

二维材料外延生长的原子尺度机理： 特性与共性^{*,1)}

崔萍 张振宇[†]

(中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家实验室 国际功能材料量子设计中心
量子信息与量子科技前沿协同创新中心 合肥 230026)

2016-11-04 收到

[†] email: zhangzy@ustc.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20170403

Atomistic mechanisms of epitaxial growth of two-dimensional materials: uniqueness and commonality

CUI Ping ZHANG Zhen-Yu[†]

(International Center for Quantum Design of Functional Materials (ICQD), Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, and Synergetic Innovation Center of Quantum Information and Quantum Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

摘要 自首次从石墨中剥离出石墨烯以来, 只有原子级厚度的层状(或二维)材料因其丰富奇特的物性占据着当今凝聚态物理和材料科学的中心舞台。不断扩大的二维材料家族, 包括石墨烯、硅烯、磷烯、硼烯、六方氮化硼、过渡金属二硫族化合物、甚至强拓扑绝缘体等, 不仅每个成员有其鲜明的个性, 如独特的物性与制备方法, 而且整个大家族又有其共性, 如单层材料与衬底之间、层与层之间几乎都是依赖弱的范德瓦尔斯力耦合在一起。对任一个二维家族成员的深层理解, 都可能对真正走进这一大家族有普适性价值。文章首先介绍范德瓦尔斯层状材料非平衡外延生长中常常遇到的主要原子过程和相应的形貌演化; 进一步讨论范德瓦尔斯相互作用在二维材料横向或垂直堆叠的异质结中的重要性。在原子尺度的生长机理之外, 也围绕二维材料的物性优化与功能化简要介绍一些最新进展, 具体例子覆盖光学、电学、自旋电子学、催化等领域。

关键词 二维层状材料, 外延生长, 范德瓦尔斯力, 异质结, 物性优化

Abstract Since the first isolation of graphene from graphite by mechanical exfoliation, atomically-thin or layered materials have been occupying the central stage of today's condensed matter physics and materials sciences because of their rich and exotic properties in two dimensions (2D). Many members of the ever-expanding 2D materials family, such as graphene, silicene, phosphorene, borophene, hexagonal boron nitride, transition metal dichalcogenides, and even the strong topological insulators, share the distinct commonality of possessing relatively weak van der Waals (vdW) interlayer coupling, whereas each member may invoke its own fabrication approaches, and is characterized by its unique properties. In this review, we first discuss the major atomistic processes and related morphological evolution in the nonequilibrium epitaxial growth of vdW layered materials. Representative systems covered include the vdW epitaxy of both monolayered 2D systems and their lateral or vertical heterostructures, emphasizing the vital importance of the vdW interactions in these systems. We also briefly highlight some of the recent

* 国家自然科学基金(批准号: 61434002, 11634011, 11374273)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2014CB921103)资助项目

1) 本文是作者在 *WIREs*(DOI: 10.1002/wcms.1300)一文的基础上精简修订而成。

advances in the property optimization and functionalization of 2D materials, using examples from the fields of optics, electronics, spintronics, and catalysis.

Keywords two-dimensional layered materials, epitaxial growth, van der Waals interaction, heterostructure, property optimization

1 引言

石墨烯是一种单原子层的二维碳晶体, 2004年首次通过机械方法从石墨中剥离出来^[1], 并从此成为凝聚态物理和交叉科学领域的重要平台。石墨烯具有独特的电学和输运性质^[2], 为开发后硅电子技术提供了广阔前景。这种技术需求与驱动导致围绕实现大规模生产高质量、大面积单晶石墨烯的大量研究, 包括在适当的衬底上发展各种外延生长技术^[3-5]。同时, 石墨烯所展现的前所未有的源于二维几何结构的各种性质也激发了对其他二维层状材料的广泛研究, 包括硅烯^[6, 7]、磷烯^[8, 9]、硼烯^[10]、六方氮化硼(*h*-BN)^[11]、过渡金属二硫族化合物(TMD)^[12]以及强拓扑绝缘体^[13, 14]等。一方面, 快速扩展的二维层状材料家族的每一个成员都有其鲜明的个性(不同的组成元素、原子结构、生长衬底以及独特的外延生长机理等), 不同成员之间的结合更显特色; 另一方面, 整个大家族又有其共性, 比如单层材料与衬底之间、层与层之间几乎都是以弱的范德瓦尔斯(vdW)力耦合到一起^[15]。对任一个成员的深层理解, 都可能对真正走进这一大家族有普适性价值。

范德瓦尔斯力尽管较弱, 但在自然界中普遍存在^[16], 人们开始逐渐认识到其在晶体衬底上纳米结构的非平衡生长中的重要性。一个引人注目的例子是, 一维分子线在半导体表面上的自组装^[17], 首次证明相邻的吸附分子通过 vdW 吸引力紧密排列, 进而形成线性有序结构^[18]。平面芳香族分子与金属衬底之间的 vdW 相互作用在低维纳米结构的生长中也发挥着重要作用^[19]。类似地, vdW 相互作用对二维层状材料(例如石墨烯和 *h*-BN)的外延生长也至关重要。vdW 外延生长的一个显著优点是, 弱的层间相互作用(没有特定的化学键形成)避免了常规外延生长中常遇到的晶格失配问

题。此外, 这种弱 vdW 层间耦合还可以将不同的二维材料简单地堆叠形成 vdW 异质结, 开启了新型功能材料设计的一个重要方向^[15]。近年来, 第一性原理计算的改进和发展可以在某种程度上定量分析材料外延生长中的 vdW 效应^[20, 21], 尽管各种计算方法的精准度仍然是一个问题, 但引入这种相互作用为衬底上的分子吸附和低维纳米结构的生长提供了更准确的描述。

二维层状材料的成功制备使其在光学、电学、自旋电子学和光伏等领域的器件应用成为可能, 进而引起人们的广泛关注。二维材料在高性能器件的实际设计中得以应用的前提是了解和优化其基本物性, 如电子结构、磁性、光学响应、激子效应和催化性质等。文章首先集中介绍石墨烯和其他新兴二维层状材料 vdW 外延生长中常见的原子尺度机理, 然后通过几个实例介绍二维材料的物性优化和功能性的一些进展。

