

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Исследование плёнок моноатомной толщины: современное состояние

К.В. Ларионов, П.Б. Сорокин

Обзор посвящён текущему состоянию исследований в одной из актуальных областей физики и химии двумерных материалов: изучению монослойных плёнок. Подробно анализируются свойства моноэлементных плёнок атомарной толщины, интенсивно изучаемых в последнее время, таких как двумерные железо, золото, литий, а также силицен, германен, борофен и др. Рассмотрены двумерные плёнки соединений металлов: оксидов железа, меди, цинка, карбидов железа, кобальта, меди и др. Обсуждены подходы к стабилизации плёнок моноатомной толщины в порах или между слоями других двумерных материалов. Описан механизм расщепления плёнок с ионно-ковалентным межатомным взаимодействием с полярными поверхностями на отдельные слабо связанные слои.

**Ключевые слова:** двумерные моноэлементные плёнки, графен, железо (Fe), молибден (Mo), золото (Au), литий (Li), силицен, германен, борофен, двумерные плёнки соединений металлов, дисульфид молибдена ( $\text{MoS}_2$ ), оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ), оксид меди ( $\text{CuO}$ ), карбид железа ( $\text{FeC}$ ), карбид кобальта ( $\text{CoC}$ )

PACS numbers: 61.46. – w, 68.90. + g, 81.05.ue

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.03.038745>

## Содержание

1. Введение (30).
  2. Монослойные плёнки на основе металлов (32).
  3. Монослойные плёнки на основе соединений металлов (35).  
3.1. Эффект "ионной графитизации". 3.2. 2D монооксиды переходных металлов. 3.3. 2D монокарбиды переходных металлов.
  4. Двумерные плёнки на основе элементов XIII – XVI групп (40).  
4.1. Силицен и германен. 4.2. Борофен. 4.3. Двумерные плёнки других элементов XIII – XVI групп.
  5. Заключение (49).
- Список литературы (49).

## 1. Введение

Изолирование [1] и последующее подробнейшее исследование графена [1 – 4] показали его значительные перспективы и возможности использования в широкой области технологий, таких как: композиционные материалы,

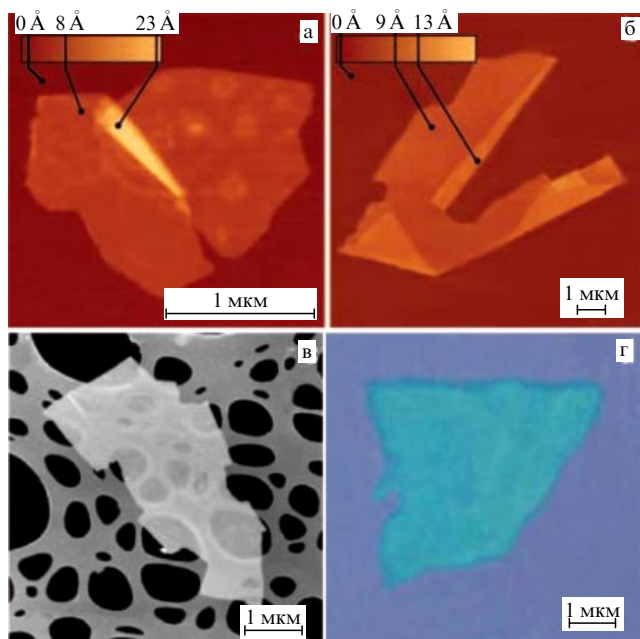
низкоразмерные катализаторы, сенсорные экраны, проводящие чернила, электронная бумага, органические светодиоды и т.д. Через 10–20 лет ожидается внедрение транзисторов и других логических устройств на основе графена [5].

Основными препятствиями для широкого использования графена в электронике являются требования к высокому качеству его атомной структуры при синтезе, а также отсутствие запрещённой зоны. Последнее является фундаментальной проблемой, универсальное решение которой до сих пор не найдено. Каждый из предложенных подходов, как, например, функционализация, внесение дефектов в структуру или разделение графена на отдельные ленты, имеет свои недостатки [6]. Действительно, химическая адсорбция сторонних атомов на графене приводит к изменению гибридизации атомов углерода с  $sp^2$  на  $sp^3$  с разрушением  $\pi$ -системы, отвечающей за проводимость графена. Предложенный вариант с частичной функционализацией путём формирования гидрированных [7] или фторированных [8] участков (в качестве предельного случая — формирования отдельных периодически расположенных цепочек водорода [9–11]) решает указанную проблему, поскольку между данными участками в графене открывается запрещённая зона за счёт размерного эффекта. Однако такой способ, несмотря на экспериментальное подтверждение эффекта [12], требует атомарно точной адсорбции атомов, что на данный момент является трудновыполнимой задачей [13].

Таким образом, альтернативным путём может стать использование монослоёв другого состава, тем более что пионерская работа [1] продемонстрировала гибкость подхода микромеханического отщепления для получения плоских двумерных структур из любых слабо связанных

К.В. Ларионов<sup>(1)</sup>, П.Б. Сорокин<sup>(2)</sup>  
Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",  
Ленинский просп. 4, 119049 Москва, Российская Федерация;  
Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет),  
Институтский пер. 9, 141701 Долгопрудный, Московская обл.,  
Российская Федерация  
E-mail: <sup>(1)</sup> konstantin.larionov@phystech.edu,  
<sup>(2)</sup> PBSorokin@misis.ru

Статья поступила 15 января 2020 г.,  
после доработки 17 марта 2020 г.



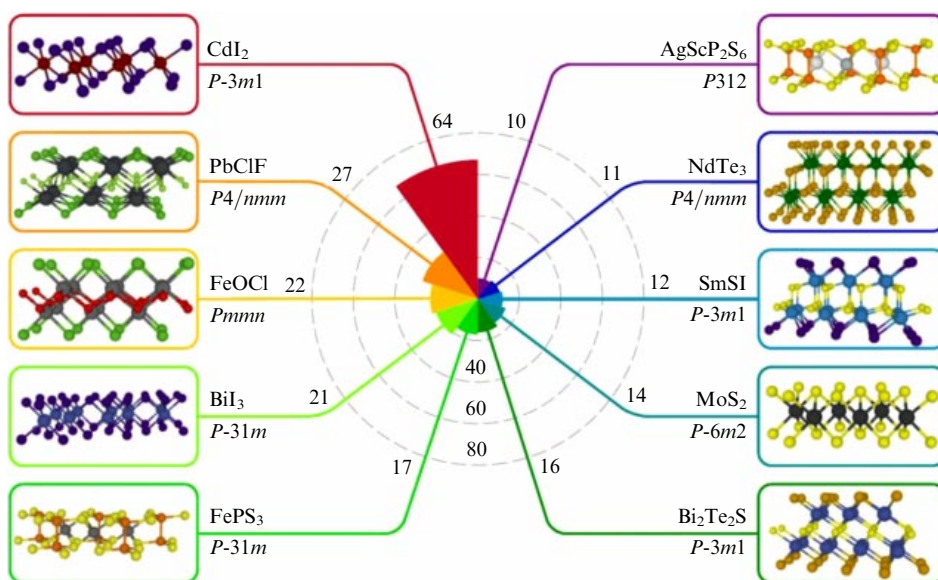
**Рис. 1.** Атомарно тонкие плёнки, полученные в работе [1] методом микромеханического отщепления: (а) NbSe<sub>2</sub>, (б) графен, (в) Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>, (г) MoS<sub>2</sub>. Изображения (а, б) получены с помощью атомно-силовой микроскопии, (в) — с помощью сканирующей электронной микроскопии, (г) с помощью оптической микроскопии.

слоистых кристаллов (рис. 1). Полученные материалы имеют плоскую структуру толщиной всего в один или несколько атомных слоёв, в то время как поперечный размер может превышать несколько микрометров. Атомарная толщина, квантовые размерные эффекты, высокая анизотропия физических, химических, электронных и оптических свойств двумерных наноматериалов, а также широкие перспективы их применения [14] неустанно поддерживают огромный интерес со стороны мирового научного сообщества.

Исследования в области обнаружения новых квазидвумерных плёнок оказались настолько эффективными, что к 2020 году их уже насчитывалось несколько сотен; это привело к парадоксальной ситуации, при которой у научного сообщества отсутствует достаточное количество ресурсов для их подробного изучения [15]. Более того, последние теоретические исследования указывают на возможность существования в квазидвумерном состоянии ещё около 5–6 тыс. соединений [16, 17], что в конечном счёте делает 2D материалы одной из самых обширных и малоисследованных областей современного материаловедения (рис. 2).

Задачей настоящего обзора является ознакомление широкого круга читателей с текущим состоянием материаловедения в области неуглеродных 2D структур. Однако в силу ранее отмеченного значительного числа открытых и предсказанных двумерных кристаллов **обсуждение в данной работе будет сфокусировано лишь на плёнках атомарной толщины**. При этом возникает определённая трудность с классификацией описываемых соединений: являются ли, например, плёнки фосфорена [18] или силицена [19] атомарно тонкими? Действительно, обе структуры имеют толщину в один атом и различаются лишь степенью гофрированности решётки. Данный факт требует введения критерия, согласно которому в представленном обзоре будут рассмотрены преимущественно лишь те соединения, степень гофрирования которых (смещение атомов из плоскости,  $\Delta$ ) много меньше, чем параметр решётки кристалла,  $a$ , т.е.  $\Delta \ll a$  (рис. 3). В частности, использование указанного критерия исключает из рассмотрения фосфорен, но требует описания силицена и других родственных материалов.

Данный обзор включает три основных раздела. В разделе 2 рассмотрены монослойные плёнки, состоящие исключительно из атомов металлов (Fe, Au и др.), и возможность их стабилизации при помощи других двумерных материалов (преимущественно графена). В разделе 3 подробно описаны различные двумерные соединения металлов, в частности, оксиды и карбиды переход-



**Рис. 2.** Полярная гистограмма, отображающая количество структур, принадлежащих к десяти наиболее часто встречающимся 2D политипам среди обнаруженного множества из 1036 слабо связанных 2D соединений. Пример атомной структуры для каждого типа, а также соответствующая структурная формула и пространственная группа указаны дополнительно [16].

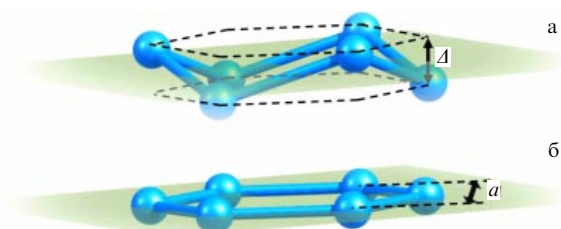


Рис. 3. Гофрированная (а) и плоская (б) монослойные структуры.

ных металлов. Раздел 4 посвящён плёнкам, состоящим из элементов XIII–XVI групп периодической таблицы Д.И. Менделеева: силицену, борофену и родственными материалам.

## 2. Монослойные плёнки на основе металлов

С развитием области двумерных материалов были быстро исчерпаны кристаллические соединения, имеющие слоистую структуру, позволяющую расщепить её и изолировать отдельные двумерные слои. Это привело к тому, что исследователи стали обращать внимание на неслоистые соединения и пытаться стабилизировать их в виде сверхтонких плёнок. Такие исследования привели к получению новых необычных фаз 2D льда [20], кремнезёма [21], алмаза [22], гематита [23] и др., а также целых классов новых материалов, как, например, максены [24]. Возможность стабилизации этих структур связана с образованием в плёнке сильных направленных химических связей. Тем не менее особенно заманчивым кажется решение нетривиальной задачи по образованию плёнок, состоящих полностью из атомов металла. Действительно, из-за обобществления электронов атомы металлов стремятся к образованию трёхмерных плотноупакованных структур. Этим обусловлена сложность (или даже невозможность) стабилизации отдельных 2D металлических структур в свободном состоянии. С другой стороны, подобные плёнки могут быть получены на поверхностях или в других двумерных материалах.

Первое сообщение о возможности формирования 2D слоя из атомов металлов было сделано в работе [25], описывающей экспериментальное наблюдение 2D Fe с необычной квадратной решёткой внутри поры графена (рис. 4а). Эта работа продемонстрировала перспектив-

ность использования перфорированного графена в качестве матрицы для синтеза двумерных мембран.

Интерес к представленным результатам связан не только с необычной структурой полученной плёнки, но и с её потенциальными свойствами. Например, теоретически было предсказано, что 2D монослой Fe будет обладать магнитным моментом, равным  $\sim 2,6\text{--}2,7 \mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора), что заметно выше, чем для случая объёмного кристалла ( $2,2 \mu_B$ ) [28, 29]. Кроме того, плёнка 2D Fe должна обладать большой поперечной магнитной анизотропией, что может быть чрезвычайно полезным для её применения в области магнитной записи информации [25]. Ожидается также, что двумерные металлы могут применяться для создания новых активных катализаторов и газовых сенсоров [30] благодаря своей химической активности, заметно отличающейся от таковой объёмных кристаллов. Существуют предположения, что такие системы могут обладать 2D сверхпроводимостью [31].

Впоследствии представленные в [25] результаты неоднократно обсуждались в ряде других исследований. Так, авторы теоретических работ [26, 29, 32, 33] показали, что наиболее энергетически выгодной решёткой двумерного железа является не квадратная, а плотноупакованная гексагональная (это подтверждается данными работы [34], где наблюдалась именно такая структура 2D Fe).

В связи с имеющимися различиями между экспериментальными и теоретическими данными ряд авторов [26, 27, 33] высказали предположение, что полученная плёнка представляет собой соединение железа с другими атомами. Действительно, если уровень загрязнений в эксперименте [25] расположен ниже предела чувствительности использованного метода спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), то нельзя исключать формирование в эксперименте соединений железа с углеродом или кислородом, а не только чистой металлической плёнки. В этом случае атомы С или О стабилизируют квадратную решётку железа и позволяют сформировать двумерный слой (см. далее разделы 3.2, 3.3). Более того, атомные структуры FeC (рис. 4б) и FeO (рис. 4в) хорошо согласуются с экспериментальными результатами (рис. 4а). Так, длина связи Fe–Fe в предсказанных соединениях FeC ( $2,45\text{--}2,85 \text{ \AA}$ ) и FeO ( $2,76\text{--}2,80 \text{ \AA}$ ) ближе к экспериментальному значению ( $2,65 \text{ \AA}$ ), чем в модели "чистого железа" ( $2,35 \text{ \AA}$ ) [25].

В работе [35] была предпринята попытка формирования монослоя молибдена из 2D MoSe<sub>2</sub> путём воздействия на него электронным пучком. Синтезированные мембраны имели гексагональную структуру (рис. 5а), но измеренные в эксперименте длины связей не совпали с теоретическими предсказаниями. Кроме того, процесс удаления атомов селена занимал длительное время (несколько минут), что вызвало вопрос, почему не наблюдались другие фазы с промежуточной стехиометрией, в отличие от, например, дихалькогенидов олова [36].

В последующей работе [37] было отмечено, что из экспериментальных изображений, полученных с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) в кольцевом тёмном поле, видно, что большое количество связей имеет длины порядка  $3 \text{ \AA}$ ; это превышает указанные в статье [35] значения ( $2,7 \text{ \AA}$ ) более чем на 10 %. Тот же вывод можно сделать и из анализа идеальной границы раздела между MoSe<sub>2</sub> и новой фазой, которая предполагает близкие по значению параметры решётки обеих фаз. Такая большая деформация растяже-

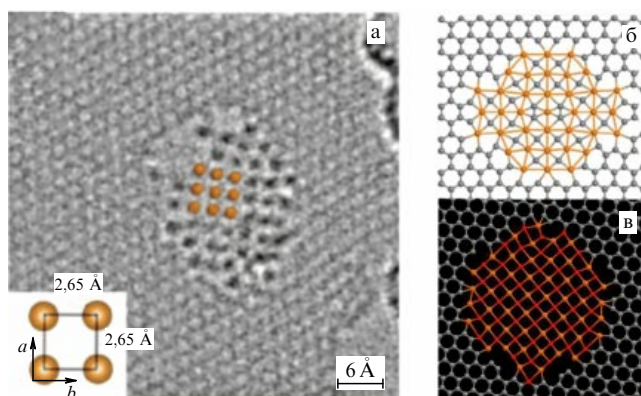
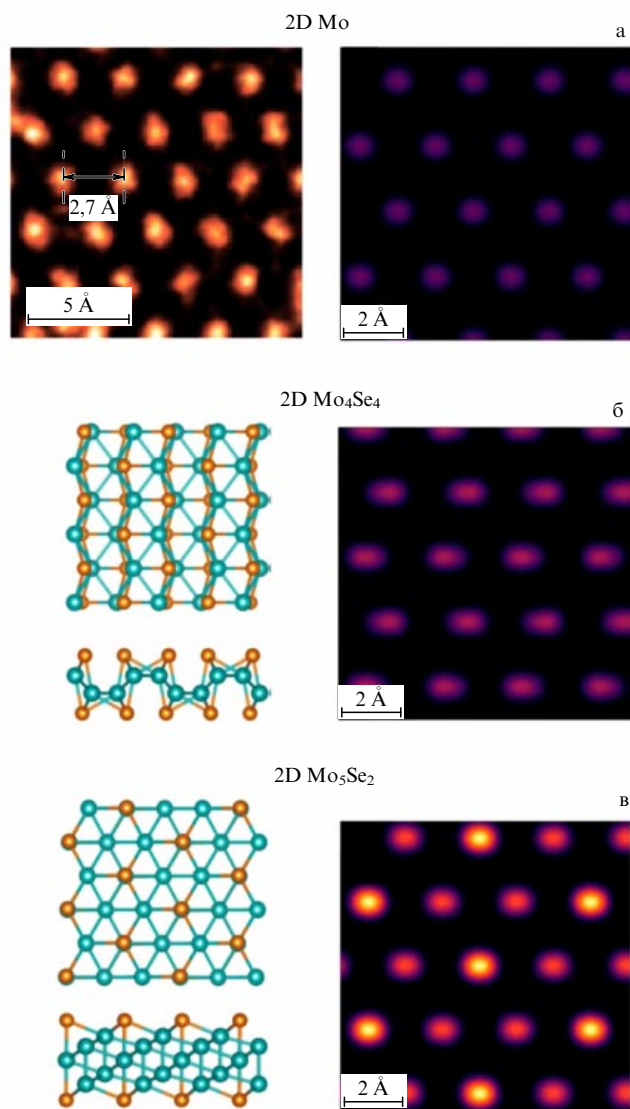


Рис. 4. (а) ПЭМ-изображение двумерной структуры на основе железа в поре графена [25] и его интерпретация как возможного соединения атомов железа с (б) углеродом [26] или (в) кислородом [27].

