

## 褶皱状蜂窝结构的单层二维材料研究进展

孟雨欣 赵漪凡 李绍春

### Research progress of puckered honeycomb monolayers

Meng Yu-Xin Zhao Yi-Fan Li Shao-Chun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 148101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210638

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210638>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

#### 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>

#### 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>

#### 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>

#### 二维极化激元学近场研究进展

Recent progress of near-field studies of two-dimensional polaritonics

物理学报. 2019, 68(11): 110701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190341>

#### 基于二维材料异质结可饱和吸收体的超快激光器

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterial heterostructures as saturable absorber

物理学报. 2020, 69(18): 188102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201235>

## 特邀综述

## 褶皱状蜂窝结构的单层二维材料研究进展\*

孟雨欣<sup>1)2)#</sup> 赵漪凡<sup>1)2)#</sup> 李绍春<sup>1)2)†</sup>

1) (南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

2) (南京大学人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2021 年 4 月 6 日收到; 2021 年 4 月 25 日收到修改稿)

以石墨烯为代表的二维材料具有新颖的物理特性和潜在的应用前景. 但石墨烯的零带隙限制了它在半导体器件中的应用, 寻找新的半导体型替代材料成为当前的一个研究热点. 作为黑磷的单层, 磷烯具有褶皱状蜂窝结构. 它具有可调直接带隙、高载流子迁移率和面内各向异性等独特的性质, 引起了人们的广泛关注. 磷烯的发现开辟了 V 族二维单层材料的研究领域. 本文首先着重介绍具有黑磷结构的五种单元素二维材料(氮、磷、砷、锑和铋)的结构、合成和物理性质. 其次, 讨论了一些类黑磷结构的二元二维材料, 包括 IV-VI 族化合物、V-V 族化合物. 这些材料具有独特的晶体对称性, 通过改变结构以及维度可以实现对性质的调控. 最后指出了一些当前需要解决的问题, 并对这些二维半导体材料未来可能的应用前景进行了展望.

**关键词:** V 族元素, 褶皱蜂窝状结构, 二维材料**PACS:** 81.07.-b, 73.22.-f, 68.55.-a**DOI:** 10.7498/aps.70.20210638

## 1 引言

二维材料通常是指厚度为一个或几个原子层的材料, 具有新颖的电子<sup>[1]</sup>和光电性质<sup>[2-4]</sup>, 例如量子受限的电子能带结构<sup>[5]</sup>, 受层数调控的带隙<sup>[6]</sup>, 以及半导体-金属转变<sup>[7]</sup>. 2004 年, 石墨烯的发现被认为有潜力应用于下一代电子学领域. 石墨烯在室温下的载流子迁移率可达  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 超过了单晶硅. 然而, 本征的石墨烯为零带隙的半导体, 由石墨烯制成的场效应管开关比较低, 这也大大制约了石墨烯在逻辑电路中的应用<sup>[7-10]</sup>. 随后, 以  $\text{MoS}_2$  为代表的二维过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 受到了广泛的关注. TMDs 具有适中的带隙 (约 1—2 eV), 但是载流子迁移率远小于石墨烯<sup>[11-15]</sup>. 黑磷是另一种具有发展潜力的材料, 不仅具有直接带隙, 而且

带隙大小随层厚可调 (块材的带隙约为 0.3 eV, 单层的带隙约为 2.0 eV). 在加盖保护层的条件下, 黑磷场效应管的迁移率可高达  $6 \times 10^3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ <sup>[16-18]</sup>. 目前单层黑磷的制备主要是通过自上而下的手段从单晶材料获得, 如机械剥离、液相剥离法等. 黑磷单晶通常需要高温高压的环境或者利用催化剂来合成, 工艺复杂且产量有限, 无法实现大规模商用<sup>[7,19,20]</sup>. 另外, 黑磷薄膜在空气中极易氧化, 这大大限制了其实际应用前景<sup>[21,22]</sup>. 具有黑磷结构的其他第 V 主族的元素单层材料一直以来也是研究热点. 例如, 砷、锑和铋单层除了具备类石墨烯的六角结构以外, 还存在一种和黑磷结构类似的结构<sup>[23,24]</sup>. 随着研究的不断深入, 在黑磷中发现了一系列有趣的性质, 如各向异性、层厚依赖的光致发光和准一维激发等, 这也同时推动了研究者对其他第 V 主族元素的二维同素异形结构进行理论预测和实验探索. 目前已经在其他第 V 主族元素 (如

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11774149, 11790311) 资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: scli@nju.edu.cn



李绍春, 南京大学物理学院教授. 1999 年于北京大学物理系获得学士学位, 2004 年于中国科学院物理研究所获得博士学位. 先后在美国宾州州立大学、德克萨斯大学奥斯汀分校/美国太平洋西北国家实验室、杜兰大学和哈佛大学做博士后和研究教授. 2012 年入职南京大学任教授. 主要研究方向为利用扫描隧道显微镜 (STM) 和分子束外延 (MBE) 技术研究原子尺度下的表面物理和化学. 近年来的研究兴趣主要为低维量子材料, 包括利用范德瓦耳斯外延生长新奇的二维材料体系, 并在实验上高精度表征其电子结构, 力求寻找低维体系及其异质结构中的奇异物理性质.

氮、砷、锑和铋) 中预测了可能稳定存在的单层结构. 具有类石墨烯结构的砷烯 (单层 As) 和锑烯 (单层 Sb) 在理论上被预测为二维宽带隙半导体<sup>[25]</sup>. 它们都具有显著的带隙和高稳定性, 适合于光电器件. 此外, 铋烯 (单层 Bi) 被发现具有较大的自旋-轨道耦合<sup>[26,27]</sup>, 具有非平庸的拓扑性质. 具有类黑磷结构的 V 族元素的单层结构也有大量的理论和实验进展. 同时, IV-VI 族二元化合物单层也具有与黑磷类似的结构, 并且化学稳定性好, 同时也展现出了独特的性质.

本文主要综述了具有褶皱状蜂窝结构的二维第 V 主族材料单层 (氮烯、磷烯、砷烯、锑烯和铋烯) 以及二元类化合物单层的最新进展, 特别是第 V 主族单层的基本性质和潜在应用. 概述了这类材料未来的发展前景以及理论和应用方面的挑战, 以期引起人们对开创性理论和实验研究的关注, 为以后的研究提供启示.

## 2 单元素二维原子晶体材料

### 2.1 氮 烯

由于氮形成的  $N_2$  分子具有极强的三重化学键, 与其他 V 族元素相比氮更难转化为黑磷结构. 当单键氮转化为双原子的三键氮时, 会释放大能量 (每个原子 2.3 eV). 寻找稳定的单键氮原子结构具有重要意义. 固体  $N_2$  在高压作用下的结构转变已经被广泛研究, 目前已发现的高压下氮结构有十几种之多, 展示了丰富的相图<sup>[28]</sup>.

1992 年, Mailhiot 等<sup>[29]</sup> 预测了一种由融合  $N_{10}$  环组成的独特立方扭曲的氮聚合物 (cubic-gauche polymeric nitrogen, cg-N), N—N 单键之间

存在二面角, 其中所有氮原子都是三重配位的, 并且键长对所有成键原子相同. 2004 年, Eremets 等<sup>[30]</sup> 成功地在高压 ( $> 120$  GPa) 和高温 ( $> 2500$  K) 条件下合成了第一个结晶形态 cg-N, 对 170 GPa 的氮进行 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 发现, 60 GPa 时氮从菱形相转变为正交相, 最终转化为 cg 相. 2014 年, Tomasino 等<sup>[31]</sup> 在 120 GPa 以上合成出了另一种晶相, 并称之为层状氮聚合物 (layered polymeric nitrogen, LP-N), 当时这种相的结构还未确定, 猜测是几种单键相的同素异形体的混合. 之后, Adeleke 等<sup>[32]</sup> 在 2500 K 和 100—150 GPa 压强下预测出另一个氮的单键相六角层状聚合物氮 (hexagonal layered polymeric nitrogen, HLP-N), Laniel<sup>[33]</sup> 在实验上用激光在压强为 244 GPa 的高温下合成了 HLP-N.

氮具有最强的同原子共价键、最短的键长和显著的电四极矩, 在高压下表现出复杂的结构性质. 低压时, 分子中的原子以很强的共价键结合, 分子之间的相互作用很弱. 随着分子间距离的减小,  $N_2$  分子间的电四极相互作用急剧增加, 从而在很大程度上决定了氮的低压至中压 (约 5—50 GPa) 行为<sup>[34]</sup>. 当压力更高, 电子动能超过静电势能时, 部分分子的三键电子密度转移到分子间区域,  $N \equiv N$  叁键逐渐减弱<sup>[30]</sup>. 当压力大于 150 GPa 时, 分子内和分子间的相互作用相当, 极强的  $N \equiv N$  叁键解离为三个较弱的 N—N 键<sup>[35–37]</sup>. 在分子氮中, 这个叁键转变为单键的过程可以理想地储存化学能, 从而形成一个高能量密度的材料<sup>[38]</sup>. 一旦黑磷结构的氮形成, 当它转化回  $N_2$  时会释放大量的能量.

黑磷结构的氮在 1986 年就已经被理论预测<sup>[39]</sup>, 直到 2020 年, Laniel 等<sup>[40]</sup> 和 Ji 等<sup>[41]</sup> 分别在实验上合成了具有黑磷结构的聚合物氮同素异形体 (black phosphorus structure polymeric nitrogen, bp-N). 他们利用金刚石对顶砧对纯氮施加 140 GPa 的压力, 再用激光对其加热. 当温度达到约 4000 K 时, 就合成了具有黑磷结构的聚合物氮同素异形体 bp-N. 通过 X 射线衍射和拉曼光谱测量确定之前报道的 LP-N 结构是不正确的 (如图 1(a) 和图 1(b) 所示), 合成的高压相氮具有和黑磷相同的结构<sup>[42]</sup>. 从图 1(b) 中可以看出, 文献<sup>[31]</sup> 所报道的 LP-N 结构的实验拉曼光谱与其对应的计算光谱 (红色) 不匹配, 而与 bp-N 的实验光谱

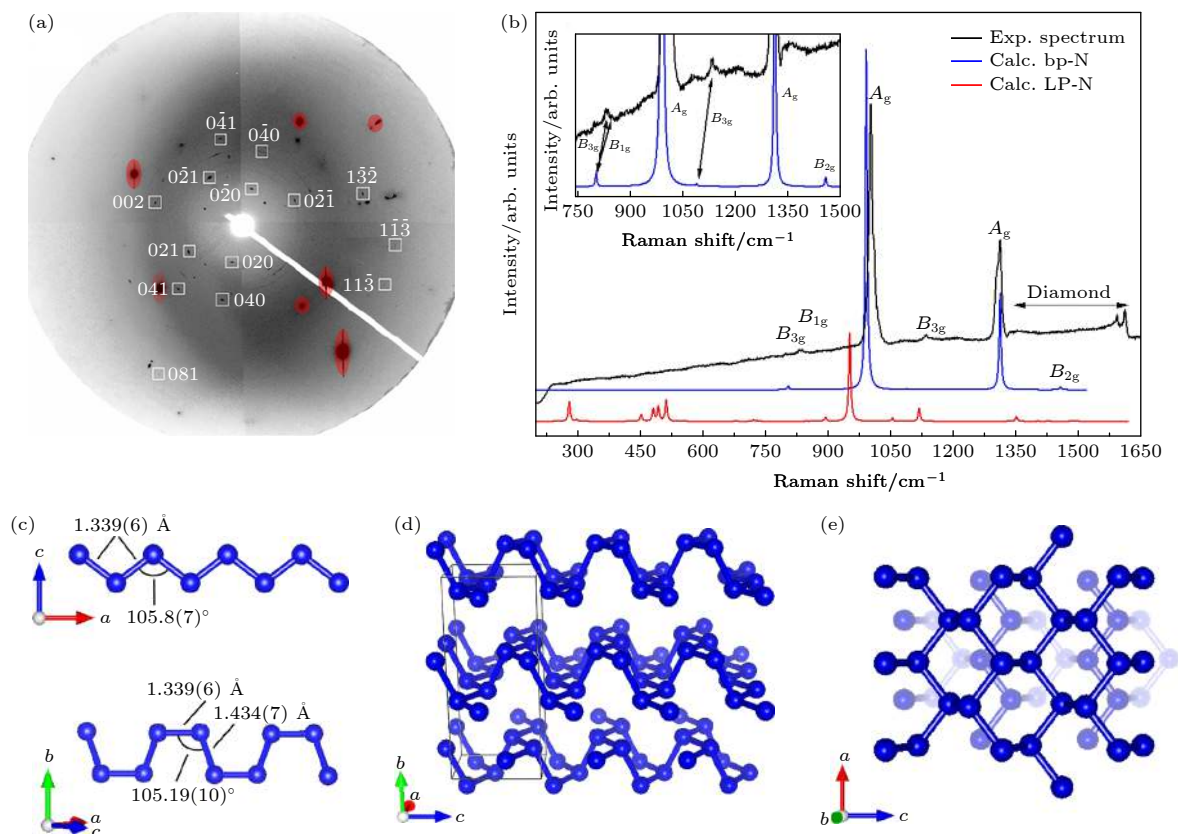


图 1 (a) 2号晶粒的二维X射线衍射(XRD)图像. 白色方框标志了bp结构氮的衍射点, 数字表示相应的米勒指数<sup>[41]</sup>; (b) 在140 GPa下, bp-N的实验(黑色)和计算(蓝色)的拉曼光谱与文献<sup>[31]</sup>报道的LP-N结构的计算拉曼光谱(红色)对比; (c) bp-N层的之字形和扶手椅形排列; (d) bp-N的晶格结构; (e) 两层叠加的bp-N结构<sup>[40]</sup>

Fig. 1. (a) 2D XRD image from grain #2. White boxes mark the diffraction spots of BP-structured nitrogen. Numbers indicate corresponding Miller indices<sup>[41]</sup>. (b) comparison of the experimental (black) and calculated Raman spectrum of bp-N (blue) at 140 GPa with the Raman spectrum calculated in this work for LP-N with the structure reported in Ref<sup>[31]</sup> (red); (c) the zigzag and armchair arrangements forming the bp-N layers; (d) the crystal structure of bp-N; (e) two superimposed layers of the bp-N structure<sup>[40]</sup>.

