

文章编号: 1000-7032(2025)08-1407-13

二维稀土材料的合成方法

赵柄策¹, 何 勇¹, 高延鹏¹, 沈 伟¹, 胡大健¹, 徐 威¹, 陈 萍^{1,2,3*}

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009;

2. 华中科技大学材料科学与工程学院 材料成形与模具技术全国重点实验室, 湖北 武汉 430074;

3. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 近年来, 二维稀土材料因同时具有二维材料和稀土材料的特性而迅速成为科学研究的前沿和热点。为了实现二维稀土材料在光、电、磁领域中的应用, 其合成至关重要。本文总结了合成二维稀土材料的方法。其中, 化学气相沉积法(CVD)是常用方法之一, 通过盐辅助CVD能合成二元(如 Gd_2O_5 、 CeO_2 、 Eu_2O_3 等)和三元($EuOCl$ 、 $LaOCl$ 、 Er_2O_2S 等)二维稀土化合物; 机械剥离法常用于合成二维稀土氧卤化物和碲化物; 镀膜法包含分子束外延法、热沉积法等多种, 可合成 $GdSi_2$ 、 $EuGe_2$ 、 $SmSe$ 等。最后, 本文对二维稀土材料的大面积合成进行了展望。

关键词: 二维材料; 稀土; 合成方法

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250025 CSTR: 32170.14.CJL.20250025

Synthesis Methods of Two-dimensional Rare-earth Materials

ZHAO Bingce¹, HE Yong¹, GAO Yanpeng¹, SHEN Wei¹, HU Dajian¹, XU Wei¹, CHEN Ping^{1,2,3*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

3. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

* Corresponding Author, E-mail: chenp@hfut.edu.cn

Abstract: In recent years, two-dimensional rare-earth materials have rapidly become a frontier and hot spot in scientific research due to their unique properties that combine those of two-dimensional materials and rare-earth materials. To achieve the application of two-dimensional rare-earth materials in the fields of optics, electronics, and magnetism, their synthesis is of crucial importance. The methods for synthesizing two-dimensional rare-earth materials have been summarized. Among them, chemical vapor deposition (CVD) is one of the commonly used methods, and salt-assisted CVD can be used to synthesize binary (such as Gd_2O_5 , CeO_2 , Eu_2O_3 , etc.) and ternary (such as $EuOCl$, $LaOCl$, Er_2O_2S , etc.) two-dimensional rare-earth compounds; mechanical exfoliation is often used to synthesize two-dimensional rare-earth oxyhalides and tellurides; coating methods include molecular beam epitaxy, thermal deposition, and others, which can be used to synthesize $GdSi_2$, $EuGe_2$, $SmSe$, etc. Finally, the prospect of large-scale synthesis of two-dimensional rare-earth materials have been proposed.

Key words: two-dimensional materials; rare-earth; synthesis methods

收稿日期: 2025-02-13; 修订日期: 2025-03-04

基金项目: 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室开放项目(G202406); 华中科技大学材料加工与模具技术国家重点实验室开放项目(P2024-016)

Supported by the Open Project of State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology(G202406); the Open Project of State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology(P2024-016)

1 引 言

2004 年,曼彻斯特大学 Novoselov 和 Geim 等通过机械剥离的方法成功合成出了石墨烯^[1]。此后,人们对二维材料的关注逐渐提高,许多其他的二维材料也陆续被报道,比如六方氮化硼(h-BN)^[2-4]、黑磷(BP)^[5-7]、过渡金属硫属化合物(TMDs)^[8-10]等。二维材料由于具有丰富而独特的物理化学性质及轻、薄、柔、透等特点,有望应用于下一代光电器件领域^[11-15]。

稀土元素(RE)包括 15 种镧系元素(La-Lu)、Sc 和 Y,由于具有独特的 4f 电子构型,从而有着独特的发光性能^[16-18]、磁性^[19]、导电性等^[20-21],被应用于发光二极管^[22-23]、成像^[24]、永磁体^[25]等。近年来,二维稀土材料因同时具有二维材料和稀土材料的特性而迅速成为科学研究的前沿和热点^[26-31]。Yin 等^[32]报道了利用粒子群优化算法和理论计算相结合的方法设计了超薄二维稀土氧化物 Gd₂O₃ 单晶,并通过范德华外延技术合成了二维 Gd₂O₃ 单晶。二维 Gd₂O₃ 同时具有约 25.5 的高介电常数和宽带隙。二维 Gd₂O₃ 的等效氧化层厚度低至 1 nm,即使在 5 MV/cm 下也具有约 10⁻⁴ A/cm² 的超低漏电流。基于二维 Gd₂O₃ 的晶体管具有优异的性能:开关比超过 10⁸、亚阈值摆幅(SS)接近玻尔兹曼极限。Chen 等^[33]报道了二维稀土 Er₂O₃ 薄片的室温本征磁诱导圆极化光致发光(PL)。作者采用 Sn 辅助化学气相沉积(CVD)法制备了二维 Er₂O₃。从液态 He 温度极限到室温,二维 Er₂O₃ 的 *g*_{eff} 系数保持在 -6.3 左右。这种异常的温度依赖磁诱导圆极化 PL 与以往所报道的材料不同。通过温度相关的拉曼实验和理论计算,作者发现该反常现象源于二维 Er₂O₃ 中弱电子-声子耦合。这项研究为二维材料的自旋电子学开辟了新的机遇。

尽管二维稀土材料在光、电、磁领域具有独特的性能和丰富的应用,但其合成仍然是一个具有挑战性的难题^[34-35]。一方面,大多数稀土材料是非范德华结构的,由于非范德华结构材料在三维空间方向通过强的化学键结合,很难实现在其他的两个维度生长,而在垂直方向的第三个维度不变的两向异性生长。另一方面,稀土前驱体的熔点较高,常用的稀土氯化物易水解,使得二维稀土材料的合成更加复杂和困难。经过科研工作者不懈地努力,目前已成功合成多种二维稀土材料^[36-39]。二维稀土材料包括稀土元素掺杂材料和稀土化合

物材料,本文仅对二维稀土化合物这一类材料的合成方法进行综述(如表 1),包括化学气相沉积法、机械剥离法(ME)、脉冲激光沉积法(PLD)、分子束外延法(MBE)等,并对二维稀土材料的合成方法进行了总结和展望。

表 1 各种二维稀土材料的合成方法、合成条件、最小厚度
Tab. 1 Synthesis method, synthesis condition, minimum thickness of various two-dimensional rare-earth materials

材料	合成方法	合成条件	最小厚度	参考文献
EuOCl	CVD	900 °C 30 min	1.1 nm	[40]
Er ₂ O ₃ S	CVD	850 °C	8.1 nm	[33]
LaOCl	CVD	750 °C 20 min	1.3 nm	[36]
Eu ₂ O ₃	CVD	900 °C 5 min	4.7 nm	[41]
YbOCl	CVD	730~800 °C 30 min	6.6 nm	[42]
GeSe	CVD	925 °C 5 min	—	[43]
CeO ₂	CVD	—	4.8 nm	[44]
GdOCl	CVD	—	1.5 nm	[45]
Er ₃ O ₄ Cl	CVD	850 °C 5 min	—	[46]
GdOCl	CVD	480~520 °C	5.2 nm	[47]
LaOCl	CVD	500~600 °C	7.5 nm	[16]
Gd ₂ O ₃	CVD	680 °C 5 min	—	[32]
LaOBr	ME	—	17 nm	[48]
ErOCl	ME	PDMS 工艺	3.3 nm	[24]
GdTe ₃	ME	—	3.8 nm	[49]
GdTe ₃	ME	—	10.2 nm	[50]
LaTe ₃	ME	—	10 nm	[51]
SmSe	PLD	高真空环境	8 nm	[52]
GdSi ₂	MBE	高真空环境	—	[53]
EuGe ₂	MBE	—	—	[54]
EuC ₆	MBE	—	—	[55]
EuTe	MBE	—	10 nm	[56]

