



## 二维Janus原子晶体的电子性质

王盼 宗易昕 文宏玉 夏建白 魏钟鸣

### Electronic properties of two-dimensional Janus atomic crystal

Wang Pan Zong Yi-Xin Wen Hong-Yu Xia Jian-Bai Wei Zhong-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 026801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201406

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201406>

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

新型二维压电声子晶体板带隙可调性研究

Tunable bandgaps in novel two-dimensional piezoelectric phononic crystal slab

物理学报. 2018, 67(21): 214208 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180611>

磁致伸缩/压电层叠复合材料磁电效应分析

Magnetolectric effect analysis of magnetostrictive/piezoelectric laminated composites

物理学报. 2018, 67(7): 077702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172307>

基于导电原子力显微镜的单根Ga<sub>N</sub>纳米带光调控力电耦合性能

Optically modulated electromechanical coupling properties of single Ga<sub>N</sub> nanobelt based on conductive atomic force microscopy

物理学报. 2019, 68(23): 237304 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191097>

高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能

Piezoelectric and electrocaloric properties of high performance potassium sodium niobate-based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(21): 217705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200540>

压电效应—百岁铁电的守护者

Piezoelectricity—An important property for ferroelectrics during last 100 years

物理学报. 2020, 69(21): 217703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200980>

AgNbO<sub>3</sub>压电纳米材料压-电-化学耦合研究

Piezo-electrochemical coupling of AgNbO<sub>3</sub> piezoelectric nanomaterials

物理学报. 2018, 67(10): 107702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180287>

## 专题—原子制造：基础研究与前沿探索

## 二维 Janus 原子晶体的电子性质\*

王盼<sup>1)2)</sup> 宗易昕<sup>1)</sup> 文宏玉<sup>1)</sup> 夏建白<sup>1)2)</sup> 魏钟鸣<sup>1)2)†</sup>

1) (中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

2) (中国科学院大学, 材料与光电研究中心, 北京 100049)

(2020 年 8 月 26 日收到; 2020 年 10 月 4 日收到修改稿)

自从石墨烯问世以来, 具有各种新奇特性的二维材料在光电设备、自旋电子器件和谷电子器件等领域受到越来越多的关注. 其中, 使用各种分子基团对石墨烯进行不对称官能化时出现的优异性质, 引发了人们对其他具有不对称表面特性的 Janus 二维材料的研究. 作为二维材料的重要衍生物, Janus 二维材料 (尤其是 Janus 过渡金属硫化物) 已成为近年来的研究热点. 实验和理论上均已证实这类材料由于具有镜面不对称性而拥有新颖的特性, 例如强的 Rashba 效应和平面外压电极化, 为其在传感器、制动器和其他机电设备中的应用提供了广阔的前景. 本文综述了新兴的 Janus 二维材料 (包括 Janus 石墨烯, 各种 Janus 二维材料以及 Janus 二维范德瓦耳斯异质结) 的最新研究进展, 总结了 Janus 二维材料独特的电子性质和潜在的应用. 最后, 给出了对 Janus 二维材料进行下一步探索的结论和展望.

**关键词:** Janus 原子晶体, 电子性质, Rashba 效应, 压电效应**PACS:** 68.35.bg, 73.22.-f**DOI:** 10.7498/aps.70.20201406

## 1 引言

自 2004 年以来, 石墨烯的发现为超薄二维 (2D) 材料的研究开辟了新领域<sup>[1]</sup>. 蓬勃发展的 2D 材料, 例如六方氮化硼 (h-BN)<sup>[2,3]</sup>, 过渡金属硫化物 (TMDs)<sup>[4-10]</sup>, 单元素烯 (例如硅烯、锗烯、硼烯、磷烯、砷烯、锑烯、铋烯、碲烯等)<sup>[11-25]</sup>, 过渡金属碳化物/氮化物 (Mxenes)<sup>[26-30]</sup>、钙钛矿<sup>[31,32]</sup>、过渡金属氧化物和金属卤化物等由于其独特的物理和化学特性, 近年来在光电、传感器、催化、电池、生物医学等领域受到巨大关注<sup>[33-50]</sup>. 在这些材料中, 分子式为  $\text{MX}_2$  的 TMDs 在实验和理论研究中都受到了广泛的关注<sup>[51]</sup>, 这得益于它们的一些非凡的物理性质, 例如, 由反演对称破缺引起的简并但不等价的能谷, 由过渡金属原子的强自旋轨道耦合 (SOC) 引起的价带顶处相当大的自旋劈裂, 以及不

同的光激发圆偏振. 这些与其他原子级薄层材料的重要区别为  $\text{MX}_2$  在谷电子学、自旋电子学、光电电子学等的研究中提供了独特优势<sup>[52-55]</sup>. 实验上已经通过自下而上和自上而下的方法制备了多种 2D 材料及其衍生物, 这些方法包括机械剥离、液相剥离、化学气相沉积 (CVD)、物理气相沉积 (PVD)、溶液化学过程和化学气相传输 (CVT)<sup>[56-60]</sup>.

众所周知, 材料的电子和光学特性在很大程度上取决于其晶体结构. 一类新型的 2D 材料, Janus 2D 材料, 由于其与传统 2D 材料不同的特性而受到越来越多的关注. 在罗马神话中, Janus 是控制起点, 终点和转折的上帝, 他有两副面孔, 一副回顾过去, 一副展望未来. 现在, “Janus”一词已被科学界所采用, 用来表示在两个相对的面上显示不同特性的材料. 虽然石墨烯具有巨大的应用潜力, 但石墨烯本身具有零带隙, 这削弱了其在半导体和传感器领域的竞争实力. 这是功能化石墨烯的研究

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2018YFB2200501) 和国家自然科学基金 (批准号: 11904360) 资助的课题.

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

数量激增的原因之一,其中包括石墨烯及其衍生物与有机和无机分子的反应,石墨烯表面的化学修饰以及与石墨烯的各种共价和非共价相互作用<sup>[61–65]</sup>. 2009年, Zhou等<sup>[66]</sup>首次设计出了半氢化石墨烯结构,计算表明这是一种间接带隙为0.46 eV的铁磁性半导体. Yang等<sup>[67]</sup>提出了氢化和卤化结合的石墨烯,这种方法可将石墨烯的带隙调节在0.06–0.32 eV范围内,为各种电子应用中的石墨烯带隙设计提供了有效的途径. 随着对石墨烯及其衍生物的广泛研究,人们提出将不对称官能化的石墨烯称为Janus石墨烯.

受到Janus石墨烯的启发,研究人员将该理念扩展到了其他2D材料的实验和理论研究中,尤其是TMDs材料中. 单层半导体 $\text{MX}_2$ 由上下两层硫族原子X和中间一层过渡金属原子M组成,仅拥有平面外的镜面反演对称性<sup>[68]</sup>. 在传统2D材料 $\text{MX}_2$ 中,面内反演对称性的破缺和强SOC效应导致了Zeeman类型的自旋劈裂<sup>[54]</sup>. 然而,Rashba类型的自旋劈裂<sup>[69,70]</sup>却不总是出现在本征的TMDs中,这阻碍了它们在自旋场效应晶体管方面的潜在应用. 在2017年, Lu和Zhang两个团队<sup>[71,72]</sup>通过改进的CVD方法成功地制备了 $\text{MoSSe}$ . 单层的Janus过渡金属二硫化物(MXY)打破了平面外镜面对称性,引入了垂直偶极矩和增强的Rashba自旋轨道耦合<sup>[73]</sup>,丰富了其在自旋电子学方面的应用. 令人满意的是,MXY保留了 $\text{MX}_2$ 的出色性能,从而扩展了过渡金属硫化物的应用. 与传统2D材料相比,Janus 2D材料合适的带边位置,电子和空穴的有效分离,以及固有内建电场引起的增强的气敏性,使它们在光催化水分解和气体传感器领域中也具有广泛的应用. 此外,迄今为止研究的传统2D压电材料的一个共同特征是,它们的压电极化被限制在平面内,因此基于这些材料的压电设备不具有平面外操作模式. 与 $\text{MX}_2$ 相比,Janus TMD单层相对于中心金属原子缺乏反演对称性,从而允许面外压电极化. 据预测,由于固有的平面外偶极矩的引入,MXY可以有效地用于水分解和2D压电设备中<sup>[74–76]</sup>. 另外,研究者已经实施了一些方法对这些MXY材料中的自旋劈裂和谷极化进行操控,例如电场,应变和磁性掺杂<sup>[77–79]</sup>.

本文详细综述了新兴的Janus 2D材料的最新研究进展. 首先,回顾了Janus石墨烯的研究进展;其次主要概述了近三年来Janus TMDs单层,Janus

范德瓦耳斯(vdW)异质结以及其他Janus 2D材料的研究进展,基于对它们的能带结构、Rashba效应、压电性质和光催化性质的讨论,分析了与其相关的潜在应用. 最后,总结了Janus 2D材料的当前进展和未来前景.

## 2 Janus 石墨烯

为了调节石墨烯的电子性质、磁学性质和力学性质等,研究人员进行了大量氢化和卤化石墨烯的理论研究<sup>[80,81]</sup>. 在2007年, Sofo等<sup>[82]</sup>基于第一性原理总能计算预测了延展的二维烃的稳定性,并将这种衍生自单个石墨烯平面的完全饱和的烃称为石墨烷. 石墨烷中所有碳原子都处于 $\text{sp}^3$ 杂化,并形成六边形网络,氢原子以交替方式键合在平面的两侧,具有稳定的可与其他烃(如苯、环己烷和聚乙烯)相比的结合能. 通过这种方法,椅形构型和船形构型的石墨烷的直接带隙分别增大到了3.5 eV和3.7 eV. 此外,他们还预测了其在储氢和2D电子技术方面的潜在应用. 这项开创性的工作通过对石墨烯进行原子工程改造从而实现了截然不同的性能,随即引发了大量对石墨烯进行原子修饰的工作. 本节将重点介绍不对称氢化和卤化的石墨烯.

### 2.1 Janus 氢化石墨烯

在2009年, Zhou等<sup>[66]</sup>首次利用密度泛函理论预测,当除去石墨烷中一半的氢时,所得的半氢化石墨烯将成为具有较小间接带隙(0.46 eV)的铁磁性半导体. 这是由于半氢化破坏了石墨烯中离域的 $\pi$ 键网络,使未氢化的碳原子中的电子局域化且不成对. 这些位置的磁矩之间发生铁磁耦合,估算的居里温度在278–417 K之间,具有结构完整的和均匀的无限磁平面. 这与广泛研究的有限石墨烯纳米结构(例如1D纳米带和2D纳米孔)不同,“之”字形边缘对于有限石墨烯纳米结构的磁性是必不可少的. 从石墨烯到石墨烷再到半氢化石墨烯,系统从金属演化为半导体,由非磁性转变为磁性. 因此,氢化为调节石墨烯的性能提供了一种新的思路,具有前所未有的应用潜力. 同年, Zhou等<sup>[83]</sup>通过进一步的研究说明表面修饰可以精细地调节石墨烯的电子结构和磁性. 他们证明了在完全氢化的石墨烯片材上施加外部电场可以去除一侧的氢原子,而保留另一侧的氢原子,从而形成半氢化的



石墨烯片材, 其中不饱和 C 位点中的未成对电子通过延展的 p-p 相互作用耦合产生磁矩. 此外, 通过在石墨烯的其中两侧引入 F 原子 (F-G-F), 或在半氢化石墨烯的另一侧引入 F 原子 (H-G-F), 都可以进一步调节石墨烯的电子结构, 使其成为具有直接带隙的非铁磁性半导体, 其带隙分别为 3.48 eV 和 3.70 eV. 之后, Xiang 等<sup>[84]</sup> 通过将集团展开方法与密度泛函理论相结合, 对单面氢化的石墨烯进行了研究, 发现氢原子更倾向于形成一维链, 这种新颖结构的形成是电子动能和弹性应变能之间相互竞争的结果. 单面氢化的石墨烯在低的氢覆盖率下是热力学稳定的, 并且一些氢化的石墨烯是半导体, 类似于石墨烯纳米带. 在 2011 年, Haberer 等<sup>[85]</sup> 从实验上证实了基于石墨烯的新的稳定相存在  $-C_4H$  相. 随即, Li 等<sup>[86]</sup> 就从理论上系统地研究了新的 2D 碳氢化合物  $C_4H$  的结构和电子性质, 尤其是其 1D 类似物. 研究发现  $C_4H$  层是稳定的具有周期性的  $Clar$  六聚体芳香环的 2D 晶体, 而且是具有宽带隙的半导体. 由  $C_4H$  层卷起的一维  $C_4H$  纳米管具有出色的热力学性质, 并且无论管径和手性如何, 都具有宽带隙. 相反, 将  $C_4H$  层切成一维  $C_4H$  纳米带可产生丰富的电子特性, 根据手性和边缘构型, 它们可以是金属也可以是半导体.

