

DOI:10.13718/j.cnki.xsxb.2023.08.007

# 在 Cd(0001) 基底上外延生长单原子层锗<sup>①</sup>

王浩， 李佐， 杨孝天， 卢尧臣， 朱彤， 王俊忠

西南大学 物理科学与技术学院，重庆 400715

**摘要：**利用超高真空-低温扫描隧道显微镜(STM)技术和密度泛函理论(DFT)研究了锗(Ge)在 Cd(0001)表面的薄膜生长行为和电子性质。研究发现室温下沉积在 Cd(0001)表面上的 Ge 原子容易形成纳米尺度的团簇。当 Cd 衬底的温度降至 100 K 左右, Ge 原子形成单原子层厚的二维薄膜。高分辨的 STM 图表明 Ge 的单原子层具有  $1\times 1$  的赝晶结构。扫描隧道谱(STS)测量发现 Ge 的单原子层表现出金属性行为。DFT 计算结果表明: Ge 原子优先占据 Cd(0001)衬底的六角密排空位, Ge 与 Cd(0001)衬底之间存在静电作用, Ge 原子之间通过共价键相结合。

**关 键 词：**锗; Cd(0001) 表面; 蕴晶结构; 外延生长; 密度泛函理论

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2023)08-0055-08

## Epitaxial Growth of Single Atomic Layer Germanium on Cd (0001) Substrate

WANG Hao, LI Zuo, YANG Xiaotian,  
LU Yaochen, ZHU Tong, WANG Junzhong

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

**Abstract:** The growth behavior and electronic properties of germanium (Ge) on the Cd (0001) surface have been studied by ultra-high vacuum low-temperature scanning tunneling microscopy and density functional theory. It was found that Ge atoms deposited on the surface of Cd (0001) at room temperature readily form nanoscale clusters. The Ge atoms formed a two-dimensional film with a single atomic layer thickness as the temperature of the Cd substrate was lowered to about 100 K. The high-resolution STM map showed that the monatomic layer of Ge has a  $1\times 1$  pseudocrystalline structure. Scanning tunneling spectroscopy (STS) measurements revealed that the monoatomic layers of Ge exhibit metallic behavior. The results of the DFT calculation showed that Ge atoms preferentially occupy the hexagonal close empty position of the Cd (0001) substrate, there was an electrostatic interaction between Ge and Cd (0001) substrate, and Ge at-

① 收稿日期: 2023-02-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(11874304, 11574253)。

作者简介: 王浩, 硕士研究生, 主要从事纳米结构与表面界面物理研究。

通信作者: 王俊忠, 教授, 硕士研究生导师。

oms were combined by a covalent bond.

**Key words:** Germanium; Cd (0001) surface; Pseudocrystal structure; Epitaxial Growth; Density Functional Theory

锗(Ge)是介于硅和锡之间的第Ⅳ主族元素，也是一种典型的半导体材料。Si 和 Ge 是第一代半导体材料，后来由于硅基材料的兴起导致 Ge 逐渐被取代<sup>[1-2]</sup>。自 2004 年石墨烯被发现以来，其特殊的电子性质引起了人们的广泛关注<sup>[3]</sup>，如极高的电子速度和迁移率、量子反常霍尔效应等<sup>[4-6]</sup>。由于其特殊的成键方式，以及电子作为无质量的狄拉克费米子，石墨烯的应用前景非常广阔<sup>[7-9]</sup>。但是石墨烯没有带隙，即使在自旋轨道耦合作用下石墨烯打开的能隙也非常小(约  $10^{-3}$  eV)，这严重制约了其在电子器件领域的应用<sup>[10-12]</sup>。因此，寻找具有较大能隙的二维原子晶体材料，如与碳元素位于同一主族的 Si, Ge 和 Sn 的单原子层，成为目前研究的热点课题<sup>[13]</sup>。

