

## “自然图案化”的新型二维原子晶体材料及其功能化研究取得新进展

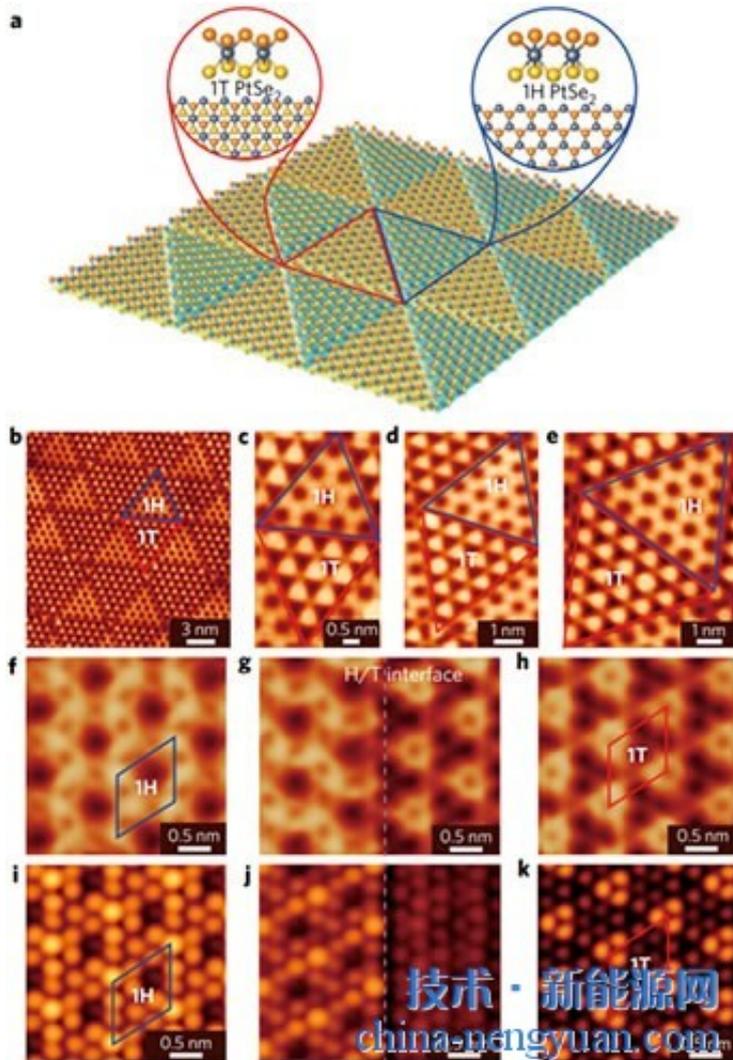


图1 1H/1T图案化的单层PtSe<sub>2</sub>薄膜。a：三角形图案化的1T/1H-PtSe<sub>2</sub>示意图。b：1H/1T-PtSe<sub>2</sub>薄膜的STM图像。c-e：不同尺寸1H/1T-PtSe<sub>2</sub>畴的STM图像。f-h：1H-PtSe<sub>2</sub>畴(f)、1H-PtSe<sub>2</sub>和1T-PtSe<sub>2</sub>界面(g)，以及1T-PtSe<sub>2</sub>畴(h)的高分辨STM图像。i-k：1H-PtSe<sub>2</sub>畴(i)、1H-PtSe<sub>2</sub>和1T-PtSe<sub>2</sub>界面(j)和1T-PtSe<sub>2</sub>畴(k)的STM模拟图像。

