第五主族材料: 从三维到单层材料

黄雅歆, 张胜利, 郭诗颖, 周文瀚, 宋秀峰*, 吉建平, 霍成学, 曾海波*

南京理工大学材料科学与工程学院, 新型显示材料与器件工业和信息化部重点实验室, 南京 210094

* 联系人, E-mail: xiufengsoong@njjust.edu.cn; zeng.haibo@njjust.edu.cn

2016-12-15 收稿, 2017-01-22 修回, 2017-01-23 接受, 2017-06-02 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2014CB931702)、国家自然科学基金(51572128, 21403109)、国家自然科学基金委员会-香港研究资助局联合科研基金(5151101197)、江苏省自然科学基金(BK20140769)和中央高校基本科研专项(30916015106)资助

摘要 自从2004年石墨烯的成功制备, 近10年以来, 见证了二维材料在凝聚态物理、材料科学以及化学等领域的飞速发展. 尽管石墨烯具有迁移率高、透光性好、柔韧度大等优点, 但当其作为半导体材料时, 却是一个零带隙半导体. 因而, 研究者便将目光集中到与之相邻的一族元素——第五主族层状结构的磷、砷、锑和铋. 剥离出二维结构的第五主族纳米材料(磷烯、砷烯、锑烯和铋烯)展现了许多新奇的、前所未有的特性, 在电子器件与光电纳米器件的应用上有着无限的前景和价值. 本文将从理论计算模拟和实验进展两个方面, 系统总结磷烯、砷烯、锑烯和铋烯的物理、化学性质以及相关研究的进展. 最后, 基于磷烯、砷烯、锑烯和铋烯材料目前的研究现状, 将对其在未来的研究前景和探索方向进行展望.

关键词 磷烯, 砷烯, 锑烯, 铋烯, 二维材料

二维材料由于量子限域效应的影响, 具有一系列不同于块体材料的光电性质. 除此之外还具有柔韧性、透光好、比表面积大等优点. 自2004年单层石墨烯通过机械剥离的方式被制备出来^[1], 二维材料一直是热门的研究领域, 但多数二维材料或多或少存在一些不足. 石墨烯作为第一个被合成出来的二维材料具有高迁移率、高强度、高热导率等优点^[2~4]. 这些优点使得石墨烯可应用在高速电子传输、能源、气敏性传感、DNA测序等方面^[5]. 但作为半导体材料时, 石墨烯是一个零带隙半导体, 受到零带隙的影响, 石墨烯晶体管的开关比较低^[6,7]. 在石墨烯之后, 单层六方氮化硼也引起了不少关注. 六方氮化硼主要应用在深紫外探测, 但其带隙约为6.0 eV, 是一个绝缘体材料, 但不适合应用在半导体器件中^[8,9]. 单层的二硫化钼具有适中的直接带隙, 可应用于光电器件、光学、光催化、传感器等方面^[10~12]. 但二硫化钼本身

的迁移率不高, 且二硫化钼只有单层的时候是直接带隙^[13].

2014年初, 张远波课题组与陈仙辉课题组^[14]合作成功制备了少层的黑磷, 并制成p型场效应管, 表现出优异的半导体性能. 当磷烯厚度约为10 nm时, 基于磷烯的场效应晶体管(field effect transistor, FET)的迁移率最大可达到 $\sim 1000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$. 理论上黑磷的迁移率可达 $10000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 约2.0 eV的带隙, 使黑磷晶体管具有很高的开关比, 并且黑磷从块体到少层到单层都是直接带隙半导体^[15]. 黑磷的直接带隙以及高迁移率, 使得它在光电子器件方面的应用拥有很大的潜力. 例如, 光探测器或激光器. 基于黑磷晶体管的光探测器表现出了既宽又快的光探测性质^[16]. 另外, 黑磷还可应用在气敏性传感器、光伏太阳能电池等方面^[17~20].

虽然黑磷具有高迁移率、适中的直接带隙等优

引用格式: 黄雅歆, 张胜利, 郭诗颖, 等. 第五主族材料: 从三维到单层材料. 科学通报, 2017, 62: 2233–2251

Huang Y X, Zhang S L, Guo S Y, et al. Group V materials: From bulk to monolayer (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2233–2251, doi: 10.1360/N972016-01407

点,但是黑磷化学稳定性差,暴露在空气环境中会被氧化^[21,22].黑磷的化学性质不够稳定极大地限制了它的应用.而和磷属于同一主族的砷、锑、铋的块体同样具有层状结构,且砷、锑、铋在元素周期表中排在磷的下方,与磷电子结构类似,化学稳定性更好.因此,二维砷、锑、铋是一类非常有潜力的二维材料.

本文将总结介绍第五主族烯近期的研究成果.2014年,Zhang等人^[23]通过理论计算,证明砷烯和锑烯动力学、热力学稳定,带隙适中,并且当施加一个不大的外加应变时,砷烯和锑烯出现从间接带隙到直接带隙的转变^[23,24].此后,二维结构的第五主族单质及其衍生物的研究取得了大量进展.理论上,主要研究了表面功能化、外加应变、电场等对第五主族单质及其衍生物的性质调控,及它们在磁学、电学、拓扑绝缘体、热电等方面的应用.实验上,目前已经通过液相超声剥离、外延生长、机械剥离和等离子辅助溅射的方法制备出少层的锑烯^[25~30],已经使用等离子辅助溅射析出的工艺制备了砷纳米带^[31].另外,Zeng课题组^[30]还测试锑烯在非线性光学的应用,发现锑烯具有非常优异的光限幅性能.

1 第五主族三维块体结构

1.1 磷

磷属于第五主族元素,电负性为2.19,在自然界中以磷酸盐的形式广泛存在.磷共有4种同素异形体,分别为白磷、红磷、紫磷和黑磷.其中白磷最常见,呈淡黄色固体,但是最不稳定且有剧毒性,在使用中需谨慎.红磷相对于白磷更稳定,是一种无定型结构,无毒,可由白磷在高温下制得.1865年,紫磷第一次被Hittorf^[32]通过加热密封管中的红磷制备出来.黑磷是4种同素异形体中最稳定的结构,可由白磷和红磷通过高温高压制备而成.黑磷是正交晶体,拥有与石墨类似的层状结构,层内则呈现出蜂窝状六元环堆叠结构,每个磷原子与周围3个原子成键,层间依靠弱的范德华力相互作用(图1(a)).与白磷和红磷相比,黑磷拥有更有效的导电性和热导性.黑磷的带隙为0.3 eV,具有导电性、无毒、不溶于有机物,可以应用于锂离子蓄电池负极材料^[33,34].虽然黑磷是几种异构体中最稳定的结构,但是其环境稳定性依然极其有限.当其暴露于空气中后,黑磷表面会被氧化成 P_xO_y ,并且进一步反应成磷酸.

在19世纪,许多科学家不相信黑磷的存在,他们认为黑磷实际上是一种普通单质磷和金属性磷的混合,从而表现出黑色^[32].直到1914年,美国物理学家Bridgman^[35]第一次成功利用高压装置制备出黑磷.最原始的制备方法是将白磷在200℃和1.2 GPa下放置30 min^[35~37].后来制备方法进一步发展,可以利用更稳定且无毒的红磷来制备.随着制备方法的研究改进,生长出的黑磷单晶规格从100 μm增大到5 mm×5 mm×10 mm^[35,38~54].除了高温高压法,通过部分金属(Au, Sn等)催化红磷,加热可以转化成黑磷.但是这些方法都是基于高温下处理白磷或红磷.室温下,白磷或红磷有可能发生相变,但是要基于更高的压力下才会发生.Günther等人^[41]报道了室温下基于10 GPa条件下黑磷的合成.还有一种施加高压的方法是对红磷进行高能球磨,压力可达到6 GPa,同时可以产生将近200℃的温度^[33].低温方法制备黑磷在2007年出现较大发展.Nilges课题组^[55,56]利用Au-Sn合金和SnI₄作为矿化剂,通过气相迁移生长黑磷,实现红磷向黑磷的转变.

1.2 砷

砷是一种第五主族的类金属元素,在自然界中,砷可以单质晶体存在也可以硫化物的形式存在.早期,砷的最主要的应用是作为合金成分加入到铅合金中,提高合金的性能.另外,砷作为一种常见的n型掺杂元素,也被广泛应用在电子器件上.

