

“自然图案化”的新型二维原子晶体材料及其功能化

石墨烯是一种由碳原子构成的蜂窝状单层结构。2004年 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 用剥离方法成功制备石墨烯并发现了其新奇的量子特性，2010年他们因此获得了诺贝尔物理学奖。石墨烯具有超高的载流子迁移率、超高的透光率、室温下的量子霍尔效应等优良特性，使其在电子学、光学、磁学、催化、储能和传感器等领域有着巨大的应用前景，被称为“未来材料”或“变革性材料”。石墨烯的成功引发了世界范围内对新型二维晶体材料的探索和研究热潮。

近年来，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室（筹）纳米物理与器件实验室高鸿钧院士领导的研究团队在石墨烯及类石墨烯二维原子晶体材料的制备、物性与应用基础等方面开展研究，取得了一系列居国际前沿的研究成果。在过去十年间，他们采用分子束外延生长方法制备出了大面积、高质量的石墨烯及类石墨烯二维原子晶体材料，例如：石墨烯[Chin. Phys. 16, 3151 (2007); Adv. Mater. 21, 2777 (2009)]、硅烯 [Nano Lett. 13, 685 (2013)]、锗烯 [Nano Lett. 13, 4671 (2013)]、铅烯 [Adv. Mater. 26, 4820 (2014)]、二硒化铂 [Nano Lett. 15, 4013 (2015)]和铋烯 [Adv. Mater. 29, 1605407 (2017)]等，这些材料体系多数为国际上首次创制，相关工作在国际上居引领地位。这些新型二维原子晶体材料的成功构筑不仅丰富了二维原子晶体材料库，同时为探索其物理特性和潜在的应用奠定了基础。

一般来讲，二维原子晶体材料需要进行功能化或图案化才可能实现进一步的应用。例如，在半导体产业中，半导体材料需要先利用光刻技术图案化，再进行电子掺杂或空穴掺杂，进而形成 P-N 结和晶体管等。二维原子晶体材料的功能化可以通过多种方式实现，例如，将分子或原子沉积到二维原子晶体材料表面实现掺杂，或者引入另一种二维原子晶体材料构建叠层结构等。

最近，高鸿钧院士领导的联合研究团队在新型二维原子晶体材料及其功能化的研究中又获得了突破性进展。他们发展了一种构建纳米级精准规则图案的方法，首次构筑了两种基于过渡金属硫族化合物的“纳尺度的自然图案”材料：一种是具有交替三角形拼图图案的 1H/1T 型单层二硒化铂（1H/1T-PtSe₂），另一种是具有周期排列三角形孔洞的单层硒化铜（CuSe）。进一步将分子和原子分别沉积到这两种材料表面的实验显示这两种二维原子晶体材料具有选择性功能化的特性。

单层二硒化铂(PtSe₂)具有两种构型，八面体型（1T）和三棱柱型（1H）（图 1）。在此工作之前，2015 年该研究组利用直接硒化 Pt(111)基底的方法，制备出了高质量半导体性质的 1T 型单层二硒化铂(1T-PtSe₂)单晶薄膜 [Nano Lett. 15, 4013 (2015)]。在此工作基础上，他们通过对 1T 型单层二硒化铂薄膜(1T-PtSe₂)进行退火处理(基底 400°C)，使其表面形成硒原子空位缺陷，空位缺陷重新排列得到了三角形图案化的 1H/1T-PtSe₂ 单层薄膜（图 1 和图 2）。进一步对 1H/1T-PtSe₂ 薄膜补充硒原子并在较低温度下(基底 270°C)退火，可以获得纯的 1T-PtSe₂ 薄膜，从而实现了 1H/1T-PtSe₂ 薄膜和 1T-PtSe₂ 薄膜之间的可逆转变。为了验证该材料潜在的功能化特性，他们将并五苯(Pentacene)分子沉积到 1H/1T-PtSe₂ 表面，发现并五苯分子选择性吸附在三角形的 1H-PtSe₂ 区域。

在进一步的实验中，他们将硒原子沉积到 Cu(111)单晶表面，首次成功构筑了新型类石墨烯二维原子晶体材料-硒化铜（CuSe）。单层硒化铜（CuSe）具有蜂窝状结构，六元环中硒原子与铜原子交替排列成一种新型的双组分二维原子晶体材料，同时，为了释放 CuSe 与 Cu(111)由于晶格失配产生的应力，单层硒化铜形成了六角排列的周期纳米孔洞结构，形成了一种天然图案化的二维原子晶体材料。孔洞的形状是边长为 1 nm 的等边三角形；结合密度泛函理论计算发现，只有周期性地缺失 3 个相邻的 CuSe 六元环（图 3）才能够完全释放 CuSe 与 Cu(111)由于晶格失配产生的应力，从而形成了周期性的三角形

