二维单层材料的结构搜索

卓之问^{①②③}, 武晓君^{①②③*}

① 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026;

② 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026;

③ 中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026

* 联系人, E-mail: xjwu@ustc.edu.cn

2015-06-11 收稿, 2015-07-07 接受, 2015-08-20 网络版发表

科技部重大科学研究计划(2011CB921404, 2012CB922001)、国家自然科学基金(51172223, 21421063)、中国科学院先导科技专项(XDB01020300)和中部学校基础研究基金(WK2060190025, WK2060140014)资助

摘要 石墨烯单层材料的出现引起了人们对于二维材料极大的研究兴趣. 如何确定二维单层材料的稳定结构是一个基本的问题. 近年来, 基于势能面的全局结构搜索方法的发展为预测材料的稳定结构提供了一个十分有效的重要手段, 在二维单层材料的结构搜索方面发现了许多新奇有趣的结构和性质, 拓展人们对二维单层材料的认识. 本文概述了近年来在二维单层材料全局结构搜索方面取得的一些研究进展, 包括单质材料与二元化合物材料独特的结构与物性, 以及它们潜在的应用前景.

关键词

二维单层材料
结构设计
全局结构搜索
第一性原理计算

石墨烯的成功制备^[1,2]使得二维单层材料正式地登上了历史舞台. 由于石墨烯表现出优异的力学、电学、热学与光学等性质, 以及诱人的应用前景, 得到了广泛的关注, 并进一步激发了人们探索新型类石墨烯或其他二维单层材料的热情^[3-22]. 实验方面, 通过物理或者化学方式剥离一些类石墨的层状化合物, 人们可以制备出一些新型的二维单层材料, 如宽禁带半导体h-BN单层^[3,4]、黑磷单层^[5,6]、磁性VSe₂单层材料^[7]等. 一些非层状材料, 如BeO, III-N, IV-C和Zn-VI化合物, 当材料沿着垂直于极化表面的层数小于一定数值时, 可以自发的转变成类石墨烯结构^[8]. 通过在一些特定表面(衬底)生长、或者自下而上从结构单元出发加成聚合也是获得二维单层材料的重要方法, 如拓扑绝缘体Bi₂Se₃(多层)^[9]、MoS₂单层^[10,11]、硅烯^[12]、超导体FeSe单层^[13]、Rh金属单层^[14]和各种有机材料^[15-22]等. 这些材料与石墨烯类似, 都具有非周期方向的超薄厚度、大的比表面积、异于体相结构的特性, 在信息、能源和材料等多个方面存在巨大的潜在应用价值.

另一方面, 基于第一性原理电子结构计算的材

料结构预测已经成为材料研究中的一个重要内容. 通过计算模拟, 设计并预测新型二维单层材料成为研究的热点. 从结构上来看, 只要能实现层内原子的稳定成键, 均有可能通过机械剥离、特定表面上生长、化学溶剂化分离、化学腐蚀与修饰等方法获得稳定的二维单层材料, 因此最简单的二维单层材料搜索可以基于结构数据库里所有的层状物^[23-26]. 此外, 结合已有的化学成键、材料与几何构建等相关知识, 可以直接设计具有特定结构与功能的新型二维单层材料, 也是寻找新型二维单层材料的一种重要的理论设计手段. 通常思路是利用已有的结构并参考其性质, 用目标结构基元对原子或基团进行替换就能实现新结构的设计, 再考虑到所选用原子的性质和原子间(结构基元间)作用特点, 就能粗糙地得到可能含有某种特定功能的二维材料, 如各种新奇结构^[27-41]、储锂材料^[42,43]、储氢材料^[44-46]、光解水材料^[47,48]、磁性材料^[49-54]、Dirac材料^[37,55-57]、超导体^[58]和拓扑绝缘体^[59-61]等. 一些典型的二维结构如图1所示.

基于层状材料数据库的二维单层材料的搜索以及基于化学成键知识的二维单层材料结构设计, 虽

引用格式: 卓之问, 武晓君. 二维单层材料的结构搜索. 科学通报, 2015, 60: 2588-2600

Zhuo Z W, Wu X J. Structural exploration of two-dimensional materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2588-2600, doi: 10.1360/N972015-00646

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00646>

然可以得到一些令人激动的成果,但是依然存在许多局限性.例如,如何确保所寻找的结构是全局最优结构.更进一步,如何只从材料的元素组成出发,获得二维单层材料的全局最优结构,是二维单层材料结构预测所面临的挑战.实现这一目的的关键是基于电子结构计算,探索二维单层材料的多维势能面,确定全局最优结构.由于现实模拟的时间和资源是有限的,这需要能够迅速寻到最低势能谷的算法.近年来,一些全局结构搜索算法被广泛用于材料的结构预测,包括粒子群优化算法^[62,63]、模拟退火^[64]、遗传算法^[65]、basin hopping^[66]、metadynamic^[67]、随机抽样^[68]和数据挖掘方法^[69]等.在这些方法中,基于遗传算法的USPEX结构搜索软件^[70,71]和粒子群优化算法的CALYPSO结构搜索软件^[63,72]已经被广泛应用于包括二维单层在内的材料的全局结构搜索.其中,基因算法具有遗传式的信息相互共享的特点,而粒子群优化算法的信息分享是单向的对全局最优和个体历史最优解的跟踪,可以更快地收敛.目前,基于CALYPSO和USPEX软件已经在二维材料的结构预测上取得了一些研究进展,包括单质系列的C, Si/Ge/Sn/Pb, B; 二元化合物系列的碳化物 Be_2C , B-C, Al-C, Si-C, 硅化物B-Si, Cu_2Si , 氮化物B-N, C-N, CrN, 其他化合物Si-P和 Bi_4F_4 等^[35,37,57,71-89].研究对象也已经从严格平面的二维单层材料向非平面、以及多原子层二维单层材料的结构搜索发展.此外,对于理论上探索二维材料的性质,特别是对于新材料新结构,晶格动力学稳定性和热稳定性是必须的,因为它们涉及到了材料本身是否稳定这个根本问题.就结果而言,所研究材料结构的声子谱没有出现虚频,分子动力学(MD)结果显示在一定温度范围内材料本身的结构没有发生剧变,也就是各个原子的成键形态未被破坏,那么可以认为结构是稳定的.在此基础上,再进一步对其电子性质和其他物理和化学性质进行研究,了解其基本性质.本文概述了近年来在二维单原子层材料全局结构搜索方面取得的一些研究进展,包括单质材料与二元化合物材料独特的结构与物性,以及它们潜在的应用前景.

1 单质

1.1 碳单质系列

尽管已知石墨烯是最稳定的碳材料的二维结构,

图1 一些典型的二维结构. (a) 二原子平面六角结构; (b) 二原子平面四角结构; (c) 八原子平面六角结构, 如 BC_3 ; (d) 三原子平面正交结构, 如 pt-SiC_2 ; (e) 二原子起伏六角结构, 例如硅烯; (f) 四原子凹凸正交结构, 例如黑磷单层; (g) 四原子起伏正交结构, 如 $\text{t-TiC}^{[29]}$; (h) 四原子起伏四角结构, 如 $\text{t-AIP}^{[30]}$; (i) 三原子 H-型六角结构, 例如 H-MoS_2 单层; (j) 三原子 T-型六角结构, 例如 T-VSe_2 单层; (k) 八原子六角结构, 如 $\text{FeBr}_3^{[26]}$; (l) 例如 $\text{V-AIP}^{[31]}$; (m) 四原子层六角结构, 如 $\text{GaSe}^{[35]}$. 其中非平面和非单原子层结构均包含两种视角, 左分图: 俯视图, 右分图: 侧视图