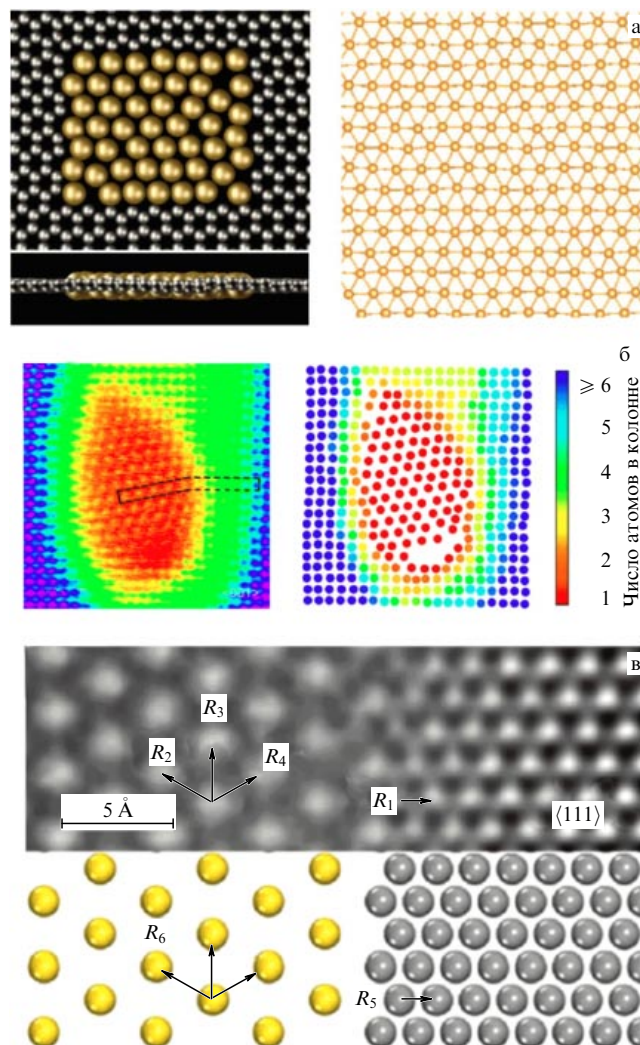




**Рис. 5.** Сравнение изображения, полученного в эксперименте, и возможных моделей. (а) Экспериментальное [35] и смоделированное СПЭМ-изображения 2D Mo; (б, в) низкоэнергетические структуры  $\text{Mo}_4\text{Se}_4$  (б) и  $\text{Mo}_5\text{Se}_2$  (в) и соответствующие им смоделированные СПЭМ-изображения [37].

ния (особенно с учётом экспериментально наблюдаемой миграции атомов Mo в области мембран) даёт основание сомневаться, что гексагональная решётка является предпочтительной. Так, в работе [37] было показано, что, в отличие от 2D Fe [26, 29, 32, 33], в 2D Mo энергетически выгодной является именно квадратная решётка. Было выдвинуто предположение, что в эксперименте [35] наблюдался моноселенид молибдена,  $\text{MoSe}$ , или ряд других соединений состава  $\text{Mo}_x\text{Se}_y$ , имеющих симметрию и параметры решётки, близкие к эксперименту:  $\text{Mo}_4\text{Se}_4$  (рис. 5б),  $\text{Mo}_5\text{Se}_2$  (рис. 5в). Также было отмечено, что такие структуры энергетически выгодны и для других составов:  $\text{Mo}_x\text{S}_y$ ,  $\text{W}_x\text{S}_y$ ,  $\text{W}_x\text{Se}_y$ ,  $\text{Mo}_x\text{Te}_y$ ,  $\text{W}_x\text{Te}_y$ .

В работе [38] из первых принципов была изучена атомная структура монослоя серебра и получена оценка его стабильности вплоть до точки плавления  $T_m = 1235,08$  К. Динамическая и температурная стабильность также была теоретически оценена для случаев бесконечно протяжённого монослоя золота [39] и монослоя золота в



**Рис. 6.** Монослой золота: теоретические и экспериментальные данные. (а) Предсказанная структура 2D Au в поре графена [40] и в свободном состоянии [39]; (б, в) изображения монослоя золота, полученные с помощью методов СПЭМ в кольцевом тёмном поле при больших углах (б), ПЭМВР с коррекцией aberrации (в) и соответствующие им теоретические модели [42].

перфорированном графене [40] (рис. 6а). Показано, что в обоих случаях при температуре до 1400 К монослой сохраняет регулярную гексагональную структуру, в то время как повышение температуры приводит к переходу соединения в двумерное жидкое состояние. При этом отмечается достаточно высокая продольная механическая жёсткость 2D Au:  $C_{11} = 52,9$  ГПа,  $C_{12} = 30,6$  ГПа и  $C_{44} = 11,1$  ГПа, что больше, чем у 2D Ag, и сравнимо с силиконом [39]. В работе [41] дополнительно отмечалось, что отдельные атомы золота легко диффундируют по поверхности графена и без энергетического барьера присоединяются к краям поры.

Особого внимания заслуживают экспериментальные работы по формированию двумерных золотых плёнок. Так, в работе [42] был проведён контролируемый распад сплава Ag–Au. Под воздействием электронного пучка происходило постепенное истончение образца и формирование шестикординированной монослойной структуры, предсказанной ранее в работе [39]. Авторы [42]

объясняют механизм формирования монослоя следующим образом: когда при воздействии электронного пучка область образца становится двухслойной, координационное число атомов золота в ней уменьшается до шести. При этом плоская шестикординированная монослойная структура также имеет координационное число 6, но обладает более высокой симметрией, что делает её более энергетически выгодной. Атомы из нижнего слоя двигаются в верхний слой, формируя ядро монослоя. Это приводит к расширению решётки монослоя и выбиванию атомов из границы раздела или же к их диффузии в окружающий сплав. В результате описанного процесса формируется монослой золота размером до  $57 \text{ nm}^2$ . Атомарная толщина плёнки была подтверждена с помощью метода СПЭМ в кольцевом тёмном поле при больших углах (рис. 6б), анализа протяжённой тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (спектроскопии EXAFS) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с коррекцией aberrации (рис. 6в).

Перспектива формирования металлических монослоев в матрице другого двумерного материала открывает принципиально новые возможности для создания двумерных гетероструктур. Так, в теоретической работе [43] было выполнено систематическое исследование получения монослоев металлов в порах графена. В качестве критериев стабильности таких двумерных плёнок были рассмотрены энергии двумерных и трёхмерных кластеров, прочность связи атомов металла с краем графена, механическое напряжение на границе раздела из-за различия параметров решётки графена и 2D металла, стремление металла сформировать карбид (что, таким образом, делает границу раздела металл/графен нестабильной), а также величина изгибного модуля (т.е. способность 2D металла сохранять плоскую структуру). Результирующая таблица, содержащая оценочную выгодность формирования 2D металлов в графене, приведена на рис. 7. Отмечено, что наиболее перспективными для заполнения пор графена являются атомы Cu, Zn, Ag, Au.

В то время как наличие пор у графена позволяет сформировать в нём отдельные кластеры 2D металлов, многослойные стабильные двумерные структуры открывают возможность формировать между своими слоями двумерную металлическую решётку, ограничивая выход атомов из плоскости. Подобный "нанореактор" ранее был успешно применён для синтеза двумерного льда как между слоями графена [20], так и между слоем графена и  $\text{MoS}_2$  [44]. Перспектива использования гетероструктуры графен/ $\text{MoS}_2$  была также продемонстрирована в теоретической работе [45] для случаев формиро-

вания двумерного лития и золота. Было получено, что, хотя оба металла формируют плёнку монокристаллической толщины, они по-разному взаимодействуют как друг с другом, так и с окружающей двумерной матрицей. Так, Au формирует связанную монослойную структуру, которая слабо взаимодействует с графеном и  $\text{MoS}_2$  и сохраняет электронные свойства отдельного слоя 2D Au.

С другой стороны, интеркаляция Li приводит к увеличению связывания с графеном и  $\text{MoS}_2$  из-за переноса заряда на слои. При этом отталкивание между атомами Li позволяет предполагать, что монослой может быть сформирован только путём приложения внешних сил. Это было сделано в работе [46], в которой авторам удалось реализовать контролируемые процессы литирования (делитирования) двухслойного графена путём приложения напряжения  $U_G = 5 \text{ В}$  ( $U_G = 0 \text{ В}$ ). Интеркалированный Li быстро диффундировал в плоскости и равномерно распределялся по всему полю графена, формируя двумерную плёнку (рис. 8а).

Оптимизация геометрии монослойной фазы лития показала, что конфигурация  $\text{C}_6\text{LiC}_6$  с Li, расположенным в соразмерной ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) сверхъёмке с постоянной решётки  $4,26 \text{ \AA}$ , является энергетически выгодной (рис. 8б), однако двух- и трёхслойные конфигурации близки к ней по энергии. После анализа электронной структуры и распределения заряда был обнаружен существенно меньший перенос заряда от Li к графену для многослойных структур по сравнению с фазой  $\text{C}_6\text{LiC}_6$ . Была также обнаружена общая тенденция уменьшения среднего переноса заряда при увеличении числа слоёв Li. Это можно объяснить тем, что часть электронов участвует в образовании связи между положительно заряженными ионами Li в многослойных Li-системах, а не переносится в электронные состояния графена. Это видно, например, из распределения плотности заряда по сравнению с изолированными кристаллами графена и Li (вставки на рис. 8б).

Предсказано, что стабильный монослой лития можно реализовать для случая AA-упаковки графена [46]. Поскольку такая структура графена энергетически невыгодна, можно использовать биграфен, слои которого повернуты друг относительно друга и формируют муар, в областях AA-упаковки которого Li стремится сформировать 2D кластеры, так чтобы находиться в центрах углеродных шестиугольников [47].

В работе [48] кроме Li были рассмотрены и другие щелочные металлы: Na, K, Rb, Cs. Показано, что монослойные структуры K, Rb, Cs могут быть стабилизированы между слоями AA-упакованного графена. Также они наиболее энергетически выгодны для случая всего рассмотренного ряда металлов при формировании монослоя между слоями  $\text{MoS}_2$ .

Между слоями других дихалькогенидов переходных металлов ( $\text{NbS}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TaS}_2$  и  $\text{VS}_2$ ) могут быть сформированы двумерные металлические слои меди при комнатной температуре и атмосферном давлении, как это было экспериментально продемонстрировано в работе [49].

Представленные результаты являются особенно актуальными в свете исследований двумерных гетероструктур, в которых монослои различного состава комбинируются в новый наноматериал с контролируемыми свойствами [50]. Синтез монослоев металлов на различных двумерных наноструктурах может позволить инжектировать спины в 2D структуры, способные стать основой для спинтронных устройств [51].

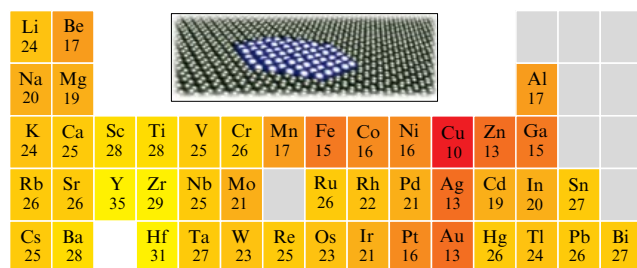
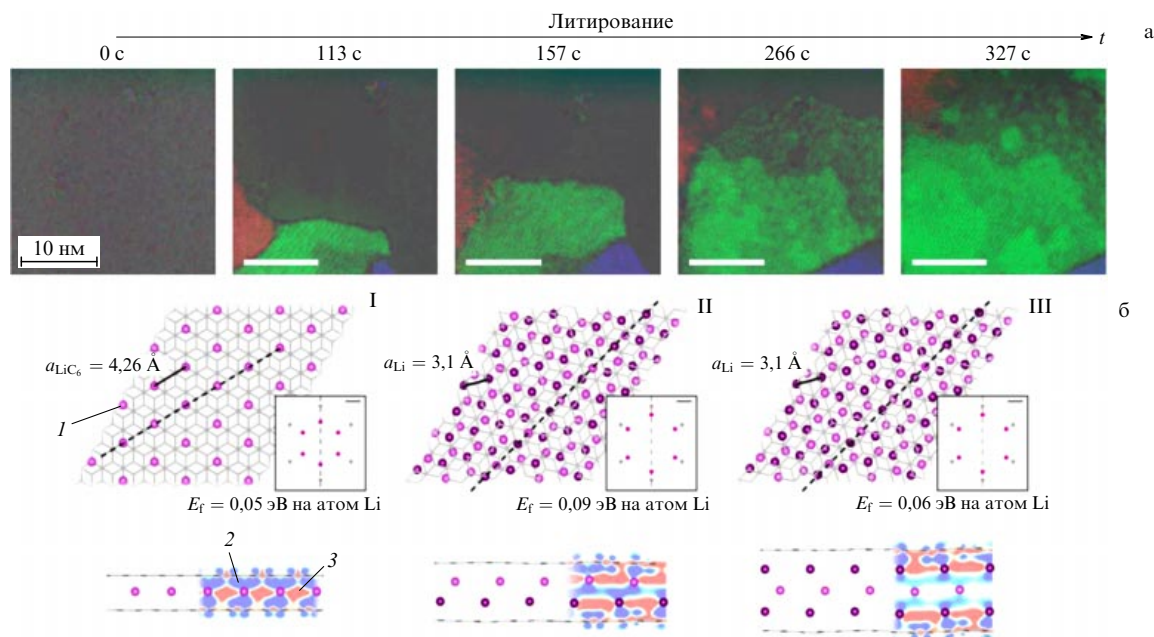


Рис. 7. Оценочная выгодность формирования 2D металлов в поре графена (чем значение меньше, тем формирование более вероятно) [43].





**Рис. 8.** (В цвете онлайн.) (а) Рост 2D Li между двумя слоями графена. Кристаллические зёрна различной плоскостной ориентации окрашены в красный, зелёный и синий цвета; (б) модели 2D Li между слоями графена, (I) монослойная конфигурация  $C_6LiC_6$  при расположении атомов Li в сверхрешётке ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ); (II, III) оптимизированный двухслойный (II) и трёхслойный (III) кристалл Li. Атомы углерода и связи между ними отмечены серым цветом, атомы Li — фиолетовым (1). На вставках в (I–III) приведены дифракционные картины соответствующей кристаллической структуры. Контурные графики на рисунках представляют собой перенос заряда между Li и графеном по сравнению с отдельными кристаллами графена и Li. Увеличение электронной плотности (отрицательный заряд) обозначено синим (2), а уменьшение электронной плотности (положительный заряд) — красным (3) цветом [46].

Теоретически показано [52], что графен способен стабилизировать монослой из атомов родия. При этом в сформированной двухслойной плёнке атомы Rh имеют дискретный набор значений магнитных моментов, равных  $0 \mu_B$ ,  $0.45 \mu_B$  и  $0.81 \mu_B$ , что связано с гофрированием плёнки. Авторы заключают, что предсказанный ими эффект поперечной магнитной анизотропии в бислое Rh/графен может быть использован для спинового транспорта поляризованных носителей заряда в слое Rh.

Металлические монослои также перспективны для использования в качестве катализаторов, как, например, это было предложено для монослоя платины [30, 53] и палладия [30] на графене.

### 3. Монослойные плёнки на основе соединений металлов

Как отмечалось в разделе 2, многие исследования двумерных металлических плёнок вызывают активное обсуждение, поскольку зачастую есть основания предполагать, что в эксперименте получена не чистая металлическая плёнка, а её соединение. В этом смысле направленные ковалентные и ионные связи больше подходят на роль основных типов межатомной связи при формировании стабильных 2D слоёв.

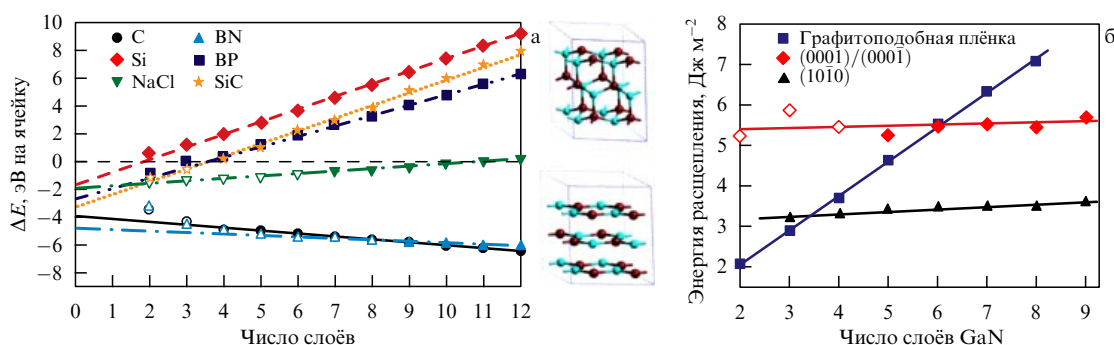
В данном разделе мы обратимся к теоретическим и экспериментальным исследованиям, посвящённым монослойным плёнкам на основе соединений атомов металлов с атомами углерода, кислорода и др.

#### 3.1. Эффект "ионной графитизации"

К настоящему моменту существует большое число способов синтеза всевозможных наноматериалов, разли-

чающихся по гомогенности состава и свойствам [54]. Например, широко известны методы газовой фазной осаждения, магнетронного распыления или синтеза в нанореакторах, относящиеся к классу методик "снизу вверх" (bottom-up). В то же время двумерные наноструктуры толщиной вплоть до атомарных величин могут быть получены напрямую из объёмных материалов: сохолия, электровзрыв, механическая эксфолиация (например, графена) — это группа методов, объединённых парадигмой "сверху вниз" (top-down). Однако, помимо вышеперечисленных способов синтеза наноматериалов, существует ряд внутренних физико-химических механизмов, приводящих к образованию новых соединений. Среди таких эффектов особого внимания заслуживает процесс графитизации углеродных материалов, а также его "неуглеродный" аналог.