砷有5种同素异形体,分别为灰砷、黄砷、黑砷、面心立方结构的砷和正交晶系的砷.灰砷是砷最常见的一个相,空间群为 $R\bar{3}m$,层状结构,单层由有褶皱偶的六元环组成(图1(b)).由于层间相互作用力较弱,灰砷的硬度较低,但得益于其较为紧密的堆叠方式.灰砷具有高密度(5.73 g/cm³)^[57].另外,块体的灰砷是一个半金属,它的能带在T点和L点附近的重叠约为0.5 eV^[58].当灰砷被加热到水的沸点时(约370 K),会转变为正交晶系结构,即黑磷结构^[59].正交晶系结构的砷是一个带隙约为0.3 eV的窄带隙半导体^[60].事实上,在半导体研究方面最受关注的砷的同素异形体是黑砷.黑砷是一种无定形结构的砷,它的带隙约在1 eV,这使得无定形砷也引起了一定的关注^[61].另外,1978年,Reale^[62]报道了一种面心立方(F.c.c)结构的砷,通过沉降在具有NaCl晶体结构的薄片上制得.F.c.c结构的砷具有超导特性.

图1 (网络版彩色)(a) 第五主族单质三角晶系单质的晶体结构示意图; (b) 第五主族单质正交晶系单质的晶体结构示意图

Figure 1 (Color online) Top and side view of group V crystals with rhombohedral (a) and orthorhombic structures (b)

1.3 铋

纯铋是一种带有银色光泽的金属, 在自然界中主要以硫化物辉铋矿(Sb_2S_3)形式存在, 同时也存在单质晶体. 中国是铋的最大生产国, 矿产资源丰富. 铋在室温的空气中稳定, 但是加热后会和氧气反应生成 Sb_2O_3 . 铋可用作阻燃剂, 经常用于阻止除含卤聚合物外的其他含卤素物质的燃烧. 铋还经常用在铅合金中, 铋的加入有效提高了铅合金的硬度和机械强度.

目前, 铋有4种已知的相, 分别为稳定的金属相——灰铋, 和3种亚稳相(爆炸性铋、黑铋和黄铋). 其中灰铋是自然界铋最稳定的相, 其空间群为 $R\bar{3}m$, 具有层状结构. 与灰砷的结构类似, 灰铋的每一层都是折叠状的蜂窝结构, 即有褶皱的石墨烯结构(图1(b)). 灰铋的密度较高, 达到了 6.70 g/cm^3 , 但由于灰铋层与层之间主要以较弱的范德华力的作用为主, 所以块体的铋烯硬度和脆性较低. 另一种稀有的异构体——爆炸性铋可通过电解三氯化铋制得. 爆炸性铋对冲击非常敏感, 刮擦或温度突然升高都会使其发生爆炸. 黑铋的晶体结构和红磷、黑砷类似, 是一种无定形结构. 黑铋的制备方法是快速冷却铋蒸气, 黑铋不稳定, 在空气中会被氧化及自燃. 当温度升高到 100°C 时, 黑铋会转化成更稳定的相. 最后一种异构体, 黄铋是已知异构体中最不稳定的结构. 它只能通过在下 90°C 氧化 SbH_3 得到. 即使在这样的低温下, 黄铋受到光照后, 也会转化为黑铋^[63,64].

1.4 铋

铋是一种过渡金属元素, 化学性质与同族的砷、锑类似. 铋在自然界中主要与硫化物和游离金属共同存在. 铋是天然的反磁性材料, 在所有单质元素中抗磁性最好. 铋的热导率非常低, 因此铋也是很好的热电材料.

单质铋有3种已报道的构型, 分别是三角晶系、面心立方和无定形结构. 三角晶系结构是铋最稳定的相, 其结构与灰砷、灰锑类似, 是一个有曲折的六元环层状结构(图1(b)). 密度为 9.80 g/cm^3 , 是所有三角晶系主族单质中最大的, 块体是半金属^[53]. 面心立方结构的铋和无定形砷都是超导体^[57,65].

2 二维第五主族烯

2.1 磷烯

(i) 磷烯基本性质. 2014年, 张远波课题组^[14]与陈仙辉课题组合作, 采用机械剥离法制备二维黑磷, 并成功制备出基于二维黑磷的场效应晶体管器件, 表现出优异的半导体性能, 预示着二维晶体材料家族又添加了一个新成员——二维黑磷. 这种场效应晶体管的装置如图2(a)所示, 在室温下, 当磷烯厚度少于 7.5 nm 时, 其漏电流的调制幅度可达 10^5 . 与此同时, 该晶体管的电荷载流子迁移率表现出对磷烯厚度的依赖性, 当厚度约为 10 nm 时, 迁移率最大可达到 $\sim 1000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$. 此外, 他们还通过量化块体黑磷 z 方向的波矢, 计算估计了磷烯带隙大小随厚度变化的函数, 如图2(b)所示. 从图中可以看出, 前4层厚度增加, 带隙变小很快, 然后趋于平缓, 接近块体黑磷的带隙 0.3 eV .

经典二维材料石墨烯虽然拥有高迁移率等优异性能, 但是由于它表现出零带隙, 无法实现高电流开关比, 失去了在场效应管中应用的可能性^[64-68]. 而黑磷从块体到单层都存在带隙, 且全都表现出直接带隙. Qiao等人^[15]基于密度泛函理论, 计算了磷烯单层到五层的带隙值: 随着层数的增加, 带隙从 1.51 eV 减少到 0.59 eV . 此外, 他们还迁对移率进行了研究, 单层磷烯的空穴迁移率极高, 可达 $10000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$. 最近, 张远波课题组^[69]通过测量黑磷的光学吸收谱, 确定了单层、双层和3层磷烯的光学带隙值分别为 1.73 , 1.15 和 0.83 eV .

从图2(c)中可以看出, 黑磷的晶体结构在面内具

图2 (网络版彩色)(a) 基于少层磷烯场效应晶体管装置示意图^[14]; (b) 磷烯带隙随厚度变化的估计值^[14]; (c) 单层磷烯的俯视图(上)和侧视图(下); (d) 单层磷烯的能带结构图(HSE06)^[15]

Figure 2 (Color online) (a) Schematic of device structure of a few-layer phosphorene FET^[14]; (b) estimated energy band gap of few-layer black phosphorus as a function of sample thickness^[14]; (c) top view (up) and side view (down) of monolayer phosphorene; (d) band structures of monolayer black phosphorus with the HSE06 functional^[15]

有各向异性,而磷烯在面内同样也存在很强烈的各向异性. Liu等人^[70]利用基于磷烯的场效应晶体管,对磷烯输运性质的各向异性进行了研究, x 方向与 y 方向上的有效质量相差巨大,导致了面内电学性能的各向异性.

(ii) 磷烯应用. 磷烯优异的电学性质、直接带隙以及高迁移率,使得它在光电子器件方面的应用拥有很大的潜力,如光探测器、激光器和光催化^[14,70~75]. Buscema等人^[71]研究了基于少层磷烯(3~8 nm厚)的场效应晶体管的光电特性,装置如图3(a)所示. 在黑暗中,该晶体管体现出双极性,测量出迁移率为 $100 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$,电流开关比超过 10^3 . 在照明下,该晶体管在可见光区到940 nm波长(红外)都具有光响应,上升时间约为1 ms,表现出既宽又快的光探测性质. 光响应度最高可达 4.8 mA/W ,如果构造一个基于PN结的探测器,这个数值还会显著增大^[16].

磷烯在气敏性器件方面应用的研究也有许多进展^[17,76~78]. 黑磷对外界环境很敏感,磷烯也不例外,二维黑磷拥有很高的比表面积,因而在气体探测方面具有优势. 图3(b)是一个基于磷烯的气敏性装置, Mayorga-Martinez等人^[17]使用电化学阻抗光谱法作为检测方法,该装置可选择性地检测出甲醇. 在恒定功率下测量的阻抗相位被用作甲醇选择性定量的特征参数,随着甲醇浓度的增加而增大. 该结果具有高度重复性,并且具有长期稳定性. 此外,磷烯还可应用于湿度监控. 已有研究显示,将黑磷通过电化学剥离制备出1.4 nm厚度的薄片,制作的场效应晶体管气敏器件在相对湿度11%~97%都表现出500%级别的敏感度^[78].

