

# 铅烯：一种基于过渡金属元素的新型二维原子晶体材料\*

李林飞<sup>†</sup> 王业亮<sup>†</sup> 高鸿钧<sup>††</sup>

(中国科学院物理研究所 纳米物理与器件实验室 北京 100190)

2011-11-26收到

<sup>†</sup> email: ylwang@iphy.ac.cn

<sup>††</sup> email: hjgao@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20131206

2004年,一种由碳原子组成的呈蜂窝状结构的单层二维晶体材料被科学家从其母体石墨中成功地剥离出来,石墨烯自此问世<sup>[1]</sup>。这种单层二维晶体材料,在上世纪被理论预言不会稳定存在,它的“起死回生”不仅为其“再生父母”——英国曼彻斯特(Manchester)大学的科学家

安德烈·海姆(Andre Geim)和康斯坦丁·诺沃肖洛夫(Konstantin Novoselov)赢得了2010年度的诺贝尔物理学奖;更为重要的是,这种完美的二维晶体结构在电学、光学、热学和力学等方面表现出的奇异性质<sup>[2-5]</sup>,使其在微电子、新能源和生物传感等领域具有巨大的应用潜力,它引发了世界范围内对二维晶体材料的研究热潮,并极大地推动了该研究领域的发展。

近年来,石墨烯的成功使得人们开始关注其他新型二维蜂窝状材料的研究,以进一步探索蜂窝状结构非同寻常的电子学性质。中国科学院物理研究所高鸿钧研究组在Ir(111)衬底上成功制备出硅烯,并深入研究了它的几何、电学性质及其和基底的相互作用<sup>[6]</sup>。这一工作提供了一种新的制备高质量硅烯的方法,被*Nature*杂志在其News专栏中报道<sup>[7]</sup>,指出这是目前国际上报道的制备硅烯的三种方法之一。从现有报道的单层二维蜂窝状材料来看,它们只是由元素周期表中的p区元素(即元素周期表中IIIA族元素—0族元素)构成的(例如碳元素构成的石墨烯,硅元素构成的硅烯)。含有d电子的过渡金属元素要远多于p区元素。

过渡元素具有丰富的多体物理和配位化学性质,而且很多过渡元素含有自旋极化的磁性特性,其二维蜂窝状结构

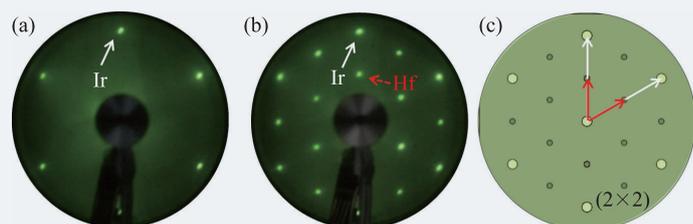


图1 Ir(111)表面铅烯形成前后的LEED图像 (a)干净基底,白色箭头标示的6个衍射点来源于Ir(111)表面的六重对称性;(b)样品沉积铅并经过退火处理,虚线箭头标示出新产生的衍射点,表明铅层在Ir(111)表面形成了相对于基底格子的(2x2)结构;(c)Ir(111)表面(2x2)结构的理想LEED图像,实验图像(b)图与其完全一致,每组衍射点由白色和淡绿色圆分别标示

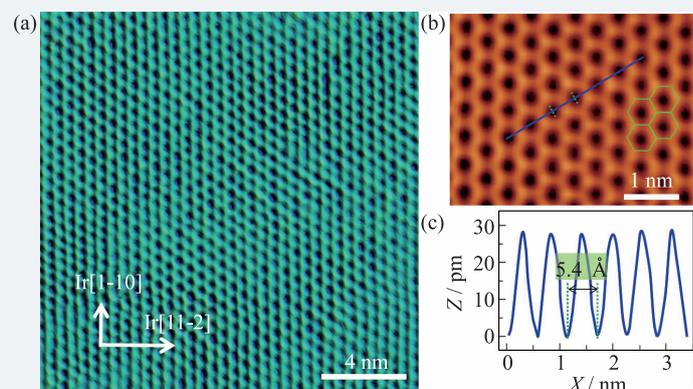


图2 (a)Ir(111)表面生长的铅烯晶格的高分辨STM图像( $U = -1.0$  V,  $I = 0.8$  nA),基底Ir[1-1 0]和Ir[11-2]方向由白色箭头标示;(b)铅层的原子分辨的STM图像(-0.7 V, 0.16 nA),铅层的蜂窝状原子晶格由绿色六角形标示;(c)是(b)图中沿蓝色直线所示的剖面线,显示铅层六角晶格的周期为5.4 Å(为基底Ir(111)表面晶格常数的2倍,和图1中LEED测量结果完全一致)

过渡元素具有丰富的多体物理和配位化学性质,而且很多过渡元素含有自旋极化的磁性特性,其二维蜂窝状结构

\*国家自然科学基金(批准号:61222112,11104109,11334006)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2013CBA01600,2011CB932700)资助项目

