

单元素二维原子晶体材料研究进展*

刘中流^{1,2} 王业亮^{1,2,†} 高鸿钧^{1,2}

(1 中国科学院物理研究所 纳米物理与器件实验室 北京 100190)

(2 中国科学院大学物理科学学院 北京 100049)

2016-08-17收到

† email: ylwang@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20170302

Monoelemental 2D atomic crystalline materials

LIU Zhong-Liu^{1,2} WANG Ye-Liang^{1,2,†} GAO Hong-Jun^{1,2}

(1 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2 School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

摘要 非碳元素构成的二维单质原子晶体材料, 具有与石墨烯相似的单层结构和物理性质, 对它们的研究有望发掘一些崭新的性能及相关的应用, 是当前凝聚态物理及新材料等相关领域的重要研究方向之一。文章详细介绍了近几年发展起来的单一元素所形成的二维原子晶体材料, 分别对其结构、物性、应用前景等方面的研究进展进行了综述介绍。

关键词 二维原子晶体, 制备方法, 结构特性, 能隙调控

Abstract Monoelemental 2D atomic crystalline materials of non-carbon elements have an atomic layer thickness similar to that of graphene, but also have unique properties. They are becoming an important research field of condensed matter physics and new materials, and promise to exhibit new properties with wide applications. This paper reviews the development of these 2D atomic crystals in the past few years, with a detailed description of their structure, physical properties, application prospects, and various other aspects.

Keywords 2D atomic crystals, fabrication methods, structure characterization, bandgap manipulation

1 引言

石墨烯是近十年来研究最热的二维原子晶体材料, 因其独特的原子结构和电子能带结构, 蕴含了丰富和新奇的物理化学性质^[1, 2], 不但在基础研究方面, 而且在应用研究方面都可以说是一颗“明星”, 成为凝聚态材料与物理^[2, 3]、微电子^[4, 5]、催化^[6]、能源^[7]等领域的研究热点。目前国际上正

在增大投资用于石墨烯和相关二维材料的研究和应用开发^[8], 例如, 2013年石墨烯研究入选欧盟“未来新兴旗舰技术”的两大项目之一, 十年内获得10亿欧元的资助。然而, 作为一种新型的二维原子晶体材料, 石墨烯在微电子方面的应用还存在很多需要解决的问题, 国际半导体技术路线图认为石墨烯微电子器件的发展将是一个长期的过程, 随着石墨烯质量及器件性能的提高, 有望出现新的突破^[5, 9]。

伴随石墨烯的发展, 类石墨烯结构的其他单元素二维原子晶体材料, 近几年来也逐渐成为国

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CBA01600, 2016YFA0202300)、国家自然科学基金(批准号: 51572290, 61222112)资助项目, 中国科学院先导项目(XDB07030100)

际前沿研究热点^[8, 10]。例如,硅和锗元素的类石墨烯蜂窝状材料、硼元素的多孔二维结构、磷元素的褶皱起伏结构等等。研究这些二维原子晶体材料及物性,一方面有望弥补石墨烯无隙的不足;另一方面,它们很可能具有一些更为有趣的特殊性质,有望带来崭新的功能及相关的应用。

目前,除了石墨烯,非碳元素二维原子晶体材料的研究,在理论和实验上已经取得了很大进展,例如硅烯^[11-15]、锗烯^[16, 17]等二维原子晶体的制备已经实现,研究人员正在对它们各自独特的物理性质进行深入分析和调控,并对这些性质的应用前景予以发掘。石墨烯的研究已经有很多综述文章,本文集中在非碳元素构成的二维原子晶体,对它们的最新研究进展进行综述介绍。

2 硅烯(单层二维硅,IV族烯)

在元素周期表中, Si 和 Ge 元素与 C 元素同

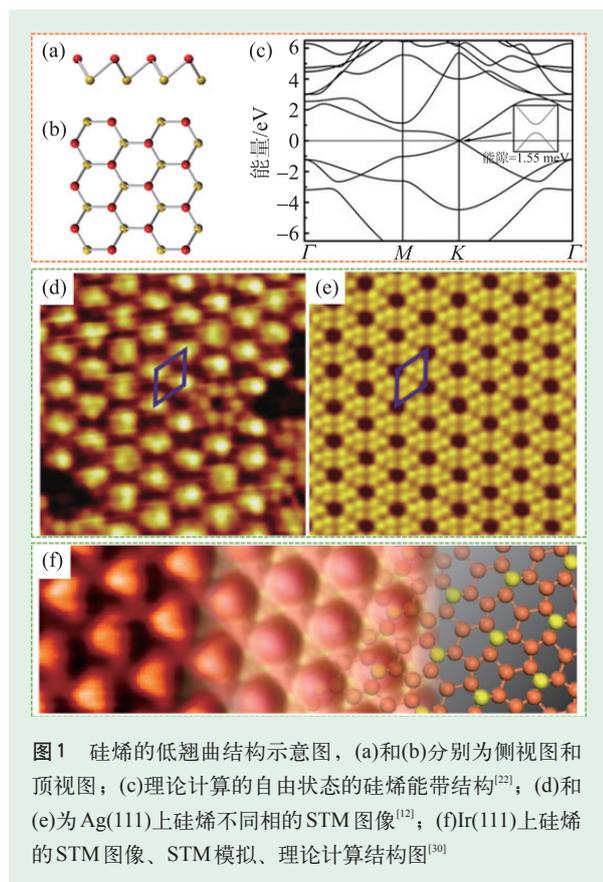


图1 硅烯的低翘曲结构示意图, (a)和(b)分别为侧视图和顶视图; (c)理论计算的自由状态的硅烯能带结构^[22]; (d)和(e)为Ag(111)上硅烯不同相的STM图像^[12]; (f)Ir(111)上硅烯的STM图像、STM模拟、理论计算结构图^[30]