## 2.2 Janus 卤化石墨烯

完全氟化的石墨烯是在 2010 年通过化学和机械剥离氟化石墨的方法制备的, 这种方法已成功应用于由石墨制备石墨烯<sup>[87-89]</sup>. 为了更好地理解氟化石墨烯的结构特性, 研究人员从理论上研究了氟化石墨烯的不同构型, 例如椅形、船形、锯齿形和扶手椅形 (图 1(a))<sup>[90,91]</sup>. 根据第一性原理密度泛函理论计算, 可知椅形构型最稳定, 类似于完全氢化的石墨烯 (石墨烷). 除了完全氟化石墨烯 ( $C_1F_1$ ) 外, 研究者还合成了许多部分氟化的石墨烯, 其中氟化程度可以控制电子性能, 使其很好地应用于 2D 碳基材料的带隙工程中. 2012 年, Lee 等<sup>[92]</sup> 设计了一种通过用激光辐照含氟聚合物覆盖的石墨烯来选择性氟化石墨烯的方法. 该含氟聚合物在激光照射下可产生与石墨烯反应的活性氟自由基, 且这种反应仅发生在激光照射区域内. C—F 键形成的动力学取决于激光功率和含氟聚合物的厚度, 这证明了氟化反应是通过含氟聚合物的分解而发生的. 氟化导致石墨烯的电阻急剧增大, 同时保持了碳键网络

的基本骨架结构. 考虑到氟化过程的简单性, 并允许使用无毒的含氟聚合物作为固体源, 因此该方法可用于生成氟化石墨烯. 2012 年, Wang 等<sup>[93]</sup> 通过氧化石墨烯与氢氟酸之间的反应, 提出了一种可调节 C/F 原子比 ( $R_{C/F}$ ) 的氟化石墨烯的有效合成方法. 结果表明, 通过控制反应条件可以很容易地调节  $R_{C/F}$ . 刚合成的氟化石墨烯呈层厚为 1—2 的片状形态, 可调节带隙范围为 1.82—2.99 eV, 在光电和光子器件中具有潜在的应用. 此外, Yang 等<sup>[94]</sup> 通过密度泛函理论 (DFT) 研究了石墨烯的氯化. 与 C—H/C—F 键进行共价吸附氢化和氟化不同, 当单面石墨烯暴露时, Cl 原子会产生各种状态. 在初始反应阶段, 它形成 Cl-石墨烯电荷转移络合物, 其中 C 轨道保持  $sp^2$  杂化, 并且石墨烯是 p 型掺杂的. 进一步的氯化可形成两种吸附构型: 一种是共价键结合的 Cl—Cl 对, 其中 C 原子接近于  $sp^3$  杂化. 随着 Cl 覆盖率的增大, 该构型可进一步聚集成六边形环, 并且最终的覆盖率小于 25%. 这种结构是能量上有利的, 因为 Cl 原子将形成  $Cl_2$  分子逸出. 当石墨烯的两面都暴露时, 最稳定的吸附构型是具有 25% Cl( $C_4Cl$ ) 覆盖率的均匀有序模式, 而不是集体团簇. 他们还获得了各种氯化形式的石墨烯的电子性质, 证明了可以通过氯化将石墨烯的带隙调节在 0—1.3 eV 范围内.

## 2.3 氢化和卤化结合的 Janus 石墨烯

2011 年, Singh 等<sup>[95]</sup> 从理论上预测了一种聚偏二氟乙烯的 2D 类似物, 其中氟和氢原子以椅形构型交替连接到碳原子上. 他们分析了 9 种石墨烯吸附 H 和 F 原子的不同构型, 在这些氢氟化石墨烯 (hydrofluorinated graphene, HFC) 结构中, H 和 F 原子与  $sp^3$  杂化的 C 原子共价键合在一起. 图 1(b) 展示了 HFC-1 和 HFC-2 结构, 声子谱计算发现只有 HFC-1 结构是稳定的, 该结构具有与原始石墨烯相当的弹性强度和一个 3.34 eV 的直接带隙. 此外, 在 zigzag 方向施加 3% 的压缩应力后, HFC-2 结构变得稳定且具有一个 5.25 eV 的间接带隙, 其能带结构如图 1(c) 所示. Yang 等<sup>[69]</sup> 通过在石墨烯单层的相对侧上用共价键合的 H, F, Cl 和 Br 进行不对称修饰来打开石墨烯的带隙, 研究发现 H-C-F, H-C-Cl, H-C-Br, F-C-Cl, F-C-Br, Cl-C-Br 的带隙分别为 0.17, 0.06, 0.16, 0.26, 0.32, 0.09 eV, 这个方法为各种电子应用中的石墨烯带隙

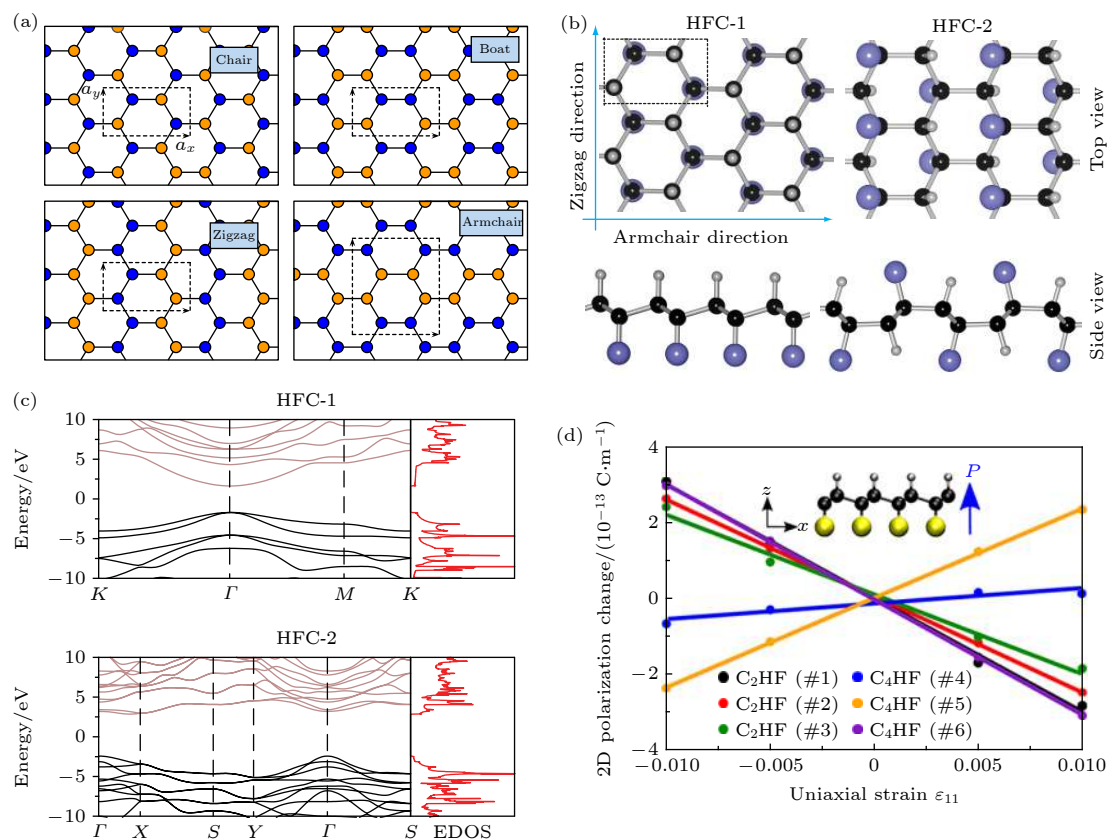


图 1 (a) 椅形、船形、锯齿形和扶手椅形等氢/氟化石墨烯的四种不同结构, 不同的颜色 (阴影) 表示石墨烯平面上方和下方的吸附物 (H 或 F)<sup>[90]</sup>; (b) HFC-1 和 HFC-2 的俯视图和侧视图<sup>[95]</sup>; (c) 结构优化的石墨烯衍生物 HFC-1 和 HFC-2<sup>[95]</sup> 的电子能带结构和相应的态密度<sup>[95]</sup>; (d) 对于  $\text{C}_2\text{HF}$  和  $\text{C}_4\text{HF}$  的每种构型, 沿石墨烯片的  $x$  方向 (定义在顶部插图中) 施加单轴应变  $\epsilon_{11}$  会引起垂直于平面的极化变化<sup>[99]</sup>

Fig. 1. (a) Four different configurations of hydrogen/fluorine-graphene: Chair, boat, zigzag, and armchair configurations, the different colors (shades) represent adsorbates (H or F)<sup>[90]</sup>; (b) top and side views of HFC-1 and HFC-2; (c) electronic band structure and corresponding density of states of the optimized structures of graphene derivatives HFC-1 and HFC-2<sup>[95]</sup>; (d) applying uniaxial strain  $\epsilon_{11}$  along the  $x$ -direction (defined in top inset) of the graphene sheet induces a change in polarization normal to the plane for each configuration for  $\text{C}_2\text{HF}$  and  $\text{C}_4\text{HF}$ <sup>[99]</sup>.

工程设计提供了有效的途径. 此外, 在范德瓦耳斯修正的密度泛函理论计算框架下, Li 等<sup>[96]</sup> 研究了单层和双层氢氟化石墨烯 (HGF). 他们发现单层 HGF 是直接能隙为 2.82 eV 的半导体, 而双层 HGF 在其最稳定的堆叠模式下是金属. 施加外部电场可以有效地打开 HGF 双层的带隙, 这为制造基于 HGF 的纳米级电子和光电设备提供了新思路, 并启发人们在能带结构工程中更多地利用范德瓦耳斯相互作用. Zhang 等<sup>[97]</sup> 首次在实验上制备出不对称修饰的单层石墨烯-Janus 石墨烯. 它是通过两步表面共价官能化并借助多介导转移的方法制造的. 他们首先在单面功能化石墨烯层上旋涂 PMMA 膜, 然后从衬底上剥离 PMMA/石墨烯, 随后以 PMMA 为基底进行保护, 对剥离的片材进行翻转以对石墨烯的另一面进行不对称修饰, 最后

去除 PMMA 得到 Janus 石墨烯. 通过在每侧共接枝卤素和芳基/氧官能团可产生 4 种类型的 Janus 石墨烯. 他们发现一侧的化学修饰能够影响另一侧的化学反应和物理湿度, 表明两个基团之间的相互作用. 这种新颖的不对称结构为 2D 化学和具有多种功能的石墨烯器件的研究提供了平台.

本征石墨烯由于具有中心对称的点群, 所以不具有压电性质. Ong 等<sup>[98]</sup> 通过表面原子的选择性吸附将压电效应引入到非压电石墨烯中. 他们的计算表明, 在单层石墨烯的一侧掺杂原子会破坏反演对称性而产生压电性, 并产生了与 3D 材料相当的面内压电极化. 之后, Ong 等<sup>[99]</sup> 进一步研究了一侧吸附氢和另一侧吸附氟的石墨烯的压电性质. 在实验中这种吸附可能导致表面上原子具有多种构型. 他们对  $\text{C}_2\text{HF}$  和  $\text{C}_4\text{HF}$  这两种化学计量的构型

进行了详尽的计算, 并使用密度泛函理论预测了它们的机电性能 (如图 1(d) 所示). 计算表明所有的排列均显示平面外压电效应 ( $e_{31}$  不为零), 而且最低能量的排列还显示出平面内压电效应 ( $e_{11}$  不为零). 因此,  $e_{31}$  和  $e_{11}$  压电性都可以应用于压电单层石墨烯的设计中, 从而为石墨烯单层在谐振器, 传感器和纳米机电系统中进行单片集成提供了途径. 随后, Kim 等<sup>[100]</sup> 通过计算卤代石墨烷 ( $C_2HX$ )<sub>n</sub> 的 4 个 Janus 结构的稳定性和电子性质, 研究了其压电性质的起源. 他们发现 ( $C_2HF$ )<sub>n</sub> 中压电性的电子贡献主要与 F 原子周围电子分布的变化有关. 通过用氯取代氟, 系统的压电性增强, 但稳定性下降. 除了氢和卤族元素, 小有机分子和聚合物也可在石墨烯的表面吸附, 从而有效地调整石墨烯的电子性质, 磁性和力学性质, 丰富其在电子设备、传感器、药品、制动器等方面的应用<sup>[101]</sup>.

### 3 Janus TMDs

Janus 石墨烯的发现引发了人们对石墨烯之外的其他 2D 材料的探索, 尤其是对 TMDs 的研究<sup>[102–109]</sup>. 2013 年, Cheng 等<sup>[73]</sup> 首次提出了 TMDs 的 Janus 结构, 为以后的实验研究提供了重要的指导. 由于结构对称性的破缺, Janus TMDs 具有提高的 Rashba 自旋劈裂和压电效应. 本节主要总结了近三年来 Janus 2D TMD 材料的电子结构、Rashba 效应、压电性质和光催化性质.