Figure 1 Typical two-dimensional structures. (a) Graphene/h-BN type; (b) t-CrN type; (c) BC_3 type; (d) pt-SiC_2 type; (e) silicene type; (f) black phosphorus monolayer type; (g) t-TiC type^[29]; (h) t-AIP type^[30]; (i) H-MoS₂ type; (j) T-VSe₂ type; (k) FeBr₃ type^[26]; (l) V-AIP type^[31]; (m) GaSe type^[35]. The buckle and bi-, multi-layer structures with two views, top view (at the left side), side view (at the right aide)

但是由于全局搜索本身的算法的全局性和随机性的特点,会附带给出大量的亚稳态结构.由于它们可能的特殊性质,因而这些亚稳结构也将成为材料搜索和研究的热门对象.前面提到了有很多的碳二维单质的结构设计,其中石墨炔就已被成功制备^[20].由于碳原子本身特殊的成键特点,可以能够形成 sp , sp^2 , sp^3 等杂化,使得碳材料的同素异形体随着单胞内原子数目的增大而迅速扩大,可以形成无数种同素异形体,而很有限的碳原子也能形成数目可观的二维同素异形体.在对碳元素进行二维全局搜索过程中就得到了一系列不同新结构.亚稳态结构 pza-C_{10} (单胞:10C)^[57]的结构特征为单胞内含有2个五元环,1个六元环和2个七元环,晶格参数 $a=4.63 \text{ \AA}$, $b=6.02 \text{ \AA}$, $\gamma=102.4^\circ$,能量比石墨烯高0.250 eV/原子.它是一种带隙为0.71 eV(HSE06方法)的间接带隙半导体,可稳定至3000 K以上.对该结构嵌入石墨烯

的扶手椅和锯齿形两种纳米条带能够组成一系列的新结构,它们的特点是,对于扶手椅形条带嵌入,嵌入链宽度为1~7时体系为金属,为8时体系为半导体;对于锯齿形条带嵌入,嵌入链宽度为奇数条时,体系为半导体,为偶数时,体系为准金属,最大带隙0.4 eV(PBE方法).此外,文献[35]报道了H-net双原子厚度的层状结构(单胞:24C, $P\bar{4}2m$),结构特征为由6-4-6元环的12原子碳碎片上下对应垂直交叉连接而成的网格状结构,晶格参数 $a = b = 5.984 \text{ \AA}$,最顶和最底的碳四元环距离为3.348 $\text{\AA}$,是一种带隙为2.11 eV(PBE0方法)的间接带隙半导体.而该结构可以形成3种聚合结构.另有研究工作^[37]专门搜索含有Dirac锥的准金属结构.该工作得到了3类Dirac材料,所有这些Dirac材料的结构都可以认为是在石墨烯的基础上改造而得的,要么移动原子的位置,要么增添某些碳结构单元如乙炔基 $-C\equiv C-$,而它们的能量高低可以通过Ising模型得到很好的描述.文章介绍了3个典型的例子,都是一些结构特殊的体系,S-石墨烯(单胞:8C)、D-石墨烯(单胞:20C)和E-石墨烯(单胞:8C)(图2).S-石墨烯和D-石墨烯是严格的平面结构,而E-石墨烯是有起伏的结构,它们的能量比石墨烯分别高0.80、0.53和1.28 eV/原子,分子动力学模拟测试发现所有结构在500 K下都是稳定的.它们在第一布里渊区内分别包含有4、2和2个Dirac锥,其中S-石墨烯的Dirac锥锥点所处位置和费米能级有细微上下偏差,实际是个自掺杂的金属体系.结构上值得注意的两点是D-石墨烯结构的低对称性和在E-石墨烯结构存在 sp^3 碳的构型,同之前的工作一起证明了纯碳Dirac结构中 sp^2 杂化C不是必需的.文章认为碳二维Dirac材料出现Dirac锥的必要条件和石墨烯的某些结构特征是无关系的,如六角形单胞、双晶格和 sp^2 杂化.

1.2 IV(Si, Ge, Sn, Pb和H-Si系列)系列

文献[73]报道了改进和升级后的CALYPSO二维多原子层结构搜索功能的测试结果.文章对Si, Ge, Sn, Pb的单原子层和双原子层结构以及硅的氢化物 Si_8H_2 , Si_6H_2 , Si_4H_2 和 Si_4H_4 的层状结构进行了全局搜索(图3).第四主族元素单层的搜索显示,之前的硅烯、锗烯、锡烯等结构是最稳定的(Pb由于不稳定而未被考虑),而对双原子层结构的搜索则得到了有趣的结果:双原子层Si的最稳定结构是Si-Cmme,而不是之前认为的AA-Si.前者能量低了41 meV/原子,

图2 三种碳的同素异形体结构. (a) S-石墨烯; (b) D-石墨烯; (c) E-石墨烯

Figure 2 Structures of three new types of carbon system. (a) S-graphene; (b) D-graphene; (c) E-graphene

该结构里的原子都是四配位的,较硅烯稳定270 meV/原子. Ge和Si有相似的行为,最稳定结构也是Ge-Cmme,而Sn和Pb则是 $P\bar{3}ml$ 结构,该结构里的原子都具有6配位的花样.和Si-cmme的间接带隙(130 meV, HSE06方法)半导体性质不同,Ge-Cmme, Sn- $P\bar{3}ml$ 和Pb- $P\bar{3}ml$ 都是金属.而硅的氢化物 Si_8H_2 , Si_6H_2 , Si_4H_2 和 Si_4H_4 的搜索显示,对于 Si_8H_2 ,得到的 Si_8H_2 -Pm11能量最低结构比之前报道的结构^[90]低了73 meV/原子;其他组分的能量最低结构分别为 Si_6H_2 -Pmm2, Si_4H_2 - $P\bar{3}ml$ 和 Si_4H_4 -Pman,其中比常用的化学修饰结构 Si_4H_4 - $P\bar{3}ml$ 低了4 meV/原子^[91]. Si_8H_2 -Pm11, Si_6H_2 -Pmm2和 Si_4H_2 - $P\bar{3}ml$ 的带隙分别为0.70 eV(间接带隙)、1.52 eV(间接带隙)和2.1 eV(间接带隙),其中由于前两个结构合适的带隙和良好的光发射和较好的光吸收能力使它们可能在光纤通讯和太阳能电池上有潜在应用.而氢化以后,硅层状物的带隙得到了提高,而且随着H浓度的增大,带隙逐渐变大,这与H的加入有效提升了Si的 sp^3 杂化能力有关.热稳定性也得到了显著提高,从硅烯和Si-cmme的熔点从500~600 K提高到了 Si_8H_2 -Pm11和 Si_6H_2 -Pmm2的800~900 K.该工作反映了在饱和修饰二维体系上全局搜索软件的有效性和适用性.