族,具有相同的壳层电子结构。早在1994年, Takeda 等人首先在理论上预言了Si和Ge形成类石墨烯蜂窝状结构的可能性, Si元素构成的六元环扩展倾向于形成褶皱的翘曲结构^[18]。2004年单原子层厚度石墨烯的实现,使人们再次关注Si元素构成的单原子层厚度的二维结构。2007年, Guzman-Verri 等人^[19]通过紧束缚模型计算了不同Si纳米结构的电子态,把Si原子以 sp^2 杂化构成的蜂窝状单原子层二维薄膜称为硅烯,把Si原子以 sp^3 杂化构成的非共面翘曲结构称为Si薄膜。硅烯中低翘曲结构(图1(a)、(b))的形成原因在于Si—Si间较大的原子间距削弱了 $\pi-\pi$ 电子之间的交叠,导致硅原子之间无法以纯粹的 sp^2 杂化形成平面结构,即所有硅原子都位于同一平面内。当硅原子之间发生一定的翘曲,增大p轨道重叠度,硅原子之间的 sp^2-sp^3 混合杂化可使体系稳定存在^[20]。与石墨烯能带结构类似(图1(c)),理论预言自由状态下的硅烯在能带K点具有狄拉克锥的特性^[18]。最近的研究报道了狄拉克锥能带性质在Ca元素插层的硅烯中有望观测到^[21]。

随着理论研究的深入,硅烯自身结构所具有的独特物理性质也逐渐被揭示出来。例如,硅烯的二维拓扑绝缘体特性^[22, 23]。硅原子之间的 sp^2-sp^3 混合杂化引起硅烯呈现翘曲褶皱,使得其电子自旋轨道耦合作用(1.55 meV)大大强于石墨烯,预计在18 K时可以观察到量子自旋霍尔效应^[22];相比之下,石墨烯则需要在极低温度下才能观测到这一效应,很难在实验中实现^[24]。另外,施加垂直于硅烯的电场对其物性进行调控,使晶格对称性发生改变,还可实现对其带隙的调控^[25]。

硅烯丰富的理论预言结果,特别是新奇物性,促使人们在实验上去获得硅烯。由于自然界中Si以 sp^3 杂化的共价键形成单质,通过机械解离块体硅来获得硅烯是无法实现的。迄今为止在固体表面外延生长硅烯是唯一的制备方法,虽然分子束外延方法比机械解离方法复杂,但利用这一半导体工艺有望进行大规模生产。2012年,多个研究工作报道了在Ag(111)表面生长硅烯,实空间

探测到的扫描隧道显微镜(STM)图像如图 1(d), (e)所示, 报道的硅烯具有 (4×4) , $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$, $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ 和 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 等多种不同超结构^[11, 15, 26-28]。Takamura 等人在 $ZrB_2(0001)$ 表面上也成功生长出硅烯^[29]。2013 年 Meng 等人成功地在 $Ir(111)$ 表面制备出硅烯(图 1(f))^[30]。由于 Ag, ZrB_2 和 Ir 与硅烯有较强耦合作用, 难以对硅烯本征性质进行表征。因此人们尝试在非金属衬底上制备硅烯, 目前已有报道在半导体 MoS_2 上生长出硅烯^[31], 但其均匀性及尺寸均不如在金属衬底上外延生长的硅烯。最近的理论计算表明, 在硅烯和金属表面间直接插入碱金属元素, 可降低基底对硅烯电子能带结构的影响, 从而恢复硅烯的本征能带结构^[32]。

硅元素是当今半导体工业及信息时代的基石, 基于硅元素的硅烯在未来信息器件中的应用格外引人注目。由于硅烯巨大的比表面积和不饱和键, 在空气中暴露三分钟就会被严重氧化^[33], 这增加了器件制备中的困难。2015 年 Akinwande 等人成功地制作出了硅烯场效应晶体管。他们巧妙地沉积 Al_2O_3 保护 $Ag(111)$ 薄膜上生长的硅烯, 并且采取一种称为封装—分层—转移的方法来制作硅烯场效应器件。拉曼信号检验表明, 经过封装的硅烯可在大气环境下能够较长时间保持本征性质, 其载流子迁移率可达 $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[34]。硅烯与当前的硅基半导体工业兼容, 对于半导体器件小型化接近物理尺寸极限面临的量子效应限制, 提供了可行的解决方案。针对硅烯器件更深入的研究具有重要的科学意义。

3 锗烯(单层二维锗, IV 族烯)

2011 年姚裕贵等人^[3, 22]通过理论计算分析指出, 二维起伏的锗烯比石墨烯和硅烯具有更大的自旋轨道耦合能隙(图 2(a)), 可实现量子自旋霍尔效应的观测, 有望成为未来信息器件的重要基础材料。硅烯被成功制备^[11-15]后, 锗元素构成的二维结构的制备成为研究热点。2014 年, 高鸿钧研究组 Li 等人^[17]在 $Pt(111)$ 上利用分子束外延生长方法制备出了单层起伏的锗烯, 锗烯为长程有序的