2 石墨烯生长

2.1 碳二聚体的成核

大面积、高质量石墨烯样品已经在不同金属或半导体衬底上利用外延生长成功制备^[3-5, 22]。石墨烯外延生长通常基于以下方法: 碳气相沉积, 烃化学气相沉积(CVD)和块体金属衬底的碳偏析。无论采用哪种方法, 石墨烯的生长都需要经过碳团簇成核的过程。实验上观察到衬底表面的台阶边缘处优先成核, 例如在铌(111)和钨(0001)台阶表面, 碳在台阶的下边缘开始成核^[22]。事实上, 在早期碳纳米管生长研究中就已经报道了在台阶或者有缺陷的镍(111)面观察到类似的台阶边缘成核现象, 并可通过单一的碳吸附原子(碳单体)与台阶边缘的结合较强来解释^[23]。生长初始阶段

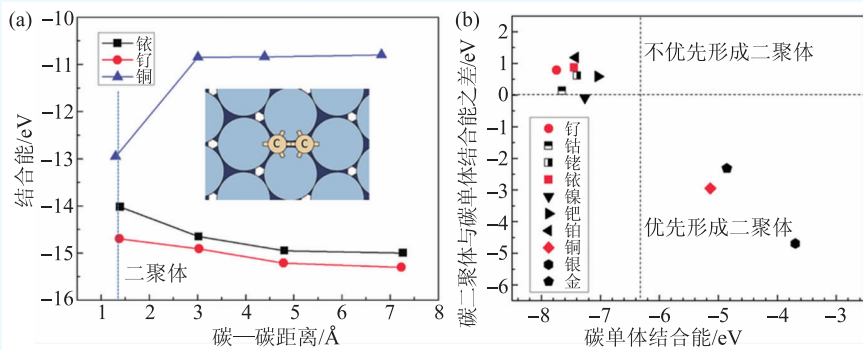


图1 (a)碳二聚体在不同金属表面上的结合能与碳—碳距离之间的关系(插图显示紧密堆积的金属表面上碳二聚体的俯视图); (b)过渡金属表面上形成碳二聚体的相对能量比较^[24]

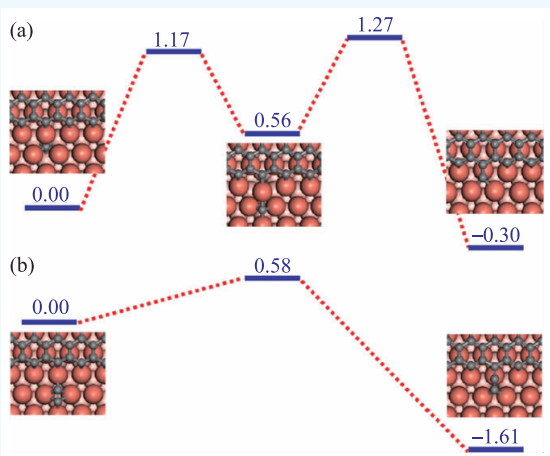


图2 在铜(111)衬底上石墨烯锯齿型边缘的贴附能垒比较 (a)碳单体; (b)碳二聚体^[26]

的碳成核对决定外延生长石墨烯的整体质量和尺寸起决定性作用。为了获得尺寸大且均匀的石墨烯样品，理解不同金属表面上的成核行为和机理是不可或缺的。尤其值得指出的是，如果石墨烯岛可以在整个衬底平台上成核，而不仅仅在台阶边缘成核，将更有利于快速、大量制备石墨烯。

以几种代表性的台阶金属衬底表面(铱(111)，钌(0001)和铜(111))为例，理论研究提出了石墨烯外延生长中碳成核的衬底依赖机理，该机理超出了以前被人们所认可的碳单体图像^[24]。单个碳原子在铱(111)和钌(0001)表面台阶处的吸附不是最稳定的构型，这表明以前的单体图像不足以解释台阶边缘优先成核的实验观察。然而，在衬底台阶的下边缘可以优先形成碳二聚体。此外，在铱(111)和钌(0001)平台上碳单体之间是排斥作

用，而在铜(111)平台上表现为吸引作用，进而导致在整个铜(111)表面上碳二聚体“遍地开花”地成核，有利于大面积生长石墨烯(图1(a))。这种对比鲜明的碳二聚体成核行为主要是因为碳—碳成键和碳—衬底成键之间的微妙竞争：碳—衬底相互作用越弱，碳二聚体越容易形

成。这一普适原理可以预测不同金属衬底上石墨烯生长初始阶段的成核，如图1(b)所示。此外，单个碳吸附原子在铜(111)上优先占据表面下的位置，而碳二聚体更倾向于占据表面上的位置。

2.2 扩散与生长

以上碳二聚体成核的图像，加之碳二聚体的快速扩散，表明在石墨烯外延生长中需要考虑其整体效应。前期的实验研究显示钌(0001)或铱(111)上石墨烯生长是由碳原子的贴附控制(也称为反应控制)^[22]，而在铜(111)上石墨烯生长以碳二聚体为主，是扩散控制^[25]，即在铜(111)上碳二聚体的扩散决定了石墨烯的生长速率。第一性原理研究表明，碳二聚体在铜(111)上的扩散比碳原子扩散到铜块体内以及碳二聚体的解离快得多^[24]。这种扩散控制的石墨烯生长是铜(111)上的独特特征，有利于石墨烯生长^[25, 26]。此外，在铜(111)和铜(100)衬底上，碳二聚体不仅都比碳单体扩散快，并且出乎意料地更容易贴附到石墨烯岛的边缘(图2)，因此在铜衬底上碳二聚体是石墨烯生长的主要碳供给单元^[26]。动力学分析进一步揭示，在铜(111)表面二聚体的扩散能垒与贴附能垒相当，而在铜(100)表面贴附能垒远大于扩散能垒，导致石墨烯生长行为分别表现为扩散控制和贴附控制的特征。通过碳二聚体在石墨烯岛边缘扩散行为的研究，揭示了不同铜衬底上石墨烯岛的形貌都可以发生分维型到密集型形态的转变，并预测了两种形态相变的转变温度。

2.3 晶界

晶界是指多晶材料中两个不同取向的晶粒之间的界面。在金属衬底上外延生长的石墨烯中，晶界作为一种缺陷不仅广泛存在^[27]，而且严重降低石墨烯的整体质量^[28]。石墨烯晶粒的尺寸取决于生长过程中碳供给单

元的扩散速率和成核速率。在铜衬底上，相对弱的碳-衬底相互作用使碳供给单元快速扩散并有效成核^[24]，最终导致大尺寸晶粒的形成。此外，利用CVD法在铜衬底上合成了30英寸的单层石墨烯薄膜^[29]，但其过程中晶界不可避免的广泛产生。

