

一种新型二维材料: 硼烯*

程 鹏 陈 岚 吴克辉†

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2016-12-08 收到

† email: khwu@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20170402

A new two-dimensional material: borophene

CHENG Peng CHEN Lan WU Ke-Hui†

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

摘 要 硼烯是硼元素的二维同素异形体, 其结构和物理特性一直受到研究者的强烈关注。但由于现实中缺乏天然存在的硼烯, 该领域的研究只能停留在理论上的描述。最近, 作者所在研究组成功地制备出了单层硼烯薄膜, 实现了学术界期待已久的突破, 并对其原子结构和电子性质进行了深入的研究, 为未来研制基于硼烯的电子器件提供了潜在可能。文章将从硼烯的理论研究开始讲起, 着重介绍该新型二维材料的结构模型、实验制备过程及其电子结构表征等研究。

关键词 硼烯, 二维材料, 石墨烯, 分子束外延, 扫描隧道显微镜

Abstract The search for two-dimensional (2D) allotropes of boron has attracted broad interest in the past decades, and many theoretical papers have predicted their structures and physical properties. Recently, 2D boron was successfully synthesized for the first time by our group. In this review we will discuss 2D boron, starting from its theoretical prediction, followed by a description of its atomic structures, method of synthesis, and characterization of physical properties such as electronic structure and chemical stabilization.

Keywords borophene, two-dimensional materials, graphene, molecular beam epitaxy, scanning tunneling microscopy

1 引言

随着2004年石墨烯的问世^[1, 2], 真实的单原子层二维材料第一次出现在人们的面前。石墨烯独特的二维六角蜂窝状晶体结构和载流子的狄拉克费米子行为带来了种种奇妙的物理特性, 给凝聚态物理的基础研究领域甚至器件应用领域都带来了巨大的冲击。例如, 石墨烯有很高的迁移率, 因此导电性非常好, 是铜的六倍^[3, 4]; 石墨烯的碳原子之间的碳—碳键为 sp^2 轨道杂化, 所以

其机械强度非常高, 比金刚石还要硬^[5]; 石墨烯还有良好的导热性^[6], 可以用来做导热材料; 石墨烯有较好的化学稳定性, 能够稳定地存在于大气环境下而不易被氧化^[7]。正是由于拥有如此多的优良品质, 石墨烯广受世界上物理与材料研究工作者的青睐。而且石墨烯的出现带动了一大批类石墨烯材料的发现与合成。这些二维材料性质各异, 且易于调控和集成, 其丰富多彩的电子态和物理效应为构筑新型的电子器件提供了新的思路和机遇。

所有的二维材料中, 单元素二维材料由于结构简单、易于表征和调控, 可以视为模型化的二维晶体系统, 利于系统化的基础研究探索。除了

* 国家重点研发计划(2016YFA0300904, 2016YFA0202301)、国家自然科学基金(11334011)、科技部973计划(2013CB921702, 2013CBA1601)、中国科学院先导B计划(XDB07020100)资助项目

碳元素以外，人们首先想到的最有可能拥有二维同素异形体的元素就是与碳同主族的硅、锗等元素，因为这些元素与碳元素一样，最外层都有4个电子。考虑到元素的化学性质是由元素最外层电子数来决定的，那么这些元素也很有可能和碳元素一样拥有稳定的二维单原子层结构^[8-10]。2012年，人们在实验上成功制备了单层硅烯，验证了这些想法^[11, 12]。随后的几年间，锗烯和锡烯也陆续在实验室中得以实现。但不足之处在于这些二维材料易被氧化，在空气中不能稳定存在，因此较难被应用于器件。黑磷是磷的一种稳定的同素异形体，可以解理出纳米级厚度的薄层，近年来有研究组实现了基于少数层黑磷的场效应管的制备^[13]，但由于原子级厚度的黑磷在空气中的稳定性差，目前尚未实现基于单原子层黑磷的电子器件。硼和氮作为碳元素的两个最近邻元素，在其单质或化合物中寻找类石墨烯的二维材料，同样是一条便捷且可靠的途径。硼和氮两种元素的最外层电子数为3和5，分别较碳最外层电子少一个和多一个。硼和氮结合起来，同样能够形成蜂窝状结构的六角氮化硼(*h*-BN)二维材料^[14]。而硼作为第5号元素，存在类似碳的 sp^2 杂化轨道，具有短的共价键半径和多样化的价态，这些性质有利于形成低维的硼同素异形体，譬如硼纳米管、笼状结构、平面结构等。而平面结构的二维硼(borophene，中文译作“硼墨烯”或“硼烯”，依简单及约定俗成，本文均采用“硼烯”)可以视为这些低维结构的基本形态，其存在一直受到理论研究者的强烈关注。