孔洞阵列。将铁原子(Fe)和酞菁铁分子(FePc)分别沉积到单层硒化铜表面，他们发现 Fe 原子仅在三角形孔洞内部形成 $\text{Fe}_{13}\text{Se}_7$ 团簇，而 FePc 分子则会选择性吸附在非孔洞区域（图 4）。1H/1T-PtSe₂ 和 CuSe 这两种具有纳米尺度自然图案的新型二维原子晶体材料虽然在超高真空环境中获得，它们在空气中也有很好的稳定性，预示了两种材料潜在的功能化应用前景。

相关工作发表在《自然-材料》(Nature Materials, 10.1038/nmat4915, 2017)上。国际知名学者 Joseph W. Lyding 教授（美国伊利诺伊大学）在同期的“News and Views（新闻和观点）”栏目上以“基于硫族化合物的二维材料-纳米尺度自然图案 (CHALCOGENIDE-BASED 2D MATERIALS Intrinsic nanoscale patterning)”为题对此工作给予了高度评价，指出，“在制备 PtSe₂ 和 CuSe 单层结构时，发展了一种构建纳米级精准规则图案的方法 (A method to realize regular patterns with nanometre precision during the synthesis of PtSe₂ and CuSe monolayers has been developed)”，“若将高鸿钧及其团队成员证实的自然图案化方法推广到一大类以硫族化合物为主的二维材料中，会为制备纳米尺寸器件及化学过程系统创造更多的机会 (The generalization to a very broad class of chalcogenide-based 2D materials will create further opportunities for fabricating nanoscale devices and chemical processing systems using the intrinsic nanoscale patterning processes demonstrated by Gao and colleagues)”。

该工作得到了科技部（2013CBA01600, 2016YFA020230）、国家自然科学基金委（61390501 and 51325204）和中国科学院的资助。

相关工作链接：

<https://www.nature.com/nmat/journal/vaop/ncurrent/full/nmat4915.html>

相关新闻与观点链接：

<https://www.nature.com/nmat/journal/vaop/ncurrent/full/nmat4922.html>

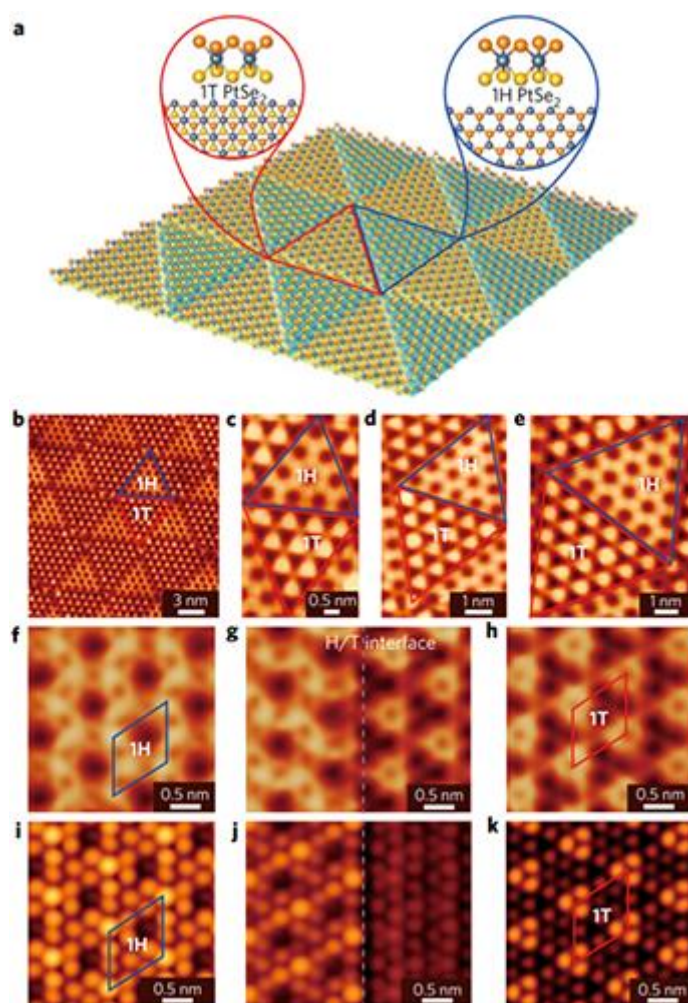


图 1 1H/1T 图案化的单层 PtSe_2 薄膜。a: 三角形图案化的 1T/1H- PtSe_2 示意图。b: 1H/1T- PtSe_2 薄膜的 STM 图像。c-e: 不同尺寸 1H/1T- PtSe_2 畴的 STM 图像。f-h: 1H- PtSe_2 畴(f)、1H- PtSe_2 和 1T- PtSe_2 界面(g), 以及 1T- PtSe_2 畴(h) 的高分辨 STM 图像。i-k: 1H- PtSe_2 畴(i)、1H- PtSe_2 和 1T- PtSe_2 界面(j)和 1T- PtSe_2 畴(k) 的 STM 模拟图像。