2 化学气相沉积法

化学气相沉积法是一种常用的合成二维材料的方法之一,特别适用于生长具有高结晶质量和大面积的二维材料^[57-61]。化学气相沉积法采用“自下而上”的方式合成二维材料,对前驱体加热使其蒸发,在载气的传输作用下,在衬底上进行生长得到二维材料^[62-64]。化学气相沉积法有以下优点:可以在较高的温度下实现材料的高质量生长并产生结晶度较高的二维材料,尤其对于高熔点、低蒸汽压的前驱体;通过调节反应条件、气氛等可以实现对生长过程的精确控制^[65-67]。目前,化学气相沉积法已经在合成二维稀土材料方面展示出极大的优势^[46,68-69]。由于稀土前驱体本身熔点很高,研究者们通过盐辅助化学气相沉积的方法来降低其熔点,从而实现一系列二元和三元二维稀土材料的合成。

化学气相沉积法的动力学过程涉及气相前驱体输运、表面吸附或解吸及晶格生长等多个阶段的竞争。对于二维稀土材料,盐辅助化学气相沉积法通过引入熔盐(如KCl、NaCl)降低稀土前驱体(如 GdCl_3 、 CeCl_3)的活化能,促进其在气相中的有效传输^[67]。例如,在 EuOCl 合成中,KCl与 EuOCl 形成低共熔物,显著提升蒸发速率^[40]。

2.1 二元稀土化合物

目前,通过化学气相沉积法合成的二元二维稀土化合物主要包括 Gd_2O_5 、 CeO_2 和 Eu_2O_3 。Yin等^[32]使用 Fe_2O_3 辅助化学气相沉积法(图1(a))合成了 Gd_2O_5 纳米片,生长衬底为云母,前驱体原料为 GdCl_3 。由于 GdCl_3 易潮解,空气湿度对样品的

合成有极大影响,随着空气中相对湿度的增加,合成纳米片的尺寸显著变大。在合成的过程中加入了 Fe_2O_3 , Fe_2O_3 的加入可以驱动氧原子传输扩散,有效促进氧化过程,实现 Gd_2O_5 的合成。所合成的 Gd_2O_5 纳米片最大尺寸超过 $100\text{ }\mu\text{m}$ (图1(b)),纳米片具有原子级光滑表面(均方根粗糙度小于 0.3 nm)和高的结晶质量(图1(c))。如果反应中没有引入 Fe_2O_3 ,在相同的生长条件下仅能得到 GdOCl 。Chen等^[70]采用NaCl辅助化学气相沉积法合成了大尺寸 CeO_2 纳米片,反应中蓝宝石衬底和 $\text{CeCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 前驱体粉末发生反应,在 CeO_2 和衬底之间形成了 CeAlO_3 层,增强了晶格匹配度,从而有利于大面积生长,实现了最大横向尺寸 $120\text{ }\mu\text{m}$ 、

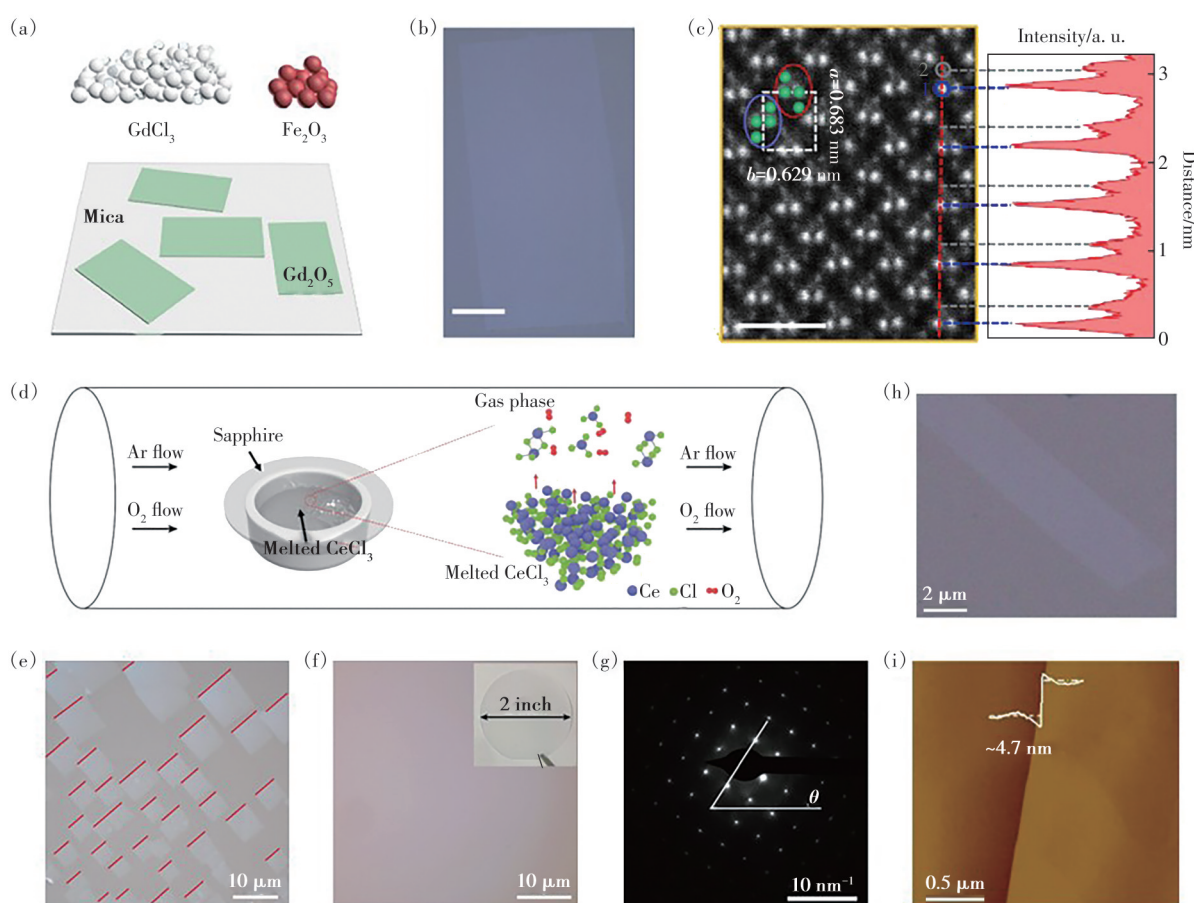


图1 化学气相沉积法合成二元二维稀土材料。 Gd_2O_5 纳米片的(a)范德华外延法合成示意图,(b)光学显微镜图像(标尺为 $20\text{ }\mu\text{m}$),(c)高分辨高角度环形暗场扫描透射电子显微镜图像(标尺为 1 nm)^[32];(d) CeO_2 纳米片的合成示意图^[44]; CeO_2 纳米片的光学显微镜图像的(e)生长时间为 5 min ,(f)生长时间为 25 min ^[44];(g) CeO_2 纳米片的选区电子衍射图^[44]; Eu_2O_3 纳米片的(h)光学显微镜图像和(i)原子力显微镜图像^[41]

Fig.1 Synthesis of binary two-dimensional rare earth materials by CVD. (a) Schematic diagram of van der Waals epitaxy synthesis of Gd_2O_5 nanosheets. (b) Optical microscope image (scale bar is $20\text{ }\mu\text{m}$). (c) HAADF-STEM image (scale bar is 1 nm)^[32]. (d) Schematic diagram of synthesis of CeO_2 nanosheets^[44]. Optical microscope images of CeO_2 nanosheets (e) growth time is 5 min , (f) growth time is 25 min ^[44]. (g) SAED image of CeO_2 nanosheets^[44]. (h) Optical microscope image and (i) AFM image of Eu_2O_3 nanosheets^[41]

最小厚度仅 3.9 nm 的 CeO_2 合成。Shi 等^[44]采用无水 CeCl_3 为前驱体原料,通过控制化学气相沉积过程中的氧气流量和合成温度来调控所合成 CeO_2 的厚度、生长速率和尺寸,实现了晶圆级 CeO_2 的合成(图 1(d)~(f)),合成出的 CeO_2 具有相同的晶格取向,证明所合成的 CeO_2 是具有高结晶质量的单晶(图 1(g))。Chen 等^[41]以 EuOCl 为前驱体原料,使用 KCl 辅助化学气相沉积法合成了 Eu_2O_3 纳米片,尺寸约为 $20\text{ }\mu\text{m}$ (图 1(h)),厚度薄至约 4.7 nm(图 1(i)),合成的 Eu_2O_3 纳米片具有高质量的结晶度。