2 硼烯的结构模型

硼(Boron, B)是19世纪初被发现元素，在自然界中不存在稳定的单质硼晶体，直到上个世纪初，才能够制备出99%纯度的单质硼。硼原子的基态电子层结构是 $[He]2s^2 2p^1$ ，价电子数是3，但原子轨道数为4，所以硼的价电子数比其原子轨道数少一个，成键时价电子层无法被填满，这样硼原子属于缺电子结构，因此硼原子通常形成多中心键。多中心键对体系的稳定性和电子性

质起着决定性的作用。硼原子的这种特殊的电子结构造成了硼的多面体特性，使其趋向于形成具有复杂多面体结构的物质。这是造成硼与碳的晶体结构及物理化学性质存在很大差异的根本原因。对于单质硼，目前我们知道至少有16种同素异形体，它们都以 B_{12} 正二十面体为基本结构单元，按不同的方式结合而成^[15]。 B_{12} 正二十面体由12个B原子组成，20个接近等边三角形的棱面相交成30条棱边和12个顶角，每个顶角被一个硼原子所占据(图1(a))。 B_{12} 正二十面体还是一些富硼化合物的结构单元，例如 ScB_{12} ， B_4C 等等，如图1(c)和(d)所示。相反，碳元素本身就以金刚石和石墨的形式天然存在。金刚石中的碳原子以金刚石结构的形式排列，而石墨是由一层层蜂窝状结构的单原子平面堆叠形成的，层与层之间的相互作用较弱，很容易互相剥离，形成薄薄的石墨片。把石墨片反复剥离形成单层之后就是石墨烯。那么，单原子层的单质硼是否能稳定存在呢？

较早的关于硼单层结构的理论计算可以追溯到1996年，只比最早计算硅和锗的平面结构晚两年。1996年，Boustani使用第一性原理计算方法研究发现， B_{42} 和 B_{46} 的单层带翘曲的三角形晶格团簇是可以稳定存在的^[16]，由于硼的原子数比较多，所以可以看成硼的准平面结构。硼原子构成的五棱锥和六棱锥可被当作基本结构单元，并由此提出了所谓的“Aufbau原则”。按照这一原

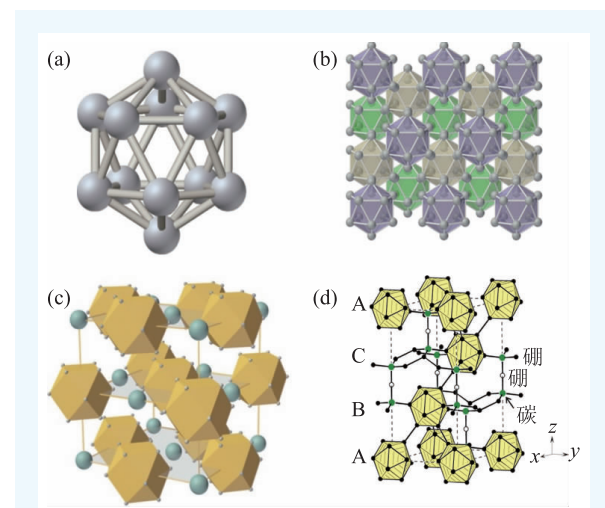


图1 (a) B_{12} 二十面体的结构；(b) α -菱形硼的结构；(c) ScB_{12} 的结构；(d) B_4C 的结构

则, 基于五棱锥和六棱锥的结构单元可以构建出比较稳定的硼平面团簇结构。随后在2006、2007年, K. C. Lau和R. Pandey等人通过计算发现, 带翘曲的三角形晶格的单层硼是可以稳定存在的^[17-20]。之后, 耶鲁大学的Hui Tang等人通过计算发现了一种新型的硼单层结构^[21-23], 称作 α -sheet, 是一个由三角形晶格和六角蜂窝状孔洞形成的混合结构。该结构可以看成是在蜂窝状结构的六边形的中心填充硼原子, 当填充进去的硼原子是六边形数目的2/3时形成最稳定的结构, 剩余的空位排列成有序的结构, 其原胞包含8个硼原子, 硼—硼键长1.67 Å左右。这种稳定的硼单层结构中所有的硼原子都在一个平面上, 在垂直方向上没有任何翘曲, 其能量比以前研究认为最稳定的带翘曲结构的三角形晶格还要低0.12 eV/atom。这种带孔洞的平面硼结构具有高于纯三角晶格的结构稳定性, 成为后续探索新型平面硼结构的基本出发点。除了 α -sheet硼平面结构之外, 人们还通过计算得到了一些其他结构的二维硼平面。例如, Rajendra R. Zope等人通过六角和三角格子的排列, 组合出来一种被称为snub-sheet的硼平面结构, 所有snub-sheet里面的硼原子都有5个最近邻, 能量只比硼平面略高0.02 eV/atom^[24]。美国Rice大学的Boris Yakobson研究组预测了几种能量略低于 α -sheet的硼平面结构, 如g-1/8 sheet和g-2/15 sheet等, 这几种硼平面结构的能量几乎是相等的, 而且它们有个共同的特点就是结构中的六角格子比较集中^[25]。另外, 美国内布拉斯加大学的曾晓成研究组也于同年使用PSO(particle-swarm optimization)算法全局搜索团簇的最低能量结构, 总共找到了9000种类似的硼平面结构, 其中包含两种能量低于 α -sheet的硼平面: α_1 硼平面和 β_1 硼平面^[26]。

