第四主族金属硫族化合物二维材料研究进展

王靖慧, 焦丽颖*

清华大学化学系, 北京 100084

* 联系人, E-mail: lyjiao@mail.tsinghua.edu.cn

2016-12-15 收稿, 2017-01-19 修回, 2017-01-23 接受, 2017-05-23 网络版发表

国家自然科学基金(51372134, 21573125)、清华大学自主科研基金和高等学校博士学科点专项科研基金资助

摘要 第四主族金属硫族化合物具有丰富的晶体结构与组成. 理论计算预测这类材料的二维晶体具有优异的热电、铁电、压电等性能. 但是, 目前这类材料的二维结构与性质研究的实验工作尚未系统展开. 本文以这类材料二维结构与性质的关联性为切入点, 系统展示了这类材料二维结构的合成进展, 总结了其二维尺度上的独特性质, 并对这类材料的发展前景及挑战进行了展望.

关键词 第四主族金属硫族化合物, 二维结构, 性质

以石墨烯为代表的二维原子晶体材料呈现出与其体相迥然不同的性质, 因而在光电器件、催化和能源等领域展现出极大的应用前景^[1~6]. 但是石墨烯没有能带间隙, 无法作为沟道材料应用于场效应器件. 而过渡金属硫族化合物(TMDCs)如MoS₂, WSe₂等具有半导体特性, 可作为沟道材料以弥补石墨烯半导体性能上的不足, 因此近几年来成为二维晶体材料领域的研究热点^[7~9]. 然而, 二维主族金属硫族化合物的性质及合成研究尚未系统展开. 最近, 以SnSe为代表的第四主族金属硫族化合物被报道具有优异的热电、铁电和压电等性能, 并逐渐引起人们的关注^[10,11]. 这类材料的体相具有1~2 eV的合适能带间隙, 可应用于太阳能电池、光电转换器以及红外激光探测器等^[12~14]. 这类材料具有丰富的结构相态, 也由此引入了丰富的物理化学性质, 例如热电、铁电、超导等. 因此, 针对二维第四主族金属硫族化合物的深入研究极有可能催生出基于全新工作原理的新型器件, 并进一步推动二维材料的实用化. 目前关于这一主族金属硫族化合物二维结构的研究刚刚展开, 还未有专门的综述详细介绍这类主族金属硫族化合

物二维结构的特殊性质. 本文以第四主族金属二价硫族化合物的结构与性质的关联性为切入点, 讨论了这类材料二维结构的合成进展, 展示了它们在二维尺度上所呈现的独特性质, 并展望了这类材料的应用前景.

1 第四主族金属硫族化合物结构与基本性质

第四主族金属硫族化合物是一类结构和性质非常丰富的化合物, 其室温晶体结构主要有两种形式^[15], 如图1所示, 以Ge(S, Se)和Sn(S, Se)为代表的正交结构的层状化合物^[16], 可以看做扭曲的NaCl晶体结构以及类黑磷结构; 以Pb(S, Se, Te)和(Ge, Sn)Te为代表的立方NaCl结构化合物^[17], 其中立方结构的化合物并不是层状晶体. 这类材料的晶体结构存在多种相态, 并在一定温度下可以发生相变, 以SnSe为例, 在750 K时会发生由层状正交结构转变为立方NaCl结构的相变^[18], 正是由于其晶体结构的多变性, 为这类材料带来了丰富的物理化学性质. 最

引用格式: 王靖慧, 焦丽颖. 第四主族金属硫族化合物二维材料研究进展. 科学通报, 2017, 62: 2158–2167

Wang J H, Jiao L Y. Recent advance in two-dimensional group-IV metal chalcogenides (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2158–2167, doi: 10.1360/N972016-01406

图1 (网络版彩色)第四主族金属硫族化合物晶体结构与基本性质. (a) 层状化合物正交结构示意图; (b) 立方结构示意图; (c) 该类材料结构相图及性质关联; (d) 该类材料单层及体相能带间隙统计图. 间接带隙以下划线标注^[20-22]