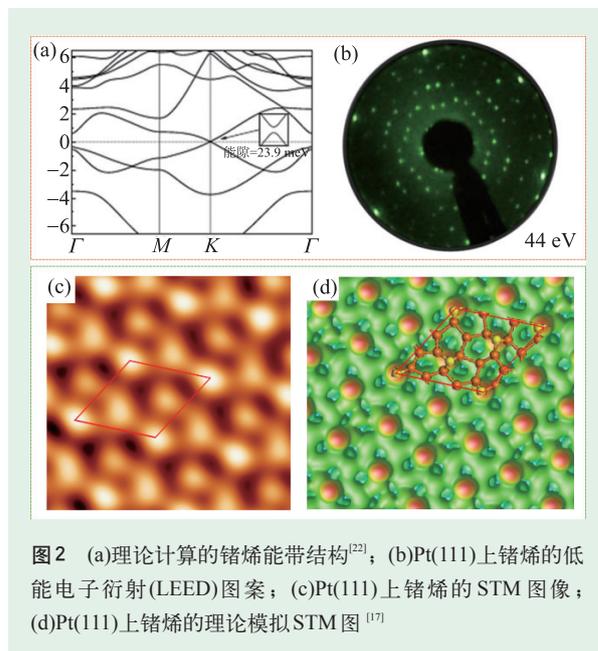


图 2 (a)理论计算的锗烯能带结构^[22]; (b) $Pt(111)$ 上锗烯的低能电子衍射(LEED)图案; (c) $Pt(111)$ 上锗烯的 STM 图像; (d) $Pt(111)$ 上锗烯的理论模拟 STM 图^[17]

单晶结构(图 2(b))。由锗元素构成的二维蜂窝状结构的成功制备, 在实验上证明了单层起伏的锗蜂窝状结构确实可以稳定存在(图 2(c)), 结合第一性原理计算分析, 揭示了近邻 Ge 原子间的电子态局域化分布, 维持了二维锗烯的连续性(图 2(d)), 即 Ge 原子以共价键结合而形成大面积的二维蜂窝状原子晶体。随后 Davila^[16]和 Derivaz^[35]等人分别在 $Au(111)$ 和 $Al(111)$ 表面上也实现了单层起伏锗烯的制备。

与硅烯类似, 锗烯也具有优秀的拓扑性质, 根据 Ye^[36]和姚裕贵等人^[3, 22]的理论计算结果, 二维起伏的锗烯具有极高的电荷迁移率, 而结构起伏带来的自旋轨道耦合作用打开的能隙高达 24 meV, 加上其具有的拓扑性质, 甚至可能在室温下观测到量子自旋霍尔效应。通过外加电场调制能隙还可以实现拓扑相变和螺旋零能态模式^[37]。不仅如此, 锗烯具有的近似 s 波超导体性质有可能使其形成一种具有马约拉纳费米子的拓扑超导体^[38]。这些性质为锗烯提供了在自旋电子学和量子计算等领域诱人的应用前景。

目前, 锗元素被用于场效应三极管的沟槽增强层, 锗烯对未来 5 nm 代技术新工艺的发展、器件速度的提高、能耗的降低等方面都具有重要意义。

4 锡烯(单层二维锡, IV 族烯)

随着IV族元素二维晶体材料硅烯和锗烯相继被制备出来,位于同一族的锡元素构成的二维晶体结构(锡烯, stanene)也备受关注。2013年张首晟等人^[39]理论预言,锡烯具有优越的物理特性,是一种大能隙二维拓扑绝缘体,有可能在室温下实现无损耗的电子输运,因此在未来电子学器件方面具有重要的潜在应用,通过对锡烯的调控,还可能实现拓扑超导态、热电效应、室温下的反常量子霍尔效应等新奇特性。这些优异的性质激励着科学家探索这种新型二维材料的生长。

2015年,上海交通大学贾金锋等人利用分子束外延(MBE)方法在Bi₂Te₃(111)衬底上制备出了Sn元素构成的原子层厚度薄膜,并通过STM和ARPES确认该薄膜的原子结构及电子能带结构^[40]。该薄膜由两个不在同一原子平面的Sn亚原子层构成,面内存在起伏(图3)。由于Bi₂Te₃衬底的作

用,锡烯的拓扑性质没有被观测到。张首晟等进一步研究了影响锡烯性质的可能因素^[41]。

5 硼烯(单层二维硼, III 族烯)

硼元素是在元素周期表中的III族元素,也是碳元素的近邻元素,促使人们寻找硼的二维晶体——硼烯(borophene)。三价硼原子的外层电子结构为2s²2p¹,相比碳原子中典型的sp²或sp³杂化,由于缺少电子,硼原子之间有着复杂的成键机制^[42, 43]。理论研究表明,两中心和三中心的B—B键可以形成,使得块状硼有多达16种同素异形体^[44-46]。

1997年, Boustani 等人^[47]通过理论计算指出,可能存在准平面结构的硼原子簇,提出了B₇(含7个硼原子的硼原子簇)构建褶皱的二维硼原子层(图4(a))和硼纳米管。相比于褶皱三角网格构建的二维硼原子层, Tang 等人^[48-50]根据理论计算结果预言六方孔和三角网格混合的片状(sheet)二维

硼原子层构型(图4(b)),这种构型具有更大的结合能。在片状二维硼原子层构型的基础上, Wu 等人^[51]进一步通过理论计算提出了多种形式的二维硼原子层。

类似于碳元素可形成多种纳米结构,对于硼元素,实验上已经合成硼纳米线^[52]、硼纳米带^[53]、单壁硼纳米管^[54]、多壁硼纳米管^[55]、B₄₀富勒烯^[56]等。类似于硅和锗,硼的块体也不是层状结构,所以不能通过机械剥离方法得到二维硼原子层。实验中人们通过化学气相沉积、分子束外延生长方法来获得二维硼原子层。Xu 等人^[57]利用乙硼烷在0.5 Pa, 950 °C条件下得到10 nm厚的单晶硼纳米薄片。这种薄片展现了较好的场发