上述所有这些结构归根结底都可以用一种孔洞型晶格模型描述。以三角形密堆积晶格为基础, 每去掉一个原子, 就会产生一个六边形的孔洞。不同的孔洞密度和排列方式将产生不同的晶格结构。由此可以用六边形孔洞密度定义一个新的物理量:

$$\eta = \frac{\text{六边形孔洞个数}}{\text{原始三角形晶格的原子个数}}$$

把新产生的孔洞型晶格看作是三角形结构与六边形孔洞结构的结合体, 每一个孔洞即对应一个缺失的硼原子, 因而这种结构可以记作 $B_\eta V_{1-\eta}$ 。原始的三角形晶格和蜂窝状结构就是孔洞型三角晶格的两个极端情况。对于三角形晶格, $\eta=0$ 。而对于蜂窝状结构, $\eta=1/3$ 。我们可以这样来简单理解这种结构的稳定性。由于硼比碳少一个电子, 因此六角蜂窝状结构中的硼原子易于接受电子, 而三角晶格中的硼原子却有富余电子, 六角晶格和三角晶格以一定比例的混合正好可以得到相对更稳定的硼平面结构。

除此之外, 每个硼原子的配位数(coordination number, CN)也会随着孔洞的密度和排列结构而有所不同。根据不同孔洞型结构中硼原子配位数的不同, 可以将现有的结构分为几种不同的类型, 分别是:

- (1) α -type, CN = 5, 6;
- (2) β -type, CN = 4, 5, 6;
- (3) χ -type, CN = 4, 5;
- (4) ψ -type, CN = 3, 4, 5;
- (5) δ -type, CN 只有一个值。

其中每一种类型都包括了很多种结构模型。之前理论研究者们所预言的各种结构都可以归入上述类型当中。例如, 带翘曲的三角形晶格中所有硼原子的配位数都是6, 因此归入 δ -type, 被称为 δ_6 结构。而类石墨烯的蜂窝状结构中所有硼原子的配位数都是3, 同样属于 δ -type, 被称作 δ_3 结构(图2)。

要获得真实存在的二维材料通常需要制备生长, 因此需要衬底作为载体或者支撑。上述理论计算给出了能够稳定存在的单层硼烯的结构模型, 但是要在实验上真正实现它, 首先需要选择一个合适的衬底。中国科学院物理研究所的高鸿钧研究组, 大连理工大学赵纪军研究组以及美国Rice大学的Boris Yakobson研究组分别计算了以Au(111)、Ag(111)以及MgB₂等为衬底生长出单层硼烯的可能性, 为实验上的成功制备指出了探索

的方向^[27-29]。

3 硼烯薄膜的实验制备

有关硼单质纳米材料的合成的研究是从2000年之后才开展的。2001年,中国科学院物理研究所王文魁研究组首次利用磁控溅射的办法,用 B_2O_3 靶材首次制备出了单质的硼纳米线,然而从局域电子衍射数据(SAED)中可以看出,这并非是晶体的硼纳米结构^[30]。2002年, Otten C. J.等人利用CVD的办法用 B_2H_6 同样获得了硼的纳米线,电子衍射的数据显示这是一些拥有晶体结构的硼纳米线^[31]。这些硼单质纳米结构的成功制备,标志着硼单质的研究步入了纳米尺度阶段,但与我们想要的单层硼的距离还很遥远。2004年, D. Ciuparu等人首次制备了单壁硼纳米管,他们是用 BCl_3 和氢气在催化剂作用下反应,在介孔分子筛模板中生长成直径约为3 nm的硼纳米管。但该研究只确认了其管状结构,没有表征其原子结构^[32]。2010年,中国科学院物理研究所高鸿钧研究组采用化学气相沉积方法,成功合成出了直径为10—40 nm的多壁硼纳米管^[33]。该研究得到了清晰的硼纳米管图像,并确认其具有 α -四方单晶结构,并通过高分辨的透射电镜对多层硼纳米管顶端进行测量,发现多层硼纳米管之间的间距为3.2 Å,与多层的碳纳米管的层间距非常接近,这表示多层硼纳米管层与层之间的相互作用应该与碳纳米管相同,为范德瓦尔斯相互作用。多层硼纳米管的研究与单层硼纳米管的成功制备,从实验上表明了低维的硼纳米材料原则上是可以成功制备的。