1.3 硼单质系列

硼元素在元素周期表中处于非金属元素,却和Al等金属同族,属于交界处的元素,具有金属和非金属的双重性质,因此多配位成键,多中心共电子式成键在B单质结构中十分常见.故而,B单质二维结构引发了不少的关注,包括通过CALYPSO软件全局搜索在内,有多篇文献报道了图样各异的B单质的二维结构,反映了B元素复杂的成键情况和结构特点^[71,74,75,92-94].早期,人们主要关注B单质的三角晶

图3 Si、Ge、Sn和Pb的双原子层状结构与Si的氢化物的最稳定结构的不同视图。(a) AA堆叠硅黏结结构;(b) Si和Ge的最稳定双原子层堆叠黏结结构;(c) Sn和Pb的最稳定双原子层堆叠黏结结构;(d) 之前提出的SiH的结构;(e) $\text{Si}_6\text{H}_2\text{-Pmm}2$ 结构;(f) $\text{Si}_8\text{H}_2\text{-Pm}11$ 结构;(g) SiH的最稳定结构

Figure 3 The most stable and metastable 2D structures of IV (Si/Ge/Sn/Pb) bilyer and of different compositions of Si-H system. (a) AA stack; (b) the most stable stack for both Si and Ge; (c) the most stable stack for both Sn and Pb; (d) SiH previously supposed; (e) $\text{Si}_6\text{H}_2\text{-Pmm}2$; (f) $\text{Si}_8\text{H}_2\text{-Pm}11$; (g) the most stable SiH

格的二维结构,而在2007年受到 B_{80} 分子启发而提出的 α -B单层,后续同一小组基于对空位浓度的影响,探讨了B单层的稳定性,他们认为当B空位浓度小于1/9时体系表现为层间成键化,而当大于1/9时体系表现为平面化^[92,93]。2012年,有报道通过应用基于团簇扩展方法的随机空位算法并结合第一性原理提出了新的结构1/8-B单层和2/15-B单层,将最佳空位浓度缩小到10%~15%之间^[94]。随着二维全局搜索的出现,B单层的研究继续展开。有报道^[74]搜索并提出了能量比 α -B单层更低的结构,即相对于中心位置B有微弱起伏的 α' -B单层和新结构 α_1 -B单层等等许多的结构,PBE方法上 α' -B单层能量最低,比 α -B单层低了2 meV/原子;而在PBE0方法上, α_1 -B单层的能量是最低的,而且明显地比 α -单层低了0.136 eV/原子。值得注意的是不同于其他工作的所有硼单层都是金属性质的结果,PBE0计算显示 α -B单层和 α' -B单层都是间接带隙的半导体。而另一个全局搜索的工作则认为1/8-B单层和2/15-B单层是更稳定的,最稳结构的空位浓度在1/7~1/9之间^[75]。由于软件方法的差异,计算模拟得到的结果存在一定的差异,但是基本达成的共识是B单质二维结构中B空位存在一个非化学计量的浓度,浓度在1/8附近。由于能量差别非常小,如何确定最佳空位浓度和对应结构可能要依靠更为精确的办法;或者受到实验条件的制约,实际合成的产物准确来说应该是一种B的二维聚合物。另一个全

局搜索软件USPEX搜索得到了能量更低的两种层状结构pmmm-B和pmmn-B,分别比 α -单层低0.08和0.05 eV/原子(PBE方法)或者0.11和0.09 eV/原子(HSE06方法),不过pmmm-B结构是明显的双原子层,而pmmn-B单层结构则有较大的起伏^[71]。Pmmn-B单层(单胞:8B)的晶格参数为 $a = 4.52 \text{ \AA}$, $b = 3.26 \text{ \AA}$ 。有意思的是pmmn-B是准金属,具有Dirac锥,费米速度各向异性, $\partial E / \partial k_x$ 为 $0.56 \times 10^6 \text{ m/s}$, $\partial E / \partial k_y$ 则还有两个不同的值,分别为 1.16×10^6 和 $0.46 \times 10^6 \text{ m/s}$,而石墨烯为各向同性的 $0.82 \times 10^6 \text{ m/s}$ 。在B二维单层结构上最稳定结构的争论之大是很少见的,也印证了B元素复杂的成键行为,具体哪种结构更有可能制备得到,需根据具体的实验条件和过程而定。

2 二元化合物

2.1 碳化物

(i) B-C化合物。已确认存在的 BC_3 硼碳化合物单层结构^[95],可以看成是由碳的六元环单元和硼原子按1:2的比列以平面最密堆的方式排列得到,如图1(c)所示。由B掺杂石墨烯的实验结果也有人认为蜂窝状结构的 BC_5 和 BC_7 也是存在的^[96],而前面提到的 B_2C 结构^[27]则是一个理论上的设计产物。2011年报道的工作系统地对BC配比为1:5, 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 5:1的组分做了全局搜索,得到了新一系列的结构(总计20个)^[76](部分最稳定结构见图4)。其中,BC组分比为1:3和2:1的结构表现出了明显的B和C原子离散分布的匀相特征,搜索还得到了前面提到的 BC_3 , BC_5 (能量高51 meV/原子)和 B_2C 结构(能量高49 meV/原子),除了 BC_3 外都不是最稳定构型。文章研究了最稳定构型 $\text{BC}_3\text{-I}$, $\text{BC}_2\text{-I}$, BC-I 和 $\text{B}_2\text{C-I}$ 的电子性质和热稳定性,基本结果为:(1)除了 $\text{BC}_3\text{-I}$ 结构外,其他的结构都是金属性的;(2)富碳条件下,可认为得到的结构是B以一维锯齿形纳米链掺入石墨烯中($\text{BC}_3\text{-I}$ 除外);(3)当B:C为1:1时,最稳定结构表现为C的扶手椅型纳米链和B的四元双环纳米链拼连,结合很强,体系可稳定至2000 K而其他结构也基本可以达到1000 K,只有 $\text{B}_3\text{C-I}$ 的结构在1000 K时开始发生重构;(4)富硼条件下,最低能量结构总会有平面四配位C的出现。有趣的是,结构中都存在B和C交互结合形成的二原子宽度的锯齿状纳米链。而值得一提的是,从稳定结构的花样上观察,B出现了5、6配位的情况,

图4 B单质二维结构的几种低能量结构和性质图。(a) α -B结构; (b) α' -B结构(黑色圆球代表平面内的硼原子而白色的为稍微偏离平面的硼原子); (c) α_1 -B结构; (d) pmmn-B结构

Figure 4 Low energy 2D structures of boron system. (a) α -B; (b) α' -B (The black ball represents boron atom in plane and the white one represents boron atom slightly out of plane); (c) α_1 -B; (d) pmmn-B

但是C的最高配位数并未超过4. 当然由于其他配比的搜索没有进行, 也许存在有C的超配位出现或者还存在着其他的B、C原子离散分布结构, 更多配比的全局搜索还是值得期待的, 不过目前并未有进展.

(ii) Al-C化合物系列. 平面四配位碳是一种特殊的结构, 它实现了 sp^3 成键由正四面体的轨道分布方式通过特殊手段强制转变为平面形式的过程. 一般通过两种方式来稳定平面四配位碳: (1) 通过结合强 σ 电子给体和 π 电子受体, 减轻平面四配位碳的 σ 电子缺乏程度和减少不稳定的 π 电子密度; (2) 把含有平面四配位碳的结构嵌入刚性结构中, 利用空间刚性稳定平面四配位碳^[77]. 对于它是否存在于二维材料的问题, 之前的工作已经出现过平面四配位C的存在, 不过要么是存在一定微小起伏 B_2C 单层^[27]和 t -TiC单层^[29], 要么是配位形式和标准平面四配位有较大偏差, 呈“禽爪”形(图5(c), (d))而非“X”形的B-C系列部分的最稳定结构^[76], 这里有两个工作几乎同时报道了稳定存在“X”形平面四配位碳的Al-C化合物的平面结构^[77,78](图6(a), (b)). 考虑到Al, C较小的电负性差(0.931)和B、Al的相似性, Al和C应该可以形成较好共价平面体系, 第一个工作针对Al-C体系C:Al配比为3:1, 1:1, 1:2, 1:3的组分进行了全局搜索, 结果显示AlC, Al_2C 和 Al_3C 的结构中均出现了平面四配位C的花样, 理论上证实了平面四配位C在铝碳化物平面结构中的存在, 也得到了“X”形的平面四配位碳. 而富碳的结构显示出了明显的相分离特征——结构由Al的条带和石墨烯条带拼接而成, 而且在交接处是起伏的, 最稳定构型并不是类似 BC_3 -I那样的结构. 这些结构中, AlC(单胞:8Al8C)是带隙为2.05 eV(HSE06方法)的直接带隙半导体, 而 Al_2C (单胞:2Al1C, 晶格参数 $a=3.04$ Å, $b=5.07$ Å)是带隙为1.05 eV(HSE06方法)的间接带隙半导体(结构和之