外延生长石墨烯中晶界的原子结构和相关物理性质已被广泛研究，然而抑制或控制晶界形成的实验研究却成效甚微。石墨烯晶界可以在初始成核阶段形成，也可在之后的生长阶段形成，比如在相对取向不同的晶粒聚合时形成晶界。第一性原理研究表明，在成核与生长的早期阶段取向无序的石墨烯薄片在铜(111)衬底上广泛存在，并在生长过程中保持无序取向，最终导致晶界的形成^[30]。为抑制生长过程中晶界的形成，可通过利用超结构合金表面，设计出“成核-生长”的两步动力学途径：首先在锰-铜(111)合金表面上沉积晕苯分子($C_{24}H_{12}$)，利用锰原子对该分子的钉扎作用，减少或排除由于能量简并导致的吸附取向上的无序性，然后利用常规的CVD法生长整体单一取向的石墨烯。基于这一思路的实验表明可大大提高大面积生长石墨烯的单晶质量^[5]。

2.4 低温生长

实现石墨烯的低温生长从环境影响、经济效益和技术适用性等方面而言都备受期待。常规的CVD法生长石墨烯通常采用甲烷气体作为碳源，需要很高的温度(约1000 °C)。大量研究工作致力

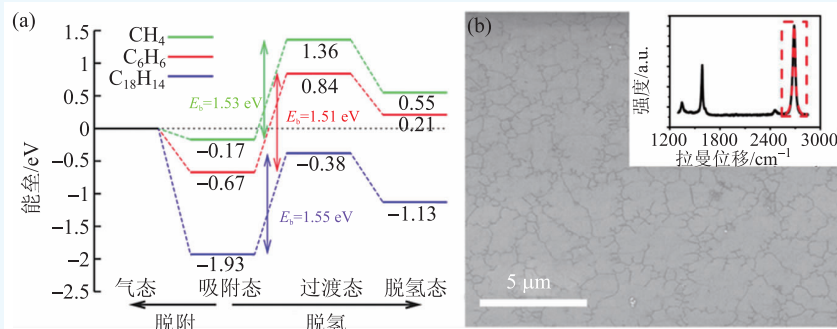


图3 (a)铜(111)衬底上甲烷、苯和对三联苯的吸附和脱氢能垒；(b)以三联苯作为碳源生长的石墨烯的扫描电子显微镜图像(插图是拉曼光谱)^[31]

于降低生长温度，例如采用聚合物作为碳源，可以在约800 °C于铜衬底上生长石墨烯^[31]；采用液态苯作为碳源，可以将生长温度大大降低至300 °C^[32]。

外延生长石墨烯温度的大幅降低可以归功于平面(或芳香族)源分子和金属衬底之间增强的vdW相互作用^[33]。理论上预言vdW吸引力在石墨烯生长过程中各种微妙而相互竞争的化学反应中起着决定性作用：芳香族分子与表面的vdW相互作用可有效阻止吸附分子从表面上脱附，并进而促进必要的脱氢反应。通过比较3种不同的碳源(甲烷、苯和对三联苯)表明大分子对vdW相互作用的影响更加明显(图3(a))。动力学分析还定量证明，在300 °C以下的低温采用对三联苯作为碳源可以生长石墨烯，并被实验验证(图3(b))。这一规律对表面纳米结构的生长(例如平面或芳香族分子的自组装和合成)具有普适性^[19, 34]。

2.5 石墨烯在绝缘衬底上的生长

金属衬底上CVD外延生长的石墨烯通常需要先转移到其他衬底上才能进一步研究它的物理性质以及器件应用，这个过程不可避免地会降低石墨烯样品的质量。为此，人们对于在绝缘(或半导体)衬底上直接生长石墨烯也进行了广泛研究。一个代表性体系是通过热分解法在碳化硅(SiC)上生长单层或几层石墨烯：从SiC表面蒸发分解硅原子，剩余的碳原子形成石墨烯^[35]。

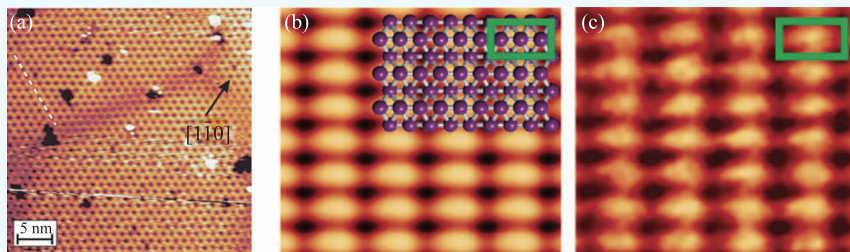


图4 (a)银(111)衬底上生长硅烯的STM图像^[6]; 银(111)衬底上生长硼烯的理论模拟(b)和实验(c)STM图像^[10]

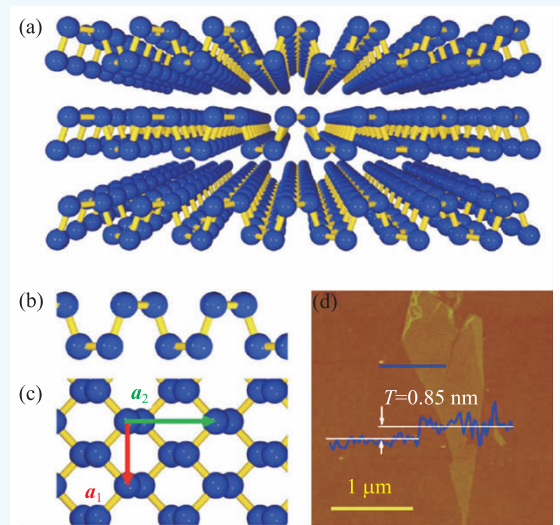


图5 (a)3层磷烯结构的侧面透视图; 磷烯的(b)侧视图和(c)俯视图; (d)单层磷烯晶体的原子力显微镜图像^[9]

硅烯样品最早是通过在银(111)衬底上沉积硅原子制备(图4(a))^[6, 7], 随后在二硫化钨、铌(111)和碳化锆(111)等衬底上都实现了外延生长。理论研究也提出在石墨烯、*h*-BN和TMD等衬底上可以生长硅烯。硅烯和衬底之间的vdW相互作用有助于稳定