(黑色)匹配, 计算出的bp-N光谱和实验测得的也吻合. bp-N结构是层状正交结构, 每个氮原子和三个相邻原子结合, 所有的氮原子都以单键连接, 每个原子上有三个键和一个孤对电子, 可以看成褶皱状蜂窝结构(图1(c)、图1(d)和图1(e)). 与类黑磷类似, 氮的bp-N结构具有很强的面内各向异性<sup>[43]</sup>. 理论计算表明, bp-N结构是氮的惟一半导体相, 在压强为150 GPa时的带隙大约为2.2 eV. 当压力降低时, 黑磷结构的氮转化为氮气, 因此一直以来没有常压下类黑磷的氮结构的报道.

N≡N叁键在60 GPa的压强下就可以发生断裂. 一旦合成了高压聚合物氮, 降至环境压力时转变为亚稳态, 可能成为潜在的新型高能量密度材料, 应用于推进剂、炸药. 黑磷结构氮的合成成为氨基二维材料的发展提供了新的方向, 也证实了在高压下轻元素与低压下其他同族元素结构相同的趋势.

## 2.2 磷烯

磷是地球上最丰富的元素之一, 有几种同素异形体, 白磷和红磷最为常见, 已被广泛用于炸药、火柴制造等领域<sup>[44,45]</sup>. 黑磷最早在1914年由白磷在高温高压下转化合成<sup>[23]</sup>, 后来又发现可以从红磷中制备<sup>[46]</sup>. 直到21世纪才出现低压蒸汽的合成方法, 使用矿化剂作为反应促进剂生产毫米大小的晶体, 在真空石英瓶中利用Au, Sn, 红磷和SnI<sub>4</sub>反应制备黑磷. 但是这种反应通常需要几十个小时甚至5—10 d才能完成<sup>[47,48]</sup>. 2014年, Köpf等<sup>[49]</sup>改良了这种合成方法, 缩短了反应时间并获得了较大尺寸的高质量晶体, 使得剥离单层或者多层黑磷成为可能.

第一种制备少层和单层黑磷的方法是通过机械剥离大块黑磷单晶得到, 再转移到SiO<sub>2</sub>/Si衬底上. 图2(a)显示了剥离的单层黑磷的原子力显微



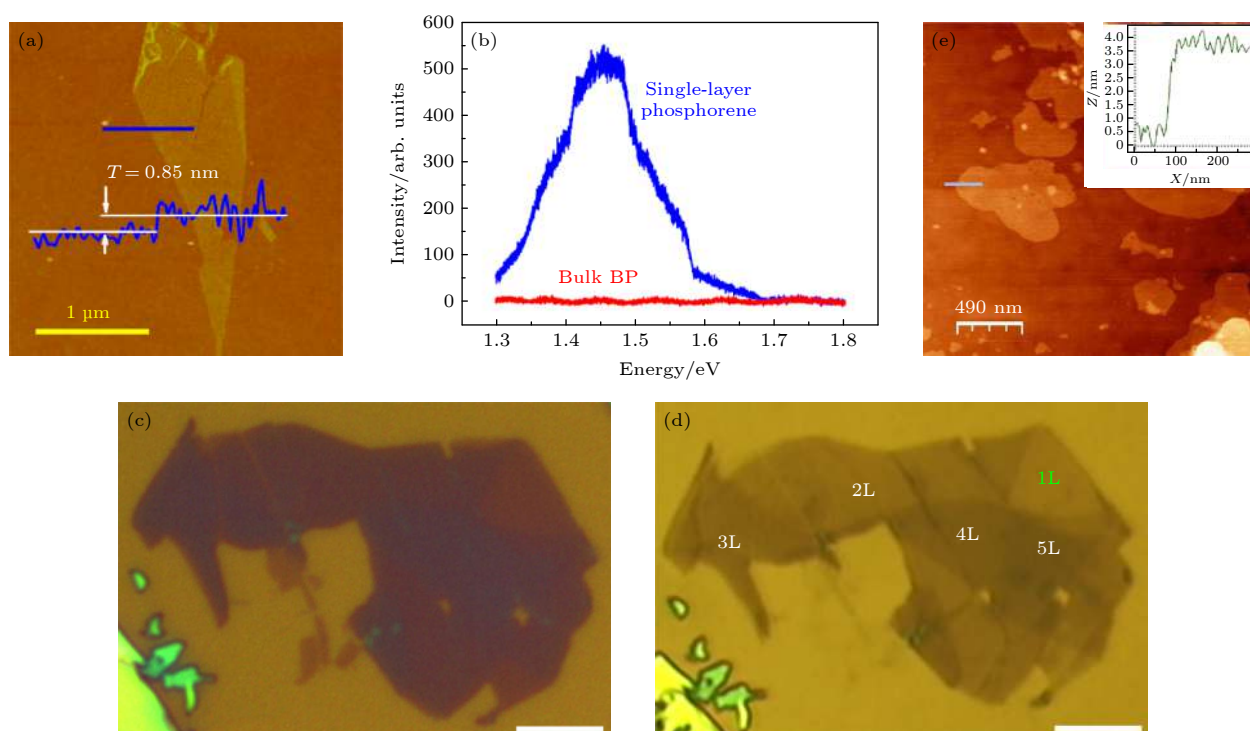


图 2 (a) 原子力显微镜成像的单层磷晶体测量厚度约为 0.85 nm; (b) 在 300 nm  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上单层磷和块状黑磷样品的光致发光光谱, 在 1.45 eV 左右表现出明显光致发光信号<sup>[50]</sup>; (c) 原始多层磷的图像; (d) 经过  $\text{Ar}^+$  离子薄化后的图像<sup>[51]</sup>; (e) 在  $0.35 \mu\text{m}^2$  的衬底上制备的二维黑磷薄膜. 插图: 薄膜的高度轮廓, 大约为四层厚度 (3.4 nm)<sup>[53]</sup>

Fig. 2. (a) Atomic force microscopy image of a single-layer phosphorene crystal with the measured thickness of about 0.85 nm; (b) photoluminescence spectra for single-layer phosphorene and bulk black phosphorus samples on a 300 nm  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate, showing a pronounced photoluminescence signal around 1.45 eV<sup>[50]</sup>; (c) optical image of multilayered pristine phosphorene; (d) the same as in Fig. (c) after  $\text{Ar}^+$  plasma thinning<sup>[51]</sup>; (e) thin film of 2D black phosphorene on substrates with  $0.35 \mu\text{m}^2$  area. Inset: height profile for thin film showing thickness of approximately four layers (3.4 nm)<sup>[53]</sup>.

镜 (atomic force microscope, AFM) 图像, 在晶体边缘测量的台阶高度约为 0.85 nm<sup>[50]</sup>. 在可见波长下观察磷烯的光致发光, 如图 2(b) 所示<sup>[50]</sup>. 对于 10 nm 厚的黑磷薄片, 在检测光谱范围内没有观察到光致发光信号被, 这是由于块状黑磷的带隙低至约 0.3 eV, 落在了红外波区域. 而在单层磷膜上信号明显, 光致发光信号的中心为 1.45 eV, 宽度约为 100 meV, 这个观察到的峰是基带隙值的下界, 间接证实了单层的带隙明显大于体状态. 机械解理制备的磷烯具有良好的性能, 然而它的产量太低, 不能满足实际应用, 并且得到单层较难. Lu 等<sup>[51]</sup> 通过机械解理之后的等离子体薄化过程来制备单层磷烯, 由低功率无线电频率产生  $\text{Ar}^+$  等离子体, 使几层黑磷变薄, 磷烯的厚度由光谱对比结合 AFM 测量确定. 图 2(c) 和图 2(d) 分别显示了  $\text{Ar}^+$  等离子体处理前后沉积在  $\text{SiO}_2$  上的黑磷的光学图像, 等离子体薄化之后, 某些区域的光学对比度明显降低, 变为单层结构<sup>[51]</sup>. 近年来, 利用有机溶剂进行

液相剥离也可应用于生产. Brent 等<sup>[22]</sup> 利用 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液进行有效地剥离, 并保持了基片的稳定分散. Zhao 等<sup>[52]</sup> 采用离子液体溶剂进行了稳定、高产率的剥离, 产物在大气中可以稳定一个月, 无明显的沉淀聚集现象. 还可以使用自下而上的化学气相沉积法, 虽然不能产生单层磷烯, 但是可以控制磷烯的厚度, 产生结晶度良好的超大尺寸磷烯, Smith 等<sup>[53]</sup> 提出了一种原位化学气相沉积方法, 得到了四层厚度左右的黑磷, 平均面积大于  $3 \mu\text{m}^2$  (如图 2(e)), 更厚的样品拥有更大的尺寸, 平均面积大于  $100 \mu\text{m}^2$ .

常温常压下黑磷为正交相的层状结构, 层间通过范德瓦耳斯力堆垛, 层内由共价键相连. 在单层黑磷内部, 每个磷原子与三个相邻的磷原子共价结合, 其中两个位于层平面内, 另外一个位于层之间, 从而形成褶皱蜂窝状结构 (图 3(a) 和图 3(b))<sup>[42,54]</sup>. 面内的两个不等价方向, 分别称为之字形 (zigzag) 和扶手椅形 (armchair) 方向. 蓝磷是另一种磷的

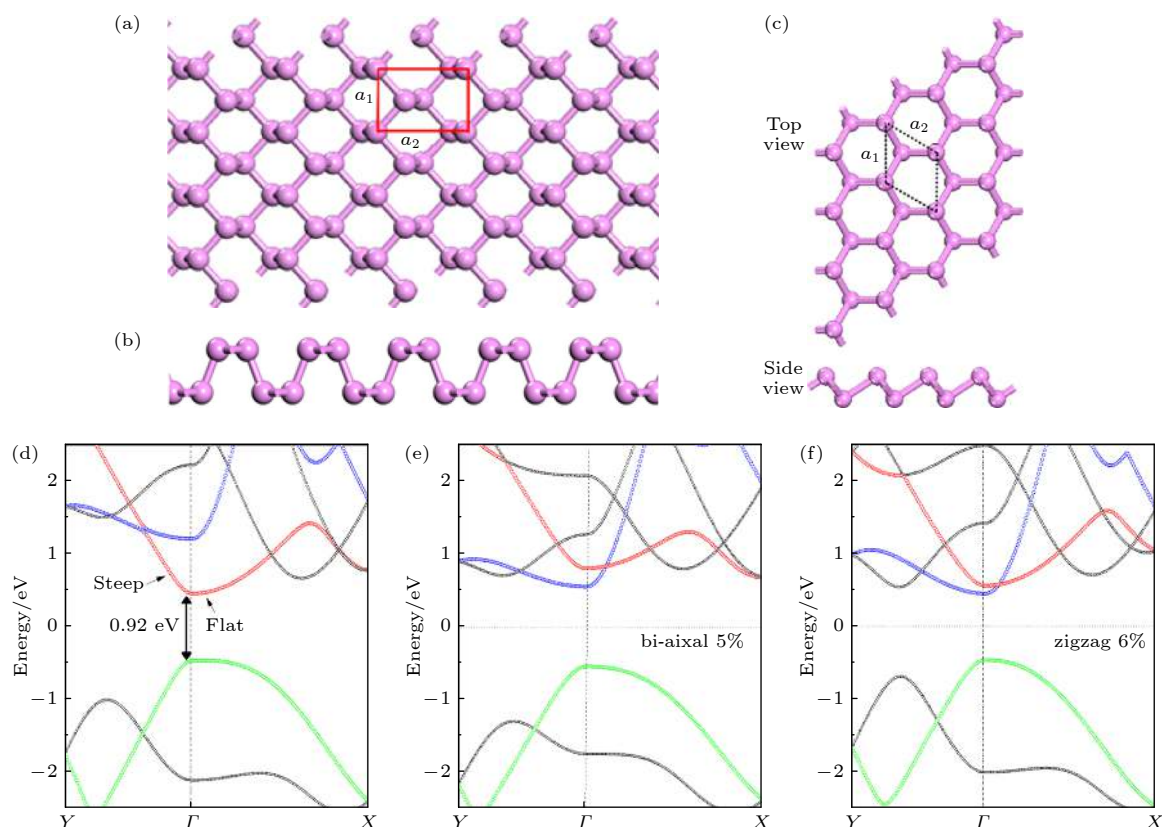


图 3 (a) 单层磷烯的俯视图; (b) 单层磷烯的侧视图<sup>[59]</sup>; (c) 蓝磷的原子模型. 晶胞用黑色菱形标记<sup>[61]</sup>; (d) 本征单层磷烯的能带结构; (e) 双轴应变 5% 时磷烯的能带结构; (f) 沿之字形方向施加 6% 的单轴应变时磷烯的能带结构<sup>[59]</sup>

Fig. 3. (a) Top view of monolayer phosphorene; (b) side views of monolayer<sup>[59]</sup>; (c) atomic model of blue phosphorus. The unit cell is labeled by the black rhombus<sup>[61]</sup>; (d) band structures of intrinsic monolayer phosphorene; (e) band structures of phosphorene with a 5% biaxial strain; (f) band structures of phosphorene with a 6% zigzag uniaxial strain<sup>[59]</sup>.

同素异形体, 其堆积呈现平面六角结构 (图 3(c)), 其主要优点是带隙超过 2 eV<sup>[55]</sup>. 块状黑磷的带隙约为 0.3 eV, 层间相互作用导致带隙随层数减小而增大, 并可以在一个很宽的范围内调节<sup>[56]</sup>. 施加应力也可以改变黑磷原子间的相互距离、原子排布, 进而影响能带结构 (如图 3(d)、图 3(e) 和图 3(f)), 双轴应力下可以从直接带隙半导体转变为间接带隙半导体甚至金属<sup>[57–59]</sup>. 单层黑磷在布里渊区的  $\Gamma$  点处具有约 2 eV 的直接带隙, 可以用于光电器件<sup>[60]</sup>.

黑磷在光电应用方面相较于其他二维材料有明显的优势, 可以用于制造 p 型晶体管<sup>[62]</sup>. 这种场效应晶体管的输出电流具有良好的饱和特性, 使得黑磷晶体管在薄膜电子和柔性电子系统中的数学逻辑应用成为可能, 而基于其他高迁移率层状材料的器件难以在这方面应用. 2014 年, 张远波课题组<sup>[63]</sup> 制作了少层黑磷场效应晶体管, 并通过角分辨光电子能谱测量和第一性原理计算验证了黑磷

的能带结构, 室温下厚度小于 7.5 nm 的样品中, 电流开关比在  $10^5$  数量级, 厚度为 10 nm 时, 迁移率高达  $1000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . 场效应晶体管的二维异质结处电子被紧紧地限制在量子阱中时, 会形成二维电子气 (two-dimensional electron gases, 2DEG). 高载流子迁移率使得量子振荡可以被观察到, 对 2DEG 系统的性质研究非常重要. 2015 年, 将 hBN/黑磷/hBN 异质结放于石墨薄片上, 石墨薄片位于  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  晶片上, 形成黑磷/hBN/石墨异质结, 通过底部的石墨栅极来屏蔽带电荷的杂质, 温度小于 30 K 时, 载流子迁移率达到  $6000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 从而观察到整数量子霍尔效应<sup>[19]</sup>.

