$  结构; (e) 650 K 退火后, 大部分 S1 相转变为 S2 相硼烯; (f) 图 (e) 中黑色方框区域的高分辨 STM 图; (g) S2 相的高分辨 STM 图; (h) S2 相硼烯的理论模型  $\chi_3$  结构<sup>[12]</sup>

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  $\beta_{12}$  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  $\chi_3$  structure<sup>[12]</sup>.



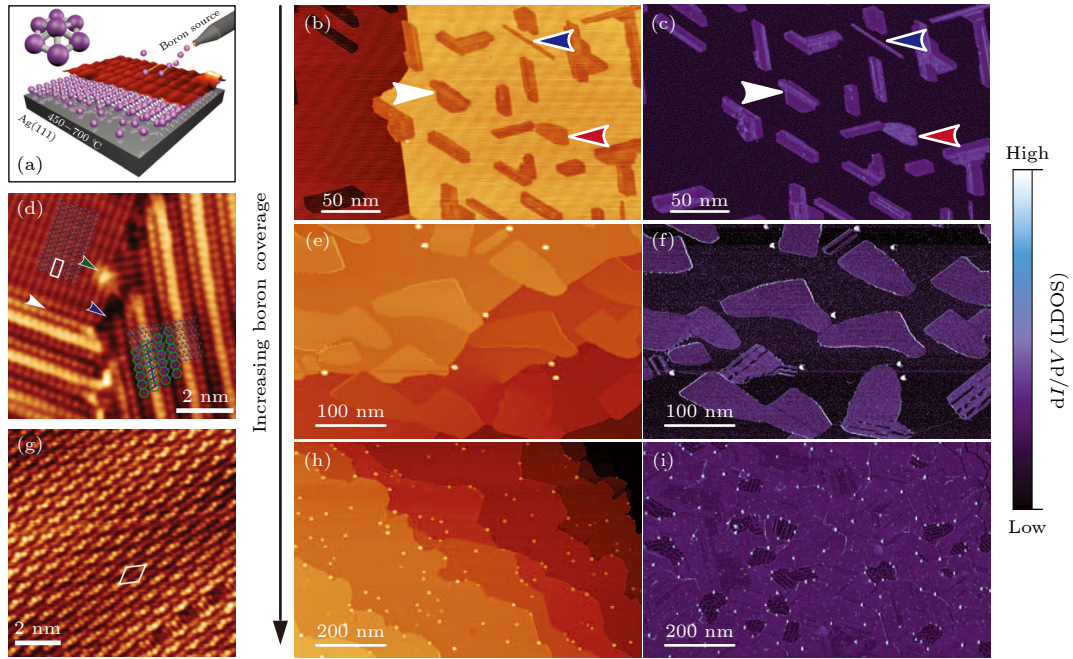


图 7 (a) 硼烯的生长示意图; (b) 和 (c) 分别为硼烯的 STM 形貌图和电子态密度图, 红色、白色和蓝色箭头分别表示均匀相、条纹相和条纹相纳米带; (d) 条纹相的原子分辨图和理论模型; (e) 和 (f) 分别为均匀相硼烯的 STM 形貌图和电子态密度图; (g) 均匀相的原子分辨图和理论模型; (h) 和 (i) 分别为铺满衬底单层硼烯的 STM 形貌图和电子态密度图<sup>[13]</sup>

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<sup>[13]</sup>.

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<sup>[46]</sup>.

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<sup>[47,48]</sup>.

基于此考虑, 吴克辉、陈岚课题组<sup>[49]</sup> 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  $\chi_3$  (P1),  $\beta$  (P2, P3) 和  $\beta_8$  (P4),  $\chi_3$  硼烯在 Ag(110) 表现出平面结构, 而  $\beta$  和  $\beta_8$  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  $\beta_{12}$  相 ( $v_{1/6}$ ) 或  $\chi_3$  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



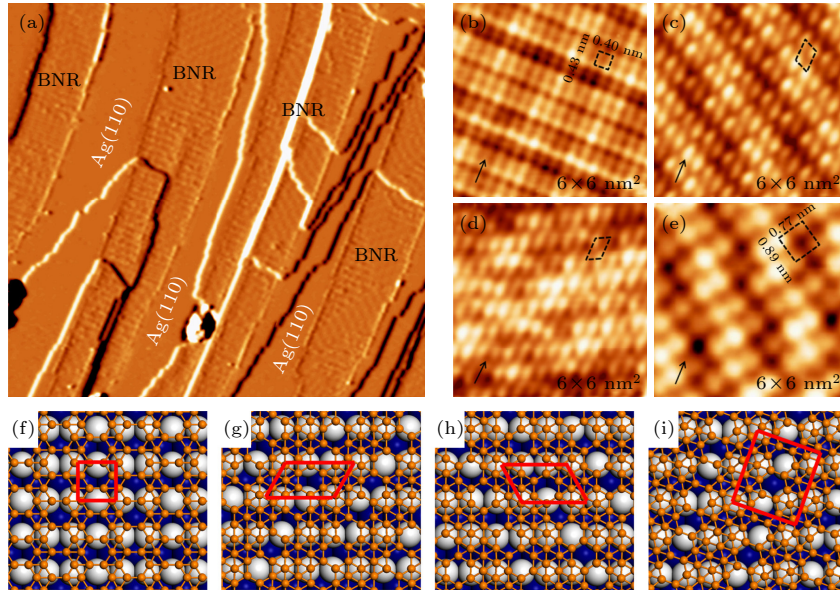


图 8 (a) 在 Ag(110) 表面生长的硼烯纳米带; (b)–(e) P1–P4 相硼烯纳米带的高分辨率 STM 图像; (f)–(i) P1–P4 相硼烯的理论模型<sup>[49]</sup>

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<sup>[49]</sup>.

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<sup>[50]</sup>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  $\beta_{12}$  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  $\beta_{12}$  相 ( $v_{1/6}$ ) 或  $\chi_3$  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<sup>[51]</sup>. 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.

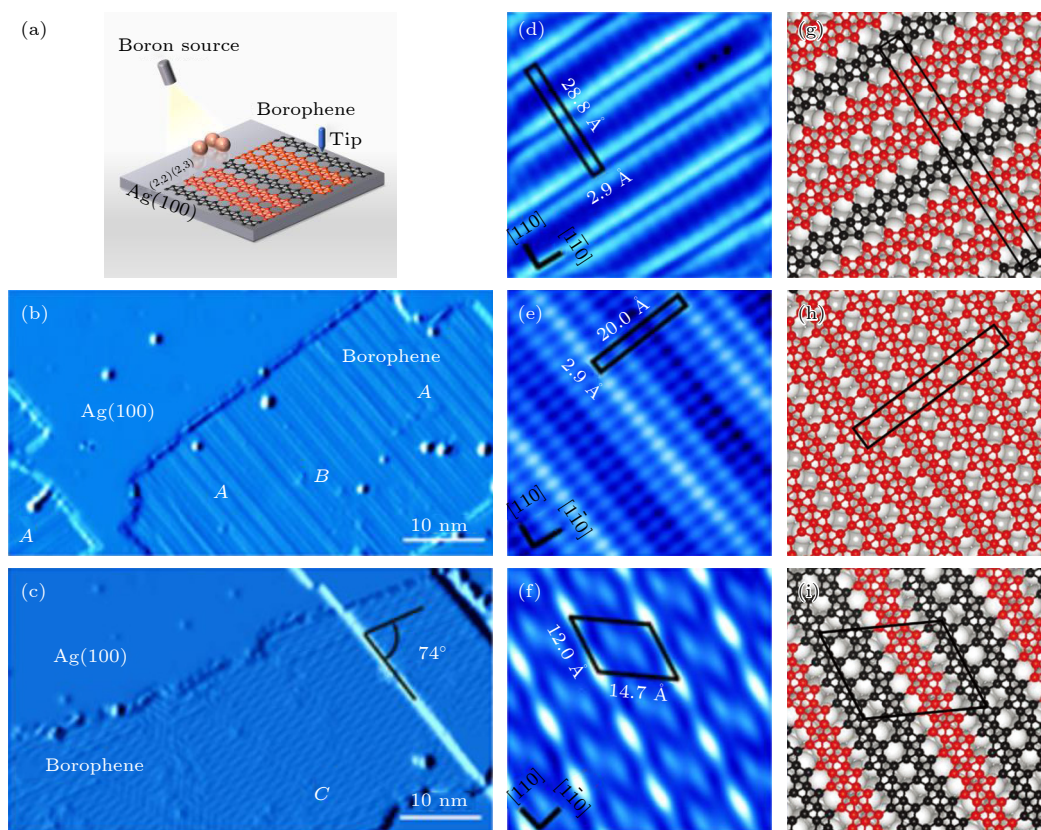


图9 (a) Ag(100)衬底上硼烯制备示意图; (b)和(c)硼烯有A, B, C三种不同链状结构; (d)–(f) A, B, C三种硼烯相的高分辨STM图; (g)–(i)对应(d)–(f)中的三种硼烯相的原子结构模型. 其中A相(g)和C相(i)是典型的准一维原子链混合相结构<sup>[50]</sup>  
 Fig. 9. (a) Schematics of synthesizing borophene on Ag(100); (b) and (c) three different chain structures of A, B, and C phase borophene; (d)–(f) 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<sup>[50]</sup>.

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<sup>[52]</sup>. 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, 比如狄拉克线性能带, 超导电性等提供了基础<sup>[53]</sup>.

### 3.1.5 Au(111)

Kiraly 等<sup>[54]</sup>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



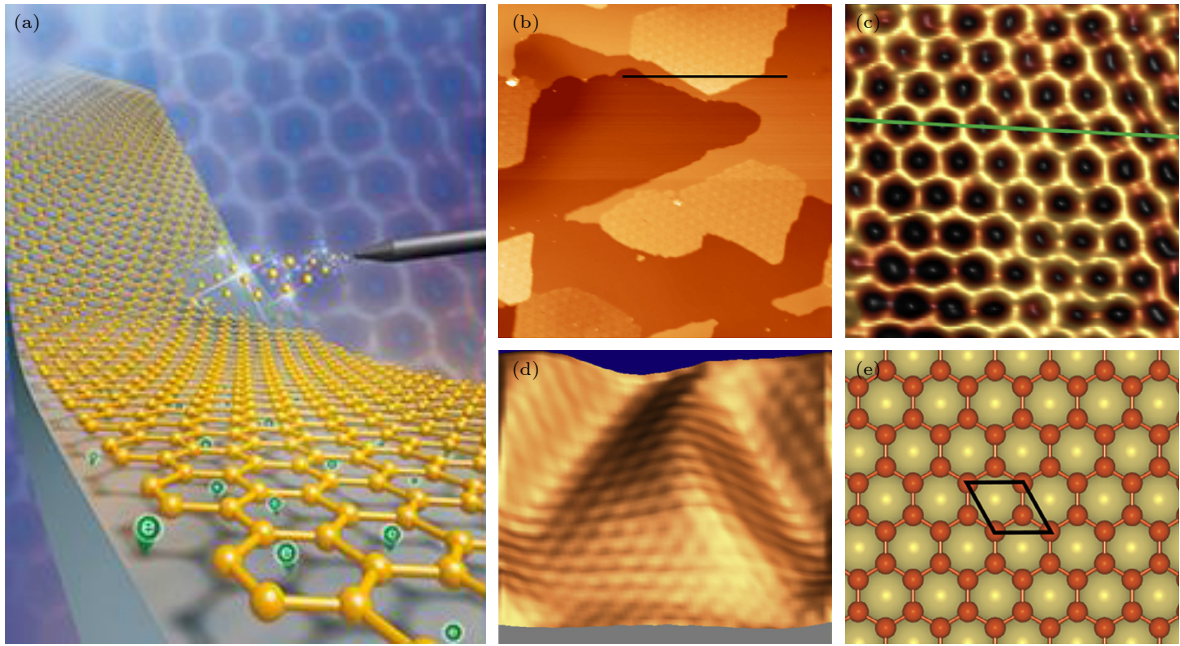


图 10 (a) 蜂窝状结构硼烯的示意图; (b)–(d) Al(111) 衬底上硼烯薄膜的 STM 图, 其中 (d) 图显示出三角形的周期性起伏结构; (e) Al(111) 衬底上硼烯薄膜的原子结构模型图 [52]

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].

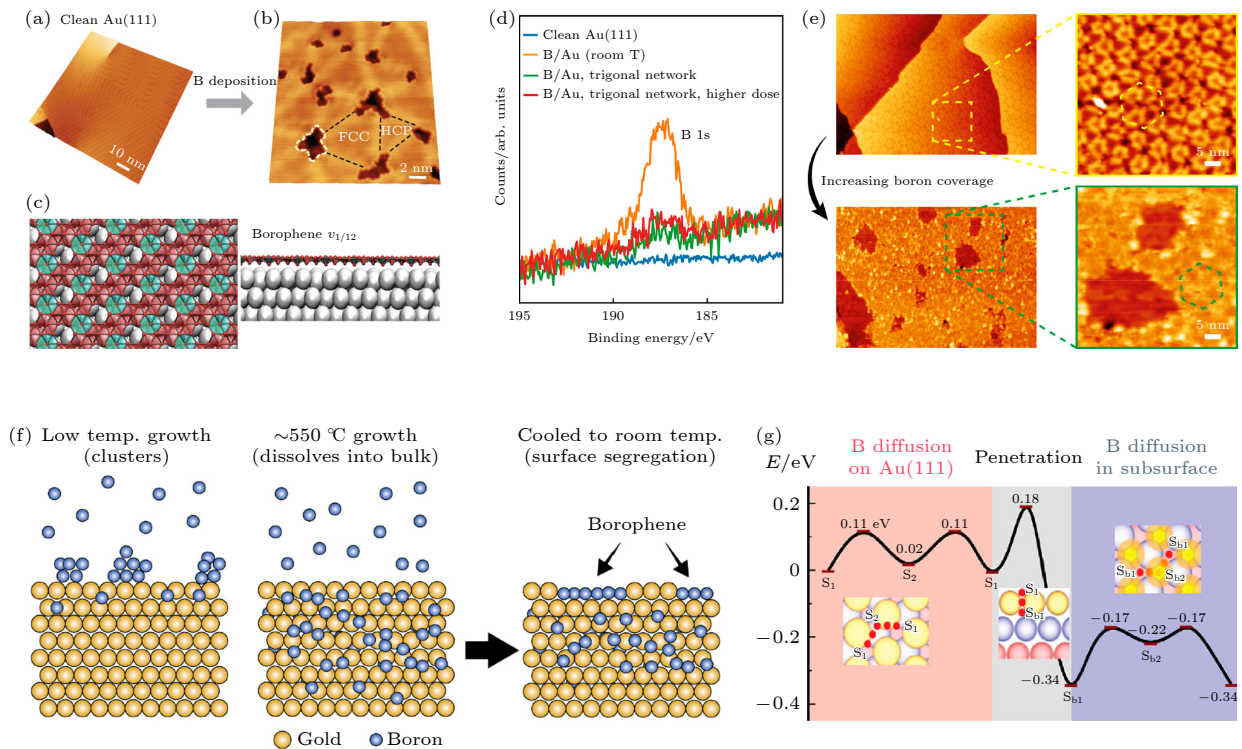


图 11 (a) Au(111) 表面鱼骨状条纹的 STM 图像; (b) 沉积硼后, Au(111) 表面鱼骨状条纹被调制为三角网格; (c) 硼烯  $v_{1/12}$  相的理论模型; (d) 室温沉积硼 B 1s 能级峰; (e) 随着硼含量增大, Au(111) 三角网格破裂, 硼烯岛长大; (f) 硼烯生长动态示意图; (g) 硼在 Au(111) 上扩散的最小能量路径 [54]

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<sup>[55]</sup>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  $97 \text{ \AA/s}$ ) 比垂直方向 (约  $20 \text{ \AA/s}$ ) 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<sup>[56]</sup>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

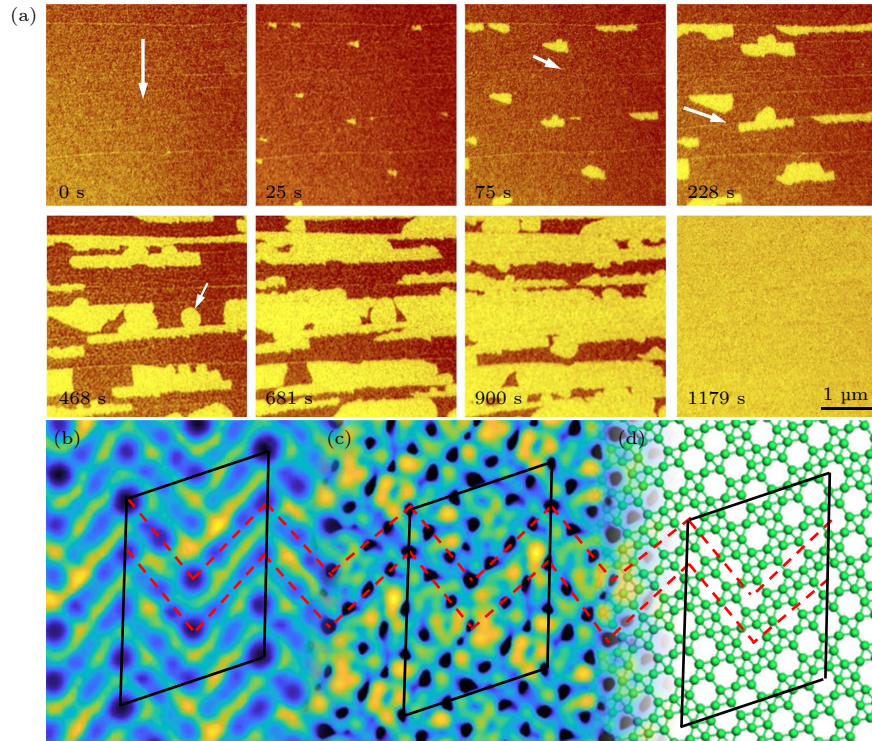


图 12 (a) Cu(111) 衬底上硼烯的生长动态过程; (b) 硼烯的 STM 原子分辨图; (c) 理论计算硼烯的恒隧穿电流等能面; (d) 硼烯的原子结构<sup>[55]</sup>

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<sup>[55]</sup>.