Zhou 等<sup>[110]</sup> 利用第一性原理研究了 WSSe 的结构和电子性质. 图 2(a) 是 Janus MXY 晶体的一般结构. 用一种不同的硫族原子 Y 替代 MX<sub>2</sub> 其中一层的 X 原子, 便可得到 MXY. 替代之后, MXY 的对称性降低, 关于中间层的 M 原子不再对称. 优化后的晶格常数介于 MX<sub>2</sub> 和 MY<sub>2</sub> 之间, M—X, M—Y 的共价键长也不再相同. 一般来说, 由于 S 原子的氧化性最强, 其得电子能力强, 所以 M—S 键的键长最短. 图 2(a) 还展示了 z 方向平均静电势和电荷密度差分图. 垂直方向的镜面对称破缺导致了 X, Y 原子层两侧的静电势. 以 WSSe 为例, S 和 Se 原子两侧的静电势差达到了 0.738 eV. 电荷密度差分图中, 红色和蓝色分别表示电子的积累和耗尽, 从插图中可以看出, S 和 Se 原子周围局域的大量电子, 表明它们从 W 原子中获取电子. Xia 等<sup>[111]</sup> 使用第一性原理详细地

研究了 Janus MXY 的电子特性和光催化应用的普遍性. 室温下的分子动力学模拟显示 MXY 的总能量在一个固定值附近做规则的涨落, 最终也没有发生键的破缺和结构畸变, 表明它们在室温下是动力学稳定的. MXY 的声子谱共有 9 个分支, 3 个是位于低能区域的声学支, 6 个是位于高能区域的光学支. 声子谱显示 MXY 在  $\Gamma$  点附近没有虚频, 表明它们是热力学稳定的. 此外, 他们计算了 MXY 在 HSE+SOC 方法下的能带结构, 如图 2(b) 所示. 单层 MSSe, MSeTe 拥有直接带隙, 导带底 (CBM) 和价带顶 (VBM) 都位于 K 点. MSeTe 拥有间接带隙, CBM 和 VBM 都位于 K 点和  $\Gamma$  点之间的不同位置. 它们的带隙值的大小关系为: MS<sub>2</sub> > MSSe > MSe<sub>2</sub> > MSeTe > MSeTe > MTe<sub>2</sub>. 因此, 可以通过形成极性 MXY 结构来调制 MX<sub>2</sub> 的带隙值. 这为设计 2D TMDC 材料可调制的光电性质的提供了一个合理的依据. Rashba 效应来自于半导体体系自身的结构反演不对称, 也是一种自旋-轨道耦合效应, 自旋向上和向下的能带发生劈裂. Rashba 自旋劈裂的强度可以用 Rashba 参数来定义,  $\alpha_R = 2E_R/k_R$ . 图 2(b) 中还展示了放大的  $\Gamma$  点的 Rashba 能量  $E_R$  和动量偏移  $k_R$ . 对于相同的 M 原子,  $\alpha_R$  的数值随着 XY = SSe, STe, SeTe 顺序依次增大. 总体来说, WXY 的  $\alpha_R$  比 MoXY 大, 这是由于 W 原子的 SOC 效应比 Mo 大. 尤其是 MoSeTe, WSeTe 的 Rashba 参数已经超过了 0.13 eV·nm. 具有大 Rashba 自旋劈裂的 Janus MXY 是未来自旋电子器件的有希望的候选材料.

对体系施加垂直电场被认为是通过打破 2D 电子系统中的反演对称性来调控电子结构的有效方法, 它可以创建和操纵自旋劈裂而无需改变系统的时间反演对称性. Hu 等<sup>[79]</sup> 研究了垂直外加电场和面内双轴应变对 Rashba 自旋劈裂的影响. 通过研究 Rashba 参数随外加电场和面内双轴应力的变化, 他们发现, MSeTe 的 Rashba 参数对外加电场不太敏感. MSeTe 和 MSSe 的 Rashba 参数随正电场线性增加, 然而负电场抑制了其 Rashba 劈裂. 拉伸应力会抑制 Rashba 自旋劈裂, 压缩应力显著提高了 Rashba 参数. MoSeTe 的 Rashba 参数在 3% 的压缩应力下, 从平衡状态下的 47.9 meV·nm 提高到了 111.7 meV·nm. 总的来说, 6 种材料的 Rashba 参数在 3% 的压缩应力下都有明显的增大. 与外加电场相比, 面内应力对 Rashba 自旋劈裂的



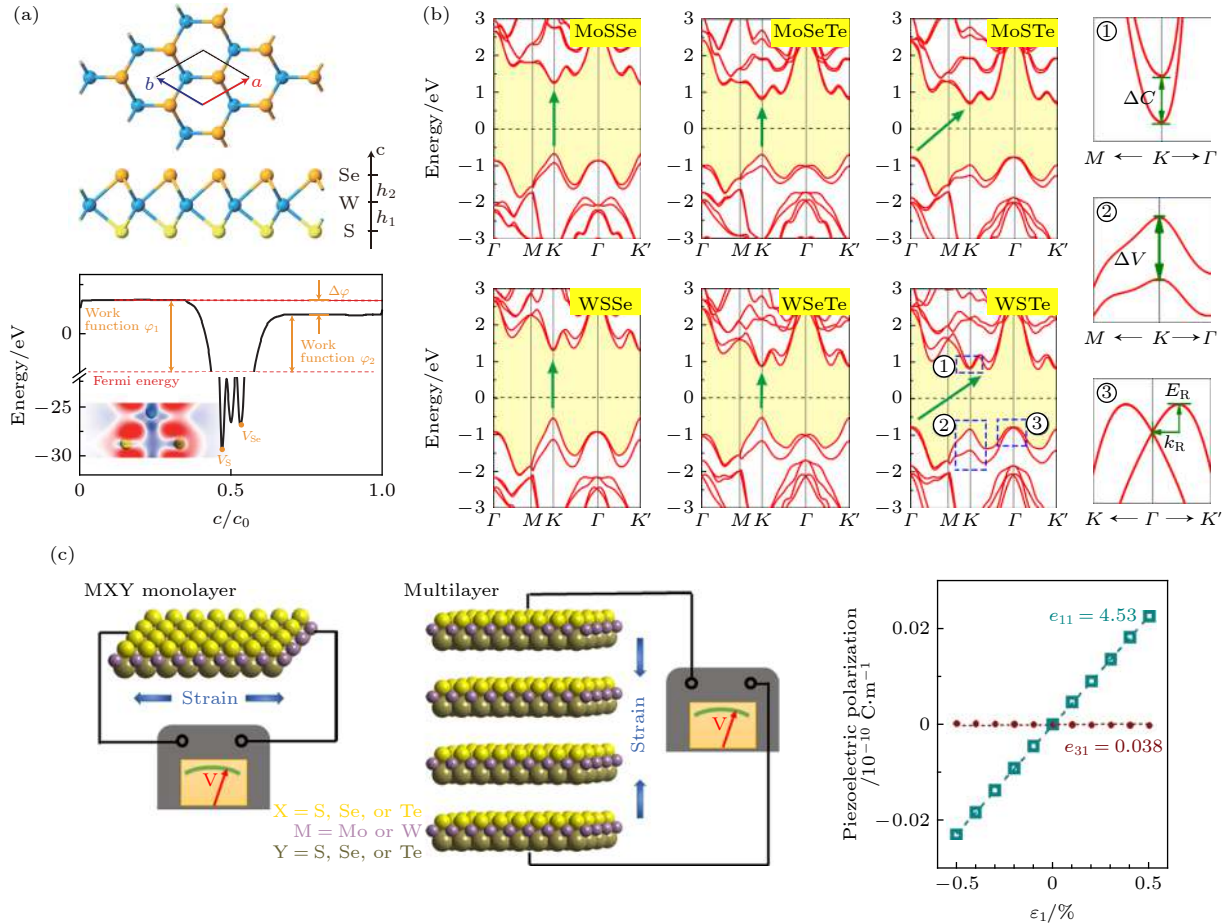


图 2 (a) 优化后的 WSSe 单层结构和垂直于 WSSe 单层方向的平均静电势, 插图是差分电荷密度, 其中红色和蓝色分别表示电子的积累和耗尽<sup>[110]</sup>; (b) 通过 HSE 和 SOC 方法给出 Janus MXY 单层的能带结构<sup>[111]</sup>; (c) 当单轴应变  $\varepsilon_1$  在  $-0.5\%$ — $0.5\%$  之间时, MoSTe 单层的内面和外面压电极化的线性变化, 给出  $e_{11}$  和  $e_{31}$  值 (单位:  $10^{-10}$  C/m)<sup>[74]</sup>

Fig. 2. (a) Optimized structure of the WSSe monolayer, and the average electronic potential energy in the vertical direction of the WSSe monolayer, the inset is the differential charge density, where the red and blue mean accumulation and depletion of electrons, respectively<sup>[110]</sup>; (b) band structures of monolayer Janus MXY are given by HSE and SOC methods<sup>[111]</sup>; (c) linear changes of in-plane and out-of-plane piezoelectric polarizations of the MoSTe monolayer occur when subject to a uniaxial strain  $\varepsilon_1$  between  $-0.5\%$  and  $0.5\%$ , giving its  $e_{11}$  and  $e_{31}$  values (unit:  $10^{-10}$  C/m)<sup>[74]</sup>.

调控作用更为明显. 此外, Chen 等<sup>[112]</sup> 通过电荷掺杂的方式调节 Rashba 效应. 他们发现, 电子掺杂可以有效地增强 2D Janus TMD 中 VBM 和 CBM 处的 Rashba 自旋劈裂, 而无需持续消耗能量, 这种方法优于传统技术 (电场和应变工程), 但空穴掺杂会削弱 2D Janus TMD 中的 Rashba 效应; 他们还指出了电荷转移在调节 2D 极性半导体中的 Rashba 自旋分裂中的重要作用. Wang 等<sup>[113]</sup> 用 HSE + SOC 方法计算了 MXY 的面外和面内光吸收谱. 他们发现, 6 种材料的光吸收谱在两个极化方向上展示出了很强的各向异性. 平面外光吸收谱相对于平面内光谱有明显的蓝移, 导致了其在可见光部分弱的吸收. 因此, 作为用于太阳能电池和光催化剂的材料, Janus TMDs 单层应该与光源平

行, 以获得高吸收效率. 在面内方向, 当光子能量大于 2 eV 时, JTMD 显示出强的光吸收. 在可见光范围内, MoSeTe, WSeTe, WSTe 的吸收系数达到了  $3.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 与传统的光吸收材料相当<sup>[114]</sup>.

具有本征偶极矩的 Janus TMDs 被认为是水分解的有效光催化剂. 通过第一性原理计算可以研究它们的带隙, 氧化还原能级以及电子和空穴的分离, 从而了解其优异的光催化活性的机理. Janus 结构中的固有偶极矩会引起明显的能带弯曲, 从而实现相对于水氧化还原电势的有利的带边位置, 这使具有 Janus 结构的 2D 材料成为有效的光催化剂. 电子和空穴由于内部电场的作用而在 Janus 结构的不同表面上分隔开, 从而有效地抑制了电子和空穴的复合并确保了高效率的光催化活性. 由此引