较薄的黑磷使得器件具有更高的电流开关比, 但同时也更容易被氧化降解, 近几年不同的实验组通过全面的显微镜和光谱学技术, 研究了剥离的黑磷在周围环境中的降解情况<sup>[55,64]</sup>. 为了防止氧化降解并提高载流子迁移率, 黑磷器件需要在低氧含量和低湿度的环境中制造. 对于在自然环境下运行

的黑磷场效应管, 封装是必不可少的, 例如使用氮化硼等材料<sup>[65]</sup>, 或者利用原子层沉积钝化磷烯表面, 来阻止暴露于空气或降低表面化学活性<sup>[66–68]</sup>, 克服这些困难后, 有望成为下一代二维电子器件的材料.

### 2.3 砷烯

砷有三种常见的同素异形体: 金属灰色砷、黄色砷和黑色砷 (black arsenic, b-As). 在这些结构中, 最常见和稳定的同素异形体以及研究最广泛的是  $\alpha$ -As (黑磷的正交晶结构) 和  $\beta$ -As (砷、锑和铋的菱形晶结构)<sup>[68]</sup>.

砷烯是仅次于层状磷烯的二维材料研究热点. Kamal 和 Ezawa<sup>[69]</sup> 利用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的电子结构计算, 通过研究声子谱和内聚性, 证明了  $\alpha$ -As 和  $\beta$ -As 均可稳定存在. 对  $\alpha$ -As 仅施加 1% 的应变, 即可转化为直接带隙半导体, 施加 6% 的应变时带隙几乎闭合. Zhang 等<sup>[70]</sup> 通过计算发现少层  $\alpha$ -砷烯是本征的直接带隙半导体, 且其能带隙具有层依赖性 (图 4), 这使其有望成为一种理想的半导体材料.

此外, 在  $\alpha$ -As 中预测了超过  $14000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  的超高空穴迁移率, 显示了其作为太阳能电池供体的潜力<sup>[71]</sup>. 结合第一性原理和 Boltzmann 输运理论计算, Sun 等<sup>[72]</sup> 研究了  $\alpha$ -砷烯的热电输运特性, 发现  $\alpha$ -砷烯具有较低的各向异性晶格热导率. 值得一提的是,  $\alpha$ -As 和  $\beta$ -As 在自然环境中比黑磷更稳定, 这使得砷烯可能会成为磷烯的良好替代品.  $\alpha$ -As 的类黑磷褶皱结构使得声子和电输运等性质方面都具有平面内各向异性, 因此在晶体取向控制

器件和多维集成等电子领域具有应用前景<sup>[73,74]</sup>. 砷烯的优异特性使其在光电器件、力学传感器、发光二极管、太阳能电池和热电材料等方面具有重要的应用. 目前为止, 黑砷晶体的实验合成仍面临巨大挑战, 在实验室条件下合成纯黑砷非常困难. Chen 等<sup>[75]</sup> 通过剥离含有较高的结晶度和纯度黑砷单晶的天然矿物, 得到了层状 b-As, 通过纳米角分辨光电能谱 (angle resolved photoemission spectroscopy with a nanospot beam size, nano-ARPES) 测量得到了 b-As 的各向异性电子结构和电子有效质量, 与基于密度泛函理论的第一性原理计算结果相吻合. 如图 5(a) 所示, 通过 AFM 扫描可以看到 0.6 nm 的台阶, 与 DFT 预测的单层厚度一致. 高分辨率透射电子显微镜 (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 图像和选择区域的电输运测量显示, As 具有很强的电导率、Hall 迁移率各向异性, 热导测量表明其热导率各向异性与黑磷的相近 (图 5(b) 和图 5(c)). 如图 5(d) 所示, 可以清楚地观察到 b-As 的导电性与角度相关. 除固有性能外, 外加磁场会进一步影响 b-As 电导率各向异性. 图 5(e) 显示了纵向电导率  $\sigma_{xx}$  沿扶手椅和锯齿方向的磁场依赖性变化, 由此产生了沿扶手椅方向的载流子传输的巨大束缚, 并且载流子传输的优选方向在高磁场下发生了偏移. 该性质为相关磁控器件的设计和应用提供了机会. Kovalska 等<sup>[76]</sup> 在无水电解质介质中实现了块状黑砷的电化学剥离. 在无水电解质介质的 N, N-二甲基甲酰胺介质中, 利用六氟磷酸铵活性离子对天然砷进行了低电位电化学剥离. 由于 As 晶体的不均匀性, 二维薄片形成网状多孔形状. 通过显微镜观测、光谱分析以及粒度测量对剥离的材料进行了详细的表征

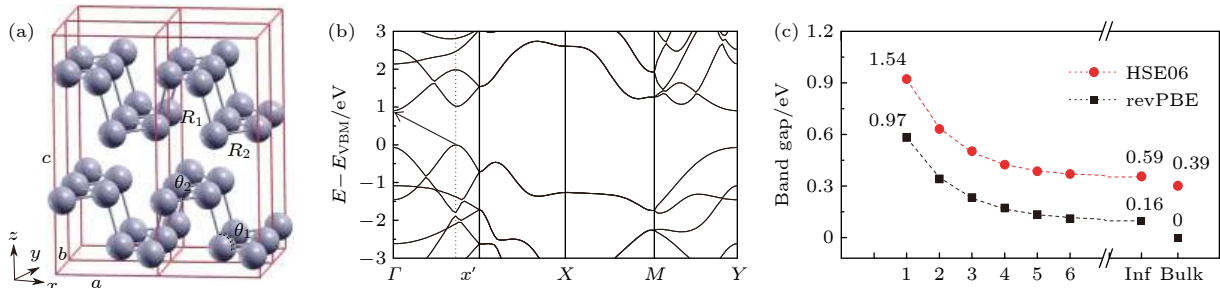


图 4 (a) 正交晶体 As 的常规晶体结构; (b) 单层砷烯的能带结构. 箭头表示间接带隙; (c) 第一性原理 revPBE、杂化密度泛函 HSE06 计算得到的砷烯带隙随层数变化图<sup>[70]</sup>

Fig. 4. (a) The conventional crystal structure of orthorhombic bulk As; (b) band structures of monolayer arsenene. The arrow shows an indirect bandgap; (c) the band gap of arsenene calculated by first-principle revPBE, hybrid density functional HSE06 calculation with the number of layers<sup>[70]</sup>.



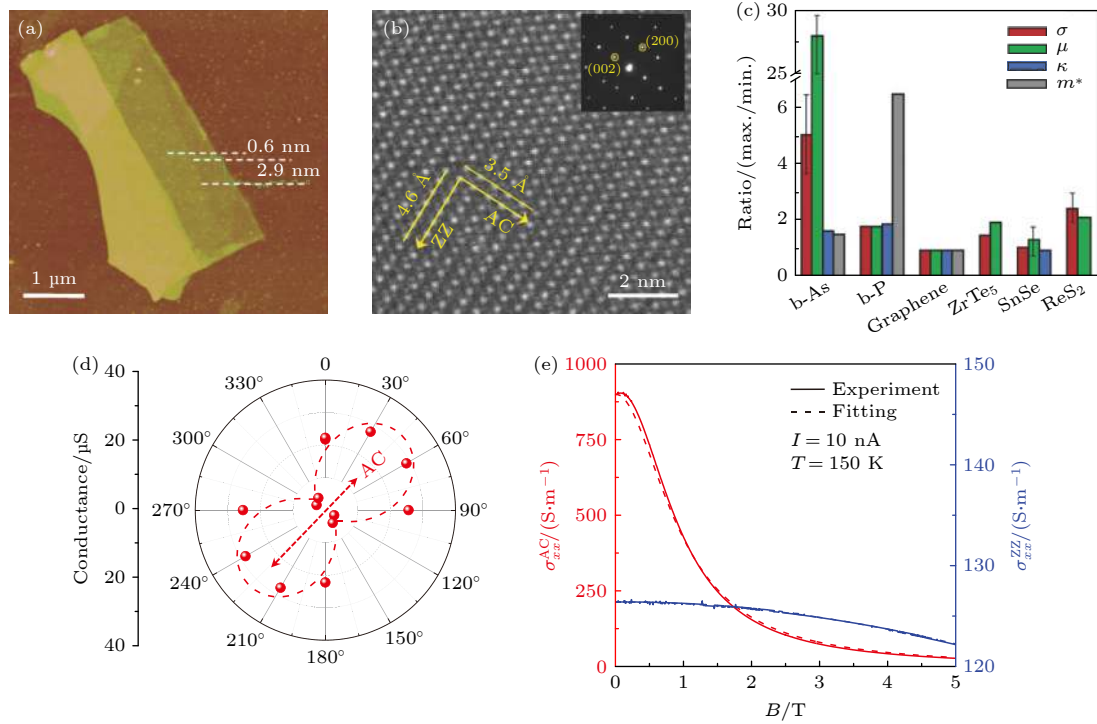


图 5 (a) 机械剥落的 b-As 的 AFM 像; (b) 具有原子分辨率的 b-As 的 HRTEM 图像, 内插图是选区电子衍射图; (c) 沿 b-As 和其他二维材料的 AC 和 ZZ 方向电导率  $\sigma$ 、迁移率  $\mu$ 、热导率  $\kappa$  和有效质量  $m^*$  的平面内各向异性的比较; (d)  $\alpha$ -As 电导的角度相关现象, 表现出沿 armchair (AC) 方向的优先输运; (e) 纵向电导率  $\sigma_{xx}$  沿 armchair (AC) 和 zigzag (ZZ) 方向的磁场相关转换 [75]

Fig. 5. (a) A b-As flake mechanically exfoliated and imaged with AFM; (b) HRTEM image of b-As with atomic resolution, inset is the indexed SAED pattern; (c) comparison of in-plane anisotropy in electrical conductivity  $\sigma$ , mobility  $\mu$ , thermal conductivity  $\kappa$ , and effective mass  $m^*$  along the AC and ZZ directions of b-As and other 2D materials; (d) angle-dependent appearance on electrical conductance of  $\alpha$ -arsenene, exhibiting the preferred transportation along arm-chair (AC) direction; (e) Magnetic-field-dependent conversion of longitudinal conductivity  $\sigma_{xx}$  along armchair (AC) and zigzag (ZZ) directions [75].

(图 6). 这种将黑色砷剥落成几层砷的电化学途径拓宽了砷烯在新一代设备中的应用范围. 这些结果都预示着黑砷体系蕴含着丰富的物理性质, 有待于进一步深入研究.

## 2.4 锑烯

锑烯由于其具有较强的自旋轨道耦合 (strong spin-orbit coupling, SOC) 和厚度依赖的电子结构而引起了关注, 与广泛报道的磷烯相比, 锑烯具有更好的环境稳定性. 另一方面, 锑烯是一种间接带隙半导体, 这可能导致较低的能量转换, 限制其在光子器件中的应用 [77]. 迄今为止, 已经可以通过机械剥离、液相剥离和外延生长等方法制备单层和少层锑烯 [78]. 2012 年, Zhang 等 [79] 利用第一性原理计算, 研究了 Sb(111) 面的电子结构和拓扑性质随着层厚的演变. 2015 年, Zhang 等 [25] 通过密度泛函理论计算首次预言了间接带隙为 2.28 eV 的单层锑 (六角形  $\beta$  形式) 的能带结构, 为锑烯的研究拉开了序幕. 通过机械剥离的方法可得到单层或

者多层的  $\beta$ -Sb, 而单层的  $\alpha$ -Sb 由于没有对应的块体单晶, 导致其是否能稳定存在一直不明确. 2015 年, Wang 等 [80] 计算了单层  $\alpha$ -Sb 的声子散射谱, 表明了自由状态下的  $\alpha$ -Sb 是可以稳定存在的. 2018 年, Zhao 等 [81] 研究发现  $\alpha$ -Sb 的表面能略大于  $\beta$ -Sb, 整体很接近, 同样表明  $\alpha$ -Sb 是能稳定存在的. 目前关于  $\alpha$ -Sb 实验研究非常少, 2017 年, Märkl 等 [82] 在 Bi(110) 面生长了  $\alpha$ -Sb. 他们首先在高定向热解石墨烯 (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) 的表面生长出了两个原子层 (monolayer, ML) 的 Bi(110) 岛, 在 2 ML Bi(110) 表面继续生长出了三种结构, 包括  $\alpha$ -Sb 和 2 ML Bi 以及  $\beta$ -Sb. 其中  $\alpha$ -Sb 和 2 ML Bi 台阶高度和晶格常数很接近, 难以分辨. 总体来说, 在 Bi(110) 表面生长的  $\alpha$ -Sb 的尺寸过小 (小于 10 nm), 结晶质量较差. 由于尺寸过小导致  $\alpha$ -Sb 的态密度容易受到量子效应的干扰, 很大程度上影响了  $\alpha$ -Sb 本征能带的测量. 也阻碍了对  $\alpha$ -Sb 进一步的电学性质的测量. 2019 年, Shi 等 [83] 利用分子束外延 (molecular



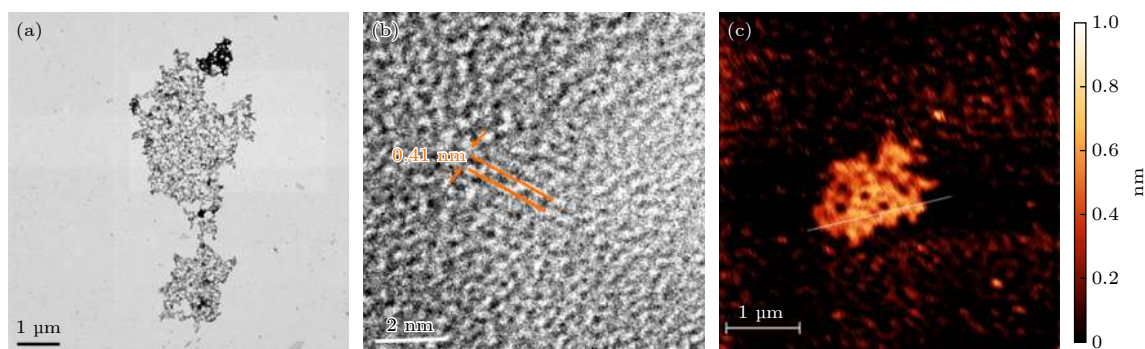


图6 在摩尔体积浓度为 0.01 mol/L  $\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{DMF}$  中电化学剥离的少层砷烯 (a) STEM 表征 (超声处理过); (b) TEM 表征 (在花边碳载体上); (c) AFM 表征 (超声离心过后)<sup>[76]</sup>