CAHANGIROV 等<sup>[14]</sup>通过 DFT 计算预言，Ge 原子也可形成类似石墨烯的稳定蜂窝结构，其电子性质与石墨烯类似，都属于二维拓扑绝缘体和无质量的狄拉克费米子体系。人们把这种具有类蜂窝结构的 Ge 原子层称为锗烯(Germanene)。与平整的石墨烯不同的是，锗烯的蜂窝结构具有一定的翘曲，蜂窝上的 6 个 Ge 原子交替出现在两个不同的高度上<sup>[15-17]</sup>。锗烯的翘曲结构使得 Ge 原子之间的自旋轨道耦合作用更强，在费米能级处可以打开一个较大的能隙(约 24 meV)，该能隙远远大于石墨烯的能隙<sup>[18]</sup>。这种较大的拓扑绝缘体能隙有利于实现体态与量子边缘态的分离(避免电子输运过程中体态的混入)，有效降低电子器件的能耗；此外，理论预测的锗烯载流子迁移率略低于石墨烯<sup>[19]</sup>。因此高温量子霍尔效应有望在锗烯中实现<sup>[18]</sup>。但是锗烯无法像石墨烯那样通过机械剥离(如用胶带撕扯)的方法获得，于是如何获得自由的锗烯单层成为一个难题。目前人们开始尝试采用分子束外延的方法来外延生长锗烯，但要想获得自由的锗烯需要一个合适的基底。到目前为止，实验报道的外延锗烯的基底材料有：Au(111)<sup>[20-22]</sup>、Ag(111)<sup>[23]</sup>、Cu(111)<sup>[24]</sup>、Pt(111)<sup>[25]</sup>、Al(111)<sup>[26]</sup>等。这些金属衬底大多会与锗形成合金，并且关于锗烯的结构模型还存在争论<sup>[27]</sup>，因此仍需要继续寻找合适的衬底材料来生长锗烯。

本研究采用分子束外延法在 Cd(0001)基底上外延生长 Ge 原子单层薄膜。选择 Cd(0001)表面为基底的原因是 Cd 的电负性较小，不易转移电子。实验发现：室温沉积的 Ge 原子很容易在 Cd(0001)表面形成纳米尺度的团簇。当改用低温沉积( $\sim 100$  K)，Ge 原子则会形成单原子层厚的二维薄膜。高分辨的 STM 图表明 Ge 单原子层具有  $1\times 1$  的赝晶结构，这说明 Ge 原子层中存在一定的应力。扫描隧道谱(STS)测量发现 Ge 的单原子层具有金属性行为。DFT 计算结果发现 Ge 原子优先占据 Cd(0001)衬底的六角密排空位，Ge 与 Cd(0001)衬底之间存在静电作用，Ge 原子之间通过共价键相结合。

## 1 实验与理论计算

### 1.1 实验部分

本研究的实验是在日本 Unisoku 公司生产的超高真空低温扫描隧道显微镜(LT-STM)系统上完成的，系统的本底真空中度为  $2.7 \times 10^{-8}$  Pa。实验所用的 Cd(0001)基底是生长在 Si(111)- $7\times 7$  上厚度为  $15\sim 20$  原子单层(monolayer, ML) 的 Cd 薄膜。为获得洁净的 Si(111)- $7\times 7$  表面，先将 Si(111) 样品升温至 800 K 进行除气。然后通过快闪的方法将样品升温至 1 500 K，以除去表面的氧化层。将放置于氮化硼坩埚中的钼丝加热至 400 K，使 Cd 原子沉积到 Si(111)- $7\times 7$  表面，由此得到高质量的 Cd(0001) 薄膜。随后将纯度为 99.999 9% 的锗加热至 1 280 K，使之沉积到 Cd(0001) 表面，同时衬底的温度保持在室温或低温。最后将样品传送到 STM 腔进行观察，观察腔温度保持在液氮( $\sim 78$  K) 温度。