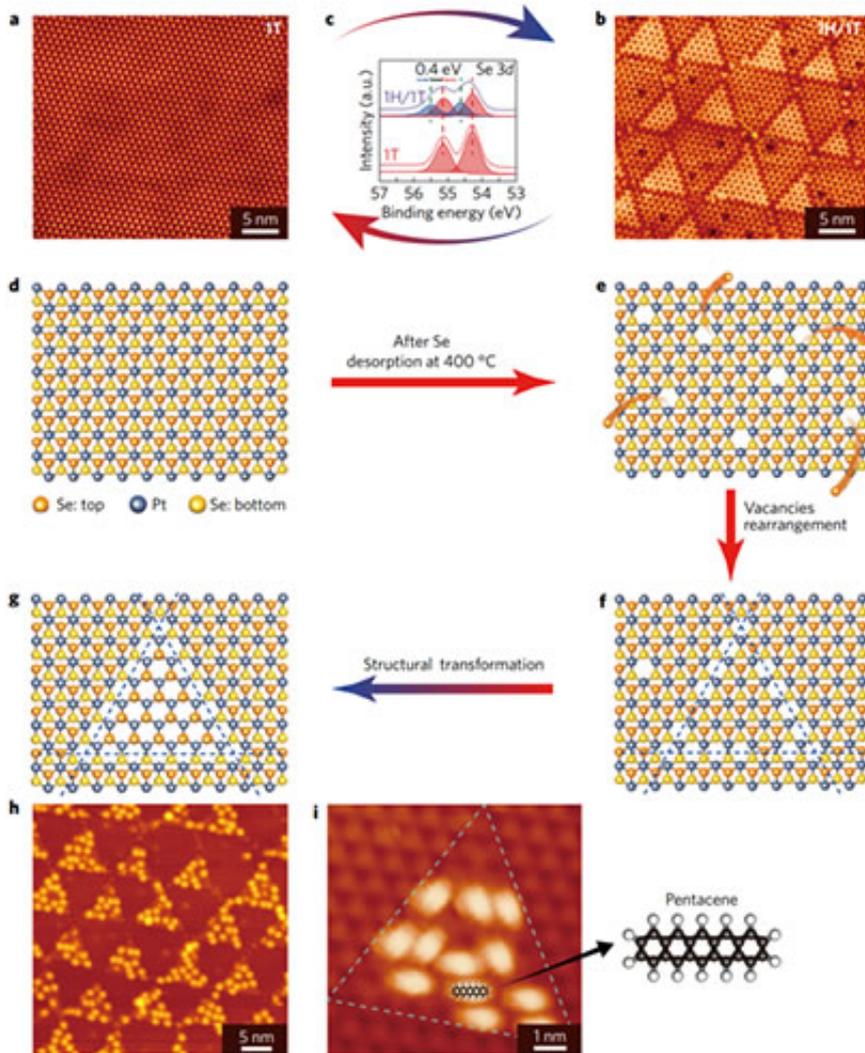


图2 1H/1T-PtSe<sub>2</sub>薄膜的可逆转变和分子选择性吸附。a, b: 1T-PtSe<sub>2</sub> (a)和1H/1T-PtSe<sub>2</sub> (b)的STM图像。c: 可逆转变过程的XPS谱线。d-g: 从1T-PtSe<sub>2</sub>到1H/1T-PtSe<sub>2</sub>转变的示意图。h: 并五苯分子选择性吸附在1H-PtSe<sub>2</sub>的STM图像。i: 并五苯选择性吸附的高分辨STM图像。

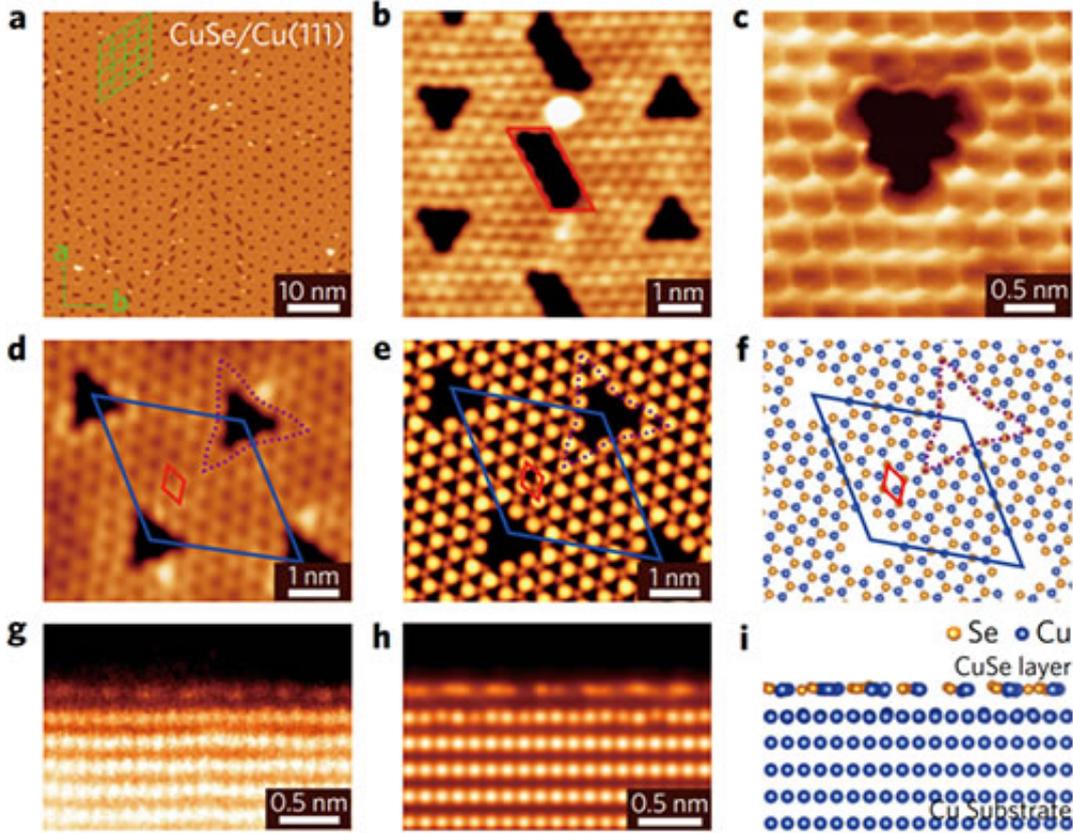


图3 具有周期性孔洞图案的单层CuSe结构。a：大面积图案化单层CuSe的STM图像，图中绿色格子表示周期为3nm的孔洞结构。b：单层CuSe畴边界的STM图像。c：单个三角形孔洞的高分辨STM图像。d-f：具有周期性孔洞结构CuSe薄膜的高分辨STM图像(d)、STM理论模拟图像(e)和相应的理论模型(f)。g-i：单层CuSe薄膜横截面的STEM图像(g)、模拟的STEM图像(h)和相应的结构图(i)。