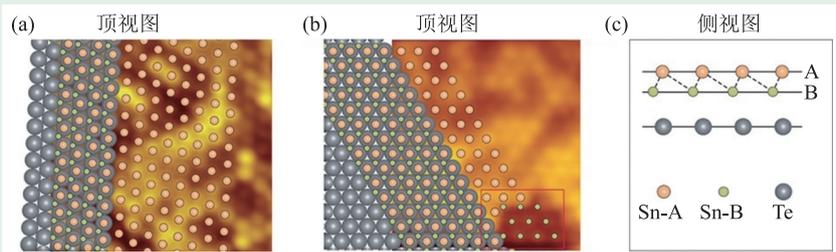


图3 (a)顶层Sn原子排布及STM图; (b)顶层(A层)及次顶层(B层)Sn原子排布及STM图; (c)Sn原子排布侧视图(A层为顶层, B层为次顶层)^[40]

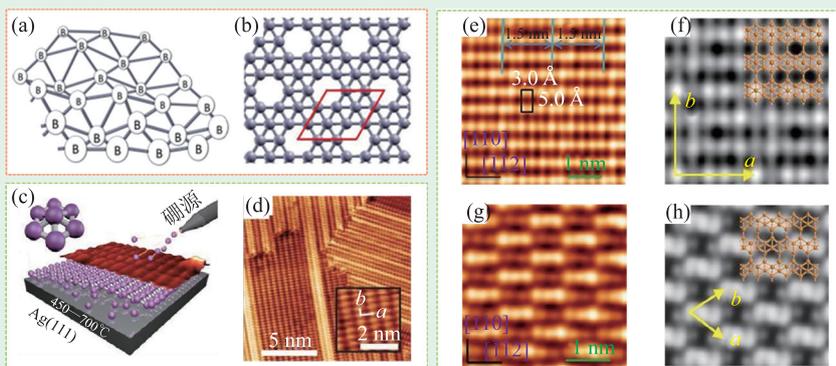


图4 (a)理论计算的B₇硼原子簇构建的褶皱的二维硼原子层示意图; (b)多孔片状(sheet)硼烯的理论构型^[48]; (c)B₇硼原子簇及Ag(111)衬底上生长硼烯示意图; (d)条纹相硼烯STM图像^[61]; (e)S1相硼烯的STM图像; (f)S1相硼烯结构示意图及模拟STM图像; (g)S2相硼烯的STM图像; (h)S2相硼烯结构示意图及模拟STM图像^[62]

射性能和热稳定性。Amsler 等人^[58]研究硼原子在 B(111) 上的表面重构时发现, 准平面的二维硼原子层可能存在。但考虑到二维硼原子层和衬底间强的相互作用, 很难将其从块状硼衬底剥离下来。Liu 等人^[59]通过第一性原理计算指出在金属衬底上合成二维硼原子层的可能性, 提出 Au(111) 和 Ag(111) 表面是比较好的衬底。关于更多硼元素二维结构形式的研究可参看 Li 等人的文章^[60]。

最近, Guisinger 等人^[61]在超高真空条件下, 利用纯度为 99.9999% 的硼在 Ag(111) 衬底上外延生长出单原子层厚的硼烯(图 4(c)), 获得了两种硼烯相, 分别称为条纹相(striped phase)(图 4(d))和均匀相(homogeneous phase)。他们根据计算的能带结构提出, 孤立的硼烯沿着条纹的方向表现出金属性质, 而沿着平面外褶皱方向具有带隙。因而, 硼烯是一个高度各向异性的二维材料, 沿着条纹的方向导电。他们还提出褶皱的硼烯结构具有各向异性的力学性能, 由于硼原子间强的相互作用使得平面外褶皱方向的杨氏模量达到 398 GPa·nm, 高于石墨烯的杨氏模量 340 Gpa·nm。硼烯表现为各项异性金属性质及高的机械强度, 作为二维材料家族的补充, 将在相关应用中发挥其独特的作用。

在同一时期, 吴克辉等人^[62]也在超高真空条件下, 利用纯度为 99.9999% 的硼在 Ag(111) 衬底上外延生长出单原子层厚的硼烯。实验中观测到两种硼烯相, 称为 S1 和 S2, 对应于理论预言的片状二维硼原子层中的构型^[51, 63]。实验结果还表明, 当硼覆盖度接近一层时, 三维的硼原子簇开始形成, 表明硼—银相互作用在单层硼烯生长过程中起着重要的作用。

最近的理论计算结果表明, 二维硼原子层可以作为锂离子电池的阳极材料^[64]; 通过金属阴离子修饰, 二维硼原子层有望成为

储氢材料^[65]; 吸附锂原子的二维硼原子层有望成为电子器件中的电极材料^[66]。目前关于硼烯的很多工作还是基于理论计算的, 需要从实验上检验这些想法的可行性。

6 磷烯(单层二维磷, V 族烯)