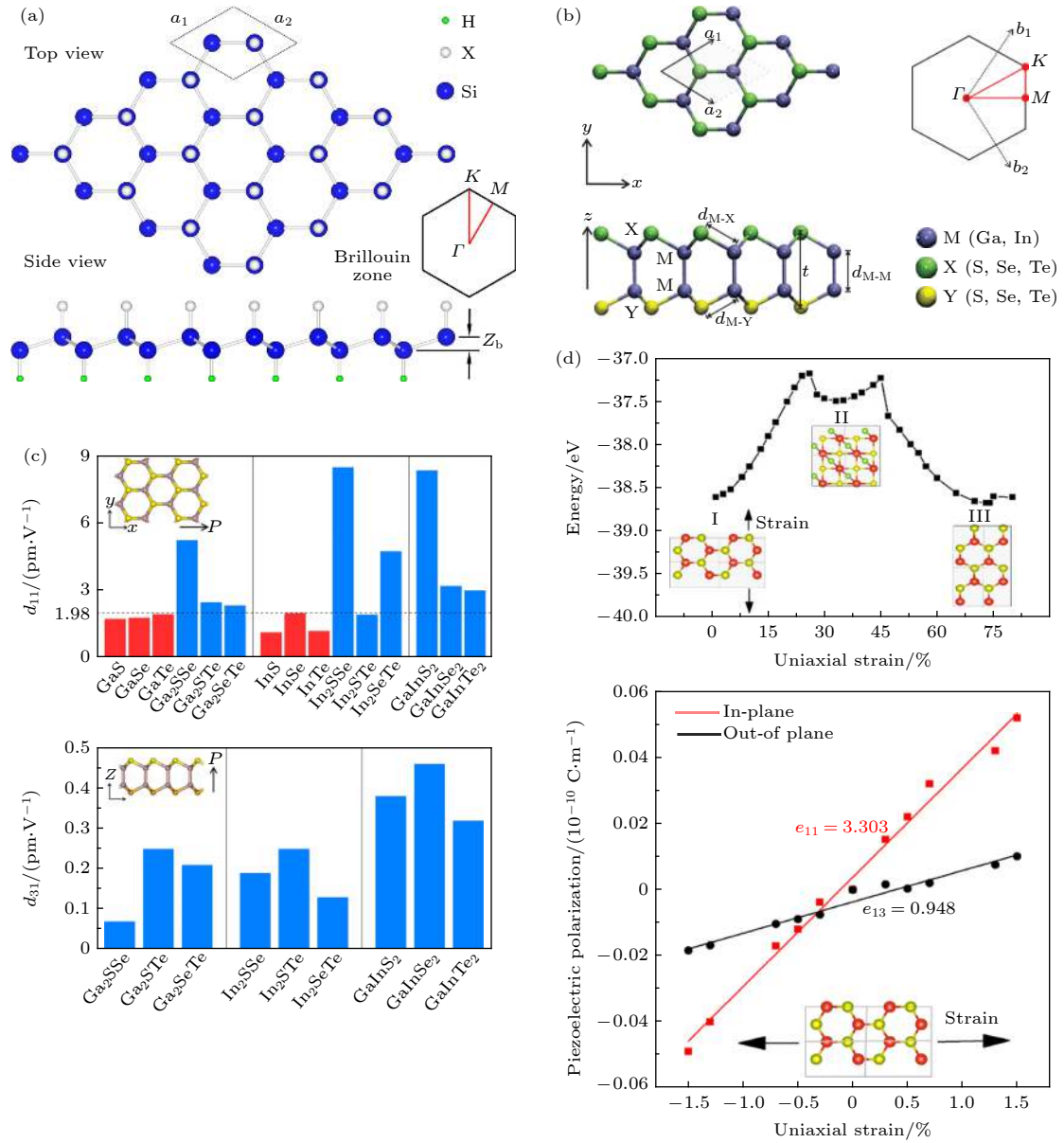


图 3 (a)Janus 硅的晶体结构 (俯视图和侧视图) 及其第一布里渊区<sup>[132]</sup>; (b) 单层 Janus  $M_2XY$  单层的俯视图和侧视图以及其第一布里渊区<sup>[138]</sup>; (c)Janus III 族硫化物单层离子弛豫的压电系数  $d_{11}$  和  $d_{31}$ <sup>[139]</sup>; (d)  $b$ (zigzag) 方向上的单轴应变引起的铁弹性转变 (上图), 在 armchair 方向上的单轴应变下 2H VSSe 单层的面内和面外压电极化的线性变化 (下图)<sup>[150]</sup>

Fig. 3. (a) Crystal structure of Janus silicene (top and side view) and their first Brillouin zone<sup>[132]</sup>; (b) top and side view of a single-layer Janus  $M_2XY$  monolayer, the reciprocal lattice vectors and high-symmetry points are also presented; (c) relaxed-ion piezoelectric coefficients  $d_{11}$  and  $d_{31}$  of Janus group-III chalcogenide monolayers<sup>[139]</sup>; (d) energy profiles of ferroelastic switching as a function of uniaxial strains in the  $b$  (zigzag) direction, linear changes in the in-plane and out-of-plane piezoelectric polarizations of the 2H VSSe monolayer under uniaxial strain (armchair)<sup>[150]</sup>.

发了大量对于 Janus TMDs 光催化水分解性质的研究<sup>[75,115]</sup>. 光催化水分解的机制为: 半导体催化剂通过吸收太阳光将价带中的电子激发到导带, 形成电子空穴对. 因此, 光生电子和空穴可以参与氢气和氧气的生成过程. 一般, 标准的还原势和氧化势分别可写为  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{ox}} = -5.67 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\text{red}} = -4.44 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV}$ <sup>[116]</sup>. 光催化过

程涉及光生载流子的分离和运输, 对于水分解,  $\text{pH}=0$  时催化剂的带隙需要大于  $1.23 \text{ eV}$ . Wang 等<sup>[113]</sup> 利用 PBE + SOC 和 HSE06 + SOC 方法计算了 6 种 Janus TMD 单层的导带底和价带顶相对于真空能级的位置. 发现, 在 HSE06 + SOC 方法下, 6 种材料的导带底和价带顶相对于 PBE + SOC 方法分别发生了上移和下移. 不论使用哪



种方法, 导带底的位置都高于水分解的还原势 ( $-4.44$  eV), 价带顶都高于氧化势 ( $-5.67$  eV). 表明这 6 种材料都可以作为水分解制氢的催化剂. Ju 等<sup>[117]</sup>发现 WSSe 具有足够的驱动力激发用于水氧化还原反应的载流子, 以及良好的抗光致腐蚀性能. 他们还发现, 可以通过拉伸应变有效地提高能量转换效率和降低激子结合能来进一步改善水分解的光催化性能. 因此, Janus WSSe 被认为是一种有前途的水分解光催化剂. 此外, 多层 MoSSe 的光催化性质也被广泛研究. Wei 等<sup>[118]</sup>研究了堆叠效应对双层 MoSSe 光催化性质的影响. Guan 等<sup>[76]</sup>进一步研究了不同层数不同堆叠模式下的电子和光催化性质. 研究发现不同堆叠方式的双层 MoSSe 都是间接半导体; 多层 MoSSe 的间接带隙随着层数的增加而单调减小, 他们指出这可能是由于量子限制效应和层间相互作用导致的. 虽然 Janus MoSSe 单层被认为是潜在的水分解光催化剂, 但是水分子与 MoSSe 表面之间的弱范德瓦耳斯相互作用极大抑制了光催化效率. Ma 等<sup>[119]</sup>基于第一性原理, 提出了一种利用单原子功能化解决 MoSSe 不足的方法. 通过研究第一行 Sc-Zn 过渡金属 (TMs) 元素对水分子与 MoSSe 之间的相互作用机理, 他们发现所有 TMs(除锌外) 均能在 MoSSe 的 S 和 Se 两侧产生强烈的化学吸附, 并且  $H_2O$  和 MoSSe 之间的相互作用由最初的弱 vdW 相互作用已成功转化为强化学相互作用, 这表明过渡金属原子在光催化水分解中起非常活跃的作用.

由于在纳米级能量收集、传感器和制动器中的潜在应用, 2D 材料中的压电性质已引起了广泛的关注. Dong 等<sup>[74]</sup>计算了 Janus MXY ( $M = Mo$  或  $W$ ,  $X/Y = S, Se$  或  $Te$ ) 单层和多层结构的压电性质, 发现其具有大的面外压电极化. 对于 MXY 单层, 基平面中的单轴应变会引起强的面内压电极化和弱得多的面外压电极化. 对于多层 MXY, 无论堆叠顺序如何, 基平面中的单轴应变都会引起非常强的面外压电极化. 面外压电系数  $d_{33}$  在多层 MoSTe 中最强 ( $5.7\text{--}13.5$  pm/V, 取决于堆叠顺序), 比常用的 3D 压电材料 AlN 更大 ( $d_{33} = 5.6$  pm/V), 其他多层 MXY 结构中的  $d_{33}$  稍小. Yagmurcukardes 等<sup>[120]</sup>计算了  $1H$ -MoSTe 和  $1T'$ -MoSTe 的压电系数, 他们发现面外压电存在于  $1H$ -MoSTe 中, 非中心对称的  $1T'$ -MoSTe 具有较大的压电系数. 此外, Janus TMDs 还被预测具有超高的气体灵敏度<sup>[121,122]</sup>、

超高的载流子迁移率和长的激子寿命, 优秀的铁磁性性质和量子自旋霍尔相, 这些性质极大地促进了它们在气敏传感器、高性能电子器件<sup>[123]</sup>、光检测和收集<sup>[124]</sup>、形状记忆设备和自旋电子器件<sup>[125]</sup>方面的应用.

## 4 其他极性材料

除了 Janus 石墨烯和 Janus TMDs, 其他 2D Janus 材料也在理论上被广泛研究, 例如 SnSSe, VSSe, PtSSe, ReSSe,  $M_2XY$  ( $M = Ga, In; X, Y = S, Se, Te, X \neq Y$ ),  $MX Y$  ( $M = Hf, Ti, Zr; X, Y = S, Se, Te, X \neq Y$ ) 等<sup>[126–130]</sup>. 早在 2010 年, Zhou 等<sup>[131]</sup>就基于第一性原理计算揭示了被氢化和氟化的 BN 单层的一些不寻常的特性. 这些特性与石墨烯不同, 即使它们共享相同的蜂窝结构. 与石墨烯在完全氢化时会经历金属到绝缘体的转变不同, BN 的带隙在完全被氢化时会明显变窄. 此外, BN 单层的带隙可以从  $4.7$  eV 调整到  $0.6$  eV, 并且它可以是直接或间接半导体, 甚至是半金属, 具体取决于氢原子的表面覆盖率. 与石墨烯不同, BN 单层由不同原子组成. 当 H 和 F 进行吸附时, 会出现具有丰富的电子和磁性的各向异性结构. 2016 年, Sun 等<sup>[132]</sup>设计了一种被氢和卤素原子不对称官能化的硅烯-Janus 硅烯, 其结构如图 3(a) 所示. 与硅烯相比, 所有 Janus 硅烯体系都是直接带隙半导体. 通过仔细调整吸附原子的化学组成, Janus 硅烯的带隙可以调节在  $1.91\text{--}2.66$  eV 的范围内. 同年, Liu 等<sup>[133]</sup>通过光吸收谱和理论计算研究了 ReSSe 合金的带隙. 他们发现, 基于 ReSSe 的场效应晶体管显示出典型的 n 型行为, 其迁移率约为  $3\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 开关比为  $10^5$ , 并且具有面内各向异性电导率. 该设备还显示出良好的光响应特性, 光响应率为  $8\text{ A/W}$ .

近年来, Janus  $M_2XY$  ( $M = Ga, In; X, Y = S, Se, Te$ ) 的压电性质, 光催化水分解性质, 热电性质以及紫外光电探测器方面的应用被广泛研究<sup>[134–137]</sup>. Silva 等<sup>[138]</sup>系统地研究了 Janus  $Ga_2XY$  和  $In_2XY$  ( $X = S, Se, Te; Y = S, Se, Te$ ) 单层的结构, 电子和光催化性能. 其结构如图 3(b) 所示, 在上下两侧存在不同的硫族元素, 从而产生了垂直于平面的电偶极矩. 计算得出的声子谱表明, 所有 Janus 材料在力学上都是稳定的. 从能带结构中得

出,除 Ga<sub>2</sub>SSe 外,其他 Janus 晶体均表现出直接带隙.他们还根据 GW Bethe-Salpeter 方法计算得出这些材料具有比原始系统更低的激子结合能(0.3—0.7 eV).压电是一种独特的材料特性,可以将机械能转化为电能,反之亦然. Guo 等<sup>[139]</sup>设计了一系列 III 族单硫化物的衍生 Janus 结构,包括 Ga<sub>2</sub>SSe, Ga<sub>2</sub>STe, Ga<sub>2</sub>SeTe, In<sub>2</sub>SSe, In<sub>2</sub>STe, In<sub>2</sub>SeTe, GaInS<sub>2</sub>, GaInSe<sub>2</sub> 和 GaInTe<sub>2</sub>. 它们的压电系数如图 3(c) 所示,最高者可达 8.47 pm/V, 是完美的 III 族单硫族化物单层的最大值的 4 倍. 此外,这些 Janus 结构的对称性破缺会引起面外偶极化,从而产生 0.07—0.46 pm/V 的面外压电系数. 增强的压电性能丰富了这些材料在压电传感器和纳米发电机方面的应用. Bai 等<sup>[140]</sup>将所有 Janus M<sub>2</sub>XY (M = Ga, In; X, Y = S, Se, Te) 单层的带边位置相对于水的还原和氧化势进行了对齐. 他们发现, Janus SGa<sub>2</sub>Te 单层的 VBM 高于 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 的氧化势,表明它不能通过水分解产生 O<sub>2</sub>. 但是其余 Janus 单层的带边缘位置均跨越了水的氧化还原势,表明这些材料是用于水分解的潜在光催化剂.