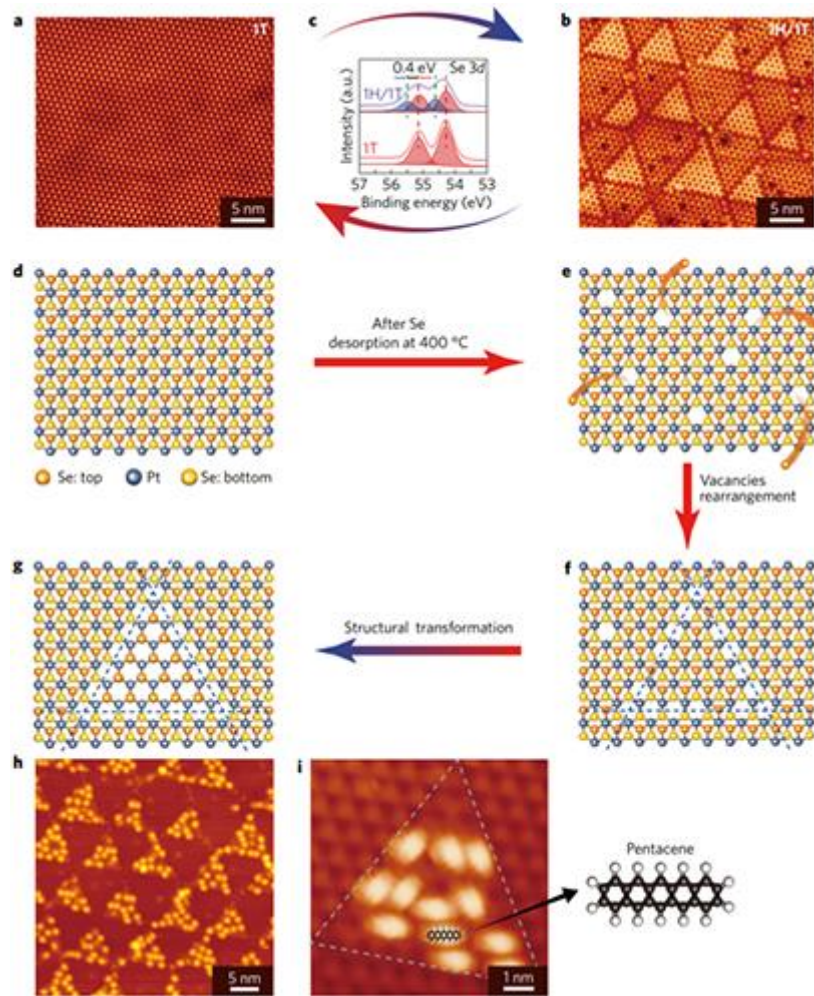


图 2 1H/1T-PtSe₂ 薄膜的可逆转变和分子选择性吸附。a, b: 1T-PtSe₂ (a) 和 1H/1T-PtSe₂ (b) 的 STM 图像。c: 可逆转变过程的 XPS 谱线。d-g: 从 1T-PtSe₂ 到 1H/1T-PtSe₂ 转变的示意图。h: 并五苯分子选择性吸附在 1H-PtSe₂ 上的 STM 图像。i: 并五苯选择性吸附的高分辨 STM 图像。