Fig. 6. Characterization of the electrochemically exfoliated FA in 0.01 mol/L  $\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{DMF}$  by electron microscopy: (a) STEM images of sonicated few-layer arsenene; (b) high-resolution TEM images of the few-layer arsenene on lacey carbon support; (c) AFM images (after washing in the DMF followed by the sonication) <sup>[76]</sup>.

beam epitaxy, MBE) 技术, 在  $\text{T}_d\text{-WTe}_2$  衬底上成功地合成了具有褶皱黑磷结构的大尺寸高质量  $\alpha$ -锑烯 (图 7(a) 和图 7(b)), 并且可以很好地逐层控制其生长厚度.  $\alpha$ -锑烯暴露于空气中时表现出极大的稳定性. 结合扫描隧道显微镜、密度泛函理论计算和输运测量, 发现穿过费米能级的电子带呈现线性色散, 有效质量相当小, 因而具有良好的导电性. 随后他们又利用分子束外延技术在  $\text{SnSe}$  衬底上生长了  $\alpha$ -Sb 单层膜, 并结合密度泛函理论用扫描隧道显微镜/谱 (scanning tunneling microscopy/spectroscopy, STM/STS) 对其进行了表征 (图 7(c)–(f)), 揭示了褶皱的蜂窝状单层锑烯采取动力学限制的两步生长模式. Sb 原子首先形成扭曲的六角形格子作为半层, 然后随着 Sb 覆盖率的增加扭曲的六角形半层转变为具有褶皱的蜂窝状格子, 进而成为整个层 (图 8). 通过扫描隧道显微谱学表征发现, 在  $\text{SnSe}$  衬底上生长的  $\alpha$ -Sb 单层具有半导体型的能带结构, 其带隙大约为 170 meV, 与 DFT 计算的结果一致. 当生长在  $\text{T}_d\text{-MoTe}_2$  衬底上时, 扫描隧道显微谱学测量表明  $\alpha$ -Sb 单层是金属型的<sup>[84,85]</sup>.

$\alpha$ -锑烯单层在空气中的稳定性优于黑磷. 考虑到理论预测的高载流子迁移率, 半导体  $\alpha$ -锑烯显示出巨大的潜力, 有望成为未来纳米电子器件的新候选者.

## 2.5 铋 烯

铋原子作为第 V 主族元素中原子数最大的原子, 具有较强自旋轨道耦合效应, 单层结构被称作铋烯, 具有多种同素异构体, 对 Bi 的研究更多集中

在  $\alpha$ -Bi 和  $\beta$ -Bi, 分别由铋的 (110) 和 (111) 面构成, 其中  $\alpha$  相铋烯具有类黑磷的晶格结构. 铋在一般环境中相对稳定, 并且可控地生长成大规模样品并不难. 因此, 铋更可能用于具有多个制造工艺的复杂设备结构中. 目前已经可以通过低温湿化学法、脉冲激光法、液相剥离法、酸辅助剥离法以及分子束外延法等多种方法合成铋烯<sup>[86–90]</sup>. 2005 年, Nagao 等<sup>[91]</sup> 在  $\text{Si}(111)\text{-}7 \times 7$  表面生长出了铋薄膜, 并利用扫描隧道显微镜和电子衍射实验观测到了两种不同的晶相. 在生长过程中, 首先会在 Si 表面形成 Bi(110), 当厚度达到四个原子层时, 会转变为 Bi(111). 2012 年, Sun 等<sup>[92]</sup> 在  $4\text{H-SiC}(0001)$  上外延石墨烯, 随后生长了四个单层 Bi(110) 纳米带, 并利用扫描隧道显微镜/谱学实验 (图 9(a) 和图 9(b)), 结合第一性原理计算, 研究其电子结构, 发现与元素铋的半金属特性不同, 在 Bi(110) 纳米带的中间区域测得 0.4 eV 的能隙 (图 9(c)). 2015 年, Lu 等<sup>[93]</sup> 在高定向热解石墨 (HOPG) 上生长出了 2 ML 和 4 ML 原子层的 Bi (110), 并在 2 ML 和 4 ML 的 Bi(110) 台阶处观测到了边界态 (图 9(d)–(f)). 结合理论计算发现该边界态具有拓扑非平庸性质. 2017 年, Kawakami 等<sup>[94]</sup> 在  $\text{Au}(111)$  面成功地制备出 Bi(110) 薄膜, 并发现在多层体系中, Bi(110) 薄膜会表现出由摩尔相互作用引起的各种长周期周期性. Bi(110) 结构稳定地生长到 60 层以上, 通过 470 K 进行退火可转变为 Bi(110). 2018 年, Nagase 等<sup>[95]</sup> 通过扫描隧道显微镜/谱研究了  $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-}B$  衬底上 Bi(110) 超薄岛的结构和生长. 发现 Bi(110) 偶数层和奇数层高度的岛都在单层厚的润湿层上成核. 岛的面积比为 3:1

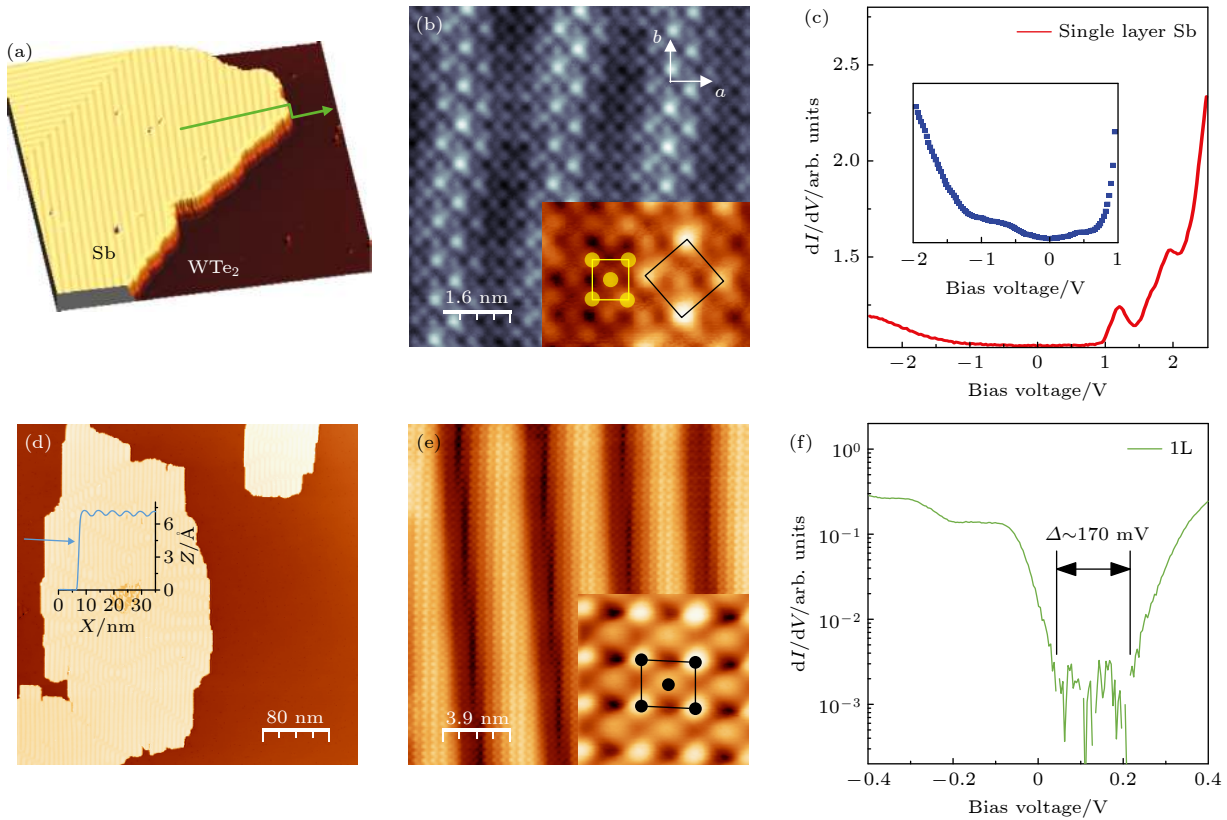


图 7 (a) 在  $\text{WTe}_2$  上制备的单层  $\alpha\text{-Sb}$  的 STM 形貌图 ( $120\text{ nm} \times 120\text{ nm}$ ),  $U = +2\text{ V}$ ,  $I_t = 100\text{ pA}$ ; (b) 在  $U = -50\text{ mV}$  下采集的原子分辨 STM 图像 ( $8\text{ nm} \times 8\text{ nm}$ ),  $I_t = 100\text{ pA}$ , 插图中黑色和黄色矩形标记 R2 重建和  $1 \times 1$  晶格的晶胞; (c) 红色曲线为单层  $\alpha\text{-Sb}$  的  $-2.5$  至  $+2.5\text{ V}$  的 STS 谱, 蓝色曲线为  $-2.0$  至  $+1.0\text{ V}$  的放大部分<sup>[83]</sup>; (d) 在  $400\text{ K}$  下沉积在  $\text{SnSe}$  上的约  $0.5\text{ ML}$   $\text{Sb}$  的 STM 形貌图 ( $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$ ), 插图显示  $\alpha$ -锑烯单层的台阶高度 (约  $6.8\text{ \AA}$ ),  $U = +3\text{ V}$ ,  $I_t = 100\text{ pA}$ ; (e) 在  $\alpha$ -锑烯单层上的原子分辨 STM 图像 ( $19.5\text{ nm} \times 19.5\text{ nm}$ ),  $U = -880\text{ mV}$ ,  $I_t = 5\text{ nA}$ , 插图显示了一个单元的放大图像 ( $1.5\text{ nm} \times 1.5\text{ nm}$ ), 黑色矩形为  $1 \times 1$  元胞  $U = -1\text{ V}$ ,  $I_t = 1\text{ nA}$ ; (f)  $1\text{ ML}$  锑烯费米能附近  $dI/dV$  谱的对数形式 (从  $-0.4$  到  $+0.4\text{ V}$ ),  $\alpha$ -锑烯单层的带隙约为  $170\text{ meV}$ <sup>[85]</sup>

Fig. 7. (a) The STM topographic image ( $120\text{ nm} \times 120\text{ nm}$ ) of single layer  $\alpha\text{-Sb}$  fabricated on  $\text{WTe}_2$ .  $U = +2\text{ V}$ ,  $I_t = 100\text{ pA}$ . (b) atomically resolved STM topographic images ( $8\text{ nm} \times 8\text{ nm}$ ) taken at  $U = -50\text{ mV}$ .  $I_t = 100\text{ pA}$ . In the inset, the black and yellow rectangles mark the unit cells of R2 reconstruction and  $1 \times 1$  lattice; (c) The red curve shows the experimental STS of single layer  $\alpha\text{-Sb}$  from  $-2.5$  to  $+2.5\text{ V}$ . The blue curve is the enlarged part from  $-2.0$  to  $+1.0\text{ V}$ <sup>[83]</sup>. (d) The STM image ( $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$ ) of about  $0.5\text{ ML}$   $\text{Sb}$  deposited on  $\text{SnSe}$  at  $400\text{ K}$ . The inset shows the step height of the  $\alpha$ -antimonene monolayer (about  $6.8\text{ \AA}$ ).  $U = +3\text{ V}$ ,  $I_t = 100\text{ pA}$ . (e) The atomically resolved STM image ( $19.5\text{ nm} \times 19.5\text{ nm}$ ) taken on the  $\alpha$ -antimonene monolayer.  $U = -880\text{ mV}$ ,  $I_t = 5\text{ nA}$ . The inset shows the enlarged image ( $1.5\text{ nm} \times 1.5\text{ nm}$ ) of panel e. The  $1 \times 1$  unit cell is marked by the black rectangle.  $U = -1\text{ V}$ ,  $I_t = 1\text{ nA}$ . (f) The logarithmic format of the  $dI/dV$  spectra near the Fermi energy (from  $-0.4$  to  $+0.4\text{ V}$ ) for the  $1\text{ ML}$  antimonene films. The band gap of the  $\alpha$ -antimonene monolayer is about  $170\text{ meV}$ <sup>[85]</sup>.

时, 偶数层的高度优于奇数层的高度. 偶数层和奇数层高度的岛具有不同的结构, 偶数层高的岛对台面成核的支配性和稳定性与超薄  $\text{Bi}(110)$  薄膜的堆叠的黑磷 (BP) 状结构的理论预测一致 (图 10). 奇数层高的岛具有类黑磷/类块材/类黑磷的夹心结构. 2020 年, Guo 等<sup>[96]</sup> 通过 MBE 方法在 HOPG 上成功实现了由单层铋和单层黑磷状 Bi 组成的铋同质结构. 观察到两层之间具有不同扭转角的各种摩尔超晶格. 扫描隧道显微镜研究表明, 在铋中摩尔超晶格伴随着拓扑边缘态的调控. 通过 AFM 测量和第一性原理计算表明, 铋的拓扑边缘态的调谐

是由摩尔超晶格中层间相互作用的规律性变化引起的. 这说明界面相互作用可以有效地控制二维材料的拓扑性质, 对二维拓扑自旋电子器件的应用有所启发.