2010年,美国布朗大学的黄伟等人研究了 B_{19} 团簇分子,理论和实验对照确认其基态为三角格

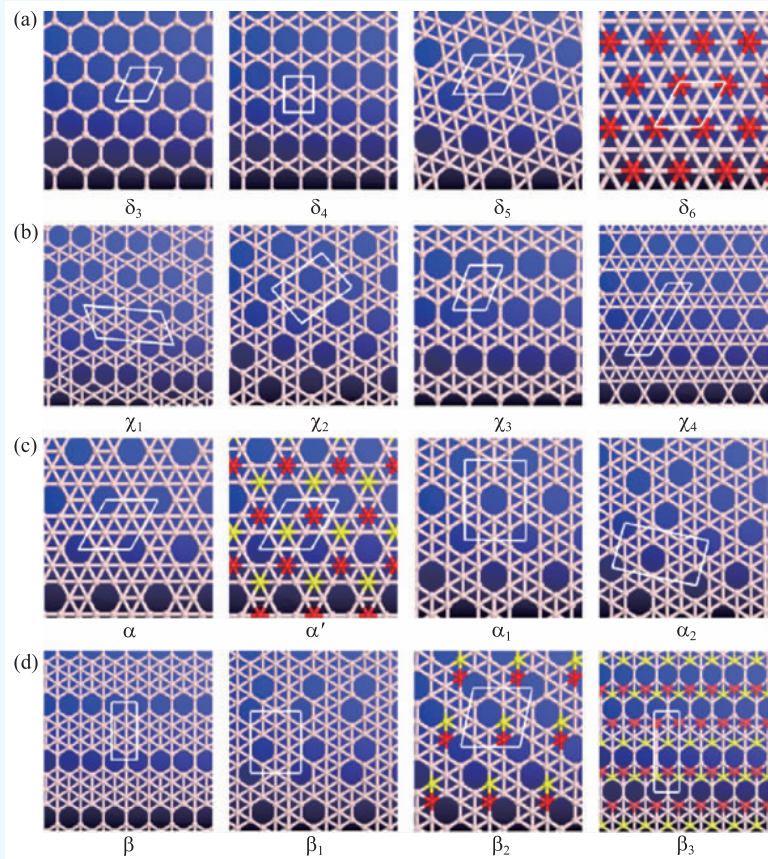


图2 各种稳定的单层硼烯薄膜的模型 (a) δ -type的硼膜; (b) χ -type的硼膜; (c) α -type的硼膜; (d) β -type的硼膜。其中白色方框表示一个原胞大小,红色原子和黄色原子分别表示由于翘曲产生的朝上和朝下翘曲的原子

子组成的准平面结构,发现其具有奇特的双 π 芳香性,且与环轮烯 $C_{10}H_{10}$ 具有相似的电子结构^[34]。2014年, Z. A. Piazza等人利用磁控溅射的方法,从实验上制备出了 B_{36} 团簇^[35],利用光电子能谱结合理论模拟证明,36个硼原子可形成对称性相当高的六边形单原子层平面结构,其正中间有一个完美的六边形孔洞。实验表明, B_{36} 团簇十分特别,相对于其他硼团簇,其电子结合能非常低。 B_{36} 结构的制备成功说明先前关于硼单原子层平面结构的理论计算是正确的,证实了六边形孔洞在稳定二维硼烯中的重要作用,进一步说明这种单层硼烯可能在适当的条件下被制备出来(图3)。