近期, Guo 等<sup>[141]</sup>预测了一种动力学和力学稳定的间接带隙半导体-Janus SnSSe. 研究发现, SnSSe 单层具有高载流子迁移率,高的吸收系数,高的功率因子,强的面内压电极化,这表明 Janus SnSSe 结构可以制造成具有独特的电子,光学,压电和输运特性结合的器件. 此外, Zhang 等<sup>[142]</sup>系统地研究了 SnXY (X = O, S, Se, Te; Y = O, S, Se, Te; X ≠ Y) 体系的电子和压电性质. 计算表明, Te 参与的 Janus 系统始终为金属,而其他系统的带隙范围为 0.33—1.74 eV. 合适的价带顶位置保证了这些半导体 Janus 单层可用作氧还原反应的有效催化剂. 由于失去了反演对称性, Janus 材料具有压电特性. SnOSe 的面内压电系数  $d_{11}$  高达 27.3 pm/V, 比报道的压电材料(如石英、MoS<sub>2</sub> 等)大一个数量级. Nguyen 等<sup>[143]</sup>通过对 Janus SnSSe 单层施加电场和应力,发现电场对电子和光学性能的影响很小,但双轴应变在控制这些性能方面起着关键作用. Janus SnSSe 单层具有从可见光到紫外区域的宽吸收谱,单层的最大吸收系数在紫外线区域高达  $11.152 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , 还可以通过应变工程来增加吸收系数,因此成为光电子器件中有前途的材料. Peng 等<sup>[144]</sup>提出了具有引人注目的光催化性能的 2D Janus PtSSe, 他们通过第一性原

理计算得出:单层 PtSSe 具有 2.19 eV 的间接带隙,其在可见光区域拥有高吸收系数,并具有合适的带边位置以及强大的载流子分离和转移能力,因此其成为光催化水分解有希望的候选者. 具有不同堆叠结构的双层 PtSSe 化合物由于带隙小以及内建电场,即使在红外光下也可用于水分解. 此外, Janus PtSSe 还具有双轴应变可调的电子结构和输运系数<sup>[145]</sup>及优秀可调的气敏性<sup>[146]</sup>. Kahraman 等<sup>[147]</sup>研究发现所有 Janus 结构的 PtXY (X, Y = S, Se, Te) 都是间接带隙半导体,它们的拉曼光谱显示出独特的特征,这些特征源于平面外对称性的破坏. 他们还证实这些 Janus 晶体的面内和面外方向上的压电系数与 PtX<sub>2</sub> 相比均有显著提高. Ersan 等<sup>[148]</sup>发现在 Janus PtX<sub>n</sub>Y<sub>2-n</sub> (X, Y = S, Se, Te; 0 ≤ n ≤ 2) 单层中,析氢和析氧反应发生在不同的表面上,并且所施加的应变增强了催化活性.

Yang 等<sup>[149]</sup>的研究表明, Janus-VSSe 不仅是一种磁性半导体,而且还表现出明显的面内和垂直压电性. 这些磁性材料的面内压电系数高于传统的 3D 压电材料(例如 α-石英). 磁性和压电性的共存使 VSSe 成为纳米自旋器件中很有希望的压电材料. Zhang 等<sup>[150]</sup>的进一步研究发现, VSSe 单层由于空间和时间反演对称性的破缺而显示出大的谷极化. 低对称的 C<sub>3v</sub> 点群导致巨大的面内压电极化. 如图 3(d) 所示,当极高的反向应变(73%)施加在磁性 VSSe 单层上时,他们发现了应变驱动的 90°晶格旋转,表明其固有的铁弹性. 压电性,铁弹性和谷极化的结合使磁性 2D Janus VSSe 成为诱人的材料,有望应用于纳米电子,光电子和谷电子设备中<sup>[151,152]</sup>.

寻找具有室温磁有序和高自旋极化的 2D 材料对于开发下一代纳米自旋电子器件至关重要. 除了 VSSe 外,其他磁性 Janus 2D 材料也被广泛研究<sup>[153–155]</sup>. He 等<sup>[156]</sup>首次提出了一种新型的具有较高的奈尔温度,完全补偿的反铁磁序(零磁化强度)和完全自旋极化的 2D 磁性半导体,即不对称官能化的 MXenes Cr<sub>2</sub>CXX<sub>0</sub> (X, X<sub>0</sub> = H, F, Cl, Br, OH). 其中 Cr<sub>2</sub>CFCl, Cr<sub>2</sub>CClBr, Cr<sub>2</sub>CHCl, Cr<sub>2</sub>CHF 和 Cr<sub>2</sub>CFOH 的奈尔温度高达 400 K. 通过电子或空穴掺杂可以很容易地控制自旋载流子的取向和从双极磁性半导体到半金属反铁磁体的转变. Jiao 等<sup>[157]</sup>提出了一种 Pma2 相的新型 Janus Cr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>XY (X = Cl, Y = Br/I) 单层,计算表明它们是

铁磁半导体, 并且可以通过实验轻松合成. 通过施加压缩应变, 可以在  $\text{Cr}_2\text{O}_2\text{ClI}$  单层中实现从铁磁半导体到反铁磁金属/半导体的量子相变. 近期, 实验上成功合成了  $\text{VI}_3$ , 但是它的弱铁磁性和低的居里温度限制了它的潜在应用. 基于此, Ren 等<sup>[158]</sup>设计了一系列 Janus 结构  $\text{V}_2\text{Cl}_3\text{I}_3$  (VClI),  $\text{V}_2\text{Br}_3\text{I}_3$  (VBrI) 和  $\text{V}_2\text{Cl}_3\text{Br}_3$  (VClBr), 其居里温度可提高至 240 K, 对体系施加 6% 的拉伸应力可将居里温度提高至 280 K. 此外, 他们还系统地研究了这些材料中高居里温度  $T_C$  和拉伸应变增加  $T_C$  的原因, 为扩大室温铁磁性半导体家族又迈出了一步.

磁斯格明子是一种受拓扑保护的纳米尺度的涡旋磁结构, 它们主要存在于非中心对称的手性磁性材料以及界面镜面对称性破缺的磁性薄膜材料中. 尺寸小, 稳定性高且易于操控的特点使它们有望应用于未来高密度, 低功耗, 非易失性存储器件中<sup>[159–161]</sup>. 最近, 实验上合成了很多 2D 磁性材料, 例如  $\text{CrI}_3$ <sup>[162]</sup>,  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ <sup>[163]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ <sup>[164]</sup>,  $\text{VSe}_2$ <sup>[165]</sup>,  $\text{MnSe}_2$ <sup>[166]</sup>, 这些材料的发现为自旋电子技术的研究带来了新的机遇. 但是, 这些 2D 磁体中都不具有 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用 (Dzyaloshinskii-Moriya interaction, DMI) 和磁斯格明态. DMI 在非共线磁性纳米结构的形成中起着至关重要的作用. 一个系统若要具有 DMI, 除了强的 SOC 和磁性外, 还要求系统具有破缺的反演对称性<sup>[167,168]</sup>. 然而上述 2D 磁性材料都具有反演对称性. 在 2D 系统中, 可以通过施加电场或应力, 掺杂, 建立异质结等方式来打破反演对称性<sup>[52,169,170]</sup>. 但是, 对于实际应用而言, 没有反演对称性且具有本征 DMI 和斯格明子的 2D 磁体是更为简单和理想的材料. 具有反演不对称性的 Janus TMDs 的合成成为设计具有本征的 DMI 和斯格明态的 Janus 磁性材料提供了方向<sup>[71,72]</sup>. Yuan 等<sup>[153]</sup>基于  $\text{MnSe}_2$  和  $\text{VSe}_2$  设计了 4 种 Janus vdW 磁体:  $\text{MnSTe}$ ,  $\text{MnSeTe}$ ,  $\text{VSeTe}$ ,  $\text{MnSSe}$ , 并通过第一性原理计算研究了它们的磁性 (包括磁交换相互作用, SOC, DMI), 使用微磁模拟研究了斯格明态的产生和调制. 他们发现由于反演对称性的缺乏和强 SOC 的存在, Janus  $\text{MnSTe}$ ,  $\text{MnSeTe}$ ,  $\text{VseTe}$  中具有大的本征 DMI, 微磁模拟表明在没有外加磁场的情况下, 斯格明子可以稳定存在于  $\text{MnSTe}$ ,  $\text{MnSeTe}$  中, 并且其大小和形状可以被外加磁场调控. Liang 等<sup>[154]</sup>通过研究 Janus  $\text{MnXY}$  ( $X, Y = \text{S, Se, Te}, X \neq Y$ ) 发现

$\text{MnSeTe}$  和  $\text{MnSTe}$  的 DMI 与最新的铁磁体/重金属异质结的 DMI 相当, 他们还通过蒙特卡罗模拟发现, 在低温下, 通过施加外部磁场,  $\text{MnSeTe}$  和  $\text{MnSTe}$  单层的基态可以从铁磁态转变为斯格明态. Xu 等<sup>[171]</sup>基于  $\text{CrI}_3$  设计了 Janus  $\text{Cr}(\text{I}, \text{X})_3$  ( $X = \text{Br, Cl}$ ), 研究发现这两种材料中也具有足够强的 DMI, 并且发现  $\text{Cr}(\text{I}, \text{Br})_3$  中具有本征的斯格明子. 这些研究丰富了 Janus 2D 材料在自旋电子学方面的应用.

此外, Janus MXY ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}; X, Y = \text{O, S, Se, Te}$  或  $\text{Cl, Br, I}; X \neq Y$ ) 体系的电子结构, 光学性质, 光催化效应和压电性质也被广泛研究<sup>[172–174]</sup>. Chen 等<sup>[175]</sup>发现 Janus MXY ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}; X = \text{S, Se}; Y = \text{O, S}; X \neq Y$ ) 单层是带隙范围从 0.739—2.884 eV 的半导体; 因为  $\text{TiSO}$ ,  $\text{ZrSO}$  和  $\text{HfSO}$  单层具有合适的带隙和水分解的最佳氧化还原势, 所以它们是有希望的光催化候选物; 并且由于  $\text{ZrSeS}$  和  $\text{HfSeS}$  单层具有高的载流子迁移率而适合于纳米级电子学. 进一步表明,  $\text{TiSO}$ ,  $\text{ZrSO}$  和  $\text{ZrSeO}$  单层具有与其他 2D 或 3D 材料可比的压电性能. Dimple 等<sup>[176]</sup>计算得出 1T-MX<sub>2</sub> ( $M = \text{Zr, Hf}; X = \text{S, Se, Te}$ ) 单层中的压电系数 ( $d_{22} = 4.68\text{—}14.58$  pm/V) 远高于单层 1H-MoS<sub>2</sub> ( $d_{11} = 2.99$  pm/V). 并发现沿扶手椅方向施加 9% 的单轴拉伸应变会使  $\text{HfSSe}$  单层中的  $d_{22}$  升高至 123.04 pm/V, 达到了钙钛矿中压电系数的水平.

## 5 Janus vdW 异质结

受到传统 2D 范德瓦耳斯异质结的启发, 科研人员从理论上提出了基于 Janus 2D 材料的各种异质结构, 以探索其未被开发出的新奇性能. 在这一部分, 将近年来被广泛研究的 Janus vdW 异质结归纳为 3 类: Janus TMDs-TMDs, Janus TMDs-graphene, 以及 Janus TMDs 与其他传统 2D 材料组成的异质结, 并对其电子性质, 光催化性质, Rashba 效应和压电效应进行总结.

由 2D 材料垂直堆叠成的层状 vdW 异质结已被认为是光电器件和光催化的有希望的候选者, 因为它可以结合单个 2D 材料的优点. 由于其复合需求的电子特性, Janus TMDs-TMDs vdW 异质结近年来被广泛研究. Janus 2D 材料中不对称的原子排列和堆叠顺序对 Janus 2D 异质结的性质的影



响尤为重要. Idrees 等<sup>[177]</sup>研究了不同堆叠模式下不同硫原子序的异质结的电子结构, 计算结果表明 MoSSe-WSSe, MoSeTe-WSeTe 和 MoSTe-WSTe vdW 异质结是具有 II 型能带对齐方式的间接带隙半导体. 与相应的单层相似, 外部电场和拉伸应变可以将上述某些 vdW 异质结的间接带隙转变为直接带隙, 同时保持 II 型能带对齐方式. 此外, 通过计算带边电势, 他们发现 MoSSe-WSSe 异质结构是有希望的水分解候选物, 其导带和价带边位于氧化还原区域之外. Rawat 等<sup>[178]</sup>揭示了 Janus MXY/MXY (M = Mo, W; X, Y = S, Se, Te; X ≠ Y) 异质结中的电子, 压电, 光催化性能和载流子迁移率的潜在机理. 其中一些异质结构成的 2D 超薄激子太阳能电池的功率转换效率在 15%—20% 的范围内. 此外, 在这些异质结中观察到非常高的载流子迁移率 ( $> 200 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) 和大的可见光吸收系数 ( $\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), 它们的压电系数 ( $d_{33} = 13.91 \text{ pm/V}$ ) 接近由 Janus Mo 基二卤化物单层构建的多层或体材料中的值. 这些发现突出了这些异质结在超薄激子太阳能电池, 纳米电子学和纳米压电学中的应用. 其中, 研究者对 MoSSe/WSSe 异质结的探索尤为广泛<sup>[179–183]</sup>. Dai 的团队<sup>[179,180]</sup>研究了其垂直异质结构和横向异质结构, 由于改善的面外极性, 垂直异质结中的面外电极化得到增强. 对于横向异质结, 光响应和吸收系数在很宽的可见光范围内显示出光学活性. 两种异质结都显示 II 型能带对齐方式, 从而能够将电子和空穴分离在不同的材料中. 垂直异质结构的层内或层间电势的下降导致的带阶 (图 4(c) 为  $K/K'$  点的带阶示意图) 比  $\text{MX}_2$  异质双层大得多, 从而确保了谷极化层间激子的长寿命. Rashba 自旋分裂可以与谷自旋分裂共存, 从而增加了载流子的输运路径, 层内或层间电势降对 Rashba 参数显示出明显的影响, 因此它成为自旋电子学和谷电子学的最有前途的候选者. 此外, Guo 等<sup>[181]</sup>还研究了应力对 MoSSe/WSSe 垂直异质结的调控. 他们发现, 通过施加应力可以有效地调节异质结的带隙, 带隙随着应变的增大而呈现出减小的趋势, 在一定的大拉伸应变下甚至会引起半导体到金属转变.