Figure 1 (Color online) The crystal structures and properties of group-IV metal chalcogenides. (a) Schematic of layered orthorhombic structure; (b) schematic of three-dimensional cubic structure; (c) the correlation between crystal structures and their properties; (d) the bandgap of monolayer and bulk group-IV metal chalcogenides. In each box, the indirect bandgap is marked with underline^[20-22]

近, Kooi和Noheda^[19]将第四主族金属硫族化合物的结构与性质进行了关联, 他们分别以晶体内的离子化键合和极化程度为横、纵坐标, 绘制出了晶体结构的相图, 并将各种材料所具有的材料特性分别标明, 如图1(c)所示, 发现处于相图交界处的SnTe和GeTe具有多变的结构与丰富的性质, 因此具有极大的研究价值和应用前景.

尽管这类材料的体相结构和性质已经被广泛研究, 但是在二维尺度上的研究尚未系统展开, 目前仅有少量的理论计算对这一主族金属层状化合物的二

维结构及能带结构进行预测^[23,24]. 图1(d)中对这类材料的单层及体相能带间隙进行了统计, 其中Ge(S, Se)和Sn(S, Se)为层状结构, 体相及单层能带间隙均已标明, Pb(S, Se, Te)和(Ge, Sn)Te非层状结构, 其体相均为直接窄带隙半导体. 如图2所示, 以SnSe为例, 当从体相减薄到单层时, 其结构依然采取类黑磷结构的正交晶系(*Pnma*对称), 而非对称性更高的NaCl结构(*Cmcm*对称). 图2(a)中对单层SnSe的结构进行理论计算, 发现正交结构的能量比立方结构低4 meV, 所以单层SnSe倾向采用正交结构^[24]. 图2(b)~(d)

图2 (网络版彩色)第四主族金属硫族层状化合物单层晶体结构及能带信息. (a) 单层SnSe结构势能图; SnSe单层(b)、双层(c)、体相(d)电子能带结构图

Figure 2 (Color online) The crystal and electronic band structures of monolayer group-IV metal chalcogenides. (a) The double-well potential of monolayer SnSe; the electronic band structures of (b) monolayer, (c) bilayer, (d) bulk SnSe

中对二维SnSe的能带进行了理论预测,认为当从体相减薄到单层时,SnSe的能带间隙由0.89 eV增加到1.63 eV^[20].类似的能带间隙与层数的关系也体现在这一主族的其他硫族层状化合物中.

2 单层及少层第四主族金属硫族化合物的制备

目前,人们主要采用水热法合成第四主族金属硫族化合物的二维结构^[25~30],但是溶液合成并不是合成完美二维原子晶体的理想手段,主要原因有两点:(1)合成过程在溶液相中进行,材料表面易吸附杂质,影响材料的本征性质;(2)水热合成过程中,易形成缺陷与多晶.因此人们更多采用气相沉积法制备高质量、大面积的二维原子晶体.然而现阶段,合成单层第四主族金属层状化合物的工作尚无采用气相方法的报道,仅有一篇采用水热法合成单层SnSe的文献,如图3(a)~(d)所示.Li等人^[25]以SnCl₄·5H₂O和SeO₂为原料,以油胺为还原剂和有机配体,1,10-二氮杂菲为形貌控制剂合成出了单层SnSe.高倍透射电子显微镜(HR-TEM)及X射线衍射(XRD)显示合成产物具有较高的结晶性,但是形貌并不规则,如图3(a)和(b)所示.Zhao等人^[31]首次采用物理气相沉积的方法合成了规则形貌的多层SnSe,如图3(e)~(h)

所示.他们以SnSe粉末为前驱体,在高温区蒸发并以Ar为载气将SnSe和Sn₂Se₂蒸气输送至低温端,在云母基底成核生长为矩形SnSe纳米片.这种方式生长的纳米片表现出良好的结晶性(图3(g)和(h))与较高的迁移率,所得的纳米片厚度均在10 nm以上,但尚未得到单层的SnSe,如图3(f)所示.