### 3 双元素二维原子晶体材料

#### 3.1 IV-VI 族化合物

黑磷暴露在空气中会在短时间内迅速降解, 给器件的制备和使用带来困难. 相对而言, IV-VI 族化合物的环境相容性好、毒性低、化学稳定性好, 因此

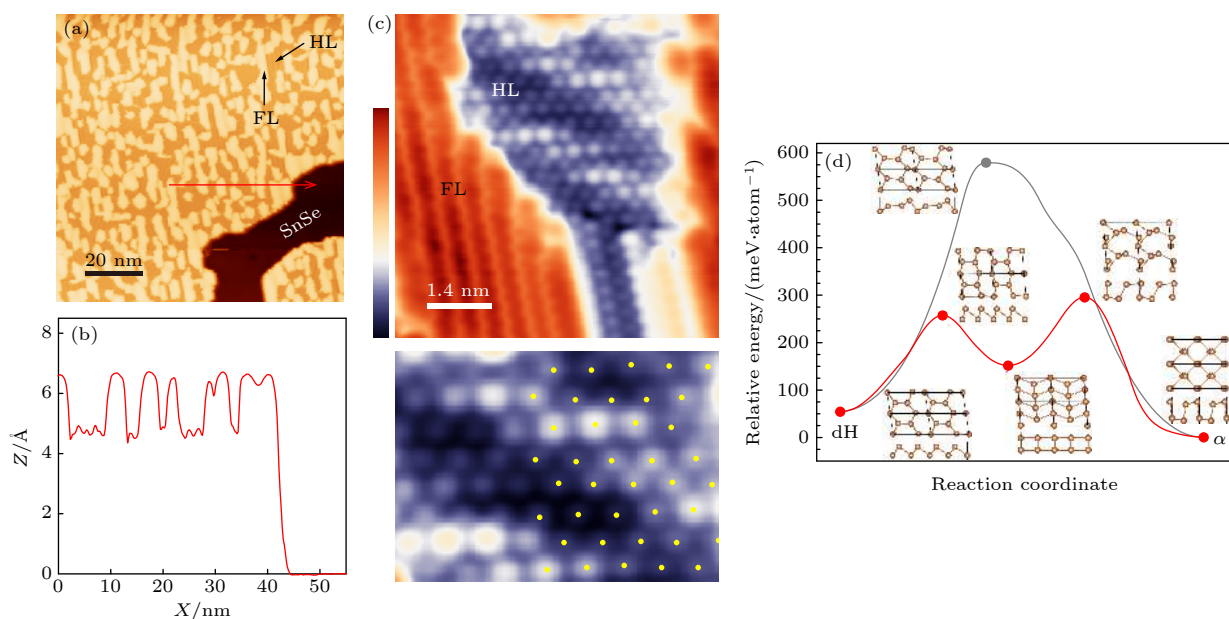


图 8 (a) 在约 350 K 退火 10 min 后在 SnSe 上生长的 Sb 的表面 (100 nm  $\times$  100 nm).  $U = +3$  V,  $I_t = 100$  pA. (b) 沿 (a) 中红色箭头线的扫描线. (c) 半层梯的原子结构. 上图: 大尺度图像 (7 nm  $\times$  7 nm)  $U = -1.3$  V;  $I_t = 1$  nA. 下图: 从上图提取的放大图像 (3.5 nm  $\times$  2.5 nm). 半层 (HL) Sb 和全层 (FL)  $\alpha$ -Sb 区域被标记在图像上. 为获得更好的视觉效果, 黄点阵列部分叠加在表面原子上. (d) 通过传统的直接过程 (灰色路径) 和两步过程 (红色路径), 从 dH 结构到皱褶  $\alpha$ -Sb 层的动力学路径. 插图显示了初始 dH 结构、中间结构、最终  $\alpha$ -Sb 结构和过渡态的原子结构. 能量分布图上标记的点表示每个相应原子结构的位置 [84]

Fig. 8. (a) The as-grown surface (100 nm  $\times$  100 nm) after about 0.5 ML Sb is deposited on the SnSe substrate kept at about 350 K.  $U = +3$  V,  $I_t = 100$  pA. (b) line-scan profile taken along the red arrowed line in Fig. (a). (c) atomically resolved images taken on the as-grown sample. Upper panel: large-scale images (7 nm  $\times$  7 nm).  $U = -1.3$  V;  $I_t = 1$  nA. Lower panel: Zoom-in images (3.5 nm  $\times$  2.5 nm) extracted from the upper panel. The regions of the half-layer (half layer, HL) Sb and full layer (full layer, FL)  $\alpha$ -Sb are labeled on the images. The yellow dot arrays are partially superimposed on the surface atoms for better vision. (d) kinetic pathways from the dH structure to the puckered  $\alpha$ -Sb layer through a traditional direct process (gray path) and a two-step process (red path). Insets show the atomic structures of the initial dH structure, the intermediate structure, the final  $\alpha$ -Sb structure, and the transition states. The points marked on the energy profile indicate the position of each corresponding atomic structure [84].

具有很好的应用前景, 对于光伏、铁电和热电的大规模应用很有吸引力 [97–101]. IV–VI 族化合物在各种电子和光电应用中具有巨大的潜力, 包括太阳能电池 [102,103]、红外光电器件 [104]、辐射探测器 [105]、光开关器件 [106] 和自旋输运器件 [107]. IV 族元素单硫族化合物 GeS, GeSe, SnS, SnSe 和 SnTe 等都具有三种结构, 分别是褶皱结构、扭曲结构和平面结构. 低温下的体结构呈正交相 [108], 单层结构则呈褶皱状结构, 是能量上最稳定的几何结构 [109], 具有强的平面内各向异性 (图 11(a)).

这些二元磷烯结构类化合物都是半导体, 体态下的带隙范围为 0.5–1.5 eV [110]. 而带隙随着层数的减少而增加, 并且在大多数情况下高于磷烯的带隙, 覆盖了部分红外和可见光范围 [111,112]. 除了单层 SnSe、大块 GeS 以及单层和双层 GeSe 之外, 大多数化合物都具有间接带隙, 通过第一性原理计算发现施加小的机械应变, 可以使间接带隙转变为直

接带隙 [109,113]. 并且这些二元类黑磷化合物的单层形式表现出不同的内在性质, 对称性破缺允许导带和价带谷的自旋轨道分裂, 在价带和导带上有多个谷. 这种效应为单层 IV 族单硫族化合物在光电子和自旋电子学中的应用提供了可能, 弥补了磷烯中由于反转对称性而不能实现自旋轨道分裂的不足 [114].

通过剥离已经实现了少层 IV 族单硫族化合物的分离 [115,116], 控制层数的实现也只是时间问题. 2013 年, 利用一锅法第一次合成了四原子厚度的单层 SnSe, 比以往报道的少层 SnSe 具有更优良的光响应性能, 它的 TEM 和 AFM 图像如图 11(b) 和图 11(c) 所示 [117]. 2015 年, Wang 等 [118] 通过分子束外延在 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 上生长具有一定原子厚度 SnSe 薄膜 (图 11(d) 和图 11(e)), 分子束外延有望成为单层和少层 IV 族单硫族化合物生长的方向. 2017 年, Jiang 等 [119] 提出了一种大面积单分子膜 SnSe 的两步合成法, 首先生长几十纳米的薄膜, 然后在



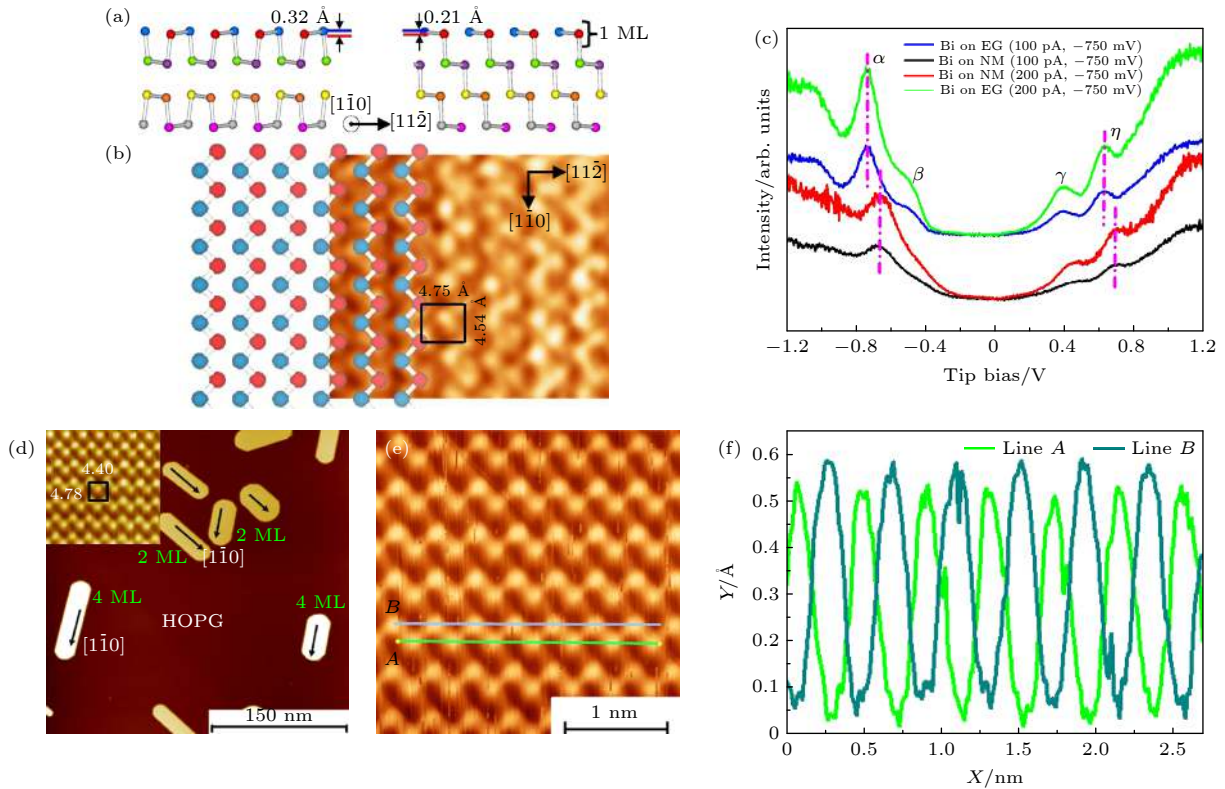


图 9 (a) 黑磷结构和块体结构下, 4 ML Bi 原子的侧视图; (b) 实验测得在石墨烯上生长的 Bi(110) 面的原子分辨图, 上层叠加的是 1 ML Bi(110) 面的原子球棍模型; (c) 典型的 4 ML Bi(110) 纳米带上进行 STS 谱测量, 绿色虚线表示在 EG 上的 Bi 和纳米网 (NM) 上的 Bi 之间的边界. 为了清楚起见, STS 曲线垂直移动. 特征峰用标号表示<sup>[92]</sup>; (d) 在 HOPG 衬底上生长的 2 ML 和 4 ML 的 Bi(110) 岛; (e) 4 ML Bi(110) 面的原子分辨图; (f) 沿着图 (e) 中蓝线和绿线方向的高度起伏图<sup>[93]</sup>

Fig. 9. (a) Side view of 4 ML Bi atoms under black phosphorous structure and bulk structure. (b) atomic resolution image of Bi(110) surface grown on graphene, superimposed on the upper layer. The atomic ball and stick model of 1 ML Bi(110) surface. (c) STS measurements on a typical 4 ML Bi(110) nanoribbon. The boundary between Bi on EG and Bi on the nanomesh (NM) is highlighted by a green dotted curve. The STS curves are shifted vertically for clarity. The characteristic peaks are denoted by labels<sup>[92]</sup>. (d) Bi(110) islands of 2 ML and 4 ML grown on HOPG substrate. (e) 4 ML Bi(110) surface atom resolution image. (f) Diagram of height fluctuations along the blue and green lines in Fig. (e)<sup>[93]</sup>.

700 °C 的氮气或氩气/氢气环境中进行热刻蚀, 该方法也可以用于其它单硫族化物的合成. 此外, 通过锂插层剥离<sup>[120]</sup>、气相输运沉积<sup>[121]</sup>和液相剥离法<sup>[122]</sup>等方法也可以合成少层 SnSe, 作为钠离子电池的负极材料、场效应晶体管等器件都具有较好的性质. 锂插层剥离会破坏 SnSe 纳米层的结晶度, 而湿化学法、气相输运沉积法不适合大规模生产. 液相剥离法用于生产二维材料已经在很多其他材料上得以验证, 它的产量高并且方法简单可行. 2017 年, Huang 等<sup>[122]</sup>采用直径为 2—3 nm 的 SnSe 薄片作为液相剥离的前驱体, 采用超声液体剥离法合成了不同厚度的少层 SnSe, 最薄的薄片是双层的, 并且发现可以通过纳米层的厚度来调节带隙.

单层 IV 族单硫族化物在室温下可以表现出稳定并且可控制开关的面内极化, 已经在实验上被证

实. 2016 年, Chang 等<sup>[123]</sup>通过 MBE 方法在石墨烯上生长了超薄 SnTe, 并利用扫描隧道显微镜技术观测到它的面内铁电性. 通过畴结构的形成、晶格畸变、能带弯曲及电场对极化的操纵 (图 12(a)—图 12(e)), 有力地支持了 SnTe 薄膜中铁电性的产生. 对于生长在石墨烯-碳化硅衬底上的二维薄膜, 可以观察到从立方相到菱形相的转变, 导致面内的自发极化. 当原子厚度降低至一个单胞厚度时, 铁电转变温度从 98 K 提高至 270 K. 居里温度升高的原因是, SnTe 薄膜厚度接近二维极限时形成  $\gamma$ -SnTe, 会产生反极性层间耦合, 这种相具有类似 GeS 型单硫族化物的特征<sup>[124]</sup>, SnTe 是 IV-VI 族化合物中第一个实验发现的二维铁电体, 其他材料也陆续被预测为铁电材料<sup>[125–128]</sup>. 2019 年, Bao 等<sup>[129]</sup>用分子束外延法生长了 SnS 薄膜, 得到了铁电畴、压电力显微镜磁滞回线, 采集了二次谐波产生信