此外, Janus 2D 材料单层与石墨烯组成的异质结也被一些团队研究<sup>[184–186]</sup>. Cao 等<sup>[184]</sup>报道了 Janus PtSSe 和石墨烯的范德瓦耳斯异质结形成了不同的肖特基势垒, 其中肖特基势垒高度 (SBH)

和接触类型可以通过层间距离, 外部电场以及 Janus PtSSe 的层数调节. 如图 4(a),(b) 所示, 与 SePtS/石墨烯相比, SPtSe/石墨烯的调节效果更为突出. 此外, 在不同层数的 SPtSe/石墨烯异质结中观察到了从 n 型肖特基接触到 p 型肖特基接触和欧姆接触的转变. 他们的发现表明, SPtSe/石墨烯异质结可以应用于需要 SBH 可调的器件中.

Janus 2D 单层材料与其他传统 2D 材料 (如 GeC, SiC, ZnO,  $\text{X}(\text{OH})_2$ , X = (Ca, Mg); XN, X = (Ga, Al), blue phosphorene (Blue P) 等) 组成的异质结由于其优异的电子性质, 光学性质, 光催化性质和 Rashba 自旋劈裂也被广泛研究<sup>[187–189]</sup>. Din 等<sup>[190]</sup>研究了 Mo(W)SSe 与 GeC 组成的 vdW 异质结. 从能带图得出, 不同堆叠模式下 Mo(W)SSe-GeC 异质结都具有直接带隙结构, 导带底和价带顶都位于  $K$  点. HSE06 计算的带隙值均大于 PBE 计算的带隙值, 由于 SOC 导致价带和导带的劈裂, 带隙值会进一步减小. 价带顶和导带底的劈裂从 Mo 到 W 依次增强, 这是因为 W 原子更强的 SOC 效应. 由于 HSE 强调了非局域的交流关联泛函的影响而 PBE 是局域的交流关联泛函, 因此 HSE06 计算的劈裂值比 PBE 计算的大. 图 4(d) 是 GeC 和 MSSe 的单层及其异质结相对于水分解的标准氧化还原势的位置. 3 个单层材料的价带和导带带边均位于氧化还原势  $\text{H}^+/\text{H}_2$  和  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  之外, GeC-Mo(W)SSe (model 1) 异质结的价带和导带带边也都位于标准的氧化还原势之外, 为光生电子和空穴将水分解成  $\text{H}^+/\text{H}_2$  和  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  提供了足够的能量, 使其有望用于光催化水分解. GeC-MSSe (model 2) 的导带底和价带顶分别低于还原势和氧化势, 因此它不能够将水分解成氢气  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . 这表明光催化水分解高度依赖于 MSSe 单层中的 S 族原子相对于 GeC 的位置. Idrees 等<sup>[191]</sup>发现具有 II 型能带排列的 SiC-MSSe (M = Mo, W) vdW 异质结也具有相当大的 Rashba 效应, 而且其相对于标准的水氧化还原势的合适的能带排列使这些异质结构也能够将水解离为  $\text{H}^+/\text{H}_2$  和  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . 此外, Idrees 等<sup>[192]</sup>还系统地研究了 ZnO-JTMDc 异质结构的几何特征、电子性质、电荷密度差、功函数、能带排列和光催化性质. 他们发现 ZnO-MoSSe 和 ZnO-WSSe 异质结都是间接带隙半导体, 不同堆叠序下具有不同的能带排列类型和不同强度的

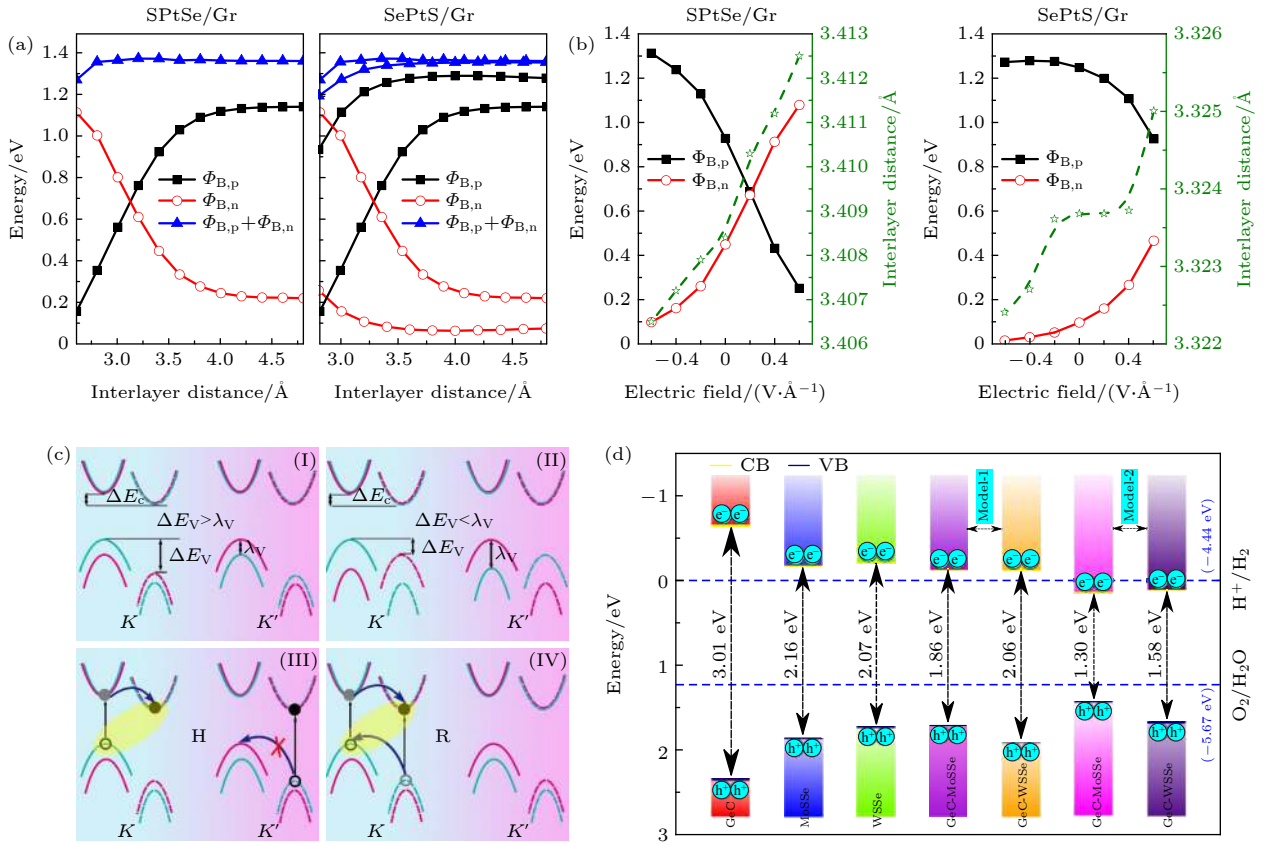


图 4 (a) SPtSe/Gr 和 SePtS/Gr 异质结中的肖特基势垒高度随层间距的变化<sup>[184]</sup>; (b) SPtSe/Gr 和 SePtS/Gr 异质结中的肖特基势垒高度随外加电场的变化<sup>[184]</sup>; (c) 在  $K/K'$  点的能带偏移的示意图, (I)  $\Delta E_V > \lambda_V$  的类别 1 和 (II)  $\Delta E_V < \lambda_V$  的类别 2, 对于具有界面  $I_2$  的 (III)H 相和 (IV)R 相 WSSe/MoSSe vdW 异质结构在  $K/K'$  点的的谷极化层间激子弛豫通道<sup>[180]</sup>; (d) GeC, MoSSe, WSSe 及其对应的异质结的价带 (VB) 和导带 (CB) 边对齐<sup>[190]</sup>

Fig. 4. (a) Schottky barrier height in the SPtSe/Gr and SePtS/Gr heterostructures as a function of the interlayer spacing, respectively; (b) Schottky barrier height in the SPtSe/Gr and SePtS/Gr heterostructures as a function of the external electric field, respectively<sup>[184]</sup>; (c) schematic diagram for band offset at  $K/K'$  point, (I) category 1 with  $\Delta E_V > \lambda_V$  and (II) category 2 with  $\Delta E_V < \lambda_V$ , valley polarized interlayer exciton relaxation channels at  $K/K'$  point for (III) H-phase and (IV) R-phase WSSe/MoSSe vdW heterostructures with interface  $I_2$ <sup>[180]</sup>; (d) valence band (VB) and conduction band (CB) edge alignment of GeC, MoSSe, WSSe and their corresponding heterostructures<sup>[190]</sup>.

Rashba 自旋劈裂. ZnO-Janus 异质结中具有非常有利的带边位置, 使其适合在零 pH 值下进行水分解. 所以, SiC-MSSe ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) 和 ZnO-MSSe ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) 异质结都有望应用于水分解. Li 等<sup>[193]</sup> 仔细研究了 SMoSe/BlueP and SeMoS/BlueP 异质结的压电响应. 与 Janus MoSSe 单层相比, SeMoS/BlueP 面外压电响应得到了增强. 他们的发现证明了其在纳米级能量收集和传感器中的巨大应用潜力. 为了实现对 Janus vdW 异质结电子性质的调控, 施加应力和外加电场这两种手段被广泛使用. 研究人员们发现施加应力和电场可以实现带隙和能带排列类型的改变, 从而促进其在多功能设备中的应用<sup>[194–196]</sup>.

## 6 总结与展望

近年来, 这种具有平面外不对称结构的新兴 Janus 2D 材料由于其奇异的性质吸引了大量的研究兴趣. 这篇综述系统地总结了 Janus 2D 材料的研究进展, 包括 Janus 石墨烯, Janus TMDs, 其他 Janus 材料和 Janus vdW 异质结, 以及它们的几何结构、稳定性、电子结构、光学性质、光催化性质. 不像传统的 2D 材料, 这类 Janus 材料由于对称性的破缺展示出强的 Rashba 自旋极化和大的压电效应, 以上的性质使它们能够应用于电子和光电设备, 能量收集, 传感器和制动器中.

作为 2D 材料家族中一个新的研究领域, 近年来对 2D Janus 材料的研究取得了很大进步, 尤其

是理论预测方面. 然而, 这类材料仍面临着很大的机遇和挑战. 虽然不对称官能化的 Janus 石墨烯已经在实验中制备出来, 但是在 MXY 类型的 Janus 材料中, 只有 MoSSe 和 WSSe 被用 CVD 方法成功制备<sup>[71,72,197,198]</sup>. 这表明 Janus MXY 的制造技术需要进一步提高, 将来应该为这个目标付出更多的努力. 目前, 多数被报导的 2D Janus 材料大都可以分为两类: 一类是被氢化, 卤化或者小分子修饰的 2D 单元素烯 (如石墨烯, 硅烯), 这类材料可以用与 Janus 石墨烯相似的制造技术制备; 另一类是 Janus MXY, 这类材料的制备方法可能与 MoSSe 的非对称替代方法类似. 此外, 从天然矿物中获得 Janus 2D 材料也为其制备提供了新思路. 例如, Cheng 等<sup>[199]</sup> 证明了具有 Janus 结构的单层高岭石的自组装. 这种材料在能源, 环保和医疗保健等应用中具有巨大潜力. 但是, 这类可直接获得的 Janus 2D 材料仍然非常有限. 石墨烯的不对称官能化 (包括氢化, 卤化和小分子修饰) 已被证明是制备 Janus 石墨烯的有效方法. 因此, 可以将该方法扩展应用到石墨烯以外的其他可功能化的 2D 材料, 尤其是新兴的单元素 2D Xene 材料, 这些材料主要包括硼烯、硅烯、锗烯、锡烯、磷烯、砷烯、锑烯、铋烯、硒烯和碲烯. 希望未来理论和实验上可以有更多这方面的研究. Janus 材料开辟了一个新的应用领域. 例如, 具有 Rashba 和压电效应的 Janus 材料有望成为自旋电子器件和发电机的候选材料. 但是, 目前尚无关于 Janus 2D 材料在此类设备中的具体应用研究. 因此也希望这些具有其独特性能的新材料, 可以在能源和机电设备等领域具有广阔的应用. 另一方面, 目前的对 Janus 2D 材料以及其异质结的研究大都停留在理论层面上, 很少有实验对已经预测地理论成果做出研究和验证. 因此希望未来实验上能进一步提高制造技术, 提高样品质量, 以丰富 2D 材料在相关设备中的应用.

