#### 专题—原子制造:基础研究与前沿探索

### "原子制造:基础研究与前沿探索"专题编者按

特邀编辑: 高鸿钧 中国科学院物理研究所

#### **DOI:** 10.7498/aps.70.020101

制造技术的不断迭代发展带来了器件性能的飞跃,也推动着人类技术的进步.伴随着器件特征 尺寸的不断缩小,制造技术先后经历了宏观制造、介观制造、微观制造和纳米制造等多个阶段,当前 最具代表性的半导体工艺,已经从微米尺度走到最前沿的3nm左右,并进一步向更小的尺度迈进. 因此,制造技术进入到原子尺度已不再是遥不可及的梦想,而成为现在科技界研究前沿的现实对象. 然而,在原子尺度下,常规制造技术在材料、结构和器件的制造过程中遇到了原理性和系统性的瓶 颈和壁垒,这种制造精度的提升将不再是线性微缩,而是从经典行为到量子行为的跨越,势必孕育 出颠覆性的新材料、新器件和新原理.例如,有限原子数的小团簇会呈现与块体截然不同的结构和 物理性质,甚至产生类似高温超导的"能隙";超导基底上的铁磁原子线会形成马约拉纳费米子器件, 是拓扑量子计算的载体;二维原子晶体材料家族中,石墨烯的费米速度比块材石墨高上千倍,扭角 石墨烯则可以形成奇特的莫特绝缘体态, 单层的二硫化钼具有比块材高 10 万倍的二阶非线性光学 系数; 原子精确操控的晶体管有可能形成相干的高质量量子点阵列, 也有可能成为具有选择性的极 限单分子灵敏度的气体传感器,等等.因此,单原子层次上的功能器件设计与制造——原子制造,迅 速成为当前科学、技术和产业界共同关注的前沿研究热点.原子制造是采用"自下而上"的变革性技 术路线,在原子水平的高效制造工艺,是精细制造技术发展的必然趋势,也是物质科学的终极梦想 之一. 我们希望从原子这一常规物质世界的底层, 通过对单原子的精细操控, 制备新型原子材料, 构 筑新器件,并制作出新系统,为解决"未来制造"提供一条从基础研究出发的新路线.

正是在这种科学梦想的感召及各级部门的关心和鼎力支持下,国内快速形成了一支有影响力的 学术队伍,出现了一批优秀的工作,使得我们出版一个以原子制造为主题的专辑成为可能.同时,为 了帮助读者系统了解原子制造——单原子层次上功能器件制造——的前沿研究与最新进展,推动原 子制造技术及相关研究的进一步发展,本刊特邀请部分活跃在本领域前沿各研究方向的专家,围绕 原子制造主题,从材料、物理、化学、力学、模拟、实验和理论等诸方面,以不同的视角介绍最新进 展、问题、现状和展望.专题内容包括:1)原子尺度的制造与检测工艺;2)二维原子材料与器件的研 究;3)其他原子水平的材料与器件研究.

我相信并希望"原子制造:基础研究与前沿探索"专辑能对相关研究提供有价值的参考,推动该领域的发展,为国家科技发展做出重要贡献.

(专题客座编辑:杜世萱 中国科学院物理研究所;宋凤麒 南京大学;戴庆 国家纳米科学中心)

SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Preface to the special topic—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

**DOI:** 10.7498/aps.70.020101

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 二维冰相I的电子和光学性质

王丹 邱荣 陈博 包南云 康冬冬 戴佳钰

Electronic and optical properties of two-dimensional ice I Wang Dan Qiu Rong Chen Bo Bao Nan-Yun Kang Dong-Dong Dai Jia-Yu 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 133101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210708 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20210708 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

Cu,O共掺杂AlN晶体电子结构与光学性质研究

Electronic structure and optical properties of Cu-O co-doped AlN 物理学报. 2018, 67(4): 047101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172096

含磷酸胍基间作用的磷酸双乙酸胍晶体电子结构与光学性质研究

Electronic structure and optical properties of phosphate bis-guanidinoacetate crystal containing guanidine phosphate interaction 物理学报. 2019, 68(6): 064210 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181627

不同价态Mn掺杂InN电子结构、磁学和光学性质的第一性原理研究 First-principle study on electronic structures, magnetic, and optical properties of different valence Mn ions doped InN 物理学报. 2018, 67(8): 087501 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172504

一种新型二维TiO2的电子结构与光催化性质

Study on the electronic structure and photocatalytic properties of a novel monolayer TiO2

物理学报. 2020, 69(16): 166301 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200631

第一性原理方法研究N-Pr共掺杂ZnO的电子结构和光学性质 Electronic and optical properties of n-pr co-doped anatase TiO<sub>2</sub> from first-principles 物理学报. 2019, 68(1): 017401 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181531

过渡金属掺杂锐钛矿TiO2(101)表面的改性

Modification of the photocatalytic properties of anatase TiO2 (101) surface by doping transition metals 物理学报. 2017, 66(6): 067101 https://doi.org/10.7498/aps.66.067101

# <sup>专题—原子制造: 基础研究与前沿探索</sup> 二维冰相 I 的电子和光学性质<sup>\*</sup>

王丹 邱荣 陈博 包南云 康冬冬† 戴佳钰

(国防科技大学物理系,长沙 410073)

(2021年4月14日收到; 2021年6月8日收到修改稿)

二维冰是典型的原子制造技术获得的新型原子级材料,其结构和成核生长在材料科学、摩擦学、生物学、大气科学和行星科学等众多领域具有至关重要的作用.虽然二维冰的结构性质已被广泛研究,但对其电学和光学性质知之甚少.本文通过密度泛函理论和线性响应理论计算了二维冰相I在零温时的主要电学、光学、介电性质和红外光谱.其次,利用从头算分子动力学方法模拟得到了二维冰相I在有限温度下的声子振动态密度.本文的结果揭示了原子级二维冰相I的电子结构,同时展示了其独特的光吸收机理,有助于二维冰相I的进一步实验表征和原子级操控.由于表面上的二维冰可以促进或抑制三维冰的形成,这对于设计和研发防结冰材料具有潜在的应用价值.此外,二维冰本身也可以作为一种特殊的二维材料,为高温超导电性、深紫外探测、冷冻电镜成像等研究提供全新的标准材料.

关键词: 原子级二维冰相 I, 电子结构, 光学性质, 理论模拟 PACS: 31.15.A-, 63.22.-m, 78.67.-n, 73.90.+f

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210708

#### 1 引 言

冰是一种常见的物质,它的结构和成核生长在 材料科学、摩擦学、生物学和大气科学等许多领域 都起着至关重要的作用<sup>[1-8]</sup>.早在 20 世纪 20 年代, Bragg 等<sup>[9]</sup>利用 X 射线表征首次得到了冰的晶体 结构,从此揭开了冰晶体结构研究的序幕.经过近 百年的研究和探索,迄今为止人们已经发现了 18 种冰的晶相 (三维冰相)<sup>[10-13]</sup>,其中自然界中最 常见的冰相是六边形冰相<sup>[14-16]</sup>.然而,冰在二维极 限下能稳定存在吗?这个问题一直以来存在很大 争议<sup>[17-19]</sup>.一般认为,在单分子层极限下,二维冰 具有许多不饱和氢键,需要依靠与基底的相互作用 才能形成稳定结构.通常情况下二维冰的结构非常 依赖于衬底的结构和对称性.

最近有实验发现在双层石墨烯间会形成一种

与表面结构无关的四方二维冰相<sup>[20]</sup>,这种二维冰 起初被质疑是 NaCl 的晶体结构<sup>[21]</sup>, 随后 Algara-Siller 等[22,23] 进行了进一步的验证, 证实了四方二 维冰相的存在.这些讨论激发了人们进一步研究受 限二维冰的浓厚兴趣.界面上的二维水(冰)结构 广泛存在[24-26],界面上的单层有序水,也可以认为 是一种二维冰. 例如, Chen 等<sup>[27]</sup> 使用量子蒙特卡 罗 (quantum Monte Carlo, QMC) 方法研究了单 层方形冰在高压下的稳定性,结果表明单层方形 冰在高压下是稳定存在的,这支持了 Algara-Siller 等<sup>[20]</sup>的研究结果. 但是这种状态的低维冰往往 存在于金属表面[28-30] 和绝缘体表面[31,32] 的水冰 层,或是石墨和石墨烯<sup>[33,34]</sup>等强约束的受限空间 内<sup>[35,36]</sup>. 而关于二维冰是否能独立目稳定存在的问 题依然悬而未决. 直至 2020 年初, Ma 等<sup>[37]</sup> 首次 在金衬底上成功生长了单晶二维冰,并利用高分辨 率原子力显微镜技术展示了其两层六边无旋堆垛

\* 国家重点研发计划资助 (批准号: 2017YFA0403200)、国家自然科学基金 (批准号: 11774429, 11874424) 和 NSAF 联合基金 (批 准号: U1830206) 资助的课题.

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: ddkang@nudt.edu.cn

结构的亚原子分辨成像,将其命名为二维冰相 I. 他们展示了二维冰内相互饱和且稳定的氢键结构, 并从理论上揭示了原子级二维冰的特殊生长机制. 这一发现不仅从理论上加深了人们对二维冰成核 和生长的理解,同时也证实了二维冰在作为原子制 造新型材料方面存在巨大的应用潜力<sup>[38]</sup>.面对实 际中的设计制造,则需要我们对二维冰的结构、电 子、介电和光学等特性进行进一步的理论研究,从 而为其在高温超导电性、深紫外探测、冷冻电镜成 像等领域应用提供理论基础.

由于物质的光电性质与原子分子的振动特性 息息相关,因此不同冰相的振动光谱,如拉曼和红 外光谱 (infrared, IR)<sup>[39,40]</sup> 一直都是人们关注的焦 点. 通过粒子速度自关联函数的傅里叶变换得到 的<sup>[41]</sup> 振动态密度 (vibrational density of states, VDOS), 直接反映了微观振动特征. 一方面 VDOS 在不同体系中具有不同的特征振动频率以及频率 峰值,其振动特征谱可以用作分子指纹<sup>[42,43]</sup>.另一 方面,从 VDOS 中提取本征振动模式<sup>[44]</sup> 可以体现 粒子振动的动力学特征. 基于经典力场和从头算分 子动力学,目前对体相冰的振动谱及其介电性质已 有众多理论研究<sup>[45,46]</sup>. 2011年 Aragones 等<sup>[47]</sup>研 究并总结了冰 Ih, III, V, VI 和 VII 不同相的偶极 介电常数随温度和压力的变化. 后来也有研究逐步 向特定条件下二维冰的可能结构搜索及其相关性 质计算等方向展开<sup>[27,48-50]</sup>. Ghasemi 等<sup>[51]</sup> 使用密 度泛函理论 (density functional theory, DFT) 和 密度泛函微扰理论 (density functional perturbation theory, DFPT) 开展了二维冰和体相冰的电 子和离子介电常数以及相应的频率依赖性等研究. 现有的研究一方面主要集中在体相冰与特定构型 二维冰的结构研究与性质计算,人们对二维冰相 I的相关特性还知之甚少;另一方面由于存在氢 键、共价键及范德瓦尔斯 (van der Waals, vdW) 等复杂的相互作用, 在利用 DFT 计算二维冰相 I的振动特性时还缺乏涵盖不同相互作用的模型描 述对其振动特性的影响.

DFT 计算中考虑不同交换关联泛函对体相冰 及液态水的性质预测具有明显差异. Santra 等<sup>[52]</sup> 对比了半局部、杂化和 vdW 三种交换关联泛函对 冰 Ih 和六个质子有序冰等相关性质的影响,结果 表明考虑 vdW 效应后的相变压力更加接近实验所 得到的相变压力. 此外, 基于非局域关联性发展的 revised Vydrov and Van Voorhis (rVV10)<sup>[53]</sup> vdW 泛函可以准确地考虑 vdW 作用和一些非局域 效应.强约束且正则化 (strongly constrained and appropriately normed, SCAN)<sup>[54]</sup> 的泛函和含动 能项的广义梯度近似 (meta-generalized gradient approximation, meta-GGA)可以同时考虑共价 键、氢键和 vdW 相互作用,在描述水的结构和 动力学方面更加精确<sup>[55]</sup>. Peng 等<sup>[56]</sup>结合 rVV10 非局域关联泛函与 SCAN 泛函,既对水中短程 相互作用进行优化,同时又对长程 vdW 相互作用 进行准确描述,被称为 SCAN + rVV10 泛函. 该泛函被广泛地应用到水的结构建模和特性计 算中<sup>[57]</sup>.

本文使用四种不同的交换关联泛函对二维冰 相 I 的结构、电子和光学性质以及振动特性进行了 系统研究.使用 DFT 和 DFPT 计算了 0 K 下的电 子能带结构、光学性质和红外光谱.使用从头算分 子动力学 (ab initio molecular dynamics, AIMD) 模拟了有限温度下的径向分布函数 (radial distribution function, RDF) 和 VDOS.为原子级二维冰 相 I 的电子、介电和光学性质及振动特性提供了基 准理论数据.

#### 2 理论计算

二维冰相 I 的原胞构型由 12 个原子组成,分 别在 x方向和 y方向进行 3 × 3 周期性扩展,在 z方向设置 10 Å的真空层,建立了具有周期性边界 条件的 108 个原子的二维六边形结构. 互锁双层冰 结构的顶视图、斜视图和侧视图如图 1 所示.在 DFT 计算中,使用 PBE<sup>[58]</sup>和 SCAN 泛函来处理 价电子之间的交换关联相互作用.用 rVV10 非局 域密度泛函和 vdW-DF-ob86<sup>[59,60]</sup> 泛函计算水分子 间的 vdW 相互作用. 用超软赝势<sup>[61]</sup> 来处理离子实 与价电子之间的相互作用. 用模守恒赝势<sup>[62]</sup> 来精 确描述原子散射特性.

基于 DFT 和 DFPT,使用 Quantum-ESPRE-SSO(QE)<sup>[63]</sup> 软件计算了 0 K 的电子能带结构、介 电函数和红外光谱.在 DFT 的自洽计算中,k 点网 格设置为  $12 \times 12 \times 1$ ,而在非自洽计算中,对于局 域态密度 (partial density of states, PDOS) 计算, 将其设置为  $24 \times 24 \times 1$ . PDOS 计算使用 0.01 Ry 的高斯展宽,总能量收敛阈值设置为  $10^{-9}$  eV.



图 1 二维冰相 I 的结构的顶视图、斜视图和侧视图.顶部水层的 H 和 O 原子分别用白色和红色圆球表示,底部水层的 H 和 O 原子分别用深蓝色和浅蓝色圆球表示

Fig. 1. Top, oblique and side views of the structure of two-dimensional ice I. H and O atoms in the top water layer are denoted as white and red spheres, respectively. H and O atoms in the bottom water layer are shown by dark blue and light blue spheres, respectively.

二维冰相 I 的 AIMD 同样使用 QE 程序计算. 首先构建 14.1 Å × 14.1 Å × 12.5 Å的三斜盒子 作为超原胞,包含 36个水分子.采用正则系综 (NVT)进行 AIMD 模拟,温度设为 120 K,由速度 标定恒温算法控制.模拟时间为 40 ps,时间步长 设为 20.67 a.u. (1 fs).这里,我们选择 120 K 的温 度对二维冰相 I 进行模拟,是由于实验上冰的生长 在 120 K 停止,样品立即冷却至 5 K,以确保较长 时间的成像<sup>[37]</sup>.因此,我们在考虑不同温度效应对 二维冰相 I 的影响时,选择从 5 K 开始.通过分子 动力学模拟得到的 VDOS 可以包含二维冰相 I 非 简谐振动特性的影响.首先计算出速度自关联 (velocity autocorrelation, VAC)函数,然后通过 VAC 函数的傅里叶变换获得 VDOS:

$$I(\omega) = 2 \int_0^\infty C(t) \cos \omega t dt, \qquad (1)$$
$$C(t) \equiv \frac{\langle v(t_0 + t) \cdot v(t_0) \rangle}{\langle v_1^2(t_0) \rangle}$$

$$= \frac{\sum_{j=1}^{n_{\rm t}} \sum_{i=1}^{N} v_i(t_{0j} + t) \cdot v_i(t_{0j})}{\sum_{j=1}^{n_{\rm t}} \sum_{i=1}^{N} v_i^2(t_{0j})}, \qquad (2)$$

其中, 〈 〉 表示系综平均, *N* 是二维冰相 I 中的原子数, *n*<sub>t</sub> 是不同轨迹时间起点的数目.本文中, 以 20 个时间步长的间隔将 *n*<sub>t</sub> 设为 100.

3 结果与讨论

#### 3.1 二维冰相 I 的结构

二维冰相 I 是一个互锁的双层冰结构,由两个 平坦的六边形水层组成,如图 1 所示.平面中水分 子之间的夹角为 108.9°.在每个水层中,一半的水 分子平行于基底,另一半垂直于基底,一个 OH 向 上或向下.一层中的垂直水与另一层中的平行水形 成氢键,从而导致完全饱和的氢键结构.图 2 给出 了 120 K时不同泛函的二维冰相 I 的 RDF.



图 2 在 120 K 温度下, 二维冰相 I 在不同泛函的径向分 布函数 (g<sub>OO</sub>, g<sub>OH</sub>和 g<sub>HH</sub>) 及与冰 Ih, XV 相在 100 K 的 g<sub>OO</sub> 的对比. 插图显示了在 0.95—1.05 Å距离范围内的 g<sub>OH</sub> 的 曲线图

Fig. 2. Radial distribution functions  $(g_{\rm OO}, g_{\rm OH} \text{ and } g_{\rm HH})$  of two-dimensional ice I in different functionals at 120 K and the comparison with the  $g_{\rm OO}$  of the ice Ih and XV phase at 100 K. The insets show elaborations of the  $g_{\rm OH}$  plots within the 0.95–1.05 Å distance range.

对于 PBE/vdW-DF-ob86、SCAN 和 SCAN + rVV10 泛函的 g<sub>OO</sub>(r) 的第一个峰的位置分别在 2.725 Å、2.695 Å和 2.705 Å, 这与单层六边冰相<sup>[50]</sup> 及冰相 I<sup>[64]</sup> 的 g<sub>OO</sub>(r) 值近似.此外,我们还比较了 100 K 时,冰相 Ih 和 XV 的 g<sub>OO</sub>(r)<sup>[65]</sup>.无论是液态 水还是冰,水分子中氧原子之间的最近邻距离几乎 相同,约为 2.8 Å左右.也就是说,在非常高的压力 下形成的所有冰相都满足 Bernal-Fowler 规则的质 子无序性<sup>[66]</sup>,其中每个水分子与周围分子形成 四个氢键,其四面体构型具有两个短的 O—H 间 距(给体质子)和两个长的 O—H 间距 (受体质子). 从体相冰过渡到二维冰相,可以形成密度更大的晶体结构,其中最近邻氧氧距离基本相同,但四面体键合方式却不同.从图 2 中可以看出,三种冰相结构的 goo(r)的第一个峰几近相同,但第二个峰不同.冰相 Ih 具有典型的六边形结构,其中水分子氢键结合成六元环,而冰 XV 是高压冰相,与其他冰相相比具有更高的密度,其原因是内部互锁但不相互连接的特殊晶格结构所致.特别地,与二维冰相 I 和冰相 Ih 相比,高压冰 XV 具有较大的 goo(r)第一近邻半径和较小的第二近邻氧距离,从而导致总体上更致密的结构.尽管冰 Ih 也具有部分六边形氧构型,但是与二维冰相 I 的堆积几何结构不同,因此 goo(r)第二近邻氧距离也不同.

图 2 中 goo(r) 值可以看出, SCAN 泛函考虑 vdW 作用时,氧氧的距离略有增加,而 PBE 和 vdW-DF-ob86 泛函的氧氧的间隔明显大于 SCAN 和 SCAN + rVV10. 通过  $g_{OH}(r)$  的第一个峰表征 的 OH 共价键分别为 0.985 Å (SCAN/SCAN + rVV10)、0.995 Å (PBE/vdW-DF-ob86); 第二个峰 是在氧与氢之间沿着氢键的距离,约为1.745 Å. 而 g<sub>HH</sub>(r) 中具有明显的三个峰, 第一个峰位于 1.565 Å (SCAN), 1.575 Å (SCAN + rVV10), 1.595 Å (PBE/vdW-DF-ob86) 对应分子内 H-H 距离; 2.25 Å 处为水二聚体的相邻氢原子之间的距离;水二聚体 中相对氢原子之间的距离为 3.6 Å. 在 SCAN 泛函 考虑 vdW 作用后,  $g_{HH}(r)$ ,  $g_{OH}(r)$  和  $g_{OO}(r)$  的结 果一致,即氢氢、氧氢和氧氧距离略有增加.而 PBE 和 vdW-DF-ob86 泛函的  $g_{\text{HH}}(r)$ ,  $g_{\text{OH}}(r)$  和  $g_{\text{OO}}(r)$ 间距明显大于 SCAN 和 SCAN + rVV10. 这可能 是由于交换关联泛函 SCAN 的强约束效应减小了 原子间的距离.

此外,我们使用 vdW-DF-ob86 泛函研究了不同温度(从5K到150K)对二维冰相 I的结构的影响.如图3所示,随着温度升高,goo(r)的第一个峰变宽,但其位置基本保持不变.在30K时,第二个峰几乎消失,表明这个配位壳层随着温度的升高而坍塌.而且第一个峰的高度与5K时相比显著降低.虽然第一个峰的强度逐渐减小,但当温度高于60K以上,氧氧 RDF 的特征变得非常相似,在3.85Å和4.70Å附近有较大的展宽特征峰.其原因在于,随着温度升高,更容易克服氢键的束缚而激发水分子,从而使四面体氢键网格急剧坍塌,在高温下趋于均匀.随着温度升高,与goo(r)的第

一个峰的变化相似, g<sub>OH</sub>(r)和 g<sub>HH</sub>(r)的第一个峰变宽,但位置保持不变.



图 3 从头算分子动力学模拟的二维冰相 I 在不同温度的 径向分布函数. 插图显示了在 0.95—1.05 Å距离范围内的 *g*OH 的曲线图

Fig. 3. Radial distribution functions of two-dimensional ice I at different temperatures from *ab initio* simulations. The insets show elaborations of the  $g_{OH}$  plots within the 0.95–1.05 Å distance range.

#### 3.2 电子能带结构

二维冰相 I 的不同泛函的电子能带结构和对应的 PDOS 如图 4 所示. 我们发现对于 PBE, vdW-DF-ob86, SCAN 和 SCAN + rVV10 泛函, 能量的间接带隙分别为 5.730, 5.582, 6.325, 6.266 eV. 其中, PBE 和 vdW-DF-ob86 之间的能量带隙相差很小,同样 SCAN 和 SCAN + rVV10 的能量带隙相差很小,同样 SCAN 和 SCAN + rVV10 的能量带隙相差。 也很小. 但是,可以看出在考虑了 vdW 作用后,能量带隙减小了. 此外,我们发现 SCAN 和 SCAN + rVV10 泛函的能量带隙大于 PBE 和 vdW-DF-ob86 泛函的能隙. 这可能也是由于 SCAN 泛函本身的强约束效应导致. 这里,我们得到的二维冰相 I 的能隙、电子能带结构和 PDOS 与其他二维冰相<sup>[51,67]</sup>的结果略有不同,这主要归因于二维冰相 I 的双层互锁结构,导致带隙比其他冰相略大 0.2 eV 左右.

此外,在二维冰相 I 中, O 原子和 H 原子在中 间层 sp<sup>2</sup> 杂化,形成蜂窝结构,如电子能带图中的 导带部分.在双层二维冰中,每层二维冰相 I 之间 的相互作用都很弱,例如氢键和 vdW 相互作用, 这会减小二维冰相 I 的带隙.从图 4 可以看出,导带 起伏很大.实际上,能带越宽,该能带中电子的有 效质量越小,非局域性越强,组成该能带的原子轨 道的可扩展性越强,这可以通过 PDOS 结果证明.



图 4 二维冰相 I 在不同泛函的电子能带结构. 插图显示了相应的布里渊区

Fig. 4. The electronic band structure of the two-dimensional ice I in different functionals. The insets show the corresponding Brillouin zones.

#### 3.3 光学性质

使用模守恒赝势在 0—30 eV 的能量范围内计 算了二维冰相 I 的介电函数  $\varepsilon_{el}(\omega)$ .为了提高介电 函数计算的准确性,我们将二维冰相 I 的 k 点网格 设为 12 × 12 × 1. 通过计算能级之间的偶极跃迁 来获得介电函数.介电函数由与频率相关的实部  $\varepsilon^{r}(\omega)$ 和虚部 $\varepsilon^{i}(\omega)$ 组成:

$$\varepsilon_{\rm el}(\omega) = \varepsilon^{\rm r}(\omega) + i \left[\varepsilon^{\rm i}(\omega)\right],$$
 (3)

介电函数的虚部[68] 根据 (4) 式得到

$$\varepsilon^{i}(\omega) = \frac{4\pi^{2}}{m^{2}\omega^{2}} \sum_{V,C} \int_{BZ} \mathrm{d}^{3}k \frac{2}{(2\pi)^{3}} |eM_{CV}(K)|^{2}$$
$$\times \delta \left[ E_{C}(k) - E_{V}(k) - h\omega \right]. \tag{4}$$

而介电函数实部可以由虚部通过 Kramers-Kronig

关系<sup>[69]</sup> 变换得到. 通过能带结构, 可以计算得到全部的光学常数. 本文给出了二维冰相 I 在不同泛函的光学性质, 如图 5 所示给出了二维冰相 I 的介电函数的实部和虚部 ( $\varepsilon^{xx}, \varepsilon^{yy}, \varepsilon^{zz}$ ). 此处,  $x \approx y$ 表示平面内分量, 而 z分量垂直于  $x \cdot y$ 平面. PBE和vdW-DF-ob86 泛函的介电常数几乎相同, 约为1.431, 且 SCAN 和 SCAN + rVV10 泛函的介电常数也基本相同, 约为1.393, 但值小于 PBE 和 vdW-DF-ob86 泛函的介电常数. 这表明采用 SCAN 和 SCAN + rVV10 泛函, 二维冰相 I 具有更好的绝缘性, 这与能带图中 SCAN 和 SCAN + rVV10 具



图 5 二维冰相 I 在不同泛函的介电函数的实部 (a), (c), (e) 和虚部 (b), (d), (f). 其中, *x*和 *y*表示平面内分量, 而 *z*分量垂直于 *x*-*y*平面. 粉色虚线箭头表示能隙

Fig. 5. The real (a), (c), (e) and imaginary (b), (d), (f) part of dielectric function of the two-dimensional ice I in different functionals. Here, x and y denote the in-plane components, while z component is perpendicular to x-y plane. The pink-dashed arrows refer to the energy gap.

有较大的带隙一致. PBE 泛函的实部约等于 vdW-DF-ob86 的实部,同样 SCAN 泛函的实部也约等 于 SCAN + rVV10 的实部. 与低能区域 (0—10 eV) 中的 SCAN 和 SCAN + rVV10 相比,介电函数的 实部在 PBE 和 vdW-DF-ob86 中具有更大的值, 这可能是由于 SCAN 泛函的强约束性. 对于二维 冰相 I,实部和虚部中 $\varepsilon^{xx} \neq \varepsilon^{yy}$ ,这是由于实部和 虚部都具有二维六边形冰的各向异性晶格.

通过分析介电函数的虚部可以了解二维冰相 I 的吸收行为.  $\varepsilon^{i}(\omega)$ 函数中的特征峰对应于光传 输,这主要归因于从 p 价带到 s 导带的带间跃迁, 这从图 4 的 PDOS 可看出. 例如, 第一个吸收峰对 应于能隙 (图 5(b) 粉色虚线箭头). 与 PBE 和 vdW-DF-ob86 泛函相比, SCAN 和 SCAN + rVV10 泛 函的 $\varepsilon^{i}(\omega)$ 的主峰发生了蓝移,这与图 4 的带隙相 对应 (SCAN 和 SCAN + rVV10 泛函的带隙明显 大于 PBE 和 vdW-DF-ob86 泛函的带隙). 这说明 较大的带隙会导致吸收光谱向较大的能量移动.实 际上,  $\epsilon^{i}(\omega)$ 中计算出的第一个临界点与从价带最 大值到导带最小值(带隙)的跃迁有关.且二维冰 相 I 的吸收能量范围分别在紫外光谱 (> 3.2 eV) 和可见光谱 (介于2和3.2 eV之间)中. 在低能区, 二维冰相 I 的介电函数实部比其他二维冰 [51,70,71] 略大 0.1—0.2 左右, 这可能是由于二维冰相 I 双层 互锁的几何堆积结构导致. 与其他二维冰相比, 二 维冰相 I 的峰值略高 0.2 左右. 但从峰的位置来看, 二维冰相 I 与其他二维冰的结果是一致的.

#### 3.4 振动特性

分别使用 DFPT 和 AIMD 模拟对二维冰相 I 的 IR 和 VDOS 进行了理论研究. 基于准谐波近 似得到 0 K 时的 IR 光谱. 这里给出了 PBE、vdW-DF-ob86 和 SCAN + rVV10 泛 函的 IR 光谱如 图 6(a) 所示. 可以看出, IR 光谱具有四个主要特 征峰,在低频区和高频区 PBE 和 vdW-DF-ob86 泛函的 IR 光谱基本一致:在约 259 cm<sup>-1</sup> 处有一 个明显的峰,以 839 cm<sup>-1</sup> 为中心出现宽频带,在 1638 cm<sup>-1</sup> 处有一个窄峰 (分子内弯曲),分子内伸 缩带的中心在 3186 cm<sup>-1</sup> 处.相比之下,SCAN + rVV10 泛函的 IR 光谱的峰的位置略有不同,前两 个峰出现蓝移,高频区的两个峰出现红移. 这主要 是因为低频峰是由分子间摆动引起,分子间摆动模 式增强,而分子内 H-O-H 弯曲振动和 O-H 键 伸缩振动减弱.

图 6(b) 为二维冰相 I 的不同泛函的的 VDOS. 其振动峰可以表征为分子间摆动,转动,分子内 (H-O-H)弯曲和 (O-H) 伸缩. 分子间摆动峰出 现在约 203 cm<sup>-1</sup> 处, 此峰处于太赫兹 (THz) 频率 范围, 与氢键振动相关. 转动峰出现在 629 cm<sup>-1</sup> 处,它是由相邻分子之间的静电库仑相互作用引起 的. O-H 键与相邻分子的氧的排列即 O-H---O 氢 键配置进一步软化了 O-H 键的动力学. 如图 2 所 示, g<sub>OH</sub>(r) 除了1 Å处之外还有一个峰在 1.745 Å 处, 而这个峰正好介于  $g_{OH}(r)$  与  $g_{OO}(r)(2.7 \text{ Å})$  之 间,这反映的是水分子之间通过氢键相互作用连接 在一起.氢键振动引发的分子间相对运动可以在振 动谱中反映出来. 图 2 显示 gmu(r) 在 2.25 Å处存 在一个峰. 然而, 分子内 O-H 伸缩振动在某种 程度上向更高的频率移动. 由于 H-O-H 弯曲而 产生的峰值在 1645 cm<sup>-1</sup> 处, 伸缩的 O-H键在 3325 cm<sup>-1</sup> 处断裂. 此外, 我们发现二维冰相 I 的分 子内弯曲振动和 O-H 伸缩振动区域与实验和 理论上得到的冰 Ih相<sup>[72-74]</sup>以及其他冰相<sup>[75]</sup>的 结果非常相似,分别在1500—1800 cm<sup>-1</sup>和3000— 3600 cm<sup>-1</sup> 处, 如图 7 所示.图 7(a) 中, 与冰 Ih 相 的实验和理论值相比,二维冰相 I 的 O-H 伸缩振 动峰发生了蓝移, O-H伸缩振动更剧烈. 虽然冰 Ih 相和二维冰相 I 都存在氢键网格结构, 但由于二 维冰相I的特殊双层互锁结构导致分子间氢键相 互作用减弱,分子内 O-H 共价键增强. 图 7(b) 中, 二维冰相 I 的 H-O-H 弯曲振动峰和实验中的结 晶冰及理论中的六方冰相比,出现了较大的展宽. 这是由于与三维冰相比,双层的二维冰相 I 中存在



图 6 (a) 谐波近似下,不同泛函 PBE, vdW-DF-ob86 和 SCAN + rVV10 的二维冰相 I 的 IR; (b) 二维冰相 I 在不同泛函的振动态密度 Fig. 6. (a) IR of the two-dimensional ice I with different functionals PBE, vdW-DF-ob86 and SCAN+rVV10 under harmonic approximation; (b) the vibrational density of states of the two-dimensional ice I in different functionals.



图 7 (a) 二维冰相 I 和实验<sup>[72,76]</sup> 及理论的冰 Ih 相<sup>[75]</sup> 的分 子内伸缩振动谱; (b) 二维冰相 I 和实验<sup>[77]</sup> 及理论的其他 冰相<sup>[75]</sup> 的分子内弯曲振动谱

Fig. 7. (a) Intramolecular stretching vibration spectra of two-dimensional ice I and experimental<sup>[72,76]</sup> and theoretical ice  $Ih^{[75]}$ ; (b) intramolecular bending vibration spectra of two-dimensional ice I and experimental<sup>[77]</sup> crystalline ice and theoretical hexagonal ice<sup>[75]</sup>.

两种弯曲振动模式,分别为平行水分子和垂直水 分子的贡献,导致其比三维冰的分子内弯曲振动峰 变宽.

二维冰相 I 在不同温度下的 VDOS 如图 8 所 示. 可以看出, 随着温度的升高, 1500-1750 cm-1 的分子内弯曲振动峰逐渐变宽,弯曲峰的位置出现 了少许红移,表明温度越高,弯曲振动越弱.而氢 键束缚的 O-H 伸缩振动峰和自由氢原子的 O-H 伸缩振动峰随着温度升高不仅变宽,而且彼此之间 略有移动. 在 90 K 时, 3325 cm<sup>-1</sup> 附近自由氢原子 的 O-H 伸缩振动峰明显增长, 然后随着温度升高 回落到氢键束缚的 O-H 伸缩振动峰的相同高度. 这是由于自由氢原子的 O-H 伸缩模式比氢键束 缚的 O-H 伸缩模式热激发更快,导致在 90 K 出 现明显增长的峰. 高温下, 氢键对氢原子的束缚减 弱, 两类 O-H 伸缩振动峰几乎趋于一致, 振动谱 上两个频带由于展宽而合并成一个带. 随温度升 高, O-H 伸缩振动峰发生蓝移, O-H 伸缩振动更 剧烈,这与实验中受限超冷水在不同温度效应的 O-H伸缩振动特性一致<sup>[40]</sup>. 分子间振动峰在低 温下具有明显的特征, 低频段 (小于 1000 cm<sup>-1</sup>) 的分 子间振动峰随着温度的升高向更低频方向移动.由于 温度升高,氢键被破坏,分子间摆动模式逐渐减弱.



图 8 二维冰相 I 在不同温度下的振动态密度

Fig. 8. The vibrational density of states of the two-dimensional ice I at different temperatures.

#### 4 结 论

利用 DFT 和 DFPT 方法使用四种不同泛函 系统研究了二维冰相I在0K时的电子能带结构、 光学性质和 IR 光谱. 通过 AIMD 模拟研究了二维 冰相 I 在有限温度下的结构性质和振动特性, 并系 统研究了不同交换关联泛函和不同温度效应对二 维冰相 I 的结构性质、振动特性的影响. 首先, 对于 二维冰相 I 的结构, 无论是 SCAN 还是 PBE 泛函 在考虑 vdW 作用后, 对原子间距几乎没有影响, 而 SCAN 和 PBE 泛函对比则相差较多. 由此可见 影响结构原子间距离的主要原因是 SCAN 泛函的 强约束效应,且 SCAN 泛函更好地体现了中程的 范德瓦尔斯相互作用,在描述晶格常数和长程相互 作用方面,比 GGA 具有更高的精度. 当温度高于 60 K 以上,由于热涨落效应,二维冰相 I 的水分子 之间的四面体氢键网络结构会坍塌,然后随着温 度升高向各向同性均匀结构转变.其次,二维冰 相 I 是间接带隙,其光学性质表现出了各向异性晶 格. 且二维冰相 I 的吸收能量范围分别在紫外光 谱 (> 3.2 eV) 和可见光谱 (介于 2 和 3.2 eV 之间) 中. 不同泛函的计算结果表明, SCAN 和 SCAN + rVV10 泛函计算出的带隙大于 PBE 和 vdW-DFob86, 且主峰发生了蓝移, 说明较大的带隙会导致 吸收光谱向较大的能量移动, 而 vdW 作用对光学 性质影响很小. 最后, 从二维冰相 I 的振动特性方 面看, SCAN + rVV10 泛函与 PBE 和 vdW-DFob86 相比,其 IR 光谱的前两个峰出现蓝移,高频 区的两个峰出现红移.因而考虑 SCAN 的强约束 效应会导致二维冰相 I 的分子间摆动模式增强, 而

分子内 H-O-H 弯曲振动和 O-H 键伸缩振动减 弱.vdW 作用对振动性质的影响仍然不明显.从温 度效应考虑二维冰相 I 的振动谱,发现随着温度升 高,低频段的分子间摆动模式减弱,分子内弯曲和 伸缩振动峰变宽,随温度升高,O-H 伸缩振动峰 发生蓝移.本文的结果揭示了原子级二维冰相 I 的 电子结构,同时展示了其独特的光吸收机理,有助 于二维冰相 I 的进一步实验表征和原子级操控.由 于二维冰是典型的原子制造技术获得的新型原子 级材料,对于设计和研发防结冰材料具有潜在的应 用价值,可以为高温超导电性、深紫外探测、冷冻 电镜成像等研究提供全新的平台.

#### 参考文献

- [1] Hetzel R, Hampel A 2005 Nature 435 81
- [2] Sun X M, Han Y P 2006 Acta Phys. Sin. 55 682 (in Chinese)
   [孙贤明, 韩一平 2006 物理学报 55 682]
- [3] Zhu T, Li J, Jin Y, Liang Y, Ma G 2008 Int. J. Environ. Sci. Te 5 375
- [4] Tao W K, Chen J P, Li Z Q, Wang C, Zhang C D 2012 Rev. Geophys. 50 Rg2001
- [5] Zheng S L, Li C, Fu Q T, Hu W, Xiang T F, Wang Q, Du M P, Liu X C, Chen Z 2016 Mater. Des. 93 261
- [6] Liu S X, Li Z L 2017 Acta Phys. Sin. 66 234301 (in Chinese)
   [刘胜兴, 李整林 2017 物理学报 66 234301]
- [7] Zhang T X, Wang Z J, Wang L L, Li J J, Lin X, Wang J C
   2018 Acta Phys. Sin. 67 196401 (in Chinese) [张桐鑫, 王志军,
   王理林, 李俊杰, 林鑫, 王锦程 2018 物理学报 67 196401]
- [8] Lee H 2019 J. Mol. Graph. Model. 87 48
- [9] Bragg W H 1924 Science 60 139
- [10] Bjerrum N 1952 Science 115 385
- [11] Moore E B, Molinero V 2011 Phys. Chem. Chem. Phys. 13 20008
- [12] Malkin T L, Murray B J, Brukhno A V, Anwar J, Salzmann C G 2012 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 109 1041
- [13] Malkin T L, Murray B J, Salzmann C G, Molinero V, Pickering S J, Whale T F 2015 Phys. Chem. Chem. Phys. 17 60
- [14] Li T, Donadio D, Russo G, Galli G 2011 Phys. Chem. Chem. Phys. 13 19807
- [15] Radhakrishnan R, Trout B L 2003 J. Am. Chem. Soc. 125 7743
- [16] Jovanović D, Zagorac D, Schön J C, Milovanović B, Zagorac J 2020 Z. Naturforsch. B. 75 125
- [17] Ghosh M, Pradipkanti L, Rai V, Satapathy D K, Vayalamkuzhi P, Jaiswal M 2015 Appl. Phys. Lett. 106 241902
- [18] Ma M, Tocci G, Michaelides A, Aeppli G 2016 Nat. Mater. 15 66
- [19] Adachi Y, Koga K 2020 J. Chem. Phys. 153 114501
- [20] Algara-Siller G, Lehtinen O, Wang F C, Nair R R, Kaiser U, Wu H A, Geim A K, Grigorieva I V 2015 Nature 519 443
- [21] Zhou W, Yin K, Wang C, Zhang Y, Xu T, Borisevich A, Sun L, Idrobo J C, Chisholm M F, Pantelides S T, Klie R F, Lupini A R 2015 Nature 528 E1

- [22] Wang F C, Wu H A, Geim A K 2015 Nature 528 16146
- [23] Algara-Siller G, Lehtinen O, Kaiser U 2015 Nature 528 16149
- [24] Zhu Y, Wang F, Bai J, Zeng X C, Wu H 2015 ACS Nano 9 12197
- [25] Corsetti F, Matthews P, Artacho E 2016 Sci. Rep. 6 18651
- [26] Zhu Y, Wang F, Wu H 2017 J. Chem. Phys. 146 134703
- [27] Chen J, Zen A, Brandenburg J G, Alfe D, Michaelides A 2016 *Phys. Rev. B.* **94** 220102
- [28] Hodgson A, Haq S 2009 Surf. Sci. Rep. 64 381
- [29] Corem G, Kole P R, Zhu J, Kravchuk T, Manson J R, Alexandrowicz G 2013 J. Phys. Chem. C. 117 23657
- [30] Lin C, Avidor N, Corem G, Godsi O, Alexandrowicz G, Darling G R, Hodgson A 2018 Phys. Rev. Lett. 120 076101
- [31]~ Xu K, Cao P, Heath J R 2010 Science 329~1188
- [32] Peng J, Guo J, Hapala P, Cao D, Ma R, Cheng B, Xu L, Ondracek M, Jelinek P, Wang E, Jiang Y 2018 Nat. Commun. 9 122
- [33] Kimmel G A, Matthiesen J, Baer M, Mundy C J, Petrik N G, Smith R S, Dohnalek Z, Kay B D 2009 J. Am. Chem. Soc. 131 12838
- [34] Lupi L, Kastelowitz N, Molinero V 2014 Phys. Chem. Chem. Phys. 141 18c508
- [35] Chakraborty S, Kumar H, Dasgupta C, Maiti P K 2017 Acc. Chem. Res. 50 2139
- [36] Neek-Amal M, Lohrasebi A, Mousaei M, Shayeganfar F, Radha B, Peeters F M 2018 Appl. Phys. Lett. 113 083101
- [37] Ma R, Cao D, Zhu C, Tian Y, Peng J, Guo J, Chen J, Li X-Z, Francisco J S, Zeng X C, Xu L-M, Wang E-G, Jiang Y 2020 Nature 577 60
- [38] Liu Z Y, Pan J B, Zhang Y Y, Du S X 2021 Acta Phys. Sin.
   70 027301 (in Chinese) [刘子媛, 潘金波, 张余洋, 杜世萱 2021
   物理学报 70 027301]
- [39] Fukazawa H, Mae S, Ikeda S (Steffen K ed.) 2000 Annals of Glaciology (Vol. 31) 2000 pp247–251
- [40] Stefanutti E, Bove L E, Alabarse F G, Lelong G, Bruni F, Ricci M A 2019 J. Chem. Phys. 150 224504
- [41] Futrelle R P, McGinty D J 1971 Chem. Phys. Lett. 12 285
- [42] Heislbetz S, Rauhut G 2010 J. Chem. Phys. 132 124102
- [43] Weymuth T, Haag M P, Kiewisch K, Luber S, Schenk S, Jacob C R, Herrmann C, Neugebauer J, Reiher M 2012 J. Comb. Chem. 33 2186
- [44] Mathias G, Baer M D 2011 J. Chem. Theory. Comput 7 2028
- [45] Kim K H, Späh A, Pathak H, Perakis F, Mariedahl D, Amann-Winkel K, Sellberg J A, Lee J H, Kim S, Park J, Nam K H, Katayama T, Nilsson A 2017 *Science* **358** 1589
- [46] Gu Y, Zhu X L, Jiang L, Cao J W, Qin X L, Yao S K, Zhang P 2019 J. Phys. Chem. C. 123 14880
- [47] Aragones J L, MacDowell L G, Vega C 2011 J. Phys. Chem. A. 115 5745
- [48] Zangi R, Mark A E 2003 Phys. Rev. Lett. 91 025502
- [49] Sobrino Fernández M, Peeters F M, Neek-Amal M 2016 Phys. Rev. B. 94 045436
- [50] Chen J, Schusteritsch G, Pickard C J, Salzmann C G, Michaelides A 2016 Phys. Rev. Lett. 116 025501
- [51] Ghasemi S, Alihosseini M, Peymanirad F, Jalali H, Ketabi S A, Khoeini F, Neek-Amal M 2020 Phys. Rev. B 101 184202
- [52] Santra B, Klimes J, Tkatchenko A, Alfe D, Slater B, Michaelides A, Car R, Scheffler M 2013 J. Chem. Phys. 139 154702
- [53] Sabatini R, Gorni T, de Gironcoli S 2013 Phys. Rev. B 87 041108
- [54] Sun J, Ruzsinszky A, Perdew J P 2015 Phys. Rev. Lett. 115 036402

- [55] Zheng L X, Chen M H, Sun Z R, Ko H Y, Santra B, Dhuvad P, Wu X F 2018 J. Chem. Phys. 148 164505
- [56] Peng H, Yang Z-H, Perdew J P, Sun J 2016 Phys. Rev. X. 6 041005
- [57] Wiktor J, Ambrosio F, Pasquarello A 2017 J. Chem. Phys. 147 2161012
- [58] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3865
- [59] Klimeš J, Bowler D R, Michaelides A 2009 J. Phys.: Condens. Matter. 22 022201
- [60] Klimeš J, Bowler D R, Michaelides A 2011 Phys. Rev. B 83 195131
- [61] Vanderbilt D 1990 Phys. Rev. B 41 7892
- [62] Hamann D R 2013 Phys. Rev. B 88 085117
- [63] Giannozzi P, Andreussi O, Brumme T, Bunau O, Buongiorno Nardelli M, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Cococcioni M, Colonna N, Carnimeo I, Dal Corso A, de Gironcoli S, Delugas P, DiStasio R A, Ferretti A, Floris A, Fratesi G, Fugallo G, Gebauer R, Gerstmann U, Giustino F, Gorni T, Jia J, Kawamura M, Ko H Y, Kokalj A, Küçükbenli E, Lazzeri M, Marsili M, Marzari N, Mauri F, Nguyen N L, Nguyen H V, Otero-de-la-Roza A, Paulatto L, Poncé S, Rocca D, Sabatini R, Santra B, Schlipf M, Seitsonen A P, Smogunov A, Timrov I, Thonhauser T, Umari P, Vast N, Wu X, Baroni

S 2017 J. Phys.: Condens. Matter. 29 465901

- [64] Rottger K, Endriss A, Ihringer J, Doyle S, Kuhs W F 1994 Acta. Crystallogr. B 50 644
- [65] Moberg D R, Sharp P J, Paesani F 2018 J. Phys. Chem. B 122 10572
- [66] Buch V, Sandler P, Sadlej J 1998 J. Phys. Chem. B 102 8641
- [67] Fang C, Li W-F, Koster R S, Klimeš J, van Blaaderen A, van Huis M A 2015 Phys. Chem. Chem. Phys. 17 365
- [68] Yoffe A D 1977 J. Franklin. I 303 105
- [69] Roessler D M 1965 Br. J. Appl. Phys. 16 1119
- [70] de Koning M, Fazzio A, da Silva A J R, Antonelli A 2016 Phys. Chem. Chem. Phys. 18 4652
- [71] Garbuio V, Cascella M, Kupchak I, Pulci O, Seitsonen A P 2015 J. Chem. Phys. 143 084507
- [72] Perakis F, Hamm P 2012 Phys. Chem. Chem. Phys. 14 6250
- [73] Moberg D R, Straight S C, Knight C, Paesani F 2017 J. Phys. Chem. Lett. 8 2579
- [74] Shi L, Skinner J L, Jansen T L C 2016 Phys. Chem. Chem. Phys. 18 3772
- [75] Liu H, Wang Y, Bowman J M 2012 J. Phys. Chem. Lett. 3 3671
- [76] Whalley E 1977 Can. J. Chem. 55 3429
- [77] Hernandez J, Uras N, Devlin J P 1998 J. Chem. Phys. 108 4525

#### SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

#### Electronic and optical properties of two-dimensional ice I<sup>\*</sup>

Wang Dan Qiu Rong Chen Bo Bao Nan-Yun

Kang Dong-Dong<sup>†</sup> Dai Jia-Yu

(Department of Physics, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

( Received 14 April 2021; revised manuscript received 8 June 2021 )

#### Abstract

Two-dimensional ice is a new type of atomic-scale material obtained by typical atomic manufacturing techniques. Its structure and nucleation growth play an essential role in many fields such as material science, tribology, biology, atmospheric science and planetary science. Although the structural properties of twodimensional ice have been investigated extensively, little is known about its electronic and optical properties. In this paper, the main electronic, optical, dielectric properties and infrared spectra of two-dimensional ice I at zero temperature are calculated by density functional theory and linear response theory. The study reveals that the two-dimensional ice I is an indirect band gap and its optical properties show anisotropic lattice. And the absorption energy range for the two-dimensional ice I is in the ultraviolet region of the spectrum (> 3.2 eV) and the visible region of the spectrum (between 2 and 3.2 eV), respectively. Secondly, the radial distribution function and the vibrational density of states of the two-dimensional ice I at a finite temperature are simulated by ab initio molecular dynamics method. For the structure of the two-dimensional ice I, whether SCAN or PBE functional, after considering the vdW effect, there is almost no effect on the atomic distance, while by comparison, the SCAN functional and the PBE functional are quite different. Therefore, it can be seen that the main reason for affecting the distance between atoms in the structure is due to the consideration of the strong confinement effect of SCAN. In terms of the vibration characteristics of two-dimensional ice I, comparing with PBE and vdW-DF-ob86, the first two peaks of the IR spectrum of SCAN + rVV10 functional show blue shift, and the two peaks in the high frequency region present the red shift. Therefore, considering the strong confinement effect of SCAN, the intermolecular tensile vibration of two-dimensional ice I becomes stronger, while the intramolecular H-O-H bending vibration and O-H bond tensile vibration become weaker. The effect of van der Waals action on vibration properties is not obvious. Furthermore, we investigate the temperature effects on the vibration spectra of two-dimensional ice I. It is found that with the increase of temperature, the intermolecular librational mode weakens at a low frequency, the intramolecular bending and stretching bands gradually broaden, and the intramolecular O-H stretching peak presents the blue-shifts with temperature rising. The results of this paper reveal the electronic structure of atomic-scale two-dimensional ice I, and demonstrate its unique optical absorption mechanism, which is helpful in further experimentally characterizing and manipulating the two-dimensional ice on an atomic scale. Since the two-dimensional ice on the surface can promote or inhibit the formation of three-dimensional ice, it has potential applications in designing and developing the anti-icing materials. In addition, two-dimensional ice itself can also be used as a unique two-dimensional material, providing a brand-new standard material for high-temperature superconductivity, deep-ultraviolet detection, cryo-electron microscopy imaging.

Keywords: atomic-scale two-dimensional ice I, electronic structure, optical properties, theoretical simulationPACS: 31.15.A-, 63.22.-m, 78.67.-n, 73.90.+fDOI: 10.7498/aps.70.20210708

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0403200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774429, 11874424), and the NSAF (Grant No. U1830206).

 $<sup>\</sup>dagger$  Corresponding author. E-mail: ddkang@nudt.edu.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 原子错位堆栈增强双层MoS<sub>2</sub>高次谐波产率

姚惠东 崔波 马思琦 余超 陆瑞锋

#### Enhancing high harmonic generation in bilayer MoS<sub>2</sub> by interlayer atomic dislocation

Yao Hui-Dong Cui Bo Ma Si-Qi Yu Chao Lu Rui-Feng

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 134207 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210731 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20210731 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

基于固体薄片超连续飞秒光源驱动的高次谐波产生实验 High harmonic generation experiments based on solid-state supercontinuum 物理学报. 2017, 66(13): 134207 https://doi.org/10.7498/aps.66.134207

#### 基于高次谐波产生的极紫外偏振涡旋光

Extreme ultraviolet polarization vortex beam based on high harmonic generation 物理学报. 2020, 69(4): 044203 https://doi.org/10.7498/aps.69.20190834

等离子体光栅靶的表面粗糙度对高次谐波产生的影响 Effect of plasma grating roughness on high-order harmonic generation 物理学报. 2017, 66(24): 244209 https://doi.org/10.7498/aps.66.244209

#### MoS2电子屏蔽长度和等离激元

Electron screening lengths and plasma spectrum in single layer MoS2 物理学报. 2017, 66(24): 247701 https://doi.org/10.7498/aps.66.247701

MoS,及其金属复合表面增强拉曼散射基底的发展及应用

Development and application of  $MoS_2$  and its metal composite surface enhanced Raman scattering substrates

物理学报. 2019, 68(13): 134203 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182113

#### 相对论圆偏振激光与固体靶作用产生高次谐波

High order harmonics generation by relativistically circularly polarized laser-solid interaction 物理学报. 2018, 67(21): 214205 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181574

#### 专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

### 原子错位堆栈增强双层 $MoS_2$ 高次谐波产率<sup>\*</sup>

姚惠东# 崔波# 马思琦# 余超† 陆瑞锋‡

(南京理工大学,理学院应用物理系,南京 210094)(2021 年 4 月 18 日收到; 2021 年 5 月 22 日收到修改稿)

本文采用数值求解多能带半导体布洛赫方程组的方法开展强激光与双层 MoS<sub>2</sub> 材料相互作用产生高次 谐波的理论研究.模拟发现,T型堆栈双层 MoS<sub>2</sub>产生的高次谐波在高能区域的转换效率比 AA 型堆栈双层 MoS<sub>2</sub>高一个数量级.理论分析表明,由于原子级错位堆栈下晶体对称性被打破,使原有的部分带间禁戒跃迁 路径被打开,带间跃迁激发通道增加,大大增大了载流子跃迁概率,从而增强了高次谐波转换效率.此外,对 谐波产率的波长定标研究表明,在较长波长的激光驱动下 (> 2000 nm),T型堆栈下所增强的高次谐波具有 更高的波长依赖.该工作为如何优化增强固体高次谐波的转换效率提供一种新思路.

关键词:高次谐波,双层 MoS<sub>2</sub>,堆栈方式,波长定标 PACS: 42.65.Ky, 42.65.-k, 68.65.-k

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210731

#### 1 引 言

近十年来,强激光与固体材料相互作用产生的 高次谐波辐射逐渐成为国际强场激光物理研究领 域重点研究的课题<sup>[1-4]</sup>.高次谐波研究的主要动 力来源于其极有潜力的应用前景.利用高次谐波 辐射可以获得相干的、脉冲持续时间短的极紫外 (XUV)光源和X射线源.由于固体材料的介质密 度远大于气体靶,同等激光条件下固体产生的高次 谐波转换效率高于气体.在气体介质中,高次谐波 主要由电子电离、回碰产生,而对于固体材料,其 高次谐波主要由带内电流和带间极化贡献.最近, 实验上已经证明<sup>[5-11]</sup>,强激光与固体材料相互作用 能够提供一种全新的手段产生高效率的高次谐波, 将有希望实现一种新型阿秒光源.

2011年, Ghimire等<sup>[5,6]</sup>首次在实验上成功应

用中红外激光与 ZnO 晶体相互作用产生非微扰的 高次谐波. 他们认为, 在激光驱动下, 晶体中的电 子和空穴在布里渊区边界处反射产生布洛赫振荡, 从而导致高次谐波辐射.随后,采用不同的驱动激 光,科研人员陆续开展了固体高次谐波的实验研 究<sup>[7,8]</sup>,研究结果表明在太赫兹区域,带内高次谐波 占主要部分. Luu 等<sup>[9]</sup>利用脉宽在一个光周期量级 的紫外与近红外光学叠加场和 SiO, 相互作用, 实 验发现光子能量大约为40电子伏特的相干极紫外 光辐射.在他们的工作中,外场作用下电子在晶格 中的失谐振荡运动被用来解释高频辐射,并且观测 到固体二氧化硅中产生的高能光子产率比稀有气 体中产生的要高. 几乎同时, Vampa 等<sup>[10]</sup> 通过加 一束倍频激光来研究固体高次谐波的产生过程,实 验上证明了在中红外区域,电子与空穴回碰产生的 带间电流是 ZnO 晶体中高次谐波产生的主要机 制,随后他们建设性地提出了一种全光学技术用来

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 11704187, 11974185, 11834004)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 30920021153) 和中国 博士后科学基金 (批准号: 2019M661841) 资助的课题.

<sup>#</sup> 同等贡献作者.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: chaoyu@njust.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: rflu@njust.edu.cn

重构晶体材料的能带带隙<sup>[11]</sup>.此外,You等<sup>[12]</sup>测量了强激光与MgO晶体作用产生的高次谐波,发现高次谐波随着激光偏振方向的各向异性,预示着全光学方法可用来提取晶体结构、原子间势、价电子密度甚至波函数等信息.

为了理解固体高次谐波的产生机制,理论研究 工作者们提出了一系列模型和计算方法,如 Korbman 等<sup>[13,14]</sup>、Wu 等<sup>[15]</sup> 以及 Guan 等<sup>[16]</sup> 通过数值 求解一维含时薛定谔方程计算出晶格内电流变化, 得到谐波信号.此外, Jin 等<sup>[17]</sup>、Li 等<sup>[18]</sup>和 Li 等<sup>[19]</sup> 通过数值求解二维含时薛定谔方程研究固体谐波 的辐射特性. Vampa 等<sup>[20-22]</sup>则提出求解密度矩阵 方程组的方法来模拟固体谐波,最终可以分别计算 出带内电流和带间电流,通过傅里叶变换带内和带 间电流即可得到高次谐波谱,他们应用此方法成功 解释了带间谐波的产生机制.此外, Golde 等<sup>[23-25]</sup>、 Földi 等<sup>[26]</sup> 和 Tamaya 等<sup>[27]</sup> 求解激光外场作用下 的两能带半导体布洛赫方程来研究固体谐波辐射, 成功解释了一些实验现象. 2015年, Hohenleutner 等[28] 完善了理论模型, 通过求解考虑多条能带的 半导体布洛赫方程模拟强激光与晶体相互作用,同 时在时域上直接测量太赫兹场作用下的固体高次 谐波. 他们的实验和理论模拟结果表明, 固体材料 中电子从不同能带隧穿产生的量子相干能够有效 控制超快高次谐波辐射. 最近, Yu 等<sup>[29]</sup> 提出利用 二维 h-BN 材料的双层或者多层纳米结构控制优 化类原子的高次谐波辐射,发现高次谐波截止能量 随着层间距变化的依赖关系.

固体高次谐波可作为产生新型小型化阿秒光 源的一种全新手段,如何进一步增强其高次谐波 的转换效率一直是研究工作者们关注的焦点.Li 等<sup>[30]</sup>通过双色叠加场技术,理论优化增强了固体 高次谐波的第二个平台效率,选择合适的双色场激 光参数可获得单个阿秒脉冲.此外,Liu等<sup>[31]</sup>结合 纳米加工技术和超快强激光技术,利用全介质超 表面提高驱动激光的强度以及介质材料的损耗阈 值,从而有效地增强谐波效率约两个数量级.最近, Franz等<sup>[32]</sup>在半导体材料中发现利用纳米锥波导 也能够有效增强固体谐波的转换效率.

本文针对固体高次谐波的转换效率问题,以双 层 MoS<sub>2</sub> 为例,研究其在不同堆栈方式下的高次谐 波辐射特性,理论模拟发现,层间原子错位堆栈能 够有效打破晶体对称性,使得原有的部分带间禁戒 跃迁被允许,带间跃迁激发通道增加,从而提升了 载流子跃迁概率及高次谐波转换效率.

#### 2 理论模型

本文采用数值求解多能带半导体布洛赫方程 组的方法 (SBEs) 开展强激光与双层 MoS<sub>2</sub> 材料相 互作用的理论研究<sup>[33]</sup>.模拟过程中,晶体倒格矢坐 标可在直角坐标系中表示为  $x||\Gamma - M, y||\Gamma - K,$ 和  $z||\Gamma - A$  (光轴),线偏振激光的传播方向沿着光 轴方向.在单电子近似下,多能带半导体布洛赫方 程组可以写为

$$\dot{i}\frac{\partial}{\partial t}p_{k}^{\mathbf{h}_{i}\mathbf{e}_{j}} = \left(\varepsilon_{k}^{\mathbf{e}_{j}} + \varepsilon_{k}^{\mathbf{h}_{i}} - i\frac{1}{T_{2}}\right)p_{k}^{\mathbf{h}_{i}\mathbf{e}_{j}} - \left(1 - f_{k}^{\mathbf{e}_{j}} - f_{k}^{\mathbf{h}_{i}}\right)d_{k}^{\mathbf{e}_{j}\mathbf{h}_{i}}E(t) + iE(t)\nabla_{k}p_{k}^{\mathbf{h}_{i}\mathbf{e}_{j}} + E(t)\sum_{\lambda\neq j}\left(d_{k}^{\mathbf{e}_{\lambda}\mathbf{h}_{i}}p_{k}^{\mathbf{e}_{\lambda}\mathbf{e}_{j}} - d_{k}^{\mathbf{e}_{j}\mathbf{e}_{\lambda}}p_{k}^{\mathbf{h}_{i}\mathbf{e}_{\lambda}}\right) + E(t)\sum_{\lambda\neq i}\left(d_{k}^{\mathbf{h}_{\lambda}\mathbf{h}_{i}}p_{k}^{\mathbf{h}_{\lambda}\mathbf{e}_{j}} - d_{k}^{\mathbf{e}_{j}\mathbf{h}_{\lambda}}p_{k}^{\mathbf{h}_{i}\mathbf{h}_{\lambda}}\right), \tag{1}$$

$$\dot{\mathbf{i}}\frac{\partial}{\partial t}p_{k}^{\mathbf{e}_{i}\mathbf{e}_{j}} = \left(\varepsilon_{k}^{\mathbf{e}_{j}} - \varepsilon_{k}^{\mathbf{e}_{i}} - \mathbf{i}\frac{1}{T_{2}}\right)p_{k}^{\mathbf{e}_{i}\mathbf{e}_{j}} + \left(f_{k}^{\mathbf{e}_{j}} - f_{k}^{\mathbf{e}_{i}}\right)d_{k}^{\mathbf{e}_{j}\mathbf{e}_{i}}E(t) + \mathbf{i}E(t)\nabla_{k}p_{k}^{\mathbf{e}_{i}\mathbf{e}_{j}} + E(t)\sum_{\lambda\neq j}d_{k}^{\mathbf{e}_{\lambda}\mathbf{e}_{i}}p_{k}^{\mathbf{e}_{\lambda}\mathbf{e}_{j}} - E(t)\sum_{\lambda\neq i}d_{k}^{\mathbf{e}_{j}\mathbf{e}_{\lambda}}p_{k}^{\mathbf{e}_{i}\mathbf{e}_{\lambda}} + E(t)\sum_{\lambda}\left(d_{k}^{\mathbf{h}\lambda\mathbf{e}_{i}}p_{k}^{\mathbf{h}\lambda\mathbf{e}_{j}} - d_{k}^{\mathbf{e}_{j}\mathbf{h}_{\lambda}}(p_{k}^{\mathbf{h}\lambda\mathbf{e}_{i}})^{*}\right), \quad (2)$$

$$\dot{i}\frac{\partial}{\partial t}p_{k}^{h_{i}h_{j}} = \left(\varepsilon_{k}^{h_{i}} - \varepsilon_{k}^{h_{j}} - i\frac{1}{T_{2}}\right)p_{k}^{h_{i}h_{j}} + \left(f_{k}^{h_{i}} - f_{k}^{h_{j}}\right)d_{k}^{h_{j}h_{i}}E(t) + iE(t)\nabla_{k}p_{k}^{h_{i}h_{j}} + E(t)\sum_{\lambda\neq j}d_{k}^{h_{\lambda}h_{i}}p_{k}^{h_{\lambda}h_{j}} - E(t)\sum_{\lambda\neq i}d_{k}^{h_{j}h_{\lambda}}p_{k}^{h_{i}h_{\lambda}} + E(t)\sum_{\lambda}\left(d_{k}^{e_{\lambda}h_{i}}(p_{k}^{h_{j}e_{\lambda}})^{*} - d_{k}^{h_{j}e_{\lambda}}p_{k}^{h_{i}e_{\lambda}}\right), \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}f_k^{\mathbf{e}_i} = -2\mathrm{Im}\left[\sum_{\lambda\neq i} d_k^{\mathbf{e}_i\mathbf{e}_\lambda} E(t)(p_k^{\mathbf{e}_\lambda\mathbf{e}_i})^* + \sum_\lambda d_k^{\mathbf{e}_i\mathbf{h}_\lambda} E(t)\left(p_k^{\mathbf{h}_\lambda\mathbf{e}_i}\right)^*\right] + E(t)\nabla_k f_k^{\mathbf{e}_i} - \frac{1}{2T_1}\left(f_k^{\mathbf{e}_i} - f_{-k}^{\mathbf{e}_i}\right), \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}f_k^{\mathbf{h}_i} = -2\mathrm{Im}\left[\sum_{\lambda \neq i} d_k^{\mathbf{h}_\lambda \mathbf{h}_i} E(t) \left(p_k^{\mathbf{h}_i \mathbf{h}_\lambda}\right)^* + \sum_{\lambda} d_k^{\mathbf{e}_\lambda \mathbf{h}_i} E(t) \left(p_k^{\mathbf{h}_i \mathbf{e}_\lambda}\right)^*\right] + E(t) \nabla_k f_k^{\mathbf{h}_i} - \frac{1}{2T_1} \left(f_k^{\mathbf{h}_i} - f_{-k}^{\mathbf{h}_i}\right).$$
(5)

方程 (1)—(3) 表示电子、空穴在带间的跃迁过程, 而方程 (4) 和 (5) 描述电子、空穴在带内的运动过 程.其中, $p_k^{h_i e_j}$ 、 $p_k^{e_i e_j} 和 p_k^{h_i h_j}$ 表示带间相干, $f_k^{e_i} 和$  $f_k^{h_i}$ 分别为电子和空穴的布居, e 和 h 分别表示电子 和空穴,E(t)为激光场, $\varepsilon_k^{e_j} 和 \varepsilon_k^{h_i}$ 为对应的载流子 能带, $T_1$ 表示不对称载流子衰减时间, $T_2$ 为退相 时间, $d_k^{nn'}$ 为带与带之间的跃迁偶极矩 (n 和 n'代 表  $e_i$ 、 $e_j$ 、 $e_\lambda$ 、 $h_i$ 、 $h_j$ 、 $h_\lambda$ 等指数对应的不同能带).基 于 VASP 软件,应用高精度第一性原理计算得到 固体材料的能带结构  $\varepsilon_k$ 以及每条能带每个 k 点的 波函数  $\phi_k$ . 通过公式

$$d_k^{nn'} = \frac{i\left\langle \phi_k^{n'} | \hat{p} | \phi_k^n \right\rangle}{\left(\varepsilon_k^{n'} - \varepsilon_k^n\right)}, \ (n \neq n') \tag{6}$$

计算出带与带之间的跃迁偶极矩.带内电流密度与 带间极化可以表示为

$$J(t) = \sum_{n,k} [-2v_k^n f_k^n(t)],$$
 (7)

$$P(t) = \sum_{n,n',k} \left[ d_k^{nn'} p_k^{nn'}(t) + \text{c.c.} \right].$$
(8)

其中 $v_k^n$ 为各能带的群速度. 高次谐波可以通过公式 $S(\omega) = |\omega P(\omega) + iJ(\omega)|^2$ 得到.

3 结果与讨论

通常, 双层 MoS<sub>2</sub> 材料具有多种稳定的堆栈结构, 图 1(a) 和 1(b) 所示分别为双层 MoS<sub>2</sub> 材料 AA型 (层间 S 原子顶对顶) 和 T 型 (层间 S 原子错位)堆栈下的结构. 通过结构优化, 计算得到的双层 MoS<sub>2</sub> 材料在 AA型和 T 型堆栈下的晶格参数都在 3.19 Å (1 Å = 0.1 nm) 左右. 然而优化所得的 AA型堆栈双层 MoS<sub>2</sub> 材料的层间距为 3.69 Å,较 T 型堆栈双层 MoS<sub>2</sub> 材料的层间距为 3.69 Å,较 T 型堆栈双层 MoS<sub>2</sub> 材料的层间距 3.09 Å大.图 1(c)中蓝色区域为双层 MoS<sub>2</sub> 材料的第一布里 渊区,其中 Γ-M 和 Γ-K 分别为倒空间中的两个高对称性方向.由于层状 MoS<sub>2</sub> 材料在 Γ-K 方向的

高次谐波转换效率要比 *Г-М*方向低很多<sup>[34]</sup>,因此 在本工作中只关注双层 MoS<sub>2</sub>材料在 *Г-М*方向的 高次谐波辐射.此外,图 1(d)和 1(e)分别为 AA 型堆栈和 T 型堆栈双层 MoS<sub>2</sub>材料在 *Г-М*方向的 能带结构,图中所示共 12条价带和 8条导带.对 比双层 MoS<sub>2</sub>在两种不同堆栈方式下的能带结构, 发现不管是带隙还是能带的色散分布都几乎保持 一致,也就是说堆栈方式对其能带结构影响很小.

图 2(a) 所示为模拟得到的双层 MoS<sub>2</sub> 材料在 AA 型堆栈 (蓝线)和 T 型堆栈 (红线)下的高次谐 波谱, 计算过程中共使用了 12条价带和 8条导带 进行计算. 所用激光为波长为 3200 nm 的中红外 激光场,脉冲的半高全宽为2个光周期,激光电场 的峰值强度  $I = 1.0 \times 10^{11} \, \text{W/cm}^2$ . 对比两种不同 堆栈方式下产生的高次谐波谱,惊奇地发现在谐波 谱的高能区域, 双层 MoS, 在原子错位的 T 型堆栈 下产生高次谐波的转换效率比在 AA 型堆栈下的 高次谐波效率高一个数量级.通常,固体高次谐波 的高能区域主要来源于材料中更高的导带或更低 的价带参与跃迁贡献. 如图 2(b) 所示, 若在模拟过 程中只考虑 2 条价带 (v1, v2) 和 4 条导带 (c1, c2, c<sub>3</sub>, c<sub>4</sub>),则两种堆栈方式下产生的高次谐波谱基本 没有区别,同时高能区域高次谐波谱消失.但在模 拟中使用 4 条价带 (v1, v2, v3, v4) 和 4 条导带 (c1, c<sub>2</sub>, c<sub>3</sub>, c<sub>4</sub>), 计算得到的高次谐波谱如图 2(c) 所示, 图 2(a) 出现的谐波高能区域增强现象又显现出来. 因此,确定相比于图 2(b) 中使用的 2 条价带和 4条导带,在模拟图 2(c) 高次谐波中额外增加的价 带 v3 和 v4 对高能高次谐波的产生起着重要作用, 同时也是影响两种不同堆栈方式下高次谐波谱区 别的关键.由于前面发现对于两种不同堆栈方式下 的能带结构几无差别,因此可认为带间跃迁偶极矩 是 T 型堆栈谐波增强的主要因素.

为了阐明 T 型堆栈谐波增强背后的物理机制, 计算出双层 MoS<sub>2</sub> 材料部分能带间的跃迁偶极矩. 图 3(a) 和 3(b) 分别为 AA 型堆栈的第三条价带



图 1 (a) 和 (b) 分别为双层  $MoS_2$  材料 AA 型堆栈和 T 型堆栈结构的俯视图 (上图) 和侧视图 (下图); (c) 双层  $MoS_2$  材料的第一 布里渊区; (d) 和 (e) 分别为双层  $MoS_2$  材料 AA 型堆栈和 T 型堆栈在高对称性  $\Gamma$ -M 方向的能带结构

Fig. 1. Top and side views of bilayer  $MoS_2$  for (a) AA stacking and (b) T stacking; (c) the first brillouin zone of bilayer  $MoS_2$ ; (d) energy bands of bilayer  $MoS_2$  for (a) AA stacking and (b) T stacking in  $\Gamma$ -M direction.



图 2 模拟计算得到的双层 MoS<sub>2</sub>材料在高对称性 Γ-M方向的高次谐波谱(红线为T型堆栈,蓝线为AA型 堆栈) (a)模拟过程中使用12条价带8条导带;(b)模拟 过程中使用2条价带4条导带;(c)模拟过程中使用4条价 带4条导带

Fig. 2. Calculated high harmonic spectra from bilayer  $MoS_2$ in AA stacking (blue line) and T stacking(red line) with (a) twelve valence bands and eight conduction bands; (b) two valence bands and four conduction bands; (c) four valence bands and four conduction bands used in simulation. v<sub>3</sub>和第四条价带 v<sub>4</sub>与最低 4条导带的带间跃迁偶极矩.对于 AA 型堆栈,双层 MoS<sub>2</sub>材料两层镜面 对称,层与层之间的相互作用非常弱,电子很难从 其中一层跃迁到另外一层,价带 v<sub>3</sub>和 v<sub>4</sub>只与同一 层内的导带 c<sub>3</sub>和 c<sub>4</sub>间有带间跃迁偶极矩,因此相 比于图 2(b)只包含 v<sub>1</sub>和 v<sub>2</sub>价带,图 2(c)中进一 步考虑 v<sub>3</sub>和 v<sub>4</sub>价带贡献的谐波效率略有增强.然 而对于 T 型堆栈,双层 MoS<sub>2</sub>镜面对称被打破,电 子有一定几率从其中一层跃迁到另外一层,因此 如 3(c)和 3(d)所示在 T 型堆栈中价带 v<sub>3</sub>和 v<sub>4</sub>与 最低的 4条导带间都有跃迁偶极矩.分析认为,正 是由于在 T 型堆栈下材料对称性被打破,使得原 有的部分带间禁戒跃迁路径被打开,带间跃迁激发 通道增加,大大增加了载流子跃迁概率,使得高次 谐波转换效率增强.

此外,本工作还研究了两种堆栈方式下双层 MoS<sub>2</sub>材料随驱动激光波长变化的高次谐波谱.如 图 4(a)和4(b)所示,高次谐波的转换效率随着激 光波长的增加逐渐降低,这主要是因为更长的激光 波长对应更小的光子能量,电子需要吸收更多的光 子才能从价带跃迁到导带,跃迁概率大为降低,使



图 3 双层  $MoS_2$  材料的部分带间跃迁偶极矩 (a) 和 (b) 分别为 AA 型堆栈的双层  $MoS_2$  材料中第三条价带  $v_3$  和第四条价带  $v_4$  与最低 4 条导带的带间跃迁偶极矩; (c) 和 (d) 分别为 T 型堆栈的双层  $MoS_2$  材料中第三条价带  $v_3$  和第四条价带  $v_4$  与最低 4 条 导带的带间跃迁偶极矩

Fig. 3. The parts of transition dipole moments: (a) and (b) show the transition dipole moments among two valence bands ( $v_3$  and  $v_4$ ) and four lowest conduction bands in AA stacking, respectively; (c) and (d) how the transition dipole moments among two valence bands ( $v_3$  and  $v_4$ ) and four lowest conduction bands in T stacking, respectively.

得高次谐波效率逐渐衰减. 虽然谐波效率整体随着 波长变大逐渐降低, 但发现相比于 AA 型堆栈, T 型堆栈 7—12 eV 能量范围的高次谐波在 1000— 6000 nm 波长范围内都增强 1 个数量级, 同时随着 激光波长的增大该区域谐波相比 AA 型堆栈的增 强越明显.

为了定量比较不同堆栈方式下激光波长对双 层 MoS<sub>2</sub> 高次谐波效率的影响,将固定能量范围内 的高次谐波强度积分用于定标谐波的产率 η(λ). 理论研究表明,对于稀有气体产生的高次谐波产率 遵循波长定标<sup>[35,36]</sup>:

$$\eta(\lambda) \sim \lambda^{-x}, \qquad x \approx 5-6,$$
 (9)

而通过计算双层 MoS<sub>2</sub> 高次谐波的波长定标发现, 波长范围不同,高次谐波的波长定标也不同.这里 取 T 型堆栈相较 AA 型堆栈高次谐波显著增强的 7—12 eV 能量范围 (图 3(b) 中灰色阴影区域)研 究波长定标.以 AA 型堆栈为例,如图 5(a) 所示, 可发现激光波长在 1000—2000 nm 范围内,高次 谐波的波长定标遵循  $\lambda^{-1.44 \pm 0.10}$ ,远高于气体高 次谐波的波长定标.随着激光波长的逐渐增大,高 次谐波的波长定标逐渐降低,如在激光波长在 2000—4000 nm 范围时,高次谐波的波长定标降 为 $\lambda^{-3.78 \pm 0.10}$ . 当激光波长达到 4000—6000 nm 时, AA 型堆栈的双层 MoS<sub>2</sub> 高次谐波波长定标则接近 于气体高次谐波的波长定标. T 型堆栈双层 MoS<sub>2</sub> 高次谐波中具有类似的波长定标规律,不同之处在 于原子错位 T 型堆栈双层 MoS<sub>2</sub> 的高次谐波波长 定标随着波长的增大 (2000—6000 nm)下降速度 明显小于 AA 型堆栈,这也预示着在波长较长的激 光驱动下, T 型堆栈相比 AA 堆栈所增强的高次谐 波具有更优越的波长定标.





Fig. 4. Wavelength dependent high harmonic spectra from bilayer  $MoS_2$  in (a) AA stacking and (b) T stacking.



图 5 模拟得到的双层 MoS<sub>2</sub> 材料高次谐波产率的波长定标 (a) AA 型堆栈; (b) T 型堆栈; 图中直线由波长定标公 式拟合得到

Fig. 5. Wavelength scaling of high harmonic yield from bilayer  $MoS_2$  in (a) AA stacking and (b) T stacking. Lines are fits of the scaling law to the data.

4 结 论

本文理论研究了堆栈方式对双层 MoS2 材料 高次谐波效率的影响,发现在谐波谱高能区域,原 子错位 T型堆栈的双层 MoS2 在强激光驱动下产 生的高次谐波转换效率比 AA 型堆栈的双层 MoS<sub>2</sub> 高一个数量级. 理论分析证明, 由于在 T 型堆栈下 双层镜面对称性被打破,部分带间禁戒跃迁被允 许,带间跃迁概率增加,高次谐波强度从而提升. 进一步对谐波产率的波长定标研究表明,在2000— 6000 nm 的中红外激光波长范围, 原子错位 T 型 堆栈双层 MoS2 材料的高次谐波具有更好的波长 定标.实际上本工作还研究了其他错位堆栈双层 MoS<sub>2</sub>材料的高次谐波辐射,相应的谐波转化效率 和波长定标介于 AA 堆栈与 T 型堆栈之间, 为免 赘述, 未呈现在本文中. 该工作旨在对双层材料进 行原子级调控,探讨固体高次谐波辐射增强的潜在 方案,为实现极紫外阿秒光源提供理论新思路.

#### 参考文献

- Huttner U, Kira M, and Koch S W 2017 Laser Photon. Rev. 11 1700049
- [2] Kruchinin S Y, Krausz F, Yakovlev V S 2018 Rev. Mod. Phys. 90 021002
- [3] Ghimire S, Reis D A 2019 Nat. Phys. 15 10
- [4]~ Yu C, Jiang S C, Lu R F 2019 Adv. Phys. X 4 1562982
- [5] Ghimire S, Dichiara A D, Sistrunk E, Agostini P, Dimauro L

F, Reis D A 2011 Nat. Phys. 7 138

- [6] Ghimire S, Dichiara A D, Sistrunk E, Szafruga U B, Agostini P, Dimauro L F, Reis D A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 167407
- [7] Zaks B, Liu R B, Sherwin M S 2012 *Nature* 483 580
- [8] Schubert O, Hohenleutner M, Langer F, Urbanek B, Lange C, Huttner U, Golde D, Meier T, Kira M, Koch S W 2014 Nat. Photonics 8 119
- [9] Luu T T, Garg M, Kruchinin S Y, Moulet A, Hassan M T, Goulielmakis E 2015 *Nature* 521 498
- [10] Vampa G, Hammond T J, Thire N, Schmidt B E, Legare F, Mcdonald C R, Brabec T, Corkum P B 2015 Nature 522 462
- [11] Vampa G, Hammond T J, Thire N, Schmidt B E, Legare F, Mcdonald C R, Brabec T, Klug D D, Corkum P B 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 193603
- [12] You Y S, Reis D A, Ghimire S 2017 Nat. Phys. 13 345
- [13] Korbman M, Kruchinin S Y, Yakovlev V S 2013 New J. Phys. 15 013006
- [14] Hawkins P G, Ivanov M Y, Yakovlev V S 2015 Phys. Rev. A 91 013405
- [15] Wu M, Ghimire S, Reis D A, Schafer K J, Gaarde M B 2015 *Phys. Rev. A* 91 043839
- [16] Guan Z, Zhou X X, Bian X B 2016 Phys. Rev. A 93 033852
- [17] Jin J Z, Xiao X R, Liang H, Wang M X, Chen S G, Gong Q, Peng L Y 2018 *Phys. Rev. A* 97 043420
- [18] Li L N, He F 2016 J. Opt. Soc. Am. B 34 2707
- [19] Li J, Zhang Q, Li L, Zhu X, Huang T, Lan P, Lu P 2019 *Phys. Rev. A* 99 033421
- [20] Vampa G, McDonald C R, Orlando G, Klug D D, Corkum P B, Brabec T 2014 Phys. Rev. Lett. 113 073901
- [21] McDonald C R, Vampa G, Corkum P B, Brabec T 2015 *Phys. Rev. A* **92** 033845
- [22] Vampa G, McDonald C R, Orlando G, Corkum P B, Brabec T 2015 Phys. Rev. B 91 064302
- [23] Golde D, Meier T, Koch S W 2006 J. Opt. Soc. Am. B 23 2559
- [24] Golde D, Meier T, Koch S W 2008 Phys. Rev. B 77 075330
- [25] Golde D, Kira M, Meier T, Koch S W 2011 Phys. Status Solidi B 248 863
- [26] Földi P, Benedict M G, Yakovlev V S 2013 New J. Phys. 15 063019
- [27] Tamaya T, Ishikawa A, Ogawa T, Tanaka K 2016 Phys. Rev. Lett. 116 016601
- [28] Hohenleutner M, Langer F, Schubert O, Knorr M, Huttner U, Koch S W, Kira M, Huber R 2015 Nature 523 572
- [29] Yu C, Jiang S C, Wu T, Yuan G L, Peng Y G, Jin C, Lu R F 2020 Phys. Rev. B 102 241407(R)
- [30] Li J B, Xiao Z, Yue S J, Wu H M, Du H C 2017 Opt. Express 25 18603
- [31] Liu H, Guo C, Giulio V, Zhang J L, Tomas S, Meng X, Bucksbaum P H, Jelena V, Fan S, Reis D A 2018 Nat. Phys. 14 1006
- [32] Franz D, Kaassamani S, Gauthier D, Nicolas R, K Holodtsova M, Douillard L, Gomes J T, Lavoute L, Gaponov D, Ducros N 2019 Sci. Rep. 9 5663
- [33] Yu C, Jiang S C, Wu T, Yuan G L, Wang Z W, Jin C, Lu R F 2018 Phys. Rev. B 98 085439
- [34] Liu H, Li Y, You Y S, Ghimire S, Heinz T F, Reis D A 2017 *Nat. Phys.* 13 262
- [35] Tate J, Auguste T, Muller H G, Salières P, Agostini P, DiMauro L F 2007 Phys. Rev. Lett. 98 013901
- [36] Schiessl K, Ishikava K L, Persson E, Burgdörfer J 2007 Phys. Rev. Lett. 99 253903

#### SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

### Enhancing high harmonic generation in bilayer $MoS_2$ by interlayer atomic dislocation<sup>\*</sup>

Yao Hui-Dong<sup>#</sup> Cui Bo<sup>#</sup> Ma Si-Qi<sup>#</sup> Yu Chao<sup>†</sup> Lu Rui-Feng<sup>‡</sup>

(Department of Applied Physics, School of Science, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China) (Received 18 April 2021; revised manuscript received 22 May 2021)

#### Abstract

In this paper, the high-order harmonic generation by the interaction between strong laser and bilayer  $MoS_2$  material is studied by numerically solving the multi-band semiconductor Bloch equations. It is found that the conversion efficiency of high-order harmonics generated by T-stacking bilayer  $MoS_2$  is one order of magnitude higher than that of AA-stacking bilayer  $MoS_2$ . The theoretical analysis shows that due to the breaking of crystal symmetry under the atomic level dislocation, part of the interband forbidden transition paths are opened, and the excitation channels of interband transition are increased, which greatly increases the carrier transition probability and enhances the high-order harmonic conversion efficiency. In addition, the study of wavelength scaling of harmonic yield shows that the enhanced high-order harmonics in T-stacking bilayer are better wavelength-dependent under the action of a long wavelength laser (> 2000 nm). This work provides a new idea of how to optimize and enhance the conversion efficiency of solid-state high-order harmonics.

 $\textbf{Keywords:} \ \text{high harmonic generation, bilayer MoS}_2, \ \text{stacking pattern, wavelength scaling}$ 

**PACS:** 42.65.Ky, 42.65.-k, 68.65.-k

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210731

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11704187, 11974185, 11834004), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 30920021153), and the Project Funded by China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2019M661841).

<sup>&</sup>lt;sup>#</sup> These authors contributed equally.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: chaoyu@njust.edu.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: rflu@njust.edu.cn





Institute of Physics, CAS

#### 原子、分子以及电荷的原子力显微术操纵及其应用

李彦 郑琦 常霄 黄立 林晓 程志海 高鸿钧

Atomic, molecular, charge manipulation and application of atomic force microscopy Li Yan Zheng Qi Chang Xiao Huang Li Lin Xiao Cheng Zhi-Hai Gao Hong-Jun 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 136802 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202129 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20202129 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

冷原子系综内单集体激发态的相干操纵

Coherent manipulation of single collective excitations in a cold atomic ensemble 物理学报. 2018, 67(22): 224203 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181183

基于导电原子力显微镜的单根GaN纳米带光调控力电耦合性能

Optically modulated electromechanical coupling properties of single GaN nanobelt based on conductive atomic force microscopy 物理学报. 2019, 68(23): 237304 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191097

光学微操纵过程的轴平面显微成像技术

Observation of particle manipulation with axial plane optical microscopy 物理学报. 2017, 66(1): 010702 https://doi.org/10.7498/aps.66.010702

基于原子力显微镜的石墨烯表面图案化摩擦调控

Controllable nano-friction of graphene surface by fabricating nanoscale patterning based on atomic force microscopy 物理学报. 2020, 69(10): 106801 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200124

二氧化钛亚表面电荷对其表面点缺陷和吸附原子分布的影响 Effects of subsurface charge on surface defect and adsorbate of rutile TiO<sub>2</sub> (110) 物理学报. 2020, 69(21): 210701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200773

低维原子/分子晶体材料的可控生长、物性调控和原理性应用

Construction, physical properties and applications of low-dimensional atomic/molecular crystals 物理学报. 2018, 67(12): 126801 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180846

## <sup>专题—原子制造: 基础研究与前沿探索</sup> 原子、分子以及电荷的原子力显微术操纵及其应用\*

李彦1)2) 郑琦1)2) 常霄1)2) 黄立1)2) 林晓2)1) 程志海3)† 高鸿钧1)2)

1) (中国科学院物理研究所,纳米物理与器件实验室,北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院,北京 100049)

3) (中国人民大学物理学系,北京 100872)

(2020年12月15日收到; 2021年2月10日收到修改稿)

原子力显微术在原子级分辨表征、化学键识别、探测电荷密度分布等领域都有重要的应用.本文在介绍 原子力显微术基本工作原理的基础上,着重介绍其在室温原子操纵、对原子/分子操纵过程的表征、以及绝缘 基底上的电荷操纵三个方面的工作进展.主要内容有:1)原子力显微术的成像原理及其对典型分子的化学键 分辨表征;2)原子力显微术在室温下的力学操纵和原子识别能力;3)用原子力显微术操纵分子表面异构或吸 附构型变化并表征该过程中的相互作用力;4)在绝缘基底上通过原子力显微术对单分子及多分子的电荷操 纵.原子力显微术操纵在这些领域内的工作拓展了扫描隧道显微镜在原子/分子操纵方面的工作范围,为理 解并精确控制操纵过程及构造纳米尺度器件提供了新的思路.

关键词:原子力显微术,原子/分子操纵,操纵机制,单电荷操纵,原子识别
 PACS: 68.37.Ps, 82.37.Gk, 81.16.Ta
 DOI: 10.7498/aps.70.20202129

#### 1 引 言

实现原子级精确操纵并构造纳米尺度器件 是学术界和工业界的重要研究方向<sup>[1-16]</sup>.早在 1990年, IBM 的科研人员就使用扫描隧道显微术 (scanning tunneling microscopy, STM)实现了 35个氙原子的操纵,在镍 (110)表面拼写出"IBM" 字样<sup>[1]</sup>.科学家们使用 STM 对原子、分子进行操 纵,已成功构筑出多种具有新奇电子态的人造结 构<sup>[2,3]</sup>,并可在单分子水平诱导表面化学反应<sup>[17-20]</sup>. 通过 STM 针尖操纵吸附在表面的单原子或分 子,使其按特定图样排列,可以实现超高密度存 储<sup>[21-31]</sup>和多种人造量子结构,如量子围栏<sup>[32]</sup>、各 种长度的量子线<sup>[33]</sup>、人造 Lieb 晶格<sup>[34,35]</sup>等.对于 某些可异构化的分子,通过 STM 对分子施加电压, 可以使特定的单个分子发生异构<sup>[36,37]</sup>, 通过针尖操 纵的方法还可以对单个分子进行"手术", 可控地逐 步去掉酞菁锰 (manganese phthalocyanine, MnPc) 分子外围的 2 个、4 个、6 个、8 个氢原子, 从而对 朗德因子 g 在分子内部的空间分布进行调控<sup>[38]</sup>. 更 进一步地, 对于二维材料体系, 使用 STM 针尖操 纵石墨烯岛可以实现"石墨烯折纸", 形成原子级精 准可控的石墨烯折叠纳米结构及其异质结, 对构筑 量子材料、量子器件及相关应用具有重要意义<sup>[39]</sup>.

原子力显微术 (atomic force microscopy, AFM) 近年来在导电和绝缘表面的原子级分辨、操纵分子 及原子等领域发展迅速.相较于 STM, AFM 不受 样品导电性的限制,同时能够提供更多操纵过程 中的力学信息,因而在推断反应机理<sup>[4-6]</sup>、操纵机 理<sup>[7-12,16]</sup>、分子电荷操纵<sup>[13-15]</sup>、单原子识别<sup>[40-42]</sup> 等许多方面有显著优势,可与 STM 操纵互为补充.

\* 国家自然科学基金(批准号: 61674045)和中国科学院战略性先导科技专项(B类)(批准号: XDB30000000)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zhihaicheng@ruc.edu.cn

<sup>© 2021</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

近年来,基于 AFM 的原子/分子操纵出现了很多 有影响力的工作,如利用 AFM 的化学键分辨能力, 表征针尖操纵前后分子吸附构型<sup>[43]</sup>或分子结构的 变化<sup>[44,45]</sup>;研究针尖诱导的表面有机化学反应的反 应过程<sup>[6,46]</sup>;操纵并表征吸附在氯化钠 (sodium chloride, NaCl) 表面的单原子的荷电状态<sup>[47]</sup>等. 在 AFM 原子/分子操纵的研究中,受到重点关注 的方向包括: 1)AFM 在表征和操纵诱导表面化学 反应方面的应用; 2)AFM 在室温下的原子操纵及 原子识别; 3)AFM 对操纵过程力学特征的表征; 4)AFM 在绝缘基底上对电荷的操纵等.本文将对 其中的代表性工作进行介绍.

#### 2 背景介绍

了解 AFM 在样品表面形貌表征、化学键分辨 成像及局域电荷分布探测的工作原理,有助于理解 并充分利用 AFM 在原子/分子操纵方面的特点及 优势. AFM 通过探测针尖与样品间的相互作用力 及其随针尖-样品距离或针尖电压的变化曲线,可 以提供样品丰富的物理信息.

#### 2.1 AFM 的工作原理

AFM 通过探测针尖-样品间的相互作用力来 表征样品表面形貌和局域功函数<sup>[47,48]</sup>等信息.相 比于 STM, AFM 不依赖于隧穿电流,因此可以探 测绝缘基底上的样品.常规 AFM 探针由硅悬臂 和悬臂一侧的针尖组成.悬臂的特征参数包括弹 性系数 k,本征频率 f<sub>0</sub>,以及品质因子 Q等.AFM 按工作时针尖与样品是否接触,大致可以分为接触 式 AFM(contact AFM)及非接触式 AFM(non-Contact AFM, NC-AFM)两种模式.其中接触式 AFM 的探针尖端与样品接触,利用悬臂的机械形 变量作为反馈信号,直接测量表面轮廓,该模式下 针尖与样品相互作用力很强,经常会由针尖造成样 品表面的不可逆损伤,因此主要应用在表征"硬"材 料领域<sup>[49]</sup>.

本文主要介绍基于 NC-AFM 的工作. NC-AFM 的悬臂在机械激励下以本征频率振动, 根据反馈信 号的不同, 可以分为振幅调制和频率调制两种工作 模式. 在振幅调制模式下, 保持悬臂振动频率为本 征频率, 针尖和样品的相互作用引起振幅变化, 以 振幅为反馈信号表征样品表面形貌. 在频率调制模 式下,保持悬臂振幅恒定,AFM 针尖接近样品时, 针尖与样品间的相互作用力梯度变化会引起针尖 悬臂的振动频率偏离其本征振动频率,频率偏 移 $\Delta f$ 经由带通滤波器相位偏移后获得,并反馈给 激励信号,新的振荡频率 $f = f_0 + \Delta f$ 由锁相环 (phase-locked loop, PLL)获得,其中 $\Delta f$ 可以作为 成像信号<sup>[53]</sup>.  $\Delta f$ 和针尖-样品间距离 z 的依赖关系 如图 1(b)中 $\Delta f(z)$ 曲线所示.根据 Sader-Jarvis 公式<sup>[54,55]</sup>,利用积分 $\Delta f(z)$ 曲线的方法,可以进一 步得到F(z)(图 1(c))和E(z)关系.

qPlus 型力传感器<sup>[50,56-59]</sup>的应用进一步提高 了 NC-AFM 的分辨率.相比于基于硅悬臂的传统 力传感器, qPlus 型力传感器使用具有更高弹性系 数的石英音叉作为悬臂 (图 1(a),图 1(d)和图 1(e)), 可以以很小的振幅 (< 100 pm)稳定成像; qPlus 型力传感器使用的石英晶体是一种压电材料,振动 时可产生与振幅成比例的压电信号,因此不需要激 光检测,是一种自检测传感器,可在极低温环境下 工作<sup>[60]</sup>.

AFM 针尖与基底间的相互作用力较为复杂, 由范德瓦尔斯力、静电力等长程力和泡利排斥力等 短程力构成.其中,范德瓦尔斯力和静电力都是吸 引力,范德瓦尔斯力具有如下形式<sup>[61]</sup>:

$$F_{\rm vd}W = -\frac{HR}{6z^2},\tag{1}$$

其中 R 为球形针尖尖端半径, z 代表针尖样品距离, H 为与材料相关的常数.

当导体针尖与导体样品存在电势差时,等效成 一个电容器,静电力有如下形式:

$$F_{\text{el.st.}} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V - V^*)^2, \qquad (2)$$

其中 V是施加在样品表面的电压, V\*为针尖和样品的接触电势差,  $\frac{\partial C}{\partial z}$ 的值与针尖构型有关, 且为负值.

泡利斥力是短程力,由针尖尖端原子与样品的 电子云重叠引起.

当针尖-样品距离较小时 (一般在几个埃的范围内), 上述两种吸引力要小于短程的泡利斥力, 使得力随距离的变化关系是非单调的: 在距离较小时表现为排斥相互作用, 在距离较大时则表现为吸引相互作用. 实验上, 使用获得的 *F*(*z*)力谱曲线减去长程吸引力背景, 可以得到短程力的 *F*'(*z*)分布曲线.



图 1 频率调制 AFM 成像原理图及频率偏移-距离曲线  $\Delta f(z)$ 和对应的力-距离曲线  $F(z)^{[50,51]}$  (a) 一氧化碳修饰的 qplus 型 NC-AFM 示意图, 悬臂以振幅 A 振动, 悬臂振动频率偏移其本征频率  $f_0$  的值  $\Delta f$  反映了针尖-样品相互作用力梯度<sup>[50]</sup>; (b)  $\Delta f(z)$ 曲线; (c) 隧穿电流  $I_t$  (红色)、短程力 (绿色)、长程力 (深蓝色)和合力 (黑色) 随距离 z 变化的示意图 <sup>[51]</sup>; (d) qPlus 型力传感器的光 学显微镜照片; (e) qPlus 型力传感器的模型示意图 <sup>[52]</sup>

Fig. 1. Functional principle of frequency modulation AFM and  $\Delta f(z)$  as well as the corresponding force curve  $F(z)^{[50,51]}$ : (a) Schematic of a qPlus-based NC-AFM with a CO-tip; the cantilever oscillates at an amplitude of A and the tip-sample force-induced frequency shift of the cantilever from its natural resonance frequency  $f_0$  is  $\Delta f^{[50]}$ ; (b) frequency shifts in FM-AFM; (c) plot of tunneling current  $I_t$  (red), short range force (green), long range force (dark blue) and total force (black) as a function of distance z between center of front atom and plane defined by the centers of surface atom layer<sup>[51]</sup>; (d) optical microscope photograph of qPlus sensor; (e) schematic diagram of qPlus sensor model<sup>[52]</sup>.

#### 2.1.1 AFM 的化学键分辨成像

通过使用合适的原子/分子使针尖尖端功能 化,可以提高 NC-AFM 的空间分辨率至亚原子 级[62-67]. 功能化针尖通过针尖活性、针尖尺寸、针 尖弛豫和针尖偶极等方面影响 AFM 图像的衬度 和分辨率<sup>[68]</sup>. 在本文介绍的实验中, 通常使用一氧 化碳分子 (carbon monoxide, CO) 修饰的 AFM 针 尖<sup>[8,62,69-75]</sup>. CO 修饰的 AFM 针尖具有化学惰性, 以短程泡利排斥力为主要成像机制,可以实现对表 面原子/分子的无损扫描,对多种分子结构和化学 反应进行详细表征<sup>[76]</sup>. 使用 CO 修饰的 AFM 可以 对有机分子进行化学键的成像,通过定性地比较不 同化学键的Δf大小和表观键长<sup>[77,78]</sup>来区分键级, 并进一步解析不同电荷状态的分子的结构和电子 性质. 更强的 $\Delta f$ 对比度意味着更大的泡利斥力, 即该化学键处具有更高的电荷密度,其键长更短. 在更小的针尖-样品距离下, CO 的倾斜会导致 AFM 图像畸变, 使得表观键长变大[77]. 此外, 环境 的局域背景势差异将导致 CO 受背景力影响而倾 斜,同样会影响表观键长.针尖施加的偏压 V变化 时,电场强度变化,也会使 CO 倾斜.所以仅当分子所处的局域环境相似且偏压相同时,键长的比较才有意义<sup>[13]</sup>.

图 2(a) 所示是使用 CO 修饰的针尖在恒高模 式下得到的并五苯分子的频率偏移 NC-AFM 图 像,呈现出清晰的碳-碳 (C-C) 键<sup>[62,79]</sup>.图 2(d)— 图 2(g) 分别是六苯并蔻 (hexabenzocoronene, HBC) 结构模型在 z = 3.7 Å和 z = 3.5 Å时的 AFM 图 像及理论计算得到的分子平面上 z = 2.5 Å时电子 密度分布.具有不同键级的键 *i* 和键 *j* (图 2(d)) 表 现出不同的亮度与键长 (图 2(e) 和图 2(f)),这意味 着通过使用 CO 修饰的功能化针尖的 NC-AFM 可 以区分多环芳香烃和富勒烯中 C-C 键的不同键 级<sup>[77]</sup>.

#### 2.1.2 AFM 探测电荷分布

AFM 另一个很重要的应用是探测样品表面局 域功函数分布的信息,即开尔文力探针显微镜 (Kelvin probe force microscopy, KPFM). 如图 3(a)— 图 3(c),当针尖与样品非常接近时,由于两者的费 米能级不同,会产生电子的转移直至两边费米能级



图 2 并五苯分子<sup>[62,79]</sup>及六苯并蔻<sup>[77]</sup>的化学键分辨 NC-AFM 图 (a)—(c) Cu(111)表面上并五苯分子的恒高 NC-AFM 图像、 表征示意图及三维力谱; (d) 六苯并蔻结构模型; (e) 针尖-样品距离为 z = 3.7 Å时在 NaCl(2 ML)/Cu(111) 上的 HBC 分子的恒高 AFM 图像, 扫描振幅 A = 0.35 Å; (f) 针尖-样品距离为 z = 3.5 Å时在 NaCl(2 ML)/Cu(111) 上的 HBC 分子的恒高 AFM 图像; (g) 分子平面上 z = 2.5 Å时电子密度分布计算图<sup>[77]</sup>

Fig. 2. Pentacene imaged with CO-tip AFM<sup>[62,79]</sup> and Hexabenzocoronene model<sup>[77]</sup>: (a)–(c) constant height NC-AFM image, characterization schematic diagram and three-dimensional force spectrum of pentaphenyl molecules on Cu(111); (d) hexabenzocoronene model; (e), (f) constant height AFM measurements (A = 0.35 Å) on HBC on Cu(111) at z = 3.7 Å and 3.5 Å; (g) calculated electron density at a distance of 2.5 Å above the molecular plane<sup>[77]</sup>.

相等.此时针尖与样品存在接触电势差  $V^* = (\Phi_{1^-} \Phi_2)/e$ ,当针尖处于样品某点处时,通过对针尖-样品施加补偿电压  $(V^*)$ 并同时测量悬臂的频率偏移  $\Delta f$ ,得到该点的 $\Delta f(V)$ 曲线.该 $\Delta f(V)$ 曲线是一条抛物线<sup>[53,80]</sup>,当 $V = V^*$ ,即补偿电压等于接触电势差时, $\Delta f$ 的绝对值最小.因此,接触电势差  $V^*$ 可以直接由 $\Delta f(V)$ 抛物线确定.应用 KPFM 功能可以表征带不同电荷的吸附原子<sup>[47]</sup>,使用 CO 修饰的针尖提高分辨率后还可以探测单分子内的电荷分布<sup>[48,53]</sup>.

图 3(d) 给出了在仅考虑静电力 (忽略范德瓦 尔斯力等) 的情况下,高度简化地将针尖-样品-基 底看作双电容结模型<sup>[47,53]</sup>,分别有针尖-基底电容 *C*<sub>0</sub>,针尖-吸附原子电容 *C*<sub>1</sub>,吸附原子-基底电容 *C*<sub>2</sub>,有系统自由能 *U*<sup>[81–83]</sup>:

$$U = \frac{q^2}{2C_{\Sigma}} - \frac{C_1}{C_{\Sigma}}qV - \frac{C_1C_2}{2C_{\Sigma}}V^2 - \frac{C_0}{2}V^2, \quad (3)$$

其中 q 是吸附原子所带电荷,  $C_{\Sigma} = C_1 + C_2$ , 将 (3) 式一次微分得到  $F_z$ , 两次微分后得到 $\Delta f(V)$ 曲 线, 其形式为 $\Delta f(V) = a(b+V)^2 + cV^2$ . 在带负电、 中性和正电的原子上的得到一组 $\Delta f(V)$ 曲线 (其 中 a = 1; c = -5; b = -1, 0, +1 分别对应负电、中 性、正电荷)<sup>[53]</sup>,每条 $\Delta f(V)$ 抛物线对称轴上 V点, 即是样品上该点的局域接触势差 (local contact potential difference, LCPD),据此可进一步得到 该处的局域功函数.逐点做谱即可得到样品的二维 局域功函数分布图.这种 KPFM 探测手段有效地 将 LCPD 测量与 AFM 横向的高分辨率能力结合 了起来.

使用 CO 修饰的 AFM 针尖可以进一步增强 KPFM 的横向分辨能力. Mohn 等<sup>[48]</sup>使用 CO 修 饰的 AFM 针尖在铜 Cu(111) 表面上两层 (monolayer, ML)NaCl 表面得到萘酞菁分子的高分辨的 LCPD 图像, 图像显示, 最外层苯环和最外层的四 个氮原子上的补偿电压 V\*较大, 而五元环 C<sub>4</sub>N 在 氢 (hydrogen, H) 侧和氮 (nitrogen, N) 侧表现出 不对称性. 这些特征与计算得到的自由萘酞菁分子 电场分布特性一致, 进一步证实由 AFM 表征得到 的 LCPD 图像可以很好地反映分子内电荷分布<sup>[48]</sup>.

#### 2.2 用 AFM 进行原子/分子操纵

NC-AFM 具有电子/空穴注入能力,可以用于 诱发表面化学反应;相较于 STM 表征仅能反映样 品费米能级附近的电子态密度信息, NC-AFM 表 征可以反映样品的实际形貌.应用 NC-AFM,能够



图 3 KPFM 原理图及分子局域电荷分布<sup>[47,53]</sup> (a)—(c)两个未接触的金属拥有共同的真空能级  $E_{VAC}$ ,当两个金属接触时,其费米能级对齐;在二者间施加  $V = V^*$ 时,两个接触金属的接触电势差被补偿<sup>[53]</sup>. (d) 双势垒隧穿结的简单静电学模型:针尖和样品间简单静电学等效电路模型,  $C_0$ 代表针尖-基底电容,  $C_1$ 代表针尖-吸附原子电容,  $C_2$ 代表吸附原子-基底电容<sup>[47,53]</sup>. (e) Au 原子充电前后  $\Delta f(V)$ 曲线图 (d = 5.8 Å, A = 0.6 Å). 黑色曲线代表数据拟合的抛物线, 黑色箭头指出 LCPD 的值  $V^{*[47]}$ 

Fig. 3. Schematic illustration of the Kelvin principle and local charge distribution<sup>[53]</sup>: (a)–(c) Two different metals which are not connected to each other share the same vacuum level  $E_{\text{VAC}}$ ; when the two materials are connected, their Fermi levels align, accompanied by an electron flow to the material with the greater work function; the contact potential difference can be compensated by applying a dc voltage  $V = V^*$  <sup>[53]</sup>. (d) Simple electrostatic model for the double-barrier tunnel junction; schematic illustration of the tip and sample system and equivalent circuit of the electrostatic model:  $C_0$ ,  $C_1$  and  $C_2$  denote the tip–substrate capacitance, the tip– adatom capacitance and the adatom–substrate capacitance, respectively<sup>[47,53]</sup>. (e)  $\Delta f(V)$  spectra measured above a Au atom before and after charge switching  $(d = 5.8 \text{ Å}, A = 0.6 \text{ Å})^{[47]}$ . Solid black lines show parabolic fits to the measured data and the resulting LCPD values  $V^*$  are indicated by arrows<sup>[47]</sup>.

同时获得分子轨道成像及化学键成像,得到化学反 应前驱体、中间产物及最终产物详细的结构特征, 如 C-C 键的形成与断裂及其键级信息等,从而可 以更加深入地了解反应路径和反应机理.

2016年, Schuler等<sup>[6]</sup>利用针尖操纵第一次在 表面上实现了可逆的 Bergman 环化反应. Schuler 等在实验上以 NaCl(2ML)/Cu(111) 绝缘基底上 的 9, 10 -二溴蒽 (9, 10-dibromoanthracene, DBA) 分子为例,将针尖置于分子上方并施加合适的电压 后, DBA 分子将脱去两个溴原子形成双自由基分 子.继续对该双自由基分子施加 1.7 V的电压,将 发生 Bergman 环化反应,形成一个六元环与十元环 融合在一起的环化二炔烃结构. 促进该 Bergman 环化反应发生的阈值电压值与环化二炔烃的最低 未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 轨道能量非常接近,这表明该反应是由电 子注入激发的,在这个反应体系中,通过针尖施加 高于阈值电压的电压脉冲,环化二炔烃与双自由基 分子可以互相转化.

2018年, Pavlicek 等利用针尖操纵诱导 1, 1 -二溴烯烃形成聚炔烃<sup>[5]</sup>, 该反应类似于通常在溶液 中进行的 Fritsch-Buttenberg-Wiechell 重排反应 (FBW)<sup>[84]</sup>. Pavlicek 等通过在 NaCl(2ML)/Cu(111) 表面利用针尖对分子进行电子注入, 操纵 1, 1 -二 溴烯烃依次脱溴 (bromine, Br), 导致 C-C 的骨架 重排, 形成了聚炔烃. R2C = C - X这类化合物的 结构既可以是直线型的, 也可以是弯曲的, 这将取 决于 R和 X的种类, Pavlicek 等发现 C = C - Br 自由基是非直线型的, 这是实验上第一次直接"看 到"乙烯自由基.