除了SnSe,GeSe与GeS的气相合成也有相关报道.这类报道中均采用物理气相沉积的方法,合成的GeSe与GeS也不是二维层片或薄膜.以GeSe为例,Yoon等人^[32]以GeSe粉末为原料,Ar为载气在硅片上生长出梳子状的多晶GeSe二维结构,如图4(a)~(d)所示,梳子的本体与纳米线部分均表现出高结晶性,并与GeSe的晶体结构吻合.Li等人^[33]采用类似的气相方法合成了花瓣状GeS,如图4(e)~(h)所示,并对GeS的生长机理进行一定的探讨.他们认为GeS形成多晶的原因主要是晶界的形成温度较低,在升温过程中已经生长形成,大面积高质量的单晶GeS生长温度要高于晶界的形成温度,导致生长产物为多晶花瓣状形貌.而Pb的硫族化合物与Sn和Ge结构差异较大,为立方非层状结构,主要采用水热法合成其不同形貌的纳米晶结构,本文就不展开详述.

尽管已经有一些关于第四主族金属层状化合物二维结构的合成报道,但是生长的结果并不尽如人

图3 (网络版彩色)单层及少层SnSe合成.(a)~(d)水热法合成单层SnSe形貌以及结构表征.单层SnSe纳米片光学照片(a)及原子力显微镜(AFM)成像(b);(c)单层SnSe HR-TEM照片成像;(d)XRD谱图.(e)~(h)气相法合成多层SnSe形貌以及结构表征.SnSe纳米片示意图(e)及AFM成像(f);(g)SnSe纳米片HR-TEM照片成像;(h)XRD谱图

Figure 3 (Color online) Synthesis of mono and few layer SnSe. (a)–(d) Characterizations of monolayer SnSe. Optical image (a) and AFM image (b) of monolayer SnSe; (c) HR-TEM image of monolayer SnSe; (d) XRD pattern of the monolayer SnSe. (e)–(h) Characterizations of few layer SnSe. Schematic diagram (e) and AFM image (f) of few layer SnSe; HR-TEM (g) and XRD pattern (h) of few layer SnSe

图4 (网络版彩色)多层GeSe及GeS合成进展. (a)~(d) 气相沉积法合成多层GeSe形貌及结构表征. GeSe“梳子”扫描电子显微镜(SEM)成像(a)及AFM成像(c); GeSe“梳子”本体(b)及梳齿(d)部分的HR-TEM图像. (e)~(h) 气相沉积法合成多层GeS形貌及结构表征. GeS纳米片SEM成像(e)及AFM成像(f); (g) GeS纳米片XRD谱图; (h) GeS纳米片HR-TEM图像

Figure 4 (Color online) Synthesis of multi-layer GeSe and GeS. (a)–(d) Characterizations of multi-layer GeSe. SEM image (a) and AFM image (c) of GeSe combs; HR-TEM images obtained from the body plate region (b) and wire-finger region (d); (e)–(h) Characterizations of multi-layer GeS. SEM image (e) and AFM image (f) of GeS flowers; (g) XRD pattern of multi-layer GeS; (h) HR-TEM image of multi-layer GeS

意,特别是大面积高结晶度单层结构的化学合成尚未见报道.总结这类材料二维结构合成的报道,不难发现,人们目前合成第四主族金属硫族化合物二维结构的方法是基于物理气相沉积,这种合成方法虽然简单,但相比化学气相沉积较难控制物质的生长速度,因此合成得到的样品厚度均为几十纳米.所以能够更为精细地控制生长过程的化学气相沉积法可能是得到此类材料薄层结构的理想方法.最近,本课题组^[35]采用化学气相输运法成功得到薄层的TiSe₂,为这类材料的生长提供了新思路.