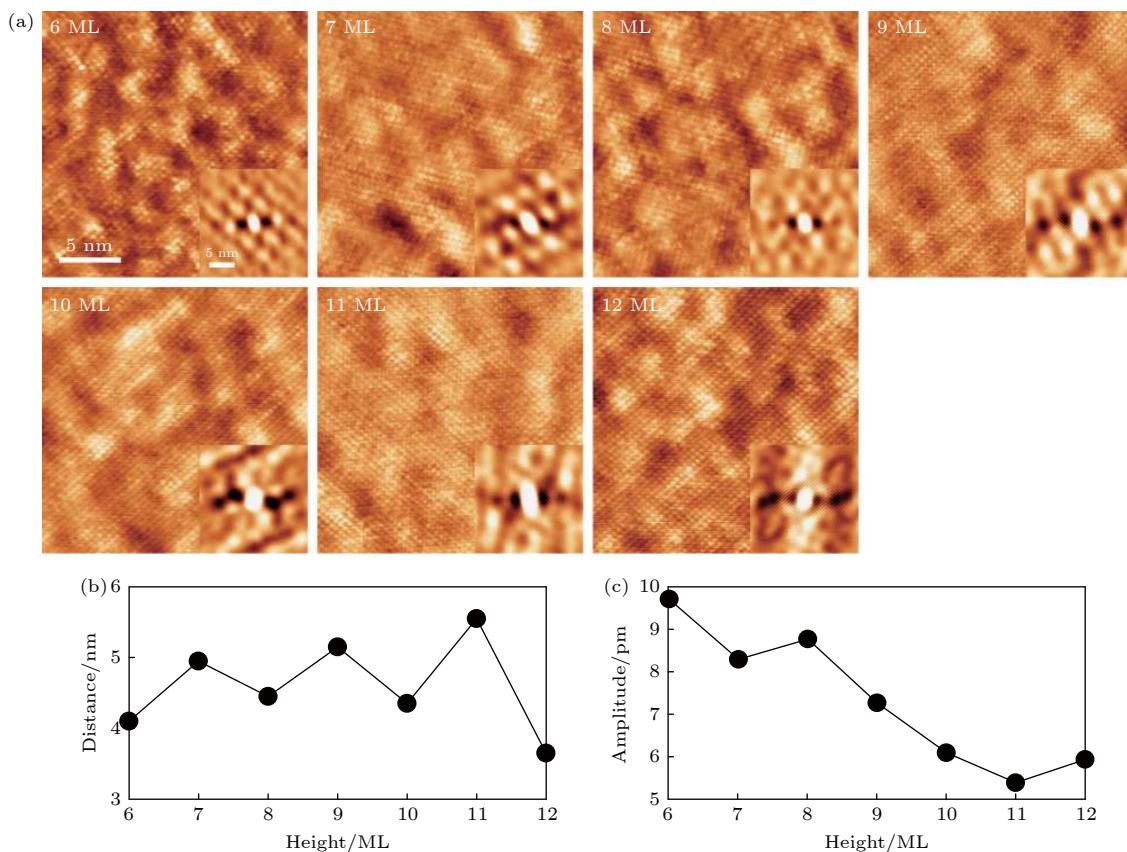


图 10 (a) Bi(110) 岛的 STM 形貌图,  $U = -0.5$  V,  $I_t = 0.3$  nA, 岛的高度显示在每个图像的左上角, 每个图像的自相关显示在插图中; (b) 波纹的平均峰距; (c) 波纹的振幅的高度依赖性<sup>[95]</sup>

Fig. 10. (a) STM topographic images of the corrugation on the Bi(110) islands.  $U = -0.5$  V,  $I_t = 0.3$  nA. The height of the island is indicated in long-range the top left corner of each image, and the autocorrelation of each image is displayed in the inset. (b) and (c) Height dependences of the average peak distance and amplitude of the corrugation<sup>[95]</sup>.

号. 在 SnS 基底面倾斜的波纹区, 力学响应受垂直电场的影响产生了相当大的压电响应信号. 在  $I$ - $V$  曲线中出现磁滞现象 (图 12(f)), 这里测量到的矫顽场约为 10.7 kV/cm, 与钙钛矿氧化物等传统铁电体相当. 并且在超薄 SnS 薄膜上制备的场效应晶体管器件中证明了铁电开关, 负栅电压下可以获得更强的铁电响应. 2020 年, 在石墨烯上生长的单层 SnSe 中发现了临界温度接近 400 K 的强铁电性, 并通过扫描隧道显微镜的尖端施加适当的偏压脉冲来控制室温铁电畴<sup>[130]</sup>. 在 300 K 时, SnSe 中还是可以观察到能带弯曲, 说明室温下二维 SnSe 存在强大的面内铁电性, 并且可以在室温下控制铁电畴操纵, 包括移动、产生和消除 180°畴. 这些二维 IV 族单硫族化物的铁电性有望稳定在室温以上, 使得它们可以用于超薄铁电器件<sup>[131]</sup>. 此外, 通过低温扫描隧道显微镜在 SnTe 单层膜中发现了电中性 90°畴壁以及电子驻波, 有可能实现由畴的自发极

化调控的谷电子器件<sup>[132]</sup>.

2015 年, Fei 等<sup>[133]</sup> 预测了单层 IV 族单硫族化合物中巨大的各向异性压电性质, 包括 SnSe, SnS, GeSe 和 GeS. 第一性原理模拟发现它们的压电系数比工业上广泛应用的其他材料大一到两个数量级. 与其他二维压电材料相比, 单层单硫族化合物由于其离子极性和褶皱结构的弹性刚度较小, 使得其电子极化和压电效应显著增强. 此外, IV 族单硫族化合物被证明有良好的热电性能 (图 12(g)), 能量转换效率高<sup>[134–136]</sup>. 特别是 SnSe 具有低导热系数和高功率因数<sup>[97,98]</sup>, 是一种可靠的热电材料, 可用于中低温范围内的能量转换应用. 最近, 理论计算发现 SnTe 双层膜是一种窄带隙半导体, 具有较高的塞贝克系数、较高的电导率和较低的晶格热导率, 揭示了少层 IV 族单硫族化合物的优势<sup>[137]</sup>. 构建异质结也是一种提高热电性能的创新方法, 界面上声子散射的增强可以有效地降低晶格热导率<sup>[138]</sup>.



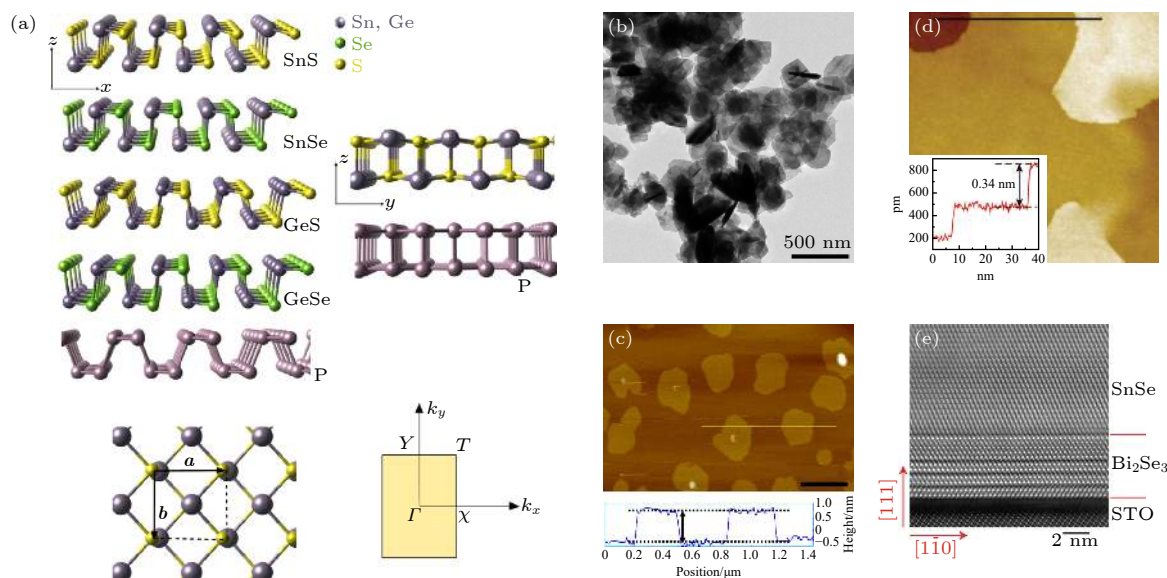


图 11 (a) 优化后的单层IV族单硫族化物的类磷烯结构. 四种化合物和磷烯的  $x$ - $z$  平面的侧面图. SnS 与磷烯  $y$ - $z$  平面的侧面图. 结构的俯视图, 沿  $x$  和  $y$  方向有晶格向量  $a$  和  $b$ . 相应的倒空间布里渊区和高对称点  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $T$ ,  $Y$ <sup>[110]</sup>. (b) SnSe 纳米片的 TEM 图像. (c) SnSe 纳米片的原子力显微镜图像以及它的高度数据<sup>[117]</sup>. (d) 7 nm SnSe 薄膜 ( $60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ ) 的 STM 图像. 插图显示了沿黑线的线条轮廓. (e) 在  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜上生长的 16 nm SnSe 薄膜的截面 HRTEM 图像<sup>[118]</sup>

Fig. 11. (a) Optimized structures of monolayers of group-IV monochalcogenides with phosphorene-like structure. Side view of the  $x$ - $z$  plane for the four compounds and for phosphorene. Side view of the  $y$ - $z$  plane of SnS and phosphorene. Top view of the structures, with the lattice vectors  $a$  and  $b$  along the  $x$  and  $y$  directions. The BZ and the high-symmetry points  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $T$  and  $Y$ <sup>[110]</sup>. (b) TEM images of SnSe nanosheets. (c) AFM images of SnSe nanosheets with their height data<sup>[117]</sup>. (d) STM image of a 7 nm SnSe film ( $60 \text{ nm} \times 60 \text{ nm}$ ). The inset shows the line profile along the black line. (e) Cross-section HRTEM image of a 16 nm SnSe film grown on  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  film<sup>[118]</sup>.

### 3.2 V-V 族化合物

单元素V族材料由于中心对称的晶格结构不具有压电性, 为了改变这种结构对称性, 可以把稳定的V族单层材料合成为二元化合物<sup>[139]</sup>. V族元素覆盖非金属、半金属、金属, 导致轨道杂化中化学键的多样性, 可以灵活的形成不同的异构体. 因此, V-V族二元化合物具有丰富的几何结构, 预计会表现出不可预见的特性. 其中,  $\text{AsP}$ ,  $\text{SbP}$  和  $\text{SbAs}$  等类黑磷结构的二元化合物也被预测具有良好的能量稳定性和电子性能<sup>[140–143]</sup>.

声子色散谱是验证晶体结构是否稳定的可靠手段, 对于一个稳定的结构, 所有相应的声子频率在布里渊区中应该是正的. 通过计算这几种类黑磷材料的声子谱, 发现不存在虚频, 证明 0 K 时的结构具有动力学稳定性<sup>[144]</sup>. 从头算分子动力学模拟显示体系的总能量在小于每原子 5 meV 的能量附近振荡, 温度为 300 和 0 K 时的结构基本相同, 表明这些单分子膜在室温下确实是动态稳定的(图 13(a))<sup>[145]</sup>. 这也表明, 室温下实现单层二元 V-V 化合物的合成并应用于器件是可能的.

压电材料可以将机械能转化为电能, 具有功率

密度大、容易应用于传感器和能量采集等优点. 二维材料因其能够承受大的应变而成为压电器件的研究热点<sup>[146]</sup>. 第一性原理密度泛函理论预测了V族二元化合物稳定单层的压电特性,  $\alpha$  相的结构有显著的各向异性压电性, 是具有巨大压电系数的优良压电材料, 和传统材料压电系数的对比如图 13(b)<sup>[147]</sup>. V族二元化合物单层系统在开发高效纳米级传感器和能量转换器件方面具有广阔的应用前景.  $\alpha$  相的能带结构一般为直接带隙, 并且单层的大部分带隙位于可见光区域<sup>[145]</sup>, 这意味着其可能的光电应用. 最近, Chen 等<sup>[148]</sup> 预测了  $\beta$  相的V族二元化合物的巨大压电系数, 并且在较大的应变下它们的直接带隙性能稳定, 是未来柔性传感器和能量转换器件的良好选择. 这些二维结构在纳米尺寸传感器、压电电子学和便携式电子设备中的能量收集等应用中也具有广阔的前景. 此外, V-V族化合物的几何结构和晶格常数与磷烯非常相似, 可以和磷烯构成异质结, 进一步促进电子性质的可调性. 目前对V-V族化合物的探索主要集中在理论计算与性质预测上, 实验上的发现还很少, 对于它的合成、应用、环境稳定性等需要进一步研究证实.