Хорошо известна тенденция к графитизации поверхности алмаза, которая играет преобладающую роль в случае сверхтонких алмазных плёнок нанометровой толщины — диаманов [55]. Действительно, графитизация приводит к расщеплению плёнок алмаза толщиной в несколько атомных слоёв на отдельные монослои графита, делая их структуру нестабильной [56, 57]. Интересно то, что эффект расщепления сверхтонких плёнок имеет место и в случае других составов с ионно-ковалентным межатомным взаимодействием, при этом природа расщепления принципиально иная. Этот эффект, названный нами "ионной графитизацией" [58], был изначально предсказан для случая плёнок с полярной поверхностью, имеющих структуру вюрцита [59, 60], а в дальнейшем расширен на семейство плёнок со структурой типа цинковой обманки и каменной соли [58, 61–64].

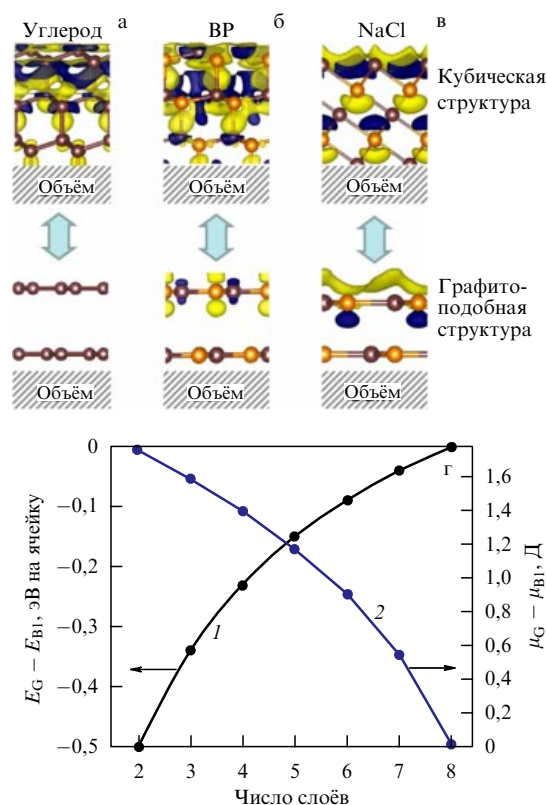


**Рис. 9.** Эффект "ионной графитизации" — расщепление сверхтонких плёнок с полярной поверхностью; (а) разница энергий связывания между плёнкой с полярной поверхностью, имеющей структуру цинковой обманки или каменной соли, и графитоподобной структурой в зависимости от количества слоёв для случая хлорида натрия, нитрида бора, фосфата бора и карбида кремния [62]. Для сравнения приведены данные для углерода и кремния. Положительное значение указывает на выгодность кубической решётки, отрицательное — на выгодность графитоподобной структуры; (б) слева — атомная структура трёхслойной плёнки со структурой вюрцита, имеющей полярную поверхность (0001)/(0001), и соответствующая расщеплённая графитоподобная плёнка; справа — сравнение энергии расщепления плёнки нитрида галлия со структурой вюрцита, имеющей полярную и неполярную поверхность, и графитоподобной плёнки, в зависимости от количества слоёв [60].

Данный эффект виден из прямого сравнения энергий связывания плёнки с полярной поверхностью и соответствующей ей графитоподобной структуры [62] (рис. 9а). Из зависимости разницы энергий от числа слоёв в плёнке видно её пересечение для BP, SiC и NaCl при числе слоёв 3, 4 и 11, что свидетельствует об энергетической предпочтительности малослойной графитоподобной плёнки. Такое сравнение удобно ещё и тем, что показывает невозможность расщепления плёнок кремния на отдельные графитоподобные слои, а также стремление к графитизации сверхтонких плёнок алмаза.

При этом важно отметить, что фундаментальная причина такого рода расщеплений различается для случаев ионных и ковалентных материалов. Так, перераспределение электронной плотности в случае ковалентных материалов ограничено поверхностью и спадает до нуля в объёме материала (рис. 10а). В то же время в материалах с ионным вкладом (рис. 10б, в) за счёт наличия полярных поверхностей перераспределение электронной плотности гораздо сильнее и затрагивает большее число слоёв, что приводит к возникновению дипольного момента, направленного перпендикулярно поверхности. Возникающие поверхностные напряжения расщепляют плёнку на отдельные слои, убирая дипольный момент и понижая вклад поверхности в общую энергию системы. Важно отметить, что энергия графитоподобной плёнки для нескольких слоёв часто ниже энергии плёнки не только с полярной, но и с неполярной поверхностью, как это было получено, например, для GaN (рис. 9б).

Определяющий вклад электрического дипольного момента был продемонстрирован на примере соединения NaCl в работе [63]. Было показано, что зависимость величины дипольного момента, направленного перпендикулярно к поверхности (111), от толщины графитоподобной и кубической плёнки коррелирует с разницей энергий между этими структурами (рис. 10г). При этом энергия межслоевого связывания в графитоподобных плёнках ионных соединений по порядку величины соответствует энергии связи ван-дер-Ваальса и сравнима с соответствующей величиной для кристалла графита [63], что свидетельствует об относительной независимости отдельных слоёв в плёнке и об их возможном отделении с использованием различных методик эксфолиации при по-



**Рис. 10.** (В цвете онлайн.) Разность электронной плотности  $\Delta\rho$  между поверхностью и соответствующим кристаллом с кубической (поверхность (111)) и графитоподобной (поверхность (0001)) структурой для случая (а) углерода, (б) фосфата бора и (в) хлорида натрия. Значения изоповерхности  $\Delta\rho_{\pm} = \pm 5 \times 10^{-4} e \text{ \AA}^{-3}$ . Области с избытком электронов отмечены тёмным цветом, области с недостатком электронов — светлым [62]. (г) Разность энергий на стехиометрическую единицу (чёрная линия 1) и разность дипольных моментов (синяя линия 2) для графитоподобной и кубической плёнки NaCl в зависимости от количества слоёв (толщины) [63].

мощи жидких растворов [65] или механических воздействий [1].

Использование эволюционных алгоритмов позволило предсказать существование графитоподобного NaCl на поверхности алмаза (110). Показано, что вследствие

сильного связывания с подложкой выращенный двумерный материал наследует симметрию подложки. Предсказания были подтверждены экспериментально с помощью метода магнетронного распыления. С помощью дифракции электронов было зафиксировано образование тонкого слоя графитоподобного NaCl на поверхности поликристаллического и монокристаллического алмаза [66].

Таким образом, сделанные предсказания свидетельствуют о том, что в плёнках различного состава, имеющих толщину в несколько атомных слоёв, возможно формирование новых графитоподобных фаз. Это увеличивает многообразие фаз в материалах с преобладающей ионной межатомной связью.

Теоретические выводы были подтверждены в ряде экспериментальных работ по исследованию карбида кремния [67], нитрида алюминия [68] и оксида цинка [69]. Так, в работе [68] удалось получить кластеры g-AlN треугольной формы толщиной до 12 монослоёв, что полностью соответствует предсказаниям [60], в которых энергетическая предпочтительность плёнки g-AlN над w-AlN наблюдается для того же числа слоёв. В последующей работе [70] на поверхности Si(111) удалось получить более тонкие плёнки графитоподобного нитрида алюминия толщиной до 5–6 монослоёв.

### 3.2. 2D монооксиды переходных металлов

Теоретически предсказанная возможность формирования двумерных слоёв из исходно неслоистых материалов, таких как кубические [62] и вюрцитные [60] ионно-ковалентные кристаллы, значительно расширяет потенциальное семейство двумерных материалов. Эти предсказания относятся и к оксидам металлов. Так, в работе Гоняковского и др. [64] было показано, что для MgO как в свободном состоянии, так и при его размещении на подложке Ag(111), возможен переход из структуры каменной соли в гексагональную фазу при толщине плёнки ниже критической.

В серии экспериментальных и теоретических работ [59, 69, 71–73] была подтверждена трансформация ZnO из фазы вюрцита в двумерную стабильную графитоподобную структуру, g-ZnO (рис. 11а). Оксид цинка (ZnO), относящийся к классу полупроводников II–VI, имеет в стандартных условиях структуру вюрцита и является ключевым технологическим материалом. Его нецентросимметричная кристаллографическая фаза проявляет сильные пьезоэлектрические и пирозлектрические свойства. По этим причинам ZnO часто используется в производстве таких устройств, как механические приводы и пьезоэлектрические датчики. Кроме того, ZnO является полупроводником n-типа с широкой запрещённой зоной (3,37 эВ) и обладает высокой энергией связи экситонов (60 мэВ), что делает его привлекательным материалом для коротковолновых оптоэлектронных приложений и люминесценции ультрафиолетового (УФ) излучения при комнатной температуре [74]. При этом ZnO прозрачен для видимого света. Вюрцитный ZnO является основой для целого семейства наноструктур, таких как нанотрубки, нанопровода, наностержни, наноленты и тетраподы [74, 75].

В недавней работе [72] методами ПЭМ были обнаружены двумерные кластеры оксида цинка с гексагональной решёткой в порах графена. Данный результат дополнительно подтверждает перспективность применения графена как матрицы для роста новых двумерных ма-

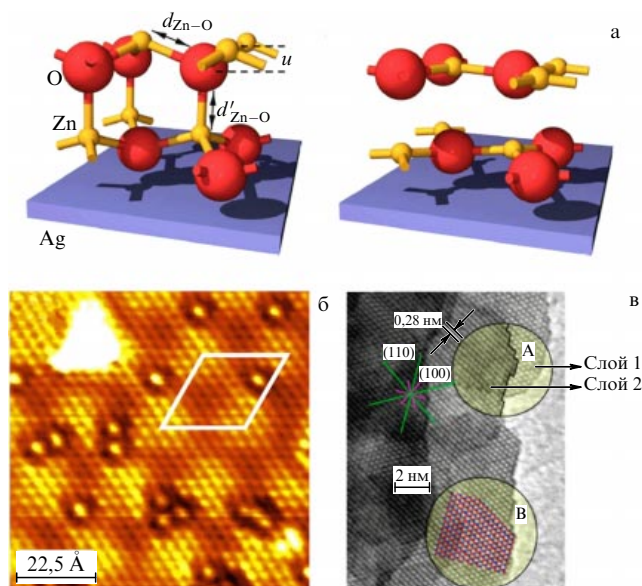


Рис. 11. Схематическая модель ZnO (а) в фазе вюрцита и в виде графитоподобных монослоёв, обнаруженных экспериментально; (б) СТМ-изображение двухслойного графитоподобного ZnO на подложке Ag(111) [69]; (в) ПЭМ-изображение монослоёв ZnO в областях А и В, полученных с помощью гидротермального метода [76].

териалов. При этом образование связей с границами нанопор способствует стабилизации g-ZnO, но ограничивает его поперечный размер.

Экспериментальное обнаружение плёнок g-ZnO с числом атомных слоёв до четырёх [69, 73, 77–79] полностью соответствует теоретической оценке сверху, выдвинутой в работе [60], где показано, что графитоподобные плёнки ZnO энергетически более выгодны, чем фаза вюрцита с неполярной и полярной поверхностью при толщине до пяти и девяти слоёв соответственно.

В наиболее распространённом методе синтеза слоёв g-ZnO используется процесс осаждения из паровой фазы на металлическую подложку в условиях сверхвысокого вакуума (рис. 11б). В таком процессе металлический Zn осаждается на металлическую подложку и окисляется либо в процессе реактивного испарения, либо после осаждения Zn (постоисления), образуя слои g-ZnO. В качестве подложки для выращивания могут быть использованы различные металлы с поверхностью (111): Pd [80], Pt [81], Au [73, 78], Ag [69, 77, 79].

В работе [76] для синтеза g-ZnO использовался мягкий гидротермальный метод. Водный раствор с гексагидратом нитрата цинка ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), гексаметилентетрамин и цитратом натрия ( $Na_3C_6H_5O_7$ ) помещался в тefлоновый контейнер и герметизировался в автоклаве. После прогрева в течение 3 ч при температуре 95°C производилась фильтрация и сушка. На приведённом на рис. 11в ПЭМ-изображении высокого разрешения показаны синтезированные наночастицы кристаллического ZnO, свидетельствующие о наличии однослойных и двухслойных плёнок g-ZnO.

В ряде теоретических работ были изучены электронные, магнитные [82–84], упругие и пьезоэлектрические свойства [85, 86] монослоёв g-ZnO. Согласно оценкам, ширина запрещённой зоны g-ZnO составляет 3,58–5,64 эВ [82, 86], что больше, чем у фазы вюрцита. Были получены значения параметров, характеризующих механические



свойства g-ZnO. Без учёта неопределённой толщины монослоя упругие константы и пьезоэлектрические модули g-ZnO имеют следующие значения:  $C_{11} = 131 \text{ Н м}^{-1}$  [85],  $102 \text{ Н м}^{-1}$  [86],  $92,6 \text{ Н м}^{-1}$  [87],  $86 \text{ Н м}^{-1}$  [88],  $C_{12} = 43 \text{ Н м}^{-1}$  [85],  $72 \text{ Н м}^{-1}$  [86],  $61,9 \text{ Н м}^{-1}$  [87],  $57,3 \text{ Н м}^{-1}$  [88] (что меньше, чем значения для графена, где  $C_{11} = 358,1 \text{ Н м}^{-1}$ ,  $C_{12} = 60,4 \text{ Н м}^{-1}$  [89]),  $e_{11} = 0,48 \text{ е Å}^{-1}$  [85],  $0,18 \text{ е Å}^{-1}$  [86],  $0,17 \text{ е Å}^{-1}$  [87]. Последние величины можно сравнить с данными для h-BN ( $0,23 \text{ е Å}^{-1}$ ,  $0,16 \text{ е Å}^{-1}$  [90],  $0,15 \text{ е Å}^{-1}$  [91]). При этом жёсткость при изгибе монослоя составляет  $0,15 \text{ эВ}$  [85], что на порядок меньше, чем для графена ( $1,46 \text{ эВ}$  [92]), а коэффициент Пуассона  $\nu = C_{12}/C_{11}$  более чем в три раза выше ( $0,71$  [86],  $0,67$  [87, 88]), чем для графена ( $0,17$  [89]). Стоит отметить, что результаты работы [85] существенно отличаются от всех последующих исследований.

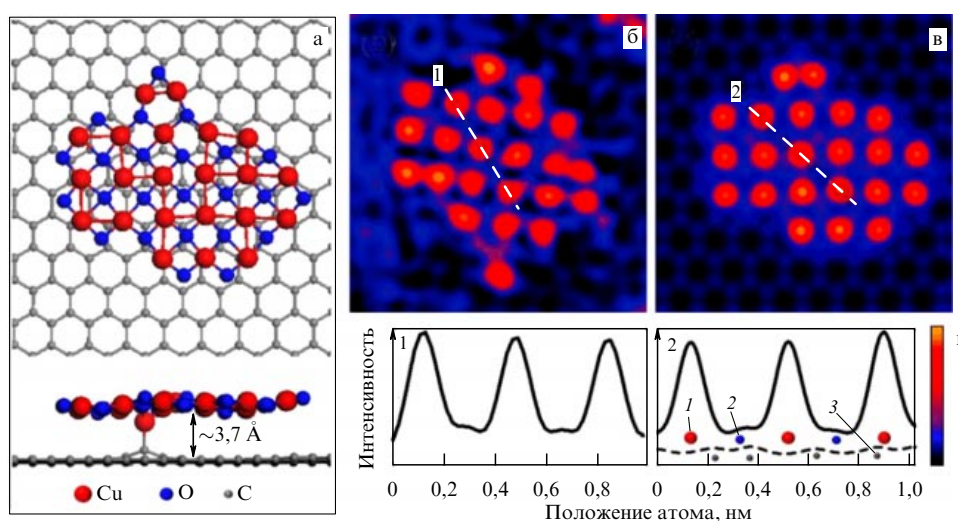
В теоретических работах [93–95] были также изучены вертикальные гетероструктуры на основе графена и g-ZnO. Так, в работе Ну и др. [93] было отмечено слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие и, как следствие, практически полное отсутствие переноса заряда между графеном и монослоем g-ZnO, а также сохранение свойств графена вблизи уровня Ферми. В частности, скорость Ферми в точке Дирака графена в исследуемой гетероструктуре почти совпадает со случаем изолированного графена. Также авторами был предсказан рост эффективности поглощения УФ-излучения в гетероструктуре графен/g-ZnO, что может найти применение для задач фотокатализа и фотовольтаики. В другой работе Yao и др. [94] помимо идеальной гетероструктуры графен/g-ZnO были также исследованы кислородные вакансии и получено, что их наличие не влияет на электронные свойства графена. Как и в работе [93], авторы заключили, что g-ZnO можно рассматривать в качестве перспективной подложки для графена.

Гетероструктура вида графен/MoS<sub>2</sub>/g-ZnO/графен была исследована в работе [95]. Показано, что наличие сильного взаимодействия краевых графеновых слоёв с MoS<sub>2</sub>/g-ZnO приводит к образованию прямой запрещённой зоны, в отличие от случая изолированного бислоя

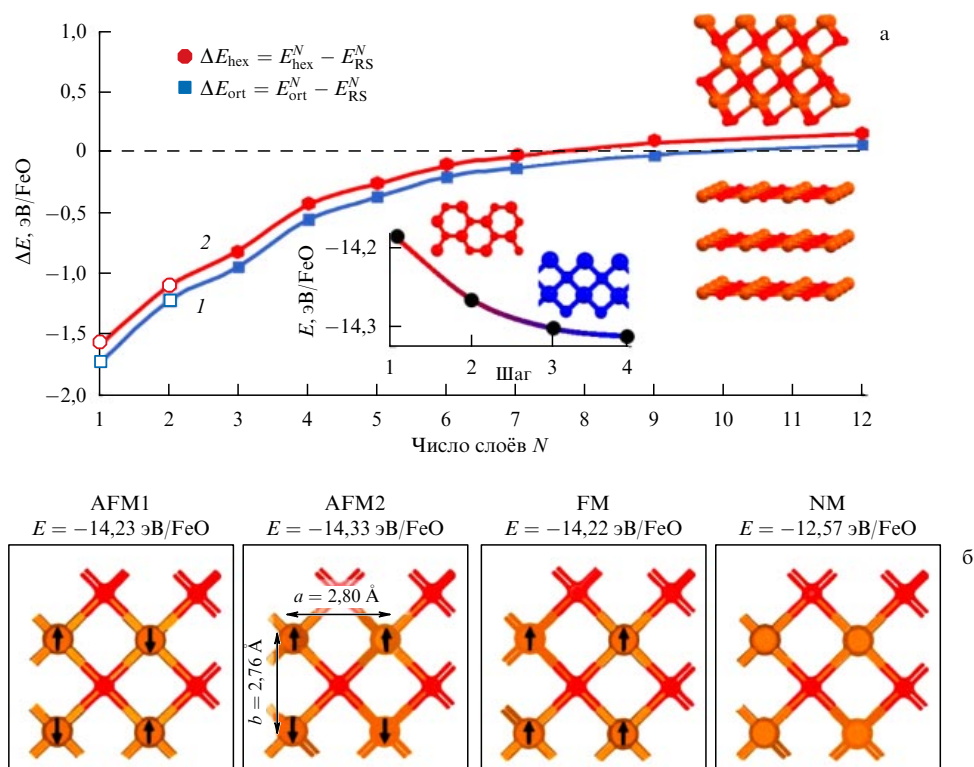
MoS<sub>2</sub>/g-ZnO. Изменение ориентации графеновых листов по отношению к MoS<sub>2</sub> и ZnO приводит к расщеплению зон графена из-за различной степени легирования графена. Расчёты электронных свойств также показали сильное допирование графеновых слоёв и нулевую запрещённую зону, что позволило сделать вывод о возможности использования таких структур в фотоэлектрических и валитронных приложениях.