在元素周期表中, 磷元素是 V 族元素, 也是碳元素右下角的近邻元素, 原子结构上的相似性启发人们寻找磷的二维晶体——磷烯(phosphorene)。黑磷块体作为磷元素最稳定的同素异形体, 在 1914 年就被制备出来^[67], 它具有层状结构。2014 年初, 张远波和叶培德等人^[68, 69]分别利用胶带剥离黑磷薄片, 得到层状薄片, 10 nm 厚的薄片场效应器件迁移率可达到 $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (图 5(a))。不同于石墨中碳原子以 sp^2 杂化成键, 磷原子有 5 个价电子, 与近邻的 3 个磷原子以 sp^3 杂化成键, 这就决定了磷烯的二维平面具有不同于硅烯、锗烯的各向异性的褶皱起伏(图 5(b)), 一般将平行于原子起伏的方向称为锯齿型(zigzag), 垂直于原子起伏的方向称为扶手椅型(armchair)。另外, 磷烯中孤对电子提供空轨道使得其容易吸附其他分子, 甚至被氧化, 因此在空气中稳定性不好。

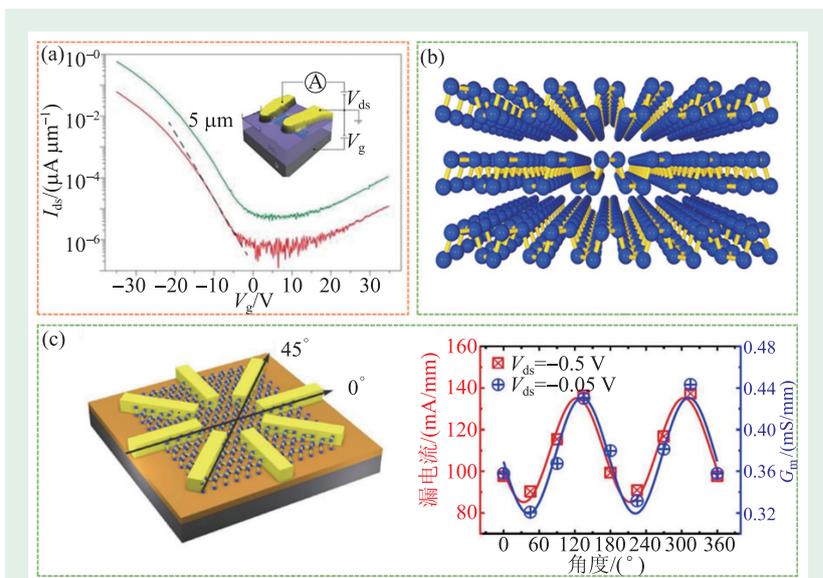


图 5 (a)黑磷薄片制备的场效应晶体管及其输运性质^[69]; (b)黑磷的层状结构示意图; (c)磷烯的各向异性电学和力学性质^[68]

黑磷块体具有0.3 eV的直接带隙,随着层数的减少,不同方法得到磷烯的能隙有所差异^[70]。单层磷烯理论计算的光谱带隙为1.5 eV^[71, 72],与光谱实验测量值一致。通过控制磷烯层数可实现带隙的调控,使得磷烯器件的应用具有明显的优势。此外,有报道指出,在黑磷中掺入As元素可以调控能隙到0.15 eV^[73],单层磷烯局部氧化可以得到4.3 eV的能隙^[71]。从二维材料整体来看,石墨烯是零带隙,过渡金属硫族化合物具有大于1.0 eV较宽禁带^[74],磷烯可填补近红外到可见光的宽波段。最近的研究发现,薄层黑磷和h-BN衬底的界面存在由外加电场诱导产生的二维高迁移率电子气^[75]。目前基于磷烯的场效应晶体管^[76]、光电子器件^[77]方面的研究结果已有报道。

在磷烯中,磷原子以 sp^3 杂化成键构成的原子起伏形成zigzag和armchair两个各向异性的方向,在这两个方向上电子特性相差很大,这一性质使得磷烯在电子学^[77, 78]、光学^[79]、力学^[80]、热电^[81]上有可能诞生新型器件(图5(c))。热电器件需要良好的电导率和很差的热导率,磷烯的各向异性使得其在armchair方向具备这一特性。热电效应的品质因子(ZT)为2.5就可达到商用化要求^[81],磷烯能否达到这一要求还需要实验验证。

对于磷烯的制备方法,目前也有较多的报道。磷烯和石墨烯类似,可通过胶带法获得少数层或者单层结构。另外,通过脉冲激光沉积方法也可获得磷烯^[82],其质量还有待提高。溶液中解离^[70, 72]和等离子体辅助减薄^[83]的制备方法也可获得磷烯薄层。磷烯面临的挑战是,在空气中不稳定,我们期待通过包裹封装^[83]、钝化改性^[73]等提高稳定性的方法来得到更好的结果。

总的来说,不同于石墨烯和其他IV族元素构型的单元素二维晶体,磷烯具有带隙优势,目前在材料的制备和稳定性方面还存在挑战,限制其在器件研究方面的进展。

7 锑烯(单层二维锑,V族烯)

元素周期表中V族元素构成的层状材料,例

如黑磷具有带隙可调,以及较高的载流子迁移率等特性。然而,在大气环境条件下,黑磷是不稳定的,使得基于黑磷的器件适用性是有限的。V族元素锑(Sb)构成的单层锑烯(antimonene),除了具有黑磷的优势,可能具有更好的稳定性,最近引起了人们的兴趣。例如,理论预测锑烯的带隙随层厚变化,而且锑烯具有相当大的载流子迁移率;特别对于单层锑烯,它被预言有一个宽的2.28电子伏特带隙^[84],在相关电子器件和光电子器件领域有广泛的应用前景。近两年,人们对少数层厚度(几个纳米到几十个纳米厚度)的锑烯进行了相关的研究^[85-87]。然而,高质量的单层锑烯生长存在挑战。