3 第四主族金属硫族化合物二维结构性质研究

当这一主族金属层状化合物由体相减薄到二维结构时,性质也会发生相应的改变,呈现出有别于其体相材料的新奇物性.但是由于这类材料的二维结构性质研究才刚刚起步,所以大部分的性质研究还局限在理论预测,实验工作还不够完善.

3.1 面内各向异性光学响应

理论预测第四主族金属硫族化合物的二维结构为类黑磷的正交晶系,采用 $Cmcm$ 对称点群(图1(a)),这也就意味着它们与黑磷一样具有显著的面内各向异性^[35].Xia等人^[36]以SnS粉末为源,采用物理气相沉

积的方法合成了薄层的SnS纳米片,如图5(a)所示,并对合成得到的纳米片进行了偏振拉曼表征,结果发现SnS纳米片与黑磷类似,偏振拉曼的信号强度与入射光和样品晶向的夹角相关,如图5(b)所示.当入射光的方向与SnS纳米片扶手椅(armchair)晶向平行时,190 cm⁻¹的信号峰强度达到最大值,因此也可以利用角度依赖的偏振拉曼信号响应作为识别SnS晶向的一种表征手法.类似的各向异性偏振拉曼信号响应的现象也在GeS纳米片上被发现,Tan等人^[37]对剥离的GeS纳米片进行偏振拉曼的表征,并将信号强度的变化与GeS的晶向进行了关联,如图5(c, d)所示,他们发现当A_g¹信号强度达到峰值时,入射光方向正好与GeS的扶手椅晶向平行.同时,他们也对GeS的荧光信号进行了角度关联(图5(e)),实验现象与黑磷类似,当荧光强度达到最大值时,偏振方向与GeS的扶手椅晶向平行.

3.2 热电性能

除了显著的面内各向异性光学响应,这类材料的其他性质也与晶向密切相关^[38,39],如Zhao等人^[11]报道SnSe不同晶向具有不同的热电系数.2014年,Zhao等人^[11]发现SnSe晶体具有良好的热电性能,其热电系数(ZT)在923 K达到2.6,热电性能要远好于之前的材料.他们认为SnSe晶体之所以具备超高的ZT

图5 (网络版彩色)第四主族金属硫族化合物二维结构面内各向异性光学响应。(a) 气相沉积法合成SnS纳米片形貌图; (b)~(d) SnS, GeS纳米片各向异性偏振拉曼信号响应; (e) GeS各向异性荧光(PL)信号响应

Figure 5 (Color online) Anisotropic optical properties of few-layer group-IV metal chalcogenides. (a) Morphology of SnS nanoplates grown by vapor deposition; (b)~(d) strong angle-dependent polarized Raman spectra of SnS and GeS; (e) angle-dependent polarized PL spectra of GeS

系数, 主要原因是其在高温下具有极低的热导率, SnSe晶体中1个Sn原子连接7个Se原子, 其中4个Sn-Se键长较长, 3个Sn-Se键长较短, 这样的不对称性振动导致SnSe晶体中具有强烈的非简谐运动, 大大降低了声子的传输, 导致其具有极低的热导率. 由于薄膜热电性能测量方法的局限性, 目前单层及少层的SnSe薄膜的热电性能尚无实验报道, 仅有少数几篇理论工作预言SnSe的二维结构具有良好的热电性能^[38~41]. Zhang等人^[40]计算了单层SnSe的晶格热导率, 发现在300 K下单层SnSe的晶格热导率沿着armchair晶向仅有2.2 W/(m K), 是目前已知的二维材料的最低值, 并且由于SnSe面内的各向异性, 导致热导率沿着不同的晶向呈现不同数值, 如图6(a)所示, 预示着单层SnSe可能具有良好的热电性能. Wang等人^[41]计算了评估热电性能的另一个重要参数品质因子(PF), 如图6(b)所示. 他们计算了不同温度下PF随化学势的变化趋势, 发现在700 K温度下, 当SnSe单层存在电子掺杂(化学势>0)时, PF达到最大值27, 远远超过了普通的热电材料, 如PbTe等. 随后他们计算

了不同温度下的ZT, 如图6(c)和(d)所示, 将单层的SnSe进行电子掺杂后, 其沿着armchair方向的热电系数达到3.27. 以上的理论计算数据表明, 单层SnSe的热电性能已经到达商业化要求, 具有广阔的应用前景.