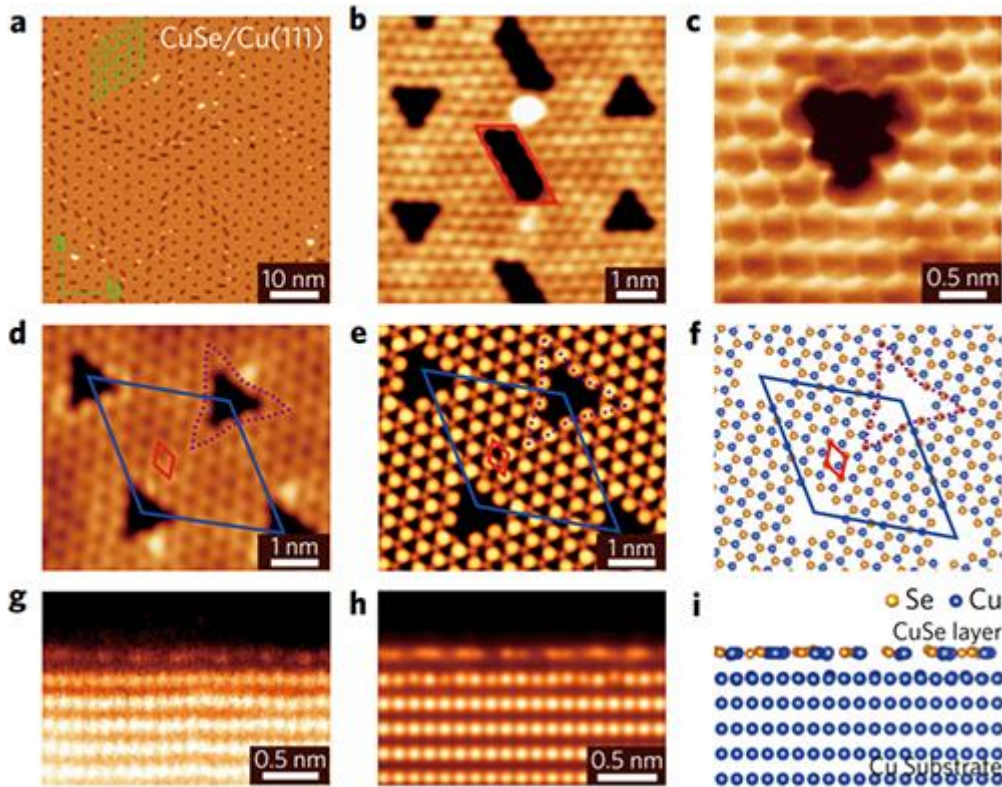


图 3 具有周期性孔洞图案的单层 CuSe 结构。a: 大面积图案化单层 CuSe 的 STM 图像，图中绿色格子表示周期为 3 nm 的孔洞结构。b: 单层 CuSe 畴边界的 STM 图像。c: 单个三角形孔洞的高分辨 STM 图像。d-f: 具有周期性孔洞结构 CuSe 薄膜的高分辨 STM 图像(d)、STM 理论模拟图像(e)和相应的理论模型(f)。g-i: 单层 CuSe 薄膜横截面的 STEM 图像(g)、模拟的 STEM 图像(h)和相应的结构图(i)。

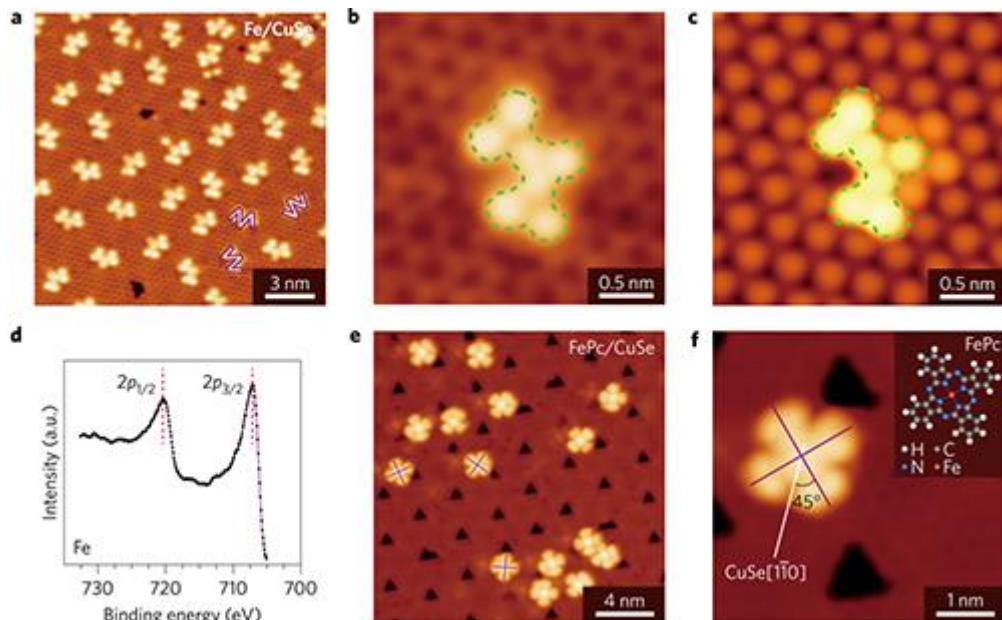


图 4 周期性孔洞 CuSe 薄膜的功能化特性。a: 三角形孔洞嵌有 W 形 $\text{Fe}_{13}\text{Se}_7$ 团簇的单层 CuSe 薄膜的 STM 图像。b: 单个 W 形团簇的高分辨 STM 图像。c: 单个 W 形团簇 STM 模拟图像。d: $\text{Fe}_{13}\text{Se}_7/\text{CuSe}$ 中 Fe 元素的 XPS 谱线。e: FePc 分子选

择吸附在 CuSe 薄膜上的 STM 图像。 **f**: 单个 FePc 分子吸附在 CuSe 表面的高分辨 STM 图像。