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<sup>[57]</sup>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  $1 \times 1$  晶格, 硼烯相被认为  $(6 \times 2)$  超晶格. 结合 STM 实验和理论模拟, 认为该硼烯为  $\eta = 1/6$  ( $\chi_6$  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,  $\chi_6$  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.  $\chi_6$  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<sup>[58,59]</sup>. 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<sup>[60]</sup>、二维非常规超导<sup>[61,62]</sup>、莫特绝缘态和维格纳晶体<sup>[63,64]</sup>、摩尔激子<sup>[65–68]</sup>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<sup>[69–71]</sup>, 并且拥有狄拉克节线<sup>[70,72]</sup>、超导<sup>[73]</sup>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<sup>[69]</sup>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

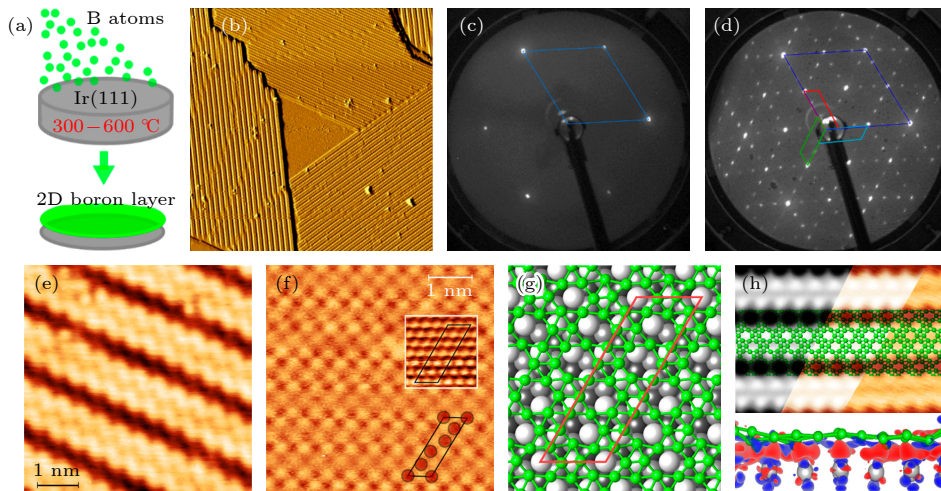


图 13 (a) Ir(111) 衬底上生长硼烯示意图; (b) STM 显示硼烯的 3 个等价方向畴界; (c) 洁净 Ir(111) 表面的 LEED 图案; (d) 硼烯/Ir(111) 的 LEED 图案; (e) 硼烯波浪条纹状; (f) 硼烯单胞结构; (g) 和 (h) Ir(111) 衬底上的  $\chi_6$  硼烯结构及电荷分布<sup>[57]</sup>

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  $\chi_6$  borophene on Ir(111) surface and charge redistribution<sup>[57]</sup>.



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<sup>[74]</sup>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  $\alpha$  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,  $\alpha$  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

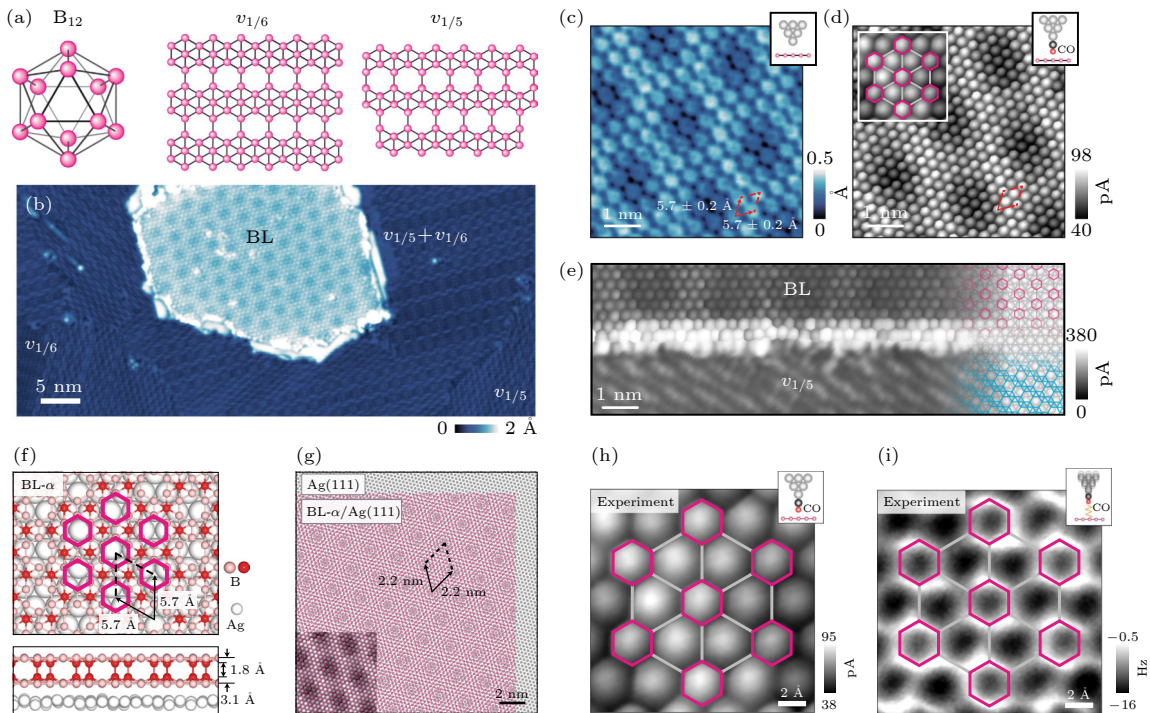


图 14 (a) 双层硼烯的晶格结构, 体相硼的基本结构单元为  $B_{12}$  正二十面体; (b) Ag(111) 上生长的双层硼烯; (c) 双层硼烯的 STM 原子分辨; (d) 双层硼烯的 CO-STM 图像; (e) 双层硼烯与单层  $v_{1/5}$  相的界面; (f) Ag(111) 衬底上双层硼烯的理论模型结构; (g) 双层硼烯与 Ag(111) 形成的摩尔条纹; (h) 和 (i) 双层硼烯的 CO-STM 与 CO-AFM 图像<sup>[74]</sup>

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<sup>[74]</sup>.



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<sup>[75]</sup>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  $\beta_{12}$  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  $\beta_{12}$  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  $\beta_{12}$  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  $\beta_{12}$  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

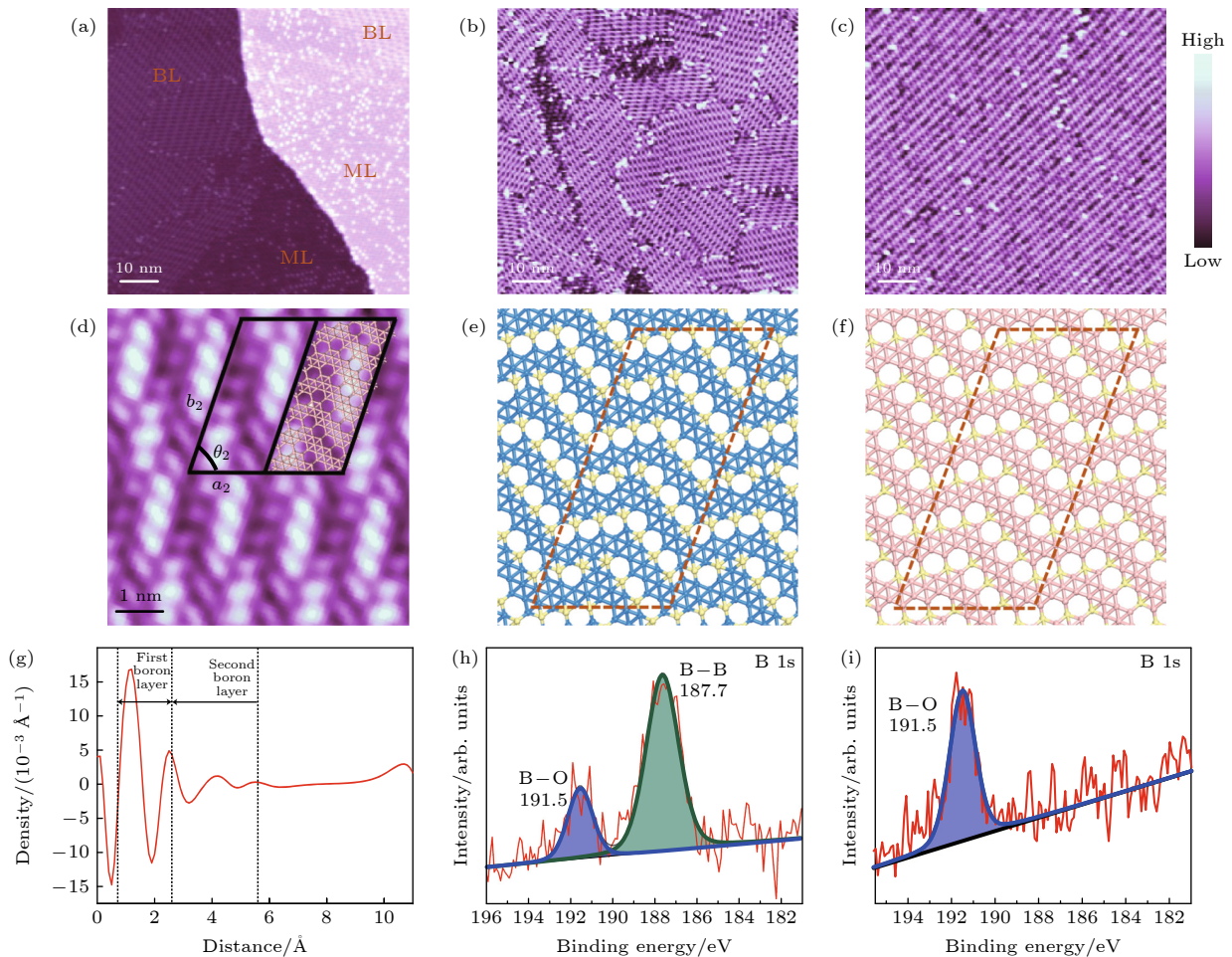


图 15 (a) 单层与双层硼烯共存的形貌图; (b) Cu(111) 上生长的双层硼烯; (c) 双层硼烯退火后形成较大的畴; (d) 双层硼烯的 STM 原子图像; (e) 和 (f) 分别为双层硼烯的第 1 层和第 2 层硼烯原子模型结构; (g) 双层硼烯的电荷密度分布; (h) 和 (i) 分别为双层硼烯与单层硼烯的 XPS 谱<sup>[75]</sup>

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<sup>[75]</sup>.

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  $\beta_{12}$  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  $\beta_{12}$  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<sup>[76]</sup>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<sup>[77–79]</sup>. 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<sup>[80,81]</sup>, 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

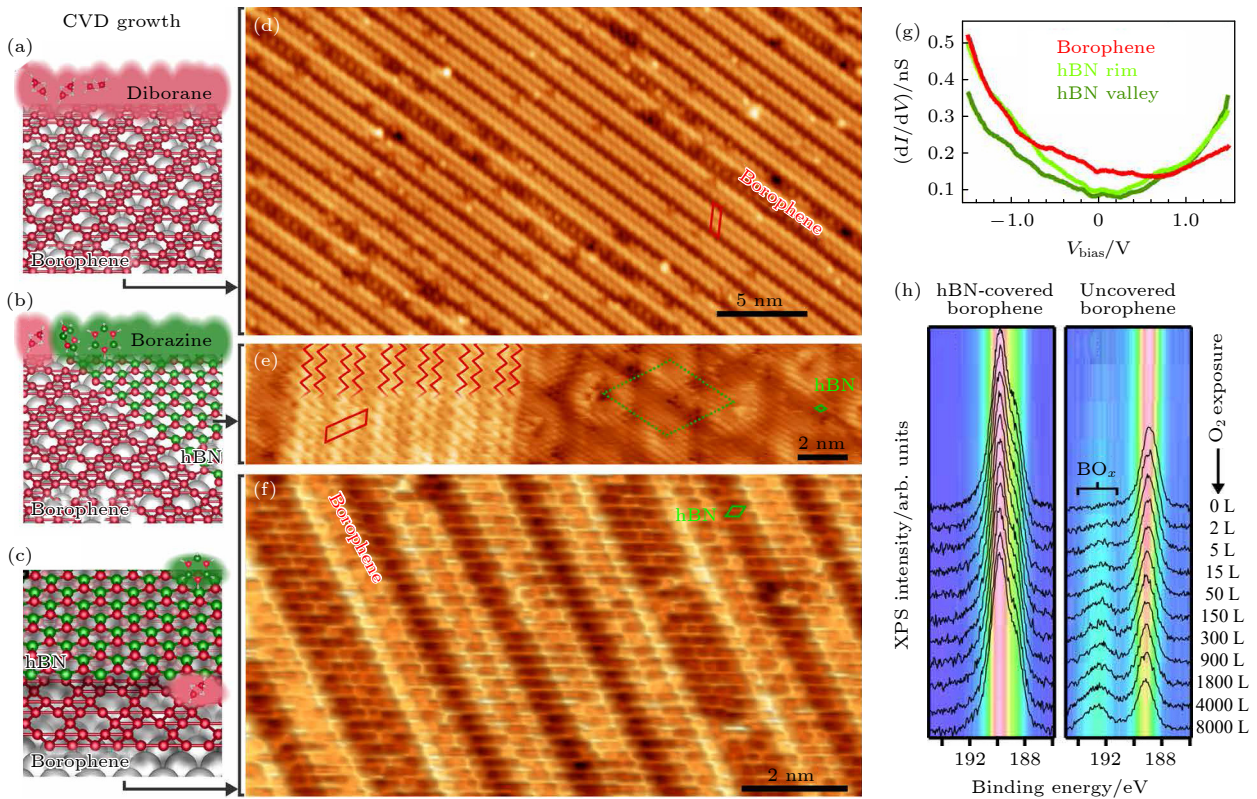


图 16 CVD 法在 Ir(111) 衬底上制备硼烯以及硼烯-氮化硼异质结 (a) Ir(111) 衬底上用  $B_2H_6$  生长硼烯的模型图; (b) 硼烯-氮化硼水平异质结的模型图; (c) 硼烯-氮化硼垂直异质结的模型图; (d) 硼烯的 STM 原子图像; (e) 和 (f) 分别为硼烯-氮化硼水平和垂直异质结的原子图像; (g) 硼烯的电子隧道谱; (h) 覆盖 *h*BN 与未覆盖 *h*BN 时硼烯的 XPS 谱<sup>[76]</sup>

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<sup>[76]</sup>.