利用针尖操纵的方法,还可以制备出一些其他 方法无法得到的化学结构,如由纯碳构成的 C<sub>18</sub>分



图 4 针尖诱导的表面化学反应:前驱体脱羰反应形成环碳  $C_{18}$ <sup>[4]</sup>. 第一列为前驱体及中间产物的结构示意图. 第二列和第三列 分别对应使用 CO 修饰 AFM 在  $\Delta z$ 较小和  $\Delta z$ 较大时 AFM 表征图像, z的零点设置为 STM 模式下 I = 0.5 pA, V = 0.2 V. (l)(m)(q)(r) 中下方明亮的点对应于 CO 分子. 第四列和第五列对应体相 DFT 计算的分子构型. 第二行 (f) — (j)、第三行 (k) — (o) 对应最常见的反应中间产物. 第四行 (p) — (t) 对应环碳  $C_{18}$ . "模拟.远"、"模拟.近"对应同一行的"AFM.远"、"AFM. 近". 所有图像的标尺与图 (b) 中标尺保持一致

Fig. 4. Precursor and products generated by tip-induced decarbonylation<sup>[4]</sup>. Structures are shown in column 1. AFM images (columns 2 and 3) were recorded with a CO-functionalized tip at different tip offsets  $\Delta z$ , with respect to an STM set point of I = 0.5 pA, V = 0.2 V above the NaCl surface. (a)–(e) Precursor; ((f)–(j) and (k)–(o)) the most frequently observed intermediates; the bright features in the lower part of (l), (m), (q), and (r) correspond to individual CO molecules; columns 4 and 5 show simulated AFM images based on gas-phase DFT-calculated geometries; (p)–(t) cyclo carbon. The difference in probe height between "sim. far" and "sim. close" corresponds to the respective difference between "AFM far" and "AFM close". The scale bar in (b) applies to all experimental and simulated AFM images.

子环<sup>[4]</sup>. Kaiser 等<sup>[4]</sup> 将环形碳结构的反应前驱体, 环碳氧化物 C<sub>24</sub>O<sub>6</sub>(图 4(a)) 置于绝缘基底 NaCl 上, 通过针尖操纵的方法:将针尖置于分子附近,对样 品施加+3 V 的电压并维持数秒,使其逐步脱去两 个、四个、六个 CO 酮羰基基团 (图 4(f),图 4(k), 图 4(p)),最终形成目标产物环形碳 C<sub>18</sub>(图 4(p))<sup>[4]</sup>. 进一步地,通过对键级的分析,可以确定环形碳结 构分子 C<sub>18</sub> 是具有九重对称性的单键-三键交替连 接的结构,而不是十八重对称的连续二键连接结 构.上述结果充分表明 AFM 可以操纵合成含多个 C 原子的分子并解析其复杂的化学结构.

本节介绍了 NC-AFM 的工作原理, 展示了

NC-AFM 对以并五苯、HBC 分子为代表的分子的 结构成像及化学键分辨成像能力,以及对以 Au 为 代表的原子电荷状态操纵能力和以萘酞菁为代表 的分子局域电荷分布的表征能力;同时,介绍了 AFM 操纵分子表面化学反应,如脱羰反应形成环 碳 C<sub>18</sub><sup>[4]</sup>、逆 Bergman 反应<sup>[6]</sup>、聚炔烃合成<sup>[5]</sup>等.这 些工作表明 NC-AFM 在确定反应前驱体、中间产 物和最终产物的化学结构上有独特优势,在推断反 应机制、控制反应条件等方面具有重要价值.

#### 3 室温下的 AFM 原子操纵

使用探针操纵原子或分子形成原子级"开关",

在形成逻辑门或记忆存储元件方面<sup>[9,11,43,85-94]</sup> 有 广阔的应用前景. 有关 STM/AFM 操纵吸附原 子、吸附分子及表面自身原子<sup>[9]</sup> 的方法, 涉及到 横向和纵向位移操纵<sup>[86-89]</sup>、旋转<sup>[90-92]</sup> 和构型改 变<sup>[43,93,94]</sup>. STM 进行原子操纵制造人工纳米结构 时<sup>[30,95-97]</sup>, 需要减少热噪声和热漂移的影响以提 高信噪比, 因此需要低温的工作环境 (如液氦温 度). 室温下使用 STM 进行原子级精准的操纵需要 克服热敏开关<sup>[98-100]</sup>、热扩散<sup>[101-103]</sup> 和热解离<sup>[104]</sup> 的影响<sup>[9]</sup>, 具有非常大的挑战性. 而 AFM 在室温 条件下可以在 Si, Ge 等样品表面得到原子级高分 辨成像<sup>[105,106]</sup>, 其中, 硅悬臂 AFM 为在室温下操纵 原子和分子并探测其性质<sup>[7,9,12,16,40-42]</sup> 提供了很大 的便利.

# 3.1 AFM 在半导体表面对原子的横向和 纵向操纵

2005年, Sugimoto<sup>[12]</sup>第一次在室温下实现了 使用 AFM 横向操纵原子, 获得"人造原子图案". 这项工作被称之为"原子镶嵌",即在样品表面特定 位置嵌入几个原子, 在室温下该结构依然能够在较 长一段时间内保持稳定存在.

Sugimoto<sup>[12]</sup>使用小覆盖度锡 Sn 吸附的锗 Ge (111)-c(2 × 8) 表面作为针尖横向操纵原子的研究 对象. 因为 Ge(111)-c(2 × 8) 表面重构的 Ge 原子 与基底 Ge 原子的成键相较于硅 Si(111)-(7 × 7) 体系<sup>[107]</sup>来说较弱,所以选用锗基底. Sn/Ge(111)c(2×8)体系与之前研究过的铅 Pb/Ge(111)-c(2× 8)[108,109] 有很多的相似之处, 不同的是在室温下 Pb吸附原子可以在 Ge(111)-c(2 × 8) 表面自由扩 散; 而 Sn 在 Ge(111)-c(2 × 8) 表面的扩散势垒比 Pb 原子更高, 室温下它的最高扩散速度仅为 5.7 × 10<sup>-7</sup> /s/atom, 比 Pb/Ge(111)-c(2 × 8) 体系小了 几个数量级<sup>[12]</sup>. 将微量 Sn 沉积到 Ge(111)-c(2 × 8) 表面并退火 (退火温度 < 400 K), 在其 AFM 形 貌图中, Sn 原子比周围的 Ge 原子更亮, 即 AFM 针尖与 Sn 原子有更强的吸引相互作用. 室温下 Sn 和 Ge 吸附原子之间的交换率很低, 在针尖与原 子之间的吸引力作用下,通过扫描可以诱导 Sn 原 子定向扩散到邻近吸附位置[12].

Sn 和 Ge 吸附原子的协同交换作用也与针尖的扫描方向有关. 将 Sn 吸附原子中心与最临近的 Ge 原子中心连线作为快速扫描的方向, 针尖从 Sn

吸附原子位置开始,向 Ge 原子方向扫描,逐步减 小针尖-表面间距离,会增大针尖-表面吸引相互 作用直至大于操纵原子所需要的力,使 Sn 原子 沿快扫方向替代 Ge 原子.通过反转扫描的方向 并重复上述操作,Ge 原子可以反向替代 Sn 原子, 也就是说该横向原子操纵原子协同交换作用是可 逆的<sup>[12]</sup>.

扫描方向为两个吸附原子的连线时,未观察 到 Sn 原子与线外的相邻 Ge 原子的交换作用,这 表明由半导体针尖尖端产生的势阱对在交换过程 中能量势垒减少的贡献是非常局域的.另外,"操 纵原子阈值"大小对针尖尖端构型敏感,对于相同 的悬臂和相同的振幅,即使两次操纵的针尖尖端构 型仅发生轻微变化,实现吸附原子交换时力的阈值 大小也不相同.上述实验结论均与理论预测<sup>[110]</sup>的 在半导体上横向操纵原子条件—致<sup>[12]</sup>.

该实验首次表明,利用半导体针尖尖端和表面 之间的吸引相互作用力,NC-AFM技术能够横向 操纵表面上的单个原子,并在适当的条件下,在室 温下逐个操纵原子创建人造原子结构.

除横向操纵外, AFM 还可对原子进行垂直方 向的操纵, 即从表面移除一个原子, 或将一个原子 沉积在原子空位中. 使用 AFM 扫描样品时, 针尖 与样品表面的机械接触可促使针尖"捡起"一个或 多个原子, 导致针尖尖端被样品表面原子"污染", 这样的针尖可以被理解成一根原子级的"蘸水笔", 可以在不同的样品表面"写"出特定的纳米结构<sup>[111]</sup>.

Sugimoto 等<sup>[16]</sup> 使用在 Si(111)–( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R30° 基底上的 Sn 单层作为针尖纵向操纵原子的研究对 象. 如图 5(a), Si 替代 Sn 单层中的几个原子后, Si 缺陷展现出较暗的衬度, Sugimoto 等假设此时 针尖尖端的 Si 原子也被基底上的一个 Sn 原子取 代.图 5(b) 展现了可逆的过程.这种在尖端和表面 之间强结合原子的垂直交换与之前报道的使用 STM 电压脉冲诱导的原子互换<sup>[85]</sup> 有着不同的机 制,同样的,也与之前报道的利用 AFM 针尖与样 品的相互吸引来进行原子横向操纵的机制[8,12,112] 不同. 这种纵向操纵的机制可以理解为: 当针尖和 表面极近时,形成了针尖-表面混合结构,同时发生 针尖尖端原子与表面原子交换. 有些 AFM 针尖可 以交替沉积 Si 和 Sn, 有的针尖只能沉积两种中的 一种. 在上述实验中, 有 29% 的针尖可以操纵原子 垂直交替[16].



图 5 AFM 在垂直基底方向纵向操纵针尖-基底原子交换<sup>[16]</sup> (a) 针尖接近 (黑色) 和远离 (红色) 基底上的 Si 原子 (右侧白色圆 框标识) 时的频率偏移 Δf (z)曲线, 在这一过程中来自针尖的 Sn 原子取代了原来在基底上的 Si 原子; (b) 针尖接近 (黑色) 和远 离 (红色)(a) 中沉积的 Sn 原子 (右侧黑色圆框标识) 时的频率偏移 Δf (z)曲线; (c) 在混合半导体表面使用上述操纵方法在低原 子浓度处沉积或移除原子, 实现"写"原子标记; (d) 操纵过程中针尖与基底的结构模型. 垂直交换原子的操纵方法包含了针尖和 表面间多原子的复杂相互作用. 图中硅 Si, 锡 Sn, 氢 H 原子分别用黄、蓝、白球表示, 上半部分代表针尖尖端模型, 下半部分代表 表面原子分布模型

Fig. 5. Atom exchange by vertical manipulation of AFM<sup>[16]</sup>: (a) Frequency shift  $\Delta f(z)$  signal upon approach (black) and retraction (red) of the tip over the Si atom marked with a white circle in the left inset image, in this process, the Sn atom from the tip replace the Si atom in the substrate; (b) frequency shift  $\Delta f(z)$  signal upon approach (black) and retraction (red) of the tip above the Sn atom deposited in (a), pointed out by a black circle (left inset); (c) series of topographic images showing the creation and remove of atomic patterns displaying the symbol of silicon, implementing "write" atomic markers; (d) structural model of tip and substrate during manipulation. These vertical-interchange manipulations involve complex multi-atom contacts between tip and surface. Tin and hydrogen atoms are represented by yellow, blue and white spheres, respectively, and the tip apex and surface models correspond to the atomic arrangements in the upper and lower halves respectively.

Sugimoto 等<sup>[16]</sup>使用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理计算 对该过程进行了模拟. 如图 5(d), 针尖尖端的最外 层原子和表面原子相互连接; 继续压低针尖及缩回 针尖的过程中, 针尖尖端和基底的连接产生形变或 者直接发生原子交换. 图 5(a) 和图 5(b) 的实验结 果证实在针尖-样品距离很小时 Δ*f* 跳变, 表明系统 在针尖接近和缩回周期中在两种不同键构型之间 演化<sup>[16]</sup>.

Sugimoto 等<sup>[16]</sup>发现使用不同原子组成的针 尖,这种交换具有再现性,充分说明交换存在普适 微观机制.图 5(c)给出了用只能沉积 Si 原子的 AFM 针尖沉积 Si 原子产生原子级图案"S"的过 程,这种垂直操作需 1.5 h,比之前描述的针尖横向 原子操纵<sup>[12]</sup>所用时间小一个数量级.DFT计算表 明斥力接近于0时,也有可能观察到热激发导致的 垂直原子交换作用<sup>[16]</sup>.

原子力显微镜的纵向操纵能力可用于室温下 半导体表面上可控的单原子沉积,并能制造出复杂 的原子结构.这种操纵技术为实现选择性半导体掺 杂<sup>[113]</sup>、量子计算<sup>[114]</sup>、及基于原子的自旋电子学<sup>[115]</sup> 等提供了一种可行的路径.

#### AFM 作为"门控开关"控制原子团簇 组装

表面纳米团簇在物理和化学上都有广泛应用, 如单电子晶体管<sup>[116,117]</sup>、纳米催化剂<sup>[118–120]</sup>等.这 些纳米团簇的性质对团簇大小和其组分化学种类 高度敏感,例如,金 Au 的块体是惰性的,但是 Au 团簇在催化领域展现了它的量子尺度效应,在很多 化学反应中都有高催化活性. Sugimoto 等 [7] 提出 了一种新的原子门控技术, 通过探针与基底的化学 相互作用作为"门控开关", 调控单原子在不同纳米 空间的扩散, 从而在室温下制备出数量和组分可控 的纳米团簇.

Sugimoto 等<sup>[7]</sup>在 Si(111) 基底上演示了这一 原子门控技术. Si(111)-(7 × 7) 的半晶胞 (Halfunit cells, HUCs) 由 U和 F两种子晶格构成,其 表面的势能面高度弯曲,存在较多亚稳态的能谷, 可以作为周期性阵列对单个吸附原子的 HUCs(子 晶格间的)间扩散进行限制<sup>[121]</sup>. 沉积不同的原子 至 Si(111) 基底,吸附原子将在子晶格内热扩散, 而在子晶格间的热扩散被边界势垒抑制. 将针尖置 于子晶格边界附近,压低针尖可以降低阻碍原子在 子晶格间扩散的势垒,即"门"被打开,此时吸附原 子可被诱导扩散到临近的子晶格内. 通过连续的针 尖"门控",可以收集周围子晶格内的原子到特定子 晶格内,形成纳米团簇<sup>[7]</sup>.

Sugimoto 等<sup>[7]</sup> 共实现了银 Ag, 铅 Pb, 锡 Sn, 金 Au 和硅 Si 等五种原子在针尖门控下的子晶格 间转移. 没有隧穿电流存在时, 针尖也能"门控"操 纵 Sn 原子在子晶格间转移, 充分证明针尖"门控" 操纵不是由隧穿电流引起的.

Sugimoto 等<sup>[7]</sup> 记录了针尖"门控"操纵 Au 原 子过程中的隧穿电流-距离  $I_t(z)$ 谱及力-距离  $F_z$ 谱. 针尖在子晶格边界上方逐渐接近样品的过程中,在 子晶格内的 Au 原子被针尖吸引,在 z = 0.3 Å处 Au 原子被针尖通过化学键力束缚,此时电流向上 跳变,形成了一个针尖-Au-Si 的"原子结";在针尖 远离样品的过程中, z = 1.2 Å时,  $I_t(z)$ 剧烈波动, 此时针尖-Au 间的化学键断裂, Au 原子扩散到针 尖下方的子晶格中. 由该过程的  $F_z$ 谱,可计算得到 针尖束缚原子所需的力的阈值为  $F_{SR} = -0.1$  nN, 在针尖-样品相互作用大于该值时,被针尖"捕获" 的 Au 原子有机会扩散到另一子晶格内.

运用这种"门控"技术,可以操纵单原子逐个组 装形成团簇,如形成 Au<sub>1</sub>-Au<sub>17</sub> 团簇、双金属元素 团簇 Au<sub>N</sub>Pb等.由于不同元素的团簇有着完全不 同的性质,因此研究原子数量及团簇大小对团簇稳 定性的影响,可以为未来构建结构模型和计算应用 提供准确的信息.使用"门控"技术,还可研究团簇 大小和化学组成对团簇稳定性的影响<sup>[7]</sup>.总的来说, "针尖门控"形成原子团簇技术是一种高度可控的 技术,还可以应用于不同的具有周期性子晶格的模 板基底上,如石墨烯摩尔晶格<sup>[122]</sup>,六方氮化硼 h-BN<sup>[123]</sup>,Ni<sub>3</sub>Al(111)<sup>[124]</sup>等<sup>[7]</sup>.

#### 3.3 AFM 对原子的化学识别

利用 AFM 对原子的力学与对电负性探测的 能力,可以实现对表面原子和针尖尖端原子的化学 识别,这将提高实验中原子操纵的准确性和操纵效 率,是精确制造和修饰原子级器件的基础.

#### 3.3.1 通过力学探测实现对表面原子的化 学识别

短程相互作用对化学元素种类非常敏感<sup>[40]</sup>, 因此可以通过测量<sup>[125-127]</sup>AFM 针尖与样品间的短 程力,实现对绝缘体、半导体和金属表面的原子 级分辨率的化学元素识别<sup>[51,128-131]</sup>.通过进一步的 标准化方法可排除不同探针针尖对实验结果的影 响<sup>[40]</sup>.运用这一技术,可以实现对组成元素相近、 优先吸附位一致的材料 (如合金等)的实空间原子 级分辨<sup>[51,128,129]</sup>.

Sugimoto 等<sup>[40]</sup> 使用这一方法实现了 Si, Sn, Pb 三种元素的识别. 在 AFM 形貌图中, Si(111) 表面单层的 Sn 和 Pb 衬度有差异,将 AFM 针尖 分别置于 Sn 和 Si 原子上方获得力学谱线图, 其中 每组曲线都是通过将针尖与基底轻微接触改变 针尖尖端的组成和构型后, 表征表面 Sn 和 Si 原子 获得. Sugimoto 等发现在多组探测中, 同一针尖 探测到的 Si 和 Sn 的最大吸引力值比率保持固定. 如图 6(b) 所示, 使用测量值与 Si 的力谱曲线中 |F<sub>Si(Set)</sub>|的比值将测量结果标准化,平均相对吸引 力比率约为 0.77 ± 0.02. 实验证明这种方法同样 适用于 Pb 与铟 In. 由于探测两个原子时采用同一 针尖,所以使用两个原子的最大吸引力比率可以将 针尖的影响抵消.理论计算与实验结果相符,同时 模拟结果表明F(z)曲线最大吸引力值仅取决于短 程化学相互作用,由表面原子元素类别、针尖尖端 构成及针尖-基底相对取向决定[40].

Sugimoto 等<sup>[40]</sup> 证明了在 Si, Sn, Pb 等比例混 合的表面体系中,使用最大吸引力比率方法可以识 别单原子的元素种类.对比相应的形貌图,当 Pb 原子周围均是 Si 原子时, Pb 原子与 Si 原子是不 可区分的.在 AFM 表征该混合表面时,最大吸引 力比率分为三组,分别对应了 Pb-Si, Sn-Si, Si-Si



图 6 用 AFM 实现 Si, Sn, Pb 原子的元素分辨<sup>[40]</sup> (a) 针尖分别与 Si(111) 表面生长的 Sn 和 Pb 单原子层的短程相互作用力探测; (b) 使用 Si 曲线的最小短程力的绝对值 (|F<sub>Si</sub>(Set)|) 将 (a) 中力曲线标准化

Fig. 6. Resolution of Si, Sn, Pb by  $AFM^{[40]}$ : (a) Images of a single-atomic layer of Sn and Pb grown, respectively, over a Si(111) substrate; probing short-range chemical interaction forces; (b) the same force curves as in (a), but the curves in each set are now normalized to the absolute value of the minimum short range force of the Si curve( $|F_{Si(set)}|$ ).

最大吸引力比率.在非长程力主导的体系内,可以 推广使用最大吸引力比率这一方法.

通过探测针尖最尖端原子与表面原子的短程 力,在原子尺度上识别多元素系统中的局域化学组 成的技术有广泛的应用前景.体系内不同原子种类 对的相对最大短程吸引相互作用力比率需要被预 先校准,校准后该比率可以作为化学原子识别的参 考"指纹谱"<sup>[40]</sup>.

#### 3.3.2 通过电负性探测实现对表面原子的 化学识别

Pauling<sup>[132,133]</sup>将电负性定义为"分子中原子 吸引电子的能力". 传统的测量电负性的手段是使 用热化学技术,但它提供的是整体平均键能<sup>[134]</sup>. 在 2017年,Onoda等<sup>[41]</sup>使用一组不同状态的AFM 针尖探测 Si(111)基底表面原子的键能,得到不同 化学元素种类的相对键能间的线性关系,可以表征 单个表面原子的电负性,并且该实验证明了极性共 价键的泡利方程可以很好地解释该相对电负性线 性关系.

使用 AFM 可以探测 Si(111)-(7 × 7) 基底上 Si 原子和氧 O 原子的  $\Delta f(z)$ 曲线.对  $\Delta f(z)$ 曲线 在 z方向进行积分,可以得到短程势能-距离曲 线 E(z),由此得到 Si 和 O 的最小势能点  $E_{tip-Si}$ 和  $E_{tip-O}$ .通过将针尖与表面轻微接触使针尖尖端发 生微小改变后, $E_{tip-Si}$ 和 $E_{tip-O}$ 的值将随之发生变化. 多次实验得到一系列对应的 $E_{tip-Si}$ 和 $E_{tip-O}$ ,将各组 结合能绘制成散点图 (横坐标为 $E_{tip-Si}$ ,纵坐标为  $E_{tip-O}$ ),发现对于不同元素,如锗 Ge,锡 Sn,铝 Al, 其散点分布都是线性的,用直线拟合这些散点,可 以提取出不同元素对应的直线斜率.由 Pauling 方 程可以推导出,该斜率的值由表面原子的共价结合 能决定<sup>[41,132,133]</sup>.相同针尖在 Si 基底上标定后在目 标原子上做Δf(z)谱并将 E<sub>tip-X</sub>归一化,可以得到 目标原子相对 Si 原子的共价结合能,用来构造化 学原子的"指纹谱",进而识别原子种类<sup>[41]</sup>.

散点图纵轴的截距代表着 Δ<sub>tip-X</sub>, 即离子键能, 其正比于针尖  $\chi_{tip}$  和表面原子  $\chi_X$  的电负性差异的 平方 ( $\chi_{tip} - \chi_X$ )<sup>2</sup>. 实验上仅能确定 Si( $\chi_{Si}$ ) 和目标 原子 X( $\chi_X$ ) 电负性差值, 因此需要通过元素周期 表中电负性顺序来确定| $\chi_{Si} - \chi_X$ |的符号. 另一种 符号确定方法是使用其他原子为针尖尖端, 并将获 得的散点图与 Si 针尖散点图对比 (需要结合后续 理论计算). 此外, Onoda 等<sup>[41]</sup> 对 "SiO<sub>2</sub>"结构和 "SiNO" 基团结构电负性探测的结果同时证明了表 面原子的电负性 (这里是 Si 吸附原子) 可以被它们 周围的环境改变.

Onoda 等的研究第一次实现了在实验上使用 AFM 探测单个表面原子的电负性, 促进了极性共 价键中共价结合能与离子结合能的区分, 从而估计 元素的电负性.

针尖尖端的化学性质对于 AFM 研究表面反应、进行表面操纵及研究化学成像至关重要.在2007 年和 2017 年, Sugimoto 等<sup>[40]</sup> 和 Onoda 等<sup>[41]</sup> 分别利用 AFM 从最大短程吸引力及电负性探测的角度对表面原子进行了化学识别,用相同的原理也可以对针尖尖端原子进行化学识别.在 2020 年,Onoda 等<sup>[42]</sup> 通过对 Si 表面多个已知种类的原子

的结合能进行表征,将结合能散点图与 Pauling 方 程结合分析,实现了针尖尖端原子的化学鉴定.他 们通过使用尖端分别为 Al 原子和 Si 原子的针尖, 可以仅凭实验独立确定针尖原子与样品表面原子 电负性差异,进而获得 SiO<sub>2</sub>等基团的电负性.这种 针尖尖端识别方法具有普适性,因此也可以实现对 其他元素种类的识别.

本节介绍了室温下基于 AFM 的横向、纵向及 "门控"原子操纵,利用针尖和原子的相互作用,在 室温下制备出原子数量和组分可控的纳米结构.通 过力学测量或电负性测量,AFM 可以在室温下实 现单原子尺度的化学元素识别.将 AFM 操纵能力 与室温下 AFM 的单原子化学识别能力相结合,将 会促进精确制造和修饰原子级器件.

4 用 AFM 表征操纵过程中力的变化

AFM 可以同时记录 Δ*f*(*z*) 和*I*(*z*) 谱线, 测量 操纵过程中所需的力, 这为研究操纵分子表面异构 过程和吸附构型变化过程时所需力的大小、理解操 纵过程的力学机制提供了重要信息, 为用机械力操 纵分子表面异构、构造分子开关、实现精准移动表 面原子完成"写"和"擦除"的存储功能奠定了基础.

#### 4.1 测量在表面上移动原子/分子时所需 的力

Ternes 等<sup>[8]</sup>使用 AFM 来测量探针尖端施加 在单个吸附原子或分子上的纵向力和横向力,发现 移动一个原子所需的力强烈地依赖于吸附物本身 以及基底表面.其中,在金属基底上移动金属原子 时,横向力起到了主要作用.

在大多数的 AFM 操作中, 针尖尖端的原子和 被吸附原子或分子之间形成了局部化学键, 这使得 吸附物能够随着针尖运动, 从表面结合位点"跳"到 另一个结合位点. Ternes 等<sup>[8]</sup> 证明了不同的轨道 杂化情况使得在不同基底上移动钻 Co 原子所需 的力显著不同, 如在铂 Pt(111) 表面, 针尖拉动 Co 原子需要 210 pN 的横向力, 而在 Cu(111) 基底上 移动 Co 原子时, 横向力大小仅为 17 pN. 此外, 在 上述两种基底上移动 Co 原子时, 所需的力是球对 称的; 而移动 CO 分子时, 力明显与球对称的情况 不同, 组成也更加复杂<sup>[8]</sup>.

图 7(b) 展示了针尖以恒定的高度在 Pt(111) 表面的 Co 原子的正上方移动, 逐渐减小针尖高度

并反复扫描,直至 Co 原子被移动,扫描方向对应 于基底上最易于移动的方向:即两个相邻的三重对 称性中空位点之间的连线<sup>[8,54]</sup>.由力梯度  $k_z \approx$  $(2k_0/f_0) \times \Delta f$ 积分得到的垂直力  $F_z$  (图 7(c))可以 分解为背景力  $F_B$ 和由吸附物引起的力  $F_z^*$ ,其中  $F_B$ <sup>[128]</sup>主要来源于长程范德瓦尔斯力,随针尖-样品距 离减小而增大,并且不受针尖所处的横向位置影 响.  $F_z^*$ 是短程力,随针尖降低而更快增加(图 7(f)), 当针尖在引起吸附物移动的 z 值阈值附近并再靠 近 15 pm 时,  $F_z^*$ 数值增加一倍.当针尖位置在不 发生力耗散的范围内时,通过对  $F_z$ 沿 z方向积分 得到势能 U,逐点做谱可得到势能 U的分布,而对 U在 x方向求微分可得到横向力  $F_x^{[8]}$ .

由上述方法计算得出移动 Pt(111) 表面的 Co 原子所需的横向力的大小为 210 ± 30 pN, 所 需纵向力  $F_z^*$ 的大小为-1.4 ± 0.2 nN, 远大于横向 力, 接近 Pt 点接触<sup>[135]</sup> 键断裂所需力 (4 nN) 的一 半. 为了研究横向力与纵向力间的相互影响, Ternes 等<sup>[8]</sup> 不断降低针尖高度, 发现横向力几乎保持不变 而纵向力变化范围较大,  $F_z^*$ 从-0.45 nN(此时针尖 横向远离 Co 原子) 变化到-3.0 nN(此时针尖位于 Co 原子正上方). 上述实验操纵过程对  $F_z^*$ 的不敏 感性与 Si(111) 基底上移动 Si 原子的机制形成显 著对比: 在 Si(111) 基底上针尖与 Si 增原子的垂直 相互作用显著降低了 Si 增原子移动势全.

Ternes 等<sup>[8]</sup> 为了研究力的空间对称性,将模型简化,即针尖和吸附物之间的力仅依赖于针尖-吸附物间的距离.实验观察到针尖操纵 Co 原子时的力是球形对称的,这表明该相互作用由针尖尖端与 Co 的 s 波轨道作用引起.而在 Cu(111) 上移动 CO 分子与移动 Co 原子所需的力有显著不同.首先,移动 CO 分子所需的横向力比移动 Co 原子的横向力要大一个数量级,约160±30 pN. 另外,移动 CO 分子时针尖-CO 的力的空间依赖性不同,如在针尖接近样品并且诱导 CO 位移前的过程中, $F_z^*$ 几乎不受针尖横向位置影响,在  $x \approx \pm 300$  pm 处变为斥力<sup>[8]</sup>.

通过组合不同针尖高度 (包括高于或低于原子/ 分子操纵发生的阈值) 与 k<sub>z</sub> 图像,可以得到针尖-样 品相互作用力和势能的三维分布图.在 Cu(111) 表 面、Pt(111) 表面操纵 Co 原子、吸附 CO 分子的体 系中,将针尖置于两个吸附位点间测量的势垒高度 与 DFT 计算得到的吸附物扩散势垒一致<sup>[8]</sup>.



图 7 AFM 测量在不同基底上操纵不同原子位移的作用力<sup>[8]</sup> (a) 单个吸附物的模拟 AFM 和 STM 测量. 振幅 A = 30 pm 的金属针尖探测金属基底上的单个 Co 原子或 CO 分子. 插图显示了针尖在 z方向随时间的运动, 针尖距离基底最近时为 z', 最远时 为 z' + 2A. (b) Pt(111) 表面原子(x) 及吸附 Co 原子(z) 示意图. 不断降低针尖-样品距离并在最易吸附的方向(x方向) 进行连续的扫描, 直至 Co 原子跳跃到临近吸附位点. (c) 针尖尖端和 Co 原子之间的力  $F^*$ 可以被分解为横向力  $F_x$  和垂直力  $F_z^*$ . 垂直力  $F_z$ 为  $F_z^*$ 和背景力  $F_B$ 的和. (d) 测量弹性系数  $k_z$  (圆和灰色线)的值, 测得的量是针尖在 z'与 z' + 2A内振动时的时间平均量. (e)—(g) 分别对应由 (d) 中弹性系数  $k_z$ 得到的针尖-样品相互作用能 U, 垂直力  $F_z'$ , 横向力  $F_x$ . 线扫描结果被针尖高度 z标记. 其中 (f) 中的红色箭头标识出 Co 原子跳跃到相邻结合位点. 图 (f) 和图 (g) 中彩色线符合 s 波模型

Fig. 7. Different atoms manipulation on different substrates and tip-substrate interaction by AFM<sup>[8]</sup>. (a) Simultaneous AFM and STM measurements of individual adsorbates; an atomically sharp metal tip is oscillating in z with an amplitude A = 30 pm over a flat metal surface on which an individual Co atom or CO molecule is adsorbed. The inset graph shows the tip motion z(t) between its closest distance (z') and farthest distance (z' + 2A) from the sample. The ball models of the surfaces are scaled to match the dimensions of the images in the following panels. (b), (c) Measuring the force to move Co on Pt(111): (b) Schematic top view of the Pt(111) surface atoms (gray) and the adsorbed Co atom (red). In the following panels, constant-height line scans in the direction of easiest adsorbate motion (x direction) were taken at successively reduced tip sample separations until the Co atom hopped to the adjacent adsorption site [red circle in (b)]. (c) The force  $F^*$  between tip apex and the Co atom can be divided into the lateral force  $F_x$  and the vertical force  $F_z^*$ . The total vertical force  $F_z$  is the sum of  $F_z^*$  and the background force  $F_B$ . (d) Stiffness  $k_z$  (circles and gray lines). Note that these values are time-averaged over the cantilever oscillation between z = z' and z = z' + 2A. (e)–(g) Tip-sample interaction energy U, vertical force  $F_z'$ , and lateral force  $F_x$  extracted from the stiffness  $k_z$  data in (d). Selected line scans are labeled with the tip height z; the red arrows in (f) indicate the hop of the Co atom to the neighboring binding site. Colored lines in (f), and (g) are fits with the s-wave model.

2014年, Bamidele 等<sup>[136]</sup>采用以氧原子 O 为 尖端的 AFM 针尖纵向操纵 p(2 × 1) Cu(110):O 表面的铜增原子,并保持图像衬度在针尖修饰前后 不发生变化<sup>[137]</sup>.为了解释这种图像衬度的"不变", Bamidele 等结合 DFT 计算提出了一种新的"四 态"模型的操纵机制,即针尖从上方靠近铜增原子, 针尖与铜增原子发生相互作用,退针过程中铜增原 子吸附在针尖上离开样品表面,吸附在针尖上的 Cu 原子沿针尖表面扩散.在第四个状态下铜原子 扩散至远离氧原子针尖尖端,从而保持了操纵前后 离基底最近的始终是 O 原子.理论计算表明操纵 过程中的四种状态间互相转换时需要克服的势垒 随针尖-样品距离的变化并不单调,因此该操纵过 程仅能由针尖周期性振动的 NC-AFM 完成,而扫 图过程中针尖-样品距离恒定的 STM 很可能由于 无法克服非单调的势垒,而不能完成针尖对 Cu 原 子的吸附、沉积等操纵<sup>[137]</sup>.

利用 AFM 进行实验, 可以得到在任意方向操 纵分子/原子的力学信息, 以及针尖-样品相互作用 的势能图, 从而进一步揭示"自下而上"的原子/分 子组装的机制, 为未来制造纳米尺度电学元件提供 量化方法.

#### 4.2 测量力激发的表面分子异构过程中力 的变化

利用扫描探针显微镜可以在单分子水平操纵 其表面异构化,同时记录操纵过程中的Δf(z)曲 线,为研究针尖与分子间的相互作用、理解针尖操 纵分子表面异构的力学机制提供重要的信息.

Qi 等<sup>[10]</sup> 报道了使用 qplus 型 NC-AFM 对 Ag (100) 基底上的 N, N-二甲氨基-2, 6-双蒽基-苯 (DMADAB) 分子施加机械力作用, 诱导其发生表 面分子异构的研究<sup>[10]</sup>. DMADAB 分子具有一个被 平面外二甲氨基功能化的中心苯环及两个临位蒽 基基团. 在分子升华沉积到基底的过程中, 蒽基基 团和苯环中间的 C-C 键可以旋转, 形成三种表面 异构体: "直线"型 DMADAB-1、"L"字型 DMAD-AB-2、"V"字型 DMADAB-3. 从图 8(a) 和图 8(b) DMADAB 分子的 STM 图像中可以看出, 存在平 面外二甲氨基的分子中心比两侧亮.

运用分子动力学模拟方法,可以将 NC-AFM 针尖操纵 DMADAB 分子表面异构过程中针尖-分 子相互作用划分为如图 8(c) 所示的四种状态: 1) 针尖接近 DMADAB-1; 2) 平面外的二甲氨基基 团 (绿色背景) 与针尖的排斥力导致针尖更接近分 子的一侧,并与这一侧的蒽基 (紫色背景) 产生吸 引相互作用; 3) 针尖缩回,靠近针尖的这一侧蒽基 基团和中心苯环被针尖提起; 4) 针尖进一步缩回, 蒽基基团和针尖之间的连接断开, 蒽基落回基底并 旋转完成异构<sup>[10]</sup>.

操纵过程的 $\Delta f(z)$ 曲线 (图 8(d)) 进一步解析 了针尖操纵分子表面异构过程的力学机制. 在阶段 I内, 针尖逐渐接近分子, 曲线遵循 Lennard-Jones 规律, 相应的短程力曲线如图 8(e) 所示. 针尖进一 步接近分子时, 频率偏移 $\Delta f$ 在-476 pm 处发生突 变, 并在阶段 II 内急剧变化. 阶段 I 和阶段 II 交界 处的"突变"被归因于针尖与分子间发生了非保守 过程, 如化学键的形成. 阶段 III 内针尖在-700 pm 处停留 3 s,  $\Delta f$ 发生了改变, 说明此时针尖下的结 构并不稳定. 阶段 IV 和阶段 V展示了针尖缩回过程 中的 $\Delta f(z)$ 曲线, 阶段 IV 内 $\Delta f$ 变化较大, 表明随着 针尖"提起"一端的蒽基基团, 阶段 II 内形成的针尖 与分子间的键断裂. 当针尖由 z = -243 pm 抬起 到 z = 0 pm 过程中,  $\Delta f(z)$ 曲线单调递增, 表明蒽 Qi 等<sup>[10]</sup>使用 NC-AFM 针尖在 Ag(100) 表面 实现了重复地操纵吸附 DMADAB 分子在三种构 型中转换,在实验上证实了可以利用针尖与分子的 平面外的功能基团产生机械力相互作用来操纵分 子表面异构,证实了二甲氨基的位阻效应促使针尖 和分子产生的不对称相互作用,在分子异构过程中 起关键作用<sup>[10]</sup>.

#### 4.3 测量 Cu(110) 上单个 NO 分子吸附构 型变化时的力矩

Shiotari 等<sup>[11]</sup> 发现可通过针尖与分子间的力 矩来操纵一氧化氮 (NO) 分子在 Cu(110) 基底上 的吸附构型,使其在沿着[001]方向"平躺"、直立, 沿  $[00\overline{1}]方向"平躺"三种状态之间可控切换<sup>[11]</sup>.$ Shiotari 等使用 qplus 型 NC-AFM 在液氦温度零 $偏压下记录 <math>\Delta f(z)$ 曲线,通过 Sader–Jarvis<sup>[54,55]</sup> 公 式对  $\Delta f(z)$ 积分并扣除长程力背景后,得到垂直力 曲线 F(z)和势能 $U(z)^{[11]}$ .

Shiotari 等<sup>[11]</sup> 发现 NO 修饰的针尖可以操纵 Cu(110) 基底上直立吸附的 NO 分子,使其"平 躺",并通过改变针尖在 NO 分子上方横向的相对 位置(图 9(a)—图 9(c)),控制 NO"平躺"的方向: [001]或[001](图 9(b),图 9(c)中黄色箭头所示).实 验过程中施加的偏压为 0 V,说明 NO 表面吸附构 型变化(关-开)与电子注入无关.使用 Cu 针尖进 行上述操纵,并不能改变 NO 表面构型,而通常会 在 Cu 靠近分子时,由于吸引形成 NO 针尖,这证 实了针尖与 NO 分子间的排斥力在改变直立吸附 的 NO 构型变化中至关重要<sup>[11]</sup>.

图 9(d) 和图 9(f) 记录了针尖靠近和远离分子 过程中的 $\Delta f(z)$ 曲线, 分别对应于图 9(a) 到图 9(b), 以及图 9(b) 到图 9(c) 所示的转换过程.  $z \approx -1.5$  Å 时, NO 分子构型变化,  $\Delta f(z)$ 信号出现突变, 而 U(z)信号 (图 9(e), 图 9(g)) 说明构型变化出现在 斥力主导区  $(U > 0)^{[11]}$ .

为确认横向斥力在 NO 表面异构中的作用, Shiotari 等<sup>[11]</sup> 在 [001] 方向做了多点的 $\Delta f(z)$ 谱, 并计算得到U(x,z)分布图 (图 9(h)). 在分布图中, 斥力区在直立吸附的 NO 分子正上方 (图中蓝色区 域),并被周围的引力区域 (红色区域) 包围, 构型 变化发生在 (x,z) = (-0.2 Å, -0.4 Å) 处 (图 9(h)中绿格). 力  $F(x,z) = \left(-\frac{\partial U}{\partial x}, -\frac{\partial U}{\partial z}\right)$ 由黑色箭头



图 8 AFM 针尖操纵 DMADAB 分子三种表面异构<sup>[10]</sup> (a), (b) Ag(100) 表面 DMADAB 分子的两种异构体的 STM 图像 (标尺 为 1 nm). (c) 分子动力学模拟的异构化过程内针尖分子相互作用的四个关键过程. (d) 针尖操纵 DMADAB 分子异构过程中的  $\Delta f(z)$ 曲线. 插图展示了 DMADAB 分子在操纵前 (左图) 后 (右图) 的 STM 图像. 标尺为 1 nm, z = 0 点设置为二甲氨基结上 V = -300 mV, I = 10 pA. 阶段 I 和 II 对应于针尖接近分子的过程, z由 0 到-700 pm, 阶段 II 对应于针尖在-700 pm 处停留 3 s, 阶段 I 和 II 对应于针尖接近分子的过 I 中的  $\Delta f(z)$  计算得到短程力曲线, 红星标注 z的位置为 -476 pm, 位于阶段 I 和 II 的交界处, 此时  $\Delta f(z)$ 突然下降. 力曲线由 Sader-Jarvis 方法计算得出<sup>[54,55]</sup>

Fig. 8. Three surface isomers of DMADAB molecules and surface reversible isomerization by AFM tip<sup>[10]</sup>: (a), (b) STM topographic images DMADAB-1 and DMADAB-2 on the Ag(100) substrate, respectively; scale bars: 1 nm. (c) Four typical states in tip manipulation on DMADAB taken from the SMD simulations on a successful isomerization. (d) The  $\Delta f(z)$  curve recorded during a successful manipulation on a DMADAB molecule. Insets are STM images of the DMADAB molecule before (left) and after (right) manipulation. Scale bars are 1 nm; z = 0 pm is defined as a tunneling junction height of -300 mV, 10 pA on top of the dimethylamino group. Regions I and II correspond to the tip approaching to the molecule from 0 to -700 pm. Region III is where the tip stays at -700 pm for 3 s; Rregions IV and V correspond to the tip retracting from-700 to 0 pm. (e) The short-range force curve calculated from the  $\Delta f(z)$  curve in region I; the red star marks the z position at -476 pm, where  $\Delta f(z)$  suddenly drops at the boundary of regions I and II; the force curve is calculated via the Sader-Jarvis method<sup>[54,55]</sup>.

表示,代表了针尖与基底上 NO 间的相互作用力. 由图可得除了在 – z方向上的垂直力外,在 NO 构 型改变前,有 + x方向的横向作用力施加在 NO 分 子上.由此可以推断在 + x方向的力导致 NO 倒向 与针尖横向位置相反的方向.

针尖抬起的过程中,吸引力不足以克服使 NO 分子由"平躺"到直立的反应势垒(图 9(e),图 9(g) 中蓝线)<sup>[11]</sup>.作为替代,通过 AFM 针尖电子注入可 以诱导"平躺"NO 到直立 NO<sup>[138]</sup> 的单向转换, 促 进形成 NO 可逆开关<sup>[11]</sup>.

与之前报道的单分子瞬时开关相比<sup>[139]</sup>, NO 开关的"开"状态 (NO 平躺吸附在表面上)即使 在针尖抬起后也可以保持很久,说明该开关具有 非易失性,并且能够反复调控.因此, NO 吸附分 子可以作为一个"记忆"排斥力方向的力传感器, 并且可以通过电子注入重置"记忆".这种简单分子


图 9 Cu(110) 表面 NO 分子三种吸附构型及在针尖诱导下的相互转化<sup>[11]</sup>. (a)—(c) 针尖诱导的直立 NO 到平卧 NO 的构型转换过程 (a) Cu(110) 表面使用 tNO 针尖 (tilting NO 针尖) 表征两个直立 NO 分子的 STM 图像; (b) 针尖在图 (a) 中红点位置处接近表面后,与 (a) 同样区域的 STM 图像; (c) 针尖在图 (b) 中红点位置继续接近表面后,与 (a) (b) 同样区域的 STM 图像; (c) 针尖在图 (b) 中红点位置继续接近表面后,与 (a) (b) 同样区域的 STM 图像; (d), (f) 分别对应 (a)  $\rightarrow$  (b), (b)  $\rightarrow$  (c) 过程中的  $\Delta f(z)$ 曲线. (e), (g) 分别对应 (a)  $\rightarrow$  (b), (b)  $\rightarrow$  (c) 过程中的 U(z)曲线, 针尖接近表面和缩回过程分别用红色和蓝色线表示. (h) Cu(110) 上直立 NO 分子附近处 tNO 针尖探测的 U(x,z) 分布图. 插图记录了目标分子的 STM 图像, 蓝绿色线代表 x 方向, 黑色箭头标明作用于针尖的力 F(x,z) 分布, 绿色区域标明 NO 由直立到平卧构型变化的区域. (i) 构型变化前原子结构侧视图

Fig. 9. Three adsorption configurations of NO molecules on Cu(110) and  $\Delta f(z)$ , U(z) curves of the tip-induced conversion of NO molecules<sup>[11]</sup>. (a)–(c) Tip-induced conversion of upright NO into flat-lying NO: (a) STM images of two upright NO molecules on Cu(110) using a tNO tip; (b) STM images of the same area following approach of the tip to the surface over the red point in (a); (c) STM images of the same area after the tip approached the surface over the red point in (b). (d)[(f)]  $\Delta f(z)$  and (e)[(g)] U(z) for (a)  $\rightarrow$  (b)[(b)  $\rightarrow$ (c)], the tip approach and retraction are indicated in red and blue, respectively. (h) U(x, z) map recorded with a tNO tip near an upright NO on Cu(110). Inset shows an STM image of the target. The cyan line represents the x region of the map; black arrows represent force vectors F(x, z) acting on the tip; green line indicates the region where the NO configuration changes from upright to flat lying. (i) Depicting the side-view atomic structure immediately before conversion.

的特性响应为设计具有功能化单分子机器提供了 思路<sup>[11]</sup>.

本节介绍了使用 NC-AFM 定量测量原子/分子操纵过程中力的变化,这些工作可以为与操纵原子制造纳米级精准结构相关的研究提供重要信息<sup>[94,140,141]</sup>. NC-AFM 为探测操纵单分子的表面异构化过程的力学、电学机制方面提供很多便利,如探测不同基底上移动吸附分子所需力的最小阈值、操纵表面分子异构及吸附构型变化构成小分子"开关".为理解并利用机械力操纵分子表面异构、调整吸附构型打开新的思路.

5 绝缘基底上的电荷操纵

AFM 的另一优势体现在可以探测和操纵绝缘 基底上的原子/分子电荷分布,研究原子/分子的充 放电、电荷分布、原子/分子间电荷转移等.本节将 介绍 NC-AFM 在操纵分子电荷状态的同时,可以 通过识别键级变化、Δ*f*(*V*)曲线跳变及分子结构 不均匀弛豫三种方法区分分子的带电荷状态,为实 现精准的原子/分子电荷操纵提供新的思路.

# 5.1 绝缘基底上的单分子电荷操纵及识别

分子的电荷状态影响着分子的物理化学性质, 如构型、反应活性和芳香性等,这对表面合成、催 化、光转换和分子电子学应用具有重要意义<sup>[13]</sup>.在 较厚的绝缘层薄膜上,分子可以有多种稳定的电荷 状态<sup>[15]</sup>. Fatayer 等<sup>[13]</sup>通过 CO 功能化的 qplus 型 NC-AFM 控制在多层 NaCl上的有机分子的电 荷状态,并解析其在中性、阳离子、阴离子和二价 阴离子状态下构型、吸附几何及键级关系.这项工 作为研究单个分子在不同电荷态下的化学结构变 化开辟了道路.

Fatayer 等<sup>[13]</sup> 选取偶氮苯作为研究对象, 采 用 NaCl(> 20 ML)/Cu(111) 作为绝缘基底. 偶氮 苯的恒高 AFM 图像 (图 10(b)) 表明, 两个苯环相 对于 NaCl 表面来说都略微倾斜出平面.此外,吸附在 NaCl 上的偶氮苯两侧的苯环是近似平行的, AFM 图像中,相同侧的苯环边更明亮<sup>[13]</sup>.

用 A 表示偶氮苯, 当利用 AFM 针尖对中性 的  $A^0$  施加 > 2 V 的偏压时 (图 10(a)), 得到阴离 子状态的 A-1. A-1 两侧的苯环仍然倾斜出平面, 但 倾斜的方向相反.在 AFM 图像中,表现为两个苯 环的相对边更明亮(图 10(c)),这意味着偶氮苯的 构型发生了变化. 交替改变偶氮苯的带电荷状态并 持续对其进行 AFM 表征, 可以发现这种电荷构象 转换具有可逆性. AFM 测量结果与由第一性原理 计算得到的 A<sup>0</sup>(图 10(f)) 和 A<sup>-1</sup> (图 10(h)) 各自的 AFM 模拟<sup>[142]</sup>结构 (图 10(d) 和图 10(e)) 一致. 两 种氧化态的 A 都是反式构象的, 但它们的几何结 构有微小的差异. A<sup>0</sup> 是平面的, 整个分子平面相对 于基底平面倾斜 17°. 而 A-1 是非平面的, 其苯环 相对于基底平面在相反方向倾斜了约4°.从A°转 换到  $A^{-1}$  时偶氮基团 (N = N) 被还原, 这改变了 π共轭体系,并引起了平面畸变,可以利用这一点 来解释平面构象到非平面构象的转换. 偶氮苯的例 子表明, 电荷状态变化会引起分子构型的变化, 导 致分子的部分倾斜[13].

Fatayer 等<sup>[13]</sup>还研究了卟啉类化合物在不同

氧化态下的芳香性和偶联途径. 卟啉类化合物的母 化合物是卟啉 (F), 一种完全共轭无取代基的平面 大环 (图 11(a)). 中性 F 是芳香性的, 由轮烯模型<sup>[143]</sup> 可知其包含  $18\pi$  电子 (4n + 2) 的芳香性共轭偶联 (图 11(a) 所示共振结构中红色键), 绕过了吡咯内 的 NH 基团和最外层的 CH = CH 基团. 经过两次 还原后, 大环共轭转变为反芳香式的, 如图 11(b) 红色标注, 包含了整个吡咯的外围. 大环  $\pi$  共轭的变 化和杂环  $\pi$  回路影响了整个分子的芳香性.  $\Delta f(V)$ 谱显示了三种不同的氧化态, 即中性 F, 阴离子态 F<sup>-1</sup>, 二价阴离子态 F<sup>-2</sup>. AFM 图像如图 11(c), 图 11(e) 和图 11(g)) 所示, 相应的拉普拉斯滤波图像如 图 11(d), 图 11(f) 和图 11(h) 所示<sup>[13]</sup>.

吡咯环存在明显的键长差异,将吡咯和 azafulvene 环外的 C--C 键,标记为 a和 c(图 11(j)).对 于 F<sup>0</sup>(图 11(a))来说, a比 c 更长,这是由于 c是双 键且不被包含在共轭大环中;而对于 F<sup>-2</sup>, a和 c在 可观测的精度内键长相等,这与图 11(b)标明的共 轭方式相符. F<sup>-1</sup>的键 a比键 c长,即 a和 c的键 长关系与 F<sup>0</sup>时一致,说明阴离子 F<sup>-1</sup>的共轭方式 保持不太稳定的 19π 电子体系.另一种对比在于环 内两侧的次甲基桥,标为  $l_1$ ,  $l_2$ (图 11(j)).对于 F<sup>0</sup> 和 F<sup>-2</sup>,键 $l_1$ 均比键 $l_2$ 短,在 F<sup>-2</sup>内两者差异更大. F<sup>-2</sup>



图 10 偶氮苯分子两种电荷状态下  $\Delta f(V)$ 曲线和 AFM 图像<sup>[13]</sup> (a) 偶氮苯分子上的  $\Delta f(V)$ 曲线. 扫描电压 V由 1 V 到 3 V. 插图显示偶氮苯的化学结构. (b) V = 0.5 V 时的 A<sup>0</sup> 恒高 AFM 图像. (c) V = 2.5 V 时的 A<sup>-1</sup> 恒高 AFM 图像. 针尖-样品间距离相 对于 (b) 降低了 0.3 Å. (d), (e) 分别对应 A<sup>0</sup>和 A<sup>-1</sup>的模拟恒高 AFM 图像. 标尺为 5 Å. (f), (h) 分别对应 A<sup>0</sup>和 A<sup>-1</sup>的原子模型俯 视图. (g), (i) 分别对应 A<sup>0</sup>和 A<sup>-1</sup> 的化学结构

Fig. 10.  $\Delta f(V)$  curve and AFM images of azobenzene molecules at two charge states<sup>[13]</sup>: (a)  $\Delta f(V)$  spectrum recorded on top of an azobenzene molecule. Voltage was ramped from 1 to 3 V. The inset shows the chemical structure of azobenzene. (b) Constantheight AFM image of A<sup>0</sup> at V = 0.5 V. (c) Constant height AFM image of A<sup>-1</sup> at V = 2.5 V, tip-sample distance reduced by 0.3 Å with respect to (b). (d), (e) Simulated AFM images of on-surface A<sup>0</sup> and A<sup>-1</sup>, respectively. All scale bars correspond to 5 Å. (f), (h) Top view of the atomic models of A<sup>0</sup> and A<sup>-1</sup>, respectively. (g), (i) Chemical structures of A<sup>0</sup> and A<sup>-1</sup>, respectively, with wedged bonds representing out-of-plane conformations.



图 11 卟啉分子三种电荷状态下的 AFM 图像、 $\Delta f(V)$ 曲线及键的变化<sup>[13]</sup> (a) 中性卟啉 F<sup>0</sup> 的化学结构; (b) 负离子卟啉 F<sup>-2</sup> 的 化学结构, 红色通路标记的是每种电荷状态下卟啉分子的环形共轭通路; (c), (d) F<sup>0</sup> 的恒高 AFM 图像及 Laplace 滤波后恒高 AFM 图像; (e), (f) F<sup>-1</sup> 的恒高 AFM 图像及 Laplace 滤波后恒高 AFM 图像, 针尖样品的距离比图 (c) 和图 (d) 中大 0.5 Å; (g), (h) F<sup>-2</sup> 的恒高 AFM 图像及 Laplace 滤波后恒高 AFM 图像, 针尖样品的距离比图 (c) 和图 (d) 中大 0.4 Å; (i) 卟啉 F 的  $\Delta f(V)$ 谱, 颜 色灰度不同代表不同的电荷状态; (j) 卟啉中随电荷状态变化, 键长发生变化的键 *a*, *c*, *l*, *L* 

Fig. 11.  $\Delta f(V)$  curve and AFM images of porphine molecules at three charge states and the change of the bonds<sup>[13]</sup>: Chemical structure of (a) neutral (F<sup>0</sup>) and (b) dianionic (F<sup>-2</sup>) porphine, the red path shows the expected annulene-type conjugation pathway for each charge state. constant-height and corresponding Laplace-filtered AFM images of (c) and (d) F<sup>0</sup>, (e) and (f) F<sup>-1</sup>, and (g) and (h) F<sup>-2</sup>. The constant-height AFM images in (e) and (g) are taken at tip-sample distances larger by 0.5 Å and 0.4 Å, respectively, than the AFM image in (c). (i)  $\Delta f(V)$  spectrum of F; colored regions indicate the charge states. (j) Highlighted bonds in F. The bonds *a*, *c*, *l*<sub>1</sub>, *l*<sub>2</sub> in porphyrins change with the charge state.

的键长交替 BLA (bond-length alternation, BLA) 增加,因此其相对于  $F^0$  的芳香性降低. 对于  $F^{-1}$ 来 说,键 $l_1$ 比键 $l_2$ 长,表明次甲基桥中间碳位置发生 了不对称性反转<sup>[13]</sup>.

Fatayer 等<sup>[13,144]</sup>利用 AFM 对绝缘基底上的 分子充放电,观察到了分子键级关系的显著变化, 追踪氧化态对其大环结构、芳香性和共轭方式的影 响.通过研究表面带电分子键级分辨和电荷态控 制,有效地补充了带电分子的氧化还原电位测量<sup>[144]</sup> 和轨道密度信息<sup>[13,145]</sup>.

# 5.2 绝缘基底上探测多分子间横向单电子 转移

实验上使用两个金属电极"夹住"功能化分子<sup>[91,146-148]</sup>来测量其电导<sup>[149,150]</sup>,并形成电子元器件<sup>[151]</sup>.金属-分子-金属结对微观细节非常敏感,因此在原子尺度上精确调控结的构型至关重要.

Steurer 等<sup>[15]</sup>利用 qplus 型 NC-AFM 探测单电子 在 NaCl 绝缘基底上弱耦合的并五苯分子间的转移, 证实了 AFM 针尖不仅可以控制分子的电荷状态, 还可以探测分子-分子间的电荷转移<sup>[15]</sup>.

并五苯分子吸附在> 20 ML 厚的 NaCl 上,电 子在分子与 Cu(111) 导电基底间的隧穿被抑制,仅 能在针尖-分子间或者分子-分子间转移.而当针尖 与分子间距足够大时,电子在针尖-分子间的运动 也被抑制,因此在 NaCl 绝缘基底上的分子的电荷 状态将保持.将针尖置于分子上方并且持续调节样 品偏压 (ramping the sample bias),通过电子/空 穴注入占据分子最低未占据轨道 (LUMO)或最 高占据轨道 (HOMO),可以调控并五苯分子在带 正电荷、保持中性和带负电荷三种状态中转换,如 图 12(a) 所示<sup>[15]</sup>.

对分子的电荷操纵会引起其局域接触电势差的改变.如图 12(a),不同电荷状态下的开尔文抛

物线水平方向的移动直接反应了局域接触电势差 的变化,因此可以用 KPFM 来分辨分子的带电荷 状态<sup>[152]</sup>. 图 12(b) 给出了给并五苯分子正向充电 时的 $\Delta f(V)$ 曲线. 电子从分子隧穿到针尖,  $\Delta f(V)$ 表现出一个跳变信号. 图 12(c) 给出了电子从针尖 隧穿到带正电的并五苯分子上,使其恢复中性的过 程.可以观察到图 12(c) 中 $\Delta f(V)$ 的跳变电压与 图 12(b) 不同, Steurer 等<sup>[15]</sup>将其归结为分子-基 底体系的弛豫,即电压差的大小取决于针尖-分子间 距和扫描电压的变化速度. 图 12(d) 和图 12(e) 给出 了针尖操纵分子带负电及其逆过程的 $\Delta f(V)$ 曲线.

对于并五苯分子阵列, AFM 图像显示出其在 充电过程中分子间的库仑排斥作用. 操纵单个并五 苯分子的 HOMO 轨道失一个电子, 需要施加电压 V = -2.8 V<sup>[153]</sup>. 对于三个并列的并五苯分子, 通 过测量库仑排斥相互作用可以推断出其电荷分布: 失去第一个电子 (Δf跳变)时对应的电压大小与 单个并五苯分子和两个并五苯分子中失去第一个 电子时对应的电压相同; 三个并五苯分子失去第二 个电子所需额外的电压降低与两个并五苯失去第 二个电子相比明显减少, 远小于 0.6 V; 三个并五 苯分子失去第三个电子需要比失去第二个电子时 的电压再降 0.7—0.8 V, 即V = -3.7 V 左右. 对于 三个并五苯分子来说, 连续失去第二个和第三个电 子总共所需额外的电压降低要明显小于 1.2 V(两 个并五苯分子失去一个电子需要 0.6 V 电压降低, 1.2 V 是其二倍), Steurer 等<sup>[15]</sup>认为这可能是其他 两个临近并五苯分子的屏蔽效应造成的. 观察到的 库仑相互作用可以为揭示分子阵列内电荷局域化 分布提供重要的信息.



图 12 并五苯分子的 AFM 电荷状态调控<sup>[15]</sup> (a) 电荷转换循环示意图:中性→带负电→中性→带正电→中性,虚线抛物线显示局部接触电位差(三角形)的变化; (b) AFM 操纵最高分子占据轨道(HOMO 轨道)分离一个电子的 $\Delta f(V)$ 谱; (c) HOMO 轨道 添加一个电子的 $\Delta f(V)$ 谱; (d) AFM 操纵最低分子未占据轨道(LUMO 轨道)添加一个电子的 $\Delta f(V)$ 谱; (e) LUMO 轨道分离一 个电子的 $\Delta f(V)$ 谱,每种情况的偏压变化方向如图中箭头所示; (f)分子间的横向电荷转移,插图显示两个临近并五苯分子的恒 高 AFM 图像,实验零点的参考值 $\Delta f = 0.5$  Hz,偏压 V = 0 V,  $\Delta f(V)$ 曲线为在此零点基础上远离表面 6 Å处,顶部水平轴显示 时间依赖性.  $\Delta f(V)$ 曲线各部分已由四种不同电荷状态的四条抛物线(虚线)拟合

Fig. 12. Charge state regulation of pentacene by AFM<sup>[15]</sup>: (a) Schematic depiction of a closed charge-switching cycle (neutral-negative-neutral-positive-neutral), the dashed parabolas visualize the change of the local contact potential difference (triangles); (b) – (e) experimental manipulation spectra for detaching/attaching a single electron from the highest occupied molecular orbital (HOMO) (b) and to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) level (d) and the reverse processes (c), (e); the direction of the applied bias ramp is indicated by arrows in each case; (f) lateral charge transfer between individual molecules; the overview AFM image shown in the inset was taken in constant-height mode at a distance determined by a  $\Delta f$  set point of 0.5 Hz at a sample bias of 0 V. The  $\Delta f(V)$  curve was taken at a distance 6 Å further out from this set point. The time dependence is indicated on the top horizontal axis. The individual segments of the  $\Delta f(V)$  curve have been fitted by four parabolas (dashed lines) corresponding to the four different charge configurations.

图 12(f) 给出了两个并五苯分子的横向单电子 电荷转移时的 $\Delta f(V)$ 轨迹.两个并五苯分子中心 距离较远,因此其分子间电子隧穿率较低,便于观 察单电子转移. 四条虚线分别表示两个并五苯分子 四种电荷下的 $\Delta f(V)$ 谱线 (00, +0, 0+, ++). 运 用从图 12(a) 中得出的结论: 分子失去电子时的开 尔文抛物线向左并向上平移,可以得出图 12(f) 中 最外侧的两条  $\Delta f(V)$  曲线分别对应++(左上) 和 00(右下). 由于针尖在图 12(f) 插图红色点上方, 即 左侧分子上方,所以当左侧分子失去电子时,对  $\Delta f(V)$ 的影响更大.可以推断出随着电压降低,约 在V = -3 V 时左侧分子失去电子, 跳变到+0态, 故而图 12(f) 中从上往下数第二条抛物线对应+0, 而第三条抛物线对应 0+. 电压继续降低至 V = -3.3 V时,可以观察到△f(V)跳变到0+态,由于 分子-基底间电荷转移被排除,所以上述现象提供 了分子间单电子转移的证据.继续降低电压, $\Delta f(V)$ 最终跳变至++态<sup>[15]</sup>. Steurer 等也对三个并五苯 分子间的电荷转移做了上述实验,一共有8种电荷 态,其中有两种是简并的.

总的来说, Steurer 等通过将 AFM 针尖置于 分子阵列的合适位置上,可以区分及控制分子的电 荷状态变化,并且能够识别电子在分子间横向转移 和分子-针尖/基底间转移.

本节介绍了利用 AFM 操纵并识别单分子及 多分子的带电荷状态.利用单电荷及其相互作用 进行计算是未来纳米电子学的一个重要发展方 向<sup>[2,31,154–157]</sup>,控制并探测原子尺度的电学元件间 的电荷转移是这一方向的基础.使用原子力显微术 能够解析单分子或分子间的电子跃迁情况和电荷 分布,阐明隧穿耦合结构中的电荷转移途径.实现 在单分子尺度上控制分子自组装结构的电荷分布 状态,将为设计基于分子纳米结构的数据处理平台 开辟新的道路.

6 结 论

本文介绍了原子力显微术在原子、分子及电荷 操纵领域的部分代表性工作,展示了其在纳米尺度 操纵上的独特优势及潜在应用前景.重点集中在以 下三个方面:1)在室温原子操纵方面,介绍了利用 NC-AFM 横向及纵向操纵表面原子形成人造图案; 展示了针尖作为力学"门控开关"操纵组装原子团 簇;发展了分别利用 AFM 对最大吸引相互作用力的探测能力和对结合能的探测能力得到原子的相对电负性,从而对样品表面原子进行化学识别的方法.(2)利用 AFM 对操纵过程进行表征,观测操纵过程中力的变化,并进一步阐明其力学操纵机制.(3) 在利用 AFM 在绝缘基底上对分子/原子进行电荷操纵方面,本文介绍了 AFM 可以操纵并识别分子不同的电荷状态,展示了通过 AFM 操纵可实现多个分子间的横向电荷转移,为设计基于分子的电学元件奠定了基础.

基于上述工作,我们认为未来 AFM 在原子/ 分子操纵方面有如下几个重要发展方向:1)操纵 原子/分子自下而上地构筑具有独特性能的新材 料,结合机器学习<sup>[158–161]</sup> 实现构筑效率与构筑规 模上的突破;2)结合利用 AFM 的原子识别和原 子、分子、电荷操纵能力,精准构造室温下的功能 纳米结构,如人工单分子开关等纳米尺度电学元 件;3) 对现有材料进行精准修饰加工,如实现选 择性半导体掺杂<sup>[113]</sup>、定点饱和悬挂键修复"缺 陷"<sup>[162]</sup>等.此外,还可通过使用不同功能化的针尖, 如使用氮空位的金刚石传感器<sup>[163]</sup>来进一步提高能 量分辨率;将 NC-AFM 与其他技术手段结合使用, 来拓宽其研究及操纵的范围.原子力显微术操纵技 术的发展,将为未来纳米尺度器件的制造开辟新的 道路.

#### 参考文献

- [1] Eigler D M, Schweizer E K 1990 Nature 344 524
- [2] Heinrich A J, Lutz C P, Gupta J A, Eigler D M 2002 Science 298 1381
- [3] Nazin G V, Qiu X H, Ho W 2003 Science 302 77
- [4] Kaiser K, Scriven L M, Schulz F, Gawel P, Gross L, Anderson H L 2019 Science 365 1299
- [5] Pavlicek N, Gawel P, Kohn D R, Majzik Z, Xiong Y, Meyer G, Anderson H L, Gross L 2018 Nat. Chem. 10 853
- [6] Schuler B, Fatayer S, Mohn F, Moll N, Pavlicek N, Meyer G, Pena D, Gross L 2016 Nat. Chem. 8 220
- [7] Sugimoto Y, Yurtsever A, Hirayama N, Abe M, Morita S 2014 Nat. Commun. 5 4360
- [8] Ternes M, Lutz C P, Hirjibehedin C F, Giessibl F J, Heinrich A J 2008 Science 319 1066
- [9] Inami E, Hamada I, Ueda K, Abe M, Morita S, Sugimoto Y 2015 Nat. Commun. 6 6231
- [10] Qi J, Gao Y, Jia H, Richter M, Huang L, Cao Y, Yang H, Zheng Q, Berger R, Liu J, Lin X, Lu H, Cheng Z, Ouyang M, Feng X, Du S, Gao H J 2020 J. Am. Chem. Soc. 142 10673
- [11] Shiotari A, Odani T, Sugimoto Y 2018 Phys. Rev. Lett. 121 116101

- [12] Sugimoto Y 2005 Nat. Mater. 4 156
- [13] Fatayer S, Albrecht F, Zhang Y, Urbonas D, Peña D, Moll N, Gross L 2019 Science 365 142
- Scheuerer P, Patera L L, Simburger F, Queck F, Swart I, Schuler B, Gross L, Moll N, Repp J 2019 *Phys. Rev. Lett.* 123 066001
- [15] Steurer W, Fatayer S, Gross L, Meyer G 2015 Nat. Commun. 6 8353
- [16] Sugimoto Y, Pou P, Custance O, Jelinek P, Abe M, Perez R, Morita S 2008 Science 322 413
- [17] Lee H J, Ho W 1999 Science 286 1719
- [18] Hahn J R, Ho W 2001 Phys. Rev. Lett. 87 166102
- [19] Repp J, Meyer G, Paavilainen S, Olsson F E, Persson M 2006 Science 312 1196
- [20] Wegner D, Yamachika R, Zhang X, Wang Y, Baruah T, Pederson M R, Bartlett B M, Long J R, Crommie M F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 087205
- [21] Gao H J, Sohlberg K, Xue Z Q, Chen H Y, Hou S M, Ma L P, Fang X W, Pang S J, Pennycook S J 2000 Phys. Rev. Lett. 84 1780
- [22] Gao H J, Shi D X, Zhang H X, Lin X 2001 Chin. Phys. 10 179
- [23] Shi D X, Song Y L, Zhu D B, Zhang H X, Gao H J 2001 Adv. Mater. 13 1103
- [24] Wu H M, Song Y L, Du S X, Liu H W, Gao H J, Jiang L, Zhu D B 2003 Adv. Mater. 15 1925
- [25] Feng M, Guo X, Lin X, He X, Ji W, Du S, Zhang D, Zhu D, Gao H 2005 J. Am. Chem. Soc. 127 15338
- [26] Feng M, Gao L, Deng Z, Ji W, Guo X, Du S, Shi D, Zhang D, Zhu D, Gao H 2007 J. Am. Chem. Soc. 129 2204
- [27] Feng M, Gao L, Du S, Deng Z, Cheng Z, Ji W, Zhang D, Guo X, Lin X, Chi L 2007 Adv. Funct. Mater. 17 770
- [28] Shi D X, Song Y L, Zhang H X, Jiang P, He S T, Xie S S, Pang S J, Gao H J 2000 Appl. Phys. Lett. 77 3203
- [29] Khajetoorians A A, Wiebe J, Chilian B, Wiesendanger R 2011 Science 332 1062
- [30] Loth S, Baumann S, Lutz C P, Eigler D M, Heinrich A J 2012 Science 335 196
- [31] Kalff F E, Rebergen M P, Fahrenfort E, Girovsky J, Toskovic R, Lado J L, Fernández-Rossier J, Otte A F 2016 *Nat. Nanotechnol.* 11 926
- [32] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M 1993 Science 262 218
- [33] Fölsch S, Martínez-Blanco J, Yang J, Kanisawa K, Erwin S C 2014 Nat. Nanotechnol. 9 505
- [34] Drost R, Ojanen T, Harju A, Liljeroth P 2017 Nat. Phys. 13 668
- [35] Slot M R, Gardenier T S, Jacobse P H, van Miert G C P, Kempkes S N, Zevenhuizen S J M, Smith C M, Vanmaekelbergh D, Swart I 2017 Nat. Phys. 13 672
- [36] Safiei A, Henzl J, Morgenstern K 2010 Phys. Rev. Lett. 104 216102
- [37] Alemani M, Peters M V, Hecht S, Rieder K H, Moresco F, Grill L 2006 J. Am. Chem. Soc. 128 14446
- [38] Liu L, Yang K, Jiang Y, Song B, Xiao W, Song S, Du S, Ouyang M, Hofer W A, Castro Neto A H, Gao H J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 126601
- [39] Chen H, Zhang X L, Zhang Y Y, Wang D, Gao H J 2020 *Science* 365 1036
- [40] Sugimoto Y, Pou P, Abe M, Jelinek P, Perez R, Morita S, Custance O 2007 Nature 446 64
- [41] Onoda J, Ondracek M, Jelinek P, Sugimoto Y 2017 Nat. Commun. 8 15155
- [42] Onoda J, Miyazaki H, Sugimoto Y 2020 Nano Lett. 20 2000

- [43] Mohn F, Repp J, Gross L, Meyer G, Dyer M S, Persson M 2010 Phys. Rev. Lett 105 266102
- [44] Pavlicek N, Mistry A, Majzik Z, Moll N, Meyer G, Fox D J, Gross L 2017 Nat. Nanotechnol. 12 308
- [45] Majzik Z, Pavlicek N, Vilas-Varela M, Perez D, Moll N, Guitian E, Meyer G, Pena D, Gross L 2018 Nat. Commun. 9 1198
- [46] Pavliček N, Schuler B, Collazos S, Moll N, Pérez D, Guitián E, Meyer G, Peña D, Gross L 2015 Nat. Chem. 7 623
- [47] Gross L, Mohn F, Liljeroth P, Repp J, Giessibl F J, Meyer G 2009 Science 324 1428
- [48] Mohn F, Gross L, Moll N, Meyer G 2012 Nat. Nanotechnol. 7 227
- [49] Yaseen M, Cowsill B J, Lu J R 2012 6-Characterisation of Biomedical Coatings (1st Ed.) (Manchester: Woodhead Publishing) pp176-220
- [50] Cao D, Song Y, Peng J, Ma R, Guo J, Chen J, Li X, Jiang Y, Wang E, Xu L 2019 Front. Chem. 7 626
- [51] Giessibl F J 2003 Rev. Mod. Phys. 75 949
- [52] Pielmeier F, Meuer D, Schmid D, Strunk C, Giessibl F J 2014 Beilstein J. Nanotechnol. 5 407
- [53] Mohn F 2012 Ph. D. Dissertation (Regensburg: University of Regensburg)
- [54] Sader J E, Jarvis S P 2004 Appl. Phys. Lett. 84 1801
- [55] Sader J E, Uchihashi T, Higgins M J, Farrell A, Nakayama Y, Jarvis S P 2005 Nanotechnology 16 S94
- [56] Giessibl F J 1998 Appl. Phys. Lett. **73** 3956
- [57] Giessibl F J 2019 Rev. Sci. Instrum. 90 011101
- [58] Melcher J, Stirling J, Shaw G A 2015 Beilstein J. Nanotechnol. 6 1733
- [59] Babic B, Hsu M T L, Gray M B, Lu M, Herrmann J 2015 Sens. Actuator, A 223 167
- [60] Liu M X, Li S C, Zha Z Q, Hui Q X 2017 Acta Phys. Chim. Sin. 33 183 (in Chinese) [刘梦溪, 李世超, 查泽奇, 裘晓辉 2017 物理化学学报 33 183]
- [61] Hamaker H C 1937 *Physica* 4 1058
- [62] Gross L, Mohn F, Moll N, Liljeroth P, Meyer G 2009 *Science* **325** 1110
- [63] Sweetman A M, Jarvis S P, Sang H, Lekkas I, Rahe P, Wang Y, Wang J, Champness N R, Kantorovich L, Moriarty P 2014 Nat. Commun. 5 3931
- [64] Schuler B 2013 Phys. Rev. Lett. 111 106103
- [65] Mohn F, Schuler B, Gross L, Meyer G 2013 Appl. Phys. Lett. 102 073109
- [66] Repp J, Meyer G, Paavilainen S, Olsson F E, Persson M 2005 Phys. Rev. Lett. 95 225503
- [67] Emmrich M, Huber F, Pielmeier F, Welker J, Hofmann T, Schneiderbauer M, Meuer D, Polesya S, Mankovsky S, Ködderitzsch D, Ebert H, Giessibl F J 2015 Science 348 308
- [68] Qi J 2019 Ph. D. Dissertation (Bei Jing: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [戚竞 2019 博士 毕业论文 (北京: 中国科学院大学)]
- [69] Sun Z, Boneschanscher M P, Swart I, Vanmaekelbergh D, Liljeroth P 2011 Phys. Rev. Lett. 106 046104
- [70] Gustafsson A, Okabayashi N, Peronio A, Giessibl F J, Paulsson M 2017 Phys. Rev. B 96 085415
- [71] Weymouth A J, Hofmann T, Giessibl F J 2014 Science 343 1120
- [72] Okabayashi N, Gustafsson A, Peronio A, Paulsson M, Arai T, Giessibl F J 2016 Phys. Rev. B 93 165415
- [73] Emmrich M, Schneiderbauer M, Huber F, Weymouth A J, Okabayashi N, Giessibl F J 2015 Phys. Rev. Lett. 114 146101

- [74] Okabayashi N, Peronio A, Paulsson M, Arai T, Giessibl F J 2018 Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 115 4571
- [75] Han Z, Czap G, Xu C, Chiang C L, Yuan D, Wu R, Ho W 2017 Phys. Rev. Lett. 118 036801
- [76] Gross L, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Gerhard Meyer, Rainer Ebel, Abdel-Mageed W M, Jaspars M 2010 Nat. Chem. 2 821
- [77] Gross L, Mohn F, Moll N, Schuler B, Criado A, Guitián E, Peña D, Gourdon A, Meyer G 2012 Science 337 1326
- [78] Riss A, Wickenburg S, Gorman P, Tan L Z, Tsai H Z, De Oteyza D G, Chen Y C, Bradley A J, Ugeda M M, Etkin G, Louie S G, Fischer F R, Crommie M F 2014 Nano Lett. 14 2251
- [79] Gross L, Schuler B, Pavlicek N, Fatayer S, Majzik Z, Moll N, Pena D, Meyer G 2018 Angew. Chem. Int. Ed. 57 3888
- [80] Nonnenmacher M, Oboyle M P, Wickramasinghe H K 1991 Appl. Phys. Lett. 58 2921
- [81] Azuma Y, Kanehara M, Teranishi T, Majima Y 2006 Phys. Rev. Lett. 96 016108
- [82] Stomp R, Miyahara Y, Schaer S, Sun Q, Guo H, Grutter P, Studenikin S, Poole P, Sachrajda A 2005 *Phys. Rev. Lett.* 94 056802
- Uchida K 2003 Nanoelectronics and Information Technology (1st Ed.) (Weinheim: Wiley-VCH) pp297-441
- [84] Eisler S, Tykwinski R R 2000 J. Am. Chem. Soc. 122 10736
- [85] Eigler D M, Lutz C P, Rudge W E 1991 *Nature* **352** 600
- [86] Stipe B C, Rezaei M A, Ho W 1997 Phys. Rev. Lett. 79 4397
- [87] Quaade U, Stokbro K, Thirstrup C, Grey F 1998 Surf. Sci. 415 L1037
- [88] Yang J, Erwin S C, Kanisawa K, Nacci C, Fölsch S 2011 Nano Lett. 11 2486
- [89] Kumagai T, Shiotari A, Okuyama H, Hatta S, Aruga T, Hamada I, Frederiksen T, Ueba H 2012 Nat. Mater. 11 167
- [90] Simic-Milosevic V, Meyer J, Morgenstern K 2009 Angew. Chem. Int. Ed. 121 4121
- [91] Liljeroth P, Repp J, Meyer G 2007 Science 317 1203
- [92] Perera U G, Ample F, Kersell H, Zhang Y, Vives G, Echeverria J, Grisolia M, Rapenne G, Joachim C, Hla S W 2013 Nat. Nanotechnol. 8 46
- [93] Nacci C, Lagoute J, Liu X, Fölsch S 2008 Phys. Rev. B 77 121405
- [94] Sweetman A, Jarvis S, Danza R, Bamidele J, Gangopadhyay S, Shaw G A, Kantorovich L, Moriarty P 2011 *Phys. Rev. Lett* 106 136101
- [95] Nilius N, Wallis T H, Ho W 2002 Science 297 1853
- [96] Stroscio J A, Tavazza F, Crain J M, Celotta R J, Chaka A M 2006 Science 313 948
- [97] Khajetoorians A A, Baxevanis B, Hübner C, Schlenk T, Krause S, Wehling T O, Lounis S, Lichtenstein A, Pfannkuche D, Wiebe J, Wiesendanger R 2013 Science 339 55
- [98] Gómez-Rodríguez J M, Veuillen J Y, Cinti R C 1996 J. Vac. Sci. Technol. B 14 1005
- [99] Custance O, Brochard S, Brihuega I, Artacho E, Soler J M, Baró A M, Gómez-Rodríguez J M 2003 Phys. Rev. B 67 235410
- [100] Nacci C, Foälsch S, Zenichowski K, Dokić J, Klamroth T, Saalfrank P 2009 Nano Lett. 9 2996
- [101] Gòmez-Rodríguez J M, Sáenz J J, Barò A M, Veuillen J Y, Cinti R C 1996 Phys. Rev. Lett. 76 799
- [102] Jelínek P, Ondřejček M, Slezák J, Cháb V 2003 Surf. Sci. 544 339
- [103] Tansel T, Magnussen O M 2006 Phys. Rev. Lett. 96 026101

- [104] Brookes I M, Muryn C A, Thornton G 2001 Phys. Rev. Lett. 87 266103
- [105] Giessibl F J 1995 Science 267 68
- [106] Yi I, Sugimoto Y, Nishi R, Abe M, Morita S 2007 Nanotechnology 18 084013
- [107] Kitamura S, Sato T, Iwatsuki M 1991 Nature 351 215
- [108] Ganz E, Theiss S K, Hwang I S, Golovchenko J 1992 Phys. Rev. Lett. 68 1567
- [109] Hwang I S, Golovchenko J 1992 Science 258 1119
- [110] Pizzagalli L, Baratoff A 2003 Phys. Rev. B 68 115427
- [111] Piner R D, Zhu J, Xu F, Hong S, Mirkin C A 1999 Science 283 661
- [112] Sugimoto Y, Jelinek P, Pou P, Abe M, Morita S, Perez R, Custance O 2007 Phys. Rev. Lett. 98 106104
- [113] Shinada T, Okamoto S, Kobayashi T, Ohdomari I 2005 Nature 437 1128
- [114] Kane B E 1998 Nature **393** 133
- [115] Kitchen D, Richardella A, Tang J M, Flatté M E, Yazdani A 2006 Nature 442 436
- [116] Klein D L, Roth R, Lim A K L, Alivisatos A P, McEuen P L 1997 Nature 389 699
- [117] Ray V, Subramanian R, Bhadrachalam P, Ma L C, Kim C U, Koh S J 2008 Nat. Nanotechnol. 3 603
- [118] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, Iijima S 1989 J. Catal. 115 301
- [119] Haruta M 1997 Catal. Today **36** 153
- $\left[120\right]$  Valden M, Lai X, Goodman D W 1998 Science 281 1647
- [121] Chang C M, Wei C M 2003 Phys. Rev. B 67 033309
- [122] Franz D, Runte S, Busse C, Schumacher S, Gerber T, Michely T, Mantilla M, Kilic V, Zegenhagen J, Stierle A 2013 Phys. Rev. Lett. 110 065503
- [123] Zhang J, Sessi V, Michaelis C H, Brihuega I, Honolka J, Kern K, Skomski R, Chen X, Rojas G, Enders A 2008 Phys. Rev. B 78 165430
- [124] Buchsbaum A, Santis M D, Tolentino H C N, Schmid M, Varga P 2010 Phys. Rev. B 81 115420
- [125] Lantz M A, Hug H J, Hoffmann R, van Schendel P J A, Kappenberger P, Martin S, Baratoff A, Güntherodt H J 2001 Science 291 2580
- [126] Abe M, Sugimoto Y, Custance O, Morita S 2005 Appl. Phys. Lett. 87 173503
- [127] Hoffmann R, Kantorovich L N, Baratoff A, Hug H J, Güntherodt H J 2004 Phys. Rev. Lett. 92 146103
- [128] Morita S, Wiesendanger R, Meyer E 2002 Noncontact Atomic Force Microscopy (2nd Ed.) (Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH) pp93–344
- [129] García R, Pérez R 2002 Surf. Sci. Rep. 47 197
- [130] Livshits A I, Shluger A L, Rohl A L, Foster A S 1999 Phys. Rev. B 59 2436
- [131] Pérez R, Payne M C, Štich I, Terakura K 1997 Phys. Rev. Lett. 78 678
- [132] Pauling L 1932 J. Am. Chem. Soc. 54 3570
- [133] Pauling L 1960 The Nature of the Chemical Bond (3rd Ed.) (New York: Cornell University Press) pp65-107
- [134] Wagman D D, Evans W H, Parker V B, Schumm R H, Halow I, Bailey S M, Churney I C L, Nuttall R L 1982 J. Phys. Chem. Ref. Data 11 407
- [135] Bahn S R, Jacobsen K W 2001 Phys. Rev. Lett. 87 266101
- [136] Bamidele J, Kinoshita Y, Turansky R, Lee S H, Naitoh Y, Li Y J, Sugawara Y, Štich I, Kantorovich L 2012 *Phys. Rev. B* 86 155422
- [137] Bamidele J, Lee S H, Kinoshita Y, Turansky R, Naitoh Y, Li Y J, Sugawara Y, Stich I, Kantorovich L 2014 Nat.

Commun. 5 4476

- [138] Shiotari A, Kitaguchi Y, Okuyama H, Hatta S, Aruga T 2011 Phys. Rev. Lett. 106 156104
- [139] Gerhard L, Edelmann K, Homberg J, Valášek M, Bahoosh S G, Lukas M, Pauly F, Mayor M, Wulfhekel W 2017 Nat. Commun. 8 14672
- [140] Pawlak R, Fremy S, Kawai S, Glatzel T, Fang H, Fendt L A, Diederich F, Meyer E 2012 ACS Nano 6 6318
- [141] Berwanger J, Huber F, Stilp F, Giessibl F J 2018 Phys. Rev. B 98 195409
- [142] Hapala P, Kichin G, Wagner C, Tautz F S, Temirov R, Jelínek P 2014 Phys. Rev. B 90 085421
- [143] Del Valle M, Gutiérrez R, Tejedor C, Cuniberti G 2007 Nat. Nanotechnol. 2 176
- [144] Fatayer S, Schuler B, Steurer W, Scivetti I, Repp J, Gross
   L, Persson M, Meyer G 2018 Nat. Nanotechnol. 13 376
- [145] Patera L L, Queck F, Scheuerer P, Repp J 2019 Nature 566 245
- [146] Quek S Y, Kamenetska M, Steigerwald M L, Choi H J, Louie S G, Hybertsen M S, Neaton J B, Venkataraman L 2009 Nat. Nanotechnol. 4 230
- [147] Shannon K. Yee, Sun J, Darancet P, Tilley T D, Majumdar A, Neaton J B, Segalman R A 2011 ACS Nano 5 9256
- [148] Díez-Pérez I, Hihath J, Lee Y, Yu L, Adamska L, Kozhushner M A, Oleynik I I, Tao N 2009 Nat. Chem. 1 635
- [149] Lörtscher E 2013 Nat. Nanotechnol. 8 381

- [150] Ratner M 2013 Nat. Nanotechnol. 8 378
- [151] Joachim C, Gimzewski J K, Aviram A 2000 Nature 408 541
- [152] Gross L, Schuler B, Mohn F, Moll N, Pavliček N, Steurer W, Scivetti I, Kotsis K, Persson M, Meyer G 2014 *Phys. Rev. B* 90 155455
- [153] Repp J, Meyer G, Stojkovic S M, Gourdon A, Joachim C 2005 Phys. Rev. Lett. 94 026803
- [154] Scheuerer P, Patera L L, Repp J 2020 Nano Lett. 20 1839
- [155] Repp J, Meyer G, Olsson F E, Persson M 2004 Science 305 493
- [156] Koch M, Keizer J G, Pakkiam P, Keith D, House M G, Peretz E, Simmons M Y 2019 Nat. Nanotechnol. 14 137
- [157] Bandyopadhyay A, Pati R, Sahu S, Peper F, Fujita D 2010 Nat. Phys. 6 369
- [158] Woolley R A J, Stirling J, Radocea A, Krasnogor N, Moriarty P 2011 Appl. Phys. Lett. 98 253104
- [159] Rashidi M, Wolkow R A 2018 ACS Nano 12 5185
- [160] Ziatdinov M, Dyck O, Maksov A, Li X, Sang X, Xiao K, Unocic R R, Vasudevan R, Jesse S, Kalinin S V 2017 ACS Nano 11 12742
- [161] Ziatdinov M, Maksov A, Kalinin S V 2017 NPJ Comput. Mater. 3 31
- [162] Pavliče N, Majzik Z, Meyer G, Gross L 2017 Appl. Phys. Lett. 111 053104
- [163] Rugar D, Mamin H J, Sherwood M H, Kim M, Rettner C T, Ohno K, Awschalom D D 2015 Nat. Nanotechnol. 10 120

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Atomic, molecular, charge manipulation and application of atomic force microscopy<sup>\*</sup>

Li Yan <sup>1)2)</sup> Zheng Qi <sup>1)2)</sup> Chang Xiao <sup>1)2)</sup> Huang Li <sup>1)2)</sup> Lin Xiao <sup>2)1)</sup> Cheng Zhi-Hai <sup>3)†</sup> Gao Hong-Jun <sup>1)2)</sup>

1) (Nanoscale Physics and Devices Laboratory, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100049, China)

(Received 15 December 2020; revised manuscript received 10 February 2021)

#### Abstract

In this review paper, we introduce representative research work on single atomic/molecular manipulations by atomic force microscopy (AFM), which possesses extraordinary ability to resolve atomic and chemical bonds, and charge density distributions of samples. We first introduce the working principle of AFM, then focus on recent advances in atom manipulation at room temperature, force characterization in the process of atom/molecule manipulation, and charge manipulation on insulating substrates. This review covers the following four aspects: 1) the imaging principle of AFM and the atomic characterization of typical molecules such as pentacene and  $C_{60}$ ; 2) the mechanical manipulation and atomic recognition capability of AFM at room temperature; 3) the characterization of forces in the process of surface isomerization and adsorption configuration changes of the molecules; 4) the manipulation of charge states and the characterization of single and multiple molecules on insulating substrates. The capability of manipulation by AFM in these fields widens the range in atomic/molecular manipulation, which can provide new and well-established schemes for the analysis and precise control of the manipulation process, and can further contribute to the construction of nanoscale devices, such as "molecular switches" and storage components.

Keywords: atomic force microscopy, atomic/molecular manipulations, manipulation mechanism, manipulation of charge state, atom identification

**PACS:** 68.37.Ps, 82.37.Gk, 81.16.Ta

**DOI:** 10.7498/aps.70.20202129

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61674045) and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhihaicheng@ruc.edu.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

### 周期场驱动下量子材料的非平衡物态

王恩 董文翰 周辉 刘猛 纪洪艳 孟胜 孙家涛

Nonequilibrium states in quantum materials under time-period driving Wang En Dong Wen-Han Zhou Hui Liu Meng Ji Hong-Yan Meng Sheng Sun Jia-Tao 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 138101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201808 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201808 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

## 您可能感兴趣的其他文章

## Articles you may be interested in

W-In体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算

First-principles calculations of solute-segreagtion of W-In alloys at grain boundaries 物理学报. 2019, 68(7): 077101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190056

拓扑半金属材料角分辨光电子能谱研究进展

Progress of ARPES study on topological semimetals 物理学报. 2019, 68(22): 227102 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191544

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究 First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234

W20058(010)表面氢吸附机理的第一性原理研究

First-principles study of absorption mechanism of hydrogen on W20058 (010) surface 物理学报. 2017, 66(24): 246801 https://doi.org/10.7498/aps.66.246801

蓝宝石冲击消光晶向效应的第一性原理

Crystal-orientation effects of the optical extinction in shocked Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a first-principles investigation

物理学报. 2020, 69(4): 046201 https://doi.org/10.7498/aps.69.20190955

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy 物理学报. 2019, 68(8): 086401 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128

# <sup>专题—原子制造: 基础研究与前沿探索</sup> 周期场驱动下量子材料的非平衡物态<sup>\*</sup>

王恩1)3) 董文翰1)3) 周辉1)3) 刘猛2) 纪洪艳2) 孟胜1)3) 孙家涛2)†

1) (中国科学院物理研究所,北京凝聚态物理国家研究中心,北京 100190)

2) (北京理工大学信息与电子学院,低维量子结构与器件工信部重点实验室,北京 100081)

3) (中国科学院大学物理科学学院,北京 100049)

(2020年10月30日收到; 2021年3月20日收到修改稿)

量子材料的拓扑物态的研究是当前凝聚态物理的重要前沿. 区别于局域对称性破缺对物质状态进行分 类的传统方式,量子物态可以用微观体系波函数的拓扑结构进行分类. 这些全新的拓扑物态有望颠覆传统的 微电子学并进而推动拓扑电子学的迅猛发展. 当前大部分理论和实验研究集中于研究量子材料的平衡态性 质. 周期性光场驱动下量子材料远离平衡态、而达到非平衡态时的拓扑物态近年来受到人们的广泛关注. 本 文首先回顾周期场驱动下非平衡态的弗洛凯 (Floquet) 理论方法,分别介绍无质量 (如石墨烯)、有质量 (如 MoS<sub>2</sub>) 等狄拉克费米子材料体系在远离平衡态下的拓扑物态,利用光场与量子物态的相干耦合实现对量子材料非 平衡物态的调控;从原子制造角度出发,光场诱导的相干声子态直接改变了量子材料中电子跃迁的大小,进 而调控量子材料的非平衡拓扑物态. 量子材料中丰富的声子态为非平衡拓扑物态的调控提供了更多的可能 性. 最后,文章展望了量子材料非平衡拓扑物态在超快相变以及瞬态物态调节等未来可能发展方向的应用.

关键词:量子材料,周期场驱动,第一性原理计算,弗洛凯态 PACS: 81.05.Zx, 42.50.Hz, 63.20.kd, 71.15.-m,

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201808

# 1 引 言

拓扑物态是凝聚态物理的重要前沿领域. 这方 面研究的快速发展已经有近二十年, 涉及到的量子 材料体系有拓扑绝缘体<sup>[1-7]</sup>、拓扑半金属<sup>[8-14]</sup>、以及 拓扑超导体<sup>[15-17]</sup>等等. 人们对拓扑相的研究已经 几乎有了完整细致的分类和系统表征<sup>[18]</sup>, 例如近 年来出现的高阶拓扑物态等<sup>[19-21]</sup>. 过去的这些研 究大多集中在静态的量子系统, 当其受到较小绝热 微扰时体系的能隙不闭合, 体系的拓扑物态不随外 界条件改变, 即没有外场响应. 近年来人们发现利 用光与物质的耦合, 可以驱动量子材料远离平衡态 并使其发生拓扑相变. 这些非平衡态体系的研究方 法用弗洛凯理论来描述.周期场驱动引入时间这一独特的自由度,不仅实现平衡态下无法得到的弗洛凯非平衡态<sup>[15,22-25]</sup>,甚至实现静态量子材料完全不具备的新型拓扑物态,将非拓扑性的量子材料转变为具有新型拓扑物性<sup>[26-30]</sup>,如弗洛凯版本的马约拉纳费米子<sup>[31-35]</sup>,拓扑超导体<sup>[32,35,36]</sup>,拓扑绝缘体以及陈绝缘体等<sup>[37]</sup>.此时传统的体边对应关系可能不再适用,陈数为零的能带之间也可能存在反常的拓扑边界态<sup>[38,39]</sup>.这些新奇的量子物态在超快自旋电子学<sup>[40]</sup>、谷电子学<sup>[41-43]</sup>、拓扑电子学<sup>[44]</sup>、拓扑量子计算<sup>[45]</sup>等方面都具有非常重要的研究意义.

为了表征和调控量子材料的拓扑物态,人们发展了多种实验技术手段<sup>[46]</sup>.其中泵浦-探测实验技术可以在时间、空间以及能量自由度上进行高分辨

† 通信作者. E-mail: jtsun@bit.edu.cn

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFA0308800, 2016YFA0301204)、国家自然科学基金 (批准号: 11974045)、中国科学院战略先 导研究计划 (批准号: XDB30000000) 和北京理工大学青年教师学术启动计划 (批准号: 3050012222009) 资助的课题.

率的表征. 通过调节光子能量, 光场强度, 极化方 向等多自由度实现激光与量子材料的本征电子态 产生耦合. 比如当飞秒激光光场脉冲持续时间远小 于晶格振动模式的振动周期,光子的相干性将传递 给晶格的集体振动,并引起声子的共振激发,这种 由于光子相位相干引起的原子集体运动,可称作相 干声子[40,47,48]. 原子集体振动修饰后的电子已经不 同于未被修饰的电子,此时电子被认为是准粒子. 除了平衡态的能带结构,电子能带结构呈现出多重 被修饰的复制的能带,也称为弗洛凯边带,由弗洛 凯理论来描述. 声子修饰后的电子能带结构可以利 用时间分辨和角度分辨光电子能谱 (time-resolved and angle-resolved photoemission spectroscopy, Tr-ARPES) 探测. 其非平衡拓扑物态可通过类似 平衡态的基本概念来描述. 相干声子的产生和探测 不仅为研究量子材料中光与物质耦合的基本物理 提供了机遇,同时为超快时间尺度下操控量子材料 的动力学特性,如铁电结构相变<sup>[49]</sup>、瞬态增强的超 导特性[50,51]、光致磁性耦合[52,53]等提供了新的机 制,为原子制造提供了新的可能.

费米子和玻色子体系中均可实现弗洛凯系统. 近年来冷原子光晶格技术的发展,促使人们去发现 和构造全新的拓扑相<sup>[54,55]</sup>以及诸如时间晶 体<sup>[22,23]</sup>等特殊系统.人们可以利用激光控制冷原子 相互作用实现周期性驱动光晶格模型<sup>[56]</sup>.通过对 势场或者相互作用强度进行调控,能够实现物理上 等效的弗洛凯模型<sup>[57-60]</sup>.在玻色子体系如光子晶 体中,一方面通过微波等调控手段,可以直接实现 弗洛凯系统<sup>[61]</sup>.另一方面,对于由螺旋状波导构成 的光子晶体,其沿螺旋轴方向光场传输行为与随时 间演化效果等同,亦能在静态系统中实现等效周期 性外场调制<sup>[26,38,62,63]</sup>.见图 1 深蓝色区域.

利用周期场驱动量子材料达到非平衡态的调 控被称为弗洛凯工程.由于增加了时间维度,系统 对称性变得更为丰富,弗洛凯系统中拓扑相分类亦 变得更为丰富<sup>[24,25,55,64-66]</sup>,有可能调控得到高阶拓 扑特性<sup>[36,67]</sup>.对于拓扑半金属体系而言,无能隙线 性色散能带决定了其低能激发行为.利用外加光 场,人们既可以实现量子材料能隙的打开和关闭, 也可以调控狄拉克锥或外尔锥的倾斜度<sup>[68,69]</sup>.圆偏 光打破了系统的时间反演对称性,而线偏光则破缺 了体系的空间旋转对称性,由此可能导致体系序参 量发生变化,出现光诱导超导现象以及马约拉纳 态<sup>[32]</sup>.可以预期,弗洛凯系统能够与超快自旋电子 学<sup>[70,71]</sup>、谷电子学、光电子学等相结合,进一步拓 展弗洛凯工程的应用范围,见图1绿色区域.



图 1 弗洛凯工程研究框架示意图. 深蓝区域代表被驱动 体系,如玻色子系统、费米子系统等; 红色区域代表狄拉克 以及外尔半金属、马约拉纳费米子、拓扑界面态等非平衡 拓扑物态; 绿色区域代表弗洛凯工程在超快自旋电子学、 谷电子学、瞬态超导特性、斯格明子等方面存在潜在应用. 图片素材来自文献 [31, 39, 62, 68, 70, 71]

Fig. 1. The schematic of the research framework of Floquet Engineering. The deep blue region denotes driven system including bosonic and fermionic system. The red region denotes the nonequilibrium states such as Dirac and Weyl semimetals, Majorana Fermions, topologically nontrivial interface states etc. And the green regions denotes the potential applications of Floquet engineering in ultrafast spintronics, valleytronics, transient superconductivity, Skyrmions etc. The pictures are adapted from Refs. [31, 39, 62, 68, 70, 71].

本文将在量子材料的非平衡拓扑物态及其调 控方面进行概述.首先介绍弗洛凯工程包含的基本 内容,简要介绍弗洛凯定理的基本内容及其拓扑物 态计算方法;其次分别介绍周期场驱动下无质量和 有质量狄拉克费米子以及狄拉克节线半金属的拓 扑能带结构的演化;然后从原子制造的角度出发介 绍利用弗洛凯定理研究相干声子对量子材料非平 衡拓扑物态的影响;最后对未来可能的研究方向给 出展望.本文对从事量子材料的动力学理论和超快 光谱实验的研究人员均具有一定的参考价值.

2 弗洛凯定理及其非平衡态的计算 方法

本节简要介绍如何描述周期场驱动下的弗洛 凯系统.在数学上,Floquet<sup>[72]</sup>在1883年证明了对 于一阶线性常微分方程 $\dot{x} = A(t)x$ ,如果A(t)是 周期为T的连续周期函数,那么其基本解的形式为  $\boldsymbol{x}(t) = \boldsymbol{Q}(t) \exp(t\boldsymbol{K}), \boldsymbol{Q}(t+2T) = \boldsymbol{Q}(t).$ 这被称 为弗洛凯定理.对于含时量子系统,其波函数演化 遵循薛定谔方程

$$i\frac{\partial}{\partial t}\left|\boldsymbol{\Phi}\left(t\right)\right\rangle = \hat{\boldsymbol{H}}\left(t\right)\left|\boldsymbol{\Phi}\left(t\right)\right\rangle,\tag{1}$$

其中 $|\Phi(t)\rangle$ 为系统波函数,  $\hat{H}(t) = \hat{H}(t+T)$ 为体 系哈密顿量, 驱动周期 $T = 2\pi/\Omega$ .为了简单起见, 本文约定  $\hbar = 1$ .根据上述弗洛凯定理, 方程 (1) 的解可以写为一个随时间变化的相因子和周期性 函数的乘积<sup>[73]</sup>:

$$\left|\Phi_{\alpha}\left(t\right)\right\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\epsilon_{\alpha}t}\left|u_{\alpha}\left(t\right)\right\rangle,\tag{2}$$

这里  $|\Phi_{\alpha}(t)\rangle$ 称为弗洛凯本征态,周期性函数部分  $|u_{\alpha}(t+T)\rangle = |u_{\alpha}(t)\rangle, \epsilon_{\alpha}$ 称为准能量.由于弗洛凯 本征态是周期函数,具有和系统哈密顿量相同的周 期.假如系统具有空间平移对称性,由布洛赫定理 可以将薛定谔方程的解进一步写为布洛赫-弗洛凯 态的形式:

$$\left|\Phi_{\boldsymbol{k},\alpha}\left(\boldsymbol{r},t\right)\right\rangle = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\left(\epsilon_{\alpha}t + \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}\right)}\left|u_{\boldsymbol{k},\alpha}\left(\boldsymbol{r},t\right)\right\rangle,\qquad(3)$$

其中准能量  $\epsilon_{\alpha}(\mathbf{k}) = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \langle u_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r},t) | \hat{\mathbf{H}}(t) | u_{\mathbf{k},\alpha}(\mathbf{r},t) \rangle dt$ ,其取值并不唯一.可以验证准能量  $\epsilon_{\alpha} + n\Omega$ 同样为该方程的解,其中n为任意整数.所

$$\begin{pmatrix} & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \\ & \cdots & H_0 + \Omega & H_1 & H_2 \\ & H_{-1} & H_0 & H_1 \\ & H_{-2} & H_{-1} & H_0 - \Omega & \dots \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \end{pmatrix}$$

定义  $(H_F)_{mn} = H_{m-n} - m\Omega \cdot \mathbb{I}$ ,其中 I 为单位矩阵,  $H_F$  被称为弗洛凯哈密顿量.通过将含时的  $\hat{H}(t)$ 映 射到时间无关的弗洛凯哈密顿量  $H_F$ ,在周期性外 场驱动下量子系统的动力学演化行为可以从准静 态系统出发描述.在光场频率较高、强度较小的情 况下,截断后的弗洛凯哈密顿量矩阵<sup>[68]</sup> 仅选取  $m = 0, \pm 1, \pm 2,$ 就可以较好地描述系统布洛赫-弗 洛凯态的能带结构和波函数.如果从系统的时间演 化算符  $U(t,t_0)$ 出发,在周期性外场驱动下,系统 波函数按照如下演化  $|\Phi(t)\rangle = U(t,t_0) |\Phi(t_0)\rangle$ .弗 洛凯哈密顿量  $H_F$  可以借由时间演化算符构造得到, 以准能量 *ϵ*<sub>α</sub>不仅在动量维度上具有周期性,在能量 维度上同样具有周期性,因此体系的能带色散关系 在能量维度上出现周期性的能带复制行为.为了简 化讨论,通常取能量和动量空间上的第一布里渊 区<sup>[74,75]</sup>.

在弗洛凯系统中弗洛凯本征态之间的内积可 以定义为一个驱动时间周期内对本征态波函数内 积的平均<sup>[75-77]</sup>:

$$\left\langle \left\langle \Phi_{\alpha}\left(t\right)|\Phi_{\beta}\left(t\right)\right\rangle \right\rangle \equiv \frac{1}{T}\int_{0}^{T}\left\langle \Phi_{\alpha}\left(t\right)|\Phi_{\beta}\left(t\right)\right\rangle \mathrm{d}t.$$
 (4)

在上述内积定义下,任意不相同的弗洛凯本征态之 间两两正交, { $|\Phi_{\alpha}(t)\rangle$ }构成一组正交归一完备基. 通过本征态和内积定义,所考察的随时间周期变化 的电子波函数所张成的空间不再是原有的希尔伯 特空间 $\mathcal{R}$ ,而是广义希尔伯特空间 $\mathcal{R} \otimes \mathcal{T}$ ,其中 $\mathcal{T}$ 代表时间周期函数构成的空间.

对上述弗洛凯态随时间周期性演化部分进行 傅里叶变换  $|u_{\alpha}(t)\rangle = \sum_{m} e^{-im\Omega t} |u_{\alpha}^{m}\rangle$ ,可以得到:

$$\sum_{n} H_{m-n} |u_{\alpha}^{n}\rangle = (\epsilon_{\alpha} + m\Omega) |u_{\alpha}^{m}\rangle,$$
$$H_{n} = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \hat{H}(t) e^{im\Omega t} dt,$$
(5)

对应的矩阵形式为

$$\int \begin{pmatrix} \vdots \\ |u_{\alpha}^{1}\rangle \\ |u_{\alpha}^{0}\rangle \\ |u_{\alpha}^{-1}\rangle \\ \vdots \end{pmatrix} = \epsilon_{\alpha} \begin{pmatrix} \vdots \\ |u_{\alpha}^{1}\rangle \\ |u_{\alpha}^{0}\rangle \\ |u_{\alpha}^{-1}\rangle \\ \vdots \end{pmatrix}.$$
(6)

 $e^{iH_FT} = U(T + t_0, t_0)$ . 从定义中可以看出,  $H_F$ 描述 了弗洛凯系统在周期场驱动下的动力学演化行为.

除了矩阵截断方法外,系统的有效弗洛凯哈密顿量可以通过微扰展开方法构建.在形式上,(6)式中的弗洛凯哈密顿量 *H*<sub>F</sub>对系统周期*T*进行级数展开<sup>[78]</sup>:

$$H_{\rm F} = \sum_{m=0}^{\infty} \Omega_m T^m.$$
<sup>(7)</sup>

利用 Magnus 展开<sup>[78-80]</sup>,可以得到在外场较弱、驱动频率较高的情况下的近似公式为<sup>[71,81-83]</sup>

$$H_{\rm F} \approx H_0 + \sum_{m \neq 0} \frac{[H_{-m}, H_m]}{2m\Omega} + \cdots; \qquad (8)$$

反之在驱动频率较低的情况下,同样可以使用微扰 理论处理.回顾弗洛凯本征方程(5),定义(H')<sub>mn</sub> =  $H_{m-n}$ 为非微扰意义下的哈密顿量,这等价于直接 将希尔伯特空间  $\mathcal{R}$ 中的电子波函数映射至广义希 尔伯特空间  $\mathcal{R} \otimes \mathcal{T}$ .

$$H' |\psi_{\alpha\tau}\rangle\rangle = E_{\alpha\tau} |\psi_{\alpha\tau}\rangle\rangle.$$
(9)

利用广义希尔伯特空间中的内积定义(4)式,以及 对薛定谔方程中弗洛凯态的周期性要求,最终可以 得到微扰展开至最近几阶的哈密顿量及其准能级 和系统波函数.

为了直观展示弗洛凯哈密顿量与系统静态哈 密顿量之间的相互关系,以周期性光场驱动下的具 有线性色散关系的体系为例(图 2(a)),求解弗洛凯 本征值方程得到的弗洛凯-布洛赫能带如图 2(b)所 示.通过对弗洛凯系统进行傅里叶变换,弗洛凯哈 密顿量的对角元的形式和平衡态下哈密顿量相同. 由于光场的引入,使得体系本征态之间通过吸收和 释放虚光子过程耦合在一起,也对应矩阵表达式 (6) 式中的非对角元项, 并在多重能带的交叉点打 开能隙, 如图 2(c) 所示. Mahmood 等<sup>[84]</sup>利用泵 浦-探测技术在 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 表面探测到了弗洛凯能带的 线性色散特征, 如图 2(d) 所示. 圆偏光打破了时间 反演对称性, 在线性能带的交叉点处打开了能隙<sup>[85]</sup>.

除了弗洛凯系统中复制能带的基本特征以外, 对诸如弗洛凯光电子能谱<sup>[86]</sup>、光学响应<sup>[87,88]</sup>、非线 性位移电流<sup>[89]</sup>以及高次谐波<sup>[90,91]</sup>等可观测量的讨 论也尤为重要;而借助弗洛凯理论框架,人们也讨 论了多个频率外场驱动下非线性系统的动力学行 为<sup>[92]</sup>.受限于篇幅,本文不对上述内容展开讨论.

3 无质量狄拉克锥体系中的弗洛凯 系统

单层石墨烯是凝聚态物理领域中一个重要的 模型体系.若仅考虑石墨烯中最近邻相互作用,其 能带在布里渊区 K 点和 K' 点具有线性色散的狄 拉克锥<sup>[95]</sup>.考察石墨烯在光场的作用下石墨烯的 能带结构以及输运性质的变化.在单粒子近似下的 紧束缚模型中,只考虑蜂窝状格点之间 p<sub>2</sub>轨道形



图 2 (a) 在具有线性狄拉克锥的体系中施加圆偏光,实现周期性外场驱动下的弗洛凯系统<sup>[7]</sup>. (b) 弗洛凯系统中的能带结构和 边带<sup>[7]</sup>. (c) 弗洛凯系统能带结构起源示意图. 每一个方框分别代表静态系统哈密顿量子空间,由于光场的引入,使得相邻子空间 的本征态之间通过吸收和发射虚光子过程发生耦合,对应矩阵表达式中的非对角元项 *H*±1,更高阶非对角元则对应多光子过程. (d) 利用 Tr-ARPES 技术在 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 表面观察到的弗洛凯-布洛赫能带结构<sup>[84]</sup>. 其中颜色深浅代表对应光电子信号强度,图中红色 箭头表示能隙所在位置

Fig. 2. (a) Floquet system driven by a periodic external field can be created by imposing circularly polarized laser on a linear Dirac cone<sup>[71]</sup>. (b) Energy band structure and energy band replica in Floquet systems<sup>[71]</sup>. (c) Schematic diagram of the origin of the energy side band of the Floquet system. Each framework represents one subspace from the Hamiltonian of the static system. The light field make the original eigenstates of different subspace coupled together through the process of absorbing and emitting virtual photons, corresponding to the off-diagonal element like  $H_{\pm n}$ , n = 1. Other higher-order off-diagonal elements (n > 1) correspond to multiphoton processes. (d) Floquet-Bloch band structures of topologically nontrivial surface states on Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> measured by Tr-ARPES<sup>[84]</sup>. The magnitude of color bar denotes the intensity of photoemission signals. The red arrows denote the gap-opening regions.