理论研究表明,磷烯在光伏太阳能电池方面有很乐观的应用潜力,但是具体的实验演示仍然不多^[18,20]. 大多数二维材料是作为空穴传输层应用于

图 3 (网络版彩色)(a) 基于磷烯的场效应晶体管装置和光电流测量^[71]; (b) 基于磷烯的气体传感器和磷烯气敏的选择性研究^[71]; (c) 基于 PTB₇/PC₇₁BM 的有机光伏常规与反常架构^[18]; (d) 300 K 下, 磷烯在液态水下的结构演变, 中间层状结构由 P 原子组成, 上下的小分子是 H₂O 分子 (左), H⁺ 和 OH⁻ 吸附在磷烯上的差分电荷密度 (右上), 当 pH 8.0 时, 沿着 a 轴在 5% 的拉伸应变下和在沿着 b 轴在 7% 的拉伸应变下磷烯的能量取向, 虚线是 pH 8.0 溶液中的水氧化还原电位 (右下)^[72]

Figure 3 (Color online) (a) Schematics of the b-P based FET and the photocurrent measurement^[71]; (b) vapor sensor based on black phosphorus and impedance phase spectra of the vapor sensor^[71]; (c) conventional and inverted architectures of organic photovoltaic (OPVs) based on PTB₇/PC₇₁BM^[18]; (d) structure evolution of strain free phosphorene in liquid water after annealing at 300 K, the layered structure composed of P atoms and molecules of top and bottom are H₂O, plot of charge density difference for H, H⁺, OH and OH⁻, energy alignment of phosphorene at ambient condition, under 5% tensile strain along the a axis and under 7% tensile strain along the b axis when pH 8.0. The dashed lines are water redox potentials in pH 8.0 solution^[72]

有机设备中, Lin等人^[18]成功将少层黑磷作为电子传输层应用于有机光伏器件中, 如图3(c)所示. 加入磷烯后的功率转换效率提高到8.18%, 相对增强了11%. 磷烯最佳添加厚度为10 nm, 在装置中形成的级联带结构促进了电子传输并增强了器件的功率转换效率.

导带、价带的能级以及带隙的大小是半导体光催化剂探讨的重点性质. 导带最小值应位于氧化还原电势更负的位置, 而价带应位于氧化还原更正的位置. 因此, 光催化剂的带隙应该大于1.23 eV^[79,80]. Sa等人^[72]基于密度泛函理论, 计算研究了磷烯作为光催化剂在水分解生产氢方面的应用, 如图3(d)所示. 磷烯在压缩应变下晶格不稳定, 但是在拉伸应变下显示非常好的稳定性^[81-83]. 为了进一步保证磷烯在液态水中的稳定性, 他们进行了从头算分子动力学模拟. 拉伸应变下, 磷烯的带隙大小从1.54 eV增大

到1.82 eV, 体现出带隙可调性. 在特定pH下, 合适的带隙和带边缘值证明了, 磷烯作为可见光分解水的光催化剂是足够有效的.

(iii) 磷烯稳定性. 磷烯虽然拥有很多优异的电学性质和光学性质, 但是还存在化学不稳定的缺点, 已有理论与实验对其这种化学不稳定性进行了研究^[21,22]. 图4呈现了黑磷长期暴露于环境条件下的逐层蚀刻过程, 黑磷表现出对水的强亲和力.

2.2 砷烯、锑烯、铋烯

(i) 砷烯、锑烯、铋烯基本结构性质. 由于黑磷具有化学不稳定性又具有众多优异的性质, 因此, 研究者将目光转向同为第五主族的砷、锑、铋. 砷、锑、铋最稳定的相的块体结构和黑磷类似, 也是层状. 但与黑磷不同, 它们最稳定的结构属于三角晶系的

图4 (网络版彩色)在3 (a), 46 (b), 69 (c)和122 h (d)黑磷薄片被剥离暴露于空气后的原子力显微镜扫描图, 虚线表示(e)中所示的线轮廓的位置; (e) (a)~(d)的虚线位置以及刚被剥离下来的黑磷薄片的AFM剖面轮廓线; (f) 黑磷薄片与水的总体积与测量周期的关系^[21]

Figure 4 (Color online) (a)–(d) Selected AFM scans of a BP flake in air taken at 3 (a), 46 (b), 69 (c), and 122 h (d) after exfoliation. Dotted white lines indicate the position of the line profiles shown in (e); (e) line profiles taken across the BP flake from the scans in (a)–(d) as well as a line profile for the AFM scan taken directly after exfoliation; (f) total volume of the flake and water over the measurement period^[21]

类硅烯结构。在元素周期表中, 砷、锑、铋都在磷的下面, 说明它们的化学性质较黑磷不活泼, 因此砷、锑、铋的单层或少层可能比黑磷稳定。

2014年, Zhang等人^[23]通过理论计算的声子谱, 证明砷烯和锑烯动力学稳定(图5(b)). 并在后续的研究中通过比对多个不同相结构的二维砷和锑的结合能, 也证明砷烯和锑烯热力学稳定. 文中通过第一性原理计算, 发现砷烯层数的减少至双层和单层后, 出现了带隙. 锑烯层数减少至一层时, 出现了半金属到半导体的转变. 并当施加的双轴应变分别大于等于4%和7%时, 单层砷和单层锑从间接带隙半导体转变为直接带隙半导体. Kamal等人^[24]也同样理论预测了二维的砷烯, 发现黑磷状的单层As在1%的外加应变作用下就能实现间接带隙到直接带隙的转变. 由于

两层砷的带隙不大, Zhu等人^[84]还报道了改变层堆叠方式和层间距打开两层砷的带隙.

磷烯理论上预测的二维结构出了三角晶系和正交晶系相外, 还有其他多个可能的二维结构. 鉴于砷、锑、铋和磷是同一主族元素, 电子结构类似, 所以砷、锑、铋也可能存在其他的二维结构. 通过第一性原理计算不同结构的结合能, 确认了砷、锑、铋三角晶系的单层结构最稳定, 同时其正交晶系相结合能略低于三角晶系, 是它们的次稳定相^[85]. 鉴于磷烯的次稳定结构——蓝磷已经通过外延生长的方法被合成出来^[86]. 说明正交晶系结构的砷、锑、铋也可能在实验中制备. 因此报道中也研究了三角晶系和正交晶系结构的砷、锑、铋. 从图6(a)可以看出, 正交相的砷烯的迁移与石墨烯接近, 高于其他二维材

图5 (网络版彩色)(a) 三角晶系结构的单层第五主族烯结构示意图; (b) 砷烯和锑声子谱^[23]; (c) As, Sb 3层至单层的能带结构^[23]

Figure 5 (Color online) (a) Top view of group V monolayer with rhombohedral; (b) phonon band dispersions of wrinkle arsenene and antimonene^[23]; (c) electronic band structures of arsenic and antimony trilayers and bilayers and their monolayers^[23]

图6 (网络版彩色)(a) 第五主族元素可能的二维结构; (b) 第五主族单层与其他二维材料及传统半导体材料的迁移率; (c) 磷、砷、锑、铋各异形体的结合能^[85]

Figure 6 (Color online) (a) Top views of the relaxed group-V monolayer allotropes with possible two-dimensional structure; (b) the carrier mobilities of group-V monolayers, which are compared with other 2D materials and conventional semiconductor materials; (c) calculated average binding energies of the different forms of phosphorus, arsenic, antimony and bismuth^[85]

料, 其他相的迁移率也和过渡族金属硫属化合物接近. 砷烯、锑烯的高稳定性和不低的迁移率, 使研究者将目光转向二维砷、锑、铋的应用.

(ii) 砷烯、锑烯、铋烯及其衍生物的应用. 单层的砷烯、锑烯是半导体材料, 但当有由外加场或表面功能化作用后, 砷烯和锑烯可以转变为狄拉克材料. Zhang等人^[87]通过构建全氢化的砷烯模型, 理论上预测了全氢化的砷烯是一种狄拉克材料, 其狄拉克锥出现K点处. 另外, 利用在砷表面修饰卤族元素, 也能够K点处得到狄拉克锥^[88,89]. 除了表面功能化之外, 对砷烯在Z字形方向和扶手椅方向施加应变, 都出现了狄拉克锥^[90]. Zhou等人^[91]通过在单层反铁磁相MnO₂上搭建Sb, Bi的外延膜, 使它的能带图中也出现了狄拉克锥. 黑磷结构的铋烯在没有表面修饰和外加条件下, 本身就是一种狄拉克材料^[92].

除狄拉克材料外, 第五主族烯还可应用在磁学方面. Zhang等人^[87]通过理论计算, 得到半氢化的砷烯自旋向上和自旋向下的能带结构不同, 预测半氢化的砷烯具有磁性. 通过在As表面吸附氧、碳、硅和

硒等原子, 使砷烯具有磁性^[95,96].