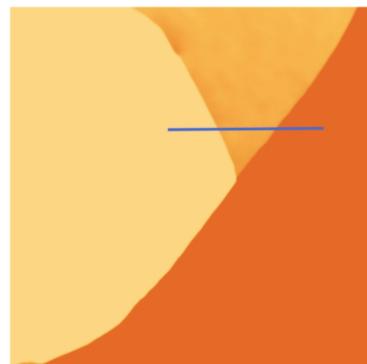
### 1.2 理论计算

DFT 计算采用广义梯度近似方法(GGA)中的 Perdew-Becke-Ernzerhof(PBE)泛函。计算模拟的衬底由

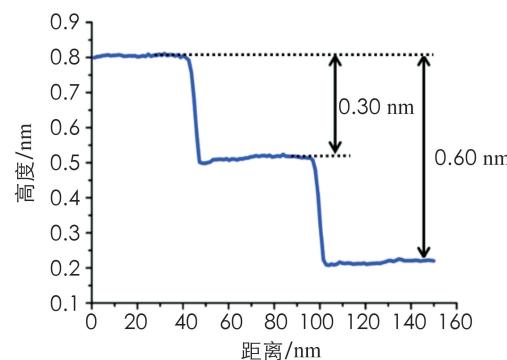
3 层 Cd 原子组成的  $3 \times 3$  超胞构成。为有效模拟实际 Cd(0001) 衬底, 固定最底层的 Cd 原子; 为减小原子层间不必要的相互作用, 建立 2 nm 厚的真空层。在 Cd(0001) 表面放置 9 个 Ge 原子, 对应单层 Ge 的  $3 \times 3$  超胞, 以此模拟 Cd(0001) 表面上的 Ge 原子的六角密排结构。在计算中, 平面波的截断能选取 570 eV, 设置为  $3 \times 3 \times 1$  的 k-meshes 网格点作为倒空间中的积分点数。将每个原子的 Hellmann-Feynman 力优化到小于 0.3 eV/nm 和总能量优于  $10^{-5}$  eV 作为收敛标准。

## 2 结果与讨论

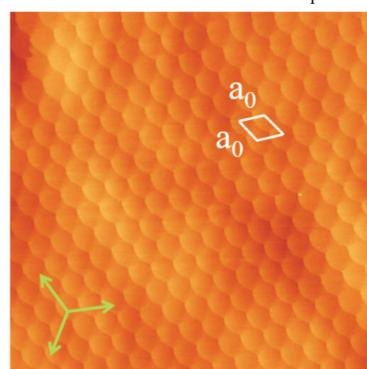
图 1a 是制备的光滑平整的 Cd(0001) 薄膜的 STM 图。从中可以看出 Cd 薄膜的台阶宽度大约在 200 nm 左右, 单原子台阶的高度 ( $0.30 \pm 0.01$ ) nm (图 1b), 接近于 Cd 单晶沿 [0001] 方向的面间距 (0.281 nm)<sup>[28]</sup>。图 1c 为 Cd 薄膜原子分辨图, Cd 原子按照六角密排方式进行排列, 其晶格常数为  $a_0 = (0.30 \pm 0.02)$  nm, 与镉单晶 (0001) 面的晶格常数 (0.298 nm) 非常接近, 且二者都具有六角对称性。考虑到二维的薄膜相和三维的块体相之间的差异, 实验制备的二维薄膜可以认为是晶态的 Cd(0001) 薄膜。图 1d 展示了 Ge 原子在 Cd(0001) 表面上四个可能的吸附位, 它们分别是顶位 (T)、桥位 (B)、面心立方位 (F) 和六角密排位 (H)。



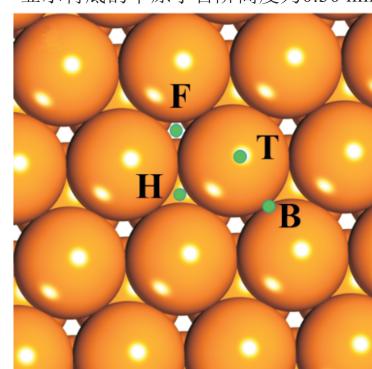
a. Cd(0001)衬底的STM图,  
300 nm×300 nm, 2.5 V, 20 pA



b. 沿图a中蓝色线测量的高度图,  
显示衬底的单原子台阶高度为0.30 nm



c. 是 Cd 衬底的原子分辨 STM 图, 白色的菱形代表六角晶格的原胞, 5 nm×5 nm, 0.3 V, 23 pA



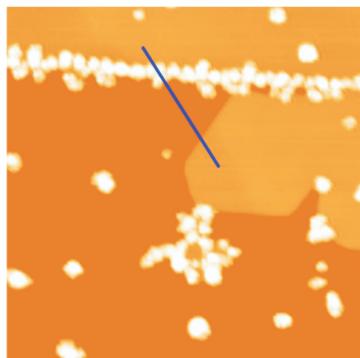
d. 是 Cd(0001) 薄膜的原子模型图, 橘黄色球体代表 Cd 原子, T 代表 Top 位, B 代表 Bridge 位, F 代表 Fcc-hollow 位, H 代表 Hcp-hollow 位