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  $B_3N_3H_6$  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  $\beta_{12}$  相和  $\chi_3$  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-Hui<sup>1)2)</sup>    Chen Lan<sup>1)2)3)†</sup>    Wu Ke-Hui<sup>1)2)3)‡</sup>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](mailto:lchen@iphy.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [khwu@iphy.ac.cn](mailto:khwu@iphy.ac.cn)





## 二维材料解理技术新进展及展望

黄新玉 韩旭 陈辉 武旭 刘立巍 季威 王业亮 黄元

### New progress and prospects of mechanical exfoliation technology of two-dimensional materials

Huang Xin-Yu Han Xu Chen Hui Wu Xu Liu Li-Wei Ji Wei Wang Ye-Liang Huang Yuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 108201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220030

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220030>

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

#### 新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials

物理学报. 2018, 67(21): 218201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181636>

#### 石墨烯封装单层二硫化钼的热稳定性研究

Thermal stability of MoS<sub>2</sub> encapsulated by graphene

物理学报. 2018, 67(22): 226501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181255>

#### 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>

#### 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>

#### 基于二维材料的自旋-轨道矩研究进展

Research progress of spin-orbit torques based on two-dimensional materials

物理学报. 2021, 70(12): 127501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210004>

专题: 二维材料的宏观制备

## 二维材料解理技术新进展及展望\*

黄新玉<sup>1)2)</sup> 韩旭<sup>1)2)</sup> 陈辉<sup>1)3)</sup> 武旭<sup>1)2)</sup> 刘立巍<sup>1)2)</sup>  
季威<sup>4)</sup> 王业亮<sup>1)2)†</sup> 黄元<sup>1)2)‡</sup>

1) (北京理工大学, 前沿交叉科学研究院, 北京 100081)

2) (北京理工大学, 集成电路与电子学院, 北京 100081)

3) (北京理工大学, 材料科学与工程学院, 北京 100081)

4) (中国人民大学, 物理系, 北京 100872)

(2022年1月6日收到; 2022年2月7日收到修改稿)

自从2004年首次制备出石墨烯以来, 机械解理技术被广泛用于制备过渡金属二硫族化合物、黑磷等各种二维材料. 在多种二维材料制备技术中, 机械解理技术具有制备方法简单、普适性好等优点, 最重要的是解理得到的晶体质量高, 是研究很多新奇物性的理想选择. 本文介绍了机械解理技术的产生背景, 总结了常规机械解理技术在二维材料研究过程中的瓶颈. 为了解决常规机械解理技术制备效率低、样品尺寸小的问题, 一些新型机械解理技术近年来不断发展起来, 如氧气等离子体辅助法和金膜辅助法等. 作为自上而下的二维材料制备方法, 新的解理技术在未来二维材料基础研究和应用中仍然充满生机. 未来解理技术将朝更大尺寸, 更高质量方向发展.

关键词: 二维材料, 机械解理, 石墨烯, 二硫化钼

PACS: 82.45.Mp, 01.40.gb, 81.15.-z

DOI: 10.7498/aps.71.20220030

## 1 破茧而出

新型碳材料的发现在材料学革命中扮演过很多里程碑式的角色, 不同结构的碳材料常常引领新的研究方向和产业革命. 1985年, “足球”结构  $C_{60}$  一经发现便吸引了全世界的目光<sup>[1]</sup>, Kroto H W, Smalley R E 和 Curl R F 亦因共同发现  $C_{60}$  并确认和证实其结构而获得1996年诺贝尔化学奖. 在富勒烯研究推动下, 1991年一种更加奇特的碳结构——碳纳米管被日本电子公司(NEC)的饭岛博士发现<sup>[2]</sup>. 随着  $C_{60}$  和碳纳米管的研究不断拓展,

零维材料和一维材料如雨后春笋一般纷纷登场亮相, 从此纳米科技的发展迎来真正的春天. 此时的石墨烯似乎还是一个神秘不可琢磨的材料, 没有太多人能够想象二维材料会是什么样的.

前苏联著名理论物理学家列夫·朗道 (Lev Landau, 1908—1968年), 在20世纪30年代就从理论上证明了理想的二维晶体在热力学上是不稳定的, 在之后的六十多年里, 凝聚态物理的主要研究对象都是基于块体晶体材料, 二维方面的研究工作主要集中在二维电子气和表面科学. 在二十世纪末, 随着扫描隧道显微镜、原子力显微镜等先进仪器设备的发展, 以及二维电子气方面的一系列突

\* 科技部国家重点研发计划 (批准号: 2019YFA0308000, 2018YFA0704201)、国家自然科学基金 (批准号: 62022089, 92163206, 61725107, 11874405) 和重庆市杰出青年基金 (批准号: 2021ZX0400005).

† 通信作者. E-mail: [yeliang.wang@bit.edu.cn](mailto:yeliang.wang@bit.edu.cn)‡ 通信作者. E-mail: [yhuang@bit.edu.cn](mailto:yhuang@bit.edu.cn)

破, 人们开始思考如何在层状材料中获得二维的原子晶体. 1999年, 美国华盛顿大学的 Lu 等<sup>[3]</sup> 首先将石墨片刻蚀成微米级的方柱, 利用 AFM 针尖将石墨推开获得了纳米厚度的石墨片 (见图 1(a) 和 1(b)). 受限于当时的实验条件和制备方法, 他们并没有利用针尖获得单层石墨烯, 以及对石墨烯进行操纵, 但这种方法和思路在当时显然是非常超前的. 2019年, 中科院物理研究所高鸿钧院士团队<sup>[4]</sup> 利用 STM 针尖, 实现了对纳米级石墨烯片的原位操纵, 可以将石墨烯沿任意角度折叠 (见图 1(d)).

2004年, 英国曼彻斯特大学的 Geim 教授团队<sup>[5]</sup> 首次利用胶带获得薄层石墨烯, 通过场效应晶体管器件, 他们证明了薄层的石墨烯可以通过电场进行调控 (见图 1(c)). 从此这种用胶带减薄二维材料的方法, 即机械解理方法, 被广泛用于制备多种二维材料. 在此后十多年的研究中, 多种制备方法逐渐发展起来, 包括化学气相沉积<sup>[6-8]</sup>(CVD)、分子束外延<sup>[9]</sup>(MBE)、氧化还原法以及多种液相离子解理法等<sup>[10]</sup>. 大量的研究结果表明, 在多种二维材料制备技术中, 机械解理方法获得的二维材料具有最高

的质量, 是研究二维材料本征物性最理想的制备方法. 这种方法有许多优点, 包括制备过程简单、制备成本低和样品质量高等. 石墨烯中的量子霍尔效应<sup>[11]</sup>、无质量费米子<sup>[12]</sup>、魔角石墨烯中的超导<sup>[13]</sup>, 以及第一个单层 MoS<sub>2</sub> 中的荧光和超高开关比器件<sup>[14]</sup> 都是在机械解理的样品中获得. 这一系列原创性突破也从一个侧面反映了先进的解理技术对于抢占二维材料的研究先机至关重要.

## 2 蓬勃发展中遇到的瓶颈

石墨烯自从 2004 年被报道以来, 一直都是凝聚态物理中研究热点. 由于具有优异的可调控性, 使得凝聚态物理中的多种重要物理现象都可以在石墨烯中调控出来, 如量子霍尔效应、超导电性、莫特绝缘体特性、拓扑特性等<sup>[15]</sup>. 2011 年之前, 二维材料的研究主要集中在石墨烯上, 并试图在这种高迁移率的材料上打开能带, 制备出高开关比和高迁移率兼备的二维电子器件, 但研究发现两者很难兼得, 迫使人们去寻找新的二维半导体材料.

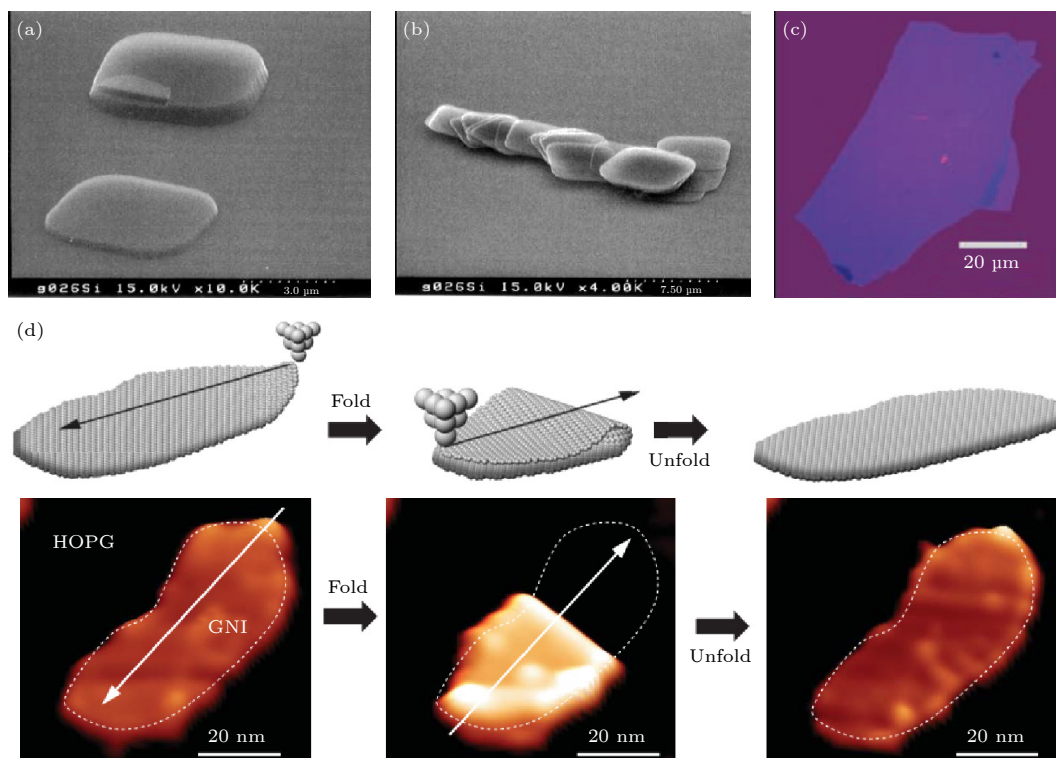


图 1 (a)(b) 美国华盛顿大学的 Ruoff 等利用 AFM 针尖在石墨烯柱上将石墨烯推开<sup>[3]</sup>; (c) 英国曼彻斯特大学 Geim 课题组利用胶带解理的薄层石墨烯<sup>[5]</sup>; (d) 利用 STM 针尖实现了对石墨烯的折叠和展开<sup>[4]</sup>.

Fig. 1. (a)(b) Ruoff et al. from the University of Washington in the United States used AFM tip to push graphene away on a graphene column<sup>[3]</sup>; (c) The thin layers of graphene was exfoliated from tape, which reported from Geim's group at the University of Manchester in the UK<sup>[5]</sup>; (d) folding and unfolding graphene using STM tips<sup>[4]</sup>.



2010年,美国哥伦比亚大学 Heinz 课题组<sup>[16]</sup>首次解理出单层的 MoS<sub>2</sub>,并观察到了强烈的荧光增强,证明该材料的单层具有直接带隙半导体的特性,是非常好的荧光半导体材料(见图 2(a)).2011年,瑞士科学家 Kis 团队<sup>[14]</sup>同样利用机械解理方法,获得了单层 MoS<sub>2</sub>,并发现单层 MoS<sub>2</sub> 场效应晶体管具有非常高的开关比,可以高达 10<sup>8</sup> 以上,远大于石墨烯(通常小于 100),这一研究发现使得该材料迅速得到了广泛关注(见图 2(b)).随后利用机械解理技术,单层的 WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> 等几十种材料体系陆续被制备出,过渡金属二硫族化合物(TMDs)也逐渐成为了二维材料家族中的重要分支,单光子特性、强的荧光特性以及二维拓扑绝缘体和超导特性都在该材料分支中相继被发现<sup>[17]</sup>.在解理后,这些材料体系可以进行人工的堆垛,制备出新的异质结,从而获得更加丰富的物理性质.

2014年,复旦大学张远波教授课题组<sup>[18]</sup>解理得到了薄层黑磷,并进行了电输运研究,这是继石墨烯之后第 2 个稳定的单元素二维材料,黑磷的发现也迅速吸引了众多关注(见图 2(c)).2018年初,美国 MIT 的研究人员通过控制两个单层石墨烯堆叠的角度,成功观察到了强关联体系中的莫特绝缘体性质和超导性质,来自同一个研究组的两篇文章被 *Nature* 期刊登在同一期上<sup>[19,20]</sup>,这一发现立即引起了巨大的国际轰动(见图 3).机械解理技术和

与之发展起来的堆叠技术为魔角石墨烯中新奇物理性质的发现扮演了重要角色,转角也成为了改变二维材料物性的重要自由度,通过改变堆叠的角度可以实现对材料能带结构的调控.

角分辨光电子能谱(ARPES)技术可以通过光电子信息获得材料倒空间的能带结构,为理解材料的本征物理性质提供关键依据.随着魔角石墨烯中新奇物性的发现,人们越来越迫切的希望观察到转角是如何改变材料的能带结构的,这方面的研究对于科学家探索高温超导的物理起源至关重要<sup>[21–22]</sup>.高温超导中的很多物理现象难以利用经典的 BCS 理论给出合理的解释,在过去 30 多年的研究中,对于高温超导机理还没有统一的理论.魔角石墨烯的超导相图与经典的铜基高温超导体的相图有很多相似之处,这让人们有理由相信,魔角石墨烯中的超导起源对于解释铜基和铁基高温超导材料有重要的借鉴意义.一旦超导机理获得正确的认识,将对人类寻找高温超导材料有巨大推动,而高温超导材料的应用对人类社会的进步也将是不言而喻的.

尽管国际上已经有少数几台 ARPES 系统可以实现纳米级光斑探测,但信号的采集效率受到了很大限制,目前绝大多数 ARPES 系统光斑仍在百微米以上,这为探测小尺寸二维材料的电子结构带来了极大的困难.常规解理方法制备的样品尺寸大多在几微米,在 ARPES 系统中寻找样品位置很困

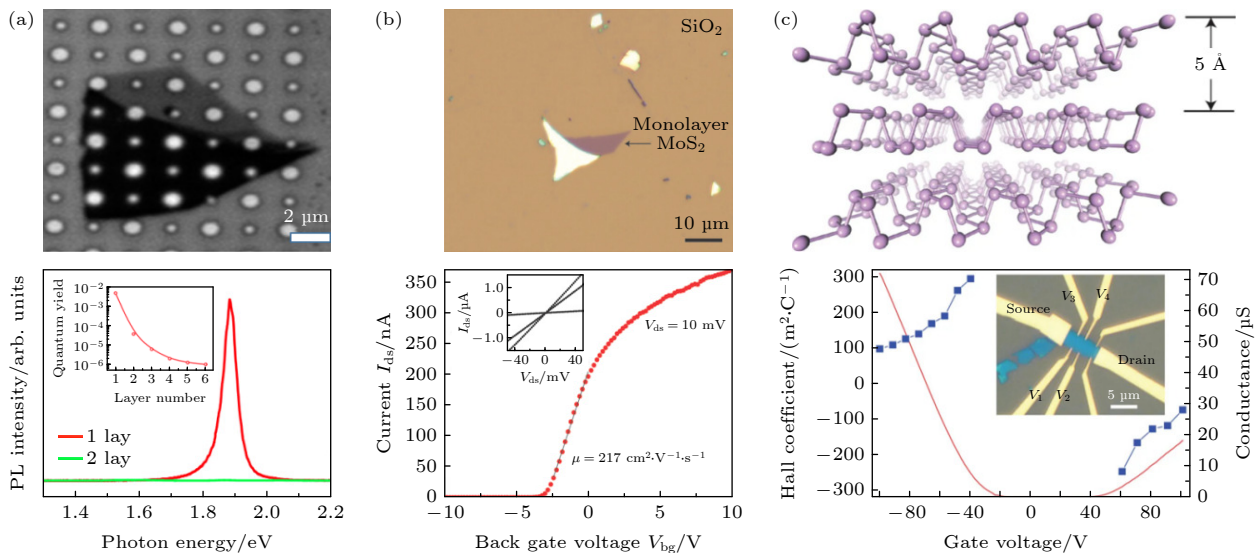


图 2 (a) 第 1 个单层 MoS<sub>2</sub> 材料中观察到的荧光光谱<sup>[16]</sup>; (b) 单层 MoS<sub>2</sub> 的场效应晶体管中观察到高开关比电流响应<sup>[14]</sup>; (c) 薄层黑磷器件在电场调控下的输运特性<sup>[18]</sup>

Fig. 2. (a) Fluorescence spectra was observed in the first monolayer MoS<sub>2</sub> material<sup>[16]</sup>; (b) high switching ratio current response was observed in monolayer MoS<sub>2</sub> FET<sup>[14]</sup>; (c) transport characteristics of thin layer black phosphorus devices under electric field regulation<sup>[18]</sup>.