2015年,我们研究小组率先利用超高真空分子束外延的手段直接进行单原子层构筑的方法,在Ag(111)衬底上获得了理论上期待已久的单层硼烯^[36]。

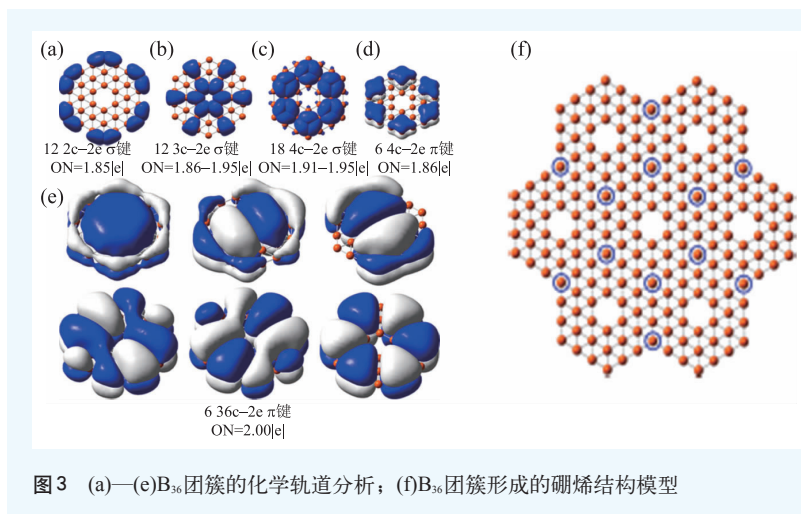


图3 (a)–(e)B₃₆团簇的化学轨道分析; (f)B₃₆团簇形成的硼烯结构模型

分子束外延技术(molecular beam epitaxy, MBE)是当前高质量单晶薄膜和纳米结构制备的一种非常重要的手段。其基本原理是,在超高真空的环境中(约 1×10^{-10} Torr),通过加热蒸发源使具有一定动能的分子或原子沉积到单晶衬底表面,发生吸附、迁移或和表面发生反应后实现材料的外延生长。MBE实质上是一种非平衡生长过程,它是气相原子沉积到衬底表面变为固相的过程,是生长动力学和热力学相互作用的结果。MBE的生长过程是在超高真空环境下进行的,避免了杂质的干扰,而且衬底清洁、外延材料纯度高,因而能够制备出高质量的样品。另外其蒸发速率较慢(0.1—1 nm/s)但是很稳定,能够得到组分均匀、结构统一的单晶薄膜,生长过程具有原子尺度的可控性,可以精确控制薄膜厚度。目前有多种二维材料都可以通过这种方法制备,例如石墨烯、硅烯等等。

由于硼是高熔点、低蒸汽压的材料,有效热蒸发温度超过2000 °C,直接进行热蒸发非常困难。此前制备硼低维纳米材料主要通过硼化物,这样往往涉及复杂的化学过程,易于引入杂质。我们利用电子束加热直接热蒸发硼单质,克服了硼难以蒸发的困难。我们以Ag(111)单晶作为衬底,将衬底温度加热至570 K之后,硼原子在Ag(111)表面上形成了一种原子级平整的单层薄膜结构。从扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)的形貌图(图4(a))中可以看到,当覆盖度小于一个单

层时,硼膜在Ag(111)表面没有完全铺满,形成孤立的岛状结构,露出大面积的Ag(111)表面。随着覆盖度的增加,硼岛的面积也逐渐增大,直至基本上将Ag(111)表面完全覆盖。从图4(b)中可以看出,薄膜表面呈现出一种条纹相,平行的条纹沿Ag(111)的 $[\bar{1}10]$ 方向,间距为1.5 nm。在高分辨率的STM形貌图(图4(c))中,其原子结构表现为平行的沿 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向的链状结构,链之间的距离为0.5 nm,链内

相邻亮点间距为0.3 nm。而在大范围形貌图中所看到的间距1.5 nm的条纹实际上对应于 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向的链中相对较亮的原子所形成的垂直于该方向的条纹。我们称这种结构为S1相。

继续将样品温度升高至650 K,部分S1相会相变至一种新的结构,我们称之为S2相(图4(d))。在650 K至800 K的温度区间,S1与S2相可以共存,在更高的温度下,绝大部分的S1相都变成了S2相。如果直接在680 K的衬底温度下直接往上蒸镀硼原子,同样可以获得S2相。从高分辨的STM图中看出,S2相的原子结构同样表现为沿Ag(111)的 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向的链状结构,链间距为0.43 nm,而链内相邻亮点间距为0.3 nm。同时链内具有明显的明暗交替的大周期结构,其周期同样为1.5 nm(图4(e)和(f))。

如何证实这两种结构就是理论学家们期待已久的单层硼烯薄膜呢?

首先我们将这两种结构与之前报道的单层硼的理论预言的结构相对比,其原胞与 β_{12} 和 χ_3 相的原胞相同。为了证明在实验中得到的单层硼就是 β_{12} 和 χ_3 相,我们进行了第一性原理的理论计算。将 β_{12} 相置于Ag(111)表面上并使其硼链的方向沿着Ag(111)表面的 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向, β_{12} 相的结构模型如图5(a)所示,其原胞为长方形,晶格常数分别为0.3 nm和0.5 nm。弛豫之后的 β_{12} 相仍然保持了其自由状态下的平面结构。由于 β_{12} 与Ag(111)的晶格常数存在一个特定的公度,会出现周期为1.5 nm

的摩尔条纹,这就解释了STM图中出现的1.5 nm的周期性条纹结构。进一步对Ag(111)表面上的 β_{12} 相进行模拟得到了STM图像,与我们实验得到的形貌图吻合得非常好。同样地,将 χ_3 相结构置于Ag(111)表面上进行第一性原理计算和STM模拟,结果与STM实验结果吻合得非常好。这从一方面证明了我们在实验上得到S1相和S2相分别为 β_{12} 和 χ_3 相。