拓扑绝缘体的研究是一个新兴的凝聚态物理学的分支. 这类材料表面为金属态, 但材料内部是绝缘体. 由于这一独特的性质, 使拓扑绝缘体成为近年来比较热门的研究方向^[97~100]. 早期, 在磷烯受到大量关注前, 就有关于双层及多层的锑、铋在拓扑方面的研究^[101~106]. 最近又出现很多基于砷烯、锑烯和铋烯有关拓扑绝缘体的研究. 有报道预测了砷烯通过应变^[107~109]、表面功能化^[110~113]、外加电场^[114]等方法调控能带结构, 使砷烯转变为拓扑绝缘体. 锑烯和铋烯也有通过表面功能化^[92,115~117]和外加应变^[93,100,109,118]的方法转变为拓扑绝缘体的报道. 除此之外, 还有一些第五主族衍生物通过调控转变为拓扑绝缘体的报道, 如SbAs, Pas, PSb等材料的外加应变调控^[119,120], GaAs外加电场调控^[121].

在热电方面, 由于单层铋具有低热导率和大功率因数, 使得单层铋成为潜在的热电材料. Cheng等人^[94]通过理论计算预测了单层铋在室温下的热电优值(ZT值)高达2.4, 高于其他铋基块体材料. 并且

图7 (网络版彩色)(a) 半氢化和全氢化的砷烯结构示意图, 以及自旋向上和自旋向下的能带图^[87]; (b) 锑烯在18%的应变作用下的能带图, 以及SOC带隙随应变的变化规律^[93]; (c) 单层铋的ZT值随温度的变化^[94]

Figure 7 (Color online) (a) Top views of the well optimized pure arsenene, semi-hydrogenated (SH), and fully hydrogenated (FH) arsenene, the calculated band structures of spin up and spin down of SH and FH^[87]; (b) electronic band structures of the antimonene under the tensile strain of 18% obtained from DFT calculations within HSE functional and tight-binding model with and without spin-orbit coupling (SOC)^[93]; (c) calculated ZT value of a monolayer Bi as a function of temperature^[94]

当温度达到500 K时, 单层铋的ZT值可达到4.1. 而砷烯和锑烯还没关于热电方面的报道, 它们的热力学性的研究主要集中在热导率上. Zeraati等人^[122]利用玻尔兹曼输运方程, 理论上预测了黑磷相的砷烯具有高的热导率和热导各向异性. Gupta等人^[123]计算了三角晶系和正交晶系的锑烯, 预测正交晶系的锑烯热导率高且各向异性, 而且通过控制锑烯纳米带的长度、宽度和边缘态可实现对锑烯的热导率的调控.

3 实验进展

3.1 液相剥离

实验中常用的二维材料的制备方法主要有机械剥离、液相剥离、气相沉积等方法. 这3类主要的制备工艺各具特色. 机械剥离与石墨烯的发现紧密相关, 是最早用来制备二维材料的一种方法^[1]. 这种方法对于原料质量要求高, 所获得的二维材料的质量好, 操作简易, 然而不足之处在于很难大量制备, 而

且所得到的二维材料会随机分布在衬底上, 为后续的应用带来不便. 液相剥离也是一种常见的制备二维材料的方法. 通常来说, 液相剥离是指将要剥离的原料放入相匹配的溶液中, 然后借助超声等外加能量使得层状材料沿层间分离开. 这种方法可以实现二维材料的大规模制备, 而且制备出的材料可以胶体形式存在, 无需依赖衬底. 然而, 超声剥离的过程会对材料本身造成一定的破坏, 使得材料的质量下降. 气相沉积方法可以生长出大面积, 高结晶质量的二维材料, 然而, 对于衬底的依赖同样限制了所获得的二维材料在某些领域的应用. 因此, 研究人员通常会用不同方法得到同一种二维材料, 以实现对该材料系统性的研究.

作为第五主族二维材料的领军者, 磷烯的制备合成与性能研究取得了长久的发展. 自2014年复旦大学张远波课题组^[14]与中国科学技术大学的陈仙辉合作, 通过机械剥离的方法首次制备出了少层黑磷并研究了其电学性能. 然而, 机械剥离的方法无法实

现材料的大规模制备,因此液相剥离作为一种有效的手段被应用在黑磷的制备当中.Yasaei等人^[124]和Brent等人^[125]通过液相剥离的手段成功制备出了大量高结晶质量、单层/少层的黑磷,这对于黑磷的广泛应用具有重大意义.事实上,稍后的研究就把关注点从电子器件方面转移到了其他诸多领域,Hanlon等人^[177]将液相剥离得到的黑磷广泛应用于气体传感器、非线性光学领域以及复合材料的力学增强.深圳大学Guo等人^[126]同样探究了液相剥离黑磷的非线性光学特性,并将其应用在超快光子学器件上.

随着对黑磷研究的日益深入,同样作为第五主族元素,研究人员对砷烯、锑烯等的研究也逐渐开始.这两种新型二维材料首先于2015年初在理论上被设计出来^[123].随后,一系列的理论报道对这个领域进行持续性的跟进.然而,实验上是否可以实现该材料的制备与合成依然有待解决.在这种情况下,不同的课题组对于在实验上合成出砷烯与锑烯做出了一系列的开创性工作.Gibaja等人^[126]报道了以异丙醇与水的混合溶液作为溶剂实现了对锑的剥离.通过这一手段,他们获得了少层的锑烯.其研究结果表明锑烯具备较高的稳定性.

与此同时,Zeng课题组^[23]同样利用液相超声辅助剥离的方法成功制备出高产率、高结晶度的少层锑烯纳米片,其中最薄的纳米片只有2个原子层的厚度,该结果通过其对于少层锑烯的精确原子结构表征得以确认,而精确的原子结构表征真正将锑烯的结构展现出来.与此同时,他们的研究结果表明,锑烯在非线性光学领域中作为光限幅材料有着极其优越的性能.通过与中国科学院理化技术研究所谢政研究员合作,成功制备出了基于锑烯掺杂的有机硅烷玻璃,结果表明,在相同的线性透过率下,锑烯基有机玻璃器件的光限幅能力要高于石墨烯掺杂的玻璃,而石墨烯被普遍认为是目前性能最优越的光限幅材料之一.

对于锑烯这一新型材料,Zeng课题组^[30]在尝试比较了数十种溶液的剥离产物之后,最终确定用乙醇作为溶液,实现了高产率大规模锑烯的制备.所获得的锑烯分散液具有极高的稳定性,可以胶体形式存在1个月以上.通过进一步的表征,其所获得的锑烯纳米片横向尺寸约在600 nm呈现正态分布,而根据统计,70%以上的纳米片厚度在15 nm以下.结果表明,这种液相超声辅助剥离的方法可以有效制备出少层锑烯.事实上,实验结果也表明该材料具有很

高的稳定性,在室温下放置1个月在没有任何保护的情况下只有微量氧化;同时,在高温下该材料也具有较高的稳定性.同属于第五主族二维材料,相较于黑磷,锑烯在稳定性上具有极大的优势.

通过球差校正透射电子显微镜的分析,Zeng课题组^[30]得到了锑烯精确的原子结构.首先,原子结构再次确认了他们制备的锑烯是三角晶系的.其次,他们发现对于锑烯而言,厚度层数不同的锑烯在同样的成像条件下表现出完全不同的图像.由于三角晶系的锑烯单层是褶皱六元环,而层与层之间的排列是按照ABC的顺序交替的,因此对于不同厚度的锑烯,尤其是单层、双层和三层来说,同一位置的原子散射程度是不同的,因此反映出的图像也是不同的.一方面这可以帮助研究者精确地分析出材料的原子结构,而另一方面,也可以通过电子显微镜照片判断出材料的原子层数.实际上,Zeng课题组^[30]正是给出了实验上制备得到的双层锑烯和多层锑烯的原子级高分辨率透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)照片,并通过像模拟软件给出了相同测试条件下的单层、双层以及多层的原子像的模拟图,结果表明,实际照片与模拟所得有着完美的契合.这一点对于锑烯的研究具有十分重要的意义,首先,这是首次通过HRTEM得到锑烯的原子结构,结果表明实验结果与理论计算的结构相吻合;其次,这一研究方法对于其他二维材料的表征及结构研究具有极大的借鉴意义,即便是对于透射电子显微镜的分析手段,也有着启发意义.

3.2 等离子辅助溅射

在前期预测的As, Sb, Bi体系中,率先在实验上被实现的是As薄膜的制备.