吸附体系而不会破坏硅烯的电子结构。此外, 通过剥离方法可以从层状聚硅烷得到硅烷, 即氢饱和的硅烯, 它是一种直接带隙材料^[36]。

3.2 硼烯

硼烯是最新发现的一种由硼原子组成的单层二维体系, 具有与石墨烯相同的蜂窝状结构, 但是在每个六边形中心顶部还有一个额外的硼原子。在超高真空条件下通过使用电子束烧蚀固体硼在银表面上成功制备出硼烯, 如图4(b), (c)所示, 扫描隧道显微镜(STM)测量和密度泛函理论计算表明, 硼烯是高度各向异性的金属, 并且其沿着一个轴向的机械硬度与石墨烯相当^[10]。在银(111)衬底上外延生长的硼烯具有两种不同结构类型。理论研究进一步预测了硼烯的物理性质, 例如具有氧化惰性以及与衬底之间形成类似vdW弱相互作用等; 此外, 硼烯具有高导电性和光学透明度, 有望成为有前景的光伏材料^[38]。实验上还观察到硼烯纳米条带^[10]。原子分辨率的STM测量发现, 硼烯纳米条带倾向于形成线型边缘, 而非锯齿型边缘。

3.3 磷烯

磷烯是单原子层的黑磷。黑磷是磷同素异形体(包括白磷、红磷和紫磷等)中最稳定的形式^[39], 是通过vdW相互作用堆叠的层状结构, 作为二维材料家族的新成员最近吸引了广泛关注(图5)。黑磷块体材料是能隙为0.3 eV的直接带隙半导体, 其能隙随材料厚度的减小而增加, 单层黑磷的能

3 其他层状材料的生长

3.1 硅烯

最近, 与石墨烯结构类似的硅烯引起了广泛关注。硅烯最早由理论预测, 是一种具有高载流子迁移率的半金属(semimetal)^[36], 其能隙可调^[37], 有望成为未来电子学中有前景的二维材料。在硅烯中, 硅原子主要以 sp^3 杂化的方式形成具有弱翘曲的单原子层蜂窝结构, 褶皱高度约为0.4 Å, 与石墨烯 sp^2 杂化的平面蜂窝结构不同。碳原子的 sp^2 杂化比 sp^3 杂化更稳定, 而硅原子正好相反, 因此, 硅没有与石墨结构对应的等价物, 硅烯也不可能通过剥离方法得到。

外延生长被认为是制备硅烯最可能的方法。

隙增大到约 $2\text{ eV}^{[40]}$ 。2014年,由单层或几层黑磷构成的场效应晶体管首次被制备出来(图5(d))^[8, 9],其出色的电学性能激发了大量的理论与实验研究。磷烯结构上各向异性,并形成褶皱构型,从而使其具有独特的各向异性的电学和输运性质,有望应用到电学、光电子学、光伏和自旋电子学的新型器件中^[39, 40]。

尽管通过机械剥离已经成功制备出单层或几层磷烯,但是大面积和高质量磷烯的大规模生产仍然是一个亟待解决的挑战。外延生长磷烯有望解决这一问题,但是由于一些现实原因(如在室温条件下磷烯非常脆弱),相关研究非常欠缺^[40]。此外,寻找合适的衬底生长磷烯也是目前一个具有挑战性的问题。

3.4 过渡金属二硫族化合物

TMD是广泛研究的一类具有 MX_2 化学式的层状化合物材料,其中M表示过渡金属元素,X表示硫族元素(硫、硒、碲)。TMD材料的能带结构与层厚密切相关,随着层厚减小到单层,由间接带隙转变为直接带隙半导体,因此单层TMD尤为重要^[41, 42]。除了具有可调的带隙结构之外,TMD材料还具有其他丰富的物理性质,例如金属性、半金属性(half-metallic)、超导性和电荷密度波特征等。

二维层状TMD材料几乎具有相同的结构,由3个共价键结合的原子层(X—M—X)形成一个TMD单层,相邻的TMD单层之间通过vdW相互作用结合。层间弱相互作用使TMD单层相对容易地从其块体中分离出来^[43]。通过CVD法也在衬底上实现了TMD的外延生长,其中大多数外延生长的TMD采用三氧化钼、二氧化钼和五氯化钼等固体源和硫族元素粉末的高温蒸发反应^[12]。值得关注的是,目前大多数TMD的CVD法合成都使用二氧化硅作为衬底,不可避免地引入大量不期望出现的晶界^[12],这可能是在高表面粗糙度和无定形的二氧化硅表面上TMD畴的随机取向造成的。此外,通常难以精确地控制蒸发源的

压和空间分布。为了精确控制沉积薄膜的晶格取向,采用原子级光滑的蓝宝石表面作为衬底,实现了大面积单晶二硫化钼(MoS_2)薄膜的生长,如图6(a)所示^[44]。

3.5 六方氮化硼

作为另一种与石墨烯类似的材料,单层 $h\text{-BN}$ 同样具有二维蜂窝状结构以及众多相似的物理性质,但是它是宽能隙的半导体^[45]。单层或几层 $h\text{-BN}$ 也可以采用机械或化学剥离方法获得,但是由于相对强的层间耦合,这些方法并不很有效,通常所得到的产物是很小的 $h\text{-BN}$ 单层薄片。单层 $h\text{-BN}$ 的CVD外延生长具有悠久的历史,但是大部分早期的工作也仅能得到难以转移到其他衬底上的小尺寸单层 $h\text{-BN}$ 。最近,利用改进的CVD法在铜衬底上获得了大面积的、可转移的多层 $h\text{-BN}$ (图6(b))^[11]。

4 异质结的生长

4.1 横向异质结

二维横向异质结指两种不同的层状材料通过强的面内共价键结合在一起的结构。这种结构具有潜在的纳米电子器件应用价值,例如原子级厚的电路和场效应晶体管。实验上已经实现了结构可控的原子级厚的横向异质结(图7(a), (b))^[46-49]。利用一种通用且可扩展的方法,首先在铜上生长第一层石墨烯,然后在不需要生长的区域沉积一

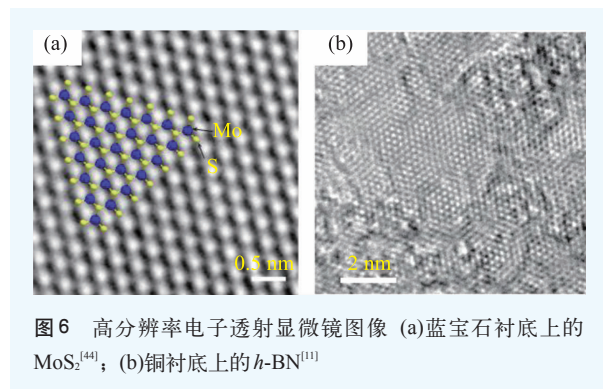


图6 高分辨率电子透射显微镜图像 (a)蓝宝石衬底上的 MoS_2 ^[44]; (b)铜衬底上的 $h\text{-BN}$ ^[11]