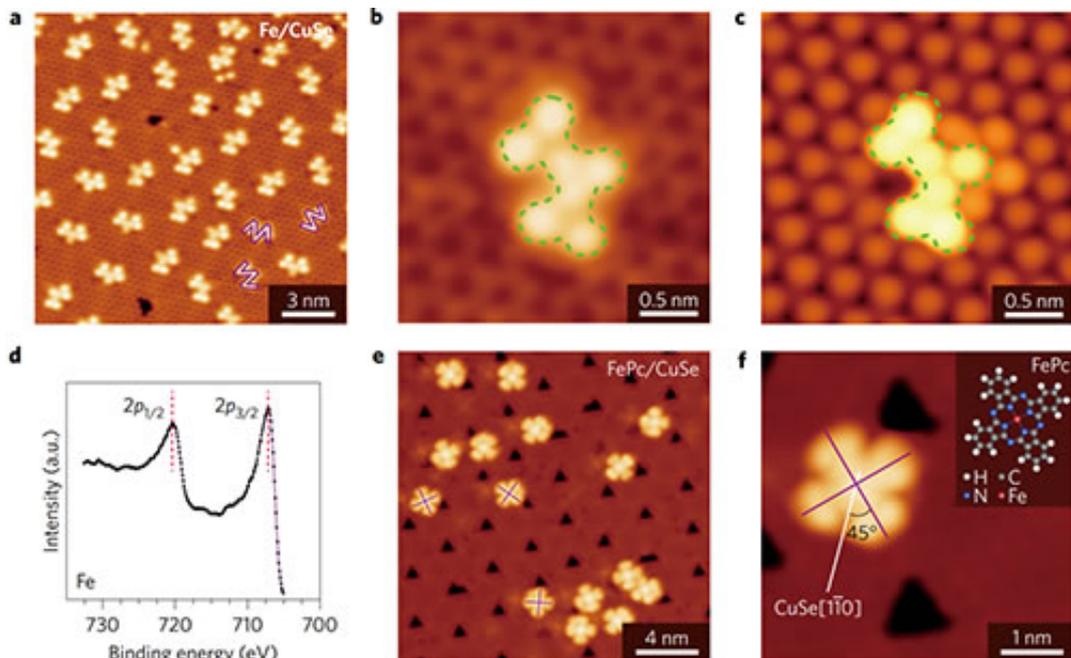


图4 周期性孔洞CuSe薄膜的功能化特性。a：三角形孔洞嵌有W形Fe<sub>13</sub>Se<sub>7</sub>团簇的单层CuSe薄膜的STM图像。b：单个W形团簇的高分辨STM图像。c：单个W形团簇STM模拟图像。d：Fe<sub>13</sub>Se<sub>7</sub>/CuSe中Fe元素的XPS谱线。e：FePc分子选择吸附在CuSe薄膜上的STM图像。f：单个FePc分子吸附在CuSe表面的高分辨STM图像。

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，他们因此获得2010年诺贝尔物理学奖。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，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”，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，由中国科学院物理研究所和中国科学院大学物理科学学院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、硅烯、锗烯、铅烯、二硒化铂和锑烯等，这些材料体系多数为国际上首次创制，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应用奠定了基础。

一般来说，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。他们研究了两种基于硫族化合物的二维原子晶体材料，在实验上首次构筑了两种“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-PtSe<sub>2</sub>），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PtSe<sub>2</sub>具有两种构型，八面体型（1T）和三棱柱型（1H）。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-PtSe<sub>2</sub>）单晶薄膜。在此工作基础上，他们通过对1T-PtSe<sub>2</sub>进行退火处理，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-PtSe<sub>2</sub>单层薄膜。进一步对该薄膜补充硒原子并在较低温度下退火，可以获得纯的1T-PtSe<sub>2</sub>薄膜，从而实现了1H/1T-PtSe<sub>2</sub>薄膜和1T-PtSe<sub>2</sub>薄膜之间的可逆转变。为了验证该材料潜在的功能化特性，他们将并五苯分子沉积到1H/1T-PtSe<sub>2</sub>表面，发现并五苯分子选择性吸附在三角形的1H-PtSe<sub>2</sub>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CuSe。单层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1nm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。他们将铁原子和酞菁铁分子(FePc)分别沉积到单层硒化铜表面，发现铁原子仅在三角形孔洞内部形成Fe<sub>13</sub>Se<sub>7</sub>团簇，而FePc分子则会选择性吸附在非孔洞区域。

值得一提的是，1H/1T-PtSe<sub>2</sub>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尽管是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、美国伊利诺伊大学教授Joseph W. Lyding在该期刊同期的“新闻与观点”栏目中以“基于硫族化合物的二维材料-纳米尺度自然图案”为题，对此项工作给予了高度评价，指出“在制备PtSe<sub>2</sub>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”，“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”。

该工作得到了科技部、国家自然科学基金委和中科院的资助。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/110292.html>