Liang课题组^[31]使用等离子辅助溅射析出的工艺轻松制备了约20 nm的锑烯纳米带.具体而言,该方法就是以氮等离子体溅射轰击InAs衬底,紧接着进行退火.进入沉底的N原子替位晶格中的As原子,而As原子析出形成薄膜.然而,TEM表征表明,所得砷烯薄膜为纳米带组装的薄膜,结晶性较差.变温光致发光(photoluminescence spectroscopy, PL)光谱表征发现,低温条件下,该方法制备的砷烯薄膜在绿光波段有光致发光现象(~ 2.3 eV) (图8).然而,绿光波段的发光与理论预测相去甚远,一定程度上造成了研究者对砷烯(包括该课题后续以同样方法制备的锑

图8 (网络版彩色)(a) 200 W, 30 min溅射所得薄膜退火不同时间后的拉曼光谱; (b) InAs及不同功率处理 30 min所得样品的拉曼光谱(450°C, 30 min退火); (c) 100 W溅射不同时间(450°C, 30 min退火)样品的拉曼光谱; (d) 样品界面的TEM表征; (e) 砷烯薄膜的变温PL光谱^[31]

Figure 8 (Color online) (a) Raman spectra of intrinsic InAs and InAs after N_2 plasma immersion with the power of 200 W for 30 min followed by annealing at 450°C for different periods; (b) Raman spectra of intrinsic InAs and InAs after N_2 plasma immersion with different powers for 30 min followed by annealing at 450°C for 30 min; (c) Raman spectra of InAs after N_2 plasma immersion with the power of 100 W for different periods followed by annealing at 450°C for 30 min; (d) TEM image of the multilayer arsenene/InN/InAs; (e) PL spectra of the multilayer arsenene/InN/InAs under different temperatures^[31]

烯)本征性能的困扰^[29].

3.3 分子束外延法

而在锑烯制备中,中国科学院高能物理研究所的Ibrahim课题组^[25]与厦门大学的Wang课题组合作率先取得实验突破.他们通过分子束外延法成功在 Sb_2Te_3 和 Bi_2Te_3 衬底上生长出了双原子层锑烯薄膜(即单层锑烯),并且运用角分辨光电子能谱(angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES)对制备所得的薄膜进行了研究,实验上证实了单层锑烯中的自旋轨道耦合现象.然而,除了分子束外延法本身的复杂性之外,所得样品多为数百纳米尺度的畴区,无法满足电学光学研究的需求.这点也再次点出样品的大面积生长在二维材料领域的重要性.

Liang课题组^[28]则再次延续砷烯的制备方法制备了约20 nm的锑烯纳米带,并同样观察到了相似的光致发光现象(~610 nm).但是受困于方法缺陷,相关工作发表之后,面临与砷烯论文相似质疑.研究者认

为是应力或堆垛顺序造成了砷烯、锑烯的PL实验结果与理论之间的偏差.最近Wu等人^[128]通过分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)方法成果在 $PdTe_2$ 上制备出高质量的单层锑烯.

3.4 机械剥离

作为一种二维材料制备领域中最经典的方法,机械剥离法向来被认为可以得到最高质量的纳米片.Gómez-Herrero和Zamora课题组^[27]合作采取该方法制备得到单层锑烯. TEM和原子力显微镜表征除了证实样品确为三角晶系锑烯,除此之外,也排除了理论预测中潜在的三角晶系向正交晶系相变的可能性^[127].研究者对锑烯的稳定性进行了苛刻的测试,原子力显微镜表征发现,水中浸泡长达2个月之后,锑烯样品竟然保有良好的晶格周期性,实验上首次证实锑烯良好的化学稳定性.考虑到黑磷烯低劣的化学稳定性对实验工作的干扰,锑烯良好的稳定性为后续研究带来极大的便利.

3.5 气相沉积法

在二维材料制备领域,气相沉积法是一种被高度认可的方法,研究者不断提高样品的薄膜尺寸和生长质量,被认为可以推动二维材料在光电子、微电子领域取得实际应用.在取得理论预测方面的成果后,本课题组在实验上再次取得突破,实现了锑烯的气相沉积生长.作为范德华外延生长的常见衬底,氟晶云母具有表面高度钝化、原子级平整的特点,因而被选中作为范德华外延生长的衬底.理论条件下,氟晶云母与吸附原子仅为范德华力作用,相较于具有表面悬挂键的常规衬底,吸附原子的迁移能极低,有着快速迁移的能力,一旦形核,材料沿着云母表面生

长也更快,形成纳米级薄膜(图9(a)).以上特点对于锑烯的成功生长具有重要意义.而锑烯的(001)面晶面间距在所有的晶面中最大,晶面间结合能最低,为择优生长晶面;吸附原子聚集形成核心后,将会沿着云母表面快速形成(001)面内的快速生长.而常规衬底如 SiO_2/Si 或蓝宝石,吸附原子不仅面临悬挂键造成的高迁移势垒,还会造成更加复杂的生长形貌.云母衬底上制备所得纳米片形貌为二维材料的经典形貌:三角形、菱形及梯形等;横向尺寸多为数微米级,相较于MBE法获得纳米级畴区,微米级尺寸足以用于常规光刻及电子束光刻(electron beam lithography, EBL)工艺下的器件研究,厚度确认最薄可至4 nm;

图9 (网络版彩色)(a) 范德华外延生长示意图; (b) 锑烯纳米片的HRTEM照片; (c) 锑烯厚度依赖的拉曼光谱; (d)~(f) 不同形貌样品光学照片; (g) $V_g=0$ V时, 3个器件的 I_{ds} - V_g 曲线; (h) 透明导电薄膜的弯曲测试^[29]

Figure 9 (Color online) (a) Schematic diagram of van der Waals epitaxy; (b) HRTEM image of antimony nanosheets; (c) Raman spectra of antimonene polygons with thicknesses; (d)~(f) optical images of typical antimonene polygons; (g) I_{ds} - V_g characteristics of three tested devices acquired at $V_g=0$ V; (h) electrical conductivity of the tested device after bending^[29]

同时,观察到带状铋烯样品的存在,少量样品为纳米级条带. HRTEM及选区电子衍射(selected area electron diffraction, SEAD)实验发现制备的铋烯纳米片为三角晶系,与块体一致;进一步对比模拟获得的三角晶系与正交晶系铋烯的TEM及SEAD结果,更加确认该结论.

而拉曼光谱作为二维材料定性及定量表征的主要手段之一,对于材料鉴定具有重要意义. 本课题组^[29]首次获得了不同厚度的纳米片对厚度依赖的拉曼光谱,一方面证实了所得样品确为体系样品,更在实验上首次测试得到铋烯的拉曼光谱同样存在波数偏移的现象,随着厚度减薄,面内振动模式(E_g)、层间振动模式(A_g)皆向高波数偏移,原因可能归于减薄所致的晶格常数或层间耦合作用的变化. 这些结果对于后期铋烯的快速表征中,有着重要作用(图9(c)).

3.6 铋的光限幅效应

对于一种新材料来说,能否找到其潜在的应用价值决定了其是否可以被广泛关注. 根据之前的理论计算,铋烯在转变为单层时才会具有半导体性能的转变,而实验结果同样证明了这一点. 虽然少层铋烯依然是半金属性的,在微纳电子电器领域的可能实际应用意义还有待深入挖掘,但是其宽波段(300~2500 nm)的吸收能力暗示这种材料在光学领域上可能会有重要的应用. 果然,该材料在非线性光学领域表现出了出人意料的性能. 非线性光学是指当入射光的强度非常大时,光的电磁场对它所穿过的介质的极化率产生了影响,使得其极化率不只与介质本身的性能有关,而且还与入射光的强度有关,因而会产生一系列的非线性光学现象. 实际上,由于自然界中存在的光的强度普遍较低,非线性光学现象一直没有被发现,而伴随着激光的发明,非线性光学这一学科才随着高强度激光的不断研究逐渐发展起来. 众所周知,随着激光在民用和军事领域的广泛应用,激光防护也成为了一个重要问题. 利用材料的非线性光学性质一方面可以使高强度的激光可以被有效防护,另一方面,在普通的线性光学领域的正常使用又不会受到干扰,这是目前激光防护领域的一个重点发展领域. 截至目前,石墨烯、氧化石墨烯等材料具有几乎最好的光限幅性能. 然而,本课题组和谢政

课题组^[30]发现,在相同的线性透过率下铋烯分散液具有比石墨烯分散液更好的光限幅能力. 在532 nm的纳秒激光的脉冲照射下,当入射光通量达到40 J/cm²时,铋烯悬浮液的光限幅透过率只有5%,这意味着超过90%的能量成功地被限制住,而石墨烯悬浮液的光限幅透过率只有15%(图10). 在532 nm的激光下,铋烯悬浮液的光限幅阈值是5.2 J/cm²,要小于石墨烯悬浮液的6.3 J/cm²,这表明铋烯悬浮液具有更灵敏的光限幅能力. 通过对Z-扫描结果的分析 and 不同溶剂的铋烯分散液的光限幅表现的分析,铋烯优异的光限幅性能来自于其非线性吸收与非线性折射能力. 为了进一步促进该新型二维材料的应用,谢政课题组^[30]独创了铋烯掺杂有机硅烷玻璃,该器件在极宽的光谱范围内(532~2000 nm)均具有十分优异的光限幅表现. 而与基于石墨烯掺杂的有机硅烷玻璃相比,在光限幅能力基本类似的情况下,铋烯基玻璃在正常的可见光下基本上完全透明,而石墨烯基玻璃已经变成了灰黑色,这表明铋烯基玻璃更加具有实用价值与意义. 以上研究结果表明,少层铋烯具有优异的光限幅性能,在这一点上远超过过渡金属硫族化合物、黑磷在内的其他二维半导体材料.