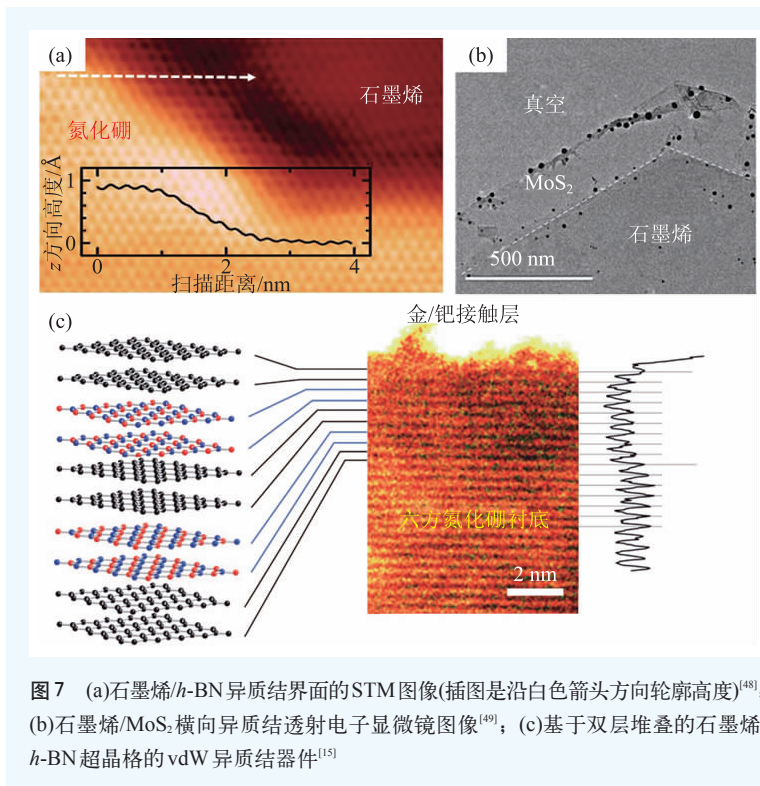


图7 (a)石墨烯/*h*-BN异质结界面的STM图像(插图是沿白色箭头方向轮廓高度)^[48]; (b)石墨烯/MoS₂横向异质结透射电子显微镜图像^[49]; (c)基于双层堆叠的石墨烯/*h*-BN超晶格的vdW异质结器件^[15]

层保护层,再继续生长*h*-BN,可以得到横向连接的异质结^[47]。通过刻蚀铜(100)衬底上的石墨烯岛得到新的边缘,然后在这些位置用原子晶格间的相干效应生长*h*-BN,生成一维界面或边界^[48]。在铜(100)上生长*h*-BN时,*h*-BN的取向严格遵从铜衬底的取向,而形成横向异质结时,*h*-BN的晶向仅由石墨烯的取向决定^[50]。

除了单原子层的石墨烯/*h*-BN异质结之外,最近也成功制备出石墨烯/TMD的横向异质结,该异质结的一侧是单原子层,而另一侧是三原子层^[49, 51, 52]。利用两步合成法,即通过机械转移沉积石墨烯和通过选择性散播成核分子生长TMD,制备出石墨烯/TMD异质结^[49]。尽管石墨烯和TMD之间存在较大的晶格失配,但是原子力显微镜图像显示这两种层状材料可以很好地连接在一起。此外,界面处形成弱隧穿势垒的欧姆型接触,非常适合应用到电子器件中^[49, 51, 52]。

4.2 范德瓦尔斯异质结

将不同的二维材料堆叠成两层或更多层形成vdW

异质结也越来越受到关注(图7(c))^[15]。在这些体系中,结构设计的参数空间有许多自由度,可以探索新的量子现象和实现更实用的器件。例如,在利用超薄*h*-BN隔开的双层石墨烯异质结中测量了体系的库仑阻力和对称性破缺^[53];在交替的石墨烯和*h*-BN的异质结中展示了可调的金属—绝缘体转变。此外,当两种二维材料堆叠成某些扭转角度时,由于周期性超晶格电势的存在,可以观察到Hofstadter的蝴蝶形状和超晶格Dirac点^[54–56]。值得一提的是,尽管层间耦合是弱vdW作用,但是适当调控不同材料的堆叠也可以获得所需的显著优化的性质。例如,利用石墨烯/TMD异质结可增强光与物质的相互作用,这一特征可用于增强太阳能的转换效率^[57]。

vdW异质结的性质通常依赖于结构参数,如堆叠序列和扭转角度等,因此在这类异质结的制备过程中需精确控制这些参数。一种广泛使用的制备方法是利用转移技术依次沉积二维晶体^[15],但是需要通过手动操作逐层沉积,因此制备效率低且缺乏精确的结构控制。更实用的方法是以适当的顺序依次外延生长二维晶体。由于层间相互作用是vdW力,通常优选Volmer-Weber(岛)生长模式。为了抑制这种岛生长,需要准确调控生长条件,如温度、前驱物、通量等。最近,在*h*-BN衬底上利用等离子体辅助的CVD法生长单畴石墨烯^[58];高温下可以外延生长垂直堆叠的WS₂/MoS₂双层结构^[59]。

5 物性优化

5.1 光学性质

石墨烯和其他新兴二维材料的新颖电学和光学性质为光电子学和光子学领域开辟了新的研究方向。石墨烯具有很强的光与物质相互作用和很

高的载流子迁移率，在高速光通信领域中可具有广泛的应用；其零能隙的特征和维度的降低也导致许多新的物理现象，如激发准粒子的超快弛豫和光热电效应等。与半金属(semimetal)石墨烯不同，单层或几层厚的MoS₂，WS₂等TMD材料是光学能隙大于1 eV的半导体，有望用于近红外吸收/发射技术^[60]。二维TMD材料中的谷自由度也为控制谷指数提供了新的可能性，可以实现各种光电子器件应用^[61]。作为二维材料家族的新成员，黑磷具有独特的各向异性光学性质，可用于基于光偏振的器件^[40, 60]，其窄带隙特征也有望用于连接二维金属与宽带隙半导体，实现光学器件的最优设计^[39]。