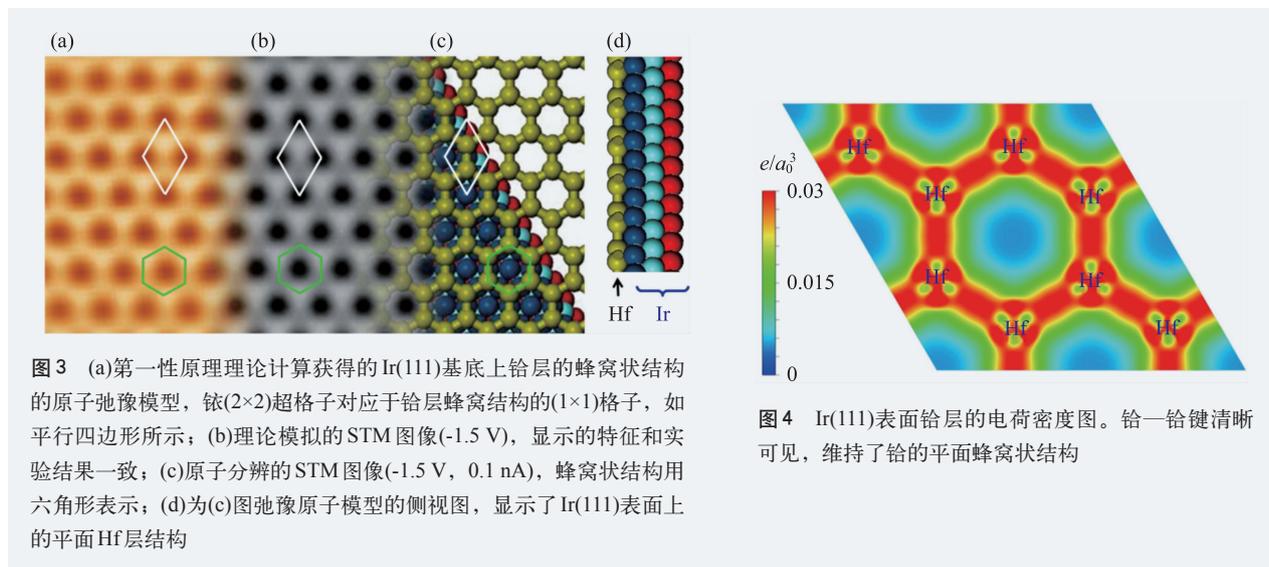


图3 (a)第一性原理理论计算获得的Ir(111)基底上铪层的蜂窝状结构的原子弛豫模型，铪(2×2)超格子对应于铪层蜂窝结构的(1×1)格子，如平行四边形所示；(b)理论模拟的STM图像(-1.5 V)，显示的特征和实验结果一致；(c)原子分辨的STM图像(-1.5 V, 0.1 nA)，蜂窝状结构用六角形表示；(d)为(c)图弛豫原子模型的侧视图，显示了Ir(111)表面上的平面Hf层结构

图4 Ir(111)表面铪层的电荷密度图。铪—铪键清晰可见，维持了铪的平面蜂窝状结构

的实现对于研究过渡元素电子、自旋和催化性质具有重要意义。过渡金属元素中的铪(Hf)也是当今半导体科学和技术中最重要的元素之一，制备出铪的类石墨烯结构对未来电子学也极其重要。然而，由d电子过渡金属元素单质构成的二维蜂窝状结构至今未见报道。

最近，高鸿钧研究组首次制备了铪烯二维蜂窝状原子晶体。实验中，我们利用超高真空分子束外延—扫描隧道显微镜(STM)联合系统，通过分子束外延生长的方法获得了d电子过渡金属元素的单层平面二维蜂窝状结构。低能电子衍射仪(LEED)探测到的倒空间的衍射图像表明，沉积了铪原子的铪(111)样品，经过退火之后，其表面形成了高度有序的结构。这种有序结构相对于基底晶格表现为(2×2)的超格子(见图1)。STM进一步给出了晶体表面的实空间图像，它表明铪原子在基底表面形成了长程有序的完美的蜂窝状结构(见图2(a))。高分辨的STM图像揭示了铪二维蜂窝状结构的周期为5.40 Å(见图2(b), (c))，其近邻铪原子的间距为 $(5.40/\sqrt{3}) \text{ \AA} = 3.12 \text{ \AA}$ ，这个值与块体铪内部的原子间距3.19 Å极其接近。实验观测结果表明，在铪(111)基底表面，铪原子形成了二维蜂窝状晶格。这些结果突破了二维蜂窝状结构由p区元素(例如碳，硅)构成的现状。