4 总结与展望

本文总结了第五主族烯至2014年二维黑磷诞生以来的发展经过. 黑磷作为最先被研究和制备出来的第五主族烯,具有高迁移率、适中的直接带隙等优点. 基于黑磷的优点,黑磷主要应用在场效应晶体管、传感器、光伏器件等方面. 但受限于黑磷较差的化学稳定性,研究者将目光转向了第五主族其他元素. 基于第一性原理计算,理论上证明了砷烯、铋烯具有很好的稳定性. 通过计算,预测了第五主族烯电学、磁学、热力学、光学等一系列基础性质,并且这些性质可以通过表面功能化、外加应变、电场等方法进行调控. 基于这些性质,第五主族烯有望应用于晶体管、拓扑绝缘体、热电材料、磁性材料等方面. 另外,铋烯由于其约为2.3 eV的带隙和较高的稳定性,有潜力作为蓝光或紫外光LED材料. 目前实验上已成功合成出少层甚至单层的砷烯和铋烯,并且铋烯在非线性光学领域展现出优越的性能. 关于第五主族烯的其他性质还有待进一步研究,以及如何制备出大面积、高质量的单层第五主族烯还有待解决.

图10 (网络版彩色)(a), (b) 相同线性透过率的锑烯与石墨烯溶液在 532 与 1064 nm 激光照射下的非线性光学(OL)特性, 左侧为入射光强度与出射光强度的关系, 右侧为入射光强度与透过率的关系; (c) 锑烯掺杂的有机硅烷玻璃照片; (d) 扫描电子显微镜(SEM)能谱分析; (e), (f) 不同掺杂浓度的锑烯基有机硅烷玻璃在 532 与 2000 nm 的激光照射下的非线性光学特性^[30]

Figure 10 (Color online) (a), (b) The OL properties of few-layer antimonene and few-layer graphene ethanol dispersion with same linear optical transmission at 532 and 1064 nm, respectively; (c) optical photograph of organosilane glass hybrid with antimonene; (d) the SEM image of the fractured section surface of hybrid glass; (e), (f) the OL properties of gel glass with different load fractions few-layer antimonene at 532 and 2000 nm, respectively^[30]

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
- Novoselov K S, Fal' V I, Colombo L, et al. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, 490: 192–200
- Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, et al. Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chem Rev*, 2012, 112: 6156–6214
- Xu M, Liang T, Shi M, et al. Graphene-like two-dimensional materials. *Chem Rev*, 2013, 113: 3766–3798
- Novoselov K, Geim A K, Morozov S, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 2005, 458: 197–200
- Kim K, Choi J, Kim T, et al. A role for graphene in silicon-based semiconductor devices. *Nature*, 2011, 479: 338–344
- Watanabe K, Taniguchi T, Niiyama T, et al. Far-ultraviolet plane-emission handheld device based on hexagonal boron nitride. *Nat Photonics*, 2009, 3: 591–594
- Du M, Wu Y, Hao X. A facile chemical exfoliation method to obtain large size boron nitride nanosheets. *CrystEngComm*, 2013, 15: 1782–1786

- 10 Li H, Wu J, Yin Z, et al. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1067–1075
- 11 Peng B, Ang P K, Loh K P. Two-dimensional dichalcogenides for light-harvesting applications. *Nano Today*, 2015, 10: 128–137
- 12 Deng M, Yang X, Silke M, et al. Electrochemical deposition of polypyrrole/graphene oxide composite on microelectrodes towards tuning the electrochemical properties of neural probes. *Sensor Actuat B Chem*, 2011, 158: 176–184
- 13 Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS₂ transistors. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 147–150
- 14 Li L, Yu Y, Ye G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 372–377
- 15 Qiao J, Kong X, Hu Z, et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nat Commun*, 2014, 5: 4475
- 16 Deng Y, Luo Z, Conrad N J, et al. Black phosphorus-monolayer MoS₂ van der waalsheterojunction p-n diode. *ACS Nano*, 2014, 8: 8292–8299
- 17 Mayorga-Martinez C C, Sofer Z, Pumera M. Layered black phosphorus as a selective vapor sensor. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 127: 14525–14528
- 18 Lin S, Liu S, Yang Z, et al. Solution-processable ultrathin black phosphorus as an effective electron transport layer in organic photovoltaics. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 864–871
- 19 Erande M B, Pawar M S, Late D J. Humidity sensing and photodetection behavior of electrochemically exfoliated atomically thin-layered black phosphorus nanosheets. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 11548–11556
- 20 Yang Y, Gao J, Zhang Z, et al. Black phosphorus based photocathodes in wideband bifacial dye-sensitized solar cells. *Adv Mater*, 2016, 28: 8937–8944
- 21 Island J O, Steele G A, van der Zant H S, et al. Environmental instability of few-layer black phosphorus. *2D Mater*, 2015, 2: 11002
- 22 Castellanos-Gomez A, Vicarelli L, Prada E, et al. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. *2D Mater*, 2014, 1: 25001
- 23 Zhang S, Yan Z, Li Y, et al. Atomically thin arsenene and antimonene: Semimetal-semiconductor and indirect-direct band-gap transitions. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 3112–3115
- 24 Kamal C, Ezawa M. Arsenene: Two-dimensional buckled and puckered honeycomb arsenic systems. *Phys Rev B*, 2015, 91: 85423
- 25 Lei T, Liu C, Zhao J, et al. Electronic structure of antimonene grown on Sb₂Te₃ (111) and Bi₂Te₃ substrates. *J Appl Phys*, 2016, 119: 15302
- 26 Gibaja C, Rodriguez-San-Miguel D, Ares P, et al. Few-layer antimonene by liquid-phase exfoliation. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14545–14549
- 27 Ares P, Aguilar-Galindo F, Rodríguez-San-Miguel D, et al. Mechanical isolation of highly stable antimonene under ambient conditions. *Adv Mater*, 2016, 28: 6515–6515
- 28 Tsai H, Chen C, Hsiao C, et al. The advent of multilayer antimonene nanoribbons with room temperature orange light emission. *Chem Commun*, 2016, 52: 8409–8412
- 29 Ji J, Song X, Liu J, et al. Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der waalsepitaxy. *Nat Commun*, 2016, 7: 13352
- 30 Huo C, Sun X, Yan Z, et al. Few-layer antimonene: Large yield synthesis, exact atomical structure and outstanding optical limiting. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3568
- 31 Tsai H, Wang S, Hsiao C, et al. Direct synthesis and practical bandgap estimation of multilayer arsenene nanoribbons. *Chem Mater*, 2016, 28: 425–429
- 32 Hittorf W. Zur Kenntniss des Phosphors. *Ann Phys*, 1865, 202: 193–228
- 33 Park C, Sohn H. Black phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries. *Adv Mater*, 2007, 19: 2465–2468
- 34 Qian J, Wu X, Cao Y, et al. High capacity and rate capability of amorphous phosphorus for sodium ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 125: 4731–4734
- 35 Bridgman P W. Two new modifications of phosphorus. *J Am Chem Soc*, 1914, 36: 1344–1363
- 36 Bridgman P W. Further note on black phosphorus. *J Am Chem Soc*, 1916, 38: 609–612
- 37 Bridgman P W. Reversible transitions between solids at high pressures. *Phys Rev*, 1914, 3: 489
- 38 Shirotni I, Maniwa R, Sato H, et al. Preparation, growth of large single-crystals, and physicochemical properties of black phosphorus at high-pressures and temperatures. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1981: 1604–1609
- 39 Yazami R, Touzain P. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *J Power Sources*, 1983, 9: 365–371
- 40 Kawamura H, Shirotni I, Tachikawa K. Anomalous superconductivity in black phosphorus under high pressures. *Solid State Commun*, 1984, 49: 879–881
- 41 Günther P L, Gesslle P, Rebentisch W. Darstellung und stabilitätsverhältnisse von schwarzem phosphor. *Z Anorg Allg Chem*, 1943, 250: 373–376