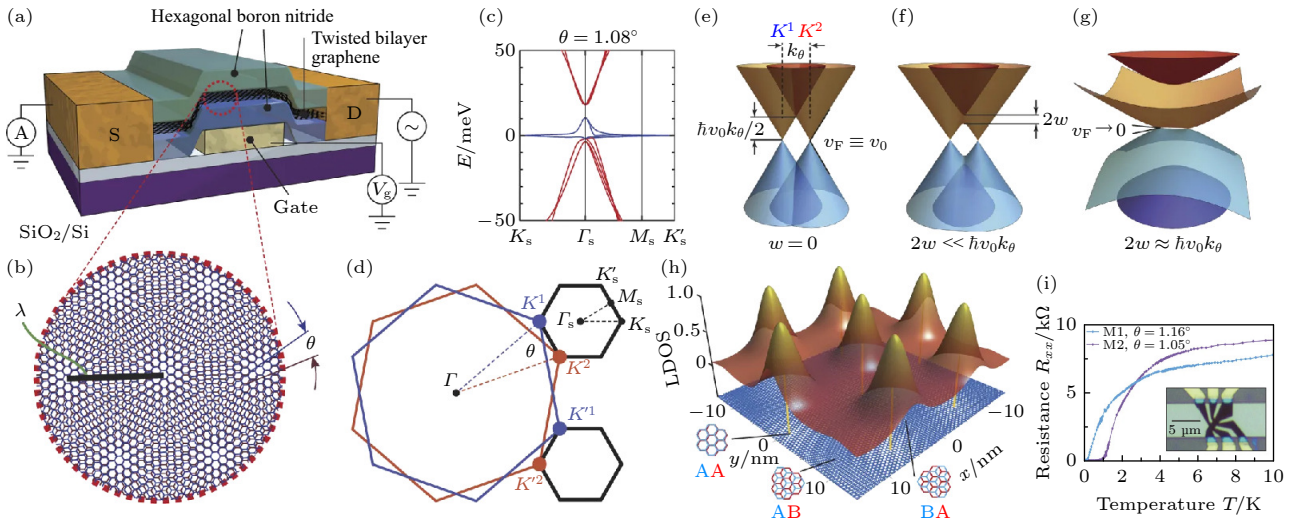


图 3 转角石墨烯中的能带结构及超导特性<sup>[19,20]</sup>

Fig. 3. Band structure and superconductivity in magic-angle graphene superlattices<sup>[19,20]</sup>.

难, 而大光斑下小尺寸样品的采集效率非常低. 除 ARPES 之外, 其他的表征手段包括 STM、红外/太赫兹光谱, 在研究二维材料时都遇到了样品尺寸不足带来的挑战.

可以看出, 解理技术在早期二维材料的研究中被广泛使用, 但主要还是关注材料本征物性, 对这种看似简单的制备技术并没有进行深入探讨. 随着器件制备和多种表界面测试表征手段对二维材料质量和尺寸的要求逐步提高, 解理技术在高效制备大面积高质量二维材料方面迎来了新的挑战.

### 3 机械解理技术的新进展

近年来, 研究人员在如何提高二维材料解理效率和尺寸方面开展了一些新的探索, 为研究二维材料更多奇异物性提供了新的契机. 2015 年, 美国布鲁克海文国家实验室黄元等<sup>[23]</sup>提出了利用氧气等离子体增加石墨烯和基底相互作用的新型解理方法, 成功获得了亚毫米量级的单层石墨烯和高温超导材料铋锶钙铜氧 (Bi2212), 制备效率接近 100%, 这使得研究大面积单层单晶石墨烯和 Bi2212 的更多物理性质成为了可能 (图 4(a)). 在早期的对单层 Bi2212 的研究中, 空气和水对于该材料的影响没有充分被考虑进来, 低温和惰性气体环境下的制备对于保持该材料的超导特性至关重要. 2019 年, 复旦大学张远波教授团队<sup>[24]</sup>利用这种新型解理方法制备出了大面积单层 Bi2212, 并发展了新的保护技术, 使得在单层中观察该材料的超导行为成为

了可能. 通过电输运和 STM 研究, 该团队证明单层 Bi2212 存在与块体一致的超导电性 (图 4(b)).

这种等离子体辅助的方法对于解理石墨烯和 Bi2212 效果非常明显, 但是在随后的研究中发现该方法对于解理 TMDs 等材料效果并不显著<sup>[25,26]</sup>. 2015 年, 匈牙利科学家 Tapasztó L 团队<sup>[27]</sup>报道了利用金膜 (~100 nm) 解理 MoS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> 等块材料的研究, 实现大面积单层样品的制备, 但这种方法在解理金膜的过程中带来了很大的破损, 金膜的平整度也会受到极大影响. 在后续的研究中, 研究人员发展出了利用金辅助的方法解理 TMDs 材料的技术<sup>[28,29]</sup>, 这种新解理技术将金蒸镀在 TMDs 上, 然后结合热释放胶带将金膜转移到其他基底上, 并通过含碘的溶液去除掉金膜. 这种经验性的解理方法并没有给出深入的机理分析, 解理的材料体系也只是集中在过渡金属二硫族化合物.

2020 年 2 月 12 日, 中科院物理研究所团队及其合作者报道了一种普适性的机械解理技术<sup>[26]</sup>, 并迅速得到了二维材料和物理学界的广泛关注. 在该工作中, 研究人员系统的计算了 58 种层状材料体系与不同基底的相互作用, 结合元素周期表中不同元素的相互作用规律, 指出层状材料的最外层元素和基底的相互作用是影响机械解理最关键的因素. 针对最外层元素含有 VA, VIA, VIIA 主族的层状材料, 可以采用金膜辅助的解理方法. 研究人员在实验上成功实现了对 40 种二维材料的大面积解理, 单层单晶尺寸在毫米量级以上, 并且堆叠出了具有良好性能的异质结.



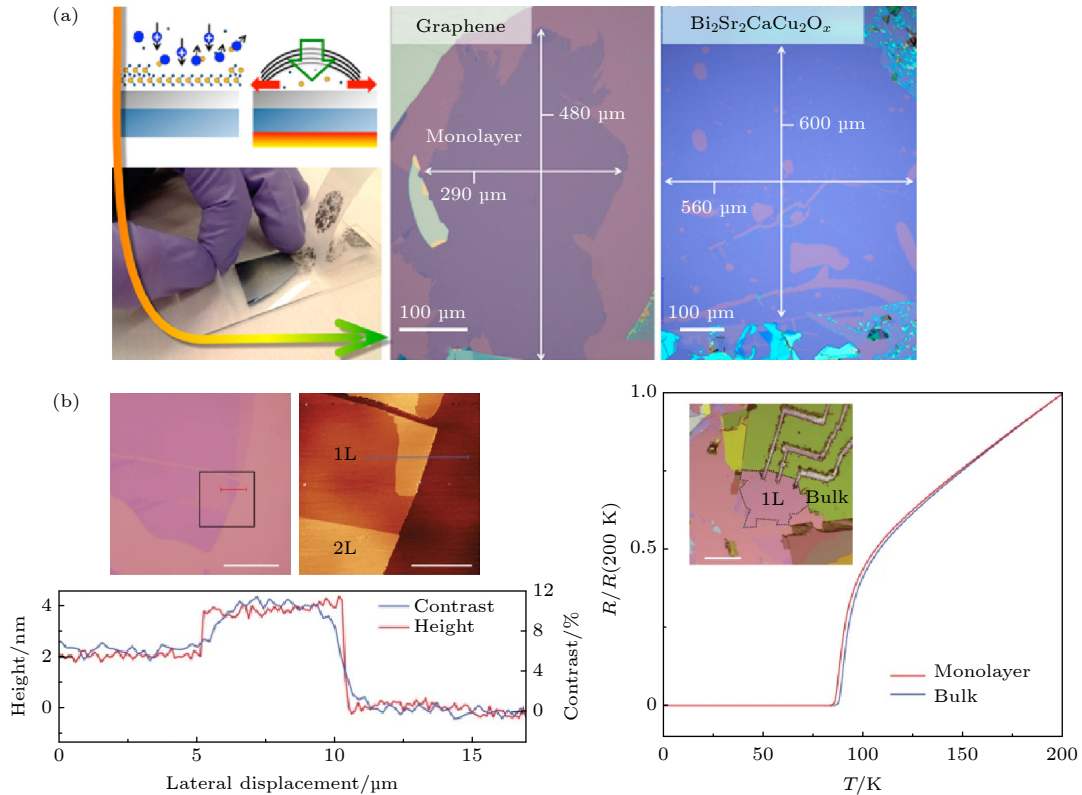


图 4 (a) 氧气等离子体辅助的方法制备的单层石墨烯和 Bi2212 样品<sup>[23]</sup>; (b) 大面积的单层 Bi2212 晶体中的超导特性<sup>[24]</sup>

Fig. 4. (a) Monolayer graphene and Bi2212 samples prepared by an oxygen plasma-assisted exfoliation method<sup>[23]</sup>; (b) superconductivity in a large-area of monolayer Bi2212 crystal<sup>[24]</sup>.

中国人民大学季威团队<sup>[26]</sup>根据理论计算指出, 二维材料层间是范德华相互作用, 而金和许多二维材料可以形成共价键, 这种相互作用大于范德瓦耳斯相互作用但小于共价键, 因此可以在不影响材料本征物性的前提下高效的解理出大面积的单层样品. 更为重要的是, 这种解理方法可以实现多方面的调控. 首先, 该方法无需连续的金膜, 可以实现高效悬空样品的制备, 这为研究材料的本征光学性质和输运性质提供了最理想的研究体系; 其次, 该方法可以实现基底导电性的调控, 针对不同的实验要求, 可以选择性的实现基底的导电和绝缘. 例如, 针对 STM 和 ARPES 等测量设备, 可以通过增加金属膜的厚度, 直接将二维材料解理到导电的基底上; 而针对荧光光谱和电输运测量, 可以将金属膜的厚度控制在 3 nm 以下, 获得绝缘性的金属岛. 此外, 该技术还可以在透明基底、柔性基底上解理出大面积单层材料, 为多种光学研究、柔性器件研究提供了新思路 (见图 5 和 6).

除此之外, 研究人员利用该技术在国际上首次解理出大面积的单层 FeSe, PtSe<sub>2</sub>, PtTe<sub>2</sub>, PdTe<sub>2</sub>, CrSiTe<sub>3</sub> 等材料, 为后续开展一些新材料物性的探

索打下了良好的基础. 近年来金膜辅助解理技术在一些重要的二维磁性和二维拓扑材料的研究中也发挥了重要作用, 如 MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, MnSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 等材料体系<sup>[30,31]</sup>, 都可以利用该技术获得较大尺寸的单层和薄层单晶, 为研究其新奇量子行为提供了便利.

2020 年 2 月 21 日, 美国哥伦比亚大学研究团队<sup>[32]</sup>报道了利用金辅助的方法解理大面积 TMDs 材料并堆垛出毫米量级人工晶体. 在这种方法中, 研究人员首先在硅片上蒸镀一层金, 再用含有水溶性 PVP 薄膜的热释放胶带将金粘起来, 新的金表面贴合到块体 TMDs 材料上之后再次撕下来转移到其他基底上, 通过后续的加热和水溶解, 使得金膜和单层 TMD 与胶带和 PVP 分离, 最后再用含碘的溶液去掉金. 中国团队报道普适性解理技术主要包含两步, 在任意基底上蒸镀金属膜, 然后将层状材料贴附上之后再撕开; 美国研究团队报道的整个制备过程包括了 9 个关键步骤, 并且涉及到液相处理, 因此会引入一些不可控的污染, 该工作最大的亮点在于将解理后的材料堆叠成大面积的异质结, 这为未来探索特定转角下的异质结性质打下了很好的基础 (见图 7).



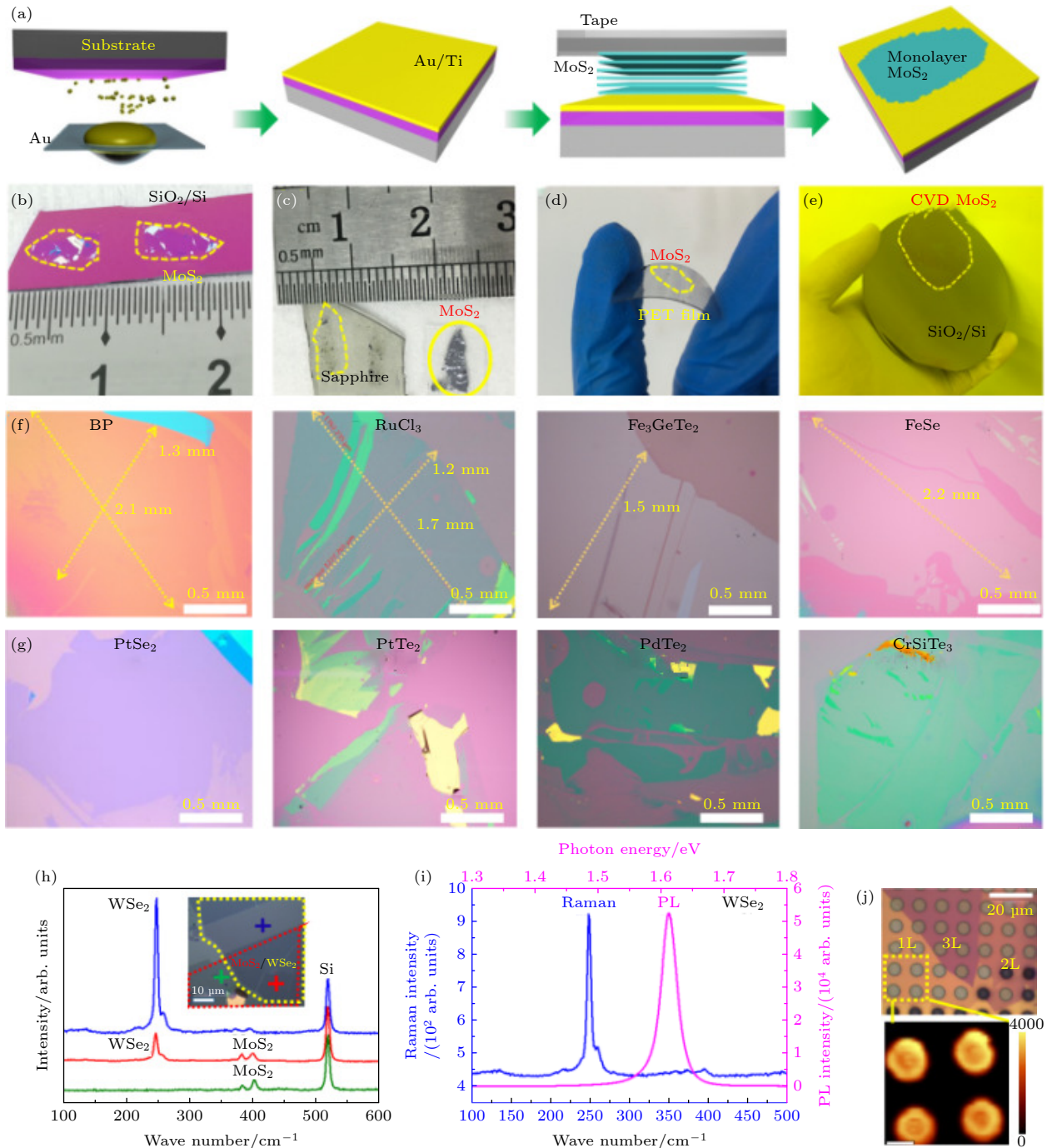


图 5 普适性解理技术制备的多种二维材料及表征 (a) 新型机械解理的步骤; (b)–(e) 不同基底上解理得到的大面积 MoS<sub>2</sub>; (f)(g) 解理得到的多种大面积二维材料; (h)–(j) 异质结及悬空二维材料的拉曼光谱及荧光光谱<sup>[26]</sup>

Fig. 5. Mechanical exfoliation of different monolayer materials with macroscopic size: (a) Illustration of the modified exfoliation process; (b)–(e) optical images of large-area MoS<sub>2</sub> exfoliated on different substrates; (f)(g) a variety of large-area two-dimensional materials obtained by exfoliation; (h)–(j) Raman and photoluminescence (PL) spectra of heterostructure and suspended 2D material<sup>[26]</sup>.