图5 B-C系列几种不同配比下的最稳定的平面二维结构。(a) BC_3 -I结构; (b) BC-I结构; (c) B_2C -I结构; (d) B_3C -I结构

Figure 5 The most stable planar 2D structures of different compositions of B-C system. (a) BC_3 -I; (b) BC-I; (c) B_2C -I; (d) B_3C -I

图6 碳化物不同组分的最稳定以及亚稳态的二维结构。(a) Al_2C 最稳定二维结构; (b) AlC最稳定二维结构; (c) Be_2C 最稳定二维结构; (d) SiC_2 最稳定二维结构. SiC_3 的3种结构: O_1 为最稳定结构(e); O_3 (f)和 O_5 (g)分别顺序次之

Figure 6 The most stable and metastable 2D structures of different compositions of Al/Be/Si-C system. (a) Al_2C ; (b) AlC; (c) Be_2C ; (d) SiC_2 . Three structures of SiC_3 , O_1 (e), O_3 (f) and O_5 (g)

前设计的 B_2C 和 pt - SiC_2 是一样的构型). 它们可以作为太阳能电池的给体, 与 WSe_2 , WTe_2 与 ZnO 等受体组成异质结结构后, 理论能量转化效率为 Al_2C/WSe_2 的18.4%, $Al_2C/MoTe_2$ 的13.0%和AlC/ ZnO 的12.6%. 而 Al_3C 则是一个金属, 它和AlC, Al_2C 单层一样, 拥有较好的机械性能, 不亚于或优于硅烯, 而明显低于石墨烯. 它们的熔点大致为2000~2500 K(AlC和 Al_2C 类似), 1500~2000 K(Al_3C). 另一个工作几乎同时对平面四配位C在AlC₂结构中做了研究^[77], 设计了 Al_2C 的结构, 并通过全局搜索得以证实, 结构性质和上面的工作得到的结果一致, 但是文章认为 Al_2C 的熔点在1500~2000 K, 低于前面工作的预测. 该工作还对 Al_2C 的4种纳米条带进行了研究, 结果显示3类条带是直接带隙, 一类是和单层类似的间接带隙; 3类的带隙大于单层的带隙, 有一类带隙明显小于单层的

带隙。比较遗憾的是所有结构的自由能都是正的,在热力学角度上合成存在一定的困难。

(iii) Si-C化合物系列. 对Si-C的二维结构的研究早期只有SiC单层^[97]、pt-SiC₂单层^[28]和p-SiC₂单层^[98]的报道,全局搜索使得这方面的研究得以拓展.Si:C配比为1:2, 2:3, 1:3, 1:4的富碳型硅碳化合物平面结构的全局搜索陆续被报道^[79~81,84](图6(d)~(g)),而配比为3:1全局搜索在c-BSi₃的研究中有过报道^[84],其中最稳定结构为R-I的结构. 2013年报道的g-SiC₂是Si:C比为1:2时的全局最优结构,比先前设计的pt-SiC₂^[28]能量低0.41 eV/原子^[79]. g-SiC₂(单胞:2Si4C)的晶格为5.019 Å, Si-C键长为1.798 Å, C—C键长为1.445 Å,可以看成由C₄单元(3个外围C组成的等边三角形连接一个中心C)和Si原子按照蜂窝结构方式连接而成,而C₄这个单元在半金属有机单层C₄N₃^[18,19]中也有存在. 材料的各项弹性常数均强于SiC单层,熔点在3000~3500 K之间. g-SiC₂的带隙为1.09 eV,整体光吸收较好,可以作为太阳能电池给体材料,和受体GaN二维单层组成异质结时,其能量转化效率为14.2%,而g-SiC₂纳米管和ZnO单层的组合则可达12%~20%. 在Si:C比为1:3的结构^[80]中,能量最低的结构为O₁结构(单胞:2Si6C),晶格参数为 $a = 5.66$ Å, $b = 4.76$ Å,是一个带隙为1.28 eV(HSE06方法)直接带隙半导体,可以看成是SiC和石墨烯各自的扶手椅一维纳米链拼接而成的结构. O₁结构在近红外和可见光范围有很强的吸收,可以作为太阳能电池给体材料. 而次稳定结构中的O₃(能量高5 meV/原子)、O₅(能量高15 meV/原子)则表现为准金属特性, O₃为类石墨烯的Dirac锥出现模式,费米速度各向同性,为 7.34×10^5 m/s(HSE方法);而O₅是正交单胞的特殊Dirac锥出现模式,费米速度各向异性,最低为 5.34×10^5 m/s,最高为 9.02×10^5 m/s(HSE方法),略低于石墨烯的 9.92×10^5 m/s(HSE方法). 组分为2:3和1:4的全局搜索得到的Si₂C₃-I(单胞:4Si6C)和SiC₄-I(单胞:2Si8C)结构^[81],与g-SiC₂和O₁-SiC₃一样有出色的力学性能,热稳定性也很好: Si₂C₃-I和O₁-SiC₃(或SiC₃-I)的熔点都在3500~4000 K之间,而SiC₄-I的熔点更高,在3500~4000 K之间,这和它们的结合能(g-SiC₂(6.46 eV/原子)<Si₂C₃-I(7.266 eV/原子)<O₁-SiC₃(或SiC₃-I)(7.856 eV/原子)<SiC₄-I(8.063 eV/原子))顺序是一致的。

(iv) Be₂C. 如果说平面四配位碳是一种特殊的结构,那平面六配位碳是更奇特的结构. Be₂C则是一

个有微起伏的二维结构(图6(c)),结构和T-VSe₂类似(单胞:2Be1C),是一个带隙为2.34 eV(杂化泛函HSE06方法的结果)的直接带隙半导体. 结构中Be-C键长1.73 Å, Be-Be键长1.98 Å, Be原子的起伏程度为碳原子平面上下各0.46 Å,其结合能为4.86 eV/原子,平面弹性模量为162 N/m,低于石墨烯,高于硅烯(59 N/m)和MoS₂(121 N/m)单层. 熔点在1500~2000 K之间. 它的报道使得碳的平面六配位结构的实现更近了一步^[82].

2.2 硅化物

(i) B-Si化合物. 由于B和Si都能形成各自的二维结构——B单层和硅烯,那么它们的化合物会怎样呢? 硼硅比为BSi₄, BSi₃, BSi₂, BSi, B₂Si, B₃Si, B₄Si, B₅Si, B₆Si和B₇Si的结构的全局搜索已有报道^[83](图7(a)~(d)),其中仅有配比为BSi₂和B₄Si的能量最低结构是非严格平面的. 硼硅化合物的二维结构有这样一些特点: (1) 所报道的所有结构都是金属性的; (2) B-Si_x的体系中, $x \geq 1$ 的结构中都倾向于出现类石墨烯的蜂窝状结构,而 $x < 1$ 的结构则倾向于形成类似于B二维结构的三角结构; (3) 除了BSi₂, B₄Si和B₇Si外,硅在二维结构中的更易形成sp²杂化,而这种倾向之前仅在Si-C二维体系中Si和C结合时出现,而完全的在Si和Si之间成键实现完全的sp²杂化目前仅在二维硼硅体系中出现. 值得一提的是,在BSi₇的最稳定结构上可以发现Si的平面四配位键. 另一个关于BSi₃的工作^[84]报道了和前一工作最稳定结构(BSi₃-I或R-I-BSi₃)能量一样的结构c-BSi₃,并在结构中找到了平面的Si的六元环结构(图7(a)),理论上实现了这一具有挑战性的特殊的结构,也佐证了之前工作的结论(3)的正确性. c-BSi₃结构(单胞:2B6Si)的构型和BC₃-I结构类似(Si取代了C的位置),晶格参数为7.308 Å,估计熔点在2000~2250 K之间. c-BSi₃的单层和对应的表面氟化、氢化得到的结构以及它所有类型的纳米条带和纳米管都是金属性的. 即便在大范围(-10%~+10%)应变调节条件下, c-BSi₃仍保持了金属性,所不同的是应变甚至-3%时,结构开始发生起伏. 考虑到硅烯在锂电池上可能的优良表现,硼硅化合物在锂离子电池上也将有很好的应用潜力. 如果这些结构得到证实将会极大地丰富硼硅化合物家族. 鉴于以上结构全部都是金属性的,在二维硼硅化合物中找到存在带隙的结构将是一个挑战. 另外需要注意的是,在c-BSi₃文章中,还测试了相同配比的