3.3 铁电性能

当传统的铁电材料(如钛酸钡等)的厚度减薄到100 nm以下时, 铁电性能就会减弱直至消失, 这也是制约现代存储器件发展的挑战. 凝聚态物理中, 普遍认为铁电、压电等性能是源于材料自身结构的对称性缺失, 产生不对称的声子结构^[19]. 因为第四主族金属硫族化合物单层结构是典型的非中心对称结构, 因此也引发了人们对其铁电性能的理论研究^[17,23,42]. Fei等人^[24]计算了这类材料的极化强度(P)与层数之间的关系(图7(a)), 随着层数增加, 声子的不对称性减弱, 极化强度也随之减弱, 其中GeS表现出最强的铁电性, 并且理论计算得到的极化强度与目前商用的铁电材料不相上下. 他们同时计算了评估铁电材料稳定性的重要参数——居里温度, SnSe的居里温度

图6 (网络版彩色)单层SnSe热电性能理论预测. 单层SnSe不同温度下晶格热导率(a)与PF(b)理论计算数值; 单层SnSe zigzag晶向(c)与armchair晶向(d)理论计算ZT数值

Figure 6 (Color online) Theoretical calculations of thermoelectric transport properties of monolayer SnSe. Calculated lattice thermal conductivity (a) and PF (b) of monolayer SnSe; calculated ZT values of monolayer SnSe along zigzag (c) and armchair (d) directions

达到326 K, 是SnSe, SnS, GeS, GeSe中最低的, 如图7(b)所示, 当温度高于326 K时, SnSe的铁电性能消失, 表明这类材料在室温下具有较好的铁电稳定性.

最近, Chang等人^[43]采用分子束外延(MBE)的方法在SiC基底上生长单层的SnTe薄膜, SnTe晶体在室温下为立方晶系而非层状结构, 但正如前文Kooi和Noheda^[19]绘制的相图中所示(图1(c)), SnTe是结构丰富的相变材料, 当温度高于相变温度时, 其结构会从立方晶系转变为三角层状结构. 他们合成的SnTe具有非常多的Sn缺陷, 导致其立方结构向三角结构转变的相变温度降低至98 K, 所以能够获得室温下SnTe单层结构, 并且由于Sn缺陷的存在, 使得SnTe单层结构发生一定的晶格畸变, 如图7(c)所示, 这样的晶格畸变所带来的结构不对称极有可能引入丰富的物理性质. 他们对合成的SnTe薄膜进行了扫描隧道显微镜(STM)成像(图7(d)), 在STM图像中, 发现明显的亮暗交替的筹区, 意味着SnTe薄膜面内可能发生较强极化, 形成了正负电荷. 对亮暗不同的区域进行细致的 dI/dV 谱分析, 如图7(e)所示, 结果发现亮处的筹区能带向下弯曲, 暗处筹区能带向上弯曲, 表

明亮暗的筹区发生面内极化, 分别形成了负电荷与正电荷, 如图7(f). 在STM针尖的诱导下, SnTe薄膜面内形成稳定的极化, 从而证明了SnTe薄膜具有稳定的铁电性. 该文章首次从实验上证实了第四主族金属硫族化合物单层结构具有稳定的铁电性质, 也预示着这类材料的二维结构在存储器件中具有极大的应用前景.

3.4 压电性能

第四主族金属硫族化合物的二维结构对称中心的缺失除了会引入铁电性能外, 还会为这类材料带来优异的压电性能. Fei等人^[44]对这一主族金属层状化合物的单层的压电性能进行了理论计算, 并与其他典型的二维原子晶体进行比较, 由图8可以看出, 这一主族金属层状化合物的压电性能要远远好于其他二维材料, 这也意味着这类材料可以在纳米尺度上控制和感应压力, 并用来制备新型的纳米压电器件.