成的π键之间的相互作用,忽略电子-电子、电子-声 子等其他相互作用的影响.石墨烯的静态哈密顿量为

$$H = t_0 \sum_{\langle ij \rangle, s} c^{\dagger}_{i,s} c_{j,s}, \qquad (10)$$

其中 $t_0$ 为最近邻跃迁矩阵. (10)式引入矢势为  $A(t) = A(\pm \sin(\Omega t), \cos(\Omega t))$ 的圆偏光,其中 $\Omega$ 为 光场频率. 光场的强度可以用无量纲数A = Aa表 示, a为石墨烯蜂窝状格子的晶格常数. 为了简单 起见,约定 $e = \hbar = 1$ . 光场的引入使得电子在跃迁 时积累额外相位,跃迁矩阵元从 $t_0$ 变为 $t_0e^{iA_{ij}(t)}$ , 其中 $A_{ij}(t) = (r_j - r_i) \cdot A(t), r_i$ 为第i个格点的 位矢. 从动量空间出发,上述效应等价于将动量进 行皮尔斯替换 $H(k) \rightarrow H(k - A(t))$ .

当光场频率和跃迁能量不一致时,光场并不直接激发电子跃迁,而是通过吸收和释放虚光子的过程对能带进行修饰.如图 3(a)所示,在圆偏光作用下,狄拉克锥对应打开能隙.Oka和 Aoki<sup>[27]</sup>通过计算弗洛凯哈密顿量 *H*F得到体系能隙大小为

 $\sqrt{4A^2 + \Omega^2} - \Omega$ . 当外加光场较小时,系统在狄拉 克锥附近的有效哈密顿量为

$$H_{\rm eff} \approx v_{\rm G} \left( \sigma_y k_x - \sigma_x k_y \tau_z \right) \pm \frac{v_{\rm G}^2 \mathcal{A}^2}{\Omega} \sigma_z \tau_z, \qquad (11)$$

其中 $H_n = \frac{1}{T} \int_0^T H(t) e^{in\Omega t} dt$ ,为系统哈密顿量傅 里叶变换第 n项系数, $v_G = 3t_0/2a$ 为狄拉克电子 的速度, $\sigma_i 和 \tau_i$ 分别为代表子晶格自由度和谷自 由度的泡利矩阵.体系有效弗洛凯哈密顿量为<sup>[71]</sup>

$$H_{\rm eff} = -\sum_{\langle ij \rangle}^{\rm NN} t_{\rm eff} c_i^{\dagger} c_j + \sum_{\langle \langle ij \rangle \rangle}^{\rm NNN} i K_{\rm eff} \tau_{ij} c_i^{\dagger} c_j + J \mathcal{O} \left( \frac{J^2}{\Omega^2} \right),$$
(12)

其中  $t_{\text{eff}} = t_0 \mathcal{J}_0(A)$ ,  $iK_{\text{eff}} = -i \frac{2t_0^2}{\Omega} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mathcal{J}_n^2(A)}{n} \times \sin \frac{2\pi n}{3}$ ,  $\mathcal{J}_m$ 为第*m*阶贝塞尔函数, 对跃迁项进行 傅里叶展开后, 分别对应系统中光场相关的吸收和 释放 *m*个虚光子的过程. 从形式上来看, (12) 式正 是 Haldane 模型哈密顿量. 在准能级对应的弗洛



图 3 (a) 蜂窝状晶格中的次近邻跃迁在施加圆偏光后对应虚光子的吸收和发射过程,产生与 Haldane 模型类似的次近邻跃迁 矩阵元<sup>[71]</sup>; (b) 施加圆偏光后石墨烯纳米带能带中的手性边缘态 (红线)<sup>[03]</sup>,其在实空间对应两个边界上反向运动的手性边缘态 (左下角插图); (c) 光子晶体中实现周期场驱动的弗洛凯系统<sup>[02]</sup>; (d) 利用泵浦-探测技术探测出现在石墨烯中的反常霍尔电导<sup>[94]</sup>; (e) 在不同光场强度下弗洛凯-布洛赫能带图及能隙内的手性边缘态电导平台<sup>[94]</sup>.图中红色、蓝色、黑色能带分别对应光场强度逐 渐加大,弗洛凯能隙亦逐渐增大.最后一张图对应光场大小为 0.23 mJ/cm<sup>2</sup>时不同费米面位置对应接近量子化的电导平台,反应 了费米面附近的系统能隙为拓扑能隙

Fig. 3. (a) Laser irradiated honeycomb lattice have virtual photon absorption and emission processes. These effects lead to nextnearest-neighbor hoppings similar as that in Haldane model<sup>[71]</sup>. (b) Band structures of laser irradiated graphene nanoribbon<sup>[93]</sup>. The red lines in this panel denote the chiral edge states, which move along opposite directions of graphene nanoribbon edges (inset). (c) Photonic analog of laser irradiated honeycomb lattice<sup>[62]</sup>. (d) The anomalous Hall conductance in laser irradiated graphene measured by pump-probe method<sup>[94]</sup>. The sub-linear relationship between nearly quantized conductance and laser fluence has been observed. (e) Floquet band structure with different laser fluence<sup>[94]</sup>. If increasing the laser fluence, the anticrossing gap in Floquet system is also enlarged. The last panel shows the calculated conductance at different Fermi levels with laser fluence 0.23 mJ/cm<sup>2</sup>. These results indicate that the gap in Floquet system is topological nontrivial. 凯-布洛赫能带中, 在布里渊区 K和 K处打开拓扑 能隙, 对应非零陈数. 因此周期性圆偏光打破了石 墨烯的时间反演对称性, 其边界出现手性的边缘 态, 其方向由圆偏光的手性方向控制, 如图 3(b) 所 示. Inoue 等和 Tanaka<sup>[96]</sup> 也讨论了在外加光场情 况下 Haldane 模型中陈数的演化相图, 发现光场可 调节陈数由 1 到 0 的变化, 反之亦然. 以上工作表 明, 通过施加周期性外光场即可在非磁性材料中实 现不需施加外磁场就能够得到量子化的手性边缘 态, 因此周期性光场实现了可调控的量子反常霍尔 效应.

上述弗洛凯系统及其拓扑物态已经在若干实 验中得到验证. 2012 年 Fang 等<sup>[61]</sup> 提出在光子晶 体体系使用动态调制其内部耦合大小的方式,在棋 盘状光子晶体中实现了等效磁场和不受缺陷干扰 的边缘态. 2013年, Rechtsman 等 [62] 利用光子晶 体沿轴传输特性等价于随时间演化的特点,在静态 系统中实现了等效的弗洛凯系统,在实验上观察到 了沿边界传输的边缘态,如图 3(c) 所示. 在石墨烯 纳米带上施加圆偏光,同样出现类似的边缘传输行 为. Gu 等<sup>[93]</sup> 计算在施加圆偏光情形下不同宽度的 石墨烯纳米带的电导,随着纳米带的宽度逐渐增 加,展现出由边缘贡献的量子化电导平台.2019年, McIver 等<sup>[94]</sup>利用泵浦-探测技术测量了激光照射 石墨烯的反常霍尔电导.改变激光强度测量电导变 化,得到两者之间为接近线性关系,如图 3(d)所 示. 当逐渐增强光场强度, 石墨烯的弗洛凯-布洛赫 能隙越来越大,电导平台出现在与光场打开的拓扑 能隙中. 然而电导平台并没有符合理论预言的完全 量子化,这表明电导除了弗洛凯准粒子的能带贡献 以外,还有来自非平衡态下载流子占据分布带来的 部分贡献.

# 4 弗洛凯系统中的外尔费米子与拓 扑相变

1929年, Hermann<sup>[98]</sup>根据狄拉克方程给出一 类新的无质量费米子, 随后这类粒子被称为外尔费 米子.在固体物理中,在外尔半金属费米面附近的 低能激发表现出外尔费米子的行为,在费米面附近 三维倒空间中呈现线性色散关系的能带.贝利曲 率等效于在倒空间中的赝磁场,而倒空间中的外 尔点处贝利曲率发散,不同手性的外尔点对应贝利 曲率的源和漏,在费米面出现连接两个外尔点的 费米弧,TaAs,WTe<sub>2</sub>等材料均被证实为外尔半金 属<sup>[9,99,100]</sup>.人们在诸如光子晶体等人造晶格中也发 现了外尔半金属的拓扑能带结构<sup>[101,102]</sup>.外尔半金 属具有多样的奇特物性,如手性异常<sup>[9,103]</sup>、量子霍 尔电导信号<sup>[104]</sup>、非线性光电流<sup>[105]</sup>等,与其外尔点 的位置、手性及其拓扑物性相关,因此如何利用外 界光场等方式调控材料能带发生 Lifshitz 相变从 而改变体系的拓扑性质,进而改变体系的输运性质 和拓扑光电响应是当前凝聚态物理的重要前沿.

与具有四重简并度的狄拉克点不同,外尔点具 有两重简并.实现狄拉克点到外尔点的相变需要破 缺体系的中心反演对称性或时间反演对称性抑或 同时破缺前两者.为了不显性地破缺体系的对称 性,Hübener等<sup>[97]</sup>提出利用周期性光场手段实现 调控三维狄拉克半金属材料的拓扑相变.Na<sub>3</sub>Bi是 一种典型的狄拉克半金属材料<sup>[13]</sup>,倒空间*Γ*点附 近的*k*<sub>2</sub>方向上存在两个三维狄拉克点,如图 4(a) 和图 4(b)所示.Collins等<sup>[44]</sup>将 Na<sub>3</sub>Bi 制备成单层 和双层薄膜,借助外部电场,实现了室温的拓扑绝 缘体至普通绝缘体的转变.在没有外场作用下,无 质量的狄拉克费米子的哈密顿量可以写为两个具 有相反手性的外尔费米子的哈密顿量的直和.

$$\widehat{\boldsymbol{H}}_{\text{Dirac}}\left(\boldsymbol{k}\right) = \begin{pmatrix} \widehat{\boldsymbol{H}}_{\text{Weyl}}\left(\boldsymbol{k}\right) & 0\\ 0 & \widehat{\boldsymbol{H}}_{\text{Weyl}}\left(\boldsymbol{k}\right)^{*} \end{pmatrix},$$
$$H_{\text{Weyl}}\left(\boldsymbol{k}\right) = v_{\text{F}}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\sigma}, \qquad (13)$$

其中  $v_{\rm F}$ 为费米速度,  $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ 为泡利矩阵, k为相对于狄拉克点的动量. 通过在 x方向施加在 y-z平面内振动的圆偏振光  $A(t) = A_0(0, \cos(\Omega t),$  $\sin(\Omega t))$ ,利用 (13)式可以得到光场作用下无光子 的过程和单光子虚过程修饰的有效哈密顿量为<sup>[97]</sup>

$$H_{\text{eff}} \approx H_0 + \frac{[H_{-1}, H_1]}{\Omega} = \begin{pmatrix} \widehat{\boldsymbol{H}}_{\text{Weyl}}(\boldsymbol{k}) + \frac{(v_{\text{F}}A_0)^2}{\Omega}\sigma_x & 0\\ 0 & \widehat{\boldsymbol{H}}_{\text{Weyl}}(\boldsymbol{k})^* - \frac{(v_{\text{F}}A_0)^2}{\Omega}\sigma_x \end{pmatrix}.$$
 (14)



图 4 光场驱动下三维狄拉克半金属 Na<sub>3</sub>Bi 的原子结构和电子结构 (a) Na<sub>3</sub>Bi 原子结构示意图<sup>[13]</sup>; (b) 利用角分辨光电子能谱 测量得到 Na<sub>3</sub>Bi 能带, 展现了其狄拉克点位置和线性能带色散关系<sup>[13]</sup>; (c) 沿着 Na<sub>3</sub>Bi 的 x轴方向施加圆偏光, 三维狄拉克锥沿 k<sub>x</sub>方向劈裂为两个手性相反的外尔锥<sup>[07]</sup>; (d) 沿着 Na<sub>3</sub>Bi 的 x轴方向施加泵浦圆偏振光, 沿着 y轴方向施加探测圆偏振光<sup>[07]</sup>; (e) TDDFT 得到的弗洛凯-外尔点在倒空间中移动轨迹<sup>[07]</sup>

Fig. 4. Light field driven electronic phase transition of three-dimensional Dirac semimetal Na<sub>3</sub>Bi: (a) atomic structures of Na<sub>3</sub>Bi<sup>[13]</sup>; (b) band structures of Na<sub>3</sub>Bi near Dirac points measured by ARPES, The location of Dirac points and its linear dispersion are presented as well<sup>[13]</sup>. (c) when the circularly polarized light is applied along to the x axis of Na<sub>3</sub>Bi, the Dirac cone will inherently split into two Weyl cones with opposite chiralities along  $k_x$  direction<sup>[97]</sup>; (d) schematics of the circularly polarized pump and probe laser irradiated along the x axis and y axis of Na<sub>3</sub>Bi<sup>[97]</sup>; (e) varying delay time during the laser pulses leads to dancing Floquet-Weyl points calculated by TDDFT<sup>[97]</sup>.

圆偏振光的引入使得不同手性的外尔有效哈 密顿量在 $k_x$ 方向上发生了偏移,且大小相等(均为  $\frac{(v_F A_0)^2}{\Omega} \sigma_x$ ),方向相反,如图 4(c)所示.结合第一性 原理弗洛凯-含时密度泛函理论(time-dependent density-functional theory, TDDFT)计算,分别沿 着 Na<sub>3</sub>Bi 的 x 轴方向和 y 轴方向施加泵浦和探测 圆偏光,两束光的时间差为 $\Delta t$ ,如图 4(d)所示.弗 洛凯调控的外尔点将在  $k_x k_y$  平面内移动.随着 $\Delta t$ 的变化,外尔点在倒空间的移动轨迹如图 4(e)所 示.结合光场对晶格畸变的调节,在 Na<sub>3</sub>Bi 中还可 以实现金属相到拓扑绝缘体相的转变.

针对弗洛凯系统中外尔费米子的调控, Bucciantini 等<sup>[106]</sup>则更进一步地讨论了在低频状态下圆偏 光对狄拉克点的驱动情况.逐渐增大 $A/\Omega$ 的大小, 不仅可以实现上述狄拉克锥的劈裂, 还可以使得系 统由子空间 n = 0 和  $n = \pm 1$ 产生的外尔点接触 并湮灭.

# 5 有质量二维体系中的光场修饰态

硅烯[108,109] 是一种有原子褶皱的二维蜂窝状 材料. 与石墨烯类似, 具有狄拉克锥型能带色散关 系,高的载流子迁移率等优异特性.与单层石墨烯 不同的是, 硅烯的原子褶皱打破了垂直硅烯平面方 向的镜面对称性,其AB子晶格沿 z方向的垂直间 距可由 2l刻画, 其中 l = 0.23 Å. 硅烯的本征自旋 轨道耦合 (spin orbit coupling, SOC) 强度为 $\lambda_{so}$  = 3.9 meV, 远大于石墨烯, 原子褶皱则进一步加大 了 SOC 能隙的大小,因此硅烯也可被视作有质量 的狄拉克材料. 通过施加垂直硅烯平面的电场, 硅 烯 K 点的能隙大小与电场呈现线性依赖关系<sup>[110,111]</sup>, 且 2012 年 Ezawa<sup>[112]</sup> 研究了硅烯在直流电场和交 换电场下的拓扑态. 当考虑直流电场响应时, 硅烯 存在一个临界电场  $E_{\rm cr} = \lambda_{\rm so}/l = 17 \, {\rm meV/\AA}$ ,此时 硅烯的能隙刚好被关闭;继续增加电场,硅烯的能 隙重新打开,实现从拓扑非平庸态到拓扑平庸态的

相变,在此相变过程中, *K*和 *K*′能谷的能隙大小依旧相等.

而将前述交换电场替换为手性周期性光场<sup>[29]</sup> 并保留电场自由度,则空间和时间反演对称同时被 打破, *K*和 *K'*谷的能隙大小不相等,有望在硅烯 中获得谷极化的拓扑态.采用近似到一阶的弗洛凯 有效哈密顿量处理圆偏光对硅烯电子结构的影响, 硅烯的狄拉克质量项为

$$m_{\rm D} = \eta s_z \lambda_{\rm so} - lE_z - \frac{\eta \hbar v_{\rm F}^2 \mathcal{A}^2}{\Omega}, \qquad (15)$$

其中 $\eta = \pm 1$ 分别对应于 K和 K'谷,  $s_z = \pm 1$ 对应 于上下自旋,产生的能隙为 $2|m_D|$ .不同能谷和 自旋下的拓扑荷 $C_{s_z}^{\eta} = \frac{\eta}{2}$ sgn $(m_D)$ ,由此得到自旋陈 数 $C_s = \frac{1}{2} \sum_{\eta} (C_+^{\eta} - C_-^{\eta})$ 及陈数 $C = \sum_{\eta} (C_+^{\eta} + C_-^{\eta})$ . Ezawa<sup>[29]</sup> 进一步研究了包含光诱导自旋极化情形的拓扑相图,如图 5(a)所示,图中前缀 P 和 S 分别代表光诱导和自旋极化,红色和蓝色的分割线代表谷极化的单自旋狄拉克锥过渡态,如图 5(b)所示.参照 (15)式,这些拓扑态的相变临界点对应于单自旋通道的单能谷能隙恰好关闭,此时陈数和自旋陈数分别发生 1 和 1/2 的跃变,从而将相图划分为多个拓扑荷不相同的绝缘区域.当直流电场大于临界电场时,即满足  $E_z > E_{cr}$ 时,硅烯产生光诱导自旋极化的量子霍尔绝缘态,其陈数和自旋陈数分别为 1 和 1/2.这样的结果表明手性周期性光场可以扩展材料体系的拓扑同伦空间,从而实现一些平衡态下无法实现的新奇物态.

作为一类典型的二维半导体材料,过渡金属二 硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDs)



图 5 有质量二维体系的光场修饰态 (a)同时考虑电场和光场硅烯的有效哈密顿量对应的相图<sup>[20]</sup>. 横纵坐标分别对应电场强度 *E<sub>z</sub>*和*A<sup>2</sup>/Ω*(*A<sup>2</sup>*为光强, *Ω*为光场频率). 拓扑荷由(*C*,*C*<sub>s</sub>)描述, *C*为陈数, *C*<sub>s</sub>为自旋陈数.(b) 硅烯中的单自旋狄拉克锥能带示意图<sup>[20]</sup>. *K*'能谷为能隙关闭的单自旋线性色散, *K*能谷则保持抛物线型能带色散.(c) WS<sub>2</sub>谷选择的光学斯塔克效应能级示意图<sup>[43]</sup>. (d) WS<sub>2</sub>谷选择的布洛赫-西格特位移能级示意图.(e), (f) 不同能谷的手性弗洛凯拓扑态<sup>[107]</sup>. 控制失谐量 Δ诱导能级反转并改变导带与弗洛凯边带的杂化,由于排斥作用 *K*能谷的能带交叉被禁止而 *K*'能谷发生能带交叉,形成手性边界态

Fig. 5. Photon dressed states in two-dimensional systems with massive Dirac fermions: (a) Phase diagram of silicene by using effective Hamiltonian considering both electrical field and light field<sup>[29]</sup>. (b) Sketch of silicene in the single Dirac cone state<sup>[29]</sup>. The K valley exhibits a parabolic dispersion while the K' valley remains the linear dispersion. (c) Schematics of the valley-selective OSE in WS<sub>2</sub><sup>[43]</sup>. (d) Schematics of the Bloch-Siegert shift in WS<sub>2</sub>. (e), (f) Valley-specific Floquet topological phase in WS<sub>2</sub><sup>[107]</sup>. The band inversion and hybridization of Floquet sidebands is tuned by  $\Delta$  and the chiral edge state is formed due to OSE.

如 MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> 等具有优异的光学性质<sup>[113,114]</sup>, 其独特的能谷赝自旋自由度在谷电子学信息器件 中有潜在应用<sup>[42]</sup>. 单层 2H相 TMDs 六角蜂窝状 的晶格结构在布里渊区边界拥有两个由时间反演 对称性相关联的能谷 K 和 K' [115], 在能谷处具有 较大的直接带隙,如单层 MoS<sub>2</sub> 能隙为 1.89 eV<sup>[116]</sup>. 当被一束左旋 $\sigma^{-}$ (或右旋 $\sigma^{+}$ )的圆偏振光激发后, 圆偏光打破了体系时间反演对称保护的简并能谷, K和 K'能谷选择性地与 $\sigma^-$ 和 $\sigma^+$ 圆偏光耦合, 形 成谷选择圆偏二色性,从而产生谷极化,本质上这 是一种满足磁量子数守恒的手性选择定则[117].由 于贝利曲率扮演着倒空间磁场的作用,在面内电场 驱动下,具有相反符号的谷极化载流子将发生类似 于洛伦兹力的偏转,在横向方向形成反常的谷极化 电流,因而无中心反演的 TMDs 材料表现出新奇 的谷电子学特性. 由于强自旋轨道耦合和中心反演 对称性破缺, TMDs 材料的价带顶劈裂成两条自旋 不简并的能带,且在 K和 K' 处自旋极化相反,形 成独特的自旋-能谷耦合效应<sup>[116]</sup>. 由于双层 TMDs 材料具有空间反演对称性,能谷特性与层自由度进 一步耦合,形成更加独特的能谷-自旋-层的新奇光 电特性[118].

光场辐照下 TMDs 的新奇特性来源于光学斯 塔克效应 (optical Stark effect, OSE),由于该效应 较弱,只在少数的半导体量子点/量子阱中被观测 到<sup>[119-121]</sup>.这里将借助光场修饰后的弗洛凯态来理 解光学斯塔克效应以及布洛赫-西格特位移<sup>[122]</sup>.为 简化讨论,本文以半经典的两能级系统为例描述, 弱场条件下,外加电磁场视为对哈密顿量的微扰 (此时半经典描述与二次量子化表述<sup>[123]</sup>的结果等 价).若非相互作用体系的平衡态由哈密顿量 $H_0$ 描述,本征态为 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$ ,对应能级 $E_a < E_b$ .引入静态 光电场 $\varepsilon$ 和电偶极矩 $\hat{p}$ 后,微扰项 $\hat{p}\varepsilon$ 会引起 $|a\rangle$ 和 $|b\rangle$ 之间的耦合杂化,考虑到二阶微扰后能级移动为

$$\Delta E_{\rm b} = -\Delta E_{\rm a} = \frac{\mathcal{M}_{\rm ab}{}^2 \varepsilon^2}{E_{\rm b} - E_{\rm a}} \tag{16}$$

其中 $M_{ab} = \langle b | \hat{p} | a \rangle$ 为极化矩阵元,态间排斥产生的总能级位移为

$$\Delta E = 2\Delta E_{\rm b} = \frac{2\mathcal{M}_{\rm ab}^2 \varepsilon^2}{E_{\rm b} - E_{\rm a}}.$$
 (17)

如果电场由静态变为周期震荡,假定 $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cos(2\pi\nu t), \nu$ 为频率,满足非共振条件 $\Delta = E_b -$ 

 $E_a - h\nu > 0, \Delta$ 为激光的失谐量, h为普朗克常数. 通过对一个时间周期求平均, 所得能级移动为

$$\overline{\Delta E_{b}} = -\overline{\Delta E_{a}} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\mathcal{M}_{ab}^{2} \left\langle \varepsilon^{2} \right\rangle}{E_{b} - E_{a} - h\nu} + \frac{\mathcal{M}_{ab}^{2} \left\langle \varepsilon^{2} \right\rangle}{E_{b} - E_{a} + h\nu} \right]$$
(18)

$$\overline{\Delta E} = \frac{\mathcal{M}_{ab}{}^2 \left\langle \varepsilon^2 \right\rangle}{E_{b} - E_{a} - h\nu} + \frac{\mathcal{M}_{ab}{}^2 \left\langle \varepsilon^2 \right\rangle}{E_{b} - E_{a} + h\nu}, \qquad (19)$$

其中 $\langle \varepsilon^2 \rangle = \frac{\varepsilon_0^2}{2}$ 为平均光强. (19) 式中的左右两项 分别来源于相干光子 (能量 hv) 的吸收和发射过 程,前者引起的跃迁能级改变称为光学斯塔克位 移,后者则被称为布洛赫-西格特位移,其对能级位 移的贡献只有当失谐量较大时才会有所体现<sup>[43]</sup>.

从光场修饰的准静态能级角度出发,周期光场 激发使得在平衡态|a〉和|b〉的基础上产生光场修饰 的弗洛凯态, 近似到一阶, 这四个虚光子态分别为  $|a \pm h\nu\rangle$ 和 $|b \pm h\nu\rangle$ . 若只考虑其中的两个 $|a + h\nu\rangle$ 和|b-hv>,接近共振条件下,体系主要的耦合来源  $\exists |a + h\nu\rangle$ 和 $|b\rangle$ 以及 $|b - h\nu\rangle$ 和 $|a\rangle$ 两对态之间的杂 化,参考(16式)可知在|a)和|b)间贡献了额外的光 学斯塔克位移项. 以 K谷的 $\left|-\frac{1}{2}\right\rangle$ 态为例, 光场辐 照后的弗洛凯态为 $\left|-\frac{3}{2}\right\rangle$ ,由于与导带的磁量子数 -致,故发生耦合杂化,能级发生位移为 $\Delta E$ ,而 K谷则不发生光学斯塔克效应.如图 5(c) 所示,使 用σ-泵浦光激发后, 探测到的能级位移仅发生在 K能谷.与之相反,如图 5(d)所示,使用反旋转泵 浦光源, 探测到 WS, 的能级位移仅仅发生在 K能 谷.  $|a - h\nu\rangle$ 和 $|b\rangle$ 以及 $|b + h\nu\rangle$ 和 $|a\rangle$ 两对态的杂化 产生布洛赫-西格特位移,只不过在接近共振时可 以忽略不计.谷选择的光学斯塔克效应和布洛赫-西格特效应对于理解辐照下 TMDs 材料的新奇效 应具有重要意义.

基于上述原理, Sie 等<sup>[107]</sup> 借助泵浦-探测瞬态 吸收光谱技术研究了单层 WS<sub>2</sub> 谷选择的 OSE. 考 虑到 WS<sub>2</sub> 最低的激子态为 2.0 eV, 所采用的泵浦 脉冲能量略低于激子能量 (1.68—1.88 eV). 实验 中测量了吸收光谱前后的变化量  $\Delta \alpha$ ,时间分辨 的  $\Delta \alpha$ 轨迹说明 OSE 仅在泵浦和探测光无延迟 ( $\Delta t = 0$ )时发生,谷间极化的吸收谱则说明 WS<sub>2</sub> 中的 OSE 确实具有谷选择性. 若假定吸收谱 $\alpha(\omega)$ 关于吸收峰呈正态分布,借助光谱权重转移公式可 确定能级位移 $\Delta E$ 为

$$\int_{E_0}^{\infty} \Delta \alpha \left( \omega \right) \mathrm{d}\omega = A \Delta E, \qquad (20)$$

其中A为样品最大的吸光度,积分范围为2.00 < ω < 2.18 eV. 通过 $\Delta E$ 与光强及失谐量的关系论定该 位移项由 OSE 贡献且其最高能量尺度为 18 meV. 考虑到控制激光的失谐量可以实现两能级系统能 隙的关闭,以及虚光子弗洛凯边带的能级排斥,作 者提出当 $\Delta < 0$ 时有机会在特定能谷实现周期场 驱动的手性边缘态,如图 5(e) 和图 5(f) 所示.在后 续的工作中, Sie 等<sup>[43]</sup> 使用远离共振条件的红外泵 浦脉冲 (0.59-0.98 eV), 进一步在 WS2 中观测到 了特定能谷的布洛赫-西格特位移,最大可以达到 10 meV. 同时作者在另一个能谷中也观测到了光 学斯塔克位移.基于弗洛凯准静态的图像我们可以 十分直观地理解周期光场对 WS2 平衡态谷电子学 的影响,然而当体系几乎共振时,弗洛凯光修饰态 的模型将不再适用. Cunningham 等<sup>[124]</sup> 指出这时 需要考虑包含库仑多体相互作用的激子模型.

# 6 节点环能带中的弗洛凯狄拉克费 米子

第V主族元素晶体材料黑磷是近年来较为热 门的一类层状材料.本征的体相黑磷是拓扑平庸的 半导体,其能隙约为 0.3 eV,具有各向异性的载流 子特性<sup>[126,127]</sup>和优异的光电特性<sup>[128]</sup>.表面掺杂的 黑磷中可以出现时空反演对称性保护的第二类狄 拉克费米子<sup>[129]</sup>,在压应力的条件下(不考虑自旋轨 道耦合)黑磷则可以转变为拓扑节线半金属<sup>[130]</sup>,节 线环平面平行于层状堆垛方向,因此压应力下黑磷 的拓扑节线半金属表现了极强的各向异性.

鉴于平衡态下的黑磷具有极强的各项异性,其 非平衡态下的拓扑态同样值得关注.本文作者之一 与合作者<sup>[69]</sup>通过基于第一性原理计算的瓦尼尔哈 密顿量首先研究了压应变下黑磷在圆偏光下的非 平衡态电子结构.当沿扶手椅方向(图 6(a)中 *x* 方 向)施加 2%的压缩应力后,黑磷的能隙会被关闭, 为方便讨论,可以选取压应变为 3.72% 的黑磷,此



图 6 压缩应变黑磷中的弗洛凯狄拉克费米子和拓扑相变 (a) 沿 x方向压缩 3.72% 的黑磷原子结构. (b) 平衡态压缩黑磷的体 相布里渊区以及 (100) 投影面 <sup>[60]</sup>. 拓扑节点环出现在  $\Gamma$ -ZW平面. (c) 光子能量 0.5 eV下的黑磷的弗洛凯态的相图 <sup>[60]</sup>. 变量为激 光振幅  $A_0 \approx y$ -z平面内的入射角 $\theta$ , 如图 (a) 所示. (d)—(f) 光子能量 0.5 eV下由激光驱动的弗洛凯狄拉克费米子发生拓扑相变 <sup>[60]</sup> (d)  $A_0 = 50 \text{ V/c}$ ; (e)  $A_0 = 263 \text{ V/c}$ ; (f)  $A_0 = 300 \text{ V/c. } c$ 为光速, 施加的圆偏光为  $A(t) = A_0(\cos(\omega t), \sin(\omega t), 0)$ . (g) 通过在 节点环能带结构中施加激光照射, 可以实现高陈数外尔点<sup>[125]</sup>

Fig. 6. Floquet-Dirac fermions and topological phase transition in compressed black phosphorus. (a) Atomic structure with 3.72% compressive strain along x direction. (b) Bulk first Brillouin zone and projected (100) surface. Here, the topological nodal ring appears in the  $\Gamma$ -Z-W plane. (c) Topological phase transition driven by laser with varying laser amplitude and incident angle of y-z plane  $\theta$  under a fixed photon energy 0.5 eV<sup>[69]</sup>. (d) –(f) Floquet-Dirac band structure under different laser parameter<sup>[69]</sup>: (d)  $A_0 = 50 \text{ V/c}$ ; (e)  $A_0 = 263 \text{ V/c}$ ; (f)  $A_0 = 300 \text{ V/c. } c$  is the speed of light. (g) Construction of high Chern number Weyl points in nodal ring under incident light<sup>[125]</sup>.

时在布里渊区 (100) 投影面 (图 6(b)) 出现以 Z 点 为中心的节线环. 考虑入射的圆偏光为

$$A(t) = A_0 \begin{pmatrix} \cos(\omega t) \\ \sin(\omega t)\sin(\theta) \\ \sin(\omega t)\cos(\theta) \end{pmatrix}.$$
 (21)

结果表明在较宽的激光光谱范围内压缩应力 黑磷都将存在多种弗洛凯态,弗洛凯-狄拉克锥与 光场参数的依赖关系如图 6(c) 所示.

当压缩黑磷被沿 z方向传播的周期圆偏光驱 动时,首先出现的是节线环转变为一对第一类弗洛 凯-狄拉克点,如图 6(d)所示,此时狄拉克点的连 线方向出现在节点环的短轴 Γ-Z方向,且与入射光 场方向平行;而与入射光场垂直方向上节线环的其 他动量点均打开能隙.若只考虑价带顶,平衡态能 带(n=0)和弗洛凯边带(n=-1)会产生 OSE 带间排斥,且带间排斥在n=0和n=-1两条能带 原先有交点时正比于激光的振幅A<sub>0</sub><sup>[131]</sup>.随着激光 振幅的增强,不仅弗洛凯-狄拉克锥的间距沿 Γ-Z方向逐渐变小,而且非平衡态价带顶在该点附 近的倾斜程度随着 OSE 排斥而增大,逐渐转变为 第三类<sup>[132]</sup>和第二类<sup>[9]</sup>弗洛凯狄拉克锥(分别如 图 6(e) 和图 6(f)所示,这里只给出了节线环上其 中一个弗洛凯-狄拉克锥附近的能带).

光场操控不仅可以得到弗洛凯拓扑绝缘体相, 且其所对应的拓扑表面态也与圆偏光的手性相锁 定,而且有希望实现光场调控下的非平衡态的手性 电子输运.这些结果不但加深了人们对弗洛凯驱动 拓扑相变的理解,也为非平衡态黑磷在光电子学等 领域的应用提供了理论依据.

对于一般的节点环能带结构的弗洛凯工程来 说,Yan和Wang<sup>[125]</sup>以及Ezawa<sup>[133]</sup>讨论了节点 环能带结构中加圆偏光后,使得节点线能带变为成 对的弗洛凯-外尔点,而且圆偏光的手性决定了产 生的弗洛凯-外尔点的手性.而在具有共同节点的 节点环能带结构中,利用光场调控外尔点的位置, 则可以产生具有高陈数的外尔点,如图 6(g)所示.

7 相干声子驱动的弗洛凯修饰态

在固体材料中,周期性的晶格振动通过与电子 的瞬时运动耦合会使材料进入非平衡电子态,相干 声子通过与电子的耦合来修饰原先的电子态,使其 形成准粒子,产生一系列复制的弗洛凯边带并相互 杂化.相干声子可以通过光学激发的方式获得,由 于声子是有质量的玻色子且其振动周期的时间尺 度远大于光子,电子对晶格振动的响应几乎瞬时,导致相干声子驱动下的非平衡态性质会区别于前 文的周期光场修饰态.

由于电子的运动速度远大于离子,通常电子-声子相互作用可以近似成冷冻声子,然而近年来人 们发现越来越多背离绝热近似的情况,如石墨烯 等[31]. 为验证光场驱动下相干声子对量子材料电 子结构的动态修饰效应而使得冷冻声子近似失效, Hübener 等<sup>[48]</sup> 通过基于 TDDFT 的埃伦菲斯特分 子动力学研究了石墨烯在光场产生的 E20 相干声 子驱动下的弗洛凯能带,并与计算得到的时间-角 度分辨光电子能谱相比较.不同于周期平均的冷冻 声子近似下的结果,相干声子驱动确实会出现大量 复制的弗洛凯边带. 当观测的时间超过声子的振动 周期时间尺度时, Tr-ARPES 与弗洛凯能带符合得 很好. 与周期光场驱动的石墨烯一致[37], 手性相干 声子将在石墨烯的 K 点引入质量从而打开拓扑能 隙 (图 7(a) 和图 7(b)), 而线性相干声子则保持能 谷附近的能带交叉点.

由于光场驱动下的相干声子可以修饰电子结构调控能隙的闭合,因此该方法可以诱导量子材料发生拓扑相变.ZrTe<sub>5</sub>的单层结构是大能隙的拓扑绝缘体<sup>[135]</sup>,块状结构则随着层间距变化呈现出强拓扑绝缘体到狄拉克半金属态再到弱拓扑绝缘体的转变.虽然温度<sup>[136]</sup>以及应力<sup>[47]</sup>可产生类似效应并诱导相应的拓扑相变,但都是平衡态下的物性调控.最近,Vaswani等<sup>[134]</sup>提出通过超快激光产生相干声子,可以实现对非平衡态的晶格及其对称性的操控.他们发现利用短周期太赫兹强脉冲激光可以激发ZrTe<sub>5</sub>中特定 A<sub>1g</sub> 光学支声子模 (图 7(c)),从而实现光场调控量子材料的拓扑相变.这种非热驱动的模式选择激发借助拉曼相干声子注入的方式实现ZrTe<sub>5</sub>层间原子的位移,在临界位移时产生狄拉克点和拓扑Lifshitz相变.

前文讨论了二维材料 TMDs 中的光场修饰态. 改为声子驱动时,自旋轨道耦合效应将晶格振动与 自旋相互耦合,形成新的自旋动力学. Shin 等<sup>[40]</sup> 通过 TDDFT 结合弗洛凯理论探讨了 MoS<sub>2</sub> 中声 子修饰的自旋-能谷态,发现在 MoS<sub>2</sub>的 K能谷导 带底附近 (图 7(d)),所有的振动模式中只有同时 打破镜面和三重旋转对称性的 E'' 振动模式可以



图 7 光场驱动下相干声子驱动的弗洛凯态 (a)由石墨烯  $E_{2g}$ 振动模中简并的横向和纵向声子模 (相位差  $\pi/2$ )产生的手性圆 偏声子<sup>[48]</sup>; (b)手性相干声子驱动下计算得到的石墨烯 Tr-ARPES 以及 TDDFT 结果与弗洛凯能带相符合<sup>[48]</sup>; (c) ZrTe<sub>5</sub> 的原子结 构和层间振动模式  $A_{1g}$ 示意图<sup>[134]</sup>; (d)平衡态下单层 MoS<sub>2</sub> 的能带结构,蓝框标注的是 K 能谷附近的导带底<sup>[40]</sup>; (e) MoS<sub>2</sub> 自旋倾 向角与上下自旋能隙  $\Delta \varepsilon$ 关于沿声子振动模 E''方向位移  $\Delta d_s$  的关系图, 插图为 E'' 的振动模式<sup>[40]</sup>; (f) MoS<sub>2</sub> 在 K和 K' 能谷由右 旋声子定义的两个自旋-弗洛凯本征态<sup>[40]</sup>

Fig. 7. Floquet states induced by coherent phonons driven by periodic light field: (a) Circularly chiral phonons generated from the degenerate LO and TO phonons (with phase difference  $\pi/2$ ) of  $E_{2g}$  vibration mode of graphene<sup>[48]</sup>; (b) calculated Tr-ARPES of phonon-driven graphene fits well with TDDFT simulations<sup>[48]</sup>; (c) atomic structures and interlayer vibration mode  $A_{1g}$  of ZrTe<sub>5</sub><sup>[134]</sup>; (d) band structure of monolayer MoS<sub>2</sub> under equilibrium<sup>[40]</sup>, the blue box marks the lowest conduction band near K valley; (e) relationship between the spin inclination angle and the up/down spin splitting  $\Delta \varepsilon$  with respect to the displacement  $\Delta d_s$  along the phonon mode E'', the inset shows the E'' vibrational mode<sup>[40]</sup>; (f) spin-Floquet eigenstates of MoS<sub>2</sub> at K and K' valleys induced by the right circularly polarized phonon<sup>[40]</sup>.

与自旋自由度运动相耦合,从而动态改变自旋的方向(图 7(e)).从简化哈密顿量角度分析, E"声子可以产生沿该方向的等效周期磁场.若考虑由两个相位相差π/2的 E" 线性声子构成的右旋声子,在该声子的驱动下对应的自旋-弗洛凯态如图 7(f)所示,每一个声子量子产生0.024μB的净面外磁矩.

8 结论与展望

在经典物理中周期性驱动的体系能够实现平衡态下无法实现的非平衡现象,如稳定倒立的卡皮察摆,大密度液体悬浮于小密度液体之上<sup>[137]</sup>等.针对周期性驱动的量子系统,人们从弗洛凯定理出发,通过将其映射至静态弗洛凯哈密顿量,用准静态方法描述系统的非平衡态动力学行为.由于非平衡态弗洛凯系统引入了时间自由度,弗洛凯系统本征态扩展成的广义希尔伯特空间,因而时间-空间

对称性的联合操作为体系提供了更加丰富的拓扑 分类<sup>[54]</sup>.本文介绍了周期性外场驱动的弗洛凯系 统的奇特性质,加深了人们对周期性外场驱动量子 系统的认识,为帮助人们理解凝聚态系统的基本性 质提供了重要参考.其次,弗洛凯工程也为理解凝 聚态系统行为提供新视角.人们发现量子材料的非 线性光学过程产生的位移电流具有拓扑内涵,利用 弗洛凯工程能够调控该奇特物性<sup>[89]</sup>.在多体系统 中,如时间晶体与多体系统局域化密切相关,弗洛 凯工程在调控诸如量子液体,电荷密度波等系统中 也有工作报道<sup>[138,139]</sup>.

回顾前述内容,利用光场调节弗洛凯系统中电 子能带结构或拓扑性质,或者是光场激发相干声子 的晶格振动诱导体系相变,弗洛凯工程拓宽了材料 属性的边界.然而量子材料的超快相变等动力学行 为,仍有待进一步探索.在物性调控上,光场诱导 瞬态超导内部机制研究,亦或光场诱导磁结构变 化,外界光场驱动弗洛凯系统中电子-声子相互作 用同样扩展了材料可调状态的边界.

关于弗洛凯系统以及弗洛凯工程的研究刚刚 开始,相关理论和应用需要进一步的深入研究,比 如弗洛凯系统中的非平衡输运性质的调控,量子材 料内元激发如何修饰弗洛凯态及其对物性的影响, 弗洛凯工程如何调控多体系统或者无序系统等问 题.弗洛凯系统和弗洛凯工程的研究将会进一步推 动凝聚态物理的发展.

#### 参考文献

- [1] Haldane F D M 1988 Phys. Rev. Lett. 61 2015
- [2]  $\,$  Kane C L, Mele E J 2005 Phys. Rev. Lett. 95 146802  $\,$
- [3] Bernevig B A, Hughes T L, Zhang S C 2006 Science 314 1757
- [4] Fu L 2011 Phys. Rev. Lett. 106 106802
- [5] Fu L, Kane C L, Mele E J 2007 Phys. Rev. Lett. 98 106803
- [6] Zhang T, Jiang Y, Song Z, Huang H, He Y, Fang Z, Weng H, Fang C 2019 Nature 566 475
- [7] Lindner N H, Refael G, Galitski V 2011 Nat. Phys. 7 490
- [8] Armitage N P, Mele E J, Vishwanath A 2018 Rev. Mod. Phys. 90 015001
- [9] Soluyanov A A, Gresch D, Wang Z, Wu Q, Troyer M, Dai X, Bernevig B A 2015 Nature 527 495
- [10] Möller M M, Sawatzky G A, Franz M, Berciu M 2017 Nat. Commun. 8 1
- [11] Bi R, Yan Z, Lu L, Wang Z 2017 Phys. Rev. B 96 201305
- [12] Fang C, Weng H, Dai X, Fang Z 2016 Chin. Phys. B 25 117106
- [13] Liu Z K, Zhou B, Zhang Y, Wang Z J, Weng H M, Prabhakaran D, Mo S K, Shen Z X, Fang Z, Dai X, Hussain Z, Chen Y L 2014 Science 343 864
- [14] Ali M N, Gibson Q, Jeon S, Zhou B B, Yazdani A, Cava R J 2014 Inorg. Chem. 53 4062
- [15] Chew A, Mross D F, Alicea J 2020 Phys. Rev. Lett. 124 096802
- [16] Ando Y, Fu L 2015 Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 6 361
- [17] Frolov S M, Manfra M J, Sau J D 2020 Nat. Phys. 16 718
- [18] Senthil T 2015 Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 6 299
- [19] Trifunovic L, Brouwer P W 2019 Phys. Rev. X 9 011012
- [20] Schindler F, Wang Z, Vergniory M G, Cook A M, Murani A, Sengupta S, Kasumov A Yu, Deblock R, Jeon S, Drozdov I, Bouchiat H, Guéron S, Yazdani A, Bernevig B A, Neupert T 2018 Nat. Phys. 14 918
- [21] Xue H, Yang Y, Gao F, Chong Y, Zhang B 2019 Nat. Mater. 18 108
- [22] Huang B, Wu Y H, Liu W V 2018 Phys. Rev. Lett. 120 110603
- [23] Else D V, Bauer B, Nayak C 2016 Phys. Rev. Lett. 117 090402
- [24] Else D V, Nayak C 2016 Phys. Rev. B 93 201103
- [25] Roy R, Harper F 2017 Phys. Rev. B 96 155118
- [26] Leykam D, Rechtsman M C, Chong Y D 2016 Phys. Rev.

Lett. 117 013902

- [27] Oka T, Aoki H 2009 Phys. Rev. B 79 081406
- [28] Gröning O, Wang S, Yao X, Pignedoli C A, Borin Barin G, Daniels C, Cupo A, Meunier V, Feng X, Narita A, Müllen K, Ruffieux P, Fasel R 2018 *Nature* 560 209
- [29] Ezawa M 2013 Phys. Rev. Lett. 110 026603
- [30] von Keyserlingk C W, Sondhi S L 2016 Phys. Rev. B 93 245145
- [31] Tewari S, Stanescu T D 2020 Science 367 23
- [32] Claassen M, Kennes D M, Zingl M, Sentef M A, Rubio A 2019 Nat. Phys. 15 766
- [33] Jiang L, Kitagawa T, Alicea J, Akhmerov A R, Pekker D, Refael G, Cirac J I, Demler E, Lukin M D, Zoller P 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 220402
- [34] Thakurathi M, Loss D, Klinovaja J 2017 Phys. Rev. B 95 155407
- [35] Kundu A, Seradjeh B 2013 Phys. Rev. Lett. 111 136402
- [36] Peng Y 2020 Phys. Rev. Res. 2 013124
- [37] Cayssol J, Dóra B, Simon F, Moessner R 2013 Phys. Status Solidi RRL 7 101
- [38] Maczewsky L J, Zeuner J M, Nolte S, Szameit A 2017 Nat. Commun. 8 13756
- [39] Rudner M S, Lindner N H, Berg E, Levin M 2013 Phys. Rev. X 3 031005
- [40] Shin D, Hübener H, De Giovannini U, Jin H, Rubio A, Park N 2018 Nat. Commun. 9 638
- [41] Kundu A, Fertig H A, Seradjeh B 2016 Phys. Rev. Lett. 116 016802
- [42] Schaibley J R, Yu H, Clark G, Rivera P, Ross J S, Seyler K L, Yao W, Xu X 2016 Nat. Rev. Mater. 1 1
- [43] Sie E J, Lui C H, Lee Y H, Fu L, Kong J, Gedik N 2017 Science 355 1066
- [44] Collins J L, Tadich A, Wu W, Gomes L C, Rodrigues J N B, Liu C, Hellerstedt J, Ryu H, Tang S, Mo S K, Adam S, Yang S A, Fuhrer M S, Edmonds M T 2018 *Nature* 564 390
- [45] Liu D E, Levchenko A, Baranger H U 2013 Phys. Rev. Lett. 111 047002
- [46] Fischer M C, Wilson J W, Robles F E, Warren W S 2016 *Rev. Sci. Instrum.* 87 031101
- [47] Först M, Manzoni C, Kaiser S, Tomioka Y, Tokura Y, Merlin R, Cavalleri A 2011 Nat. Phys. 7 854
- [48] Hübener H, De Giovannini U, Rubio A 2018 Nano Lett. 18 1535
- [49] Lejman M, Vaudel G, Infante I C, Gemeiner P, Gusev V E, Dkhil B, Ruello P 2014 Nat. Commun. 5 4301
- [50] Fausti D, Tobey R I, Dean N, Kaiser S, Dienst A, Hoffmann M C, Pyon S, Takayama T, Takagi H, Cavalleri A 2011 *Science* 331 189
- [51] Mitrano M, Cantaluppi A, Nicoletti D, Kaiser S, Perucchi A, Lupi S, Di Pietro P, Pontiroli D, Riccò M, Clark S R, Jaksch D, Cavalleri A 2016 Nature 530 461
- [52] Owerre S A 2018 Sci. Rep. 8 10098
- [53] Owerre S A 2019 Sci. Rep. 9 7197
- [54] Morimoto T, Po H C, Vishwanath A 2017 Phys. Rev. B 95 195155
- [55] Yao S, Yan Z, Wang Z 2017 Phys. Rev. B 96 195303
- [56] Eckardt A 2017 Rev. Mod. Phys. 89 011004
- [57] Wintersperger K, Braun C, Ünal F N, Eckardt A, Liberto M D, Goldman N, Bloch I, Aidelsburger M 2020 Nat. Phys. 16

1058

- [58] Potirniche I D, Potter A C, Schleier-Smith M, Vishwanath A, Yao N Y 2017 Phys. Rev. Lett. 119 123601
- [59] Jotzu G, Messer M, Desbuquois R, Lebrat M, Uehlinger T, Greif D, Esslinger T 2014 Nature 515 237
- [60] Fläschner N, Rem B S, Tarnowski M, Vogel D, Lühmann D S, Sengstock K, Weitenberg C 2016 Science 352 1091
- [61] Fang K, Yu Z, Fan S 2012 Nat. Photonics 6 782
- [62] Rechtsman M C, Zeuner J M, Plotnik Y, Lumer Y, Podolsky D, Dreisow F, Nolte S, Segev M, Szameit A 2013 *Nature* 496 196
- [63] Cheng Q, Pan Y, Wang H, Zhang C, Yu D, Gover A, Zhang H, Li T, Zhou L, Zhu S 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 173901
- [64] Crowley P J D, Martin I, Chandran A 2019 Phys. Rev. B 99 064306
- [65] Nathan F, Rudner M S 2015  $New \ J. \ Phys.$  17 125014
- [66] Roy R, Harper F 2017 *Phys. Rev. B* **95** 195128
- [67] Dutt A, Minkov M, Williamson I A D, Fan S 2020 Light Sci. Appl. 9 131
- [68] Liu H, Sun J T, Meng S 2019 Phys. Rev. B 99 075121
- [69] Liu H, Sun J T, Cheng C, Liu F, Meng S 2018 Phys. Rev. Lett. 120 237403
- [70] Fert A, Reyren N, Cros V 2017 Nat. Rev. Mater. 2 17031
- [71] Oka T, Kitamura S 2019 Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 10 387
- [72] Floquet G 1883 Ann. Sci. LÉcole Norm. Supér. 12 47
- [73] Shirley J H 1965 Phys. Rev. 138 B979
- [74] Xu S, Wu C 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 096401
- [75] Sambe H 1973 Phys. Rev. A 7 2203
- [76] Kitagawa T, Oka T, Brataas A, Fu L, Demler E 2011 Phys. Rev. B 84 235108
- [77] Milfeld K F, Wyatt R E 1983 Phys. Rev. A 27 72
- [78] Haga T 2019 Phys. Rev. E 100 062138
- [79] Blanes S, Casas F, Oteo J A, Ros J 2009 Phys. Rep. 470 151
- [80] Magnus W 1954 Commun. Pure Appl. Math. 7 649
- [81] Bukov M, D'Alessio L, Polkovnikov A 2015 Adv. Phys. 64 139
- [82] Eckardt A, Anisimovas E 2015 New J. Phys. 17 093039
- [83] Mikami T, Kitamura S, Yasuda K, Tsuji N, Oka T, Aoki H 2016 Phys. Rev. B 93 144307
- [84] Mahmood F, Chan C K, Alpichshev Z, Gardner D, Lee Y, Lee P A, Gedik N 2016 Nat. Phys. 12 306
- [85] Wang Y H, Steinberg H, Jarillo-Herrero P, Gedik N 2013 Science 342 453
- [86] Lv B, Qian T, Ding H 2019 Nat. Rev. Phys. 1 609
- [87] Perfetto E, Stefanucci G 2015 Phys. Rev. A 91 033416
- [88] Dehghani H, Mitra A 2015 Phys. Rev. B 92 165111
- [89] Morimoto T, Nagaosa N 2016 Sci. Adv. 2 e1501524
- [90] Faisal F H M, Kamiński J Z 1997 Phys. Rev. A 56 748
- [91] Ikeda T N, Chinzei K, Tsunetsugu H 2018 Phys. Rev. A 98 063426
- [92] Martin I, Refael G, Halperin B 2017 Phys. Rev. X 7 041008
- [93] Gu Z, Fertig H A, Arovas D P, Auerbach A 2011 Phys. Rev. Lett. 107 216601
- [94] McIver J W, Schulte B, Stein F U, Matsuyama T, Jotzu G, Meier G, Cavalleri A 2020 Nat. Phys. 16 38
- [95] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* 81 109
- [96] Inoue J, Tanaka A 2010 Phys. Rev. Lett. 105 017401

- [97] Hübener H, Sentef M A, De Giovannini U, Kemper A F, Rubio A 2017 Nat. Commun. 8 13940
- [98] Hermann W 1929 Z. Für Phys. 56 330
- [99] Lv B Q, Weng H M, Fu B B, Wang X P, Miao H, Ma J, Richard P, Huang X C, Zhao L X, Chen G F, Fang Z, Dai X, Qian T, Ding H 2015 *Phys. Rev. X* 5 031013
- [100] Xu S Y, Belopolski I, Alidoust N, Neupane M, Bian G, Zhang C, Sankar R, Chang G, Yuan Z, Lee C C, Huang S-M, Zheng H, Ma J, Sanchez D S, Wang B, Bansil A, Chou F, Shibayev P P, Lin H, Jia S, Hasan M Z 2015 Science 349 613
- [101] Lu L, Wang Z, Ye D, Ran L, Fu L, Joannopoulos J D, Soljačić M 2015 Science 349 622
- [102] Lu L, Fang C, Fu L, Johnson S G, Joannopoulos J D, Soljačić M 2016 Nat. Phys. 12 337
- [103] Yu Z M, Yao Y, Yang S A 2016 Phys. Rev. Lett. 117 077202
- [104] Zyuzin A A, Tiwari R P 2016 JETP Lett. 103 717
- [105] Cook A M, Fregoso B M, Juan F de, Coh S, Moore J E 2017 Nature Communications 8 1
- Bucciantini L, Roy S, Kitamura S, Oka T 2017 *Phys. Rev. B* 96 041126
- [107] Sie E J, McIver J W, Lee Y H, Fu L, Kong J, Gedik N 2015 Nat. Mater. 14 290
- [108] Vogt P, De Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis
   E, Asensio M C, Resta A, Ealet B, Le Lay G 2012 *Phys. Rev. Lett.* 108 155501
- [109] Liu C C, Feng W, Yao Y 2011 Phys. Rev. Lett. 107 076802
- [110] Drummond N D, Zólyomi V, Fal'ko V I 2012 Phys. Rev. B 85 075423
- [111] Ni Z, Liu Q, Tang K, Zheng J, Zhou J, Qin R, Gao Z, Yu D, Lu J 2012 Nano Lett. 12 113
- [112] Ezawa M 2012 Phys. Rev. Lett. 109 055502
- [113] Tran K, Moody G, Wu F, Lu X, Choi J, Kim K, Rai A, Sanchez D A, Quan J, Singh A, Embley J, Zepeda A, Campbell M, Autry T, Taniguchi T, Watanabe K, Lu N, Banerjee S K, Silverman K L, Kim S, Tutuc E, Yang L, MacDonald A H, Li X 2019 Nature 567 71
- [114] Wu F, Lovorn T, MacDonald A H 2017 Phys. Rev. Lett. 118 147401
- [115] Manzeli S, Dumcenco D, Migliato Marega G, Kis A 2019 Nat. Commun. 10 4831
- [116] Xiao D, Liu G B, Feng W, Xu X, Yao W 2012 Phys. Rev. Lett. 108 196802
- [117] Cao T, Wang G, Han W, Ye H, Zhu C, Shi J, Niu Q, Tan P, Wang E, Liu B, Feng J 2012 Nat. Commun. 3 887
- [118] Jiang C, Liu F, Cuadra J, Huang Z, Li K, Rasmita A, Srivastava A, Liu Z, Gao W-B 2017 Nat. Commun. 8 802
- [119] Unold T, Mueller K, Lienau C, Elsaesser T, Wieck A D 2004 Phys. Rev. Lett. 92 157401
- [120] Köster N S, Kolata K, Woscholski R, Lange C, Isella G, Chrastina D, von Känel H, Chatterjee S 2011 Appl. Phys. Lett. 98 161103
- [121] Mysyrowicz A, Hulin D, Antonetti A, Migus A, Masselink W T, Morkoç H 1986 Phys. Rev. Lett. 56 2748
- [122] Sie E J, McIver J W, Lee Y H, Fu L, Kong J, Gedik N 2016 SPIE Defense + Security, Ultrafast Bandgap Photonics, Baltimore, United States, May 13, 2016 p983518
- [123] Jaynes E T, Cummings F W 1963 Proc. IEEE 51 89
- [124] Cunningham P D, Hanbicki A T, Reinecke T L, McCreary

K M, Jonker B T 2019 Nat. Commun. 10 5539

- [125]  $\,$  Yan Z, Wang Z 2017 Phys. Rev. B 96 041206  $\,$
- [126] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 Nat. Commun. 5 4475
- [127] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 Nat. Nanotechnol. 9 372
- [128] Miao J, Zhang L, Wang C 2019 2D Mater. 6 032003
- [129] Kim J, Baik S S, Jung S W, Sohn Y, Ryu S H, Choi H J, Yang B J, Kim K S 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 226801
- [130] Zhao J, Yu R, Weng H, Fang Z 2016 Phys. Rev. B 94 195104
- [131] De Giovannini U, Hübener H, Rubio A 2016 Nano Lett. 16 7993
- [132] Huang H, Jin K H, Liu F 2018 Phys. Rev. B 98 121110
- [133] Ezawa M 2017 Phys. Rev. B 96 041205
- [134] Vaswani C, Wang L L, Mudiyanselage D H, Li Q, Lozano P

M, Gu G D, Cheng D, Song B, Luo L, Kim R H J, Huang C, Liu Z, Mootz M, Perakis I E, Yao Y, Ho K M, Wang J 2020 *Phys. Rev. X* **10** 021013

- $[135] \quad \mathrm{Weng}\;\mathrm{H},\,\mathrm{Dai}\;\mathrm{X},\,\mathrm{Fang}\;\mathrm{Z}$ 2014 Phys. Rev. X4011002
- [136] Zhang Y, Wang C, Yu L, Liu G, Liang A, Huang J, Nie S, Sun X, Zhang Y, Shen B, Liu J, Weng H, Zhao L, Chen G, Jia X, Hu C, Ding Y, Zhao W, Gao Q, Li C, He S, Zhao L, Zhang F, Zhang S, Yang F, Wang Z, Peng Q, Dai X, Fang Z, Xu Z, Chen C, Zhou X J 2017 Nat. Commun. 8 15512
- [137]~ Apffel B, Novkoski F, Eddi A, Fort E 2020 $\it Nature~585~48$
- [138] Kogar A, Zong A, Dolgirev P E, Shen X, Straquadine J, Bie Y Q, Wang X, Rohwer T, Tung I C, Yang Y, Li R, Yang J, Weathersby S, Park S, Kozina M E, Sie E J, Wen H, Jarillo-Herrero P, Fisher I R, Wang X, Gedik N 2019 *Nat. Phys.* 16 159
- [139] Nag T, Slager R J, Higuchi T, Oka T 2019 Phys. Rev. B 100 134301

SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Nonequilibrium states in quantum materials under time-period driving<sup>\*</sup>

Wang  $En^{1(3)}$  Dong Wen-Han<sup>1(3)</sup> Zhou Hui<sup>1(3)</sup> Liu Meng<sup>2)</sup>

Ji Hong-Yan<sup>2)</sup> Meng Sheng<sup>1)3)</sup> Sun Jia-Tao<sup>2)†</sup>

 (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

 (MIIT Key Laboratory for Low-Dimensional Quantum Structure and Devices, School of Information and Electronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

3) (School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 30 October 2020; revised manuscript received 20 March 2021)

#### Abstract

The topology of quantum materials is the frontier research in condensed matter physics. In contrast with the conventional classification of materials by using the local symmetry breaking criterion, the states of quantum systems are classified according to the topology of wave functions. The potential applications of topological states may lead the traditional microelectronics to break through and accelerate the significant improvement in topological electronics. Most of the recent studies focus on the topological states of quantum systems under equilibrium conditions without external perturbations. The topological states of quantum systems far from the equilibrium under time-periodic driving have attracted wide attention. Here we first introduce the framework of Floquet engineering under the frame of the Floquet theorem. The nonequilibrium topological states of massless and massive Dirac fermions are discussed including the mechanism of phase transition. Light field driven electronic transition term in the quantum material gains extra time-dependent phase. Thereby the manipulation of effective transition term of the electron is realized to regulate the non-equilibrium topological states of quantum systems from the photoinduced coherent phonon affects the nonequilibrium topological states of quantum systems from the perspective of atom manufacturing. Furthermore, research outlook on the nonequilibrium topological states is given. This review provides some clues to the design of physical properties and transport behaviors of quantum materials out of equilibrium.

Keywords: quantum materials, time-periodic driving, first-principles calculations, Floquet statesPACS: 81.05.Zx, 42.50.Hz, 63.20.kd, 71.15.-m,DOI: 10.7498/aps.70.20201808

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2020YFA0308800, 2016YFA0301204), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974045), the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000), and the Research Fund Program for Young Scholars of Beijing Institute of Technology, China (Grant No. 3050012222009).

 $<sup>\</sup>dagger$  Corresponding author. E-mail: jtsun@bit.edu.cn





Institute of Physics, CAS

Wang Lei

二维原子晶体的转移堆叠方法及其高质量电子器件的研究进展 王浩林 宗其军 黄焱 陈以威 朱雨剑 魏凌楠 王雷 Recent progress of transfer methods of two-dimensional atomic crystals and high-quality electronic devices Wang Hao-Lin Zong Qi-Jun Huang Yan Chen Yi-Wei Zhu Yu-Jian Wei Ling-Nan 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 138202 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210929

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20210929

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

# 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究

Low voltage scanning transmission electron microscopy for two-dimensional materials 物理学报. 2017, 66(21): 217303 https://doi.org/10.7498/aps.66.217303

## Ⅳ-Ⅵ族化合物半导体异质结二维电子气研究进展

Recent progress on IV-VI compound semiconductor heterojunction two-dimensional electron gas 物理学报. 2019, 68(16): 166801 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191074

#### 二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures 物理学报. 2020, 69(1): 017301 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486

## 超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展

Research progress of monolayer two-dimensional atomic crystal materials grown by molecular beam epitaxy in ultra-high vacuum conditions

物理学报. 2020, 69(11): 118101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174

## 二维过渡金属硫属化合物相变方法的研究进展

Research progress of two-dimensional transition metal dichalcogenide phase transition methods 物理学报. 2020, 69(24): 246101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200965

# 二维本征铁电体及其多铁耦合的研究进展

Recent research progress of two-dimensional intrinsic ferroelectrics and their multiferroic coupling 物理学报. 2020, 69(21): 217710 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201433

专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

# 二维原子晶体的转移堆叠方法及其高质量 电子器件的研究进展<sup>\*</sup>

王浩林1)2) 宗其军1) 黄焱1) 陈以威1) 朱雨剑1) 魏凌楠1) 王雷1)†

1) (南京大学物理学院,固体微结构物理国家重点实验室,人工微结构科学与技术协同创新中心,南京 210093)

2) (西安电子科技大学先进材料与纳米科技学院, 西安 710126)

(2021年5月17日收到; 2021年6月15日收到修改稿)

可剥离至原子层厚度的层状材料被称为二维原子晶体,是凝聚态物理研究的前沿材料体系之一.与体材 料相比,二维原子晶体的原子完全暴露,对外界环境极为敏感,因此剥离、转移、旋转、堆叠、封装和器件加 工技术对于其电子器件质量和电学输运性质研究尤为关键.本文介绍了二维原子晶体转移工艺的重要发展, 尤其是对其二维电子气的输运性质有突破性提升的进展.针对基于二维原子晶体的电子器件,从二维电子气 的无序、接触电阻、载流子迁移率、可观测的量子霍尔态等角度衡量器件质量,并详细介绍了与之相对应的 转移技术、器件结构与加工工艺.

关键词:二维原子晶体,转移方法,二维异质结,电输运 PACS: 82.45.Mp, 79.60.Jv, 85.30.-z, 72.80.Vp

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210929

# 1 引 言

自 2004 年 Novoselov 等<sup>[1]</sup> 首次报道石墨烯的 二维半金属特性以来,二维原子晶体因具有独特的 结构和优异性质<sup>[2-6]</sup>,已成为凝聚态物理学、材料 科学及微电子学等领域的研究热点<sup>[7-13]</sup>.作为一种 新型的二维电子气系统,石墨烯能够呈现出多种奇 特的物理现象<sup>[2,3]</sup>,例如非零贝里相位<sup>[14-16]</sup>、室温 量子霍尔效应<sup>[17]</sup> 及克莱茵隧穿<sup>[18]</sup>等.除石墨烯外, 还可将多种层状结构的晶体剥离至原子层厚度<sup>[19]</sup>, 即由单层或几层原子组成的最基本单元.这类材料 的特点在于,层内以强的共价键结合,层间则以较 弱的范德瓦耳斯相互作用力结合.即便仅有原子层 厚度,二维原子晶体仍表现出独特的物理性质.例 如,石墨烯是一种狄拉克半金属<sup>[1]</sup>,h-BN 是一种优 异的绝缘体 <sup>[20,21]</sup>, MoS<sub>2</sub> 和黑磷 (black phosphor, BP) 是半导体 <sup>[22–25]</sup>, 而 NbSe<sub>2</sub> 和单层 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca Cu<sub>2</sub>O<sub>8+d</sub> (BSCCO) 是超导体 <sup>[26–29]</sup>. 此外, CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (CIPS) <sup>[30]</sup> 和 WTe<sub>2</sub> <sup>[31]</sup> 具有面外铁电极化特性, 而 CrI<sub>3</sub> <sup>[32]</sup>, Cr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> <sup>[33]</sup> 和 Fe<sub>3</sub>GeTe<sub>2</sub> <sup>[34]</sup> 则是铁磁体. 据统计, 在实验上可以解理到单层的材料有 1000 多种 <sup>[35]</sup>, 多种新型的二维原子晶体陆续被报道.

二维原子晶体作为个体,其本身具有的优异特 性已备受关注.在一种可以将二维原子晶体"拾取" 并精确地在预定位置"释放"的"pick-up"转移技术 被发明后<sup>[36]</sup>,该领域涌现的一个新的研究方向是 以单个二维原子晶体为基本单元,通过垂直方向上 的堆叠构建多层结构<sup>[37]</sup>.这种叠层结构的层间仍 以范德瓦耳斯力结合,因此被称为"范德瓦耳斯异 质结"或"二维垂直异质结"<sup>[38,39]</sup>.与外延生长的层 状半导体异质结不同,二维异质结的界面不存在共

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12074173, 61804117)、陕西省自然科学基础研究计划 (批准号: 2018JQ5162) 和南京大学技术创新 基金资助的课题.

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: Leiwang@nju.edu.cn

价键,因此制备过程不受界面晶格匹配条件的限制;异质结界面可以达到近乎原子级的平坦,不受界面原子相互扩散和偏析的影响;二维原子晶体的选择范围广泛,可制备多种物理性质不同的叠层结构<sup>[40-43]</sup>.

关于二维原子晶体的结构、特性、制备及应用 等已有较多论述[9-13,44-47],本文主要聚焦二维原子 晶体转移堆叠、高质量电子器件制备及其电学输运 研究方面的进展. 究其历史, 转移堆叠技术起源于 该领域研究初期中面临的一个重要问题:二维原子 晶体的表面完全暴露,因此很容易受到衬底的影 响,致使其电学输运测量结果严重偏离本征态<sup>[48]</sup>. 通过第一代(聚合物基)转移技术将石墨烯转移到 h-BN 上可以有效提高其载流子迁移率, 就此拉开 了转移技术发展的序幕<sup>[49]</sup>; pick-up 转移技术的发 明淘汰了第一代转移技术[36,37],实现了无污染的洁 净界面、多层结构的任意堆叠及层间转角的控制, 使得叠层异质结的研究得以迅速发展. 随着转移工 艺和器件结构的不断优化,器件质量不断提高,包 括分数量子霍尔效应、霍夫施塔特蝴蝶能谱在内的 多种电子关联态陆续被报道[50,51]. 尤其近两年来, 在石墨烯莫尔超晶格中发现了平带结构以及超导、 莫特绝缘体及轨道磁性等奇特电子关联态, 掀起了 二维异质结研究的又一股热潮[52,53].

转移堆叠技术是目前二维原子晶体电学输运 特性研究的实验基础,作为转移堆叠之前的必要的 准备步骤,本文首先介绍二维原子晶体的机械剥离 及快速表征的主要手段;在此基础上,介绍几代主 要的转移堆叠方法的发展和进步,及其对二维电子 器件质量的影响.针对电学输运研究中利用高质量 电子器件,本文将介绍无序性、电学接触以及几种 重要器件结构的最新进展,特别是适合于二维原子 晶体叠层异质结的器件结构及电学调控手段.

2 二维原子晶体的堆叠方法

# 2.1 机械剥离和快速识别

制备叠层结构的第一步是获得单层或少层的 二维原子晶体.整体而言,晶圆级二维原子晶体生 长仍面临较大的挑战<sup>[12,44]</sup>.目前高质量器件仍主要 采用机械剥离的单层或少层晶体,因此本文简要介 绍机械剥离方面的进展.机械剥离技术本质上是一 个晶体解理过程<sup>[54]</sup>.相较于层内的强共价键,层状

晶体的层间范德瓦耳斯力较弱. 如果施加一个垂直 于层基面的拉伸应力,则可以使晶体从层间解理. 机械剥离的操作过程并不复杂,以石墨烯为例,如 图 1(a) 所示<sup>[55]</sup>: (1) 首先将片状石墨放置在透明胶 带上; (2), (3) 然后将胶带反复对折数次以减薄石 墨晶体; (4) 再将粘有薄层石墨的胶带覆盖在目标 衬底上并撕下胶带; (5) 利用光学显微镜在衬底上 寻找单层及少层石墨烯, 需要特别指出, 所谓的单 层及少层石墨烯是通过衬底与石墨烯之间的结合 力,从胶带上的薄石墨中解理出来的,并不是把胶 带上通过反复折叠产生的石墨烯直接粘贴到衬底 上. 机械剥离自首次报道以来就被普遍采用, 对于 几乎所有二维原子晶体都适用; 剥离过程不需要复 杂精密的设备,非常易于实施.除机械剥离外,还 可以利用超声辅助液相剥离以及电化学插层等方 式获得单层及少层的二维原子晶体 [56].相比而言, 机械剥离是一个物理过程,不会引入多余杂质,可 以获得表面极为清洁的样品[1,54].因此,机械剥离 法非常适合于研究二维原子晶体的本征物理特性.

机械剥离的二维原子晶体如果长时间在空气 中暴露,表面会吸附尘埃颗粒、水蒸汽以及气体分 子等,导致微观结构和物理性质显著变化[48,57].因 此,转移堆叠的第二步是快速识别样品的层数及形 貌,然后根据器件制备的需求选择合适的晶体,进 一步更精确地表征. 层数是二维原子晶体的最关键 参数之一,其测量方法有多种,但实际叠层转移过 程要求能够快速地初步判断层数.由于光的吸收以 及界面干涉和衍射过程, 衬底上的二维原子晶体由 于厚度不同会产生显著的光学对比度差异,所以光 学显微镜是最简单和常用的手段.除了二维原子晶 体本身的层数, 衬底厚度对光学对比度也有很大影 响. 如单层石墨烯在不同厚度 SiO<sub>2</sub>上的光学对比 度会也明显不同 (图 1(b))<sup>[58]</sup>, h-BN 和 MoS<sub>2</sub>也存 在类似规律(图1(c)和图1(d))<sup>[49,59,60]</sup>.这一点在使 用聚合物对二维原子晶体进行转移堆叠时需加以 考虑,通常需要调整聚合物的厚度以获得最佳的 光学对比度. 但利用光学显微镜识别二维原子晶体 的层数不可避免会产生偏差,精确测量层数和形貌 还需要借助光谱表征 [61,62] 或者原子力显微镜等 手段[1,19].

机械剥离法制备的二维原子晶体一般仅有几 微米到几百微米,因此增大样品的尺寸(或面 积)是机械剥离法的主要研究内容之一<sup>[54]</sup>.剥离过 程涉及三部分:块材(各种层状晶体)、粘接材料



图 1 二维原子晶体的机械剥离及层数的快速识别 (a) 石墨烯的机械剥离过程示意图, 以及具体步骤的照片((1)—(4)) 和样品的光学照片((5)), 其中可以看到不同层数的样品<sup>[55]</sup>; (b) 石墨烯<sup>[57]</sup>和(c)h-BN<sup>[49,58]</sup>在不同厚度SiO<sub>2</sub>上(即Si/SiO<sub>2</sub>衬底), 不同波长的入射光下的光学对比度变化规律, 以及相应光学照片和原子力显微镜图片; (d) SiO<sub>2</sub>上MoS<sub>2</sub>的光学照片, 也可以看出对比度随着SiO<sub>2</sub>的厚度变化显著<sup>[59]</sup>

Fig. 1. Mechanical exfoliation and rapid identification of layer number for two-dimensional atomic crystal (2DACs): (a) Schematic diagram of the mechanical exfoliation process of graphene, photos of the individual exfoliation steps ((1)-(4)) and optical images of the sample ((5)), in which flakes with different layers can be observed<sup>[55]</sup>. Optical contrast of graphene<sup>[57]</sup> (b) and h-BN<sup>[49,58]</sup> (c) on Si/SiO<sub>2</sub> substrate with different thickness of SiO<sub>2</sub> for the incident light with different wavelengths, and corresponding optical images and atomic force microscope (AFM) images. (d) Optical images of MoS<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub>, exhibiting that optical contrast varies not-ably with the thickness of SiO<sub>2</sub><sup>[50]</sup>.

(如胶带)和衬底 (SiO<sub>2</sub>/Si, 蓝宝石等).研究表明, 增强块材/衬底之间的结合力有助于剥离大尺寸二 维原子晶体.例如, Huang 等<sup>[63]</sup>对 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底的 表面进行等离子体处理,增强了块材和衬底之间的 结合力,显著提高了石墨烯等二维原子晶体的剥离 尺寸.增强块材/粘接材料之间的粘接力也有利于 剥离较大尺寸的二维原子晶体.这里所说的粘接材 料通常是胶带,也可以是其他与层状晶体表面存在 较强结合力的材料 (如金属薄膜或氧化物薄膜). 如 Desai 等<sup>[64]</sup>基于金对硫族元素的强亲和势,报 道了一种金辅助剥离法.将沉积在过渡金属二硫族 化合物 (TMDCs) 晶体表面的一层金薄膜作为粘 接材料 (即"金胶带"),实现了大尺寸单层 TMDCs 的剥离. 最近, Huang 等<sup>[65]</sup> 基于对金属/层状晶体 界面吸附能和层间键能的理论计算对该法进行了 系统优化, 开发出一种普适性的超大面积金辅助剥 离法. 该方法具有很好的普适性, 能够剥离毫米级 二维半导体、铁磁体和超导体等, 如图 2(a) 所示. 然而, 金辅助剥离法尚有不足, 特别是金薄膜需要 腐蚀液才能去除, 所以极易引入杂质 (图 2(b))<sup>[66]</sup>. Deng 等<sup>[67]</sup> 报道了一种 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 辅助剥离法, 即利用 沉积的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜与层状晶体的新鲜解理面之间 的较强结合力, 解理出单层铁磁体 Fe<sub>3</sub>GeTe<sub>2</sub><sup>[34]</sup> 和 拓扑绝缘体 MnBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>. 如图 2(c) 所示, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄 膜在后续工艺中可直接用作衬底, 从而避免液相腐 蚀过程.



图 2 大尺寸二维原子晶体的剥离技术 (a)金辅助的超大面积剥离法的示意图以及利用该法制备的毫米级黑磷和三氯化钌 (RuCl<sub>3</sub>)的光学照片<sup>[63]</sup>; (b)金辅助剥离后的湿法去除金薄膜的过程和大面积样品的照片<sup>[64]</sup>; (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 辅助剥离法及器件制备过 程示意图,以及制备的 Fe<sub>3</sub>GeTe<sub>2</sub>样品的光学照片和原子显微镜图片<sup>[65]</sup>

Fig. 2. Exfoliation technique of large-sized 2DACs: (a) Schematic illustration of the ultra-large area Au-assisted exfoliation and optical images of millimeter-sized black phosphorus and ruthenium trichloride (RuCl<sub>3</sub>) obtained by this method<sup>[63]</sup>; (b) wet chemical removal of gold films after Au-assisted exfoliation and optical images of large-area flakes<sup>[64]</sup>; (c) schematic of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-assisted exfoliation and device fabrication process, optical images and AFM images of Fe<sub>3</sub>GeTe<sub>2</sub> flakes<sup>[65]</sup>.

机械剥离法虽然取得了较大进展,但也面临诸 多问题.转移过程中需要的胶带或者其他粘接材料 不可避免地会引入污染,因此大尺寸二维原子晶体 的超洁净剥离技术仍需进一步研究.又如,h-BN 是目前该领域最为常用的绝缘电介质,但相较于石 墨烯和 TMDCs,大尺寸二维 h-BN 的剥离很困难, 因此亟需探索大尺寸 h-BN 的剥离技术.整体而 言,由于层状材料的元素组成、晶体结构及层间结 合力不同,增大某种二维原子晶体的剥离尺寸需要 针对性的系统研究.

# 2.2 二维原子晶体的转移堆叠技术

## 2.2.1 转移堆叠技术概述

如上文所述,机械剥离是将二维原子晶体从块 材解理到衬底上的过程.与之相比,转移堆叠则是 将二维原子晶体从某一衬底移动到另一种衬底或 另一种二维原子晶体 (下文统称为目标衬底) 表面 的过程,转移介质一般不再是常用的胶带,而是具 备一定粘性的透明聚合物薄膜,如图 3 所示<sup>[55]</sup>.转 移堆叠技术有多种,但基本过程和设备大致相似. 制备叠层结构的转移台一般包括三部分:配备长焦 镜头的光学显微镜、透明载玻片和精密微定位器. 长焦镜头可以提供大的工作距离,保证转移过程中 能够大幅度升降载玻片,已实现在不同平面上的聚 焦.微定位器主要用于承载二维原子晶体,通常配 备两个:一个微定位器固定在可旋转基座上,装配 有真空吸盘和温控系统,用于固定目标衬底和控制 转移过程的温度;另一个微定位器则用于移动载玻 片(承载了另一种二维原子晶体).微定位器不仅可 以在 x, y和 z方向相对调整,还可以倾斜和旋转.

以典型的石墨烯/h-BN 叠层结构为例, 尽管这 两种材料在空气中都比较稳定, 但晶体尺寸一般小 于 100 μm, 且二维结构异常脆弱, 因此将石墨烯转 移到 h-BN 表面需要克服一系列技术难题, 本文以 此为例介绍转移堆叠方法的发展过程.转移堆叠方 法可以从不同角度进行分类<sup>[68-70]</sup>, 由于本文主要 聚焦高质量器件, 因此重点关注不同转移方法获得 的界面 (或表面) 质量.

# 2.2.2 聚合物基转移法

2010年,美国哥伦比亚大学的 Dean 等<sup>[49]</sup>首次采用聚合物 (聚甲基丙烯酸甲酯, PMMA) 作为转移介质制备了石墨烯/h-BN 叠层结构 (也称为



图 3 转移堆叠过程示意图和常用转移台的照片<sup>55</sup>

Fig. 3. Schematic of the transfer and stacking process and photos of commonly used probe station<sup>[55]</sup>.

PMMA 转移法),如图 4(a)和图 4(b)所示.首先 将石墨烯剥离到 PMMA 薄膜/水溶性聚合物薄 膜/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上.通过改变旋涂条件可以调整 PMMA 薄膜的厚度,达到与石墨烯之间的理想光 学对比度.然后将整个衬底浸入去离子水中,待水溶 聚合物溶解后 PMMA 薄膜漂浮在水面上,石墨烯则 附着于薄膜表面.使用载玻片捞起漂浮的 PMMA 薄膜,加热干燥后将载玻片翻转 (承载石墨烯的一 面朝下),用微定位器固定.同时,将 h-BN 剥离到 另一 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上,并在基座上固定.然后使用 显微镜和微定位器,将载玻片上的石墨烯与基座上 的 h-BN 对准.令二者接触后升高基座的温度,保 温一段时间可使 PMMA 薄膜与载玻片分离,从而 将石墨烯转移到 h-BN 上.最后,将制作好的叠层 浸入丙酮或在 H<sub>2</sub>/Ar 中退火,去除表面残留物.

PMMA 转移法在转移堆叠及高质量器件的发展过程中具有重要意义. 扫描隧道显微镜 (STM) 的早期研究表明, 石墨烯在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上通常是 高度无序的<sup>[71]</sup>, 实际的电学特性相对于其本征态 也会发生显著变化<sup>[48,51]</sup>. h-BN 是一种与石墨烯 结构类似的宽带隙绝缘体 (约 6 eV), 能够为石 墨烯提供原子级平坦的衬底. 在 h-BN 衬底上, 石 墨烯的表面粗糙度和电荷密度不均匀性都显著 降低 (图 4(c)). 基于 PMMA 转移法制备的石墨 烯/h-BN 叠层结构, 石墨烯载流子迁移率可以到 60000 cm<sup>2</sup>/(V·s), 比以 SiO<sub>2</sub> 为衬底的器件提高了 一个数量级 (图 4(d))<sup>[49]</sup>, 但远未达到石墨烯迁移 率的理论预测值.

#### 2.2.3 叠层结构的界面污染

聚合物基转移法虽然实现了转移堆叠过程,但仍存在诸多严重的问题.漂浮在液体中的二维原子晶体/PMMA薄膜需要用载玻片捞起,该操作极易引起二维原子晶体产生皱纹或吸附液体分子.类似的水基转移法都存在类似的问题<sup>[72]</sup>.针对该问题,Taychatanapat等<sup>[73]</sup>利用聚乙烯醇 (PVA)代替了水溶性聚合物,即利用胶带将 PMMA/PVA 复合薄膜从 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上机械剥离下来,然后制备叠层结构,避免了从溶液中捞起的过程.此外,利用聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 或聚丙烯酸酯碳酸酯 (PPC) 取代 PVA 也有助于提高叠层转移的效率<sup>[74,75]</sup>. Zomer 等<sup>[76]</sup>则利用 Elvacite(丙烯酸树脂)取代 PMMA,即将 Elvacite 作为"牺牲层",一旦其接触加热的衬底就会熔化,从而将二维原子晶体从胶带释放到目标衬底.

然而,无论采用任何聚合物,二维原子晶体都 不可避免地要与之直接接触,最终在接触处产生残 留聚合物.特别是在制备多叠层结构时,连续接触 聚合物导致聚合物残留会更为严重,如图 5(a)所 示<sup>[37]</sup>.由于转移堆叠通常在大气中进行,堆叠过程



图 4 (a)PMMA 转移过程的具体步骤示意图以及 (b) 对应的光学照片<sup>[49]</sup>; (c) 石墨烯在 SiO<sub>2</sub> 和 h-BN 衬底表面的形貌图和电荷 密度图<sup>[71]</sup>; (d) 石墨烯分别在 SiO<sub>2</sub> 和 h-BN 衬底上的转移特性曲线<sup>[49]</sup>

Fig. 4. (a) Schematic of individual steps of the PMMA transfer process and (b) the corresponding optical images of the flakes taken for each step<sup>[49]</sup>; (c) topography and charge density maps of graphene on SiO<sub>2</sub> and h-BN<sup>[71]</sup>; (d) transfer curves of graphene on SiO<sub>2</sub> and h-BN substrates<sup>[49]</sup>.

中界面处通常会形成气泡和褶皱.这些杂质、气泡 和褶皱都会导致额外的无序,减小叠层的可用面 积.器件加工的过程中需要人为地避开杂质和气 泡(如图 5(b)所示)<sup>[77]</sup>,从而增加了器件工艺和结 构的复杂程度.高质量电子器件要求叠层结构的所 有界面必须洁净<sup>[48,51]</sup>,因此以PMMA 转移法为代 表的聚合物基转移方法目前已经较少应用于高质 量电学器件的制备,只在局域电学测量如 STM 研 究中偶有采用<sup>[78]</sup>.

# 2.2.4 pick-up 转移法

Wang 等<sup>[36]</sup> 基于二维原子晶体之间的范德瓦 耳斯力开发了一种 pick-up 转移法 (或称为范德瓦 耳斯拾取转移法),其主要特点是整个转移过程中 二维原子晶体不接触任何聚合物,从而彻底消除了 叠层界面的聚合物残留和气泡聚集,基本过程如 图 6(a)所示.以h-BN/石墨烯/h-BN 叠层为例,首 先在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上旋涂适当厚度的 PPC 薄膜, 然后将 h-BN 剥离到 PPC 层上 (选择较厚的 h-BN 有利于减少叠层中的褶皱).使用透明胶带将 PPC 薄膜从 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上剥离下来,并粘贴到固定于 载玻片表面的 PDMS 上,然后将载玻片翻转并安 装到微定位器上.载玻片上的 h-BN 与 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底 上的石墨烯对准,然后加热到 PPC 的玻璃化转变 温度 (约 40 ℃) 以上使其体积发生膨胀.由于范德瓦



图 5 (a) 聚合物基转移法导致的界面杂质及气泡的 AFM 图<sup>[37]</sup>; (b) 利用含有气泡的叠层制备的器件光学照片, 其中将顶栅电极 设计为复杂形状是为避开气泡<sup>[77]</sup>

Fig. 5. (a) AFM images of interfacial impurities and bubbles resulting from polymer-based transfer process<sup>[37]</sup>; (b) optical images of the devices fabricated with stacks containing bubbles, in which the complex top gate shape was designed to avoid the bubbles<sup>[77]</sup>.



图 6 (a) pick-up 转移法的过程示意图; 所制备的叠层结构的 (b) 光学照片、(c) AFM 图像和 (d) 截面 TEM 图像; (e) 器件的转移 特性曲线. 插图分别为器件的光学照片和低温电学输运测量结果<sup>[36]</sup>

Fig. 6. (a) Schematic of the pick-up transfer process; (b) optical images, (c) AFM images and (d) cross-sectional TEM images of the obtained h-BN/graphene/h-BN stacks; (e) transfer curves of the device. The left and right insets are optical images of the device and low-temperature electrical transport measurements, respectively<sup>[36]</sup>.

耳斯相互作用较强,相比于 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底,石墨烯更 倾向于粘附在 h-BN 上.冷却过程中, PPC 转变 为玻璃态,体积发生收缩,从衬底上拾取石墨烯.重 复相同过程,可以继续拾取底部的 h-BN.根据具 体的叠层结构,可以连续拾取所需的二维原子晶 体.整个叠层完成后,将其加热到较高温度便可从 PDMS 中释放 PPC 膜,从而将叠层释放到最终衬 底上.

pick-up 转移法最显著的优势在于叠层内部的 所有界面都未与任何聚合物接触,从而可以获得极 为洁净的界面<sup>[48,51]</sup>.不仅如此,由此构建的 h-BN 封装叠层结构可以在器件制备过程避免石墨烯 受外界影响,对于高质量器件而言意义重大.从 图 6(b)—图 6(d) 可以看出,叠层界面处没有任何污 染.石墨烯的室温载流子迁移率可达 10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/(V·s) 量级的理论值,如图 6(e) 所示.值得注意的是,拾 取过程中石墨烯会沿着上层 h-BN 的边缘被撕裂, 因此 pick-up 转移法制备的叠层结构的最终尺寸 严格受限于 h-BN 的尺寸,这也为一种独特的叠层 转移技术创造了机遇,即 2.3 小节中将要讨论的 "撕裂+堆叠"法.

# 2.3 莫尔超晶格的制备

基于 pick-up 转移法带来的巨大进步, 研究者 们在叠层结构的界面质量和结构可控性等方面取 得了一系列进展, 最为典型的例子是莫尔超晶格的 构建. 叠层结构界面处存在一个独特的自由度, 即 层间转角 θ. 该自由度在传统的二维量子阱中是不 存在的, 能够导致出现一系列奇异的物理现象. 在 石墨烯/h-BN 叠层中, 两者晶格对齐 (θ 接近 0°) 时由于晶格间的微小失配 (约 1.6%) 会形成周期性 的莫尔超晶格, 如图 7(a) 所示<sup>[70]</sup>. 类似地, 两个单 层石墨烯之间的旋转也能产生莫尔超晶格. 莫尔超 晶格能够引入莫尔周期势, 从而强烈地改变二维原 子晶体的本征能带结构<sup>[50-53]</sup>. 有关莫尔超晶格器 件的进展会在 3.4 小节中详细讨论, 这里主要以石 墨烯/h-BN 和转角双层石墨烯为例, 介绍莫尔超晶 格的制备技术.



图 7 (a) 石墨烯/h-BN 莫尔超晶格的波长 (黑色) 和超晶格旋转角 (红色) 与层间转角的关系曲线, 插图为波长 11.5 nm 的莫尔 超晶格的 STM 图像<sup>[79]</sup>; (b) 单层石墨烯晶体边缘对应特定的晶向, 插图为石墨烯晶格模型中标示出的对应晶向<sup>[7]</sup>; (c) 退火前后, h-BN/石墨烯/h-BN 叠层的光学照片<sup>[81]</sup>

Fig. 7. (a) Plot of the wavelength of the graphene/h-BN moiré superlattice (black) and the rotation angle of the superlattice (red) as function of the rotation angle between layers<sup>[79]</sup>. The inset represents STM image of the moiré superlattice with a wavelength of 11.5 nm. (b) edges of the monolayer graphene crystal correspond to specific crystal orientation<sup>[7]</sup>. The inset shows the corresponding crystal orientation denoted with dashed line in the lattice model. (c) optical images of h-BN/graphene/h-BN stacks before (upper penal) and after (lower penal) annealing<sup>[81]</sup>.

实现石墨烯/h-BN 叠层的晶格对准有几种基本方法.在机械剥离过程中,二维原子晶体通常按照特定的晶面解理,因此晶体的笔直边缘通常指示特定的晶向,如图 7(b)所示<sup>[7]</sup>.因此,实现两种晶格对准的最简单方式是选择石墨烯和 h-BN 的特定直边,并在堆叠过程中转动转移台,控制选定直边之间的夹角大小.

例如, Ponomarenko 等<sup>[80]</sup> 通过对准石墨烯和 h-BN 的直边实现了对叠层转角的控制, 对准精度 约为 1°. 除了在堆叠转移过程中人为控制转角, Wang 等<sup>[81]</sup> 研究发现, h-BN/石墨烯/h-BN 叠层 在退火过程中, 石墨烯的一个边缘与 h-BN 的一个 边缘会自发地形成大致对齐的结构 (图 7(c)). 这种 晶格相对运动可能是热诱导的体系能量过渡到最 低态, 因此可以通过退火使石墨烯自发旋转到与 h-BN 晶格对准的位置.

石墨烯莫尔超晶格的出现实际早于石墨烯/h-BN 莫尔超晶格. 在剥离石墨烯的早期实验中,利用 STM 在 HOPG 表面就曾发现随机形成的莫尔超晶格,在转角很小时发现了体系中存在范霍夫奇点. 如 2.2.4 小节所述,在利用 pick-up 技术制备石 墨烯/h-BN 叠层结构的过程中,石墨烯通常会沿

h-BN 的边缘被撕裂. Kim 等 [82] 基于这一实验现 象,在拾取过程中选择性地撕裂同一片石墨烯制备 了转角双层石墨烯莫尔超晶格,这种方法也被称为 "tear and stack"法 ("撕裂+堆叠"法). 如图 8(b) 所示,首先利用 h-BN 拾取石墨烯的一半,然后将 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底 (即样品台基座) 旋转一定角度后, 再 拾取剩余的另一半石墨烯,最后拾取底层 h-BN. 由于这两片单层石墨烯来自同一片石墨烯, 二者晶 体取向完全相同,因此样品台的旋转角就是双层石 墨烯的层间转角, 如图 8(c) 所示<sup>[83]</sup>. 对于 TMDCs 还可以使用二次谐波等光学手段推测晶向,以此 为参考辅助转角控制.对于较厚的二维原子晶体, 可利用 AFM 针尖或等离子蚀刻等方法将其切割 (图 8(d)). 利用 STM 证实,"撕裂+堆叠"法制备的 叠层中的确形成了莫尔超晶格 (图 8(e))<sup>[82]</sup>. 与对准 笔直边缘法相比,"撕裂+堆叠"法能够更精确地控 制层间转角;但在撕裂过程中会对二维原子晶体施 加剪切应力,小幅度改变其面内取向,导致转角稍 微偏离预期值. 由于魔角双层石墨烯中的电子关联 态对转角极为敏感,因此亟需开发转角精确可控的 转移方法.



图 8 (a)"撕裂+堆叠"法制备石墨烯莫尔超晶格的过程示意图以及相应的光学照片<sup>[82]</sup>; (b)转移台的旋转过程示意图<sup>[83]</sup>; (c)"切割+堆叠"法制备石墨烯莫尔超晶格叠层的光学照片; (d) 制备的莫尔超晶格的 STM 图像<sup>[82]</sup>

Fig. 8. (a) Schematic diagram of the preparation process of graphene moiré superlattice by "tearing + stack" method and the corresponding optical images<sup>[82]</sup>; (b) schematic of the rotating the stage (supporting the underlying graphene) during "tearing + stack" process<sup>[83]</sup>; (c) optical images of the graphene moiré superlattice prepared by "tearing + stack" method; (d) STM image of the obtained graphene/h-BN moiré superlattice<sup>[82]</sup>.
3 二维原子晶体的高质量电子器件 制造

相较于分子束外延技术 (MBE) 制备 III-V 族 化合物半导体异质结所需的严苛条件,采用 pickup 转移法制备的二维异质结不仅能实现多种材料 组合,更能简易地调控载流子浓度及电子相互作 用,从而为研究量子霍尔效应、高温超导及关联绝 缘体等凝聚态物理现象提供独特的平台.叠层转移 完成后,需要将叠层加工成特定结构的器件才能进 行电学输运测量.因此,器件质量是除晶体质量之 外的另一关键因素.现代半导体器件工艺大致可分 为薄膜沉积、光刻、刻蚀、掺杂以及金属化等几个 基本步骤. 然而, 由于二维原子晶体对外界环境极 为敏感,上述器件微加工技术大多无法直接应用, 需要专门优化后方可实施.目前,二维原子晶体高 质量电子器件所面临主要问题包括:1)由于对本 征及外部无序极为敏感, 在叠层转移和器件加工过 程中保持二维原子晶体的本征性质是首要任务; 2) 因其原子级厚度及表面缺少悬挂键, 实现二维 半导体的欧姆接触也是主要问题之一; 3) 如何设 计器件结构,以便在输运测量中最大程度地发挥叠 层在材料组合和电子基态调控方面的优势. 在讨论 上述问题的基础上,本文还将专门讨论莫尔超晶格 器件研究的最新进展.

### 3.1 器件中的无序

### 3.1.1 无序对于电学输运的影响

所谓的"无序"主要包括晶体缺陷产生的本征 无序和周围环境导致的外部无序<sup>[48,57]</sup>.本征无序主 要包括原子缺陷,例如空位、反位、替代、边缘和晶 界等,是在天然形成或人工合成晶体的过程中产生 的,通常需要通过生长工艺的优化才能改善.外部 无序的主要来源包括应变、吸附物、衬底表面粗糙 度、衬底中的带电杂质以及环境导致的氧化等.二 维原子晶体按照定义来讲几乎完全是表面,因此非 常容易受到多种外部无序的影响.最典型的,衬底 诱导的无序性可以导致静电势变化、电荷载流子散 射、能带结构局部改变以及激子复合中心等,显著 影响二维原子晶体的电学性质<sup>[71,84-86]</sup>.

对于石墨烯而言,目前通过机械剥离法已经能 够获得质量很高的二维单晶,因此外部无序是影响 其输运特性的主要因素.下面以石墨烯为例,讨论 外部无序对电学输运特性的影响,以及如何通过转 移堆叠和器件工艺降低器件中的无序.由于量子 霍尔效应与样品中的无序密切相关,本文以可观测 到的量子霍尔态为评价无序的标准 (图 9). 尽管剥 离的石墨烯其本征缺陷密度已经很低,但受限于 SiO<sub>2</sub>衬底的无序, 低温下石墨烯的载流子迁移率 仅为 10<sup>3</sup>—10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>/(V·s). 早期利用直接剥离到 SiO<sub>2</sub>/Si上的石墨烯仅能观察到四重简并的整数量 子霍尔效应.理论和实验研究都证实,衬底表面电 荷的不均匀分布和表面吸附物引起的电势无序是 低温下主要的载流子散射机制[87,88]. 通过刻蚀沟道 下方的 SiO<sub>2</sub> 所构建的悬浮器件可以大幅降低石墨 烯中的电荷不均匀性,液氦温度下载流子迁移率提 高至 200000 cm<sup>2</sup>/(V·s)<sup>[89-91]</sup>, 从而可观测到分数量 子霍尔效应 [92,93]. 但悬浮结构本身要承受栅极的静 电力吸引,结构比较脆弱,无法大范围调控沟道载 流子浓度.

### 3.1.2 h-BN 封装叠层结构

与 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底相比, 利用 PMMA 转移法将 石墨烯转移到 h-BN 衬底上能够显著提升器件 质量, 由此可以观察到四重简并朗道能级的解 除<sup>[49]</sup> 以及分数量子霍尔效应和量子霍尔铁磁性 等<sup>[94,95]</sup>. PMMA 转移法制备的器件仍然受到转移 堆叠和电极图案化过程中残留聚合物的影响, 所以 这类器件在液氦温度下载流子迁移率可达到 60000—100000 cm<sup>2</sup>/(V·s), 仍低于悬空的石墨烯 器件.

Wang 等<sup>[36]</sup>利用 pick-up 拾取技术制备 h-BN "封装"的石墨烯器件,即构建封装叠层结构,能够 将石墨烯与外界环境有效隔绝.在半导体产业中, "封装 (Packaging)"通常指将测试过的晶圆进行加 工得到独立芯片的过程.而对于二维原子晶体, "封装 (Encapsulation)"指的是利用 h-BN 将二 维原子晶体双面"包覆"起来的过程.封装石墨烯 叠层器件显示出弹道输运特性,其室温电子平均 自由路径达到微米量级,室温迁移率达到理论 值 100000 cm<sup>2</sup>/(V·s);低温电子平均自由程大于 20 µm,迁移率大于 1000000 cm<sup>2</sup>/(V·s),这为高质 量二维电子器件奠定了极其重要的基础<sup>[36,37]</sup>.

封装叠层结构已经在最大程度上消除了器件 层中无序的影响. 然而研究发现, 封装叠层的上方



138202-11

或下方的金属栅极会导致静电势波动,进而影响器件的电学输运性质.为解决该问题,使用 pick-up 转移法引入薄层石墨作为栅极可以使沟道附近的电势波动最小化.2014年,Maher 等<sup>[96]</sup>首次利用薄层石墨作为底栅极封装的双层石墨烯器件,观察到双层石墨烯上的分数量子霍尔态.最近,利用这种无序极低的器件在实验上已经观察到了偶数分母分数量子霍尔态<sup>[97-100]</sup>,这类器件中的无序密度已降低到 10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>以下.

即便如此, 朗道能级的展宽分析证实, 石墨烯 器件的无序性仍比 GaAs/AlGaAs 量子阱高约两 个数量级<sup>[48]</sup>. 无序的起源尚不明确, 可能是叠层界 面存在少量环境中的杂质 (例如水或碳氢化合物分 子), 也可能是 h-BN 含有的微量氧或碳杂质所致. 迄今为止, 除了"条纹"相外<sup>[10]</sup>, GaAs 异质结器件 的几乎所有量子霍尔效应现象都可以在石墨烯叠 层器件中观察到. 随着石墨烯器件质量的持续提 高, 相信更多量子霍尔效应现象都可以被研究. 以 石墨烯为代表的二维单晶具有更强的电子相互作 用以及调节载流子浓度的能力, 这使得能够更广泛 地调控量子霍尔态.

对于以 TMDCs 为代表的化合物二维原子晶体而言,其晶体质量尚不及石墨烯,缺陷密度在10<sup>11</sup>—10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>范围内,所以本征无序和外部无序在其电学输运研究中都需要考虑.关于 TMDCs 中的本征缺陷及如何改善已有较多系统的论述,这里不再赘述.本文主要讨论外部无序对其输运特性的影响以及如何通过器件工艺加以改善.TMDCs 包含了多种过渡金属与硫族元素形成的二维原子晶体,除半导体 (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>和WSe<sub>2</sub>)外,还包含超导体 (NbSe<sub>2</sub>)和拓扑绝缘体 (WTe<sub>2</sub>)等<sup>[4,9]</sup>,本文主要以二维半导体 MoS<sub>2</sub> 为例讨论器件无序问题.

与石墨烯类似, 衬底在单层 MoS<sub>2</sub> 中诱导的 无序在 STM 测量中也可以观察到, 如图 10(a) 所 示<sup>[102]</sup>. 研究表明, 单层 MoS<sub>2</sub> 的电子迁移率既受到 材料内部声子散射的影响, 又受到衬底中无序性的 影响<sup>[103,104]</sup>. 室温下, 单层 MoS<sub>2</sub> 在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上 的迁移率通常约为 10 cm<sup>2</sup>/(V·s), 远低于预测的 声子散射极限值 (约 400 cm<sup>2</sup>/(V·s))(图 10(b))<sup>[105]</sup>. 如图 10(c) 所示, 通过高  $\kappa$  电介质钝化 (如 HfO<sub>2</sub> 或



图 10 (a) 基于 STM 测量结果推导出的 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上 MoS<sub>2</sub> 的能带结构变化<sup>[102]</sup>; (b) SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上 MoS<sub>2</sub> 的迁移率随温度的 变化, 插图为器件结构示意图<sup>[104]</sup>; 通过 (c) h-BN 封装技术<sup>[109]</sup>和 (d) HfO<sub>2</sub> 钝化技术<sup>[107]</sup> 屏蔽外部无序后, MoS<sub>2</sub> 的迁移率随温度的变化 Fig. 10. (a) Variation of energy band structure of MoS<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub>/Si substrate, deduced from STM measurements<sup>[102]</sup>; (b) Plots of MoS<sub>2</sub> mobility as function of temperature on SiO<sub>2</sub>/Si substrates<sup>[104]</sup>. The inset illustrates the device structure. The mobility of MoS<sub>2</sub> vs. temperature after screening the external disorder by (c) encapsulation with h-BN<sup>[109]</sup> and (d) passivation with HfO<sub>2</sub><sup>[107]</sup>.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)或 h-BN 封装都可以减少这种无序,显著提高 MoS<sub>2</sub>的室温载流子迁移率<sup>[106–108]</sup>. 低温下, SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上的 MoS<sub>2</sub>器件在低载流子浓度时甚至表现 出近绝缘特性,这表明产生了无序诱导的局域化. HfO<sub>2</sub>钝化可以消除低载流子浓度下的绝缘行为, 但高载流子浓度下的迁移率依然较低. 相比之下, h-BN 封装叠层结构可以将单层 MoS<sub>2</sub>的迁移率提 高大约一个数量级 (图 10(d))<sup>[108]</sup>. 高 κ 电介质钝化 层通常采用与传统半导体工艺兼容的原子层沉积 (ALD) 制备,更适合于研究在室温工作的微电子 器件; 电学输运测量通常在低温强磁场下进行, 因 此 h-BN 封装叠层结构更适合于高质量电子器件 的输运研究.

需要指出的是, 封装叠层结构对 TMDCs 中无 序性的降低程度远小于石墨烯, 这很大程度上是由 于 TMDCs 晶体的质量远未达到结构近乎完美的 石墨烯晶体<sup>[48,57,110]</sup>.整体而言, 封装叠层器件已经 使低温强磁场下 TMDCs 的电学输运测量可以实 施. 对于二维半导体而言, 电学接触问题实际更为 严重, 因此关于将在 3.3.3 小节中详细讨论.

石墨烯、h-BN和 MoS<sub>2</sub>等研究较多的二维原子晶体在空气中比较稳定,机械剥离和转移堆叠过 程都可以在空气中进行,封装叠层结构也在电极工 艺中起到很好的保护作用.而对于许多敏感型二维 原子晶体而言,环境中的水和氧导致的氧化是首要 问题,例如二维半导体、超导体、拓扑绝缘体及铁 磁体等.空气氧化会严重影响这类二维原子晶体的 结构,甚至使其完全瓦解,无法进行电学输运特性 研究<sup>[111,112]</sup>.在手套箱内的惰性气氛中进行机械剥 离,并采用封装叠层结构可以很好地保护敏感型二 维原子晶体以研究其物理特性,例如二维半导体 (BP)、超导体 (NbSe<sub>2</sub>)、拓扑绝缘体 (WTe<sub>2</sub>) 以及 铁磁体 (CrI<sub>3</sub>)等<sup>[31,32,113,114]</sup>,如图 11 所示.

### 3.2 二维原子晶体的电学接触

电学接触的质量也是影响电子器件质量的关 键因素之一.实验上通常利用接触电阻 (Ω·μm) 来 衡量接触特性,最理想的是获得低电阻的欧姆接触. 总体上讲,对于石墨烯而言,一维边缘接触结构很 好地解决了接触电阻的问题,石墨烯电学输运研究 的主要问题在于如何进一步降低无序以及丰富调 控手段.而对于二维半导体而言,电学接触问题则 较为复杂,实现理想的欧姆接触仍是电学输运测量 所面临的主要挑战之一.

### 3.2.1 石墨烯的边缘电学接触

h-BN 封装叠层结构是目前降低二维原子晶体 外部无序的最有效方法,同时也对电极接触工艺提 出额外要求.采用传统的开槽工艺很难保证刻蚀 h-BN 的过程不破坏包裹在叠层内部的二维原子晶 体. 针对封装叠层结构, Wang 等[36] 开发了一种独 特的边缘电学接触工艺.如图 12(a) 所示,首先将 整个叠层结构进行刻蚀,只暴露石墨烯边缘;再沉 积金属,自然形成一维边缘接触.边缘电学接触工 艺与封装叠层结构完美匹配,因此可以最大程度地 还原二维原子晶体的本征特性. 原因主要在于一维 边缘接触能够实现较好的界面成键和较低的隧 穿势垒,有利于从电极向石墨烯的面内晶格注入载 流子 (图 12(b) 和图 12(c)). 实验表明, 石墨烯器件 的边缘接触电阻值可低至 100 Ω·μm (图 12(d)), 目前石墨烯的电学输运特性研究普遍采用这种接 触结构.

# 3.2.2 基于石墨烯电极的"混合型"边缘电学 接触

一维边缘接触适用于石墨烯,但不适用于二维 半导体.针对二维半导体,一种折衷的方法是首先 在叠层内部利用石墨烯与二维半导体形成平面范 德瓦耳斯接触,然后再利用石墨烯作为电极制作边 缘接触,即构建以石墨烯为电极的"混合型"边缘电 学接触. 如图 13(a) 和图 13(b) 所示, Cui 等<sup>[109]</sup> 通 过将石墨烯电极转移到 MoSo 上构建了这种"混合 型"边缘接触结构,实现了较好的欧姆接触,观测 到了 MoS<sub>2</sub> 的 SdH 震荡 (图 13(c)). Bandurin 等<sup>[116]</sup> 也采用了相似结构,将石墨烯电极置于 InSe 底部, 再制作石墨烯边缘电学接触,观测到了 InSe 中的 整数量子霍尔效应 (图 13(d)—图 13(f)). 混合型边 缘接触也可用于空气敏感型二维原子晶体. 例如 Tsen 等[117] 首先利用 h-BN 依次拾取定位好的石 墨烯电极和 NbSe<sub>2</sub>, 制备了混合型接触结构, 由此 研究了 NbSe<sub>2</sub> 的超导特性 (图 13(g) 和图 13(h)). 混合型边缘接触在二维半导体器件中应用较广[118], 但值得注意的是,尽管石墨烯电极可以有效地向二 维半导体注入载流子,但是石墨烯的狄拉克点与二 维半导体的导带和价带通常存在偏移,因此需要对 石墨烯进行额外的静电掺杂才能降低接触势垒. 此外,混合型边缘接触也增加了叠层的步骤和复 杂性.



图 11 h-BN 封装结构用于空气敏感型二维原子晶体的电学输运、磁学及铁电极化特性的研究 (a)—(c) 半导体: BP<sup>[113]</sup>; (d), (e) 铁电体: WTe<sub>2</sub><sup>[31]</sup>; (f), (g) 超导体: NbSe<sub>2</sub><sup>[114]</sup>; (h), (i) 铁磁体: CrL<sub>3</sub><sup>[32]</sup>

Fig. 11. Study on the electrical transport, magnetic and ferroelectric polarization characteristics of unstable 2DACs with h-BN encapsulation: (a)–(c) semiconductor: black phosphorous<sup>[113]</sup>; (d), (e) ferroelectric:  $WTe_2^{[31]}$ ; (f), (g) superconductor:  $NbSe_2^{[114]}$ ; (h), (i) ferromagnet:  $CrI_3^{[32]}$ .

# 3.2.3 金属/二维半导体界面的费米能级钉 扎效应

低的接触电阻是开展二维半导体电学输运测 量研究的前提.遗憾的是,二维半导体与金属电极 之间通常存在较大的接触电阻.理论上讲,任何金 半接触肖特基势垒的高度都仅取决于金属功函数 和半导体电子亲和势之间的差值. 与传统半导体类 似, 金属费米能级常常被钉扎在二维原子晶体/电 极的界面态能级处, 导致最终肖特基势垒的高度 与金属功函数无关. 关于金属/二维原子晶体界面 费米能级钉扎的起源目前尚无定论, 但是无论具体 机制如何, 费米钉扎效应都会导致较大的接触电



图 12 (a) 石墨烯的一维边缘接触结构的工艺示意图; (b) 截面 TEM 图像及相应的 EDS 图像; (c) 接触界面的原子结构示意图; (d) 接触电阻与沟道长度的关系曲线<sup>[36]</sup>

Fig. 12. (a) Schematic of the one-dimensional edge contact process for graphene devices; (b) cross-sectional TEM image and corresponding EDS mapping; (c) atomic structure diagram of contact interface; (d) Plot of the contact resistance as function of the channel length<sup>[36]</sup>.