图7 硅化物二维不同成分的最稳定结构. (a) BSi₃-I 结构; (b) c-BSi₃ 结构; (c) BSi-I 结构; (d) B₂Si-I 结构; (e) Cu₂Si-I 结构

Figure 7 The most stable 2D structures of different compositions of B/Cu-Si system. (a) BSi₃-I; (b) c-BSi₃; (c) BSi-I; (d) B₂Si-I; (e) Cu₂Si-I

AlSi₃和CSi₃的全局搜索, 它们各自最稳定的结构分别为c-AlSi₃(性质和c-BSi₃类似)和R-I-CSi₃(能带中含有Dirac锥的准金属), 然而除了结构和能量排序外, 文章并未给出太多细节.

(ii) Cu₂Si化合物. 尽管平面六配位碳并没能完全成功实现, 而同族的平面六配位硅已捷足先登: Cu₂Si则是第一个完全六配位的单原子厚度的金属性平面结构(单胞:2Cu1Si)(图7(e)), 最近邻原子间距离2.38 Å, 其存在特殊的化学成键方式, 以最近邻两个硅原子为首尾而两个铜原子为两翼的Si-Si-Cu-Cu局部结构的4个原子之间形成四中心双电子(4c-2e)的σ键. 其结合能为3.46 eV/原子, 平面弹性模量为93 N/m, 热稳定性至少达到900 K^[85].

2.3 氮化物

(i) B-N化合物. CALYPSO测试文章^[72]对B-N的不同组分B₁N₁, B₂N₃, B₃N₄和B₃N₅进行了结构的全局搜索, 结果表明自然界存在的h-BN就是B₁N₁组分的最稳定结构, 而其他组分则表现为不同杂环的有序拼接, 结构中都包含有B-N纳米链, 表现为N以原子或原子对的形式对h-BN进行掺杂, 其中B₂N₃和B₃N₄的最稳定结构包含有B-N的5-8-5环, 和h-BN单层中形成的缺陷类似, 而B₃N₅的最稳定构型则全是奇数环的结构. B₁N₁, B₂N₃, B₃N₄和B₃N₅的最稳定结构的带隙为(HSE方法)5.40, 3.75, 3.64和2.22 eV.

(ii) C-N化合物系列(2012). 由于碳氮结构的绝大部分是有机物, 除了报道了可能的从石墨型体相中独立出来的C₅N结构^[99]外, 关于碳氮无机物的研究相对较少. 二维石墨烯的出现使得类石墨烯的碳氮结构研究出现转机, 研究发现并利用N原子在石墨烯中掺杂时表现的相互排斥均匀分布的行为, 设计了C₃N, C₁₂N等二维材料, 并通过全局搜索方法得到确认^[86]. C₃N结构上和BC3-I是类似的(N取代了B的

位置), 而C₁₂N则是24碳原子组成的包含7个六元环的石墨烯碎片取代了碳六元环. C₃N是带隙为0.96 eV(HSE06方法)的间接带隙半导体. 而C₁₂N是一种直接带隙半导体, 带隙为0.98 eV(HSE06方法), 理论上其在带隙到1.6 eV之间(主要吸收红外光)有很强的吸收, 可与带隙较大的材料配合形成多节太阳能电池, 而掺氮石墨烯在锂离子电池方面对增加锂的存储有着明显作用.

(iii) CrN化合物. 之前仅有理论设计的氮的过渡金属化合物单层ScN和YN单层的报道^[100]. 而CALYPSO之前对于二维磁性体系的全局搜索处于无人涉足的状态, 特别是含有过渡金属的体系, 由于其强关联作用, 使得搜索面临很多不确定性. 即便如此, 尝试还是需要的. 对于组分为CrN的全局搜索, 最稳定的单原子厚度二维结构是t-CrN(图1(b)), 是一种半金属材料^[87], 相比之下, ScN和YN的几种稳定层状结构都是直接带隙半导体^[100]. 其为第一个得到的完全平面的正方形晶格(单胞:1Cr1N), 晶格参数为2.82 Å, Cr-N键长为1.99 Å. 结构中每个单胞总磁矩是3μ_B, 在Cr原子上的磁矩为3.19μ_B, 自旋极化能高达每单胞1.6 eV, Cr和Cr之间为经由N原子辅助的p-d超交换作用, 磁耦合系数J值为4.39 meV, 具有很高的居里温度(675 K), 远高于Mn掺吡啶聚合物的150 K和MnO₂单层结构的140 K^[101]. 不同于Cr掺Pc^[102]和TM@TCNQ^[103]的反铁磁耦合, 它是自发的铁磁耦合, 可以有效抵抗机械和热扰动, 结构理论稳定温度可达675 K; 不同于通过化学官能化、载流子掺杂、应力等方式来实现或增强铁磁序, 其自身就是强铁磁序的; 不同于传统的以Cr和Mn为磁性来源对非磁半导体母体进行掺杂, 通常会形成磁性原子团簇式的掺入, CrN本身就是有磁性的. 而在应力调节下, 体系在-6%~+8%的应变范围内均为铁磁态, 而且应力可以有效地改变J值, 最大时J值可约为松弛状态的2倍, 从而实现居里温度的大范围可调. 其双层结构在能量上(两层的结合能为1.428 eV/Cr₄N₄)明显低于单层结构, 无法形成层间为范德华力的层状物, 只能形成NaCl型固体状的结构, 因而制备上可能需要比较苛刻的条件, 而且即便制备得到也面临如何剥离成单层结构的困难.

2.4 其他二元化合物

(i) Si-P化合物. 硅烯和黑磷单层结构的成功

获得及其特殊性质引发了对其化合物的关注,同时此前还未有工作对Si-P的二维结构进行过全局搜索,有报道对Si-P体系进行了系统的全局搜索^[88].该工作对配比为Si:P = 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3的情况进行了研究,结果发现富硅情况下的稳定的二维结构无法获得,而得到一系列SiP, SiP₂, SiP₃的结构(图8),值得注意的是,不同于之前很多工作的结果,这里搜索得到了很多自由能(0 K时)为负的Si-P结构,尽管仍然不及自然界已存在的结构能量低.硅磷比例为1:1时的最稳定结构为GaSe类型的四原子厚度结构P-6m2 SiP(单胞:2Si2P),比自然界存在的体相Cmc2₁能量仅高6 meV/原子,亚稳结构有P-3m1 SiP(单胞:2Si2P)和P2₁/m SiP(单胞:4Si4P)等.硅磷比例为1:2时的最稳定单层结构是Pm SiP₂(单胞:2Si4P),该结构可以看成是黑磷的P单原子宽度锯齿形纳米链和SiP的h-BN型蜂窝状起伏单层的黏结体,与自然界存在的Pbam SiP₂和Pa-3 SiP₂两种体相结构的能量差在10 meV以内;亚稳的P-42₁m SiP₂(单胞:2Si4P)(能量略高17 meV/原子),其类似结构在Al₂C的亚稳结构^[78]中出现过,和前面工作设计的结构五角-SiC₂^[98]和五角石墨烯(penta-graphene)^[38]是类似的由纯五元环结构组成的三原子厚度结构;在SiP₃配比中最稳定的是C2/m SiP₃结构(单胞:4Si12P),自由能为-0.069 eV/原子.由于所得到的结构和自然界存在的最稳定结构的能量差非常小,甚至小于石墨和金刚石的能量差(约20 meV/原子),因此相对地比较容易合成,甚至是已经存在而仍未被发现.组分Si:P为1:1的结构中,