另一方面,在实验上,我们对硼源束流进行了精确标定。首先将硼原子以稳定的束流沉积在Si(111)上获得

硼的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 重构相,由于其结构已知,因此只需计算硼的覆盖度即可获得硼的束流。然后以同样的束流在Ag(111)上生长单层硼,通过STM形貌图可以得到硼膜的覆盖度,结合束流和生长时间就可以得到硼膜的原子密度。对比我们所认为的硼单层膜模型计算出硼膜的原子密度,便可以判断我们生长的硼膜是否就是所认为的单层硼结构。通过实验的对比,发现 β_{12} 和 χ_3 相模型计算得到的原子密度与我们实验测量得到的硼膜的原子密度相当,差别在5%范围以内。所以我们认为,在Ag(111)表面生长出来的硼膜就是 β_{12} 和 χ_3 相的单层硼,而不是多层硼膜或是与Ag/B的合金结构。

进一步,我们利用X射线光电电子能谱(XPS)对单层硼烯进行了化学组分的分析。从实验结果来看,除了Ag的特征峰以及由于大气污染造成的C-1S和O-1S特征峰外,我们清楚地观察到了B-1S特征峰。体相硼单质的1S特征峰一般位于189—190 eV,而单层硼烯薄膜的1S特征峰实际上是3个峰。其中能量较低的两个峰(188.2 eV和187.1 eV)对应于硼烯薄膜中两种不同的硼—硼键,而能量较高的峰(191.5 eV)主要来自于被氧化

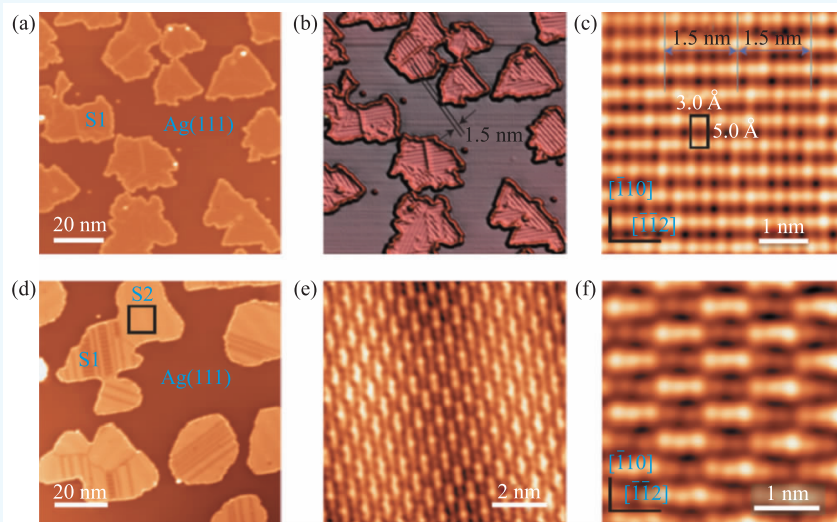


图4 Ag(111)表面形成的单层硼烯薄膜 (a)Ag(111)衬底温度为570 K时形成的硼烯薄膜;(b)为(a)的三维立体模式图,从中可以清晰的看到间隔1.5 nm的条纹相;(c)S1相的高分辨STM图;(d)Ag(111)衬底温度为650 K时形成的硼烯薄膜;(e)为(d)中黑色方框区域的高分辨STM图;(f)S2相的高分辨STM图

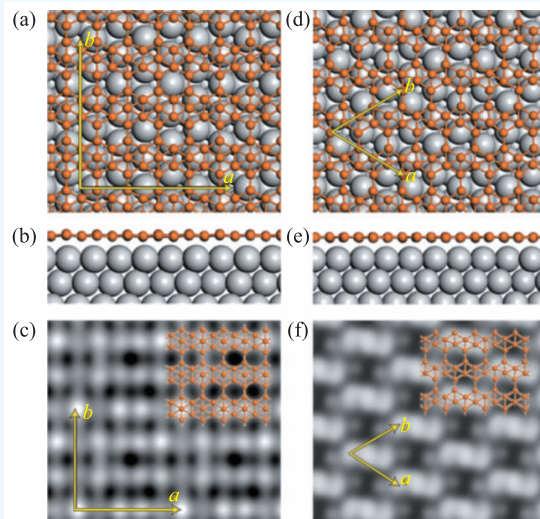


图5 S1和S2相的结构模型 (a)和(b)分别为S1相结构模型的顶视图与侧视图;(d)和(e)分别为S2相结构模型的顶视图与侧视图;(c)和(f)分别为将结构模型置于STM图上可以发现理论模型与实验结果符合得非常好

的硼原子。通过峰面积的计算对比,可以发现被氧化的硼原子相比于未被氧化的硼原子来说,所占比值仅为0.23左右,表明硼烯表面绝大多数的硼原子有一定的抗氧化性,而氧化的硼原子可能位于硼膜边缘。这一点也可以从原位的STM的实验中得到验证。我们往真空腔内直接通入氧气,