近期,北京理工大学黄元和王业亮团队<sup>[33]</sup>进一步将解理技术推广到制备悬空二维材料体系中,结合等离子体和金膜辅助的方法,发展了针对石墨烯和 MoS<sub>2</sub> 等二维层状材料悬空结构制备工艺(见图 8)。研究表明,悬空结构的二维材料在光谱、电学性质等方面性能更加优异,这主要是由于

消除衬底后界面的散射和钉扎效应被完全消除,因此更容易展现材料的本征特性。悬空区域和有支撑区域在低频拉曼振动谱中有较大差异,悬空区域的薄层二维材料中更容易观察到呼吸振动和剪切振动,而在有支撑区域由于衬底的影响,呼吸振动和剪切振动得到了一定的抑制<sup>[33,34]</sup>。在二维半导体材

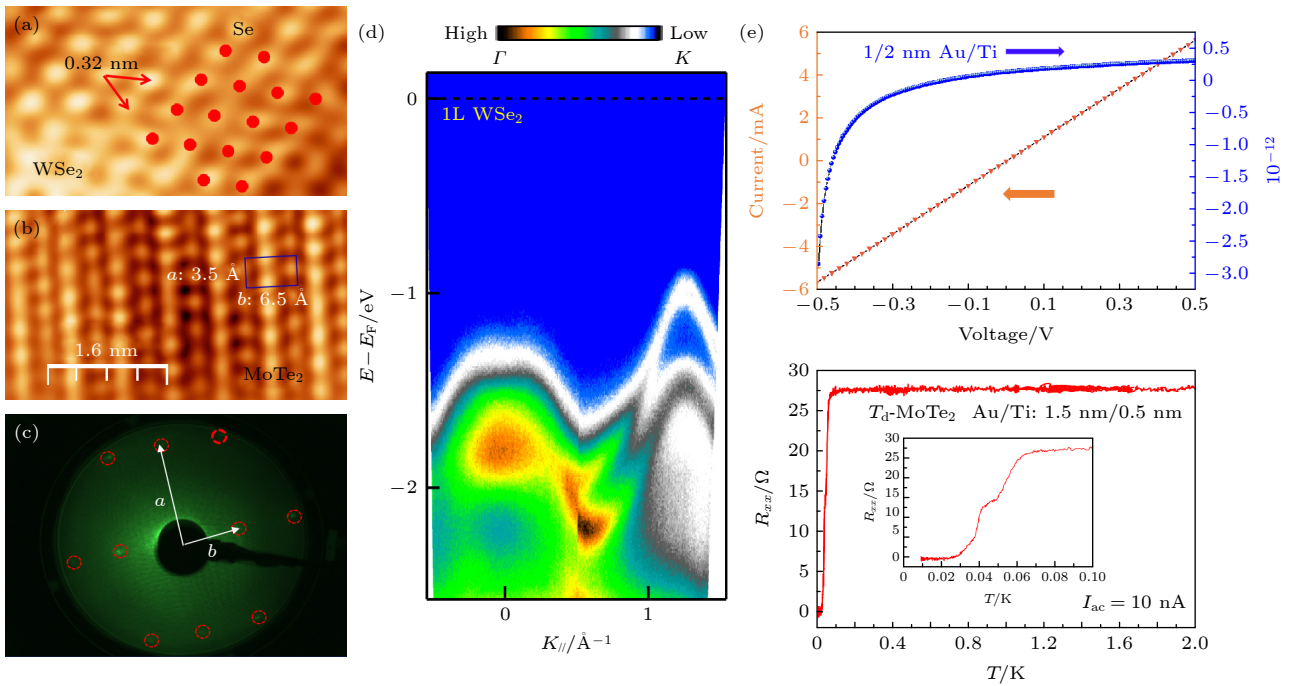


图 6 (a)(b) 解理在金膜上的单层  $\text{WSe}_2$  和  $\text{MoTe}_2$  的 STM 图像; (c) 单层  $\text{MoTe}_2$  的低能电子衍射斑点; (d) 利用 ARPES 测得的单层  $\text{WSe}_2$  能带结构; (e) 金属膜导电性测试, 以及在薄层金属膜上观察到的  $\text{MoTe}_2$  超导特性<sup>[26]</sup>

Fig. 6. (a)(b) STM images of monolayer  $\text{WSe}_2$  and  $\text{MoTe}_2$  exfoliated onto Au layer; (c) LEED pattern of monolayer  $\text{MoTe}_2$ ; (d) ARPES band structure of monolayer  $\text{WSe}_2$ ; (e) electrical measurements of metal films and superconductivity of  $\text{MoTe}_2$  observed on thin metal films<sup>[26]</sup>.

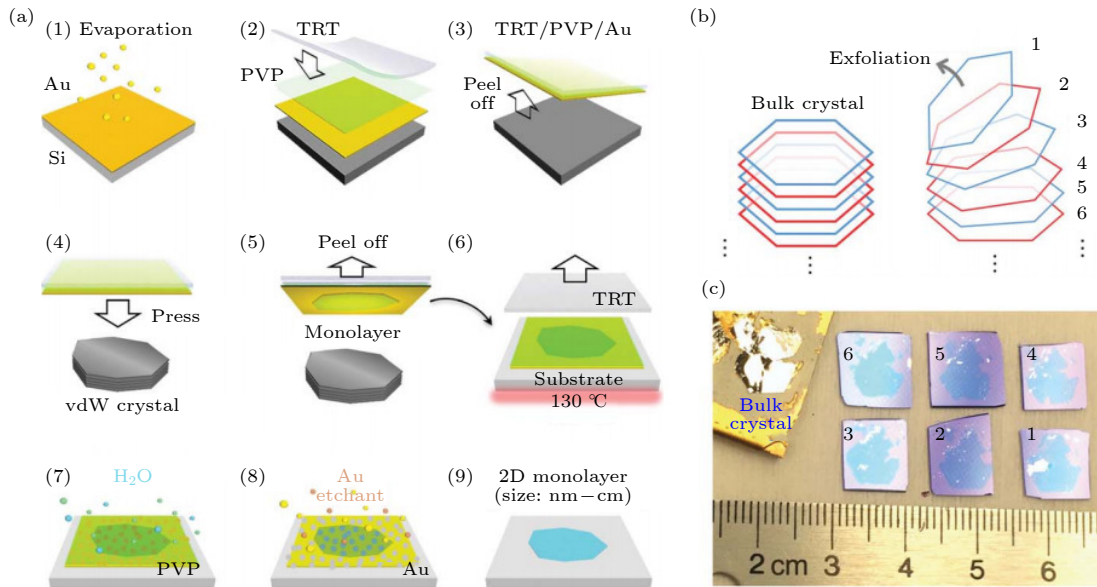


图 7 块状 TMDs 单晶的逐层解理过程示意图 (a) 方法 (1) 在超平整的硅晶圆上沉积金膜; (2) 在表面悬涂一层 PVP; (3) 使用热敏胶带 (TRT) 提取 PVP 和金膜; (4) 将超平整的金膜压在块状 vdW 晶体的表面上; (5) 解理单层并转移到衬底上; (6) 加热去除 TRT; (7) 将 PVP 溶解在水中; (8) 将金溶解在  $\text{I}_2/\text{I}$  蚀刻剂溶液中; (9) 获得具有宏观尺寸的单晶单层。 (b) 从 AB 堆垛的 TMDs 晶体产生偶数层和奇数层的逐层解理技术示意图。 (c) 从左上角所示的厘米大小的  $\text{WSe}_2$  单晶中依次解理的 6 个单层样品 (在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上) 的光学图像<sup>[32]</sup>

Fig. 7. Schematic illustration of the layer-by-layer exfoliation procedure of bulk TMDs single crystals. (a) Method: (1) Depositing gold on ultraflat silicon wafer; (2) spin-coating the surface with a layer of PVP; (3) using thermal release tape (TRT) to pick up the PVP and gold; (4) pressing the ultraflat gold onto the surface of a bulk vdW crystal; (5) peeling off a monolayer and transferring onto a substrate; (6) removing the TRT with heat; (7) dissolving PVP in water; (8) dissolving gold in an  $\text{I}_2/\text{I}$  etchant solution; and (9) obtaining the single-crystal monolayer with macroscopic dimensions. (b) Schematic of the layer-by-layer exfoliation technique to yield even and odd layers from an AB stacked TMDs crystals. (c) Optical images of six monolayer samples sequentially exfoliated from a centimeter-size  $\text{WSe}_2$  single crystal shown at the upper left corner<sup>[32]</sup>.

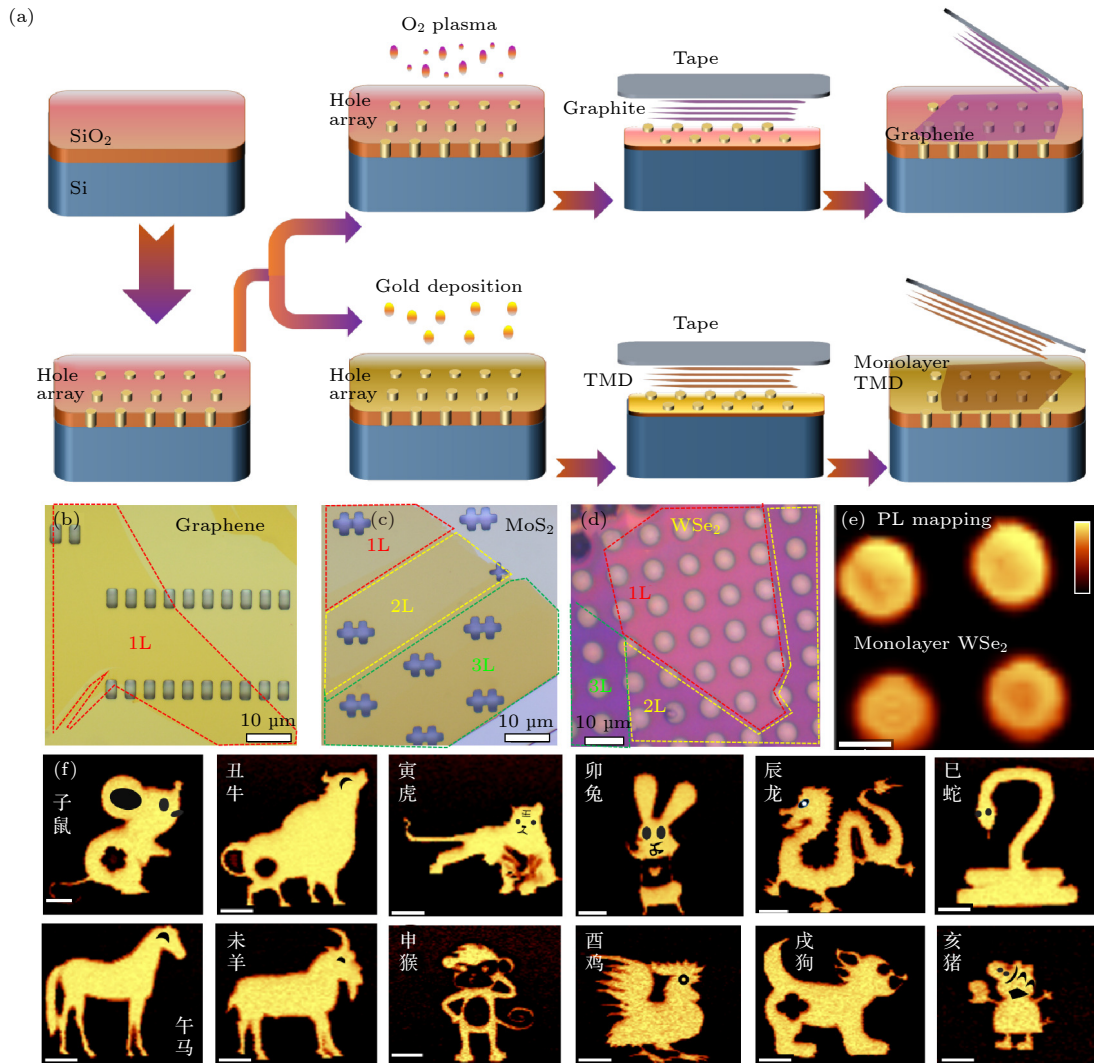


图 8 二维材料悬浮结构的制备路线图 (a) 及解理后的二维材料 (b)–(d); 解理后的悬浮 WSe<sub>2</sub> 展现出良好的荧光特性 (e); (f) 是将衬底图案化 (十二生肖图案) 加工后, 通过优化解理工艺制备的悬浮 WSe<sub>2</sub> 荧光成像图片, 比例尺为 4 μm<sup>[33]</sup>

Fig. 8. Fabrication process and characterization of suspended 2D materials. (a) Schematic images for preparing suspended samples. (b)–(d) Optical images of exfoliated graphene, MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> on different patterned substrates, including rectangle, Hall bar and circular hole structures. (e) PL mapping image of suspended monolayer WSe<sub>2</sub>. (f) PL mapping images of Chinese zodiac signs, which were collected on suspended WSe<sub>2</sub> flakes. Some details are added artificially, such as eyes and mouths. The scale bar is 4 μm<sup>[33]</sup>.

料的荧光光谱研究中, 悬空区域同样展现出比有支撑区域更强的荧光信号, 少层的 WSe<sub>2</sub> 中可以观察到更多细节的荧光信息. 低能电子衍射的测量结果证明, 衍射斑点在悬空区域的单色性要明显好于有基底支撑的区域. 电输运测量和二次谐波的结果也进一步表明, 悬空结构具有更高的电子迁移率和二次谐波信号. 因此, 悬空解理技术为探索二维材料中更本征的物性提供了新机遇.

近年来, 除了以上介绍的等离子体辅助法和金膜辅助法以外, 其他新型解理技术也有所突破. 例如复旦大学张远波教授课题组<sup>[35]</sup>在 2018 年报道的新方法——利用氧化铝和 Fe<sub>3</sub>GeTe<sub>2</sub> 之间强的粘

附性以及较大的接触面积来制备单层样品并进行器件加工和测量. 这种方法制备效率高, 解理能力强, 便于在氧化铝薄膜表面直接进行器件加工, 为研究其他层状材料的物性和器件性能提供新的方法和研究思路.

#### 4 未来发展趋势与展望

相比“自下而上”的制备策略, 如 CVD 和 MBE 等技术, 机械解理作为一种“自上而下”的二维材料制备技术具有设备投入成本低、制备周期短和晶体质量高的优势. 随着制备技术的不断进步, 解理技



术有望获得更大尺寸的二维原子晶体. 未来解理技术能否从基础研究迈向实际应用主要取决于两个方面. 首先, 能否制备出晶圆级尺寸的高质量层状块体单晶是制约解理技术进一步提升的关键因素. 其次, 寻找更优化的解理工艺, 降低制备过程中的贵金属消耗也是该技术走向应用前必须要解决的核心问题. 目前大面积二维半导体的解理还需要金作为媒介层, 能否找到更加廉价的媒介材料实现高质量大面积的解理是值得深入探索的问题.

综上所述, 机械解理技术作为打开二维材料大门的金钥匙, 对于探索二维材料的新奇物性起到了巨大的推动作用. 尽管 CVD, MBE 等多种二维材料制备方法也在迅速发展, 机械解理技术在未来探索新型二维材料方面仍然具有旺盛的生命力. 随着二维材料研究的深入, 人们对于机械解理的样品质量和尺寸提出了更高的要求. 近年来新型解理技术取得了蓬勃的发展, 样品的尺寸提高到了毫米至厘米量级以上, 制备效率也得到了极大提高, 极大的拓展了解理的材料种类和应用范围, 未来将会在二维材料基础研究和实际应用中发挥重要价值.