在二维半导体(或绝缘体)中基于电子-空穴相互吸引的激子效应对材料的性质至关重要。这一结果出乎意料，因为在三维半导体中电子会有效地屏蔽静电相互作用，因此激子效应通常微不足道。然而，近期的研究表明，在二维系统中由于体系维度的降低，电子屏蔽作用也大大降低，从而导致结合更强的激子。实际上，一些二维材料的激子结合能可以达到甚至大于1 eV^[62, 63]，比其相应的体材料高一个到数个量级。实验上已经报道单层MoSe₂和WS₂的激子结合能分别为0.55 eV和0.7 eV^[64, 65]，证明存在很强的激子效应。最近理论计算揭示，磷烯和氟化石墨烯也具有强烈的激子效应，激子结合能分别为0.85 eV和2 eV左右^[66]。进一步研究发现，二维半导体材料的激子结合能与准粒子能隙之间存在显著的线性标度关系(图8)，其存在可基于类氢模型解释，并用具体例子展示了这一标度关系对其他二维体系激子效应的预测功能。激子结合能与准粒子能隙之间的线性标度关系进一步可基于各向异性的电子屏蔽效应来解释，并将其适用性推广到

51种TMD层状体系^[67]。

5.2 铁电性质

由于在纳米器件(如传感器和非易失性存储器)中的潜在应用，铁电材料引起了人们的广泛兴趣。然而，当材料厚度低于某一临界值时铁电性就会消失，这严重阻碍了器件的进一步小型化。在铁电电极界面处的去极化场会破坏铁电性，去极化问题与电荷屏蔽、应变效应和界面相互作用等因素密切相关^[68]。

二维层状材料的vdW外延生长可以消除由晶格失配和界面偶极引起的去极化问题。最近，在石墨化6H-SiC(0001)衬底上制备出了二维铁电性

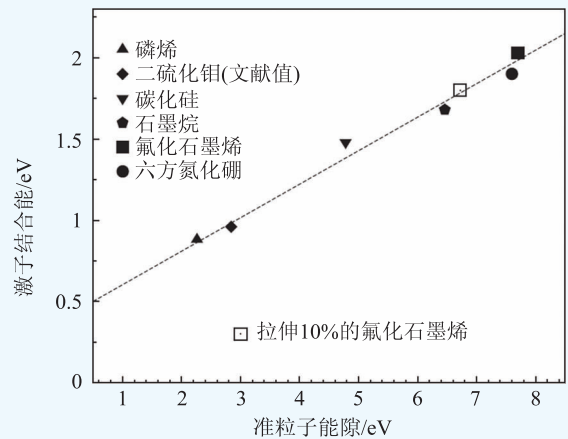


图8 二维材料的激子结合能与准粒子能隙之间的线性标度关系^[66]

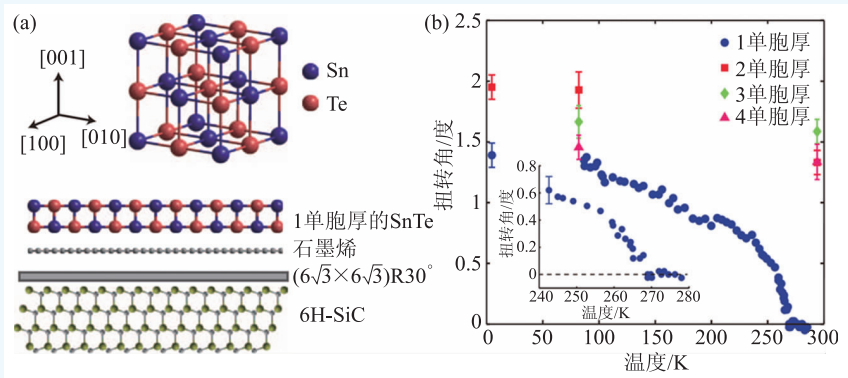


图9 (a)SnTe晶体和SnTe/石墨烯/6H-SiC体系的原子结构；(b)1至4个单胞厚SnTe薄膜的畸变角对温度的依赖关系(插图是1单胞厚薄膜在临界温度270 K附近的扭转角，展示了二阶相变)^[69]

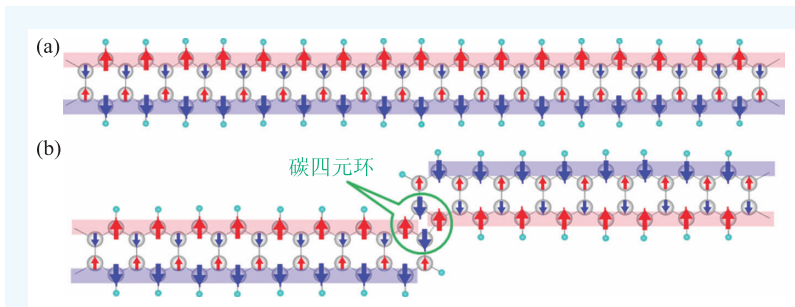


图10 锯齿型石墨烯纳米条带的自旋结构示意图 (a)不含碳四元环; (b)含碳四元环^[77]

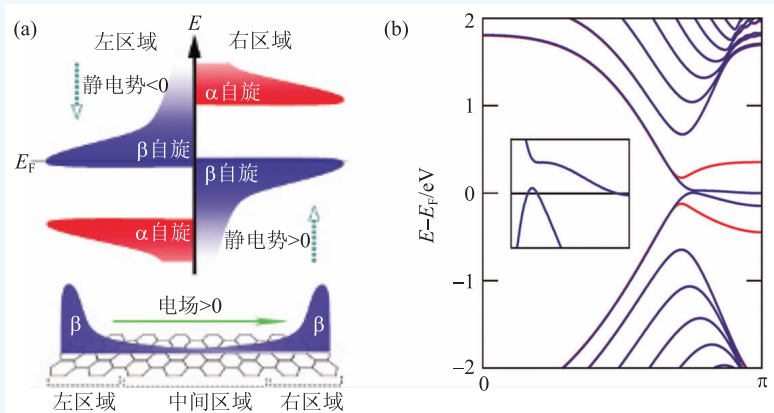


图11 电场下ZGNR的半金属性 (a)示意图; (b)能带结构^[70]

的SnTe薄膜,这种衬底具有稳定的面内自发极化^[69]。单胞厚度的SnTe薄膜的铁电转变温度为270 K(图9),远远高于其块体材料(98 K)。由于衬底大部分被石墨烯覆盖,外延生长的SnTe与衬底结合很弱,降低了界面应变的影响,而这种弱的结合又使SnTe在室温下保持面内铁电性。基于这些研究,也提出了一种由面内电场操纵的非易失性铁电随机存取存储器的新颖设计方案。