- 42 Akahama Y, Endo S, Narita S. Electrical properties of single-crystal black phosphorus under pressure. *Phys BC*, 1986, 139: 397–400
- 43 Harada Y, Murano K, Shirotani I, et al. Electronic structure of black phosphorus studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Solid State Commun*, 1982, 44: 877–879
- 44 Boksha S S. Equipment for the growth of crystals at very high gas pressures. *J Crystal Growth*, 1968, 3: 426–429
- 45 Endo S, Akahama Y, Terada S, et al. Growth of large single crystals of black phosphorus under high pressure. *Jpn J Appl Phys*, 1982, 21: L482
- 46 Fujii Y, Akahama Y, Endo S, et al. Inelastic neutron scattering study of acoustic phonons of black phosphorus. *Solid State Commun*, 1982, 44: 579–582
- 47 Nimtz G, Schlicht B. *Narrow-Gap Lead Salts*. Berlin: Springer, 1983
- 48 Cherian K A. Nickel-assisted metastable diamond formation (surface recrystallization) in a dissolution medium at atmospheric pressure. *Surf Coat Technol*, 1991, 47: 127–145
- 49 Asahina H, Maruyama Y, Morita A. Optical reflectivity and band structure of black phosphorus. *Phys BC*, 1983, 117: 419–421
- 50 Sugai S, Shirotani I. Raman and infrared reflection spectroscopy in black phosphorus. *Solid State Commun*, 1985, 53: 753–755
- 51 Nishii T, Maruyama Y, Inabe T, et al. Synthesis and characterization of black phosphorus intercalation compounds. *Synthetic Met*, 1987, 18: 559–564
- 52 Keyes R W. The electrical properties of black phosphorus. *Phys Rev*, 1953, 92: 580
- 53 O'Hare P, Lewis B M, Shirotani I. Thermodynamic stability of orthorhombic black phosphorus. *Thermo Chim Acta*, 1988, 129: 57–62
- 54 Taniguchi M, Suga S, Seki M, et al. Valence band and core-level photoemission spectra of black phosphorus single crystals. *Solid State Commun*, 1983, 45: 59–61
- 55 Nilges T, Kersting M, Pfeifer T. A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals. *J Solid State Chem*, 2008, 181: 1707–1711
- 56 Köpf M, Eckstein N, Pfister D, et al. Access and *in situ* growth of phosphorene-precursor black phosphorus. *J Crystal Growth*, 2014, 405: 6–10
- 57 Wyckoff R W G. *Crystal Structures*. New York: Wiley, 1963
- 58 Xu J H, Wang E G, Ting C S, et al. Tight-binding theory of the electronic structures for rhombohedral semimetals. *Phys Rev B*, 1993, 48: 17271
- 59 Krebs H, Holz W, Worms K H. Structure and properties of metalloids. X. A new rhombic modification of arsenic and its mixed-crystal formation with black phosphorus. *Chem Ber*, 1957, 90: 1031–1037
- 60 Greaves G N, Elliott S R, Davis E A. Amorphous arsenic. *Adv Phys*, 1979, 28: 49–141
- 61 Pollard W B, Joannopoulos J D. Electronic structure of defects in amorphous arsenic. *Phys Rev B*, 1979, 19: 4217
- 62 Reale C. Properties of vapour-quenched superconducting A1-type As, Sb and Bi films. *Vacuum*, 1978, 28: 1–3
- 63 Mark H F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 12 Volume Set. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005
- 64 Wang C. Antimony: Its history, chemistry, mineralogy, geology, metallurgy, uses preparations, analysis, production, and valuation; with complete biographies. *Nature*, 1919, 81: 68
- 65 Richter H. Solid amorphous Bi, Ga, and Fe as examples of liquid-like amorphous substances. *J Vac Sci Technol*, 1969, 6: 855–858
- 66 Liao L, Lin Y, Bao M, et al. High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. *Nature*, 2010, 467: 305–308
- 67 Schwierz F. Graphene transistors. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 487–496
- 68 Wu Y, Lin Y, Bol A A, et al. High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon. *Nature*, 2011, 472: 74–78
- 69 Li L, Kim J, Jin C, et al. Direct observation of layer-dependent electronic structure in phosphorene. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12: 21–25
- 70 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
- 71 Buscema M, Groenendijk D J, Blanter S I, et al. Fast and broadband photoresponse of few-layer black phosphorus field-effect transistors. *Nano Lett*, 2014, 14: 3347–3352
- 72 Sa B, Li Y, Qi J, et al. Strain engineering for phosphorene: The potential application as a photocatalyst. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 26560–26568
- 73 Das S, Demarteau M, Roelofs A. Ambipolarphosphorene field effect transistor. *ACS Nano*, 2014, 8: 11730–11738
- 74 Das S, Zhang W, Demarteau M, et al. Tunable transport gap in phosphorene. *Nano Lett*, 2014, 14: 5733–5739
- 75 Na J, Lee Y T, Lim J A, et al. Few-layer black phosphorus field-effect transistors with reduced current fluctuation. *ACS Nano*, 2014, 8: 11753–11762
- 76 Yasaei P, Behranginia A, Foroozan T, et al. Stable and selective humidity sensing using stacked black phosphorus flakes. *ACS Nano*, 2015, 9: 9898–9905
- 77 Hanlon D, Backes C, Doherty E, et al. Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics. *Nat Commun*, 2015, 6: 8563

- 78 Pawbake A S, Erande M B, Jadkar S R, et al. Temperature dependent Raman spectroscopy of electrochemically exfoliated few layer black phosphorus nanosheets. *RSC Adv*, 2016, 6: 76551–76555
- 79 Maeda K, Teramura K, Lu D, et al. Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature*, 2006, 440: 295
- 80 Xiang Q, Cheng B, Yu J. Graphene-based photocatalysts for solar-fuel generation. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 11350–11366
- 81 Jiang J W, Park H S. Negative poisson's ratio in single-layer black phosphorus. *Nat Commun*, 2014, 5: 4727
- 82 Wei Q, Peng X. Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 251915
- 83 Wang G, Pandey R, Karna S P. Phosphorene oxide: Stability and electronic properties of a novel two-dimensional material. *Nanoscale*, 2015, 7: 524–531
- 84 Zhu Z, Guan J, Tománek D. Strain-induced metal-semiconductor transition in monolayers and bilayers of gray arsenic: A computational study. *Phys Rev B*, 2015, 91: 161404
- 85 Zhang S, Xie M, Li F, et al. Semiconducting group 15 monolayers: A broad range of band gaps and high carrier mobilities. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 128: 1698–1701
- 86 Zhang J L, Zhao S, Han C, et al. Epitaxial growth of single layer blue phosphorus: A new phase of two-dimensional phosphorus. *Nano Lett*, 2016, 16: 4903–4908
- 87 Zhang S, Hu Y, Hu Z, et al. Hydrogenated arsenenes as planar magnet and Dirac material. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 22102
- 88 Zhang Q, Schwingenschlögl U. Emergence of Dirac and quantum spin hall states in fluorinated monolayer As and AsSb. *Phys Rev B*, 2016, 93: 045312
- 89 Tang W, Sun M, Ren Q, et al. Halogenated arsenenes as diracmaterials. *Appl Surf Sci*, 2016, 376: 286–289
- 90 Wang C, Xia Q, Nie Y, et al. Strain engineering band gap, effective mass and anisotropic Dirac-like cone in monolayer arsenene. *AIP Adv*, 2016, 6: 35204
- 91 Zhou J, Sun Q, Wang Q, et al. Intrinsic quantum spin hall and anomalous hall effects in h-Sb/Bi epitaxial growth on a ferromagnetic MnO₂ thin film. *Nanoscale*, 2016, 8: 11202–11209
- 92 Lu Y, Zhou D, Chang G, et al. Unpinned Dirac fermion states in 2D materials with phosphorene lattice structure. *Aquaculture*, 2015, 5: 219–220
- 93 Zhao M, Zhang X, Li L. Strain-driven band inversion and topological aspects in Antimonene. *Sci Rep*, 2015, 5: 16108
- 94 Cheng L, Liu H, Tan X, et al. Thermoelectric properties of a monolayer bismuth. *J Phys Chem C*, 2013, 118: 904–910
- 95 Li Z, Xu W, Yu Y, et al. Monolayer hexagonal arsenene with tunable electronic structures and magnetic properties via impurity doping. *J Mater Chem C*, 2016, 100: 362–370
- 96 Xu C, Zhu M, Zheng H, et al. Stability, electronic structure and magnetic properties of vacancy and nonmetallic atom-doped buckled arsenene: First-principles study. *RSC Adv*, 2016, 6: 45794–45801
- 97 Hasan M Z, Kane C L. Colloquium: Topological insulators. *Rev Mod Phys*, 2010, 82: 3045
- 98 Qi X, Zhang S. The quantum spin hall effect and topological insulators. *Phys Today*, 2010, 63: 33–38
- 99 Qi X, Zhang S. Topological insulators and superconductors. *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 1057
- 100 Moore J E. The birth of topological insulators. *Nature*, 2010, 464: 194–198
- 101 Zhang P, Liu Z, Duan W, et al. Topological and electronic transitions in a Sb (111) nanofilm: The interplay between quantum confinement and surface effect. *Phys Rev B*, 2012, 85: 201410
- 102 Bian G, Wang X, Liu Y, et al. Interfacial protection of topological surface states in ultrathin Sb films. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 176401
- 103 Wada M, Murakami S, Freimuth F, et al. Localized edge states in two-dimensional topological insulators: Ultrathin Bi films. *Phys Rev B*, 2011, 83: 121310
- 104 Liu Z, Liu C, Wu Y, et al. Stable nontrivial Z₂ topology in ultrathin Bi (111) films: A first-principles study. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 136805
- 105 Drozdov I K, Alexandradinata A, Jeon S, et al. One-dimensional topological edge states of bismuth bilayers. *Nat Phys*, 2014, 10: 664–669
- 106 Miao M, Botana J, Zurek E, et al. Electron counting and a large family of two-dimensional semiconductors. *Chem Mater*, 2016, 28: 1994–1999
- 107 Zhang H, Ma Y, Chen Z. Quantum spin hall insulators in strain-modified arsenene. *Nanoscale*, 2015, 7: 19152–19159
- 108 Yang M, Liu W. Ultra-high mechanical stretchability and controllable topological phase transitions in two-dimensional arsenic. 2015, arXiv: 1501.04550
- 109 Huang Z, Hsu C, Chuang F, et al. Strain driven topological phase transitions in atomically thin films of group IV and V elements in the honeycomb structures. *New J Phys*, 2014, 16: 105018
- 110 Zhao J, Li Y, Ma J. Quantum spin hall insulators in functionalized arsenene (AsX, X=F, OH and CH₃) monolayers with pronounced light absorption. *Nanoscale*, 2016, 8: 9657–9666