2016年,高鸿钧研究组Wu等人^[88]利用分子束外延生长方法成功制备出了单层锑烯。他们在过渡金属二硫属族化合物(TMD)二碲化钯($PdTe_2$)晶体衬底上首次获得了高质量蜂窝状单层锑烯(图6(a), (b), (c)),单层锑烯和基板之间只有微弱的范德瓦尔斯相互作用。此外,空气暴露试验表明,单层锑烯在空气中具有惊人的化学稳定性(图6(d), (e), (f))。单层锑烯作为二维电子学器件,具有宽带隙、高迁移率、化学稳定性高的特点,有望成为未来电子学及相关器件的理想候选,在未来信息电子学及半导体器件开发研究方面具有很大的前景。此外,该项工作直接利用TMD二维材料作为衬底直接外延生长单层锑烯二维材料,这样的生长模式可原位制备锑烯异质结,有望进一步促进二维材料异质结器件的研究。

8 铅烯(单层二维铅,过渡元素烯)

石墨烯的优异性能激发人们关注其他新型二维蜂窝状材料。上面提到的硅烯、锗烯、硼烯、锡烯等就是其中的例子。然而,这些单层二维蜂窝状材料都是由只含有s和p电子的元素构成的,自旋轨道耦合不强,在自旋电子学方面有局限性,虽然d电子元素具有强的自旋轨道耦合强度,但过渡金属元素构成的二维蜂窝状结构鲜有

报道。高鸿钧研究组Li等人^[89]突破蜂窝状二维结构由p区元素(例如碳、硅、锗)构成的现状,首次获得了过渡金属元素(铈)的单层平面蜂窝状结构(图7(a))。实验结果表明,铈原子在基底上形成了自己的二维蜂窝状结构(图7(b), (c)),并且最近邻铈原子的间距与体状铈内部的原子间距极其接近,之间为共价键性质。这类由d区元素构成的二维晶体材料,其几何和键结构与石墨烯类似,被称为d电子烯或者金属烯。这种d电子金属元素构成的二维蜂窝状结构具有更强的自旋轨道耦合,为研究二维体系中新的量子现象和电子行为提供了全新的材料基础。铈也是当今半导体科学和技术中最重要的元素之一,制备出铈元素构成的类石墨烯结构具有重要科学和技术意义。

9 结语

尽管在单一元素构成的二维原子晶体材料领域,特别在材料的制备方面,已经取得了许多重要进展,但在探究其拓扑、超导性质,调制缺陷、能带,理解基底的作用等方面仍大有作为,有望发现新的奇异性能,将对整个凝聚态物质科学的发展和未来信息器件的构建产生巨大影响。当前二维单质原子晶体材料研究的主要目标包括:寻找实现超高质量样品的可控制备工艺,更深入认识其基本物理特性及获得本征物性,探索相关领域的应用。在理论、合成、表征及器件等方面取得突破,无疑会极大地推动基于二维原子

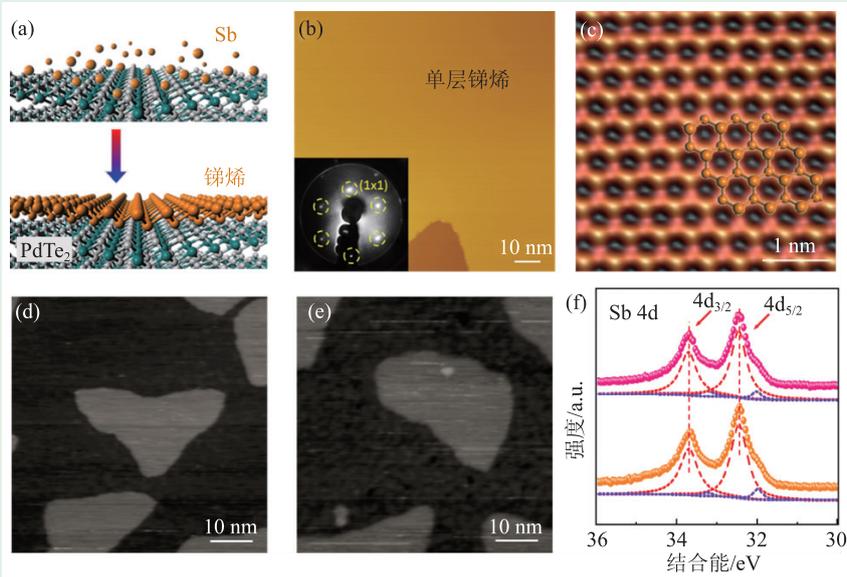


图6 (a)二碲化钨(PdTe_2)晶体上锑烯生长过程及结构示意图;(b)和(c)为单层锑烯的大面积及原子分辨STM图像;(d)和(e)为样品暴露空气前后的STM图像,表明暴露空气后,锑烯的表面依旧平整;(f)样品暴露空气前后的X射线光电子能谱实验(XPS)测量数据,表明Sb元素没有被氧化的痕迹,具有强的化学稳定性^[88]