2.2 三元稀土化合物

目前,通过化学气相沉积法合成的二维三元

稀土化合物主要包括稀土氧氯化物和稀土氧硫化物。Xu 等^[47]采用 NaCl 辅助化学气相沉积法合成了 GdOCl 纳米片(图 2(a)),反应过程为 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GdOCl} + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ 。他们通过调节源温度和衬底温度来调控纳米片的厚度,当源温度分别为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $980\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1010\text{ }^\circ\text{C}$,对应的衬底温度分别为 $480\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $520\text{ }^\circ\text{C}$,所合成的 GdOCl 纳米片的平均厚度分别为 5 nm、15 nm 和 30 nm(图 2(b))。一般来说,生长过程受热力学和动力学效应之间的竞争控制。在高温下,热力学效应占主导地位,使得纳米片更厚;而在较低温度下,动力学效应占主导地位,导致前驱体原子不断向纳米片边缘扩散,这种扩散加速了横向生长

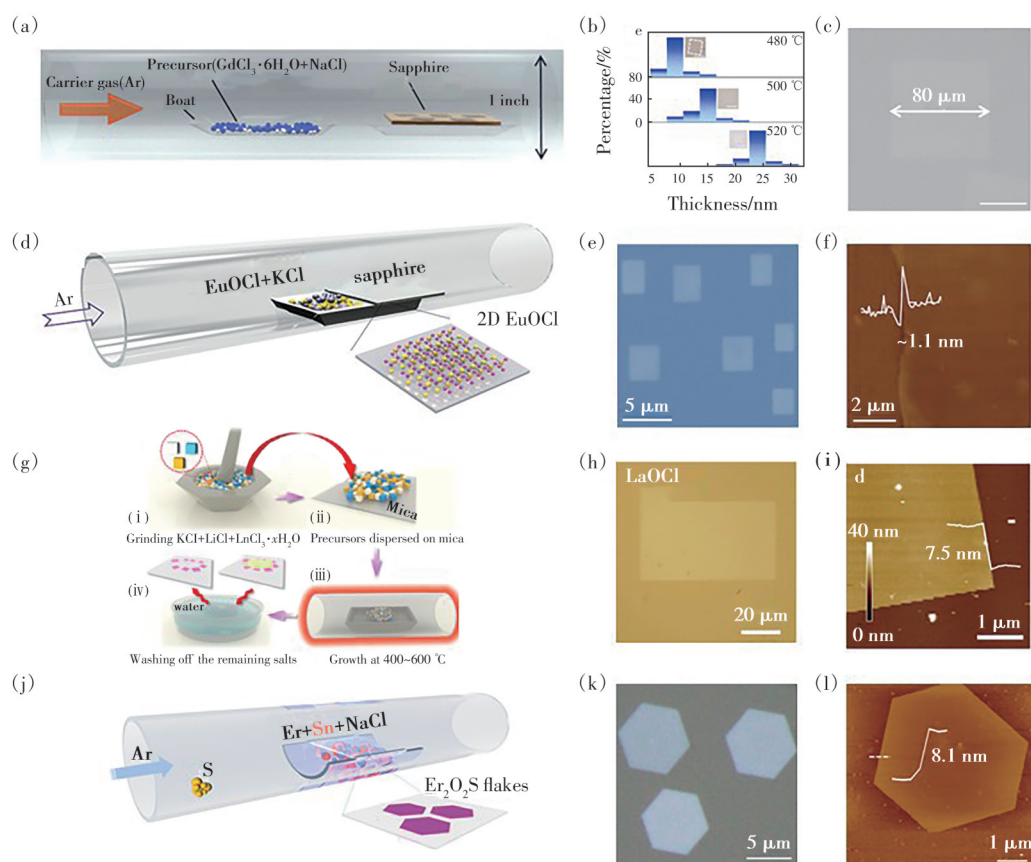


图2 化学气相沉积法合成三元二维稀土材料。(a) GdOCl 纳米片的合成示意图^[47];(b)不同衬底温度下 GdOCl 纳米片的厚度直方图分布^[47];(c) GdOCl 纳米片的光学显微镜图像(标尺为 $40\text{ }\mu\text{m}$)^[47]; EuOCl 纳米片的(d)合成示意图、(e)光学显微镜图像、(f)原子力显微镜图像^[40]; LaOCl 纳米片的(g)合成示意图、(h)光学显微镜图像、(i)原子力显微镜图像^[16]; $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ 的(j)合成示意图、(k) $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米片的光学显微镜图像、(l)原子力显微镜图像^[33]

Fig.2 Synthesis of ternary two-dimensional rare earth materials by CVD. (a) Schematic diagram of the synthesis of GdOCl nanosheets^[47]. (b) Histogram distribution of the thickness of GdOCl nanosheets at different substrate temperatures^[47]. (c) Optical microscope image of GdOCl nanosheets (scale bar is $40\text{ }\mu\text{m}$)^[47]. (d) Schematic diagram of the synthesis of EuOCl nanosheets, (e) optical microscope image, (f) AFM image^[40]. (g) Schematic diagram of the synthesis of LaOCl nanosheets, (h) optical microscope image, (i) AFM image^[16]. (j) Schematic diagram of the synthesis of $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$, (k) optical microscope image of $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ nanosheets, (l) AFM image^[33]

并促进了薄纳米片的形成,光学显微镜图像下观察到GdOCl纳米片呈矩形,最大横向尺寸为80 μm (图2(c))。Chen等^[40]采用熔盐辅助化学气相沉积法合成了EuOCl纳米片(图2(d)),EuOCl和KCl作为前驱体原料。他们通过优化生长参数(如KCl含量、温度、生长时间和Ar的流速),发现矩形EuOCl纳米片的合成具有高度可重复性(图2(e)),所制备出的EuOCl纳米片的最小厚度仅有1.1 nm(小于两层)(图2(f))。由于EuOCl在三维方向上是非层状的,本质上各向同性的共价键限制了其二维纳米片的各向异性生长,但KCl的加入不仅与EuOCl形成了低共熔物,降低了前驱体的熔点,还使EuOCl表面优先吸附KCl打破了热力学平衡态,改变了不同晶面的形成能,抑制了EuOCl沿三维方向的各向同性生长,从而促进了其在特定方向上的二维外延生长,形成高质量的二维纳米片。Chen等^[46]随后又使用KCl辅助化学气相沉积法合成了 $\text{Er}_3\text{O}_4\text{Cl}$ 纳米片,通过分析高分辨透射电子显微镜和选区电子衍射的图像,发现得到的纳米片具有很高的结晶度。Zhang等^[16]通过熔盐辅助法(图2(g))合成了一系列稀土氧氯化物,包括LaOCl、PrOCl、NdOCl、SmOCl等。研究者们先将目标产物的水合物与助熔盐KCl和LiCl在研钵中混合,之后在管式炉中以400~600 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围进行加热,合成好的纳米片在光学显微镜观察下显示出规则的形状(图2(h)),最小厚度仅有7.5 nm(图2(i))。通过理论计算发现 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ 团簇在LaOCl边缘的吸附能为-4.31 eV,远低于在LaOCl(001)和云母表面的吸附能(分别为-1.54 eV和-0.67 eV),这表明LaOCl团簇与衬底的相互作用更强,这种较高的相互作用强度意味着 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ 团簇更倾向于吸附在LaOCl边缘,从而促进其在该区域的生长。同时,较高的吸附能(数值更小)意味着系统的能量状态会更低,这种状态会更加稳定,有利于生长,并且吸附能的差异会影响生长的方向。由于 $\text{La}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ 团簇在边缘区域的吸附更稳定,生长更可能沿着边缘进行,从而形成横向生长模式,更有利于形成大尺寸、高质量的纳米片。除了稀土氧氯化物,稀土氧硫化物的合成也被报道,Chen等^[33]采用Sn辅助化学气相沉积合成了 $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米片(图2(j)),Sn在合成中起到表面钝化的作用。合成出的 $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ 纳米片是六边形的,尺寸大于5 μm (图2(k)),得到的最薄 $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ 薄片为8.1 nm(图2(l))。