为了证实上述实验结果，我们进行了密度泛函理论计算。结果表明，铪原子在能量上倾向于

占据基底表面晶格的hcp位和fcc位，近邻铪相互作用形成的蜂窝状结构能量最低(见图3(a))。此外，我们还进行了原子分辨的STM图像的理论模拟，模拟图像表现出铪的二维蜂窝状结构(见图3(b))，和我们的实验结果完全匹配。进一步的电荷密度计算揭示了最近邻铪原子之间结合的共价键性质，保证了铪原子二维蜂窝状结构的稳定存在(见图4)。此外，计算的自由态铪烯的能带结构揭示了其强烈的自旋极化性质。这类由元素周期表中的d区元素(元素周期表中的副族元素，即第3至第12列元素。这些元素中具有最高能量电子是填在d轨道上的)构成的二维晶体材料，其几何和键结构与石墨烯类似，可称之为d电子烯或者金属烯，这里我们获得的是铪烯。

该工作最近在*Nano Letters*上发表<sup>[8]</sup>，文章发表后不久被*Nature Nanotechnology*<sup>[9]</sup>和*Nature China*引用<sup>[10]</sup>，作为研究亮点进行了报道。我们的工作向实现非石墨烯二维蜂窝状结构迈出了重要的一步，这种d电子金属元素构成的二维蜂窝状结构比石墨烯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新的平台。

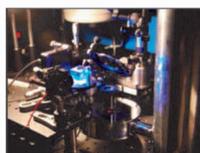
致谢 感谢美国伦斯勒理工学院的张绳百教授和吉林大学李贤斌教授等在实验结果理论分析方面所提供的合作和帮助。

## Cryostats for Nanoscience

### Micro-Spectroscopy



Ultra Low Vibrations  
(3 - 5 nm)  
Customized  
Laboratory Systems  
< 4 K to 800 K Operation



Photoluminescence  
Microscope



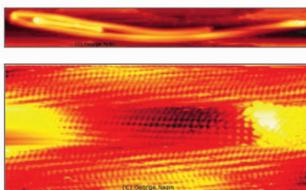
Optical image of resolved QD  
array with cryocooler  
operating

(courtesy of Prof E. Pelucchi)

### Scanning Probe Microscopy (SPM)



Ultra-High Vacuum  
Atomically Resolved Imaging  
Nanoscience Applications



Lattice resolved image of CNT with ultra-  
low vibration liquid helium free system  
(courtesy of Prof G. Nazin)



**Advanced Research  
Systems**

Email: [ars@arscryo.com](mailto:ars@arscryo.com)

[www.arscryo.com](http://www.arscryo.com)

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* Science, 2004, 306: 666
- [2] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R *et al.* Reviews of Modern Physics, 2009, 81: 109
- [3] Geim A K, Novoselov K S. Nat. Mater., 2007, 6: 183
- [4] Kim K, Choi J Y, Kim T *et al.* Nature, 2011, 479: 338
- [5] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L *et al.* Nature, 2012, 490: 192
- [6] Meng L, Wang Y, Zhang L *et al.* Nano Lett., 2013, 13: 685
- [7] Brumfiel G. Nature, 2013, 495: 152
- [8] Li L, Wang Y, Xie S *et al.* Nano Lett., 2013, 13: 4671
- [9] Vaughan O. Nature Nanotechnology, Published online: 04 October 2013 (doi: 10.1038/nnano.2013.211)
- [10] Cheung F. Nature China, Published online 02 October 2013 (doi: 10.1038/nchina.2013.99)



## 基于变换光学理论的磁能收集器

欧洲物理学家采用变换光学理论设计了一种磁超材料圆柱形壳体结构, 该结构能对静磁场在空间的能量分布进行调控。通过设置壳体结构内部的磁导率张量为强各向异性, 使处于壳体内部的磁感应强度和磁场强度的方向始终垂直, 这样壳体本身并不含有磁能。所以, 该壳体能把外磁场在其中的这部分能量转移到壳体中心的自由空间处, 使中心的磁能密度急剧增加。或者反过来, 它能把处于中心的磁偶极子在其内部产生的磁能排斥到壳体外面(图中所示情况)而使该磁偶极子的磁矩增加。由于该项技术能改变静磁场在空间的能量分布, 所以可应用于医学、磁传感器和无线能量传输等领域。相关结果发表在 *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 2012, 109: 263903, 封面图片由该文通讯作者 Alvaro Sanchez 提供, 封面故事由清华大学材料学院郭云胜供稿。

于壳体内部的磁感应强度和磁场强度的方向始终垂直, 这样壳体本身并不含有磁能。所以, 该壳体能把外磁场在其中的这部分能量转移到壳体中心的自由空间处, 使中心的磁能密度急剧增加。或者反过来, 它能把处于中心的磁偶极子在其内部产生的磁能排斥到壳体外面(图中所示情况)而使该磁偶极子的磁矩增加。由于该项技术能改变静磁场在空间的能量分布, 所以可应用于医学、磁传感器和无线能量传输等领域。相关结果发布在 *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 2012, 109: 263903, 封面图片由该文通讯作者 Alvaro Sanchez 提供, 封面故事由清华大学材料学院郭云胜供稿。