图 13 "混合型"边缘接触结构及电学输运测量结果 (a)—(c) MoS<sub>2</sub><sup>[109]</sup>; (d)—(f) InSe<sup>[116]</sup>; (g), (h) NbSe<sub>2</sub><sup>[117]</sup> Fig. 13. Mixed edge contact configuration and the corresponding electrical transport measurements: (a)–(c) MoS<sub>2</sub><sup>[109]</sup>; (d)–(f) InSe<sup>[116]</sup>; (g), (h) NbSe<sub>2</sub><sup>[117]</sup>.

阻<sup>[119-122]</sup>. 传统半导体工艺中, 对电极区域的材料 进行替代掺杂是降低接触电阻的常用策略, 但不适 用于二维原子晶体, 这是由于替代掺杂过程极有可 能改变甚至破坏原有的二维晶格结构. 尽管二维原 子晶体的表面掺杂已经取得了一些进展, 但掺杂效 果很有限, 且极易引入额外无序. 利用金属电极使 接触区域的二维原子晶体发生局域相变<sup>[123,124]</sup>, 或 者通过在金属/二维原子晶体界面插入隧穿绝缘 层<sup>[125-127]</sup>等手段在一定程度上可以降低接触电阻, 但是这些方法大多难以兼容封装叠层结构, 因此就 很难应用于电学输运测量. 迄今为止, 较为理想的 二维半导体电学接触主要是通过叠层工艺构建范 德瓦耳斯型金半接触实现的. 通过避免直接沉积金 属的过程, 可以缓解界面缺陷态导致的费米能级钉 扎效应.

### 3.2.4 顶电极范德瓦耳斯接触工艺

采用传统的金属沉积工艺制备顶电极接触在 电学输运研究中也有报道<sup>[128-130]</sup>,但是很难获得理 想的金属/二维半导体界面.以金属/MoS<sub>2</sub>接触为 例,常用的沉积(蒸发、溅射等)工艺会在界面处 产生大量的缺陷、应变和金属扩散,如图 14(a)和 图 14(b)所示<sup>[131]</sup>.这些无序会在二维半导体表面 产生大量能隙态,形成费米能级钉扎.Liu等<sup>[131]</sup>将 预先图案化的金属电极转移到二维半导体的表面, 形成范德瓦耳斯接触,避免了金属沉积过程可能引 入的无序(图 14(d) 和图 14(e)).

这种方法制备的金属/MoS<sub>2</sub>界面几乎无缺陷, 能有效缓解费米能级钉扎效应(图 14(c) 和图 14(f)). Jung 等通过图案化的 h-BN 上沉积金属制备了图 案化的电极,再利用范德瓦耳斯拾取法制备了顶电 极接触的 WSe<sub>2</sub>器件,电学测试显示出很好的欧姆 接触特性(图 14(g)和图 14(h))<sup>[132]</sup>.由于封装叠层 结构是降低无序的有效手段,这种与封装结构兼容 的顶电极工艺较为适合二维半导体的输运特性研 究.此外,基于封装叠层的顶电极工艺还适用于空 气敏感型二维原子晶体,例如,Benyamini等<sup>[114]</sup> 利用这种接触结构研究了单层 NbSe<sub>2</sub>的超导特性.

### 3.2.5 底电极范德瓦耳斯接触工艺

目前,二维半导体电学输运研究利用的主要是 底电极范德瓦耳斯接触工艺.与顶电极工艺相比, 底电极接触与封装叠层结构的兼容性更好.例如, Movva 等<sup>[133]</sup>在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上预先沉积 Pt 底电 极,再将WSe2转移到Pt电极上形成范德瓦耳斯 接触, 如图 15(a) 和图 15(b) 所示. 如图 15(c) 和 图 15(d) 所示, 器件接触在室温和底线下都显示出 优良的欧姆特性. Fallahazad 等<sup>[134]</sup>进一步在 h-BN上直接沉积底电极,从而制备了底电极接触的 WSe2 封装叠层器件;采用石墨栅极进一步降低器 件的无序,实验上观察到了 WSe2 中的 SdH 振荡 (图 15(e) 和图 15(f)). 采用"底电极+双石墨栅极" 的器件结构,研究者们后续报道了 $MoSe_2$ 和 $MoS_2$ 的电学输运测量结果 (图 15(g)—图 15(k))<sup>[135-137]</sup>. 但迄今为止,二维半导体的接触电阻问题仍未彻底 解决,尚未在二维半导体中观察到分数量子霍尔效 应. 底电极工艺也适用于研究空气敏感型材料, 如 Fatemi 等<sup>[138]</sup> 制备了底电极接触的单层 WTe<sub>2</sub>器 件,并研究了其超导特性 (图 15(1)—图 15(m)),在 单层 NbSe, 的超导特性研究中也经常采用底电极 接触结构<sup>[26,27]</sup>.

### 3.3 几种新型器件结构

范德瓦耳斯拾取法制备的封装叠层结构能够 大幅降低器件的无序,使得二维原子晶体的电学输 运特性研究取得了一系列进展.虽然 Hall bar 仍然 是最常用的器件结构,但是其电学测量精细程度需 要进一步提升.此外,一些常用的电学调控手段, 例如离子液体掺杂<sup>[139]</sup>等无法直接应用于叠层异质 结.近年来,几种新颖的器件结构陆续被报道,在 分数量子霍尔效应、玻色-爱因斯坦凝聚以及其他 电子基态调控研究方面获得很大突破.需要指出的 是,这些器件结构之间并非完全独立,实验上可以 相互结合使用.

### 3.3.1 可降低边缘无序的器件

即便对于无序最低的封装叠层结构,器件的边缘仍然是本征无序性的主要来源之一.体电子态测量不受边缘模式的影响,诸如量子电容、Corbino圆盘以及局域栅极等器件结构都可以用于研究分数量子霍尔效应的精细结构.量子电容是研究强磁场下体电子态的有效手段之一,在III-V族异质结器件输运研究中已有采用<sup>[140-142]</sup>.石墨烯研究初期也有研究者尝试构建电容测量装置<sup>[143-145]</sup>,但是大多受制于叠层中较高的无序,测量结果并不理想. 从结构上讲,包含顶栅和底栅的封装叠层结构本身就可以视为一个电容结构,其极低的无序非常有利



图 14 顶电极范德瓦耳斯接触工艺. 在 MoS<sub>2</sub>表面直接沉积 (a)—(c) 金属电极和 (d)—(f) 转移金属电极形成的界面原子结构示 意图、相应的界面 TEM 图像和转移特性曲线, 其中图 (f) 中的插图为不同栅压下的输出特性曲线<sup>[132]</sup>; (g) 兼容 h-BN 封装结构的 顶电极范德瓦耳斯接触结构的工艺流程示意图; (h) 基于顶电极范德瓦耳斯接触的 WSe<sub>2</sub> 器件的输出特性曲线<sup>[114]</sup>

Fig. 14. van der Waals contact between the top electrodes and TDACs. The schematic of atomic structure at the interface, the TEM images of the interface and the corresponding transfer curves of the contacts formed by (a)-(c) the direct deposition of metal electrode and (d)-(f) transferring metal electrode on the MoS<sub>2</sub>, respectively<sup>[132]</sup>. The inset in panel (f) is the output curves. (g) Schematic of the fabrication process for top electrode with van der Waals contact structure, compatible with h-BN encapsulation. (h) Output curves of WSe<sub>2</sub> device with top electrodes<sup>[114]</sup>.

于量子电容的研究.例如,Young 等<sup>[95]</sup>测量了以 石墨为底栅的双层石墨烯封装结构的量子电容,发 现在倾斜磁场下出现了量子自旋霍尔态 (图 16(a) 和图 16(b)).Zibrov 等<sup>[98]</sup>制备了双石墨电极的石 墨烯封装叠层器件,进一步降低器件无序,观察到 半整数朗道能级填充时的偶数分母分数量子霍尔 态,这些态中可能存在能够容纳非阿贝尔任意子 的 Pfaffian 相.电容测试法在二维半导体的关联电 子态研究方面更具优势,可以规避接触电阻的问题.例如,Shi等<sup>[146]</sup>通过测试双石墨栅极的单层WSe<sub>2</sub>封装叠层器件的量子电容,观察到了最低的三个朗道能级中的分数量子霍尔态,特别是在第二朗道能级中也观察到偶数分母分数量子霍尔态,如图 16(c)—图 16(e)所示.

迄今为止,利用传统的 Hall bar 结构难以观测 量子电容测量结果中的细节特征,因此无法对分数



图 15 底电极范德瓦耳斯接触 (a)结构和(b)工艺示意图.(c), (d)表征欧姆接触特性的 *LV*特性曲线<sup>[133]</sup>. 基于底电极范德瓦耳 斯接触的 WSe<sub>2</sub> ((e), (f))<sup>[134]</sup>, MoS<sub>2</sub> ((g)—(i)), MoSe<sub>2</sub> ((j), (k)) 和 WTe<sub>2</sub> ((l)—(n)) 的电学输运测量结果<sup>[135–138]</sup>

Fig. 15. (a) Schematic and (b) fabrication process of van der Waals contact between bottom electrodes and  $WSe_2^{[133]}$ . (c), (d) *I-V* curves indicating ohmic contact. Electrical transport measurements of  $WSe_2$  (e), (f)) <sup>[134]</sup>,  $MoS_2$  ((g)–(i)),  $MoSe_2$  ((j), (k)) and  $WTe_2$  ((l)–(n)) using bottom electrode contacts<sup>[135–138]</sup>.



图 16 叠层器件的量子电容测试法 (a) 双层石墨烯的量子电容测量示意图; (b) N = 1 和 N = 0 朗道能级的不同填充数对应的量子电容<sup>[05]</sup>; WSe<sub>2</sub> 的 (c) 量子电容测量结构示意图, (d) 光学照片以及 (e) 不同填充数对应的量子电容随磁场的变化关系<sup>[146]</sup>

Fig. 16. Quantum capacitance measurement of devices based on stacks: (a) Schematic of quantum capacitance measurement of bilayer graphene; (b) quantum capacitance of different filling factors of N = 1 and N = 0 Landau levels <sup>[95]</sup>; (c) schematic of quantum capacitance measurement, (d) optical image and (e) the relationship between quantum capacitance and magnetic field for various filling factors of WSe<sub>2</sub> <sup>[146]</sup>.

量子霍尔态进行深入研究. 在 Corbino 圆盘结构 中,电流经过器件边缘和中心的圆环路径,由于内 外边缘态产生的边缘电流相互抵消,因此能够排除 电极边缘模式的影响. 早期采用氧化物等电介质构 建的 Corbino 器件由于存在较高的无序,体输运特 征在一定程度上被掩盖<sup>[147-149]</sup>. Zhu 等<sup>[150]</sup> 证实基 于封装叠层结构的 Corbino 器件能够改善电学 输运测量结果 (图 17(a) 和图 17(b)). 在此基础上 通过进一步优化工艺,利用石墨作为顶电极和底电 极, Polshyn 等<sup>[151]</sup> 和 Zeng 等<sup>[152]</sup> 制备成新型的 Corbino 器件 (图 17(c)—图 17(f)), 探测到了在更 高填充数的分数量子霍尔态. Li 等[153] 在此基础 上制备了双电层结构的 Corbino 器件 (图 17(g) 和 图 17(h)), 通过引入库仑拖拽效应从本质上改变了 输运特征 (有关库仑拖拽的内容详见 3.3.2 小节), 除了观察到原有的分数量子霍尔态之外,还观察到 了更加新颖的电子关联态.

传统的半导体异质结输运研究一般是通过图 案化栅极来定义局域耗尽区,单层石墨烯由于缺乏 能隙而不能通过耗尽直接使栅极下方的沟道区域 绝缘,且栅极的边缘结构和蚀刻工艺都不可避免地

会引入各种无序[154,155]. 叠层结构的优势在于可以 将石墨电极图案化,从而在降低二维电子气无序的 同时,通过施加静电场定义实际 Hall bar 的几何形 状. Ribeiro-Palau 等<sup>[157]</sup>首先将单层石墨烯制作 成 Hall bar, 然后将石墨顶电极加工成尺寸更小的 "Local bar",利用在强磁场下石墨烯的 v = 0 绝缘 态进行输运测量, 如图 18(a) 和图 18(b) 所示. 其 中,石墨顶电极的低无序起到重要作用,Local bar 器件在N = 0和N = 1朗道能级中出现了丰富的 分数量子霍尔态. Chen 等<sup>[158]</sup>采用相似的 Local bar 结构, 观察到了 N = 2 朗道能级中的可重入整 数量子霍尔效应 (RIQHE). 这些观察结果与高 迁移率 GaAs/AlGaAs 量子阱中的实验结果相似, 证实了器件具有较高的质量. 最近, Zhou 等<sup>[159]</sup> 在 Corbino 结构中利用"Local bar"结构的石墨 顶电极和底电极分别定义两个耗尽区,在朗道能 级的分数填充附近观察到了斯格明子 (图 18(c) 和 图 18(d)).

### 3.3.2 双电层 (EDL) 器件

激子是一种玻色子,目前普遍采用光学测量手 段研究二维原子晶体叠层异质结中的激子特性.



图 17 Corbino 结构的石墨烯器件的电学输运特性 (a) 金属栅极的 Corbino 器件的光学照片和结构示意图; (b) 器件电阻随位 移场的变化曲线<sup>[150]</sup>; (c) 基于石墨栅极的 Corbino 器件的微加工过程示意图<sup>[152]</sup>; (d) 双电层结构的 Corbino 器件的测量装置示意 图; (e) 纵向电导率随填充数的变化,其中涌现出一系列符合复合费米子模型的新的分数量子霍尔态<sup>[153]</sup>

Fig. 17. Electrical transport properties of Corbino devices based on graphene: (a) Schematic and optical image of the Corbino device with metal gate; (b) relationship between the resistance and displacement field<sup>[150]</sup>; (c) schematic of the fabrication process of Corbino device with top and bottom gate<sup>[152]</sup>; (d) Corbino device with the electric double layer (EDL) structure; (e) variation of the longitudinal conductivity with filling factor, in which a series of emergent fractional quantum hall states corresponding to the composite fermion model appear<sup>[153]</sup>.



图 18 基于局域定义的石墨栅极研究石墨烯器件的电学输运特性 (a)局域定义的石墨顶栅器件结构示意图; (b)器件纵向电导率与局域石墨栅压关系曲线,在 *N* = 0 和 *N* = 1 朗道能级中可以观测到大量的分数量子霍尔态<sup>[157]</sup>; (c)基于局域石墨栅极的 Corbino 器件的结构示意图; (d)器件的纵向电导率与局域石墨栅压的关系曲线<sup>[159]</sup>

Fig. 18. Electrical transport properties of graphene devices with locally defined graphite gates<sup>[157]</sup>: (a) Locally defined graphite top gate structures and optical images; (b) Relationship between the longitudinal conductivity and the local gate voltage, and a large number of fractional quantum Hall states can be observed within the N = 0 and N = 1 Landau levels; (c) schematic of Corbino device with local graphite gates; (d) Relationship between the longitudinal conductivity and the local gate voltage<sup>[159]</sup>.

自首次在 GaAs/AlGaAs 量子阱中观察到库仑拖 拽现象以来,双电层 (EDL) 结构引起了广泛的关 注,其中的空间间接激子在高载流子浓度下会产生 超流的玻色-爱因斯坦凝聚 (BEC), 是利用电输运 测量激子特性的一种重要手段[160,161]. 相较于传统 的 GaAs 体系, 石墨烯/h-BN/石墨烯封装叠层是 一种层间相互作用更强的 EDL 结构: h-BN 作为 隔离介质的层间距最小可达~1 nm,比 GaAs 体系 小一个数量级[162,163];石墨烯的载流子可调谐范围 大,可以达到"零绝缘层"的极限. Gorbachev 等[165] 采用聚合物基转移法,首次制备了由两个单层石墨 烯和 h-BN 隔离层组成的 EDL 结构, 如图 19(a)— 图 19(d)所示. 测量结果虽未观察到清晰的 BEC, 但仍可以清楚地看到零磁场下的库仑拖拽现象,显 著优于以氧化物隔离介质的 EDL 结构[166]. 近年来 利用石墨栅极的封装叠层 EDL 器件, 最终观察到 了与 GaAs 量子阱中类似的驱动层中的可重入 整数量子霍尔效应,这是层间相干性和激子超流 性的有力证据 (图 19(e)—图 19(h))<sup>[167-169]</sup>, 目前已 经将 EDL 中层间结合态的研究扩展到分数量子霍 尔态<sup>[161]</sup>.

### 3.3.3 介电环境及近邻效应

二维原子晶体的电子基态对微观环境极为敏 感,在研究其本征特性时需要排除环境中各种无 序,同时还可以利用衬底有效地调控电子态<sup>[170]</sup>.封 装叠层结构则既可以合理利用各种外界调控手段, 又能避免各种无序的不利影响.

理论预言,二维电子系统同时受到磁场和周期 性势场的作用时会表现出自相似的递归能谱,即 Hofstadter 蝴蝶能谱.而与晶格势能量尺度相匹配 的磁场极大,此前研究者们曾尝试在 GaAs 量子阱 中通过构建介电超晶格引入外部周期势,然而图形 化工艺大幅增加了二维电子气的无序<sup>[171–176]</sup>.

封装叠层结构在这方面具备独特优势,例如 Forsythe 等<sup>[177]</sup>将石墨烯封装转移堆叠到了二维 介电超晶格上,如图 20(a)—图 20(c)所示.叠层中 底层的 h-BN 较薄,当向栅极施加偏压时,介电超 晶格能够调制石墨烯的二维电子气,观察到了次级 狄拉克锥以及 Hofstadter 蝴蝶能谱.由于介电超 晶格的周期较大,仅在 B = 3.0 T 的磁场下可以达 到  $\phi/\phi_0 = 1$  (石墨烯/h-BN 天然超晶格需要超过 20 T 的强磁场).最近,Li 等<sup>[178]</sup> 又将石墨烯封装



图 19 零磁场下石墨烯双电层 (EDL) 结构的库仑拖曳效应研究利用聚合物基转移法制备的石墨烯 EDL 器件的 (a) 示意图, (b) 光学照片, (c) 测量结构示意图, (d) 拖拽电阻率的相图<sup>[165]</sup>; 利用 pick-up 转移法制备的 (e) 器件结构示意图以及 (f) 叠层结构 和 (g) EDL 器件的光学照片; (h) 拖拽电阻与两层石墨烯的朗道能级填充数的关系曲线<sup>[168]</sup>

Fig. 19. Coulomb drag effect of graphene electric double layer (EDL) in zero magnetic field: (a) Schematic, (b) optical image, (c) measurement setup and phase diagram of drag resistivity of graphene EDL device prepared by polymer-based transfer method (d) <sup>[165]</sup>; (e) structure diagram, (f) optical image of the stack and (g) final EDL device fabricated by the pick-up transfer method; (h) curves of drag resistance as function of total Landau level filling factors of two layers of graphene<sup>[168]</sup>.

转移堆叠到一维介电超晶格上,观察到了主要狄 拉克锥和次级狄拉克锥在平行于超晶格基矢的方 向上逐渐变平的奇特现象,如图 20(d)—图 20(g) 所示.

二维电子气中,电子-电子的库仑相互作用是 决定电子基态的关键因素,因此利用衬底介电特性 直接调控库仑相互作用是研究强关联体系的手段 之一.对于石墨烯而言,一方面,库仑相互作用会 导致一系列新物态的产生,例如悬浮器件由于与衬 底空间上完全分离,可以视为介电常数极低的系 统.因此,悬浮器件中的库仑相互作用很强,能够 观察到一系列强关联电子态<sup>[179]</sup>.另一方面,强电子 关联导致的涨落也能破坏长程序,理论预测石墨烯 基态在垂直磁场下是铁磁有序的拓扑绝缘体<sup>[3,180]</sup>, 而库仑相互作用反而会使量子霍尔铁磁性不稳定<sup>[181]</sup>. 在 3.1.2 小节中讨论的利用 HfO<sub>2</sub> 栅极提高 TMDCs 的迁移率, 主要是基于其高介电常数对衬底电荷无 序的屏蔽效应. 很容易推断, 如果能继续大幅提高 栅介质的介电常数, 则二维原子晶体中电子和电子 之间的库仑相互作用也可能被屏蔽. 为观测石墨烯 中的本征铁磁有序, Veyrat 等<sup>[182]</sup>将石墨烯封装转 移堆叠到高介电常数的 SrTiO<sub>3</sub>(STO) 衬底上, 其 中底层较薄的 h-BN 使衬底能够有效屏蔽石墨烯 中的库仑相互作用. 如图 20(g) 和图 20(h) 所示, 基于低温下 STO 的高介电屏蔽特性 ( $\varepsilon_r \approx 10000$ ), 观察到了石墨烯中铁磁相的螺旋边缘输运特性.

除了对叠层结构施加特定的外部影响,还可以 利用叠层内部邻近效应调控电子结构.例如,自旋-轨道耦合 (SOC) 是实现物质的时间反演不变拓扑 的关键,但是单层石墨烯的本征 SOC 较弱,仅能 打开µeV 量级的带隙<sup>[183-185]</sup>,难以在实验上直接观 察,而通过掺杂等常规手段诱导 SOC 会给体系带



图 20 利用介电环境及近邻效应调控石墨烯中电子基态 (a) 以二维周期性介质为栅极的石墨烯叠层结构的制备工艺示意图; 周期性外部电场作用下的石墨烯的 (b)STM 图和 (c) 朗道能级扇形图<sup>[177]</sup>; (d) 基于一维周期性栅介质的石墨烯叠层结构示意图; (e) 石墨烯的纵向电阻率与载流子浓度和底栅电压的关系<sup>[178]</sup>;  $R_{xx}$  (f) 和  $R_{yy}$  (g) 的朗道能级扇形图; (h) 基于高介电常数栅介质的 叠层器件结构示意图; (i) 主要狄拉克点的电阻与温度和磁场的变化关系<sup>[182]</sup>; WSe<sub>2</sub>/h-BN/WSe<sub>2</sub> 叠层的 (i) 电容测量结构示意图 和 (k) 器件光学照片; (l) 石墨烯主要狄拉克点的量子电容与位移场和载流子浓度的关系图<sup>[194]</sup>

Fig. 20. Tuning the ground state of electrons in graphene by changing the dielectric environment and proximity effects: (a) Schematic of the fabrication process of graphene stack based on two-dimensional periodic gate dielectric pattern; (b) STM image and (c) Landau fan diagrams of graphene under the applied periodic electric field<sup>[177]</sup>; (d) schematic of graphene stack with one-dimensional periodic gate dielectric; (e) relationship between longitudinal resistivity and carrier concentration with periodic gate voltage in the graphene device<sup>[178]</sup>; (f), (g) the Landau fans of  $R_{xx}$  and  $R_{yy}$ , respectively; (h) schematic of the device based on a high- $\kappa$  gate dielectric; (i) relationship between the resistance of main Dirac point with the temperature and magnetic field<sup>[182]</sup>; (j) schematic of capacitance measurement for WSe<sub>2</sub>/h-BN/WSe<sub>2</sub> stack and (k) optical images of the device; (l) relationship between the quantum capacitance of the main Dirac point with the displacement field and carrier concentration<sup>[194]</sup>.

来很大的无序<sup>[186-188]</sup>. 研究表明,利用相邻二维原 子晶体之间的近邻效应可以显著增强石墨烯中的 SOC,同时避免掺杂引起的诸多不利影响<sup>[189-193]</sup>. 例如, Island 等<sup>[194]</sup>通过在双层石墨烯封装叠层异 质中插入强 SOC 的 WSe<sub>2</sub>,并利用体电容测试法 (图 20(i)—图 20(k)),在石墨烯电荷中性点附近观 察到一个由 SOC 驱动的能带反转产生的不可压缩 相,证实了近邻效应可以增强石墨烯的 SOC.

### 3.4 莫尔超晶格器件

3.4.1 莫尔体超晶格概述

当叠层中相邻的两层二维原子晶体具有非常

接近的晶格常数<sup>[78,195]</sup>,或具有相同的晶格常数但 相互旋转时<sup>[52,53]</sup>,会产生周期性调制的莫尔超晶 格,其晶格周期远远大于晶体的原子晶格.莫尔超 晶格是最近几年二维原子晶体研究领域最热门的 课题之一,形成了"转角电子学 (twistronics)"这一 崭新的领域<sup>[196]</sup>.

石墨烯/h-BN 对准的叠层结构是第一个莫尔 超晶格体系.由于微小的晶格失配,石墨烯与 h-BN 之间的晶格对准能够形成莫尔超晶格,会诱导 产生次级狄拉克锥,该体系研究的重点是莫尔势场 和磁场在相近长度范围内的相互作用<sup>[50,51]</sup>.理论预 言,莫尔超晶格体系能够产生的一系列自相似能级 被称为 Hofstadter 蝴蝶的分形能谱<sup>[197]</sup>. 如 3.3 小 节所述,在 GaAs/AlGaAs 量子阱中直接设计能 实现分形能谱的介电超晶格极具挑战性. 虽然利 用 STM 能够观测石墨烯/h-BN 莫尔超晶格的范 霍夫奇点,但是早期研究石墨烯中较高的无序阻 碍了电学输运特性的研究. 到 2013年,基于转移 堆叠的技术进步才利用电学输运实验证实了石 墨烯/h-BN 莫尔超晶格的分形能谱 (图 21(a) 和 图 21(b))<sup>[77,198,199]</sup>.

石墨烯/h-BN 莫尔超晶格在强磁场中会产生 丰富的量子霍尔态序列,可以使用以下公式跟踪其 轨迹:

$$\frac{n}{n_0} = t\frac{\varphi}{\phi_0} + s,$$

其中 *n*/*n*<sub>0</sub> 是每个超晶格晶胞的电荷载流子浓度, *s* 是代表布洛赫带填充数的整数或有理分数, *t* 是 与能隙结构有关的整数或有理分数.根据 t 和 s 是 整数还是分数以及它们是零还是非零,可以观察到 五种不同的电子态,这五种电子态通常被认为是莫 尔周期势和库仑相互作用之间竞争的结果.即便在 最基本的整数量子霍尔态中,也能观察到接近有理 数磁通填充的对称破缺的整数量子霍尔态,其中量 子霍尔铁磁有序被破坏 (图 21(d) 和图 21(e))<sup>[20]</sup>. 在特定磁场下系统将进入金属态,导致在室温以上 仍能观察到量子振荡 (图 21(c))<sup>[201]</sup>.在该系统中还 观察到了一系列 t 为整数和 s 非零的量子霍尔态 (图 21(f) 和图 21(g))),它们是由莫尔布洛赫能带 的填充引起的<sup>[80,201]</sup>,可以将这些状态更一般地解 释为是由莫尔超晶格的拓扑 Chern 带的填充引起 的. t 为整数和 s 为分数的态进一步证明了 Hofstadter 蝴蝶能谱内部电子存在相互作用,因为这些态不是



图 21 石墨烯/h-BN 莫尔超晶格的电学输运特性 (a) Geim 课题组<sup>[77]</sup>和 (b)Kim 课题组<sup>[198]</sup>报道的 Hofstadter 蝴蝶分形能谱; (c) 室 温附近观测到的 SdH 振荡<sup>[201]</sup>; (d) 实验观测到的对称破缺整数量子霍尔态 (红色虚线框标识)和 (e) 对应的 Wannier 图 (彩色实线 标识了态密度极小值)<sup>[200]</sup>; (f), (g) t为整数和 s 非零的量子霍尔态<sup>[80]</sup>; (h) 电容测量中观察到的 t 为分数和 s 为零的量子霍尔态<sup>[202]</sup> Fig. 21. Electrical transport properties of graphene/h-BN moiré superlattice: (a) Hofstadter butterfly fractal spectrum reported by Geim's group<sup>[77]</sup> and (b) Kim's group<sup>[198]</sup>; (c) SdH oscillations observed near room temperature<sup>[201]</sup>; (d) observed quantum Hall ferromagnetic states and (e) theoretically predicted Landau fan diagram<sup>[200]</sup>; (f), (g) quantum Hall state with integer t and non-zero s<sup>[80]</sup>; (h) quantum Hall state where t is a fraction and s is zero observed in the capacitance measurement<sup>[202]</sup>.

在单粒子图像所预测的,并且最有可能是由相互作 用驱动的超晶格自发对称破缺导致的.最近还观察 到 *t* 为分数和 *s* 为零的量子霍尔态,它们属于分数 Chern 绝缘态,如图 21(h)所示<sup>[202]</sup>.总之,要了解 霍夫施塔特蝴蝶能谱内丰富的多体基态,还需要更 为系统深入的理论和实验研究<sup>[21]</sup>.

魔角石墨烯体系是最近涌现出的另一种莫尔 超晶格体系,二维原子晶体与莫尔超晶格的耦合也 会强烈改变电子的能带结构,研究的重点是魔角诱 导出现的平带,因此魔角体系也可以称为莫尔平带 体系 (区别于本征的平带系统)[203-206]. 平带内, 电 子相互作用占主导地位,会出现新奇的关联电子 态. 近年来, 得益于转移堆叠方法的逐步完善<sup>[82,83,207]</sup>, 魔角石墨烯的研究取得了一系列重要的突破. 如 图 22 所示, 在魔角双层石墨烯中, 由于层间杂化 能量和动量空间中转角决定的能带移动之间的相 互作用,首次在转角(1.1±0.1)°的狭窄范围内产 生了平带,观察到了一系列关联电子态<sup>[208,209]</sup>.在 ABC 三层石墨烯/h-BN 异质结<sup>[210-212]</sup>和转角双 层-双层石墨烯中[213-216], 通过施加垂直位移场诱 导体系出现了半导体能隙,丰富了平带系统的调控 手段;在转角单层-双层石墨烯[217,218]和转角三层 石墨烯[219] 中, 也发现了类似的电子关联行为; 将 魔角石墨烯进一步与 h-BN 晶格对准, 由于其能谷 简并度的打破而观察到了轨道磁性[220-225]. 有关二 维原子晶体莫尔超晶格物理已经有很多专门的综 述[52,206],本文将从电子器件的角度,概述基于其他 二维原子晶体的莫尔超晶格及石墨烯莫尔超晶格 的结构及平带调控方面的进展.

### 3.4.2 转角 TMDCs

目前已经在包括双层石墨烯、单层-双层石墨 烯、双层-双层石墨烯、ABC 三层石墨烯/h-BN 及 转角三层石墨烯等多个基于石墨烯的莫尔超晶格 中实现了孤立平带.二维原子晶体的材料种类繁 多,物理性质丰富多样,可以预见莫尔超晶格的广 阔研究空间.但是,魔角石墨烯系统的可调性仍然 受到很大限制,例如在转角双层-双层石墨烯中,由 于对整个能带结构的附加位移场效应,狭窄的魔角 范围不仅没有拓宽反而得到了有效保持;而在 ABC 三层石墨烯/h-BN 莫尔超晶格中,最大莫尔 波长由石墨烯和 h-BN 晶格失配固定.有关转角 2H 相 TMDCs 的理论工作预测,其莫尔布里渊区 中也存在平带和范霍夫奇点,平带宽度随转角连续 变化,无需施加额外的位移场<sup>[226-228]</sup>.与石墨烯相 比,TMDCs的能级简并度更低且存在强的 SOC, 因此转角 TMDCs 有望成为研究三角晶格单能带 Hubbard 模型及各种新奇物态的理想平台<sup>[220-231]</sup>.

就器件工艺而言,基于撕裂-堆叠拾取转移法 和一维边缘电学接触,石墨烯莫尔超晶格体系输运 研究的关键技术瓶颈已经得以解决. 迄今为止, 对 于大量的二维半导体, 例如转角 TMDCs, 关联电 子态的研究仍以光学手段为主[232-240],以及基于扫 描探针的局域电学测量研究[241-243]. 但整体而言, 转角 TMDCs 的电学输运研究严重受制于接触电 阻的问题. Wang 等<sup>[24]</sup> 在转角 TMDCs 的电学输 运研究方面取得了突破性进展,利用 3.2.5 小节中 所述的 Pt 底电极工艺实现了较好的低温欧姆接 触,研究了转角双层 WSe,中的关联电子特性.器 件制备方法与"撕裂和堆叠"方法大致相同,器件结 构如图 23(a) 和图 23(b) 所示. 研究发现, 在转角 4°—5.1°的双层 WSe2 中, 平带半填充处出现了电 阻峰;在转角为4°和4.2°时,观测到了对应莫尔 微带全填充时的电阻峰, 证实了由转角导致的莫尔 超晶格会产生平带 (图 23(c)). 对于转角 5.1°的器 件,通过调控电场可以得到最强的关联态,温度 低于3K时在半填充两侧观察到了零电阻现象 (图 23(d)). 转角 TMDCs 的显著优势在于系统中 平台的带宽和掺杂可以独立变化,且由于体系中材 料的种类繁多,为其他电子关联态,如激子凝聚、自 旋液体、铁磁有序等的研究提供了一个新的平台.

### 3.4.3 莫尔超晶格器件的原位研究

对于莫尔超晶格系统而言, 层间转角和距离是 影响层间耦合的两个关键因素. 采用"撕裂+堆叠" 技术制造的器件通常无法原位改变二维原子晶体 之间的转角, 因此对器件层间耦合特性的研究带来 了不便性. 但实验上研究转角对电学输运特性的影 响通常要制备一系列不同转角的器件, 这往往会增 加实验的复杂程度. 原子力显微镜除用于常规的形 貌和层数表征外, 还可以利用针尖的作用力操纵二 维原子晶体面内取向<sup>[245]</sup>. Ribeiro-Palau等<sup>[246]</sup>和 Finney等<sup>[247]</sup>通过将二维原子晶体的边缘与原子 力显微镜尖端对齐, 在石墨烯/h-BN 叠层结构中实 现了转角的原位控制, 从而实现了对层间耦合特性 的动态控制 (图 24(a)—图 24(e)), 阐明能隙性质与



图 22 石墨烯莫尔平带系统 单层-单层石墨烯莫尔超晶格 (魔角双层石墨烯) 器件的 (a) 示意图, (b) 电子相图和 (c) 能带结构<sup>[209]</sup>; (d), (e) 魔角双层石墨烯中的轨道铁磁性<sup>[222]</sup>; 双层-双层石墨烯莫尔超晶格的 (f) 器件结构和晶格结构示意图以及 (g) 电阻率随位移场的变化关系图<sup>[215]</sup>; ABC 三层石墨烯/h-BN 莫尔超晶格器件的 (h) 结构示意图和 (i) 纵向电阻率随位移场的变化关系 图, 其中插图为器件的光学照片<sup>[212]</sup>; 转角三层石墨烯莫尔超晶格的 (j) 器件结构示意图和 (k) 纵向电阻率随位移场和莫尔单胞填充数的变化关系图<sup>[219]</sup>

Fig. 22. Graphene moiré flat band system: (a) Schematic, (b) electronic phase diagram and (c) energy band structure of a monolayer-monolayer graphene moiré superlattice (magic-angle twisted bilayer graphene, MATBG) device<sup>[209]</sup>; (d), (e) orbital ferromagnetism in MATBG<sup>[222]</sup>; (f) schematic of device geometry and (g) relationship between the resistivity and the displacement field of the twisted bilayer-bilayer graphene (twisted double bilayer graphene, TDBG) moiré superlattice<sup>[215]</sup>; (h) schematic and (i) relationship between the longitudinal resistivity and the displacement field of the ABC trilayer graphene/h-BN moiré superlattice device. The inset in panel (i) is the corresponding optical image<sup>[212]</sup>. (j) Schematic of device structure and (k) relationship of the longitudinal resistivity with the displacement field and the filling factors of the moiré unit cell of the twisted trilayer graphene moiré superlattice<sup>[219]</sup>. 动态转角和莫尔耦合强度之间的关系非常有助于 验证相关的理论模型.此外,通过施加压力可以直 接改变层间距离,如 Yankowitz 等研究压力对于 石墨烯/h-BN<sup>[248]</sup>和转角石墨烯莫尔超晶格<sup>[249]</sup>中 的层间耦合强度的影响.结果表明,石墨烯/h-BN 莫尔超晶格中,石墨烯的能隙随层间距离的微弱 减小而显著增大(图 24(f)—图 24(h));在转角石墨 烯中,通过压力改变层间距可以在转角大于魔角的 器件中出现超导态和关联绝缘态,证实了可以使 用压力在非魔角的情况下产生平带的理论预言 (图 24(i)—图 24(k)).

## 3.4.4 转角体系的关联电子态调控

除层间转角、层间距和位移场等调控方法之 外,如 3.3 小节所述,微观介电环境也会显著影响 转角石墨烯的电子基态.典型例子是魔角石墨烯与 封装底层中的 h-BN 晶格对准能够打破石墨烯的 能谷简并度,使体系出现轨道铁磁性<sup>[220-225]</sup>.平带 结构中超导态和关联绝缘体态之间的关系是强关 联物理研究的重要内容之一,至今尚无定论.通过 改变叠层的介电环境可以控制体系的库仑能量大 小,从而系统研究超导态和关联绝缘态.平带中出 现关联绝缘体的条件是电子的库仑能远大于动能, 如果魔角石墨烯与石墨电极之间的距离小于摩尔 单胞尺寸,则极化电荷可在该尺度上屏蔽库仑相互 作用.例如 Stepanov 等<sup>[250]</sup>通过减小叠层结构中 魔角石墨烯和石墨栅极之间的距离 (即 h-BN 的厚 度),有效屏蔽了系统中电子相互作用,观察到了关 联绝缘体的淬灭, 而关联绝缘体消失后空出的相空 间由超导圆顶所占据,如图 25(a) 和图 25(b) 所示. Liu 等[251] 基于类似的叠层结构, 研究了双层石墨 烯对魔角石墨烯的库仑屏蔽作用及其对电子关联 态的影响. 输运测量结果表明, 随着库仑屏蔽作用 的增强,关联绝缘体相逐渐消失,而超导相的稳定 性则逐渐增强 (图 25(c)—图 25(e)). 此外, 类似于 利用 WSe2 诱导 Bernal 双层石墨烯 SOC 的实验, 也可以利用 WSe2 诱导魔角石墨烯中的 SOC, 例 如 Arora 等<sup>[252]</sup> 在魔角石墨烯叠层中插入了单层 WSe<sub>2</sub>(图 25(f)), 输运测量结果表明, 在三个非魔角 的转角器件中都可以清晰地看到超导转变,如 图 25(g)—图 25(i) 所示. 磁输运测量结果进一步证 实了 WSe, 诱导的 SOC 能够破坏魔角石墨烯的自 旋-能谷对称性,因此可以在转角远小于魔角的情 况下稳定超导态. Lin 等<sup>[253]</sup>研究了 WSe<sub>2</sub> 的近邻 效应对魔角石墨烯中电子相互作用的影响, 证实 WSe<sub>2</sub>的 SOC 可以诱导魔角石墨烯出现显著的反 常量子霍尔效应,即产生了轨道铁磁性(图 25(j)— 图 25(k)).

## 4 结 论

转移堆叠技术及器件结构和工艺的优化充分 发挥了二维原子晶体的可调性优势,使人们能够在 二维原子晶体的电输运测量中逐渐深入研究强关 联物理现象,如分数量子霍尔效应、玻色-爱因斯坦 凝聚、关联绝缘态以及超导等凝聚态物理的前沿问



图 23 转角 WSe<sub>2</sub>器件中的电子关联态<sup>[241]</sup>底电极接触的器件 (a) 结构示意图和 (b) 光学照片; (c) 零磁场时, 不同转角的器件 的纵向电阻随载流子浓度的变化关系图, 重点标示了其中的半填充电子态的电阻; (d) 转角 WSe<sub>2</sub>器件的电子相图

Fig. 23. Correlated electronic states in a twisted  $WSe_2$  device<sup>[241]</sup>: (a) Schematic and (b) optical image of the device with bottom electrode; (c) curves of the longitudinal resistance vs. the carrier concentration for devices with different twisted angles under zero magnetic field. The resistance of the half-filling state is marked. (d) The phase diagram of the twisted WSe<sub>2</sub> device.



图 24 (a)利用 AFM 针尖原位调控石墨烯/h-BN 莫尔超晶格的装置示意图; (b)—(d)不同转动时,叠层结构的 AFM 图像<sup>[246]</sup>; (e)石墨烯的次级狄拉克点随原位转角的变化关系;石墨烯/h-BN 莫尔超晶格的静压力测试 (f)装置和原理示意图及 (g)装置照 片<sup>[248]</sup>; (h)主要狄拉克点和次级狄拉克点的带隙随压力的变化; (i) 魔角石墨烯器件的结构示意图; (j)莫尔原胞半填充处的关联 绝缘态随压力的变化; (k)有 (蓝色曲线)/无 (灰色曲线)静压的情况下,器件的纵向电导率随载流子浓度及相应莫尔单胞填充数 的变化曲线<sup>[249]</sup>

Fig. 24. (a)Schematic of the graphene/h-BN moiré superlattice *in situ* controlled by AFM tip; (b)–(d) AFM images of the stack with different twisted  $angles^{[246]}$ ; (e) relationship between the secondary Dirac point of graphene and the *in situ* controllable twisted  $angles^{[248]}$ ; (f) top, cartoon of the piston-cylinder pressure cell. Bottom, schematic of the graphene stack under ambient and high pressure. (g) optical images of the device; (h) bandgaps as a function of pressure; (i) schematic of the magic angle graphene device<sup>[249]</sup>; (j) plots of the conductance (left penal) and resistance (right penal) of the half-filling states as function the pressure; (k) dependence of longitudinal conductivity on the carrier concentration and the corresponding filling factors of the moiré unit cell with (blue curve) and without (grey curve) high pressure.

题.可以预见,随着转移堆叠精度的提升和新颖器件结构的发展,器件中的无序会继续降低,能够观测的物理现象也更为丰富.基于近年的研究进展,我们提出转移堆叠及器件方面的几个重要方向.首先,继续提高转移精度及界面洁净度.叠层对准的精度以及界面缺陷仍是亟需解决的关键问题.优化转移过程的温度控制以及选择合适的粘性聚合物等都有助于提高转移的精度,此外在真空中进行转移也有助于提高界面的洁净度.其次,开发新型器

件结构.叠层结构的无序仍需进一步降低,电子相 互作用的调控手段也需要进一步丰富.如已报道的 基于库仑拖拽效应的 Corbino 器件和基于局域石 墨栅极的 Corbino 器件,可以尝试将本文所讨论的 调控手段有机结合或升级改进,以提高器件的二维 电子气质量,有效调控系统的电子态.再次,降低 二维半导体的接触电阻.原子级的厚度和表面平滑 度导致难以降低二维半导体的接触电阻.诸如肖特 基势垒位于何处以及电流如何注入二维半导体等



图 25 转角石墨烯器件中关联电子态的外部调控 (a)通过调控叠层结构中魔角石墨烯和石墨栅极之间的 h-BN 的厚度调控系统中电子相互作用; (b)随着库仑屏蔽作用的增强,关联绝缘体逐渐淬灭<sup>[260]</sup>. (c)利用 Bernal 双层石墨烯调控魔角石墨烯的器件结构示意图; (d)在不同的双层石墨烯载流子浓度下,  $\nu = 2$ 填充对应的电导随温度变化曲线及 (e)能隙随双层石墨烯载流子浓度的变化曲线<sup>[251]</sup>; (f) 魔角石墨烯/单层 WSe<sub>2</sub>叠层结构示意图; (g)—(i) 三个非魔角的转角石墨烯器件中的超导转变; (j)利用单层WSe<sub>2</sub>的近邻效应调控魔角石墨烯的器件结构示意图<sup>[252]</sup>; (k)器件的横向电阻和纵向电阻随载流子浓度及相应朗道能级填充数的变化曲线; (l)  $\nu = 1$ 和 (m)  $\nu = 2$ 填充对应的电子态的轨道磁性测量结果<sup>[253]</sup>

Fig. 25. Tuning of interaction between electrons in twisted graphene devices: (a) Interaction between electrons can be tuned by adjusting the thickness of the h-BN between the MATBG and the graphite gate in the stack; (b) with enhancing the Coulomb screening effect, the correlated insulator phase is quenched<sup>[250]</sup>. (c) Schematic of the device utilizing Bernal bilayer graphene to tune MAT-BG; (d) under different carrier concentration in Bernal bilayer graphene, plots of the conductance corresponding to  $\nu = 2$  filling vs. temperature and (e) energy gap vs. carrier concentration in bilayer graphene<sup>[251]</sup>; (f) schematic of MATBG/monolayer WSe<sub>2</sub> stack; (g)–(i) superconducting transition observed in the three twisted devices with non-magic angles<sup>[252]</sup>; (j) schematic of the device to tune the MATBG using the proximity effect of monolayer WSe<sub>2</sub>; (k) curves of the transverse (upper curve) and longitudinal (lower curve) resistance vs. the carrier concentration (the filling factor of the Landau level). Orbital magnetic measurement of the electron states corresponding to (l)  $\nu = 1$  and (m)  $\nu = 2$  filling<sup>[253]</sup>.

基本问题需要理论结合实验的系统研究,以指导进 一步优化二维半导体与石墨烯电极或金属电极之 间的范德瓦耳斯接触.最后,开发新的电介质材料. 在正文中虽然没有详细讨论,但目前叠层转移及器 件工艺所利用的电介质以 h-BN 为主.探索与二维 原子晶体兼容 (如其他二维绝缘体)或具有功能特 性的电介质 (如二维铁电体) 可能进一步提高器件 的质量, 拓展电学输运测量的自由度. 总而言之, 实现精确可控的转移堆叠过程仍需要大量的实验 探索和原理分析. 可以预期, 随着转移堆叠工艺水 平的不断提升, 在高质量器件的电学输运方面会取 得更大的突破.

### 参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 Science 306 666
- [2] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 Rev. Mod. Phys. 81 109
- [3] Goerbig M O 2011 Rev. Mod. Phys. 83 1193
- [4] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 Nat. Nanotech. 7 699
- [5] Schaibley J R, Yu H, Clark G, Rivera P, Ross J S, Seyler K L, Yao W, Xu X 2016 Nat. Rev. Mater. 1 16055
- [6] Saito Y, Nojima T, Iwasa Y 2016 Nat. Rev. Mater. 2 16094
- [7] Geim A K, Novoselov K S 2007 Nat. Mater. 6 183
- [8] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 Nature 490 192
- [9] Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, et al. 2014 Nat. Nanotechnol. 9 768
- [10] Zhang H, Cheng H -M, Ye P D 2018 Chem. Soc. Rev. 47 6009
- [11] Liu X, Hersam M C 2019 Nat. Rev. Mater. 4 669
- [12] Akinwande D, Huyghebaert C, Wang C H, Serna M I, Goossens S, Li L J, Wong H S P, Koppens F H L 2019 *Nature* 573 507
- [13] Liu C, Chen H, Hou X, Zhang H, Han J, Jiang Y G, Zeng X, Zhang D W, Zhou P 2019 Nat. Nanotechnol. 14 662
- [14] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 Nature 438 197
- [15] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 Nature 438 201
- [16] Novoselov K S, McCann E, Morozov S V, Fal'ko V I, Katsnelson M I, Zeitler U, Jiang D, Schedin F, Geim A K 2006 Nat. Phys. 2 177
- [17] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P, Geim A K 2007 Science 315 1379
- [18] Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K 2006 Nat. Phys. 2 620
- [19] Novoselov K, Jiang D, Schedin F, Booth T, Khotkevich V, Morozov S, Geim A 2005 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 102 10451
- [20] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 Nat. Mater. 3 404
- [21] Lee G H, Yu Y J, Lee C, Dean C, Shepard K L, Kim P, Hone J 2011 Appl. Phys. Lett. 99 243114
- [22] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 Phys. Rev. Lett. 105 136805
- [23] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 Nat. Nanotech. 6 147
- [24] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q D, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 Nat. Nanotechnol. 9 372
- [25] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tomanek D, Ye P D 2014 ACS Nano 8 4033
- [26] Xi X, Zhao L, Wang Z, Berger H, ForróL, Shan J, Mak K F 2015 Nat. Nanotechnol. 10 765
- [27] Xi X, Wang Z, Zhao W, Park J -H, Law K T, Berger H, Forró L, Shan J, Mak K F 2016 Nat. Phys. 12 139
- [28] Yu Y, Ma L, Cai P, Zhong R, Ye C, Shen J, Gu G D, Chen X H, Zhang Y 2019 *Nature* 575 156
- [29] Zhao S Y F, Poccia N, Panetta M G, et al. 2019 Phys. Rev. Lett. 122 247001
- [30] Belianinov A, He Q, Dziaugys A, Maksymovych P, Eliseev E A, Borisevich A Y, Morozovska A N, Banys J, Vysochanskii

Y, Kalinin S V 2015 Nano Lett. 15 3808

[31] Fei Z Y, Zhao W J, Palomaki T A, Sun B S, Miller M, Zhao Z Y, Yan J Q, Xu X D, Cobden D H 2018 Nature 560 336

- [32] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, et al. 2017 Nature 546 270
- [33] Gong C, Li L, Li Z, Ji H, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 Nature 546 265
- [34] Deng Y, Yu Y, Song Y, Zhang J, Wang N Z, Sun Z, Yi Y, Wu Y Z, Wu S, Zhu J, Wang J, Chen X H, Zhang Y 2018 *Nature* 563 94
- [35] Mounet N, Gibertini M, Schwaller P, Campi D, Merkys A, Marrazzo A, Sohier T, Castelli I E, Cepellotti A, Pizzi G, Marzari N 2018 Nat. Nanotechnol. 13 246
- [36] Wang L, Meric I, Huang P Y, Gao Q, Gao Y, Tran H, Taniguchi T, Watanabe K, Campos L M, Muller D A, Guo J, Kim P, Hone J, Shepard K L, Dean C R 2013 Science 342 614
- [37] Avouris P, Heinz T F, Low T 2D Materials: Properties and Devices (Cambridge: Cambridge University Press) p220
- [38] Geim A K, Grigorieva I V 2013 Nature 499 419
- [39] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 Science 353 aac9439
- [40] Liu Y, Weiss N O, Duan X, Cheng H C, Huang Y, Duan X 2016 Nat. Rev. Mater. 1 16042
- [41] Iannaccone G, Bonaccorso F, Colombo L, Fiori G 2018 Nat. Nanotechnol. 13 183
- [42] Liu Y, Huang Y, Duan X 2019 Nature 567 323
- [43] Liang S J, Cheng B, Cui Xi, Miao F 2020 Adv. Mater. 32 1903800
- [44] Zeng M, Xiao Y, Liu J, Yang K, Lei F 2018 Chem. Rev. 118 6236
- [45] Cai Z, Liu B, Zou X, Cheng H M 2018 Chem. Rev. 118 6091
- [46] Lin L, Deng B, Sun J, Peng H, Liu Z 2018 Chem. Rev. 118 9281
- [47] Li G, Zhang Y Y, Guo H, Huang L, Lu H, Lin X, Wang Y L, Du S, Gao H J 2018 Chem. Soc. Rev. 47 6073
- [48] Rhodes D, Chae S H, Ribeiro-Palau R, Hone J 2020 Nat. Mater. 18 541
- [49] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 Nat. Nanotechnol. 5 722
- [50] Lü X Y, Li Z Q 2019 Acta Phys. Sin. 68 220303 (in Chinese) [吕新宇, 李志强 2019 物理学报 68 220303]
- [51] Yankowitz M, Ma Q, Jarillo-Herrero P, LeRoy B J 2019 Nat. Rev. Phys. 1 112
- [52] Balents L, Dean C R, Efetov D K, Young A F 2020 Nat. Phys. 16 725
- [53] Liu J P, Dai X 2020 Acta Phys. Sin. 69 147301 (in Chinese)
  [刘健鹏, 戴希 2020 物理学报 69 147301]
- [54] Xu H, Meng L, Li Y, Yang T Z, Bao L H, Liu G D, Zhao L, Liu T S, Xing J, Gao H J, Zhou X J, Huang Y 2018 Acta Phys. Sin. 67 218201 (in Chinese) [许宏, 孟蕾, 李杨, 杨天中, 鲍丽宏, 刘国东, 赵林, 刘天生, 邢杰, 高鸿钧, 周兴江, 黄元 2018 物理学报 67 218201]
- [55] Wang L 2014 Ph. D. Dissertation (New York: Columbia University)
- [56] Lin Z, Liu Y, Halim U, Ding M, Liu Y, Wang Y, Jia C, Chen P, Duan X, Wang C, Song F, Li M, Wan C, Huang Y, Duan X 2018 Nature 562 254; Xiong F, Wang H, Liu X, Sun J, Brongersma M, Pop E, Cui Y 2015 Nano Lett. 15 6777; Zhao S Y F, Elbaz G A, Bediako D K, Yu C, Efetov D K, Guo Y, Ravichandran J, Min K A, Hong S, Taniguchi T,

Watanabe K, Brus L E, Roy X, Kim P 2018 Nano Lett. 18 460

- [57] Hus S M, Li A P 2017 Prog. Surf. Sci. 92 176
- [58] Blakea P, Hill E W, Castro Neto A H, Novoselov K S, Jiang D, Yang R, Booth T J, Geim A K 2007 Appl. Phys. Lett. 91 063124
- [59] Gorbachev R V, Riaz I, Nair R R, Jalil R, Britnell L, Belle B D, Hill E W, Novoselov K S, Watanabe K, Taniguchi T, Geim A K, Blake P 2011 Small 7 465
- [60] Hsu C, Frisenda R, Schmidt R, Arora A, de Vasconcellos S M, Bratschitsch R, van der Zant H S J, Castellanos-Gomez A 2019 Adv. Optical Mater. 7 1900239
- [61] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K S, Roth S, Geim A K 2006 Phys. Rev. Lett. 97 187401
- [62] Zhang X, Qiao X F, Shi W, Wu J B, Jiang D S, Tan P H 2015 Chem. Soc. Rev. 44 2757
- [63] Huang Y, Sutter E, Sadowski J T, Cotlet M, Monti O L, Racke D A, Neupane M R, Wickramaratne D, Lake R K, Parkinson B A 2014 ACS Nano 8 10743
- [64] Desai S B, Madhvapathy S R, Amani M, Kiriya D, Hettick M, Tosun M, Zhou Y Z, Dubey M, Ager J W, Chrzan D, Javey A 2016 Adv. Mater. 28 4053
- [65] Huang Y, Pan Y H, Yang R, Bao L H, Meng L, Luo H L, Cai Y Q, Liu G D, Zhao W J, Zhou Z, Wu L M, Zhu Z L, Huang M, Liu L W, Liu L, Cheng P, Wu K H, Tian S B, Gu C Z, Shi Y G, Guo Y F, Cheng Z G, Hu J P, Zhao L, Yang G H, Sutter E, Sutter P, Wang Y L, Ji W, Zhou X J, Gao H J 2020 Nat. Commun. 11 2453
- [66] Liu F, Wu W J, Bai Y S, Chae S H, Li Q Y, Wang J, Hone J, Zhu X Y 2020 *Science* 367 903
- [67] Deng Y, Yu Y, Shi M Z, Guo Z, Xu Z, Wang J, Chen X H, Zhang Y 2020 Science 367 895
- [68] Frisenda R, Navarro-Moratalla E, Gant P, Perez De Lara D, Jarillo-Herrero P, Gorbachev R V, Castellanos-Gomez A 2018 Chem. Soc. Rev. 47 53
- [69] Fan S, Vu Q A, Tran M D, Adhikari S, Lee Y H 2020 2 D Mater. 7 022005
- [70] Onodera M, Masubuchi S, Moriya R, Machida T 2020 Jpn. J. Appl. Phys. 59 010101
- [71] Decker R, Wang Y, Brar V W, Regan W, Tsai H Z, Wu Q, Gannett W, Zettl A, Crommie M F 2011 Nano Lett. 11 2291
- [72] Schneider G F, Calado V E, Zandbergen H, Vandersypen L M K, Dekker C 2010 Nano Lett. 10 1912
- [73] Taychatanapat T, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P 2011 Nat. Phys. 7 621
- [74] Uwanno T, Hattori Y, Taniguchi T, Watanabe K, Nagashio K 2015 2D Mater. 2 041002
- [75] K Kinoshita, R Moriya, M Onodera, Y Wakafuji, S Masubuchi, K Watanabe, T Taniguchi, T Machida 2019 npj 2D Mater. Appl. 3 22
- [76] Zomer P J, Guimaraes M H D, Brant J C, Tombros N, van Wees B J 2014 Appl. Phys. Lett. 105 013101
- [77] Kretinin A V, Cao Y, Tu J S, Yu G L, Jalil R, Novoselov K S, Haigh S J, Gholinia A, Mishchenko A, Lozada M, Georgiou T, Woods C R, Withers F, Blake P, Eda G, Wirsig A, Hucho C, Watanabe K, Taniguchi T, Geim A K, Gorbachev R V 2014 Nano Lett. 14 3270
- [78] Jiang Y, Lai X, Watanabe K, Taniguchi T, Haule K, Mao J, Andrei E Y 2019 Nature 573 91
- [79] Yankowitz M, Xue J, Cormode D, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P, Jacquod P, LeRoy B J 2012 Nat. Phys. 8 382

- [80] Ponomarenko L A, Gorbachev R V, Yu G L, Elias D C, Jalil R, Patel A A, Mishchenko A, Mayorov A S, Woods C R, Wallbank J R, Mucha-Kruczynski M, Piot B A, Potemski M, Grigorieva I V, Novoselov K S, Guinea F, Fal'ko V I, Geim A K 2013 Nature 497 594
- [81] Wang L, Gao Y, Wen B, Han Z, Taniguchi T, Watanabe K, Koshino M, Hone J, Dean C R 2015 *Science* 350 1231
- [82] Kim K, Yankowitz M, Fallahazad B, Kang S, Movva H C, Huang S, Larentis S, Corbet C M, Taniguchi T, Watanabe K, Banerjee S K, LeRoy B J, Tutuc E 2016 Nano Lett. 16 1989
- [83] Kim K, DaSilva A, Huang S, Fallahazad B, Larentis S, Taniguchi T, Watanabe K, LeRoy B J, MacDonald A H, Tutuc E 2017 Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 114 3364
- [84] Martin J, Akerman N, Ulbricht G, Lohmann T, Smet J H, Von Klitzing K, Yacoby A 2008 Nat. Phys. 4 144
- [85] Zhang Y, Brar V W, Girit C, Zettl A, Crommie M F 2009 Nat. Phys. 5 722
- [86] Xue J, Sanchez-Yamagishi J, Bulmash D, Jacquod P, Deshpande A, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P, LeRoy B J 2011 Nat. Mater. 10 282
- [87] Chen J H, Jang C, Xiao S, Ishigami M, Fuhrer M S 2008 Nat. Nanotechnol. 3 206
- [88] Chen J H, Jang C, Adam S, Fuhrer M S, Williams E D, Ishigami M 2008 Nat. Phys. 4 377
- [89] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L 2008 Solid State Commun. 146 351
- [90] Bolotin K I, Sikes K J, Hone J, Stormer H L. Kim P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 096802
- [91] Du X, Skachko I, Barker A, Andrei E Y 2008 Nat. Nanotechnol. 3 491
- [92] Du X, Skachko I, Duerr F, Luican A, Andrei E Y 2009 *Nature* 462 192
- [93] Bolotin K I, Ghahari F, Shulman M D, Stormer H L, Kim P 2009 Nature 462 196
- [94] Dean C R, Young A F, Cadden-Zimansky P, Wang L, Ren H, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Hone J, Shepard K L 2011 Nat. Phys. 7 693
- [95] Young A F, Dean C R, Wang L, Ren H, Cadden-Zimansky P, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Shepard K L, Kim P 2012 Nat. Phys. 8 550
- [96] Maher P, Wang L, Gao Y, Forsythe C, Taniguchi T, Watanabe K, Abanin D, Papić Z, Cadden-Zimansky P, Hone J, Kim P, Dean C R 2014 *Science* 345 61
- [97] Li J I A, Tan C, Chen S, Zeng Y, Taniguchi T, Watanabe K, Hone J, Dean C R 2017 *Science* 358 648
- [98] Zibrov A A, Kometter C, Zhou H, Spanton E M, Taniguchi T, Watanabe K, Zaletel M P, Young A F 2017 Nature 549 360
- [99] Zibrov A A, Spanton E M, Zhou H, Kometter C, Taniguchi T, Watanabe K, Young A F 2018 Nat. Phys. 14 930
- [100] Kim Y, Balram A C, Taniguchi T, Watanabe K, Jain J K, Smet J H 2019 Nat. Phys. 15 154
- [101] Koulakov A A, Fogler M M, Shklovskii B I 1996 Phys. Rev. Lett. 76 499
- [102] Shin B G, Han G H, Yun S J, Oh H M, Bae J J, Song Y J, Park C -Y, Lee Y H 2016 Adv. Mater. 28 9378
- [103] Yu Z, Ong Z Y, Li S, Xu J B, Zhang G, Zhang Y W, Shi Y, Wang X 2017 Adv. Funct. Mater. 27 1604093
- [104] Li S L, Tsukagoshi K, Orgiu E, Samorì P 2016 Chem. Soc. Rev. 45 118
- [105] Kaasbjerg K, Thygesen K S, Jacobsen K W 2012 Phys. Rev.

### B 85 115317

- [106] Ma N, Jena D 2014 Phys. Rev. X 4 011043
- [107] Radisavljevic B, Kis A 2013 Nat. Mater. 12 815
- [108] Yu Z, Ong Z Y, Pan Y, Cui Y, Xin R, Shi Y, Wang B, Wu Y, Chen T, Zhang Y W, Zhang G, Wang X 2016 Adv. Mater. 28 547
- [109] Cui X, Lee G H, Kim Y D, Arefe G, Huang P Y, Lee C H, Chenet D A, Zhang X, Wang L, Ye F, Pizzocchero F, Jessen B S, Watanabe K, Taniguchi T, Muller D A, Low T, Kim P, Hone J 2015 Nat. Nanotechnol. 10 534
- [110] Hu Z, Wu Z, Han C, He J, Ni Z, Chen W 2018 Chem. Soc. Rev. 47 3100
- [111] Favron A, Gaufrès E, Fossard F, Phaneuf-L'Heureux A L, Tang N Y W, Lévesque P L, Loiseau A, Leonelli R, Francoeur S, Martel R 2015 Nat. Mater. 14 826
- [112] Cao Y, Mishchenko A, Yu G L, Khestanova E, Rooney A P, Prestat E, Kretinin A V, Blake P, Shalom M B, C Woods, Chapman J, Balakrishnan G, Grigorieva I V, Novoselov K S, Piot B A, Potemski M, Watanabe K, Taniguchi T, Haigh S J, Geim A K, Gorbachev R V 2015 Nano Lett. 15 4914
- [113] Li L, Yang F, Ye G J, Zhang Z, Zhu Z, Lou W, Zhou X, Li L, Watanabe K, Taniguchi T, Chang K, Wang Y, Chen X H, Zhang Y 2016 Nat. Nanotechnol. 11 593
- [114] Benyamini A, Telford E J, Kennes D M, Wang D, Williams A, Watanabe K, Taniguchi T, Shahar D, Hone J, Dean C R, Millis A J, Pasupathy A N 2019 Nat. Phys. 15 947
- [115] Klein D R, MacNeill D, Lado J L, Soriano D, Navarro-Moratalla E, Watanabe K, Taniguchi T, Manni S, Canfield P, Fernández-Rossier J, Jarillo-Herrero P 2018 Science 360 1218
- [116] Bandurin D A, Tyurnina A V, Yu G L, Mishchenko A, Zolyomi V, Morozov S V, Kumar R K, Gorbachev R V, Kudrynskyi Z R, Pezzini S, Kovalyuk Z D, Zeitler U, Novoselov K S, Patane A, Eaves L, Grigorieva I V, Fal'ko V I, Geim A K, Cao Y 2017 Nat. Nanotechnol. 12 223
- [117] Tsen A W, Hunt B, Kim Y D, Yuan Z J, Jia S, Cava R J, Hone J, Kim P, Dean C R, Pasupathy A N 2016 Nat. Phys. 12 208
- [118] Cao Y, Cai K, Hu P, et al. 2019 Adv. Opt. Mater. 7 1900190
- [119] Allain A, Kang J, Banerjee K, Kis A 2015 Nat. Mater. 14 1195
- [120] Schulman D S, Arnold A J, Das S 2018 Chem. Soc. Rev. 47 3037
- [121] Wang S, Yu Z, Wang X 2018 J. Semiconductors 39 124001
- [122] Liu K, Luo P, Han W, Yang S, Zhou S, Li H, Zhai T 2019 Sci. Bull. 64 1426
- [123] Kappera R, Voiry D, Yalcin S E, Branch B, Gupta G, Mohite A D, Chhowalla M 2014 Nat. Mater. 13 1128
- [124] Cho S, Kim S, Kim J H, Zhao J, Seok J, Keum D H, Baik J, Choe D H, Chang K J, Suenaga K, Kim S W, Lee Y H, Yang H 2015 *Science* 349 625
- [125] Lee S, Tang A, Aloni S, Wong H S 2016 Nano Lett. 16 276
- [126] Chen J R, Odenthal P M, Swartz A G, Floyd G C, Wen H, Luo K Y, Kawakami R K 2013 Nano Lett. 13 3106
- [127] Wang J, Yao Q, Huang C W, Zou X, Liao L, Chen S, Fan Z, Zhang K, Wu W, Xiao X, Jiang C, Wu W W 2016 Adv. Mater. 28 8302
- [128] Chen X, Wu Y, Wu Z, Han Y, Xu S, Wang L, Ye W, Han T, He Y, Cai Y, Wang N 2015 *Nat. Commun.* 6 7315
- [129] Xu S, Wu Z, Lu H, Han Y, Long G, Chen X, Han T, Ye W, Wu Y, Lin J, Shen J, Cai Y, He Y, Zhang F, Lortz R, Cheng C, Wang N 2016 2 D Mater. 3 021007

- [130] Wu Z, Xu S, Lu H, Khamoshi A, Liu G B, Han T, Wu Y, Lin J, Long G, He Y, Cai Y, Yao Y, Zhang F, Wang N 2016 *Nat. Commun.* 7 12955
- [131] Liu Y, Guo J, Zhu E, Liao L, Lee S J, Ding M, Shakir I, Gambin V, Huang Y, Duan X 2018 Nature 557 696
- [132] Jung Y, Choi M S, Nipane A, Borah A, Kim B, Zangiabadi A, Taniguchi T, Watanabe K, Yoo W J, Hone J, Teherani J T 2019 Nat. Electron. 2 187
- [133] Movva H C P, Rai A, Kang S, Kim K, Fallahazad B, Taniguchi T, Watanabe K, Tutuc E, Banerjee S K 2015 ACS Nano 9 10402
- [134] Fallahazad B, Movva H C P, Kim K, Larentis S, Taniguchi T, Watanabe K, Banerjee S K, Tutuc E 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 086601
- [135] Pisoni R, Kormányos A, Brooks M, Lei Z, Back P, Eich M, Overweg H, Lee Y, Rickhaus P, Watanabe K, Taniguchi T, Imamoğlu A, Burkard G, Ihn T, Ensslin K 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 247701
- [136] Movva H C P, Fallahazad B, Kim K, Larentis S, Taniguchi T, Watanabe K, Banerjee S K, Tutuc E 2017 *Phys. Rev. Lett.* 118 247701
- [137] Larentis S, Movva H C P, Fallahazad B, Kim K, Behroozi A, Taniguchi T, Watanabe K, Banerjee S K, Tutuc E 2018 *Phys. Rev. B* 97 201407(R)
- [138] Fatemi V, Wu S, Cao Y, Bretheau L, Gibson Q D, Watanabe K, Taniguchi T, Cava R J, Jarillo-Herrero P 2018 Science 362 926
- [139] Choi Y, Kang J, Jariwala D, Kang M S, Marks T J, Hersam M C, Cho J H 2016 Adv. Mater. 28 3742; Zhu J, Yang Y, Jia R, Liang Z, Zhu W, Rehman Z U, Bao L, Zhang X, Cai Y, Song L, Huang R 2018 Adv. Mater. 30 1800195
- [140] Luryi S 1988 Appl. Phys. Lett. 52 501
- [141] Ashoori R C, Stormer H L, Weiner J S, PfeiN'er L N, Pearton S J, Baldwin K W, West K W 1992 Phys. Rev. Lett. 68 3088
- [142] Eisenstein J P, Pfeiffer L N, West K W 1994 *Phys. Rev. B* 50 1760
- [143] J Appenzeller, Z Chen 2008 IEEE IEDM Tech. Digest 21.1 509
- [144] Xia J L, Chen F, Li J H, Tao N J 2009 Nature Nanotech. 4 505
- [145] Ponomarenko L A, Yang R, Gorbachev R V, Blake P, Mayorov A S, Novoselov K S, Katsnelson M I, Geim A K 2010 Phys. Rev. Lett. 105 136801
- [146] Shi Q, Shih E M, Gustafsson M V, Rhodes D A, Kim B, Watanabe K, Taniguchi T, Papić Z, Hone J, Dean C R 2020 *Nat. Nanotechnol.* 15 569
- [147] Yan J, Fuhrer M S 2010 Nano Lett. 10 4521
- [148] Zhao Y, Cadden-Zimansky P, Ghahari F, Kim P 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 106804
- [149] Peters E C, Giesbers A J M, Burghard M, Kern K 2014 Appl. Phys. Lett. 104 203109
- [150] Zhu M J, Kretinin A V, Thompson M D, Bandurin D A, Hu S, Yu G L, Birkbeck J, Mishchenko A, Vera-Marun I J, Watanabe K, Taniguchi T, Polini M, Prance J R, Novoselov K S, Geim A K, Shalom M B 2017 Nat. Commun. 8 14552
- [151] Polshyn H, Zhou H, Spanton E M, Taniguchi T, Watanabe K, Young A F 2018 Phys. Rev. Lett. 121 226801
- [152] Zeng Y, Li J I A, Dietrich S A, Ghosh O M, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Dean C R 2019 *Phys. Rev. Lett.* 122 137701
- [153] Li J I A, Shi Q, Zeng Y, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Dean C R 2019 Nat. Phys. 15 898

- [154] Nakaharai S, Williams J R, Marcus C M 2011 Phys. Rev. Lett. 107 036602
- [155] Kim M, Choi J H, Lee S H, Watanabe K, Taniguchi T, Jhi S H, Lee H J 2016 Nat. Phys. 12 1022
- [156] Zimmermann K, Jordan A, Gay F, Watanabe K, Taniguchi T, Han Z, Bouchiat V, Sellie H, Sacépé B 2017 Nat. Commun. 8 14983
- [157] Ribeiro-Palau R, Chen S, Zeng Y, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Dean C R 2019 Nano Lett. 19 2583
- [158] Chen S, Ribeiro-Palau R, Yang K, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Goerbig M O, Dean C R 2019 *Phys. Rev. Lett.* 122 026802
- [159] Zhou H, Polshyn H, Taniguchi T, Watanabe K, Young A F 2020 Nat. Phys. 16 154
- [160] Eisenstein J P, Macdonald A H 2004 Nature 432 691
- [161] Narozhny B N and Levchenko A 2016 Rev. Mod. Phys. 88 025003
- [162] Solomon P M, Price P J, Frank D J, La Tulipe D C 1989 *Phys. Rev. Lett* **63** 2508
- [163] Gramila T J, Eisenstein J P, MacDonald A H, Pfeiffer L N, West K W 1991 Phys. Rev. Lett. 66 1216
- [164] Sivan U, Solomon P M, Shtrikman H 1992 Phys. Rev. Lett. 68 1196
- [165] Gorbachev R V, Geim A K, Katsnelson M I, Novoselov K S, Tudorovskiy T, Grigorieva I V, MacDonald A H, Morozov S V, Watanabe K, Taniguchi T, Ponomarenko L A 2012 Nat. Phys. 8 896
- [166] Kim S, Jo I, Nah J, Yao Z, Banerjee S K, Tutuc E 2011 *Phys. Rev. B* 83 161401(R)
- [167] Li J I A, Taniguchi T, Watanabe K, Hone J, Levchenko A, Dean C R 2016 Phys. Rev. Lett. 117 046802
- [168] Liu X M, Watanabe K, Taniguchi T, Halperin B I, Kim P 2017 Nat. Phys. 13 746
- [169] X Liu, L Wang, K C Fong, Y Gao, P Maher, K Watanabe, T Taniguchi, J Hone, C Dean, P Kim 2017 Phys. Rev. Lett. 119 056802
- [170] L Esaki, R Tsu 1970 IBM J. Res. Dev. 14 61
- [171] Weiss D, von Klitzing K, Ploog K 1989 Europhys. Lett. 8 179
- [172] Ismail K, Chu W, Yen A, Antoniadis D A, Smith H I 1989 Appl. Phys. Lett. 54 460
- [173] Schlösser T, Ensslin K, Kotthaus J P 1996 Semicond. Sci. Tech. 11 1582
- [174] Albrecht C, Smet J H, von Klitzing K, Weiss D, Umansky V, Schweizer H 2001 Phys. Rev. Lett. 86 147
- [175] Melinte S, Berciu M, Zhou C, Tutuc E, Papadakis S J, Harrison C, De Poortere E P, Wu M, Chaikin P M, Shayegan M, Bhatt R N, Register R A 2004 Phys. Rev. Lett. 92 683
- [176] Park C H, Yang L, Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2008 Nat. Phys. 4 213
- [177] Forsythe C, Zhou X, Watanabe K, Taniguchi T, Pasupathy A, Moon P, Koshino M, Kim P, Dean C R 2018 Nat. Nanotechnol. 13 566
- [178] Li Y, Dietrich S, Forsythe C, Taniguchi T, Watanabe K, Moon P, Dean C R 2021 Nat. Nanotechnol. 16 525
- [179] Nam Y, Ki D K, Soler-Delgado D, Morpurgo A F 2018 Science 362 324
- [180] Nomura K, MacDonald A H 2006 Phys. Rev. Lett. 96 256602
- [181] Zarenia M, Pereira Jr J M, Farias G A, Peeters F M 2011 *Phys. Rev. B* 84 125451
- [182] Veyrat L, Déprez C, Coissard A, Li X, Gay F, Watanabe K, Taniguchi T, Han Z, Piot B A, Sellier H, Sacépé B 2020

Science **367** 781

- [183] Konschuh S, Gmitra M, Fabian J 2010 Phys. Rev. B 82 245412
- [184] Min H, Hill J E, Sinitsyn N A, Sahu B R, Kleinman L, MacDonald A H 2006 Phys. Rev. B 74 165310
- [185] Yao Y, Ye F, Qi X L, Zhang S C, Fang Z 2007 Phys. Rev. B 75 041401(R)
- [186] Castro Neto A H, Guinea F 2009 Phys. Rev. Lett. 103 026804
- [187] Balakrishnan J, Koon G K W, Jaiswal M, Castro Neto A H, Özyilmaz B 2013 Nat. Phys. 9 284
- [188] Wojtaszek M, Vera-Marun I J, Maassen T, van Wees B J 2013 Phys. Rev. B 87 081402(R)
- [189] Avsar A, Tan J Y, Taychatanapat T, Balakrishnan J, Koon G K W, Yeo Y, Lahiri J, Carvalho A, Rodin A S, O'Farrell E C T, Eda G, Castro Neto A H, Özyilmaz B 2014 Nat. Commun. 5 4875
- [190] Wang Z, Ki D K, Chen H, Berger H, MacDonald A H, Morpurgo A F 2015 Nat. Commun. 6 8339
- [191] A Dankert, S P Dash 2017 Nat. Commun. 8 16093
- [192] Benítez L A, Sierra J F, Torres W S, Arrighi A, Bonell F, Costache M V, Valenzuela S O 2018 Nat. Phys. 14 303
- [193] Avsar A, Ochoa H, Guinea F, Zyilmaz B, Vera-Marun I J 2020 Rev. Mod. Phys. 92 021003
- [194] Island J O, Cui X, Lewandowski C, Khoo J Y, Spanton E M, Zhou H, Rhodes D, Hone J C, Taniguchi T, Watanabe K, Levitov L S, Zaletel M P, Young A F 2019 Nature 571 85
- [195] Yang W, Chen G, Shi Z, Liu C C, Zhang L, Xie G, Cheng M, Wang D, Yang R, Shi D, Watanabe K, Taniguchi T, Yao Y G, Zhang Y B, Zhang G Y 2013 Nat. Mater. 12 792
- [196] Carr S, Fang S, Kaxiras E 2020 Nat. Rev. Mater 5 748
- [197] Hofstadter D R 1976 Phys. Rev. B 14 2239
- [198] Dean C R, Wang L, Maher P, Forsythe C, Ghahari F, Gao Y, Katoch J, Ishigami M, Moon P, Koshino M, Taniguchi T, Watanabe K, Shepard K L, Hone J, Kim P 2013 Nature 497 598
- [199] Hunt B, Sanchez-Yamagishi J D, Young A F, Yankowitz M, LeRoy B J, Watanabe K, Taniguchi T, Moon P, Koshino M, Jarillo-Herrero P, Ashoori R C 2013 *Science* 340 1427
- [200] Yu G L, Gorbachev R V, Tu J S, et al. 2014 Nat. Phys. 10 525
- [201] Kumar R K, Chen X, Auton G H, et al. 2017 Science 357 181
- [202] Spanton E M, Zibrov A A, Zhou H, Taniguchi T, Watanabe K, Zaletel M P, Young A F 2018 Science 360 62
- [203] Bistritzer R, MacDonald A H 2011 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 108 12233
- [204] Suárez Morell E, Correa J D, Vargas P, Pacheco M, Barticevic Z 2010 Phys. Rev. B 82 121407
- [205] Moon P, Koshino M 2014 Phys. Rev. B 90 155406
- [206] Kennes D M, Claassen M, Xian L, Georges A, Millis A J, Hone J, Dean C R, Basov D N, Pasupathy A N, Rubio A 2021 Nat. Phys. 17 155
- [207] Cao Y, Luo J Y, Fatemi V, Fang S, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2016 Phys. Rev. Lett. 117 116804
- [208] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P 2018 Nature 556 80
- [209] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 Nature 556 43
- [210] Chen G, Jiang L, Wu S, Lyu B, Li H, Chittari B L,

Watanabe K, Taniguchi T, Shi Zh, Jung J, Zhang Y B, Wang F 2019 Nat. Phys. 15 237

- [211] Chen G, Sharpe A L, Gallagher P, Rosen I T, Fox E J, Jiang L, Lyu B, Li H, Watanabe K, Taniguchi T, Jung J, Shi Z, Goldhaber-Gordon D, Zhang Y, Wang F 2019 Nature 572 215
- [212] Chen G, Sharpe A L, Fox E J, Zhang Y H, Wang S, Jiang L, Lyu B, Li H, Watanabe K, Takashi T, Shi Z, Senthil T, Goldhaber-Gordon D, Zhang Y B, Wang F 2020 Nature 579 56
- [213] Burg G W, Zhu J, Taniguchi T, Watanabe K, MacDonald A H, Tutuc E 2019 Phys. Rev. Lett. 123 197702
- [214] Shen C, Chu Y, Wu Q, Li N, Wang S, Zhao Y, Tang J, Liu J, Tian J, Watanabe K, Taniguchi T, Yang R, Meng Z Y, Shi D, Yazyev O V, Zhang G 2020 Nat. Phys. 16 520
- [215] Liu X, Hao Z, Khalaf E, Lee J Y, Ronen Y, Yoo H, Haei Najafabadi D, Watanabe K, Taniguchi T, Vishwanath A, Kim P 2020 Nature 583 221
- [216] Cao Y, Rodan-Legrain D, Rubies-Bigorda O, Park J M, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P 2020 Nature 583 215
- [217] Chen S, He M, Zhang Y H, Hsieh V, Fei Z, Watanabe K, Taniguchi T, Cobden D H, Xu X, Dean C R, Yankowitz M 2020 Nat. Phys. 17 374
- [218] Xu S, Ezzi M M Al, Balakrishnan N, Garcia-Ruiz A, Tsim B, Mullan C, Barrier J, Xin N, Piot B A, Taniguchi T, Watanabe K, Carvalho A, Mishchenko A, Geim A K, Fal'ko V I, Adam S, Castro Neto A H, Novoselov K S, Shi Y 2021 *Nat. Phys.* **17** 619
- [219] Park J M, Cao Y, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P 2021 Nature 590 249
- [220] Lu X, Stepanov P, Yang W, Xie M, Aamir M A, Das I, Urgell C, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang G, Bachtold A, MacDonald A H, Efetov D K 2019 Nature 574 653
- [221] Sharpe A L, Fox E J, Barnard A W, Finney J, Watanabe K, Taniguchi T, M A Kastner, Goldhaber-Gordon D 2019 *Science* 365 605
- [222] Serlin M, Tschirhart C L, Polshyn H, Zhang Y, Zhu J, Watanabe K, Taniguchi T, Balents L, Young A F 2020 Science 367 900
- [223] He M, Li Y, Cai J, Liu Y, Watanabe K, Taniguchi T, Xu X, Yankowitz M 2021 Nat. Phys. 17 26
- [224] Polshyn H, Zhu J, Kumar M A, Zhang Y, Yang F, Tschirhart C L, Serlin M, Watanabe K, Taniguchi T, MacDonald A H, Young A F 2020 Nature 588 66
- [225] Saito Y, Ge J, Rademaker L, Watanabe K, Taniguchi T, Abanin D A, Young A F 2021 Nat. Phys. 17 478
- [226] Wu F, Lovorn T, Tutuc E, Macdonald A H 2018 Phys. Rev. Lett. 121 26402
- [227] Wu F, Lovorn T, Tutuc E, Martin I, Macdonald A H 2019 Phys. Rev. Lett. 122 86402
- [228] Ruiz-Tijerina D A, Fal'Ko V I 2019 Phys. Rev. B 99 125424
- [229] Dagotto E 1994 *Rev. Mod. Phys.* 66 763
- [230] Scalapino D J 2012 Rev. Mod. Phys. 84 1383
- [231] Mazurenko A, Chiu C S, Ji G, Parsons M F, Kanász-Nagy M, Schmidt R, Grusdt F, Demler E, Greif D, Greiner M 2017 Nature 545 462
- [232] Tran K, Moody G, Wu F, Lu X, Choi J, Kim K, Rai A, Sanchez D A, Quan J, Singh A, Embley J, Zepeda A, Campbell M, Autry T, Taniguchi T, Watanabe K, Lu N,

Banerjee S K, Silverman K L, Kim S, Tutuc E, Yang L, MacDonald A H, Li X 2019 Nature 567 71

- [233] Seyler K L, Rivera P, Yu H, Wilson N P, Ray E L, Mandrus D G, Yan J, Yao W, Xu X 2019 *Nature* 567 66
- [234] Jin C, Regan E C, Yan A, Iqbal Bakti Utama M, Wang D, Zhao S, Qin Y, Yang S, Zheng Z, Shi S, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Zettl A, Wang F 2019 Nature 567 76
- [235] Alexeev E M, Ruiz-Tijerina D A, Danovich M, Hamer M J, Terry D J, Nayak P K, Ahn S, Pak S, Lee J, Sohn J I, Molas M R, Koperski M, Watanabe K, Taniguchi T, Novoselov K S, Gorbachev R V, Shin H S, Fal'ko V I, Tartakovskii A I 2019 Nature 567 81
- [236] Wang Z, Rhodes D A, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J C, Shan J, Mak K F 2019 Nature 574 76
- [237] Tang Y, Li L, Li T, Xu Y, Liu S, Barmak K, Watanabe K, Taniguchi T, MacDonald A H, Shan J, Mak K F 2020 *Nature* 579 353
- [238] Regan E C, Wang D, Jin C, Iqbal Bakti Utama M, Gao B, Wei X, Zhao S, Zhao W, Zhang Z, Yumigeta K, Blei M, Carlström J D, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Crommie M, Zettl A, Wang F 2020 Nature 579 359
- [239] Shimazaki Y, Schwartz I, Watanabe K, Taniguchi T, Kroner M, Imamoğlu A 2020 Nature 580 472
- [240] Xu Y, Liu S, Rhodes D A, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Elser V, Mak K F, Shan Jie 2020 Nature 587 214
- [241] Zhang Z, Wang Y, Watanabe K, Taniguchi T, Ueno K, Tutuc E, LeRoy B J 2020 Nat. Phys. 16 1093
- [242] Li H, Li S, Naik M H, Xie J, Li X, Wang J, Regan E, Wang D, Zhao W, Zhao S, Kahn S, Yumigeta K, Blei M, Taniguchi T, Watanabe K, Tongay S, Zettl A, Louie S G, Wang Feng, Crommie M F 2021 Nat. Phys. 20 945
- [243] Shabani S, Halbertal D, Wu W, Chen M, Liu S, Hone J, Yao W, Basov D N, Zhu X, Pasupathy A N 2021 Nat. Mater. 17 720
- [244] Wang L, Shih E M, Ghiotto A, et al. 2020 Nat. Mater. 19 861
- [245] Koren E, Leven I, Lörtscher E, Knoll A, Hod O, Urs D 2016 Nat. Nanotechnol. 11 752
- [246] Ribeiro-Palau R, Zhang C J, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J and Dean C R 2018 Science 361 690
- [247] Finney N R, Yankowitz M, Muraleetharan L, Watanabe K, Taniguchi T, Dean C R, Hone J 2019 Nat. Nanotechnol. 14 1029
- [248] Yankowitz M, Jung J, Laksono E, Leconte N, Chittari B L, Watanabe K, Taniguchi T, Adam S, Graf D, Dean C R 2018 *Nature* 557 404
- [249] Yankowitz M, Chen S, Polshyn H, Zhang Y, Watanabe K, Taniguchi T, Graf D, Young A F, Dean C R 2019 Science 363 1059
- $\left[250\right]$  Stepanov P, Das I, Lu X, et al. 2020 Nature 583 375
- [251] Liu X, Wang Z, Watanabe K, Taniguchi T, Vafek O, Li J I A 2021 Science 371 1261
- [252] Arora H S, Polski R, Zhang Y, Thomson A, Choi Y, Kim H, Lin Z, Wilson I Z, Xu X, Chu J- H, Watanabe K, Taniguchi T, Alicea J, Nadj-Perge S 2020 Nature 583 379
- [253] Lin J X, Zhang Y H, Morissette E, Wang Z, Liu S, Rhodes D, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Li J I A 2021 arXiv: 2102.06566 v1

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Recent progress of transfer methods of two-dimensional atomic crystals and high-quality electronic devices<sup>\*</sup>

 $\label{eq: Wang Hao-Lin^{(1)2)} Zong Qi-Jun^{(1)} Huang Yan^{(1)} Chen Yi-Wei^{(1)}$ 

Zhu Yu-Jian<sup>1)</sup> Wei Ling-Nan<sup>1)</sup> Wang Lei<sup>1)†</sup>

 (Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, National Laboratory of Solid-State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (School of Advanced Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an 710126, China)

( Received 17 May 2021; revised manuscript received 15 June 2021 )

### Abstract

Two-dimensional atomic crystals (2DACs) are the layered materials that can be exfoliated into the thickness of one unit cell, and attract extensive attention in current condensed matter physics. The atoms contained in a 2DAC are completely exposed, thus rendering them extremely sensitive to the external environment. Therefore, the exfoliation, transfer, rotation, stacking, encapsulation and device fabrication processes are particularly important for the electronic device quality and electrical transport properties of 2DACs. We review the recent progress of the transfer methods for 2DACs, especially the milestones in the improving of the transport properties of these two-dimensional electron gases (2DEGs). For electronic devices based on 2DACs, the quality of the devices is evaluated in terms of the disorder of 2DEG, contact resistance, carrier mobility, and observed quantum Hall states, and their corresponding transfer technology, device structure and fabrication processes are also discussed in detail.

Keywords: two-dimensional atomic crystals, transfer methods, two-dimensional heterostructures, electrical transport

**PACS:** 82.45.Mp, 79.60.Jv, 85.30.–z, 72.80.Vp

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210929

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12074173, 61804117) and the Natural Science Foundation for Basic Research of Shaanxi Province, China (Grant No. 2018JQ5162).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: Leiwang@nju.edu.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

### 圆偏振光伏效应

苏欣 黄天烨 王军转 刘媛 郑有炓 施毅 王肖沐

### Circular photogalvanic effect

Su Xin Huang Tian-Ye Wang Jun-Zhuan Liu Yuan Zheng You-Liao Shi Yi Wang Xiao-Mu 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 138501 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210498

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20210498

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

### 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

非共振圆偏振光作用下单层二硫化钼电子结构及其自旋/谷输运性质

 $Electronic \ structure \ and \ spin/valley \ transport \ properties \ of \ monolayer \ MoS2 \ under \ the \ irradiation \ of \ the \ off-resonant \ circularly \ polarized \ light$ 

物理学报. 2018, 67(10): 107101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180213

### 三重简并拓扑半金属MoP中超快圆偏振光产生和调控光生热电流

Generation and control of photo-excited thermal currents in triple degenerate topological semimetal MoP with circularly polarized ultrafast light pulses

物理学报. 2020, 69(20): 207801 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200031

铁电体的光伏效应

Photovoltaic effect in ferroelectrics 物理学报. 2018, 67(15): 157801 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180979

### 量子点操控的光子探测和圆偏振光子发射

Single photon detection and circular polarized emission manipulated with individual quantum dot 物理学报. 2018, 67(22): 227301 https://doi.org/10.7498/aps.67.20182049

基于Pancharatnam-Berry相位和动力学相位调控纵向光子自旋霍尔效应

Manipulating longitudinal photonic spin Hall effect based on dynamic and Pancharatnam-Berry phase 物理学报. 2019, 68(6): 064201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182004

钙钛矿的Rashba效应及其对载流子复合的影响

Rashba effect in perovskites and its influences on carrier recombination 物理学报. 2019, 68(15): 158506 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190675

# 专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

# 圆偏振光伏效应\*

苏欣 黄天烨 王军转 刘媛 郑有炓† 施毅‡ 王肖沐††

(南京大学电子科学与工程学院,南京 210023)

(2021年3月15日收到; 2021年6月8日收到修改稿)

自旋电子学和谷电子学作为半导体物理的新方向,旨在利用电子的自旋和谷自由度来实现新型的逻辑运算和信息处理.圆偏振光伏效应是近年来研究自旋电子学和谷电子学的重要实验手段,也是实现新型的自旋与谷存储器件的一个可能的方式,为下一代的器件信息的处理方法提出了一种新的可能.圆偏振光伏效应是一种二阶非线性光电响应,是指材料在圆偏振光的激发下产生随偏振角度变化的光电流.光电流的产生依赖于自旋、谷极化、对称性以及 Berry 曲率等诸多因素,可以揭示出材料深层次的物理性质.本篇综述主要讨论了在不同材料体系产生圆偏振光伏效应的主要机制,包括在半导体异质结由对称性破缺导致的 Rashba 自旋轨道耦合引起的圆偏振光电流,以及拓扑 Weyl 半金属由 Berry 曲率以及泡利阻塞造成的电子动量选择,以及二维层状过渡金属硫化物中圆偏振光产生的谷极化电流等.在此基础上,本文还简略介绍了一些新型二维材料中的圆偏振光伏效应的可能实现的方式,以及一些潜在的应用.

关键词:圆偏振光伏效应,Rashba效应,自旋极化,Berry曲率 **PACS**: 85.35.-p, 05.30.Fk, 72.25.Fe

```
DOI: 10.7498/aps.70.20210498
```

## 1 引 言

在过去几十年中,围绕着对半导体中电子的调 控,半导体产业获得了巨大的成功.随着近年来摩 尔定律遭遇瓶颈,在传统 CMOS 器件外,是否还有 新的结构和载体可以提供信息传输和逻辑计算。 人们发现在电子的电荷自由度以外,电子自旋自由 度和材料中的能谷自由度可以为半导体技术的发 展提供新的机遇,这两个内禀的自由度可以带来新 型的信息存储器件和处理器件.在逻辑电路和存储 器中,由电子的自旋或谷为基本信息处理单位的器 件可能会成为集成电路领域下一个发展方向,由此 产生了自旋电子学与谷电子学这两个新的领域.自 旋电子器件和谷电子器件的研究中的基本的问题

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

是:如何产生、调控以及验证器件中的自旋和谷极 化.而探测和调控自旋和谷极化的一个重要的手段 就是验证自旋和谷极化产生的电流.所以本文主要 讨论在光伏效应中与自旋极化相关的机制-圆偏振 光伏效应 (circular photogalvanic effect, CPGE).

一般来说,材料中光电流的产生是一个二阶效 应<sup>[1]</sup>,需要两个过程:光生空穴电子对以及非平衡 载流子的方向选择(图1).光生空穴电子对是一个 线性响应,在满足空间反演对称与时间反演对称的 体系下不会产生净电流.净电流的产生来自于特殊 的结构(如 PN 结、铁电材料、倾斜能带以及 Berry 曲率等)或晶格对称性对电子群速度的选择,从而 产生宏观光电流.

圆偏振光伏效应是指随圆偏振光依赖的光伏 效应.最先由苏联科学家 lvchenko 和 Pikus<sup>[2]</sup>及

<sup>\*</sup> 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0209100) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: ydzheng@nju.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: yshi@nju.edu.cn

tt 通信作者. E-mail: xiaomu.wang@nju.edu.cn



图 1 光电流响应产生的两个主要过程的示意图<sup>[1]</sup> (a) 电子空穴对产生; (b) 产生的成对电荷具有方向性, 对电子和空穴有选择性整流, 从而在动量空间产生群速度的差异; (c) 实空间中对于转移电流 (shift currents) 和回旋电流 (gyration currents) 的电子 波包位置移动

Fig. 1. Schematic picture of the two processes causing the photocurrent response<sup>[1]</sup>: (a) Electron-hole pair creation; (b) alternating rectification of paired charges by the director. There are two kinds of directors. The group velocity difference for the injection currents (momentum space picture); (c) the positional shift of wave packets for the shift and gyration currents (real space picture).

Belinicher<sup>[3]</sup>于 1978年提出, 他们在旋光晶体中发现的新的光伏效应. 在旋光性晶体碲中, 预言了由圆偏振光激发的一种随着偏振角度的改变而改变方向的光电流, 并在碲中计算了电流数值 (带间跃迁和带内跃迁), 随后由 Belinicher<sup>[3]</sup>观测到.

德国科学家 Ganichev 等<sup>[4]</sup> 首次在 AlGaAs/ GaAs 的异质结构中测量出 CPGE. Ganichev 在 此基础上提出了新的理论,从能带的角度解释了 CPGE 产生的原因:由于量子阱中 Rashba 自旋轨 道耦合导致中心反演对称性被打破,从而产生了 Rashba 的自旋轨道劈裂,在动量空间能带不对称 分布. 在依赖于具体能带结构的光选择定律下,光 的角动量通过电子自旋转变为电子线动量,由于电 子在动量空间的不对称分布,引起了光电流.

圆偏振光伏效应的现象可以定义为,在不同偏振角度的圆偏振光的照射下,在某些可以打破空间 反演对称性的体系 (如纤锌矿 GaN 体系、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/ GaN 异质结构以及 Weyl 半金属和 TMDC 材料) 中会产生随偏振角度变化而方向大小周期变化的 光电流 (如图 2 所示),可以定量的表示为

$$j_{\lambda} = \sum_{\mu} \gamma_{\lambda \mu} \mathbf{i} \left( \boldsymbol{E} \times \boldsymbol{E}^* \right)_{\mu}, \qquad (1a)$$

$$i(\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{E}^*)_{\mu} = e_{\mu} E_o^2 P_{\text{circ}},$$
 (1b)

其中 $j_{\lambda}$ 是光电流密度; $\gamma_{\lambda\mu}$ 是 CPGE 二阶赝张量; **E**表示电磁波电场的强度; $E_o$ ,  $P_{circ}$ ,  $e_{\mu}$ 表示电场 绝对值, 圆偏振强度, 圆偏振光传播方向<sup>[5]</sup>.

CPGE 现象是半导体自旋动力学的一个重要的探测手段,目前产生 CPGE 现象的体系包括 AlGaN/GaN 的异质结构和量子阱等<sup>[5]</sup>,以及具有 谷自由度的 Weyl 半金属<sup>[6]</sup> 和过渡金属硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDCs) 材料 等<sup>[7]</sup>. 产生圆偏振光伏效应的主要机理可以归纳为 下面三种: Rashba 自旋轨道耦合、Weyl 半金属中

# 的谷选择与泡利阻塞以及 TMDCs 材料中的谷选 择与轨道耦合共同作用.



图 2 量子阱中的光电流作为相位角 w的函数,相位角决 定了螺旋度,光电流由光功率 P归一化, σ+和 σ-表示携 带角动量量子数为+1和-1的光子,分别对应于右旋偏振 光和左旋偏振光<sup>[5]</sup>

Fig. 2. Photocurrent in QWs normalized by the light power P as a function of the phase angle w defining helicity.  $\sigma_+$  and  $\sigma_-$  represent the photon with angular momentum quantum number are +1 and -1, corresponding to right-hand circular polarization light and left-hand circular polarization light, respectively<sup>[5]</sup>.

# 2 Rashba 自旋轨道耦合

在晶体中,自旋轨道相互作用决定了自旋极化 电子的运动,而晶体中的电子波函数受周期性晶格 势的调制,所以自旋极化电子的运动与晶格对称性 有关.在同时满足时间反演对称和空间反演对称的 晶体中,自旋双重简并,不同自旋极化的电子占据 同一个轨道. 但是在打破空间反演对称或时间反演 对称的晶格中, 自旋简并被打破, 出现自旋轨道耦 合能级劈裂. 磁场打破时间反演对称的体系下, 产 生的能级劈裂为我们熟知的塞曼劈裂. 在某些在特 定方向打破空间反演对称的体系中, 如 III-V 族半 导体 GaAs 等, 自旋轨道耦合会在哈密顿量中引入 与波矢相关的能级劈裂和波矢线性相关, 被称为 Rashba 自旋轨道耦合. 轨道耦合哈密顿量和分裂 能分别为

$$H_{\rm SOC} = \alpha \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{z}), \qquad (2)$$

$$H_{\rm SOC} = \pm \alpha k, \tag{3}$$

其中α为自旋轨道耦合相互作用强度; σ为自旋. 以上体晶格对称性破缺产生的自旋轨道耦合能级 劈裂.还有一类为纤锌矿三角形量子阱,由结构的 不对称性引起的自旋轨道耦合能级劈裂,轨道耦合 相互作用哈密顿量为

$$H_{\rm SOC} = (\alpha_{\rm D} + \alpha_{\rm BR}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{z}), \qquad (4)$$

其中 α<sub>D</sub>, α<sub>BR</sub> 为自旋轨道耦合相互作用强度, α<sub>BR</sub> 与内建电场相关,可以理解为电场调控下的自旋进动,自旋轨道耦合能级劈裂和电场相关.不同自旋 极化的电子,占据不同的能级.

光生电子空穴对为一阶光电响应过程. 而净光 电流的产生是一个二阶响应, 需要产生非平衡载流 子. 同时满足时间反演对称与空间反演对称的体系 不会产生净的光电流. 普遍意义上来讲, 光电流的 产生是一个打破宇称的过程, 在宏观上来说 pn结、量子阱等破坏了空间对称性, 可以产生净电 流. 在微观上, 非中心对称的晶体结构, 可以产生 随圆偏振光和线偏光变化的光电流. 在 Rashba 自 旋轨道耦合的材料体系中,圆偏振光是一个可以有效产生特定自旋极化的手段,左(右)旋圆偏振光携带-1(+1)角动量量子数的光子,产生的能级跃迁分别对应自旋轨道耦合解简并的两个能级,从而产生自旋极化的选择.而 Rashba 自旋轨道耦合体系中特定的二阶响应可以对自旋极化的电子运动方向进行选择,从而产生手性光关联的净电流.下面通过能级跃迁具体分析圆偏振光选择下的净电流产生过程.

在 Rashba 自旋轨道耦合体系中,能级发生劈裂,根据激发波长的不同,带间激发,带内激发和带内间接激发均可以对不同手性的偏振光进行选择.如图 3 所示.

带间激发如图 3(a) 所示,这是一个导带和价 带发生 Rashba 自旋轨道耦合的能带图,假设其有 *C<sub>s</sub>*的对称性,且具有直接带隙跃迁.为了简化能带 图,只考虑导带低子带 *e*1 和导带顶子带 *hh*1 导带 中的劈裂表示为

$$\varepsilon_{e1,\pm\frac{1}{2}}(k) = (h^2 k_x^2 / 2m_{e1}) \pm \beta_{e1} k_x + \varepsilon_{g}, \quad (5)$$

价带中的劈裂表示为

$$\varepsilon_{hh1,\pm\frac{3}{2}}\left(k\right) = -\left(h^2 k_x^2 / 2m_{hh1}\right) \pm \beta_{hh1} k_x, \qquad (6)$$

其中 $\varepsilon_{g}$ 为能隙.

对于特定能量的圆偏振入射光,满足动量守恒 定律和能量守恒定律的只有两个 $k_x$ 值.根据选择 定律,对于右旋圆偏振光的跃迁发生在 $m_s = -3/2$ 到-1/2之间,对于左旋偏振光,光跃迁发生在 $m_s =$ 3/2到1/2之间.这里 $m_s$ 代表电子轨道的自旋量 子数.那么经过计算,相应的右旋偏振光的光子引 起的跃迁发生在:



图 3 描述自旋极化光电流来源的微观模型 (a) 价带和导带的带间直接跃迁; (b) 导带子带能级量化的导带带内跃迁; (c) 带内 德鲁特 (Drude) 间接跃迁

Fig. 3. Microscopic picture describing the origin of spin polarized photocurrents: (a) Interband transition between the valence and conduction band; (b) intraband transition between size-quantized subbands in the conduction band; (c) indirect (Drude) transitions.

$$k_{x}^{\pm} = + \frac{\mu}{h^{2}} \left(\beta_{e1} + \beta_{hh1}\right)$$
$$\pm \sqrt{\frac{\mu^{2}}{h^{4}} (\beta_{e1} + \beta_{hh1})^{2} + \frac{2\mu}{h^{2}} (hw - \varepsilon_{g})}.$$
 (7)

如图 3(a) 中实线箭头表示,其中 $\mu = \frac{m_{el} \cdot m_{hhl}}{m_{el} + m_{hhl}}$ 为电子有效约化质量.这些跃迁的质量中心从 $k_r=0$ 的点到了

$$k_x^{\pm} = +\frac{\mu}{h^2} \left(\beta_{e1} + \beta_{hh1}\right), \qquad (8)$$

因此电子在导带激发态的速度和为

$$v_{e1} = \frac{h(k_x^{-} + k_x^{+} - 2k_x^{\min})}{m_{e1}}$$
$$= \frac{2}{(\beta_{hh1}m_{hh1} - \beta_{e1}m_{e1})}.$$
(9)

可以看出,除非上下导带价带发生相同程度的劈裂,否则沿动量空间对称的两个跃迁的光电子贡献的光电流不能相互抵消,形成净速度的光电流.

对于较长的波段,如中红外和远红外区域, 电流则由带内直接跃迁和带内间接跃迁导致.如 图 3(b) 所示, 电子的导带由于哈密顿量中的自旋 轨道耦合项在 z方向上分裂成了两个自旋量子数 为±1/2的子带.由于光选择定律,右手圆偏振光 在一般情况下都产生从自旋量子数为 m<sub>s</sub> = -1/2 的子带到  $m_{\rm s} = +1/2$  的子带的跃迁. 与带间跃迁 相同,为满足动量守恒以及能量守恒,带内直接跃 迁也只发生在动量空间固定的 k<sub>r</sub>处.因此同样的, 光激发导致了两条子带的动量分布不平衡,产生了 沿 x方向的光电流. 由于在 n 型半导体量子阱中子 带 e1 和 e2 的带隙一般比光学声子大,因为声子的 释放, 所以在 e2 子带中的非平衡载流子的寿命会 非常短. 这样就导致了子带 e2 贡献的光电流消失 了.因此对于这种情况的带内直接跃迁,电流的强 度和方向是由自旋量子数为-1/2的子带 e1 中的光 生空穴的弛豫时间以及群速度决定的.

对于带内的间接吸收 (Drude 吸收), 一般出现 在光子能量不足以激发带内直接跃迁的在远红外 区域. 由于能量守恒和动量守恒, 带内间接跃迁的 同时释放或者吸收一个声子. 这个过程等同于在不 同的子带能级间包含了中间态. 图 3(c) 阐述了两 种典型的带内间接跃迁的机理. 第一种是从子带  $m_{\rm s} = +1/2 \cong m_{\rm s} = +3/2$  的跃迁, 包含了声子从 子带  $m_{\rm s} = +3/2$  跃迁回导带的过程. 另一种则是 从子带  $m_{\rm s} = -3/2 \cong m_{\rm s} = -1/2$  的过程. 这两个过 程共同作用下,由于动量空间的载流子数目不平 衡,导致了自旋极化的光电流.调整圆偏振光的手 性可以使得自旋光电流沿着相反的方向传播.

在半导体量子阱结构中观察到 CPGE 效应后, 人们发现无论是闪锌矿结构的体材料 GaAs, 还是 金刚石结构的体材料 Si, Ge, 都无法观察到 CPGE 效应, 是因为这些材料都是满足中心反演对称的, 在电子能带以及异质结的子带中, 能带的自旋简并 始终保持. 而在闪锌矿结构的异质结量子阱中, 由 于空间反演对称性的破坏, 可以在不同的圆偏振光 下产生非平衡的载流子, 产生了可观察的 CPGE 效应.

### 3 谷选择和泡利阻塞

# 3.1 Weyl 半金属中 Weyl 费米子的手性 和 CPGE

Weyl半金属是近几年来新出现的一种拓扑材 料<sup>[8-21]</sup>.其中Weyl费米子在动量空间类似于赝磁 单极子.而由赝磁极子的符号决定的Weyl费米子 的手性,是Weyl半金属的核心研究内容之一. Weyl费米子的手性直接决定了其拓扑数的符号, 产生了很多新奇的现象,诸如费米弧<sup>[10,14,15]</sup>,手性 反常<sup>[18,19,22-24]</sup>等.2017年,麻省理工学院的Pablo Jarillo-Herrero以及Nuh Gedik组首次在实验中 在Weyl半金属TaAs中测量到随中红外圆偏振光 变化的光电流,从而直接确定材料中Weyl费米子 的手性<sup>[25]</sup>.Weyl半金属中的圆偏振光效应为进一 步研究控制Weyl费米子和与之相关的量子反常 的光电效应提供了可能性<sup>[18,19,26-36]</sup>.另外,与二维 材料中的谷自由度相似,手性自由度也为未来自旋 器件存储处理信息提供了新的可能<sup>[37,38]</sup>.

在 1923 年, Weyl 提出质量为零的基本费米子 都拥有确定的手性.这种手性的无质量费米子被称 作为 Weyl 费米子.在当时高能物理没有发现 Weyl 费米子实物粒子,但是随后的凝聚态物理的 研究者在新的拓扑材料 Weyl 半金属中发现了相 似的粒子.与高能物理中的定义相同,在 Weyl 半 金属中的 Weyl 费米子具有确定的手性<sup>[9–19,25,39]</sup>. 一个右手手性的 Weyl 点可看作 Berry 曲率的源 端,而一个左手手性的 Weyl 点可以看作 Berry 曲 率的漏端.任何完全包围一个 Weyl 点 (左手手性 或右手手性)的费米面具有一个整数的 Berry 通量 放出 (进入), 因此具有-1(+1) 的陈数. 因此 Weyl 费米子的手性代表材料的拓扑数.

Weyl 费米子独特的手性使得 Weyl 半金属具 有很多奇异的物理现象. 第一, 动量空间中, 拥有 不同手性的 Weyl 费米子是受拓扑保护的; 第二, 相反陈数的体费米面保证了拓扑表面费米弧的存 在, 并且连接了相反手性的 Weyl 结; 第三, 增加平 行的电场和磁场可以打破手性对称, 产生量子自 旋/反常霍尔效应. Weyl 半金属除了这些在拓扑物 理学中的价值外, 它的手性还导致了三维材料中的 新的自由度, 这类似于二维材料 TMDCs 中的谷自 由度<sup>[37,38]</sup>. 通过结合手性带来的自由度和 Weyl 半 金属中的高载流子迁移率, 我们可以为编码信息带 来新思路.

因此, 探测 Weyl 费米子的手性就被赋予了重要的意义, 这需要这个观测的物理量对 Weyl 费米子的手性非常敏感, 但是传统的角分辨光电子谱、磁阻、扫描隧道显微镜, 输运实验的都不能直接反

映 Weyl 费米子的性质, 而圆偏振光伏效应产生的 光电流的测量<sup>[6]</sup>, 为探测和操作 Weyl 费米子的手 性提供了新的方法.