尽管盐辅助CVD在合成EuOCl等三元稀土化合物中取得了进展,其规模化生产仍受限于材料纯度与界面缺陷控制。以EuOCl为例,KCl助熔剂虽能有效降低前驱体熔点,但过量 K^+ 离子可能残留于纳米片表面,形成杂质相,干扰其光学性能。此外, EuCl_3 前驱体易吸湿水解,反应副产物会腐蚀生长衬底并导致纳米片边缘粗糙化。因此,开发惰性气氛密封传输系统与高纯度前驱体提纯工艺是提升EuOCl结晶质量的关键,也是提升全部二维稀土材料结晶质量的关键。

3 机械剥离法

机械剥离法是最早、最常见的合成二维材料的方法,这一概念于2004年第一次发现石墨烯的时候提出^[1,71-72]。机械剥离法(图3(a))使用胶带将原始材料剥离成单层或几层原子层,由于其操作简单,可以合成出高质量、缺陷少、表面洁净的二维材料,目前已经成为合成二维材料的一种有效方法^[73-74]。除了石墨烯,机械剥离法已经推广到很多二维材料的合成中,如 MoS_2 ^[75]、 MoSe_2 ^[76]、 WS_2 ^[77]、六方氮化硼(h-BN)^[78]等。机械剥离法的广泛应用为二维稀土材料的研究与应用提供了全新的可能性,但这种方法对材料的要求很高,只有在晶体学某一方向具有弱的范德华作用力的化合物材料才适合使用该方法^[79]。

机械剥离法的动力学过程主要受层间范德华相互作用与施加外力之间的平衡调控。在剥离过程中,外部剪切力通过胶带传递至块体材料,克服层间结合能,促使单层或少数层二维稀土材料从母体解离^[80]。由于稀土氧卤化物(如LaOBr、ErOCl)及碲化物(如GdTe₃)的层状结构中存在弱范德华间隙,其解离能较低,使得剥离过程更易实现,但层间各向异性结合能可能导致剥离厚度的不均匀性^[81]。

目前,用机械剥离法合成的二维稀土材料大多为氧卤化物和碲化物。Söll等^[69]使用机械剥离法合成了LaOBr纳米片,纳米片的厚度在17~132 nm之间(图3(b))。由于四方晶体的对称性,LaOBr纳米片往往呈现矩形,且面积较大,他们合成出的LaOBr纳米片的横向尺寸为100 μm ~1 mm,厚度为5~20 μm 。通过X射线光电子能谱(XPS)分析了表面成分,证明表面不存在杂质。Chen等^[24]通过聚二甲基硅烷(PDMS)的机械剥离法合成了ErOCl纳米片,单层ErOCl的厚度为0.95 nm,他们

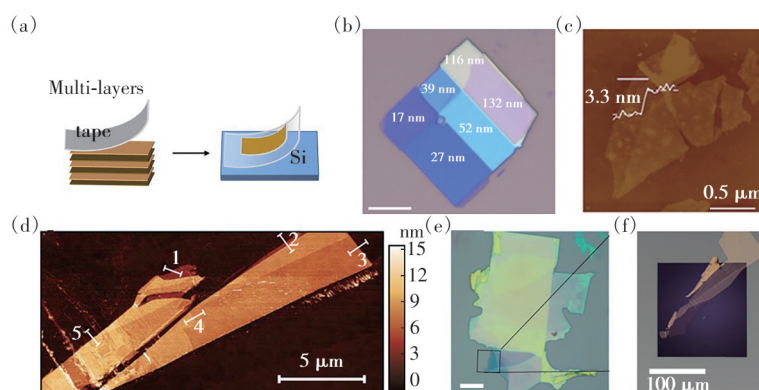


图3 机械剥离法示意图及使用机械剥离法合成的二维稀土材料的图像。(a)机械剥离法制备二维稀土材料示意图；(b)LaOBr纳米片的光学显微镜图像,颜色与纳米片的厚度有关(标尺为10 μm)^[48]；(c)ErOCl纳米片的原子力显微镜图像^[24]；(d)GdTe₃纳米片的原子力显微镜图像^[49]；(e)GdTe₃纳米片的光学显微镜图像(标尺为10 μm)^[50]；(f)LaTe₃纳米片的光学显微镜图像^[51]

Fig.3 Schematic diagram of mechanical exfoliation and images of two-dimensional rare earth materials prepared by mechanical exfoliation method. (a) Schematic diagram of preparing two-dimensional rare earth materials by mechanical exfoliation method. (b) Optical microscope image of LaOBr nanosheets, the color is related to the thickness of the nanosheets (scale bar is 10 μm)^[48]. (c) AFM image of ErOCl nanosheets^[24]. (d) AFM image of GdTe₃ nanosheets^[49]. (e) Optical microscope image of GdTe₃ nanosheets (scale bar is 10 μm)^[50]. (f) Optical microscope image of LaTe₃ nanosheets^[51]

得到的纳米片最小厚度为3.3 nm,约为四层(图3(c))。GdTe₃与大部分磁性有序材料不同的是,它具有层状结构,更易机械剥离,Lei等^[49]在惰性气氛中对块状GdTe₃进行了机械剥离并得到其纳米片(图3(d)),剥离得到的GdTe₃纳米片最小厚度为3.8 nm,约为三层。Chen等^[50]也通过机械剥离法合成了GdTe₃纳米片,剥离出的纳米片转移到硅衬底上的光学对比度十分明显(图4(e)),最小厚度达到10.2 nm。Zong等^[51]通过缓慢冷却二元熔体得到了LaTe₃单晶,之后使用机械剥离法合成了LaTe₃纳米片,厚度在10~30 nm之间(图3(f))。为了获得干净的原始表面以便用于后续的电荷密度波研究,LaTe₃单晶的机械剥离操作在超高真空的惰性气体环境中进行。DyOCl具有PbFCl型结构,Tian等^[82]根据密度泛函理论计算(DFT),发现Cl层之间存在vdW间隙,解离能小,能够通过机械剥离法剥离DyOCl多晶样品来实现DyOCl纳米片的合成,合成出的纳米片最小厚度为4.5 nm,大约相当于7层DyOCl。Pan等^[83]使用机械剥离法合成了DyOBr纳米片,DyOBr与DyOCl是同构的,二者合成方法相近,合成出的DyOBr纳米片最小厚度为8 nm。尽管机械剥离法在合成层状稀土氧卤化物(如LaOBr、ErOCl)及碲化物(如GdTe₃)方面展现出潜力,但其实际应用仍面临显著挑战。以GdTe₃为例,该材料虽具有层状结构,但其层间Te—Te键结

合能较高,导致剥离过程中易产生多层堆叠或断裂,难以稳定获得单层纳米片,如何通过优化剥离角度与速率来抑制结构损伤仍是亟待解决的难题。

机械剥离法虽然成本低、操作简单,但产率较低,无法进行大规模生产,同时随机性较强,仅可在晶体学某方向具有弱的范德华作用力的化合物材料才适合使用该方法进行剥离,这也限制了其在工业大规模应用中的发展。与机械剥离法操作类似的液相剥离法可以大规模生产材料,但是操作相较于机械剥离来说更加复杂,制备出的样品在横向尺寸上受限。Wang等^[84]使用液相剥离法,通过超声波将浸在水或乙醇中的PrOBr剥离,合成出了PrOBr纳米片。该纳米片高度分散且无缺陷,表现出大规模的化学均一性,表明本体PrOBr易于剥离,使用剥离法是正确的。

4 镀膜法

除了上述两种二维稀土材料合成方法,仍有许多其他合成方法^[52,55,85-88],比如分子束外延法^[56,89-90]、热沉积法^[91]、磁控溅射沉积法^[92]、脉冲激光沉积法^[93-95]等,在这里我们将其统一分到镀膜法一类。