## 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] Topsakal M, Aktürk E, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115442
- [3] Yuan S, Shen C, Deng B, Chen X, Guo Q, Ma Y, Abbas A, Liu B, Haiges R, Ott C 2018 *Nano Lett.* **18** 3172
- [4] Zheng J, Zhang H, Dong S, Liu Y, Nai C T, Shin H S, Jeong H Y, Liu B, Loh K P 2014 *Nat. Commun.* **5** 1
- [5] Liu J, Liang P, Shu H B, Shen T, Xing S, Wu Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 117101 (in Chinese) [刘俊, 梁培, 舒海波, 沈涛, 邢淞, 吴琼 2014 物理学报 **63** 117101]
- [6] Li J H, Zhang S N, Zhai Y J, Ma J G, Fang W H, Zhang Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 134203 (in Chinese) [李金华, 张思楠, 翟英娇, 马剑刚, 房文汇, 张昱 2019 物理学报 **68** 134203]
- [7] Wu M S, Xu B, Liu G, Ouyang C Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 037103 (in Chinese) [吴木生, 徐波, 刘刚, 欧阳楚英 2013 物理学报 **62** 037103]
- [8] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [9] Yun W S, Han S W, Hong S C, Kim I G, Lee J D 2012 *Phys. Rev. B* **85** 033305
- [10] Cao J, Cui L, Pan J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 187102 (in Chinese) [曹娟, 崔磊, 潘靖 2013 物理学报 **62** 187102]
- [11] Ni Z, Liu Q, Tang K, et al. 2012 *Nano Lett.* **12** 113
- [12] Qin Z H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 216802 (in Chinese) [秦志辉 2017 物理学报 **66** 216802]
- [13] Ji X, Kong N, Wang J, Li W, Xiao Y, Gan S T, Zhang Y, Li Y, Song X, Xiong Q 2018 *Adv. Mater.* **30** 1803031
- [14] Tan X Y, Wang J H, Zhu Y Y, Zuo A Y, Jin K X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 207301 (in Chinese) [谭兴毅, 王佳恒, 朱祎祎, 左安友, 金克新 2014 物理学报 **63** 207301]
- [15] Gong K, Zhang L, Ji W, Guo H 2014 *Phys. Rev. B* **90** 125441
- [16] Zeng X M, Yan H J, Ouyang C Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 247101 (in Chinese) [曾祥明, 鄢慧君, 欧阳楚英 2012 物理学报 **61** 247101]
- [17] Wang Y, Huang P, Ye M, Quhe R, Pan Y, Zhang H, Zhong H, Shi J, Lu J 2017 *Chem. Mater.* **29** 2191
- [18] Ji J, Song X, Liu J, Yan Z, Huo C, Zhang S, Su M, Liao L, Wang W, Ni Z 2016 *Nat. Commun.* **7** 13352
- [19] Zhang F, Jiang X, He Z, Liang W, Xu S, Zhang H 2019 *Opt. Mater.* **95** 109209
- [20] X. Tang, Hu L, Fan T, Zhang L, Zhu L, Li H, Liu H, Liang J, Wang K, Li Z 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808746
- [21] Luan X W, Sun J P, Wang F S, Wei H L, Hu Y F 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 026802 (in Chinese) [栾晓玮, 孙建平, 王凡嵩, 韦慧兰, 胡艺凡 2019 物理学报 **68** 026802]
- [22] Song Y, Chen Y, Jiang X, Liang W, Wang K, Liang Z, Ge Y, Zhang F, Wu L, Zheng J 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701287
- [23] Wang Y, Chen K, Hao H, Yu G, Zeng B, Wang H, Zhang F, Wu L, Li J, Xiao S, He J, Zhang Y, Zhang H 2019 *Nanoscale* **11** 2637
- [24] Lu L, Wang W, Wu L, Jiang X, Xiang Y, Li J, Fan D, Zhang H 2017 *ACS Photonics* **4** 2852
- [25] Zhu Z, Cai X, Yi S, Chen J, Dai Y, Niu C, Guo Z, Xie M, Liu F, Cho J H, Jia Y, Zhang Z 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 106101
- [26] Xing C, Chen S, Liang X, Liu Q, Qu M, Zou Q, Li J, Tan H, Liu L, Fan D 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 27631
- [27] Wang C, Peng Q Q, Fan X W, Liang W Y, Zhang F, Liu J, Zhang H 2018 *Chin. Phys. B* **27** 094214
- [28] Tuo M, Xu C, Mu H, Bao X, Wang Y, Xiao S, Ma W, Li L, Tang D, Zhang H 2018 *ACS Photonics* **5** 1808
- [29] Liu J, Jiang X, Zhang R, Zhang Y, Wu L, Lu W, Li J, Li Y, Zhang H 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807326
- [30] Wu Q, Chen S, Wang Y, Wu L, Jiang X, Zhang F, Jin X, Jiang Q, Zheng Z, Li J, Zhang M, Zhang H 2019 *Adv. Mater. Technol.* **4** 1800532
- [31] Yao X, Ding Y L, Zhang X D, Zhao Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038805 (in Chinese) [姚鑫, 丁艳丽, 张晓丹, 赵颖 2015 物



- 理学报 **64** 038805]
- [32] Chai L, Zhong M 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 237902 (in Chinese) [柴磊, 钟敏 2016 物理学报 **65** 237902]
- [33] Guo Z, Chen S, Wang Z, Yang Z, Liu F, Xu Y, Wang J, Yi Y, Zhang H, Liao L, Chu P K, Yu X F 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703811
- [34] Li C, Huang W, Gao L, Wang H, Hu L, Chen T, Zhang H 2020 *Nanoscale* **12** 2201
- [35] Lu L, Tang X, Cao R, Wu L, Li Z, Jing G, Dong B, Lu S, Li Y, Xiang Y, Li J, Fan D, Zhang H 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1700301
- [36] Song Y, You K, Chen Y, Zhao J, Jiang X, Ge Y, Wang Y, Zheng J, Xing C, Zhang H 2019 *Nanoscale* **11** 12595
- [37] Li J, Luo H, Zhai B, Lu R, Guo Z, Zhang H, Liu Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 30361
- [38] Xing C, Xie Z, Liang Z, Liang W, Fan T, Ponraj J S, Dhanabalan S C, Fan D, Zhang H 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1700884
- [39] Late D J, Huang Y K, Liu B, Acharya J, Shirodkar S N, Luo J, Yan A, Charles D, Waghmare U V, Dravid V P 2013 *ACS Nano* **7** 4879
- [40] Wang T, Guo Y, Wan P, Zhang H, Chen X, Sun X 2016 *Small* **12** 3748
- [41] Zhou Y, Zhang M, Guo Z, Miao L, Han S T, Wang Z, Zhang X, Zhang H, Peng Z 2017 *Mater. Horiz.* **4** 997
- [42] Shao J, Tong L, Tang S, Guo Z, Zhang H, Li P, Wang H, Du C, Yu X F 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 5391
- [43] Ren X, Zhou J, Qi X, Liu Y, Huang Z, Li Z, Ge Y, Dhanabalan S C, Ponraj J S, Wang S, Zhong J, Zhang H 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700396
- [44] Han W, Zang C, Huang Z, Zhang H, Ren L, Qi X, Zhong J 2014 *Int. J. Hydrogen Energy* **39** 19502
- [45] Jiang Q, Xu L, Chen N, Zhang H, Dai L, Wang S 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 13849
- [46] Wang R, Li X, Wang Z, Zhang H 2017 *Nano Energy* **34** 131
- [47] Ma D, Li Y, Mi H, Luo S, Zhang P, Lin Z, Li J, Zhang H 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 8901
- [48] Li Y, Wang R, Guo Z, Xiao Z, Wang H, Luo X, Zhang H 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 25227
- [49] Tao W, Kong N, Ji X, Zhang Y, Sharma A, Ouyang J, Qi B, Wang J, Xie N, Kang C 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 2891
- [50] Tao W, Ji X, Xu X, Islam M A, Li Z, Chen S, Saw P E, Zhang H, Bharwani Z, Guo Z 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 11896
- [51] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033
- [52] Yao W, Xiao D, Niu Q 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235406
- [53] Cao T, Wang G, Han W, Ye H, Zhu C, Shi J, Niu Q, Tan P, Wang E, Liu B 2012 *Nat. Commun.* **3** 887
- [54] Xiao D, Liu G B, Feng W, Xu X, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802
- [55] Schaibley J R, Yu H, Clark G, Rivera P, Ross J S, Seyler K L, Yao W, Xu X 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16055
- [56] Li H, Lu G, Wang Y, Yin Z, Cong C, He Q, Wang L, Ding F, Yu T, Zhang H 2013 *Small* **9** 1974
- [57] Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis M G, Strano M S, Coleman J N 2013 *Science* **340** 1226419
- [58] Shi Y, Li H, Li L J 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2744
- [59] Feng Q, Mao N, Wu J, Xu H, Wang C, Zhang J, Xie L 2015 *ACS Nano* **9** 7450
- [60] Feng X, Tang Q, Zhou J, Fang J, Ding P, Sun L, Shi L 2013 *Cryst. Res. Technol.* **48** 363
- [61] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2006 *Science* **313** 951
- [62] Wang X R, Li X L, Zhang L, Yoon Y, Weber P K, Wang H L, Guo J, Dai H J 2009 *Science* **324** 768
- [63] Bostwick A, Ohta T, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2007 *Nat. Phys.* **3** 36
- [64] Gao T H, Zheng F C, Wang X C 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 167101 (in Chinese) [高潭华, 郑福昌, 王晓春 2018 物理学报 **67** 167101]
- [65] Xu L, Dai Z H, Sui P F, Wang W T, Sun Y M 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 186101 (in Chinese) [徐雷, 戴振宏, 隋鹏飞, 王伟田, 孙玉明 2014 物理学报 **63** 186101]
- [66] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Chen X S, Kawazoe Y, Jena P 2009 *Nano Lett.* **9** 3867
- [67] Yang M, Zhao R, Wang J, Zhang L, Xie Q, Liu Z, Liu Z 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 084313
- [68] Kolobov A V, Tominaga J 2016 *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides* (Switzerland: Springer International Publishing) p168
- [69] Bychkov Y A, Rashba E I 1984 *JETP Lett.* **39** 78
- [70] Ren W, Qiao Z, Wang J, Sun Q, Guo H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 066603
- [71] Lu A Y, Zhu H, Xiao J, et al. 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 744
- [72] Zhang J, Jia S, Kholmanov I, Dong L, Er D, Chen W, Guo H, Jin Z, Shenoy V B, Shi L, Lou J 2017 *ACS Nano* **11** 8192
- [73] Cheng Y, Zhu Z, Tahir M, Schwingenschlögl U 2013 *Europhys. Lett.* **102** 57001
- [74] Dong L, Lou J, Shenoy V B 2017 *ACS Nano* **11** 8242
- [75] Ji Y, Yang M, Lin H, Hou T, Wang L, Li Y, Lee S T 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 3123
- [76] Guan Z, Ni S, Hu S 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 6209
- [77] Yao Q F, Cai J, Tong W Y, Gong S J, Wang J Q, Wan X, Duan C G, Chu J H 2017 *Phys. Rev. B* **95** 165401
- [78] Peng R, Ma Y, Zhang S, Huang B, Dai Y 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 3612
- [79] Hu T, Jia F, Zhao G, Wu J, Stroppa A, Ren W 2018 *Phys. Rev. B* **97** 235404
- [80] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, Chandra V, Kim N, Kemp K C, Hobza P, Zboril R, Kim K S 2012 *Chem. Rev.* **112** 6156
- [81] Karlický F, Datta K K R, Otyepka M, Zbořil R 2013 *ACS Nano* **7** 6434
- [82] Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 153401
- [83] Zhou J, Wu M M, Zhou X, Sun Q 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 103108
- [84] Xiang H J, Kan E J, Wei S H, Gong X G, Whangbo M H 2010 *Phys. Rev. B* **82** 165425
- [85] Haberer D, Giusca C E, Wang Y, Sachdev H, et al. 2011 *Adv. Mater.* **23** 4497
- [86] Li Y, Chen Z 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 4526
- [87] Nair R R, Ren W, Jalil R, Riaz I, Kravets V G, et al. 2010 *Small* **6** 2877
- [88] Zbořil R, Karlický F, Bourlinos A B, Steriotis T A, et al. 2010 *Small* **6** 2885
- [89] Withers F, Dubois M, Savchenko A K 2010 *Phys. Rev. B* **82** 073403
- [90] Leenaerts O, Peelaers H, Hernández-Nieves A D, Partoens B, Peeters F M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 195436
- [91] Samarakoon D K, Chen Z, Nicolas C, Wang X Q 2011 *Small* **7** 965
- [92] Lee W H, Suk J W, Chou H, Lee J, Hao Y, et al. 2012 *Nano Lett.* **12** 2374
- [93] Wang Z, Wang J, Li Z, Gong P, Liu X, et al. 2012 *Carbon*