图8 Si-P化合物系列的最稳定和亚稳态层状结构的不同视角图. (a) P-6m2 SiP; (b) P-3m1 SiP结构; (c) P2₁/m SiP结构; (d) Pa-3 SiP₂结构; (e) P-42₁m SiP₂结构; (f) C2/m SiP₃结构

Figure 8 Two different views of the most stable and metastable 2D structures of Si-P system. (a) P-6m2 SiP; (b) P-3m1 SiP; (c) P2₁/m SiP; (d) Pa-3 SiP₂; (e) P-42₁m SiP₂; (f) C2/m SiP₃

P-6m2 SiP是一个间接带隙的半导体, PBE带隙为1.54 eV, GW带隙2.61 eV, 通过改变层数, 可以使带隙在1.54~0 eV范围内调节(经过了GW方法的确认), 可以实现金属-绝缘体转变, 而在应变条件下体系的带隙也可以大幅度调节, 几乎100%; P-3m1 SiP和P-6m2 SiP类似, 带隙为1.78 eV(GW带隙2.97 eV); 而P2₁/m SiP为1.05 eV的直接带隙半导体. 组分Si:P为1:2的结构中, Pm SiP₂结构是近直接带隙的半导体, 带隙1.58 eV, 在应变条件下体系的带隙可被有效、大幅调节, 当应变值甚于-2%时, 由近直接带隙转变为间接带隙, 在光学器件上很有潜在应用; P-42₁m SiP₂结构为间接带隙(1.89 eV)半导体. 而C2/m SiP₃结构也是间接带隙(1.49 eV)的半导体. 其他未提及的亚稳结构的带隙在0.49~1.49 eV之间. 在空穴注入的条件下, 空穴浓度在 $1 \times 10^{14} \sim 1.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时, P-6m2 SiP的磁矩可达到0.2~0.40 μ_B /空穴, 但是由于其自旋极化能最大值也仅达到2 meV/空穴, 只能在极低温情况下自旋稳定. 而C2/m SiP₃则表现出色, 空穴浓度大于 $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 后, 自旋极化程度迅速增大, 空穴浓度在 $8 \times 10^{13} \sim 2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时, 体系磁矩表现为1 μ_B /空穴, 说明体系的铁磁态非常稳定, 这对实用化来说非常重要, 从能带上看是半金属性的, 之后的浓度时磁性开始减小. 自旋极化能最高可到近24 meV/空穴, 这源于对应的SiP₃价带部分态密度是SiP的6倍. 由上可知, Si-P体系的二维结构性质比较丰富, 在电子、光学、自旋电子器件上有较好潜在应用.

(ii) BiF化合物. 拓扑绝缘体是一类新的量子材料, 在量子信息、自旋电子器件、场效应晶体管、热电器件等方面有巨大的潜在应用. 目前实验上仍然只能在很低的温度下观测到自旋量子霍尔效应(QSHE)^[104], 如何把观测温度提升到室温或更高温度是一项很热门而有挑战性的工作. 石墨烯、硅烯等的自旋轨道耦合打开的带隙很小, 而最近这方面取得了很大进展, 有工作设计的六方格子的Bi的卤化物具有很大的自旋轨道耦合(SOC)带隙1.08 eV^[61]. 针对所设计的结构的组分, 有报道利用了CALYPSO二维结构搜索的改进和升级后的可对一定厚度的二维层状结构进行搜索的版本对BiF的多原子层状结构进行了全局搜索^[89]. 结果发现了一个能量更低(低0.42 eV/原子)的准四方相Bi₄F₄(单胞:4Bi4F)(图9), 晶格参数 $a = 4.520 \text{ \AA}$, $b = 4.527 \text{ \AA}$, 结构由2层BiF₂(Bi四方排布, 两两Bi原子之间连着一个F原子)上下夹着一层Bi

图9 Bi_4F_4 的最稳定层状结构的不同视角图

Figure 9 Three different views of the most stable 2D structure of Bi_4F_4

单层(四方排布的微有起伏的Bi单层, 上下和 BiF_2 中的Bi原子相连), 总厚度小于 $6.0 \text{ \AA}$, 形成能为 1.62 eV/原子 , 结构热稳定至少可以达到 500 K . 由于和 NaF $[001]$ 面失配度很小(约2%), 因此可能在该表面上生长 Bi_4F_4 层状物. 这是一个带隙为 0.69 eV (HSE06+SOC)的拓扑绝缘体, 可实现室温自旋量子霍尔效应. 利用电子转移方式和等价体的方式, 该模

型可以简化为 Bi_2F_2 模型, 计算结果表明这中简化是合理有效的. 文章最后提出了四方晶格的紧束缚(TB)模型, 用来解释该晶格在普通最近邻作用、加入SOC的最近邻作用以及同时考虑SOC作用和SOC作用引起的有效最近邻作用3种情况下的能带结构. 该模型对 Bi_2F_2 模型作了很好的解释.

3 结论和展望

综上所述, 基于全局结构搜索的二维单层材料的结构预测已经取得了巨大的成功, 成为新型二维单层材料理论预测的趋势, 可以为实验制备与应用二维单层材料提供重要的理论依据. 然而, 从结构搜索角度来看, 目前的二维单层材料的结构搜索还主要针对简单元素、简单组成、非磁以及非强关联材料的研究, 如何将二维单层材料的结构搜索应用到更广泛的体系, 还面临着计算精度、计算能力、计算方法和算法优化方面的挑战. 另一方面, 从需求出发, 有目的地设计二维单层材料还处于起步阶段, 这将是二维单层材料结构搜索的更高目标. 这迫切需要实验与理论的充分结构, 进一步探索新型二维单层材料结构, 建立二维单层材料结构设计与搜索的理论. 在二维单层材料结构的全局搜索上所积累的丰富经验, 为实现这一目标提供重要的支持.

参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 652–655
- Jin C, Lin F, Suenaga K, et al. Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 195505
- Berseneva N, Gulans A, Krashennnikov A V, et al. Electronic structure of boron nitride sheets doped with carbon from first-principles calculations. *Phys Rev B*, 2013, 87: 035404
- Li L, Yu Y, Ye G, et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 372–377
- Liu H, Neal A T, Zhu Z, et al. Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, 2014, 8: 4033–4041
- Xu K, Chen P, Li X, et al. Ultrathin nanosheets of vanadium diselenide: A metallic two-dimensional material with ferromagnetic charge-density-wave behavior. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10477–10481
- Freeman C L, Claeysens F, Allan N L, et al. Graphitic nanofilms as precursors to wurtzite films: Theory. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 066102
- Min Y, Moon G D, Kim B S, et al. Quick, controlled synthesis of ultrathin Bi_2Se_3 nanodiscs and nanosheets. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2872–2875
- Kim D, Sun D, Lu W, et al. Toward the growth of an aligned single-layer MoS_2 film. *Langmuir*, 2011, 27: 11650–11653
- Xu X, Yao W, Xiao D, et al. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. *Nat Phys*, 2014, 10: 343–350
- Lalmi B, Oughaddou H, Enriquez H, et al. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 223109
- Song C L, Wang Y L, Cheng P, et al. Direct observation of nodes and twofold symmetry in FeSe superconductor. *Science*, 2011, 332: 1410–1413