5.3 磁性/自旋

二维层状材料在自旋电子学中的应用已经进行了大量的研究,其中自旋自由度可以用于新颖的信息存储和逻辑器件。自旋极化电流通常通过铁磁材料产生,因此锯齿型石墨烯纳米带(ZGNR)可能存在的铁磁有序的边缘态引起了广泛关注。第一性原理研究预测ZGNR的两个锯齿型边缘具有相反自旋的两个铁磁性自旋通道,整个体系表现为反铁磁性^[70-72];最近的实验表明ZGNR的磁

序在室温下有可能稳定存在^[73]。此外,人们也尝试精确控制ZGNR的自旋传导通道^[74]。一种产生自旋极化电流的新机制是在非磁材料中诱导自旋霍尔效应。自旋轨道耦合可使石墨烯从二维半金属转换为量子自旋霍尔绝缘体^[75],然而真实体系的自旋轨道耦合太小,无法在石墨烯相关实验中观测到。

基本自旋逻辑单元的实现是未来自旋电子器件发展的先决条件。理论研究证明,通过操纵石墨烯纳米片或ZGNR的磁性可以实现一系列基本自旋逻辑器件^[76]。一个新的例子是在窄ZGNR的合适位置引入碳四元环,可靠地翻转条带边缘的自旋取向,实现自旋转换功能(图10);碳四元环的引入也导致两个自旋通道退简并,可以通过电荷掺杂激活或抑制某一自旋通道,实现

自旋开关功能^[77]。除了石墨烯,二维TMD材料具有很强的自旋轨道耦合以及自旋和谷自由度,为谷自旋电子学提供了新机遇^[12]。理论研究也表明,磷烯纳米条带具有磁有序,双层磷烯具有量子自旋霍尔态。

5.4 半金属性

半金属性是指材料的一个自旋取向的电子是金属性,另一个自旋取向的电子是半导体性(或绝缘性),这种自旋自由度在自旋电子学中有重要应用。理论上预测通过施加横向电场可以诱导ZGNR获得半金属性(图11)^[70, 71],但实验上难以在这种纳米尺度下实现所需的强外电场。

石墨烯/h-BN(G-BN)的横向异质结的合成为实现二维半金属开辟了一条新的路线。理论研究预测h-BN三角形团簇嵌入石墨烯中可以产生半金属性,这种半金属性依赖于团簇的尺寸。在直连的G-BN异质结中,石墨烯自旋极化的边缘态仍

然保持，但是半金属性比自由的ZGNR弱很多^[78]。与直连的G-BN异质结相比，斜连的G-BN异质结可以显著增强体系的半金属性，得益于两个界面电子之间的超交换相互作用的有效保留。此外，最近第一性原理研究表明，边缘重构的WS₂和WSe₂纳米条带是一种内禀的半金属体系。

5.5 催化性质

受限催化作为一个很有前景的催化剂设计方案得到越来越多的关注^[79]。受限催化的定义是将催化剂和反应物部分或全部置于空间受限的环境中，通过边界条件调控参与化学反应的电子态，以达到增强反应速率的目的。近年来新型二维材料的出现及其固有的空间限制为受限催化的研究提供了新机遇，例如利用石墨烯或h-BN覆盖铂(111)产生受限界面空间加强的一氧化碳氧化的催化反应^[80]。二维材料在受限催化中的另一个优势是具有高选择性或渗透性，可以把其他分子排除在外。

基于二维材料的受限催化也为将廉价的非贵金属转化为有效的催化剂提供了一种可能途径。对于工业上重要的化学反应(例如析氢反应或一氧化碳氧化)，使用非贵金属催化剂将大大降低生产成本。在析氢反应中，氢气的生成速率与氢原子在催化剂上的吸附能呈现著名的火山型曲线关系，其曲线峰值位于贵金属铂处。最近的理论研究表明，当氢原子位于石墨烯和不同金属的界面时，其吸附能比在没有石墨烯覆盖的金属上都有一定程度的减弱。特别是，金属镍(111)面的吸附能因为石墨烯的覆盖，其相应的析氢能力被调控到火山型曲线的峰值附近，成为具有高催化活性的催化剂材料。同时，氢在界面处的扩散

速率仍非常快，这一性质也确保生成物的快速收集。因此，石墨烯覆盖下的镍表面可成为理想的产氢平台^[81]。近期的相关实验也间接支持这一预言。此外，理论研究也表明金属衬底可以显著改变氢原子在MoS₂表面上的吸附能^[82]。

6 结束语

本文简要介绍了石墨烯和其他新型二维层状材料非平衡vdW外延生长过程中常常遇到的有普适意义的原子尺度机理，其主要体现形式是建立具体原子/分子的动力学过程与相应生长体系形貌演变的内在依赖关系。这方面近几年所取得的进展很大程度上得益于该领域过去对三维及其他低维体系非平衡生长研究的知识积累。从这个角度来看，近年来围绕二维或层状材料的蓬勃发展为传统晶体生长基础与应用研究领域提供了难得的广阔平台。另一方面，弱的vdW力在层状材料中至关重要的作用，也有效地扩展了人们对不同生长体系的认知。在生长机理之外，我们也尝试选择性地介绍了层状材料物性优化方面的一些进展，以及在光学、电学、自旋电子学、催化等领域中的潜在应用。总之，不断扩大的层状材料家族的发现得益于对弱vdW相互作用力的精确控制和合理利用，而这些二维材料及其异质结的涌现又为演生性质和器件应用提供了前所未有的机会。

致谢 文章的完成主要基于作者的一篇英文综述性文章^[83]；感谢原文的其他作者CHOI Jin-Ho博士、陈伟博士和CHO Jun-Hyung教授。也感谢几年来诸多合作者对本文许多内容的原始贡献。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* *Science*, 2004, 306: 666
- [2] Geim A K. *Science*, 2009, 324: 1530
- [3] Li X, Cai W, An J *et al.* *Science*, 2009, 324: 1312
- [4] Hao Y, Bharathi M S, Wang L *et al.* *Science*, 2013, 342: 720
- [5] Lee J H, Lee E K, Joo W J *et al.* *Science*, 2014, 344: 286
- [6] Vogt P, Padova D P, Quaresima C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 155501
- [7] Feng B, Ding Z, Meng S *et al.* *Nano Lett.*, 2012, 12: 3507
- [8] Li L, Yu Y, Ye G J *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9: 372
- [9] Liu H, Neal A T, Zhu Z *et al.* *ACS Nano*, 2014, 8: 4033
- [10] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B *et al.* *Science*, 2015, 350: 1513
- [11] Song L, Ci L, Lu H *et al.* *Nano Lett.*, 2010, 10: 3209
- [12] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A *et al.* *Nat. Nanotechnol.*,