然后原位地用STM扫描硼烯表面。STM图显示通入氧气后,硼烯岛的边缘将会出现很多亮点,说明开始被氧化,而硼烯的台面上却几乎没有变化。持续通入氧气,硼烯的台面一直稳定,仍然可以看到条纹相。这一实验结果说明了硼烯的氧化主要发生于边缘,而硼烯薄膜本身对于氧气来说较为稳定。这种抗氧化性虽然不能与石墨烯的抗氧化能力相媲美,但是也有助于克服二维材料易被氧化而不稳定的缺点。

几乎同时,美国阿贡实验室的A. J. Mannix等人也独立报道了同样在Ag(111)衬底上获得的单层硼烯^[37](该论文发表时间早于我们,但实际投稿时间晚于我们的工作)。他们同样采取MBE的制备方法,获得了两种不同结构的硼烯薄膜。低温下得到的结构就是我们实验中看到的S2相,而高温下得到的条纹相被认为是翘曲的三角密堆积晶格。后来的一些理论工作指出该结构模型是错误的,实际上应该是Ag(111)表面重构后的 β_{12} 相^[38]。

4 硼烯薄膜的电子结构

体相的硼单质是非金属性的,而理论计算中单层硼烯薄膜却都是金属性的。通过电子能带结构的计算发现,具有稳定结构的硼烯的费米面通常位于面内的带隙之内,也就是说,所有的面内成键态都被填满了,而所有的反键态都未被占据,整个系统以金属性的p-轨道为主导。我们利用扫描隧道谱(STS)对 β_{12} 和 χ_3 相的电子态进行了测量,实验发现,在费米面附近,其局域态密度虽然较低但是并不为零,从而验证了其金属性的能带结构。进一步,冯宝杰等人又在日本东京大学利用角分辨光电子能谱研究了这种硼烯薄膜,观察到了费米面处的电子pocket和空穴pocket结构,进一步验证了其金属特性^[39]。

而硼烯的结构如此之丰富,受到其三角晶格中的不同空位排列结构的调制,有可能实现非常多样化的电子性质。2014年,南开大学周向锋等人利用第一性原理计算,预测了一个独特的二维硼结

构。该结构具有与石墨烯类似的狄拉克锥,但不是完美的锥形,因而有可能导致新颖的各向异性的输运性质。如果能找到合适的衬底生长出这种二维硼结构,将是继IV族元素后,第二类纯元素体系中出现零质量的狄拉克—费米子效应的材料^[40]。

硼烯还有可能成为超导体。这一点主要来自于超导材料二硼化镁的启发。二硼化镁是2001年发现的一种超导材料,其超导转变温度为39 K,是迄今为止发现的临界温度最高的简单稳定的金属化合物材料。它是一种简单的二元化合物,由单层的硼原子层与镁原子层交替排列形成。其中镁原子层呈三角密堆积结构,硼原子层与石墨相似,具有规则的六角蜂窝状结构。二硼化镁的超导电性来源于电声子耦合,其中金属性的硼原子层被认为起到了关键性的作用。硼元素的原子质量较小,因而具有较强的电声耦合强度,而镁原子主要起到了提供载流子的作用。正如前面所述,在三角密堆积结构中去掉部分硼原子形成六角形孔洞或者在六角蜂窝状结构的六边形中心添加硼原子实际上就是一种自掺杂的过程。至此,较强的电声耦合强度以及较高的载流子浓度这两个形成常规超导体的条件,实际上在单层硼烯薄膜中都已具备,那么它是否有超导的可能呢? Rice大学的Boris Yakobson等人对这个问题进行了理论计算。发现在金属衬底上制备出的几种稳定的单层硼烯结构有可能具有以声子为媒介的超导特性,其超导转变温度预计在10—20 K之间^[41]。清华大学的倪军教授研究组也通过计算预言了带翘曲结构的双层硼烯薄膜有超导的可能性,其中8-C2/m-II结构的硼烯的超导转变温度可以达到27.6 K^[42]。

最近,日本东京大学Matsuda研究组用高分辨电子能量损失谱(ARPES)测量,意外发现 β_{12} 相硼烯中存在有Dirac费米子^[43]。Dirac费米子通常在具有蜂窝状原子结构的二维材料中存在,而 β_{12} 相硼烯本身是三角晶格且充满了一维孔洞结构,为何也能有Dirac费米子存在呢?研究发现, β_{12} 相硼烯中有一些硼原子对费米面附近电子态贡献很小,而有贡献的原子晶格类似于蜂窝状结构,因此可以

存在 Dirac 电子态。这个发现意味着硼烯中可能存在更有意思的量子效应和令人期待的应用前景。

5 结论与展望

硼烯具有非常丰富的晶体结构和电子性质。理论预言中可以稳定存在的硼单层膜的结构有很多,到目前为止我们只发现了其中的两种。尝试制备出更多种类的硼烯,就有希望从中发现一些具有奇异电子特性的结构,例如理论预言中具有