如图 4 中所示为 Weyl 半金属 TaAs 中 Weyl 费米子以及相应的光电过程<sup>[6]</sup>. 在 Weyl 半金属中存在手性相反的 Weyl 点 (图 4(a)). Weyl 半金属中的 CPGE 不同于半导体中的能带跃迁,它的光跃迁发生在 Weyl 点处. Weyl 半金属中的 CPGE 效应由手性选择和泡利阻塞共同作用导致. 手性选择规定在拓扑数为+1 的 Weyl 点处,由于角动量守恒,沿着+z方向入射的右旋偏振光只能激发+k<sub>z</sub>边的电子,而-k<sub>2</sub>边的跃迁是被禁止的 (图 4(c))<sup>[26,30,40]</sup>. 泡利阻塞则出现在费米能级离开 Weyl 点的位置. 如图 4(d) 所示,由于 Weyl 半金属的 Weyl 维存在倾斜,所以泡利阻塞在 Weyl 点两侧并不对称,那 么考虑一个单一的 Weyl 点,我们就可以得到非零的光电流. 而在反演对称打破了 Weyl 半金属的镜面对称的情况下,两个拓扑数相反的 Weyl 点的光



图 4 TaAs 中的手性相关的 Weyl 费米子的光跃迁<sup>[6]</sup> (a) 动量空间中两个手性相反的 Weyl 费米子的示意图, 蓝色和绿色箭头表示动量空间中 Berry 曲率, 灰色球体代表包裹 Weyl 点的费米面; (b) 表面布里渊区沿着 (a) 中虚线的能带结构, 对应于 (a) 中虚 线圆; (c) 两个手性相反的 Weyl 锥的光选择过程; (d) 倾斜 Weyl 锥在泡利阻塞和有限化学势下的光跃迁过程, 节点的泡利阻塞 是反对称的

Fig. 4. Chirality-dependent optical transition of Weyl fermions in  $TaAs^{[6]}$ : (a) The blue and green arrows depict the Berry curvatures in momentum space. The grey spheres represent the Fermi surfaces that enclose the Weyl nodes; (b) band structures along the closed k loops in the surface Brillouin zone(BZ) defined by the dashed circles in Figure (a); (c) Chirality selection rule in Weyl node; (d) in the presence of a finite tilt and a finite chemical potential away from the Weyl node, the Pauli blockade becomes asymmetric about the nodal point.

电流并不能相互抵消.因此就形成了随入射光的偏振角度而改变大小周期的 CPGE 效应.

通过理论计算, TaAs 的二十四个 Weyl 中具 有两个独立的 Weyl 点, 其他二十二个点由对称性 相互关联产生, TaAs 是观察 CPGE 现象的良好的 平台<sup>[6]</sup>. 它同时具有时间反演对称性, 四重旋转对 称以及两个镜面对称. 因为在 *c* 轴缺乏镜面对称, 故可以产生不平衡的电流. 如图 5 所示, 可以看到 在红点区域和蓝点区域分别照射圆偏振光. 当偏振 光角度从左旋变为右旋时, 产生的光电流的大小和 方向随着周期的变化而变化, 图 5(c) 和图 5(d) 随 偏振光变化的光电流证明了, 除了低频率的响应与 非极化相关的光热电流符合外, 仍观察到了光电流 分量, 并证明为材料的内禀属性.

在 Weyl 半金属中的 CPGE 现象有两个重要的特征. 第一,由于 Weyl 半金属特殊的对称结构,沿着特定方向不产生光电流,也就是特定方向的两个 Weyl 点形成的光电流相互抵消. 当右旋偏振光沿着 a 轴入射时,在 c 方向上并不产生光电流,同样的,当圆偏振光沿着 c 轴入射时,在 a 和 b 方向上观察不到光电流. 第二,旋转样品的角度也会使得

光电流的方向旋转. 可以通过 Weyl 半金属中 CPGE 光电流的二次光电流响应张量来解释. 该张量 $\eta_{\alpha\beta\gamma}$ 定义为

$$J_{\alpha} = \eta_{\alpha\beta\gamma} E_{\beta} \left( w \right) E_{\gamma}^{*} \left( w \right). \tag{10}$$

这里  $J_{\alpha}$ 是总的光电流; E为电场强度;  $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ 代表方向. CPGE 响应对应着其虚数部分. 二次张 量是材料本身的内禀属性,它由材料的对称性决 定.因此,独立于能带细节,光的波长,以及光跃迁 的微观机理,对称性是决定的 CPGE 重要因素. 例 如在 TaAs 中,镜面对称  $M_a$ 和  $M_b$ 使得二阶张量 在 c轴消失.

除了在 TaAs 中发现的 CPGE 效应外, 2019 年 北京大学孙栋课题组<sup>[41]</sup>也在 TaIrTe 这种二类 Weyl 半金属中测得了圆偏振光伏效应, 如图 6 所 示, 在两个点观察到方向相反的随着入射光偏振角 度而改变大小的光电流. 在傅立叶频谱上可以观察 到清晰的峰.

与 TaAs 不同的是,由于其晶体对称性,TaIrTe 的 CPGE 响应由三阶非线性张量来表示.在 TaAs 中,可以通过倾斜的 Weyl 锥来实现手性选择和泡 利阻塞,而在 TaIrTe中,则通过内建电场来达成



图 5 TaAs 中的手性相关的光电流<sup>[6]</sup> (a) 中红外光电微区测试的示意图, 使用 10 mW 的激光; (b) TaAs 样品的光学照片. *a*, *b*,  $c = \uparrow f$ 向标注在了图上. 比例尺: 300 µm; (c), (d) 10 K 下沿着  $\hat{b}(c)$ ,  $\hat{c}(d)$  方向的圆偏振光电流, 激光分别沿着平行 (c) 和垂直 (d) 方向. 黑色、红色和蓝色圆点分别与 (b) 中的位置对应. LCP 为左旋偏振光, RCP 为右旋偏振光

Fig. 5. Observation of chirality-dependent photocurrent in TaAs<sup>[6]</sup>: (a) Schematic illustration of the mid-IR photocurrent microscope setup. We used a laser power about 10 mW throughout the main text; (b) a photograph of the measured TaAs sample. The crystal axes a, b, c are denoted. Scale bar: 300  $\mu$ m ; (c), (d) polarization-dependent photocurrents at T=10 K measured along the  $\hat{b}(c), \hat{c}(d)$  direction with the laser applied at the horizontally (c) or vertically (d) aligned pink, black and blue dots in Figure (b). LCP, left-handed circularly polarized. RCP, right-handed circularly polarized.



图 6 TaIrTe 的圆偏振光伏效应<sup>[41]</sup> (a) 光电流响应, 1/4 波片快轴与入射光偏振方向的夹角为自变量; (b) 从 θ空间到角频率空间的傅里叶变换; (c) 10.6 和 4.0 μm 激发下光电流 *I*<sub>1/π</sub>的功率依赖; (d) 动量空间中一对 Weyl 锥的手性选择规则和 CPGE 响应示意图. 灰虚线表示未施加内置电场的费米能级μ, 红色十字标志着禁止的跃迁

Fig. 6. Circular photogalvanic response of TaIrTe<sup>[41]</sup>: (a) Photocurrent response as a function of the angle of the fast axis of the quarter-waveplate with respect to the polarization orientation of the incident light; (b) Fourier transform from  $\hat{\theta}$  space to the angular frequency space; (c) power dependence of  $I_{1/\pi}$  under 10.6 and 4.0 µm excitations, respectively; (d) schematics of the chiral selection rule and CPGE response from a pair of Weyl cones in momentum space. The grey dashed line denotes the Fermi level  $\mu$  without applying a built-in electric field. Red crosses mark the forbidden transitions.

相反手性的 Weyl 点的倾斜的费米能级的效果. 不 平衡的费米能级会造成特定的能量的光子在 Weyl 锥的一侧不能使得电子跃迁, 这样形成了动量空间 载流子分布的不平衡, 形成光电流<sup>[26,40]</sup>. 对于确定 的圆偏振光激发, 由于动量守恒, 两个 Weyl 锥形 成的光电流不能相互抵消, 所以最终形成了垂直于 电场方向的电流.

### 3.2 Weyl 半金属中的量子化光电流

对于量子化的 CPGE 光电流<sup>[30]</sup>, 是由 Weyl 费米子的手性选择以及泡利阻塞导致的, 所不同的 是引入了 Berry 曲率和陈数的概念. 加州大学伯克 利分校的 Joel E. Moore 从整数化的 Berry 曲率导 出了量子化的 CPGE 光电流. Berry 曲率是一个源 自于数学微分几何拓扑上的概念<sup>[42-45]</sup>, 在动量空 间中, 布里渊区被看作底流形, 布里渊区上的每个 单电子波函数看作底流形上的纤维, 那么这些电子 的波函数与布里渊区在数学上看作一个纤维丛结 构.由于布里渊区在 k<sub>x</sub>和 k<sub>y</sub>的边界区域是等价的, 所以布里渊区也可以在拓扑上看作一个轮胎面.而 通过 Wilson loop 的方法, 我们可以发现相邻 k 点 的占据态波函数的内积乘积是规范不变的, 而该相 位角在布里渊区等价成的轮胎面上绕的圈数即是 陈数.

如果有一类 Weyl 半金属的相反手性的 Weyl 点在不同的能量上,圆偏振光效应的光电流大小只 取决于单个 Weyl 点的陈数,这样 CPGE 完全是 可以量子化的.一般的低频下,在入射光强在1W 左右时, CPGE 的光电流强度在 10—100 pA 之间. 这是从 Berry 效应的角度得出,在非线性光学中适



图 7 两带模型 Weyl 半金属的量子化的 CPGE 效应<sup>[48]</sup> (a) 两带 Weyl 半金属模型的能带结构; (b) 在图 (a) 虚线所示四个化学 势下 CPGE 张量的迹

Fig. 7. CPGE quantization for a two-band Weyl semimetal model<sup>[48]</sup>: (a) Band structure for a generic two-band Weyl semimetal model; (b) CPGE trace for four different values of the chemical potential.

用<sup>[31,46,47]</sup>. 在上述 Weyl 半金属中, Weyl 点的光电 流是可以被量子化的. 如图 7 所示, 对于两带模型 的 Weyl 半金属通过陈数理论计算得到的 CPGE 光响应. β表示为 CPGE 张量, 由下式定义:

$$\frac{\mathrm{d}j_i}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\beta}_{ij}\left(\omega\right) \left[\boldsymbol{E}\left(\omega\right) \times \boldsymbol{E}^*\left(\omega\right)\right]. \tag{11}$$

如图 7(b) 所示, 在在有限的频率范围内, 二 带 Weyl 半金属中 *β*<sub>ij</sub>的迹是量子化的, 在不同的 化学势下出现了相反的 CPGE 电流.

4 谷选择和自旋轨道耦合共同作用

# 4.1 TMDCs 中的轨道磁矩和 Berry 曲率 (Berry 偶极子)

TMDCs 中的 CPGE 不同于半导体中 Rashba 效应产生的自旋轨道劈裂,也不同于 Weyl 半金属 中的 Wevl 费米子手性引起的光选择, 是由 TMDCs 材料中独特的谷自由度产生的<sup>[49]</sup>.谷电子在晶格 周期性势场下的运动遵循布洛赫定理. 布洛赫电子 除了具有电荷和自旋两个内禀自由度外,还有来自 于晶格势的自由度. 能带色散曲线上的某些极值点 作为谷自由度,具有独特的电子结构和运动规律. 而通过圆偏振光激发可以得到在单层 TMDCs 材 料中的谷极化,并且弛豫时间长于1 ns. 因为光子 并不具有特别大的动量,所以一般来说,光子并不 能选择激发特定谷的载流子. 但是在 TMDCs 材料 中,不同的谷具有不同的确定的轨道角动量.这就 给予了人们控制谷自由度的一种新方法,通过控制 光子的角动量,也就是圆偏振光的方法来控制不同 的谷载流子.实际上,具有 K和 K'谷的石墨烯在 理论上也被寄予了观测到谷极化的希望,但是对于 石墨烯来说,单层和双层石墨烯的反演对称性难以 通过常规的方法来打破<sup>[50,51]</sup>,所以实验上一直没有 得出相应的结论.而单层的 TMDCs 材料 MoS<sub>2</sub>, 是具有和石墨烯相似能带的直接带隙的半导体材 料<sup>[52-55]</sup>,同时晶体结构决定了其被打破的反演对 称性,使其更容易观察到谷极化带来的圆偏振光 效应.

在 TMDCs 的圆偏振二色谷选择中,两个谷的 Berry 曲率和轨道磁矩是谷自由度的重要特性<sup>[49]</sup>.其中 Berry 曲率可以看作动量空间的等价磁场,产生了横向的电流和霍尔效应.谷的 Berry 曲率不同导致了不同的谷激发的空穴和电子的方向不同.而另一个重要的性质是布洛赫电子的轨道磁矩,谷的赝自旋联系着谷载流子的内在磁矩,与电子的波尔磁矩相似.偏振光激发有不同的轨道磁矩的载流子,在横向上形成角动量电流(谷电流),导致 K和 K'谷电子在材料的左侧和右侧边缘累积,谷的有效自由程内形成谷极化(数量不均匀).

### 4.2 谷极化引起的自旋耦合的谷光电流

单层的 MoS<sub>2</sub>包含了一层 Mo 原子和两层包 含着 Mo 原子层的 S 原子.由于两个 S 原子层与 Mo 原子层之间分别相互嵌套,所以空间反演对称性被 打破.如图 8 所示.在动量空间的 K和 K'谷,价带 顶和导带底具有 Mo 原子 d 电子轨道的特征<sup>[56]</sup>. 由于其反演对称性被打破,所以自旋轨道相互作用 使得其价带劈裂约 160 meV,如图 8(b)所示,确定 沿着晶体 c 轴的自旋投影 S<sub>2</sub>,以及两条分别自旋向 上和自旋向下的能带.这里被打破的自旋简并与时 间反演对称性的结合,说明了在单层的 MoS<sub>2</sub> 的价 带中,自旋和谷是耦合的.因此,对于沿着 c 轴的



图 8 单层 MoS<sub>2</sub>((a)—(c))和双层 MoS<sub>2</sub>((d)—(f))的在 K谷和 K'谷的原子层结构和电子跃迁<sup>[40]</sup> (a) 单层 MoS<sub>2</sub>的蜂窝状晶 格结构,空间反演对称性明显被打破;(b) 由总角动量的 z分量标记的导带最低点和价带最高点,自旋轨道耦合提高了价带边缘 处的自旋简并度.谷自由度和旋转自由度是耦合的;(c) 圆偏振光在两谷 A和 B激子态的光学选择规则;(d) 双层 MoS<sub>2</sub>原子 Bernal 堆积;(e) 通过空间反转和时间反转对称,价带自旋简并;(f) 双层二硫化钼的光吸收,在圆极化激发下,两个谷是等价的,只产生净自旋取向

Fig. 8. Atomic structure and electronic structure at the K and K' valleys of monolayer ((a)-(c)) and bilayer ((d)-(f)) MoS<sub>2</sub><sup>[49]</sup>: (a) The honeycomb lattice structure of monolayer MoS<sub>2</sub>. Spatial inversion symmetry is explicitly broken; (b) the lowest-energy conduction bands and the highest-energy valence bands labelled by the z-component of their total angular momentum. The spin degeneracy at the valence-band edges is lifted by the spin–orbit interactions. The valley and spin degrees of freedom are coupled; (c) optical selection rules for the A and B exciton states at two valleys for circularly polarized light; (d) bilayer MoS<sub>2</sub> with Bernal stacking; (e) spin degeneracy of the valence bands is restored by spatial inversion and time-reversal symmetries. Valley and spin are decoupled; (f) optical absorption in bilayer MoS<sub>2</sub>. Under circularly polarized excitation both valleys are equally populated and only a net spin orientation is produced.

圆偏振光,两个谷的光激发可以产生,具体来说,就是对于左旋偏振光对应 K谷,右旋偏振光对应 K谷,右旋偏振光对应 K'谷<sup>[57]</sup>.而在单层 MoS<sub>2</sub>中的带边跃迁则由电子 和空穴作用修正,产生了 AB 激子<sup>[52,53]</sup>.如图 8(c) 和图 8(f) 所示,在 TMDCs 材料中的谷选择也是由 自旋和谷耦合带来的,因为 d 电子轨道有很大的 质量和很大的能隙,所以谷选择原理也对 AB 激子 有效.

2012年,香港大学的崔晓东组和哥伦比亚大学的 Heinz 研究组<sup>[49]</sup>分别在单层 MoS<sub>2</sub>中测得了圆偏振二色谷极化光谱.如图 9 所示,在 14 K的 温度下,得到近乎 100% 的极化率.从左到右依次 为光致发光谱,极化率,以及圆偏振光的吸收示意 图.我们通常用其发光光谱来分析谷自旋的性质. 当光子能量接近单层 MoS<sub>2</sub> A 激子能量 1.96 eV 时,达到了近乎 100% 的极化率. 这表示在左旋光 激发时,只有 K谷发生了电子的跃迁. 这是由于在 单层的 MoS<sub>2</sub>中,除了自旋相反外,电子从在 K和 K'两个谷中跃迁需要越过很大的势垒,这使得在 低温下左旋光激发中,K'谷几乎不产生载流子跃 迁. 而对于双层样品的圆偏振光测试中,在左旋光 激发下,左旋和右旋的光致发光同时出现,极化率 在 25%. 这是因为双层的 MoS<sub>2</sub>存在中心反演对称 性,这样就失去了谷选择性. 事实上,从微观角度 来说,极化率与共振激发的载流子在 K和 K'谷的 数目有关.

2014 年斯坦福大学的 Cui Y 研究组<sup>[58]</sup> 在双 层的 WSe<sub>2</sub> 晶体管中使用圆偏振光激发, 第一次观 测到了方向和振幅与入射光角度相关的自旋谷电 流, 并且可用电场控制. 在其中, WSe<sub>2</sub> 的两个谷有



图 9 光控制单层 MoS<sub>2</sub>的谷自旋极化<sup>[49]</sup> (a)—(c)单层 MoS<sub>2</sub>在 1.96 eV (633 nm)激发, A 激子共振; (d)—(f) 1.96 eV 时双层 MoS<sub>2</sub>的激发; (g)—(i)在 2.33 eV (532 nm)下激发单层, 与 A, B 激子均非共振; (j)—(l)在 2.09 eV (594 nm)下激发单层, 与 B 激子共振. 左列: σ-和 σ+-分辨光致发光光谱. 中间柱: 相应的光致发光极化率作为光子能量的函数. 右柱:光学吸收和发射过 程的示意图

Fig. 9. Optical control of valley-spin polarization in monolayer  $MoS_2^{[49]}$ : (a)–(c) Excitation of monolayer  $MoS_2$  at 1.96 eV (633 nm), on resonance with the A exciton; (d)–(f) excitation of bilayer  $MoS_2$  at 1.96 eV; (g)–(i) Excitation of monolayer at 2.33 eV (532 nm), off resonance with both the A and B exciton; (j)–(l) excitation of monolayer at 2.09 eV (594 nm), on resonance with the B exciton. Left column:  $\sigma$ – and  $\sigma$ +-resolved photoluminescence spectra. Middle column: corresponding photoluminescence helicity as a function of photon energy. Right column: schematic representation of optical absorption and emission processes.

着不同的选择定律,因此产生自旋耦合的谷光 电流.

在 WSe<sub>2</sub>上的 CPGE 测试如图 10 所示,所用 的光子能量 (1.17 eV)小于 WSe<sub>2</sub>的间接带隙,因 此光电流在层间的表面产生,而不是由体中的电子 空穴对产生.从图 10 可以看到,光电流随着激光 斑点在样品上的移动而变换极化方向,但是在样品 中心则有非零量,而光热效应在中心产生的电流一 般为零,所以观察到样品中央的非零电流值可以 说明该光电流是由非平衡分布的光生载流子产生. WSe<sub>2</sub>的 CPGE 的自旋光电流一般认为是劈裂能 带的非对称光激发产生,目前只能从理论的角度去 验证 CPGE 现象与 WSe<sub>2</sub>能带的谷极化有关.随 着费米能级被调控到导带底,费米面处在 k<sub>z</sub>=0 的 位置,所有的光子跃迁都是在导带靠近谷处的直接 跃迁.由于反演对称性被破坏,不同的谷由布洛赫 能带的 Berry 相位区分.因此可以通过 Berry 相位 来表示其光电流. 经过对其镜面对称性的分析, 在 不考虑能带的自旋轨道耦合的情况下, 与入射光垂 直的光电流, 应该是一个纯的谷极化的电流. 而考 虑自旋轨道耦合后, 自旋简并消失, 有着相反自旋 的跃迁电子强度变得不同. 光电流变成一个基于谷 极化的空间分布自旋极化的电流, 这给了我们对于 观察到的自旋轨道耦合的谷光电流的本质的解释. 由于在 WSe<sub>2</sub> 中 SOC 并不是一个主要的影响, 故 自旋电流也比总的光电流小一到两个数量级.

2018年, Quereda 等<sup>[59]</sup> 通过电压调控、波长选择以及偏压调制对单层 MoSe<sub>2</sub> 材料中圆偏振光 电流的起源、性质以及物理机制做了一个比较详细 的研究. 如图 11 所示, 圆偏振光由 1/4 玻片提供, 波长 785 nm, 单层 MoSe<sub>2</sub> 由上下两层 hBN 包裹. 在 MoSe<sub>2</sub> 体系中同时存在着由晶格对称性引起的 二阶响应: 圆偏振光伏效应和线偏振光伏效应以及 光子拖拽效应, 总的二阶光生伏特电压可以写为


图 10 双层 WSe<sub>2</sub> 的晶体管示意图和与角度相关的 CPGE 测量<sup>[58]</sup> (a) 离子液体栅控双层 WSe<sub>2</sub> 晶体管结构示意图; (b) 在零偏 压 WSe<sub>2</sub> 晶体管器件中激光点位置依赖的光电流,固定偏振的激光在两个电极(底下的黄色矩形)之间扫描; (c) CPGE 光电流与 入射角  $\theta$  的关系; (d)—(i) 在不同入射角  $\theta$ 下,在 y = 0 处测量的偏置 WSe<sub>2</sub> 晶体管中光电流的光偏振依赖性.空心绿圈为  $j_y$ ,其 形式为  $j_y = C \sin 2\varphi + L \sin 4\varphi + A$ .实心蓝色圆是由线性光电效应产生的光电流,由  $\pi/2$  周期振荡项  $L \sin 4\varphi$  拟合得到.实心红 点为 CPGE 光电流,具有  $\pi$  周期振荡.入射光在每四分之一波片角度下的偏振度  $\varphi$ ,由每个图的插图中所示的符号表示

Fig. 10. Schematic diagram and incident angle-dependent CPGE measurement of ambipolar WSe<sub>2</sub> electric-double-layer transistors<sup>[58]</sup>: (a) Schematic structure of a typical WSe<sub>2</sub> transistor with ionic gel gating; (b) a position-dependent photocurrent from sweeping the laser spot across the two electrodes (yellow rectangles shown at the bottom) in the zero-biased WSe<sub>2</sub> transistor device with a fixed polarization; (c) CPGE photocurrent as a function of the incident angle,  $\theta$ ; (d)–(i) light polarization dependence of photocurrent in a biased WSe<sub>2</sub> transistor, measured at y = 0 with different incident angles  $\theta$ . The open green circles are the measured  $j_y$  following the form  $j_y = C \sin 2\varphi + L \sin 4\varphi + A$ . The filled blue circles are the photocurrent that originates from the linear photogalvanic effect and obtained from the  $\pi/2$ -period oscillation term  $L \sin 4\varphi$  by fitting. The filled red dots are the CPGE photocurrent with a  $\pi$ -periodic current oscillation. Polarization of the incident light at each quarter-wave plate angle,  $\varphi$ , is given by the symbols shown in the inset of each figure.

 $V_{PC} = V_0 + C \sin(2\theta) + L_1 \sin(4\theta) + L_2 \cos(4\theta), C 来 源于圆偏振光响应, L_1来源于线偏振光响应, L_2 来源于光子拖拽效应. V_0 一般来自于器件结构的 不均匀以及光生热电等常规光电效应,与圆偏振光 偏振角度无关.如图 11(b) 所示,光电压和偏振角 度显著相关,并同时包含 2<math>\theta$ 周期和 4 $\theta$ 周期的振荡, 表明光电压同时来源于圆偏振光响应以及线偏光 响应.图 11(c) 提取的振荡曲线中的 C, L\_1以及 L\_2 和光照功率之间的线性关系表明三者皆来自于人 射光电场的二阶响应.图 11(d) 为 C, L\_1和L\_2与人 射波长的关系, C在 785 nm 附近到达最大值,这

和 MoSe<sub>2</sub> A 激子和三激子的跃迁波长是一致的, 表明 MoSe<sub>2</sub> 圆偏振光伏效应主要来源于带间跃迁 产生的空穴电子对.当对器件施加偏压时, C 会随 偏压显著增大,如图 11(e),而 L 几乎不变,说明圆 偏振光非常依赖于材料内部的对称性.图 11(f)为 不同偏压下 C 与入射波长的关系,零偏压下的 C 比 1 V 下的 C 峰值对应波长要长 5—10 nm,这与 MoSe<sub>2</sub> 体系中 A 激子和三激子能级差相似,在零 偏压下,圆偏振光伏的贡献可能主要来源于三激 子,在较大偏压下 A 激子空穴电子对主要参与圆 偏振光伏响应.



图 11 实验示意图以及圆偏振光响应<sup>[50]</sup> (a) 实验设计示意图,激发光的手性由旋转 1/4 玻片的角度  $\theta$ 来实现; (b) 在  $\lambda = 785$  nm,  $\phi = 20^{\circ}$ ,  $V_{ds} = 0$ ,  $V_{gate} = 0$ , and  $\alpha = 45^{\circ}$ 下, [1, 2](蓝色) 和 [A, B](橙色) 电极处随着四分之一玻片角度变化手性依赖的光 生电压; (c) C, L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 随功率的关系. 实线是对实验数据的线性拟合. 垂直线是实验过程中使用的功率: 0.8 mW; (d) 1L-MoSe<sub>2</sub> 晶体的光电流谱图 (灰色实线), 以及 C, L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub>和光谱的关系 (红色、蓝黑以及浅蓝色,如图例); (e) C和 L 随着源流电 压的关系; (f) 分别在  $V_{ds} = 0$  V(橙色) 和  $V_{ds} = 1$  V(绿色) 圆偏振光电流作为波长的函数,为方便查看,  $V_{ds} = 0$  V 的数据已乘 10 Fig. 11. Experiment geometry and helicity-dependent response<sup>[59]</sup>: (a) Schematic experimental setup. The helicity of the laser excitation is controlled by rotating the quarter-waveplate angle,  $\theta$ ; (b) helicity-dependent photovoltage of the contacts [1, 2] (blue) and [A, B] (orange) as a function of the quarter-waveplate angle  $\theta$  for  $\lambda = 785$  nm,  $\phi = 20^{\circ}$ ,  $V_{ds} = 0$ ,  $V_{gate} = 0$ , and  $\alpha = 45^{\circ}$ ; (c) power dependence of C, L<sub>1</sub> and L<sub>2</sub>. The solid lines are linear fits to the experimental data. The vertical dashed line indicates the power used during the spectral dependence of the fitting parameters C, L<sub>1</sub> and L<sub>2</sub> (red, dark blue and pale blue lines, see legend); (e) C and L parameters as a function of the drain-source voltage; (f) CPC amplitude, C, as a function of the wavelength for  $V_{ds} = 0$  V (orange circles) and  $V_{ds} = 1$  V (green squares). For an easier visualization, the data for  $V_{ds} = 0$  V have been multiplied by 10.

同年, Xu 等<sup>[60]</sup> 对 1T<sub>d</sub> 相的单层 WTe<sub>2</sub> 进行双 栅调控的圆偏振光电流探测.圆偏振光电流依赖于 材料晶向和电位移矢量,结果表明 Berry 曲率偶极 子是产生 CPGE 现象的关键.如图 12 所示, 1T<sub>d</sub> 的单层 WTe<sub>2</sub> 打破了 C<sub>2a</sub> 的空间反演对称,引入了 能带反转和自旋劈裂,在特定的方向上产生了 Berry 曲率偶极子 (图 12(c)). 而特定方向的 Berry 曲 率偶极子导致材料只有在一个方向上由 CPGE 效 应. CPGE 光电流:

$$J^{\text{CPGE}} = \frac{e^{3}\tau}{\pi\hbar^{2}} \text{Im}[\boldsymbol{E}(-\omega) \times \hat{c}(\boldsymbol{\Lambda}^{\boldsymbol{\Omega}} \cdot \boldsymbol{E}(\omega))],$$

其中

$$\Lambda^{\Omega} = \oint \mathrm{d} oldsymbol{k} imes oldsymbol{\Omega}(oldsymbol{k})$$

为 Berry 曲率在布里渊区的积分, **Ω**(**k**)为 Berry 曲率. 可以看到 Berry 曲率直接作用到了 CPGE

光电流的产生.理论计算表明材料中电位移矢量可 以增强 Berry 曲率偶极子,双栅调控电位移矢显著 地提升圆偏振光电流,说明 WTe<sub>2</sub> 中的 CPGE 效 应来自于 Berry曲率偶极子.

2021年, Sun 研究组<sup>[61]</sup>在1T′相的 MoTe<sub>2</sub>中 发现了基于三阶非线性响应的圆偏振光伏效应.如 图 13 所示, 1T′相的 MoTe<sub>2</sub>同时具有沿 *c* 轴的镜 面对称, 沿 *c* 轴的二重旋转对称.导致二阶 CPGE 张量为零,也就是说,在1T′相的 MoTe<sub>2</sub>中是没有 基于二阶光电响应的 CPGE 效应的. 然而通过 1/4 玻片在 MoTe<sub>2</sub> 的边界依然看到了比较明显的 CPGE 效应,而在除了界面的其他地方没有看到 CPGE 效应. MoTe<sub>2</sub>可能来源于平面内内建电场*E*<sub>DC</sub>导致 的三阶非线性效应. 这个工作表明在晶体空间反演 对称没有打破的情况下,通过内建电场或外加电场 等其他因素,依然可以实现 CPGE 现象.



图 12 单层 WTe<sub>2</sub> 中观察到的圆偏振光电响应<sup>[60]</sup> (a) 双栅单层 WTe<sub>2</sub> 器件中红外圆偏振光电效应实验原理图; (b) 1T<sub>d</sub> 的结构 只有  $M_a$ 镜面对称,  $C_{2a}$ 旋转对称是打破的; (c) 第一布里渊区中重要的动量标识; (d)  $\hat{b}$ 方向的线性极化光电流, 激光斑点在  $\hat{a}$ - $\hat{b}$ 平面内逐点扫描; (e) 光斑位置在 (d) 中红点、黑点和蓝点位置处的光电流; (f), (g) 类似, 为 $\hat{a}$ 方向; (h) 在温度为 20 K下纵向直 流电阻  $R_{ax}$ 随上下栅压变化的函数; (i) 在 20 K下不同电位移场下的 CPGE 光电流

Fig. 12. Observation of circular photogalvanic effect in monolayer WTe<sub>2</sub><sup>[60]</sup>: (a) Schematic experimental set-up for detecting the midinfrared circular photogalvanic effect on a dual-gated monolayer WTe<sub>2</sub><sup>[60]</sup>: (b) the 1 T<sub>d</sub> structure has only the mirror plane  $M_a$ . The rotational symmetry  $C_{2a}$  is broken (exaggerated); (c) the first Brillouin zone with important momenta labelled; (d) photocurrent along  $\hat{b}$  with linear polarized light as a function of the beam spot location in the  $\hat{a}$ - $\hat{b}$  plane; (e) polarization-dependent  $I_{\hat{b}}$  with the light spot fixed at the red, black and blue dots shown in Figure (d); (f), (g) same as panels (d)(e) but for the photocurrent along  $\hat{a}$  ( $I_{\hat{a}}$ ); (h) longitudinal DC resistance ( $R_{xx}$ ) as a function of the top and bottom gate voltages at T = 20 K; (i) Polarization-dependent circular photogalvanic effect (CPGE) currents for different displacement fields at T = 20 K.

## 5 展 望

CPGE 效应一直是非线性光电响应领域与自 旋电子学领域研究的热门话题,目前为止,我们可 以基本确定在 Rashaba 的半导体量子阱,Weyl费 米子手性极化的 Weyl 半金属,和谷极化和自旋轨 道耦合共同作用的 TMDCs 这些材料体系中 CPGE 的起源和物理过程,但依然需要进一步的研究,例 如建立统一的理论通过对谷极化、对称性、Berry 曲率偶极子以及三阶非线性效应对已知的晶体结 构的 CPGE 效应进行预测.除了以上的 CPGE 现 象,还有另外其他基于不同机制的,但仍在停留在 理论上的 CPGE 现象,例如转角石墨烯中的层间圆 偏振光伏效应 (layer circular photogalvanic effect, LCPGE) 现象<sup>[62]</sup>. 2020 年宾夕法尼亚大学的 Xiao 研究组提出了在转角石墨烯中可调控的层间圆偏 振光伏效应,圆偏振光会引起自旋相关的指向平面 外的动量偶极子出现.转角双层石墨烯层间圆偏振 光伏效应出现的原因可能由由量子公度张量或 Berry 曲率所表示的层间相互作用量造成.他们计 算了在双层石墨烯中的 LCPGE,并且发现当转角 调整时,光的共振激发频率从可见光变换到了远红



图 13 1T'-MoTe<sub>2</sub>器件 CPGE<sup>[61]</sup> (a) 空间分辨极化依赖的光电流测量示意图; (b), (c) 1T'-MoTe<sub>2</sub>和 T<sub>d</sub>-MoTe<sub>2</sub>晶体结构,面内 晶体结构相同,堆叠角不同,分别为 93.9°和 90.0°; (d), (e) 1T'-MoTe<sub>2</sub>器件的扫描反射光电流谱,没有冷却过程,比例尺为 20 µm; (f)—(i) 黑线为 1/4 波片在 0,  $\pi/4$ ,  $\pi/2$ 和  $3\pi/4$ 下光电流随着半波片快轴角度变化的关系,测量是在金属电极附近的负响应区的 峰值处进行的.四分之一波片旋转时的偏振度由图上的箭头表示.所有的测试都在 297 K 温度下, 4 µm 波长激光,功率为 660 µW Fig. 13. 1T'-MoTe<sub>2</sub> device CPGE<sup>[61]</sup>: (a) Schematic diagram of the spatial-resolved and polarization-dependent photocurrent measurement setup; (b), (c) crystal structures of 1T'- and T<sub>d</sub>-MoTe<sub>2</sub>, with the same in-plane crystal structures and different stacking angles of 93.9° and 90.0°, respectively; (d), (e) scanning reflection and photocurrent images of the 1T'-MoTe<sub>2</sub> device without any cooling down process. Scale bars are 20 µm; (f)—(i) black dots show photocurrent dependent on the rotation angle of the fast axis of the half-wave plate, with the quarter wave-plate behind set at 0,  $\pi/4$ ,  $\pi/2$ , and  $3\pi/4$ , respectively. The measurement was carried on at the peak of the negative photo response region at the vicinity of metal electrodes. The strength of  $I_{CPGE}$  is marked by the red dashed lines. Polarization sequences during rotation of quarter wave-plate are shown by the arrows on top of each figure. All the measurement was under 4 µm excitation of 660 µW at 297 K.

外.因此 LCPGE 现象可以用于在红外范围的,对 频率变化灵敏的圆偏振光探测器.

传统的 CPGE 现象发生在有特殊晶格结构的 材料中,而体 Si 由于其传统的金刚石结构而无法 产生圆偏振光伏效应.但是在 Si 的纳米线和金属 的接触中,通过电场打破反演对称性,也可以产生 CPGE<sup>[63]</sup>,通过调整栅压来调控 CPGE 的方向和 大小,预示着 CPGE 在硅基集成电子器件中也有 着全新的应用.在 Si 纳米线中生成的手性相关的 光电流是来源于 Si 纳米线中生成的手性相关的 光电流是来源于 Si 纳米线边缘的空间对称性的破 缺. Si 纳米线中的 CPGE 效应可以由纳米线的边 缘锐利程度,晶格各向异性,附加场来调控,所以 通过 Si 纳米线中的 CPGE 有可能实现基于轨道自 由度的存储器件.另外,在二维的拓扑绝缘体中也 分别由 CPGE 效应被提出,也预示着 CPGE 未来 更宽广的应用前景.

上世纪六十年代以来,在能带理论和布洛赫电 子学构建的框架下,半导体物理产生了巨大的发 展,进而催生了蓬勃发展的半导体产业.随着凝聚 态物理的进一步发展,人们对于半导体中电子的行 为有了更加深刻的认知.人们发现,对于材料中电 子一些微观属性的调控可以获得更大的自由度.自 旋电子学中对于材料中的电子自旋方向的检测与 调控提供了一个新的维度;新型的拓扑材料中, Weyl半金属中来源于动量空间中电子波函数相位 差形成极化的Weyl费米子,为量子计算与存储提 供了新的方向;而近年来二维材料发展,使人们意 识到不同手性的能谷对于电子的选择性激发,可以 为电子的调控提供新的自由度,从而产生了新兴学 科谷电子学.

在对自旋、Weyl费米子以及 TMDCs 中手性 能谷的探测与调控方面,圆偏振光是一个广泛使用 的手段.圆偏振光本身携带手性自由度,左旋光和 右旋光对应于自旋-1和+1的光子,而手性光子 可以和材料中的特定属性相互作用,例如激发自 旋极化、和特定手性 Weyl费米子相互作用,以及 TMDCs 中激发特定的谷极化.而通过对圆偏振光 电流的分析,就可以对材料中自旋和谷自由度进行 探测和调控.对于圆偏振光伏效应的研究,对于进 一步探索材料的微观属性有巨大的意义.对于材料 中自旋和谷自由度的探测和调控,也将促进片上纳 米光电器件的发展,此外,将谷自由度和自旋自由 度作为基本计算单位,将为新型逻辑器件与存储器

### 件开辟一个新的方向.

#### 参考文献

- [1] Watanabe H, Yanase Y 2021 Phys. Rev. X 11 011001
- [2] Ivchenko E L, Pikus G E 1978 ZhETF Pisma Redaktsiiu 27 640
- [3] Belinicher V I 1978 Phys. Lett. A 66 213
- [4] Ganichev S D, Ivchenko E L, Danilov S N, Eroms J, Wegscheider W, Weiss D, Prettl W 2001 Phys. Rev. Lett. 86 4358
- [5] Ganichev S D, Prettl W 2003 J. Phys. Condens. Matter 15 R935
- [6] Ma Q, Xu S Y, Chan C K, Zhang C L, Chang G, Lin Y, Xie W, Palacios T, Lin H, Jia S, Lee P A, Jarillo-Herrero P, Gedik N 2017 Nat. Phys. 13 842
- Yuan H, Wang X, Lian B, Zhang H, Fang X, Shen B, Xu G, Xu Y, Zhang S-C, Hwang H Y, Cui Y 2014 Nat. Nanotechnol. 9 851
- [8] Weyl H 1929 Z. Phys. 56 330
- [9] McEuen P L, Bockrath M, Cobden D H, Yoon Y G, Louie S G 1999 Phys. Rev. Lett. 83 5098
- [10] Wan X, Turner A M, Vishwanath A, Savrasov S Y 2011 Phys. Rev. B 83 205101
- [11] Burkov A A, Balents L 2011 Phys. Rev. Lett. 107 127205
- [12] Huang S M, Xu S Y, Belopolski I, Lee C C, Chang G, Wang B, Alidoust N, Bian G, Neupane M, Zhang C, Jia S, Bansil A, Lin H, Hasan M Z 2015 *Nat. Commun.* 6 7373
- [13] Weng H, Fang C, Fang Z, Bernevig B A, Dai X 2015 Phys. Rev. X 5 011029
- [14] Xu S Y, Belopolski I, Alidoust N, Neupane M, Bian G, Zhang C, Sankar R, Chang G, Yuan Z, Lee C C, Huang S M, Zheng H, Ma J, Sanchez D S, Wang B, Bansil A, Chou F, Shibayev P P, Lin H, Jia S, Hasan M Z 2015 *Science* 349 613
- [15] Lü B Q, Xu N, Weng H M, Ma J Z, Richard P, Huang X C, Zhao L X, Chen G F, Matt C E, Bisti F, Strocov V N, Mesot J, Fang Z, Dai X, Qian T, Shi M, Ding H 2015 Nat. Phys. 11 724
- [16] Yang L X, Liu Z K, Sun Y, Peng H, Yang H F, Zhang T, Zhou B, Zhang Y, Guo Y F, Rahn M, Prabhakaran D, Hussain Z, Mo S K, Felser C, Yan B, Chen Y L 2015 Nat. Phys. 11 728
- [17] Belopolski I, Xu S Y, Sanchez D S, Chang G, Guo C, Neupane M, Zheng H, Lee C C, Huang S M, Bian G, Alidoust N, Chang T R, Wang B, Zhang X, Bansil A, Jeng H T, Lin H, Jia S, Hasan M Z 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 066802
- [18]~ Jia S, Xu S Y, Hasan M Z 2016  $\it Nat.~Mater.~15$ 1140
- [19] Parameswaran S A, Grover T, Abanin D A, Pesin D A, Vishwanath A 2014 Phys. Rev. X 4 031035
- [20] Murakami S 2007 New J. Phys. 9 356
- [21] Lü B Q, Xu N, Weng H M, Ma J Z, Richard P, Huang X C, Zhao L X, Chen G F, Matt C E, Bisti F, Strocov V N, Mesot J, Fang Z, Dai X, Qian T, Shi M, Ding H 2015 Nature Physics 11 724
- [22] Xiong J, Kushwaha S K, Liang T, Krizan J W, Hirschberger M, Wang W, Cava R J, Ong N P 2015 Science 350 413
- [23] Zhang C L, Xu S Y, Belopolski I, Yuan Z, Lin Z, Tong B, Bian G, Alidoust N, Lee C C, Huang S M, Chang T R, Chang G, Hsu C H, Jeng H T, Neupane M, Sanchez D S, Zheng H, Wang J, Lin H, Zhang C, Lu H Z, Shen S Q, Neupert T, Hasan M Z, Jia S 2016 Nat. Commun. 7 10735
- [24] Huang X, Zhao L, Long Y, Wang P, Chen D, Yang Z, Liang

H, Xue M, Weng H, Fang Z, Dai X, Chen G 2015 *Phys. Rev.* X 5 031023

- [25] Lü B Q, Weng H M, Fu B B, Wang X P, Miao H, Ma J, Richard P, Huang X C, Zhao L X, Chen G F, Fang Z, Dai X, Qian T, Ding H 2015 *Phys. Rev. X* 5 031013
- [26] Chan C K, Lindner N H, Refael G, Lee P A 2017 Phys. Rev. B 95 041104
- [27] Taguchi K, Imaeda T, Sato M, Tanaka Y 2016 Phys. Rev. B 93 201202
- [28] Ishizuka H, Hayata T, Ueda M, Nagaosa N 2016 Phys. Rev. Lett. 117 216601
- [29] Morimoto T, Zhong S, Orenstein J, Moore J E 2016 Phys. Rev. B 94 245121
- [30] de Juan F, Grushin A G, Morimoto T, Moore J E 2017 Nat. Commun. 8 15995
- [31] Sodemann I, Fu L 2015 Phys. Rev. Lett. 115 216806
- [32] Chan C K, Lee P A, Burch K S, Han J H, Ran Y 2016 Phys. Rev. Lett. 116 026805
- [33] Chen Y, Wu S, Burkov A A 2013 Phys. Rev. B 88 125105
- [34] Hosur P, Qi X L 2015 *Phys. Rev. B* **91** 081106
- [35] Goswami P, Sharma G, Tewari S 2015 Phys. Rev. B 92 161110
- [36] Ma J, Pesin D A 2015 Phys. Rev. B 92 235205
- [37] Xu X, Yao W, Xiao D, Heinz T F 2014 Nat. Phys. 10 343
- [38] Mak K F, Shan J 2016 Nat. Photonics 10 216
- [39] Murakami S 2007 New Journal of Physics 9 356
- [40] Yu R, Weng H, Fang Z, Ding H, Dai X 2016 Phys. Rev. B 93 205133
- [41] Ma J, Gu Q, Liu Y, Lai J, Yu P, Zhuo X, Liu Z, Chen J H, Feng J, Sun D 2019 *Nat. Mater.* 18 476
- [42] Berry M V 1984 Proc. R. Soc. London, Ser. A 392 45
- [43] Thouless D J, Kohmoto M, Nightingale M P, den Nijs M 1982 Phys. Rev. Lett. 49 405
- [44] Xiao D, Shi J, Niu Q 2005 Phys. Rev. Lett. 95 137204

- [45] Haldane F D M 1988 Phys. Rev. Lett. 61 2015
- [46] Moore J E, Orenstein J 2010 Phys. Rev. Lett. 105 026805
- [47] Liu J, Xia F, Xiao D, Garcia de Abajo F J, Sun D 2020 Nat. Mater. 19 830
- [48] de Juan F, Grushin A G, Morimoto T, Moore J E 2017 Nature Communications 8 15995
- [49] Mak K F, He K L, Shan J, Heinz T F 2012 Nat. Nanotechnol. 7 494
- [50] Xiao D, Yao W, Niu Q 2007 Phys. Rev. Lett. 99 236809
- [51] Yao W, Xiao D, Niu Q 2008 *Phys. Rev. B* 77 235406
- [52] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 Phys. Rev. Lett. 105 136805
- [53] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 Nano Lett. 10 1271
- [54] Lebegue S, Eriksson O 2009 Phys. Rev. B 79 115409
- [55] Li T, Galli G 2007 J. Phys. Chem. C 111 16192
- [56] Mattheis.Lf 1973 Phys. Rev. B 8 3719
- [57] Xiao D, Liu G-B, Feng W, Xu X, Yao W 2012 Phys. Rev. Lett. 108 196802
- [58] Yuan H, Wang X, Lian B, Zhang H, Fang X, Shen B, Xu G, Xu Y, Zhang S C, Hwang H Y, Cui Y 2014 Nature Nanotechnology 9 851
- [59] Quereda J, Ghiasi T S, You J S, van den Brink J, van Wees B J, van der Wal C H 2018 Nat. Commun. 9 3346
- [60] Xu S Y, Ma Q, Shen H, Fatemi V, Wu S, Chang T R, Chang G, Valdivia A M M, Chan C K, Gibson Q D, Zhou J, Liu Z, Watanabe K, Taniguchi T, Lin H, Cava R J, Fu L, Gedik N, Jarillo-Herrero P 2018 Nat. Phys. 14 900
- [61] Ma J C, Muniz R A, Qi S M, Lai J W, Zhang K N, Liu Y N, Zhuo X, Chen S X, Chen J H, Zhou S Y, Sun D 2021 2 D Mater. 8 025016 7
- [62] Gao Y, Zhang Y, Xiao D 2020 Phys. Rev. Lett. 124 077401
- [63] Dhara S, Mele E J, Agarwal R 2015 Science 349 726

## SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

## Circular photogalvanic effect<sup>\*</sup>

Su Xin Huang Tian-Ye Wang Jun-Zhuan Liu Yuan

Zheng You-Liao<sup> $\dagger$ </sup> Shi Yi<sup> $\ddagger$ </sup> Wang Xiao-Mu<sup> $\dagger$ </sup>

(School of Electric Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China)
 (Received 15 March 2021; revised manuscript received 8 June 2021)

#### Abstract

The spin and valley degree of freedom are a novel way to extend the functionalities of spintronic and valleytronic devices. A traditional, room-temperature way of examining the spin polarization generates the photocurrent whose magnitude and polarity depend on chirality of induced optical excitation. The circularly polarized photovoltaic effect is a kind of second-order nonlinear photoelectric response, which means that the photocurrent generated varies with the polarization angle of circularly polarized light. The generation of photocurrent depends on many factors such as spin, valley polarization, symmetry and Berry curvature, so it can reveal the fundamental physical properties of materials. In this review, we discuss the main mechanisms of circularly polarized photovoltaic effect in different material systems, including circularly polarized optical current caused by symmetry breakdown of Rashba spin-orbit coupling in semiconductor heterojunction, the electron momentum selection caused by Berry curvature and Pauli blocking in topological Weyl semimetals, and the valley polarization current generated by circularly polarized light in TMDC. Additionally, the recent progress of applications of circular photogalvanic effect is also presented.

Keywords: circular photogalvanic effect, Rashba effect, spin polarized, Berry curvaturePACS: 85.35.-p, 05.30.Fk, 72.25.FeDOI: 10.7498/aps.70.20210498

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFA0209100).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: ydzheng@nju.edu.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: yshi@nju.edu.cn

<sup>††</sup> Corresponding author. E-mail: xiaomu.wang@nju.edu.cn





Institute of Physics, CAS

## 基于原子操纵技术的人工量子结构研究

李宇昂 吴迪 王栋立 胡昊 潘毅

Investigation of artificial quantum structures constructed by atom manipulation Li Yu-Ang Wu Di Wang Dong-Li Hu Hao Pan Yi 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 020701 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201501 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201501 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

### 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

铁基超导体的扫描隧道显微镜研究进展

Studies of scanning tunneling spectroscopy on iron-based superconductors 物理学报. 2018, 67(20): 207401 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181818

二维拓扑绝缘体的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy study on two-dimensional topological insulators 物理学报. 2019, 68(22): 226801 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191631

### 超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展

Research progress of monolayer two-dimensional atomic crystal materials grown by molecular beam epitaxy in ultra-high vacuum conditions

物理学报. 2020, 69(11): 118101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174

Bi (110)薄膜在NbSe2衬底上的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy research of Bi(110) thin films grown on NbSe2 物理学报. 2018, 67(17): 170701 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180977

### 表/界面水的扫描探针技术研究进展

Recent advances in probing surface/interfacial water by scanning probe microscopy 物理学报. 2019, 68(1): 016802 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182201

基于扫描电子显微镜的碳纳米管拾取操作方法研究

Method of picking up carbon nanotubes inside scanning electron microscope 物理学报. 2018, 67(13): 136801 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180347

## 专题—原子制造:基础研究与前沿探索

# 基于原子操纵技术的人工量子结构研究\*

李宇昂1) 吴迪1) 王栋立1) 胡昊2) 潘毅1)†

(西安交通大学材料学院,自旋电子材料与量子器件研究中心,金属材料强度国家重点实验室,西安 710049)
 2)(西安交通大学前沿科学技术研究院,西安 710049)

(2020年9月9日收到)

扫描隧道显微镜原子操纵技术是指利用扫描探针在特定材料表面以晶格为步长搬运单个原子或分子的 技术.它是纳米尺度量子物理与器件研究领域一种独特而有力的研究手段.利用这种手段,人们能够以原子或 分子为单元构筑某些常规生长或微加工方法难以制备的人工量子结构,通过对格点原子、晶格尺寸、对称 性、周期性的高度控制,实现对局域电子态、自旋序、以及能带拓扑特性等量子效应的设计与调控.原子操纵 技术与超快测量及自动控制技术的结合,使得人们能够进一步研究原子级精准的量子器件,因而该技术成为 探索未来器件新机理、新工艺的重要工具.本文首先简介原子操纵方法的发展过程和技术要点,然后分别介 绍人工电子晶格、半导体表面人工量子点、磁性人工量子结构、人工结构中的信息存储与逻辑运算、单原子 精度原型器件等方面的最新研究进展,以及单原子刻蚀和自动原子操纵等方面的技术进展,最后总结并展望 原子操纵技术的应用前景和发展趋势.

关键词:扫描隧道显微镜,原子操纵,量子结构,局域电子态 PACS: 07.79.Cz, 81.16.Ta, 81.07.-b, 73.21.-b

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201501

## 1 引 言

具有显著量子效应的微观结构,简称量子结构,因其丰富的新颖物性和器件应用前景成为近些年的重要研究对象.对其量子效应的深入理解往往要求人们能够实现原子精度的精准测量,而对其结构设计、物性调控、以及在器件中的应用还要求进一步实现原子精度的精准构筑或原子精度的制造. 具体来讲,就是通过对量子结构中格点单元、晶格常数、对称性等结构要素的控制,来实现来对其局域电子结构、自旋序、量子结构间耦合等物性要素的调控,进而获得新奇物性的实验发现或验证,同时为将来工业应用提供可能的技术方案.基于扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 的原子(分子)操纵技术是该领域的一种独特而重 要的研究手段,它利用探针与衬底表面构筑单元 (原子或分子)的高度局域作用力锚定单个构筑单 元,通过探针亚埃米级的三维移动实现精确搬运, 从而满足了原子尺度精准构筑的要求.

STM 由 IBM 苏黎世实验室的 G. Binnig 和 H. Rohrer 在 1981 年发明. 它利用导电探针尖端原子 与样品表面的局域隧穿电流实现了对材料表面结 构和电子结构的原子级精准测量. 隧穿电流在 1 nm 左右的真空间隙里就可以产生,不需要探针 和探测对象的接触 (成键). 施加在纳米尺度真空隧 穿结两端的扫描偏压会产生极强的局域电场,为探 针尖端原子和衬底原子提供了可控的相互作用力. 利用这个效应, 1990 年 IBM Almaden 实验室的 Eigler 等<sup>[1]</sup> 在 Ni (110) 表面用 STM 探针移动吸附

\* 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类)(批准号: XDB3000000)、国家自然科学基金 (批准号: 11704303) 和国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0206202) 资助的课题.

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: yi.pan@xjtu.edu.cn

的 Xe 原子构筑了原子级精准的人工结构, 宣告了 STM 原子操纵技术的诞生.图 1(a) 中 3 幅 STM 形貌图展示了散乱的 Xe 原子经针尖操纵组成有序 结构"I B M"3个字母的过程<sup>[1]</sup>.随后他们又利用 这种技术在 Cu(111) 表面用 Fe 原子构筑了"量子 围栏"<sup>[2]</sup>, 测量到了金属表面态的自由二维电子气 在人工量子结构中因限域效应形成电子态驻波.这 些结果展示出原子操纵这一工具的重要科研价值.

很快,原子操纵技术被科学家用于各种人工结构中量子效应的研究.金属、半导体、氧化物超薄膜等类型表面上所吸附的若干种原子、分子的操纵陆续得到了实现,原子的受控定向运动规律也被逐渐总结出来<sup>[3-5]</sup>.该领域的一个发展方向是以成熟的原子操纵体系作为可调控的模型,例如 Cu(111)-CO体系,通过扩展人工量子结构的对称性和复杂度来探索或验证 Dirac 费米子和二阶拓扑态等新颖量子效应<sup>[6-14]</sup>.另一个发展方向是在微电子器件所用真实材料体系中探索新的构筑方法和结构,通过发掘人工量子结构功能性<sup>[15-27]</sup>,来摸索新的器件机理或工艺.

STM 原子操纵技术本身也在不断发展中.一 方面纵向操纵或单原子刻蚀技术逐渐成熟,使得半 导体衬底上功能性量子结构的研究得以进行,例 如 Si, Ge, InAs 等表面的结构<sup>[25-27,29-33]</sup>;另一方 面结合自旋极化扫描隧道显微镜 (spin polarized-STM, SP-STM)<sup>[34-36]</sup>、电子自旋共振扫描隧道显 微镜 (electron spin resonance-STM, ESR-STM)<sup>[37]</sup>、 原子操纵技术进一步应用于人工磁性量子结构的 单自旋调控研究.此外,计算机辅助的自动操纵 技术的初步实现<sup>[38-42]</sup>,为未来高效率、大规模、高 复杂度人工量子结构提供了可能. 2016年,荷兰 Delft 科技大学的 Otte 研究组<sup>[39]</sup>使用自动化操纵技术 演示了 500 Tb/in<sup>2</sup> (1 in<sup>2</sup> = 0.00064516 m<sup>2</sup>)的高 密度可擦除信息存储器件.

自 1990 年代中期, 我国科研人员在 STM 原 子操纵领域逐步取得重要进展<sup>[28]</sup>. 1995年,中国科 学院真空物理实验室庞世谨研究组<sup>[28]</sup>利用大隧穿 电流扫描的办法在 Si (111) 表面用 STM 探针刻蚀 出了具有原子级平整有序边界的纳米沟槽,并利用 这种方法刻蚀出纳米尺度的汉字"中国",如图1(b) 所示. 由于 Si(111) 表面的原子操纵需要实现对共 价键的成键和断键,其强度大于针尖W原子间的 金属键,因此很难获得稳定的单原子精度操纵.但 是这些对 Si 表面的刻蚀尝试为针尖可控修饰提供 了一种方法,即通过提取衬底上的纳米级 Si 团簇 降低针尖尖端曲率半径从而提高成像分辨率.利用 这种方法,高鸿钧研究组<sup>[43]</sup>首次实现了对 Si(111) 表面静止原子 (rest atom) 的成像, 该结果是 Si(111) 7 × 7 最高分辨率的 STM 形貌像. 这类表面原子 的提取方法为后来发展成为 STM 单原子刻蚀技 术<sup>[44,45]</sup>. 2000年以来,我国科学家利用 STM 探针 的操纵功能,展开了一系列针对金属表面吸附的有 机分子的物性调控工作. 例如, 利用 STM 针尖在 分子特定位置施加的脉冲电流,可以选择性地去除 磁性酞菁分子外围 H 原子<sup>[46]</sup>, 或在酞菁分子中心 磁性原子上连接新 H 原子<sup>[47,48]</sup>,这样就可以实现 单分子精度的近藤效应 (Kondo effect) 的调控. 近 些年,南京大学丁海峰研究组<sup>[49-53]</sup>系统地研究了



图 1 (a) Ni(110) 表面散乱 Xe 原子经 STM 针尖操纵改变吸附位置, 形成有序的 "IBM"字样结构<sup>[1]</sup>; (b) Si(111) 7 × 7 表面经 STM 针尖刻蚀形成沟槽结构<sup>[28]</sup> 和"中国"字样结构; (c) STM 探针 (W 丝直径约 2 × 10<sup>-4</sup> m) 与 InAs(111)A 表面 In 增原子<sup>[26]</sup> (间 距约 9 × 10<sup>-10</sup> m) 的尺度比例近似于珠穆朗玛峰 (约 9 × 10<sup>3</sup> m) 和乒乓球 (4 × 10<sup>-2</sup> m) 的尺度比例

Fig. 1. (a) The randomly adsorbed Xe atoms on Ni (110) formed regular artifical structure shaped like the letters "I B M" by using STM atom manipulatin technique<sup>[1]</sup>; (b) Si (111) 7 × 7 surface was etched into nano-scale groove<sup>[28]</sup> with atomically sharp edges and regular structures shaped like the Chinese characters "中国" by atom manipulation technique; (c) the scale difference between the W wires used as STM tip material (diameter is approximately equal to  $2 \times 10^{-4}$  m) and the distance of neighboring in atoms on InAs (111) A<sup>[26]</sup> (distance ~9 × 10<sup>-10</sup> m) is similar to that between the Mount Qomolangma (height is approximately equal to  $9 \times 10^{3}$  m) and a pingpang ball (diameter is approximately equal to  $4 \times 10^{-2}$  m).

贵金属表面人工构筑原子围栏的量子效应,并展示 了基于人工量子结构的信息逻辑运算器件模型<sup>[52]</sup>.

原子操纵一般需要液氦温度、皮米级以下的机 械振动、稳定且原子级尖锐的针尖、原子级平整的 衬底表面、超高真空洁净环境等多种苛刻条件.操 纵单个原子所用的 STM 探针一般用毫米尺度直径 的钨丝制成,本质上是一个宏观物体.仅从尺度比 例来看,如图 1(c)所示,利用探针来操纵原子犹如 用山峰峰顶石头的尖端来操纵乒乓球大小的物体, 难度可见一斑.但人类的想象力和创造力让这件事 变成可能.虽然今天以原子操纵为例的原子制造尝 试仍然显得简陋而低效,但未来在人工智能和自动 控制等方面的进步,有可能使之成为未来原子级精 准器件研究和制造的有力工具.

本综述主要介绍 STM 原子操纵方法以及基于 该方法的人工量子结构与器件研究进展. 从第 2 节 开始,首先介绍原子操纵方法的发展过程和技术要 点,然后从表面态电子晶格能带调控、磁性原子晶 格自旋序调控、基于量子效应的信息存储与逻辑运 算、单原子原型器件等方面介绍当前最新研究进 展. 最后讨论单原子刻蚀和自动原子操纵技术并展 望其应用前景和发展趋势. 篇幅所限,本文对有机 分子操纵和分子器件构筑研究未曾涉及,相关进展 可以参考其他综述文章<sup>[54,55]</sup>.

## 2 STM 原子操纵原理与方法

STM 原子操纵的基本原理是针尖尖端原子对 被操纵原子施加局域电磁力,使之能够越过衬底表 面的扩散势垒或脱附势垒而离开原来的吸附位,并 定向运动到新的吸附位.具体来看,原子操纵可以 分成横向操纵和纵向操纵两种模式.

横向操纵如图 2(a) 所示,可以分解成 3 个步骤:针尖垂直接近并锚定操纵对象、针尖水平运动引导操纵对象在衬底表面定向运动、针尖垂直远离操纵对象<sup>[1,56,57]</sup>.在水平运动过程中针尖处于特定偏压下的恒流模式,即绝对高度动态变化但隧穿电阻维持动态稳定.因此,隧穿电阻可以作为横向操纵的典型参数.

Bartels 等<sup>[3,59]</sup> 通过记录金属衬底表面横向操 纵过程中针尖高度的变化,揭示了原子受控运动的 细节.被操纵原子在衬底表面的运动一般为步进式 跳跃,步长为运动方向近邻吸附位的距离,如图 2(b) 所示.文献报道的部分典型体系中横向操纵所用



图 2 (a) 横向操纵过程示意图; (b) 横向操纵过程中针尖轨迹及针尖与表面原子之间相互作用示意图<sup>[3]</sup>; (c) 多种体系中横向原 子操纵所需的隧穿电阻参数; (d) 拉动、滑动、推动 3 种横向操纵模式过程的针尖高度变化<sup>[58]</sup>

Fig. 2. (a) Schematics illustrating lateral atom manipulation; (b) schematics of the tip path and the tip-atom interaction during lateral atom manipulation<sup>[3]</sup>; (c) the tunneling resistances required for the lateral manipulation in the displayed systems; (d) the typical tunneling resistances parameter for pulling, sliding, and pushing modes of lateral atom manipulation<sup>[58]</sup>.



图 3 (a) 纵向操纵过程示意图; (b)—(e) InAs(111)A 表面 In 增原子纵向操纵具体步骤<sup>[60]</sup>; (b) 在+0.8 V 偏压下, 控制针尖接近 衬底标记处; (c) 针尖尖端 In 原子落于目标位置之后, 立即扫图得到的形貌图, 原标记处 3 个突起的结构显示了放置的原子, 由 于释放尖端原子后针尖变钝, 显示 3 个突起的形状; (d) 在-1.0 V 偏压下, 控制钝针尖接近衬底标记处原子; (e) 针尖提起原标记 处的原子后立即扫图得到形貌图, 原标记处原子消失, 钝针尖提起衬底原子后恢复尖锐状态; (f) 纵向原子操纵各个步骤中针尖 高度变化的隧穿电流 *I*(*z*) 曲线<sup>[60]</sup>

Fig. 3. (a) Schematics illustrating vertical atom manipulation; (b)–(e) steps of picking up and dropping a single In atom on InAs(111)A by vertical atom manipulation<sup>[60]</sup>; (b) tip approaching the marker with bias of +0.8 V; (c) dropping an In atom from the tip apex. Resolution changing indicates the tip become dull because of the dropping event; (d) picking up the In atom as marked; (e) after the picking-up event, the tip return sharp; (f) the I(z) curve recorded during the vertical manipulation of a single In atom<sup>[60]</sup>.

隧穿电阻如图 2(c) 所示. 可见对于特定体系, 实现 原子操纵的典型隧穿电阻一般处在千欧至兆欧量 级的一个范围, 电阻越小相互作用越强. 以 Cu(211) 表面的 Pb 原子为例, 横向操纵在 40—600 kΩ 都 可以实现. 其中 43 kΩ 时由于针尖作用力较强, 原 子运动的跳跃较为平缓; 而 120 kΩ 时明显出现台 阶式跳跃步进 (图 2(d)). 此外, 对于金属表面物理 吸附的无机小分子如 CO 和惰性气体原子 Xe, 在 兆欧级别隧穿电阻下仍然可以稳定操纵.目前,对 金属原子或大分子的操纵大都在金属表面进行,主 要使用横向操纵模式.这种操纵模式能够进行须满 足两个必要条件:1) 所操纵的原子或分子与衬底 相互作用较小. 易于被 STM 探针针尖与所操纵对 象之间的吸引或排斥力克服; 2) 衬底的势能面很 平,操纵对象的表面运动势垒很小,易于在 STM 探针的诱导下持续定向运动.

然而在半导体表面,由于以上两个条件无法满 足,导致横向原子操纵极为困难.这是因为半导体 材料表面重构或悬挂键的存在导致势能面起伏很 大,表面运动势垒很高.因此在半导体表面进行可 控原子操纵必须使用纵向操纵模式.纵向操纵的必 要条件是探针与操纵对象之间的相互作用大小适 中,即探针有足够的吸引作用把操纵对象提起,但 不至于作用太强无法将操纵对象重新放置于表面. 如图 3(a)所示,纵向原子操纵可分解为提起、移动 和放下 3 个步骤.以 InAs(111)A 表面的 In 增原子 操纵为例,如图 3(b)—图 3(f)所示,当施加+0.8 V 偏压,控制针尖垂直接近单个 In 原子时, In 原子 会在隧穿电流增大到 100 nA左右时脱离表面被针 尖抓起;而施加-1.0 V 偏压,控制带有 In 原子的 针尖接近衬底表面另外一个吸附位时, In 原子会 在隧穿电流达到同等量级时脱离针尖落到目标位 置.这样就可以实现横向操纵难以做到的半导体表 面远距离和跨越台阶的移动.

对现有文献的不完全统计显示,人们至少已经 在数十种表面对不同金属原子或无机小分子成功 进行了横向或纵向原子操纵,如表1和表2所示. 这些结果对将来基于原子操纵的人工量子结构构 筑具有重要的选择、借鉴和参考意义.尤其对未来 基于机器学习的自动原子操纵,这些结果成为重要 的数据库.

## 3 金属表面态电子晶格能带色散及 拓扑态调控

原子操纵技术发明不久, Crommie 等<sup>[2]</sup>用48个 Fe 原子在 Cu (111)表面构筑一个"量子围栏",其 内部的表面态就会因限域效应形成环形的驻波.这 项著名的工作不但展示了量子效应的直观图像,而 且证明利用 STM 原子操纵方法可以直接在单原子 精度调控材料的局域电子态.随着原子操纵技术的 发展,人们利用这一方法在 Cu(111)表面构筑了蜂 巢结构<sup>[9,96]</sup>, Lieb<sup>[11]</sup>, Kagome<sup>[13]</sup>, Kekulé<sup>[14]</sup>和分型

Table 1.	Systems for lateral manipulation.
衬底/表面	操纵对象
Ni(110)	$\mathbf{Xe}^{[1]}$
Cu(211)	$CO^{[61,62]}, Pb^{[3]}, Cu^{[3]}$
Cu(111)	${ m Fe}^{[2]},{ m Cu}^{[59,63]},{ m Co}^{[4,5,64]}$
Cu(100)	Cl vacancy <sup>[39]</sup>
Pt(111)	$CO^{[57]}, Pt^{[57]}, Fe^{[65]}$
GaAs(110)	$Cs^{[66]}$
Ag(111)	$Ag^{[52,67,68]}, Cu^{[67]}, Fe^{[52]}, Co^{[69]}, Mn^{[70]}$
Ag(110)	$Ag^{[71]}$
Au(111)	Ni <sup>[72]</sup>
Si(111)	${ m Ag}^{[73,74]}$
NiAl(100)	$\mathrm{Au}^{[75]},  \mathrm{Mn}^{[76]},  \mathrm{Fe}^{[76]},  \mathrm{Co}^{[76]}$
$\mathrm{Cu}_2 N/\mathrm{Cu}(100)$	$Co^{[77]}, Mn^{[78]}$
$Al_2O_3/NiAl(100)$	Co nanoclusters <sup>[79]</sup>
MgO/Ag(001)	Ti <sup>[80]</sup>
$\beta$ -Bi <sub>2</sub> Pd	$\operatorname{Cr}^{[81]}$

表 1 横向操纵体系

表 2 纵向操纵体系

Table 2. Systems for v	ertical manipulation.
衬底/表面	操纵对象
Ge(刻蚀)	$Ge^{[82]}$
Si(刻蚀)	${ m Si}^{[28,83-85]}$
$MoS_2(刻蚀)$	$S^{[86]}$
Si(111)	${ m H}^{[87,88]}$
Si(100)	$\mathrm{H}^{[44,45,89,90]}$
Ge(001)	${ m H}^{[16,91]}$
Ni(110)	Xe <sup>[92]</sup>
Cu(211)	Xe <sup>[61]</sup>
Cu(111)	$CO^{[9,93]}$
Cu(211)	$CO^{[58]}, Xe^{[58]}$
InAs(111)	${ m In}^{[23,26]}$
$\mathrm{Cu}_{2}\mathrm{N}/\mathrm{Cu}(100)$	${ m Fe}^{[94]},~{ m Ce}^{[95]}$

结构<sup>[12]</sup>等一系列不同对称性的人工二维电子晶格. 在同一衬底上不但实现了对能带色散关系从抛物 线型到 Dirac 型线性色散和无色散平带的自由调 控,而且实现了二阶拓扑绝缘体角态等众多新奇量 子态.

早在 1930 年代, Shockley<sup>[97]</sup> 就在理论上预言 某些金属单晶由于表面处平移对称性的缺失会产 生仅存在于表面的表面态.填充表面态的电子在材 料表面形成二维电子气,因此其色散关系为图 4(a) 中的抛物线型.1993 年 Crommie 等<sup>[98]</sup> 和 Hasegawa 等<sup>[99]</sup> 分别用STM 测量到了 Cu(111) 和 Au(111) 表面态在杂质原子或台阶边缘干涉形成的驻波.其中 Cu(111)上的驻波见图 4(b),通过拟合不同能量表面态驻波的波长(波矢)与能量的关系,得到了图 4(c)所示的抛物线型色散关系,与图 4(d)中角分辨光电子能谱(angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES)的直接测量结果吻合<sup>[100]</sup>.

由于 Cu(111) 表面吸附的极性分子 CO 会诱 导局域表面势阱抑制吸附位的表面态,如果利用原 子操纵将 CO 分子排列成一定的二维阵列, CO 分 子间隙保留的表面态可以作为格点构成人工二维 晶格.因格点的本质是限域表面态电子,这样的人 工晶格是一种电子晶格. 该晶格能带结构可以用紧 束缚模型计算得到基本特征.因此 Cu(111)-CO 提 供了一个理想的人工量子结构模型系统,其晶格常 数、对称性、相邻格点的跳跃常数 t 均为可调参数. Gomes 等<sup>[9]</sup> 用这种方法构筑了类石墨烯的 Honeycomb 晶格并测量了其局域电子结构, 如图 4(f)—(i) 所示. 其 dI/dV 谱表明这种电子晶格具有 Dirac 费米子型电子结构,与C原子构成的石墨烯晶格 电子结构非常符合. 他们的工作展示了抛物线型色 散的金属表面态能带可以被原子操纵构筑的特殊 对称性周期性表面势调控而转变为 Dirac 锥型的 线性色散.借助原子操纵方法对晶格的高度调控, 他们进一步通过调整晶格参数制造缺陷或畸变,成 功实现了对真实石墨烯晶格中单缺陷、p型/n型 掺杂以及畸变石墨烯晶格中赝磁场的模拟.

图 4(j) 所示的无色散的平带是另一种特殊的 能带结构.因其中电子动能的湮灭会导致电子强关 联效应近年来广受关注.然而能产生平带的Kagome, Lieb 等晶格材料比较少见,且这类平带晶格往往 只是母体材料的子晶格,干净的平带体系在自然材 料中非常稀少.利用原子操纵方法构筑人工晶格的 方法则可以提供干净且 *E*<sub>F</sub> 可调控的平带晶格. Qiu 等<sup>[101]</sup> 从理论角度预测 Cu(111) 上 CO 体系可 以实现人工 Lieb 晶格. Slot 等<sup>[11]</sup> 成功在实验室得 到了图 4(k)—(m) 所示的平带电子结构.如图 4(n) 所示,实验结果和平带电子结构的紧局域态模拟 一致,表明抛物线型的表面态能带色散也可以被 人工晶格构筑的特殊表面势调控而转变为无色散 平带.

还有一些非周期或准周期二维结构,在自然界 很难找到对应晶格,当前只能通过原子操纵等人工 构筑晶格的方法来研究.如图 5(a)—5(c) 所示,由



图 4 构筑不同对称性量子结构实现对金属表面态人工电子晶格能带色散的调控<sup>[9,11,98,100]</sup> (a)—(d) Cu(111) 表面态二维电子 气的抛物线型色散能带; (b) Cu(111) 表面 STM 图像,显示了表面态被杂质或台阶散射后相互干涉形成的驻波; (c) 不同能量表面 态驻波波长随能量的变化,其中插图为根据波长与能量关系拟合抛物线型色散关系; (d) ARPES 直接测量的 Cu(111) 表面态能 带; (e)—(i) 在 Cu(111) 操纵 CO 分子构筑蜂巢型电子晶格,实现线性色散能带; (f) 类石墨烯电子晶格的结构设计示意图; (g) 类 石墨烯电子晶格构筑过程,蓝色箭头表示了 CO 的移动路径; (h) 类石墨烯电子晶格的 STM 图像; (i) dI/dV谱显示了 Dirac 锥型 能带对应的态密度;虚线为紧束缚模型计算结果; (j)—(n) 在 Cu(111) 操纵 CO 分子构筑 Lieb 型电子晶格,实现无色散平带; (k) Lieb 晶格示意图; (l) Lieb 型电子晶格设计图,通过 CO 分子密度实现对晶格最(次) 近邻跳跃常数 t(t') 的调控; (m) Lieb 型电 子晶格 STM 图; (n) dI/dV谱显示平带态密度峰,散点线为实验结果,连续线为紧束缚模型计算结果

Fig. 4. Tuning the dispersion relation of 2DEG by building artificial quantum structure of desired lattices  $^{[9,11,98,100]}$ : (a)–(d) Parabolic dispersion relationship of the natural 2D electron gas on Cu(111); (b) STM image of Cu(111) showing the standing wave of surface states at scattering at defects and step edges; (c) wave length of the standing wave varies with energy, fitting the k vector with energy show the parabolic dispersion; (d) band structure taken by ARPES shows the parabolic dispersion; (e)–(i) linear dispersion realized in the artificial electronic honeycomb lattice constructed by manipulation of CO molecules on Cu (111); (f) schematic of the designer honeycomb lattice; (g) building the designer honeycomb lattice by moving CO molecules; (h) STM image of the artificial molecular graphene lattice; (i) dI/dV spectra showing the density of states around EF, similar to that from Dirac cone; (j)–(n) dispersion less flat band realized in the artificial electronic Lieb lattice; (m) STM topography of electronic Lieb lattice; (n) dI/dVspectra showing the flat band DOS curve.

Collins 等<sup>[10]</sup> 在 Cu(111) 衬底上操纵 CO 分子构筑 的 5 重对称性的准周期彭罗斯拼图结构,为人们提 供了研究二维准晶的局域电子态的体系. Kempkes 等<sup>[12]</sup> 在同样体系中构筑了图 5(d)—(f) 展示的三 阶三角自相似分型晶格,并预言该体系将来可作为 人工模型晶格研究分数维晶格中的自旋序. 此外, 理论预言的某些拓扑电子态,例如拓扑边界态和拓 扑角态,往往出现在具有特定对称性的有限晶格 中<sup>[102]</sup>.这样的体系也可以在 CO-Cu(111)模型系 统中通过构筑人工晶格来研究.通过调控近邻跳跃 参数,Kempkes 等<sup>[13]</sup>构筑了具有稳定零能模角态的 二阶拓扑绝缘体人工二维电子晶格 (见图 5(g)—(i)),



图 5 利用原子操纵在 Cu(111)-CO 体系中实现的准周期结构、分形结构、具有拓扑量子态人工电子晶格<sup>[10,12-14]</sup> (a)—(c) 彭罗 斯贴砖结构的准周期人工晶格; (a) 彭罗斯贴砖准周期结构示意图及 CO 分子构成的准周期晶格设计图,右:构成该结构的 8 种单 元; (b) 人工晶格准周期结构 STM 形貌图,比例尺为 5 nm; (c) 人工晶格准周期结构态密度 map 图; (d)—(f) 分形结构人工晶格; (d) CO 分子构成的三阶 (generation) 谢尔宾斯基三角的分形结构晶格设计图; (e) 对应的人工晶格 STM 形貌图,比例尺为 2 nm; (f) 对应的态密度 map 图,比例尺为 5 nm; (g)—(i) Breathing Kagome 人工晶格; (g) CO 分子构成的 Breathing Kagome 晶格设计 图; (h) 对应的人工晶格 STM 形貌图,比例尺为 5 nm; (i) 对应的态密度 map 图,其中三个角的位置显示拓扑角态,比例尺为 5 nm; (j)—(l) Kekulé人工晶格; (j) CO 分子构成的 Kekulé晶格设计图; (k) 对应的人工晶格 STM 形貌图,比例尺为 5 nm; (l) 对应的态密度 map 图,其中边缘突起处显示拓扑边界态,比例尺为 5 nm

Fig. 5. Realizing the quasi-periodic, fractional and the topological states in the artificial lattice by manipulation of CO molecules on  $Cu(111)^{[10,12-14]}$ : (a)–(c) the quasi-periodic artificial lattice with Penrose tiling structure; (a) structure schematic overlaid on the STM topography. Right: 8 kinds of tiling units; (b) STM topography of this quasi-periodic artificial lattice; (c) corresponding density of states (DOS) map; (d)–(f) fractals lattice of the third generation Sierpiński triangle; (d) schematic of structure design; (e) corresponding STM topography; (f) corresponding DOS map; (g)–(i) breathing Kagome lattice with topological corner states; (g) schematic of structure design; (h) corresponding STM topography; (i) corresponding DOS map; (j)–(l) Kekulé lattice with topological edges states; (j) schematic of structure design; (k) corresponding STM topography; (l) corresponding DOS map.

Freeney 等<sup>[14]</sup>构筑了具有拓扑边界态的人工 Kekulé 晶格<sup>[14]</sup>(见图 5(j)—(k)).

虽然这种人工构筑的电子晶格并非真实晶格, 只能存在于超高真空和液氦温度条件,但是作为独 特的研究平台,它为人们提供了探索新奇的量子效 应重要途径.在这些工作的基础上人们希望在真实 原子晶格中实现上述研究.Drost等<sup>[103]</sup>在Cu(100)-Cl表面通过原子操纵产生Cl空位成功构筑了具 有平带结构的Lieb晶格,这种晶格属于人工原子 晶格,与Cu(111)-CO体系相比,人工操作的Cl空 位格子稳定性大大增加.在半导体或氧化物等表面 的平带结构更有应用价值,有待将来去探索.

## 4 半导体衬底表面人工量子点及量子点 分子

由于可行性与成功率的限制,原子操纵所采用 的研究体系大部分是贵金属密排面衬底上的金属 原子或物理吸附的分子.这类体系中物理规律与微 电子芯片所用半导体材料体系中差别较大,为了探 索未来原子精度信息器件相关的物理问题,需要将 原子操纵的研究体系拓展到半导体衬底上.

半导体材料的表面往往有自发形成的重构 结构或未饱和的悬挂键,这些特点为 STM 原子操 纵造成了两个方面的困难.首先是半导体表面吸附 的原子往往与衬底是共价键的结合,实现共价键的 可控断键与成键所需的能量远大于金属键或范德 瓦耳斯键,而金属针尖尖端原子本身以金属键与其 他原子连接且配位数较低,这导致原子操纵的尝试 往往以针尖尖端原子或纳米团簇落于表面告终.其 次,即使操纵对象与衬底可以脱离,半导体材料的 重构表面导致扩散势垒很高,针尖诱导的表面定向 运动也极为困难.因此,实现半导体表面的原子操 纵,一般需要采用难度较大的纵向操纵模式.

目前见诸报道的原子操纵半导体衬底包括 Si, Ge, GaAs, InAs 等.其中 Fölsch 研究组<sup>[23–27,60,104]</sup> 对 InAs(111)A 表面以物理吸附的 In 增原子为单 元的纵向操纵人工量子结构做了系统性的研究. InAs(111)A 表面为 In 终止面,其中 25% 的 In 原 子缺失形成能量稳定的 2 × 2 重构表面,其结构模 型见图 6(a).该衬底表面一般需要在商用晶体衬底 通过超高真空清洁及分子束外延制备.表面制备过 程会自发存在少量物理吸附的带有+1 电荷的 In 原子,如图 6(b) 所示.利用第 2 节介绍的纵向 操纵办法可以实现以这些 In 原子为单元的精确的 人工结构.带有正电荷的 In 原子会在吸附位诱导 产生局域势阱, 束缚于势阱的电子就会形成一个人 工量子点.不但人工量子点的位置和形状可以通过 原子操纵精确控制,量子点之间的耦合也可以精确 调控.利用这种办法,他们在 III-V 族半导体 InAs(111)A 表面成功构筑了相互耦合的量子点形 成的量子点分子<sup>[25]</sup>.图 6(d),(e)分别展示了由两 个 In<sub>6</sub>量子点组成的线性量子点分子和由 3 个 In<sub>6</sub> 组成的三重对称量子点分子.其态密度分布图 清楚地显示了量子点分子的成键态、反键态,揭示 了量子点之间的耦合.

此外,用 STM 针尖提供的局域电场可以诱导两个 In 增原子之间的晶格 In 原子脱离衬底,还可以形成亚稳态的中性 In<sub>3</sub> 结构<sup>[24]</sup>. Pan 等<sup>[26]</sup>利用这种构筑了由中性 In<sub>3</sub> 结构分隔的量子点分子. 与无 In<sub>3</sub> 结构分隔的量子点分子相比,两种量子点电子结构几乎完全相同,但具有 In<sub>3</sub> 结构的量子点具有可调节的优点.通过1 V 以内的电压调控,从而实现可重构的人工量子结构,为将来复杂量子点器件提供了一种思路. 图 6(f) 展示了在由一条 In<sub>20</sub>原子链经过电压调控而得到的4种构型的量子点分子,态密度分布图表明它们具有各自不同的电子结构.此外,通过调控 In 原子的位置形成闭环原子



图 6 半导体表面构筑的人工量子点、量子点分子<sup>[23,25-27]</sup> (a) InAs(111)A 面 2 × 2 重构结构示意图; (b) 表面吸附的单个 In 原 子; (c) 利用纵向原子操纵构筑 In 原子链形成的量子点; (d) 上: 两个 In<sub>6</sub> 量子点组成的量子点分子; 中: 沿上图白色虚线测量的随 能量变化的态密度 map 图, 显示了量子点分子的) 反键态 ( $\sigma^*$ ) 和成键态 ( $\sigma$ ); 下: 成键态和反键态对应能量上态密度 map 图; (e) 三个量子点组成的三重对称量子点分子及其反键态 ( $\sigma^*$ ) 和成键态 ( $\sigma$ ) 点的态密度 map 图; (f) 利用电压调控产生可移动的结, 实现结构可调的量子点分子; (g) 对应四种量子点分子的态密度 map 图 D(x, V); (h) 36 个 In 原子组成闭环量子点分子; (i) 类 s 轨道反键状态的态密度 map 及示意图; (j) 类 p 轨道键合状态的态密度 map 及示意图

Fig. 6. Quantum dots and quantum dot molecules constructed by vertical atom manipulation on III-V semiconductor surfaces<sup>[23,25–27]</sup>: (a) Structure model of InAs(111) with  $2 \times 2$  reconstruction; (b) surface In adatom; (c) quantum dots constructed by manipulating In adatoms; (d) linear QD molecule formed by two neighboring In6 QDs, and the DOS maps; (e) 3-fold symmetric QD molecule, and its DOS maps; (f) reconfigurable QD molecules and (g) their DOS maps; (h) circular QD molecules with (i) s orbital and (j) p orbital like coupling as revealed by the DOS maps.

链,如图 6(i)所示,则可以获得类似于苯环结构的 6 单元量子点分子,图 6(j),(k)显示该分子在反键 合态和键合态分别呈现出类似原子 s 轨道和 p 轨 道的特征<sup>[27]</sup>.这些 III-V 半导体衬底上人工量子结 构的光子学、自旋等特性还有待进一步研究.

## 5 磁性人工量子结构及单自旋调控

当 STM 探针和样品均具有磁性时,两者之间 形成原子级的磁性隧穿结 (MTJ),由于隧穿磁阻 效应 (TMR) 隧穿电流会随着隧穿结两边磁性原子 的自旋取向产生显著差异,使得 STM 具有探测单 原子磁矩的能力.这种 SP-STM<sup>[34-36]</sup>与原子操纵 技术的结合为研究磁性量子结构的自旋电子学提 供了广阔的平台.

在自旋电子学领域,一维磁性原子链是研究磁相互作用的模型体系,但其生长制备比较困难. Hirjibehedin 等<sup>[78]</sup>用原子操纵的技术在 CuN/Cu(100) 表面成功地构筑了图 7(a)中所示的 2—9个 Mn 原子组成的原子链,其结构模型见 7(b). 单自旋分辨的局域测量显示这些链中 Mn 原子间均为反铁磁

耦合, d*I*/d*V*谱(图 7(c))进一步揭示偶数原子链的激发表现出自旋量子数*S* = 1, 而奇数原子链的自旋激发态与单个 Mn 原子的自旋量子数相同(*S* = 5/2). Otto研究组<sup>[106]</sup>利用 SP-STM研究了Cu<sub>2</sub>N/Cu(111)表面距离对 Fe 原子的磁各向异性的影响.他们进一步通过纵向原子操纵构筑了图 7(d)和 7(e)所示的 Fe<sub>6</sub>原子链,其自旋序为[100]方向的面内铁磁耦合<sup>[94]</sup>.通过不同原子上采集图 7(f)所示的*Z*(*t*)谱,观测到该 Fe 原子链在量子化轴上的持续自发反转.受限于磁性原子链的长度,每个 Fe 原子的自旋极化强度并不是一致的,而是表现为一种自旋驻波.

上述研究采用与磁性原子链解耦的绝缘衬底, 而当衬底直接为金属时,磁性原子间通过衬底电子 可以产生间接耦合,如 RKKY 相互作用.与自发 形成的结构<sup>[107,108]</sup>相比,通过原子操纵构筑的人工 结构具有更高的可调控性,有利于在原子精度系统 研究距离的影响<sup>[109]</sup>.Wiesendanger 研究组<sup>[110]</sup>通 过原子操纵的办法在 Cu(111)表面直接调节两 Fe 原子的间距,测得的 RKKY 作用能与理论一致 的余弦振荡式指数衰减.利用这种作用,他们在非



图 7 磁性原子构成的人工量子结构<sup>[78,94,105]</sup> (a)—(c) CuN 衬底上人工构筑的不同长度 Mn 原子链; (a) STM 形貌图 (10 mV, 0.1 nA); (b) 模型示意图; (c) dI/dV谱; (d)—(f) CuN 衬底上人工构筑的铁磁耦合 Fe<sub>6</sub> 原子链; (d) 模型示意图; (e) SP-STM 形貌 图 (2.5 nm × 4.5 nm, 4.2 mV, 20 pA), 磁场方向沿 [100], 大小 200 mT; (f) 直线所示位置的 Z(t) 谱; (g)—(h) 人工原子链的自旋逻 辑门模型器件; (g) 器件模型示意图; (h) 演示"或"门运算 4 种状态的自旋分辨态密度图

Fig. 7. Artificial spin chains constructed by manipulation of magnetic  $atoms^{[78,94,105]}$ : (a)–(c) Mn chains on CuN substrate; (a) topographic STM image (10 mV, 0.1 nA); (b) schematics of the structure and (c) dI/dV spectra; (d)–(f) Fe<sub>6</sub> chain on CuN; (d) schematics of structure and spin order; (e) spin polarized topographic STM image (2.5 nm × 4.5 nm, 4.2 mV, 20 pA, B = 200 mT @[100]) and (f) Z(t) spectra on the indicated atoms; (g)–(h) atomic-spin-based logic gate realized in the Co chains model device on Cu substrate; (g) schematics of the device, and (h) DOS maps revealing the "OR" gate functions. 磁性的 Cu(111) 衬底上构筑了反铁磁 RKKY 耦合 的 Fe 原子链,并提出了图 7(g) 所示的全自旋逻辑 器件<sup>[105]</sup>.该模型器件以 Co 岛作为输入位点,3 个 Fe 原子在链的交汇处组成反铁磁的三重态.以外 部脉冲磁场作为输入信号,STM 磁性针尖在输出 端读取输出结果.相应的"或"门运算如图 7(h) 的 态密度图所演示.此外,在 Pt(111) 衬底上构筑的 磁性原子链中<sup>[111,112]</sup>,还可以直接探测到自旋多重 态<sup>[112]</sup>.

在隧穿电流中引入高频的电信号后,STM 获 得直接操纵并测量磁性原子自旋的能力.把纯电学 的泵浦探测技术应用到 STM 的隧穿结上<sup>[113]</sup>,可 以观测到自旋由激发态弛豫到基态的完整过程,并 推算自旋弛豫时间<sup>[114]</sup>,甚至自旋相干时间<sup>[37]</sup>.Yan 等<sup>[115]</sup>把这种纯电学的操纵技术和原子操纵技术 相结合,利用人工反铁磁结构作为传感器,探测到另 一个人工反铁磁体结构中的两种反铁磁 Neél 态, 如图 8(a),(b) 所示.这意味着在纳米尺度上非接触 式地"读"纳米或亚纳米级磁体的自旋态成为可能.

另一方面,由于单个磁性原子对于高频微波的 吸收具有选择性,只有当微波频率 f 满足 hf = 塞曼 劈裂能 (h为普朗克常数)时才能激发自旋. 把高 频微波信号引入到 STM 的隧穿结,结合扫描探针 原子精度空间分辨、自旋共振 0.01 µeV 级的能量 分辨,以及时域电学测量纳秒级的时间分辨率,人 们就可以探测单个磁性分子[117] 或磁性原子[37] 的自旋动力学,这一技术被称为 ESR-STM. 利用 该技术结合原子操纵,人们精确地测量了人工磁性 量子结构间相互作用[118],探测纳米级磁体的偶极 场<sup>[119]</sup>, 甚至单原子核的自旋极化<sup>[80,116]</sup>. 例如, Yang 等[80,116] 在 Ag(100) 表面双层 MgO 衬底上通过精 确地操纵 Ti 原子的相对位置, 详细研究了两个自 旋 1/2 原子的耦合, 并 ESR-STM 实现了纳秒时间 尺度单自旋的调控. 如图 8(c),(d) 所示, 两个相距 不远的 Ti 原子, 其中一个提供目标 (target) 自旋, 另一个提供控制 (control) 自旋, 在 STM 针尖施加 特定频率的脉冲,可以实现双原子体系的铁磁和反 铁磁调控. 这些令人振奋的进展展示了 STM 原子 操纵技术在亚纳米尺度的自旋时域测量、相干自旋 调控中的应用,显示了这种研究手段在将来的单自 旋器件研发中的巨大潜力.



图 8 结合射频测量技术在磁性人工量子结构中实现自旋动力学调控<sup>[115,116]</sup> (a), (b) Cu<sub>2</sub>N/Cu(100) 衬底上用 Fe 原子构筑的自 旋传感器; (a) 结构示意图; (b) 两种 Neél态 (0 和 1) 的 SP-STM 形貌图; (c), (d) MgO (001) 衬底上调控 Ti 原子距离及吸附位置, 实现 (c) 铁磁和 (e) 反铁磁耦合的单原子相干自旋操纵

Fig. 8. Spin dynamic detection and manipulation in atomic spin structure realized by combining atom manipulation and RF (radio frequency) pumping-probe techniques<sup>[115,116]</sup>: (a), (b) Spin sensor constructed by manipulation of Fe atoms on  $Cu_2N/Cu(100)$  substrate; (a) schematics of the structure; (b) spin polarized topographic images showing the two Neél states (0 and 1); (c), (d) coherent spin manipulation of single Ti atoms on MgO (001) substrate; (c) ferromagnetic and (d) antiferromagnetic coupling of the Ti atom pair revealed by SP-STM images and RF signal.

## 6 人工量子结构中的信息存储、传输 与逻辑运算

人们对量子结构的研究不但为了满足对新奇 物理效应的好奇,而且在持续寻求可以用于未来信 息器件的新技术.自 STM 原子操纵技术发明之初, IBM 实验室的科学家就探索基于量子效应的新型 信息存储、传输与运算机制.这些尝试主要是针对 材料表面多稳态结构或局域电子态的精细调控,目 的是在单原子或分子精度下模拟冯诺依曼计算机 架构的某些核心单元的功能,以提高信息存储密度 或降低运算能耗.

相关工作主要是在成熟的原子操纵体系中进行的. Manoharan 等<sup>[64]</sup> 在 Cu(111) 表面构筑了椭圆形的量子围栏,将一个磁性原子 Co 放置于椭圆的焦点之一,则在另一个不存在磁性原子的焦点

处也可以观测到了类似于 Co 原子上的近藤共振 信号,称为量子"海市蜃楼"(quantum mirage),如 图 9(a),(c) 所示.这项工作巧妙地利用量子围栏对 表面电子态的相干散射,实现了基于二维电子气中 的磁性单原子近藤共振信号的信息存储与传输.

一般来说在纳米尺度利用晶格形貌来存储信息,其存储密度已经非常高.例如,2005年,高鸿钧研究组<sup>[120]</sup>已经实现有机分子薄膜上以STM电流脉冲擦写的超高密度数据存储,其信息存储单个bit尺寸为4nm左右;2016年,Otto研究组<sup>[30]</sup>在Cl钝化的Cu(100)表面利用原子操纵进一步实现了以单个原子空位为一个bit的原型存储器,其理论存储密度可以达到近10TB/cm<sup>2</sup>,是当时商业产品最高值的500倍以上.如果用局域电子态来存储信息,则存储密度还可以大幅增大.这是由于电子态在不同的能量上有不同的分布,如果引入能量这一新的自由度,就可以在同一空间位置存储不同



图 9 具有复杂功能的人工量子结构<sup>[7,8,52,64]</sup> (a)—(c) 在人工构筑的椭圆形量子围栏实现信息传递; (a) 椭圆的几何图形; (b) 由 Co 原子构成的椭圆量子围栏,其中一个焦点处放置 Co 原子; (c) 态密度 map 图显示另一个焦点处的也有围栏反射的近藤 效应信号; (d), (e) 通过设计并构筑 CO 分子组成的人工量子结构 (d) 实现同一空间不同能量存储信息的量子全息存储 (e); (f)— (h) 通 过设计并构筑 CO 分子组成的结构不同但电子结构相同"同构"量子结构 (f) 和 (g),实现量子信息移植 (h); (i)— (j) 利用量子围栏 实现无需近藤效应的具有 (i) 非门和 (j) 扇出门信息运算功能的结构

Fig. 9. Complex artificial quantum structures showing potential functions of quantum information storage and processing<sup>[7,8,62,64]</sup>: (a)–(c) Information transport realized by reflecting the Kondo signal from one Co atom in the focal point to the other empty focal point; (a) geometric schematic; (b) the elliptic quantum corral structure with a Co atom at one of the focal points; (c) DOS map showing Kondo signal at the other focal point; (d), (e) quantum holographic data storage realized in an designer CO structure on Cu(111) (d) by info-encoded DOS maps (e) at different energies; (f)–(h) quantum information transplantation realized the "isomorphism" quantum structures, e. g. two different artificial structures of CO on Cu(111) (f) and (g) with identical electronic states at certain energies (h); (i)–(j) Kondo free information transport and logic "and" gate (i) and "fan out" gate (j) realized in the artificial quantum corral structures on Ag(111) surface. 的信息,类似于利用相位自由度的光学全息存储. Manoharan研究组<sup>[8]</sup>通过在 Cu(111)表面构筑特 殊的设计非周期性的 CO 晶格,实现了局域态密度 图像对 S和 U 两个字母的模拟图像信号全息存储. 由图 9(d),(e) 可见, S 和 U 两个图像所在空间位置 完全相同,面积为 25 nm<sup>2</sup>,能量相对 *E*<sub>F</sub>分别为 –18 mV 和–45 mV.理论上态密度编码的信息存储 密度仅决定于将来态密度测量的能量分辨率,相对 晶格编码会有一个维度的提升.

在纳米尺度以局域电子态这样一种类似模拟 信号的连续值数据为载体存储信息则涉及信息的 保真复制. Moon 等[7]用原子操纵方法构筑了如 图 9(f),(g)所示的两个结构完全不同但是有近乎完 全相同电子结构的同构体,并展示了对态密度编码 的信息存储可以实现所谓量子信息移植(图 9(h)), 类比于宏观尺度两个形状不同的鼓可以敲出一样 音色的声音.这不但是对信息复制的有趣尝试,他 们展望这种现象将来可以设计同构体来优化后摩 尔时代的芯片.

在人工量子结构里不但可以实现信息的存储 和传输,也可以进行一些布尔逻辑运算,例如 Heinrich 等 6 通过操纵 Cu(111) 表面的 CO 分子, 实现 了分子级联的复杂结构. 该结构类似于纳米尺度的 模拟机械计算器,3个输入端口输入不同的电压脉 冲信号,分子的吸附构型会发生连锁变化,最终在 另一端实现"或"或者"和"运算. 丁海峰研究组<sup>[49-53]</sup> 在基于人工量子围栏结构的信息存储和逻辑运算 进行了系统性的研究. 最近他们实现了如图 9(i),(j) 分别展示的单个椭圆量子围栏实现的非门和两个 共焦点椭圆量子围栏实现的扇出门.在这项研究中 他们利用围栏的散射表面态的量子干涉效应实现 了不依赖于近藤效应的信息存储、传递,避免了近 藤效应能量窗口窄的缺点. 类似的简单布尔逻辑运 算,利用原子操纵技术,也在半导体 Si(001)-H 和 自旋链里面获得成功展示[121,122].

这类基于人工结构量子效应的信息存储、传输 和运算工作,仍然是在冯·诺依曼计算机框架下.未 来根本的革新将是基于量子比特在希尔伯特空间 演化过程的量子计算.此外上面讨论的量子效应主 导的信息存储和传输机制里面,还有波函数的相位 这一自由度未曾利用.如何利用相位和自旋等是未 来量子信息研究的核心.

## 7 单原子刻蚀技术与单原子器件

利用 STM 探针与样品的局域相互作用刻蚀衬 底形成纳米图案的技术也属于广义的原子操纵,称 为 STM 辅助刻蚀技术. STM 辅助刻蚀的主要机 理是利用针尖尖端提供的局域强电场及隧穿电流 提供的能量,诱导衬底原子的脱附形成刻蚀图案. 早期的 STM 刻蚀技术精度可以达到纳米级, 如 图 1(c) 中 Si(111) 表面刻蚀的汉字图案, 但是很难 达到单原子精度. 中国科学院真空物理实验室庞世 谨教授课题组<sup>[28]</sup>在STM刻蚀可控性方面的做出 了重要的贡献. 他们发现使用低偏压大隧穿电流条 件下可以获得 Si(111) 7 × 7 表面原子级平直的沟 槽图案,其精度为单个7×7重构超原胞宽度.但 是由于刻蚀脱附的衬底原子会粘附在针尖或落在 随机落在衬底其他地方, STM 刻蚀制备的图案精 度及可控性差于 STM 原子操纵构筑的结果, 适用 体系也较少.

幸运的是找到了一个非常适合单原子刻蚀的 材料体系,即氢钝化的硅衬底 Si(001)-H. 在这个表 面,由于针尖刻蚀的H原子会通过扩散远离针尖 顶端或脱附进入真空, STM 刻蚀中针尖携带的脱 附原子随机落回表面的缺点可以被克服,从而实现 高度稳定可重复的单原子刻蚀.在这个体系,人们 不但构筑了不同功能的量子结构,甚至率先实现了 单原子器件构筑与输运测量. 如图 10(a),(b) 所示, 在H饱和的Si(001)表面,通过施加电压脉冲,可 以诱导单个 H 原子解离脱附, 从而在衬底上制造 一个 Si 悬挂键 (dangling band, DB). 悬挂键的局 域电子态位于硅能带的带隙中,因而表现出量子点 的特征[18,123],以此为单元可进一步构筑更为复杂 的功能性量子结构[32,123-125]. 另一方面, 通过改变 偏压可以使吸附在针尖的H原子可逆地向隧穿结 扩散<sup>[89]</sup>, 意味着通过针尖实现 Si 悬挂键的重新 H 钝化<sup>[126]</sup>. 利用该方法, Achal 等<sup>[90]</sup>构筑了一种 信息存储模型器件,其中每个存储数字信息的 bit 仅占两个2×1元胞的面积, 根据 Si 悬挂键存 在与否可以定义为1或0.图9(c)展示了在8 bit 的空间上对 0,1 及英文字母 A-L 可擦写信息存 储,从而实现了可重复擦写单原子精度信息存储.

在此基础上,他们进一步设计了一个具有"或"

门逻辑运算功能的模型器件.利用 Si(001)-H 表面 2×1元胞中一对相邻 Si 悬挂键可以受针尖偏压 的调控而在其中一个悬挂键上捕获一个电子,且电 子可以在两个悬挂键之间转移的物理现象,以单 个2×1元胞为一个 bit,可以定义电子在左边或 右边分别为二进制1或0.由于相邻 bit 上电荷的 静电排斥作用可以产生相互耦合.以这样的单元结 构,他们成功构筑了如图 10(d)—(f) 所示的可以进 行"或"门运算的逻辑计算单元,在半导体衬底上实 现了具有特定功能的人工量子结构.

澳大利亚的 Simmons 研究组<sup>[15-17,19-21,128,129]</sup> 也长期致力于半导体衬底上利用 STM 原子操纵或 刻蚀辅助量子结构及器件研究.他们在 Si(001)-H 表面上通过 STM 单原子刻蚀方法,成功的制备了一 个双栅极四端口核心为单个掺杂 P 原子的量子器 件<sup>[20]</sup>,并在稀释制冷的 20 mK 极低温条件下成 功实现了该器件的输运测量,如图 10(g)—(i) 所 示.这也是目前核心单元最小的原型器件之一.基 于单原子核心的量子器件<sup>[15,22]</sup>是当前重要的研 究方向, STM 单原子刻蚀方法为此提供重要的构筑 手段.

## 8 程序控制自动原子操纵

随着技术参数的持续优化以及研究体系的不 断扩展,STM原子操纵技术在科研领域发挥了独 特的作用,但是该项技术仍然未能走出实验室.其 主要原因有两点,首先是串行人工操纵的低效率与 低成功率,其次是人工量子结构对极低温超高真空 环境的依赖.此外,在浩瀚的信息器件材料体系中 适宜进行原子操纵的体系仍然非常稀少.近年来, 针对以上难题的解决方案逐渐被提出,尤其是程序 辅助的自动原子操纵在多个体系中的成功实践,使 得原子操纵技术开始出现重要革新.



图 10 单原子刻蚀技术及其应用<sup>[20,90,122,127]</sup> (a) H钝化的 Si(001) 表面 STM 形貌图 (1.5 V, 0.4 nA, 0.4 nm × 0.6 nm); (b) 通过 施加局域电压脉冲单个 Si 悬挂键,实现单原子刻蚀; (c) 由 Si 悬挂键构筑的 8 bit 存储结构,从上至下显示了字母 A—L的 ASCII二进制编码在同一位置的写入; (d)—(f) 由 Si 悬挂键构筑的"或"门模型器件; (d) 器件结构 STM 图像 (-1.8 V, 50 pA); (e) 相应位置恒高 q<sup>+</sup>AFM 频率变化图像 (V = 0 V,  $Z_{rel} = -350$  pm); (f) 原理示意图; (g) 利用 STM 刻蚀技术制作的单原子 p 晶 体管的三维 STM 图像; (h) 局域电势模拟; (i) 器件输运测量  $dI_{SD}/dV_{SD}$  随  $V_{SD} - V_G$  的变化

Fig. 10. Single atom etching technique and application <sup>[20,90,122,127]</sup>: (a) Topographic STM image of H saturated Si(100) surface (1.5 V, 0.4 nA, 0.4 nm × 0.6 nm); (b) single Si dangle bond (DB) created by applying voltage pulse; (c) 8 bit rewritable storage of A–L using single atom lithography; (d)–(f) "OR" gate model device based on Si DBs constructed by single atom lithography; (d) corresponding STM topography(–1.8 V, 50 pA); (e) corresponding constant-height  $\Delta f$  images(V = 0 V,  $Z_{rel} = -350$  pm); (f) model schematic (g)single atom transport device based on single P dopant on Si(100) realized by using STM lithography; (h) calculated potential varies with position; (i)  $dI_{SD}/dV_{SD}$  as a function of  $V_{SD}$  and  $V_G$ .

自动原子操纵首先由 Celotta 等<sup>[38]</sup>在结构比 较简单的 Cu(111) 表面实现. 其主要解决方案是 用一套可以将操纵步骤分解量化并实时测量反 馈操纵结果的程序,实施对 STM 软件系统的控制. 自动操纵程序主要在针对具体目标图案设计操 纵实施方案和执行具体操纵两个方面代替人的 手动操纵. 程序利用图像识别算法对工作区域进 行网格分解,如图 11(c) 所示,包括确定衬底晶 格,操纵对象的坐标,以及不可操纵的缺陷杂质 原子的坐标,然后针对预先输入的目标图案设计 一个效率最高的方案,即每个原子的具体移动路径 以及先后顺序.具体操作分成两个阶段,首先是将 每个原子移动到目标坐标附近一定容错率的范围 获得精度较低的初步图案,如图 11(d) 所示,然后 是逐步降低容错率修正图案直到完成设计图案. 这 个自动操纵解决方案虽然只适用于特定体系,但是 它展示了强大的效率优势. 在目标图形实现方案设 计方面程序可以在更短的时间里找到比人工设计 更优的方案. 在操纵步骤方面程序可以避免误 操作,而且可以不间断工作.图 11(e)展示了由该 程序完成的图案,其精度满足要求,效率远超人 工操纵.

Otte 研究组<sup>[39]</sup>将自动原子操纵扩展到了 Cu(100)表面的 Cl 吸附层体系,并实现 1016 字节 的单原子精度信息存储模型器件.实现这样的信息 读写,需要执行数万次正确操纵,已经超出了人工 原子操纵的容错能力.针对这种材料体系的特点, 他们使用了 Munkres 算法来优化图案设计,同时 使用了路径搜索算法避免两个空位相邻(相邻空位 间的相互作用会导致空位位置冻结).该工作展示 了自动原子操纵可以通过算法优化实现向不同体 系的扩展,以及在串行读写条件下的高效率.类似 的自动操纵方法也被扩展到了 H 钝化的 Si(001) 表面 H 空位的单原子刻蚀<sup>[30]</sup>.

此外, Rashidi 等<sup>[41]</sup>利用机器学习算法、Gordon 等<sup>[42]</sup>利用神经网络算法, 使用程序代替人来执行 针尖状态优化等 STM 测量中的重复性工作. 这个 方向目前尚处于初期阶段, 未来有可能极大地提 高 STM 测量及原子操纵的工作效率, 使之走向工 业应用.



图 11 程序控制的自动原子操纵和应用<sup>[38,39]</sup> (a)自动原子操纵的流程图; (b)通过确定 Cu(111)衬底上不同的吸附位和吸附原 子确定自动操纵基本动作单元; (c)通过特定算法自动分解可能的路径,并优化获得针对目标图案的粗略路径 (d); (e)自动操纵 实例,自上到下:从随机分布的 71 个 Co 原子,得到初步图形,然后逐步提高精度,直至完成最终图案; (f)—(i)通过自动操纵 Cl钝化 Cu (100)表面 Cl空位实现高密度信息存储; (f) Cl空位结构示意图; (g)利用 Cl空位位置定义单 bit 中 0,1两种状态; (h)一个字节中字母'e'编码的示意图; (i)存储了"TU Delft"的 64 bit 单元结构的 STM 图像 (2.00 nA, 500 mV, 1.5 K)

Fig. 11. Autonomous atom manipulation strategy and application<sup>[38,39]</sup>: (a) Diagram of autonomous manipulation system; (b) assign the basic tasks by analyzing the manipulation target and substrate; (c) designing the working scheme using algorithms; (d) optimized the rough-pass scheme; (e) example of autonomous manipulation of Co atom on Cu(111) surface; (f)–(i) application of autonomous atom manipulation in model high density memory on Cl saturated Cu(100) surface with Cl vacancies; (f) schematic of Cl vacancy; (g) 0, 1 states of a single bit defined by the position of Cl vacancy; (h) diagram of the byte representing the binary AS-CII code for 'e'; (i) STM topography written as "TU Delft" (2.00 nA, 500 mV, 1.5 K).

## 9 总结与展望

本文介绍了 STM 原子操纵技术及其在人工量 子结构研究中的应用. 该技术借助 STM 针尖尖端 原子与衬底原子之间在量子隧穿状态下高度局域 的相互作用,实现了单原子精度的可控搬运,其本 质是一种以原子为单位的制造技术. 它允许人们在 原子精度上以极高的自由度调控纳米尺度人工结 构的构成单元、晶格常数、对称性甚至自旋取向等 元素,去验证理论预言的或探索未知的量子现象. 通过 STM 探针操纵单个原子或分子构筑特定的人 工结构有针对性地研究其中的量子效应,让人们对 微观结构的理解和控制能力得到极大提升.

根据目标原子的移动方式,原子操纵分成横向 操纵模式和纵向操纵模式,分别适用于不同的材料 体系. 横向操纵适用于具有平坦表面势的金属表面 吸附的金属原子或有机大分子.利用这种操纵模 式,人们构筑了金属表面的金属量子围栏等结构, 系统研究了限域体系的量子效应;结合 SP-STM, 人们还研究了磁性结构的自旋序. 基于这些新的量 子效应,原子精度的信息传输和逻辑运算模型器件 陆续被提出. 纵向操纵适用于具有表面重构或崎岖 表面势的半导体表面上物理吸附的金属原子,以及 金属吸附的小分子和惰性气体原子.利用这种操纵 模式,人们在 InAs(111)A 等半导体表面量子点及 其相互耦合形成的各种量子点分子;还在 Cu(111) 上操纵 CO 分子构筑了蜂巢、Lieb、Kagome、Kekulé 等不同对称性,以及准周期、分形等难以生长制备 的电子晶格,系统研究人工晶格中的 Dirac 费米 子、二阶拓扑态等量子效应.