Стоит отметить, что стабильная двумерная фаза может быть получена не только путём расщепления изначально объёмного соединения. Более того, двумерная структура может существовать и в отсутствие её объёмного аналога. Так, например, кубическая фаза CuO является нестабильной в свободном состоянии, однако в работах Капо и др. [96] и Yin и др. [97] впервые экспериментально наблюдался двумерный оксид меди на подложке графена. Тем не менее, в отличие от, например, монослоя g-ZnO, решётка 2D CuO оказалась не гексагональной (графеноподобной), а прямоугольной (рис. 12а). Последующие DFT-расчёты (DFT — Density Functional Theory) подтвердили, что только кластеры из монооксида меди могут сохранять двумерную решётку на графене, в отличие от карбида меди или плёнки из меди.

Квантово-химические расчёты подтвердили, что атомы кислорода стремятся расположиться в центре квадрата из атомов меди, тем самым укрепляя решётку и уменьшая внеплоскостное искажение. Положение атомов кислорода в 2D оксиде меди также подтверждается СПЭМ-анализом. На рисунке 12б, в представлены экспериментальное и смоделированное СПЭМ-изображения соответственно, а интенсивности линейных профилей на рис. 12г соответствуют белой штриховой линии на рис. 12г соответствуют белой штриховой линии. Близость экспериментальных и теоретических профилей позволяет заключить, что два наблюдаемых периодически повторяющихся пика с разными интенсивностями образованы именно атомами Cu и O. Также в работе [97] было предсказано, что двумерный оксид меди является полупроводником с шириной запрещённой зоны  $2,7 \text{ эВ}$  и слабым антиферромагнитным упорядочением, тогда как со-



**Рис. 12.** (В цвете онлайн.) Сравнение экспериментальных и смоделированных данных для 2D оксида меди. (а) Атомная модель кластера 2D оксида меди на графене, вид сверху и сбоку, после оптимизации методом DFT. (б) Увеличенное и отфильтрованное СПЭМ-изображение 2D кластера CuO. (в) Смоделированное СПЭМ-изображение для модели (а). (г) Линейные профили, соответствующие штриховым линиям на рисунках (б) и (в). Атомы Cu, O и C и их положения на профиле обозначены красными (1), синими (2) и серыми (3) шариками соответственно. Штриховая линия профиля в (г) показывает интенсивность отдельно смоделированного графенового листа без кластера 2D оксида меди [96].



**Рис. 13.** (В цвете онлайн.) (а) Разность энергий  $N$  монослоёв 2D FeO (упаковка AA), обладающих двумерной прямоугольной ( $E_{\text{ort}}$ ) или гексагональной ( $E_{\text{hex}}$ ) решёткой, и  $N$ -слойной плёнки FeO(111) в фазе каменной соли ( $E_{\text{RS}}$ ), обозначенные синими (1) и красными (2) маркерами соответственно. На вставке показан безбарьерный переход гексагональной решётки в прямоугольную. (б) Магнитные конфигурации монослоя 2D FeO, где AFM1 и AFM2 — антиферромагнитные, FM — ферромагнитное, NM — немагнитное упорядочения. Для наиболее выгодной конфигурации AFM2 приведены параметры решётки [27].

ответствующий объёмный кристалл является парамагнетиком с запрещённой зоной порядка 1,4–1,7 эВ [98].

Авторы работы [99] изучили 2D CuO в поре двухслойного графена. Так, помимо исследования особенностей стабилизации кластеров CuO в поре биграфена, была предсказана возможность формирования гексагональной металлической решётки 2D Cu. Получено, что при соединении CuO с графеном происходит формирование спин-поляризованных состояний на границе раздела.

В другой теоретической работе [27], посвящённой двумерному оксиду железа, был также изучен процесс расщепления объёмного кристалла FeO на отдельные монослои по ранее описанному механизму ионной графитизации кристаллов со структурой типа каменной соли. Так, авторами было показано, что при толщине исходной плёнки объёмного кристалла FeO менее девяти слоёв существующий дипольный момент стремится расщепить её на отдельные монослои атомарной толщины, как следует из представленного энергетического баланса на рис. 13а. При этом, в отличие от ранее изученных двумерных солей [58], энергетически выгодная атомная структура 2D FeO представляет собой не гексагональную, а плоскую прямоугольную решётку ( $a = 2,80$  Å,  $b = 2,76$  Å, рис. 13б), аналогичную ранее полученному двумерному оксиду меди [96]. Было показано, что 2D FeO является полупроводником с шириной запрещённой зоны 2,12 эВ (2,05 эВ для объёмного кристалла) и обладает антиферромагнитным упорядочением. При этом разница энергий между антиферромагнитным и немагнитным состояниями равна 1,7 эВ/FeO для случая 2D FeO и 1,5 эВ/FeO

для случая объёмного кристалла. Приведённые значения существенно превышают аналогичную величину для двумерного оксида меди [96]. Тем не менее расчёт фононных частот и изгибного модуля продемонстрировал нестабильность монослоя в свободном состоянии. С целью изучения возможности стабилизации 2D FeO были рассмотрены плоские гетероструктуры на основе оксида железа и графена. Авторами работы [27] были получены аналитические выражения для энергии границы раздела 2D FeO/графен при произвольной взаимной ориентации компонентов гетероструктуры, а также описана равновесная форма двумерного кластера оксида железа в поре графена в зависимости от внешних условий (значения химического потенциала для атомов железа и кислорода).

### 3.3. 2D монокарбиды переходных металлов

В работе Fan и др. [100] методами *ab initio* и эволюционного алгоритма были предсказаны две двумерные фазы монокарбида железа. Первая из них, тетрагональная (t-FeC,  $a = b = 3,49$  Å), аналогична ранее изученным 2D фазам t-TiC [101], t-YN [102], t-SiC [103] и не является атомарно плоской с характерной величиной гофрирования  $d = 1,26$  Å ( $d/a \approx 36\%$ ), рис. 14а. Теоретические оценки величины адсорбции, ёмкости и величины диффузионного барьера позволили предположить перспективу использования t-FeC в качестве компонента литий-ионных батареек. Дополнительный анализ электрон-фононных взаимодействий позволил также оценить критическую температуру сверхпроводимости для данной фазы, равную 5,31–6,77 K.

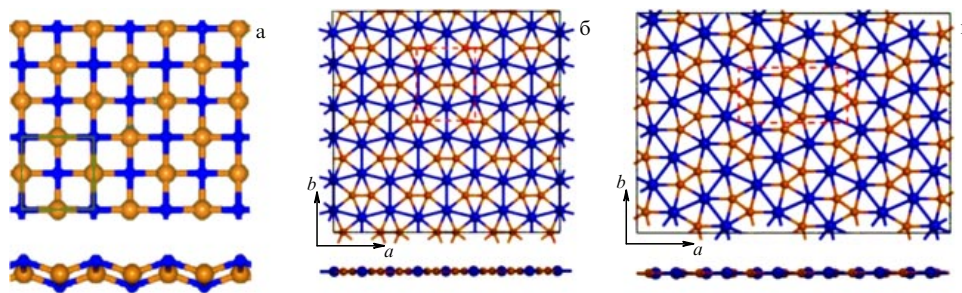


Рис. 14. Атомные структуры (вид сверху и сбоку) 2D монокристаллов переходных металлов: (а) тетрагональная *t*-ТМС [100] и орторомбические (б)  $\beta$ -ТМС [104] и (в)  $\alpha$ -ТМС [105] (ТМ — переходный металл).

Второй обнаруженной двумерной фазой FeC оказалась ранее не наблюдавшаяся идеально плоская орторомбическая решётка  $\alpha$ -FeC (рис. 14б), образованная 5- и 7-координированными атомами углерода и железа соответственно. Практически одновременно с предыдущей работой [100] было опубликовано ещё одно теоретическое исследование, в котором плоская орторомбическая решётка с 5-координированными атомами углерода была впервые обнаружена для карбида кобальта [104]. В работе [104], помимо доказательств стабильности монослоя в свободном состоянии и исследования металлических свойств, авторами были рассчитаны механические свойства. Так, было показано, что величины констант для одноосной деформации,  $C_{11}$  и  $C_{22}$ , равны соответственно 229 и 241 Н м<sup>-1</sup>, что почти в два раза превышает аналогичные значения для MoS<sub>2</sub> (140 Н м<sup>-1</sup>) и сопоставимо с величинами для h-BN (293 Н м<sup>-1</sup>). При этом вопрос о потенциальных магнитных и каталитических свойствах  $\alpha$ -CoC остался открытым. Впоследствии ряд новых плоских двумерных фаз соединений переходных металлов с орторомбической решёткой был дополнен монокристаллом никеля и меди, а также была найдена модификация для карбида кобальта,  $\alpha$ -CoC, с иной взаимной ориентацией ячеек  $C_2@Co_6$  [105] (рис. 14в).

Попыткой обобщения семейства недавно предсказанных монокристаллов переходных металлов (FeC, CoC, NiC, CuC) является теоретическая работа [106], в которой отмечается, что указанные четыре соединения не были ранее синтезированы в объёмной фазе, в отличие от известных монокристаллов 3d-металлов ScC, TiC, VC, CrC, MnC, имеющих объёмную решётку каменной соли. *Ab initio* расчёты подтвердили, что гипотетическая фаза каменной соли для случая FeC близка по энергии, а для CoC, NiC, CuC значительно менее энергетически выгодна, чем, к примеру, упаковка из слабо связанных монослоёв, обладающих ранее предсказанной орторомбической решёткой, как в  $\alpha$ -CoC [104]. Тем не менее, поскольку ни эта, ни любая другая фаза объёмного кристалла указанных четырёх карбидов к настоящему моменту не наблюдалась экспериментально, методами эволюционного алгоритма авторами было показано, что в случае ограничения толщины  $Co_xC_y$  и  $Fe_xC_y$  (что может быть реализовано, например, путём их помещения между слоями других двумерных материалов) им более выгодно сформировать искомым монокристалл ( $CoC$  и  $FeC$  соответственно), чем любую другую стехиометрию, включая формирование границы раздела металл/графен, как это наблюдается для CuC и NiC. Полученные результаты согласуются с работой [43], где, напротив, были детально изучены при-

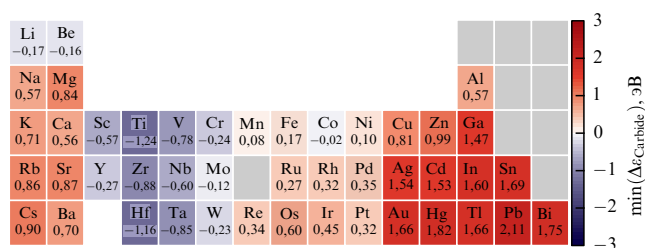


Рис. 15. Энергия формирования карбидов различных металлов. Указанные значения соответствуют минимуму энергии среди трёх рассмотренных авторами атомных конфигураций [43].

рода и особенности формирования металлических монослойных кластеров в поре графена. Так, в частности, авторами было показано, что граница раздела Co/графен нестабильна, и энергетически выгодным процессом является формирование монокристалла CoC (рис. 15).

В то же время для первой половины карбидов 3d-металлов (ScC, TiC, VC, CrC, MnC) было показано [106], что наиболее энергетически выгодная двумерная структура — тетрагональная корругированная — является нестабильной и стремится трансформироваться в одну из объёмных фаз (гексагональная фаза либо фаза каменной соли) без энергетического барьера.

## 4. Двумерные плёнки на основе элементов XIII–XVI групп

### 4.1. Силицен и германен

Первое предсказание фаз силицена и германена было сделано в работе Takeda и Shiraishi [107], посвящённой возможности существования планарных форм кремния и германия. Было показано, что, в отличие от углерода, Si и Ge стремятся образовать не плоскую, а гофрированную структуру с симметрией  $D_{3d}$ . Впоследствии, уже после открытия графена, эти предсказания были подтверждены при исследовании кремния и германия как возможной основы для двумерного слоя [108]. Эффект гофрирования в данных структурах возникает в результате псевдо-ян-теллеровского искажения, которое приводит, с одной стороны, к увеличению стабильности  $\sigma$ -связей, а с другой стороны, — к дестабилизации  $\pi$ -связей. Однако, поскольку первый эффект превалирует над вторым, общая стабильность структуры возрастает [109]. Длина связи Si–Si в гофрированном состоянии (2,247 Å) больше, чем у плоской структуры (2,226 Å), что приводит к большему размеру элементарной ячейки



[107, 109]. Тем не менее в гофрированной структуре электроны более делокализованы и имеют меньшую энергию межэлектронного отталкивания.

Выход атомов из плоскости также обуславливает частичную  $sp^3$ -гибридизацию связей в силиcene и германене, что существенно отличает их структуру от структуры графена. Таким образом, в отличие от кристаллов кремния и германия, для которых характерна только  $sp^3$ -гибридизация, в случаях 2D Si и 2D Ge имеет место смешение  $sp^2$ - и  $sp^3$ -состояний. Это приводит к уменьшению стабильности структуры из-за появления ненасыщенных связей, но, с другой стороны, гофрирование представляет собой дополнительную степень свободы, что может быть использовано для изменения свойств материала, например, для открытия в их электронной структуре запрещённой зоны.

**4.1.1. Синтез силицена.** Из-за отсутствия графитоподобной фазы кремния в природе силицен и другие подобные материалы могут быть синтезированы в рамках подхода "снизу вверх", например, путём эпитаксиального роста на подложке.

Этот процесс происходит за счёт конденсации и самоорганизации термически испарённых атомов кремния на подложке. Несмотря на то что силицен может быть синтезирован на различных подложках (Ir [110],  $MoS_2$  [111], ZrC [112], Pb [113], Ru [114] и графит [115]), чаще всего для эпитаксиального роста выбирается серебро [116–122]. Кроме того, может быть использована эпитаксиальная плёнка Ag(111) на подложках из слюды или Si(111) [123], что позволяет избежать непрактичного использования дорогостоящего монокристаллического серебра и обеспечить отделение материала при последующей обработке. Частый же выбор Ag(111) в качестве подложки обусловлен близостью параметров решётки серебра и силицена. Стоит отметить, что использование поверхностей Ag(110) и Ag(100) вместо Ag(111) способно привести к формированию кремниевых нанолент, как это было показано в ряде экспериментальных и теоретических работ [124–126].

Для силицена, полученного на Ag(111), наблюдаются реконструкции различного вида, обозначаемые в литературе двумя способами: относительно элементарной ячейки поверхности силицена или относительно Ag(111). Так, относительно Si наиболее известные реконструкции обозначаются как  $3 \times 3$ ,  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ , а относительно Ag(111) —

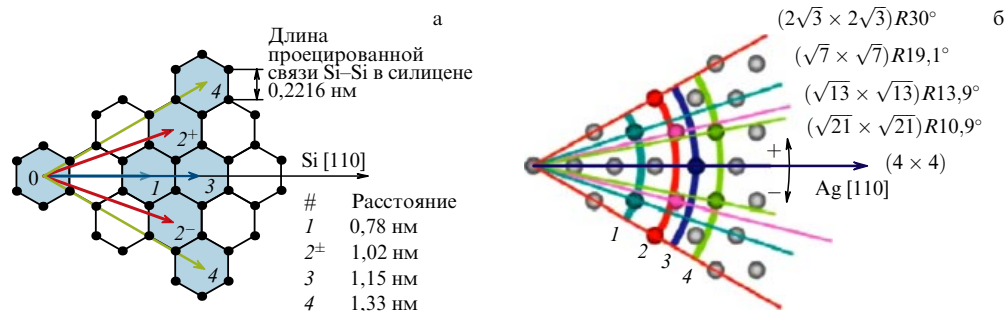
как  $4 \times 4$ ,  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ ,  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ . Здесь и далее для этих типов реконструкций будут приведены только обозначения относительно элементарной ячейки Ag(111), имеющие вид  $(n \times n)R\alpha$ , где  $n$  — длина силиценовой сверхъячейки относительно элементарной ячейки поверхности Ag(111),  $R\alpha$  — угол между направлением Si [110] и Ag [110] (рис. 16). Также известна реконструкция  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  или  $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$  (относительно элементарной ячейки поверхности силицена или Ag(111) соответственно). Обычно такая реконструкция обозначается как  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , и в данном обзоре мы также будем придерживаться этого обозначения.

С геометрической точки зрения на Ag(111) может наблюдаться конечное число видов реконструкций. Действительно, все обнаруженные сверхструктуры могут быть получены путём вращения слоя кремния относительно поверхности серебра [127]. На рисунке 16а схематически изображён слой кремния (111), а также приведены расстояния между центрами шестиугольников решётки. На рисунке 16б в том же масштабе изображена поверхность серебра с секторами разного радиуса, равноного расстояниям, указанным на рис. 16а.