镀膜法的动力学机制取决于原子或分子在衬底表面的吸附、迁移与成核过程^[96]。以分子束外延为例,稀土金属(如Gd、Eu)与衬底(如Si、Ge)的共沉积过程中,表面扩散能垒决定薄膜的结晶质量。脉冲激光沉积则通过等离子体羽流的瞬时尚

能状态实现非平衡生长,如SmSe薄膜的成核优先发生在衬底台阶边缘,其界面应力释放机制影响薄膜的应变状态^[52]。

镀膜是指在衬底上沉积一层材料以合成二维材料的方法(图4(a))^[97-99]。Tokmachev等^[53]使用高度可控的分子束外延法合成了GdSi₂薄膜,将Gd对准Si衬底的(111)表面,通过空位迁移合成了单层GdSi₂薄膜(图4(b)),通过调控生长时间,2层、4层、8层的GdSi₂薄膜也可以被合成。薄膜的形貌与其厚度具有决定性关系。单层的薄膜中未观察到任何晶界,但是多层薄膜中出现了很多台阶。Parfenov等^[100]也采用分子束外延的方法合成了GdSi₂薄膜(图4(c)),发现产物中没有多余的相,比较纯净,Gd的三角形晶格与Si蜂窝状的结构相耦合。Tokmachev等^[54]使用分子束外延法在290 °C的温度下合成了EuGe₂薄膜,EuGe₂的生

长也与Ge衬底的空位机制有关,有效的空位机制确保了Ge对表面的供应(图4(d))。Meng等^[101]使用热沉积法合成了晶圆大小的高质量LaF₃薄膜,横向尺寸达到四英寸(图4(e)),他们在室温下对氟化物薄膜进行沉积,有利于产生更多氟化物薄膜中的F⁻离子空位,通过原子力显微镜的观察,他们所合成出LaF₃薄膜的表面粗糙度均方根小于0.54 nm(图4(f))。Uchiyama等^[102]使用热沉积法,通过Er蒸气氧化并沉积在衬底上合成了Er₂O₃薄膜(图4(g)),厚度为5 nm。该方法的低沉积能量可以抑制缺陷的引入,合成出更平整的薄膜,选择铈作为源是因为它即使在低温下也具有高蒸气压,并且比其他金属更容易被氧化。Hao等^[103]使用磁控溅射沉积法合成了LaNiO₃薄膜,合成出的薄膜表面光滑(图4(h)),其典型的均方根粗糙度约为0.5 nm,同时纳米片也具有非常高的结晶度。

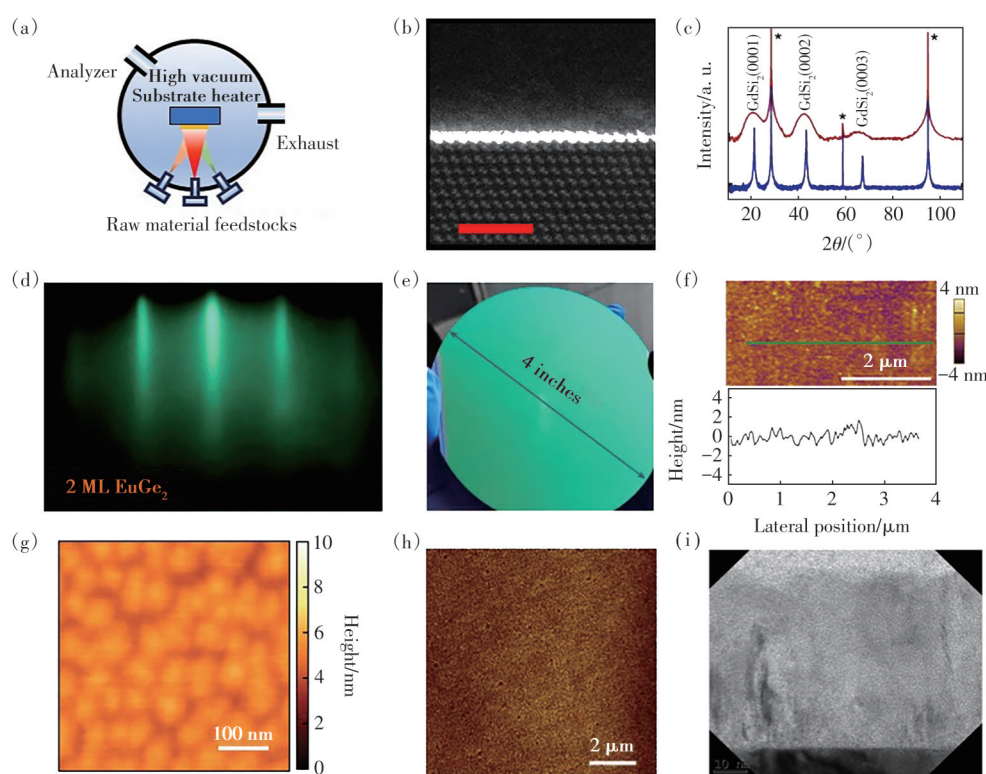


图4 镀膜法合成二维稀土材料。(a)镀膜法制备二维稀土材料的示意图;(b)GdSi₂在Si衬底(111)上的高角环形暗场扫描透射显微镜图像^[53];(c)GdSi₂块体(蓝色)和3层GdSi₂(红色)的XRD扫描图^[100];(d)2 ML EuGe₂沿Ge衬底 $[1\bar{1}0]$ 上的RHEED图像^[54];(e)晶圆大小的高质量LaF₃纳米片的光学图像^[101];(f)LaF₃薄膜的原子力显微镜图像以及表面粗糙度图像^[101];(g)Er₂O₃的原子力显微镜图像^[102];(h)LaNiO₃薄膜的原子力显微镜图像^[103];(i)SmSe薄膜的透射电子显微镜图像^[52]

Fig.4 Synthesis of two-dimensional rare earth materials by coating. (a) Schematic diagram of the thin-film deposition method for preparing two-dimensional rare earth materials. (b) HADDF-STEM image of GdSi₂ on a Si substrate (111) ^[53]. (c) XRD scan of bulk GdSi₂ (blue) and 3-layer GdSi₂ (red) ^[100]. (d) RHEED image of 2 ML EuGe₂ on a Ge substrate ^[54]. (e) Optical image of high-quality LaF₃ nanosheets of wafer size ^[101]. (f) AFM image and surface roughness image of LaF₃ thin film ^[101]. (g) AFM image of Er₂O₃ ^[102]. (h) AFM image of LaNiO₃ thin film ^[103]. (i) TEM image of SmSe thin film ^[52]

Copel 等^[52]采用脉冲激光沉积法在氩气环境下合成了 SmSe 薄膜(图 4(i)),并原位沉积 40 nm 的 TiN 以防止氧化。镀膜法在合成 GdSi₂等稀土硅化物时,常因衬底界面互扩散问题限制其应用。以 GdSi₂为例,Gd 原子在高温沉积时易与 Si 衬底发生反应,形成非晶态 Gd-Si-O 界面层,导致薄膜载流子迁移率下降,改变沉积环境可能会改善该情况。

5 总结和展望

近年来,关于二维稀土材料的研究进展显著,相比于过渡金属硫属化合物和氮化硼材料,其独特的 4f 电子构型与二维结构赋予了材料优异的光学性能,使得二维稀土材料的光吸收特性更加多元化,在可见光和红外光范围内表现出更强的光吸收能力,且可调谐范围更广。同时,二维稀土材料的电、磁性能也为新一代信息器件、量子技术及能源存储等领域提供了新机遇。稀土二维材料中的磁性源自稀土元素的内在特性,而非外部掺杂或缺陷诱导,因此其磁性更加稳定且易于调控。由于二维稀土材料的优异性能,对二维稀土材料合成方法的要求也逐渐提高。目前,化学气相沉积法、机械剥离法及镀膜法作为主流合成策略,已在二维稀土材料的制备中展现出潜力,但仍面临合成可控性、规模化生产及材料稳定性等核心挑战。