- 50 5403
- [94] Yang M, Zhou L, Wang J, Liu Z, Liu Z 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 844
- [95] Singh R, Bester G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 155427
- [96] Li F, Li Y 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 3416
- [97] Zhang L, Yu J, Yang M, Xie Q, Peng H, Liu Z 2013 *Nat. Commun.* **4** 1443
- [98] Ong M T, Reed E J 2012 *ACS Nano* **6** 1387
- [99] Ong M T, Duerloo K A N, Reed E J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 3615
- [100] Kim H J, Noor A Alam M, Son J Y, Shin Y H 2014 *Chem. Phys. Lett.* **603** 62
- [101] Ng S W, Noor N, Zheng Z 2018 *NPG Asia Mater.* **10** 217
- [102] Kandemir A, Sahin H 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 17380
- [103] Riis-Jensen A C, Deilmann T, Olsen T, Thygesen K S 2019 *ACS Nano* **13** 13354
- [104] Sun Y, Shuai Z, Wang D 2018 *Nanoscale* **10** 21629
- [105] Guo S D 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 7236
- [106] Er D, Ye H, Frey N C, Kumar H, Lou J, Shenoy V B 2018 *Nano Lett.* **18** 3943
- [107] Hou B, Zhang Y, Zhang H, Shao H, Ma C, Zhang X, Chen Y, Xu K, Ni G, Zhu H 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 3116
- [108] Zhao X W, Qiu B, Hua G C, Yue W W, Ren J F, Yuan X B 2019 *Appl. Surf. Sci.* **490** 172
- [109] Shi W, Li G, Wang Z 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 12261
- [110] Zhou W, Chen J, Yang Z, Liu J, Ouyang F 2019 *Phys. Rev. B* **99** 075160
- [111] Xia C, Xiong W, Du J, Wang T, Peng Y, Li J 2018 *Phys. Rev. B* **98** 165424
- [112] Chen J, Wu K, Ma H, Hu W, Yang J 2020 *RSC Adv.* **10** 6388
- [113] Wang J, Shu H, Zhao T, Liang P, Wang N, Cao D, Chen X 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 18571
- [114] Kim M R, Ma D 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 85
- [115] Ju L, Bie M, Shang J, Tang X, Kou L 2020 *J. Phys. Mater.* **3** 022004
- [116] Chakrapani V, Angus J C, Anderson A B, Wolter S D, Stoner B R, Sumanasekera G U 2007 *Science* **318** 1424
- [117] Ju L, Bie M, Tang X, Shang J, Kou L 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 29335
- [118] Wei S, Li J, Liao X, Jin H, Wei Y 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 22570
- [119] Ma X, Yong X, Jian C, Zhang J 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 18347
- [120] Yagmurcukardes M, Sevik C, Peeters F M 2019 *Phys. Rev. B* **100** 045415
- [121] Jin C, Tang X, Tan X, Smith S C, Dai Y, Kou L 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 1099
- [122] Chaurasiya R, Dixit A 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 13903
- [123] Tang X, Li S, Ma Y, Du A, Liao T, Gu Y, Kou L 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 19153
- [124] Jin H, Wang T, Gong Z R, Long C, Dai Y 2018 *Nanoscale* **10** 19310
- [125] Ma Y, Kou L, Huang B, Dai Y, Heine T 2018 *Phys. Rev. B* **98** 085420
- [126] Li Lou, Cao H, Xu B, Deng J, Liu J, Liu Y, Ding X, Sun J, Liu J Z 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 054061
- [127] Yagmurcukardes M, Peeters F M 2020 *Phys. Rev. B* **101** 155205
- [128] Moujaes E A, Diery W A 2019 *J. Phys.: Condens. Matter* **31** 455502
- [129] Yang X, Banerjee A, Ahuja R 2019 *Catal. Sci. Technol.* **9** 4981
- [130] Chen Y, Liu J, Yu J, Guo Y, Sun Q 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 1207
- [131] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Jena Puru 2010 *Phys. Rev. B* **81** 085442
- [132] Sun M, Ren Q, Wang S, Yu J, Tang W 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 445305
- [133] Liu F C, Zheng S J, Chaturvedi A, Zólyomi V, Zhou J D, Fu Q D, Zhu C, Yu P, Zeng Q S, Drummond N D, Fan H J, Kloc C, Falko V, He X X, Liu Z 2016 *Nanoscale* **8** 5826
- [134] Kandemir A, Sahin H 2018 *Phys. Rev. B* **97** 155410
- [135] Huang A, Shi W, Wang Z 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 11388
- [136] Bui H D, Jappor H R, Hieu N N 2019 *Superlattice. Microst.* **125** 1
- [137] Zhong Q, Dai Z, Liu J, Zhao Y, Meng S 2020 *Physica E* **115** 113683
- [138] Silva R, Barbosa R, Mançano R R, Durães N, Pontes R B, Miwa R H, Fazzio A, Padilha J E 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 890
- [139] Guo Y, Zhou S, Bai Y, Zhao J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 163102
- [140] Bai Y, Zhang Q, Xu N, Deng K, Kan E 2019 *Appl. Surf. Sci.* **478** 522
- [141] Guo S D, Guo X S, Han R Y, Deng Y 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 24620
- [142] Zhang X, Cui Y, Sun L, Li M, Du J, Huang Y 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 13203
- [143] Nguyen H T T, Tuan V V, Nguyen C V, Phuc H V, Tong H D 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 11637
- [144] Peng R, Ma Y, Huang B, Dai Y 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 603
- [145] Guo S D, Guo X S, Deng Y 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 154301
- [146] Wu Q, Cao L, Ang Y S, Ang L K 2020 *Nano Express* **1** 010042
- [147] Kahraman Z, Kandemir A, Yagmurcukardes M, Sahin H 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 4549
- [148] Ersan F, Ataca C 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 064008
- [149] Yang J, Wang A, Zhang S, Liu J, Zhong Z, Chen L 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 132
- [150] Zhang C, Nie Y, Sanvito S, Du A 2019 *Nano Lett.* **19** 1366
- [151] Luo C, Peng X, Qu J, Zhong J 2020 *Phys. Rev. B* **101** 245416
- [152] Dey D, Botana A S 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 074002
- [153] Yuan J, Yang Y, Cai Y, Wu Y, Chen Y, et al. 2020 *Phys. Rev. B* **101** 094420
- [154] Liang J, Wang W, Du H, et al. 2020 *Phys. Rev. B* **101** 184401
- [155] Zhong S, Xu B, Cui A, et al. 2020 *ACS Omega* **5** 864
- [156] He J, Lyu P, Sun L Z, García Á M, Nachtigall P 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 6500
- [157] Jiao J, Miao N, Li Z, Gan Y, Zhou J, Sun Z 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 3922
- [158] Ren Y, Li Q, Wan W, Liu Y, Ge Y 2020 *Phys. Rev. B* **101** 134421
- [159] Chuang P, Ho S C, Smith L W, Sfigakis F, Pepper M, Chen C H, Fan J C, Griffiths J P, Farrer I, Beere H E, et al. 2015 *Nat. Nanotech.* **10** 35
- [160] Fert A, Reyren N, Cros V 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17031
- [161] Fert A, Cros V, Sampaio J 2013 *Nat. Nanotech.* **8** 152
- [162] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, et al. 2017 *Nature* **546** 270
- [163] Gong C, Li L, Li Z, et al. 2017 *Nature* **546** 265

- [164] 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
- [165] 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. Nanotechnology* **13** 289
- [166] O'Hara D J, Zhu T, Trout A H, et al. 2018 *Nano Lett.* **18** 3125
- [167] Dzyaloshinsky I 1958 *J. Phys. Chem. Solids* **4** 241
- [168] Moriya T 1960 *Phys. Rev.* **120** 91
- [169] Behera A K, Chowdhury S, Das S R 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 232402
- [170] Liu J, Shi M, Lu J, Anantram M P 2018 *Phys. Rev. B* **97** 054416
- [171] Xu C, Feng J, Prokhorenko S, Nahas Y, Xiang H, Bellaiche L 2020 *Phys. Rev. B* **101** 060404
- [172] Mogulkoc A, Mogulkoc Y, Jahangirov S, Durgun E 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 29922
- [173] Vu T V, Tong H D, Tran D P, Binh N T T, Nguyen C V, Phuc H V, Do H M, Hieu N N 2019 *RSC Adv.* **9** 41058
- [174] Wang Y, Wei W, Wang H, Mao N, Li F P, Huang B B, Dai Y 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 7426
- [175] Chen W, Hou X, Shi X, Pan H 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 35289
- [176] Dimple, Jena N, Rawat A, Ahammed R, Mohanta M K, Sarkar A D 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 24885
- [177] Idrees M, Din H U, Ali R, Rehman G, Hussain T, Nguyen C V, Ahmad I, Amin B 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 18612
- [178] Rawat A, Mohanta M K, Jena N, Dimple, Ahammed R, Sarkar A D 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 10385
- [179] Li F, Wei W, Zhao P, Huang B, Dai Y 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 5959
- [180] Wang Y, Wei W, Huang B, Dai Y 2019 *J. Phys.: Condens. Matter* **31** 125003
- [181] Guo W, Ge X, Sun S, Xie Y, Ye X 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 4946
- [182] Yu L, Sun S, Ye X 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 2498
- [183] Abbas H G, Hahn J R, Kang H S 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 3812
- [184] Cao L, Ang Y S, Wu Q, Ang L K 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 241601
- [185] Cavalcante L S R, Gjerding, Chaves A, Thygesen K S 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 16373
- [186] Palsgaard M, Gunst T, Markussen T, Thygesen K S, Brandbyge M 2018 *Nano Lett.* **18** 7275
- [187] Ren K, Wang S, Luo Y, Chou J P, Yu J, et al. 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 185504
- [188] Xu D, Zhai B, Gao Q, Wang T, Li J, Xia C 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 055104
- [189] Jing T, Liang D, Hao J, Deng M, Cai S 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 5394
- [190] Din H U, Idrees M, Albar A, Shafiq M, Ahmad I, Nguyen C V, Amin B 2019 *Phys. Rev. B* **100** 165425
- [191] Idrees M, Fawad M, Bilal M, Saeed Y, Nguyen C, Amin B 2020 *RSC Adv.* **10** 25801
- [192] Idrees M, Din H U, Rehman S U, Shafiq M, Saeed Y, Bai H D, Nguyen C V, Amin B 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 10351
- [193] Li X, Wang X, Hao W, Mi C, Zhou H 2019 *AIP Adv.* **9** 115302
- [194] Vo D D, Vu T V, Hieu N V, Hieu N N, Phuc H V 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 25849
- [195] Vo D D, Vu T V, Nguyen T H T, Hieu N N, Phuc H V 2020 *RSC Adv.* **10** 9824
- [196] Chen D, Lei X, Wang Y, Zhong S, Liu G, Xu B, Ouyang C 2019 *Appl. Surf. Sci.* **497** 143809
- [197] Duan X, Wang C, Fan Z, Hao G, Kou L, Halim U, Li H, Wu X, Wang Y, Jiang J, Pan A P, Huang Y, Yu R, Duan X 2016 *Nano Lett.* **16** 264
- [198] Karande S D, Kaushik N, Narang D S, Late D, Lodha S 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 142101
- [199] Cheng H, Zhou Y, Feng Y, Geng W, Liu Q, Guo W, Jiang L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700177



SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale:  
Fundamentals and frontiers

## Electronic properties of two-dimensional Janus atomic crystal\*

Wang Pan<sup>1)2)</sup> Zong Yi-Xin<sup>1)</sup> Wen Hong-Yu<sup>1)</sup> Xia Jian-Bai<sup>1)2)</sup>  
Wei Zhong-Ming<sup>1)2)†</sup>

1) (*State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

2) (*Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese  
Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

( Received 26 August 2020; revised manuscript received 4 October 2020 )

### Abstract

Since the advent of graphene, two-dimensional materials with various novel properties have received more and more attention in the fields of optoelectronic devices, spintronics and valley electronic devices. Among them, the excellent properties that appear in graphene with various molecular groups for asymmetric functionalization have led to the research of other Janus two-dimensional materials with asymmetric surface characteristics. As an important derivative of two-dimensional materials, Janus two-dimensional materials (especially Janus transition metal chalcogenides) have become a research hotspot in recent years. Both experiment and theory have confirmed that this kind of material has mirror asymmetry and novel characteristics, such as strong Rashba effect and out-of-plane piezoelectric polarization, and thus showing a great prospect for its applications in sensors, actuators, and other electromechanical devices. In this review we introduce the recent research progress of emerging Janus two-dimensional materials (including Janus graphene, various Janus two-dimensional materials and Janus two-dimensional van der Waals heterojunction), and summarize the unique electronic properties and potential applications of Janus two-dimensional materials. Finally, we draw some conclusions and depict a prospect of further exploration of Janus two-dimensional materials.

**Keywords:** Janus atomic crystal, electronic properties, Rashba effect, piezoelectric effect

**PACS:** 68.35.bg, 73.22.-f

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201406

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFB2200501) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11904360).

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