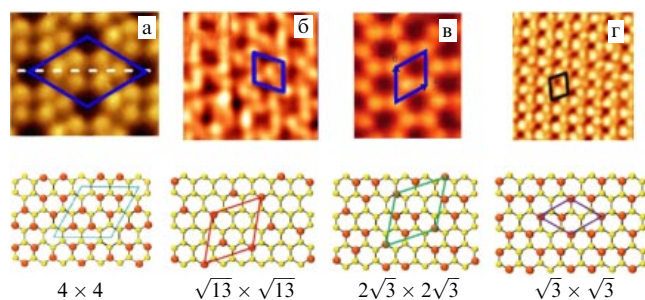
Чаще всего в эксперименте наблюдалась фаза силицена  $(\sqrt{4} \times \sqrt{4})R0^\circ$  или просто  $4 \times 4$  [116, 117, 119, 123, 127–130]. Как видно из изображения на рис. 17а, полученного методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), эта фаза состоит из двух треугольных элементов, каждый из которых содержит три ярких пятна, что делает эту фазу очень похожей на хорошо известную реконструкцию поверхности кремния Si (111)- $5 \times 5$ . Примечательно, что между различными доменами  $4 \times 4$  можно наблюдать отдельную метастабильную фазу с периодичностью  $4 \times 4$ , обозначаемую как  $4 \times 4\beta$  [131].

Фаза  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ$  [116, 119, 121, 123, 127, 128, 130, 131, 135] обычно сосуществует с фазой  $4 \times 4$ , что говорит об их близкой термической стабильности [116, 131, 135]. Такая смешанная структура может полностью покрывать поверхность подложки. В зависимости от температуры отжига отношение площадей этих двух фаз может значительно варьироваться. Как и в фазе  $4 \times 4$ , в фазе  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$  также наблюдались треугольные элементы, связанные с выходящими из плоскости атомами. Для данной фазы также было предложено несколько теоретических моделей, одна из которых иллюстрируется на рис. 17б.

В отличие от сосуществующих фаз  $4 \times 4$  и  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ$ , фаза  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  [116, 119, 121–123,



**Рис. 16.** Схема всех геометрически возможных сверхрешёток, сформированных монослоем кремния и поверхностью Ag(111). (а) Структура монослоя кремния. Расстояния между гексагоном #0 и гексагонами с #1 (самое короткое) по #4 (самое длинное) показаны на рисунке. (б) Подложка Ag(111) со всеми возможными сверхрешётками. Различными секторами показаны возможные совпадения между слоем гексагонального кремния и подложкой Ag(111) [127].



**Рис. 17.** Эпитаксиальный рост силицена на подложке Ag(111). Виде реконструкции силицена: (а)  $4 \times 4$ , (б)  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ , (в)  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ , (г)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Первый ряд — СТМ-изображения высокого разрешения: (а) [132], (б) [121], (в) [116], (г) [133]. Второй ряд: предложенная атомная геометрия силицена на подложке [134].

127, 128, 130, 136] наблюдается на всей подложке Ag, причём она может быть получена путём отжига  $4 \times 4$  и  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ . Так, на рис. 17в ясно виден периодический рисунок более ярких областей, причём его увеличение демонстрирует структуру, состоящую из идеальных упорядоченных шестиугольных колец [137].

Фаза  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  [116, 118, 133, 138] (рис. 17г) довольно интересна с точки зрения атомной структуры и физических свойств. В элементарной ячейке только один атом кремния выходит из плоскости вверх, в то время как остальные находятся примерно на одной глубине. При этом до сих пор нет единого мнения по поводу того, является ли эта фаза характерной для монослоя кремния или она появляется лишь в случае синтеза многослойного силицена [119, 120, 132, 139, 140].

В ряде экспериментальных и теоретических работ была предпринята попытка построить фазовую диаграмму силицена, расположенного на серебряной подложке, зависящую от температуры подложки и степени осаждения кремния [119, 141, 142].

**4.1.2. Синтез германена.** Наиболее достоверной статьёй, в которой впервые было сообщено о синтезе германена, является работа Dávila и др. [143]. В данной работе германий был нанесён на подложку Au(111), в результате чего сформировалась структура с реконструкцией  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  на сверхъячейке золота  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ . В дальнейшем [144] теоретически было показано, что между слоем германена и золотом имеется сильное взаимодействие с изменением гибридизации слоя. Отметим, что на сверхъячейке Au(111) того же размера был также получен германен с реконструкцией  $1 \times 1$  [145].

Германен был успешно синтезирован на Al(111) [146, 147] с реконструкцией  $2 \times 2$  на сверхъячейке подложки  $3 \times 3$ . Данные СТМ, фотоэлектронной дифракции и расчётов из первых принципов показали [146], что лист германена представляет собой регулярную гофрированную структуру. В работе [147] было доказано, что взаимодействие между слоем германена и подложкой носит электростатический характер, при котором происходит перенос заряда от атомов Al к атомам Ge. Также германен был успешно получен на Cu(111) [148].

В работах [149, 150] на подложку Ge(110) была осаждена платина, а затем произведён отжиг до температуры около 1100 К. Электронно-микроскопические исследования показали, что при температурах, превышающих 1040 К, на поверхности Ge(110) образуются эвтектиче-

ские капли  $Pt_{0.22}Ge_{0.78}$ . При охлаждении эвтектическая фаза подвергается спинодальному разложению в чистую фазу Ge и  $Ge_2Pt$ . Избыток Ge отделяется от поверхности затвердевающих капель  $Ge_2Pt$  и образует гофрированную сотовую структуру, которая была интерпретирована как германен с дираковским характером электронной структуры.

Также электронную структуру двумерного германена удалось сохранить при его синтезе на h-AlN/Ag(111) [151],  $MoS_2$  [152] и графите [153].

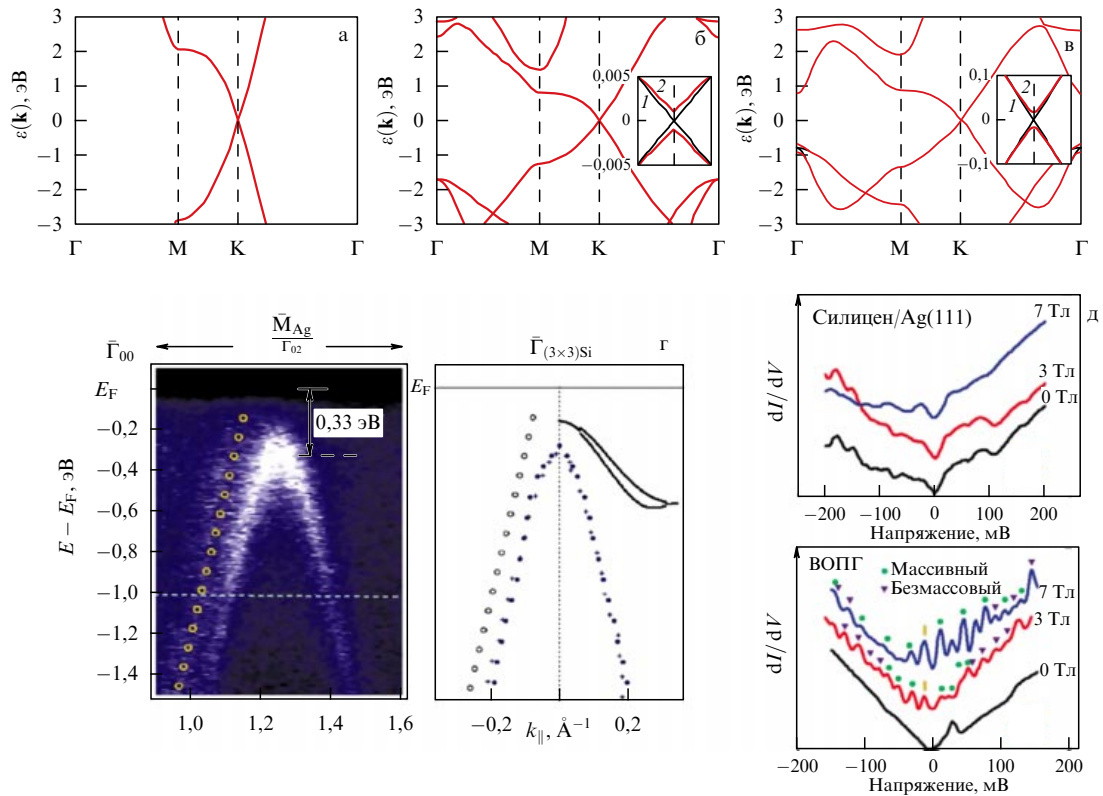
**4.1.3. Электронные свойства силицена и германена.** Расчёты на основе метода сильной связи и функционала электронной плотности предсказали, что квазичастицы в свободновисящем силицене и германене подчиняются линейному закону дисперсии вблизи дираковских точек K и K'. Это говорит о том, что квазичастицы в этих материалах подобны безмассовым релятивистским частицам с законом дисперсии  $E = \hbar v_F k$ , где  $v_F$  — фермиевская скорость [108]. Однако гофрирование структуры, большая атомная масса кремния и германия в силицене и германене соответственно увеличивают спин-орбитальное взаимодействие и приводят к появлению запрещённой зоны вблизи дираковской точки (рис. 18). Так, спин-орбитальная запрещённая зона в силицене ( $\sim 1,55$  мэВ) и германене ( $\sim 23,9$  мэВ) [154] больше, чем в графене ( $\sim 0,001$  мэВ) [155] (рис. 18а–в). Столь высокое значение запрещённой зоны в германене делает его идеальным кандидатом для наблюдения квантового спинового эффекта Холла при экспериментально доступных температурах.

Гофрированная структура силицена и германена обуславливает зависимость их электронных свойств от внешних условий, что может быть использовано для контролируемого изменения свойств. Например, было предсказано, что внешние электрические и магнитные поля, механическая деформация и температура могут создавать различные электронные состояния в силицене, включая полуметаллическую, полупроводниковую, сверхпроводящую и диэлектрическую фазы, а также около 16 фаз топологического изолятора [158].

Первое экспериментальное сообщение о возможном существовании конуса Дирака в силицене было сделано в работе [117], где методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФСУР) изучалась фаза  $4 \times 4$  на поверхности Ag(111). Затем электронные свойства силицена на Ag(111) были исследованы в работе [157] методами ФСУР, дифракции низкоэнергетических электронов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, и получены аналогичные результаты. На рисунке 18г видно, что в спектре ФСУР наблюдаются зоны силицена, имеющие линейную дисперсию, пересекающиеся на  $\sim 0,3$  эВ ниже уровня Ферми. Для эпитаксиального силицена  $v_F$  может быть определена из рис. 18г и имеет значение  $v_F = 1,3 \times 10^6$  м с<sup>-1</sup>, что сопоставимо с аналогичным значением для графена [159, 160].

Представленные экспериментальные данные вызвали активное обсуждение, поскольку линейная часть зоны превышает 3 эВ (больше, чем в случае графена), а возможное взаимодействие силицена с подложкой может определять наличие небольшой запрещённой зоны на уровне Ферми [161].

Понять природу квазичастиц в силицене на Ag(111) можно из их поведения в магнитном поле, направленном



**Рис. 18.** (В цвете онлайн.) Электронная зонная структура (а) графена, (б) силицена и (в) германена. На вкладках в (б) и (в) приведено сравнение поведения дисперсии электронов в области энергии Ферми без учёта (чёрный цвет, 1) и с учётом (красный цвет, 2) спин-орбитального взаимодействия [156]. (г) электронная структура силицена на Ag(111), измеренная методом ФСУР [157], (д) данные сканирующей туннельной спектроскопии для силицена на Ag(111) и ВОПГ для различных значений величины магнитного поля [163]. Треугольниками и кругами отмечены пики, природа которых обусловлена уровнями Ландау безмассовых и массивных дираковских фермионов соответственно.

перпендикулярно образцу. Действительно, в этом случае в туннельных спектрах можно наблюдать ярко выраженные пики уровней Ландау. Такие пики экспериментально наблюдаются в графене и в ВОПГ (высокоориентированном пиролитическом графите) [162], однако отсутствуют в силиcene [163] (рис. 18д). Это означает, что в силиcene на поверхности Ag(111) отсутствуют двумерные дираковские фермионы.

Позднее было показано [164], что взаимодействие силицена с подложкой серебра приводит к появлению зон на уровне Ферми и трансформации силицена в металл, а экспериментально наблюдаемая линейная дисперсия связана с гибридными электронными состояниями, локализованными на границе раздела [165].

В случае германена имеется ряд экспериментальных данных, позволяющих предположить наличие в нём конуса Дирака. Так, в работе [150] было показано, что плотность электронных состояний слоя германена на платине имеет V-образную форму, что является одним из признаков безмассовых релятивистских частиц. В 2016 г. Zhang и др. [152], используя сканирующую туннельную спектроскопию, обнаружили V-образную зависимость первой производной туннельного тока по напряжению в германене на MoS<sub>2</sub>. Тем не менее в обоих случаях плотность состояний является ненулевой в точке Дирака, что может быть связано с влиянием подложки на электронную структуру германена. Так, дираковская электронная структура многослойного германена, синтезированного на металле, наблюдается лишь в слоях, не взаимодействующих с ним. Например, V-образная плот-

ность состояний была измерена для случая германена на Au(111) [166] или Cu(111) [148].

Как отмечалось ранее, свойства силицена и германена могут быть модифицированы при внешнем воздействии. Предсказано, например, что вертикальное электрическое поле способно открыть запрещённую зону в монослое силицена и германена, превратив их из полуметалла в полупроводник. Размеры запрещённых зон как в силиcene, так и в германене линейно увеличиваются с возрастанием величины напряжённости электрического поля [167]. Кроме того, при приложении вертикального электрического поля в силиcene могут появиться два конуса Дирака, содержащих запрещённые зоны с почти 100%-ной спиновой поляризацией, расположенные по углам зоны Бриллюэна. Такая уникальная особенность электронной структуры даёт возможность использовать силицен в качестве основы для спиновой фильтра, позволяющего переключать спиновую поляризацию выходного тока за счёт приложения электрического поля [168].

Вызывает интерес ряд теоретических работ, посвящённых исследованию зависимости электронных свойств силицена и от механического напряжения. Так, расчёты показали, что его полуметаллическая структура (и соответственно скорость Ферми) практически не меняется вплоть до растяжения в 7 % [169], а при большей деформации силицен трансформируется из полуметалла в обычный металл. В другой работе Wang и др. [170] предсказали эффект самодопирования в силиcene и германене, вызванный их деформацией и осуществляемый без введения примесей или открытия запрещённой зоны.



Сжатие смещает точку Дирака силицена и германена ниже уровня Ферми, в результате чего происходит  $n$ -допирование системы, тогда как деформация растяжения смещает точку Дирака выше уровня Ферми, что приводит к  $p$ -допированию. В случае, если направление деформации сжатия перпендикулярно плоскости германена [171], гофрированный бислой переходит из состояния обычного металла в состояние топологического изолятора, структура которого представляет собой плоскую гексагональную бислойную решётку. Более того, предсказано, что такая новая фаза германена является химически инертной.

Теплопроводность структур также существенно зависит от деформации. Хие и др. [172] теоретически показали, что теплопроводность силицена аномально увеличивается при растягивающей деформации из-за резкого увеличения времени жизни акустических фононов, вызванного исчезновением гофрирования. Kuang и др. [173] сообщили, что подобный эффект также наблюдается и в германене, где растяжение способствует увеличению влияния размерного эффекта на теплопроводность материала.

**4.1.4. Возможные приложения.** В связи с перспективными электронными свойствами основным применением силицена и германена является электроника. Первый полевой транзистор на основе силицена, работающий при комнатной температуре, был изготовлен Тао и др. [174] в 2015 г. Из-за влияния акустических фононов и рассеяния на границах зёрен измеренная подвижность носителей заряда при комнатной температуре составила всего  $\sim 100 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Однако разработанный подход к изготовлению устройства решал основную проблему сохранения силицена во время переноса, что позволило применить его к другим 2D плёнкам, чувствительным к окружающей среде, таким как, например, германен. Так, Madhushankar и др. [175] удалось сконструировать полевой транзистор с использованием германана (гидрированный германен). Авторы работы сообщили, что изготовленный транзистор имеет отношение токов во включённом и выключенном состояниях, равное  $\sim 10^4$ , и подвижность носителей заряда около  $70 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при комнатной температуре.

Силицен также перспективен при использовании в качестве основы для аккумуляторов. Так, монослой силицена обладает высокой теоретической ёмкостью  $954 \text{ мА ч г}^{-1}$  и малым диффузионным барьером  $0,23 \text{ эВ}$ , что позволяет говорить о возможности его применения в качестве анода для литий-ионных батарей [176].

В работе [177] теоретически исследовалось применение силицена в качестве сенсора для таких молекул, как  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}$ . Показано, что силицен обладает высокой чувствительностью к  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , но не к  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}$ . Однако последние могут быть детектированы, если легировать чистый силицен атомами В или N, тем самым увеличив энергию связывания и перенос электронов. Hussain и др. [178] сообщили, что введение вакансионных дефектов может повысить чувствительность силицена к токсичным газам, таким как  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Наличие дефектов также приводит к значительному переносу заряда от силицена к молекулам газа и, таким образом, влияет на величину энергии связи. Схожие теоретические исследования были проведены и для германена [179], где также наблюдалась избирательная чувствительность материала к газам ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_2$ ).