图 1 Cd(0001) 衬底的 STM 图与原子模型图

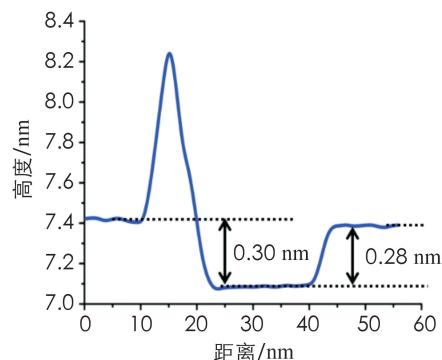
首先, 把少量的 Ge 原子 (覆盖度  $\theta = 0.2$  ML) 沉积到处于室温的 Cd(0001) 基底上。STM 扫描发现衬底台面上的 Ge 原子既能聚集成纳米尺度的团簇, 也能形成单原子层厚的二维岛 (图 2a)。统计分析表明, 在衬底台面上形成的 Ge 团簇的平均直径为 9.7 nm。但是, 在衬底台阶附近的 Ge 团簇的尺寸比较小 (直径在 5 nm 左右)。图 2b 是沿着图 2a 中的蓝色线段所作的高度剖面图, 不难发现 Ge 原子层的高度为 ( $0.28 \pm 0.01$ ) nm, 略低于 Cd 衬底的台阶高度。

为了制备高质量的 Ge 原子层, 尽可能避免 Ge 原子聚集成团簇, 把衬底的温度降至 100 K 左右 (低温

沉积法), 以此降低 Ge 原子的表面扩散长度. 图 2c 展示了覆盖度为 0.7 ML 的 Ge 薄膜的形貌图. 大部分的衬底表面被平整的 Ge 原子层覆盖, 同时 Ge 原子层表面有很多较小的原子团簇. 通过对大量 Ge 原子层的统计平均发现, Ge 原子层畴区的平均尺寸为 $\sim 170$  nm. 图 2d 是 Ge 原子层的原子分辨 STM 图, 不难看出 Ge 原子的排列方式与 Cd(0001) 表面一样, 都具有六角对称的晶格结构. 更重要的是, 二者的晶格常数(0.30 nm)和晶格方向也完全一样. 也就是说 Ge 原子层相对于衬底表现出 $1\times 1$  的赝晶结构. 根据薄膜生长理论, 蕴晶结构存在于较低的晶格失配薄膜中. 在异质外延过程中薄膜的结构通常不同于体相材料, 这就是所谓的亚稳态的薄膜相. 这些新相可能表现出新的物理和化学性质. 在外延生长过程中, 晶格失配引起的弹性应变极大地影响了薄膜的生长方式. 当晶格失配较小时, 弹性应变能可以通过赝晶生长的形式调节, 使得薄膜原子的横向排列周期与衬底相同, 但垂直方向的周期则不同于衬底. 当晶格失配较大时, 则会在薄膜/衬底的界面上形成失配位错来缓解应变产生的能量<sup>[29-30]</sup>.



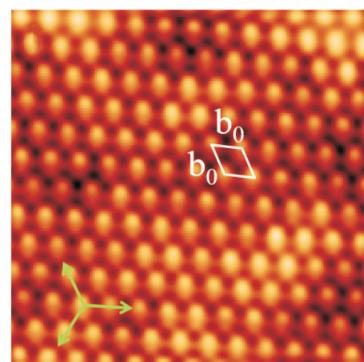
a. 室温沉积的二维Ge岛和团簇,  
150 nm×150 nm, 3.0 V, 20 pA



b. 沿a图中蓝线测量的高度图, Cd(0001)原子台阶高度为0.30 nm, 单原子层厚的Ge岛的高度0.28 nm



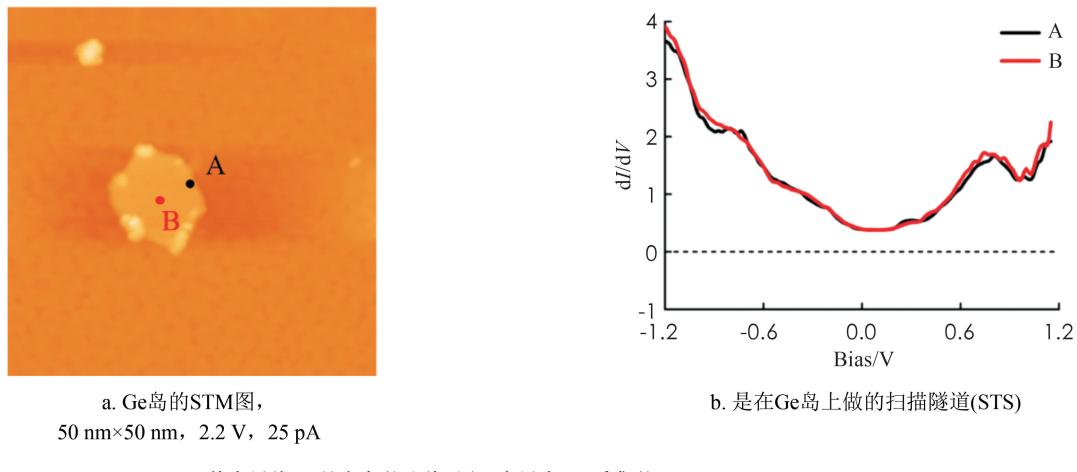
c. 低温沉积的单原子层Ge薄膜,  
250 nm×250 nm, 4.5 V, 20 pA