广义的原子操纵还包括 STM 刻蚀技术, 它借助 STM 针尖提供的局域相互作用力, 实现了特定表面上单原子精度的刻蚀工艺.利用这种技术, 人们在 Si(001)-H 等表面初步实现了原子级精度器件的制造, 包括超高密度的信息存储、逻辑运算的原型器件, 以及具有完整源、漏、栅极的单原子二极管, 并实现量子输运的测量.

近些年,超快光学和超快电学测量技术逐渐被 引入 STM 探针与衬底的真空隧穿结,使得原子精 度的动力学测量与调控成为可能.人工量子结构以 及单个原子的自旋动力学观测、调控及原型器件逐 渐成为新兴的方向.另一方面,自动控制技术也开始 被引入 STM 原子操纵的实践, 使得原子操纵的效 率、人工结构的复杂度获得大幅提升, 随着技术的 持续进步, 未来原子操纵技术有可能走出实验室以 某种形式成为工业级别的原子制造技术.

经过 30 年的发展, 原子操纵技术已经得到系 统性的完善, 并在量子科学研究中扮演了不可替代 的角色, 催生了许多新的发现. 但从科技发展的更 大时间尺度来看, Stroscio 和 Eigler<sup>[56]</sup>在 1991 年 对原子操纵技术和人们对微观结构量子效应理解 程度的评价"in their infancy"在今天仍然适用. 人 们需要扩展原子操纵的应用体系和对人工量子结 构的设计, 使之成为一个真空隧穿结中的纳米实验 室, 从而揭示更多更深刻的物理; 同时需要持续发 展原子操纵技等原子制造技术, 尤其是其与超快动 力学测量、自动控制和人工智能技术的结合, 使之 具备工业应用所需的调控和构筑能力.

#### 参考文献

- [1] Eigler D M, Schweizer E K 1990 Nature 344 524
- [2] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M 1993 Science 262 218
- [3] Bartels L, Meyer G, Rieder K H 1997 Phys. Rev. Lett. 79 697
- [4] Stroscio J A, Celotta R J 2004 Science 306 242
- [5] Ternes M, Lutz C P, Hirjibehedin C F, Giessibl F J, Heinrich A J 2008 Science 319 1066
- [6] Heinrich A J, Lutz C P, Gupta J A, Eigler D M 2002 Science 298 1381
- [7] Moon C R, Mattos L S, Foster B K, Zeltzer G, Ko W, Manoharan H C 2008 Science 319 782
- [8] Moon C R, Mattos L S, Foster B K, Zeltzer G, Manoharan H C 2009 Nat. Nanotechnol. 4 167
- [9] Gomes K K, Mar W, Ko W, Guinea F, Manoharan H C 2012 Nature 483 306
- [10] Collins L C, Witte T G, Silverman R, Green D B, Gomes K K 2017 Nat. Commun. 8 15961
- [11] Slot M R, Gardenier T S, Jacobse P H, van Miert G C P, Kempkes S N, Zevenhuizen S J M, Smith C M, Vanmaekelbergh D, Swart I 2017 Nat. Phys. 13 672
- [12] Kempkes S N, Slot M R, Freeney S E, Zevenhuizen S J M, Vanmaekelbergh D, Swart I, Smith C M 2019 Nat. Phys. 15 127
- [13] Kempkes S N, Slot M R, van den Broeke J J, Capiod P, Benalcazar W A, Vanmaekelbergh D, Bercioux D, Swart I, Morais Smith C 2019 Nat. Mater. 18 1292
- [14] Freeney S E, van den Broeke J J, Harsveld van der Veen A J J, Swart I, Morais Smith C 2020 Phys. Rev. Lett. 124 236404
- [15] Simmons M Y, Schofield S R, O'Brien J L, Curson N J, Oberbeck L, Hallam T, Clark R G 2003 Surf. Sci. 532 1209
- [16] Scappucci G, Capellini G, Lee W C, Simmons M Y 2009 Nanotechnology 20 495302
- [17] Scappucci G, Capellini G, Lee W C T, Simmons M Y 2009 Appl. Phys. Lett. 94 162106

- [18] Haider M B, Pitters J L, DiLabio G A, Livadaru L, Mutus J Y, Wolkow R A 2009 Phys. Rev. Lett. 102 046805
- [19] Fuechsle M, Mahapatra S, Zwanenburg F A, Friesen M, Eriksson M A, Simmons M Y 2010 Nat. Nanotechnol. 5 502
- [20] Fuechsle M, Miwa J A, Mahapatra S, Ryu H, Lee S, Warschkow O, Hollenberg L C, Klimeck G, Simmons M Y 2012 Nat. Nanotechnol. 7 242
- [21] Weber B, Mahapatra S, Ryu H, Lee S, Fuhrer A, Reusch T C G, Thompson D L, Lee W C T, Klimeck G, Hollenberg L C L, Simmons M Y 2012 Science 335 64
- [22] Skeren T, Pascher N, Garnier A, Reynaud P, Rolland E, Thuaire A, Widmer D, Jehl X, Fuhrer A 2018 Nanotechnology 29 435302
- [23] Folsch S, Yang J, Nacci C, Kanisawa K 2009 Phys. Rev. Lett. 103 096104
- [24] Yang J, Erwin S C, Kanisawa K, Nacci C, Folsch S 2011 Nano Lett. 11 2486
- [25] Folsch S, Martinez-Blanco J, Yang J, Kanisawa K, Erwin S C 2014 Nat. Nanotechnol. 9 505
- [26] Pan Y, Yang J, Erwin S C, Kanisawa K, Folsch S 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 076803
- [27] Pham V D, Kanisawa K, Folsch S 2019 Phys. Rev. Lett. 123 066801
- [28] Gu Q J, Liu N, Zhao W B, Ma Z L, Xue Z Q, Pang S J 1995 Appl. Phys. Lett. 66 1747
- [29] Sagisaka K, Fujita D 2006 Appl. Phys. Lett. 88 203118
- [30] Takagi Y, Nakatsuji K, Yoshimoto Y, Komori F 2007 Phys. Rev. B 75 115304
- [31] Tomatsu K, Nakatsuji K, Iimori T, Takagi Y, Kusuhara H, Ishii A, Komori F 2007 Science 315 1696
- [32] Schofield S R, Studer P, Hirjibehedin C F, Curson N J, Aeppli G, Bowler D R 2013 Nat. Commun. 4 1649
- [33] Naydenov B, Rungger I, Mantega M, Sanvito S, Boland J J 2015 Nano Lett. 15 2881
- [34] Bode M 2003 Rep. Prog. Phys. 66 523
- [35] Heinrich A J, Gupta J A, Lutz C P, Eigler D M 2004 Science 306 466
- [36] Meier F, Zhou L, Wiebe J, Wiesendanger R 2008 Science 320 82
- [37] Baumann S, Paul W, Choi T, Lutz C P, Ardavan A, Heinrich A J 2015 Science 350 417
- [38] Celotta R J, Balakirsky S B, Fein A P, Hess F M, Rutter G M, Stroscio J A 2014 Rev. Sci. Instrum. 85 121301
- [39] Kalff F E, Rebergen M P, Fahrenfort E, Girovsky J, Toskovic R, Lado J L, Fernandez-Rossier J, Otte A F 2016 *Nat. Nanotechnol.* 11 926
- [40] Moller M, Jarvis S P, Guerinet L, Sharp P, Woolley R, Rahe P, Moriarty P 2017 Nanotechnology 28 075302
- [41] Rashidi M, Wolkow R A 2018 ACS Nano 12 5185
- [42] Gordon O, D'Hondt P, Knijff L, Freeney S E, Junqueira F, Moriarty P, Swart I 2019 Rev. Sci. Instrum. 90 103704
- [43] Wang Y L, Gao H J, Guo H M, Liu H W, Batyrev I G, McMahon W E, Zhang S B 2004 Phys. Rev. B 70 073312
- [44] Lyding J W, Shen T C, Hubacek J S, Tucker J R, Abeln G C 1994 Appl. Phys. Lett. 64 2010
- [45] Shen T C, Wang C, Abeln G C, Tucker J R, Lyding J W, Avouris P, Walkup R E 1995 Science 268 1590
- [46] Zhao A, Li Q, Chen L, Xiang H, Wang W, Pan S, Wang B, Xiao X, Yang J, Hou J G, Zhu Q 2005 Science 309 1542
- [47] Liu L, Yang K, Jiang Y, Song B, Xiao W, Li L, Zhou H, Wang Y, Du S, Ouyang M, Hofer W A, Castro Neto A H, Gao H J 2013 Sci. Rep. 3 1210
- [48] Liu L W, Yang K, Xiao W D, Jiang Y H, Song B Q, Du S

X, Gao H J 2013 Appl. Phys. Lett. 103 023110

- [49] Cao R X, Miao B F, Zhong Z F, Sun L, You B, Zhang W, Wu D, Hu A, Bader S D, Ding H F 2013 *Phys. Rev. B* 87 085415
- [50] Cao R X, Liu Z, Miao B F, Sun L, Wu D, You B, Li S C, Zhang W, Hu A, Bader S D, Ding H F 2014 *Phys. Rev. B* 90 045433
- [51] Li Q L, Zheng C, Wang R, Miao B F, Cao R X, Sun L, Wu D, Wu Y Z, Li S C, Wang B G, Ding H F 2018 *Phys. Rev.* B 97 035417
- [52] Li Q, Li X, Miao B, Sun L, Chen G, Han P, Ding H 2020 *Nat. Commun.* **11** 1400
- [53] Li Q, Cao R, Ding H 2020 Appl. Phys. Lett. 117 060501
- [54] Ko W, Ma C, Nguyen G D, Kolmer M, Li A P 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1903770
- [55] Hla S W 2005 J. Vac. Sci. Technol. B 23 1351
- [56] Stroscio J A, Eigler D M 1991 Science 254 1319
- [57] Zeppenfeld P, Lutz C P, Eigler D M 1992 Ultramicroscopy 42 128
- [58] Meyer G, Repp J, Zöphel S, Braun K-F, Hla S W, Fölsch S, Bartels L, Moresco F, Rieder K H 2000 Single Mol. 1 79
- [59] Bartels L, Meyer G, Rieder K H 1998 Chem. Phys. Lett. 285 284
- [60] Pan Y, Kanisawa K, Fölsch S 2017 J. Vac. Sci. Technol. B 35 04F
- [61] Neu B, Meyer G, Rieder K H 1995 Mod. Phys. Lett. B 9 963
- [62] Meyer G 1996 Rev. Sci. Instrum. 67 2960
- [63] Folsch S, Hyldgaard P, Koch R, Ploog K H 2004 Phys. Rev. Lett. 92 056803
- [64] Manoharan H C, Lutz C P, Eigler D M 2000 Nature 403 512
- [65] Khajetoorians A A, Schlenk T, Schweflinghaus B, dos Santos Dias M, Steinbrecher M, Bouhassoune M, Lounis S, Wiebe J, Wiesendanger R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 157204
- [66] Whitman L J, Stroscio J A, Dragoset R A, Celotta R J 1991 Phys. Rev. Lett. 66 1338
- [67] Xie Y Q, Yang T X, Ye X, Huang L 2011 Appl. Surf. Sci. 258 1139
- [68] Braun K F, Rieder K H 2002 Phys. Rev. Lett. 88 096801
- [69] Moro-Lagares M, Korytar R, Piantek M, Robles R, Lorente N, Pascual J I, Ibarra M R, Serrate D 2019 Nat. Commun. 10 2211
- [70] Kliewer J, Berndt R, Minar J, Ebert H 2006 Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. 82 63
- [71] Li J T, Schneider W D, Berndt R 1998 Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. 66 S675
- [72] Madhavan V, Jamneala T, Nagaoka K, Chen W, Li J L, Louie S G, Crommie M F 2002 Phys. Rev. B 66 212411
- [73] Ming F, Wang K, Pan S, Liu J, Zhang X, Yang J, Xiao X 2011 ACS Nano 5 7608
- [74] Song X, Wang Z P, Liu X Q, Dong M D, Wang L 2016 Appl. Phys. Lett. 109 103105
- [75] Nilius N, Wallis T M, Persson M, Ho W 2003 Phys. Rev. Lett. 90 196103
- [76] Lee H J, Ho W, Persson M 2004 Phys. Rev. Lett. 92 186802
- [77] Bryant B, Toskovic R, Ferron A, Lado J L, Spinelli A, Fernandez-Rossier J, Otte A F 2015 Nano Lett. 15 6542
- [78] Hirjibehedin C F, Lutz C P, Heinrich A J 2006 Science 312 1021
- [79] Sartale S D, Lin K-L, Chiang C-I, Luo M-F, Kuo C-C 2006 Appl. Phys. Lett. 89 063118
- [80] Yang K, Bae Y, Paul W, Natterer F D, Willke P, Lado J L, Ferron A, Choi T, Fernandez-Rossier J, Heinrich A J, Lutz C P 2017 Phys. Rev. Lett. 119 227206

- [81] Choi D J, Fernandez C G, Herrera E, Rubio-Verdu C, Ugeda M M, Guillamon I, Suderow H, Pascual J I, Lorente N 2018 Phys. Rev. Lett. 120 167001
- [82] Becker R S, Golovchenko J A, Swartzentruber B S 1987 Nature 325 419
- [83] Lyo I W, Avouris P 1991 Science **253** 173
- [84]  $\,$  Salling C T, Lagally M G 1994 Science 265 502  $\,$
- [85] Uchida H, Huang D, Grey F, Aono M 1993 Phys. Rev. Lett. 70 2040
- [86] Clery D 1991 New Sci. 129 31
- [87] Becker R S, Higashi G S, Chabal Y J, Becker A J 1990 *Phys. Rev. Lett.* 65 1917
- [88] Kuramochi H, Uchida H, Aono M 1994 Phys. Rev. Lett. 72 932
- [89] Huang D H, Yamamoto Y 1997 Appl. Phys. A 64 419
- [90] Achal R, Rashidi M, Croshaw J, Churchill D, Taucer M, Huff T, Cloutier M, Pitters J, Wolkow R A 2018 Nat. Commun. 9 2778
- [91] Kolmer M, Godlewski S, Kawai H, Such B, Krok F, Saeys M, Joachim C, Szymonski M 2012 Phys. Rev. B 86 125307
- [92] Eigler D M, Lutz C P, Rudge W E 1991 *Nature* **352** 600
- [93] Bartels L, Meyer G, Rieder K H 1997 Appl. Phys. Lett. 71 213
- [94] Spinelli A, Bryant B, Delgado F, Fernandez-Rossier J, Otte A F 2014 Nat. Mater. 13 782
- [95] Ternes M, Lutz C P, Heinrich A J, Schneider W D 2020 Phys. Rev. Lett. 124 167202
- [96] Wang S, Tan L Z, Wang W, Louie S G, Lin N 2014 Phys. Rev. Lett. 113 196803
- [97] Shockley W 1939 Phys. Rev. 56 317
- [98] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M 1993 Nature 363 524
- [99] Hasegawa Y, Avouris P 1993 Phys. Rev. Lett. 71 1071
- [100] Tamai A, Meevasana W, King P D C, Nicholson C W, de la Torre A, Rozbicki E, Baumberger F 2013 *Phys. Rev. B* 87 075113
- [101] Qiu W X, Li S, Gao J H, Zhou Y, Zhang F C 2016 Phys. Rev. B 94 241409
- [102] Ezawa M 2018 Phys. Rev. Lett. 120 026801
- [103] Drost R, Ojanen T, Harju A, Liljeroth P 2017 Nat. Phys. 13 668
- [104] Yang J, Nacci C, Martinez-Blanco J, Kanisawa K, Folsch S 2012 J. Phys. Condens. Matter 24 354008
- [105] Khajetoorians A A, Wiebe J, Chilian B, Wiesendanger R 2011 Science 332 1062
- [106] Bryant B, Spinelli A, Wagenaar J J, Gerrits M, Otte A F 2013 Phys. Rev. Lett. 111 127203
- [107] Gambardella P, Blanc M, Bürgi L, Kuhnke K, Kern K 2000 Surf. Sci. 449 93
- [108] Gambardella P, Dallmeyer A, Maiti K, Malagoli M C, Eberhardt W, Kern K, Carbone C 2002 Nature 416 301

- [109] Choi D-J, Lorente N, Wiebe J, von Bergmann K, Otte A F, Heinrich A J 2019 Rev. Mod. Phys. 91 041001
- [110] Khajetoorians A A, Wiebe J, Chilian B, Lounis S, Blügel S, Wiesendanger R 2012 Nat. Phys. 8 497
- [111] Khajetoorians A A, Steinbrecher M, Ternes M, Bouhassoune M, dos Santos Dias M, Lounis S, Wiebe J, Wiesendanger R 2016 Nat. Commun. 7 10620
- [112] Steinbrecher M, Rausch R, That K T, Hermenau J, Khajetoorians A A, Potthoff M, Wiesendanger R, Wiebe J 2018 Nat. Commun. 9 2853
- [113] Loth S, von Bergmann K, Ternes M, Otte A F, Lutz C P, Heinrich A J 2010 Nat. Phys. 6 340
- [114] Loth S, Etzkorn M, Lutz C P, Eigler D M, Heinrich A J 2010 Science 329 1628
- [115] Yan S, Malavolti L, Burgess J A J, Droghetti A, Rubio A, Loth S 2017 Sci. Adv. 3 e1603137
- [116] Yang K, Paul W, Phark S-H, Willke P, Bae Y, Choi T, Esat T, Ardavan A, Heinrich A J, Lutz C P 2019 Science 366 509
- [117] Thiele S, Balestro F, Ballou R, Klyatskaya S, Ruben M, Wernsdorfer W 2014 Science 344 1135
- [118] Choi T, Lutz C P, Heinrich A J 2017 Curr. Appl. Phys. 17 1513
- [119] Choi T, Paul W, Rolf-Pissarczyk S, Macdonald A J, Natterer F D, Yang K, Willke P, Lutz C P, Heinrich A J 2017 Nat. Nanotechnol. 12 420
- [120] Feng M, Guo X, Lin X, He X, Ji W, Du S, Zhang D, Zhu D, Gao H 2005 J. Am. Chem. Soc. 127 15338
- [121] Kolmer M, Zuzak R, Dridi G, Godlewski S, Joachim C, Szymonski M 2015 Nanoscale 7 12325
- [122] Huff T, Labidi H, Rashidi M, Livadaru L, Dienel T, Achal R, Vine W, Pitters J, Wolkow R A 2018 Nat. Electron. 1 636
- [123] Wyrick J, Wang X, Namboodiri P, Schmucker S W, Kashid R V, Silver R M 2018 Nano Lett. 18 7502
- [124] Livadaru L, Xue P, Shaterzadeh-Yazdi Z, DiLabio G A, Mutus J, Pitters J L, Sanders B C, Wolkow R A 2010 New J. Phys. 12 083018
- [125] Pitters J L, Livadaru L, Haider M B, Wolkow R A 2011 J. Chem. Phys. 134 064712
- [126] Pavliček N, Majzik Z, Meyer G, Gross L 2017 Appl. Phys. Lett. 111 053104
- [127] Soukiassian L, Mayne A J, Carbone M, Dujardin G 2003 *Phys. Rev. B* 68 035303
- [128] Weber B, Tan Y H, Mahapatra S, Watson T F, Ryu H, Rahman R, Hollenberg L C, Klimeck G, Simmons M Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* 9 430
- [129] Broome M A, Gorman S K, House M G, Hile S J, Keizer J G, Keith D, Hill C D, Watson T F, Baker W J, Hollenberg L C L, Simmons M Y 2018 Nat. Commun. 9 980

## SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

## Investigation of artificial quantum structures constructed by atom manipulation<sup>\*</sup>

Li Yu-Ang<sup>1)</sup> Wu Di<sup>1)</sup> Wang Dong-Li<sup>1)</sup> Hu Hao<sup>2)</sup> Pan Yi<sup>1)†</sup>

 (State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Center for Spintronics and Quantum Systems, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

2) (Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 9 September 2020)

#### Abstract

The atom manipulation technique based on scanning tunneling microscope refers to a method of relocating single atoms or molecules on a certain surface at atomic accuracy by using an atomically sharp tip, which is a unique and powerful tool for studying the quantum physics and prototype quantum devices on a nanometer scale. This technique allows us to build artificial structure atom-by-atom, thus some desired interesting quantum structures which are difficult to grow or fabricate by conventional methods could be realized, and unique quantum states, spin order, band structure could be created by the fine tuning of the structural parameters like lattice constant, symmetry, periodicity, etc. Combined with nanosecond scale time domain electric measurement and autonomous control technique, the atom manipulation would be useful in exploring the atomic precision prototype quantum devices, and providing some valuable knowledge for future electronics. In this review, we introduce the atom manipulation technique and related milestone research achievements and latest progress of artificial quantum structures, including electronic lattices with exotic quantum states on Cu(111), quantum dots on III-V semiconductors, magnetic structures with tunable spin order, structures for quantum information storage and processing, prototype Boolean logic devices and single atom devices. The STM lithography and autonomous atom manipulation are discussed as well. With such improvements, this technique would play more important roles in developing the functional quantum devices in future.

Keywords: scanning tunneling microscope, atom manipulation, artificial quantum structures, local electronic states

**PACS:** 07.79.Cz, 81.16.Ta, 81.07.-b, 73.21.-b

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201501

<sup>\*</sup> Project supported by the Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. XDB30000000), the National Natural Science Foundation of China (Grant No.11704303), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2017YFA0206202).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: yi.pan@xjtu.edu.cn





Institute of Physics, CAS

## 原子芯片的基本原理、关键技术及研究进展

李沫 陈飞良 罗小嘉 杨丽君 张健

Fundamental principles, key enabling technologies, and research progress of atom chips Li Mo Chen Fei-Liang Luo Xiao-Jia Yang Li-Jun Zhang Jian 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 023701 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201561 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201561 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

大倾斜角度下基于冷原子重力仪的绝对重力测量

Measurement of absolute gravity based on cold atom gravimeter at large tilt angle 物理学报. 2018, 67(19): 190302 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181121

#### 拉曼激光边带效应对冷原子重力仪测量精度的影响

Influence of Raman laser sidebands effect on the measurement accuracy of cold atom gravimeter 物理学报. 2019, 68(19): 194205 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190581

基于阿基米德螺线的三导线环形磁导引

Three wires ring magnetic guide based on Archimedean spirals 物理学报. 2020, 69(10): 100301 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200284

#### 飞秒激光场中原子所受光学偶极力研究

Atom-subjected optical dipole force exerted by femtosecond laser field 物理学报. 2019, 68(3): 033701 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182016

### 冷原子系综中两正交光场偏振模高效率存储的实验研究

Highly-efficient optical storage of two orthogonal polarization modes in a cold atom ensemble 物理学报. 2018, 67(1): 014204 https://doi.org/10.7498/aps.67.20171217

### 绝热跃迁方法测量铯喷泉钟冷原子碰撞频移

Investigation of cold atom collision frequency shift measured by rapid adiabatic passage in cesium fountain clock 物理学报. 2020, 69(14): 140601 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191800

# <sup>专题—原子制造:基础研究与前沿探索</sup> 原子芯片的基本原理、关键技术及研究进展<sup>\*</sup>

李沫1)† 陈飞良2) 罗小嘉2) 杨丽君2) 张健1)

(电子科技大学电子科学与工程学院,成都 611731)
 (中国工程物理研究院电子工程研究所,绵阳 621999)
 (2020年9月21日收到;2020年11月4日收到修改稿)

飞速发展的激光冷却、囚禁与操控中性原子的理论和实验技术不仅促进了人们对微观物质运动规律的 认知,而且在精密测量和量子信息领域催生了多项颠覆性的器件与应用.不同于传统复杂庞大的原子光学实 验装置,原子芯片通过在硅等基底上制备的表面微纳结构或器件来精准控制磁场、电场或光场,从而在小尺 度、低功耗条件下实现对原子的强束缚与相干操控,被认为是一种稳定、精确、功能及扩展性强大的原子及 其量子态片上实验平台,具有广泛且重大的应用价值.本文首先简要回顾了原子芯片的发展历程,然后介绍 了基于载流导线的微势阱及微导引实现原子芯片的基本原理,并着重讨论了基于载流导线的原子芯片制备 技术、测试方法和集成的全链条关键实现技术.随后,本文综述了各国与原子芯片相关的研究计划布局和主 要应用进展,指出原子芯片走向实用面临的挑战性问题,并对其未来发展进行了展望.

关键词:原子芯片,原子磁导引,冷原子,原子光学 PACS: 37.10.Gh, 03.75.Be, 03.75.Dg, 37.25.+k

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201561

## 1 引 言

中性原子的冷却、囚禁、导引等操控技术的发 展,不仅深化了人们对微观物质基本规律的认识, 而且极大地拓展了原子物理学的应用范围,构建了 一系列具有颠覆性、变革性的测量、传感与信息处 理装置.传统的冷原子实验系统组成非常复杂,包 含激光系统、真空系统和电磁系统等部件,成为其 在体积和重量有严格要求的场景中应用的重要制 约.受微纳加工技术和集成电路发展理念的启发, 人们提出将原子操控装置微型化甚至实现片上集 成来推动冷原子技术走向实用.原子芯片 (atom chip)正是依据这一理念,基于微纳加工技术实现 的具备特定微结构的原子操控器件,通过在微尺度 条件下产生可调控的光场、电场或磁场来实现对冷 原子云、玻色-爱因斯坦凝聚 (BEC) 或带电粒子的 内部或外部自由度的操控. 原子芯片技术始于 20世纪90年代初,科学家在实现自由空间冷原子 的控制后,开始探索利用自支撑导线对原子进行导 引,期待获得与原子德布罗意波长尺度接近的微势 阱并可在芯片上对原子进行有效操控的目的. 1995年, Schmiedmayer 团队<sup>[1,2]</sup>率先实现了原子芯片微导 线原子势阱; 1999年, Reichel 等<sup>[3]</sup>利用微加工技 术实现了芯片上镜面磁光阱对中性原子的囚禁; 2001年,德国 Hänsel 小组 [4] 进一步实现了原子芯 片上中性原子 BEC. 自此, 原子芯片引发了科学家 们的广泛兴趣,得到了迅速发展.与宏观线圈相比, 原子芯片具有功耗低、尺寸小、磁场梯度大、束缚 强、可以灵活设计不同形状的势阱等独特优势。 特别是原子芯片上可以产生闭合导引,使原子物质 波波包能在保持良好相干性的情况下往返运动,解 决自由空间难以形成大面积闭合环路且噪声干扰

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61875178)、国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院 (NSAF) 联合基金 (批准号: U1730126) 和科学挑战专题 (批准号: TZ2018003-3) 资助的课题.

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: limo@uestc.edu.cn

大、Raman 分束器的性能受限于双光子反冲的限 制,这对原子干涉陀螺仪具有极为重要的意义,除 在芯片上构造微势阱、微导引的原子芯片外,利用 MEMS 等微纳技术将原子气室及部分量子光学部 件进行片上加工与集成也被认为是芯片级的原子 技术.目前,原子芯片的操控对象已扩展到里德伯 原子、冷分子、带电粒子,芯片类型从金属导线原 子芯片拓展到超导原子芯片、磁性薄膜原子芯片、 光晶格及超表面原子芯片等,从最初的单一磁阱结 构逐步向将光源、探测器、微透镜、光开关、光波 导、微腔等多功能片上集成的方向发展,内外态操 控手段日益丰富与成熟[6-10],成功地在原子干涉 仪、原子重力仪、量子信息处理、芯片级原子钟、芯 片级原子磁力计等场景得到应用,并有潜力拓展到 引力波探测、暗物质探寻等基础领域,有望改变传 统量子光学与原子物理实验装置复杂、庞大、笨重 的限制,建立一个强大的量子基础与应用的片上实 验平台,为人们开展更多自由度、更复杂精准的宏 观量子研究提供重要的手段. 鉴于原子芯片展示出 的极大潜力和已经获得的丰硕成果,本文将对原子 芯片,特别是载流导线型原子芯片相关的基本原理 与关键实现技术、国际相关研究布局与主要进展进 行综述,并且探讨该技术面临的挑战性问题和未来 发展趋势.

## 2 原子芯片上原子操控的基本原理

对中性原子冷却、囚禁、反射、偏转、准直以及 衍射、分束、干涉、导引等可统称为对中性原子的 操控,其实现方式主要包括电、光、磁 3 种,依赖于 电场、光场或磁场与原子感应电偶极矩 (或磁偶极 矩)的相互作用<sup>[11]</sup>.本文主要介绍采用微纳加工技 术制作的芯片上载流导线所产生的磁场对中性原 子进行操控的相关内容.

## 2.1 原子芯片上的微势阱

大部分的宏观静磁阱 (尺寸为 1—100 cm) 通 过大型通电线圈、超导线圈或永磁体等产生. 在芯 片上利用微纳加工制作出特定结构的导线, 通电后 产生的磁场与外部偏置磁场相结合可以构造与宏 观效果类似的微磁阱, 并且得益于衬底对载流导线 的优异散热性能, 可以产生很大的电流密度和磁场 梯度, 很容易实现如四极阱<sup>[12]</sup>和 Ioffe-Prichard 阱 (IP 阱)<sup>[13]</sup>等静态阱以及与时间相关的动态阱<sup>[14,15]</sup>.

常见的微磁阱主要有如下几种构型.

1)简单结构的三维微磁阱.将一根直导线弯 折成U形或Z形,通电后再辅以外部偏置磁场就 可以构成微磁阱,如图1所示.当直导线折成U形 时,U形两边所产生的磁场在阱的中心相互抵消, 形成一个零场区域.由于原子在经过磁场零点处可 能因为马约拉纳跃迁由束缚态转变为非束缚态而 从磁阱中逃逸,因此消除磁阱的磁场零点非常重 要,如通过时间轨道平均势(time-orbiting potential, TOP)的方法来消除<sup>[16]</sup>.当直导线折成Z形时, Z形阱的中心磁场是两个折弯的部分产生的磁场 的叠加,是一种没有零点的静磁 IP 阱<sup>[17]</sup>.计算U 形和Z形阱的磁场性质时需要考虑导线的有限尺 寸效应及弯曲部分的折向等因素的影响,对于不同 的导线结构所产生的总磁场,可以通过数值叠加不



图 1 (a) 由 U 形阱形成的四极磁阱; (b) 由 Z 形阱形成的 IP 阱 [3]

Fig. 1. (a) Quadrupole trap by U configuration; (b) Ioffe-Pritchard trap by Z configuration<sup>[3]</sup>.

同部分所产生磁场来获得[3,18].

2) 基于交叉导线结构的表面微磁阱. 在垂直 于侧边导引的导线方向加上一根直导线, 会在导线 交叉位置上方形成 dimple 阱<sup>[19,20]</sup>, 如图 2(a) 所示. 在 y方向电流较弱的情况下, dimple 阱可以认为 是一个由 x方向导线形成的四极阱和 y方向导线 形成的磁场的叠加, 形成的雪茄型阱的方向取决于 偏置场方向. 此时额外添加一根载有相同大小电流 的导线即可得到两个磁场极值, 这种结构被称为 H形阱, 如图 2(b) 所示<sup>[20]</sup>. 对应于 y方向两根导线 的相对电流的方向 (平行或者反平行) 的不同, H 形导线结构也可以实现四极阱或 IP 阱.



图 2 (a) Dimple 阱; (b) H 形阱<sup>[20]</sup> Fig. 2. (a) Dimple trap; (b) H-type trap<sup>[20]</sup>.

3) Weinstein-Libbrecht 阱. 1995 年, Weinstein 和 Libbrecht<sup>[21]</sup> 巧妙地提出了实现 IP 阱的平面载 流导线设计方案,图 3 为几种典型结构<sup>[21,22]</sup>:图 3(a) 由 3 组同心半环组成;图 3 (b) 由两组同心半环和 一个外加偏置磁场组成;图 3 (c) 由一个半环、一 个圆环和一个偏置磁场组成,基本结构与图 3 (b) 类似,不同之处在于其轴线的磁场梯度更大而径向 的磁场梯度更弱,这意味着相同的电流强度可以得 到更深的势阱;图 3 (d) 由两个圆环、一个偏置磁 场和额外的 Loffe 棒组成.

4) 复杂结构微磁阱, 如原子传送带. 图 4(a) 是最早实现的原子传送带结构<sup>[23]</sup>. 后续研究人员 在此基础上提出改进的双层原子传送带, 可以工作在



图 3 四种平面 Ioffe 阱的方案<sup>[22]</sup> Fig. 3. Four planar Ioffe trap configurations<sup>[22]</sup>.

有偏置磁场和无偏置磁场两种模式下,具有6通道 独立的电流,通过将单轴线改为3根平行线来代替 外部偏置磁场的作用,显著提升了传送的性能,原 子的线性传送距离为6cm,总传送距离可达 24cm,如图4(b)所示<sup>[24]</sup>.近期科研人员提出了基 于氮化铝(AlN)基底的原子传送带结构,如图4(c) 所示.该结构包括两个部分,其中science chip部 分包含利用金导线制作的Z形阱、U形阱和mirror-MOT, base chip部分则是多阵列铜导线的原子传 送带结构.<sup>87</sup>Rb冷原子团在该传送带中以40mm/s 的速度运动,比前期文献报道<sup>[25]</sup>的原子运动速度 5.3mm/s几乎提高了1个数量级.

除上述的几类势阱外,还有一类相对复杂的双 势阱.如华东师范大学印建平等<sup>[26,27]</sup>提出了双 Z形和双U形载流导线的微磁阱.双Z形磁阱由 一个Z形载流导线、一根载流直导线和一个偏置 磁场构成,调节Z形载流导线和直导线中电流的 相对强度可以实现从微磁双阱到单个阱的演化,用 于双样品BEC的制备以及BEC干涉实验的研究. 双U形微磁阱由两根U形载流导线组成,它们载 流方向相反,通过调节电流的大小可以实现单磁阱 到双磁阱的转变.

原子芯片上微磁阱产生的势阱深度有限,且距 离芯片表面一般很近,很难直接从真空囚禁原子, 因此一般首先用磁光阱 (MOT)将原子冷却和囚 禁,然后转移装载至芯片微磁阱中<sup>[28]</sup>.传统的 MOT 需要 3 对互相垂直的激光束,在原子芯片上应用需 要发展新的方法,避免芯片对激光的遮挡.Hänsch



图 4 多种原子传送带结构<sup>[23-25]</sup>

Fig. 4. Multiple configurations of atom conveyor belts<sup>[23-25]</sup>.





小组<sup>[8]</sup>最早提出了微型 mirror-MOT 方案,他们 将 U 形金载流导线刻蚀在氧化铝陶瓷基底上,用 溅射技术镀一层 200 nm 厚的银膜提高对激光的 反射率,成功将 6 束激光系统简化为 4 束激光系 统,实现了<sup>87</sup>Rb 原子的表面囚禁.后续国际上提出 了一系列微型 mirror-MOT 或相似的方案,如反射 镜金字塔结构或者光栅结构,都实现了冷原子的囚 禁,比传统的光学系统体积降低了接近 100 倍,功 耗降低了近 1/10,如图 5(a),(b)所示<sup>[29–33]</sup>.最近 南方科技大学联合英国伯明翰大学等单位利用 介质超构表面光学芯片实现了对原子的囚禁和冷 却,俘获的原子数约为 10<sup>7</sup> 个,原子温度约 35 μK, 通过进一步的蒸发冷技术有望实现芯片上的 BEC<sup>[34]</sup>.

## 2.2 原子芯片上的导引

严格意义上讲,原子导引和原子波导有一定区

别:原子导引是指原子导管的横向尺寸远大于原子的波长,原子在导管内以粒子的形式存在,其运动轨迹可用射线光学来处理;原子波导是指原子导管的横向尺寸约等于原子的波长,原子在导管中以物质波的形式存在,属于波动原子光学的内容<sup>[11]</sup>.一般文献中没有对二者进行特别区分,本文统一使用原子导引这一表述.

本节仍主要关注基于原子芯片上载流导线的 磁导引方案.常见的磁导引如图 6 所示,包括:1)基 于单根载流导线产生的磁场与外加偏置磁场的叠 加,如原子绕着载流导线运动的 Kepler 导引<sup>[1]</sup>,以 及原子在二维四极场内沿着磁场最小的方向线运 动的侧边导引等<sup>[22]</sup>;2)基于两条平行载流导线所 产生的磁场与外置偏置磁场的叠加,包括共面 成对同向载流导引和共面成对异向载流导引<sup>[22]</sup>; 3)基于多条平行导线产生的磁导引<sup>[35,36]</sup>,其优势 在于可以通过载流导线自身产生偏置磁场,不需要



图 6 (a) 侧边导引; (b) 共面成对同向载流的侧边导引; (c) 共面成对异向载流的侧边导引; (d) 三线导引. 图中 S 为导线间距 Fig. 6. (a) Side guide; (b) two-wire side with co-propagating currents; (c) two-wire side guide with opposing current directions; (d) three-wire guide. S is the distance between wires.

外加宏观线圈的辅助<sup>[37]</sup>; 4) 通过将平行载流导线 弯曲成同心环或基于不同复合导线结构实现的环 形导引,具有闭合环路面积大、结构对称、能够消 除共模噪声等优点.但该导引往往存在由于电流引 线引发的导引缺口.针对于此,有科研人员提出了 七线布局的双层原子芯片、双相位射频电流或者缀 饰感应势等结构.此外,我国上海光机所还提出了 基于垂直引线的三环线结构以及阿基米德螺线和 TOP 结合等闭合且中心无磁场零点的环形导引方 案<sup>[38–40]</sup>.2017年,弗吉尼亚大学 Horne 等<sup>[41]</sup>基于 微型片上线圈构成的TOP 阱实验上获得了 BEC 环形闭合回路的 Sagnac 原子干涉仪,并于 2020年 成功实现对转动信号的测量,如图 7 所示.



图 7 弗吉尼亚大学设计的 MOT<sup>[41]</sup>

Fig. 7. Magnetic trap assembly proposed by University of Virginia  $^{[41]}\!\!\!\!$  .

无论何种原子导引,理想情况下都应具备单 模、光滑、无磁场零点、低噪声和低损耗等特性.单 模特性是指物质波只占据基模,避免物质波耦合到 其他横模上;光滑是指没有势场起伏从而抑制散射 和色散;无零点是为了避免零磁场点导致的原子损 失;噪声和损耗主要来源于电流噪声、电场强度起 伏、原子自发辐射、Casimir-Polder (C-P)力和范 德瓦耳斯力以及表面吸附效应等,会缩短原子寿 命、降低信噪比,缩短相干长度和相干时间.

当原子团在导引中传输时,往往还需要对其进行相干分束与合束.最简单的分束方案是将单势阱转变为双势阱,既可在时域中通过动态的改变势阱形状来实现,也可以通过 Y 形或 X 形导线结构在空间中实现.常见的时域相干分束包括双线平行分束<sup>[18]</sup>、五线平行分束<sup>[42]</sup>以及交叉导线分束等<sup>[4,43]</sup>.基于双线平行分束 Shin 等<sup>[44]</sup> 实现了对 BEC 的分束,该方案结构简单,但是对电流涨落和磁场噪声非常敏感.五线平行分束在实验上利用稳定的电流 驱动装置以及标准的微加工工艺很容易保证电流 涨落变化小于 10<sup>-4</sup>,对于分束过程中偏置磁场的稳定性要求也大大降低,目前已经实现了对热原子团的分束,并可通过调整外置偏置磁场控制分束后两个原子团的数目.由于在分束过程中存在明显的

加热现象,因此目前还没有基于此方案实现 BEC分束.交叉导线分束可以实现 BEC 沿弱束缚 方向 (*I*<sub>0</sub>方向)的分束,分束后原子团的距离依赖 于垂直于 *I*<sub>0</sub>方向导线的间距,目前已有多种交叉 导线分束的方案<sup>[45,46]</sup>.此外,Hommelhoff等<sup>[43]</sup>提 出一种类似交叉导线分束的方案,他们利用两个 沿 *I*<sub>0</sub>方向平移的 U 形导线来代替交叉导线结构, 通过降低 *I*<sub>0</sub>的强度实现单势阱到双势阱的转变, 最大的势阱间距约为 135 µm,每个势阱里装载 500—1500 个原子.

空间中最常见的分束方案主要为 X 形和 Y 形 分束.其中典型的 Y 形分束结构如图 8(a)所示, 可以按任意比例把原子导引到两个臂上,但该方案 导引效率不高、原子损失较大<sup>[47]</sup>.改进后的双线结 构 Y 形分束器如图 8(b)所示,其输入端包括两根 载流导线和一个偏置磁场,这种结构对磁场和电流 涨落非常敏感,且依然存在原子较强的向后反射的 问题.图 8(c)的 Y 形导线结构中每个臂中的电流 方向相反,输入和输出有完全相同的特性.除 Y 形 导引外, Cornell 小组用 X 形磁波导分束结构获得 了 50:50 的分束比,最大原子数通量达 1.5 × 10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>, 其基本原理是利用 X 形空心磁管道实现弱场搜寻态的原子导引的磁分束, 如图 8(d) 所示<sup>[48]</sup>.

仅利用静磁阱对冷原子进行相干分束和合束 非常困难,这是因为双势阱的间距通常需要在1 µm 量级才有好的隧穿和分束保真度,但是由于芯片衬 底噪声的影响,目前双势阱可以实现的间距与这一 水平仍有较大差距.引入射频场<sup>[49]</sup>和光场<sup>[50]</sup>能显 著提高相干分束与合束的性能, 也是目前常见的实 验方式. Zobay 和 Garraway<sup>[51]</sup>在 2001 年首次将 IP 阱和射频缀饰势相结合, 其基本原理是处于静 磁场中的原子会发生塞曼劈裂,射频场与劈裂后的 能级之间发生强耦合而形成新的缀饰本征态,此时 原子可以被认为处于一个等效的缀饰势中. 射频缀 饰势对原子团的束缚很强,原子团可以处于距离芯 片表面相对较远的位置从而避免芯片表面吸附效 应和磁场涨落对原子团的影响,故而可以在较大的 导线结构 (约 500 μm) 上实现分束, 如图 9 所示<sup>[52]</sup>. 如果采用静磁场获得相似的分束效果,导线尺寸则 需要在数微米,这无疑提高了加工的难度.另外, 射频缀饰势还可以在实现光滑波导的同时避免磁 场零点.



图 8 原子芯片上的 Y 形分束和 X 形分束<sup>[22]</sup>

Fig. 8. Beam splitter for guided atoms using Y-shaped and X-shaped current carrying wires<sup>[22]</sup>.



图 9 原子芯片上基于射频场的双势阱物质波分束<sup>[52]</sup> Fig. 9. Matter-wave beam splitter by dressing RF-fields on chip<sup>[52]</sup>.

023701-6

基于光场的相干分束可以在保持原子内态不 变的情况下只改变原子的外在动量状态,最常用的 方法是利用激光脉冲驻波对原子云的 Raman-Nath 衍射或 Bragg 衍射实现原子外态分束.为了尽量保 证分束后的两团原子波包的速度和布居数相等实 现 50:50 的对称分束,可以采用双频率 Bragg 驻波 分束方案或者双脉冲 Raman-Nath 驻波分束<sup>[53,54]</sup>.

## 3 原子芯片的关键实现技术

## 3.1 原子芯片的设计与制备工艺

如前所述,通过静磁场、静电场、光场等方式 均能对原子进行操控.静磁场原理可以分别采用载 流导线、永磁薄膜<sup>[55]</sup>、软磁薄膜<sup>[56]</sup>等方式实现.其 中,永磁薄膜产生的磁场几乎不产生波动,引起的 自旋反转跃迁率几乎为0,但其磁场强度和结构固 定,很难灵活调整;软磁薄膜的磁场稳定且强度可 调,但其磁化容易受外场影响、不易控制;用微电 子工艺可在芯片表面制备出载流导线,用相对较小 的电流即可产生可观的磁场梯度,磁场强度和结构 形貌可以通过灵活设计载流导线的构型实现,具有 很强的优势.

载流导线型原子芯片一般通过 Z 阱、U 阱等 结构实现原子团的转移,再辅以用于蒸发冷却的 H 形或 W 形导线结构,根据不同应用目的还需要 设计特殊的导引.在设计中需要确定势阱和导引距 芯片表面的高度、磁阱的梯度及导线的载流能力等 要素,结合工艺条件进行迭代修正,确保芯片具备 可实现性.以两根平行导线为例,导线间隙与导线 间的电阻正相关,即导线间距越小其电阻越小;但 过小的导线间距会急剧增大剥离或刻蚀工艺的难 度,在制备过程中易产生缺陷导致短路,故而实际 中一般设定导线间隙和导线高度比大于 1.

原子芯片的基底和载流导线材质以及适宜的 微纳工艺技术是决定原子芯片实际性能的重要因 素.原子芯片的基底要支撑载流导线、提供导线之 间的电绝缘并进行散热,因此需要具备良好的热传 导性和绝缘性,能承受大的电场,且在工艺上易于 实现高质量、高平整度的材料制备.由于传统的半 导体工艺一般采用硅晶圆,故而 (100) 晶向的单晶硅 是最常见的芯片基底,其室温下的导热系数为 150 W/(m·K),厚度一般约 500 μm,经过抛光后 可获得光滑的表面.为了确保导线间的良好绝缘, 通常会在硅基底上采用等离子体增强化学气相沉 积法 (PECVD) 或热氧化法制备一层氧化硅 (SiO<sub>2</sub>), 使基片表层电阻率大于 10<sup>16</sup> Ω·cm. 虽然 PECVD 制备效率高,但生长的 SiO<sub>2</sub> 的表面粗糙度会高于 热氧化.由于 SiO<sub>2</sub> 的热导率只有 1.5 W/(m·K), 所以 SiO<sub>2</sub> 通常只生长数百纳米<sup>[57]</sup>. AlN, GaAs 等 材料也是原子芯片的常用基底.尽管 AlN 陶瓷室 温热导率高达 319 W/(m·K),但它抛光后的表面 粗糙度约为 40 nm,不但很难实现高质量大面积制 备,且往往存在微米尺度的缺陷,对实现小于 10 µm 的载流导线较为不利.单晶 AlN 的表面粗糙度 可以到原子级,但是成本较为昂贵.当在原子芯片 上需要构造微 MOT 时,往往还会采用透明原子芯 片,此时常采用对 780 nm 激光具有高透过率的碳 化硅 (SiC)、SiO<sub>2</sub> 或蓝宝石 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等基底.

在载流导线制备过程中必须考虑导线的实际 载流能力(影响磁阱梯度)、表面平整度(影响激光 反射率、电流噪音及势阱起伏)及与基底的附着力 (影响芯片在电流加载后发生热失配时的可靠性), 这些都与导线的材质和制备工艺相关.载流导线一 般选用高电导率的 Au, Cu 等金属. Au 结构稳定 不易氧化但成本较高且会对 Rb 原子产生吸附; Cu成本相对较低且在硅通孔 (TSV) 工艺中已较 为成熟,但Cu相对容易氧化,如长期暴露在氧环 境下则需制备防氧化的介质层,此举也有助于防止 碱金属原子污染金属层降低其反射率,避免导线之 间短路.为了实现紧束缚的单模原子导引往往要提 高导线承载的电流密度,这通常意味着减小导线的 线宽或者增大电流 (常常需要在 10-20 s 的时间 内承载几个安培的电流),均意味着在材料电导率 不变的条件下电流密度增大 (>107 A/cm<sup>2</sup>)<sup>[36]</sup>、 热效应增强,超出了 Cu 导线的耐受范围 [58].载流 导线还应具备良好的光滑性和均匀性,以尽量减少 横向电流导致的磁阱起伏和冷原子团碎片.因此, 探寻大电流耐受性强、质量优秀的新导线材料,对 实现高品质的原子导引具有重要的价值. 碳纳米 管 (CNT) 是一种潜在候选, 具有高达 109 A/cm<sup>2</sup> 的载流密度(比普通金属高 2-3个数量级)和超 高的熔点<sup>59</sup>,因能实现电子弹道输运所以可忽略 电子散射造成的电流起伏,有望满足原子载流导线 所需要具备的低噪声和弱 C-P 力等性能. 以色列 本古里安大学等单位较早开展了基于 CNT 的导线 型原子芯片研究,如图 10 所示.他们实验展示了

基于 CNT 的双层原子芯片,提出了将超冷原子从 传统的磁阱转移到 CNT 阱中的理论方法,认为基 于 CNT 的原子芯片表面隧穿、热噪声引起的自旋 翻转以及热效应等势阱损耗都得到了良好的抑制, 论证了 CNT 材料是一种非常有前景的原子导引材 料<sup>[60,61]</sup>. 此外, Cu的电导率为 5.7 × 10<sup>7</sup> S/m, 而 CNT 的电导率随手性变化, 通常在 106—107 S/m 之间,如果实现 CNT 与 Cu 复合材料的载流导线, 既可获得接近于 Cu 的电导率, 还可以实现比 Cu, Au 高近两个数量级的载流容量 (>10<sup>8</sup> A/cm<sup>2</sup>)<sup>[62]</sup>. 本课题组近年来开发了 CNT 纺丝阵列与 Cu 复合 致密材料的制备技术,单根导线载流能力大于 107 A/cm<sup>2</sup>,并且有望继续提高一个数量级以上满 足紧束缚导引的需求<sup>[63]</sup>. 尽管 CNT 材料展示出良 好的潜力,但目前还未真正用于芯片上原子导引的 问题在于: CNT 包含单壁和多壁, 既有半导体型又 有金属型和半金属型,还有不同的手性,很难实现 CNT 材料均匀、可控的制备,未来实用必须解决 CNT 沿既定方向高一致性、大面积、高可控制备这一难 题. 超导材料具有极好的导电性和极低的磁噪声, 且整体工作于低温条件下使得超导材料附近的噪 声得到了极大抑制,因此将其用于原子芯片提升原 子寿命也得到了广泛的关注. Hohenester 等<sup>[64]</sup> 分析,在1μm超导导线势阱中冷原子寿命可达 5000 s,而相同结构的金属磁阱中的原子寿命则只 有不到 0.1 s. 德国蒂宾根大学 Bernon 等<sup>[65]</sup> 实验 上利用超导铌金属薄膜产生的微势阱制备了 3.5 × 10<sup>5</sup> 个 BEC(350 nK), 全自旋极化态寿命大于4 min, 基态相干时间可以达到 8 s,证实了超导体原子芯 片在提升原子相干时间、实现长寿命激发方面的优势.

载流导线的成型工艺通常有两种:1)采用厚 胶光刻制备图案,生长金属层后剥离;2)优先生长 金属层,再制备掩膜层后进行刻蚀,主要流程分别 如图 11(a),(b)所示.其中,载流导线可采用磁控溅 射、电子束蒸发或电镀沉积等方式制备.磁控溅射 生长的薄膜致密、平整、黏附性强,但速率缓慢、成 本较高;电子束蒸发的平整度较好,但金属层与基 片黏附性较差,与基底存在热失配时容易脱落;电 镀沉积虽然能快速生长金属导线层,不过内部晶体 结构不均匀,表面粗糙,容易氧化,不利于制备表 面平整、内部均匀的原子芯片.

量子信息处理等应用往往需要原子芯片具有 复杂的线型,多层芯片可以避免单层芯片中的导线 交叉,势阱的设计也具有更大的灵活性.制备多层



图 10 (a) 双层 CNT 原子芯片示意图; (b) 原子力显微镜 (AFM) 下 CNT 及其与 Z 形导线的接触<sup>[61]</sup>

Fig. 10. (a) Schematic representation of the two layer CNT atom chip; (b) atomic force microscope image of a CNT fabricated and contacted for use as a Z-shaped wire trap<sup>[61]</sup>.





Fig. 11. Fabrication methods of the on-chip current-carrying wires: (a) Stripping method; (b) etching method.

原子芯片最简单的方法是将两个 (或多个) 单层芯 片粘接在一起,每个芯片工艺完全独立,一旦出现 问题可以单独置换某一芯片,避免整体芯片的重新 加工.德国 Günther 等<sup>[66]</sup>在 250 μm 厚的基底上 利用激光刻出直径约为 400 μm 的过孔并在其中 镀金,首先实现了两层原子芯片叠加互连.该方法 虽然简单,但当芯片之间的距离相对较大或者导线 布局较复杂时,很难实现不同层上微结构的精确对 准.后续微纳加工工艺不断发展,涌现出厚膜混合 技术、紫外光刻与电子束曝光结合等更适宜制备多 层芯片的工艺方法.

原子芯片制备完成后需要与真空腔体进行封 装,实现其在超高真空环境下的工作.超高真空封 装主要通过如下途径实现:1) 传统的超高真空封 装方式,即采用真空法兰通过电极将电流接入原子 芯片,这种方式稳定性较高,但空间体积占用较大; 2) 超高真空胶黏接的封装方式,即直接将芯片与 玻璃池黏合在一起.由于真空胶的绝缘特性,芯片 电极可以由芯片上表面边缘引出,气密性可达 3.3 × 10-11 Pa·m³/s, 不过该方式存在有机胶体易老化的 缺点; 3) 阳极键合的封装方式, 即通过对玻璃池与 芯片施加高电压与力压强,诱发玻璃池与芯片之间 成键,实现芯片与玻璃池的封接.该技术封接强度 高、重复性好、气密性高,特别适用于采用 TSV 技术制备的原子芯片,但存在工艺复杂、条件要 求严格,生产效率低、可能会出现开裂或自动脱 落、不适宜用于较长尺寸玻璃池等问题[67];4)低 温玻璃焊料封接的方式.相较阳极键合方式,此 方法工艺简单、封接强度高、密封效果好.本课题 组利用软铅焊键合的芯片与玻璃池样品气密性达 8.5 × 10<sup>-13</sup> Pa·m<sup>3</sup>/s, 真空规测试的真空度可达 2.18 × 10<sup>-8</sup> Pa, 焊缝厚度可控制在 50 μm 以内, 连接强度大于 20 MPa. 图 12(a)—(d) 是采用不 同封接工艺实现的原子芯片超高真空封装,除 图 12(c) 外均由本课题组与中国科学院上海光学 精密机械研究所共同完成[68].

## 3.2 原子芯片的测试

原子芯片的测试主要包括两大类.

1) 基础特性测试:包括原子芯片的基本形貌 与粗糙度、导线的电阻、导线间电阻、导线载流能 力、芯片表面反射率等.这些测试可以分别通过电 子显微镜、AFM、电流电压源以及角分辨光谱仪等 常规设备完成.



图 12 基于不同封装工艺的原子芯片 (a) 针对传统真 空法兰电极接口的芯片封装形式; (b) 超高真空胶; (c) 阳 极键合<sup>[67]</sup>; (d) 软钎焊

Fig. 12. Atom chips based on different packaging processes: (a)Traditional vacuum package; (b) ultra-high vacuum adhesive; (c) anode adhesive<sup>[67]</sup>; (d) soft soldering.

2) 磁阱结构测试: 用于验证接入电流时芯片 的表面磁场特性并主要关注两个参数,即空间分辨 率和磁场灵敏度.目前,能对空间磁场进行测量 的有磁强计、超导量子干涉设备 (SQUID)、扫描 磁力探针显微镜 (MFM)、低温强磁场扫描霍尔 显微镜 (SHPM) 和扫描磁阻显微镜 (SMM) 等方法. SQUID 的场灵敏度最高,噪声水平可低至几 fT/Hz<sup>1/2</sup>, 然而其空间分辨率大概在 50—100 µm. 难以分析十几微米导线的磁场分布<sup>[69]</sup>; MFM 可以 对空间分辨率在十几纳米的磁场进行测试,但场灵 敏度较低[70],并且很难对磁场的强度进行定量测 量; SHPM基于霍尔效应, 能定量地对空间中的磁 场强度进行扫描反映芯片在空间中的磁场分布,目 前最好的空间分辨率可达两百多纳米; SMM 基于 磁隧道结技术,是一种相对简便、成本较低的方法,空 间分辨率可到 25 μm, 噪声在 1 kHz 的时候大概 为 100 nT/Hz<sup>1/2</sup>, 且可以在室温下使用<sup>[71]</sup>. Quantum Design 公司近期将低温共聚焦显微镜和低温 AFM 结合,实现了光探测磁共振成像系统,可同时达到 纳米级空间分辨率和3nT的磁场测试精度(100s 积分时间),并已经用于原子芯片的磁场测试中.尽 管如此,最便捷的方法仍然是直接在芯片上加载冷 原子进行成像反演,可以实现纳特 (nT) 精度、几 个微米的空间分辨率,能够满足大多数情况下的测 试要求[72].
针对原子芯片上微势阱中囚禁的原子团的数 目、温度、密度等性质的测试,可采用荧光成像或 吸收成像的方法探测<sup>[73]</sup>.荧光成像法收集角有限, 测量的信号较弱,因此需要设计高信噪比、高放大 倍数、低噪声的电流电压转换电路;吸收成像主要 是测试探测光方向上的光功率变化,具有很高的信 噪比,但对探测光的功率与频率稳定性同样有很高 的要求.

# 3.3 原子芯片上冷原子的操控

在原子芯片上加载冷原子进行操控的实验系 统一般包括如下部分.

1)超高真空系统.用于产生原子气体并提供 冷原子实验的超高真空环境,一般可以分为单腔系 统与双腔系统.单腔系统不涉及原子团的转移,结 构相对双腔系统简单;双腔系统则是在一个腔体内 对原子进行抓取后推送至下一个腔室,既能俘获足 够数量的原子又能保持优秀的真空度.

 2) 磁场系统.由多个线圈组成,主要用于屏蔽 地磁场并产生二维磁光阱、三维磁光阱、偏置场所 需的磁场,同时也对真空腔中的原子团进行转移.

3) 光学系统.用于对激光进行移频、强弱调整、偏振调整后制备冷原子并提供冷原子实验及成像,包括3D cooling, 2D cooling, Pushing, Pumping, Imaging, Repumping等光路,以及后期的原子分束与合束光路.

4)时序控制系统与数据采集系统.用于控制 各个系统在时间上的协同工作,如整体控制光路的 开启与关闭、磁场线圈的开启与关闭、芯片上导线 的导通与断开、相机的数据采集时间等,最后实现 对数据的收集与处理.

以基于冷原子干涉的原子芯片陀螺仪为例,其 工作流程如图 13 所示.首先是利用激光冷却制备 超冷原子云.通过二维磁光阱、光抽运、三维磁光 阱完成原子的初态制备后,采用转移线圈将制备的 冷原子团向芯片转移,并利用 mirror-MOT 在芯片 上对原子团进行抓取,逐级完成冷原子向 U 阱、 Z 阱的转移,进一步完成原子的蒸发冷却后将原子 加载到用于实现冷原子干涉的波导中.在波导中完 成相干分束、传播和相干合束,旋转信息通过测量 相干合束后各动量态上的布居获得.原子的蒸发冷 却也可以在自由空间中完成后向芯片转移,这样可 以降低芯片的复杂度与实验难度,但自由空间用于 蒸发冷却的线圈的功耗与体积都较大,还需要配备 水冷,因此可根据实验要求选择具体方案.



图 13 基于冷原子干涉的原子芯片陀螺仪基本流程 Fig. 13. Basic process of gyroscope based on cold atom interference on chip.

上述过程面临着一系列挑战性科学技术难题 亟待解决,比如冷原子的高通量制备应满足冷原子 数量多和制备时间短两个要求,而目前国际上 BEC 的制备时间最快只有几个赫兹, 原子数量约 为10<sup>5</sup>个,距离预期仍有较大差距,将冷原子云转 移到原子芯片上还涉及原子装载的效率问题,受限 于模式匹配问题目前的装载效率仅有约 50%. 此 外,冷原子在导引中运动时,还需要克服原子数损 失、热噪声、退相干等不利因素.其中,原子数的损 失主要由原子之间的碰撞、势阱的变化、势阱的噪 声等因素引发:原子的加热主要指冷原子由于芯片 的热噪声、电流噪音等的激发造成的温度上升[17]; 退相干则是存在于所有的量子体系,也是横亘于冷 原子高性能实验全过程的关键问题, 是反映所制备 的原子团状态和芯片质量的综合指标,也是衡量是 否能观测到原子干涉现象的直接因素. 原子芯片的 典型退相干机制包括[22]: 与冷原子云自身的碰撞 散射;冷原子与原子芯片之间的相互作用;原子导 引自身的不完美;外界环境或外界操纵激光的耦合 等. 这些退相干机制大多并非单独起作用, 往往减 弱了其中一种的同时可能会增强其他退相干机制. 因此,原子芯片上退相干的有效抑制是需要不断深 人研究的关键问题.

#### 3.4 集成原子芯片

原子芯片自问世起,科研人员的愿景一直是将 其打造为高稳定、高精度、集成化的小型原子研 究平台,并应用于各类精密传感与测量等场景. 因此,只有将载流导线等表面微结构与不同材料 体系的光子/电子微纳器件混合集成,才可能实现 功能强大的集成原子芯片或者原子微系统.2000年, Folman等<sup>[74,75]</sup>制作了第一块集成原子芯片雏形, 集成了微 MOT、微磁阱和表面磁导线, 实现了中 性原子的磁光囚禁、冷却、装载与导引. 随后一系 列将磁或者光产生的微阱与导引等集成实现磁光 混合型或者全光型原子芯片的工作见诸报端. 除在 同一基底上多种微结构的集成外, 采用 wire-bonding 或者 TSV 等工艺将不同功能层进行芯片间集成的 技术也得到了快速发展. 如美国 Honeywell 和美国 国家标准与技术研究院 (NIST) 实现了将激光器、 反射镜、微真空腔、探测器等混合集成的芯片级原 子钟, 如图 14 所示<sup>[76]</sup>. 基于相似的技术途径他们 还实现了芯片级磁力计.

近年,以色列本古里安大学提出了高度集成化 的原子芯片量子陀螺仪构想 (理念来源于南安普顿 大学 Freegarde 团队),如图 15 所示.在深刻蚀的 基底上集成了微真空系统、微原子源、微真空泵和 阀门、单束激光反射式微 MOT、微光源、光耦合 器、波导和光电探测器等,具备了传统大型原子系 统的所有功能,且体积只有 20 mm × 24 mm × 5 mm<sup>[77]</sup>.实现这一构想的技术挑战主要来源于几 方面:一是光学元件和真空系统的小型化、集成化; 二是在同一基底上的异质集成及混合集成;三是根 据不同的应用,设计具有不同功能、不同技术兼容 的集成原子芯片架构.这些问题的解决需要材料、 原子物理器件、原子光学等多层次、多学科技术相 互促进、共同发展,才能实现芯片上光子-电子-原 子的深度耦合.美国等国家和地区也确实在沿袭此 思路推动相关工作,如 NIST 提出了芯片级集成化 的冷原子片上实验室 (NIST-on-a-chip),并正在逐 个解决集成原子芯片中的关键使能技术,本文在 4.1节还会对此进行介绍.

# 4 原子芯片的主要进展

# 4.1 各国有关原子芯片技术的计划与项目

由于原子芯片满足体积 (size)、重量 (weight)、 功耗 (power) 和成本 (cost),即 SWAP-C 的苛刻 要求,在授时、定位、导航等领域展现出独特优势, 因而近年来各国与冷原子或量子相关的研究计划 几乎都包含了原子芯片相关技术.

美国国防部高级研究计划局 (DARPA) 于 2001 年启动芯片级原子钟 (chip-scale atomic chips, CSAC) 研究, 开辟了将芯片微加工与冷原子授时 相结合的技术途径. 2010 年启动著名的微型定位 导航授时计划 (micro-technology for positioning, navigation, and timing, Micro-PNT), 主要开发自 主的芯片级惯性导航和精确制导技术, 对美国发展



图 14 Honeywell 提出的水平方向集成的芯片级原子钟方案 (a) 原子物理集成部分; (b) 蒸汽室与光路的集成<sup>[76]</sup>

Fig. 14. Horizontally integrated design for a chip-scale atomic clock physics package: (a) Schematic of physics package and (b) photograph of vapor cell integrated into optical path<sup>[76]</sup>.





Fig. 15. Futuristic visions of highly integrated atom chips for quantum gyroscope<sup>[77]</sup>.

微型化原子技术起到巨大的推动作用,时至今日仍 在运行. Micro-PNT包含5个项目,最重要的部分 为芯片级组合原子导航仪项目 (chip-scale combinatorial atomic navigator, C-SCAN),研究高性能 原子惯性传感器的小型化制造、算法和协同架构, 包括核磁共振陀螺仪和原子干涉的 Sagnac 效应陀 螺仪两种方案,最终目标是将原子和固态惯性传感 器集成在一个体积不超过20 cm<sup>3</sup>、功耗不超过 1 W 的微系统中,转动精度达到10<sup>-4</sup> (°)/h,线性 加速度精度达到10<sup>-6</sup> g,如图16所示<sup>[78]</sup>.

C-SCAN 的指标在实验室中已得到了验证,但 其进一步实用需要小型化、集成化的激光器、光学 系统和真空系统等协同发展.因此 2015 年 DARPA-在 Micro-PNT 计划中增加冷原子微系统项目 (cold atom microsystems, CAMS),主要解决低 SWAP-C 的原子钟、原子物质波导陀螺仪和加速计所需要 的高效窄线宽激光源、高效光学调制器、微型高隔 离光学开关、紧凑型低损耗光学隔离器、微电子系 统、微型超高真空室和真空泵等关键技术. 2018 年 DARPA 进一步启动原子-光子集成计划 (atomicphotonic integration, A-PHI), 致力于发展紧凑型 光子集成技术逐步代替空间光学系统, 一方面满足 高性能芯片原子干涉陀螺仪和原子钟的使用需求, 另一方面为实现功能齐全、性能优越的便携化导航 授时传感系统奠定基础, 如图 17 所示. 2020 年底 前 A-PHI 计划实现原子囚禁与冷却的光子集成芯 片, 并且与冷原子钟的架构兼容.

美国 NIST 近年来提出了芯片级原子器件项 目 (chip-scale atomic device program, CSADP), 目标是开发芯片级的时钟、磁力计、干涉仪、陀螺 仪等,实现时间、频率、距离、质量和力、温度和压 力、电场和磁场、电流和电压、流体体积和流量等 的精密测量,最终构筑 Nist-on-a-chip,实现精确的 芯片级的量子测量技术<sup>[76]</sup>.美国空军研究实验室 (AFRL)和美国国家航空航天局 (NASA)等机构 在最近十余年也对面向传感的原子芯片技术持续 投入,集合了全美超过 50 家知名大学、研究所和 公司参与,具备了非常雄厚的技术积累.



图 17 美国 DARPA 的 A-PHI 计划框架 Fig. 17. Framework of A-PHI of DARPA.

023701 - 12

欧洲对原子芯片技术也非常重视. 2014年法 国国家研究署启动了原子芯片惯性传感项目 (OnA-CIS), 旨在利用原子芯片实现超高精度的磁导引型 原子干涉陀螺仪,重点解决原子芯片分束结构、原 子芯片基底、原子芯片干涉中的退相干问题等.同年 英国国防部设置量子罗盘项目 (quantum compass), 主要研究量子导航和重力成像仪,核心目标包括将 上述系统进行芯片集成与制造. 2015年英国发布 的《A roadmap for quantum technologies in the UK》也包含原子芯片的内容,并认为基于芯片的 冷原子传感在 10-15 年内会逐步成熟. 近期, 英 国量子技术中心 (UK Quantum Technology Hub) 发布了系列计划,将半导体材料、量子器件技术、原 子芯片架构与制造技术结合,研发出用于旋转传感和 磁力测量的紧凑、低噪声、超真空兼容的原子芯片. 除此, 2016年欧盟提出量子宣言计划 (Quantum-Manifesto), 计划利用 15 年左右开发可集成在手 机等内部的芯片上量子传感器设备.

我国 20 多年前就开始从事原子芯片研究, 近 些年在量子技术方面有较大投入, 部分研究计划涉 及了芯片级原子钟、原子芯片陀螺仪等. 自中国科 学院上海光学精密机械研究所率先实现芯片上的 BEC 后, 中国科学院武汉物理与数学研究所等单 位相继实现了芯片上 BEC 的制备和不同结构的中 性原子的磁导引等<sup>[17,79]</sup>, 提出了利用倏逝波和表面 等离子体势来囚禁原子的全光原子芯片方案、数字 原子芯片方案、激光诱导虚拟磁场阱及阵列方案和 原子芯片上冷原子系综量子逻辑门方案等<sup>[80]</sup>. 但 相较国外, 我国专项重点支持原子芯片的研究计划 仍然相对较少, 对原子芯片的基础研究与应用进行 体系化的整体布局仍然较为欠缺.

#### 4.2 原子芯片的应用

近年来,基于原子芯片或芯片级加工与集成技术的冷原子钟、陀螺仪、加速度计、重力仪、磁力计等精密测量与传感器获得了广泛的关注并逐步走出实验室,在高精密授时、惯性导航、重力测绘、脑探测等领域得到应用并且展现了优秀的性能,如表1所示.此外,原子芯片可以提供低维量子气体、腔量子电动力学、原子-表面相互作用等基础研究的微纳化平台,被称为"微芯片上的量子实验室",在基础物理研究也有不可忽视的潜力.其中,芯片级原子钟、芯片级原子磁力计等应用的核心技术是小型化的原子气室、单模激光器、探测器、光学元器件及其集成技术,本文不对此做详细阐述.

# 1) 冷原子干涉陀螺仪

利用原子德布罗意波干涉效应可以测量万有 引力常数、旋转角速度、加速度、重力场梯度等,是 量子传感与精密测量领域的重要手段.特别是基 于 Sagnac 效应的冷原子干涉陀螺仪具有超高的测 量精度 (理论精度可达 10<sup>-12</sup> (°)/h)、灵敏度和分辨 率,对于实现不依赖卫星等外部条件定位的全自主 惯性导航具有重大意义.相对于国内外已有较多研 究报道的自由空间冷原子干涉陀螺仪,基于原子芯 片的导引型冷原子干涉陀螺仪在大大减小体积重 量的同时还能缩短冷原子的制备时间,利用光场或 磁场与原子的相互作用力抵消原子重力影响,在导 引过程中原子云不容易发生扩散,具有鲁棒性好、 超高精度、可小型化、可集成化、功耗低、重量轻和 抗干扰等优点.

目前国际上有多家科研团队在开展原子芯片 上的冷原子干涉技术,并致力于将其用于旋转信息 测量中.2005年,美国科罗拉多大学 Wang 等<sup>[54]</sup>

	11	· 1		
古田米刊	应用领域			
应用关型 -	基础物理研究	国家安全	国民经济	
原子陀螺仪	_	航空、航天、航海、 潜艇、导弹导航	自动驾驶, 手机定位导航	
原子加速度计	广义相对论等效原理验证、行星科学	航空、航天、航海、 潜艇、导弹导航	自动驾驶, 手机导航	
原子干涉重力仪	万有引力常数测试	导航	煤、石油、天然气等资源勘探、 地下遗迹探测、手机手势识别	
量子计算和量子模拟	基础量子物理问题研究	密码破译,信息安全	高性能计算	
芯片级原子钟	广义相对论等效原理验证、引力波探测、 暗物质探测、精细结构常数变化测试	授时, 航空航天	地貌测绘等	
芯片级原子磁力计		潜艇探测	矿石探测、人体健康检测	

表 1 基于原子芯片的部分应用 Table 1. Applications based on atom chips

最早实现了芯片级冷原子迈克耳孙干涉仪,他们利 用波矢沿着磁波导方向的驻波光场实现了芯片上 的 BEC 分束、反射与合束,并通过磁场梯度与 BEC 初始速度在干涉仪两路之间引入相移差异调节干 涉,在原子传播 10 ms 后仍能观察到 20% 的干涉 对比度.同年,美国麻省理工大学 Shin 等[4]在原 子芯片上通过使势阱沿紧束缚方向变形成纯磁双 阱势实现了 Na 原子 BEC 的分束, 从而也观察到 了 BEC 干涉. 德国海德堡大学 Schumm 等<sup>[81]</sup>结 合静磁阱及射频诱导的绝热双阱势也在原子芯片 上实现了 BEC 分束与物质波干涉. 2006 年麻省理 工大学 Jo 等<sup>[82]</sup> 在芯片上射频诱导的双阱势中测 量了两束<sup>23</sup>Na BEC 的相对相位,并通过分束过程 中的排斥相互作用将相对原子数起伏压缩到比经 典泊松分布小10倍,实现了10倍于相位扩散时间 的相位相干时间增强,进而初步获得了可用于旋 转角速度测量的等效闭合回路. 随后哈佛大学 Wu 等<sup>[83]</sup>利用运动的直线型宏观磁导引实现了等效 "8"字形的闭合回路冷原子干涉仪,环路面积 0.2 mm<sup>2</sup>. 该团队预计改进后在厘米级的干涉器件 上能实现每秒回路面积达 1000 mm<sup>2</sup>, 转动角速度 测量灵敏度达到 1 × 10<sup>-9</sup> rad/(s·Hz<sup>1/2</sup>), 如图 18 所示. 2009年,美国弗吉尼亚大学 Burke 等<sup>[84]</sup>提 出基于线性磁阱波导的二维 Sagnac 效应干涉仪, 通过移动线性磁阱中心来诱导原子沿一个方向振 荡,实现了等效面积 0.05 mm<sup>2</sup> 的闭合回路,闭合 回路面积可进一步扩展,但受到初始速率波动、势 阱形貌等因素限制,未能实现旋转角速度测试. 2012年华南师范大学 Yan 等[85]提出一种利用对 称态依赖的微波电势的芯片上导引型原子陀螺仪 理论方案,在磁导引的自由传播方向上对内态不同

的原子进行分离和复合,并随磁导引的来回移动沿 另一个方向平移原子,有望实现大面积闭合回路的 芯片级原子陀螺仪. 2013年,德国 Muntinga 等<sup>[86]</sup> 在微重力环境下,利用"π/2-π-π/2"型 Bragg 激光 脉冲作用于原子芯片微磁阱中下落的 BEC 上,实 现了原子芯片上的 Mach-Zehnder 干涉仪. 最新报 道他们已经研制了小型化装置,估计每1.6s可以 产生4×10<sup>5</sup>束流的BEC,微重力环境下1Hz带 宽可产生1×10<sup>5</sup>的 BEC 原子,改进真空系统后 有望将带宽提升到 10 Hz<sup>[87]</sup>. 2017 年美国加州大学 伯克利分校 Wu 等<sup>[88]</sup> 报道了基于金字塔型单激光 微 MOT(25.4 mm × 25.4 mm × 25.4 mm) 的多 轴光脉冲原子干涉仪,利用原子与光相互作用产生 的反冲动量实现物质波的相干分束与合束,实现了 对加速度测量精度 6  $\mu$ m/(s<sup>2</sup>·Hz<sup>1/2</sup>)、转动角速度 测量灵敏度 300 µrad/(s·Hz<sup>1/2</sup>)、倾角测量精度 4 μrad/Hz<sup>1/2</sup>的综合指标. 2020 年, 美国弗吉尼亚 大学 Moan 等<sup>[89]</sup>在 TOP 阱中操控分束后的 BEC (分束前冷原子数目大概 104个,温度约为 100 nK), 使其在柱对称环形导引中以相反的方向 匀速闭合运动产生 Sagnac 干涉, 环路面积约为 0.5 mm<sup>2</sup>. 通过使用同步反向旋转干涉仪有效地抑 制共模噪声,首次实验验证了在环形闭合导引上利 用干涉相位的变化对转动信息的响应,干涉可见度 达到 50%, 旋转测量灵敏度达到 8 × 10<sup>-5</sup> rad/s, 接近地球自转水平,如图 19 所示. 作者认为采用 该方案有效闭合面积可以扩展到1 cm<sup>2</sup>以上,对转 动角速度的测量精度预计可达 10-7 rad/(s·Hz<sup>1/2</sup>) 的水平,有助于推动可实用的芯片导引的原子陀螺 仪发展.



图 18 哈佛大学提出的直线形宏观磁导引等效 "8" 字形的闭合回路冷原子干涉陀螺仪 [83]

Fig. 18. Schematic of a moving-guide with a 'folded figure 8' configuration for creating an atom gyroscope with multiple-turn interfering paths by Harvard University<sup>[83]</sup>.



图 19 美国弗吉尼亚大学基于芯片上闭合环形原子波导 实现 BEC 干涉与转动测量<sup>[89]</sup>

Fig. 19. The rotational information experimental results of BEC atomic interferometry based on Sagnac effects by University of Virginia<sup>[89]</sup>.

尽管弗吉尼亚大学实现了环形闭合磁导引 BEC干涉仪及其对转动的测试是里程碑式的成果, 但该实验采用6个微环形磁线圈,其构成的柱对称 环形磁导引势阱产生的束缚较弱,原子数目较少, 灵敏度不高,导引中的BEC原子间的碰撞散射问 题一定程度上被弱化.实际应用中对冷原子干涉陀 螺仪的灵敏度要求往往非常高,面临的环境干扰也 较为恶劣,这就需要将更多原子囚禁到芯片表面的 紧束缚势阱中,此时大密度冷原子团内原子间相互 作用产生的退相干效应是不可忽视的.此外,除了 在环形导引芯片实现稳定的原子干涉与转动测量 本身难度就很大之外,冷原子干涉陀螺仪往往存在 带宽和动态范围小的缺点,还需要通过发展新的原 理方案或与其他传统陀螺仪复合的技术方案解决<sup>[90]</sup>.

#### 2) 冷原子干涉重力仪

原子芯片上冷原子干涉的另一个重要应用是 实现重力仪. 2016年德国汉诺威大学的 Abend 等<sup>[91]</sup>报道了基于原子芯片的 BEC 喷泉式重力仪, 如图 20 所示. 他们利用原子芯片来进行 BEC 态 制备并将其作为反射镜形成脉冲晶格来驱动布洛 赫振荡与双布喇格衍射从而形成马赫-曾德干涉仪, 最终在芯片表面1 cm3 空间内实现了精度达到亚  $\mu$ Gal (1  $\mu$ Gal = 10 nm/s<sup>2</sup>) 的重力测量, 为高精度 绝对重力测量提供了小型化的技术途径. 2019年, 加州大学伯克利分校的 Wu 等<sup>[92]</sup>利用中心含通孔 的金字塔形 MOT 将原子冷却到约 2 μK, 使铯原 子团沿 MOT 中心通孔自由下落到荧光探测区后 再被反射从而构成马赫-曾德干涉仪,实现了移动 式原子干涉重力仪, 灵敏度达到 37 µGal/Hz<sup>-1/2</sup>、 长期稳定性 2 µGal. 他们用这套系统揭示了海洋 潮汐载荷效应、记录了数次远距离的地震,并以大 约 0.04 mGal 的不确定度现场测量了伯克利山的 重力以及地下岩石的密度.

3) 量子信息处理、计算与模拟相关应用

原子芯片为原子光学与量子信息处理、量子计 算与量子模拟相结合提供了发展契机. 2002年,德 国海德堡大学 Schmiedmayer 等<sup>[93]</sup> 报道了基于原 子芯片的中性原子量子信息处理方案:芯片上的交 叉导线在偏置场作用下形成静磁阱,通过调节电 流、磁场相关参数可以控制每个阱中装载的原子数 目,对这些原子态进行量子编码就可以实现量子



图 20 基于原子芯片的喷泉式重力仪<sup>[91]</sup> Fig. 20. Atom-chip fountain gravimeter<sup>[91]</sup>.

023701 - 15

计算,这是在芯片上实现的第一个量子计算方案. 2007年,帝国理工学院 Trupke等<sup>[94]</sup> 报道了基于 原子芯片和光学微腔集成的单原子量子计算方案, 并从理论上指出可以通过测量从光学微腔泄漏的 光子来实现原子间的纠缠,从而实现简单且兼具高 鲁棒性的量子计算.2012年,普林斯顿大学 Houck 等<sup>[95]</sup> 对基于芯片级超导回路的量子模拟理论与实 验进行综述,并报道了基于超导回路腔量子电动力 学阵列的量子模拟方案.阿姆斯特丹大学 La 等<sup>[96]</sup> 近期报道了用于量子模拟的 FePt 永磁体薄膜蜂巢 纳米结构磁晶格原子芯片架构,如图 21 所示,但 他们尚未在芯片上实现原子操控和量子模拟功能.



图 21 用于量子模拟的 FePt 永磁体纳米磁晶格原子芯 片<sup>[96]</sup>

Fig. 21. The magnetic potential in arbitrary units above an magnetized patterned layer of  $\text{FePt}^{[96]}$ .



图 22 联邦物理技术研究院和汉诺威大学合作报道的离子阱芯片<sup>[97]</sup>

Fig. 22. Multilayer ion trap chip by Germany<sup>[97]</sup>.

2019年,德国联邦物理技术研究院和汉诺威大学 合作报道了基于芯片上多层离子阱的可扩展量子 计算和量子模拟方案,利用激光冷却在芯片表面 35 μm 处实现了对<sup>9</sup>Be<sup>+</sup>离子的操控,如图 22 所示<sup>[97]</sup>. 总体上,当前基于原子芯片的量子计算与量子模拟 研究还较为初步,已有报道的工作主要为理论方案 研究,实验工作主要集中于作为量子比特的晶格结 构设计与制备.

#### 4) 其他精密测量应用与基础研究

冷原子的状态与原子芯片上导线产生的磁场 息息相关,因此可以利用监测冷原子的状态来进行 高灵敏度的电场和磁场传感.瑞士的 Treutlein 团 队<sup>[98]</sup>使用原子芯片上的 BEC 作为扫描探针,以微 米的分辨率绘制出芯片表面的微波场,场灵敏度 达 77 pT/Hz<sup>1/2</sup>.此外,里德伯原子具有大极化率、 低场电离阈值和大电偶极矩,对外部电磁场十分敏 感,可以用来测量微波电场强度的微弱变化,目前 利用原子芯片技术已经获得了优于 0.04 V/cm 的 测量精度,但比自由空间的里德伯原子测量微波电 场的性能仍然有数个数量级的差距<sup>[99]</sup>.

在加深对量子力学的认知、推动基础物理研究 方面,冷原子芯片也逐步发挥着重要的作用.2010年, 慕尼黑马克思-普朗克实验室第一次在原子芯片上 实现多体量子纠缠——自旋压缩态. 这一成果对实 现更高精度的芯片级冷原子钟和冷原子干涉仪提 供了重要指导,也有助于理解多体量子关联[100].另 外,操控微重力下的超冷原子可以检验爱因斯坦等 效原理、研究量子力学在宏观尺度上的有效性以及 探究暗能量和暗物质.近日,加州理工学院喷气推 进实验室 (JPL) 和 NASA 的研究人员在《Nature》 上发表了重要论文,借助国际空间站的冷原子实验 室 (cold atom laboratory), 他们在原子芯片上利 用射频蒸发冷却实现了 BEC, 获得了 20 s 的超长 寿命以及 230 pK 的原子温度, 证明了微重力环境 对冷原子实验的优势,如图 23 所示[101].除上述进 展外,原子芯片对于研究量子物理中退相干、无 序、非线性和低维物理中的原子散射等基础问题也 提供了新的视角和研究手段,例如原子芯片与最近 发展起来的数字微镜 DMD 技术相结合可实现对 一维势阱的有效调控,为未来一维体系中研究诸如 无序导致的 Anderson 局域、非晶体系以及其他晶 格模型的精确量子模拟提供了新的平台[102].



图 23 JPL 和 NASA 发射到空间站的原子芯片<sup>[103,104]</sup> Fig. 23. Atom chip launch to the space station by JPL and NASA<sup>[103,104]</sup>.

# 5 总结和展望

# 5.1 亟待解决的问题

经过不懈的努力,原子芯片研究取得了长足的 进步,成为原子光学与量子光学的理想研究平台之 一,但目前仍存在一系列科学技术难题亟待解决.

1)理论方面:第一是重点研究原子芯片上的 各类原子损耗、热噪声及相干性问题,揭示芯片材 质、几何形貌、原子云特性以及环境因素与相干性 的关联,阐明冷原子内态、外态相干性在初态制 备、装载、分束、导引、合束等操控过程以及测量中 的演变,丰富原子芯片表面效应以及冷原子中量子 少体与多体物理的基本物理认知;第二是着力拓展 针对不同应用目的发展原子芯片操控冷原子的新 方法和新理论;第三是从量子力学的基本测量原理 出发,研究各种探测的理论方案,为基于原子芯片 的量子传感与精密测量性能提升提供理论依据.

2)芯片设计与实现技术方面:一方面需要提出满足不同需求的紧束缚微势阱以及单模原子导引的优化设计方案,能够在理论上实现高密度BEC的囚禁与相干操控;另一方面需要研制高载流能力、高电导率的高质量载流导线,以及具有高散热性和高质量绝缘层的基底,同时还需要开发微米尺度甚至纳米尺度的原子芯片新工艺、解决微纳尺度结构的精准构造、纳米尺度薄膜的高精度制备以及多层芯片间微结构的对准等工艺技术.针对集成原子芯片的发展需求,还应发展复杂原子芯片的设计方法,并推动微纳尺度窄线宽激光器、微磁/微光/磁光阱、微型化冷原子气室和探测系统及其他新颖原子光学器件的发展,探索原子光学器件混合集成或者单片集成技术以及封装互联技术<sup>[11]</sup>.

3) 原子芯片实验方面: 根据加速度计与陀螺

仪等实际应用需求,芯片上冷原子的产生频率应至 少到 100 Hz 以上,因此原子芯片上高通量高效率 冷原子制备是与应用紧密相关的重要问题.另外, 实验中常常将自由空间冷却的原子云转移装载到 原子芯片上,此时则需要解决装载过程中势阱的尺 寸匹配、模式匹配、中心位置重合、形状和大小匹 配等技术难题.在原子操控过程中如何在实际应用 环境中保持良好的相干性,削弱热噪声和原子损耗 的影响,同时实现对芯片上的原子及其量子态的高 灵敏度、高精度探测也是非常重要的研究课题.

#### 5.2 未来展望

得益于基础物理与材料、微纳加工与集成技术 的突破,尽管原子芯片至今只有20余年的历史, 但已经获得巨大的突破:从操控中性原子到里德伯 原子、分子、离子,从载流导线、永磁体到偶极阱和 表面等离激元,从金属、硅等材料到磁性材料、超 导体、CNT等,从外部检测到片上单原子检测,从 单层芯片到多层芯片乃至集成芯片,从单体到多体 物理问题,从表面科学到量子力学基础研究……原 子芯片逐步具备取代大型的传统装置的能力,提供 了原子-光子-电子相互作用的片上接口,在诸多领 域得到成功的应用并展示出独一无二的优势.未 来,原子芯片有望根据需求定制设计,集成冷原子 源、原子单模相干导引、纳米尺度势阱、移动势和 原子态探测器等模块,成为功能强大的原子量子态 操控芯片化平台,助力量子精密测量、量子传感、 量子信息处理等技术革新性跨越以及量子物理基 础认知的更新.

感谢兰州大学物理学院安钧鸿教授和中国科学院物理 研究所王如泉研究员提出的宝贵建议,感谢上海光学精密 机械研究所周蜀渝副研究员以及张海潮研究员长期以来的 大力帮助!

#### 参考文献

- [1] Schmiedmayer J 1995 Phys. Rev. A 52 R13
- [2] Schmiedmayer J 1995 Appl. Phys. B 60 169
- [3] Reichel J, Hänsel W, Hänsch T 1999 Phys. Rev. Lett. 83 3398
- [4] Hänsel W, Reichel J, Hommelhoff P, Hänsch T 2001 Phys. Rev. A 64 063607
- [5] Fortagh J, Zimmermann C 2007 Rev. Mod. Phys. 79 235
- [6] Eriksson S, Trupke M, Powell H F 2005 Eur. Phys. J. D 35 135
- [7] Trupke M, Goldwin J, Darquié B 2007 Phys. Rev. Lett. 99 063601
- [8] Helsby S, Corbari C, Ibsen M, Horak P, Kazansky P 2007 Phys. Rev. A 75 013618
- [9] Mukai T, Hufnagel C, Kasper A, Meno T, Tsukada A, Semba K, Shimizu F 2007 Phys. Rev. Lett. 98 260407
- Pollock S, Cotter J, Laliotis A, Hinds E 2009 Opt. Express 17 14109
- [11] Yin J P 2012 Atomic Optics: Basic Concepts, Principles, Techniques and Their Applications (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press) (in Chinese) [印建平 2012 原子光学: 基本概念、原理、技术及其应用 (上海: 上海交通大学出版社)]
- [12] Ketterle W, Durfee D, Stamper-Kurn D 1999 Proceedings of the International School of Physics, Varenna, Italy, April, 1999
- [13] Pritchard D E 1983 Phys. Rev. Lett. 51 1336
- [14] Cornell E A, Monroe C, Wieman C E 1991 *Phys. Rev. Lett.* 67 2439
- [15] Ketterle W, Pritchard D E 1992 Phys. Rev. A 46 4051
- [16] Petrich W, Anderson M H, Ensher J R 1995 Phys. Rev. Lett. 74 3352
- [17] Ke M, Li X L, Wang Y Z 2005 Progress Phys. 25 48 (in Chinese) [柯敏, 李晓林, 王育竹 2005 物理学进展 25 48]
- [18] Cassettari D, Chenet A, Folman R 2000 Appl. Phys. B 70 721
- [19] Reichel J, Hänsel W, Hommelhoff P 2001 Appl. Phys. B 72 81
- [20] Hänsel W 2000 Ph. D. Dissertation (Germany: Ludwig-Maximilians-Universität München)
- [21] Weinstein J D, Libbrecht K G 1995 Phys. Rev. A 52 4004
- [22] Folman R, Krüger P, Schmiedmayer J, Denschlag J, Henkel C 2002 Adv. Atom. Mol. Opt. Phy. 48 26
- [23] Hänsel W, Reichel J, Hommelhoff P, Hänsch T W 2001 Phys. Rev. Lett. 86 608
- [24] Long R, Rom T, Hänsel W, Hänsch T W, Reichel J 2005 Eur. Phys. J. D 35 125
- [25] Roy R, Condylis P C, Prakash V 2017 Sci. Rep. 7 1
- [26] Hu J, Yin J 2002 J. Opt. Soc. Am. B 19 2844
- [27] Hu J J, Yin J P 2005 Acta Optic. Sin. 25 412 (in Chinese) [胡建军, 印建平 2005 光学学报 25 412]
- [28] Zhou F 2018 Ph. D. Dissertation (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology)(in Chinese) [周锋 2018 博士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
- [29] Pollock S, Cotter J P, Laliotis A 2011 New. J. Phys. 13 215
- [30] Nshii C C, Vangeleyn M, Cotter J P, Griffin P F, Hinds E A, Ironside C. N, See P, Sinclair A G, Riis E, Arnold A. S 2013 Nat. Nanaotechnol. 8 321
- [31] Mcgilligan J P, Griffin P F, Riis E, Arnold A S 2016 J. Opt. Soc. Am. B 33 6
- [32] Zhou S, Li M, Zhao J, Jiang W 2017 Workshop on Quantum Information Technology and Applications, Beijing, China, June 15–16, 2017 (in Chinese) [周晟, 李沫, 赵杰, 姜伟 2017

量子信息技术与应用研讨会中国 北京 2017年6月15—16日]

- [33] McGilligan J P, Griffin P F, Elvin R, Ingleby S J, Riis E, Arnold A S 2017 Sci. Rep. 7 384
- [34] Lingxiao Z, Xuan L, Basudeb S 2020 Sci. Adv. 6 1
- [35] Muller D, Anderson D Z, Grow R J, Schwindt P D, Cornell E A 1999 Phys. Rev. Lett. 83 5104
- [36] Thywissena J H, Olshanii M, Zabow G, DrndiC M, Johnsonb K S, Westervelt R M, Prentiss M 1999 Eur. Phys. J. D 7 361
- [37] Dekker N H, Lee C S, Lorent V, Thywissen J H, Smith S P, Drndic M, Westervelt R M, Prentiss M 2000 Phys. Rev. Lett. 84 1124
- [38] Baker P M, Stickney J A, Squires M B, Scoville J A, Carlson E J, Buchwald W R, Miller S M 2009 *Phys. Rev. A* 80 063615
- [39] Lesanovsky I, Schumm T, Hofferberth S, Andersson L M, Krüger P, Schmiedmayer J 2006 Phys. Rev. A 73 033619
- [40] Ling Y L, Wang C, Zhang H C 2020 Acta Phys. Sin. 69 100301 (in Chinese) [凌云龙, 汪川, 张海潮 2020 物理学报 69 100301]
- [41] Horne S A, Sackett C A, 2017 Rev. Sci. Instrum. 88 013102
- [42] Esteve J, Schumm T, Trebbia J B, Bouchoule I, Aspect A, Westbrook C I 2005 Eur. Phys. J. D 35 141
- [43] Hommelhoff P, Hänsel W, Steinmetz T, Hänsch T W, Reichel J 2005 New J. Phys. 7 1
- [44] Shin Y, Sanner C, Jo G B, Pasquini T A, Saba M, Ketterle W, Pritchard D E 2005 *Phys. Rev. A* 72 021604
- [45] Treutlein P, Hänsch T W, Reichel J, Negretti A, Cirone M A, Calarco T 2006 Phys. Rev. A 74 022312
- [46] Böhi P, Riedel M F, Hoffrogge J, Reichel J, Hansch T W, Treutlein P 2009 Nat. Phys. 5 592
- [47] Cassettari D, Hessmo B, Folman R, Maier T, Schmiedmayer J 2000 Phys. Rev. Lett. 85 5483
- [48] Müller D, Cornell E A, Prevedelli M, Schwindt P D D, Zozulya A, Anderson D Z 2000 Opt. Lett. 25 1382
- [49] Colombe Y, Knyazchyan E, Morizot O, Mercier B, Lorent V, Perrin H 2004 Euro. Phys. Lett. 67 593
- [50] Levy S, Lahoud E, Shomroni I, Steinhauer J 2007 Nature 449 579
- [51] Zobay O, Garraway B M 2001 Phys. Rev. Lett. 86 1195
- [52] Kim S J, Yu H, Gang S T, Kim J B 2017 Appl. Phys. B 123 154
- [53] Johnson K S, Chu A P, Berggren K K, Prentiss M 1996 Opt. Commun. 126 326
- [54] Wang Y J, Anderson D Z, Bright V M, Cornell E A, Diot Q, Kishimoto T, Prentiss M, Saravanan R. A, Segal S R, Wu S 2005 Phys. Rev. Lett. 94 090405
- [55] Leung V Y F, Pijn D R M, Schlatter H, Torralbo-Campo L, La Rooij A L, Mulder G B, Naber J, Soudijn M L, Tauschinsky A, Abarbanel C, Hadad B, Golan E, Folman R, Spreeuw R J C 2014 *Rev. Sci. Instrum.* 85 053102
- [56] West A D, Weatherill K J, Hayward T J, Fry P W, Schrefl T G, Mike R J, Adams C S, Allwood D A, Hughes I G 2012 Nano. Lett. 12 4065
- [57] Folman R, Treutlein P, Schmiedmayer J 2011 Atom Chip Fabrication. In Atom Chips (Weinheim: Reichel J, Vuletić V) p61
- [58] Lloyd J R, Clement J J, 1996 Thin Solid Films 262 135
- [59] Wei B Q, Vajtai R, Ajayan P M 2001 Appl. Phys. Lett. 79 1172
- [60] Peano V, Thorwart M, Kasper A, Egger R 2005 Appl. Phys. B 81 1075
- [61] Petrov P G, Machluf S, Younis S, Macaluso R, David T,

Hadad B, Japha Y, Keil M, Joselevich E, Folman R 2009 Phys. Rev. A. **79** 043403

- [62] Subramaniam C, Yamada T, Kobashi K, Sekiguchi A, Futaba D N, Yumura, M, Hata K 2013 Nat. Commun. 4 2202
- [63] Luo X J, Li R, Li M, Jiang W, Zhou S, Wang W P, Chen F L 2020 Chinese Patent CN109637975 A [2020-09-18] (in Chinese) [罗小嘉,李儒,李沫,姜伟,周晟, 王旺平, 陈飞良 2020 中国专利 CN109637975 A [2020-09-18]]
- [64] Hohenester U, Eiguren A, Scheel S, Hinds E 2007 Phys. Rev. A. 76 33618
- [65] Bernon S, Hattermann H, Bothner D, Martin K, Patrizia W, Florian J, Daniel C, Matthias K, Reinhold K, Dieter K, József F 2013 Nat. Commun. 4 1
- [66] Günther A, Kemmler M, Kraft S, Vale S J, Zimmermann C, Fortagh J 2005 Phys. Rev. A. 71 063619
- [67] Chuang H, Lin Y, Lin Y, Huang C 2014 J. Micromech. Microeng. 24 045013
- [68] Wang W P, Li M, Chen F L, Zhou S, Jiang W, Zhao J, Zhang J 2019 *Chinese Patent* CN 106847715 [2019-08-20] (in Chinese) [王旺平, 李沫, 陈飞良, 周晟, 姜伟, 赵杰, 张健 2019 中国专利 CN106847715 [2019-08-20]]
- [69] Jenks W G, Sadeghi S S H, Wikswo J P 1997 J. Phys. D: Appl. Phys. **30** 293
- [70] Berggren S, Palacios A 2014 Eur. Phys. J. B 87 1
- [71] Volk M, Whitlock S, Wolff C H, Hall B V, Sidorov A I 2008 Rev. of Sci. Instr. 79 023702
- [72] Wildermuth S, Hofferberth S, Lesanovsky I, Haller E, Andersson L M, Groth S, Bar-Joseph I, Krüger P, Schmiedmayer J 2005 Nature 435 440
- [73] Ke M 2009 Ph. D. Dissertation (Shanghai: Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [柯敏, 2009 博士学位论文(上海: 中国 科学院上海光机所)]
- [74] Folman R, Krüger P, Cassettari D, Hessmo B, Maier T, Schmiedmaye J 2000 Phys. Rev. Lett. 84 4749
- [75] Kohnen M, Succo M, Petrov P G, Nyman R A, Trupke M, Hinds E A 2010 Nature Photon. 5 35
- [76] Kitching J, 2018 Appl. Phys. Rev. 5 031302
- [77] Keil M, Amit O, Zhou S, Groswasser D, Japha Y, Folman R 2016 J. Mod. Optic. 63 1840
- [78] Shkel A 2013 Gps World 24 8
- [79] Cheng J, Zhang J F, Xu X P, Jiang X J, Li X L, Zhang H C, Wang Y Z 2016 Acta Phys. Sin. 65 060302 (in Chinese)
  [程俊, 张敬芳, 许忻平, 蒋小军, 李晓林, 张海潮, 王育竹 2016 物理学报 65 060302]
- [80] Yan H 2009 Ph. D. Dissertation (Wuhan: Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [颜辉, 2009 博士学位论文 (武汉: 中国科学院武汉物 理与数学研究所)]
- [81] Schumm T, Hofferberth S, Andersson L M, Wildermuth S, Groth S, Bar-Joseph I, Schmiedmayer J, Krüger P 2005 Nat. Phys. 1 57
- [82] Jo G B, Shin Y, Will S, Pasquini T A, Saba M, Ketterle W, Pritchard D E, Vengalattore M, Prentiss M 2006 Phys. Rev.

Lett. 98 030407

- [83] Wu S, Su E, Prentiss M 2007 Phys. Rev. Lett. 99 173201
- [84] Burke J H T, Sackett C A 2009 Phys. Rev. A 80 061603
- [85] Yan H 2012 Appl. Phys. Lett. 101 194102
- [86] Muntinga H, Ahlers H, Krutzik M, Wenzlawski A, Arnold S, Becker D, Bongs K, Dittus H, Duncker H, Gaaloul N, Gherasim C, Giese E, Grzeschik C, Hänsch T W, Hellmig O, Herr W, Herrmann S, Kajari E, Kleinert S, Lämmerzahl C, Lewoczko-Adamczyk W, Malcolm J, Meyer N, Nolte R, Peters A, Popp M, Reichel J, Roura A, Rudolph J, Schiemangk M, Schneider M, Seidel S T, Sengstock K, Tamma V 2013 Phys. Rev. Lett. 110 093602
- [87] Rudolph J, Herr W, Grzeschik C, Sternke T, Grote A, Popp M, Becker D, Müntinga H, Ahlers H, Peters A, Lammerzahl C, Sengstock K, Gaaloul N, Ertmer W, Rasel E M 2015 *New. J. Phys.* **17** 065001
- [88] Wu X, Zi F, Dudley J, Bilotta R J, Canoza P, Müller H 2017 Optica 4 1545
- [89] Moan E R, Horne R A, Arpornthip T, Luo Z, Fallon A J, Berl S J, Sackett C A 2020 Phys. Rev. Lett. 124 120403
- [90] Bongs K, Holynski M, Vovrosh J, Bouyer P, Condon G, Rasel E, Schubert C, Schleich W P, Roura A 2019 Nat. Rev. Phys. 1 731
- [91] Abend S, Gebbe M, Gersemann M, Ahlers H, Müntinga H, Giese E, Gaaloul N, Schubert C, Lammerzahl C, Ertmer W, Schleich W P, Rasel E M 2016 Phys. Rev. Lett. 117 203003
- [92] Wu X, Pagel Z, Malek B S, Nguyen T H, Zi F, Scheirer D S, Müller H 2019 Sci. Adv. 5 aax0800
- [93] Schmiedmayer J, Folman R, Calarco T 2002 J. Mod. Optic. 49 1375
- [94] Trupke M, Metz J, Beige A, Hinds E A 2007 J. Mod. Optic. 54 1639
- [95] Houck A A, Türeci, Hakan E, Koch J 2012 Nat. Phys. 8 292
- [96] La Rooij A L, Den Heuvell H B, Spreeuw R J, Spreeuw R J C 2019 Phys. Rev. A 99 2
- [97] Bautista-Salvador A, Zarantonello G, Hahn H, Preciado-Grijalva A, Morgner J, Wahnschaffe M, Ospelkaus C 2019 *New. J. Phys.* 21 043011
- [98] Ockeloen C F, Schmied R, Riedel M F, Treutlein P 2013 Phys. Rev. Lett. 111 143001
- [99] Carter J D, Cherry O, Martin J D 2013 Phys. Rev. A 86 053401
- [100] Riedel M, Böhi P, Li Y, Hänsch T W, Sinatra A, Treutlein P 2010 Nature 464 1170
- [101] Aveline D C, Williams J R, Elliott E R, Dutenhoffer C, Thompson R J 2020 Nature 582 193
- [102] Tajik M, Rauer B, Schweigler T, Cataldini F, Schmiedmayer J 2019 OPT Express 27 33474
- [103] ()https://scienceandtechnology.jpl.nasa.gov/good-bad-andquantum-nasa-jpl%E2%80%99 s-cold-atom-laboratory [EB/OL]. 2019-02-06
- [104] Thompson R, Sengupta A, Aveline D, Kohel J [EB/OL] http://paragon.myvnc.com/TheParagon-Space/TheParagon-Space/New\_Space/ScienceTheories/Cold%20 Particles-Theories.pdf

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Fundamental principles, key enabling technologies, and research progress of atom chips<sup>\*</sup>

Li Mo<sup>1)†</sup> Chen Fei-Liang<sup>2)</sup> Luo Xiao-Jia<sup>2)</sup> Yang Li-Jun<sup>2)</sup> Zhang Jian<sup>1)</sup>

(School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)
 (Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

( Received 21 September 2020; revised manuscript received 4 November 2020 )

#### Abstract

The laser cooling, trapping and manipulating of neutral atoms has become a valuable tool for scientists, providing innovative ways to probe the nature of reality and giving rise to transformative devices in the fields of precise measurement and quantum information processing. Unlike traditional complex and bulky atomic experimental facilities, atom chips, through the design, fabrication of surface-patterned microstructures, and the integration of devices on the substrates, can precisely control the magnetic, electric or optical fields on a micronano scale with low power consumption. It can realize strong trapping as well as coherent atomic manipulation. Since atom chip was first proposed twenty years ago, it has built a robust quantum platform for miniaturizing and integrating quantum optics and atomic physics tools on a chip. In this paper, first, we briefly review the development history of atom chips, then introduce the basic knowledge of micro potential traps and micro guides based on on-chip current-carrying wires. Afterwards, the key technologies about the chip material, design, fabrication, characterization and integration of atom chips are discussed in detail. We not only focus on the currently most active and successful areas - current carrying wires, but also look at more visionary approaches such as to the manipulation of atoms with real nano structures, say, carbon nano tubes. The design and fabrication principles of ideal atom chips are discussed as well. In the forth part, the worldwide plans and research projects involving with atom chip technologies are summarized, showing that many countries see this as an important foundational technology. Following that, the major developments in the application fields including atom clocks, atom interferometer gyroscope, cold atom gravimeter, etc are described. Finally, the challenges faced by atom chips towards practical application are pointed out and the prospects for their subsequent development are depicted.

Keywords: atom chip, magnetic guide of atom, cold atom, atom optics

**PACS:** 37.10.Gh, 03.75.Be, 03.75.Dg, 37.25.+k

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201561

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61875178), the National Natural Science Foundation of China and China Academy of Engineering Physics Joint Fund (NSAF) (Grant No. U1730126), and the Science Challenge Project (Grant No. TZ2018003-3).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: limo@uestc.edu.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





# 从蘸笔纳米刻印术到力化学打印

俞奕飞 曹毅

# Evolution from dip-pen nanolithography to mechanochemical printing

Yu Yi-Fei Cao Yi

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 024202 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201537 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201537 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

# 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

钙离子调控微丝切割蛋白中A6亚基解折叠的单分子力谱研究

Single molecule force spectroscopy study of calcium regulated mechanical unfolding of the A6 domain of adseverin 物理学报. 2017, 66(19): 196201 https://doi.org/10.7498/aps.66.196201

基于导电原子力显微镜的单根GaN纳米带光调控力电耦合性能

Optically modulated electromechanical coupling properties of single GaN nanobelt based on conductive atomic force microscopy 物理学报. 2019, 68(23): 237304 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191097

二氧化钛亚表面电荷对其表面点缺陷和吸附原子分布的影响

Effects of subsurface charge on surface defect and adsorbate of rutile  $\mathrm{TiO}_{2}\left(110\right)$ 

物理学报. 2020, 69(21): 210701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200773

基于原子力显微镜的石墨烯表面图案化摩擦调控

Controllable nano-friction of graphene surface by fabricating nanoscale patterning based on atomic force microscopy 物理学报. 2020, 69(10): 106801 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200124

# 用单分子技术研究Sso7d与DNA的相互作用

Interaction between Sso7d and DNA studied by single-molecule technique 物理学报. 2018, 67(14): 148201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180630

交变力磁力显微镜:在三维空间同时观测静态和动态磁畴

Alternating magnetic force microscopy: simultaneous observation of static and dynamic magnetic field in three-dimensional space 物理学报. 2019, 68(16): 168502 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190510

# <sup>专题—原子制造:基础研究与前沿探索</sup> 从蘸笔纳米刻印术到力化学打印\*

俞奕飞 曹毅†

(南京大学物理学院,固体微结构国家实验室,南京 201193)(2020年9月16日收到; 2020年10月22日收到修改稿)

蘸笔纳米刻印术 (dip-pen nanolithography, DPN) 作为一种独特的纳米加工手段,具有在各类基底上书 写精细图案的能力.自20世纪末诞生以来,研究者们对 DPN 中的墨水输运原理有了更深入的理解,同时受 惠于材料学的发展并结合复杂生化反应体系,数种基于 DPN 衍生的纳米加工技术被开发出来.与此同时,依 靠机械作用引发的一类化学反应,即力化学 (mechanochemistry),在最近数十年来获得了越来越多的关注,多 种新颖的实验方法被引入.本综述将介绍 DPN 及若干衍生技术的原理与应用,以及力化学的机理与实现方 法,进而探讨结合这两者优势发展力化学打印的可能,并揭示其在纳米技术及原子制造领域的应用前景.

关键词:原子力显微镜,单分子力谱,力化学,蘸笔纳米刻印术 PACS: 42.82.Cr, 81.65.-b, 87.80.Ek, 87.64.Dz

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201537

# 1 引 言

纳米材料往往展现出宏观块体材料所不能达 到的功能性与拓展价值,在生物、化学领域,使用 纳米技术对材料进行的纳米图案处理对于聚合物 生长、生化分子聚集与控制细胞黏附分布等一系列 研究内容具有极高的指导意义.

在过去数十年中所开发的多种纳米图案化技 术中,扫描探针刻印术 (scanning probe lithography, SPL) 具有很高的代表性,它控制一种或多种 尖锐的扫描探针,通过摩擦氧化、刮削蚀刻的过程 诱导基底材料图案化,有时在针尖通电以用于针尖 扫描时施加静电作用,可以在 1—100 nm 的尺度 上通过机械力、静电作用或衍生的热效应对基底进 行修饰<sup>[1-5]</sup>,由于机制简单、易于实现且对各类基 底有高通用性而在生化领域具有广阔的应用,使其 有别于电子束刻蚀术 (electron-beam lithography) 与光刻术 (photolithography) 而独树一帜<sup>[6,7]</sup>.

正是在 SPL 技术发展的过程中, 一些研究人 员在使用被污染的针尖进行扫描作业的时候发现 污染针尖的物质会因刮蹭而转移到基底,某些小分 子进而形成了自组装单分子层并沉积到了相应的 基底扫描路径上<sup>[8,9]</sup>,这让他们意识到针尖不仅可 以作为雕刻的"刀",更可以作为导墨的"笔".在此 基础上, 1999年, Mirkin团队<sup>10]</sup>将其发展成为一 种崭新的纳米加工手段, 创造了蘸笔纳米刻印术 (dip-pen nanolithography, DPN). DPN 可以将各 种"墨水"(如聚合物或其单体、DNA、肽链、胶体纳 米颗粒、金属离子、溶胶等)以低于 50 nm 的特征 直径"书写"到各种基底上,通过计算机指挥的电机 对针尖的精密控制,可以轻松随意地制造复杂结 构 (见图 1). 同样, 那些由 DPN 生成的图案化基底 可用于进一步控制其他纳米材料的组装,例如碳纳 米管、金纳米颗粒和氧化石墨烯片[11-14]. 相较于传 统的纳米制造技术, DPN 具备许多理想的属性, 包 括高分辨率、原位成像、无掩模、材料兼容性以及 在气、液相多环境条件下运行的能力.