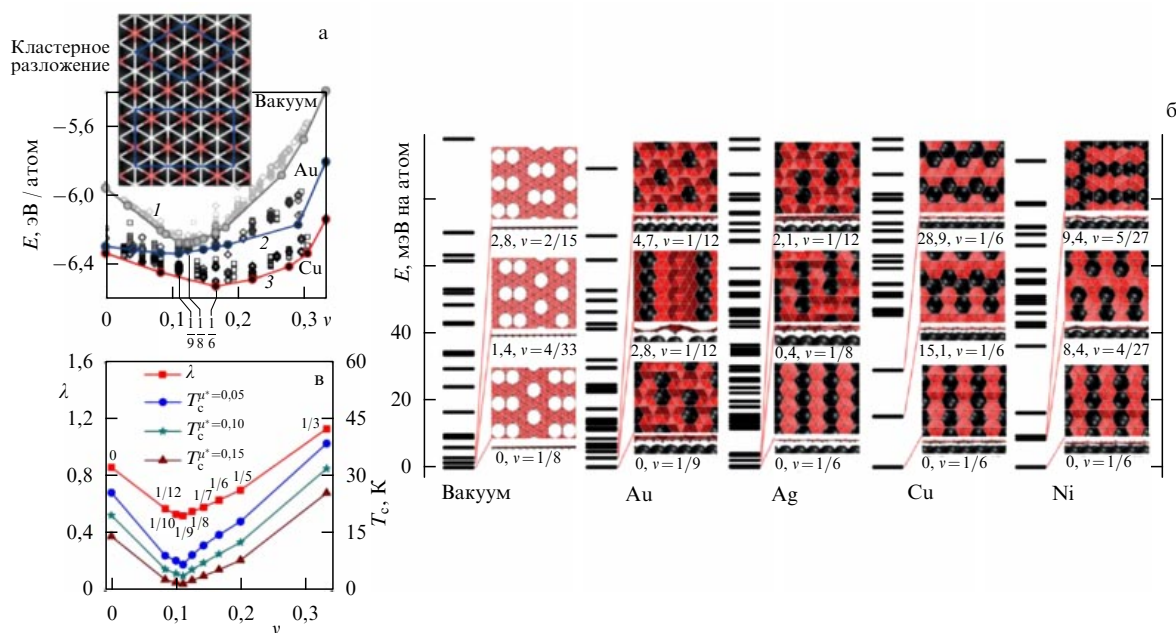
## 4.2. Борофен

Уникальная электронная структура атома бора позволяет формировать самые разные связи в кристаллических фазах, начиная от сильно ковалентных двухцентровых связей до металлоподобных многоцентровых связей. Последние ответственны за связывание в многогранниках, доминирующих в кристаллическом боре, например, икосаэдрах  $\text{B}_{12}$ . Гибкость в формировании связей с различной координацией стимулировала рост исследовательского интереса к борным наноструктурам, включающим в себя нульмерные (0D) кластеры (фуллерены [180, 181], баррелены [182]), 1D нанотрубки [183] и 2D однослойные листы [184].

Как теоретические, так и экспериментальные исследования показали, что небольшие кластеры бора,  $\text{B}_n$ , имеют тенденцию принимать плоскую форму в своём основном состоянии. Электронные структуры кластеров сходны с таковыми у ароматических или антиароматических молекул. При увеличении размера кластеров замкнутые конформеры начинают конкурировать по энергии с плоскими и становятся всё более выгодными, когда размер превышает критическое значение ( $n \sim 28$  в нейтральном зарядовом состоянии). Одним из ярких примеров замкнутых борных структур является экспериментально описанный фуллереноподобный кластер  $\text{B}_{40}$ , который, согласно глобальному поиску минимума энергии, оказывается основным состоянием среди прочих 40-атомных конформаций [181]. Данный фуллереноподобный кластер был изучен во многом благодаря возникшему интересу к борным нульмерным наноструктурам из-за предсказания борного фуллерена  $\text{B}_{80}$  [180], изоэлектронного по отношению к фуллерену  $\text{C}_{60}$ .

Проводя дальнейшую аналогию между углеродом и бором, можно представить структуру  $\text{B}_{80}$  в виде свёрнутого двумерного  $\alpha$ -листа бора, или борофена. Двумерные слои бора состоят из треугольной сетки, перемежаемой вакансиями или полыми шестиугольниками (ПШ,  $\bigcirc$ ), и формально могут быть рассмотрены как сплав  $\text{B}_{1-v}\bigcirc_v$ , в котором концентрация вакансий равна  $v = m/N$ , где  $m$  — их число в сверхъёмке из  $N$  узлов решётки. Различные расположения и концентрации ПШ приводят к полиморфным модификациям, имеющим близкую энергию [185], поиск которой представляет собой сложную комбинаторную задачу. Результаты поиска минимума энергии показывают, что стабильность борофена тесно связана с концентрацией ПШ, влиянием подложки и химической модификацией. Концентрация ПШ определяется как соотношение между числом отсутствующих атомов бора в ПШ и числом атомов в исходном треугольном листе.

Как показано на рис. 19а [186],  $E_f$  — энергия образования слоя борофена в свободном состоянии — представляет собой немонотонную кривую, имеющую минимум при  $v = 1/9$ , вид которой хорошо согласуется с другими результатами [187]. Интересно отметить, что энергия образования при двух немногим более высоких концентрациях вакансий,  $v = 1/8$  и  $2/15$ , очень близка к энергии при  $v = 1/9$ . Найдено значительное количество аллотропов бора, энергия образования которых находится в пределах нескольких мэВ на атом от линии основного состояния. Данный полиморфизм двумерного бора существенно отличается от других двумерных материалов, таких как графен,  $h\text{-BN}$ , силицен или германен (описаны выше), имеющих сотовую структуру.



**Рис. 19.** (В цвете онлайн.) (а) Зависимость энергии всех неэквивалентных листов борофена ( $B_{1-v}\square_v$ ) от концентрации вакансионных полых шестиугольников ( $v$ ) в вакууме, а также на подложке Au и Cu [186]. (б) Энергетический спектр различных модификаций борофена в свободном состоянии, а также на поверхностях Au, Ag, Cu и Ni. На вставках в каждом столбце приведены три наиболее стабильные структуры, а также отмечена их энергия относительно основного состояния (мэВ на атом) и значение  $v$  [186]. (в) Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние (для разных значений кулоновского псевдопотенциала,  $\mu^*$ ) и константы электрон-фононного взаимодействия,  $\lambda$ , от концентрации полых шестиугольников (вакансий) в слое в свободном состоянии [188].

В борофене атомы в центре шестиугольников служат "донорами", в то время как ПШ действуют как "акцепторы" [189], взаимодействие которых компенсирует электронный дефицит бора [190]. Если три валентных электрона каждого "донорного" бора будут полностью обобществлены с гексагональной основой (окрашены в белый цвет, см. вставку на рис. 19а), то она будет изоэлектронна по отношению к графену. Этот простой механизм объясняет, почему слой с  $v = 1/9$  является одной из самых выгодных структур (рис. 19а, серая кривая 1). С учётом некоторых вторичных факторов, таких как взаимодействие вакансии–вакансия (например, такое взаимодействие усиливается в двойных вакансиях), основным состоянием может являться полиморфная модификация с немного более высоким значением  $v \approx 1/8$ . Слои бора с  $v < 1/9$  являются электронно-избыточными и демонстрируют изгиб из плоскости из-за смещения плоскостных и внеплоскостных орбиталей, тогда как эти же листы с  $v > 1/9$  являются абсолютно плоскими [185]. Слой бора с высоким  $v$  обладает дефицитом электронов и имеет тенденцию оттягивать электроны из подложки, чтобы стабилизировать свою структуру. Экстремальным примером является графеноподобный борофен ( $v = 1/3$ ), нестабильный в вакууме, но имеющий минимум энергии на некоторых подложках из-за переноса электронов из металлических слоёв (что и было получено в эксперименте, см. раздел 4.2.1).

Определяющая роль подложки для структуры борофена обусловлена тем, что в отличие от, например, графена или h-BN, 2D бор имеет намного большую энергию, чем его кристаллическая форма. Для организации бора в двумерные структуры в нескольких теоретических исследованиях [186, 191] было предложено использовать металлические подложки Ag и Cu для снятия вырожде-

ния полиморфной энергии и кинетического направления роста листов бора. Действительно, основные состояния борофена в свободном состоянии и на подложках отличаются (рис. 19а). На поверхности Ag(111) наиболее устойчивой является фаза борофена с  $v = 1/6$ . Вторая и третья стабильные структуры появляются при  $v = 1/8$  и  $v = 1/12$  (рис. 19б). Соответствующая разность энергий относительно основного состояния ( $v = 1/6$ ) второй и третьей стабильных структур составляет всего 0,4 и 2,1 мэВ на атом [186] соответственно, что указывает на сохранение полиморфизма борофена на поверхности Ag(111). Подобная ситуация имеет место и для случая поверхности Au(111) (рис. 19а, синяя кривая 2). В случае синтеза на Ni(111) энергетически выгодными также являются полиморфные модификации с различными значениями  $v$ , но энергия между основным и следующими состояниями увеличивается. Однако на поверхности Cu(111) наименьшую энергию образования имеют слои с  $v = 1/6$  (рис. 19а, красная кривая 3), при этом разница энергий между основным состоянием и следующими за ним составляет 15,1 и 28,9 мэВ на атом, что значительно больше, чем на поверхности Ag(111) (рис. 19б). Данное наблюдение свидетельствует о фактическом снятии вырождения по энергии для различных значений  $v$  в случае синтеза борофена на поверхности Cu(111) и снижении структурного полиморфизма.

**4.2.1. Синтез борофена.** Описанные теоретические прогнозы были впоследствии подтверждены в ряде экспериментов, при этом полученные структуры действительно демонстрировали полиморфизм. Так, было сообщено о синтезе на различных металлических подложках в условиях сверхвысокого вакуума следующих фаз:  $v = 0$  (Ag [192]),  $v = 1/12$  (Au [193]),  $v = 1/6$ ,  $v = 1/5$  (Ag [184, 194, 195]) и графеноподобной фазы борофена ( $v = 1/3$ ) на Al [196].

При синтезе борофена с  $\nu = 0$  на Ag [192] СТМ-анализ показал гофрирование структуры с амплитудой  $\sim 0,8 \text{ \AA}$ , что соответствует теоретическим предсказаниям для слоёв бора с  $\nu < 1/9$  [185]. С другой стороны, в работе [197] было доказано, что для подложки Ag(111) энергетически выгодной фазой является структура с  $\nu = 1/6$  (на 42 мэВ на атом ниже по энергии), а не  $\nu = 0$ . Позже в обзоре [198] было ещё раз выдвинуто предположение о том, что в эксперименте [192] могла быть синтезирована именно полиморфная модификация с  $\nu = 1/6$ . Так, авторами было показано, что слой с  $\nu = 1/6$  имеет высокую гибкость и способен повторять периодическую гофрировку реконструированной поверхности Ag(111). Такой гофрированный слой с  $\nu = 1/6$  может хорошо объяснить экспериментально наблюдаемую гофрированную фазу [192] с точки зрения топографии, длины волны, муарового рисунка и распределения ПШ. Смоделированное СТМ-изображение [198] также хорошо совпадает с экспериментальным [192].

Две фазы борофена с  $\nu = 1/6$  и  $\nu = 1/5$  были синтезированы на подложке Ag(111) [184, 194, 195]. Эти две полиморфные модификации являются плоскими без вертикальных волн с различно расположенными рядом ПШ.

Работа [196] подтвердила теоретическое предположение [186] о том, что графеноподобный борофен ( $\nu = 1/3$ ) может быть синтезирован на подложке, обеспечивающей сильный перенос заряда. Действительно, перераспределение заряда от подложки Al(111) к графеноподобному борофену составляет почти один электрон, в то время как используемая в других работах подложка серебра приводит к незначительному переносу электронов.

Несмотря на то что в эксперименте [184] была показана относительная устойчивость борофена к окислению (деградация структуры происходит в основном на реактивных краях островков бора), длительное воздействие окружающей среды [192] оказывает влияние на структуру. Это соответствует предыдущему прогнозу, согласно которому слои бора на металлах достаточно реакционноспособны и могут служить катализатором реакции выделения водорода [186]. Однако это не говорит о меньшей структурной устойчивости борофена по сравнению с другими 2D плёнками. Недавно было экспериментально получено, что поверхность некоторых дихалькогенидов переходных металлов, ранее считавшихся инертными, также подвержена окислению [199].

**4.2.2. Механические свойства борофена.** Комбинация ковалентных и металлоподобных многоцентровых связей борофена приводит к его уникальным механическим свойствам [198]. Двумерный модуль упругости фазы борофена демонстрирует высокую анизотропию, а его величина для некоторых модификаций является рекордной. Так, модуль упругости гексагональной полиморфной модификации с  $\nu = 0$  вдоль направления "кресла" может достигать  $398 \text{ Н м}^{-1}$  [192], что больше, чем у графена ( $345 \text{ Н м}^{-1}$  [92]) и любого другого материала, причём данный результат был получен ещё в 2006 г. [200]. Однако авторы работы [200] выразили значение в стандартных единицах, характеризующих модуль упругости трёхмерного материала, умножив 2D значение на условно выбранную толщину двумерной плёнки борофена. Полученная величина  $0,87 \text{ ТПа}$  оказалась меньше, чем модуль упругости графена  $1,06 \text{ ТПа}$  (это значение может быть корректно переведено из 2D в 3D, поскольку

толщина плёнки графена физически обоснована и соответствует расстоянию между отдельными атомными слоями в графите). При этом, если перевести найденное авторами [200] значение в  $\text{Н м}^{-1}$ , то получится  $367 \text{ Н м}^{-1}$ , что близко к данным работы [192]. Таким образом, некорректная интерпретация не позволила своевременно предсказать рекордную жёсткость борофена, что, возможно, отсрочило его дальнейший синтез и подробные исследования. Отметим, что полиморфная модификация с  $\nu = 0$  из-за своей гофрированной структуры имеет также отрицательный коэффициент Пуассона ( $-0,04$  в направлении "кресло" и  $-0,02$  в направлении "зигзаг"). Кроме полиморфной модификации с  $\nu = 0$ , модули упругости, превосходящие значение для графена, имеют борофены с  $\nu = 1/9$  ( $618,93 \text{ Н м}^{-1}$ ) и  $\nu = 1/7$  ( $545,62 \text{ Н м}^{-1}$ ) [201].

Структуры на основе борофена обычно достаточно гибкие. Изгибная жёсткость слоя для  $\nu = 1/6$  равна всего  $0,39 \text{ эВ}$  вдоль рядов ПШ, что составляет одну четверть от соответствующего значения для графена, и увеличивается до  $0,56 \text{ эВ}$  по рядам ПШ, демонстрируя большую анизотропию, чем модули упругости в плоскости [202]. Во всех других слоях бора с ПШ, хотя и обладающих более высокой жёсткостью при изгибе, эти значения по-прежнему существенно ниже, чем у графена. Превосходная механическая жёсткость в плоскости и необычная гибкость вне плоскости открывают возможность использования двумерных слоёв бора в качестве армирующих элементов в современных композитах. С другой стороны, слой с  $\nu = 0$  имеет исключительно большую жёсткость при изгибе вдоль одного из направлений ( $4,9 \text{ эВ}$ ) из-за гофрированной структуры.

Интересна идеальная прочность (теоретический верхний предел) борофена. Было показано, что слой с  $\nu = 1/6$  имеет идеальную прочность  $14\text{--}15 \text{ Н м}^{-1}$ , близкую к соответствующему значению для  $\text{MoS}_2$  [203] и существенно превышающую значения для фосфорена [204] и силицена [205]. При этом величина критического напряжения находится в диапазоне  $10\text{--}15 \%$  [202, 206], что намного ниже, чем у графена ( $\sim 25 \%$ ). При критической деформации двумерный бор структурно не разрушается, как в случае других двумерных материалов, а испытывает структурный фазовый переход. По мере того как растягивающая деформация увеличивается, атомы бора стремятся реорганизоваться таким образом, чтобы расширить площадь листа посредством увеличения концентрации ПШ и тем самым уменьшить натяжение. Структурный фазовый переход может дополнительно упрочнить материал до такой степени, что он будет выдерживать большие нагрузки, даже когда чрезвычайно растянут. Ключевая роль ПШ видна из того факта, что структура полиморфной модификации борофена без ПШ ( $\nu = 0$ ) является хрупкой с предельной деформацией в  $8 \%$  (для случая растяжения вдоль "гребней") [202].

**4.2.3. Электронные свойства борофена.** Было предсказано, что все полиморфные модификации борофена должны проявлять металлические свойства [185, 187]. Эксперимент [207] с использованием ФСУР подтвердил прогноз для случая полиморфной модификации борофена с  $\nu = 1/6$ , находящегося на Ag(111).

Небольшая масса атома бора предполагает наличие сильного электрон-фононного взаимодействия, которое, наряду с присущей борофену металличностью, может



привести к сверхпроводимости. Сверхпроводящие свойства борофена были описаны в ряде исследований [188, 208–214]. В частности, было показано [188], что температура сверхпроводящего перехода меняется нелинейно, и её зависимость от величины  $\nu$  имеет тот же вид, что и зависимость энергии образования полиморфных модификаций борофена (см. рис. 19а, в), и может достигать 40 К для случая графеноподобного борофена (минимальная критическая температура  $T_c = 4$  К находится в точке  $\nu = 1/9$ ). Это поведение связано с тем, что такую же зависимость имеют электронная плотность состояний на уровне Ферми и константа электрон-фононного взаимодействия ( $\lambda$ ) в связи с изменяющимся вкладом  $\sigma$ -орбиталей в поверхность Ферми.

Стоит отметить, что также была обнаружена и существенная зависимость  $T_c$  от механической деформации и степени легирования [214]. В частности, было показано, что деформация сжатия и электронное легирование снижают  $T_c$  для полиморфной модификации борофена с  $\nu = 0$ . Более того, для случая полиморфной модификации с  $\nu = 1/6$  было теоретически получено [213], что электронное легирование величиной  $0,1e$  на атом бора снижает  $T_c$  с 14 до 0,09 К. Это объясняет сложность экспериментального обнаружения сверхпроводимости в борофене, поскольку он обычно синтезируется на металлических подложках, допирующей системе. Так, борофен, синтезированный на Ag, Al, Cu или Ni, под действием электронного допирования обладает меньшей температурой перехода в сверхпроводящее состояние, в то время как при синтезе на Au он будет допирован дырками и соответственно характеризоваться большим значением  $T_c$  [198].

**4.2.4. Возможные применения.** Небольшая масса и превосходные механические характеристики двумерного бора могут быть полезны в современных композитах. С одной стороны, двумерный бор может выдержать большую нагрузку, сравнимую с таковой для графена. С другой стороны, реакционная способность двумерного бора способствует ковалентному связыванию с окружающей матрицей, что обеспечивает эффективную передачу нагрузки.

Как самый лёгкий 2D материал, борофен весьма перспективен для водородной энергетики и способен, согласно теоретическим оценкам [215], обеспечить сверхвысокую ёмкость хранения водорода. При этом, хотя борная система химически более активна, чем графен, она демонстрирует недостаточную энергию связи с водородом ( $\sim 0,05$  эВ) для его хранения при комнатной температуре [215]. Данную проблему можно было бы решить путём декорирования борной структуры атомами металлов. Действительно, ранее было установлено, что молекулярный водород при соединении с атомами металлов образует связи промежуточного типа, так называемые взаимодействия Кубо (Kubas) и анти-Кубо. Взаимодействие Кубо [216] связано с взаимным обменом электронами между молекулами  $H_2$  и незаполненными d-орбиталями атомов переходных металлов, а также между электронами на атомах переходных металлов и антисвязывающими орбиталями  $H_2$ . Взаимодействие, названное в противовес первому анти-Кубо [217], связано с поляризацией молекулы водорода атомом металла, что приводит к её присоединению к металлу в квазимолекулярной форме [218]. Именно взаимодействия промежуточного типа

кажутся наиболее перспективными для адсорбции водорода, поскольку их энергия связывания составляет  $\sim 10^{-1}$  эВ [219].

Действительно, борная наноструктура с адсорбированными на ней атомами металла демонстрирует приемлемую энергию адсорбции молекулярного водорода на атом металла. Так, было обнаружено, что дисперсия атомов щелочных металлов (Li, Na и K) на борном листе заметно увеличивает энергию связывания водорода и ёмкость накопления. Двумерный бор при этом обеспечивает присоединение атомов металлов с поддержанием большого расстояния между ними, что позволяет избежать их кластеризации [215]. Например, при декорировании борофена атомами Li адсорбционная энергия молекулы  $H_2$  достигает 0,35 эВ, а на каждом атоме Li может быть адсорбировано до трёх молекул водорода, что эквивалентно ёмкости хранения водорода 10,8 мас. % [215].

Теоретически предсказано, что борофен с  $\nu = 1/9$ , декорированный атомами Ca и Sc, является отличным адсорбентом для захвата из окружающей среды молекул  $CO_2$ , при этом энергия адсорбции достигает 3,0 эВ [220, 221]. Для отрицательно заряженного борофена с  $\nu = 1/6$  сорбционная ёмкость  $CO_2$  составляет до  $6,73 \times 10^{14}$  см $^{-2}$ , причём данный процесс является обратимым. Так, процесс адсорбирования/десорбирования  $CO_2$  можно контролировать путём изменения допирования борофена.

Другие теоретические работы также показали, что листы бора являются перспективным материалом с привлекательными электрохимическими свойствами как для Li-ионных, так и для Na-ионных батарей [222–226]. Было получено, что фаза борофена с  $\nu = 0$  существенно взаимодействует с кластерами состава  $Li_xS_y$ , что приводит к их разложению и необратимой потере серы во время процессов зарядки и разрядки [225]. С другой стороны, взаимодействие между Li-S и борофеном с  $\nu = 1/5$  [225] и  $1/6$  [226] намного меньше, чем в случае полиморфной модификации с  $\nu = 0$ , но больше, чем между Li-S и графеном. Это указывает на то, что отмеченные фазы борофена являются подходящей основой для литий-серных батарей [227].

Стоит добавить, что при присоединении атомов металлов борофен может претерпевать структурный фазовый переход из-за допирования электронами от адсорбатов, что, таким образом, требует дальнейших подробных структурных исследований [198].

Борофен является самым лёгким катализатором реакции выделения водорода с почти нулевой свободной энергией адсорбции водорода, металлической проводимостью и большим количеством активных центров на поверхности [228, 229]. Для фазы борофена с  $\nu = 0$  вследствие высокой поверхностной активности взаимодействие между атомом H и борофеном слишком сильное. Для фазы с  $\nu = 1/5$  активным центром являются 5-координированные атомы бора; это приводит к тому, что свободная энергия адсорбции водорода составляет всего 0,02 эВ, — даже ближе к нулю, чем на Pt ( $-0,09$  эВ) [227]. Для фазы с  $\nu = 1/6$  лучшим активным центром являются 4-координированные атомы бора, а соответствующее значение свободной энергии адсорбции водорода составляет всего 0,1 эВ. Небольшая свободная энергия адсорбции водорода была также обнаружена в полиморфной модификации с  $\nu = 1/9$  и  $1/8$ . Высокая каталитическая активность борофена сохраняется и на подложке серебра [230].

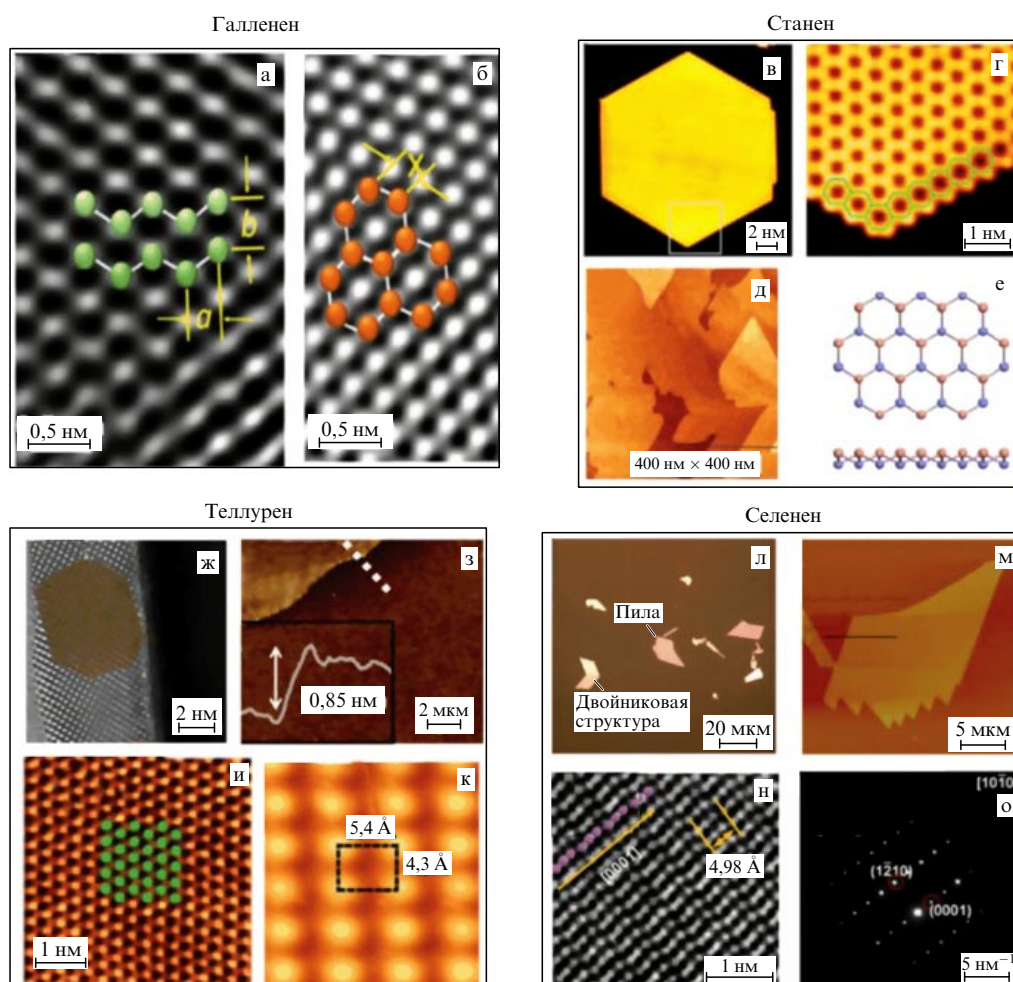
### 4.3. Двумерные плёнки других элементов XIII–XVI групп

Кроме описанных выше двумерных плёнок, экспериментально были получены и плёнки других составов из рассматриваемых элементов XIII–XVI групп, однако их подробные исследования ещё продолжаются. В данном разделе мы лишь кратко остановимся на известных к настоящему моменту свойствах некоторых материалов.

В работе Kochat и др. была представлена методика изолирования атомарно тонких плёнок на основе галлия (галленен, рис. 20а, б) методом эксфолиации из расплавленной капли объёмного кристалла на кремниевой подложке при комнатной температуре [231]. Расчёты электронной структуры галленена показали наличие частично заполненного конуса Дирака и нелинейной дисперсионной зоны вблизи уровня Ферми, что позволило сделать заключение о металлическом характере двумерного материала, как это было ранее показано для некоторых других двумерных кристаллов XIII группы (борофен, алюминен). Кроме того, в работе было отмечено, что за счёт сильного взаимодействия 2D Ga с полупроводнико-

вым  $\text{MoS}_2$  последний также может проявлять металлические свойства, а получаемая на основе этих материалов гетероструктура открывает новые перспективы в области плазмоники и наносенсоров.

2D Sn (станен, двумерный аналог кристалла олова, рис. 20в–е) стал объектом тщательного исследования как со стороны эксперимента, так и теории из-за предположения о возможностях его использования в качестве топологического изолятора при комнатной температуре, а также в качестве спинового фильтра в устройствах, работающих за счёт эффекта гигантского магнетосопротивления [237, 238]. Так, Zhu и др. [233] продемонстрировали возможность выращивания станена толщиной  $3,5 \text{ \AA}$  с искривлённой двумерной решёткой на подложке теллурида висмута методом молекулярно-лучевой эпитаксии, а также наличие запрещённой зоны внутри металлических состояний. В другой работе [232] была показана возможность стабилизации станена в идеально плоском состоянии на металлической поверхности  $\text{Cu}(111)$ , где также наблюдалось открытие топологической запрещённой зоны в  $0,3 \text{ эВ}$ .



**Рис. 20.** (а, б) ПЭМ-изображения слоёв галленена и их атомная структура [231]. (в) СТМ-изображение кластера станена гексагональной формы и (г) его увеличение для зоны, отмеченной белым квадратом [232]. (д) СТМ-изображение плёнки станена и соответствующая (е) атомная модель для случаев вида сверху и сбоку [233]. (ж) ПЭМ высокого разрешения 6 нм-плёнки теллурена на  $\text{MgO}(100)$ , (з) АСМ-изображение и высотный профиль (на вставке) фрагмента теллурена толщиной  $0,85 \text{ нм}$  и (и) СПЭМ-изображение одного из наблюдаемых полиморфов теллурена [234]. (к) СТМ-изображение плёнки теллурена на графене [235]. (л) Изображение оптической микроскопии и (м) соответствующий высотный АСМ-профиль пилообразного участка плёнки селенена; (н) СПЭМ-изображение селенена и (о) данные электронной дифракции на соответствующем участке [236].

Электронные свойства изучались и для станеновых нанолент. В частности, и в случае чистых лент, и при пассивации их краёв водородом наблюдаются полупроводниковые свойства. В то же время спин-орбитальное взаимодействие по-разному зависит от типа краёв ленты: в "зигзажных" нанолентах ширина запрещённой зоны увеличивается, а в "кресельных", напротив, уменьшается. Теоретические расчёты магнитных свойств нанолент выявили их ферромагнитное основное состояние с противоположным направлением спинов на краях [239].

Интересно отметить, что адсорбция атомов переходных металлов на поверхность станена в значительной степени влияет на электронные и магнитные свойства. Так, Xing и др. показали, что станен является полупроводником при адсорбции Fe, полуметаллом в случае Co и проявляет металлические свойства при адсорбции на поверхности V, Cr, Mn и Cu. При этом, в то время как магнитные моменты на атомах Ni, Cu, Zn сохраняются, 2D Sn становится немагнитным [240]. Wang и др. в [241] предсказали проявление квантового спинового эффекта Холла в станене под действием сжимающего или растягивающего напряжения.

Новые двумерные аллотропные формы были предсказаны для элементов XVI группы, Te (рис. 20ж–к) и Se (рис. 20л–о), включая их спиралевидную конфигурацию ковалентно связанных атомов, закрученных вдоль оси *c* [242]. В то же время Zhu и др. и Xian и др. независимо опубликовали теоретические работы по исследованию новых фаз 2D Te (теллурен) с различающимися оценками их стабильности [235, 243]. Так, Xian и др. [243] предположили, что наиболее стабильной низкоразмерной аллотропной формой Se и Te является 1D спиралевидная цепочка (структурная ячейка объёмного кристалла). Однако ими было показано, что такие двумерные соединения, как "прямоугольный теллурен" и "квадратный теллурен", обладают энергиями когезии соответственно на 0,06 эВ на атом и 0,13 эВ на атом больше, чем аналогичное значение для 1D спиралей. При этом такие "прямоугольные" решётки селенена и теллурана обладают гофрированной структурой (аналогично ранее изученным 2D плёнкам других моносоединений), которая может быть дополнительно стабилизирована, например, в условиях эпитаксиального роста на подложке Au. Zhu и др. в своей работе [235] предсказали три возможные 2D реконструкции поверхности теллурана для фиксированного набора толщин с числом атомов  $N = 3, 6, 9, 12$  и 15: стабильная гексагональная решётка  $\alpha$ -Te, метастабильная прямоугольная  $\beta$ -Te, а также метастабильная гексагональная  $\gamma$ -Te. Природа столь необычных ограничений по толщине плёнки (например,  $N = 3$ ) объяснялась мультивалентностью атомов Te, при которой центральные атомы демонстрировали металлический характер связывания ( $\sigma$ -связи), а два внешних атома связывались посредством донорно-акцепторного механизма.

## 5. Заключение

Данный обзор освещает лишь малую часть обширного класса двумерных наноматериалов, интенсивно изучаемых в настоящий момент. Тем не менее представленные и обобщённые результаты наглядно демонстрируют перспективу дальнейших исследований в этой области.

Так, особое внимание уделено описанию новых методов синтеза двумерных структур, таких как стабилизация

2D плёнок в матрице других двумерных материалов (например, рост плёнок на основе d-металлов в поре графена или формирование новой фазы в матрице MoSe<sub>2</sub>) или между слоями, как это было показано для двумерного лития. При этом обнаруживаемые выдающиеся механические, электронные, магнитные и оптические свойства исследуемых плёнок могут найти широкое применение в электронике, спинтронике, фотовольтаике, фотокатализе, газовой сенсорике и многих других областях фундаментальных и прикладных исследований.

Представленный обзор показывает, что область двумерных материалов по-прежнему находится в активной стадии становления. Имеющиеся экспериментальные данные бывают неполными, а теоретические работы не всегда способны однозначно объяснить природу наблюдаемых процессов и явлений. Авторы искренне надеются, что настоящим обзором поддержат интерес широкого круга читателей как к дальнейшему накоплению знаний о структуре и свойствах широкого класса уже известных двумерных плёнок атомарной толщины, так и к синтезу, предсказанию и изучению новых соединений.

**Благодарности.** Работа над обзором была поддержана Российским научным фондом (проект № 17-72-20223).

## Список литературы

- Novoselov K S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451 (2005)
- Novoselov K S et al. *Nature* **490** 192 (2012)
- Морозов С В, Новоселов К С, Гейм А К *УФН* **178** 776 (2008); Morozov S V, Novoselov K S, Geim A K *Phys. Usp.* **51** 744 (2008)
- Морозов С В *УФН* **182** 437 (2012); Morozov S V *Phys. Usp.* **55** 408 (2012)
- Ferrari A C et al. *Nanoscale* **7** 4598 (2015)
- Сорокин П Б, Чернозатонский Л А *УФН* **183** 113 (2013); Sorokin P B, Chernozatonskii L A *Phys. Usp.* **56** 105 (2013)
- Singh A K, Yakobson B I *Nano Lett.* **9** 1540 (2009)
- Ribas M A et al. *Nano Res.* **4** 143 (2011)
- Чернозатонский Л А и др. *Письма в ЖЭТФ* **85** 84 (2007); Chernozatonskii L A et al. *JETP Lett.* **85** 77 (2007)
- Chernozatonskii L A, Sorokin P B, Brüning J W *Appl. Phys. Lett.* **91** 183103 (2007)
- Chernozatonskii L A, Sorokin P B *J. Phys. Chem. C* **114** 3225 (2010)
- Nilsson L et al. *Carbon* **50** 2052 (2012)
- Чернозатонский Л А, Сорокин П Б, Артукх А А *Ученые хуи* **83** 251 (2014); Chernozatonskii L A, Sorokin P B, Artukh A A *Russ. Chem. Rev.* **83** 251 (2014)
- Glavin N R et al. *Adv. Mater.* **32** 1904302 (2020)
- Ferrari A, Stephens M "So many materials" *Phys. World* (Focus on Nanotechnology) (2018); Интервью Marric Stephens (*Physics World*) с Andrea Ferrari (директор Cambridge Graphene Centre), <https://physicsworld.com/a/so-many-materials/>
- Mounet N et al. *Nat. Nanotechnol.* **13** 246 (2018)
- Zhou J et al. *Sci. Data* **6** 86 (2019)
- Ling X et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 4523 (2015)
- Lew Yan Voon L C, Guzmán-Verri G G *MRS Bull.* **39** 366 (2014)
- Algara-Siller G et al. *Nature* **519** 443 (2015)
- Björkman T et al. *Sci. Rep.* **3** 3482 (2013)
- Bakharev P V et al. *Nat. Nanotechnol.* **15** 59 (2020)
- Puthirath Balan A et al. *Nat. Nanotechnol.* **13** 602 (2018)
- Naguib M et al. *Adv. Mater.* **26** 992 (2014)
- Zhao J et al. *Science* **343** 1228 (2014)
- Shao Y, Pang R, Shi X *J. Phys. Chem. C* **119** 22954 (2015)
- Larionov K V, Kvashnin D G, Sorokin P B *J. Phys. Chem. C* **122** 17389 (2018)
- Wang P, Wang H, Yang W *RSC Adv.* **4** 17008 (2014)
- Thomsen M R, Brun S J, Pedersen T G *Phys. Rev. B* **91** 125439 (2015)
- Kim K H et al. *Adv. Mater. Interfaces* **7** 1902104 (2020)
- Zhang T et al. *Nat. Phys.* **6** 104 (2010)



32. Hoang V V et al. *Comput. Mater. Sci.* **126** 446 (2017)
33. Chen S, Zeng X C *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 12100 (2017)
34. Yang W, Wang H *Procedia IUTAM* **10** 273 (2014)
35. Zhao X et al. *Adv. Mater.* **30** 1707281 (2018)
36. Sutter E et al. *Nano Lett.* **16** 4410 (2016)
37. Joseph T et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 6492 (2019)
38. Yang L-M, Frauenheim T, Ganz E *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 19695 (2015)
39. Yang L-M et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 26036 (2015)
40. Koskinen P, Korhonen T *Nanoscale* **7** 10140 (2015)
41. Antikainen S, Koskinen P *Comput. Mater. Sci.* **131** 120 (2017)
42. Wang X et al. *Nano Lett.* **19** 4560 (2019)
43. Nevalaita J, Koskinen P *Nanoscale* **11** 22019 (2019)
44. Bampoulis P et al. *J. Phys. Chem. C* **120** 27079 (2016)
45. Šljivančanin Ž, Belić M *Phys. Rev. Mater.* **1** 044003 (2017)
46. Kühne M et al. *Nature* **564** 234 (2018)
47. Larson D T et al. *Phys. Rev. B* **101** 075407 (2020)
48. Chepkasov I V et al. *Nano Energy* **75** 104927 (2020)
49. Liu X-C et al. *Sci. Adv.* **6** eaay4092 (2020)
50. Geim A K, Grigorieva I V *Nature* **499** 419 (2013)
51. Liu W Q et al. *Sci. Rep.* **5** 11911 (2015)
52. Zhou G *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 667 (2020)
53. Choi J I et al. *Adv. Funct. Mater.* **29** 1902274 (2019)
54. Biswas A et al. *Adv. Colloid Interface Sci.* **170** 2 (2012)
55. Чернозатонский Л А и др. *Письма в ЖЭТФ* **90** 144 (2009); Chernozatonskii L A et al. *JETP Lett.* **90** 134 (2009)
56. Kvashnin A G et al. *Nano Lett.* **14** 676 (2014)
57. Kvashnin A G, Sorokin P B *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 541 (2014)
58. Kvashnin A G et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 2659 (2016)
59. Claeysens F et al. *J. Mater. Chem.* **15** 139 (2005)
60. Freeman C L et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 066102 (2006)
61. Goniakowski J, Noguera C, Giordano L *Phys. Rev. Lett.* **98** 205701 (2007)
62. Sorokin P B et al. *Nano Lett.* **14** 7126 (2014)
63. Kvashnin A G, Sorokin P B, Tománek D J. *Phys. Chem. Lett.* **5** 4014 (2014)
64. Goniakowski J, Noguera C, Giordano L *Phys. Rev. Lett.* **93** 215702 (2004)
65. Hernandez Y et al. *Nat. Nanotechnol.* **3** 563 (2008)
66. Tikhomirova K A et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 3821 (2020)
67. Lin S S J. *Phys. Chem. C* **116** 3951 (2012)
68. Tsipas P et al. *Appl. Phys. Lett.* **103** 251605 (2013)
69. Tusche C, Meyerheim H L, Kirschner J *Phys. Rev. Lett.* **99** 026102 (2007)
70. Mansurov V et al. *J. Cryst. Growth* **428** 93 (2015)
71. Hong H-K et al. *Nano Lett.* **17** 120 (2017)
72. Quang H T et al. *ACS Nano* **9** 11408 (2015)
73. Lee J, Sorescu D C, Deng X J. *Phys. Chem. Lett.* **7** 1335 (2016)
74. Wang Z L J. *Phys. Condens. Matter* **16** R829 (2004)
75. Fan Z, Lu J G J. *Nanosci. Nanotechnol.* **5** 1561 (2005)
76. Sahoo T et al. *Mater. Res. Bull.* **75** 134 (2016)
77. Pan Q et al. *Catal. Lett.* **144** 648 (2014)
78. Deng X et al. *J. Phys. Chem. C* **117** 11211 (2013)
79. Shiotari A et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 27428 (2014)
80. Weirum G et al. *J. Phys. Chem. C* **114** 15432 (2010)
81. Martynova Y et al. *J. Catal.* **301** 227 (2013)
82. Topsakal M et al. *Phys. Rev. B* **80** 235119 (2009)
83. Guo H et al. *J. Phys. Chem. C* **116** 11336 (2012)
84. Li C et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 223102 (2007)
85. Tu Z C, Hu X *Phys. Rev. B* **74** 035434 (2006)
86. Tu Z C J. *Comput. Theor. Phys. Nanosci.* **7** 1182 (2010)
87. Blonsky M N et al. *ACS Nano* **9** 9885 (2015)
88. Peng Q et al. *Comput. Mater. Sci.* **68** 320 (2013)
89. Wei X et al. *Phys. Rev. B* **80** 205407 (2009)
90. Sai N, Mele E J *Phys. Rev. B* **68** 241405(R) (2003)
91. Kvashnin D G et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 5086 (2018)
92. Kudin K N, Scuseria G E, Yakobson B I *Phys. Rev. B* **64** 235406 (2001)
93. Hu W, Li Z, Yang J J. *Chem. Phys.* **138** 124706 (2013)
94. Yao Q et al. *RSC Adv.* **4** 17478 (2014)
95. Kvashnin A G, Sorokin P B, Chernozatonskii L A *Comput. Mater. Sci.* **142** 32 (2018)
96. Kano E et al. *Nanoscale* **9** 3980 (2017)
97. Yin K et al. *2D Mater.* **4** 011001 (2017)
98. Heinemann M, Eifert B, Heiliger C *Phys. Rev. B* **87** 115111 (2013)
99. Kvashnin D G et al. *J. Phys. Chem. C* **123** 17459 (2019)
100. Fan D et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 30297 (2020)
101. Zhang Z et al. *J. Am. Chem. Soc.* **134** 19326 (2012)
102. Xu B et al. *Nanoscale* **10** 215 (2018)
103. Fan D et al. *J. Mater. Chem. C* **5** 3561 (2017)
104. Ларионов К В и др. *Письма в ЖЭТФ* **108** 14 (2018); Larionov K V et al. *JETP Lett.* **108** 13 (2018)
105. Zhu C et al. *J. Mater. Chem. C* **7** 6406 (2019)
106. Larionov K V, Seifert G, Sorokin P B *Nanoscale* **12** 13407 (2020)
107. Takeda K, Shiraishi K *Phys. Rev. B* **50** 14916 (1994)
108. Cahangirov S et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804 (2009)
109. Jose D, Datta A *J. Phys. Chem. C* **116** 24639 (2012)
110. Meng L et al. *Nano Lett.* **13** 685 (2013)
111. Chiappe D et al. *Adv. Mater.* **26** 2096 (2014)
112. Aizawa T, Suehara S, Otani S *J. Phys. Chem. C* **118** 23049 (2014)
113. Stepniak-Dybala A, Krawiec M *J. Phys. Chem. C* **123** 17019 (2019)
114. Huang L et al. *Nano Lett.* **17** 1161 (2017)
115. De Crescenzi M et al. *ACS Nano* **10** 11163 (2016)
116. Feng B et al. *Nano Lett.* **12** 3507 (2012)
117. Vogt P et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501 (2012)
118. Chen L et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 085504 (2013)
119. Arafune R et al. *Surf. Sci.* **608** 297 (2013)
120. Salomon E et al. *J. Phys. Condens. Matter* **26** 185003 (2014)
121. Grazianetti C et al. *J. Phys. Condens. Matter* **27** 255005 (2015)
122. Jamgotchian H et al. *J. Phys. Condens. Matter* **27** 395002 (2015)
123. Hsu H-C et al. *Semicond. Sci. Technol.* **33** 075004 (2018)
124. De Padova P et al. *J. Phys. Condens. Matter* **24** 223001 (2012)
125. Enriquez H et al. *J. Phys. Condens. Matter* **24** 314211 (2012)
126. Sheng S et al. *Nano Lett.* **18** 2937 (2018)
127. Jamgotchian H et al. *J. Phys. Condens. Matter* **24** 172001 (2012)
128. Chiappe D et al. *Adv. Mater.* **24** 5088 (2012)
129. Vogt P et al. *Appl. Phys. Lett.* **104** 021602 (2014)
130. Sheverdyaeva P M et al. *ACS Nano* **11** 975 (2016)
131. Liu Z-L et al. *New J. Phys.* **16** 075006 (2014)
132. Resta A et al. *Sci. Rep.* **3** 2399 (2013)
133. De Padova P et al. *J. Phys. Chem. C* **121** 27182 (2017)
134. Grazianetti C, Molle A, in *GraphIT4: Selected Papers from the Workshop on Synthesis, Characterization and Technological Exploitation of Graphene and 2D Materials Beyond Graphene* (Eds V Morandi, L Ottaviano) (Cham: Springer Intern. Publ., 2017) p. 137
135. Lin C-L et al. *Appl. Phys. Exp.* **5** 045802 (2012)
136. Lalmi B et al. *Appl. Phys. Lett.* **97** 223109 (2010)
137. Wu K-H *Chinese Phys. B* **24** 086802 (2015)
138. Chen L et al. *Phys. Rev. Lett.* **109** 056804 (2012)
139. De Padova P et al. *Appl. Phys. Lett.* **102** 163106 (2013)
140. De Padova P et al. *J. Phys. Condens. Matter* **25** 382202 (2013)
141. Moras P et al. *J. Phys. Condens. Matter* **26** 185001 (2014)
142. Lee G-W, Chen H-D, Lin D-S *Appl. Surf. Sci.* **354** 187 (2015)
143. Dávila M E et al. *New J. Phys.* **16** 095002 (2014)
144. Li F et al. *J. Phys. D* **50** 115301 (2017)
145. Zhuang J et al. *ACS Nano* **11** 3553 (2017)
146. Derivaz M et al. *Nano Lett.* **15** 2510 (2015)
147. Stephan R et al. *J. Phys. Chem. C* **120** 1580 (2016)
148. Qin Z et al. *Adv. Mater.* **29** 1606046 (2017)
149. Bampoulis P et al. *J. Phys. Condens. Matter* **26** 442001 (2014)
150. Zhang L et al. *Appl. Phys. Lett.* **107** 111605 (2015)
151. d'Acapito F et al. *J. Phys. Condens. Matter* **28** 045002 (2016)
152. Zhang L et al. *Phys. Rev. Lett.* **116** 256804 (2016)
153. Persichetti L et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 3246 (2016)
154. Liu C-C, Feng W, Yao Y *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802 (2011)
155. Yao Y et al. *Phys. Rev. B* **75** 041401(R) (2007)
156. Matthes L, Pulci O, Bechstedt F *J. Phys. Condens. Matter* **25** 395305 (2013)
157. Avila J et al. *J. Phys. Condens. Matter* **25** 262001 (2013)
158. Ezawa M *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** 121003 (2015)
159. Knox K R et al. *Phys. Rev. B* **78** 201408(R) (2008)
160. Hwang C et al. *Sci. Rep.* **2** 590 (2012)
161. Zhao J et al. *Prog. Mater. Sci.* **83** 24 (2016)
162. Li G, Andrei E Y *Nat. Phys.* **3** 623 (2007)
163. Lin C-L et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 076801 (2013)

164. Johnson N W et al. *Adv. Funct. Mater.* **24** 5253 (2014)
165. Cahangirov S et al. *Phys. Rev. B* **88** 035432 (2013)
166. Dávila M E, Le Lay G *Sci. Rep.* **6** 20714 (2016)
167. Ni Z et al. *Nano Lett.* **12** 113 (2012)
168. Tsai W-F et al. *Nat. Commun.* **4** 1500 (2013)
169. Qin R et al. *AIP Adv.* **2** 022159 (2012)
170. Wang Y, Ding Y *Solid State Commun.* **155** 6 (2013)
171. Huang C et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 1919 (2016)
172. Xie H et al. *Phys. Rev. B* **93** 075404 (2016)
173. Kuang Y D et al. *Nanoscale* **8** 3760 (2016)
174. Tao L et al. *Nat. Nanotechnol.* **10** 227 (2015)
175. Madhushankar B N et al. *2D Mater.* **4** 021009 (2017)
176. Tritsarlis G A et al. *Nano Lett.* **13** 2258 (2013)
177. Prasongkit J et al. *J. Phys. Chem. C* **119** 16934 (2015)
178. Hussain T et al. *J. Phys. Chem. C* **120** 25256 (2016)
179. Gupta S K et al. *RSC Adv.* **6** 102264 (2016)
180. Gonzalez Szwacki N, Sadrzadeh A, Yakobson B I *Phys. Rev. Lett.* **98** 166804 (2007)
181. Zhai H-J et al. *Nat. Chem.* **6** 727 (2014)
182. Чернозатонский Л А, Сорокин П Б, Якобсон Б И *Письма в ЖЭТФ* **87** 575 (2008); Chernozatonskii L A, Sorokin P B, Yakobson B I *JETP Lett.* **87** (2008)
183. Singh A K, Sadrzadeh A, Yakobson B I *Nano Lett.* **8** 1314 (2008)
184. Feng B et al. *Nat. Chem.* **8** 563 (2016)
185. Penev E et al. *Nano Lett.* **12** 2441 (2012)
186. Zhang Z et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 13022 (2015)
187. Tang H, Ismail-Beigi S *Phys. Rev. Lett.* **99** 115501 (2007)
188. Zhao Y, Zeng S, Ni J *Appl. Phys. Lett.* **108** 242601 (2016)
189. Tang H, Ismail-Beigi S *Phys. Rev. B* **80** 134113 (2009)
190. Karmodak N, Jemmis E D *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 10093 (2017)
191. Liu Y, Penev E S, Yakobson B I *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 3156 (2013)
192. Mannix A J et al. *Science* **350** 1513 (2015)
193. Kiraly B et al. *ACS Nano* **13** 3816 (2019)
194. Liu X et al. *Nat. Commun.* **10** 1642 (2019)
195. Zhang Z et al. *Sci. Adv.* **5** eaax0246 (2019)
196. Li W et al. *Sci. Bull.* **63** 282 (2018)
197. Zhang Z et al. *Nano Lett.* **16** 6622 (2016)
198. Zhang Z, Penev E S, Yakobson B I *Chem. Soc. Rev.* **46** 6746 (2017)
199. Petö J et al. *Nat. Chem.* **10** 1246 (2018)
200. Kunstmann J, Quandt A *Phys. Rev. B* **74** 035413 (2006)
201. Tsafack T, Yakobson B I *Phys. Rev. B* **93** 165434 (2016)
202. Zhang Z et al. *Adv. Funct. Mater.* **27** 1605059 (2017)
203. Li T *Phys. Rev. B* **85** 235407 (2012)
204. Wei Q, Peng X *Appl. Phys. Lett.* **104** 251915 (2014)
205. Yang C et al. *Comput. Mater. Sci.* **95** 420 (2014)
206. Mortazavi B et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 27405 (2016)
207. Feng B et al. *Phys. Rev. B* **94** 041408 (2016)
208. Penev E S, Kutana A, Yakobson B I *Nano Lett.* **16** 2522 (2016)
209. Zhao Y, Zeng S, Ni J *Phys. Rev. B* **93** 014502 (2016)
210. Liao J-H et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 29237 (2017)
211. Gao M et al. *Phys. Rev. B* **95** 024505 (2017)
212. Li G et al. *J. Phys. Chem. C* **122** 16916 (2018)
213. Cheng C et al. *2D Mater.* **4** 025032 (2017)
214. Xiao R C et al. *Appl. Phys. Lett.* **109** 122604 (2016)
215. Er S, de Wijs G A, Brocks G J. *Phys. Chem. C* **113** 18962 (2009)
216. Kubas G J. *J. Organomet. Chem.* **635** 37 (2001)
217. Bhattacharya S, Bhattacharya A, Das G P J. *Phys. Chem. C* **116** 3840 (2011)
218. Niu J, Rao B K, Jena P *Phys. Rev. Lett.* **68** 2277 (1992)
219. Jena P J. *Phys. Chem. Lett.* **2** 206 (2011)
220. Tan X, Tahini H A, Smith S C *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 19825 (2017)
221. Tai T B, Nguyen M T *Chemistry Eur. J.* **19** 2942 (2013)
222. Zhang X et al. *Nanoscale* **8** 15340 (2016)
223. Jiang H R et al. *Nano Energy* **23** 97 (2016)
224. Mortazavi B et al. *J. Power Sources* **329** 456 (2016)
225. Jiang H R et al. *J. Mater. Chem. A* **6** 2107 (2018)
226. Zhang L et al. *J. Phys. Chem. C* **121** 15549 (2017)
227. Wang Z-Q et al. *Front. Phys.* **14** 33403 (2019)
228. Shi L et al. *Nanoscale* **9** 533 (2017)
229. Mir S H et al. *Appl. Phys. Lett.* **109** 053903 (2016)
230. Liu C et al. *J. Phys. Chem. C* **122** 19051 (2018)
231. Kochat V et al. *Sci. Adv.* **4** e1701373 (2018)
232. Deng J et al. *Nat. Mater.* **17** 1081 (2018)
233. Zhu F et al. *Nat. Mater.* **14** 1020 (2015)
234. Apte A et al. *2D Mater.* **6** 015013 (2018)
235. Zhu Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **119** (2017)
236. Qin J et al. *ACS Nano* **11** 10222 (2017)
237. Xu Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **111** 136804 (2013)
238. Rachel S, Ezawa M *Phys. Rev. B* **89** 195303 (2014)
239. Xiong W et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 6534 (2016)
240. Xing D-X et al. *Superlatt. Microstruct.* **103** 139 (2017)
241. Wang D et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 26979 (2015)
242. Lu J et al. *J. Mater. Chem.* **12** 2755 (2002)
243. Xian L et al. *2D Mater.* **4** 041003 (2017)

## Investigation of atomically thin films: state of the art

K.V. Larionov<sup>(1)</sup>, P.B. Sorokin<sup>(2)</sup>

National University of Science and Technology "MISIS",  
 Leninskii prosp. 4, 119049 Moscow, Russian Federation;  
 Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University),  
 Institutskii per. 9, 141701 Dolgoprudny, Moscow region, Russian Federation  
 E-mail: <sup>(1)</sup> konstantin.larionov@phystech.edu, <sup>(2)</sup> PBSorokin@isis.ru

The review is devoted to the current state of research in one of the topical areas of the physics and chemistry of two-dimensional materials — the study of atomically thin films. The structure and properties of atomically thin monoatomic films, such as 2D iron, gold, and lithium, as well as silicene, germanene, borophene, etc., are described in detail. Two-dimensional films of metallic compounds like iron, copper, and zinc oxides and iron, cobalt, and copper carbides are considered. The main approaches to the stabilization of monoatomic films inside pores or between layers of other 2D materials are presented, and the exfoliation mechanism of ionic-covalent films with a polar surface into weakly bounded monolayers is described.

**Keywords:** two-dimensional monoatomic films, graphene, iron (Fe), molybdenum (Mo), gold (Au), lithium (Li), silicene, germanene, borophene, two-dimensional films of metallic compounds, molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>), zinc oxide (ZnO), copper oxide (CuO), iron carbide (FeC), cobalt carbide (CoC)

PACS numbers: **61.46. – w**, **68.90. + g**, 81.05.ue

Bibliography — 243 references

Received 15 January 2020, revised 17 March 2020

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **191** (1) 30–51 (2021)

*Physics – Uspekhi* **64** (1) (2021)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.03.038745>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.03.038745>