合成二维稀土材料的方法有很多,各种方法都有其优缺点,在使用不同方法时要考虑目标材料的物理特性、结构和稳定性、材料生长是否要保证可控性和均匀性、工艺成本等,选择了不同的合成方法也就意味着最终材料性质的不同。化学气相沉积法是当前最主流的合成方法,尤其适合大面积、高质量的均匀薄膜合成。由于稀土前驱体的自身熔点很高,研究者们目前普遍采用盐辅助法(如 NaCl、KCl、NH₄Cl 等)来降低合成温度,从而实现一系列二元和三元二维稀土材料的合成。机械剥离法的应用为二维稀土材料的研究提供了全新的可能。机械剥离法简单且成本较低,适用于晶体学某一方向具有弱的范德华作用力的化合物

材料。采用机械剥离法合成的二维稀土材料大多为氧卤化物和碲化物(如 LaOCl、ErOCl、GeTe₃等),但使用机械剥离法难以实现大面积、均匀性的薄膜,并且产率低、随机性大、可控性差、不可以大规模使用的特点限制了机械剥离法在工业生产中的使用。除了上述两种二维稀土材料合成方法,镀膜法也是常用的一种合成方法,包括分子束外延法、热沉积法、磁控溅射沉积法、脉冲激光沉积法等,使用镀膜法在原子级精度控制方面优势显著,可合成 GdSi₂、EuGe₂等稀土化合物。然而,镀膜法设备成本高、工艺复杂,限制了其工业化应用。

二维稀土材料因其独特的光电磁特性,成为新兴技术领域的重要研究对象。其大面积制备将显著提升其在光电磁等领域的应用潜力,但是二维稀土材料的大面积单晶合成仍然面临诸多挑战,如非范德华材料的各向异性生长、前驱体稳定性及工艺可扩展性。非范德华材料的各向异性生长特性使得二维稀土材料的层状结构难以稳定维持,尤其是在高温合成条件下,容易导致材料的晶格畸变和缺陷引入。其次,稀土前驱体的高熔点特性限制了传统合成方法的应用范围,而现有盐辅助化学气相沉积法虽然显著降低了合成温度,但前驱体的稳定性及工艺的可扩展性仍需进一步优化。对如上挑战的解决可以围绕“高效、可控”来展开。为了实现大规模单晶薄膜合成,可以改进现有的化学气相沉积法,通过优化反应条件和材料选择,在提高材料的均匀性和结晶质量的前提下,扩大二维稀土材料的大面积生产,比如对于化学气相沉积法,通过开发新型前驱体(如稀土有机金属化合物)和低温工艺(如等离子体辅助),有望降低合成温度并抑制前驱体水解。展望未来,二维稀土材料在电子器件、传感器和能源存储等领域的广阔应用前景,化学气相沉积合成大面积二维稀土材料的实现,都将推动二维稀土材料从实验室迈向产业化。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250025>

参 考 文 献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] INNOCENZI P, STAGI L. From defects to photoluminescence in h-BN 2D and 0D nanostructures [J]. *Acc. Mater.*

- Res.*, 2024, 5(4): 413-425.
- [3] BISWAS A, XU R, ALVAREZ G A, *et al.* Non-linear optics at twist interfaces in h-BN/SiC heterostructures [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(47): 2304624.
- [4] DEAN C R, YOUNG A F, MERIC I, *et al.* Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5(10): 722-726.
- [5] LI L K, YANG F Y, YE G J, *et al.* Quantum Hall effect in black phosphorus two-dimensional electron system [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2016, 11(7): 593-597.
- [6] HAN B, DUAN Z H, XU J, *et al.* The art of integrated functionalization: super stable black phosphorus achieved through metal-organic framework coating [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(27): 2002232.
- [7] LV Q S, YAN F G, MORI N, *et al.* Interlayer band-to-band tunneling and negative differential resistance in van der Waals BP/InSe field-effect transistors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(15): 1910713.
- [8] POGNA E A A, MARSILI M, DE FAZIO D, *et al.* Photo-induced bandgap renormalization governs the ultrafast response of single-layer MoS₂ [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1182-1188.
- [9] KIM T, KANG D, LEE Y, *et al.* 2D TMD channel transistors with ZnO nanowire gate for extended nonvolatile memory applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(40): 2004140.
- [10] YU H, HUANG L F, ZHOU L Y, *et al.* Eight in. Wafer-scale epitaxial monolayer MoS₂ [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(30): 2402855.
- [11] GOLSANAMLOU Z, FORTUNELLI A, SEMENTA L. First-principles design of Ohmic FET devices from 2D transition metal dichalcogenides [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(13): 2310077.
- [12] LIU F J, WANG L, WANG J W, *et al.* 2D ruddlesden-popper perovskite single crystal field-effect transistors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(1): 2005662.
- [13] JIANG H, ZHANG X K, CHEN K L, *et al.* Two-dimensional Czochralski growth of single-crystal MoS₂ [J]. *Nat. Mater.*, 2025, 24(2): 188-196.
- [14] ANANTHARAMAN S B, LYNCH J, ALEKSICH M, *et al.* Ultrastrong light-matter coupling in two-dimensional metal-organic chalcogenolates [J]. *Nat. Photonics*, 2025, 19(3): 322-328.
- [15] HERRMANN P, KLIMMER S, LETTAU T, *et al.* Nonlinear valley selection rules and all-optical probe of broken time-reversal symmetry in monolayer WSe₂ [J]. *Nat. Photonics*, 2025, 19(3): 300-306.
- [16] ZHANG B, ZHU Y C, ZENG Y, *et al.* General approach for two-dimensional rare-earth oxyhalides with high gate dielectric performance [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(20): 11074-11084.
- [17] GUO L C, MU Z R, DA P F, *et al.* Hollow structures with rare earths: synthesis and electrocatalytic applications [J]. *EnergyChem*, 2022, 4(5): 100088.
- [18] LI H H, WANG Y K, LIAO L S. Near-infrared luminescent materials incorporating rare earth/transition metal ions: from materials to applications [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(30): 2403076.
- [19] HE Y K, KE X Q, JIANG C B, *et al.* Interaction of trace rare-earth dopants and nanoheterogeneities induces giant magnetostriction in Fe-Ga alloys [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(20): 1800858.
- [20] PAPAVALASILEIOU A V, MENELAOU M, SARKAR K J, *et al.* Ferromagnetic elements in two-dimensional materials: 2D magnets and beyond [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(2): 2309046.
- [21] BAI G X, YUAN S G, ZHAO Y D, *et al.* 2D layered materials of rare-earth Er-doped MoS₂ with NIR-to-NIR down- and up-conversion photoluminescence [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(34): 7472-7477.
- [22] CAO F, YU D J, XU X B, *et al.* Water-assisted synthesis of blue chip excitable 2D halide perovskite with green-red dual emissions for white LEDs [J]. *Small Methods*, 2019, 3(11): 1900365.
- [23] NORRBO I, CARVALHO J M, LAUKKANEN P, *et al.* Lanthanide and heavy metal free long white persistent luminescence from Ti doped Li-Hackmanite: a versatile, low-cost material [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(17): 1606547.
- [24] CHEN P, XU X, LI D Y, *et al.* 2D van der Waals rare earth material based ratiometric luminescence thermography integrated on micro-nano devices vertically [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(6): 2102102.
- [25] SCHÄFER L, SKOKOV K, MACCARI F, *et al.* A novel magnetic hardening mechanism for Nd-Fe-B permanent magnets based on solid-state phase transformation [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(4): 2208821.
- [26] GLAVIN N R, RAO R, VARSHNEY V, *et al.* Emerging applications of elemental 2D materials [J]. *Adv. Mater.*,