<sup>\*</sup> 中央高校基本科研业务费 (批准号: 020414380148, 020414380138, 020414380080) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: caoyi@nju.edu.cn

<sup>© 2021</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society



图 1 (a) DPN 书写示意图, 针尖在吸附大量 16-巯基十六 烷基酸 (16-mercaptohexadecanoic acid, MHA) 后, 与金质 基底接触, 在探针水平运动的过程中, MHA 扩散到金基底 上, 迅速与之形成稳定的金-硫键; (b), (c) 由 DPN 书写得 到的纳米图案的 LFM 图像, 纳米结构的宽度达到 100 nm, 且连续书写的长度可达数微米<sup>[10]</sup>

Fig. 1. (a) Schematic diagram of dip-pen nanolithography, AFM tip dipped in thiol solution gets contacted with Au substrate, as the tip is moving horizontally, the small thiol molecules diffuse onto the substrate, then, stabilized goldsulfur bonds will be formed; (b), (c) lateral force image of a molecule-based grid, each line is 100 nm in width and 2  $\mu$ m in length. Reproduced with permission<sup>[10]</sup>.

在过去的二十年中, 以原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 为代表的一系列仪器设备的升级革新使得操控的精细度更进一层, 对于不同反应体系认知的进步也使得墨水分子有了更广阔的选择空间, 产生了一系列基于 DPN 的衍生技术手段.基于热化学<sup>[15]</sup>、电化学<sup>[16]</sup>等传统化学体系的 DPN 衍生技术纷纷被发展起来, 而在此之外的一个新兴的化学反应类型——力化学, 也在逐渐地发展壮大并尝试着与 DPN 技术建立联系.

力化学指的是通过机械力引发或介导的一类 化学反应,对于力化学的认知很长时间以来都停留 在通过挤压、研磨等方法来研究矿物、合金、聚合 物等物质受力的物理化学过程,关注的重点往往是 物理分散的效用而非力对化学反应的介导作用,体 系也局限于固相.近年来,随着力学传感器、力催 化剂、细胞力学等的发展,其研究成果与需求也进 一步推动了力化学研究的进步:例如研磨可以介导 某些特别的加成反应,其反应效率超越了需要引发 剂介导的同类光化学反应,这一新兴的点击化学路 径兼具方便快捷与环境友好<sup>[17]</sup>,而高能球磨仪的 问世与改进拓展了碰撞挤压式力化学研究的压力 上限;超声与流体拉伸技术的成熟化则将力化学领 域延伸到了液相高分子,使得力化学的定量操控成 为可能<sup>[18]</sup>;压电材料与激光感应系统的升级换代 让基于 AFM 的单分子力谱技术可以更为精准地 调控施加于探针的力,进而在单分子层面对力化学 过程进行测量与操纵<sup>[19]</sup>.

由于机械力作为矢量可以在力的大小与方向 上影响化学能量面,调控化学反应通路,因而力化 学往往可以实现一些"热力学禁止"或者不同于传 统热化学、光化学、电化学路径下的化学反应<sup>[17,20,21]</sup>, 这将大大拓展制造技术的应用领域;而较为成熟的 单分子力谱技术也降低了将力化学与 DPN 一类技 术相关联的代沟,具有广阔的应用前景.

# 2 DPN 的发展与应用

1999年, Mirkin团队<sup>[10]</sup>成功将硫醇分子以 50 nm 的特征直径书写到了金制基底上,正式宣布 了 DPN 技术的诞生.在这套技术走向成熟的过程 中,对于"墨水""笔""纸"的认知也在逐渐深入,并 建立了一系列相应的转移模型;同时,可以与 DPN 技术相结合的化学反应体系是如此繁多,使之既成 为在纳米层面研究生化反应的有力工具,也具有将 这些反应工业化应用的潜质.下文将分别从墨水的 转移原理、并行悬臂技术的发展及 DPN 与特定化 学路径的结合应用等几个方面介绍 DPN 技术在新 世纪的发展.

#### 2.1 DPN 的墨料

DPN 基于扫描探针技术的最大突破,在于其 探针的针尖附着了用于书写的墨水,理解这些墨水 分子如何转移、组装成为了将 DPN 技术推广至更 多应用体系的必要基础.

# 2.1.1 液态墨料

正如其"蘸笔"之名,在所有 DPN 及其衍生技 术的最开始阶段,都需要将墨水分子加载到扫描探 针的纳米悬臂上,在电机的控制下悬臂可在水平各 向进行精细地移动,而在垂直方向则通过激光反射 路径观察悬臂形变或使用压电陶瓷来控制悬臂与 基底的接触,代表性的实验仪器如 AFM,这种对 力的矢量操控也是将 DPN 与力化学相结合的技术 基础,在本文的第3节会就此进行探讨.正是在悬 臂紧贴基底进行水平移动的过程中,墨料将通过连 接笔尖和基底表面的弯月面被输送到基底上,进而 通过与基底材料的特异性相互作用或自组装过程 在扫描路径上形成单分子层.

墨料的转移过程受到数个参数影响,包括墨水的化学物理特性、表面张力,笔尖形状及其墨水覆盖率,弯月面 (water meniscus,见图 2)的拉普拉斯压力,悬臂操作参数如停留时间、接触压力、水平运动速度等,以及环境湿度和温度<sup>[22]</sup>.一般墨水可以分为两个种类:小分子墨水 (small molecule ink) 与液体油墨 (liquid ink),前者是由溶解了墨水小分子的溶液体系构成 (见图 2),后者则是具有黏弹性的流体 (见图 3).



图 2 扩散墨水转移示意图,小分子墨料溶解于溶剂体系 中,主要依靠扩散的形式从针尖向基底转移

Fig. 2. Schematic diagram of the diffusive ink transport, diffusion dominates the transport between AFM tip and the substrate.



图 3 液体墨水转移示意图,液体墨水依靠黏滞流向基底 转移

Fig. 3. Schematic diagram of the liquid ink transport, transport of liquid ink is dominated by the surface tension.

小分子墨水亦可根据其转移形式被称为扩散 墨水 (diffusive ink), 通常是在水溶体系中. 研究者 们已建立了数个物理模型来理论计算、分析小分子 墨水的传输过程,大致上墨料的传输过程可分为 3个步骤<sup>[23,24]</sup>(见图 2).1)溶解:位于针尖上的墨 水分子溶解于液体弯月面的顶部;2)扩散:由弯月 面充当传输通道,使墨水分子能够从笔尖扩散到基 材上;3)组装:墨水分子通过特异相互作用或特定 化学反应自组装到基底上,形成单分子层.其中液 体弯月面的形态对小分子扩散的动力学影响最受 关注,悬臂操作参数、针尖锐度、溶剂体系等条件都将 影响弯月面的形态进而影响墨料的投送效率<sup>[25-28]</sup>.

液体油墨则是黏弹性液体,其传输方式主要依 靠表面张力而非经由弯月面的简单扩散.液体油墨 不仅可以作为单体直接完成自组装,还可以作为运 输其他纳米结构或反应的介质.因此,液体油墨, 尤其是黏性聚合物油墨 (viscous polymer ink),已 成为 DPN 开发中的一个新的研究热点<sup>[29]</sup>.液体油 墨的传输体系较小分子墨水的扩散传输有很大不 同,对它的理论模型的建立还不够深入.研究者们 认为液体墨水的传输依靠液体内的压力梯度来达 成,而压力梯度来自针尖-基底接触点附近液体的 毛细压力<sup>[30]</sup>,并受许多因素的影响,包括液体黏 度、尖端结构、液体弯月面的形态及表面能、湿度、 温度,并与针尖操作参数有关.较长的接触时间或 静置时间可实现更大的墨水传输,而黏性力的增大 会对抗传输过程、降低传输速率<sup>[31]</sup>.

当然,也不必拘泥于小分子墨水和液体油墨的体系差异,还有一种墨水兼具两者的一些特质而难以将其归属于任意其中,此即磷脂类墨水及其衍生的 lipid-DPN<sup>[32]</sup>.磷脂一端亲水、一端疏水的特性使其既可以在水相溶剂体系中扩散传输,又可以通过疏水自组装形成一团具有一定整体性的黏性流质.虽然这使得传输模型的建立更加困难,但也赋予了实验设计更大的想象空间,如 Hirtz 等<sup>[33,34]</sup>的工作中就利用了磷脂在墨水溶剂内的自组装,在亲水基底上实现了多层磷脂分子的堆叠书写(见图 4),通过进一步对磷脂亲水端设计蛋白抗体位点等方式,lipid-DPN 在生化纳米制造领域有着独特的应用前景.

#### 2.1.2 固态墨料

随着 DPN 技术的日益成熟, 研究者们不再止 足于常温液态的反应体系. 2004 年, Sheehan 等<sup>[15]</sup> 研究者通过在悬臂上附加加热装置, 将整个悬臂变



图 4 (a) lipid-DPN 效果示意图,使用磷脂分子作为墨料,利用其两端的亲疏水性差异,可以使用 DPN 书写多层形成堆叠; (b), (c) 使用 lipid-DPN 在氧化石墨烯表面书写磷脂酰胆碱的多层次纳米结构, (b) 为其 AFM 扫描图像, (c) 为 (b) 中标记线部分 的高度分布<sup>[35]</sup>

Fig. 4. (a) Schematic presentation of the lipid-DPN, using the differences between hydrophilic and hydrophobic sites of phospholipid molecules, it is available to transport multiple phospholipid layers to form stacks; (b) AFM images of L-DPN generated lipid membranes (DOPC) on graphene oxide surfaces in air; (c) AFM height measurements of the same patches measured between the red dots shown in (b)<sup>[35]</sup>.

成一个 100 ℃ 的"烙铁", 使之可以融化黏附在悬 臂上的常温固态的十八烷基磷酸 (OPA) 墨料, 融化 的墨料填充了针尖与基底的空隙, 进而沉积在云母 或氧化铝基底表面 (见图 5). 这种装备有加热部件 的 DPN 衍生技术也被称为 thermal-DPN (t-DPN). 2006 年, Nelson 等<sup>[36]</sup> 研究者使用 t-DPN 融化了 铟金属并以 80 nm 的宽度进行了书写, 为金属纳 米刻印开辟了新的思路.

为了进一步开发 t-DPN 技术, 研究者们设计 实验并发现了通过改变针尖部分的温度, 可以控制 墨水传输和沉积痕迹的尺寸, 更高的温度会导致液 化墨料以更快的速度扩散, 同时更长的冷却时间延 长了墨料处于液态的时间, 进一步增大了沉积痕迹 的半径<sup>[37]</sup>. 另一批研究者观察了 t-DPN 实验过程 中从加热的尖端产生的熔融态聚乙烯的纳米级流 动, 认为聚乙烯墨料的流动取决于其液态层的毛细 作用力, 而不由针尖和基底之间的剪切力决定, 且 可以通过改变温度调控熔融态聚乙烯的黏稠度, 以 调节书写过程中墨料的流量<sup>[38]</sup>. 此性质与常规液 体油墨类非常相近, 而可受温度的调控则是 t-DPN 的一大额外优势. 如今, 在悬臂外侧安置或内部集成加热器的 t-DPN 技术已经非常成熟化并商业化, 它不仅成功 将常温固态的墨料纳入了纳米制造的体系, 更可以 作为一种实现热化学反应的手段. 通过预先设计基 底、墨料或针尖上的基团类型, 高温可以直接催化 各底物间的反应, 利用高温探针在指定区域扫描留 下热痕<sup>[39]</sup>. 此外, 升温对大多数化学反应的加速作 用使得 t-DPN 技术具有更高的反应通量与化学体 系上的普适性.

#### 2.2 多悬臂阵列

DPN 脱胎于单悬臂的扫描探针技术,得益于 单探针的精准操控与反馈,具有优秀的灵活性与高 精细度,但因此它的吞吐量很低,难以应对成规模 的纳米图案刻印任务.为了应对这一挑战,成阵列 的多悬臂 parallel-DPN (p-DPN)技术被提了出来. 由电机操控时,仅选取悬臂阵列中的一根用于系统 监控,而其他针尖将被动地与受控针并行运动以完 成大规模"书写",进而大大拓展 DPN 的吞吐量.

p-DPN 在 2000 年以 8 针阵列首次实现<sup>[40]</sup>, 每 一组留在金质基底上的硫醇单分子层都保持了



图 5 (a) t-DPN 示意图,加热悬臂将使粘附在针尖上的 固态墨料融化为液态,在针尖扫描过程中液态墨料留在基 底上并冷却沉积;(b) 在云母基底上沉积熔点较高的墨料 OPA 后的 LFM 扫描图像,随着针尖的冷却,书写得到的 OPA 纳米线愈发模糊<sup>[15]</sup>;(c) 对于低熔点的墨料分子 MHA, 升高针尖温度将显著增大书写印迹、降低纳米图像的精 细度<sup>[37]</sup>

Fig. 5. (a) Schematic illustration of thermal-DPN, heating the cantilever turns adhered solid ink into liquid, then liquid ink is transported onto the substrate and cool back to solid; (b) LFM image of a mica surface scanned with a coated AFM cantilever tip for 60 s in each of three lines, the cantilever is heated for the first line (upper left), then allows to cool during the second two, OPA continues to transfer from the tip onto the surface after the cantilever heater has been turned off, reproduced with permission<sup>[15]</sup>; (c) LFM image of MHA dot patterns generated via tDPN on a gold substrate at different tip temperatures<sup>[37]</sup>.

40 nm 的特征直径. 2005年, Salaita 等<sup>[41]</sup> 成功实现了 250个悬臂的并行阵列, 2006年在1 cm<sup>2</sup>的面积上使用 55000个针尖的阵列实现了大规模 DPN 并行化<sup>[42]</sup>. 如此高密度的阵列标志着高通量刻印具有可行性, 通过自由组合阵列可以构筑不同尺度的复杂团案, 如果说 DPN 是一支笔的"书写", 那么 p-DPN 已可称为雕版"印刷".

另外,通过引入悬臂阵列,同组针尖可以使用 不同种油墨涂覆 (图 6(a)),从而在基底上实现多种 组分交织而成的复杂团案 (图 6(b)).而这种图案 以往在单悬臂的 DPN 中只能通过频繁更换针尖来 实现,且将蘸有不同组分墨料的针尖更换后彼此 对齐更是一项费时费力的操作<sup>[43]</sup>——P-DPN 操控 大量针尖并行运动,显著便捷而又不失精准地实现 了这一印写需求<sup>[44]</sup>.



图 6 (a)使用压电喷管控制墨水流量,在同一阵列的不同针尖上分别添加不同成分的墨水;(b)蘸有不同墨水的针尖阵列并行书写

Fig. 6. (a) Addressable inking of pen arrays by inkjet printing; (b) multiplexed dip-pen nanolithography.

# 2.3 软针尖的聚合笔刻印

将探针并行成阵列虽然大幅提高了 DPN 的实 用规模,但另一个问题也随之被放大——探针的原 材料以昂贵的陶瓷、合金为主,且制造其悬臂针尖 结构要求复杂的工艺,这导致并行大量探针的 p-DPN 技术的经济成本居高不下.

正因如此,聚合物笔刻印术 (polymer pen lithography, PPL) 应运而生, 它的出现对于 DPN 的发展具有重要的意义. PPL 舍弃了基于 SPL 扫 描探针的悬臂结构,直接使用弹性聚合物橡胶作为 针尖以履行"笔"的蘸墨功能,这种针尖通常由聚二 甲基硅氧烷类 (polydimethylsiloxane, PDMS) 的 硅橡胶制成,工艺流程如图 7(a) 所示,将 PDMS 橡胶在硬质硅凹模板上凝固成型,具有快速制作、 低成本、大规模的优异属性;在凝固过程中将一块 玻璃作为衬底粘附到针尖阵列的背面即可以安装 到常规的 DPN 用仪器上使用,并且能获得与 p-DPN 技术相一致的并行印刷特性<sup>[44]</sup>. 如图 7(b) 所 示手掌大小的 PPL 阵列上具有高达 1100 万个呈 金字塔式的针尖 (见图 7(c)). 如此高效便捷的针尖 制造方式大大拓展了 DPN 及衍生技术在大规模刻 印应用中的潜力.



图 7 (a)利用硬质硅模板对 PDMS 橡胶成型,只需使用刻蚀工艺打造一块硅模板便可以源源不断的生产 PDMS 阵列成型; (b)集成了 1100 万针尖的一块针尖阵列; (c) SEM 扫描到的针尖阵列图像,单个针尖的直径可达到 70 nm<sup>[44]</sup> Fig. 7. (a) Schematic illustration of the polymer pen preparation; (b) a photograph of an 11-million-pen array; (c) SEM image of the

PPL 另外一个值得注意的特质, 在于其针尖 作为一种软橡胶, 具有和陶瓷扫描探针不同的弹性 特性, 随着接触压力的变化其接触面积也会增大 (见图 8). 利用这种特性, 可通过观察阵列中不同 位点处软针尖的形变, 半定量地对该点的接触压力 进行估算, 进而对整个阵列进行校平, 以提升图像 的均匀性<sup>[45-47]</sup>. 在此基础上, 研究者们进一步改 良, 在 2012 年得到了一种复合型的 PPL 阵列, 其 针尖靠近顶点的部分由较硬的聚合物制成, 其余部 分由较软的弹性体制成<sup>[48]</sup>. 当针尖与基底接触时,

polymer pen array, the average tip radius of curvature is 70 nm<sup>[44]</sup>.



图 8 在使用 PPL 时, 压印痕迹大小随软针尖阵列纵向移 动的变化形势, 软针尖与基底的接触面积会随压力一同增 大<sup>[44]</sup>

Fig. 8. Ink dot size as a function of relative z-piezo extension in PPL, the contact area between soft tip and substrate gets larger as the pressure increases<sup>[44]</sup>. 较软的弹性体首先受力变形,从而分散了不同接触 点位的针尖压力,使得针尖阵列与基底接触时的不 均匀性显著减小,得到高质量的大规模纳米图案.

# 2.4 基于化学体系的 DPN 拓展

在 p-DPN, PPL 等技术提高书写通量、增大 刻印规模的同时, 研究者们还致力于将若干较为成 熟的化学反应体系与 DPN 技术相结合, 使其在纳 米尺度上成为研究一些反应体系的有力工具. 在之 前固相墨水的部分已经提到了热化学在 t-DPN 中 的应用, 下文将视角移向电化学、金属催化、生物 催化等反应体系.

#### 2.4.1 电化学 DPN

2001年,电化学体系被引入与基于AFM的DPN 技术相结合,以电化学蘸笔纳米刻印 (electrochemical DPN e-DPN)为名被开发用于制造金属与 半导体的纳米结构.如图 9 所示,以金属盐溶液为 墨水,液体弯月面连接着针尖与基底,并由于两者 通电形成了一个标准的电化学池<sup>[40]</sup>.随着针尖的 缓慢移动,基底的扫描路径上将沉积有纳米级电镀 金属层.由此推而广之,带电有机分子的溶液同样 可以依靠液体两端的电势差驱动分子向基板电极 上转移并沉积.

Maynor 等<sup>[50]</sup> 研究者使用 e-DPN 技术,以 100 nm 的特征直径将聚噻吩纳米线沉积在半导体 与绝缘体表面上;对于已完成一定构筑的纳米图案<sup>[51]</sup>,则可以使用 e-DPN 技术进一步处理实现局部化学改性,如对已沉积于基底上的 GaN 纳米线进行局部处理来制造纳米级氮化镓-氧化镓异质结构<sup>[16]</sup>. Agarwal 等<sup>[52]</sup>则利用 e-DPN,通过针尖诱导的金属螯合 (Ni-His 成键)将带组氨酸的蛋白质固定在金属镍表面上.当然,墨水离子被还原在连通负极的基底上时,连接正极的针尖同样在进行着与之对应的氧化反应,如何保持这个微纳级电化学池内体系的稳定乃至安全是工作者们设计实验时所要考虑的问题.



图 9 (a) e-DPN 示意图,外接电源构造针尖与基底的电势差,利用弯月面内的离子溶液导电,构建纳米级电化学池; (b) 使用 e-DPN 书写的铂纳米图案,书写的宽度可达到 30 nm<sup>[49]</sup>

Fig. 9. (a) Schematic diagram of e-DPN, a nano-scale electrochemical cell is set up with conductive tip, substrate, solution meniscus, and external voltage; (b) Pt-nano-image written with e-DPN, width of writing is 30 nm<sup>[49]</sup>.

# 2.4.2 金属、有机催化书写

通过针尖施加催化作用, 探针在 DPN 投送墨料的同时便可以直接催化墨料与基底之间特定基团的高效反应. 由烙铁加热高温针尖诱发热化学反应是一类可行的反应路径<sup>[39]</sup>, 而通过预修饰处理等手段在针尖上锚定金属类、生化催化剂则是另一种高效的方法.

以铂、钯、铜为代表的金属催化剂,可将其用 作针尖的外镀层以在接触扫描时直接催化墨水 分子与基底底物的反应<sup>[53]</sup>,如图 10 所示,大量成 熟的"点击"合成体系因此被引入了纳米制造领域. 还可以通过化学手段在针尖上链接修饰生物催化 剂,例如碱性磷酸酶 (alkaline phosphatase)或辣 根过氧化物酶 (horseradish peroxidase)<sup>[54,55]</sup>,从而 催化相应的生化反应.需要指出的是,向生物材料 基底施加催化作用往往要求针尖的材质尽量软化 以减少对基底表层的破坏,这正是软针尖的 PPL 的优势<sup>[56]</sup>,基于生化催化的纳米生物制造技 术因此发展得更加规模化与便捷化.

# 3 力化学

力化学,即通过机械作用引发或介导的一类化 学反应,其出现的契机在于人们以碰撞、研磨的方 式来探究无机矿物、合金在受力条件下的物理化学 变化过程.除去破裂、分散研磨物的物理效应, 机械力被证明有介导某些化学反应的功能:早在 古希腊时期,人们发现使用黄铜研钵对朱砂施 压研磨,铜与朱砂中的硫化汞便会发生置换反应 从而生成汞<sup>[57]</sup>.随着时间的推移,研磨也发展为 现代固相合成化学的一项重要手段,反应物的类 型也拓展到了有机小分子与聚合物,在某些反应 体系中具有常规的电化学、热化学所不能替代的 独特作用.

而在 20 世纪中期, 一些研究者发现剪切力会 破坏高分子中的共价连接从而引发高分子降解<sup>[58]</sup>, 这让人们意识到机械作用的价值也不仅仅在挤压、 摩擦, 也在于剪切、拉伸等过程. 不久, 逐渐出现了 一些关于外加力如何通过改变分子势能面进而影 响化学反应的理论<sup>[59-61]</sup>, 这些理论工作促使力化 学进入了定量研究阶段.

当然,现代力化学依然是一门非常年轻的学科,它与生物力学、力响应高分子、点击合成等前沿交叉领域的研究内容相辅相成,拥有一系列日趋成熟的研究方法.下文将从挤压、拉伸等直观的研究手段出发,介绍力化学将如何为 DPN 技术提供新的反应体系.

#### 3.1 挤压作用与研磨

近代以来,利用研磨过程中的碰撞、挤压、摩 擦等机械作用,固相合成为了力化学体系的代表. 在固相中,反应物的分子处于受限状态,其构象相对



图 10 基于金属催化反应衍生的 DPN 体系 (a) Pt 催化叠氮分解; (b) Cu 催化叠氮与炔的成环点击反应; (c) Pd 催化硅氢加成 反应<sup>[53]</sup>; (d) AP 酶催化制备的氯化硝基四氮唑蓝纳米图案, 特征直径为 150 nm<sup>[54]</sup>

Fig. 10. Schematic illustration of several DPN derivative from mental catalysed reaction: (a) Azide reductions; (b) CuAAC "click" ligations; (c) hydrosilylation<sup>[53]</sup>; (d) AFM topography images showing features consisting of precipitated itro-blue tetrazolium (NBT) following nanolithography with a probe-bound AP enzyme<sup>[54]</sup>.

固定,可以利用形成分子晶体、包结物混晶、基激 配合物等手段控制反应物分子构型,实现对应选择 性的固相不对称合成;另一方面,以研磨为代表的 固相有机反应操作非常简便,Toda等<sup>[62]</sup>对于有机 固相反应进行了深入的研究,使得常温固相反 应低能耗、高收率的特征在有机合成中得以充分 展示.

研磨挤压的机械效应对于某些化学反应具有 独特的促进作用,这一类反应的本质可以参考经典 的亲核反应,局部的碰撞会压迫亲核试剂中带负电 部分进攻底物中不饱和化学键带部分正电荷的一 端.当然若要建立完备的理论模型则需要具体考虑 挤压力的加载速率、底物的分子势能面等诸多 因素<sup>[60]</sup>.

在研究挤压作用时,最有力的工具早已不再是 自古传承至今的研钵,现代使用的研磨工具是高速 球磨仪,通过利用旋转、振荡舱体时舱内硬质小球 的惯性,将底物裹挟在小球-小球、小球-舱壁间 进行连续高速碰撞.当然定量计算底物分子间相互 作用强度需要从宏观的挤压力或振荡功率出发建 立一套复杂的动力学模型,但这对于研究研磨反应 往往不是必要的.也因此,大多数固相研磨实验并 不注重理论计算,直接对底物的电子云特性出发对 反应体系进行设计与摸索,探究高效便捷的合成路 径,一个典型的体系如图 11 所示<sup>[63]</sup>.将等物质的 量的异硫氰酸酯和芳香胺混合,置于室温下研磨 5—40 min,可得到 89.5%—96.0% 产率的 N, N 二 取代的硫脲,其产率与反应时间要显著优于液相下 的合成.



图 11 N, N 二取代硫脲的球磨合成反应

Fig. 11. Synthetic reaction of N, N-disubstituted thiourea by ball-milling.

在长期的实验积累之后, Kaupp 教授从大量 的实验事实出发, 充分验证了基于无机反应实验开 发的固相反应在应用于有机化学时可以使其脱离 化学平衡制约的观点. 2001 年 9 月, Kaupp 教授在 意大利 Venice 大学举办的绿色化学专题研讨会上 系统地介绍了他研究过的 25 大类固相化学反应, 涉及 1000 多个反应物为有机固相体系, 其中有些 仅仅是单步反应, 而有些则高达 5 步; 有些以克为 单位在研钵中进行, 而有些以千克为单位在大型球 磨机中进行. 这诸多的常温反应体系, 在经过研磨 过后其反应程度均达到或接近于 100%, 显著高于 其相对应的液相反应<sup>[64]</sup>. 这充分证明了挤压形式 的机械力具有调节化学反应通路的作用, 合理的底 物设计可发扬这一反应简捷高效的优势.

当然,使用球磨也不必拘泥于固相或是无催化体系,通过使用少量有机溶剂、金属离子盐溶液等作为分散剂,Crossey等<sup>[65]</sup>利用球磨仪完成了数种多环有机物的合成与修饰;Kubota等<sup>[66]</sup>则大胆的将压电材料(钛酸钡)添加到球磨的底物中,通过对压电材料的机械挤压直接产生自由基以催化底物间的一系列加成反应,并且做到了95%以上的钛酸钡回收率.

#### 3.2 拉伸与超声

随着高分子聚合物相关研究的推进,研究者们 希望对高分子材料的力学响应进行设计,一些宏观 力化学研究方法得以发展.如流变 (rheology)<sup>[67]</sup>, 作为一种对材料具有一定破坏性的实验手段,通过 对高分子材料施加瞬时或周期性的剪切力、轴向压 力,可以得到其相应的力学反馈,亦可以作为对材 料施加机械作用的力化学反应手段.此外,将高分 子网络 (乃至多网络水凝胶)连续置于不同的溶剂 环境中,渗透压将驱动高分子网络发生伸展或收 缩,将机械力施加到交联的高分子上<sup>[68]</sup>,这种更加 温和的方式有助于研究力化学反应平衡<sup>[69]</sup>.而要 具体研究在单分子长链中施加的机械拉伸作用,以 超声振荡为代表的液相拉伸技术就是非常有力的 工具.

超声振荡可以对单分子长链的两端施加相反 的一组牵拉力,对其起到拉伸作用,再通过超滤、 树脂吸附等方法研究者们可以对产物进行分离纯 化,进而通过一系列化学表征手段对拉伸形式的力 化学反应体系建立起直观的印象.超声波拉伸高分 子链的理论基础在于溶剂动态剪切效应 (solvodynamic shear)<sup>[18,70]</sup>. 如图 12(a) 所示,液相声场内的 压力波会导致微泡 (microbubble) 的快速形成、生 长和破裂,此所谓空化效应 (cavitation),微泡的破 裂将形成液体内的压差,其产生的空间会迅速被附 近的溶剂分子再度填充,对高分子链片段施加拉扯 作用 (图 12(b)),如图所示,越是接近微泡的高分 子链部分其受到的牵拉越强,高分子主链上会就此 产生一个速度差,沿着微泡方向被拉伸.



图 12 超声振荡示意图 (a) 振荡在溶液中产生若干微 泡;(b) 微泡的空化效应对溶液中的高分子链产生拉伸 作用

Fig. 12. Schematic illustration of ultrasonic vibration: (a) the microbubbles produced by ultrasonic vibration; (b) chain stretched because of cavitation.

表 1<sup>[71]</sup> 所示为影响超声效果的因素. 从表 1 可 以看出, 溶剂黏度、温度、超声强度将决定空泡效 应的剧烈程度, 进而影响高分子链的受力; 此外分 子链的化学构成<sup>[72,73]</sup>、结构长度<sup>[74]</sup> 也将影响它对 拉伸的响应, 牵拉力的大小将与链长的二次方呈 正比<sup>[75]</sup>.

表 1 影响超声效果的数个要素[71]

Table 1. Se	veral elements that influence ultrasonic
$\operatorname{stretch}^{[71]}$ .	
调节变量	拉伸效果变化
增大超声强度	空化效应增强直至达到一个上限,拉伸效果增强
增大溶剂蒸气压	空化效应受到气蚀缓冲而削弱, 拉伸效果降低
增大溶剂黏度	空化效应削弱, 拉伸效果降低
升高温度	导致溶剂蒸气压增大, 拉伸效果降低
提升聚合物浓度	导致溶剂黏度增大, 拉伸效果降低

在碳同位素标记<sup>[76]</sup>、分子链长度<sup>[77]</sup>等控制实 验的验证下,超声实验可以排除其他因素的干扰, 确定化学结构的转变完全来自于机械力的作用.



图 13 马来酰亚胺-巯基合成物的超声拉伸实验示意 (a) 高分子 P2, 由 4, 4-双马来酰亚胺二苯甲烷分别在两侧连接分子量为 5k 的巯基末端聚乙二醇链得到, 每个 P2 分子中部有两个由巯基与马来酰亚胺结合成的硫醚键, AP2 为 P2 接受碱处理后的产物, UP2 为 P2 接受超声拉伸后的混合物; (b) 高分子 P2 及其分别接受碱处理、超声处理的产物的傅里叶红外光谱对比<sup>[78]</sup> Fig. 13. Schematic presentation of maleimide-thiol adducts stretched by ultrasonication: (a) P2 is a polymer chain synthesized by treating a thiol-terminated PEG (Mw, 5kDa) with 4, 4'-bis-maleimidodiphenylmethane, the following process is alkaline treatment for AP2 or ultrasonication for UP2; (b) 1 H NMR spectra in dimethyl sulfoxide-d6 (DMSO-d6) of P2, P2 after alkaline treatment (AP2) and P2 after ultrasonication for 30 min (UP2)<sup>[78]</sup>.

通过进一步的分离、收集产物并通过傅里叶红外 谱、核磁共振、凝胶色谱等方法表征,研究者们可 以得到超声这一拉伸手段介导力化学反应的直接 印证.图 13所示为马来酰亚胺硫醚键的超声开环 实验及其核磁共振氢谱表征<sup>[78]</sup>.注意到碱处理将 使硫醚键开环,在核磁共振氢谱上表现为特征峰 a, b偏移到了 AP2 的 c, d; 由超声处理样品的部分峰 偏移推知超声拉伸可致部分硫醚键直接开环.

## 3.3 单分子力谱

为了测量单分子、高分子内化学键解离或其他 力致的构象变化,单分子力谱 (single-molecule force spectroscopy, SMFS) 是一类成熟的研究手 段,现有的单分子力谱技术可根据其实验工具的不 同大抵分为:玻璃微管技术 (glass microneedles)、 光镊 (optical tweezer)、磁镊 (magnetic tweezer)、 生物膜力学探针 (BFP) 以及 AFM, 它们有各自的 适用力范围与时间尺度<sup>[79-82]</sup>. 其中最值得力化学 关注的便是 AFM, 它的测量范围可达到数纳牛, 能够准确捕捉到共价键解离力级别的力响应.值得 注意的是,DPN 技术也正是基于 AFM 开发的,了 解 AFM 对单分子长链在垂直方向对力矢量的操 控,将有助于理解力化学体系与 DPN 技术的结合.

如图 14 所示, 针尖与基底接触后悬臂将发生 遵从胡克定律的弹性形变, 激光器发出激光打在探 针悬臂背面, 悬臂受力的微小形变将经过光学放 大, 由光电二极管检测器上的光斑位移变化反映悬 臂的形变和样品形貌; 通过校准并预先测量悬臂的 劲度系数、激光反射的放大倍率, 可将激光信号处 理得到悬臂的受力 (即针尖与基底的接触压力).

一次完整的单分子力谱事件由4部分组成(见 图 15),首先是悬臂匀速自由下针(①);在针尖接 触到基底后,操控悬臂的电机将继续向下匀速下 沉,带动针尖持续挤压基底,且压力会随着悬臂形 变的线性增大而同步上升,直到在激光接收器确认 压力到达设定值便会关停电机、锁定悬臂,保持住 针尖的受力,正是在这停留的时间内,原本一端被 锚定在针尖上的高分子链,其另一端(下称"自由 端")可以与基底上的活性基团发生反应从而连接 在基底上,即针尖与基底通过高分子链被结合为一 体(②);接下来,在电机操控悬臂上抬时,锚定在 针尖上的高分子链一端会同步上抬,由于高分子链



图 14 AFM 示意图 Fig. 14. Schematic diagram of AFM.



图 15 针尖修饰高分子链时,一个完整的下针、上抬流 程 ①自由下针;②针尖挤压基底,分子链"自由端"结合 到基底上;③针尖抬离基底,分子链被拉伸;④分子链断裂 后针尖不受束缚地自由抬起

Fig. 15. Schematic presentation of a full circle of cantilever's trace and retrace driven by AFM. One terminal of the polymer chain is linked on the AFM tip and the other side is "free": ① Cantilever approaches the substrate; ② tip contacts the substrate and the pressure keeps increasing until it reaches the setpoint. The "free" terminal links to the substrate; ③ as cantilever retracting, polymer chain is stretched and a pulling force is applied to the tip; ④ polymer chain is broken and cantilever leaves the substrate with no bound.

的"自由端"已经与基底形成稳固的连接,在链展开 的过程中针尖会受到一个向下的牵引力(等同于高 分子链的张力),这个力会越来越大直到分子链中 (包含"自由端"与基底的反应连接点)最脆弱、强度 最低的化学键断裂(③);之后,脱离束缚的悬臂不 再受到牵引力,与电机同步抬离基底(④).

基于 AFM 的单分子力谱的奇妙之处就在于, 在一个完整的下针、抬针循环过程中既有挤压也有 拉伸的机械作用.如此,通过设计高分子链内部及 其与针尖或基底的化学连接,可以实现单分子力化 学的矢量操控.正是得益于 AFM 高精度的力操控, 力化学近年来在研究分子拉力<sup>[76,83-88]</sup>或压力<sup>[89-91]</sup> 的力化学响应方面取得了长足的进步.

研究由压力介导的力化学反应,可以选取仅末 端含有特殊官能团高分子链(以主体结构极为稳固 的聚乙二醇链为多),使用硅烷偶联剂、催化肽键等 处理手法将高分子链一端以强共价键锚定在针尖 上[92-95],则基底与高分子链"自由端"上的基团可 用于研究压力诱导的力化学反应:若"自由端"与基 底结合, 上抬针时便会出现图 15 ③ 中具有高度识别 特征的牵引力曲线,这是一种被称为蠕虫链 (wormlike chain, WLC) 的高分子链弹性响应曲线, 由于 其同时考虑了熵和焓对链弹性的贡献,是一种被广 为接受的分子链模型[96-98]. 若已知基底与"自由 端"基团在一般共存的情况下不自发反应,那么便 可认为是压力导致了两者的结合;对蠕虫链的特征 参数(链轮廓长度、持续长度)提取计算,若其符合 单链特征便可以判定这是一个单分子事件,进而使 用力加载速率等构建相应的动力学模型<sup>[99,100]</sup>.

若要研究拉力对特定化学键的影响,则可以将 该化学键预先合成在高分子链内部,另外设计一对 高反应活性、产物稳固的化学体系分别作为基底和 "自由端",这样在抬针过程中待研究的化学键将会 是针尖-高分子链-基底这一整体结构中键强度最低 的部分,便于调控 AFM 的操作参数.值得注意的 是,悬臂通过激光反射路径来测量受力形变,不仅 测量与基底相压时的压力形变,还可以测量受到高 分子链牵引时的拉力形变.这意味着可以在分子链 断裂前控制拉力的大小,设计拉伸只改变分子链的 部分结构而不至完全断裂的反应体系<sup>[78]</sup>.这样的 设计思路不仅着眼于某个化学键的强弱,整合了多 个力响应分子的高分子链在特定操控下还可选择 性地活化特定的力响应结构,因此在多个交叉领域 具有良好的应用前景.

# 3.4 力化学与 DPN 的结合

目前学界只有少量的研究组展开了一些利用 机械作用直接促进化学反应进行的压印工作<sup>[101]</sup>. 在依靠力化学原理进行书写时, DPN 墨料的输运 的第3步——沉积到基底表面的自组装将可被针 尖机械力作用所取代, 书写的分辨率将完全与探针 针尖的尺寸相绑定, 不必担心墨料有溢出、扩散的 污染, 有望实现高精度的图案打印. 当然另一方面, 可供力化学打印使用的反应体系仍需要更多的 探索.

2013年, Braunschweig 课题组<sup>[102]</sup>利用机械 力促进了 Diels-Alder 反应,成功使环戊二烯在石 墨烯表层连续加成形成堆叠.紧接着在 2014年, 此课题组同样利用力化学书写实现了叠氮和炔的 点击成环反应 (见图 16(b))<sup>[103]</sup>.在这两项工作中使 用的都是软针尖的 PPL,针尖的印记已经达到微 米级<sup>[104]</sup>(见图 16(a)).需要注意到的是,力化学书 写时针尖需要与基底紧密接触,当针尖逼近基底时 若墨料小分子没有吸附聚集到针尖下压的点位,则 反应的通量将非常低,因此需要更粗大的针尖缓慢 靠近基底才能维持两者之间墨料小分子的数量,且 在原点重复若干次压印才容易得到好的效果.

当然,一个可行的升级方案是,选取具有一定 非特异性吸附能力的墨料分子,使其自然聚集在针 尖或基板的表面维持浓度, 机械挤压过程将引发墨 料与基底的结合,在力化学书写结束后只需设计冲 洗溶剂以消除非特异性吸附,便能在基底上留下明 显的力化学反应痕迹.或者设计一种具有两个官能 团的墨料复合体,其中一个官能团可以与修饰后的 针尖建立可逆的非共价链接,另一个则在机械力介 导下与基底形成不可逆的强共价键,在这一典型的 力响应结构中墨料分子将倾向于使弱键先断裂从 而以强键固定在基底上.如此甚至可以直接在完全 液相的溶剂环境内进行实验而不必反复给针尖上 墨水,因为非共价键的形成就是"蘸墨"的过程,力 化学的独特反应体系可以保证未被针尖施加机械 作用的基底不会与溶剂内的墨水小分子反应,因而 可以使用更尖锐的针尖进行快速高分辨书写.

除去压力直接介导的各类化学反应, 刮擦效应 作为一类能有效破坏分子结构的机械作用同样具 备与 DPN 相结合的潜质. 利用硬质针尖与基底接 触时的刮擦机械力, 蘸笔纳米置换刻印术 (dip-pen nanodisplacement lithography, DNL) 被开发出来. Zheng 教授团队<sup>[105]</sup> 认识到, 表面已生成致密单分子膜的基底在被针尖以强接触力扫描时其单分子层将被机械作用所剥离, 若墨水内含有的是原单分子层的单体则被破坏的位点将随之填充修复; 但若墨料是另一种可在基底上完成自组装的分子,



图 16 (a)使用聚合物笔阵列蘸墨,将含炔的墨水打印到 修饰有叠氮的基板; (b)在针尖碰撞基底的位置,机械挤压 作用会介导叠氮与炔的合成反应(Huisgen反应),而未碰 撞的位置上则不会发生该反应; (c)在不同挤压时间及挤 压压力下,力致 PPL加工得到的微纳图案在荧光染色后 的图像<sup>[103]</sup>

Fig. 16. Schematic presentation of Alkyne-Azide "printing" by polymer pen nanolithography: (a) Polymer pen arrays are dipped with alkyne solution and substrate is modified with azide molecules; (b) addition reaction can only be triggered by mechanical force, the substrate part away from contact is reaction-forbidden; (c) fluorescent images of  $2 \times$ 3 dot arrays of 1 printed at different time (0, 60, 180, 300, 420, 600 s) and pressure (0.29, 0.32, 0.34, 0.37, 0.39, 0.42 MPa)<sup>[103]</sup>. 则该分子将占据基底上被暴露的位点,实现扫描路 径上单分子层的局部改性,如图 17 所示.

金质基底预先经过 16-巯基十六烷基酸 (16mercaptohexadecanoic acid, MHA) 处理, 通过金-硫键构建了致密的 MHA 单分子层. 如图 17(a) 所 示,此时将 AFM 针尖与基底的扫描接触力增高到 10 nN 以上, 施加很强的刮擦机械作用, 扫描路径 上的金-硫键将因此被打断,致使 MHA 分子被剥 离基底并稀释到墨水内.紧接着,墨料分子溴代异 丙酰氧基十一烷基硫醇 (ω-mercaptoundecyl bromoisobutyrate, MUDBr) 将与暴露的金基底形成新 的金-硫键并稳定,这一剥离-生长过程被称为纳米 置换 (nanodisplacement). MUDBr 作为一种卓越 的表面引发原子转移自由基聚合 (surface-initiated atomic transfer radical polymerization, SI-ATRP) 引发剂,可在原扫描路径上进一步引发聚合反应从 而生成聚合物刷 (polymer brushes). 通过调节扫 描时针尖压力的大小、引发剂墨水的浓度或构成、 聚合物刷的单体种类等可以进一步控制聚合物刷 的物化性质. Chen 的团队<sup>[106]</sup> 更是受到传统光刻 术制造 3D 纳米结构的启发, 以多针尖阵列在复合 金基底上使用 DNL 技术生长了 PMMA 聚合物刷, 利用聚合物刷的化学耐受性, 刻蚀制造了宽度为 70 nm 的立体纳米图案, 如图 18 所示<sup>[107]</sup>.

需要注意到,在其他 DPN 衍生技术中针尖的 主要功能是黏附墨水、维持弯月面,无法直接参与 到墨料在基底表面的自组装.但在以机械作用为主 导的 DNL 技术中,针尖是能量的直接施与者,只 有在针尖与基底紧密接触的位点才有发生力化学 反应的可能,研究者们由 AFM 对探针的精密操控 在被单分子层覆盖的基底上破坏自组装连接、刻写 特定的纳米图案,在未接触的位点单分子层则起到 了屏蔽墨料分子的作用.虽然这一力化学过程并不 直接介导聚合引发剂结合基底的反应,但 DNL 制 造的纳米图案精细度能够与针尖的大小直接绑定 正是源于针尖与基底的刮擦机械作用.



图 17 (a) DNL 流程示意图; (b), (c) DNL 制备的 MUDBr 纳米结构的 LFM 图像, 前者在边长 2 μm 的刮擦图像中保持了加工结构的均匀, 后者使用了单次、1000 nN 的压力来对每个点位施加机械作用, 得到单点位特征直径仅为 25 nm 的成规模的纳米点阵<sup>[105]</sup> Fig. 17. (a) Schematic illustration of the fabrication of polymer brushes by DNL; (b) LFM image of a MUDBr square written by DNL; (c) MUDBr nanodots made by DNL at constant tip-substrate contact force (1000 nN), but different tip-substrate contact time. Each dot is made by indenting the tip onto the MHA-Au one at a time<sup>[105]</sup>.



图 18 (a) 利用 DNL 制作抗刻蚀的 PMMA 聚合物刷,进 而刻蚀金纳米点阵的流程示意;(b) 对制成的金纳米结构 的 AFM 扫描图像;(c) 对大规模金纳米结构点阵的 SEM 扫描图像<sup>[107]</sup>

Fig. 18. (a) Schematic of the fabrication of Au nanostructures by parallel DNL, SI-ATRP, and wet-chemical etching;
(b) AFM topography of the resulting Au structures; (c) SEM image of the fabricated Au nanorod arrays<sup>[107]</sup>.

有趣的是,力化学领域有一系列可产生自由基的反应体系,也许可以越过纳米置换 SI-ATRP 引发剂的步骤直接产生聚合物.Kubota 等<sup>[66]</sup>的球磨实验等已经证明了通过压电材料,机械能量可转化为自由基从而诱发合成反应,那么以聚合物单体为墨料、压电材料构成基底或针尖的 DPN 衍生体系将会是极具可能性的研究方向;Piermattei 等<sup>[84]</sup>的工作则指出,某些金属离子络合物在拉伸致解离后,端基具有诱发聚合的活性,这在超声实验及后续的聚合催化实验中得到了验证.以AFM 等工具为手段,探寻这些机械作用致化学反应的体系在单分子层面的表现,进而与 DPN 技术相结合,这将开拓一片充满机遇与挑战的全新领域.

4 DPN 诸衍生技术的比较与局限性

在经典 DPN 技术中, 刻写纳米图案的高操控 性与高精细度经由 AFM 操控的针尖来实现, 单次 加工的极限尺寸已可达到 30 nm<sup>[10]</sup>. 基于 AFM 针尖 开发的数种 DPN 衍生技术, 通过对墨料转移及与 基底结合的物理化学设计,包括加热悬臂的 t-DPN,磷脂预自组装的 lipid-DPN,纳米级电化学 池的 e-DPN, 针尖预置化学催化功能的多种 DPN 衍生体系,以及机械刮擦效应主导的 DNL 技术, 其加工得到的纳米结构都可达到 200 nm 及以下, 各自的化学体系也赋予了它们不同的特点 (见表 2). 然而它们共同的不足便是单针尖限制纳米制造的 规模与通量. P-DPN 技术利用集成大量针尖的阵 列一定程度上解决了这一问题,但是生产陶瓷针尖 的复杂刻蚀工艺将成本问题进一步放大,限制了 p-DPN 在大规模制造中的应用. 为了生产低廉、成 规模的针尖阵列,利用模板批量成型聚合物软针尖 的 PPL 技术面世, 遗憾的是软针尖的受压形变将 降低纳米加工的精细度,聚合物针尖普遍的化学惰 性使得许多成熟的化学体系无法应用于 PPL 技 术. 一个可行的改进方案是在软质弹性针体上使用 硬质的硅制造针尖,称为HSL (hard-tip, soft-spring lithography),虽然再度使得针尖的制备复杂化,但 可制得单个直径为 22 nm 针尖阵列, 可用于规模 化加工特征半径小于 50 nm 的纳米结构<sup>[108]</sup>. 另外 一批研究者[104] 选择使用高折射率的透光材料替 换 PPL 的弹性针尖, 利用光化学调节墨水的溶液 构成,甚至脱离"蘸墨"的思路,将每个针尖都转化 为单独的传统光刻式的光学元件,循此开发出了光 東笔刻印术 (beam pen lithography, BPL)<sup>[109-111]</sup>.

作为一种独特的纳米加工技术, DPN 与传统 的光刻术 (photolithography) 在原理上有着很大 的区别.光刻术利用光栅突破了光学衍射限制,可 以在特定区域刻蚀加工特征尺度不足 100 nm 的 精密结构[112,113]. 当然, 不论是以极紫外为代表的 光学光刻还是电子束光刻,束流的曝光邻近效应限 制了光刻纳米结构的精细度[114],进而要求了对抗 刻蚀剂的慎重选择且需要极长的曝光时间.而 DPN 及其衍生技术的加工尺度则直接取决于针尖 的直径,一般在 20-150 nm 间订制可选,聚合物 笔的直径则可达到 50 µm;考虑到大部分 DPN 类 技术依靠的是墨料与基底的快速自组装,对单个点 位的加工时间仅需数秒,甚至可以让针尖以 μm/s的速度移动"书写". 这当然也带来了一定的 不足,包括墨水溢出扫描路径时的扩散污染以及长 时间书写后墨料浓度降低致使纳米结构不均匀. 这 时,以机械作用为主导的 DNL 技术便展现了其优势,

Table 2. The fabrication scales, advantages, and initiations among all derivatives of DPN.				
纳米加工技术	加工尺度	技术优势	技术局限性	
DPN	30—100 nm	快速书写; 高操控性	低通量,低规模	
t-DPN	100 nm—10 $\mu \rm m$	可使用常温固态的墨料;升温加速反应; 加工尺度一定程度上受温度调节	墨料易扩散污染基底	
Lipid-DPN	$200{-}500~\mathrm{nm}$	磷脂预自组装可形成多层堆叠的立体结构	较难通过针尖控制纳米结构的形态	
e-DPN	$30{-}100~\mathrm{nm}$	可用于金属离子电镀、局部电改性	针尖电极的产物影响操控性	
金属、生物催 化DPN	$80 {} 150~\rm{nm}$	催化加工生物软材料的纳米结构	硬质陶瓷针尖易对软材料产生机械破坏	
p-DPN	$40{-}100~\mathrm{nm}$	多针尖, 大规模高通量纳米加工	成本昂贵	
PPL	$200~\mathrm{nm}{-}50~\mu\mathrm{m}$	低成本大规模纳米加工	难以对针尖进行化学修饰; 弹性针尖受力大幅形变	
HSL	$50 \ \mathrm{nm}$	尖端坚固不形变、精细度较高的大 规模聚合物笔纳米加工	针尖制造流程复杂	
DNL	$2575~\mathrm{nm}$	可控高精细度;无扩散污染;与三维刻蚀结合	针尖成本高、长时间受大机械力易损耗;适用的 化学体系不多,待进一步开发	

表 2 不同 DPN 衍生技术的加工尺度、技术优势与局限性

ble 2 The fabrication scales advantages and limitations among all derivatives of DPN

由于"无力不反应"的特性, DNL 可以在大体积的 液相墨水中工作而不用担心扫描轨迹以外的基底 与墨料发生组装, 解决了墨料不足及基底污染的问 题; 另一方面, DNL 的后续 SI-ATRP 加工操作可 以在基底表面生长出抗化学刻蚀的聚合物刷, 进而 展现出与传统光刻术相近的三维纳米结构制造 特性.

# 5 总 结

DPN 技术诞生至今已经历了二十余年的发 展,逐步发展为了一类灵活可靠的分子印刷工具, 得益于 AFM 系统的高精密性, 可以在各类基底上 制备 50 nm 尺度的精细图案. 研究者们更是创造 性地开发出的 p-DPN、PPL 技术, 兼具高分辨率、 大规模高通量、材料柔性与低成本,为复杂的混合 式书写提供技术支持,真正实现了工业化纳米图案 制造.与此同时,电化学、热化学、催化"点击"、生 物催化等数个反应体系得益于 DPN 的发展, 与之 结合产生了多种衍生技术,从而在相应领域开拓了 更广阔的应用前景, DPN 技术本身也可以成为在 纳米尺度研究这些反应体系的有力手段. 与此同 时,以高速球磨、流体拉伸、超声振荡、单分子力谱 等为代表的力化学研究方法已日趋成熟,机械作用 在高分子聚合、生物力学、软物质物理、力响应元 件等诸多交叉领域也证明了自己的研究价值,受到 了广泛的关注. 随着越来越多的研究者尝试将力化 学与 DPN 结合到一起, 以 DNL 为代表的新技术 已展现了它高超的精细度、操控性与便捷性.

DPN 衍生技术与力化学研究都正处于蓬勃的 发展期,可以预见的是,作为连接两者的重要桥梁, 探针相关的工艺与技术将是未来发展的重点,以机 械作用为主导的 DNL 技术已经可以刻印 25 nm 尺度的纳米图案,考虑到书写的分辨率直接取决于 硬质针尖的大小,突破当前的材料极限、制造更细 小而不失坚固的针尖将会进一步提升纳米刻印术 的精细度,规模化、低成本的耐用硬质探针也同样 具有价值;同时,聚合物软笔尖的尺寸虽高于硬质 陶瓷针尖且难于进行表层化学修饰,但它们也可以 把大体积转化为优势,通过在内部集成多阀微管以 切换多种墨水,实现复杂纳米结构的原位书写,甚 至可能实现有别于 2D 图案刻蚀处理为 3D 结构 的、真正的纳米 3D 打印. 另一方面, 对不同墨料体 系的认知也需要更多的研究进行推进, 传统 DPN 技术需要建立起更深入完备的液体转移动力学模 型以确保相应书写内容分辨率的可控性,在与力化 学相结合后则要考量墨料中力催化、力响应结构等 的反应体系设计. 随着 DPN 相关技术与力化学研 究的协同发展,低成本、高通用、易于操控可重复 的刻印术将于不远的将来被开发出来,成为纳米制 造、界面科学、生物力学、软物质聚合物等诸多领 域的研究人员的得力工具.

#### 参考文献

- [1] Bouchiat V, Esteve D 1996 Appl. Phys. Lett. 69 3098
- [2] He H, Li C, Wang J, Zhang H, Liu Z 1997 Acta Phys.-Chim. Sin. 13 293
- [3] Shi J, Chen J, Cremer P S 2008 J. Am. Chem. Soc. 130 2718

- [4] Liu G Q, Chen L N, Liu J, Qiu M, Xie Z, Chang J, Zhang Y K, Li P, Lei D Y, Zheng Z J 2018 Adv. Mater. 30 1801772
- [5] Xie X N, Deng M, Xu H, Yang S W, Qi D C, Gao X Y, Chung H J, Sow C H, Tan V B C, Wee A T S 2006 J. Am. Chem. Soc. 128 2738
- [6] Nie Z, Kumacheva E 2008 Nat. Mater. 7 277
- [7] Yan Y, Geng Y, Hu Z 2015 Int. J. Mach. Tool. Manu. 99 1
  [8] Jaschke M, Butt H J, Manne S, Gaub H E, Hasemann O,
- Krimphove F, Wolff E K 1996 *Biosens. Bioelectron.* 11 601[9] Jaschke M, Butt H J 1995 *Langmuir* 11 1061
- [10] Piner R D, Zhu J, Xu F, Hong S, Mirkin C A 1999 Science 283 661
- [11] Zhang H, Elghanian R, Amro N A, Disawal S, Eby R 2004 Nano Lett. 4 1649
- [12] Lu G, Chen Y, Li B, Zhou X, Xue C, Ma J, Boey F Y C, Zhang H 2009 J. Phys. Chem. C 113 4184
- [13] Li B, Goh C F, Zhou X, Lu G, Tantang H, Chen Y, Xue C, Boey F Y C, Zhang H 2008 Adv. Mater. 20 4873
- [14] Li B, Lu G, Zhou X, Cao X, Zhang H 2009 Langmuir Acs. J. Surf. Coll. 25 10455
- [15] Sheehan P, Whitman L, King W, Nelson B 2004 Appl. Phys. Lett. 85 1589
- [16] Maynor B W, Li J, Lu C, Liu J 2004 J. Am. Chem. Soc. 126 6409
- [17] Wang J, Kouznetsova T B, Craig S L 2015 J. Am. Chem.Soc. 137 11554
- [18] Mason T J, Lorimer J P 2002 Appl. Sonochem. 9 885
- [19] Dudko O K, Hummer G, Szabo A 2008 Proc. Nat. Aca. USA 105 15755
- [20] Wang J, Kouznetsova T B, Niu Z, Ong M T, Klukovich H M, Rheingold A L, Martinez T J, Craig S L 2015 Nat. Chem. 7 323
- [21] Akbulatov S, Tian Y, Huang Z, Kucharski T J, Yang Q-Z, Boulatov R 2017 Science 357 299
- [22] Brown K A, Eichelsdoerfer D J, Liao X, He S, Mirkin C A 2014 Front. Phys. 9 385
- [23] Saha S K, Culpepper M L 2010 J. Phys. Chem. C 114 15364
- [24] Urtizberea A, Hirtz M, Fuchs H 2015 Nanofabrication 2 43
- [25]  $\,$  Sheehan P E, Whitman L J 2002 Phys. Rev. Lett. 88 156104  $\,$
- [26] Weeks B L, Noy A, Miller A E, De Yoreo J J 2002 Phys. Rev. Lett. 88 255505
- [27] Jang J, Schatz G C, Ratner M A 2003 Phys. Rev. Lett. 90 156104
- [28] Jang J, Schatz G C, Ratner M A 2004 Phys. Rev. Lett. 92 085504
- [29] O'Connell C D, Higgins M J, Marusic D, Moulton S E, Wallace G G 2014 Langmuir Acs.Surf. Coll. 30 2712
- [30] Eichelsdoerfer D J, Brown K A, Mirkin C A 2014 Soft Matter. 10 5603
- [31] Liu G L, Zhou Y, Banga R S, Boya R, Brown K A, Chipre A J, Nguyen S T, Mirkin C A 2013 Chem. Sci. 4 2093
- [32] Hirtz M, Corso R, Sekula-Neuner S, Fuchs H 2011 Langmuir Acs J. Surf. Coll. 27 11605
- [33] Hirtz M, Oikonomou A, Georgiou T, Fuchs H, Vijayaraghavan A 2013 Nat. Commun. 4 2591
- [34] Gavutis M, Navikas V, Rakickas T, Vaitekonis S, Valiokas R 2016 J. Micromech. Microeng. 26 025016
- [35] Willems N, Urtizberea A, Verre A F, Iliut M, Lelimousin M, Hirtz M, Vijayaraghavan A, Sansom M S P 2017 Acs Nano 11 1613
- [36] Nelson B A, King W P, Laracuente A R, Sheehan P E, Whitman L J 2006 Appl. Phys. Lett. 88 033104
- [37] Chung S, Felts J R, Wang D, King W P, Yoreo J J D 2011

Appl. Phys. Lett. 99 193101

- [38] Felts J R, Somnath S, Ewoldt R H, King W P 2012 Nanotechnology 23 215301
- [39] Szoszkiewicz R, Okada T, Jones S C, Li T D, King W P, Marder S R, Riedo E 2007 Nano Lett. 7 1064
- [40] Hong S H, Mirkin C A 2000 Science 288 1808
- [41] Salaita K, Lee S W, Wang X F, Huang L, Dellinger T M, Liu C, Mirkin C A 2005 Small 1 940
- [42] Salaita K, Wang Y, Fragala J, Vega R A, Liu C, Mirkin C A 2006 Angew. Chem. Int. Ed. 45 7220
- [43] Hong S H, Zhu J, Mirkin C A 1999 Science 286 523
- [44] Huo F W, Zheng Z J, Zheng G F, Giam L R, Zhang H, Mirkin C A 2008 Science 321 1658
- [45] Liao X, Braunschweig A B, Mirkin C A 2010 Nano Lett. 10 1335
- [46] Noh H, Jung G E, Kim S, Yun S H, Jo A, Kahng S J, Cho N J, Cho S J 2015 *Small* 11 4526
- [47] Wang S, Hosford J, Heath W P, Wong L S 2015 RSC Adv. 5 61402
- [48] Xie Z, Shen Y D, Zhou X C, Yang Y, Tang Q, Miao Q, Su J, Wu H K, Zheng Z J 2012 Small 8 2664
- [49] Li Y, Maynor B W, Liu J 2001 J. Am. Chem. Soc. 123 2105
- [50] Maynor B W, Filocamo S F, Grinstaff M W, Liu J 2002 J. Am. Chem. Soc. 124 522
- [51] Xue B, Wang H, Qin M, Cao Y, Wang W 2015 Acta Phys. Sin. 64 098702
- [52] Agarwal G, Naik R R, Stone M O 2003 J. Am. Chem. Soc. 125 7408
- [53] Carnally S A M, Wong L S 2014 Nanoscale 6 4998
- [54] Riemenschneider L, Blank S, Radmacher M 2004 Nano Lett.
   5 1643
- [55] Luo X, Pedrosa V A, Wang J 2010 Chem. -A Eur. J. 15 5191
- [56] Hosford J, Valles M, Krainer F W, Glieder A, Wong L S 2018 Nanoscale 10 7185
- [57] Balá P 2003 Int. J. Miner. Process. 72 341
- [58] Melville H W, Murray A J R 1950 Transactions of the Faraday Society 46 996
- [59] Porter R S, Johnson J F 1959 J. Phys. Chem. 63 202
- [60] Keller A, Odell J A 1985 Colloid and Polymer Science 263 181
- [61] Odell J A, Keller A 1986 J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys. 24 1889
- [62] Toda F 1996 Cheminform 27 480
- [63] Zang H J, Li Z M, Wang B L 2003 Chin. J. Org. Chem. 10
  18 (in Chinese) [臧洪俊, 李正名, 王宝雷 2003 有机化学 10
  18]
- [64] Xin X Q, Zhou Y M, Niu Y G 2010 Low Temperature Solid Phase Chemical Reaction (Beijing: Higher Education Press) pp195–197, 206–207(in Chinese) [忻新泉,周益明,牛云垠 2010 低热固相化学反应(北京:高等教育出版社)第 195—197, 206—207页]
- [65] Crossey K, Cunningham R N, Redpath P, Migaud M E 2015 RSC Adv. 5 58116
- [66] Kubota K, Pang Y, Miura A, Ito H 2019 Science 366 1500
- [67] Yang Z, Yang H J, Yang H S 2018 Food Hydrocoll. 75 164
- [68] Wool R P 2006 CR Chim. 9 25
- [69] Jenkins A 2004 Contemporary Polymer Chemistry (3rd Ed.) (Upper Saddle River, NJ, USA) ppxviii + 814
- [70] Brantley J N, Wiggins K M, Bielawski C W 2013 Poly. Int. 62 2
- [71] Wiggins K M, Brantley J N, Bielawski C W 2013 Chem. Soc. Rev. 42 7130
- [72] Schoon V T G F, Rieber G 1972 Macromol. Mater. Eng. 23

43

- [73] Doulah M S 1978 J. Appl. Polym. Sci. 22 1735
- [74] Encina M V, Lissi E, Sarasúa M, Gargallo L, Radic D 1980 J. Poly. Sci. 18 757
- [75] Nguyen T Q, Liang Q Z, Kausch H H 1997 Polymer 38 3783
- [76] Hickenboth C R, Moore J S, White S R, Sottos N R, Baudry J, Wilson S R 2007 Nature 446 423
- [77] Vijayalakshmi S P, Madras G 2005 Polym. Degrad. Stabil. 90 116
- [78] Huang W, Wu X, Gao X, Yu Y, Lei H, Zhu Z, Shi Y, Chen Y, Qin M, Wang W, Cao Y 2019 Nat. Chem. 11 310
- [79] Zhang W, Zhang X 2003 Prog. Polym. Sci. 28 1271
- [80] Beyer M K, Clausen-Schaumann H 2005 Chem. Rev. 105 2921
- [81] Neuman K C, Nagy A 2008 Nat. Methods 5 491
- [82] Zhou H T, Gao X, Zheng P, Qin M, Cao Y, Wang W 2016 Acta Phys. Sin. 65 188703
- [83] Boulatov R 2015 Polymer Mechanochemistry (Switzerland: Springer International Publishing) pp2–12
- [84] Piermattei A, Karthikeyan S, Sijbesma R P 2009 Nat. Chem. 1 133
- [85] Lenhardt J M, Ong R T, Choe R, Evenhuis R R, Martinez R J, Craig R L 2010 Science 329 1057
- [86] Li J, Nagamani C, Moore J S 2015 Accounts Chem. Res. 48 2181
- [87] Chen Z X, Mercer J A M, Zhu X L, Romaniuk J A H, Pfattner R, Cegelski L, Martinez T J, Burns N Z, Xia Y 2017 Science 357 475
- [88] Garcia-Manyes S, Beedle A E M 2017 Nat. Rev. Chem. 1 16
- [89] Yan H, Yang F, Pan D, Lin Y, Hohman J N, Solis-Ibarra D, Li F H, Dahl J E P, Carlson R M K, Tkachenko B A, Fokin A A, Schreiner P R, Galli G, Mao W L, Shen Z X, Melosh N A 2018 Nature 554 505
- [90] Wang Y J, Dong X, Tang X Y, Zheng H Y, Li K, Lin X H, Fang L M, Sun G A, Chen X P, Xie L, Bull C L, Funnell N P, Hattori T, Sano-Furukawa A, Chen J H, Hensley D K, Cody G D, Ren Y, Lee H H, Mao H K 2019 Angew. Chem. Int. Ed. 58 1468
- [91] Sun J M, Dong X, Wang Y J, Li K, Zheng H Y, Wang L J, Cody G D, Tulk C A, Molaison J J, Lin X H, Meng Y F, Jin C Q, Mao H K 2017 Angew. Chem.Int. Ed. 56 6553

- [92] Bensimon D, Simon A J, Croquette V V, Bensimon A 1995 *Phys. Rev. Lett.* 74 4754
- [93] Clausen-Schaumann H, Rief M, Tolksdorf C, Gaub H E 2000 Biophys. J. 78 1997
- [94] Grandbois M 1999 Science **283** 1727
- [95] Zou S, Schnherr H, Vancso G J 2005 Angew. Chem. Int. Ed. 44 956
- [96] Cao Y I, Hongbin L I 2007 Nat. Mater. 6 109
- [97] Ortiz C, Hadziioannou G 1999 Macromolecules 32 780
- [98] Senden T J, Meglio J M D, Auroy P 1998 EPJ B 3 211
- [99] Serpe M J, Kersey F R, Whitehead J R, Wilson S M, Clark R L, Craig S L 2008 J. Phys. Chem. C 112 19163
- [100] Li P F, Yi C, Meng Q, Wei W 2017 Acta Phys. Sin. 66 196201
- [101] Liu X, Carbonell C, Braunschweig A B 2016 Chem. Soc. Rev. 45 6289
- [102] Bian S, Scott A M, Cao Y, Liang Y, Osuna S, Houk K N, Braunschweig A B 2013 J. Am. Chem. Soc. 135 9240
- [103] Han X, Bian S, Liang Y, Houk K N, Braunschweig A B 2014 J. Am. Chem. Soc. 136 10553
- [104] Carbonell C, Braunschweig A B 2017 Accounts Chem. Res. 50 190
- [105] Liu X, Li Y, Zheng Z 2010 Nanoscale 2 2614
- [106] Zhou X C, Wang X L, Shen Y D, Xie Z, Zheng Z J 2011 Angew. Chem. Int. Edit. 50 6506
- [107] Chen L, Wei X, Zhou X, Xie Z, Li K, Ruan Q, Chen C, Wang J, Mirkin C A, Zheng Z 2017 *Small* 13 1702003
- [108] Shim W, Braunschweig A B, Liao X, Chai J, Lim J K, Zheng G, Mirkin C A 2011 Nature 469 516
- [109] Liao X, Huang Y K, Mirkin C A, Dravid V P 2017 Acs Nano 11 4439
- [110] Hasan M N, Lee Y C 2015 Optics Express 23 4494
- [111] Xie Z, Gordlichuk P, Lin Q Y, Meckes B, Chen P C, Sun L, Du J S, Zhu J, Liu Y, Dravid V P, Mirkin C A 2017 Acs Nano 11 8231
- [112] Mironov A E, Kim J, Huang Y, Steinforth A W, Sievers D J, Eden J G 2020 Nanoscale 12 16796
- [113] Hoelz K, Schaudy E, Lietard J, Somoza M M 2019 Nat. Commun. 10 3805
- [114] Wang Y, Pan J A, Wu H, Talapin D V 2019 Acs Nano 13 13917

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Evolution from dip-pen nanolithography to mechanochemical printing<sup>\*</sup>

Yu Yi-Fei Cao Yi<sup>†</sup>

(National Laboratory of Solid Structure, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 201193, China)
 (Received 16 September 2020; revised manuscript received 22 October 2020)

#### Abstract

As a unique nanomanipulation and nanofabrication tool, dip-pen nanolithography (DPN) has enjoyed great success in the past two decades. The DPN can be used to create molecular patterns with nanoscale precision on a variety of substrates with different chemistry properties. Since its advent, the DPN has been steadily improved in the sense of applicable inks, fabrication throughput, and new printing chemistry. Among these developments, mechanical force induced mechanochemistry is of special interest.

In this review, we introduce the physical principles behind the DPN technique. We highlight the development of DPN for writing with various types of "inks", including small molecules, viscous polymer solutions, lipids, and biomolecules, especially, the development of thermal-DPN allowing printing with inks that are usually in solid phase at room temperature. Next, we introduce the parallel-DPN and polymer pen nanolithography. These techniques greatly speed up the fabrication speed without sacrificing the precision. We also summarize the advances in chemical reaction based DPN technologies, including electrochemical DPN, metal tip-induced catalytical DPN, and mechanochemical DPN (or mechanochemical printing). To further elaborate the mechanism behind the mechanochemical printing, we briefly review the development of mechanochemistry, including the reaction mechanism, various experimental approaches to realizing mechanochemistry at a single molecule level and indicate the potential of combining this technique with DPN to realize mechanochemical printing. We envision that with the further discovery of novel mechanophores that are suitable for mechanochemical printing, this technique can be broadly applied to nanotechnology and atomic fabrication.

Keywords: atomic force microscopy, single molecule force spectroscopy, mechanochemistry, dip-pen nanolithography

**PACS:** 42.82.Cr, 81.65.–b, 87.80.Ek, 87.64.Dz

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201537

<sup>\*</sup> Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant Nos. 020414380148, 020414380138, 020414380080).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: caoyi@nju.edu.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 面向原子制造的框架核酸研究进展

杨蓓 李茜 柳华杰 樊春海

Recent progress of frame nucleic acids studies towards atomic fabrications Yang Bei Li Qian Liu Hua-Jie Fan Chun-Hai 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 026201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201437 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201437 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

# 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

Al纳米颗粒表面等离激元对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon 物理学报. 2019, 68(10): 107301 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062

Rh(111)表面NO分子对多层膜的原子结构

Structure of NO dimer multilayer on Rh(111) 物理学报. 2017, 66(2): 026301 https://doi.org/10.7498/aps.66.026301

双连续型乳液凝胶(Bijel)的研究进展

Research progress of bicontinuous interfacially jammed emulsion gel (Bijel) 物理学报. 2018, 67(14): 144701 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180371

多铁性磁电器件研究进展

Recent progress of multiferroic magnetoelectric devices 物理学报. 2018, 67(15): 157507 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180857

基于DNA自组装的金属纳米结构制备及相关纳米光子学研究 DNA self-assembly-based fabrication of metallic nanostructures and related nanophotonics 物理学报. 2017, 66(14): 147101 https://doi.org/10.7498/aps.66.147101

中性原子量子计算研究进展

Experimental progress of quantum computation based on trapped single neutral atoms 物理学报. 2019, 68(3): 030305 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182133

# <sup>专题—原子制造:基础研究与前沿探索</sup> 面向原子制造的框架核酸研究进展<sup>\*</sup>

杨蓓1) 李茜2) 柳华杰1)† 樊春海2)‡

1) (同济大学化学科学与工程学院,上海自主智能无人系统科学中心,先进土木工程材料教育部重点实验室,上海 200092)

2) (上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

(2020年8月31日收到; 2020年9月30日收到修改稿)

框架核酸是核酸分子通过自组装形成的一维到三维的框架结构,不仅能精准定位功能基元,还可实现在 纳米甚至原子级尺度上进行力学、光学和电学等物理性质,以及单分子水平化学与生化反应的精准调控.利 用框架核酸对物质进行原子级的人工自组装,可实现基本构筑单元的精准物理排布与功能化集成,进而实现 器件制造,有望推动从原子到宏观的精确功能化的制备.本文围绕框架核酸和原子制造两大前沿的交叉领域, 阐述框架核酸在原子级精准构筑方面的可行性和优势,首先介绍了具有原子级精准性的框架核酸的构建,以 及利用框架核酸进行功能化组装的一般策略,然后着重探讨框架核酸在器件构筑方面的研究进展,最后就面 向原子制造的未来发展方向进行了展望.

关键词: 框架核酸, 原子制造, 自组装, 功能器件 PACS: 62.23.St, 64.75.Yz, 81.16.Ta, 82.39.Pj

# 1 引 言

以原子为出发点,探索原子尺度精准性对于物 质性能的重塑性,挑战自最基本层次开始的材料与 器件制造,一直是全世界研究人员追求的目标.当 使用原子作为材料的基本构筑单元时,许多物理和 化学特性都将显著有别于宏观状态,原子制造的材 料不能再通过经典力学、宏观统计分析等理论来解 释,而是以量子理论作为核心基础进行探讨,因此 原子制造将极大程度上有别于传统制造,并产生许 多新颖特性.例如,在拓扑绝缘体表面掺入磁性原 子形成长程铁磁序,无需外加磁场,就能形成稳定 的基本没有耗散的量子反常霍尔效应<sup>[1,2]</sup>;利用原 子作为量子比特的载体,有望发展全新的量子计算 机,有效屏蔽外界干扰,高速并行处理大量数据<sup>[3]</sup>; **DOI:** 10.7498/aps.70.20201437

此外,最近发展的单原子催化剂基于单个金属原子 能级结构和电子结构的根本变化,较一般的金属团 簇或纳米颗粒催化剂有更为高效的催化效率和原 子利用率<sup>[4,5]</sup>.

与纳米制造类似,原子制造既可以通过"自上 而下"的原子操纵技术,也可以通过"自下而上"的 原子组装技术实现.原子操纵最早借助于扫描隧道 显微镜 (scanning tunnelling microscopy, STM) 一 个一个地精准控制原子的捕获、移动和放置来实 现.例如,1990年 IBM 的科学家在人类历史上首 次通过 STM 针尖操控 35 个氙原子,拼出了"IBM" 三个字母<sup>[6]</sup>,随后又在铜表面均匀排布了 48 个原 子的圆圈构成"量子围栏"<sup>[7]</sup>.另一种捕获并操纵单 原子的方法,则需要在超高真空环境下利用磁光阱 将原子冷却到接近绝对零度并困住,再采用一个非 常小的光阱来捕获单个原子<sup>[8]</sup>.以上两种技术需要

<sup>\*</sup> 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0400900, 2016YFA0201200)、国家自然科学基金 (批准号: 21722310, 21834007, 21873071, 91953106) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: liuhuajie@tongji.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: fanchunhai@sjtu.edu.cn

<sup>© 2021</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

极低温和超真空的特殊操作环境,控制原子的技术 成本很高,这极大地制约了原子制造的进一步推 广.近些年来,自下而上的自组装技术在材料构筑, 特别是纳米材料和器件的制备方面吸引了越来越 多的注意力.自组装不仅从技术上解决了许多微观 世界的构筑难题,也从理念上给了科学家更多的启 发,尤其是在利用交叉领域知识迎接新挑战方面. 早在1959年,著名物理学家 Richard Feynman 谈 及微观世界的操控技术,就曾指出可通过自下而上 的组装手段构建原子微型机器,在原子尺度上进行 各种机械操作,为原子制造描绘了宏伟的蓝图<sup>[9]</sup>.

核酸作为一类生物大分子,传统上被认为是生 物携带遗传信息的物质,在生物遗传、变异和蛋白 质的生物合成中具有极其重要的作用. 然而, 基于 对核酸结构的深入思考,可以发现其本身就是具有 原子级精准度的纳米自组装材料. 核酸从化学结构 上可认为是核苷酸的聚合物,自然界中的核酸根据 核苷酸中五碳糖的不同分为脱氧核糖核酸 (deoxyribonucleic acid, DNA) 和核糖核酸 (ribonucleic acid, RNA) 两类. 以 DNA 为例, 它是由四种脱氧 核苷酸组成的链状聚合物,每个核苷酸包含一个磷 酸基团,一个脱氧核糖和一个碱基,其中碱基可以 是腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)、胞嘧啶(C)或胸腺嘧 啶(T). 需要指出的是, DNA 精确的分子识别特性 决定了它结构组装上的精准性. 遵循 Watson-Crick 配对原则, A 与 T, G 与 C 之间通过氢键相互配 对,再借助碱基对之间的 π-π 堆积作用及磷酸骨架 的亲水作用, 自组装形成具有双螺旋结构的 DNA 分子. 这些双链 DNA 分子具有精确纳米尺寸的螺 旋直径 (2 nm) 和螺距 (3.4 nm, 约 10.5 碱基对), 结构中的每个原子和化学键都具有确定的位置和 数量. 此外, 除了常见的 DNA 双螺旋结构, 在细胞 内存在的核糖开关<sup>[10]</sup>、核酶<sup>[11]</sup>、环状 RNA<sup>[12]</sup>,以及 在端粒基因组中发现的更为复杂的四链折叠结构 G四链体<sup>[13]</sup>和 i-motif<sup>[14]</sup>等,也都是精准自组装的 产物,在发挥重要生物学功能的同时,也反映出核 酸结构的灵活多样性与可调控性,更丰富了可利用 的核酸材料范围.

因此,对核酸分子的研究启发了物理、化学和 材料科学家,20世纪80年代初 Seeman 教授基于 "利用 DNA 框架进行蛋白质结构解析"这一愿景, 首先提出 DNA 用作可编程纳米构筑材料的概念, 发展出"DNA 纳米技术"这一新领域<sup>[15,16]</sup>.基于具有 原子级精度的 DNA 分子, 通过序列设计对 DNA 杂交配对过程进行程序化控制,研究人员成功构建 了多样的人工 DNA 纳米结构, 如纳米瓦块阵列[17,18]、 纳米结<sup>[19]</sup>、多面体<sup>[20,21]</sup>等. 2006年 Rothemund<sup>[22]</sup> 开发的 DNA 折纸技术进一步推动了 DNA 纳米技 术的发展,该方法利用几百条短单链(订书钉链) 引导一条几千碱基的长单链 (骨架链) 按设计的形 状折叠,可以获得特定的百纳米级大小的二维甚至 三维结构.利用 DNA 折纸术强大的图案化能力, 可以构筑可寻址的核酸框架结构对纳米颗粒、蛋白 质、聚合物等基元进行精准组装实现功能化,以及 将其自身作为模块进行更高级组装<sup>[23]</sup>.这种具有 精确框架结构并具备特殊物理、化学和生物学功能 的框架核酸 (framework nucleic acids, FNAs), 提 供了在纳米甚至原子尺度上进行力学、光学和电学 等物理性质,以及单分子水平化学与生化反应的精 准调控手段.发展至今,DNA 自组装结构因其良 好的组装效率和可靠性在纳米制造领域已经得到 广泛的认可,基于框架核酸的理念,人们已经实现 了多种分子或材料精确的空间组织,以探究其在纳 米机器<sup>[24]</sup>、信息处理<sup>[25]</sup>、生物传感<sup>[26]</sup>和疾病诊 疗[27] 等领域的广泛应用.

由此可见, 框架核酸理念的出现赋予了核酸分 子新的深层次价值. 精细设计和组装获得的一维到 三维的框架结构作为空间可寻址的平台, 有望从应 用层面对单个至多个原子进行精准定位、有序排布 或定向移动, 逐步实现从原子到宏观的精确功能 化, 对于探索原子制造接轨实际应用具有重要意 义. 本文将围绕框架核酸与原子制造两个前沿方向 的交叉融合, 进行简单的全景描述与未来展望. 首 先将介绍体现原子精准性的框架核酸结构构建, 然 后描述利用框架核酸进行功能化的一般策略, 最后 着重介绍其在器件构筑方面的研究进展, 并探讨面 向原子制造的未来发展方向, 利用框架核酸进行原 子级精准构筑的优势和前景.

# 2 框架核酸的结构组装与功能化

# 2.1 框架核酸结构组装

人工设计的框架 DNA 核酸结构最早是 DNA 瓦块 (tile) 结构<sup>[28]</sup>. DNA 瓦块单元指由几条至几 十条 DNA 短链 (几十个碱基) 按照化学等比例退 火合成获得的纳米级组装模块, 通常被设计为具有 多个分支状,并在双链分支末端添加单链区.单个 瓦块结构中所有原子数量与位置都是精确可控的, 通过合理设计单链黏性末端的序列, DNA 瓦块单 元之间可以进行自组装 (图 1(a)),并获得高级的一 维或三维组装结构,例如一维纳米线和纳米管<sup>[29]</sup>、 二维周期性阵列<sup>[30,31]</sup>、三维四面体<sup>[20]</sup>(图 1(b))、立 方体<sup>[32]</sup>、类富勒烯结构<sup>[21]</sup>(图 1(c))、甚至 DNA 晶 体<sup>[33]</sup>等.同样,用 RNA 瓦块单元参与自下而上的 组装过程,可以构建一些 RNA 纳米结构<sup>[34]</sup>,如 RNA 棱柱体<sup>[35]</sup>、多面体<sup>[36]</sup>等.但是,核酸瓦块的组装过 程中需要严格控制组分的化学计量比,组装效率不 高,反应过程耗时且容易出错,另外组装结构的复 杂性也受限制.

2006 年 Rothemund<sup>[22]</sup> 开发的 DNA 折纸 (origami) 技术很好地弥补了瓦块组装的不足,可以快 速、精确地组装出矩形、正方形、三角形、五角星、 笑脸等复杂的纳米图案 (图 1(d)).同年,中国的研 究团队<sup>[37]</sup>利用类似技术成功组装了首个不对称的 二维平面结构——仿中国地图.此后,出现了更多 二维甚至三维的折纸结构,例如纳米盒子<sup>[38]</sup>、蜂窝 结构<sup>[30]</sup>、线框结构<sup>[40-42]</sup>(图 1(e))、纳米花瓶<sup>[43]</sup>(图 1(f))等.多个团队还开发了Tiamat<sup>[44]</sup>, caDN-Ano<sup>[45]</sup>和DAEDALUS<sup>[46]</sup>等设计软件,方便更多研究人员的参与.单个DNA 折纸结构的大小受到骨架链长度的限制,因此研究人员进一步探索了将多个折纸单体组装为更大结构<sup>[47-50]</sup>.例如,在近期的一项工作中,Tikhomirov等<sup>[50]</sup>以类似拼图的形式将 64 个方形 DNA 折纸模块分形组装,构建出蒙娜丽莎、公鸡和细菌等微米级别的复杂图案(图 1(g)).

除了静态的自组装框架结构,核酸的杂交过程 可编程特性更赋予了这些框架作为纳米机器的潜 力.动态核酸结构的调控依赖于其构象变化,驱动 机制包括核酸杂交、底物识别和环境响应刺激等. 最典型的核酸机器基于 DNA 链置换反应驱动,由 于不同长度和序列 DNA 单链之间互补配对的结 合能力不同,通过添加特定的 DNA 单链作为燃料 链,驱动 DNA 分子机器构象变化<sup>[51]</sup>.由于一些特 定核酸序列对离子、小分子和蛋白质的特殊识别作 用,还可以设计出具有底物识别作用的核酸机器<sup>[52]</sup>,



图 1 典型框架核酸结构: DNA 瓦块和 DNA 折纸结构 (a) DNA 瓦块组装成的二维晶格<sup>[28]</sup>; (b) DNA 四面体<sup>[20]</sup>; (c) 类富勒烯 结构<sup>[21]</sup>; (d) DNA 折纸设计图及几种二维平面折纸结构<sup>[22]</sup>; (e) 球形<sup>[40]</sup>、花鸟图案<sup>[42]</sup>和兔子<sup>[41]</sup>线框 DNA 折纸结构; (f) DNA 纳米 花瓶结构<sup>[43]</sup>; (g) 16 个折纸模块组成的蒙娜丽莎图案<sup>[50]</sup>

Fig. 1. Typical FNAs: DNA tile and DNA origami: (a) DNA four-way junction<sup>[28]</sup>; (b) DNA tetrahedron<sup>[20]</sup>; (c) DNA buckyball selfassembled by three-point-star DNA tiles<sup>[21]</sup>; (d) 2D DNA origami structures<sup>[22]</sup>; (e) sphere<sup>[40]</sup>, flower-and-bird pattern<sup>[42]</sup> and bunnyshape<sup>[41]</sup> wireframe DNA origami structures; (f) nanoflask DNA origami structure with complex curvatures<sup>[43]</sup>; (g) a Mona Lisa pattern self-assembled by 16 DNA origami tiles<sup>[50]</sup>. 例如核酸适配体就是一类可识别特定底物发生构 象转变的核酸材料.此外,某些核酸序列还具有环 境响应性,例如富含 C 碱基的一些序列可在酸 性条件下形成四链 i-motif 结构,而碱性环境又 回复到单链结构,因此可设计出 pH 驱动的核酸 机器<sup>[53]</sup>.

随着 DNA 折纸等复杂框架结构的出现, 对核酸机器的研究进入了新的阶段. 折纸结构具有更多的精准定位位点、更好的构象变化可操控性以及维度转换的能力, 因此适用于更复杂机器构建以及多功能体系的集成研究. Andersen 等<sup>[38]</sup>设计了一个可开合的 DNA 纳米盒子, 为框架核酸的可控装载功能开发提供了新思路. Lund 等<sup>[54]</sup>将二维 DNA 折纸作为基底, 构建了可在特定路径上行走的 DNA 仿蜘蛛机器人. Turberfield 课题组<sup>[55]</sup>设计了一种可以在 DNA 折纸表面构筑的线性轨道上进行连续匀速步进的 DNA 分子马达.

# 2.2 框架核酸结构的精准功能化

利用框架核酸结构的原子精准性,进行功能基 元的精准定位,能够充分体现框架核酸在功能调控 方面的优势.框架核酸进行功能化定位的方式一般 有两种:一是通过核酸化学合成及修饰技术将荧光 基团、化学及生化偶联基团、具有光电等性质的合 成分子等各种化学基团共价修饰到核酸链上;二是 设计互补序列杂交,实现无机纳米颗粒、蛋白质、 功能核酸等大分子在框架核酸上的精准组装.两种 方法共同实现了功能基元在框架核酸各个位置上 高效率的空间定位,且框架核酸的结构稳定性和核 酸分子的特异性杂交使得定位的抗噪性得到了很 好保障.Tinnefeld课题组<sup>[56]</sup>在DNA折纸的指定 位点进行荧光基团标记,可作为纳米标尺来校准超 分辨显微镜.Li等<sup>[57]</sup>开发了一种以DNA四面体 作为刚性节点的分形DNA框架,构建了低串扰、 多色编码的超复合荧光放大器,用于识别单分子及 活细胞.Lu等<sup>[58]</sup>在DNA框架,构建了低串扰、 多色编码的超复合荧光放大器,用于识别单分子及 活细胞.Lu等<sup>[58]</sup>在DNA框架,构建了低串扰、 多色编码的超复合荧光放大器,用于识别单分子及 活细胞.Lu等<sup>[58]</sup>在DNA框架,构建了低串扰、 多色编码的超复合荧光放大器,用于识别单分子及

金纳米粒子 (gold nanoparticles, AuNPs)等 更大粒径的颗粒也可实现在核酸框架结构上的精 准排布,形成各种寡聚体、一维至三维晶格等.最 初,Seeman 课题组<sup>[60]</sup>利用 DNA 瓦块构建了 AuNP 二维平面阵列 (图 2(a)),之后 Sharma 等<sup>[61]</sup>在将 AuNPs 组装到二维 DNA 瓦块阵列时发现 AuNPs 间的静电斥力会诱导 DNA 纳米管的形成,产生多 种环状与螺旋状的 AuNP 阵列. Lo 等<sup>[62]</sup>组装了一 种空腔大小交替排列的三角形 DNA 纳米管, AuNPs 被尺寸选择性地封装到大空腔中 (图 2(b)). DNA



图 2 框架核酸介导纳米颗粒组装 (a) DNA 瓦块介导 AuNPs 组装成二维阵列<sup>[60]</sup>; (b) 三角形 DNA 纳米管封装的 AuNP 线<sup>[62]</sup>; (c) DNA 折纸模块介导 AuNPs 形成平面阵列<sup>[63]</sup>; (d) DNA 单链编码的 AuNPs 组装成分支状类分子结构<sup>[65]</sup>

Fig. 2. FNAs-directed nanoparticles assembly: (a) 2D AuNP arrays self-assembled by DNA tiles <sup>[60]</sup>; (b) AuNP lines size-selective encapsulated within triangular DNA nanotubes<sup>[62]</sup>; (c) 2D AuNP arrays directed by DNA origami tiles<sup>[63]</sup>; (d) branched molecule-like structures self-assembled by single-stranded DNA encoded AuNPs<sup>[65]</sup>.

折纸框架的出现为构建更复杂有序的 AuNP 组装体指明了方向. Gang 课题组<sup>[63]</sup>将 AuNPs 预先嵌入平面 DNA 折纸框架模块中,利用 DNA 折纸模块之间选择性组装,设计了周期排列的平面介观纳米粒子结构 (图 2(c)). 他们还选用三种不同的多面体 DNA 折纸框架,将 AuNPs、量子点和蛋白质作为客体分子封装在折纸框架中,通过 DNA 折纸框架模块之间自组装间接构建纳米粒子超晶格结构<sup>[64]</sup>. 除此之外,Yao 等<sup>[65]</sup>还利用单链 DNA将 AuNPs 编码成具有正交价键的类原子纳米粒子,通过 DNA 链间的杂交反应将 AuNPs 自组装成具有不同组成、大小、形状的低配位类分子结构(图 2(d)).

基于核酸分子本身的性质,还可以通过静电、 配位和嵌入等多种方式与其他物质进行相互作用, 并进而引导原子的原位聚集与成核生长.原位金属 化反应是研究较为广泛的一类功能化方法.利用无 差异性的 DNA 链负电性与金属离子的库仑力, 铜、银等金属可在框架核酸的表面进行生长<sup>[66,67]</sup>. 将预先组装的小颗粒作为晶种,可以提升金属的生 长程度, 甚至进行"浇筑"[68]. 利用某些基团与金属 离子的选择性作用,还能够实现金属的定位生长. 例如, Pal 等<sup>[69]</sup> 在利用 Tollens 反应在 DNA 折纸 表面定点合成了水溶性的荧光银纳米团簇(图 3(a)). 最近, Jia 等<sup>[70]</sup> 开发了一种无修饰的定位金属化反 应技术,他们利用 DNA 单双链在金属离子存在下 凝聚能力的不同,设计了差异化的金属化反应,并成 功获得了仅有 5 nm 线宽的金属图案生长 (图 3(b)). 值得注意的是,这种技术能够实现金属异质图案 的"套印",即在 DNA 框架模板的不同位置生长 出不同种类的金属.无机非金属材料同样可在框 架核酸上进行原位生长. Liu 等<sup>[7]</sup>利用框架核酸 诱导硅烷团簇预水解的方法,诱导二氧化硅在框 架核酸模板的磷酸骨架周围形成沉积层,制备了精 确可控的 DNA-二氧化硅复合材料 (图 3(c)). 最 近, Shang 等<sup>[72]</sup>利用表面伸出的双链, 又开发了一 种在 DNA 折纸模板上定点合成二氧化硅纳米结 构的方法 (图 3(d)).



图 3 框架核酸介导原位生长 (a) 三角形 DNA 折纸上定点金属化形成银纳米簇<sup>[00]</sup>; (b) DNA 折纸上选择性金属化构建 8 字形 图案<sup>[70]</sup>; (c) DNA-二氧化硅复合材料的制备<sup>[71]</sup>; (d) DNA 折纸上定点合成"i"形二氧化硅纳米结构<sup>[72]</sup>

Fig. 3. FNAs-directed *in-situ* growth of nanomaterials: (a) Silver nanoclusters synthesized on DNA origami<sup>[69]</sup>; (b) selective DNA condensation and metallization on DNA origami for fabricating a digit 8 pattern<sup>[70]</sup>; (c) DNA origami silicification diatom-mimicking structures<sup>[71]</sup>; (d) site-specific synthesis of "i-pattern" silica nanostructure on DNA origami<sup>[72]</sup>.
3 基于框架核酸的器件构筑

### 3.1 单分子反应器

框架核酸原子级精准性的特点,为少至单个分 子的准确定位提供了可能,在此基础上,使我们能 够进一步在单分子尺度上对化学及生化反应进行 研究<sup>[73]</sup>. Gothelf 课题组<sup>[74]</sup> 首先展示了二维折纸上 的单分子化学反应,他们在折纸表面选取了12个 不同位点,每个位点分别修饰一个连接基团,当体 系中存在某种基团切断试剂时,与之对应位置上的 单个连接基团将被切断,从而实现了对单个分子的 定位剪切反应 (图 4(a)); 另一方面, 他们用同样的 平台还设计了单分子连接反应,可将单个分子定点 连接在特定位置.此外,他们还展示了控制大分子 低聚物的形成,首先将树状大分子连接到 DNA 折 纸表面形成环状图案,再使相邻树状大分子单体间 共价聚合,制得了可控寡聚数量的大分子聚合图 案<sup>[75]</sup>. 采用类似的思路, Weil 课题组和 Wu 课题 组等通过在 DNA 折纸表面延伸 G 四链体序列, 模 拟过氧化物酶的活性催化多巴胺的聚合反应[76]; 或在 G 四链体结构中嵌入光敏剂, 通过光诱导多 巴胺聚合[77],均可产生尺寸、形状精确可控的聚多 巴胺图案 (图 4(b)).

自然界的生命体中存在着广泛的限域反应,对 于生命活动至关重要. 一直以来人们希望构建分子 级的化学反应器来精确调控反应进程及选择性,并 进一步提高反应产率,框架核酸的精准定位及结构 可编程性恰好满足了基本要求. Gothelf 课题组<sup>[81]</sup> 曾基于 DNA 的 Holliday 结构构建了体积仅有 10-24 L 的限域反应器. 更多的工作关注于对酶级联反应在 体外的限域调控,例如,Willner 研究组<sup>[82]</sup>首先构 建了葡萄糖氧化酶 (glucose oxidase, GO<sub>x</sub>) 与辣根 过氧化物酶 (horseradish peroxidase, HRP) 周期 性阵列结构,并发现了反应效率的提升. Yan 课题 组<sup>[83]</sup>发现这两种酶的级联反应活性依赖于酶间距, 当酶间距很近时酶活性显著增强,相距超过 20 nm 时酶活性则急剧下降.由于该体系调节酶通路的过 程相对缓慢且效率低, Yan 课题组<sup>[78]</sup>在前面的基 础上又通过调控 DNA 折纸上的底物通道来快速 有效地定向调节多种酶通路,他们在折纸上以一定 间距定位三种脱氢酶,并加入了活性物质修饰的单 链 DNA 人工摆动臂调节不同酶通路的相对活性 (图 4(c)). Fu 等<sup>[79]</sup> 进一步构建了 DNA 折纸纳米 管结构,通过管的限域作用,调控 GO<sub>x</sub>和 HRP 酶 级联反应中间产物的定向输运,使反应效率显著提 升 (图 4(d)). 此外, Xin 等<sup>[80]</sup> 还设计了一个动态 DNA 机器,通过调控  $GO_x$ 和 HRP 之间的距离,原位可 逆地调节酶级联反应 (图 4(e)).



图 4 框架核酸构建单分子反应器 (a) DNA 折纸上单分子化学键断裂反应<sup>[74]</sup>; (b) DNA 折纸上光诱导多巴胺聚合反应<sup>[77]</sup>; (c) DNA 折纸上酶通路调控系统<sup>[78]</sup>; (d) DNA 纳米管中 GO<sub>x</sub>和 HRP 的酶级联反应<sup>[79]</sup>; (e) DNA 机器可逆调控酶级联反应<sup>[80]</sup>

Fig. 4. FNAs used for single molecule reactors: (a) Single-molecule chemical cleavage reactions on DNA origami<sup>[74]</sup>; (b) light-triggered polydopamine formation on DNA origami<sup>[77]</sup>; (c) enzyme pathway regulation system on a rectangular DNA origami plat-form<sup>[78]</sup>; (d) bienzyme cascade of  $GO_x$  and HRP in a DNA origami nanotube<sup>[79]</sup>; (e) reversible regulation of enzyme cascade reaction by a DNA machine<sup>[80]</sup>.

### 3.2 单分子传感器

框架核酸具有精准的空间可寻址性,同样可以 应用到对单个分子的捕获与识别,构建单分子传感 器.以 DNA 折纸为例,其具有类似芯片的几何特 征,每条订书钉链都可以作为分子识别的探针进行 修饰和延伸,原则上最多可产生 200 多个分辨率约 为 6 nm 的探针位点,因此可以作为单分子传感的 理想平台.Ke 等<sup>[84]</sup>利用矩形 DNA 折纸来模拟基 因芯片,以纳米级的精度在折纸上延伸单链探针, 目标 RNA 可与单链探针杂交形成坚固的"V"形 DNA-RNA 双链,很容易在单分子水平上被原子力 显微镜 (atomic force microscope, AFM) 表征出 来,从而实现高细胞基因表达下的 RNA 标签检测 (图 5(a)).基于这种核酸分子识别的设计原理还可 制备单核苷酸多态性 (single nucleotide polymorphisms, SNPs) 分型检测传感器, Seeman 课题组<sup>[85]</sup> 在 DNA 折纸上设计了代表 4 个碱基 A, T, G, C 的字母图案, 可用 AFM 直接成像, 在目标核苷酸存在时通过立足点链置换反应使特定的字母图案被移除, 最终 SNP 分型的结果经 AFM 可直观清晰地得到 (图 5(b)). Zhang 等<sup>[86]</sup>利用 DNA 折纸设计了一组形状 ID, 能特异性靶向基因组序列, 并经 AFM 成像进行单分子水平的 SNP 直观检测.

除了 DNA 折纸, DNA 四面体因其具有很高的结构刚性和组装效率, 且定向有序、间距可控、稳定性高, 非常适合应用于单分子传感. Pei 等<sup>[87]</sup>设计了顶点延伸探针 DNA 的 DNA 四面体结构, 通过底部 3 个顶点修饰的巯基固定在金电极上, 探 针 DNA 杂交结合目标 DNA 后, 系统将监测的杂 交信号转换为电化学信号输出, 结果表明该传感器 对单碱基错配有显著的选择性 (图 5(c)). 若进一步



图 5 框架核酸构建单分子传感器 (a) DNA 折纸上设计的 V 形探针检测目标 RNA<sup>[84]</sup>; (b) 字母图案的 DNA 折纸用于 SNP 检测<sup>[85]</sup>; (c) DNA 四面体探针检测目标 DNA<sup>[87]</sup>; (d) AuNP 二聚体检测染料分子的 SERS 信号<sup>[88]</sup>; (e) AuNP 四聚体对 SERS 信号的 单分子水平定点、定量检测<sup>[89]</sup>

Fig. 5. FNAs used for single molecule sensing: (a) Detection of the target RNA by hybridization with V-shaped probe stretched from a DNA origami<sup>[84]</sup>; (b) SNP detection with alphabetic patterned origami structures <sup>[85]</sup>; (c) recognition of the target DNA with a DNA tetrahedral structured probe <sup>[87]</sup>; (d) DNA origami-templated AuNP dimers for SERS<sup>[88]</sup>; (e) DNA origami-templated tetrameric Au nanoclusters for quantizing single-molecule SERS<sup>[89]</sup>. 设计能识别不同生物活性分子的 DNA 四面体探 针,使其具备显著的并行性和高通量分析能力,则 有利于提高检测的灵敏度和特异性<sup>[90]</sup>.

利用框架核酸组装 AuNPs 构建的纳米等离激 元结构同样适合检测单分子,这主要是由于两个相 邻粒子的局部表面等离激元耦合, 共振波长的光照 射在粒子之间产生强电磁场,使得位于纳米粒子间 隙中等离激元"热点"处分子的荧光信号或拉曼散 射强度增强<sup>[91]</sup>. Lohmüller 课题组<sup>[88]</sup>构建了一个 等离激元纳米天线,将两个 40 nm 的 AuNPs 固定 在刚性 DNA 折纸块的两侧, 两个 AuNPs 间隔距 离即为折纸块的厚度 (6 nm), 之后对嵌入在 DNA 折纸热点区域的分子进行了表面增强拉曼光谱 (surface enhanced raman spectroscopy, SERS) 测 量,发现分子的拉曼信号强烈增强(图 5(d)).在随 后的工作中,他们通过光热诱导收缩将两个 AuNP 之间的间隙减小到1-2nm,从而进一步增强间隙 处的场效应,并定量描绘出热点处单个分子的 SE-RS 信号强度的增强随 AuNP 间距的函数变化<sup>[92]</sup>. Fang 等<sup>[89]</sup> 进一步开发出适用于更大粒径 AuNPs 定位组装的普适性方法,他们将一组 80 nm 的 AuNPs 锚定在 DNA 折纸框架上的特定位点, 形成菱形四 聚体纳米金团簇,在金团簇的间隙热点处产生具有 类 Fano 共振特性的强电磁场, 他们将特定数量的 染料贩子精确定位在此热点处,首次实现了对 SERS 信号的单分子水平定点、定量检测(图 5(e)).

### 3.3 分子装载与输运

将动态 DNA 核酸框架作为基础, 还可以设计 出单分子、单颗粒水平的输运机器, 构建纳米装配 线.研究人员设法在 DNA 折纸上设计精准可控的 DNA 行走机器,使其按指令沿特定的纳米装配线 行走和搬运货物.依照链置换反应原理, Gu等<sup>[93]</sup> 最早设计了一个可进行单个 AuNP 输运的 DNA 行走机器 (图 6(a)).而 Qian 课题组<sup>[94]</sup> 设计的 DNA 机器人不仅可以拾取货物,还可执行复杂的货物分 拣任务.在电场的驱动下,Kopperger等<sup>[95]</sup>在 DNA 折纸平台上设计的 DNA 纳米机械手臂可进行快 速旋转,并成功运送荧光基团和金纳米棒 (图 6(b)). 磁场同样可以驱动 DNA 分子机器, Lauback 等<sup>[96]</sup> 将磁珠修饰到一个包含杠杆、转子和铰链的刚性 DNA 折纸结构上,通过施加旋转磁场,纳米转子 可以以 2 Hz 的频率连续旋转.

利用 DNA 折纸作为可控释放平台是研究的 另一项热点. 基于 pH 变化来调控货物释放是一种 常用的手段, Ijäs 等<sup>[99]</sup> 设计并组装了一种可重构 的 DNA 折纸纳米胶囊, 利用 Hoogsteen 键配对形 成的 DNA 三链结构作为闩锁, 通过急剧的 pH 变 化来控制胶囊结构的可逆开/关,实现胶囊空腔内 功能分子运载、封装等过程. Burns 等<sup>[100]</sup>构建的 pH响应的中空 DNA 折纸立方盒, 可对功能蛋白 封装、转移及在活细胞中释放. 另一种调控手段是 利用适配体的特异性识别作用, Li 等<sup>[97]</sup> 将核蛋白 的适配体序列作为紧固链,使负载有凝血酶的 DNA 管状折纸结构在核蛋白高表达的肿瘤血管内 皮细胞表面富集、打开并暴露出凝血酶,从而激活 肿瘤部位的凝血功能导致肿瘤部位坏死并抑制其 生长 (图 6(c)). 除了响应外界刺激的可控释放, 框 架核酸还可在 DNA 双链上直接结合药物分子, 在 体内实现有效释放. Wiraja 等<sup>[98]</sup> 研究发现四面体 DNA 折纸框架作为载体可以稳定、有效地渗透进 真皮层并释放药物,使药物积累和肿瘤抑制效果都 得到提升 (图 6(d)).

### 3.4 纳米光学应用

利用框架核酸精确排布金属纳米颗粒、量子点 和荧光团等功能部件,对于创建具有定制光学特性 和特殊功能的高级纳米光学系统至关重要,比如荧 光成像、光波导和手性光学系统等. Chen 等<sup>[101]</sup>通 过调控 DNA 四面体框架顶点处荧光染料分子之 间的距离和排列方式创造性地构建了一个光流体 激光器装置,显著提高了激光效率(图7(a)).同样 基于荧光分子的可控组装,框架核酸在荧光成像方 面存在应用潜力,并由此发展了一种 DNA-PAI-NT(DNA point accumulation for imaging in nanoscale topography) 超分辨成像技术. 荧光标记的短 DNA 寡核苷酸 (成像链) 与 DNA 纳米结构上延伸 的靶互补链 (对接链) 动态结合和解离, 产生随机 荧光闪烁,之后进行单分子定位,可实现 DNA 纳 米结构的超分辨成像<sup>[102]</sup>(图 7(b)). 这种 DNA-PAI-NT 技术具有纳米级的空间分辨率, 在此基础上发 展了 Exchange-PAINT 方法,采用多条成像链对 不同位点分别成像,可表征多种靶标的空间结构.

前文介绍了基于框架核酸构建纳米等离激元 结构应用于单分子传感,这些结构同样可应用于纳 米光波导的构建.在金属纳米粒子链中当粒子间的



图 6 框架核酸用于分子装载和输运 (a) DNA 折纸上的分子装配线<sup>[93]</sup>; (b) 电场驱动 DNA 纳米机械臂旋转并使金纳米棒运动<sup>[95]</sup>; (c) 凝血酶功能化的 DNA 纳米机器人<sup>[97]</sup>; (d) 3 种用于经皮给药的 DNA 四面体结构<sup>[98]</sup>

Fig. 6. FNAs used for cargos loading and transporting: (a) Molecular assembly line on DNA origami<sup>[93]</sup>; (b) electrically actuated rotation of a nanorobotic arm, moving a gold nanorod<sup>[95]</sup>; (c) DNA origami nanocapsule actuated by changing pH<sup>[97]</sup>; (d) 3DNA tetrahedrons for transdermal drug delivery<sup>[98]</sup>.

间隙小于粒子半径时,相邻纳米粒子的等离子激元 产生强烈的共振耦合,此时通过光与纳米粒子的相 互作用就可限制、引导和操纵低于衍射极限的光, 即光波导.利用框架核酸将 AuNPs 定向自组装成 线性阵列,通过改变颗粒的空间排布和相邻颗粒间 距可控制共振耦合频率<sup>[107]</sup>,若进一步改变中心 AuNP 的位置,就可形成可切换的等离子波导,并在 35—50 nm 传播范围内存在能量转移<sup>[103]</sup> (图 7(c)). 但这种链波导每传播 50 nm 就会产生 10—20 dB 的能量损耗,为减少传播损耗,Gür 等<sup>[108]</sup> 将 AuNPs 的间距减小到 2 nm,因而在 62 nm 深亚波长的限 制下将传播损耗降低到 0.8 dB (每 50 nm).这种 基于框架核酸的组装等离子体波导的技术有望实 现微米长的传播长度,使其朝信息技术、传感电路 和量子光学等领域迈出一大步.

利用框架核酸改变金属纳米离子的空间排布, 可以实现手性光学性质的调控.其中,球形 AuNPs 由于自身的各向同性便于无定向定位而被广泛应 用. Kuzyk 等<sup>[104]</sup>利用 24 个螺旋的 DNA 折纸结构 构建了左手和右手螺旋排列的 AuNP 纳米线, 左 旋和右旋都显示相应的手性信号 (图 7(d)). Ding 课题组[109]设计的人工手性等离子体由矩形折纸上 手性排布的最少数量的 AuNPs 四聚体构成, 且具 有显著的圆二色性.一些更具挑战性的手性等离子 体结构可通过各向异性的金纳米棒进行组装. Lan 等[110] 在二维 DNA 折纸模板两侧设计"X"形 排列 DNA 捕获链用以定位金棒,并进一步组装成 金棒螺旋,该结构可以产生增强的手性.为构筑更 复杂的人工三维手性结构, Man 等<sup>[105]</sup> 借助四面 体 DNA 折纸模板组装金纳米棒, 成功构建了 11 种 不同空间构型的手性等离子体超分子 (图 7(e)). 在



图 7 框架核酸的纳米光学应用 (a) 基于 DNA 四面体的光流体激光器实验装置<sup>[101]</sup>; (b) DNA-PAINT<sup>[102]</sup>; (c) DNA 折纸上线性 排列的 AuNPs 产生光波导<sup>[103]</sup>; (d) AuNPs 在 DNA 折纸上的左旋和右旋排列<sup>[104]</sup>; (e) 四面体 DNA 折纸组装的金纳米棒手性超分 子<sup>[105]</sup>; (f) 金纳米棒在 DNA 折纸上的动态行走<sup>[106]</sup>

Fig. 7. FNAs used for nanophotonics: (a) Optofluidic lasers based on a DNA tetrahedron<sup>[101]</sup>; (b) DNA-PAINT <sup>[102]</sup>; (c) waveguide on the line of AuNPs arranged by a DNA origami<sup>[103]</sup>; (d) AuNP helices on DNA origami<sup>[104]</sup>; (e) tetrahedral DNA origami-templated plasmonic metamolecules<sup>[105]</sup>; (f) Au nanorod walking on DNA origami<sup>[106]</sup>.

动态手性调控方面, Zhou 等<sup>[106]</sup> 设计金纳米棒在 DNA 折纸上进行循序渐进的定向行走, 即时产生 动态的光学响应信号 (图 7(f)).

# 3.5 纳电子器件

纳电子器件是另一个重要的研究方向, 框架核酸的原子级精准度在此方面具有重大的应用潜力<sup>[111]</sup>. 例如, 框架核酸组装结构可以作为高分辨率、低成本纳米制造的理想掩模板, 与纳米光刻技术结合, 有望解决纳电子器件精细制造的难题. 将 DNA 模板置于基底上, 利用直接金属沉积<sup>[112]</sup>或阴影沉积<sup>[113]</sup>等方法, 可成功制得纳米级分辨率的规则图案或线性沟槽. 为实现 DNA 折纸掩膜到 SiO<sub>2</sub> 基底的直接图案转移, Diagne 等<sup>[114]</sup>利用 DNA 折纸

调节 SiO<sub>2</sub> 表面 HF 气相刻蚀的反应速率, 合理控制反应条件, 成功将一个小于 10 nm 的孔从 DNA 折纸转移到 SiO<sub>2</sub> 基底上 (图 8(a)).