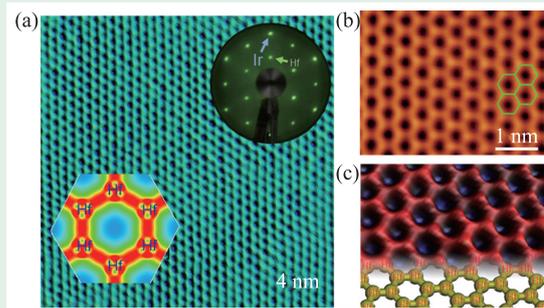


图7 (a)Ir(111)表面上铈烯的STM图像, LEED图案以及电荷分布图;(b)Ir(111)上铈烯的单原子分辨的STM图像;(c)铈烯原子晶格的三维示意图^[89]

晶体材料的科技进步。在二维原子晶体材料领域,中国科学家的研究工作在国际上已形成特色和优势,在国家有关部门和科学家们的共同持续努力下,我国在这个重要国际前沿科学研究领域有望达到国际领先地位。

致谢 感谢课题组成员周璋、吴良妹、邵岩和武旭在本文撰写中给予的支持和帮助。

参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S. *Nature Mater.*, 2007, 6: 183
- [2] Novoselov K S. *Rev. Mod. Phys.*, 2011, 83: 837
- [3] Dai B Y, Fu L, Zou Z Y *et al.* *Nat. Commun.*, 2011, 2: 6
- [4] Ju L *et al.* *Nature Nanotechnol.*, 2014, 9: 348
- [5] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L *et al.* *Nature*, 2012, 490: 192
- [6] Mu R, Fu Q, Jin L *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51: 4856
- [7] Wu Z S, Feng X L, Cheng H M. *Natl. Sci. Rev.*, 2014, 1(2): 277
- [8] Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G *et al.* *Nature Nanotechnol.*, 2014, 9: 768
- [9] Geim A K, Grigorieva I V. *Nature*, 2013, 499: 419
- [10] Xu M, Liang T, Shi M *et al.* *Chemical Reviews*, 2013, 113: 3766
- [11] Chiappe D, Grazianetti C, Tallarida G *et al.* *Adv. Mater.*, 2012, 24: 5088
- [12] Feng B, Ding Z, Meng S *et al.* *Nano Lett.*, 2012, 12: 3507
- [13] Jamgotchian H, Colignon Y, Hamzaoui N *et al.* *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, 24: 172001
- [14] Lin C L, Arafune R, Kawahara K *et al.* *Appl. Phys. Express*, 2012, 5: 045802
- [15] Vogt P, De Padova P, Quaresima C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 155501
- [16] Dávila M, Xian L, Cahangirov S *et al.* *New J. Phys.*, 2014, 16: 095002
- [17] Li L, Lu S Z, Pan J *et al.* *Adv. Mater.*, 2014, 26: 4820
- [18] Takeda K, Shiraiishi K. *Phys. Rev. B*, 1994, 50: 14916
- [19] Guzmán-Verri G G, Lew Yan Voon L C. *Phys. Rev. B*, 2007, 76: 075131
- [20] Yukiko Y T, Rainer F. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2014, 15: 064404
- [21] Noguchi E, Sugawara K, Yaokawa R *et al.* *Adv. Mater.*, 2015, 27: 856
- [22] Liu C C, Feng W, Yao Y. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107: 076802
- [23] Ezawa M. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109: 055502
- [24] Kane C L, Mele E J. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95: 226801
- [25] Drummond N D, Zólyomi V, Fal'ko V I. *Phys. Rev. B*, 2012, 85: 075423
- [26] Chun-Liang L, Ryuichi A, Kazuaki K *et al.* *Appl. Phys. Express*, 2012, 5: 045802
- [27] Jamgotchian H, Colignon Y, Hamzaoui N *et al.* *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, 24: 172001
- [28] Feng B, Ding Z, Meng S *et al.* *Nano Lett.*, 2012, 12: 3507
- [29] Fleurence A, Friedlein R, Ozaki T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 245501
- [30] Meng L *et al.* *Nano Lett.*, 2013, 13: 685
- [31] Chiappe D, Scalise E, Cinquanta E *et al.* *Adv. Mater.*, 2014, 26: 2096
- [32] Quhe R G, Yuan Y K, Zheng J X *et al.* *Sci. Rep-Uk*, 2014, 4: 5476
- [33] Molle A, Grazianetti C, Chiappe D *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23: 4340
- [34] Tao L, Cinquanta E, Chiappe D *et al.* *Nature Nanotechnol.*, 2015, 10: 227
- [35] Derivaz M, Dentel D, Stephan R *et al.* *Nano Lett.*, 2015, 15: 2510
- [36] Ye X S, Shao Z G, Zhao H *et al.* *RSC Adv.*, 2014, 4: 21216
- [37] Ezawa M. *New J. Phys.*, 2012, 14: 033003
- [38] Ezawa M. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2015, 28: 1249
- [39] Xu Y, Yan B, Zhang H J *et al.* *Physical Review Letters*, 2013, 111: 136804
- [40] Zhu F F, Chen W J, Xu Y *et al.* *Nature Materials*, 2015, 14: 1020
- [41] Xu Y, Tang P, Zhang S C. *Physical Review B*, 2015, 92: 081112
- [42] Fujimori M, Nakata T, Nakayama T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82: 4452
- [43] Olson J K, Boldyrev A I. *Chem. Phys. Lett.*, 2012, 523: 83
- [44] Ogitsu T, Schwegler E, Galli G. *Chem. Rev.*, 2013, 113: 3425
- [45] Douglas B, Ho S M. *Structure and Chemistry of Crystalline Solids*. Berlin: Springer Science & Business Media, 2007
- [46] Oganov A R *et al.* *Nature*, 2009, 457: 863
- [47] Boustani I. *Phys. Rev. B*, 1997, 55: 16426
- [48] Tang H, Ismail-Beigi S. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99: 115501
- [49] Tang H, Ismail-Beigi S. *Phys. Rev. B*, 2009, 80: 134113
- [50] Tang H, Ismail-Beigi S. *Phys. Rev. B*, 2010, 82: 115412
- [51] Wu X, Dai J, Zhao Y *et al.* *ACS nano*, 2012, 6: 7443
- [52] Xu T T, Nicholls A W, Ruoff R S. *Nano*, 2006, 1: 55
- [53] Kirihara K, Wang Z, Kawaguchi K *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86: 2101
- [54] Ciuparu D, Klie R F, Zhu Y *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 3967
- [55] Liu F, Shen C, Su Z *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 2197
- [56] Zhai H J *et al.* *Nature Chem.*, 2014, 6: 727
- [57] Xu J, Chang Y, Gan L *et al.* *Adv. Sci.*, 2015, 2: 1500023
- [58] Amsler M, Botti S, Marques M A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 111: 136101
- [59] Liu Y, Penev E S, Yakobson B I. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2013, 52: 3156
- [60] Li X B, Xie S Y, Zheng H *et al.* *Nanoscale*, 2015, 7: 18863
- [61] Mannix A J *et al.* *Science*, 2015, 350: 1513
- [62] Feng B J *et al.* *Nature Chem.*, 2016, 8: 564
- [63] Ozdogan C, Mukhopadhyay S, Hayami W *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 4362
- [64] Banerjee S, Periyasamy G, Pati S K *et al.* *J. Mater. Chem. A*,