## 参考文献

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [2] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [3] Lu X K, Yu M F, Huang H, Ruoff R S 1999 *Nanotechnology* **10** 269
- [4] Chen H, Zhang X L, Zhang Y Y, Wang D F, Bao D L, Que Y D, Xiao W D, Du S X, Ouyang M, Pantelides S T, Gao H J 2019 *Science* **365** 1036
- [5] 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
- [6] Gu Y Y, Wang Y F, Xia J, Meng X M 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 048101
- [7] Wang S, Wang W H, Lv J P, Ni Z H 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 026802 (in Chinese) [王铄, 王文辉, 吕俊鹏, 倪振华 2021 物理学报 **70** 026802]
- [8] Zhang D L, Yi C, Ge C H, Shu W N, Li B, Duan X D, Pan A L, Wang X 2021 *Chin. Phys. B* **30** 097601
- [9] Zhang S, Song Y, Li H, Li J M, Qian K, Liu C, Wang J O, Qian T, Zhang Y Y, Lu J C, Ding H, Lin X, Pan J B, Du S X, Gao H J 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 068103
- [10] Tan C L, Cao X H, Wu X J, He Q Y, Yang J, Zhang X, Chen J Z, Zhao W, Han S K, Nam G H, Sindoro M, Zhang H 2017 *Chem. Rev.* **117** 6225
- [11] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [12] 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
- [13] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [14] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotech.* **6** 147
- [15] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [16] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [17] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotech.* **7** 699
- [18] 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. Nanotech.* **9** 372
- [19] 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
- [20] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Natures* **556** 43
- [21] Lisi S, Lu X B, Benschop T, de Jong T A, Stepanov P, Duran J R, Margot F, Cucchi I, Cappelli E, Hunter A, Tamai A, Kandyba V, Giampietri A, Barinov A, Jobst J, Stalman V, Leeuwenhoek M, Watanabe K, Taniguchi T, Rademaker L, van der Molen S J, Allan M P, Efetov D K, Baumberger F 2021 *Nat. Phys.* **17** 189
- [22] Ji Y R, Chu Y B, Xian L D, Yang W, Zhang G Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 118101 (in Chinese) [季怡汝, 褚衍邦, 洗乐德, 杨威, 张广宇 2021 物理学报 **70** 118101]
- [23] Huang Y, Sutter E, Shi N N, Zheng J B, Yang T Z, Englund D, Gao H J, Sutter P 2015 *ACS Nano* **9** 10612
- [24] Yu Y J, Ma L G, Cai P, Zhong R D, Ye C, Shen J, Gu G D, Chen X H, Zhang Y B 2019 *Nature* **575** 156
- [25] Xu H, Meng L, Li Y, Yang T Z, Bao L H, Liu G D, Zhao L, Liu T S, Xing J, Gao H J, Zhou X J, Huang Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 218201 (in Chinese) [许宏, 孟蕾, 李杨, 杨天中, 鲍丽宏, 刘国东, 赵林, 刘天生, 邢杰, 高鸿钧, 周兴江, 黄元 2018 物理学报 **67** 218201]
- [26] Huang Y, Pan Y H, Yang R, et al. 2020 *Nat. Commun.* **11** 2453
- [27] Magda G Z, Peto J, Dobrik G, Hwang C, Biro L P, Tapaszto L 2015 *Sci. Rep.* **5** 14714
- [28] Desai S B, Madhupathy S R, Amani M, Kiriya D, Hettick M, Tosun M, Zhou Y Z, Dubey M, Ager J W, Chrzan D, Javey A 2016 *Adv. Mater.* **28** 4053
- [29] Velicky M, Donnelly G E, Hendren W R, McFarland S, Scullion D, DeBenedetti W J I, Correa G C, Han Y M, Wain A J, Hines M A, Muller D A, Novoselov K S, Abruña H D, Bowman R M, Santos E J G, and Huang F M 2018 *ACS Nano* **12** 10463
- [30] Yang S Q, Xu X L, Zhu Y Z, Niu R R, Xu C Q, Peng Y X, Cheng X, Jia X H, Huang Y, Xu X F, Lu J M, Ye Y 2021 *Phys. Rev. X* **11** 011003
- [31] Zang Z H, Zhu Y Z, Xi M, et al. 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 017201
- [32] Liu F, Wu W J, Bai Y S, Chae S H, Li Q Y, Wang J, Hone J, Zhu X Y 2020 *Science* **367** 903
- [33] Huang Y, Wang Y K, Huang X Y, Zhang G H, Han X, Yang Y, Gao Y N, Meng L, Wang Y S, Geng G Z, Liu L W, Zhao L, Cheng Z H, Liu X F, Ren Z F, Yang H X, Hao Y F, Gao H J, Zhou X J, Ji W, Wang Y L 2021 *Infomat* **4** e12274
- [34] Huang X Y, Zhang L, Liu L W, Qin Y, Fu Q, Wu Q, Yang R, Lv J P, Ni Z H, Liu L, Ji W, Wang Y L, Zhou X J, Huang Y. 2021 *Sci. China Inf. Sci.* **64** 140406
- [35] Deng Y J, Yu Y J, Song Y C, Zhang J Z, Wang N Z, Sun Z Y, Yi Y F, Wu Y Z, Wu S W, Zhu J Y, Wang J, Chen X H, Zhang Y B. 2018 *Nature* **563** 94

## SPECIAL TOPIC—Scalable production of two-dimensional materials

**New progress and prospects of mechanical exfoliation technology of two-dimensional materials\***

Huang Xin-Yu<sup>1)2)</sup> Han Xu<sup>1)2)</sup> Chen Hui<sup>1)3)</sup> Wu Xu<sup>1)2)</sup> Liu Li-Wei<sup>1)2)</sup>  
Ji Wei<sup>4)</sup> Wang Ye-Liang<sup>1)2)†</sup> Huang Yuan<sup>1)2)‡</sup>

1) (*Advanced Research Institute of Multidisciplinary Sciences, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

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

3) (*School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

4) (*Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China*)

( Received 6 January 2022; revised manuscript received 7 February 2022 )

**Abstract**

Since the monolayer graphene was first obtained in the year of 2004, mechanical exfoliation technique has been widely used to prepare various two-dimensional materials such as transition metal dichalcogenides and black phosphorus. Among a variety of preparation techniques of two-dimensional materials, mechanical exfoliation technique shows advantages in its simplicity and universality. More importantly, the exfoliated two-dimensional samples are the ideal ones for many novel phenomena. This paper introduces the background of mechanical exfoliation technique and summarizes the problems of conventional mechanical exfoliation technique in the development of two-dimensional materials. In order to solve the problems of low efficiency and small sample size of conventional mechanical exfoliation technique, some modified mechanical exfoliation techniques have been developed, such as oxygen-plasma-assisted exfoliation method and gold-film-assisted exfoliation method. As a commonly used “top-down” preparation method, the new exfoliation technology is still full of vitality in basic research and application of two-dimensional materials. In the future, larger size and higher quality will be the development direction of exfoliation technology.

**Keywords:** two-dimensional materials, mechanical exfoliation, graphene, MoS<sub>2</sub>

**PACS:** 82.45.Mp, 01.40.gb, 81.15.-z

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220030

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2019YFA0308000, 2018YFA0704201), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62022089, 92163206, 61725107, 11874405) and the Chongqing Science Fund for Distinguished Young Scholars (Grant No. 2021ZX0400005).

† Corresponding author. E-mail: [yeliang.wang@bit.edu.cn](mailto:yeliang.wang@bit.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [yhuang@bit.edu.cn](mailto:yhuang@bit.edu.cn)

专题: 二维材料的宏观制备

# 硅基底上二维硒氧化铋的化学气相沉积法合成及其光电探测应用\*

傅群东 王小伟 周修贤 朱超 刘政†

(新加坡南洋理工大学, 材料科学与工程学院, 新加坡 639798)

(2022年3月4日收到; 2022年4月26日收到修改稿)

半导体加工工艺微缩过程中, 硅基材料的短沟道效应带来的低能效促使研究人员寻找新型半导体替代材料. 二维半导体因其原子级别的厚度以及范德瓦耳斯表面而倍受关注, 二维硒氧化铋就是其中迁移率、稳定性以及成本各方面较为均衡的一种. 然而, 其制备受到基底很严格的限制, 导致器件加工难度较大. 本文利用化学气相沉积法直接在硅片基底上合成出规格为  $25\ \mu\text{m} \times 51.0\ \text{nm}$  (厚度) 的二维硒氧化铋, 并通过拉曼光谱、原子力显微镜、扫描电子显微镜、X射线能谱对其进行表征. 同时, 通过场效应晶体管运输的测试得出其迁移率为  $80.0\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  以及光电探测得出其具有  $2.45 \times 10^4\ \text{A/W}$  的光响应度和  $6 \times 10^4$  的光增益等比较出色的表现. 但由于厚度较大, 导致其场效应管开关比低 (2500) 以及不高的光电探测灵敏度 ( $5 \times 10^{10}$  Jones). 由此可知, 硅片基底虽然带来器件加工上的便利性, 但有待进一步优化生长, 并集成更多种材料的应用.

**关键词:** 二维材料, 化学气相沉积, 硒氧化铋, 光电探测器

**PACS:** 61.82.Fk, 81.15.Gh, 85.30.-z

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220388

## 1 引言

目前, 半导体的加工工艺尺寸已经微缩至鳍式场效应晶体管 (fin field-effect Transistor, FinFET) 形态的  $5\ \text{nm}$  工艺节点 (实际半金属连接线间隔为  $24\ \text{nm}$ )<sup>[1]</sup>. 随着加工工艺尺寸的进一步发展, 伴随而来的是硅基材料 (Si) 严重的短沟道效应, 包括阈值电压降低、漏致势垒降低、载流子表面散射等<sup>[2]</sup>. 其带来的结果是诸如开关比低、能耗高等问题, 限制了硅基材料在金属-氧化物-半导体场效应晶体管 (metal-oxide-semiconductor field-effect transistors, MOSFET) 的应用. 尽管此前已经有了很多关于二代 (GaAs)<sup>[3,4]</sup>、三代 (GaN)<sup>[5]</sup> 半导体的研究工作以及在部分领域的工业应用, 但是其四面体成键的结构注定了不可避免的悬挂键, 从而无法解决

短沟道效应的问题. 寻找硅基材料在逻辑芯片领域的继任者, 减小生产工艺微缩过程的短沟道效应, 成为近年来倍受关注的科学问题.

二维半导体, 通常指那些在某个维度上接近原子级别尺寸 (小于  $10\ \text{nm}$ ) 的, 近十年来新发现的低维半导体<sup>[6-10]</sup>. 因为其原子级别的厚度以及范德瓦耳斯非悬挂键的表面, 使得其具有优异的电子学性能和调控性以及更多的结构堆叠可能性<sup>[11]</sup>. 例如, 二维半导体二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ )<sup>[12]</sup>, 理论上, 其单层结构 (monolayer) 的有效沟道长度可以低至  $1\ \text{nm}$ <sup>[13]</sup>, 成为硅基材料强有力的潜在替代材料. 然而, 二硫化钼的室温载流子迁移率 ( $100\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) 相比单晶硅 ( $1350\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ )<sup>[14]</sup>, 两者相差了一个量级. 在已报道的二维半导体中, 黑磷 (black phosphorus)<sup>[10]</sup> 以及一硒化铟 ( $\text{InSe}$ )<sup>[15]</sup> 是具有较高迁移率 ( $1000\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) 的两种材料. 但是, 二者较差的稳定性,

\* 新加坡教育部资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [Z.Liu@ntu.edu.sg](mailto:Z.Liu@ntu.edu.sg)



使其加工需要在惰性气体氛围下,成为其实际应用发展的一大阻碍.而二硒化钯 ( $\text{PdSe}_2$ )<sup>[16]</sup>、二硒化铂 ( $\text{PtSe}_2$ )<sup>[17]</sup>,虽然有较好稳定性,以及不错的迁移率 ( $200 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ),但贵金属高昂的价格也限制了其大面积应用的可能性.因此,寻找高化学稳定性同时具有高迁移率的二维半导体,成为了近年来的研究热点.

二维硒氧化铋 ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ) 是新近发现的一种具有室温高迁移率以及极佳稳定性的二维半导体材料<sup>[18–21]</sup>.其迁移率在室温条件下可达  $450 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,同时能在空气氛围下稳定数月.综合起来,二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  在迁移率,稳定性以及成本因素的均衡性远超其他二维半导体.同时,不仅在晶体管及逻辑电路应用领域,二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  在光电探测、气体探测、压电、热电、忆阻器等领域,也都被证明具有优异的性能<sup>[21]</sup>.然而,基于二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的合成,基底的选择一直具有限制性,局限于氟金云母 (*f-mica*) 以及钛酸锶 (STO)<sup>[22]</sup> 等.然而这两个基底一方面价格比较高,另一方面,基底本身的大面积生产工艺较难,从而限制了材料的制备以及更为广泛的应用.如果能开发本身具备大面积生产工艺的基底,同时能结合现有的硅基材料工艺的话,将有机会大大拓宽二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的应用范围.很显然,硅片基底就是符合这两个条件的选择.此前,我们已经发展了利用聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 的无刻蚀转移方法,成功将云母上生长的二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  转移到二氧化硅/硅基底 ( $285 \text{ nm SiO}_2/\text{Si}$ , 简称硅片基底) 上,并大大提高了其光电探测的性能<sup>[23]</sup>.如果能进一步直接利用硅片作为基底,进行二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的化学气相沉积法生长,那将节省生产合成与应用的步骤,更加有利于加速二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的应用发展.

本文利用化学气相沉积法直接在硅片基底上生长了二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ,拉曼 (Raman) 光谱确定了其特征峰在  $159 \text{ cm}^{-1}$ ,原子力学显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 确定了其厚度约为  $51.0 \text{ nm}$ .因为硅片基底不是极性基底,不能平衡薄层  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  自带的  $z$  方向的极性,降低生长的活化能,所以样品的厚度较大.通过两端法场效应管晶体管输运性质测试,可以得到样品的迁移率约为  $80.0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,在二维半导体中属于较不错的数值.相比薄层的样品,这个数值却还是偏低,可能是因为样品厚度太大,栅压不能对沟道进行有效的调控所致,同时也

导致较低的晶体管开关比 (2500).通过分析光电探测数据可得其光电流在  $0.5 \text{ V}$  的源漏电压下,能达到  $9.69 \mu\text{A}$ ,光响应度最高可以达到  $2.45 \times 10^4 \text{ A/W}$ ,光增益可达  $6 \times 10^4$ .这些均是比较出色的光电探测表现,然而由于较大的暗电流导致低的开关比,同时造成探测灵敏度 ( $5 \times 10^{10} \text{ Jones}$ ) 不高.总结得出,硅片基底带来了器件加工的便利性,以及集成其他二维材料制造逻辑器件的平台,却仍需进一步优化,降低二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的厚度,得到更好的性能表现.

## 2 实验

### 2.1 化学气相沉积法合成

合成材料前,需要对作为生长基底的硅片进行亲水处理.首先用 Piranha Solutions<sup>[24]</sup>(浓硫酸与过氧化氢比例为 3:1 的混合溶液) 加热  $30 \text{ min}$ ,接着用去离子水清洗干净,然后用氧气等离子体 (功率  $100 \text{ W}$ ,流量  $20 \text{ sccm}$ , standard cubic centimeter per minute, 标准立方厘米/分钟) 处理  $15 \text{ min}$ ,即可得到亲水性大幅改善的硅片基底.

如图 1 的示意图所示,实验所用装置为赛默飞加热控温分体式管式炉 (Thermofisher Lindberg/Blue M™  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  Split-Hinge Tube Furnace HTF553 22C 石英管尺寸为长  $1200 \text{ mm}$ , 外径  $50 \text{ mm}$ .实验所用硒化铋和氧化铋粉末均购自 Sigma-Aldrich, 未经过进一步处理.实验中,两种前驱体均放置于氧化铝坩埚中,其中装有氧化铋的坩埚放置于管式炉温区正中间,硒化铋的坩埚放置于上游,两者相隔差不多  $10 \text{ cm}$ .经过亲水处理的硅片基底放置于氟金云母 ( $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ ) 上,放置于石英舟内,置于下游差不多  $10 \text{ cm}$  处.首先,用油泵把反应腔体抽至  $5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$  ( $1 \text{ Torr} = 133.3 \text{ Pa}$ ),接着通入  $130\text{--}170 \text{ sccm}$  的氩气充当惰性气体氛围以及载气.调节针阀位置,使得反应腔的压强维持在  $100 \text{ Torr}$  左右.管式炉加热程序设置为  $25 \text{ min}$  内升温至  $615 \text{ }^\circ\text{C}$ ,然后在  $615 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温  $5\text{--}30 \text{ min}$ .不同的流量和生长时间可得到不同的样品厚度,将在结果部分进行讨论.反应完之后,炉子自然降温至室温附近,然后关闭油泵,用氩气把反应腔体充至常压,取出样品.

### 2.2 材料表征

完成材料的生长后,分别用光学显微镜 (optical microscopy, OM), 扫描电子显微镜 (scanning

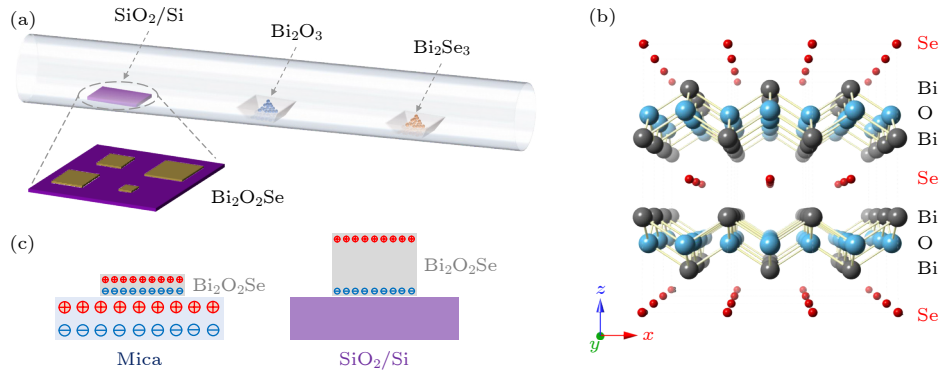


图 1 生长与晶体示意图 (a) 化学气相沉积生长示意图; (b)  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  晶体结构示意图; (c) 极性基底 (云母) 与非极性基底 (硅基底) 对样品厚度的影响示意图

Fig. 1. Schematics of synthesis setup and crystal structure: (a) Schematic of chemical vapor deposition process; (b) schematic of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  crystal structure; (c) schematic of the impact of polar and nonpolar substrates to the sample thickness.

electron microscopy, SEM) 以及 X 射线能谱仪 (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS), 拉曼光谱仪 (Raman spectroscopy), 原子力学显微镜对二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  进行表征. 光学显微图片是在 Olympus BX51 显微镜上采集的. SEM 图像以及 EDS 数据是在 JEOL JSM-7600F 上获得的, 加速电压分别为 15 kV 和 20 kV. 拉曼光谱是在 Witec 拉曼光谱仪下收集的, 其中激发光源的激光波长为 532 nm, 物镜放大倍数为 100, 光栅为 600 line/mm. AFM 的数据在 Asylum Research Cypher S 上获取, 接触模式为 AC air topography.