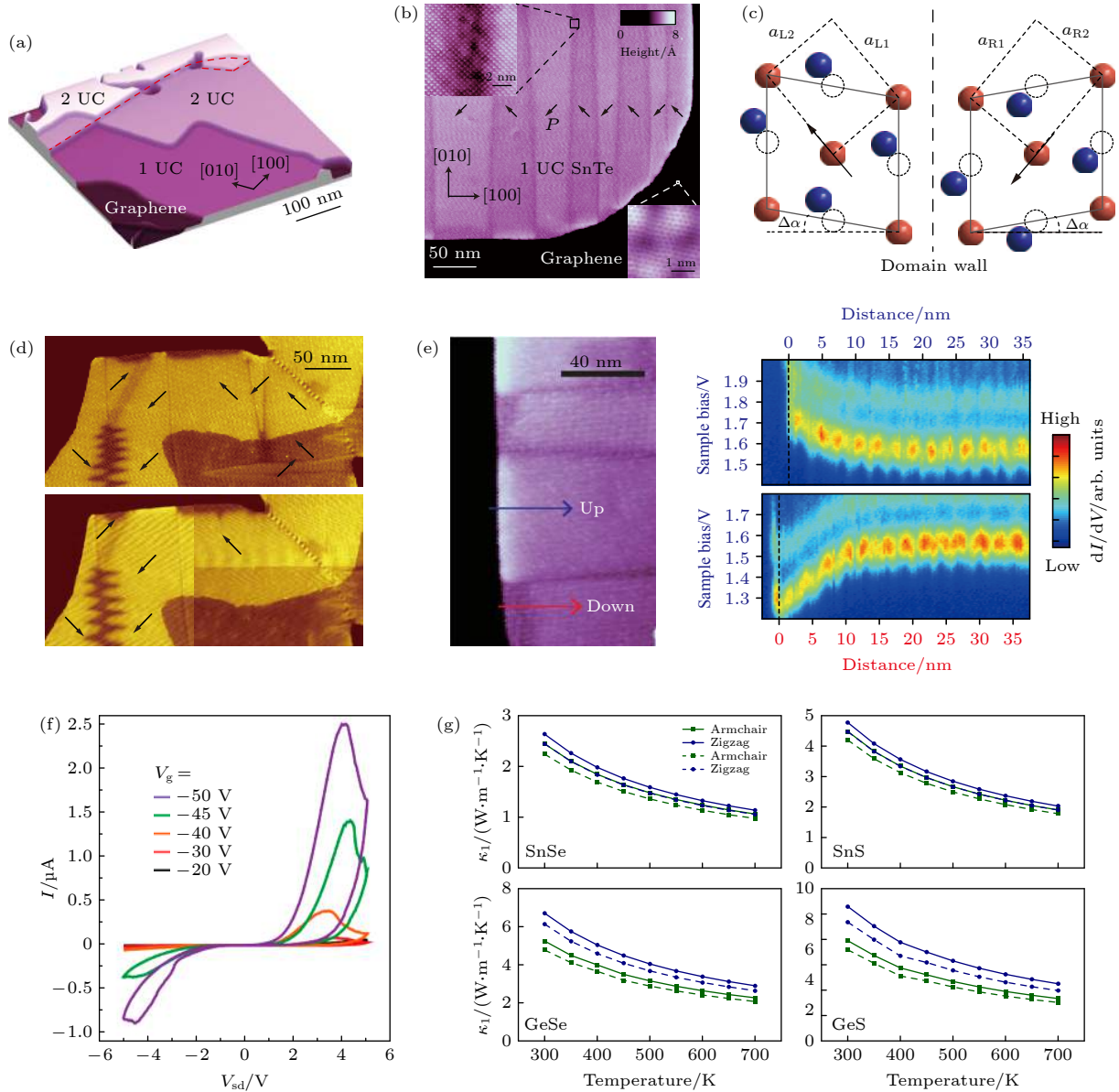


图 12 (a) SnTe 薄膜的典型 STM 形貌图; (b) 域结构, 每个区域的箭头表示晶格畸变的方向; (c) 晶格畸变, 铁电相中晶格畸变和原子位移的示意图, 实线表示岩盐单元格, 虚线表示 Te 子格的原始单元格, 箭头指向扭曲的方向; (d) 电场对极化的操纵, 在薄膜上施加 5 V 电压脉冲前后 50 ms 相同区域的地形图像, 箭头指示极化的方向; (e) 能带弯曲, 在左图中, 沿着两个箭头获得了空间分辨的  $dI/dV$  spectra (右图) [123]; (f) 横向 SnS 存储器件 (通道长度  $L = 4 \mu\text{m}$ , 从  $-5.5 \text{ V}$  循环到  $5.5 \text{ V}$ ) 在不同栅极电压  $V_g$  下的  $I$ - $V$  磁滞曲线 [129]; (g) 采用迭代法 (实线) 和单模弛豫时间近似法 (single-mode relaxation time approximation, SMRTA) (虚线) 计算了 IV-VI 族单层膜的晶格导热系数随温度的变化. 四种材料的晶格导热系数都很低, 同时沿扶手椅和之字形方向的晶格导热系数不同 [136]

Fig. 12. (a) Typical STM topographic image of SnTe film. (b) Domain structure. The arrows in each domain indicate the direction of lattice distortion. (c) Lattice distortion. Schematic of the lattice distortion and atom displacement in the ferroelectric phase. The solid lines indicate the rock-salt unit cell, and the dashed lines indicate the primitive cell of the Te sublattice. The arrows point to the directions of distortion. (d) Polarization manipulation by electric field. Topography images of the same area before (upper) and after (lower) a 5 V voltage pulse is applied for 50 ms on the film. The arrows indicate the direction of polarization. (e) Band-bending. Spatially resolved  $dI/dV$  spectra (right panels) obtained along the two arrows in the image on the left [123]. (f)  $I$ - $V$  hysteresis curves of a lateral SnS memory device (channel length  $L = 4 \mu\text{m}$ , cycled from  $-5.5 \text{ V}$  to  $5.5 \text{ V}$ ) measured at different gate voltages  $V_g$  [129]. (g) lattice thermal conductivity for the group IV-VI monolayers are calculated as a function of the temperature using iterative (solid lines) and SMRTA (dashed lines) method. All four of the materials have very low lattice thermal conductivity. We also found the different lattice thermal conductivity along the armchair and zigzag directions [136].

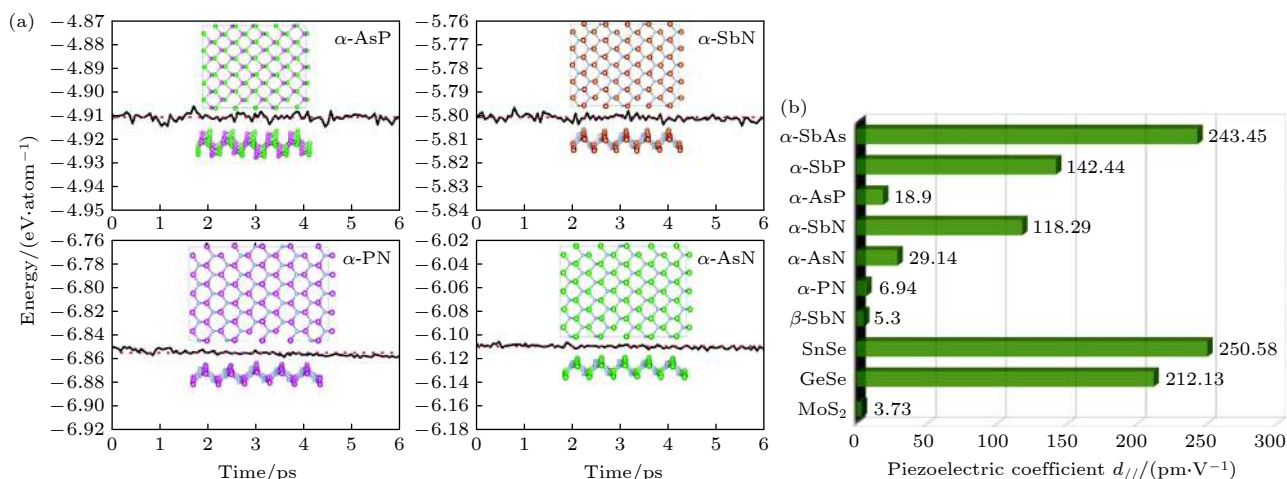


图 13 (a) 室温 MD 模拟中,  $\alpha$ -AsP,  $\alpha$ -SbN,  $\alpha$ -PN 和  $\alpha$ -AsN 的总能量与时间的关系, 同时显示了 6 ps 结束时的几何结构<sup>[145]</sup>; (b) 前人研究的二维压电晶体 (MoS<sub>2</sub>, GeSe 和 SnSe) 和 V 族二元化合物的弛豫离子压电系数的比较<sup>[147]</sup>

Fig. 13. (a) Relationships of total energy and time during room-temperature MD simulations of  $\alpha$ -AsP,  $\alpha$ -SbN,  $\alpha$ -PN, and  $\alpha$ -AsN, respectively. The final geometric structures at the end of 6 ps are also shown<sup>[145]</sup>. (b) Comparison of the relaxed-ion piezoelectric coefficients between previously studied 2D piezoelectric crystals (MoS<sub>2</sub>, GeSe, and SnSe) and group-V binary compounds presented in this work<sup>[147]</sup>.

## 4 总结和展望

自从单层黑磷被发现以来, 关于它的研究一直保持着快速增长. 单层黑磷具有独特的褶皱状蜂窝结构, 展示了许多不同寻常的电子、机械、光学和输运特性, 在下一代电子学领域可能具有巨大的应用潜力. 磷烯具有直接带隙, 带隙与厚度有关, 因此是可调的. 在高开关比场效应晶体管和化学/气体传感器的应用中, 磷烯的功能已经被证明. 受到石墨烯及其同类材料的启发, V 族、IV-VI 族和 V-V 族元素的类黑磷结构材料也引起人们的注意. 这些材料具有独特的晶体对称性, 并表现出各种激发特性, 如高载流子迁移率、强红外响应性、广泛可调的带隙、面内各向异性和自发电极化, 在热电、压电、铁电领域也有潜力. 本文综述了类黑磷二维材料的研究进展, 重点介绍了它们的基本性质和应用.

虽然黑磷及其类似结构的层状 V 族元素和化合物材料的研究仍处于起步阶段, 但目前已经有大量的性质预测和器件实验. 这些新的二维材料及其异质结构在下一代纳米器件中有很大的应用前景. 黑磷在自然环境条件下的降解一直是研究人员面临的挑战, 需要找到合适的钝化或封装方法, 使黑磷可以应用于各种设备. 这些材料的大面积合成、空气稳定性是需要解决的关键问题, 目前最紧

迫的任务是开发和优化大规模的合成方法, 以在溶液或衬底上制造大量均匀的原子层. 现阶段合成磷烯只能通过自上而下的方法, 大部分其他类黑磷材料直接生长单层也比较困难. 对于样品制备, 优化样品厚度和横向尺寸一直是具有挑战性的工作, 因为这两个参数相互对立. 另外, 需要进一步探索能够安全、高效地大批量生产这些无缺陷材料的新方法, 获得高质量的二维材料将使研究人员更好地了解这些材料的物理和化学性质.

此外, 在研究黑磷及其结构类似物的物理和化学性质时, 可以借鉴石墨烯、过渡金属氧化物和硫族化合物的插层化学、材料加工和器件制造技术等方面的大量工作. 这一点很重要, 因为二维“烯”有许多在其他物质中看不到的独特性质, 随着研究的推进, 肯定会有意想不到的发现. 另外, 很多研究目前还只局限于理论预测, 还需要进一步的实验证实. 黑磷结构材料提供了一个令人兴奋的和相对小范围的探索领域, 有可能给纳米技术带来重大发展.

## 参考文献

- [1] Gibertini M, Koperski M, Morpurgo A F, Novoselov K S 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 408
- [2] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 *Science* **353** aac9439
- [3] Li G, Zhang Y Y, Guo H, Huang L, Lu H, Lin X, Wang Y L, Du S, Gao H J 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 6073

- [4] Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, Palacios T, Neumaier D, Seabaugh A, Banerjee S K, Colombo L 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 768
- [5] Kou J, Nguyen E P, Merkoci A, Guo Z Z 2020 *2D Mater.* **7** 032001
- [6] Epstein I, Chaves A J, Rhodes D A, Frank B, Watanabe K, Taniguchi T, Giessen H, Hone J C, Peres N M R, Koppens F H L 2020 *2D Mater.* **7** 035031
- [7] Li L, Ye G, Tran V, Fei R, Chen G, Wang H, Wang J, Watanabe K, Taniguchi T, Yang L, Chen X, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **10** 608
- [8] Lin X, Lu J C, Shao Y, et al. 2017 *Nat. Mater.* **16** 717
- [9] Niu X, Yi Y, Meng L, Shu H, Pu Y, Li X 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 25775
- [10] Schwierz F 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 487
- [11] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [12] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [13] 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
- [14] Chhowalla M, Jena D, Zhang H 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16052
- [15] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [16] Wang H, Yu L, Lee Y H, Shi Y, Hsu A, Chin M L, Li L J, Dubey M, Kong J, Palacios T 2012 *Nano Lett.* **12** 4674
- [17] Radisavljevic B, Whitwick M B, Kis A 2011 *ACS Nano* **5** 9934
- [18] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [19] Li L, Yang F, Ye G J, Zhang Z, Zhu Z, Lou W, Zhou X, Li L, Watanabe K, Taniguchi T, Chang K, Wang Y, Chen X H, Zhang Y 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 593
- [20] Xia F, Wang H, Jia Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 4458
- [21] Woome A H, Farnsworth T W, Hu J, Wells R A, Donley C L, Warren S C 2015 *ACS Nano* **9** 8869
- [22] Brent J R, Savjani N, Lewis E A, Haigh S J, Lewis D J, O'Brien P 2014 *Chem. Commun.* **50** 13338
- [23] Bridgman P W 1914 *J. Am. Chem. Soc.* **36** 1344
- [24] Island J O, Steele G A, van der Zant H S J, Castellanos-Gomez A 2015 *2D Mater.* **2** 011002
- [25] Zhang S, Yan Z, Li Y, Chen Z, Zeng H 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 3112
- [26] Murakami S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 236805
- [27] Wada M, Murakami S, Freimuth F, Bihlmayer G 2011 *Phys. Rev. B* **83** 121310
- [28] Frost M, Howie R T, Dalladay-Simpson P, Goncharov A F, Gregoryanz E 2016 *Phys. Rev. B* **93** 024113
- [29] Mailliot C, Yang L H, McMahan A K 1992 *Phys. Rev. B* **46** 14419
- [30] Eremets M I, Gavriluk A G, Serebryanaya N R, Trojan I A, Dzivenko D A, Boehler R, Mao H K, Hemley R J 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 11296
- [31] Tomasino D, Kim M, Smith J, Yoo C S 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 205502
- [32] Adeleke A A, Greschner M J, Majumdar A, Wan B, Liu H Y, Li Z P, Gou H Y, Yao Y S 2017 *Phys. Rev. B* **96** 224104
- [33] Laniel D, Geneste G, Weck G, Mezouar M, Loubeyre P 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 066001
- [34] Mulder A, Michels J P J, Schouten J A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 3235
- [35] Gregoryanz E, Goncharov A F, Hemley R J, Mao H K 2001 *Phys. Rev. B* **64** 052103
- [36] Eremets M L, Hemley R J, Mao H, Gregoryanz Z 2001 *Nature* **411** 170
- [37] Goncharov A F, Gregoryanz E, Mao H, Liu Z, Hemley R J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1262
- [38] Eremets M I, Trojan I A, Gavriluk A G, Medvedev S A 2009 *Static Compression of Energetic Materials* (Springer Berlin Heidelberg) pp75–97
- [39] Martin R M, Needs R J 1986 *Phys. Rev. B* **34** 5082
- [40] Laniel D, Winkler B, Fedotenko T, Pakhomova A, Chariton S, Milman V, Prakapenka V, Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 216001
- [41] Ji C, Adeleke A A, Yang L, et al. 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba9206
- [42] Brown A, Rundqvist S 1965 *Acta Crystallogr.* **19** 684
- [43] Kikegawa T, Iwasaki H 1983 *Acta Cryst. B* **39** 158
- [44] Ling X, Wang H, Huang S, Xia F, Dresselhaus M S 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **112** 4523
- [45] Liu H, Du Y, Deng Y, Ye P D 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2732
- [46] Bridgman P W 1916 *J. Am. Chem. Soc.* **38** 609
- [47] Lange S, Schmidt P, Nilges T 2007 *Inorg. Chem.* **46** 4028
- [48] Nilges T, Kersting M, Pfeifer T 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 1707
- [49] Köpf M, Eckstein N, Pfister D, Grotz C, Krüger I, Greiwe M, Hansen T, Kohlmann H, Nilges T 2014 *J. Cryst. Growth* **405** 6
- [50] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X F, Tomanek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [51] Lu W, Nan H, Hong J, Chen Y, Zhu C, Liang Z, Ma X, Ni Z, Jin C, Zhang Z 2014 *Nano Res.* **7** 853
- [52] Zhao W, Xue Z, Wang J, Jiang J, Zhao X, Mu T 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 27608
- [53] Smith J B, Hagaman D, Ji H F 2016 *Nanotechnology* **27** 215602
- [54] Hultgren R, Gingrich N S, Warren B E 1935 *J. Chem. Phys.* **3** 351
- [55] Zhu Z, Tomanek D 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 176802
- [56] Schuller J A, Karaveli S, Schiros T, He K, Yang S, Kymissis I, Shan J, Zia R 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 271
- [57] Moynihan G, Sanvito S, O'Regan D D 2017 *2D Mater.* **4** 045018
- [58] Lü H Y, Lu W J, Shao D F, Sun Y P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085433
- [59] Fei R, Yang L 2014 *Nano Lett.* **14** 2884
- [60] Youngblood N, Chen C, Koester S J, Li M 2015 *Nat. Photonics* **9** 247
- [61] Gu C, Zhao S, Zhang J L, Sun S, Yuan K, Hu Z, Han C, Ma Z, Wang L, Huo F, Huang W, Li Z, Chen W 2017 *ACS Nano* **11** 4943
- [62] Long G, Maryenko D, Shen J, Xu S, Hou J, Wu Z, Wong W K, Han T, Lin J, Cai Y, Lortz R, Wang N 2016 *Nano Lett.* **16** 7768
- [63] 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
- [64] Fei R, Faghaninia A, Soklaski R, Yan J A, Lo C, Yang L 2014 *Nano Lett.* **14** 6393
- [65] Koenig S P, Doganov R A, Schmidt H, Neto A H C, Ozyilmaz B 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 103106
- [66] Kuriakose S, Ahmed T, Balendhran S, Bansal V, Sriram S, Bhaskaran M, Walia S 2018 *2D Mater.* **5** 032001
- [67] Wood J D, Wells S A, Jariwala D, Chen K-S, Cho E, Sangwan V K, Liu X, Lauhon L J, Marks T J, Hersam M C 2014 *Nano Lett.* **14** 6964