狄拉克锥的能带结构或者具有超导特性的硼烯等等。另外,硼烯的化学性质相对稳定,有可能在大气环境下存在,这有助于克服二维材料易被氧化而不稳定的缺点,在纳米器件方面具有潜在的应用价值。硼烯较短的键长也会使其具备较好的机械性能。然而,对于硼烯的研究还只是刚刚开始,随着对其研究的逐渐深入,硼烯所具有的新奇的原子结构和奇特的物理性质将进一步被人们所了解,为将来基于硼烯的应用提供了可能。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V *et al.* Science, 2004, 306:666
- [2] Gusynin V P, Sharapov S G. Phys. Rev. Lett., 2005, 95:146801
- [3] Geim A K. Science, 2009, 324:1530
- [4] Miao F, Wijeratne S, Zhang Y *et al.* Science, 2007, 317:1530
- [5] Lee C, Wei X, Kysar J W *et al.* Science, 2008, 321:385
- [6] Balandin A A, Ghosh S, Bao W *et al.* Nano Lett., 2008, 8:902
- [7] Loh K P, Bao Q, Ang P K *et al.* J. Mater. Chem., 2010, 20:2277
- [8] Takeda K, Shiraishi K. Phys. Rev. B, 1994, 50:14916
- [9] Guzmán-Verri G G, Lew Yan Voon L C. Phys. Rev. B, 2007, 76:075131
- [10] Liu C C, Feng W X, Yao Y G. Phys. Rev. Lett., 2011, 107:076802
- [11] Feng B J, Ding Z J, Meng S *et al.* Nano Lett., 2012, 12:3507
- [12] Chen L, Liu C C, Feng B J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 109:056804
- [13] Li K L, Yu Y J, Ye G J *et al.* Nature Nanotechnology, 2014, 9:372
- [14] Corso M, Auwarter W, Muntwiler M *et al.* Science, 2004, 303:217
- [15] Oganov A R, Chen J, Gatti C *et al.* Nature, 2009, 457:863
- [16] Boustani I. Surf. Sci., 1997, 370:355
- [17] Lau K C, Pandey R. J. Phys. Chem. C, 2007, 111:2906
- [18] Cabria I, Lopez M J, Alonso J A. Nanotechnology, 2006, 17:778
- [19] Kunstmann J, Quandt A. Phys. Rev. B, 2006, 74:035413
- [20] Lau K C, Pati R, Pandey R *et al.* Chem. Phys. Lett., 2006, 418:549
- [21] Tang H, Ismail-Beigi S. Phys. Rev. Lett., 2007, 99:115501
- [22] Yang X B, Ding Y, Ni J. Phys. Rev. B, 2008, 77:041402
- [23] Lau K C, Pandey R. J. Phys. Chem. B, 2008, 112:10217
- [24] Zope R R, Baruah T. Chem. Phys. Lett., 2011, 501:193
- [25] Penev E S, Bhowmick S, Sadrzadeh A *et al.* Nano Lett., 2012, 12:2441
- [26] Wu X J, Dai J, Zhao Y *et al.* ACS Nano, 2012, 6:7443
- [27] Zhang L Z, Yan Q B, Du S X *et al.* J. Phys. Chem. C, 2012, 116:18202
- [28] Liu H S, Gao J F, Zhao J J. Sci. Rep., 2013, 3:3328
- [29] Zhang Z H, Yang Y, Gao G Y *et al.* Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54:13022
- [30] Cao L M, Zhang Z, Sun L L *et al.* Adv. Mater., 2001, 13:1701
- [31] Otten C J, Lourie O R, Yu M F *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2002, 124:4564
- [32] Ciuparu D, Klie R F, Zhu Y M *et al.* J. Phys. Chem. B, 2004, 108:3967
- [33] Liu F, Shen C M, Su Z J *et al.* J. Mater. Chem., 2010, 20:2197
- [34] Huang W, Sergeeva A P, Zhai H J *et al.* Nat. Chem., 2010, 2:202
- [35] Piazza Z A, Hu H S, Li W L *et al.* Nat. Commun., 2014, 5:3113
- [36] Feng B J, Zhang J, Zhong Q *et al.* Nat. Chem., 2016, 8:563
- [37] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B *et al.* Science, 2015, 350:1513
- [38] Zhang Z, Mannix A J, Hu Z *et al.* Nano Lett., 2016, 16:6622
- [39] Feng B J, Zhang J, Liu R Y *et al.* Phys. Rev. B, 2016, 94:041408
- [40] Zhou X F, Dong X, Oganov Artem R. Phys. Rev. Lett., 2014, 112:085502
- [41] Penev E S, Kutana A, Yakobson B I. Nano Lett., 2016, 16:2522
- [42] Zhao Y C, Zeng S M, Ni J. Phys. Rev. B, 2016, 93:014502
- [43] Feng B J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2017, 118:096401