第四主族金属硫族化合物二维结构由于其结构的特殊性, 与其他过渡金属硫族化合物二维结构相比, 具有更优异的热电、铁电与压电性能. 同时, 这类材料的二维结构尽管与黑磷类似, 并且二者都具

图7 (网络版彩色)第四主族金属层状化合物二维结构铁电性能计算及实验验证。(a) 理论计算极化率随层数变化关系图;(b) 单层SnSe极化率随时间变化关系图;(c) MBE生长单层SnTe结构示意图;(d) 单层SnTe STM扫描图;(e) 亮暗畴区 dI/dV 谱图;(f) 单层SnTe面内电荷极化示意图

Figure 7 (Color online) Ferroelectricity of monolayer group-IV metal chalcogenides. (a) Calculated polarization of group-IV metal chalcogenides with different layers; (b) curie temperature of monolayer SnSe; (c) structure of monolayer SnTe; (d) STM image of monolayer SnTe; (e) spatially resolved dI/dV spectra obtained along the two arrows in the image on the left; (f) schematic of the polarization direction

有显著的面内各向异性光学响应,但是第四主族金属硫族化合物相比黑磷具有更好的化学稳定性^[34],这也为其功能化应用奠定了基础。

4 总结和展望

本文详细介绍了二维第四主族金属硫族化合物的结构与能带间隙,并总结了其能带间隙随厚度的变化关系,同时概括了这类材料二维结构的合成进

展与不足。最后本文详细展示了二维第四主族金属硫族化合物相对于其他二维原子晶体所具有的独特性质,现有的理论计算与少量的实验报道预示了这类材料具有极佳的热电、铁电与压电性能,同时其在空气中的相对稳定为这类材料的功能化应用奠定了基础。目前对这一主族金属硫族层状化合物二维结构的实验研究与其他典型二维原子晶体如石墨烯、 MoS_2 等相比非常稀少,化学合成的报道仅仅局限在

图8 (网络版彩色)第四主族金属硫族化合物二维结构压电系数理论预言

Figure 8 (Color online) Calculated piezoelectric coefficient of monolayer group-IV metal chalcogenides

形貌与尺寸调控, 并未进行深入的生长机理研究, 物理性质的报道更是停留在理论预言, 实验工作几乎是空白. 因此这类材料的研究中存在着两个亟待解决的关键问题: 一是如何制备得到高质量大面积的单层薄膜样品; 二是单层材料的特性是否与理论计算相符合. 在这两个关键的科学问题中, 制备高质量大面积的薄膜样品是重中之重, 针对这个问题, 本文也提出了可能的解决办法, 即采用能够精细控制二维材料生长过程的化学气相沉积法以及化学气相输运法来进行此类样品的合成. 尽管人们对这类材料的研究才刚刚起步, 其在二维尺度上独特的性质必将引起更多的关注.