d. 单原子层Ge薄膜的原子分辨图, 白色菱形  
代表六角晶格的原胞, 4 nm×4 nm, 0.15 V, 20 pA

图 2 Cd(0001)表面上的 Ge 原子单层的 STM 图

为了研究 Ge 单原子层的电子性质, 在直径约 10 nm 的二维 Ge 岛上采集了 STS 谱, 做谱位置选择在岛的边缘和中间位置(图 3a). 做谱的准确性取决于针尖的洁净程度和针尖高度的稳定性. 本研究在 Ge 岛上做了大量的 STS 谱, 得到重复性较好的结果. 为了便于比较在 Ge 岛上不同位置做的谱, 将得到两条 STS 谱一起放到图 3 中. 黑色谱线 A 是在岛边缘位置上采集的, 红色谱线 B 是在岛的中央位置采集的. 可以看到两条线重合得比较好, 在费米能级( $V=0$ )微分电导不是 0, 这因为着针尖下方的 Ge 原子层的电子态密度(density of states, DOS)在费米能级处是一个非零的有限值, 因为 STM 理论告诉我们隧道谱采集的微分电导正比于样品的 DOS. 因此可以判断实验制备的 Ge 单原子层薄膜具有金属性行为.



其中黑线 A 是在岛的边缘(图 a 中黑点 A)采集的 STS(0.8 V, 50 pA),  
红线 B 是在岛的中央位置(图 a 中红点 B)采集的 STS(0.8 V, 100 pA).

图 3 在二维 Ge 岛上采集的扫描隧道谱

为了深入理解上述实验结果, 利用 DFT 理论计算了 Ge 原子在 Cd(0001) 表面上的 4 种不同位置的吸附能、Cd-Ge 原子层距离、Ge-Ge 键长。单个 Ge 原子吸附能( $E_{\text{ads}}$ )的计算方法是分别计算几个体系的能量: Ge 原子与 Cd(0001) 超胞组成体系的总能量( $E_{\text{Total}}$ )、计算自由 Ge 原子层总能量( $E_{\text{Ge}}$ )、自由 Cd(0001) 总能量( $E_{\text{Cd}(0001)}$ ), 按照下面公式进行计算:

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{Total}} - E_{\text{Ge}} - E_{\text{Cd}(0001)})/n$$

其中  $n$  代表 Ge 原子的个数。理论计算结果表明 Ge 原子在六角密排位(Hcp-hollow)的吸附能最小(-0.58 eV)(表 1), 这说明 Ge 原子优先吸附在 Cd(0001) 表面上的 H 位, 因为此时体系的能量最低。理论计算还发现 Cd-Ge 原子层之间的距离在 0.240~0.250 nm 之间, 其中最稳定的 H 位两原子层间距离约 0.242 nm, 与实验观察得到 Ge 原子单层的高度(0.28 nm)有一定的差距。理论计算的 Ge-Cd 距离是两个原子层间的几何高度, 而 STM 测量的高度既有几何高度的贡献, 同时也包含了样品电子态密度的贡献。因此, STM 测量的高度与几何高度并不严格一致, 因此常被称为“视在高度(apparent height)”。我们推测造成理论计算和实验测量之间的误差原因可以归因于样品和针尖的电子态对测量高度的影响, 因为电子的隧穿过程不仅依赖于距离还依赖于针尖和样品的电子态密度的乘积。吸附在 H 位 Ge 原子间键长理论计算值约为 0.311 nm, 而实验测得 Ge 薄膜的晶格常数约 0.30 nm, 两者误差为 3.6%, 理论计算结果与实际测量数值比较吻合, 说明本研究的理论计算结果可靠。

表 1 理论计算 Ge 在 Cd(0001) 上的吸附能、Cd-Ge 原子层距离、Ge-Ge 原子键长

吸附位	吸附能/eV	Cd-Ge 原子层距离/nm	Ge-Ge 键长/nm
Top	-0.53	0.240	0.282
Bridge	-0.56	0.249	0.311
Fcc-hollow	-0.55	0.243	0.311
Hcp-hollow	-0.58	0.242	0.311