### 2.3 器件制备, 输运性质以及光电探测

样品生长完成之后, 使用双层 PMMA (下层为分子量 495k, 浓度为 A3, 上层为 950k, 浓度为 A5) 进行旋涂, 转速 3000 rad/min, 时间为 1 min, 每次加热均为 150 °C 下加热 3 min. 微电极由电子束刻蚀 Raith 系统进行曝光, 然后经过 MIBK (methyl isobutyl ketone, 甲基异丁基酮) 显影和 IPA (iso-propyl alcohol, 异丙醇) 定影. 经过显影定影确认电极曝光成功后, 使用电子束蒸镀系统镀上 5 nm Cr/100 nm Au 作为金属接触. 电子学输运性质以及光电探测在 MicroXact 探针台系统真空条件下使用安捷伦 B1500A 半导体器件参数分析仪进行测量, 所用光源为白光.

## 3 结果及讨论

首先对二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的晶体结构进行简单的介绍. 层状硒氧化铋从属于  $I4/mmm$  空间群, 如图 1(b) 所示, 中间的 O 原子层形成四方的原子点

阵, 上下层的 Bi 原子各自分布于 O 原子点阵间隙形成的两套四方位点中的一套, 而相应的上下层 Se 原子占据另外一套位点. Bi 和 O 原子形成了层状  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  原子层, 层间的 Se 原子通过微弱的静电力连接上下层, 层间距为 0.61 nm. 综上所述, 二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  并不是严格意义上的范德瓦耳斯材料 (图 1(c), 相关内容在下文会有更进一步的讨论), 这导致其少层样品的迁移率会出现大幅下降<sup>[20]</sup>.

如图 2(a) 所示, 通过控制较小的载气流量 (130 sccm) 和较短的反应时间 (5 min), 可以直接在硅片基底上得到薄层的  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  样品. 经过放大可知 (图 2b), 其晶体尺寸可达 20  $\mu\text{m}$ , 晶体形状是缺角的四方形, 这与 f-mica 上面生长的由晶格决定的四方形样品不同. 推测这是由硅片基底与 f-mica 以及 STO 基底不一样导致的. 通过结构分析可知, f-mica 和 STO 为纵向 ( $z$  方向) 极性基底, 这在生长过程中, 可以降低同样是有  $z$  方向极性的二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  少层样品的活化能. 因而, 二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  更容易在 f-mica 以及 STO 这样的极性基底上成核以及生长. 而随着二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  样品厚度增大时, 其  $z$  方向的极性就慢慢减小, 此时基底的作用不明显. 如图 2(c) 所示, 通过加大流量 (170 sccm) 以及延长生长时间 (30 min), 就能得到相对厚的二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  样品, 并且呈现出了较好的四边形的晶体形状, 这验证了推测. 同时还发现通过控制时间 (15 min), 前期生长的晶形不好的少层  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , 可以作为后期生长的同质基底 (图 2(b), (d) 和 (e)), 进一步生长会出现台阶状的结构. 综上所述, 硅片基底不利于  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的成核, 因此难以在硅片基底上获得高质量的少层样品.

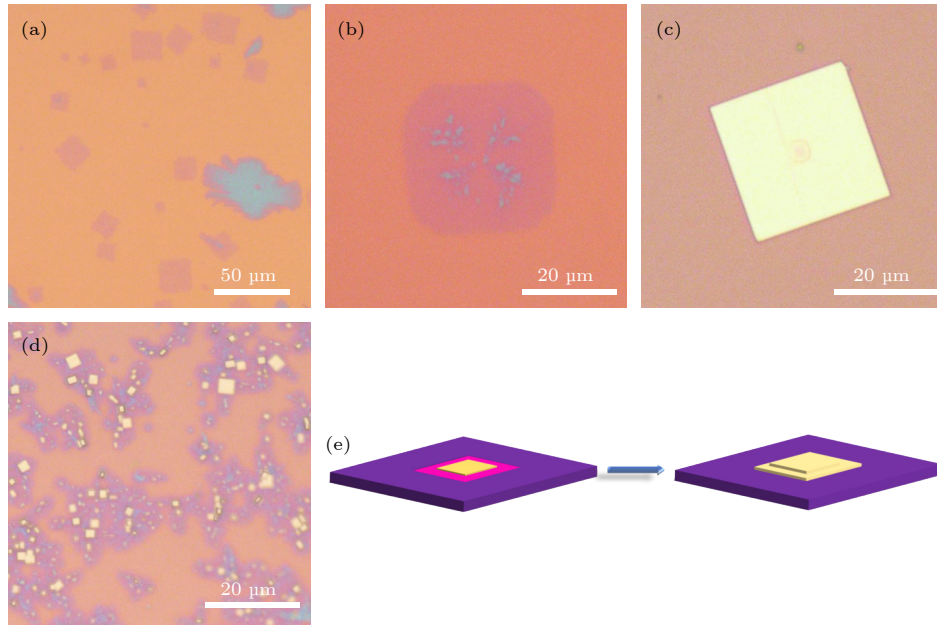


图 2 光学表征与生长机理 (a) 薄层  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的低倍光学照片; (b) 薄层  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的高倍光学照片; (c) 多层  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  光学照片; (d) 多层样品以薄层样品作为基底生长的光学照片; (e) 生长台阶状样品可能的机理示意图

Fig. 2. Optical characterization and growth mechanism: (a) Optical image of thin-layer  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  with low magnification; (b) optical image of thin-layer  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  with high magnification; (c) optical image of multilayer  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ; (d) optical image showing thin-layer sample as growth substrate of multilayer sample; (e) possible growth mechanism of stepped sample.

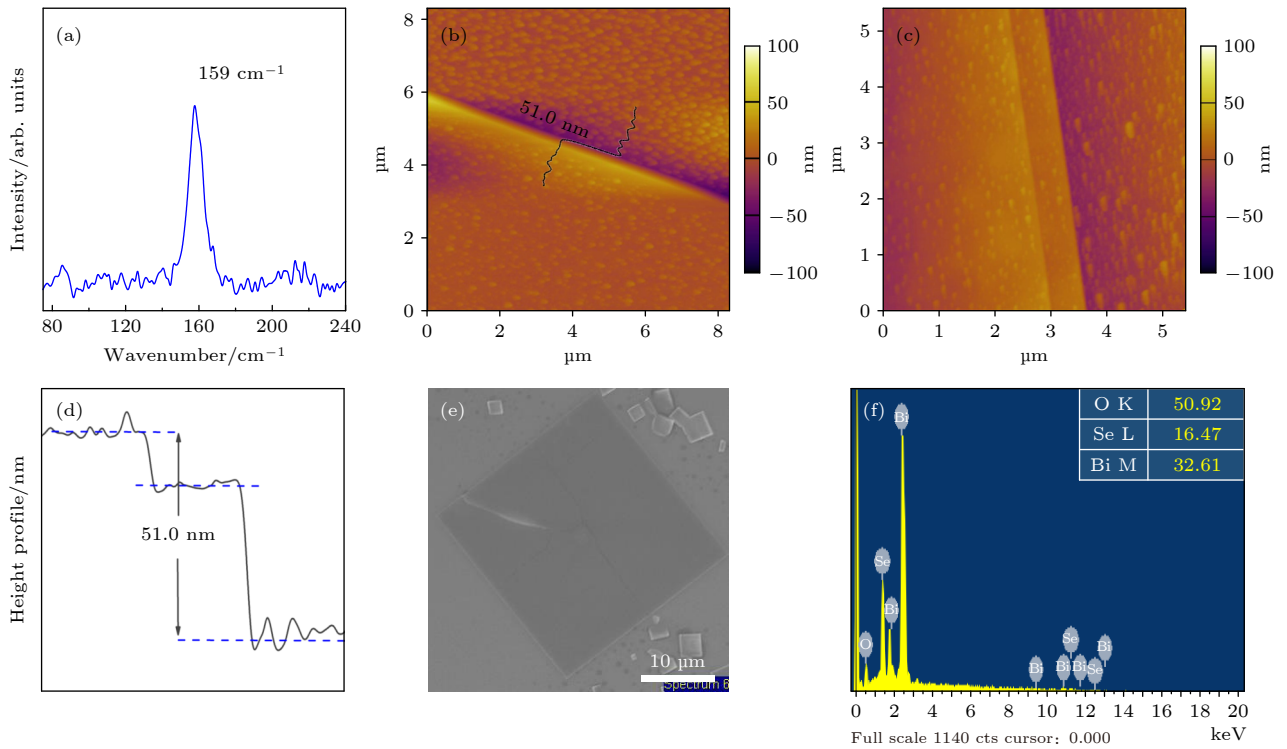


图 3  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的表征 (a) Raman 光谱; (b) 和 (c) AFM 表征; (d) 拓扑高度曲线显示台阶样品厚度约为 51 nm; (e) SEM 照片; (f) EDS 图谱

Fig. 3. Characterization of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ : (a) Raman spectrum; (b) and (c) AFM characterization; (d) topography height profile revealing the thickness of the stepped sample is about 51.0 nm; (e) SEM image; (f) EDS spectrum.

对得到的厚层的  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  样品进行材料表征。图 3(a) 展示了样品的拉曼光谱图, 图中仅有一个

位于  $159\text{ cm}^{-1}$  的峰, 与文献 [23] 中报道的特征峰相符, 证实了方形样品确为  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 。值得一提的



是, 由于  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的拉曼光谱信号较弱, 加上薄层的信号会更弱, 因此并未能得到薄层  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的拉曼光谱信号. 图 3(b) 是  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的 AFM 图像, 从图 3(b) 可知, 整体样品比较平整, 表面有一些和基底上一样的小颗粒, 这可能是未反应的前驱体. 通过拓扑高度曲线, 可以得到样品的厚度为 51.0 nm. 尽管这是我们能得到最薄的方形样品, 但是相比云母上生长的样品 (小于 10 nm) 的厚度大了很多, 其原因可能是因为硅片不是极性基底. 此外, 通过 AFM, 还发现了台阶状样品 (图 3(c)), 这是因为后长的  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  以先长的少层材料作为基底, 生长时间长了之后, 就会出现边缘跟中心的厚度差 (图 2(e)). 图 3(e) 展示了  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的 SEM 图像, 样品呈较规则的方形并且较平整. 仔细观察可以发现裂痕的存在, 这可能是硅片基底与  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  样品的热膨胀系数不一样, 降温过程中导致的. EDS 数据能探

测到 Bi 原子与 Se 原子的信号, 并且其原子比例为 16.47:32.61, 接近化学计量比的 1:2, 进一步辅助证明了样品为  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ .

图 4 所示为二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  微电子器件的输运和光电探测性能表征. 实验中, 利用硅片基底的优势, 采用两端法以及  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  的背栅结构进行场效应管的输运测试. 器件加工和输运测试细节详见实验部分. 如图 4(a) 所示, 场效应晶体管的  $I_d$ - $V_g$  输运曲线 ( $I_d$  为源漏电流,  $V_g$  为栅压) 运曲线显示了 n 型半导体的特性, 与此前的报道一致. 根据两端法器件的迁移率 ( $\mu_{2p}$ ) 计算公式:  $\mu_{2p} = \frac{dI_d}{dV_g} \times \frac{L}{WC_iV_d}$ , 其中,  $L$  和  $W$  分别为器件沟道的长度与宽度,  $C_i$  是介电层 ( $\text{SiO}_2$ ) 电容,  $V_d$  为源漏电压. 由此可得,  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  场效应晶体管的迁移率约为  $80.0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 相比文献 [20, 23] 中报道的数值低, 可能是因为开态电流还未达到饱和状态, 因此迁移率并未完全体现.

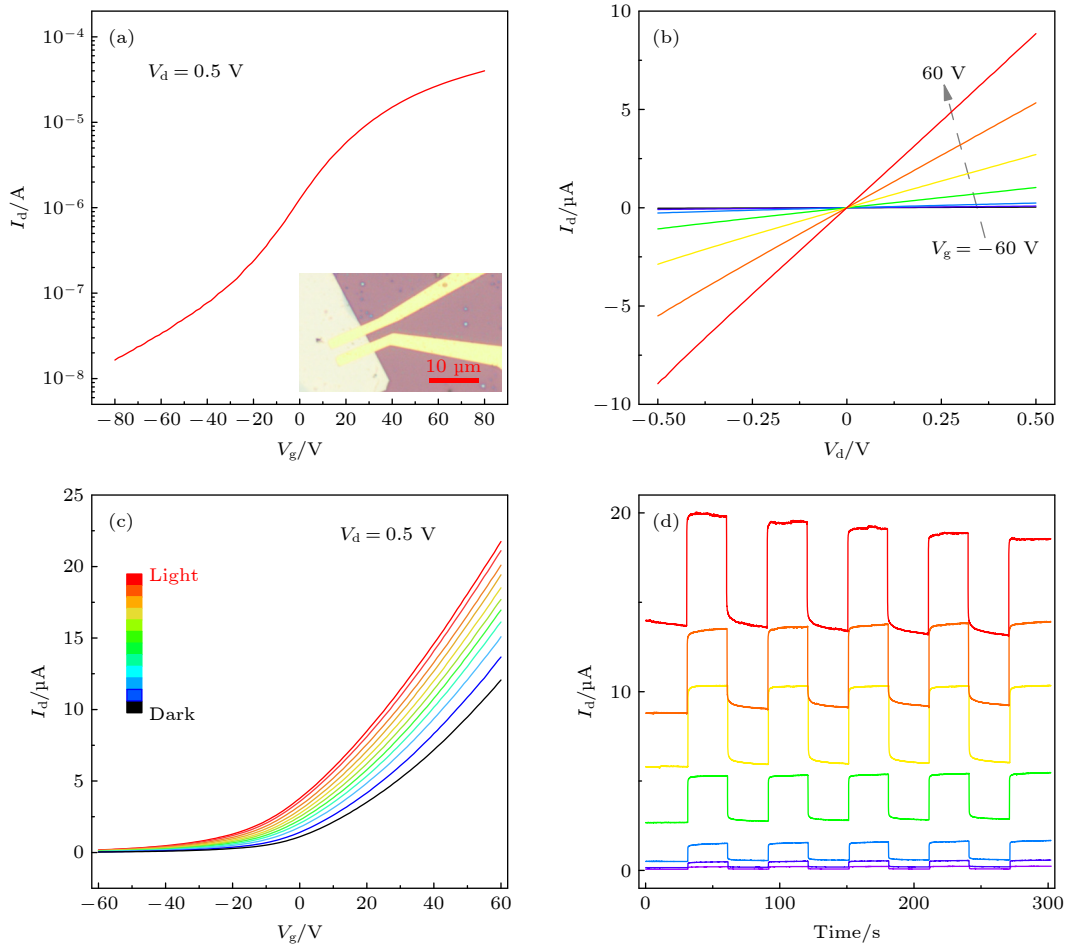


图 4  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的 FET 及光电响应 (a) FET 的  $I_d$ - $V_g$  曲线, 插图为 FET 器件的光学图片; (b) FET 的  $I_d$ - $V_d$  曲线; (c) 晶体管光电响应的  $I_d$ - $V_g$  曲线; (d) 光电晶体管光电开关响应的  $I_d$ - $t$  曲线

Fig. 4. FET and Phototransistor performance of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ : (a) FET  $I_d$ - $V_g$  curve; inset is optical image of FET device; (b) FET  $I_d$ - $V_d$  curve; (c) phototransistor  $I_d$ - $V_g$  curve; (d) phototransistor on/off sensing  $I_d$ - $t$  curve.

其开态电流达  $40.0 \mu\text{A}$ , 闭态电流为  $0.016 \mu\text{A}$ , 开关比仅为  $2.5 \times 10^3$ , 远小于报道中薄层样品的开关比. 这可能是因为样品厚度太大, 背栅结构不能有效的调控沟道电流, 从而闭态电流未达到较好的状态. 同时,  $I_d$ - $V_d$  输运曲线 (图 4(b)) 显示出在不同的  $V_g$  下, 源漏电流 ( $I_d$ ) 随着  $V_g$  的增大而增大, 且其线性关系表明接触金属电极与样品有较好的接触 [25]. 因此, 开关比低应为样品厚度太大导致的.