框架核酸还可通过自下而上组装聚合物、金属、碳纳米管 (carbon nanotube, CNT) 等电子材 料来构造纳电子器件. Gothelf 课题组<sup>[115]</sup> 合成了 一种具有潜在导电性的刷状 DNA 共轭聚合物线, 将其固定在 DNA 折纸上,构建了 U形、线性等多 种图案,该方法原则上可以制造纳米尺度任意形状 的电子或光学导线 (图 8(b)).利用 DNA 瓦块作为 支架, Tapio 等<sup>[116]</sup> 成功将三个 AuNPs 组装成单 电子晶体管,在 4.2 K 到室温范围内都能表现出库 仑阻塞行为 (图 8(c)). CNT 在高性能、高能量效率 晶体管领域具有很大的应用潜力, Sun 等<sup>[117]</sup> 开发



图 8 框架核酸构建纳电子器件 (a) DNA 折纸到 SiO<sub>2</sub> 基底的直接图案转移<sup>[114]</sup>; (b) 聚合物线在 DNA 折纸上形成的"U"形图 案<sup>[115]</sup>; (c) DNA 瓦块组装 AuNP 构建单电子晶体管<sup>[116]</sup>; (d) DNA 折纸模板制备高度致密的 CNT 平行阵列<sup>[117]</sup>

Fig. 8. FNAs used for nanoelectronics: (a) Pattern transferring from DNA origami into  $SiO_2^{[114]}$ ; (b) polymer binding to the DNA origami with a "U" shaped pattern<sup>[113]</sup>; (c) DNA tile-templated single electron nanoelectronics<sup>[116]</sup>; (d) CNT alignment based on trench-like DNA templates<sup>[117]</sup>.

了一种对半导体 CNT 空间受限整合的超分子组装 方法,以 DNA 折纸砖块为模板,通过对 DNA 包 覆的 CNT 进行排列,成功构建了间距为 10.4 nm 的平行 CNT 阵列 (图 8(d)).利用这种组装策略, 他们成功制备了固态多通道半导体 CNT 场效应晶 体管,关键传输性能指标提高了 10 倍以上<sup>[118]</sup>. 此外,在构建 CNT 器件时,CNT 错位会引起杂 散导电路径,产生错误的逻辑功能,为了校准CNT, Zhang 等<sup>[119]</sup>利用球形核酸介导 CNT 在DNA 折 纸表面定位,最终实现 CNT 精确对准和平行排布.

### 3.6 信息处理器件

生命遗传信息的编辑与存储是核酸作为生物 大分子的本质属性,因此利用人工设计的框架核酸 进行信息处理,有望产生新的突破.早在1994年, 图灵奖获得者 Adleman<sup>[120]</sup> 开创性地用一维线性 DNA 自组装解决含有 7 个顶点的有向哈密顿路径 问题,证明 DNA 分子具备强大的计算能力.多年 来,DNA 的高度并行计算、高密度信息存储、运算 速度快、能耗低等优势在 DNA 计算<sup>[121]</sup>、信息存 储、加密等领域得到了充分发掘<sup>[25]</sup>.基于精准定位 的特性,DNA 折纸可以作为逻辑电路的框架模板 来控制 DNA 分子或其他电路元件的排列.Liu 等<sup>[122]</sup> 开发了一个 DNA 分子计算器,利用两条特定的 DNA 序列分别代表一个数字输入进行乘法运算, 输出库是预先定义的,当两条输入链与溶液中的输 出库混合时,它们会绑定到一条正确的输出链上, 形成稳定的三向连接,再经转换器处理,使计算结 果在 DNA 折纸上以数字形式显示出来 (图 9(a)).

将 DNA 计算的概念融入 DNA 纳米器件的设 计中,有助于在单分子尺度上开发智能 DNA 分子 机器.Wickham 等<sup>[126]</sup>设计的 DNA 马达可在包 含 4 种可能路径的轨道网络中根据添加的外部指 令或自身携带的信息来选择分路行走.在更为复杂 的 DNA 动态反应网络中,Chao 等<sup>[123]</sup>开发的 DNA 单分子巡航机器人系统成功在二维折纸上迷宫路 径中找到了正确解.迷宫路径包含唯一入口、唯一 出口、几个转角和交叉点,体系中大量的单分子机 器人通过杂交链式反应进行平行深度优先搜索共 同寻找所有可能路径,最后筛选出迷宫的正确路 径,并用原子力和超分辨率显微镜对这条路径进行 单分子成像 (图 9(b)).

另一方面, 近年来掀起了对核酸信息存储安全 问题的研究热潮.早期研究人员利用 DNA 的序列 信息发展 DNA 隐写术, 将编码为 DNA 链的信息 隐藏在大量随机 DNA 中<sup>[127]</sup>.随着结构 DNA 纳米 技术的发展, 人们开始挖掘 DNA 纳米结构在信息 加密领域的应用潜力. Zhang 等<sup>[124]</sup>开发了一种 DNA 折纸加密系统, 发送者将传递的信息加密成 类似盲文的点阵图案, 通过骨架链杂交若干生物素 修饰短链的组合将这些图案进一步加密. 而接收者 获得骨架链折叠的密钥及其他订书钉链, 将骨架链 折叠成含正确的折纸图案, 并在原子力显微镜下识 别, 最终明文信息被逐字解密成二进制数并解码



图 9 框架核酸构建信息处理器件 (a) DNA 折纸分子计算器<sup>[122]</sup>; (b) DNA 单分子巡航机器人解迷宫<sup>[123]</sup>; (c) DNA 折纸加密系 统<sup>[124]</sup>; (d) DNA 折纸多米诺阵列编码信息<sup>[125]</sup>

Fig. 9. FNAs used for information processing: (a) DNA origami calculator<sup>[122]</sup>; (b) single-molecule DNA navigator for solving maze on the 2 D origami<sup>[123]</sup>; (c) DNA origami cryptography system<sup>[124]</sup>; (d) DNA origami domino array for coding information<sup>[125]</sup>.

(图 9(c)).为了提高分子信息编码的安全级别, Song 课题组<sup>[128]</sup>利用可重构的 DNA 折纸多米诺 阵列编码信息,阵列构象随密钥链的添加而改变, 使加密的数据被转换成可见模式,并进一步设计基 于 toehold 链置换反应的防伪方法,以防止编码信 息被解码和篡改<sup>[125]</sup> (图 9(d)).

# 4 展 望

随着硅基集成电路技术后摩尔时代的来临, "自上而下"的光刻等制造手段已经无法满足电路 高集成化及电子设备小型化的工艺要求,人们迫切 需要开发原子尺度的精准构筑技术,以打破现有的 技术限制,推动未来科技和高端原件制造产业的发 展. 目前对于原子制造的研究主要集中在原子数可 控团簇、低维材料原子级精准制造等凝聚态物理的 研究方向, 而实现真正意义上的原子制造须以原子 作为研究对象,对其进行捕获、定向移动和精准定 位.借助框架核酸这样一个结构有序、高度可编 程、精准空间定位的可寻址平台,有望实现原子级 的精准构筑. 例如, 通过化学修饰的手段将原子或 螯合原子的配合物精准定位到框架核酸,从而捕获 数量可控的原子并进行有序排布;利用动态 DNA 分子机器调控原子的定向移动过程,有望对单个至 多个原子进行可编程地操控. 随着框架核酸的结构 复杂性和空间尺寸进一步提升,框架核酸作为一种 高度集成化的组装平台,有望推动原子自下而上构 建更大规模、更为复杂的组装体,并进一步制备功 能器件或新材料.此外,基于框架核酸对纳米颗 粒、蛋白质、聚合物等功能基元精准组装的特性, 赋予原子制造某些特殊性能,或可推动其在生物医 学、催化、纳米光学、量子科学和材料等交叉领域 的发展,例如基于框架核酸定位原子阵列制备高度 集成的量子芯片,发展更快运行速度和更高存储能 力的量子计算机,或制备以框架核酸为载体的高负 载率、高活性的单原子催化剂. 当然, 目前利用框 架核酸进行原子制造的设想还停留在初步探索阶 段,一些机理和关键技术问题还急需解决,比如原 子制造过程中单原子、多原子的作用规律,原子尺 度的量子效应问题,从原子到宏观的物理或化学特 性调控问题等.此外,适用于框架核酸原子制造的 表征手段目前有限,还需寻找新方法或通过荧光、 酶催化反应间接表征框架核酸上的单个或多个原 子.我们也期望框架核酸理念能促进原子水平操纵 与表征技术的发展,通过进一步的学科交叉,降低 与应用段接轨的技术门槛.

### 参考文献

- [1] Chang C Z, Zhang J, Feng X, et al. 2013 Science 340 167
- [2] Yu R, Zhang W, Zhang H J, Zhang S C, Dai X, Fang Z 2010 Science 329 61
- [3] Li Y 2018 Phys. Rev. A 98 012336
- [4] Fei H, Dong J, Arellano-Jiménez M J, Ye G, Dong Kim N, Samuel E L G, Peng Z, Zhu Z, Qin F, Bao J, Yacaman M J, Ajayan P M, Chen D, Tour J M 2015 *Nat. Commun.* 6 8668
- [5] Qiao B, Wang A, Yang X, Allard L F, Jiang Z, Cui Y, Liu J, Li J, Zhang T 2011 Nat. Chem. 3 634
- [6] Eigler D M, Schweizer E K 1990 Nature 344 524

- [7] Crommie M F, Lutz C P, Eigler D M 1993 Science 262 218
- [8] Hänsel W, Hommelhoff P, Hänsch T W, Reichel J 2001 Nature 413 498
- [9] Feynman R P 1960 Eng. Sci. 23 22
- [10] Suess B, Weigand J E 2008  $RNA \ Biol.$  5 24
- [11] Maurel M C, Leclerc F, Hervé G 2020 Chem. Rev. 120 4898
- [12] Chen L L, Yang L 2015 *RNA Biol.* **12** 381
- [13] Parkinson G N, Lee M P H, Neidle S 2002 Nature 417 876
- [14] Day H A, Pavlou P, Waller Z A E 2014 *Bioorg. Med. Chem.* 22 4407
- [15] Jones M R, Seeman N C, Mirkin C A 2015 Science 347 1260901
- [16] Fan C, Liu D 2011 DNA Nanotechnology: Moelcular Sensoring, Computation and Machines. (Beijing: Science Press) p19 (in Chinese) [樊春海, 刘冬生 2011 DNA纳米技术: 分子传感、计算与机器 (北京: 科学出版社) 第19页]
- [17] Winfree E, Liu F, Wenzler L A, Seeman N C 1998 Nature 394 539
- [18] Yan H, Park S H, Finkelstein G, Reif J H, LaBean T H 2003 Science 301 1882
- [19] Lin C, Liu Y, Rinker S, Yan H 2006 ChemPhysChem 7 1641
- [20] Goodman R P, Schaap I A T, Tardin C F, Erben C M, Berry R M, Schmidt C F, Turberfield A J 2005 Science 310 1661
- [21] He Y, Ye T, Su M, Zhang C, Ribbe A E, Jiang W, Mao C 2008 Nature 452 198
- [22] Rothemund P W K 2006 Nature 440 297
- [23] Ge Z, Gu H, Li Q, Fan C 2018 J. Am. Chem. Soc. 140 17808
- [24] Wang F, Zhang X, Liu X, Fan C, Li Q 2019 Small 15 1900013
- [25] Song X, Reif J 2019 ACS Nano 13 6256
- [26] Yang F, Li Q, Wang L, Zhang G J, Fan C 2018 ACS Sens.
  3 903
- [27] Hu Q, Li H, Wang L, Gu H, Fan C 2019 Chem. Rev. 119 6459
- [28] Seeman N C 1982 J. Theor. Biol. 99 237
- [29] Kuzuya A, Wang R, Sha R, Seeman N C 2007 Nano Lett. 7 1757
- [30] Ding B, Sha R, Seeman N C 2004 J. Am. Chem. Soc. 126 10230
- [31] He Y, Chen Y, Liu H, Ribbe A E, Mao C 2005 J. Am. Chem. Soc. 127 12202
- [32] Chen J, Seeman N C 1991 Nature 350 631
- [33] Zheng J, Birktoft J J, Chen Y, Wang T, Sha R, Constantinou P E, Ginell S L, Mao C, Seeman N C 2009 *Nature* 461 74
- [34] Guo P 2010 Nat. Nanotechnol. 5 833
- [35] Afonin K A, Bindewald E, Yaghoubian A J, Voss N, Jacovetty E, Shapiro B A, Jaeger L 2010 Nat. Nanotechnol. 5 676
- [36] Severcan I, Geary C, Chworos A, Voss N, Jacovetty E, Jaeger L 2010 Nat. Chem. 2 772
- [37] Qian L, Wang Y, Zhang Z, Zhao J, Pan D, Zhang Y, Liu Q, Fan C, Hu J, He L 2006 *Chin. Sci. Bull.* **51** 2860 (in Chinese) [钱璐璐, 汪颖, 张钊, 赵健, 潘敦, 张益, 刘强, 樊春 海, 胡钧, 贺林 2006 科学通报 **51** 2860]
- [38] Andersen E S, Dong M, Nielsen M M, Jahn K, Subramani R, Mamdouh W, Golas M M, Sander B, Stark H, Oliveira C L P, Pedersen J S, Birkedal V, Besenbacher F, Gothelf K V, Kjems J 2009 Nature 459 73
- [39] Douglas S M, Dietz H, Liedl T, Högberg B, Graf F, Shih W M 2009 Nature 459 414

- [40] Han D, Pal S, Yang Y, Jiang S, Nangreave J, Liu Y, Yan H 2013 Science 339 1412
- [41] Benson E, Mohammed A, Gardell J, Masich S, Czeizler E, Orponen P, Högberg B 2015 Nature 523 441
- [42] Zhang F, Jiang S, Wu S, Li Y, Mao C, Liu Y, Yan H 2015 Nat. Nanotechnol. 10 779
- [43] Han D, Pal S, Nangreave J, Deng Z, Liu Y, Yan H 2011 Science 332 342
- [44] Williams S, Lund K, Lin C, Wonka P, Lindsay S, Yan H 2009 LNCS 5347 90
- [45] Douglas S M, Marblestone A H, Teerapittayanon S, Vazquez A, Church G M, Shih W M 2009 Nucl. Acids Res. 37 5001
- [46] Veneziano R, Ratanalert S, Zhang K, Zhang F, Yan H, Chiu W, Bathe M 2016 Science 352 1534
- [47] Liu W, Zhong H, Wang R, Seeman N C 2011 Angew. Chem. Int. Ed. 50 264
- [48] Iinuma R, Ke Y, Jungmann R, Schlichthaerle T, Woehrstein J B, Yin P 2014 Science 344 65
- [49] Wagenbauer K F, Sigl C, Dietz H 2017 Nature 552 78
- [50] Tikhomirov G, Petersen P, Qian L 2017 Nature 552 67
- [51] Simmel F C, Yurke B, Singh H R 2019 Chem. Rev. 119 6326
- [52] Douglas S M, Bachelet I, Church G M 2012 Science 335 831
- [53] Zhu D, Pei H, Yao G, Wang L, Su S, Chao J, Wang L, Aldalbahi A, Song S, Shi J, Hu J, Fan C, Zuo X 2016 Adv. Mater. 28 6860
- [54] Lund K, Manzo A J, Dabby N, Michelotti N, Johnson-Buck A, Nangreave J, Taylor S, Pei R, Stojanovic M N, Walter N G, Winfree E, Yan H 2010 *Nature* 465 206
- [55] Wickham S F J, Endo M, Katsuda Y, Hidaka K, Bath J, Sugiyama H, Turberfield A J 2011 Nat. Nanotechnol. 6 166
- [56] Steinhauer C, Jungmann R, Sobey T L, Simmel F C, Tinnefeld P 2009 Angew. Chem. Int. Ed. 48 8870
- [57] Li J, Dai J, Jiang S, Xie M, Zhai T, Guo L, Cao S, Xing S, Qu Z, Zhao Y, Wang F, Yang Y, Liu L, Zuo X, Wang L, Yan H, Fan C 2020 Nat. Commun. 11 2185
- [58] Lu N, Pei H, Ge Z, Simmons C R, Yan H, Fan C 2012 J. Am. Chem. Soc. 134 13148
- [59] Yang Y, Wang J, Shigematsu H, Xu W, Shih W M, Rothman J E, Lin C 2016 Nat. Chem. 8 476
- [60] Zheng J, Constantinou P E, Micheel C, Alivisatos A P, Kiehl R A, Seeman N C 2006 Nano Lett. 6 1502
- [61] Sharma J, Chhabra R, Cheng A, Brownell J, Liu Y, Yan H 2009 Science 323 112
- [62] Lo P K, Karam P, Aldaye F A, McLaughlin C K, Hamblin G D, Cosa G, Sleiman H F 2010 Nat. Chem. 2 319
- [63] Liu W, Halverson J, Tian Y, Tkachenko A V, Gang O 2016 Nat. Chem. 8 867
- [64] Tian Y, Lhermitte J R, Bai L, Vo T, Xin H L, Li H, Li R, Fukuto M, Yager K G, Kahn J S, Xiong Y, Minevich B, Kumar S K, Gang O 2020 Nat. Mater. 19 789
- [65] Yao G, Li J, Li Q, Chen X, Liu X, Wang F, Qu Z, Ge Z, Narayanan R P, Williams D, Pei H, Zuo X, Wang L, Yan H, Feringa B L, Fan C 2020 Nat. Mater. 19 781
- [66] Liu J, Geng Y, Pound E, Gyawali S, Ashton J R, Hickey J, Woolley A T, Harb J N 2011 ACS Nano 5 2240
- [67] Li N, Shang Y, Xu R, Jiang Q, Liu J, Wang L, Cheng Z, Ding B 2019 J. Am. Chem. Soc. 141 17968
- [68] Sun W, Boulais E, Hakobyan Y, Wang W L, Guan A, Bathe M, Yin P 2014 Science 346 1258361
- [69] Pal S, Varghese R, Deng Z, Zhao Z, Kumar A, Yan H, Liu Y 2011 Angew. Chem. Int. Ed. 50 4176
- [70] Jia S, Wang J, Xie M, Sun J, Liu H, Zhang Y, Chao J, Li J, Wang L, Lin J, Gothelf K V, Fan C 2019 Nat. Commun. 10

5597

- [71] Liu X, Zhang F, Jing X, Pan M, Liu P, Li W, Zhu B, Li J, Chen H, Wang L, Lin J, Liu Y, Zhao D, Yan H, Fan C 2018 *Nature* 559 593
- [72] Shang Y, Li N, Liu S, Wang L, Wang Z G, Zhang Z, Ding B 2020 Adv. Mater. 32 2000294
- [73] Jia S, Chao J, Fan C, Liu H 2014 Prog. Chem. 26 695 (in Chinese) [贾思思, 晁洁, 樊春海, 柳华杰 2014 化学进展 26 695]
- [74] Voigt N V, Tørring T, Rotaru A, Jacobsen M F, Ravnsbæk J B, Subramani R, Mamdouh W, Kjems J, Mokhir A, Besenbacher F, Gothelf K V 2010 Nat. Nanotechnol. 5 200
- [75] Liu H, Tørring T, Dong M, Rosen C B, Besenbacher F, Gothelf K V 2010 J. Am. Chem. Soc. 132 18054
- [76] Tokura Y, Harvey S, Chen C, Wu Y, Ng D Y W, Weil T 2018 Angew. Chem. Int. Ed. 57 1587
- [77] Winterwerber P, Harvey S, Ng D Y W, Weil T 2020 Angew. Chem. Int. Ed. 59 6144
- [78] Ke G, Liu M, Jiang S, Qi X, Yang Y R, Wootten S, Zhang F, Zhu Z, Liu Y, Yang C J, Yan H 2016 Angew. Chem. Int. Ed. 55 7483
- [79] Fu Y, Zeng D, Chao J, Jin Y, Zhang Z, Liu H, Li D, Ma H, Huang Q, Gothelf K V, Fan C 2013 J. Am. Chem. Soc. 135 696
- [80] Xin L, Zhou C, Yang Z, Liu D 2013 Small 9 3088
- [81] Hansen M H, Blakskjaer P, Petersen L K, Hansen T H, Hojfeldt J W, Gothelf K V, Hansen N J V 2009 J. Am. Chem. Soc. 131 1322
- [82] Wilner O I, Weizmann Y, Gill R, Lioubashevski O, Freeman R, Willner I 2009 Nat. Nanotechnol. 4 249
- [83] Fu J, Liu M, Liu Y, Woodbury N W, Yan H 2012 J. Am. Chem. Soc. 134 5516
- [84] Ke Y, Lindsay S, Chang Y, Liu Y, Yan H 2008 Science 319 180
- [85] Subramanian H K K, Chakraborty B, Sha R, Seeman N C 2011 Nano Lett. 11 910
- [86] Zhang H, Chao J, Pan D, Liu H, Qiang Y, Liu K, Cui C, Chen J, Huang Q, Hu J, Wang L, Huang W, Shi Y, Fan C 2017 Nat. Commun. 8 14738
- [87] Pei H, Lu N, Wen Y, Song S, Liu Y, Yan H, Fan C 2010 Adv. Mater. 22 4754
- [88] Kühler P, Roller E M, Schreiber R, Liedl T, Lohmüller T, Feldmann J 2014 Nano Lett. 14 2914
- [89] Fang W, Jia S, Chao J, Wang L, Duan X, Liu H, Li Q, Zuo X, Wang L, Wang L, Liu N, Fan C 2019 Sci. Adv. 5 eaau4506
- [90] Li Z, Zhao B, Wang D, Wen Y, Liu G, Dong H, Song S, Fan C 2014 ACS Appl. Mater. Interfaces 6 17944
- [91] Zhang Y, Wang L, Liu H, Fan C 2017 Acta Phys. Sin. 66 147101 (in Chinese) [张祎男, 王丽华, 柳华杰, 樊春海 2017 物 理学报 66 147101]
- [92] Simoncelli S, Roller E M, Urban P, Schreiber R, Turberfield A J, Liedl T, Lohmüller T 2016 ACS Nano 10 9809
- [93] Gu H, Chao J, Xiao S J, Seeman N C 2010 Nature 465 202
- [94] Thubagere A J, Li W, Johnson R F, Chen Z, Doroudi S, Lee Y L, Izatt G, Wittman S, Srinivas N, Woods D, Winfree E, Qian L 2017 *Science* 357 eaan6558
- [95] Kopperger E, List J, Madhira S, Rothfischer F, Lamb D C, Simmel F C 2018 Science 359 296
- [96] Lauback S, Mattioli K R, Marras A E, Armstrong M, Rudibaugh T P, Sooryakumar R, Castro C E 2018 Nat. Commun. 9 1446
- [97] Li S, Jiang Q, Liu S, Zhang Y, Tian Y, Song C, Wang J,

Zou Y, Anderson G J, Han J Y, Chang Y, Liu Y, Zhang C, Chen L, Zhou G, Nie G, Yan H, Ding B, Zhao Y 2018 Nat. Biotechnol. **36** 258

- [98] Wiraja C, Zhu Y, Lio D C S, Yeo D C, Xie M, Fang W, Li Q, Zheng M, Van Steensel M, Wang L, Fan C, Xu C 2019 *Nat. Commun.* 10 1147
- [99] Ijäs H, Hakaste I, Shen B, Kostiainen M A, Linko V 2019 ACS Nano 13 5959
- [100] Burns J R, Lamarre B, Pyne A L B, Noble J E, Ryadnov M G 2018 ACS Synth. Biol. 7 767
- [101] Chen Q, Liu H, Lee W, Sun Y, Zhu D, Pei H, Fan C, Fan X 2013 Lab Chip 13 3351
- [102] Jungmann R, Avendaño M S, Woehrstein J B, Dai M, Shih W M, Yin P 2014 Nat. Methods 11 313
- [103] Vogele K, List J, Pardatscher G, Holland N B, Simmel F C, Pirzer T 2016 ACS Nano 10 11377
- [104] Kuzyk A, Schreiber R, Fan Z, Pardatscher G, Roller E M, Högele A, Simmel F C, Govorov A O, Liedl T 2012 Nature 483 311
- [105] Man T, Ji W, Liu X, Zhang C, Li L, Pei H, Fan C 2019 ACS Nano 13 4826
- [106] Zhou C, Duan X, Liu N 2015 Nat. Commun. 6 8102
- [107] Klein W P, Schmidt C N, Rapp B, Takabayashi S, Knowlton W B, Lee J, Yurke B, Hughes W L, Graugnard E, Kuang W 2013 Nano Lett. 13 3850
- [108] Gür F N, McPolin C P T, Raza S, Mayer M, Roth D J, Steiner A M, Löffler M, Fery A, Brongersma M L, Zayats A V, König T A F, Schmidt T L 2018 Nano Lett. 18 7323
- [109] Shen X, Asenjo-Garcia A, Liu Q, Jiang Q, García de Abajo F J, Liu N, Ding B 2013 Nano Lett. 13 2128
- [110] Lan X, Lu X, Shen C, Ke Y, Ni W, Wang Q 2015 J. Am. Chem. Soc. 137 457
- [111] Dai X, Li Q, Aldalbahi A, Wang L, Fan C, Liu X 2020 Nano Lett. 20 5604
- [112] Deng Z X, Mao C D 2004 Angew. Chem. Int. Ed. 43 4068
- [113] Becerril H A, Woolley A T 2007 Small 3 1534
- [114] Diagne C T, Brun C, Gasparutto D, Baillin X, Tiron R 2016

ACS Nano 10 6458

- [115] Knudsen J B, Liu L, Bank Kodal A L, Madsen M, Li Q, Song J, Woehrstein J B, Wickham S F J, Strauss M T, Schueder F, Vinther J, Krissanaprasit A, Gudnason D, Smith A A A, Ogaki R, Zelikin A N, Besenbacher F, Birkedal V, Yin P, Shih W M, Jungmann R, Dong M, Gothelf K V 2015 Nat. Nanotechnol. 10 892
- [116] Tapio K, Leppiniemi J, Shen B, Hytönen V P, Fritzsche W, Toppari J J 2016 Nano Lett. 16 6780
- [117] Sun W, Shen J, Zhao Z, Arellano N, Rettner C, Tang J, Cao T, Zhou Z, Ta T, Streit J K, Fagan J A, Schaus T, Zheng M, Han S J, Shih W M, Maune H T, Yin P 2020 Science 368 874
- [118] Zhao M, Chen Y, Wang K, Zhang Z, Streit J K, Fagan J A, Tang J, Zheng M, Yang C, Zhu Z, Sun W 2020 Science 368 878
- [119] Zhang Y, Mao X, Li F, Li M, Jing X, Ge Z, Wang L, Liu K, Zhang H, Fan C, Zuo X 2020 Angew. Chem. Int. Ed. 59 4892
- [120] Adleman L 1994 Science 266 1021
- [121] Bai M, Chen F, Cao X, Zhao Y, Xue J, Yu X, Fan C, Zhao Y 2020 Angew. Chem. Int. Ed. 59 13267
- [122] Liu H, Wang J, Song S, Fan C, Gothelf K V 2015 Nat. Commun. 6 10089
- [123] Chao J, Wang J, Wang F, Ouyang X, Kopperger E, Liu H, Li Q, Shi J, Wang L, Hu J, Wang L, Huang W, Simmel F C, Fan C 2019 Nat. Mater. 18 273
- [124] Zhang Y, Wang F, Chao J, Xie M, Liu H, Pan M, Kopperger E, Liu X, Li Q, Shi J, Wang L, Hu J, Wang L, Simmel F C, Fan C 2019 Nat. Commun. 10 5469
- [125] Fan S, Wang D, Cheng J, Liu Y, Luo T, Cui D, Ke Y, Song J 2020 Angew. Chem. Int. Ed. 59 12991
- [126] Wickham S F J, Bath J, Katsuda Y, Endo M, Hidaka K, Sugiyama H, Turberfield A J 2012 Nat. Nanotechnol. 7 169
- [127] Clelland C T, Risca V, Bancroft C 1999 Nature 399 533
- [128] Song J, Li Z, Wang P, Meyer T, Mao C, Ke Y 2017 Science 357 eaan3377

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Recent progress of frame nucleic acids studies towards atomic fabrications<sup>\*</sup>

Yang Bei<sup>1)</sup> Li Qian<sup>2)</sup> Liu Hua-Jie<sup>1)†</sup> Fan Chun-Hai<sup>2)‡</sup>

1) (Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Shanghai Research Institute for Intelligent

Autonomous Systems, School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

2) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 31 August 2020; revised manuscript received 30 September 2020)

#### Abstract

In recent years, the technology of traditional integrated circuit fabrication is facing a huge challenge. As the top-down lithography gradually approaches to its size limit, the development of atomic-scale precise fabrication for functional devices has already become a major scientific issue at present and might become a breakthrough in the development of information technology in the future. With the reference of the bottom-up self-assembly, which is the basic principle of constructing various advanced structures in living systems, the integrated assembly of atoms can be gradually constructed through a series of operations such as capturing, positioning, and moving atoms. The advent of framework nucleic acids (FNAs) happens to provide a new platform for manipulating single atom or integrating multiple atoms. As is well known, the nucleic acids are not only the carriers of genetic information, but also biological building blocks for constructing novel microscopic and macroscopic materials. The FNAs represent a new type of framework with special properties and features, constructed by nucleic acids' bottom-up self-assembly. With the improvement of chemical synthesis and modification method of nucleic acids, various molecules and materials, such as fluorophores, nanoparticles, proteins, and lipids, can be spatially organized on FNAs with atomic precision, and these functionalized FNAs have been widely explored in the fields of biosensing, biocomputing, nano-imaging, information storage, nanodevices, etc. Based on the features of precise addressability, superior programmability and tailorable functionality, FNAs can be used for implementing the artificial self-assembly of objects with atomic precision to realize the precise arrangement in spatial and functional integration of basic assembly units, and even prompt the development of device fabrication from atomic scale to macroscopic scale. This review focuses on the intersection of FNAs and atomic fabrication, giving a systematically description of the feasibility and advantages of precisely atomic fabrication with FNAs from three aspects. First, the DNA/RNA nanoarchitectures from static state to dynamic state and general strategies for programmable functionalization of FNAs are briefly introduced. Then the applications of FNAs in device fabrication are highlighted, including single molecule reactors, single molecule sensors, nanodevices for cargo loading and transporting, nanophotonics, nanoelectronics and information processing devices. Finally, an outlook of the future development of atomic fabrication with FNAs is given as well.

Keywords: framework nucleic acids, atomic fabrications, self-assembly, functional devices PACS: 62.23.St, 64.75.Yz, 81.16.Ta, 82.39.Pj DOI: 10.7498/aps.70.20201437

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2016YFA0400900, 2016YFA0201200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21722310, 21834007, 21873071, 91953106), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China.

 $<sup>\</sup>dagger$  Corresponding author. E-mail: liuhuajie@tongji.edu.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: fanchunhai@sjtu.edu.cn





Institute of Physics, CAS

# 二维Janus原子晶体的电子性质

王盼 宗易昕 文宏玉 夏建白 魏钟鸣

Electronic properties of two-dimensional Janus atomic crystal Wang Pan Zong Yi-Xin Wen Hong-Yu Xia Jian-Bai Wei Zhong-Ming 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 026801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201406 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201406 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

新型二维压电声子晶体板带隙可调性研究

Tunable bandgaps in novel two-dimensional piezoelectric phononic crystal slab 物理学报. 2018, 67(21): 214208 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180611

磁致伸缩/压电层叠复合材料磁电效应分析

Magnetoelectric effect analysis of magnetostrictive/piezoelectric laminated composites 物理学报. 2018, 67(7): 077702 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172307

基于导电原子力显微镜的单根GaN纳米带光调控力电耦合性能

Optically modulated electromechanical coupling properties of single GaN nanobelt based on conductive atomic force microscopy 物理学报. 2019, 68(23): 237304 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191097

### 高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能

Piezoelectric and electrocaloric properties of high performance potassium sodium niobate-based lead-free ceramics 物理学报. 2020, 69(21): 217705 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200540

### 压电效应—百岁铁电的守护者

Piezoelectricity—An important property for ferroelectrics during last 100 years 物理学报. 2020, 69(21): 217703 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200980

AgNbO3压电纳米材料压-电-化学耦合研究

Piezo-electrochemical coupling of AgNbO3 piezoelectric nanomaterials 物理学报. 2018, 67(10): 107702 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180287

# <sup>专题—原子制造:基础研究与前沿探索</sup> 二维 Janus 原子晶体的电子性质\*

王盼1)2) 宗易昕1) 文宏玉1) 夏建白1)2) 魏钟鸣1)2)†

(中国科学院半导体研究所,半导体超晶格国家重点实验室,北京 100083)
 2)(中国科学院大学,材料与光电研究中心,北京 100049)
 (2020 年 8 月 26 日收到; 2020 年 10 月 4 日收到修改稿)

自从石墨烯问世以来,具有各种新奇特性的二维材料在光电设备、自旋电子器件和谷电子器件等领域受 到越来越多的关注.其中,使用各种分子基团对石墨烯进行不对称官能化时出现的优异性质,引发了人们对 其他具有不对称表面特性的 Janus 二维材料的研究.作为二维材料的重要衍生物,Janus 二维材料(尤其是 Janus 过渡金属硫化物)已成为近年来的研究热点.实验和理论上均已证实这类材料由于具有镜面不对称性 而拥有新颖的特性,例如强的 Rashba 效应和平面外压电极化,为其在传感器、制动器和其他机电设备中的应 用提供了广阔的前景.本文综述了新兴的 Janus 二维材料(包括 Janus 石墨烯,各种 Janus 二维材料以及 Janus 二维范德瓦耳斯异质结)的最新研究进展,总结了 Janus 二维材料独特的电子性质和潜在的应用.最后, 给出了对 Janus 二维材料进行下一步探索的结论和展望.

关键词: Janus 原子晶体, 电子性质, Rashba 效应, 压电效应 PACS: 68.35.bg, 73.22.-f

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201406

## 1 引 言

自 2004 年以来, 石墨烯的发现为超薄二维 (2D) 材料的研究开辟了新领域<sup>[1]</sup>. 蓬勃发展的 2D 材料, 例如六方氮化硼 (h-BN)<sup>[2,3]</sup>, 过渡金属硫化 物 (TMDs)<sup>[4–10]</sup>, 单元素烯 (例如硅烯、锗烯、硼烯、 磷烯、砷烯、锑烯、铋烯、碲烯等)<sup>[11–25]</sup>, 过渡金属碳 化物/氮化物 (Mxenes)<sup>[26–30]</sup>、钙钛矿<sup>[31,32]</sup>、过渡金 属氧化物和金属卤化物等由于其独特的物理和化 学特性, 近年来在光电、传感器、催化、电池、生物 医学等领域受到巨大关注<sup>[33–50]</sup>. 在这些材料中, 分 子式为 MX<sub>2</sub> 的 TMDs 在实验和理论研究中都受 到了广泛的关注<sup>[51]</sup>, 这得益于它们的一些非凡的 物理性质, 例如, 由反演对称破缺引起的简并但不 等价的能谷, 由过渡金属原子的强自旋轨道耦合 (SOC) 引起的价带顶处相当大的自旋劈裂, 以及不 同的光激发圆偏振.这些与其他原子级薄层材料的 重要区别为 MX<sub>2</sub> 在谷电子学、自旋电子学、光电 子学等的研究中提供了独特优势<sup>[52-55]</sup>.实验上已 经通过自下而上和自上而下的方法制备了多种 2D 材料及其衍生物,这些方法包括机械剥离、液相 剥离、化学气相沉积 (CVD)、物理气相沉积 (PVD)、 溶液化学过程和化学气相传输 (CVT)<sup>[56-60]</sup>.

众所周知, 材料的电子和光学特性在很大程度 上取决于其晶体结构. 一类新型的 2D 材料, Janus 2D 材料, 由于其与传统 2D 材料不同的特性而受 到越来越多的关注. 在罗马神话中, Janus 是控制 起点, 终点和转折的上帝, 他有两副面孔, 一副回 顾过去, 一副眺望未来. 现在, "Janus"一词已被科 学界所采用, 用来表示在两个相对的面上显示不同 特性的材料. 虽然石墨烯具有巨大的应用潜力, 但 石墨烯本身具有零带隙, 这削弱了其在半导体和传 感器领域的竞争实力. 这是功能化石墨烯的研究

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2018YFB2200501)和国家自然科学基金(批准号: 11904360)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zmwei@semi.ac.cn

<sup>© 2021</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

数量激增的原因之一,其中包括石墨烯及其衍生物 与有机和无机分子的反应,石墨烯表面的化学修饰 以及与石墨烯的各种共价和非共价相互作用<sup>[61-65]</sup>. 2009年, Zhou等<sup>[66]</sup>首次设计出了半氢化石墨烯 结构,计算表明这是一种间接带隙为 0.46 eV 的铁 磁性半导体. Yang等<sup>[67]</sup>提出了氢化和卤化结合的 石墨烯,这种方法可将石墨烯的带隙调节在 0.06—0.32 eV 范围内,为各种电子应用中的石墨 烯带隙设计提供了有效的途径.随着对石墨烯及其 衍生物的广泛研究,人们提出将不对称官能化的石 墨烯称为 Janus 石墨烯.

受到 Janus 石墨烯的启发, 研究人员将该理念 扩展到了其他 2D 材料的实验和理论研究中, 尤其 是 TMDs 材料中. 单层半导体 MX<sub>2</sub> 由上下两层硫 族原子 X 和中间一层过渡金属原子 M 组成, 仅拥 有平面外的镜面反演对称性<sup>[68]</sup>. 在传统 2D 材料 MX<sub>2</sub>中, 面内反演对称性的破缺和强 SOC 效应导 致了 Zeeman 类型的自旋劈裂<sup>[54]</sup>. 然而, Rashba 类型的自旋劈裂<sup>[69,70]</sup> 却不总是出现在本征的 TMDs 中,这阻碍了它们在自旋场效应晶体管方面的潜在 应用. 在 2017年, Lu 和 Zhang 两个团队[71,72] 通过改 进的 CVD 方法成功地制备了 MoSSe. 单层的 Janus 过渡金属二硫化物 (MXY) 打破了平面外镜面对称 性,引入了垂直偶极矩和增强的 Rashba 自旋轨道 耦合[73],丰富了其在自旋电子学方面的应用.令人 满意的是, MXY 保留了 MX, 的出色性能, 从而扩 展了过渡金属硫化物的应用. 与传统 2D 材料相比, Janus 2D 材料合适的带边位置, 电子和空穴的有 效分离,以及固有内建电场引起的增强的气敏性, 使它们在光催化水分解和气体传感器领域中也具 有广泛的应用.此外,迄今为止研究的传统 2D 压 电材料的一个共同特征是, 它们的压电极化被限制 在平面内,因此基于这些材料的压电设备不具有平 面外操作模式. 与 MX<sub>2</sub>相比, Janus TMD 单层相 对于中心金属原子缺乏反演对称性,从而允许面外 压电极化. 据预测, 由于固有的平面外偶极矩的引 入, MXY 可以有效地用于水分解和 2D 压电设备 中[74-76]. 另外, 研究者已经实施了一些方法对这 些 MXY 材料中的自旋劈裂和谷极化进行操控, 例 如电场,应变和磁性掺杂[77-79].

本文详细综述了新兴的 Janus 2D 材料的最新 研究进展. 首先, 回顾了 Janus 石墨烯的研究进展; 其次主要概述了近三年来 Janus TMDs 单层, Janus 范德瓦耳斯斯 (vdW) 异质结以及其他 Janus 2D 材料的研究进展, 基于对它们的能带结构、Rashba 效应、压电性质和光催化性质的讨论, 分析了与其相关的潜在应用. 最后, 总结了 Janus 2D 材料的当前进展和未来前景.

# 2 Janus 石墨烯

为了调节石墨烯的电子性质、磁学性质和力学 性质等,研究人员进行了大量氢化和卤化石墨烯的 理论研究<sup>[80,81]</sup>.在2007年,Sofo等<sup>[82]</sup>基于第一性 原理总能计算预测了延展的二维烃的稳定性,并将 这种衍生自单个石墨烯平面的完全饱和的烃称为 石墨烷.石墨烷中所有碳原子都处于sp<sup>3</sup>杂化,并 形成六边形网络,氢原子以交替方式键合在平面的 两侧,具有稳定的可与其他烃(如苯、环己烷和聚 乙烯)相比的结合能.通过这种方法,椅形构型和 船形构型的石墨烷的直接带隙分别增大到了3.5 eV 和3.7 eV.此外,他们还预测了其在储氢和2D电 子技术方面的潜在应用.这项开创性的工作通过对 石墨烯进行原子工程改造从而实现了截然不同的 性能,随即引发了大量对石墨烯进行原子修饰的工 作.本节将重点介绍不对称氢化和卤化的石墨烯.

### 2.1 Janus 氢化石墨烯

在 2009 年, Zhou 等 [66] 首次利用密度泛函理 论预测,当除去石墨烷中一半的氢时,所得的半氢 化石墨烯将成为具有较小间接带隙 (0.46 eV) 的铁 磁性半导体. 这是由于半氢化破坏了石墨烯中离域 的π键网络,使未氢化的碳原子中的电子局域化且 不成对.这些位置的磁矩之间发生铁磁耦合,估算 的居里温度在 278—417 K 之间, 具有结构完整的 和均匀的无限磁平面.这与广泛研究的有限石墨烯 纳米结构 (例如 1D 纳米带和 2D 纳米孔) 不同, "之"字形边缘对于有限石墨烯纳米结构的磁性是 必不可少的. 从石墨烯到石墨烷再到半氢化石墨 烯,系统从金属演化为半导体,由非磁性转变为磁 性.因此,氢化为调节石墨烯的性能提供了一种新 的思路,具有前所未有的应用潜力.同年,Zhou等[83] 通过进一步的研究说明表面修饰可以精细地调节 石墨烯的电子结构和磁性. 他们证明了在完全氢化 的石墨烯片材上施加外部电场可以去除一侧的氢 原子, 而保留另一侧的氢原子, 从而形成半氢化的

石墨烯片材,其中不饱和 C 位点中的未成对电子 通过延展的 p-p 相互作用耦合产生磁矩. 此外, 通 过在石墨烯的其中两侧引入 F 原子 (F-G-F), 或在 半氢化石墨烯的另一侧引入 F 原子 (H-G-F), 都可 以进一步调节石墨烯的电子结构,使其成为具有直 接带隙的非铁磁性半导体,其带隙分别为 3.48 eV 和 3.70 eV. 之后, Xiang 等 [84] 通过将集团展开方 法与密度泛函理论相结合,对单面氢化的石墨烯进 行了研究,发现氢原子更倾向于形成一维链,这种 新颖结构的形成是电子动能和弹性应变能之间相 互竞争的结果. 单面氢化的石墨烯在低的氢覆盖率 下是热力学稳定的,并且一些氢化的石墨烯是半导 体, 类似于石墨烯纳米带. 在 2011 年, Haberer 等<sup>[85]</sup> 从实验上证实了基于石墨烯的新的稳定相存在 -C4H相.随即, Li 等<sup>[86]</sup> 就从理论上系统地研究了 新的 2D 碳氢化合物 C<sub>4</sub>H 的结构和电子性质, 尤其 是其 1D 类似物. 研究发现 C<sub>4</sub>H 层是稳定的具有周 期性的 Clar 六聚体芳香环的 2D 晶体, 而且是具 有宽带隙的半导体.由 C<sub>4</sub>H 层卷起的一维 C<sub>4</sub>H 纳 米管具有出色的热力学性质,并且无论管径和手性 如何, 都具有宽带隙. 相反, 将 C4H 层切成一维 C4H 纳米带可产生丰富的电子特性,根据手性和边缘构 型,它们可以是金属也可以是半导体.

## 2.2 Janus 卤化石墨烯

完全氟化的石墨烯是在 2010 年通过化学和机 械剥离氟化石墨的方法制备的,这种方法已成功应 用于由石墨制备石墨烯[87-89].为了更好理解氟化 石墨烯的结构特性,研究人员从理论上研究了氟化 石墨烯的不同构型,例如椅形、船形、锯齿形和扶 手椅形 (图 1(a))<sup>[90,91]</sup>. 根据第一性原理密度泛函理 论计算,可知椅形构型最稳定,类似于完全氢化的 石墨烯 (石墨烷). 除了完全氟化石墨烯 (C<sub>1</sub>F<sub>1</sub>) 外, 研究者还合成了许多部分氟化的石墨烯,其中氟化 程度可以控制电子性能,使其很好地应用于 2D 碳 基材料的带隙工程中. 2012年, Lee 等[92]设计了一 种通过用激光辐照含氟聚合物覆盖的石墨烯来选 择性氟化石墨烯的方法. 该含氟聚合物在激光照射 下可产生与石墨烯反应的活性氟自由基,且这种反 应仅发生在激光照射区域内. C-F 键形成的动力 学取决于激光功率和含氟聚合物的厚度,这证明了 氟化反应是通过含氟聚合物的分解而发生的.氟化 导致石墨烯的电阻急剧增大,同时保持了碳键网络

的基本骨架结构.考虑到氟化过程的简单性,并允 许使用无毒的含氟聚合物作为固体源,因此该方法 可用于生成氟化石墨烯. 2012年, Wang 等[93] 通过 氧化石墨烯与氢氟酸之间的反应,提出了一种可调 节 C/F 原子比 (R<sub>C/F</sub>) 的氟化石墨烯的有效合成方 法.结果表明,通过控制反应条件可以很容易地调 节 R<sub>C/F</sub>. 刚合成的氟化石墨烯呈层厚为 1—2 的片 状形态,可调节带隙范围为 1.82-2.99 eV,在光电 和光子器件中具有潜在的应用.此外, Yang 等[94] 通过密度泛函理论 (DFT) 研究了石墨烯的氯化. 与 C—H/C—F 键进行共价吸附氢化和氟化不同, 当单面石墨烯暴露时, Cl 原子会产生各种状态. 在 初始反应阶段, 它形成 Cl-石墨烯电荷转移络合物, 其中 C 轨道保持 sp<sup>2</sup> 杂化, 并且石墨烯是 p 型掺杂 的. 进一步的氯化可形成两种吸附构型: 一种是共 价键结合的 Cl--Cl 对, 其中 C 原子接近于 sp<sup>3</sup>杂 化. 随着 Cl 覆盖率的增大, 该构型可进一步聚集 成六边形环,并且最终的覆盖率小于25%.这种结 构是能量上有利的,因为 Cl 原子将形成 Cl,分子 逸出. 当石墨烯的两面都暴露时, 最稳定的吸附构 型是具有 25% Cl(C4Cl) 覆盖率的均匀有序模式, 而不是集体团簇. 他们还获得了各种氯化形式的石 墨烯的电子性质,证明了可以通过氯化将石墨烯的 带隙调节在 0-1.3 eV 范围内.

### 2.3 氢化和卤化结合的 Janus 石墨烯

2011年, Singh 等<sup>[95]</sup>从理论上预测了一种聚 偏二氟乙烯的 2D 类似物, 其中氟和氢原子以椅形 构型交替连接到碳原子上.他们分析了9种石墨烯 吸附 H 和 F 原子的不同构型, 在这些氢氟化石墨 烯 (hydrofluorinated graphene, HFC) 结构中, H 和 F 原子与 sp<sup>3</sup>杂化的 C 原子共价键合在一起. 图 1(b) 展示了 HFC-1 和 HFC-2 结构, 声子谱计 算发现只有 HFC-1 结构是稳定的, 该结构具有与 原始石墨烯相当的弹性强度和一个 3.34 eV 的直 接带隙.此外,在 zigzag 方向施加 3% 的压缩应力 后, HFC-2结构变得稳定且具有一个 5.25 eV 的间 接带隙,其能带结构如图 1(c) 所示. Yang 等<sup>[69]</sup> 通 过在石墨烯单层的相对侧上用共价键合的 H, F, Cl和Br进行不对称修饰来打开石墨烯的带隙,研 究发现 H-C-F, H-C-Cl, H-C-Br, F-C-Cl, F-C-Br, Cl-C-Br的带隙分别为 0.17, 0.06, 0.16, 0.26, 0.32, 0.09 eV, 这个方法为各种电子应用中的石墨烯带隙



图 1 (a) 椅形、船形、锯齿形和扶手椅形等氢/氟化石墨烯的四种不同结构,不同的颜色(阴影)表示石墨烯平面上方和下方的 吸附物(H或F)<sup>[90]</sup>;(b) HFC-1和HFC-2的俯视图和侧视图<sup>[95]</sup>;(c) 结构优化的石墨烯衍生物 HFC-1和 HFC-2的电子能带结构和 相应的态密度<sup>[95]</sup>;(d) 对于  $C_2$ HF和  $C_4$ HF的每种构型,沿石墨烯片的 x方向(定义在顶部插图中) 施加单轴应变  $\varepsilon_{11}$  会引起垂直于 平面的极化变化<sup>[99]</sup>

Fig. 1. (a) Four different configurations of hydrogen/fluorine-graphene: Chair, boat, zigzag, and armchair configurations, the different colors (shades) represent adsorbates (H or F) above and below the graphene plane<sup>[90]</sup>; (b) top and side views of HFC-1 and HFC-2; (c) electronic band structure and corresponding density of states of the optimized structures of graphene derivatives HFC-1 and HFC-2<sup>[95]</sup>; (d) applying uniaxial strain  $\varepsilon_{11}$  along the *x*-direction (defined in top inset) of the graphene sheet induces a change in polarization normal to the plane for each configuration for C<sub>2</sub>HF and C<sub>4</sub>HF<sup>[99]</sup>.

工程设计提供了有效的途径.此外,在范德瓦耳斯 修正的密度泛函理论计算框架下,Li等<sup>[96]</sup>研究了 单层和双层氢氟化石墨烯(HGF).他们发现单层 HGF 是直接能隙为 2.82 eV 的半导体,而双层 HGF 在其最稳定的堆叠模式下是金属.施加外部 电场可以有效地打开 HGF 双层的带隙,这为制造 基于 HGF的纳米级电子和光电设备提供了新思路, 并启发人们在能带结构工程中更多地利用范德瓦 耳斯相互作用.Zhang等<sup>[97]</sup>首次在实验上制备出 不对称修饰的单层石墨烯-Janus 石墨烯.它是通过 两步表面共价官能化并借助多介导转移的方法制 造的.他们首先在单面功能化石墨烯层上旋涂 PMMA 膜,然后从衬底上剥离 PMMA/石墨烯, 随后以 PMMA为基底进行保护,对剥离的片材进 行翻转以对石墨烯的另一面进行不对称修饰,最后 去除 PMMA 得到 Janus 石墨烯. 通过在每侧共接 枝卤素和芳基/氧官能团可产生 4 种类型的 Janus 石墨烯. 他们发现一侧的化学修饰能够影响另一侧 的化学反应和物理湿度, 表明两个基团之间的相互 作用. 这种新颖的不对称结构为 2D 化学和具有多 种功能的石墨烯器件的研究提供了平台.

本征石墨烯由于具有中心对称的点群,所以其 不具有压电性质. Ong 等<sup>[98]</sup>通过表面原子的选择 性吸附将压电效应引入到非压电石墨烯中. 他们的 计算表明,在单层石墨烯的一侧掺杂原子会破坏反 演对称性而产生压电性,并产生了与 3D 材料相当 的面内压电极化. 之后, Ong 等<sup>[99]</sup>进一步研究了一 侧吸附氢和另一侧吸附氟的石墨烯的压电性质. 在 实验中这种吸附可能导致表面上原子具有多种构 型. 他们对 C<sub>2</sub>HF 和 C<sub>4</sub>HF 这两种化学计量的构型 进行了详尽的计算,并使用密度泛函理论预测了它 们的机电性能 (如图 1(d) 所示). 计算表明所有的 排列均显示平面外压电效应 (e31 不为零), 而且最 低能量的排列还显示出平面内压电效应 (e11 不为 零). 因此, e31 和 e11 压电性都可以应用于压电单层 石墨烯的设计中,从而为石墨烯单层在谐振器,传 感器和纳米机电系统中进行单片集成提供了途径. 随后, Kim 等<sup>[100]</sup> 通过计算卤代石墨烷 (C<sub>2</sub>HX)<sub>n</sub> 的4个 Janus 结构的稳定性和电子性质, 研究了其 压电性质的起源. 他们发现 (C<sub>2</sub>HF)<sub>n</sub> 中压电性的 电子贡献主要与 F 原子周围电子分布的变化有关. 通过用氯取代氟,系统的压电性增强,但稳定性下 降. 除了氢和卤族元素, 小有机分子和聚合物也可 在石墨烯的表面吸附,从而有效地调整石墨烯的电 子性质,磁性和力学性质,丰富其在电子设备、传 感器、药品、制动器等方面的应用[101].

## 3 Janus TMDs

Janus 石墨烯的发现引发了人们对石墨烯之 外的其他 2D 材料的探索, 尤其是对 TMDs 的研 究<sup>[102-109]</sup>. 2013 年, Cheng 等<sup>[73]</sup> 首次提出了 TMDs 的 Janus 结构, 为以后的实验研究提供了重要的指 导.由于结构对称性的破缺, Janus TMDs 具有提 高的 Rashba 自旋劈裂和压电效应.本节主要总结了 近三年来 Janus 2D TMD 材料的电子结构、Rashba 效应、压电性质和光催化性质.

Zhou 等<sup>[110]</sup>利用第一性原理研究了 WSSe 的 结构和电子性质. 图 2(a) 是 Janus MXY 晶体的一 般结构. 用一种不同的硫族原子 Y 替代 MX2 其中 一层的 X 原子, 便可得到 MXY. 替代之后, MXY 的对称性降低,关于中间层的 M 原子不再对称.优 化后的晶格常数介于 MX2和 MY2之间, M-X, M-Y的共价键长也不再相同. 一般来说, 由于 S原子的氧化性最强,其得电子能力强,所以 M-S键的键长最短.图 2(a)还展示了 z方向平均 静电势和电荷密度差分图. 垂直方向的镜面对称破 缺导致了 X, Y 原子层两侧不同的静电势. 以 WSSe 为例, S和 Se 原子两侧的静电势差达到了 0.738 eV. 电荷密度差分图中, 红色和蓝色分别表 示电子的积累和耗尽,从插图中可以看出,S和 Se 原子周围局域的大量电子, 表明它们从 W 原子 中获取电子. Xia 等[111]使用第一性原理详细地

研究了 Janus MXY 的电子特性和光催化应用的 普遍性. 室温下的分子动力学模拟显示 MXY 的总 能量在一个固定值附近做规则的涨落,最终也没有 发生键的破缺和结构畸变,表明它们在室温下是动 力学稳定的. MXY 的声子谱共有 9 个分支, 3 个是 位于低能区域的声学支,6个是位于高能区域的光 学支. 声子谱显示 MXY在 Γ 点附近没有虚频, 表 明它们是热力学稳定的. 此外, 他们计算了 MXY 在 HSE+SOC 方法下的能带结构, 如图 2(b) 所示. 单层 MSSe, MSeTe 拥有直接带隙, 导带底 (CBM) 和价带顶 (VBM) 都位于 K 点. MSTe 拥有间接带 隙, CBM 和 VBM 都位于 K 点和 Γ 点之间的不同 位置. 它们的带隙值的大小关系为:  $MS_2 > MSSe$ > MSe<sub>2</sub> > MSeTe > MSTe > MTe<sub>2</sub>. 因此, 可以 通过形成极性 MXY 结构来调制 MX<sub>2</sub> 的带隙值. 这为设计 2D TMDC 材料可调制的光电性质的提 供了一个合理的依据. Rashba 效应来自于半导体 体系自身的结构反演不对称,也是一种自旋-轨道 耦合效应,自旋向上和向下的能带发生劈裂. Rashba 自旋劈裂的强度可以用 Rashba 参数来定 义,  $\alpha_{\rm R} = 2E_{\rm R}/k_{\rm R}$ . 图 2(b) 中还展示了放大的  $\Gamma$  点 的 Rashba 能量  $E_{\rm R}$  和动量偏移  $k_{\rm R}$ . 对于相同的 M 原子,  $\alpha_{\rm R}$  的数值随着 XY = SSe, STe, SeTe 顺 序依次增大. 总体来说, WXY 的  $\alpha_{\rm B}$  比 MoXY 大, 这是由于 W 原子的 SOC 效应比 Mo大. 尤其是 MoSeTe, WSeTe 的 Rashba 参数已经超过了 0.13 eV·nm. 具有大 Rashba 自旋劈裂的 Janus MXY 是未来自旋电子器件的有希望的候选材料.

对体系施加垂直电场被认为是通过打破 2D 电子系统中的反演对称性来调控电子结构的有效 方法,它可以创建和操纵自旋劈裂而无需改变系统 的时间反演对称性. Hu 等<sup>[79]</sup>研究了垂直外加电场 和面内双轴应变对 Rashba 自旋劈裂的影响. 通过 研究 Rashba 参数随外加电场和面内双轴应力的 变化,他们发现, MSTe 的 Rashba 参数对外加电 场不太敏感. MSeTe 和 MSSe 的 Rashba 参数随 正电场线性增加,然而负电场抑制了其 Rashba 劈裂. 拉伸应力会抑制 Rashba 自旋劈裂,压缩应力 显著提高了 Rashba 参数. MoSeTe 的 Rashba 参数 在 3% 的压缩应力下,从平衡状态下的 47.9 meV·nm 提高到了 111.7 meV·nm. 总的来说,6种材料的 Rashba 参数在 3% 的压缩应力下都有明显的增大. 与外加电场相比,面内应力对 Rashba 自旋劈裂的



图 2 (a) 优化后的 WSSe 单层结构和垂直于 WSSe 单层方向的平均静电势, 插图是差分电荷密度, 其中红色和蓝色分别表示电子的积累和耗尽<sup>[110]</sup>; (b) 通过 HSE 和 SOC 方法给出 Janus MXY 单层的能带结构<sup>[111]</sup>; (c) 当单轴应变  $\varepsilon_1$  在-0.5%—0.5%之间时, MoSTe 单层的面内和面外压电极化的线性变化, 给出  $e_{11}$  和  $e_{31}$  值 (单位:10<sup>-10</sup> C/m)<sup>[74]</sup>

Fig. 2. (a) Optimized structure of the WSSe monolayer, and the average electronic potential energy in the vertical direction of the WSSe monolayer, the inset is the differential charge density, where the red and blue mean accumulation and depletion of electrons, respectively<sup>[110]</sup>; (b) band structures of monolayer Janus MXY are given by HSE and SOC methods<sup>[111]</sup>; (c) linear changes of in-plane and out-of-plane piezoelectric polarizations of the MoSTe monolayer occur when subject to a uniaxial strain  $\varepsilon_1$  between -0.5% and 0.5%, giving its  $e_{11}$  and  $e_{31}$  values (unit:  $10^{-10} \text{ C/m}$ )<sup>[74]</sup>.

调控作用更为明显.此外, Chen 等<sup>[112]</sup> 通过电荷掺 杂的方式调节 Rashba 效应.他们发现,电子掺杂 可以有效地增强 2D Janus TMD 中 VBM 和 CBM 处的 Rashba 自旋劈裂,而无需持续消耗能量,这 种方法优于传统技术 (电场和应变工程),但空穴掺 杂会削弱 2D Janus TMD 中的 Rashba 效应;他们 还指出了电荷转移在调节 2D 极性半导体中的 Rashba 自旋分裂中的重要作用.Wang等<sup>[113]</sup>用 HSE + SOC 方法计算了 MXY 的面外和面内光 吸收谱.他们发现,6种材料的光吸收谱在两个极 化方向上展示出了很强的各向异性.平面外光吸收 谱相对于平面内光谱有明显的蓝移,导致了其在可 见光部分弱的吸收.因此,作为用于太阳能电池和 光催化剂的材料, Janus TMDs 单层应该与光源平 行,以获得高吸收效率.在面内方向,当光子能量 大于 2 eV 时,JTMD 显示出强的光吸收.在可见 光范围内,MoSeTe,WSeTe,WSTe 的吸收系数达 到了  $3.5 \times 10^5$  cm<sup>-1</sup>,与传统的光吸收材料相当<sup>[114]</sup>.

具有本征偶极矩的 Janus TMDs 被认为是水 分解的有效光催化剂. 通过第一性原理计算可以研 究它们的带隙, 氧化还原能级以及电子和空穴的分 离, 从而了解其优异的光催化活性的机理. Janus 结构中的固有偶极矩会引起明显的能带弯曲, 从而 实现相对于水氧化还原电势的有利的带边位置, 这 使具有 Janus 结构的 2D 材料成为有效的光催化 剂. 电子和空穴由于内部电场的作用而在 Janus 结 构的不同表面上分隔开, 从而有效地抑制了电子和 空穴的复合并确保了高效率的光催化活性. 由此引



图 3 (a)Janus 硅的晶体结构 (俯视图和侧视图) 及其第一布里渊区<sup>[132]</sup>; (b) 单层 Janus M<sub>2</sub>XY 单层的俯视图和侧视图以及及其 第一布里渊区<sup>[138]</sup>; (c)Janus III 族硫化物单层离子弛豫的压电系数 d<sub>11</sub>和 d<sub>31</sub><sup>[130]</sup>; (d) b(zigzag) 方向上的单轴应变引起的铁弹性转 变 (上图), 在 armchair 方向的单轴应变下 2H VSSe 单层的面内和面外压电极化的线性变化 (下图)<sup>[150]</sup>

Fig. 3. (a) Crystal structure of Janus silicene (top and side view) and their first Briliouin  $\text{zone}^{[132]}$ ; (b) top and side view of a singlelayer Janus M<sub>2</sub>XY monolayer, the reciprocal lattice vectors and high-symmetry points are also presented; (c) relaxed-ion piezoelectric coefficients  $d_{11}$  and  $d_{31}$  of Janus group-III chalcogenide monolayers<sup>[139]</sup>; (d) energy profiles of ferroelastic switching as a function of uniaxial strains in the *b* (zigzag) direction, linear changes in the in-plane and out-of-plane piezoelectric polarizations of the 2H VSSe monolayer under uniaxial strain (armchair)<sup>[150]</sup>.

发了大量对于 Janus TMDs 光催化水分解性质的 研究<sup>[75,115]</sup>. 光催化水分解的机制为: 半导体催化剂 通过吸收太阳光将价带中的电子激发到导带, 形成电子空穴对. 因此, 光生电子和空穴可以参与 氢气和氧气的生成过程. 一般, 标准的还原势和氧化 势分别可写为  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{ox}} = -5.67 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV},$  $E_{\text{Or}/\text{H}_2\text{O}}^{\text{red}} = -4.44 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV}$ <sup>[116]</sup>. 光催化过 程涉及光生载流子的分离和输运,对于水分解, pH=0时催化剂的带隙需要大于 1.23 eV. Wang 等<sup>[113]</sup>利用 PBE + SOC 和 HSE06 + SOC 方法 计算了 6种 Janus TMD 单层的导带底和价带顶 相对于真空能级的位置.发现,在 HSE06 + SOC 方法下,6种材料的导带底和价带顶相对于 PBE + SOC 方法分别发生了上移和下移.不论使用哪

种方法,导带底的位置都高于水分解的还原势 (-4.44 eV), 价带顶都高于氧化势 (-5.67 eV). 表明 这6种材料都可以作为水分解制氢的催化剂. Ju 等[117] 发现 WSSe 具有足够的驱动力激发用于 水氧化还原反应的载流子,以及良好的抗光致腐蚀 性能. 他们还发现, 可以通过拉伸应变有效地提高 能量转换效率和降低激子结合能来进一步改善水 分解的光催化性能.因此, Janus WSSe 被认为是 一种有前途的水分解光催化剂.此外,多层 MoSSe 的光催化性质也被广泛研究. Wei 等[118]研究了堆 叠效应对双层 MoSSe 光催化性质的影响. Guan 等[76] 进一步研究了不同层数不同堆叠模式下的电 子和光催化性质. 研究发现不同堆叠方式的双层 MoSSe 都是间接半导体; 多层 MoSSe 的间接带隙 随着层数的增加而单调减小,他们指出这可能是由 于量子限制效应和层间相互作用导致的. 虽然 Janus MoSSe 单层被认为是潜在的水分解光催化 剂,但是水分子与 MoSSe 表面之间的弱范德瓦耳 斯相互作用极大抑制了光催化效率. Ma 等<sup>[119]</sup> 基 于第一性原理,提出了一种利用单原子功能化解 决 MoSSe 不足的方法. 通过研究第一行 Sc-Zn 过 渡金属 (TMs) 元素对水分子与 MoSSe 之间的相 互作用机理,他们发现所有 TMs(除锌外)均能在 MoSSe的S和Se两侧产生强烈的化学吸附,并且 H<sub>2</sub>O和 MoSSe 之间的相互作用由最初的弱 vdW 相互作用已成功转化为强化学相互作用, 这表明过 渡金属原子在光催化水分解中起非常活跃的作用.

由于在纳米级能量收集、传感器和制动器中的 潜在应用, 2D 材料中的压电性质已引起了广泛的 关注. Dong 等<sup>[74]</sup> 计算了 Janus MXY (M = Mo 或 W, X/Y = S, Se 或 Te) 单层和多层结构的压 电性质,发现其具有大的面外压电极化.对于 MXY 单层,基平面中的单轴应变会引起强的面内压电极 化和弱得多的面外压电极化. 对于多层 MXY, 无 论堆叠顺序如何,基平面中的单轴应变都会引起非 常强的面外压电极化. 面外压电系数 daa 在多层 MoSTe 中最强 (5.7—13.5 pm/V, 取决于堆叠顺序), 比常用的 3D 压电材料 AlN 更大 (d<sub>33</sub> = 5.6 pm/V), 其他多层 MXY 结构中的 daa 稍小. Yagmurcukardes 等<sup>[120]</sup> 计算了 1*H*-MoSTe 和 1*T'*-MoSTe 的压电系 数,他们发现面外压电存在于1H-MoSTe中,非中 心对称的1T'-MoSTe具有较大的压电系数.此外, Janus TMDs 还被预测具有超高的气体灵敏度[121,122]、 超高的载流子迁移率和长的激子寿命,优秀的铁弹性质和量子自旋霍尔相,这些性质极大地促进了它们在气敏传感器、高性能电子器件<sup>[123]</sup>、光检测和收集<sup>[124]</sup>、形状记忆设备和自旋电子器件<sup>[125]</sup>方面的应用.

# 4 其他极性材料

除了 Janus 石墨烯和 Janus TMDs, 其他 2D Janus 材料也在理论上被广泛研究, 例如 SnSSe, VSSe, PtSSe, ReSSe,  $M_2XY$  (M = Ga, In; X, Y = S, Se, Te,  $X \neq Y$ ), MXY (M = Hf, Ti, Zr; X, Y = S, Se, Te, X ≠ Y) 等<sup>[126-130]</sup>. 早在 2010 年, Zhou 等[131] 就基于第一性原理计算揭示了被氢化和氟化 的 BN 单层的一些不寻常的特性. 这些特性与石墨 烯不同,即使它们共享相同的蜂窝结构.与石墨烯 在完全氢化时会经历金属到绝缘体的转变不同, BN 的带隙在完全被氢化时会明显变窄.此外, BN 单层的带隙可以从 4.7 eV 调整到 0.6 eV, 并且它 可以是直接或间接半导体,甚至是半金属,具体取 决于氢原子的表面覆盖率. 与石墨烯不同, BN 单 层由不同原子组成. 当H和F进行吸附时,会出现 具有丰富的电子和磁性的各向异性结构. 2016年, Sun 等[132] 设计了一种被氢和卤素原子不对称官能 化的硅烯-Janus 硅烯, 其结构如图 3(a) 所示. 与硅 烯相比,所有 Janus 硅烯体系都是直接带隙半导 体. 通过仔细调整吸附原子的化学组成, Janus 硅 烯的带隙可以调节在 1.91-2.66 eV 的范围内. 同 年, Liu 等<sup>[133]</sup> 通过光吸收谱和理论计算研究了 ReSSe 合金的带隙. 他们发现, 基于 ReSSe 的场效 应晶体管显示出典型的 n 型行为,其迁移率约为 3 cm<sup>2</sup>/(V·s), 开关比为 10<sup>5</sup>, 并且具有面内各向异 性电导率. 该设备还显示出良好的光响应特性, 光 响应率为 8 A/W.

近年来, Janus M<sub>2</sub>XY (M = Ga, In; X, Y = S, Se, Te) 的压电性质, 光催化水分解性质, 热电性质以及紫外光电探测器方面的应用被广泛研究<sup>[134–137]</sup>. Silva 等<sup>[138]</sup>系统地研究了 Janus Ga<sub>2</sub>XY和 In<sub>2</sub>XY (X = S, Se, Te; Y = S, Se, Te) 单层的结构, 电子和光催化性能. 其结构如图 3(b) 所示, 在上下两侧存在不同的硫族元素, 从而产生了垂直于平面的电偶极矩. 计算得出的声子谱表明, 所有Janus 材料在力学上都是稳定的. 从能带结构中得

出,除 Ga2SSe 外,其他 Janus 晶体均表现出直接 带隙. 他们还根据 GW Bethe-Salpeter 方法计算得 出这些材料具有比原始系统更低的激子结合能 (0.3-0.7 eV). 压电是一种独特的材料特性, 可以 将机械能转化为电能,反之亦然. Guo 等<sup>[139]</sup>设计 了一系列 III 族单硫化物的衍生 Janus 结构, 包括 Ga<sub>2</sub>SSe, Ga<sub>2</sub>STe, Ga<sub>2</sub>SeTe, In<sub>2</sub>SSe, In<sub>2</sub>STe, In<sub>2</sub>SeTe, GaInS<sub>2</sub>, GaInSe<sub>2</sub>和 GaInTe<sub>2</sub>. 它们的压电系数如 图 3(c) 所示, 最高者可达 8.47 pm/V, 是完美的 III 族单硫族化物单层的最大值的 4 倍. 此外, 这 些 Janus 结构的对称性破缺会引起面外偶极化,从 而产生 0.07—0.46 pm/V 的面外压电系数. 增强的 压电性能丰富了这些材料在压电传感器和纳米发 电机方面的应用. Bai 等<sup>[140]</sup>将所有 Janus M<sub>2</sub>XY (M = Ga, In; X, Y = S, Se, Te) 单层的带边位置 相对于水的还原和氧化势进行了对齐.他们发现, Janus SGa<sub>2</sub>Te 单层的 VBM 高于 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 的氧化 势,表明它不能通过水分解产生 O2. 但是其余 Janus 单层的带边缘位置均跨越了水的氧化还原 势,表明这些材料是用于水分解的潜在光催化剂.

近期, Guo 等<sup>[141]</sup> 预测了一种动力学和力学稳 定的间接带隙半导体-Janus SnSSe. 研究发现, SnSSe 单层具有高载流子迁移率, 高的吸收系数, 高的功率因子,强的面内压电极化,这表明 Janus SnSSe 结构可以制造成具有独特的电子,光学,压 电和输运特性结合的器件.此外, Zhang 等<sup>[142]</sup>系 统地研究了 SnXY (X = O, S, Se, Te; Y = O, S, Se, Te; X≠Y) 体系的电子和压电性质. 计算表明, Te参与的 Janus 系统始终为金属, 而其他系统的 带隙范围为 0.33—1.74 eV. 合适的价带顶位置保 证了这些半导体 Janus 单层可用作氧还原反应的 有效催化剂.由于失去了反演对称性, Janus 材料 具有压电特性. SnOSe 的面内压电系数 d<sub>11</sub> 高达 27.3 pm/V, 比报道的压电材料 (如石英、MoS<sub>2</sub> 等)大一个数量级. Nguyen 等<sup>[143]</sup> 通过对 Janus SnSSe 单层施加电场和应力,发现电场对电子和光 学性能的影响很小,但双轴应变在控制这些性能方 面起着关键作用. Janus SnSSe 单层具有从可见光 到紫外区域的宽吸收谱, 单层的最大吸收系数在紫 外线区域高达 11.152 × 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>, 还可以通过应变 工程来增加吸收系数,因此成为光电子器件中有前 途的材料. Peng 等<sup>[14]</sup>提出了具有引人注目的光 催化性能的 2D Janus PtSSe, 他们通过第一性原 理计算得出: 单层 PtSSe 具有 2.19 eV 的间接带 隙,其在可见光区域拥有高吸收系数,并具有合适 的带边位置以及强大的载流子分离和转移能力,因 此其成为光催化水分解有希望的候选者.具有不同 堆叠结构的双层 PtSSe 化合物由于带隙小以及内 建电场,即使在红外光下也可用于水分解.此外, Janus PtSSe 还具有双轴应变可调的电子结构和 输运系数<sup>[145]</sup>及优秀可调的气敏性<sup>[146]</sup>. Kahraman 等<sup>[147]</sup> 研究发现所有 Janus 结构的 PtXY(X, Y = S, Se, Te) 都是间接带隙半导体, 它们的拉曼光谱 显示出独特的特征,这些特征源于平面外对称性的 破坏. 他们还证实这些 Janus 晶体的面内和面外方 向上的压电系数与 PtX<sub>2</sub>相比均有显著提高. Ersan 等<sup>[148]</sup> 发现在 Janus PtX<sub>n</sub>Y<sub>2-n</sub> (X, Y = S, Se, Te;  $0 \le n \le 2$ ) 单层中, 析氢和析氧反应发生在 不同的表面上,并且所施加的应变增强了催化活性.

Yang 等<sup>[149]</sup>的研究表明, Janus-VSSe 不仅是 一种磁性半导体, 而且还表现出明显的面内和垂直 压电性.这些磁性材料的面内压电系数高于传统 的 3D 压电材料 (例如 α-石英).磁性和压电性的共 存使 VSSe 成为纳米自旋器件中很有希望的压电 材料. Zhang 等<sup>[150]</sup>的进一步研究发现, VSSe 单层 由于空间和时间反演对称性的破缺而显示出大的 谷极化.低对称的 *C*<sub>3v</sub> 点群导致巨大的面内压电极 化.如图 3(d) 所示, 当极高的反向应变 (73%)施加 在磁性 VSSe 单层上时, 他们发现了应变驱动的 90°晶格旋转, 表明其固有的铁弹性. 压电性, 铁弹 性和谷极化的结合使磁性 2D Janus VSSe 成为诱 人的材料, 有望应用于纳米电子, 光电子和谷电子 设备中<sup>[151,152]</sup>.

寻找具有室温磁有序和高自旋极化的 2D 材 料对于开发下一代纳米自旋电子器件至关重要.除 了 VSSe 外,其他磁性 Janus 2D 材料也被广泛研 究<sup>[153–155]</sup>. He 等<sup>[156]</sup> 首次提出了一种新型的具有 较高的奈尔温度,完全补偿的反铁磁序 (零磁化强 度)和完全自旋极化的 2D 磁性半导体,即不对称 官能化的 MXenes  $Cr_2CXX_0$  (X,  $X_0 = H, F, Cl, Br,$ OH). 其中  $Cr_2CFCl, Cr_2CClBr, Cr_2CHCl, Cr_2CHF$ 和  $Cr_2CFOH$  的奈尔温度高达 400 K. 通过电子或 空穴掺杂可以很容易地控制自旋载流子的取向 和从双极磁性半导体到半金属反铁磁体的转变. Jiao 等<sup>[157]</sup> 提出了一种 *Pma*2 相的新型 Janus  $Cr_2$  $O_2XY(X = Cl, Y = Br/I) 单层, 计算表明它们是$  铁磁半导体,并且可以通过实验轻松合成. 通过施加压缩应变,可以在  $Cr_2O_2CII$  单层中实现从铁磁半导体到反铁磁金属/半导体的量子相变. 近期,实验上成功合成了  $VI_3$ ,但是它的弱铁磁性和低的居里温度限制了它的潜在应用. 基于此, Ren 等<sup>[158]</sup>设计了一系列 Janus 结构  $V_2Cl_3I_3$  (VCII),  $V_2Br_3I_3$  (VBrI)和  $V_2Cl_3Br_3$  (VCIBr),其居里温度可提高至 240 K,对体系施加 6%的拉伸应力可将居里温度提高至 280 K. 此外,他们还系统地研究了这些材料中高居里温度  $T_C$ 和拉伸应变增加  $T_C$ 的原因,为扩大室温铁磁性半导体家族又迈出了一步.

磁斯格明子是一种受拓扑保护的纳米尺度的 涡旋磁结构,它们主要存在于非中心对称的手性磁 性材料以及界面镜面对称性破缺的磁性薄膜材料 中. 尺寸小, 稳定性高且易于操控的特点使它们有 望应用于未来高密度,低功耗,非易失性存储器件 中<sup>[159-161]</sup>. 最近,实验上合成了很多 2D 磁性材料, 例如  $\operatorname{CrI}_3^{[162]}, \operatorname{Cr}_2\operatorname{Ge}_2\operatorname{Te}_6^{[163]}, \operatorname{Fe}_3\operatorname{GeTe}_2^{[164]}, \operatorname{VSe}_2^{[165]},$ MnSe<sub>2</sub><sup>[166]</sup>, 这些材料的发现为自旋电子技术的研 究带来了新的机遇. 但是, 这些 2D 磁体中都不具 有 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用 (Dzyaloshinskii-Moriva interaction, DMI) 和磁斯格明态. DMI 在非共线磁性纳米结构的形成中起着至关重要的 作用. 一个系统若要具有 DMI, 除了强的 SOC 和 磁性外,还要求系统具有破缺的反演对称性[167,168]. 然而上述 2D 磁性材料都具有反演对称性. 在 2D 系统中,可以通过施加电场或应力,掺杂,建立异 质结等方式来打破反演对称性[52,169,170]. 但是, 对于 实际应用而言,没有反演对称性且具有本征 DMI 和斯格明子的 2D 磁体是更为简单和理想的材料. 具有反演不对称性的 Janus TMDs 的合成为设计 具有本征的 DMI 和斯格明态的 Janus 磁性材料提 供了方向<sup>[71,72]</sup>. Yuan 等<sup>[153]</sup> 基于 MnSe<sub>2</sub>和 VSe<sub>2</sub> 设计了 4 种 Janus vdW 磁体: MnSTe, MnSeTe, VSeTe, MnSSe, 并通过第一性原理计算研究了它 们的磁性 (包括磁交换相互作用, SOC, DMI), 使 用微磁模拟研究了斯格明态的产生和调制. 他们发 现由于反演对称性的缺乏和强 SOC 的存在, Janus MnSTe, MnSeTe, VseTe 中具有大的本征 DMI, 微磁模拟表明在没有外加磁场的情况下, 斯格明子 可以稳定存在于 MnSTe, MnSeTe 中, 并且其大小 和形状可以被外加磁场调控. Liang 等<sup>[154]</sup> 通过研 究 Janus MnXY (X, Y = S, Se, Te, X  $\neq$  Y) 发现 MnSeTe 和 MnSTe 的 DMI 与最新的铁磁体/重金 属异质结的 DMI 相当, 他们还通过蒙特卡罗模拟 发现, 在低温下, 通过施加外部磁场, MnSeTe 和 MnSTe 单层的基态可以从铁磁态转变为斯格明 态. Xu 等<sup>[171]</sup> 基于 CrI<sub>3</sub> 设计了 Janus Cr(I, X)<sub>3</sub> (X = Br, Cl), 研究发现这两种材料中也具有足够强的 DMI, 并且发现 Cr(I, Br)<sub>3</sub> 中具有本征的斯格明 子. 这些研究丰富了 Janus 2D 材料在自旋电子学 方面的应用.

此外, Janus MXY (M = Ti, Zr, Hf; X, Y = O, S, Se, Te 或 Cl, Br, I; X ≠ Y) 体系的电子结 构,光学性质,光催化效应和压电性质也被广泛研 究<sup>[172-174]</sup>. Chen 等<sup>[175]</sup> 发现 Janus MXY (M = Ti, Zr, Hf; X = S, Se; Y = O, S; X  $\neq$  Y) 单层是带 隙范围从 0.739-2.884 eV 的半导体; 因为 TiSO, ZrSO 和 HfSO 单层具有合适的带隙和水分解的最 佳氧化还原势,所以它们是有希望的光催化候选物; 并且由于 ZrSeS 和 HfSeS 单层具有高的载流子迁 移率而适合用于纳米级电子学.进一步表明, TiSO, ZrSO和 ZrSeO 单层具有与其他 2D 或 3D 材料可 比的压电性能. Dimple 等<sup>[176]</sup> 计算得出 1T-MX<sub>2</sub> (M = Zr, Hf; X = S, Se, Te) 单层中的压电系数 (d<sub>22</sub> = 4.68—14.58 pm/V) 远高于单层 1H-MoS2 (d<sub>11</sub> = 2.99 pm/V). 并发现沿扶手椅方向施加 9% 的单轴拉伸应变会使 HfSSe 单层中的 dog 升高至 123.04 pm/V,达到了钙钛矿中压电系数的水平.

# 5 Janus vdW 异质结

受到传统 2D 范德瓦耳斯异质结的启发, 科研 人员从理论上提出了基于 Janus 2D 材料的各种异 质结构, 以探索其未被开发出的新奇性能. 在这一 部分, 将近年来被广泛研究的 Janus vdW 异质结 归纳为 3 类: Janus TMDs-TMDs, Janus TMDsgraphene, 以及 Janus TMDs 与其他传统 2D 材料 组成的异质结, 并对其电子性质, 光催化性质, Rashba 效应和压电效应进行总结.

由 2D 材料垂直堆叠成的层状 vdW 异质结已 被认为是光电器件和光催化的有希望的候选者,因 为它可以结合单个 2D 材料的优点.由于其复合需 求的电子特性, Janus TMDs-TMDs vdW 异质结 近年来被广泛研究. Janus 2D 材料中不对称的原 子排列和堆叠顺序对 Janus 2D 异质结的性质的影 响尤为重要. Idrees 等<sup>[177]</sup> 研究了不同堆叠模式下 不同硫原子序的异质结的电子结构,计算结果表明 MoSSe-WSSe, MoSeTe-WSeTe 和 MoSTe-WSTe vdW 异质结是具有 Ⅱ 型能带对齐方式的间接带隙 半导体. 与相应的单层相似, 外部电场和拉伸应变 可以将上述某些 vdW 异质结的间接带隙转变为直 接带隙,同时保持 II 型能带对齐方式.此外,通过 计算带边电势,他们发现 MoSSe-WSSe 异质结构 是有希望的水分解候选物,其导带和价带边位于氧 化还原区域之外. Rawat 等<sup>[178]</sup>揭示了 Janus MXY/  $MXY(M = Mo, W; X, Y = S, Se, Te; X \neq Y)$ 异质结中的电子,压电,光催化性能和载流子迁移 率的潜在机理.其中一些异质结构成的 2D 超薄激 子太阳能电池的功率转换效率在 15%—20% 的范 围内. 此外, 在这些异质结中观察到非常高的载流 子迁移率 (> 200 cm²/(V·s)) 和大的可见光吸收系数  $(\alpha \approx 10^5 \, \text{cm}^{-1})$ , 它们的压电系数  $(d_{33} = 13.91 \, \text{pm/V})$ 接近由 Janus Mo 基二卤化物单层构建的多层或 体材料中的值. 这些发现突出了这些异质结在超薄 激子太阳能电池,纳米电子学和纳米压电学中的应 用. 其中, 研究者对 MoSSe/WSSe 异质结的探索 尤为广泛<sup>[179-183]</sup>. Dai 的团队<sup>[179,180]</sup>研究了其垂直 异质结构和横向异质结构,由于改善的面外极性, 垂直异质结中的面外电极化得到增强.对于横向异 质结,光响应和吸收系数在很宽的可见光范围内显 示出光学活性. 两种异质结都显示 II 型能带对齐 方式,从而能够将电子和空穴分离在不同的材料 中. 垂直异质结构的层内或层间电势的下降导致的 带阶 (图 4(c) 为 K/K'点的带阶示意图) 比 MX<sub>2</sub> 异 质双层大得多,从而确保了谷极化层间激子的长寿 命. Rashba 自旋分裂可以与谷自旋分裂共存, 从而 增加了载流子的输运路径, 层内或层间电势降对 Rashba参数显示出明显的影响,因此它成为自旋 电子学和谷电子学的最有前途的候选者.此外,Guo 等<sup>[181]</sup>还研究了应力对 MoSSe/WSSe 垂直异质结 的调控.他们发现,通过施加应力可以有效地调节 异质结的带隙,带隙随着应变的增大而呈现出减小 的趋势,在一定的大拉伸应变下甚至会引起半导体 到金属转变.

此外, Janus 2D 材料单层与石墨烯组成的异 质结也被一些团队研究<sup>[184–186]</sup>. Cao 等<sup>[184]</sup> 报道了 Janus PtSSe 和石墨烯的范德瓦耳斯异质结形成 了不同的肖特基势垒, 其中肖特基势垒高度 (SBH) 和接触类型可以通过层间距离,外部电场以及 Janus PtSSe的层数调节.如图 4(a),(b)所示,与 SePtS/石墨烯相比,SPtSe/石墨烯的调节效果更 为突出.此外,在不同层数的SPtSe/石墨烯异质结 中观察到了从n型肖特基接触到p型肖特基接触 和欧姆接触的转变.他们的发现表明,SPtSe/石墨 烯异质结可以应用于需要SBH可调的器件中.

Janus 2D 单层材料与其他传统 2D 材料 (如 GeC, SiC, ZnO,  $X(OH)_2$ , X = (Ca, Mg); XN, X =(Ga, Al), blue phosphorene (Blue P) 等) 组成的 异质结由于其优异的电子性质,光学性质,光催化 性质和Rashba自旋劈裂也被广泛研究<sup>[187-189]</sup>. Din 等<sup>[190]</sup> 研究了 Mo(W)SSe 与 GeC 组成的 vdW 异质结. 从能带图得出, 不同堆叠模式下 Mo(W)SSe-GeC 异质结都具有直接带隙结构,导带底和价带 顶都位于 K点. HSE06 计算的带隙值均大于 PBE 计算的带隙值,由于 SOC 导致价带和导带的劈裂, 带隙值会进一步减小.价带顶和导带底的劈裂从 Mo 到 W 依次增强, 这是因为 W 原子更强的 SOC 效应. 由于 HSE 强调了非局域的交换关联泛函的 影响而 PBE 是局域的交换关联泛函,因此 HSE06 计算的劈裂值比 PBE 计算的大. 图 4(d) 是 GeC 和 MSSe 的单层及其异质结相对于水分解的标准 氧化还原势的位置.3个单层材料的价带和导带带 边均位于氧化还原势 H+/H,和 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 之外, GeC-Mo(W)SSe (model 1) 异质结的价带和导带 带边也都位于标准的氧化还原势之外,为光生电子 和空穴将水分解成 H+/H2 和 O2/H2O 提供了足够 的能量,使其有望用于光催化水分解.GeC-MSSe (model 2)的导带底和价带顶分别低于还原势和氧 化势,因此它不能够将水分解成氢气 H+/H2. 这表 明光催化水分解高度依赖于 MSSe 单层中的 S 族 原子相对于 GeC 的位置. Idrees 等<sup>[191]</sup> 发现具有 II 型能带排列的 SiC-MSSe (M = Mo, W) vdW 异 质结也具有相当大的 Rashba 效应, 而且其相对于 标准的水氧化还原势的合适的能带排列使这些异 质结构也能够将水解离为H+/H2和O2/H2O.此外, Idrees 等<sup>[192]</sup> 还系统地研究了 ZnO-JTMDC 异质 结构的几何特征、电子性质、电荷密度差、功函数、 能带排列和光催化性质. 他们发现 ZnO-MoSSe 和 ZnO-WSSe 异质结都是间接带隙半导体,不同堆 叠序下具有不同的能带排列类型和不同强度的



图 4 (a) SPtSe/Gr 和 SePtS/Gr 异质结中的肖特基势全高度随层间距的变化<sup>[184]</sup>; (b) SPtSe/Gr 和 SePtS/Gr 异质结中的肖特基 势垒高度随外加电场的变化<sup>[184]</sup>; (c) 在 K/K'点的能带偏移的示意图, (I) $\Delta E_V > \lambda_V$  的类别 1 和 (II) $\Delta E_V < \lambda_V$  的类别 2, 对于具有 界面 I<sub>2</sub> 的 (III)H 相和 (IV)R 相 WSSe/MoSSe vdW 异质结构在 K/K'点的的谷极化层间激子弛豫通道<sup>[180]</sup>; (d) GeC, MoSSe, WSSe 及其对应的异质结的价带 (VB) 和导带 (CB) 边对齐<sup>[190]</sup>

Fig. 4. (a) Schottky barrier height in the SPtSe/Gr and SePtS/Gr heterostructures as a function of the interlayer spacing, respectively; (b) Schottky barrier height in the SPtSe/Gr and SePtS/Gr heterostructures as a function of the external electric field, respectively<sup>[184]</sup>; (c) schematic diagram for band offset at K/K' point, (I) category 1 with  $\Delta E_V > \lambda_V$  and (II) category 2 with  $\Delta E_V < \lambda_V$ , valley polarized interlayer exciton relaxation channels at K/K' point for (III) H-phase and (IV) R-phase WSSe/MoSSe vdW heterostructures with interface  $I_2^{[180]}$ ; (d) valence band (VB) and conduction band (CB) edge alignment of GeC, MoSSe, WSSe and their corresponding heterostructures<sup>[190]</sup>.

Rashba 自旋劈裂. ZnO-Janus 异质结中具有非常 有利的带边位置,使其适合在零 pH 值下进行水分 解.所以,SiC-MSSe (M = Mo,W)和 ZnO-MSSe (M = Mo,W)异质结都有望应用于水分解.Li等<sup>[193]</sup> 仔细研究了 SMoSe/BlueP and SeMoS/BlueP 异质 结的压电响应.与 Janus MoSSe 单层相比,SeMoS/ BlueP 面外压电响应得到了增强.他们的发现证明 了其在纳米级能量收集和传感器中的巨大应用潜 力.为了实现对 Janus vdW 异质结电子性质的调 控,施加应力和外加电场这两种手段被广泛使用. 研究人员们发现施加应力和电场可以实现带隙和 能带排列类型的改变,从而促进其在多功能设备中 的应用<sup>[194–196]</sup>.

# 6 总结与展望

近年来,这种具有平面外不对称结构的新兴 Janus 2D 材料由于其奇异的性质吸引了大量的研 究兴趣.这篇综述系统地总结了 Janus 2D 材料的 研究进展,包括 Janus 石墨烯, Janus TMDs,其 他 Janus 材料和 Janus vdW 异质结,以及它们的 几何结构、稳定性、电子结构、光学性质、光催化性 质.不像传统的 2D 材料,这类 Janus 材料由于对 称性的破缺展示出强的 Rashba 自旋极化和大的 压电效应,以上的性质使它们能够应用于电子和光 电设备,能量收集,传感器和制动器中.

作为 2D 材料家族中一个新的研究领域,近年 来对 2D Janus 材料的研究取得了很大进步,尤其

是理论预测方面. 然而, 这类材料仍面临着很大的 机遇和挑战.虽然不对称官能化的 Janus 石墨烯已 经在实验中制备出来,但是在 MXY 类型的 Janus 材料中,只有 MoSSe 和 WSSe 被用 CVD 方法成 功制备<sup>[71,72,197,198]</sup>. 这表明 Janus MXY 的制造技术 需要进一步提高,将来应该为这个目标付出更多的 努力. 目前, 多数被报导的 2D Janus 材料大都可 以分为两类:一类是被氢化,卤化或者小分子修饰 的 2D 单元素烯 (如石墨烯, 硅烯), 这类材料可以 用与 Janus 石墨烯相似的制造技术制备; 另一类 是 Janus MXY, 这类材料的制备方法可能与 MoSSe 的非对称替代方法类似. 此外, 从天然矿物中获得 Janus 2D 材料也为其制备提供了新思路. 例如, Cheng 等<sup>[199]</sup> 证明了具有 Janus 结构的单层高岭 石的自组装.这种材料在能源,环保和医疗保健等 应用中具有巨大潜力. 但是, 这类可直接获得的 Janus 2D 材料仍然非常有限. 石墨烯的不对称官 能化 (包括氢化, 卤化和小分子修饰) 已被证明是 制备 Janus 石墨烯的有效方法.因此,可以将该方 法扩展应用到石墨烯以外的其他可功能化的 2D 材料, 尤其是新兴的单元素 2D Xene 材料, 这些材 料主要包括硼烯、硅烯、锗烯、锡烯、磷烯、砷烯、 锑烯、铋烯、硒烯和碲烯.希望未来理论和实验上 可以有更多这方面的研究. Janus 材料开辟了一个 新的应用领域. 例如, 具有 Rashba 和压电效应的 Janus 材料有望成为自旋电子器件和发电机的候 选材料. 但是, 目前尚无关于 Janus 2D 材料在此 类设备中的具体应用研究.因此也希望这些具有其 独特性能的新材料,可以在能源和机电设备等领域 具有广阔的应用. 另一方面, 目前的对 Janus 2D 材料以及其异质结的研究大都停留在理论层面上, 很少有实验对已经预测地理论成果做出研究和验 证.因此希望未来实验上能进一步提高制造技术, 提高样品质量, 以丰富 2D 材料在相关设备中的应用.

#### 参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 Science 306 666
- [2] Topsakal M, Aktürk E, Ciracil S 2009 Phys. Rev. B 79 115442
- [3] Yuan S, Shen C, Deng B, Chen X, Guo Q, Ma Y, Abbas A, Liu B, Haiges R, Ott C 2018 Nano Lett. 18 3172
- [4] Zheng J, Zhang H, Dong S, Liu Y, Nai C T, Shin H S, Jeong H Y, Liu B, Loh K P 2014 Nat. Commun. 5 1

- [5] Liu J, Liang P, Shu H B, Shen T, Xing S, Wu Q 2014 Acta Phys. Sin. 63 117101 (in Chinese) [刘俊, 梁培, 舒海波, 沈涛, 邢凇, 吴琼 2014 物理学报 63 117101]
- [6] Li J H, Zhang S N, Zhai Y J, Ma J G, Fang W H, Zhang Y 2019 Acta Phys. Sin. 68 134203 (in Chinese) [李金华, 张思楠, 翟英娇, 马剑刚, 房文汇, 张昱 2019 物理学报 68 134203]
- [7] Wu M S, Xu B, Liu G, Ouyang C Y 2013 Acta Phys. Sin. 62 037103 (in Chinese) [吴木生, 徐波, 刘刚, 欧阳楚英 2013 物理
  学报 62 037103]
- [8] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 Phys. Rev. Lett. 105 136805
- [9] Yun W S, Han S W, Hong S C, Kim I G, Lee J D 2012 *Phys. Rev. B* 85 033305
- [10] Cao J, Cui L, Pan J 2013 Acta Phys. Sin 62 187102 (in Chinese) [曹娟, 崔磊, 潘靖 2013 物理学报 62 187102]
- [11] Ni Z, Liu Q, Tang K, et al. 2012 Nano Lett. 12 113
- [12] Qin Z H 2017 Acta Phys. Sin. 66 216802 (in Chinese) [秦志 辉 2017 物理学报 66 216802]
- [13] Ji X, Kong N, Wang J, Li W, Xiao Y, Gan S T, Zhang Y, Li Y, Song X, Xiong Q 2018 Adv. Mater. 30 1803031
- [14] Tan X Y, Wang J H, Zhu Y Y, Zuo A Y, Jin K X 2014 Acta Phys. Sin. 63 207301 (in Chinese) [谭兴毅, 王佳恒, 朱祎祎, 左安友, 金克新 2014 物理学报 63 207301]
- [15] Gong K, Zhang L, Ji W, Guo H 2014 Phys. Rev. B 90 125441
- [16] Zeng X M, Yan H J, Ouyang C Y 2012 Acta Phys. Sin. 61 247101 (in Chinese) [曾祥明, 鄢慧君, 欧阳楚英 2012 物理学 报 61 247101]
- [17] Wang Y, Huang P, Ye M, Quhe R, Pan Y, Zhang H, Zhong H, Shi J, Lu J 2017 *Chem. Mater.* **29** 2191
- [18] Ji J, Song X, Liu J, Yan Z, Huo C, Zhang S, Su M, Liao L, Wang W, Ni Z 2016 *Nat. Commun.* 7 13352
- [19] Zhang F, Jiang X, He Z, Liang W, Xu S, Zhang H 2019 Opt. Mater. 95 109209
- [20] X. Tang, Hu L, Fan T, Zhang L, Zhu L, Li H, Liu H, Liang J, Wang K, Li Z 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1808746
- [21] Luan X W, Sun J P, Wang F S, Wei H L, Hu Y F 2019 *Acta Phys. Sin.* 68 026802 (in Chinese) [栾晓玮, 孙建平, 王 凡嵩, 韦慧兰, 胡艺凡 2019 物理学报 68 026802]
- [22] Song Y, Chen Y, Jiang X, Liang W, Wang K, Liang Z, Ge Y, Zhang F, Wu L, Zheng J 2018 Adv. Opt. Mater. 6 1701287
- [23] Wang Y, Chen K, Hao H, Yu G, Zeng B, Wang H, Zhang F, Wu L, Li J, Xiao S, He J, Zhang Y, Zhang H 2019 Nanoscale 11 2637
- [24] Lu L, Wang W, Wu L, Jiang X, Xiang Y, Li J, Fan D, Zhang H 2017 ACS Photonics 4 2852
- [25] Zhu Z, Cai X, Yi S, Chen J, Dai Y, Niu C, Guo Z, Xie M, Liu F, Cho J H, Jia Y, Zhang Z 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 106101
- [26] Xing C, Chen S, Liang X, Liu Q, Qu M, Zou Q, Li J, Tan H, Liu L, Fan D 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 27631
- [27] Wang C, Peng Q Q, Fan X W, Liang W Y, Zhang F, Liu J, Zhang H 2018 Chin. Phys. B 27 094214
- [28] Tuo M, Xu C, Mu H, Bao X, Wang Y, Xiao S, Ma W, Li L, Tang D, Zhang H 2018 ACS Photonics 5 1808
- [29] Liu J, Jiang X, Zhang R, Zhang Y, Wu L, Lu W, Li J, Li Y, Zhang H 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1807326
- [30] Wu Q, Chen S, Wang Y, Wu L, Jiang X, Zhang F, Jin X, Jiang Q, Zheng Z, Li J, Zhang M, Zhang H 2019 Adv. Mater. Technol. 4 1800532
- [31] Yao X, Ding Y L, Zhang X D, Zhao Y 2015 Acta Phys. Sin.
  64 038805 (in Chinese) [姚鑫, 丁艳丽, 张晓丹, 赵颖 2015 物

理学报 64 038805]

- [32] Chai L, Zhong M 2016 Acta Phys. Sin. 65 237902 (in Chinese) [柴磊, 钟敏 2016 物理学报 65 237902]
- [33] Guo Z, Chen S, Wang Z, Yang Z, Liu F, Xu Y, Wang J, Yi Y, Zhang H, Liao L, Chu P K, Yu X F 2017 Adv. Mater. 29 1703811
- [34] Li C, Huang W, Gao L, Wang H, Hu L, Chen T, Zhang H 2020 Nanoscale 12 2201
- [35] Lu L, Tang X, Cao R, Wu L, Li Z, Jing G, Dong B, Lu S, Li Y, Xiang Y, Li J, Fan D, Zhang H 2017 Adv. Opt. Mater. 5 1700301
- [36] Song Y, You K, Chen Y, Zhao J, Jiang X, Ge Y, Wang Y, Zheng J, Xing C, Zhang H 2019 Nanoscale 11 12595
- [37] Li J, Luo H, Zhai B, Lu R, Guo Z, Zhang H, Liu Y 2016 Sci. Rep. 6 30361
- [38] Xing C, Xie Z, Liang Z, Liang W, Fan T, Ponraj J S, Dhanabalan S C, Fan D, Zhang H 2017 Adv. Opt. Mater. 5 1700884
- [39] Late D J, Huang Y K, Liu B, Acharya J, Shirodkar S N, Luo J, Yan A, Charles D, Waghmare U V, Dravid V P 2013 ACS Nano 7 4879
- [40] Wang T, Guo Y, Wan P, Zhang H, Chen X, Sun X 2016 Small 12 3748
- [41] Zhou Y, Zhang M, Guo Z, Miao L, Han S T, Wang Z, Zhang X, Zhang H, Peng Z 2017 Mater. Horiz. 4 997
- [42] Shao J, Tong L, Tang S, Guo Z, Zhang H, Li P, Wang H, Du C, Yu X F 2015 ACS Appl. Mater. Interfaces 7 5391
- [43] Ren X, Zhou J, Qi X, Liu Y, Huang Z, Li Z, Ge Y, Dhanabalan S C, Ponraj J S, Wang S, Zhong J, Zhang H 2017 Adv. Energy Mater. 7 1700396
- [44] Han W, Zang C, Huang Z, Zhang H, Ren L, Qi X, Zhong J 2014 Int. J. Hydrogen Energy 39 19502
- [45] Jiang Q, Xu L, Chen N, Zhang H, Dai L, Wang S 2016 Angew. Chem. Int. Ed. 55 13849
- [46] Wang R, Li X, Wang Z, Zhang H 2017 Nano Energy 34 131
- [47] Ma D, Li Y, Mi H, Luo S, Zhang P, Lin Z, Li J, Zhang H 2018 Angew. Chem. Int. Ed. 57 8901
- [48] Li Y, Wang R, Guo Z, Xiao Z, Wang H, Luo X, Zhang H 2019 J. Mater. Chem. A 7 25227
- [49] Tao W, Kong N, Ji X, Zhang Y, Sharma A, Ouyang J, Qi B, Wang J, Xie N, Kang C 2019 Chem. Soc. Rev. 48 2891
- [50] Tao W, Ji X, Xu X, Islam M A, Li Z, Chen S, Saw P E, Zhang H, Bharwani Z, Guo Z 2017 Angew. Chem. Int. Ed. 56 11896
- [51] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 Nat. Rev. Mater. 2 17033
- [52] Yao W, Xiao D, Niu Q 2008 *Phys. Rev. B* 77 235406
- [53] Cao T, Wang G, Han W, Ye H, Zhu C, Shi J, Niu Q, Tan P, Wang E, Liu B 2012 Nat. Commun. 3 887
- [54] Xiao D, Liu G B, Feng W, Xu X, Yao W 2012 Phys. Rev. Lett. 108 196802
- [55] Schaibley J R, Yu H, Clark G, Rivera P, Ross J S, Seyler K L, Yao W, Xu X 2016 Nat. Rev. Mater. 1 16055
- [56] Li H, Lu G, Wang Y, Yin Z, Cong C, He Q, Wang L, Ding F, Yu T, Zhang H 2013 *Small* 9 1974
- [57] Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis M G, Strano M S, Coleman J N 2013 Science 340 1226419
- [58] Shi Y, Li H, Li L J 2015 Chem. Soc. Rev. 44 2744
- [59] Feng Q, Mao N, Wu J, Xu H, Wang C, Zhang J, Xie L 2015 ACS Nano 9 7450
- [60] Feng X, Tang Q, Zhou J, Fang J, Ding P, Sun L, Shi L 2013 *Cryst. Res. Technol.* 48 363
- [61] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2006

Science **313** 951

- [62] Wang X R, Li X L, Zhang L, Yoon Y, Weber P K, Wang H L, Guo J, Dai H J 2009 *Science* **324** 768
- [63] Bostwick A, Ohta T, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2007 Nat. Phys. 3 36
- [64] Gao T H, Zheng F C, Wang X C 2018 Acta Phys. Sin. 67
  167101 (in Chinese) [高潭华, 郑福昌, 王晓春 2018 物理学报
  67 167101]
- [65] Xu L, Dai Z H, Sui P F, Wang W T, Sun Y M 2014 Acta Phys. Sin. 63 186101 (in Chinese) [徐雷, 戴振宏, 隋鹏飞, 王 伟田, 孙玉明 2014 物理学报 63 186101]
- [66] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Chen X S, Kawazoe Y, Jena P 2009 Nano Lett. 9 3867
- [67] Yang M, Zhao R, Wang J, Zhang L, Xie Q, Liu Z, Liu Z 2013 J. Appl. Phys. 113 084313
- [68] Kolobov A V, Tominaga J 2016 Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides (Switzerland: Springer International Publishing) p168
- [69] Bychkov Y A, Rashba E I 1984 JETP Lett. 39 78
- [70] Ren W, Qiao Z, Wang J, Sun Q, Guo H 2006 Phys. Rev. Lett. 97 066603
- [71] Lu A Y, Zhu H, Xiao J, et al. 2017 Nat. Nanotechnol. 12 744
- [72] Zhang J, Jia S, Kholmanov I, Dong L, Er D, Chen W, Guo H, Jin Z, Shenoy V B, Shi L, Lou J 2017 ACS Nano 11 8192
- [73] Cheng Y, Zhu Z, Tahir M, Schwingenschlögl U 2013 Europhys. Lett. 102 57001
- [74] Dong L, Lou J, Shenoy V B 2017 ACS Nano 11 8242
- [75] Ji Y, Yang M, Lin H, Hou T, Wang L, Li Y, Lee S T 2018 J. Phys. Chem. C 122 3123
- [76] Guan Z, Ni S, Hu S 2018 J. Phys. Chem. C 122 6209
- [77] Yao Q F, Cai J, Tong W Y, Gong S J, Wang J Q, Wan X, Duan C G, Chu J H 2017 *Phys. Rev. B* 95 165401
- [78] Peng R, Ma Y, Zhang S, Huang B, Dai Y 2018 J. Phys. Chem. Lett. 9 3612
- [79] Hu T, Jia F, Zhao G, Wu J, Stroppa A, Ren W 2018 Phys. Rev. B 97 235404
- [80] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, Chandra V, Kim N, Kemp K C, Hobza P, Zboril R, Kim K S 2012 Chem. Rev. 112 6156
- [81] Karlický F, Datta K K R, Otyepka M, Zbořil R 2013 ACS Nano 7 6434
- [82] Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D 2007 Phys. Rev. B 75 153401
- [83] Zhou J, Wu M M, Zhou X, Sun Q 2009 Appl. Phys. Lett. 95 103108
- [84] Xiang H J, Kan E J, Wei S H, Gong X G, Whangbo M H 2010 Phys. Rev. B 82 165425
- [85] Haberer D, Giusca C E, Wang Y, Sachdev H, et al. 2011 Adv. Mater. 23 4497
- [86] Li Y, Chen Z 2012 J. Phys. Chem. C 116 4526
- [87] Nair R R, Ren W, Jalil R, Riaz I, Kravets V G, et al. 2010 Small 6 2877
- [88] Zbořil R, Karlický F, Bourlinos A B, Steriotis T A, et al. 2010 Small 6 2885
- [89] Withers F, Dubois M, Savchenko A K 2010 Phys. Rev. B 82 073403
- [90] Leenaerts O, Peelaers H, Hernández-Nieves A D, Partoens B, Peeters F M 2010 Phys. Rev. B 82 195436
- [91] Samarakoon D K, Chen Z, Nicolas C, Wang X Q 2011 Small 7 965
- [92] Lee W H, Suk J W, Chou H, Lee J, Hao Y, et al. 2012 Nano Lett. 12 2374
- [93] Wang Z, Wang J, Li Z, Gong P, Liu X, et al. 2012 Carbon

50 5403

- [94] Yang M, Zhou L, Wang J, Liu Z, Liu Z 2012 J. Phys. Chem. C 116 844
- [95] Singh R, Bester G 2011 Phys. Rev. B 84 155427
- [96] Li F, Li Y 2015 J. Mater. Chem. C 3 3416
- [97] Zhang L, Yu J, Yang M, Xie Q, Peng H, Liu Z 2013 Nat. Commun. 4 1443
- [98] Ong M T, Reed E J 2012 ACS Nano 6 1387
- [99] Ong M T, Duerloo K A N, Reed E J 2013 J. Phys. Chem. C 117 3615
- [100] Kim H J, Noor A Alam M, Son J Y, Shin Y H 2014 Chem. Phys. Lett. 603 62
- [101] Ng S W, Noor N, Zheng Z 2018 NPG Asia Mater. 10 217
- [102] Kandemir A, Sahin H 2018 Phys. Chem. Chem. Phys. 20 17380
- [103] Riis-Jensen A C, Deilmann T, Olsen T, Thygesen K S 2019 ACS Nano 13 13354
- [104] Sun Y, Shuai Z, Wang D 2018 Nanoscale 10 21629
- [105] Guo S D 2018 Phys. Chem. Chem. Phys. 20 7236
- [106] Er D, Ye H, Frey N C, Kumar H, Lou J, Shenoy V B 2018 Nano Lett. 18 3943
- [107] Hou B, Zhang Y, Zhang H, Shao H, Ma C, Zhang X, Chen Y, Xu K, Ni G, Zhu H 2020 J. Phys. Chem. Lett. 11 3116
- [108] Zhao X W, Qiu B, Hua G C, Yue W W, Ren J F, Yuan X B 2019 Appl. Surf. Sci. 490 172
- [109] Shi W, Li G, Wang Z 2019 J. Phys. Chem. C 123 12261
- [110] Zhou W, Chen J, Yang Z, Liu J, Ouyang F 2019 Phys. Rev. B 99 075160
- [111] Xia C, Xiong W, Du J, Wang T, Peng Y, Li J 2018 Phys. Rev. B 98 165424
- [112] Chen J, Wu K, Ma H, Hu W, Yang J 2020 RSC Adv. 10 6388
- [113] Wang J, Shu H, Zhao T, Liang P, Wang N, Cao D, Chen X 2018 Phys. Chem. Chem. Phys. 20 18571
- [114] Kim M R, Ma D 2015 J. Phys. Chem. Lett. 6 85
- [115] Ju L, Bie M, Shang J, Tang X, Kou L 2020 J. Phys. Mater. 3 022004
- [116] Chakrapani V, Angus J C, Anderson A B, Wolter S D, Stoner B R, Sumanasekera G U 2007 Science 318 1424
- [117] Ju L, Bie M, Tang X, Shang J, Kou L 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 29335
- [118] Wei S, Li J, Liao X, Jin H, Wei Y 2019 J. Phys. Chem. C 123 22570
- [119] Ma X, Yong X, Jian C, Zhang J 2019 J. