



中国科大合作研究在低维硼领域取得新进展

来源: 科研部 发布时间: 2023-03-08 浏览次数: 43

中国科学技术大学化学与材料科学学院、合肥微尺度物质科学国家研究中心武晓君教授与中科院物理所、北京凝聚态物理国家研究中心陈岚研究员、吴克辉研究员等合作,在Cu(111)表面可控制备均一尺寸硼团簇、揭示硼团簇的精准结构与有序排列机制以及二维双层硼形成机理方面取得新进展。研究成果以“Selective binding and periodic arrangement of magic boron clusters on monolayer borophene”为题,于3月7日通过直接投稿方式(Direct Submission)发表在国际学术期刊美国科学院院刊《PNAS》2023年120期e2215131120页。

硼是碳的近邻,但相对缺少一个电子,从而具有复杂的化学成键,被认为是结构最丰富的低维单质材料之一,是材料化学、凝聚态物理等领域的前沿课题和研究热点。早期研究主要利用光电子能谱和理论计算研究硼团簇的基本行为,揭示了硼团簇的平面结构和双/多中心-两电子的电子离域稳定机制。这些硼团簇具有化学稳定性,一直被认为能够作为组成二维硼烯的基本单元。然而,这些工作主要集中在气相中的硼团簇,无法实现可控制备,同时难以研究硼团簇形成、拓展和二维硼烯表面生长之间的演变过程。目前,只有少数理论工作研究了硼在金属衬底表面从小团簇到二维结构的演变,但仍然无法解决上述问题。

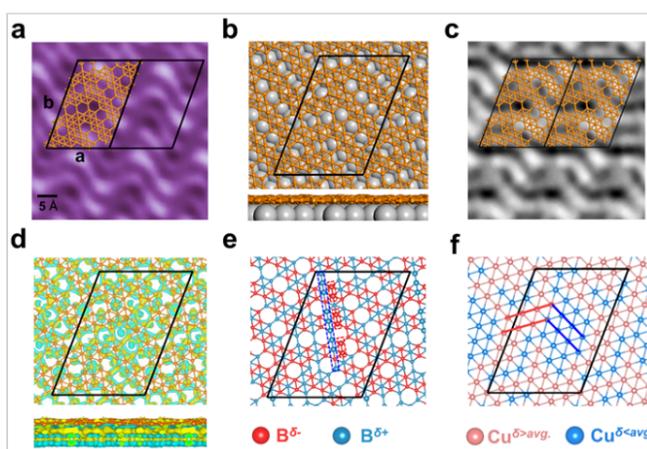


图1.铜表面单层硼烯的STM形貌图,原子结构图,STM模拟图;铜表面单层硼烯电荷分布的理论模拟。

基于上述挑战,通过理论与实验研究合作,本研究揭示了Cu(111)表面单层硼烯的电荷密度调制(图1),并率先利用超高真空分子束外延(MBE)在Cu(111)表面的单层硼烯上实现了尺寸均一、周期分布的硼团簇可控制备,观察到硼团簇的覆盖度增加时双层硼烯结构形成的STM图像(图2)。基于第一性原理计算和STM图像,明确了硼团簇是由5个硼原子组成的平面五元环结构,“立式”吸附在单层硼烯表面,揭示了单层硼烯中的电荷分布促进了B₅团簇在表面的形成和排列的机制(图3)。

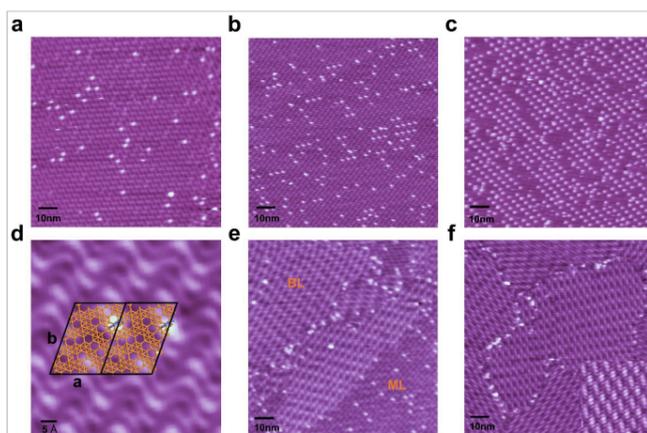


图2.单层硼烯表面上硼团簇覆盖度增加及其向双层硼烯结构演变的STM图像。

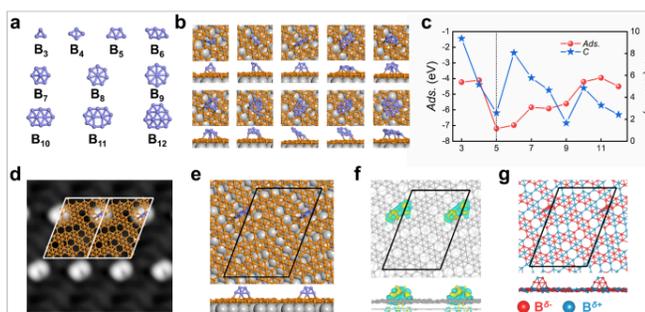


图3. 不同硼团簇 (B_n) 的原子结构以及在单层硼烯上吸附分布; B_5 团簇吸附在单层硼烯上的STM模拟图, 结构图以及电荷分布

研究进一步表明, 硼团簇在单层硼烯紧密堆积吸附之后, 将表现出“多米诺骨牌效应”般的结构转变, B_5 团簇从“立式”变成“躺式”, 相邻 B_5 团簇之间形成化学键, 导致其自发转变为双层硼烯, 表明具有独特尺寸和规则排列的硼团簇对于二维硼烯和硼化学研究至关重要, 填充了硼团簇结构和表面二维双层硼烯结构之间演变过程的空白 (图4), 首次阐明了前期合作工作中所发现的双层硼烯结构的形成机理 (Nature Chem. 2022, 14, 25)。

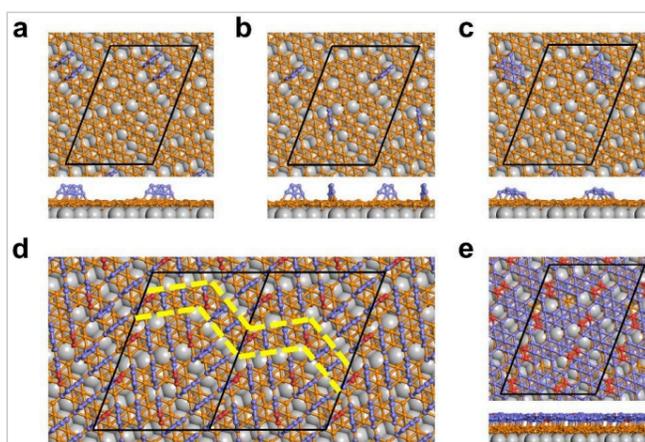


图4. 密排布的 B_5 团簇向双层硼烯结构演变的理论模型。

本项工作是武晓君教授和陈岚研究员、吴克辉研究员课题组近年来在低维硼烯相关研究的拓展和延续, 武晓君课题组2012年基于全局搜索方法理论预测了34种二维单层硼烯的稳定结构(ACS Nano, 2012, 6, 7443); 2016年, 陈岚研究员与吴克辉研究员首次在Ag(111)表面获得两种稳定的单层硼烯材料, 结构与理论预测模型吻合 (Nature Chem., 2016, 8, 564); 随后, 实验与理论课题组合作, 首次在Cu(111)表面制备了双层硼烯材料, 并解析了其复杂的双层结构和稳定机制 (Nature Chem., 2022, 14, 25)。这项工作不仅首次实现了非气相条件下硼团簇周期构筑, 并对硼团簇的分布、生长、化学性质以及双层硼烯的形成有了更加全面的认识。这一系列研究为未来低维硼结构的合成和探索提供了新思路。

中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心吕海峰博士和中科院物理所陈彩云博士为该论文共同第一作者。中国科学技术大学化学与材料科学学院、合肥微尺度物质科学国家研究中心武晓君教授和中科院物理所陈岚、吴克辉研究员为该论文通讯作者。该项研究得到科技部、国家自然科学基金委、北京市自然科学基金和中科院战略性先导科技专项等项目的支持。

论文链接: www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.2215131120

(合肥微尺度物质科学国家研究中心、化学与材料科学学院、科研部)