图 4a 是经过优化后的 Ge 原子单层的结构模型图, 其中 Ge 原子占据衬底表面的 H 位。理论计算的 Ge 原子单层与实验观测的 1×1 的赝晶结构完全一致。在完成结构优化后, 还计算了该体系电荷密度差(electron density difference, EDD)和电子局域化函数(electron localization function, ELF)。图 4b 为体系的电荷密度差图, 图中蓝色区域代表电子积累, 红色区域代表失去电子, 白色区域代表无得失电子。图中可以观察到最上层 Cd 原子失去的电子最多, 其中大部分电子聚集在 Ge 与 Cd 原子层之间, Cd 向 Ge 原子层注入了 0.031 e, 转移的电荷量很少。获得定域轨道的方法可用于判断分子甚至固体中化学键成分, 而局域化轨道

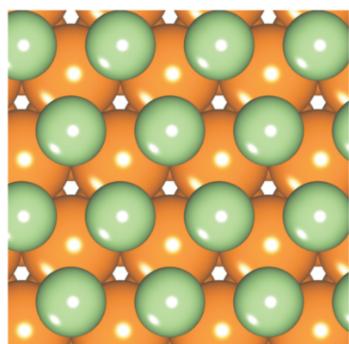
对于配位数较高的固体就会变得比较模糊, 所以很少采用该方法<sup>[31]</sup>. 但是电子局域函数(ELF)可以做到可视化地判断固体、分子晶体中的化学键成分<sup>[32]</sup>. 为了判断 Cd-Ge, Ge-Ge 原子对之间是否成键, 对 Ge 与 Cd(0001)组成的体系计算了电子局域函数. 电子局域函数表达式由 Edgecombe 和 Becke 引入<sup>[33]</sup>, 表示在某一位置电子附近找到与其有相同自旋电子的概率, 即该电子局域化程度. ELF 表达式为:

$$ELF = \frac{1}{1 + \gamma(r)^2}$$

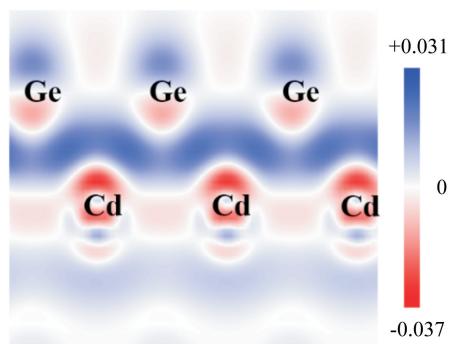
其中  $\gamma(r)$  为:

$$\gamma(r) = \frac{K(r)}{K_h(\rho(r))}$$

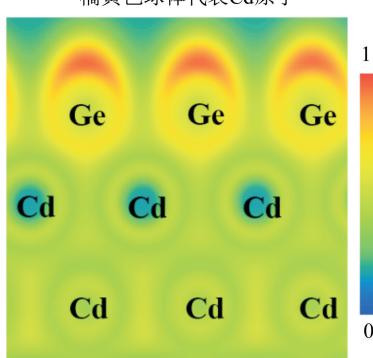
式中:  $K$  代表自旋相同电子对的概率密度,  $\rho(r)$  是  $r$  处电子密度,  $K_h$  是均匀电子气密度为  $\rho$  的  $K$  值. ELF 的数值范围是 0—1, ELF 数值为 1 时表示在某一电子附近没有相同自旋电子, 该电子孤立存在或成键, 即该电子是局域的; ELF 数值为 0.5 时为均匀电子气; ELF 值为 0 时表示完全离域化. 对于 Ge 与 Cd(0001)组成的体系计算结果如图 4c 所示, 从图中可以发现 Cd-Ge 原子之间的 ELF 值约为 0.35, 电子之间没有配对, 表明 Cd-Ge 原子没有成键, 因此 Ge 原子层与 Cd(0001)面之间存在静电吸附作用; 而 Ge-Ge 原子对之间的 ELF 约为 0.65, 表明 Ge-Ge 原子对之间形成共价结合. 所以 Ge 原子依靠静电吸附在 Cd(0001)上, 面内 Ge 原子之间依靠共价键形成较为稳定的六角密排结构. 此外, 本研究还计算了 Ge 原子层的电子态密度(density of states, DOS)随能量的分布(图 4d). 不难看出, 在费米能级( $E=0$ )处有非零的 DOS, 表明 Ge 原子层具有金属性, 这与实验测量的 STS 结果一致, 此外, DOS 曲线上存在两个电子态密度峰, 分别位于  $-0.9$  eV 和  $+0.9$  eV 处, 二者非常接近图 3b 中 STS 曲线上的两个峰位( $\pm 0.8$  eV).