- 2020, 32(7): 1904302.
- [27] KOGAR A, ZONG A, DOLGIREV P E, *et al.* Light-induced charge density wave in LaTe_3 [J]. *Nat. Phys.*, 2020, 16(2): 159-163.
- [28] ZHANG W, WEI J J, GONG Z L, *et al.* Unveiling the excited-state dynamics of Mn^{2+} in 0D Cs_4PbCl_6 perovskite nanocrystals [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(22): 2002210.
- [29] LI F, TU L P, ZHANG Y Q, *et al.* Size-dependent lanthanide energy transfer amplifies upconversion luminescence quantum yields [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(5): 440-449.
- [30] LIU Y, QIU Z R, JI X R, *et al.* A fully hybrid integrated erbium-based laser [J]. *Nat. Photonics*, 2024, 18(8): 829-835.
- [31] CHEN P, HAN W, ZHAO M, *et al.* Recent advances in 2D rare earth materials [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(13): 2008790.
- [32] YIN L, CHENG R Q, WAN X H, *et al.* High- κ monocrystalline dielectrics for low-power two-dimensional electronics [J]. *Nat. Mater.*, 2025, 24(2): 197-204.
- [33] CHEN P, PENG B, LIU Z, *et al.* Room-temperature magnetic-induced circularly polarized photoluminescence in two-dimensional $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146(9): 6053-6060.
- [34] CHONG H, CHEN Z H, GUO H Y, *et al.* In-plane chemical ordering $(\text{Mo}_{2/3}\text{R}_{1/3})_2\text{AlB}_2$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$, and Lu) i -MAB phases and their two-dimensional derivatives (MBene): synthesis, structure, magnetic, and supercapacitor performance [J]. *Small*, 2024, 20(18): 2307966.
- [35] LI L Y, LU F Y, XIONG W Q, *et al.* General synthesis of 2D rare-earth oxide single crystals with tailorable facets [J]. *Natl. Sci. Rev.*, 2022, 9(5): nwab153.
- [36] LI L Y, DANG W Q, ZHU X F, *et al.* Ultrathin van der Waals lanthanum oxychloride dielectric for 2D field-effect transistors [J]. *Adv. Mater.*, 2023, DOI: 10.1002/adma.202309296.
- [37] NI B, BAO A, GU Y H, *et al.* High-entropy enhanced room-temperature ferroelectricity in rare-earth orthoferrites [J]. *J. Adv. Ceram.*, 2023, 12(4): 724-733.
- [38] MA Z P, XU P, YING J Y, *et al.* Insight into the structural and magnetic properties of $\text{RECo}_{12}\text{B}_6$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) compounds: a combined experimental and theoretical investigation [J]. *Acta Mater.*, 2023, 247: 118757.
- [39] MIURA M, ELEY S, IIDA K, *et al.* Quadrupling the depairing current density in the iron-based superconductor $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ [J]. *Nat. Mater.*, 2024, 23(10): 1370-1378.
- [40] CHEN P, LI Z X, LI D Y, *et al.* 2D rare earth material (EuOCl) with ultra-narrow photoluminescence at room temperature [J]. *Small*, 2021, 17(20): 2100137.
- [41] CHEN P, FENG X, LI D Y, *et al.* Programmable polarization of 2D anisotropic rare earth material for images transmission and encryption [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(5): 2102512.
- [42] YAO Y Y, ZHANG Y, XIONG W Q, *et al.* Growth and Raman scattering investigation of a new 2D MOX material: YbOCl [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(43): 1903017.
- [43] WANG C, WANG Y H, XIONG Z Z, *et al.* The optical properties of GeSe_2 nano-films prepared by CVD [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 100: 109697.
- [44] SHI Z F, IMRAN M, CHEN X H, *et al.* Towards wafer-scale growth of two-dimensional cerium dioxide single crystal with high dielectric performance [J]. *Nano Res.*, 2024, 17(9): 8592-8599.
- [45] ZHANG P, WANG X G, JIANG H N, *et al.* Flux-assisted growth of atomically thin materials [J]. *Nat. Synth.*, 2022, 1(11): 864-872.
- [46] CHEN P, LI D Y, LI Z X, *et al.* Programmable physical unclonable functions using randomly anisotropic two-dimensional flakes [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(23): 23989-23997.
- [47] XU W T, JIANG J Y, CHEN Y J, *et al.* Single-crystalline High- κ GdOCl dielectric for two-dimensional field-effect transistors [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 9469.
- [48] SÖLL A, LOPRIORE E, OTTESEN A, *et al.* High- κ wide-gap layered dielectric for two-dimensional van der Waals heterostructures [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(15): 10397-10406.
- [49] LEI S M, LIN J J, JIA Y Y, *et al.* High mobility in a van der Waals layered antiferromagnetic metal [J]. *Sci. Adv.*, 2020, 6(6): eaay6407.

- [50] CHEN Y N, WANG P P, WU M H, *et al.* Raman spectra and dimensional effect on the charge density wave transition in GdTe_3 [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, 115(15): 151905.
- [51] ZONG A, KOGAR A, BIE Y Q, *et al.* Evidence for topological defects in a photoinduced phase transition [J]. *Nat. Phys.*, 2019, 15(1): 27-31.
- [52] COPEL M, KURODA M A, GORDON M S, *et al.* Giant piezoresistive on/off ratios in rare-earth chalcogenide thin films enabling nanomechanical switching [J]. *Nano Lett.*, 2013, 13(10): 4650-4653.
- [53] TOKMACHEV A M, AVERYANOV D V, PARFENOV O E, *et al.* Emerging two-dimensional ferromagnetism in silicene materials [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 1672.
- [54] TOKMACHEV A M, AVERYANOV D V, TALDENKOV A N, *et al.* Lanthanide f^7 metalloxenes—a class of intrinsic 2D ferromagnets [J]. *Mater. Horiz.*, 2019, 6(7): 1488-1496.
- [55] SOKOLOV I S, AVERYANOV D V, PARFENOV O E, *et al.* 2D ferromagnetism in europium/graphene bilayers [J]. *Mater. Horiz.*, 2020, 7(5): 1372-1378.
- [56] YU F, QIU X D, ZHOU J M, *et al.* Tailoring the structure and properties of epitaxial europium tellurides on Si(100) through substrate temperature control [J]. *Materials*, 2023, 16(22): 7093.
- [57] ZHANG Y, CHU J W, YIN L, *et al.* Ultrathin magnetic 2D single-crystal CrSe [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(19): 1900056.
- [58] ZHANG Q, XIAO X X, LI L, *et al.* Additive-assisted growth of scaled and quality 2D materials [J]. *Small*, 2022, 18(17): 2107241.
- [59] WANG L Y, SUN G D, YUAN S G. Chemical vapor deposition growth of 2D ferroelectric materials for device applications [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2024, 9(9): 2301973.
- [60] MOMENI K, JI Y Z, CHEN L Q. Computational synthesis of 2D materials grown by chemical vapor deposition [J]. *J. Mater. Res.*, 2022, 37(1): 114-123.
- [61] ZHAO C X, LIU J N, LI B Q, *et al.* Multiscale construction of bifunctional electrocatalysts for long-lifespan rechargeable zinc-air batteries [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(36): 2003619.
- [62] YU J, HU X Z, LI H Q, *et al.* Large-scale synthesis of 2D metal dichalcogenides [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(17): 4627-4640.
- [63] LI S H, OUYANG D C, ZHANG N, *et al.* Substrate engineering for chemical vapor deposition growth of large-scale 2D transition metal dichalcogenides [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(52): 2211855.
- [64] LI J, ZHANG Y, ZHANG J R, *et al.* Chemical vapor deposition of quaternary 2D BiCuSeO p-type semiconductor with intrinsic degeneracy [J]. *Adv. Mater.*, 2022, 34(50): 2207796.
- [65] LI W, QIN Q Y, LI X, *et al.* Robust growth of 2D transition metal dichalcogenide vertical heterostructures *via* ammonium-assisted CVD strategy [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(46): 2408367.
- [66] ZHANG J, WANG F, SHENOY V B, *et al.* Towards controlled synthesis of 2D crystals by chemical vapor deposition (CVD) [J]. *Mater. Today*, 2020, 40: 132-139.
- [67] LI J Z, CHEN M G, ZHANG C H, *et al.* 2D materials: fractal-theory-based control of the shape and quality of CVD-grown 2D materials [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(35): 1970246.
- [68] CHEN P, LI D Y, LI Z X, *et al.* Electric-tunable photoluminescence of 2D ErOCl for high-security encryption of programmable information [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(16): 2102562.
- [69] ZHANG Y, YAO Y Y, SENDEKU M G, *et al.* Recent progress in CVD growth of 2D transition metal dichalcogenides and related heterostructures [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(41): 1901694.
- [70] CHEN K Y, YU CHEN G, HU X Y, *et al.* Lattice matching engineering driven growth of large-area 2D CeO_2 for high-performance photodetection [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2024, 11(2): 2300732.
- [71] CHAHAL S, RANJAN P, MOTLAG M, *et al.* Borophene *via* micromechanical exfoliation [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(34): 2102039.
- [72] JI L J, YANG T Y, FENG G Q, *et al.* Liquid-phase exfoliation of 3D metal-organic frameworks into nanosheets [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(39): 2404756.
- [73] VOROBEOVA N S, LIPATOV A, TORRES A, *et al.* Anisotropic properties of quasi-1D In_4Se_3 : mechanical exfoliation, electronic transport, and polarization-dependent photoresponse [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(52): 2106459.