- 14 Duan H, Yan N, Yu R, et al. Ultrathin rhodium nanosheets. *Nat Commun*, 2014, 5: 3093
- 15 Algara-Siller G, Severin N, Chong S Y, et al. Triazine-based graphitic carbon nitride: A two-dimensional semiconductor. *Angew Chem*, 2014, 126: 7580–7585
- 16 Goettmann F, Fischer A, Antonietti M, et al. Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for Friedel-Crafts reaction of benzene. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4467–4471
- 17 Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat Mater*, 2009, 8: 76–80
- 18 Lee J S, Wang X, Luo H, et al. Fluidic carbon precursors for formation of functional carbon under ambient pressure based on ionic liquids. *Adv Mater*, 2010, 22: 1004–1007
- 19 Du A, Sanvito S, Smith S C. First-principles prediction of metal-free magnetism and intrinsic half-metallicity in graphitic carbon nitride. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 197207
- 20 Li G, Li Y, Liu H, et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chem Commun*, 2010, 46: 3256–3258
- 21 Bieri M, Treier M, Cai J, et al. Porous graphenes: Two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. *Chem Commun*, 2009: 6919–6921
- 22 Koenig S P, Wang L, Pellegrino J, et al. Selective molecular sieving through porous graphene. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 728–732
- 23 Koski K J, Cui Y. The new skinny in two-dimensional nanomaterials. *ACS Nano*, 2013, 7: 3739–3743
- 24 Xu M, Liang T, Shi M, et al. Graphene-like two-dimensional materials. *Chem Rev*, 2013, 113: 3766–3798
- 25 Butler S Z, Hollen S M, Cao L, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, 2013, 7: 2898–2926
- 26 Miró P, Audiffred M, Heine T. An atlas of two-dimensional materials. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6537–6554
- 27 Wu X, Pei Y, Zeng X C. B₂C graphene, nanotubes, and nanoribbons. *Nano Lett*, 2009, 9: 1577–1582
- 28 Li Y, Li F, Zhou Z, et al. SiC₂ silagraphene and its one-dimensional derivatives: Where planar tetracoordinate silicon happens. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 900–908
- 29 Zhang Z, Liu X, Yakobson B I, et al. Two-dimensional tetragonal TiC monolayer sheet and nanoribbons. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 19326–19329
- 30 Zhuang H L, Singh A K, Hennig R G. Computational discovery of single-layer III-V materials. *Phys Rev B*, 2013, 87: 165415
- 31 Tong C J, Zhang H, Zhang Y N, et al. New manifold two-dimensional single-layer structures of zinc-blende compounds. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17971–17978
- 32 Enyashin A N, Ivanovskii A L. Graphene allotropes. *Phys Status Solidi B*, 2011, 248: 1879–1883
- 33 Lu H, Li S D. Two-dimensional carbon allotropes from graphene to graphyne. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 3677–3680
- 34 Yin W J, Xie Y E, Liu L M, et al. R-graphyne: A new two-dimensional carbon allotrope with versatile Dirac-like point in nanoribbons. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5341–5346
- 35 Hu M, Shu Y, Cui L, et al. Theoretical two-atom thick semiconducting carbon sheet. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 18118–18123
- 36 Sharma B R, Manjanath A, Singh A K. Pentahexoctite: A new two-dimensional allotrope of carbon. *Sci Rep*, 2014, 4: 7164
- 37 Xu L C, Wang R Z, Miao M S, et al. Two dimensional Dirac carbon allotropes from graphene. *Nanoscale*, 2014, 6: 1113–1118
- 38 Zhang S, Zhou J, Wang Q, et al. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112, 8: 2372–2377
- 39 Guan J, Zhu Z, Tománek D. Phase coexistence and metal-insulator transition in few-layer phosphorene: A computational study. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 046804
- 40 Guan J, Zhu Z, Tománek D. Tiling phosphorene. *ACS Nano*, 2014, 8: 12763–12768
- 41 Wu M, Fu H, Zhou L, et al. Nine new phosphorene polymorphs with non-honeycomb structures: A much extended family. *Nano Lett*, 2015, 15: 3557–3562
- 42 Wang X, Zeng Z, Ahn H, et al. First-Principles study on the enhancement of lithium storage capacity in boron doped graphene. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 183103
- 43 Hwang H J, Koo J, Park M, et al. Multilayer graphynes for lithium ion battery anode. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 6919–6923
- 44 Du A, Zhu Z, Smith S C. Multifunctional porous graphene for nanoelectronics and hydrogen storage: New properties revealed by first principle calculations. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 2876–2877
- 45 Srinivasu K, Ghosh S K. Graphyne and graphdiyne: Promising materials for nanoelectronics and energy storage applications. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 5951–5956
- 46 Wu M, Wang Q, Sun Q, et al. Functionalized graphitic carbon nitride for efficient energy storage. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 6055–6059
- 47 Li X, Zhao J, Yang J. Semihydrogenated BN sheet: A promising visible-light driven photocatalyst for water splitting. *Sci Rep*, 2013, 3: 1858

- 48 Li X, Li Z, Yang J. Proposed photosynthesis method for producing hydrogen from dissociated water molecules using incident near-infrared light. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 018301
- 49 Li X, Wang Q. Tunable ferromagnetism in assembled two dimensional triangular graphene nanoflakes. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 2065–2069
- 50 Zhou J, Wang Q, Sun Q, et al. Ferromagnetism in semihydrogenated graphene sheet. *Nano Lett*, 2009, 9: 3867–3870
- 51 Li X, Zhang S, Wang Q. Stability and physical properties of a tri-ring based porous g-C₄N₃ sheet. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 7142–7146
- 52 Zhang X, Zhao M, Wang A, et al. Spin-polarization and ferromagnetism of graphitic carbon nitride materials. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 6265–6270
- 53 Zhang X, Wang A, Zhao M. Spin-gapless semiconducting graphitic carbon nitrides: A theoretical design from first principles. *Carbon*, 2015, 84: 1–8
- 54 Kan E, Hu W, Xiao C, et al. Half-metallicity in organic single porous sheets. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 5718–5721
- 55 Wang J, Deng S, Liu Z, et al. The rare two-dimensional materials with Dirac cones. *Natl Sci Rev*, 2015, 2: 22–39
- 56 Malko D, Neiss C, Görling A. Two-dimensional materials with Dirac cones: Graphynes containing heteroatoms. *Phys Rev B*, 2012, 86: 045443
- 57 Luo X, Liu L M, Hu Z, et al. Two-dimensional superlattice: Modulation of band gaps in graphene-based monolayer carbon superlattices. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 3373–3378
- 58 Dai J, Li Z, Yang J, et al. A first-principles prediction of two-dimensional superconductivity in pristine B₂C single layers. *Nanoscale*, 2012, 4: 3032–3035
- 59 Wang Z F, Liu Z, Liu F. Organic topological insulators in organometallic lattices. *Nat Commun*, 2013, 4: 1471
- 60 Zhao M, Zhang R. Two-dimensional topological insulators with binary honeycomb lattices: SiC₃ siligraphene and its analogs. *Phys Rev B*, 2014, 89: 195427
- 61 Song Z, Liu C C, Yang J, et al. Quantum spin Hall insulators and quantum valley Hall insulators of BiX/SbX (X = H, F, Cl and Br) monolayers with a record bulk band gap. *NPG Asia Mater*, 2014, 6: e147
- 62 Kennedy J, Eberhart R. Particle swarm optimization. In: *Proceedings of IEEE International Conference on Neural Networks*, 1995, 4: 1942–1948
- 63 Wang Y, Lü J, Zhu L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization. *Phys Rev B*, 2010, 82: 094116
- 64 Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P. Optimization by simulated annealing. *Science*, 1983, 220: 671–680
- 65 Woodley S M, Battle P D, Gale J D, et al. The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimization. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 2535–2542
- 66 Wales D J, Doye J P K. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 5111–5116
- 67 Martoňák R, Laio A, Parrinello M. Predicting crystal structures: The Parrinello-Rahman method revisited. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 075503
- 68 Errea I, Calandra M, Pickard C J, et al. High-Pressure hydrogen sulfide from first principles: A strongly anharmonic phonon-mediated superconductor. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 157004
- 69 Mujica A, Needs R J. Theoretical study of the high-pressure phase stability of GaP, InP, and InAs. *Phys Rev B*, 1997, 55: 9659–9670
- 70 Glass C W, Oganov A R, Hansen N. USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Comput Phys Commun*, 2006, 175: 713–720
- 71 Zhou X F, Dong X, Oganov A R, et al. Semimetallic two-dimensional boron allotrope with massless Dirac fermions. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 085502
- 72 Wang Y, Miao M, Lü J, et al. An effective structure prediction method for layered materials based on 2D particle swarm optimization algorithm. *J Chem Phys*, 2012, 137: 224108
- 73 Luo W, Ma Y, Gong X, et al. Prediction of silicon-based layered structures for optoelectronic applications. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 15992–15997
- 74 Wu X, Dai J, Zhao Y, et al. Two-dimensional boron monolayer sheets. *ACS Nano*, 2012, 6: 7443–7453
- 75 Yu X, Li L, Xu X W, et al. Prediction of two-dimensional boron sheets by particle swarm optimization algorithm. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 20075–20079
- 76 Luo X, Yang J, Liu H, et al. Predicting two-dimensional boron-carbon compounds by the global optimization method. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 16285–16290
- 77 Dai J, Wu X, Yang J, et al. Al₄C monolayer sheets: Two-dimensional networks with planar tetracoordinate carbon and potential applications as donor materials in solar cell. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 2058–2065