- [68] Liu H, Neal A T, Si M W, Du Y C, Ye P D 2014 *IEEE Electron Device Lett.* **35** 795
- [69] Kamal C, Ezawa M 2015 *Phys. Rev. B* **91** 085423
- [70] Zhang Z Y, Xie J F, Yang D Z, Wang Y H, Si M S, Xue D S 2015 *Appl. Phys. Express* **8** 055201
- [71] Zhao A L, Li H, Hu X J, Wang C, Zhang H, Lu J G, Ruan S C, Zeng Y J 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 293002
- [72] Sun Y J, Wang D, Shuai Z G 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 19080
- [73] Zhang H, Ma Y, Chen Z 2015 *Nanoscale* **7** 19152
- [74] Chaves A, Mayers M Z, Peeters F M, Reichman D R 2016 *Phys. Rev. B* **93** 115314
- [75] Chen Y, Chen C, Kealhofer R, et al. 2018 *Adv. Mater.* **30** 1800754
- [76] Kovalska E, Antonatos N, Luxa J, Sofer Z 2020 *Inorg. Chem.* **59** 11259
- [77] Wu Z, Hao J 2020 *NPJ 2D Mater. Appl.* **4** 4
- [78] Ares P, Palacios J J, Abellan G, Gomez-Herrero J, Zamora F 2018 *Adv. Mater.* **30** 1703771
- [79] Zhang P, Liu Z, Duan W, Liu F, Wu J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 201410
- [80] Wang G, Pandey R, Karna S P 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 11490
- [81] Zhao N, Zhu Y F, Jiang Q 2018 *Physica E* **101** 38
- [82] Märkl T, Kowalczyk P J, Le Ster M, Mahajan I V, Pirie H, Ahmed Z, Bian G, Wang X, Chiang T C, Brown S A 2017 *2D Mater.* **5** 011002
- [83] Shi Z Q, Li H, Yuan Q Q, Song Y H, Lü Y Y, Shi W, Jia Z Y, Gao L, Chen Y B, Zhu W, Li S C 2019 *Adv. Mater.* **31** e1806130
- [84] Shi Z Q, Li H, Yuan Q Q, Xue C L, Xu Y J, Lü Y Y, Jia Z Y, Chen Y, Zhu W, Li S C 2020 *ACS Nano* **14** 16755
- [85] Shi Z Q, Li H, Xue C L, Yuan Q Q, Lü Y Y, Xu Y J, Jia Z Y, Gao L, Chen Y, Zhu W, Li S C 2020 *Nano Lett.* **20** 8408
- [86] Yang Z B, Wu Z H, Lyu Y X, Hao J H 2019 *Infomat* **1** 98
- [87] Yang Q Q, Liu R T, Huang C, Huang Y F, Gao L F, Sun B, Huang Z P, Zhang L, Hu C X, Zhang Z Q, Sun C L, Wang Q, Tang Y L, Zhang H L 2018 *Nanoscale* **10** 21106
- [88] Li Z J, Qiao H, Guo Z N, Ren X H, Huang Z Y, Qi X, Dhanabalan S C, Ponraj J S, Zhang D, Li J Q, Zhao J L, Zhong J X, Zhang H 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1705237
- [89] Sun H H, Wang M X, Zhu F, Wang G Y, Ma H Y, Xu Z A, Liao Q, Lu Y, Gao C L, Li Y Y, Liu C, Qian D, Guan D, Jia J F 2017 *Nano Lett.* **17** 3035
- [90] Kumar P, Singh J, Pandey A C 2013 *RSC Adv.* **3** 2313
- [91] Nagao T, Sadowski J T, Saito M, Yaginuma S, Fujikawa Y, Kogure T, Ohno T, Hasegawa Y, Hasegawa S, Sakurai T 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 105501
- [92] Sun J T, Huang H, Wong S L, Gao H J, Feng Y P, Wee A T S 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 246804
- [93] Lu Y, Xu W, Zeng M, Yao G, Shen L, Yang M, Luo Z, Pan F, Wu K, Das T, He P, Jiang J, Martin J, Feng Y P, Lin H, Wang X S 2015 *Nano Lett.* **15** 80
- [94] Kawakami N, Lin C L, Kawahara K, Kawai M, Arafune R, Takagi N 2017 *Phys. Rev. B* **96** 205402
- [95] Nagase K, Kokubo I, Yamazaki S, Nakatsuji K, Hirayama H 2018 *Phys. Rev. B* **97** 195418
- [96] Gou J, Kong L, He X, Huang Y L, Sun J, Meng S, Wu K, Chen L, Wee A T S 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba2773
- [97] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, Sun H, Tan G, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2014 *Nature* **508** 373
- [98] Zhao L D, Tan G, Hao S, He J, Pei Y, Chi H, Wang H, Gong S, Xu H, Dravid V P, Uher C, Snyder G J, Wolverton C, Kanatzidis M G 2016 *Science* **351** 141
- [99] Shi G, Kioupakis E 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 065103
- [100] Zhu H, Sun W, Armiento R, Lazic P, Ceder G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 082107
- [101] Barraza-Lopez S, Fregoso B M, Villanova J W, Parkin S S P, Chang K 2021 *Rev. Mod. Phys.* **93** 011001
- [102] Makinistian L, Albanesi E A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045206
- [103] Baumgardner W J, Choi J J, Lim Y F, Hanrath T 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 9519
- [104] Xu X, Song Q, Wang H, Li P, Zhang K, Wang Y, Yuan K, Yang Z, Ye Y, Dai L 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 12601
- [105] Pejova B, Tanusevski A 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 3525
- [106] Zhang C, Ouyang H, Miao R, Sui Y, Hao H, Tang Y, You J, Zheng X, Xu Z, Cheng X A, Jiang T 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900631
- [107] Shi G, Kioupakis E 2015 *Nano Lett.* **15** 6926
- [108] Hu Z, Ding Y, Hu X, Zhou W, Yu X, Zhang S 2019 *Nanotechnology* **30** 252001
- [109] Kamal C, Chakrabarti A, Ezawa M 2016 *Phys. Rev. B* **93** 125428
- [110] Gomes L C, Carvalho A 2015 *Phys. Rev. B* **92** 085406
- [111] Deb A K, Kumar V 2017 *Phys. Status Solidi B* **254** 1600379
- [112] Huang L, Wu F, Li J 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 114708
- [113] Hu Y H, Zhang S L, Sun S F, Xie M Q, Cai B, Zeng H B 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 122107
- [114] Ribeiro-Soares J, Almeida R M, Ado L G C, Dresselhaus M S, Jorio A 2015 *Phys. Rev. B* **91** 205421
- [115] Burton L A, Walsh A 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 132111
- [116] Mukherjee B, Cai Y, Tan H R, Feng Y P, Tok E S, Sow C H 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9594
- [117] Li L, Chen Z, Hu Y, Wang X, Zhang T, Chen W, Wang Q 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 1213
- [118] Wang Z, Wang J, Zang Y, Zhang Q, Shi J-A, Jiang T, Gong Y, Song C L, Ji S H, Wang L L, Gu L, He K, Duan W, Ma X, Chen X, Xue Q K 2015 *Adv. Mater.* **27** 4150
- [119] Jiang J Z, Wong C P Y, Zou J, Li S S, Wang Q X, Chen J Y, Qi D Y, Wang H Y, Eda G, Chua D H C, Shi Y M, Zhang W J, Wee A T S 2017 *2 D Mater.* **4** 021026
- [120] Ju H, Kim J 2016 *ACS Nano* **10** 5730
- [121] Zhao S, Wang H, Zhou Y, Liao L, Jiang Y, Yang X, Chen G, Lin M, Wang Y, Peng H, Liu Z 2015 *Nano Res.* **8** 288
- [122] Huang Y J, Li L L, Lin Y H, Nan C W 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 17530
- [123] Chang K, Liu J, Lin H, Wang N, Zhao K, Zhang A, Jin F, Zhong Y, Hu X, Duan W, Zhang Q, Fu L, Xue Q K, Chen X, Ji S H 2016 *Science* **353** 274
- [124] Chang K, Kaloni T P, Lin H, Bedoya-Pinto A, Pandeya A K, Kostanovskiy I, Zhao K, Zhong Y, Hu X, Xue Q K, Chen X, Ji S H, Barraza-Lopez S, Parkin S S P 2019 *Adv. Mater.* **31** e1804428
- [125] Fei R, Kang W, Yang L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 097601
- [126] Xiong F, Zhang X, Lin Z, Chen Y 2018 *J. Materiomics* **4** 139
- [127] Barraza-Lopez S, Kaloni T P, Poudel S P, Kumar P 2018 *Phys. Rev. B* **97** 024110
- [128] Hanakata P Z, Carvalho A, Campbell D K, Park H S 2016 *Phys. Rev. B* **94** 035304
- [129] Bao Y, Song P, Liu Y, Chen Z, Zhu M, Abdelwahab I, Su J, Fu W, Chi X, Yu W, Liu W, Zhao X, Xu Q H, Yang M, Loh K P 2019 *Nano Lett.* **19** 5109
- [130] Chang K, Kuster F, Miller B J, Ji J R, Zhang J L, Sessi P,

- Barraza-Lopez S, Parkin S S P 2020 *Nano Lett.* **20** 6590
- [131] Wang H, Qian X 2017 *Nano Lett.* **17** 5027
- [132] Chang K, Miller B J, Yang H, Lin H, Parkin S S P, Barraza-Lopez S, Xue Q K, Chen X, Ji S H 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 206402
- [133] Fei R X, Li W B, Li J, Yang L 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 173104
- [134] Guo R Q, Wang X J, Kuang Y D, Huang B L 2015 *Phys. Rev. B* **92** 115202
- [135] Ding G, Gao G, Yao K 2015 *Sci. Rep.* **5** 9567
- [136] Shafique A, Shin Y H 2017 *Sci. Rep.* **7** 506
- [137] Pandit A, Haleoot R, Hamad B 2021 *J. Mater. Sci.* **56** 10424
- [138] Zhang R, Zhou Z, Yao Q, Qi N, Chen Z 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 3794
- [139] Xie M, Zhang S, Cai B, Huang Y, Zou Y, Guo B, Gu Y, Zeng H 2016 *Nano Energy* **28** 433
- [140] Kou L Z, Ma Y D, Tan X, Frauenheim T, Du A J, Smith S 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 6918
- [141] Zhang Q Y, Schwingenschloegl U 2016 *Phys. Rev. B* **93** 045312
- [142] Li S S, Ji W X, Li P, Hu S J, Zhou T, Zhang C W, Yan S S 2017 *Sci. Rep.* **7** 6126
- [143] Nie Y, Rahman M, Liu P, Sidike A, Xia Q, Guo G H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 075401
- [144] Xiao W Z, Xiao G, Rong Q Y, Wang L L 2018 *Mater. Res. Express* **5** 035903
- [145] W. Yu, C. Nin, Z. Zhu, X. Wang, W. Zhang 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 8
- [146] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [147] Yin H, Gao J, Zheng G P, Wang Y, Ma Y 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 25576
- [148] Chen F Y, Xu H X, Wang J Y, Wang Z D, Liu X Q, Lu Y, Wang L 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 214303

## INVITED REVIEW

# Research progress of puckered honeycomb monolayers\*

Meng Yu-Xin<sup>1)2)#</sup> Zhao Yi-Fan<sup>1)2)#</sup> Li Shao-Chun<sup>1)2)†</sup>

1) (National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

( Received 6 April 2021; revised manuscript received 25 April 2021 )

## Abstract

Graphene, as the representative of two-dimensional materials, has various novel physical properties and potential applications. The intrinsic zero band gap of graphene limits its application in semiconductor devices, and thus the search for new semiconducting alternative materials has become a current research hotspot. Phosphorene is the monolayer of black phosphorus and has a puckered honeycomb structure. Its advanced properties, such as adjustable direct band gap, high carrier mobility and in-plane anisotropy and so on, have recently aroused great research interest, thus opening up the research field of puckered honeycomb monolayers in group V elements. In this article, we first focus on the structure, synthesis and physical properties of five single-element two-dimensional materials (nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony and bismuth) each with puckered honeycomb structure. Second, some binary two-dimensional materials with puckered honeycomb structure are discussed, including IV-VI and V-V compounds. These materials have their own unique crystal symmetry, and the properties can be controlled by changing their structures and dimensions. Finally, we also make a summary on some current challenges that need to be solved, and the possible future applications of these two-dimensional materials are also presented.

**Keywords:** group V elements, puckered honeycomb, two-dimensional materials

**PACS:** 81.07.-b, 73.22.-f, 68.55.-a

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210638

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774149, 11790311).

# These authors contributed equally.

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