参考文献

- Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, et al. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, 2007, 315: 1379
- Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 10451–10453
- Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 574–578
- Winzer T, Knorr A, Malic E. Carrier multiplication in graphene. *Nano Lett*, 2010, 10: 4839–4843
- Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385–388
- 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
- Miro P, Audiffred M, Heine T. An atlas of two-dimensional materials. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 6537–6554
- Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 699–712
- Zhao L D, Tan G, Hao S, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single crystal SnSe. *Science*, 2016, 351: 141–144
- Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 2014, 508: 373–377
- Talapin D V, Murray C B. PbSe nanocrystal solids for N- and P-channel thin film field-effect transistors. *Science*, 2005, 310: 86–89
- Law M, Beard M C, Choi S, et al. Determining the internal quantum efficiency of PbSe nanocrystal solar cells with the aid of an optical model. *Nano Lett*, 2008, 8: 3904–3910
- Sukhovatkin V, Hinds S, Brzozowski L, et al. Colloidal quantum-dot photodetectors exploiting multiexciton generation. *Science*, 2009, 324: 1542–1544
- Xu M, Liang T, Shi M, et al. Graphene-like two-dimensional materials. *Chem Rev*, 2013, 113: 3766–3798
- Ma Z, Wang B, Ou L, et al. Structure and properties of phosphorene-like IV-VI 2D materials. *Nanotechnology*, 2016, 27: 415203
- Kolobov A V, Kim D J, Giussani A, et al. Ferroelectric switching in epitaxial GeTe films. *APL Mater*, 2014, 2: 066101
- Schnerring G Von. Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe. *Kristallographie*, 1978, 303: 295–303
- Kooi B J, Noheda B. Ferroelectric chalcogenides materials at the edge. *Science*, 2016, 353: 221–222
- Shi G, Kioupakis E. Anisotropic spin transport and strong visible-light absorbance in few-layer SnSe and GeSe. *Nano Lett*, 2015, 15: 6926–6931
- Moreels I, Lambert K, Smeets D, et al. Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots. *ACS Nano*, 2009, 3: 3023–3030
- Tung Y W, Cohen M L. Relativistic band structure and electronic properties of SnTe, GeTe, and PbTe. *Phys Rev*, 1969, 3: 824–826
- Hanakata P Z, Carvalho A, Campbell D K, et al. Polarization and valley switching in monolayer group-IV monochalcogenides. *Phys Rev B*, 2016, 94: 1–7

- 24 Fei R, Kang W, Yang L, et al. Ferroelectricity and phase transitions in monolayer group-IV monochalcogenides. *Phys Rev B*, 2016, 117: 097601
- 25 Li L, Chen Z, Hu Y, et al. Single-layer single-crystalline SnSe nanosheets. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1213–1216
- 26 Baumgardner W J, Choi J J, Lim Y F, et al. SnSe nanocrystals: Synthesis, structure, optical properties, and surface chemistry. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9519–9521
- 27 Ning J, Xiao G, Jiang T, et al. Shape and size controlled synthesis and properties of colloidal IV-VI SnSe nanocrystals. *Cryst Eng Comm*, 2011, 13: 4161–4166
- 28 Vaughn D, Sun D, Levin S M, et al. Colloidal synthesis and electrical properties of GeSe nanobelts. *Chem Mater*, 2012, 24: 3643–3649
- 29 Zhang Y, Lu J, Shen S, et al. Ultralarge single crystal SnS rectangular nanosheets. *Chem Commun*, 2011, 47: 5226–5228
- 30 Li D D V, In S, Schaak R E. A precursor-limited nanoparticle coalescence pathway for tuning the thickness of laterally-uniform colloidal nanosheets: The case of SnSe. *ACS Nano*, 2011, 5: 8852–8860
- 31 Zhao S, Wang H, Zhou Y, et al. Controlled synthesis of single-crystal SnSe nanoplates. *Nano Res*, 2015, 8: 288–295
- 32 Yoon S M, Song H J, Choi H C. P-Type semiconducting GeSe combs by a vaporization-condensation- recrystallization (VCR) process. *Adv Mater*, 2010, 22: 2164–2167
- 33 Li C, Huang L, Snigdha G P, et al. Role of boundary layer diffusion in vapor deposition growth of chalcogenide nanosheets: The case of GeS. *ACS Nano*, 2012, 6: 8868–8877
- 34 Wang J, Tao C, Jiao L. Controlled synthesis of two-dimensional 1T-TiSe₂ with charge density wave transition by chemical vapor transport. *J Am Soc*, 2016, 138: 16216–16219
- 35 Xia F, Wang H, Jia Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nat Commun*, 2014, 5: 4458
- 36 Xia J, Li X Z, Huang X, et al. Physical vapor deposition synthesis of two-dimensional orthorhombic SnS flakes with strong angle/temperature-dependent raman responses. *Nanoscale*, 2016, 8: 2063–2070
- 37 Tan D, Lim H E, Wang F, et al. Anisotropic optical and electronic properties of two-dimensional layered germanium sulfide. *Nano Res*, 2017, 10: 546–555
- 38 Sandomas L M, Teich D, Gutierrez R, et al. Anisotropic thermoelectric response in two-dimensional puckered structures. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 18841–18849
- 39 Guo R, Wang X, Kuang Y, et al. First-Principles study of anisotropic thermoelectric transport properties of IV-VI semiconductor compounds SnSe and SnS. *Phys Rev B*, 2015, 92: 1–13
- 40 Zhang L C, Qin G, Fang W Z, et al. Tinselenidene: A two-dimensional auxetic material with ultralow lattice thermal conductivity and ultrahigh hole mobility. *Sci Rep*, 2016, 6: 19830
- 41 Wang F Q, Zhang S, Yu J, et al. Thermoelectric properties of single-layered SnSe sheet. *Nanoscale*, 2015, 7: 15962–15970
- 42 Fei R, Kang W, Yang L. Robust ferroelectricity in monolayer group-IV monochalcogenides. *ACS Nano*, 2016, arXiv:1604.00724
- 43 Chang K, Liu J W, Lin H C, et al. Discovery of robust in-plane ferroelectricity in atomic-thick SnTe. *Science*, 2016, 353: 274–278
- 44 Fei R, Li W, Li J, et al. Giant piezoelectricity of monolayer group IV monochalcogenides: SnSe, SnS, GeSe, and GeS. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 1–7