- 78 Li Y, Liao Y, Schleyer P V R, et al. Al_2C monolayer: The planar tetracoordinate carbon global minimum. *Nanoscale*, 2014, 6: 10784–10791
- 79 Zhou L J, Zhang Y F, Wu L M. SiC_2 siligraphene and nanotubes: Novel donor materials in excitonic solar cells. *Nano Lett*, 2013, 13: 5431–5436
- 80 Ding Y, Wang Y. Geometric and electronic structures of two-dimensional SiC_3 compound. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 4509–4515
- 81 Li P, Zhou R, Zeng X C. The search for the most stable structures of silicon-carbon monolayer compounds. *Nanoscale*, 2014, 6: 11685–11691
- 82 Li Y, Liao Y, Chen Z. Be_2C monolayer with quasi-planar hexacoordinate carbons: A global minimum structure. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7248–7252
- 83 Dai J, Zhao Y, Wu X, et al. Exploration of structures of two-dimensional boron–silicon compounds with sp^2 silicon. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 561–567
- 84 Tan X, Li F, Chen Z. Metallic BSi_3 silicene and its one-dimensional derivatives: Unusual nanomaterials with planar aromatic D_{6h} six-membered silicon rings. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 25825–25835
- 85 Yang L M, Bačič V, Popov I A, et al. Two-dimensional Cu_2Si monolayer with planar hexacoordinate copper and silicon bonding. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2757–2762
- 86 Xiang H J, Huang B, Li Z Y, et al. Ordered semiconducting nitrogen-graphene alloys. *Phys Rev X*, 2012, 2: 011003
- 87 Zhang S, Li Y, Zhao T, et al. Robust ferromagnetism in monolayer chromium nitride. *Sci Rep*, 2014, 4: 5241
- 88 Huang B, Zhuang H L, Yoon M, et al. Highly stable two-dimensional silicon phosphides: Different stoichiometries and exotic electronic properties. *Phys Rev B*, 2015, 91: 121401
- 89 Luo W, Xiang H. Room temperature quantum spin Hall insulators with a buckled square lattice. *Nano Lett*, 2015, 15: 3230–3235
- 90 Huang B, Deng H X, Lee H, et al. Exceptional optoelectronic properties of hydrogenated bilayer silicene. *Phys Rev X*, 2014, 4: 021029
- 91 Osborn T H, Farajian A A, Pupysheva O V, et al. *Ab initio* simulations of silicene hydrogenation. *Chem Phys Lett*, 2011, 511: 101–105
- 92 Tang H, Ismail-Beigi S. Novel precursors for boron nanotubes: The competition of two-center and three-center bonding in boron sheets. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 115501
- 93 Tang H, Ismail-Beigi S. First-principles study of boron sheets and nanotubes. *Phys Rev B*, 2010, 82: 115412
- 94 Penev E S, Bhowmick S, Sadrzadeh A, et al. Polymorphism of two-dimensional boron. *Nano Lett*, 2012, 12: 2441–2445
- 95 Yanagisawa H, Tanaka T, Ishida Y, et al. Phonon dispersion curves of a BC_3 honeycomb epitaxial sheet. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 177003
- 96 Ding Y, Ni J. Tuning electronic properties of hydro-boron-carbon compounds by hydrogen and boron contents: A first principles study. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 18468–18472
- 97 Bekaroglu E, Topsakal M, Cahangirov S, et al. First-principles study of defects and adatoms in silicon carbide honeycomb structures. *Phys Rev B*, 2010, 81: 075433
- 98 Liu J, He C Y, Jiao N, et al. Novel two-dimensional SiC_2 sheet with full pentagon network. arXiv:1307. 6324 [cond-mat. mtrl-sci]
- 99 Hu Q K, Wang H Y, Wu Q H, et al. Structural and electronic properties, and pressure-induced phase transition of layered C_5N : A first-principles investigation. *Chin Phys Lett*, 2011, 28, 12: 126101
- 100 Liu J, Li X B, Zhang H, et al. Electronic structures and optical properties of two-dimensional ScN and YN nanosheets. *J Appl Phys*, 2014, 115: 093504
- 101 Zhou J, Sun Q. Magnetism of phthalocyanine-based organometallic single porous sheet. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15113–15119
- 102 Kan M, Zhou J, Sun Q, et al. The intrinsic ferromagnetism in a MnO_2 monolayer. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 3382–3386
- 103 Ma Y, Dai Y, Wei W, et al. Novel two-dimensional tetragonal monolayer: Metal-TCNQ networks. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 5171–5177
- 104 König M, Wiedmann S, Brüne C, et al. Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science*, 2007, 318: 766–770

Structural exploration of two-dimensional materials

ZHUO ZhiWen^{1,2,3} & WU XiaoJun^{1,2,3}

¹ CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion and School of Chemistry and Materials Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

² Hefei National Laboratory of Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

³ Synergetic Innovation Center of Quantum Information & Quantum Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Two-dimensional (2D) materials with atomic thickness have attracted intensive research interests for their novel physical properties and promising applications in various fields. In general, 2D materials can be obtained physically or chemically from layered or nonlayered materials, such as graphene, phosphorene, boron-nitride sheet, transitional metal disulfide monolayer, silicene, and zinc oxide monolayer, etc. However, it is still an interesting question to explore and design 2D materials just starting from the elements. In recent years, global structure search has been well developed to predict stable structure of materials just based on the potential energy surface. In particular, many new 2D materials with atomic thickness can be predicted with this useful method. Here, we review recent progress of structural prediction of 2D materials with global structure search, as well as existing challenges in this field. We also discuss the other theoretical method to explore and design new 2D materials with chemical knowledge.

two-dimensional materials, structural design, global structure search, first-principles calculations

doi: 10. 1360/N972015-00646