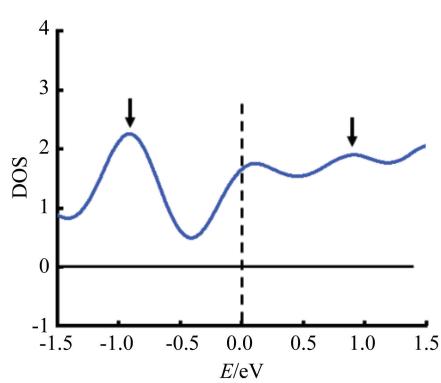
a. 生长在 Cd(0001)表面上的 Ge 原子单层结构模型, 其中 Ge 原子占据 H 位, 绿色球体代表 Ge 原子, 橘黄色球体代表 Cd 原子



b. Ge/Cd(0001) 体系的电荷密度差图的侧视图, 蓝色表示得到电荷, 红色表示失去电荷



c. Ge 与 Cd(0001) 体系的电子局域函数的侧视图, 红色表示局域电子, 蓝色表示几乎没有局域电子即离域化, Ge-Ge 原子对间的 ELF 值在绿-红范围内数值约 0.65, Cd-Ge 原子对间的 ELF 值在蓝-绿范围内数值约 0.35



d. 理论计算的 Ge 原子层的电子态密度随能量的分布图

图 4 DFT 计算的 Ge 原子单层的结构模型及电子性质

### 3 结论

本研究采用分子束外延法和 STM 研究了 Ge 原子在 Cd(0001) 衬底上的薄膜生长。实验发现, 当生长温度为室温时, Ge 原子在形成二维薄膜的同时也会形成纳米团簇, 从而影响薄膜的质量。当改用低温沉积时, Ge 原子则形成光滑的单原子层薄膜, 该薄膜具有  $1\times 1$  的赝晶结构, 这表明 Ge 原子层中存在一定程度的应力。通过 STS 谱发现 Ge 的赝晶结构具有金属特征。此外, 基于密度泛函理论计算了 Ge 原子层的结构和性质。发现 Ge 原子的优先吸附位置为六角密排的 H 位。根据电荷密度差和电子局域函数分析, Cd-Ge 之间只存在静电吸附作用, 而 Ge-Ge 之间以共价方式结合。本研究结果为制备 Ge 超薄膜提供了一种可行方案。

### 参考文献:

- [1] DEPUYDT B, THEUWIS A, ROMANDIC I. Germanium: From the First Application of Czochralski Crystal Growth to Large Diameter Dislocation-Free Wafers [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2006, 9(4-5): 437-443.
- [2] 宗明吉. 三代半导体材料构成光子晶体能态密度的研究 [J]. 激光与红外, 2010, 40(8): 892-895.
- [3] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene [J]. Nature, 2005, 438(7065): 197-200.
- [4] TSE W K, QIAO Z H, YAO Y G, et al. Quantum Anomalous Hall Effect in Single-Layer and Bilayer Graphene [J]. Physical Review B, 2011, 83(15): 155447.
- [5] BERGER C, SONG Z M, LI X B, et al. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene [J]. Science, 2006, 312(5777): 1191-1196.
- [6] 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.
- [7] ZHANG Y B, TAN Y W, STORMER H L, et al. Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene [J]. Nature, 2005, 438(7065): 201-204.
- [8] MUZYCHENKO D A, ORESHKIN S I, PANOV V I, et al. Single and Multi Domain Buckled Germanene Phases on Al (111) Surface [J]. Nano Research, 2019, 12(12): 2988-2996.
- [9] ZHUANG J C, LIU C, ZHOU Z Y, et al. Dirac Signature in Germanene on Semiconducting Substrate [J]. Advanced Science, 2018, 5(7): 1800207.
- [10] 秦志辉. 类石墨烯锗研究进展 [J]. 物理学报, 2017, 66(21): 17-24.
- [11] YAO Y G, YE F, QI X L, et al. Spin-Orbit Gap of Graphene: First-Principles Calculations [J]. Physical Review B, 2007, 75(4): 041401.
- [12] LIU C C, JIANG H A, YAO Y G. Low-Energy Effective Hamiltonian Involving Spin-Orbit Coupling in Silicene and Two-Dimensional Germanium and Tin [J]. Physical Review B, 2011, 84(19): 195430.
- [13] XU M S, LIANG T, SHI M M, et al. Graphene-Like Two-Dimensional Materials [J]. Chemical Reviews, 2013, 113(5): 3766-3798.
- [14] CAHANGIROV S, TOPSAKAL M, AKTÜRK E, et al. Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium [J]. Physical Review Letters, 2009, 102(23): 236804.
- [15] ROOME N J, CAREY J D. Beyond Graphene: Stable Elemental Monolayers of Silicene and Germanene [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(10): 7743-7750.
- [16] NIJAMUDHEEN A, BHATTACHARJEE R, CHOUDHURY S, et al. Electronic and Chemical Properties of Germanene: The Crucial Role of Buckling [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(7): 3802-3809.
- [17] SCALISE E, HOUSSET M, POURTOIS G, et al. Vibrational Properties of Silicene and Germanene [J]. Nano Research, 2013, 6(1): 19-28.
- [18] LIU C C, FENG W X, YAO Y G. Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two-Dimensional Germanium [J]. Physical