- 2012, 7:699
- [13] Zhang H, Liu C X, Qi X L *et al.* *Nat. Phys.*, 2009, 5:438
- [14] Chen Y L, Analytis J G, Chu J H *et al.* *Science*, 2009, 325: 178
- [15] Geim A K. *Nature*, 2013, 499:419
- [16] Van der Waals J D. The thermodynamic theory capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density. *Verhandel. Konink. Akad. Wetten. Amsterdam*, 1893, 1: 8; translation published by Rowlinson J S. *J. Stat. Phys.*, 1979, 20: 197
- [17] Lopinski G P, Wayner D D M, Wolkow R A. *Nature*, 2000, 406: 48
- [18] Li G, Cooper V R, Cho J H *et al.* *Phys. Rev. B*, 2011, 84:241406
- [19] Bartels L. *Nat. Chem.*, 2010, 2:87
- [20] Dion M, Rydberg H, Schröder E *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92:246401
- [21] Tkatchenko A, Scheffler M. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102:073005
- [22] Coraux J, N'Diaye A T, Engler M *et al.* *New J. Phys.*, 2009, 11: 039801
- [23] Helveg S, López-Cartes C, Sehested J *et al.* *Nature*, 2004, 427: 426
- [24] Chen H, Zhu W, Zhang Z. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104:186101
- [25] Nie S, Wofford J M, Bartelt N C *et al.* *Phys. Rev. B*, 2011, 84: 155425
- [26] Wu P, Zhang Y, Cui P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114:216102
- [27] Huang P Y, Ruiz-Vargas C S, van der Zande A M *et al.* *Nature*, 2011, 469:389
- [28] Yu Q K, Jauregui L A, Wu W *et al.* *Nat. Mater.*, 2011, 10:443
- [29] Bae S *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5:574
- [30] Chen W *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109:265507
- [31] Sun Z *et al.* *Nature*, 2010, 468:549
- [32] Li Z *et al.* *ACS Nano*, 2011, 5:3385
- [33] Choi J H *et al.* *Sci. Rep.*, 2013, 3:1925
- [34] Cai J *et al.* *Nature*, 2010, 466:470
- [35] Berger C, Song Z, Li T *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108:19912
- [36] Kara A *et al.* *Surf. Sci. Rep.*, 2012, 67:1
- [37] Ni Z *et al.* *Nano Lett.*, 2012, 12:113
- [38] Liu Y *et al.* *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4:6380
- [39] Ling X, Wang H, Huang S *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2015, 112:4523
- [40] Kou L, Chen C, Smith S C. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6:2794
- [41] Mak K F, Lee C, Hone J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 136805
- [42] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2011, 6:147
- [43] Zheng J *et al.* *Nat. Commun.*, 2014, 5:2995
- [44] Dumcenco D *et al.* *ACS Nano*, 2015, 9:4611
- [45] Pakdel A, Bando Y, Golberg D. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43:934
- [46] Ci L *et al.* *Nat. Mater.*, 2010, 9:430
- [47] Levendorf M P *et al.* *Nature*, 2012, 488:627
- [48] Liu L *et al.* *Science*, 2014, 343:163
- [49] Ling X *et al.* *Adv. Mater.*, 2016, 28:2322
- [50] Liu L *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2014, 111:16670
- [51] Zhao M *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2016, doi: 10.1038/nnano.2016.115
- [52] Guimarães M H D *et al.* *ACS Nano*, 2016, 10:6392
- [53] Gorbachev R V *et al.* *Nat. Phys.*, 2012, 8:896
- [54] Yankowitz M *et al.* *Nat. Phys.*, 2012, 8:382
- [55] Dean C R *et al.* *Nature*, 2013, 497:598
- [56] Hunt B *et al.* *Science*, 2013, 340:1427
- [57] Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A *et al.* *Science*, 2013, 340: 1311
- [58] Yang W *et al.* *Nat. Mater.*, 2013, 12:792
- [59] Gong Y *et al.* *Nat. Mater.*, 2014, 13:1135
- [60] Xia F, Wang H, Xiao D *et al.* *Nat. Photonics*, 2014, 8:899
- [61] Xu X, Yao W, Xiao D *et al.* *Nat. Phys.*, 2014, 10:343
- [62] Wirtz L, Marini A, Rubio A. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96:126104
- [63] Qiu D Y, da Jornada F H, Louie S G. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 111:216805
- [64] Ugeda M M *et al.* *Nat. Mater.*, 2014, 13:1091
- [65] Ye Z *et al.* *Nature*, 2014, 513:214
- [66] Choi J H, Cui P, Lan H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 115:066403
- [67] Olsen T, Latini S, Rasmussen F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 116:056401
- [68] Junquera J, Ghosez P. *Nature*, 2003, 422:506
- [69] Chang K *et al.* *Science*, 2016, 353:274
- [70] Son Y W, Cohen M L, Louie S G. *Nature*, 2006, 444:347
- [71] Kan E J, Li Z Y, Yang J L *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91: 243116
- [72] Jung J, Pereg-Barnea T, MacDonald A H. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102:227205
- [73] Magda G Z *et al.* *Nature*, 2014, 514:608
- [74] Wimmer M, Adagideli İ, Berber S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100:177207
- [75] Kane C L, Mele E J. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95:226801
- [76] Wang W L, Yazyev O V, Meng S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102:157201
- [77] Cui P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 116:026802
- [78] Kim S W, Kim H J, Choi J H *et al.* *Phys. Rev. B*, 2015, 92: 035443
- [79] Pan X *et al.* *Nat. Mater.*, 2007, 6:507
- [80] Yao Y *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2014, 111:17023
- [81] Zhou Y, Chen W, Cui P *et al.* *Nano Lett.*, 2016, 16:6058
- [82] Chen W, Santos E J G, Zhu W *et al.* *Nano Lett.*, 2013, 13:509
- [83] Choi J H, Cui P, Chen W *et al.* *WIREs - Comput. Mol. Sci.*, 2017, in press, DOI:10.1002/wcms.1300