- 111 Wang D, Chen L, Shi C, et al. Quantum spin hall insulator in halogenated arsenene films with sizable energy gaps. *Sci Rep*, 2016, 6: 28487
- 112 Wang Y, Ji W, Zhang C, et al. Controllable band structure and topological phase transition in two-dimensional hydrogenated arsenene. *Sci Rep*, 2016, 6: 20342
- 113 Wang D, Chen L, Shi C, et al. Robust large-gap quantum spin Hall insulators in chemically decorated arsenene films. *New J Phys*, 2016, 18: 33026
- 114 Mardanya S, Thakur V K, Bhowmick S, et al. Four allotropes of semiconducting layered Arsenic which switch into a topological insulator via an electric field: A computational study. *Phys Rev B*, 2016, 94: 035423
- 115 Zhang R, Zhang C, Ji W, et al. Functionalized thallium antimony films as excellent candidates for large-gap quantum spin hall insulator. *Sci Rep*, 2016, 6: 21351
- 116 Freitas R R, Rivelino R, de BritoMota F, et al. Topological insulating phases in two-dimensional bismuth-containing single layers preserved by hydrogenation. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 23599–23606
- 117 Wang D, Chen L, Liu H, et al. Topological states modulation of Bi and Sb thin films by atomic adsorption. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 3577–3583
- 118 Liang J, Cheng L, Zhang J, et al. Topological phase transition in antimonene induced by biaxial tensile strain. 2015, arXiv: 1502.01610
- 119 Nie Y, Rahman M, Wang D, et al. Strain induced topological phase transitions in monolayer honeycomb structures of group-V binary compounds. *Sci Rep*, 2015, 5: 17980
- 120 Zhang S, Xie M, Cai B, et al. Semiconductor-topological insulator transition of two-dimensional SbAs induced by biaxial tensile strain. *Phys Rev B*, 2016, 93: 245303
- 121 Bahuguna B P, Saini L K, Tiwari B, et al. Electric field induced insulator to metal transition in a buckled GaAs monolayer. *RSC Adv*, 2016, 6: 52920–52924
- 122 Zeraati M, Allaei S M V, Sarsari I A, et al. Highly anisotropic thermal conductivity of arsenene: An *ab initio* study. *Phys Rev B*, 2016, 93: 85424
- 123 Gupta S K, Sonvane Y, Wang G, et al. Size and edge roughness effects on thermal conductivity of pristine antimonene allotropes. *Chem Phys Lett*, 2015, 641: 169–172
- 124 Yasaei P, Kumar B, Foroozan T, et al. High-quality black phosphorus atomic layers by liquid-phase exfoliation. *Adv Mater*, 2015, 27: 1887–1892
- 125 Brent J R, Savjani N, Lewis E A, et al. Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus. *Chem Commun*, 2014, 50: 13338–13341
- 126 Guo Z, Zhang H, Lu S, et al. From black phosphorus to phosphorene: Basic solvent exfoliation, evolution of Raman scattering, and applications to ultrafast photonics. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 6996–7002
- 127 Wang G, Pandey R, Karna S P. Atomically thin group V elemental films: Theoretical investigations of antimonene allotropes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 11490–11496
- 128 Wu X, Shao Y, Liu H, et al. Epitaxial growth and air-stability of monolayer antimonene on PdTe₂. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605407

Summary for “第五主族材料：从三维到单层材料”

Group V materials: From bulk to monolayer

HUANG YaXin, ZHANG ShengLi, GUO ShiYing, ZHOU WenHan, SONG XiuFeng*,
JI JianPing, HUO ChengXue & ZENG HaiBo*

Key Laboratory of Advanced Display Materials and Devices, Ministry of Industry and Information Technology, College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

* Corresponding authors, E-mail: xiufengsoong@njjust.edu.cn; zeng.haibo@njjust.edu.cn

Since graphene has been fabricated successfully in 2004, two dimensional (2D) materials have received a great attention because of their exceptional properties and novel applications. However, there are problems exist in traditional 2D materials. Graphene, as the very first 2D material, is a zero band-gap semiconductor which results in low on-off ratio. Hexagonal boron nitride (hBN) has a large band-gap around 6 eV that can be considered as insulator. Monolayer MoS₂ also is an important 2D material, but the relative low mobility limits its applications.

In 2014, few and single layer black phosphorus (BP) was achieved by mechanical exfoliation. And p-type field effect transistors (FETs) based on few-layer phosphorene also have been fabricated successfully. The BP FETs exhibit high mobility value up to $\sim 1000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ at room temperature. Besides, a direct band-gap of $\sim 2 \text{ eV}$ indicates that monolayer BP possess a high on/off ratio. These two advantages make phosphorene a promising FET material which is the most desirable application of 2D materials. Despite the superior properties, phosphorene still has its problems. When exposure to air, phosphorene tends to degradation and breakdown which restrict their applications in electronic and optoelectronic devices.

The production of monolayer BP provokes wondering if other elements from group V can be the potential elemental 2D crystals. Elements from group V beyond phosphorus should be more chemical steady than phosphorus. And like black phosphorus, grey arsenic, grey antimony and rhombohedral bismuth are the most stable phase of these three elements with layer structures. For these two reasons, there are many reports about arsenic, antimony and bismuth in 2D structures.

In this paper, we review the development of group V elemental materials from three-dimensional (3D) to 2D. Bulk arsenic and antimony are narrow semiconductor and semimetal, respectively. Differ from black phosphorus with orthorhombic structure, grey arsenic and grey antimony possess rhombohedral structures. Through density functional theory (DFT) calculation, the phonon spectra proved the thermodynamics stabilities of monolayer As and Sb. And an intriguing indirect-to-direct band-gap transition at a relatively small critical strain has been reported. After that, a lot of properties of group V elemental 2D materials are reported. Theoretically, their properties can be manipulated by functionalization, strain and electric field to applying magnetic, electronic, topological and thermoelectrical materials. Experimentally, arsenene and antimonene can be produced via liquid exfoliation, van der Waals epitaxy, mechanical exfoliation, plasma-assisted process and molecular beam epitaxy. Based on the antimonene fabricated by liquid exfoliation, an unexpected nonlinear optical limiting property which is even better than graphene in the visible and near infrared region (532–2000 nm) and high transmission (more than 80%) when dispersed in solutions or high concentration doped in Ormosil gel glasses. This might lead to many promising applications in nonlinear optical fields such as laser protection.

phosphorene, arsenene, antimonene, bismuthene, 2D materials

doi: 10.1360/N972016-01407