Review Letters, 2011, 107(7): 076802.

- [19] YE X S, SHAO Z G, ZHAO H B, et al. Intrinsic Carrier Mobility of Germanene is Larger than Graphene's: First-Principle Calculations [J]. RSC Advances, 2014, 4(41): 21216-21220.
- [20] DÁVILA M E, XIAN L, CAHANGIROV S, et al. Germanene: a Novel Two-Dimensional Germanium Allotrope Akin to Graphene and Silicene [J]. New Journal of Physics, 2014, 16(9): 095002.
- [21] ZHUANG J C, GAO N, LI Z, et al. Cooperative Electron - Phonon Coupling and Buckled Structure in Germanene on Au(111) [J]. ACS Nano, 2017, 11(4): 3553-3559.
- [22] BUI N N, LEDINA M, REBER T J, et al. Electrochemical Scanning Tunneling Microscopic Study of the Potential Dependence of Germanene Growth on Au(111) at pH 9.0 [J]. ACS Nano, 2017, 11(9): 9481-9489.
- [23] LIN C-H, HUANG A, PAI W W, et al. Single-layer dual germanene phases on Ag(111) [J]. Physical Review Materials, 2018, 2(2): 024003-1-024003-8.
- [24] QIN Z H, PAN J B, LU S Z, et al. Direct Evidence of Dirac Signature in Bilayer Germanene Islands on Cu(111) [J]. Advanced Materials, 2017, 29(13): 1606046.
- [25] LI L F, LU S Z, PAN J B, et al. Buckled Germanene Formation on Pt(111) [J]. Advanced Materials, 2014, 26(28): 4820-4824.
- [26] MUZYCHENKO D A, ORESHKIN A I, LEGEN'KA A D, et al. Atomic Insights into Single-Layer and Bilayer Germanene on Al(111) Surface [J]. Materials Today Physics, 2020, 14: 100241.
- [27] YAN F N, XU S G, HE C, et al. Identifying the Alloy Structures of Germanene Grown on Al(111) [J]. Physical Review B, 2022, 106(7): 075405.
- [28] EDWARDS D A, WALLACE W E, CRAIG R S. Magnesium-Cadmium Alloys. IV. the Cadmium-Rich Alloys; Some Lattice Parameters and Phase Relationships between 25 and 300°. Structure of the MgCd<sub>3</sub> Superlattice. Schottky Defects and the Anomalous Entropy<sup>1</sup> [J]. Journal of the American Chemical Society, 1952, 74(21): 5256-5261.
- [29] HAHN E, KAMPSHOFF E, WÄLCHLI N, et al. Strain Driven FCC-Bct Phase Transition of Pseudomorphic Cu Films on Pd(100) [J]. Physical Review Letters, 1995, 74(10): 1803-1806.
- [30] PRATZER M, ELMERS H J, GETZLAFF M. Heteroepitaxial Growth of Co on W(110) Investigated by Scanning Tunneling Microscopy [J]. Physical Review B, 2003, 67(15): 153405.
- [31] SAVIN A, JEPSEN O, FLAD J, et al. Electron Localization in Solid-State Structures of the Elements: The Diamond Structure [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1992, 31(2): 187-188.
- [32] SAVIN A, NESPER R, WENGERT S, et al. ELF: The Electron Localization Function [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1997, 36(17): 1808-1832.
- [33] BECKE A D, EDGEcombe K E. A Simple Measure of Electron Localization in Atomic and Molecular Systems [J]. The Journal of Chemical Physics, 1990, 92(9): 5397-5403.

责任编辑 潘春燕