- [74] WU K, WANG H, YANG M, *et al.* Gold-template-assisted mechanical exfoliation of large-area 2D layers enables efficient and precise construction of Moiré superlattices [J]. *Adv. Mater.*, 2024, 36(23): 2313511.
- [75] PEREIRA J M, TEZZE D, NIEHUES I, *et al.* Percolating superconductivity in air-stable organic-ion intercalated MoS₂ [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(52): 2208761.
- [76] KARMAKAR A, AL-MAHBOOB A, ZAWADZKA N, *et al.* Twisted MoSe₂ homobilayer behaving as a *Heterobilayer* [J]. *Nano Lett.*, 2024, 24(31): 9459-9467.
- [77] OBIAKARA C, LIAO C K, MAHMOUD M A. Mechanical exfoliation assisted by molecular tweezers for production of sulfur-based semiconducting two-dimensional materials [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, 58(31): 14170-14179.
- [78] KINOSHITA K, MORIYA R, ONODERA M, *et al.* Dry release transfer of graphene and few-layer h-BN by utilizing thermoplasticity of polypropylene carbonate [J]. *npj 2D Mater. Appl.*, 2019, 3(1): 22.
- [79] WANG M C, SHI H H, ZHANG P P, *et al.* Phthalocyanine-based 2D conjugated metal-organic framework nanosheets for high-performance micro-supercapacitors [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(30): 2002664.
- [80] LI H D, LI C P, TAO B R, *et al.* Two-dimensional metal telluride atomic crystals: preparation, physical properties, and applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(23): 2010901.
- [81] ZHOU K, SHANG G, HSU H H, *et al.* Emerging 2D metal oxides: from synthesis to device integration [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(21): 2207774.
- [82] TIAN C K, PAN F H, WANG L, *et al.* DyOCl: a rare-earth based two-dimensional van der Waals material with strong magnetic anisotropy [J]. *Phys. Rev. B*, 2021, 104(21): 214410.
- [83] PAN F H, XU D Y, SUN S N, *et al.* Magnetic properties of van der Waals layered single crystals DyOBr and SmOCl [J]. *Phys. Rev. Mater.*, 2024, 8(7): 074006.
- [84] WANG R Y, WANG Z B, ZHANG L X, *et al.* Computation-aided discovery and synthesis of 2D PrOBr photocatalyst [J]. *ACS Energy Lett.*, 2022, 7(6): 1980-1986.
- [85] CAI X Q, LU Z C, XU Z L, *et al.* Growth of (111)-orientated GdTe and TmTe thin films by van der Waals molecular beam epitaxy [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125(28): 15465-15471.
- [86] LI Y, WROBEL F, CHENG Y J, *et al.* Self-healing growth of LaNiO₃ on a mixed-terminated perovskite surface [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(14): 16928-16938.
- [87] DARWISH A M, MOORE S, MOHAMMAD A, *et al.* Polymer nano-composite films with inorganic upconversion phosphor and electro-optic additives made by concurrent triple-beam matrix assisted and direct pulsed laser deposition [J]. *Compos. Part B Eng.*, 2017, 109: 82-90.
- [88] MADDI C, ASWIN J R, SCOTT A, *et al.* Structural, spectroscopic, and excitonic dynamic characterization in atomically thin Yb³⁺-doped MoS₂, fabricated by femtosecond pulsed laser deposition [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(21): 1900753.
- [89] GOLDFARB I, CESURA F, DASCALU M. Magnetic binary silicide nanostructures [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(41): 1800004.
- [90] WANG K, MARTIN K N, MORRISON C, *et al.* Magnetic anisotropy induced by patterning in (110) MBE-grown ternary Laves phase TbDyFe₂ films [J]. *J. Alloys Compd.*, 2008, 455(1-2): 31-34.
- [91] IWANAKA T, KUSUNOKI T, KOTAKI H, *et al.* New deposition method of MgB₂ thin film with thermal evaporation of Mg and sputtering of B [J]. *Mater. Res. Express*, 2020, 7(5): 056003.
- [92] WANG J, ZHANG B, XU Y H, *et al.* Research on deposition rate of TiZrV/Pd film by DC magnetron sputtering method [J]. *Nucl. Sci. Tech.*, 2017, 28(4): 50.
- [93] GOTTESMAN R, SONG A G, LEVINE I, *et al.* Pure CuBi₂O₄ photoelectrodes with increased stability by rapid thermal processing of Bi₂O₃/CuO grown by pulsed laser deposition [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(21): 1910832.
- [94] ZHENG T, WANG W, LIU L F, *et al.* Superconducting properties of binary rare-earth HoREBCO thin films prepared by pulsed layer deposition [J]. *Ceram. Int.*, 2019, 45(10): 13193-13197.
- [95] YAO J D, ZHENG Z Q, YANG G W. Production of large-area 2D materials for high-performance photodetectors by pulsed-laser deposition [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2019, 106: 100573.
- [96] BRAHLEK M, GUPTA A S, LAPANO J, *et al.* Frontiers in the growth of complex oxide thin films: past, present, and future of hybrid MBE [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(9): 1702772.

- [97] ZHAO S Q, YANG X L, GE Y M, *et al.* Uniform incorporation of two-dimensional BiOBr into perovskite crystals and films to enhance photoluminescence [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(5): 7374-7382.
- [98] LIN N, WANG J W, XIAO Z, *et al.* Stimuli-responsive lanthanide activated piezoelectric LiNbO₃ microcrystals for multi-mode luminescence and optical sensing applications [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, 18(6): 2301352.
- [99] XUE Q W, CAI P Q, PU X P, *et al.* Green synthesis of high-quality indium phosphide quantum dots using tripyrrolidine phosphine as a promising phosphorus source for white LED [J]. *Mater. Today Nano*, 2024, 25: 100457.
- [100] PARFENOV O E, TOKMACHEV A M, AVERYANOV D V, *et al.* Layer-controlled laws of electron transport in two-dimensional ferromagnets [J]. *Mater. Today*, 2019, 29: 20-25.
- [101] MENG K, LI Z Y, CHEN P, *et al.* Superionic fluoride gate dielectrics with low diffusion barrier for two-dimensional electronics [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2024, 19(7): 932-940.
- [102] UCHIYAMA H, MARUYAMA K, CHEN E, *et al.* A monolayer MoS₂ FET with an EOT of 1.1 nm achieved by the direct formation of a high- κ Er₂O₃ insulator through thermal evaporation [J]. *Small*, 2023, 19(15): 2207394.
- [103] HAO Y F, CHEN X G, ZHANG L, *et al.* Record high room temperature resistance switching in ferroelectric-gated Mott transistors unlocked by interfacial charge engineering [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14(1): 8247.



赵柄策(2004-),男,辽宁营口人,在读本科生,主要从事二维稀土材料的研究。
E-mail: Z13841770745@163.com



陈萍(1992-),女,安徽桐城人,博士,副教授,2019年于华中科技大学获得博士学位,主要从事二维稀土材料的研究。
E-mail: chenp@hfut.edu.cn