Summary for “第四主族金属硫族化合物二维材料研究进展”

Recent advance in two-dimensional group-IV metal chalcogenides

WANG JingHui & JIAO LiYing^{*}

Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

^{*} Corresponding author, E-mail: lyjiao@mail.tsinghua.edu.cn

As complementary materials to zero-band-gap graphene, two-dimensional (2D) transition metal dichalcogenides (TMDCs) with sizable band gaps have attracted much attention. However, 2D group-IV metal chalcogenides such as SnSe and GeS have rarely been studied. Group-IV metal chalcogenides have been studied for a long time in the field of solar cell and photoelectric converter owing to their appropriate bandgaps. Recently, the highest ZT value of thermoelectric was discovered in the bulk SnSe crystal. It has been reported that layered group-IV metal chalcogenides are phase change materials, which endows them enriched properties. Theoretical calculations predict that 2D group-IV metal chalcogenides have excellent thermoelectricity, ferroelectricity and piezoelectricity and thus are promising building blocks for functional devices. However, these intriguing properties of 2D group-IV metal chalcogenides have scarcely been detected from experimental aspects. A number of reviews on 2D atomic crystals have included a brief introduction of group-IV metal chalcogenides, but a specific review on the recent advance in 2D group-IV metal chalcogenides is necessary to provide in-depth insights to this emerging family of 2D materials.

In this review, we first summarized the crystallographic structures and band-gaps of 2D group-IV metal chalcogenides, revealed the dependence of band-gaps with number of layers and also correlated the properties with the structures of these 2D group-IV metal chalcogenides. We then discussed the progress in the synthesis of these materials and concluded that the lacking of controllable synthesis methods greatly hindered the studies on these materials. We also summarized the properties of these 2D materials from both theoretical calculations and experimental aspects. When the thickness of these materials is reduced to monolayer, they exhibit outstanding thermoelectricity, ferroelectricity and piezoelectricity compared with other 2D atomic crystal such as the most widely studied graphene and MoS₂. The similar structures between 2D group-IV metal chalcogenides and black phosphorus provide them with anisotropic optical properties. However, their superior stability under ambient condition makes them promising candidates for practical devices. Finally, we summarized the current research status and challenges, along with the perspectives of applications in the 2D group-IV metal chalcogenides.

layered group-IV metal chalcogenides, two-dimensional structures, properties

doi: 10.1360/N972016-01406