使用探针台的白光作为光源对器件的光电探测性能进行测试. 图 4(c) 展示了在不同光强下的  $I_d$ - $V_g$  曲线, 可以看见, 随着光强的增大, 光响应电流 ( $I_{ph}$ ) 不断增大, 在  $0.5 \text{ V}$  的  $V_d$  下, 由  $-60 \text{ V}$  的栅压下的  $0.144 \mu\text{A}$  到  $60 \text{ V}$  的栅压下的  $9.69 \mu\text{A}$ , 是相当优异的光电响应表现. 这与通过开关光源的电流开关响应测试  $I_d$ - $t$  曲线得到的数值,  $-60 \text{ V}$  的栅

压下  $0.152 \mu\text{A}$  以及  $60 \text{ V}$  栅压下的  $6.5 \mu\text{A}$ , 相差不大 (图 4(d)). 同时, 光电流开态响应时间大约为  $38 \text{ ms}$ , 关态回落时间大概为  $50 \text{ ms}$  [26], 均是二维材料中较优异的数值 [23].

对得到的光电探测数据进行进一步的分析 (见图 5). 首先是光响应电流  $I_{ph}$  在不同的栅压下随光源功率 ( $P$ ) 的变化. 如图 5(a) 所示, 在栅压为  $-60 \text{ V}$  时, 光电流随功率的变化呈现  $I \sim P^{1.03}$  的相关性, 是较好的线性关系, 而当栅压为  $60 \text{ V}$  时, 其相关性变化为  $I \sim P^{0.748}$ , 线性关系有所下降. 究其原因, 应该是在  $-60 \text{ V}$  的栅压下, 电流密度较低, 载流子浓度不高, 散射以及复合等因素不显著, 因而线性关系较好. 相比之下,  $60 \text{ V}$  的栅压下, 电流密度大, 载流子浓度高, 散射以及复合等因素增强, 线性关系下降 [27]. 图 5(b) 展示了光电探测的重要参数光

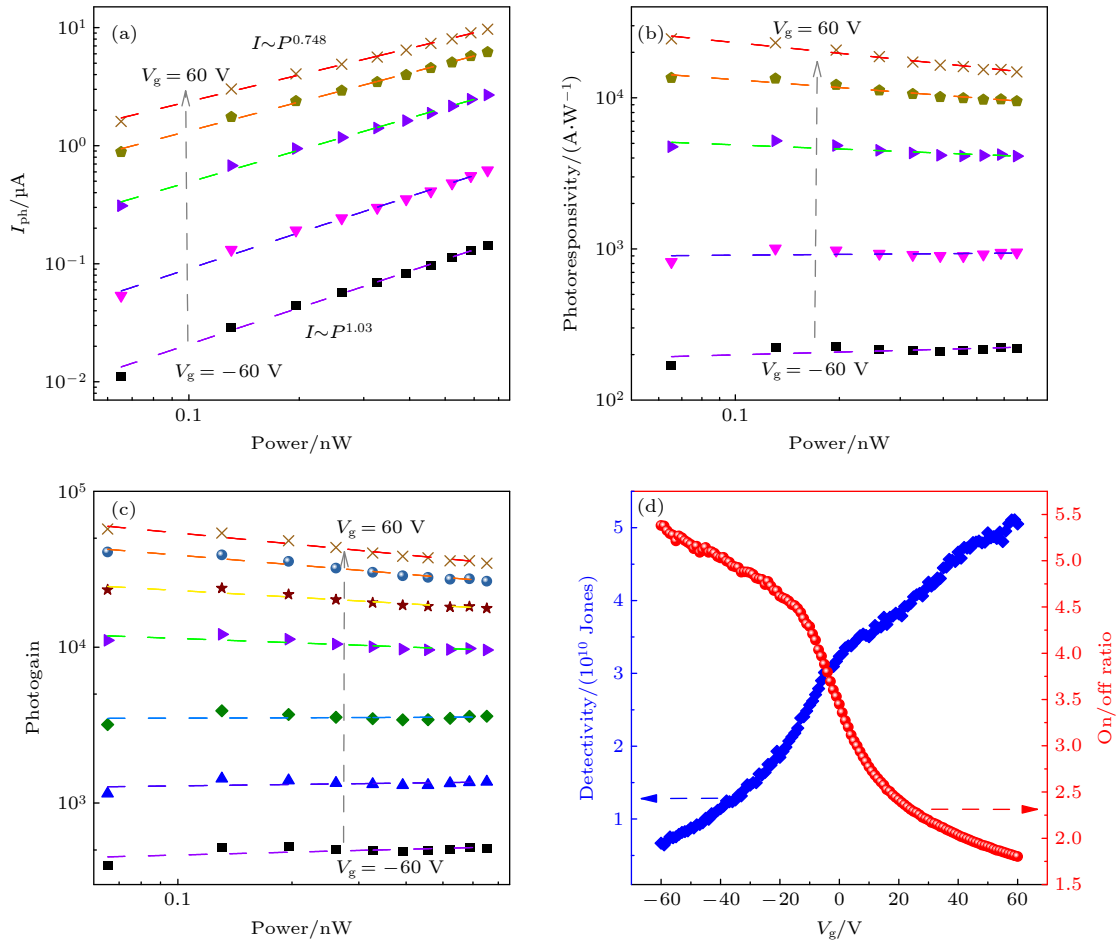


图 5 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se 光电晶体管性能分析 (a) 不同栅压下,  $I_{ph}$  与光强的关系; (b) 不同栅压下, 光响应度与光强的关系; (c) 不同栅压下, 光增益与光强的关系; (d) 光检测灵敏度以及开关比与栅压的关系

Fig. 5. Analysis of Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se phototransistor data: (a) The relationship of photocurrent ( $I_{ph}$ ) with light source power under different backgate voltages; (b) the relationship of photoresponsivity ( $R$ ) with light source power under different backgate voltages; (c) the relationship of photogain ( $G$ ) with light source power under different backgate voltages; (d) the relationship of detectivity ( $D$ ) and on/off ratio with backgate voltage.

响应度 (photoresponsivity):  $R = I_{ph}/P$  (其中  $P$  为光源的功率) 在不同栅压下与功率强度的关系. 由图 5(b) 可知, 在  $-60$  V 的栅压时, 虽然光响应度只有  $200$  A/W, 但是光响应度不随功率增强而改变, 说明了较好的线性关系以及光电转化效率. 而当栅压为  $60$  V 的时候, 其光响应度可达  $2.45 \times 10^4$  A/W, 与文献中报道的数值相近. 但是随着光强的增加, 出现了光响应度反而下降的趋势, 说明了散射以及复合等因素的增强. 这种趋势同样体现在光增益 (Photogain):  $G = Rh\nu/\eta q$  (其中  $\eta$  是外量子效率,  $q$  是电子电荷量,  $h$  是普朗克常数,  $\nu$  是入射光的频率) 的变化中. 在  $-60$  V 的栅压时, 虽然光增益只有不到  $500$ , 但是不随功率增强而改变. 而当栅压为  $60$  V 的时候, 其光增益可达  $6 \times 10^4$ , 但是随着光强的增加而下降. 探测灵敏度 (detectivity):  $D^* = RA^{1/2}/(2eI_{dark})^{1/2}$  (其中,  $R$  是响应度,  $A$  是器件面积,  $e$  是单位元电荷,  $I_{dark}$  是暗电流的大小) 是光电探测器件的另一个重要参数. 如图 5(d) 所示, 随着栅压由  $-60$  V 向  $60$  V 变化, 得益于较大的响应度,  $D^*$  从  $1 \times 10^{10}$  Jones 增大到  $5 \times 10^{10}$  Jones<sup>[28,29]</sup>. 但  $D^*$  相比文献报道的数值要小很多, 根据上述公式, 可能是因为暗电流太大的原因. 这是厚度太大造成栅压的调控有限造成的, 上文已经论述过. 同时可以看出, 光电流开关比是很低的, 而且相反趋势地从  $5.5$  降至  $1.7$ , 说明其光电流增大的比例, 并不及暗电流增大的幅度, 因为载流子散射与复合等增强的因素.

## 4 结 论

本工作成功在硅片基底上利用化学气相沉积法生长了  $25 \mu\text{m}$  长,  $51.0 \text{ nm}$  厚的二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , 并用 AFM, SEM, EDS, Raman 光谱对样品进行了表征. 探讨了硅片上薄层样品不规则, 多层样品厚度较大的原因, 可能是因为硅片基底不是极性基底, 没办法平衡薄层样品本身自带的  $z$  方向的极性, 从而降低生长的活化能. 利用两端法场效应管晶体管对二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  就行输运性质的测试, 得到样品的迁移率为  $80.0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . 这是一个二维半导体中较不错的数值, 但是相比薄层的样品还是偏低, 可能是因为样品厚度太大, 栅压不能对沟道进行有效的关闭所致, 也导致较低的开关比 ( $2500$ ). 对二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的光电性能进行探测, 其光电流

在  $0.5$  V 的源漏电压下, 能达到  $9.69 \mu\text{A}$ , 光响应度最高可以达到  $2.45 \times 10^4$  A/W, 光增益可达  $6 \times 10^4$  是比较出色的光电探测表现. 然而由于较大的暗电流导致低的开关比, 同时造成探测灵敏度 ( $5 \times 10^{10}$  Jones) 不高. 总而言之, 硅片基底提供了器件加工的便利性, 以及更多材料组合制造逻辑器件的平台. 希望后期能够进一步优化, 包括极性或者疏水性等, 能进一步降低二维  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  的厚度, 从而得到薄层材料更加优异的性能.

## 参考文献

- [1] 2021 IRDS Lithography Report
- [2] Winstead B, Ravaioli U 2000 *IEEE T. Electron Dev.* **47** 1241
- [3] Hooper W, Lehrer W 1967 *Proc. IEEE* **55** 1237
- [4] Sze S, Irvin J 1968 *Solid-State Electron.* **11** 599
- [5] Asif Khan M, Kuznia J, Bhattarai A, Olson D 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1786
- [6] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* **102** 10451
- [7] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, Chang M T, Lin C T, Chang K D, Yu Y C, Wang J T, Chang C S, Li L J, Lin T W 2012 *Adv. Mater.* **24** 2320
- [8] Zhan Y, Liu Z, Najmaei S, Ajayan P M, Lou J 2012 *Small* **8** 966
- [9] Duan X, Wang C, Shaw J C, Cheng R, Chen Y, Li H, Wu X, Tang Y, Zhang Q, Pan A 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 1024
- [10] 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
- [11] 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
- [12] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [13] Li W, Zhou J, Cai S, Yu Z, Zhang J, Fang N, Li T, Wu Y, Chen T, Xie X 2019 *Nat. Electron.* **2** 563
- [14] Cronmeyer D C 1957 *Phys. Rev.* **105** 522
- [15] Bandurin D A, Tyurmina A V, Geliang L Y, Mishchenko A, Zolyomi V, Morozov S V, Kumar R K, Gorbachev R V, Kudrynskiy Z R, Pezzini S 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 223
- [16] Chow W L, Yu P, Liu F, Hong J, Wang X, Zeng Q, Hsu C H, Zhu C, Zhou J, Wang X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1602969
- [17] Zhao Y, Qiao J, Yu Z, Yu P, Xu K, Lau S P, Zhou W, Liu Z, Wang X, Ji W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604230
- [18] Wu J, Liu Y, Tan Z, Tan C, Yin J, Li T, Tu T, Peng H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1704060
- [19] Wu J, Tan C, Tan Z, Liu Y, Yin J, Dang W, Wang M, Peng H 2017 *Nano Lett.* **17** 3021
- [20] Wu J, Yuan H, Meng M, Chen C, Sun Y, Chen Z, Dang W, Tan C, Liu Y, Yin J 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 530
- [21] Li T, Peng H 2021 *Acc. Mater. Res.* **2** 842
- [22] Tan C, Tang M, Wu J, Liu Y, Li T, Liang Y, Deng B, Tan Z, Tu T, Zhang Y 2019 *Nano Lett.* **19** 2148
- [23] Fu Q, Zhu C, Zhao X, Wang X, Chaturvedi A, Zhu C, Wang X, Zeng Q, Zhou J, Liu F 2019 *Adv. Mater.* **31** 1804945
- [24] Seu K J, Pandey A P, Haque F, Proctor E A, Ribbe A E, Hovis J S 2007 *Biophys. J.* **92** 2445



- [25] Liu Y, Guo J, Zhu E, Liao L, Lee S-J, Ding M, Shakir I, Gambin V, Huang Y, Duan X 2018 *Nature* **557** 696
- [26] Grinvald A, Steinberg I Z 1974 *Anal. Biochem.* **59** 583
- [27] Furchi M M, Polyushkin D K, Pospischil A, Mueller T 2014 *Nano Lett.* **14** 6165
- [28] Gong X, Tong M, Xia Y, Cai W, Moon J S, Cao Y, Yu G, Shieh C-L, Nilsson B, Heeger A J 2009 *Science* **325** 1665
- [29] Liu S, Wei Z, Cao Y, Gan L, Wang Z, Xu W, Guo X, Zhu D 2011 *Chem. Sci.* **2** 796

SPECIAL TOPIC—Scalable production of two-dimensional materials

## Synthesis of two-dimensional $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ on silicon substrate by chemical vapor deposition and its photoelectric detection application\*

Fu Qun-Dong    Wang Xiao-Wei    Zhou Xiu-Xian    Zhu Chao    Liu Zheng<sup>†</sup>

(School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore)

( Received 4 March 2022; revised manuscript received 26 April 2022 )

### Abstract

As the scaling-down of semiconductor processing technology goes on, it is urgent to find the successor of silicon-based materials since the severe short channel effect lowers down their energy efficiency as logic devices. Owing to its atomic thickness and van der Waals surface, two-dimensional semiconductors have received huge attention in this area, among which  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  has achieved a good trade-off among the carrier mobility, stability and costing. However, the synthesis of  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  need some polarized substrates, which hinders its processing and application. Here, a  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  layer with 25  $\mu\text{m}$  in size and 51.0 nm in thickness is directly synthesized on a silicon substrate via chemical vapor deposition. A Field-effect transistor with a carrier mobility of 80.0  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  and phototransistor with a photoresponsivity of  $2.45 \times 10^4$  A/W and a photogain of  $6 \times 10^4$  is also demonstrated, which hpossesses quite outstanding photodetection performance. Nevertheless, the high dark current and low on/off ratio brought by the large thickness leads to a fair detectivity ( $5 \times 10^{10}$  Jones). All in all, , although silicon substrate brings convenience in device fabricating, it is still needed to further optimizing the growth and integrating more applications of various two-dimensional materials.

**Keywords:** two-dimensional materials, chemical vapor deposition,  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ , Photodetector

**PACS:** 61.82.Fk, 81.15.Gh, 85.30.-z

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220388

\* Project supported by Singapore Ministry of Education (MOE).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [Z.Liu@ntu.edu.sg](mailto:Z.Liu@ntu.edu.sg)



硅基底上二维硒氧化铋的化学气相沉积法合成及其光电探测应用

傅群东 王小伟 周修贤 朱超 刘政

**Synthesis of two-dimensional  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  on silicon substrate by chemical vapor deposition and its photoelectric detection application**

Fu Qun-Dong Wang Xiao-Wei Zhou Xiu-Xian Zhu Chao Liu Zheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 166101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220388

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220388>

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

化学气相沉积法制备大面积二维材料薄膜: 方法与机制

Chemical vapor deposition growth of large-areas two dimensional materials: Approaches and mechanisms

物理学报. 2021, 70(2): 026802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201398>

低功耗、高灵敏的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电导探测器

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$  photoconductive detector with low power consumption and high sensitivity

物理学报. 2020, 69(24): 248502 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201044>

基于二维材料二硒化锡场效应晶体管的光电探测器

Field effect transistor photodetector based on two dimensional  $\text{SnSe}_2$

物理学报. 2020, 69(13): 137801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191960>

钴掺杂 $\text{MoSe}_2$ 共生长中氢气的作用分析及磁电特性研究

Effect analysis and magnetoelectric properties of hydrogen in Co-doped  $\text{MoSe}_2$  Co-growth

物理学报. 2020, 69(4): 048101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191302>

外电场辅助化学气相沉积方法制备网格状 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 纳米线及其特性研究

Growth and characterization of grid-like  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  nanowires by electric field assisted chemical vapor deposition method

物理学报. 2018, 67(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180805>

化学气相沉积石墨烯薄膜的洁净转移

Clean transfer of chemical vapor deposition graphene film

物理学报. 2019, 68(9): 096801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190279>