- 2014, 2: 3856
- [65] Wang J, Zhao H Y, Liu Y. *Chem. Phys. Chem.*, 2014, 15: 3453
- [66] Zheng B, Yu H T, Xie Y *et al.* *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2014, 6: 19690
- [67] Bridgman P W. *Journal of the American Chemical Society*, 1914, 36: 1344
- [68] Liu H, Neal A T, Zhu Z *et al.* *ACS Nano*, 2014, 8: 4033
- [69] Li L K, Yu Y J, Ye G J *et al.* *Nature Nanotechnol.*, 2014, 9: 372
- [70] Woomeer A H, Farnsworth T W, Hu J *et al.* *ACS Nano*, 2015, 9: 8869
- [71] Tran V, Soklaski R, Liang Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2014, 89: 235319
- [72] Qiao J *et al.* *Nat. Commun.*, 2014, 5: 4475
- [73] Liu B *et al.* *Adv. Mater.*, 2015, 27: 4423
- [74] Castellanos-Gomez A. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6: 4873
- [75] Li L *et al.* *Nat. Nano*, 2015, 10: 608
- [76] Das S, Demarteau M, Roelofs A. *ACS Nano*, 2014, 8: 11730
- [77] Xia F, Wang H, Jia Y. *Nat. Commun.*, 2014, 5: 4458
- [78] Kim J *et al.* *Science*, 2015, 349: 723
- [79] Mao N *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138: 300
- [80] Wang Z, Feng P X L. *2D Materials*, 2015, 2: 021001
- [81] Fei R, Faghaninia A, Soklaski R *et al.* *Nano Letters*, 2014, 14: 6393
- [82] Yang Z, Hao J, Yuan S *et al.* *Advanced Materials*, 2015, 27: 3748
- [83] Lu W *et al.* *Nano Res.*, 2014, 7: 853
- [84] Zhang S, Yan Z, Li Y *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 3112
- [85] Ares P, Aguilar-Galindo F, Rodriguez-San-Miguel D *et al.* *Adv. Mater.*, 2016, 28: 6332
- [86] Huo C *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, DOI:10.1021/jacs.6b08698
- [87] Ji J *et al.* *Nat. Commun.*, 2016, 7: 13352
- [88] Wu X *et al.* *Advanced Materials*, 2017, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201605407>
- [89] Li L F, Wang Y L, Xie S Y *et al.* *Nano Lett.*, 2013, 13: 4671

揭示黄金的秘密

黄金光亮的颜色是不寻常的强相对论效应产生的。这种效应也使金的电子性质的理论计算变得复杂。研究这种贵金属的理论家们奋斗了几十年试图解决他们的预计与实验观测之间的分歧。一项新的工作计入了5个电子之间的5级相互作用，以前所未有的精度计算了电子关联的贡献，解决了这一问题。

计算一个原子的电子性质绝非易事，特别是对重原子，其强库仑势意味着电子的相对论能量不可忽略。在金原子的情况，相对论效应使得6s和5d轨道



物理新闻和动态

之间的间隙小于预期值，这就是为什么金吸收蓝色光而反射淡黄色光的原因。但是金的其他方面的问题解释起来更困难。金的电离能（从金的原子中移开一个电子所需的能量）和电子亲和势（向金原子上加一个电子所需的能量）的计算一直低估了实验值达几十毫电子伏。

新西兰Massey大学的Peter Schwerdtfeger及其同事对金进行了精确的计算。他们的模型中计入了相对论效应以及电子关联和量子电动力学效应。电子关联包括多电子原子中所有的电子—电子相互作用。以前的研究处理过金原子中79个电子之间的关联，但是一般只做到3个电子之间的3级相互作用。Schwerdtfeger的团队将计算扩展到4级和5级相互作用，从而将电离能和电子亲和势的计算值与实验值的差别减小到几个毫电子伏，比以前的结果改进了10倍。所用的方法可用于更重的元素。

(周书华 编译自 Michael Schirber. *Physics*, January 10, 2017)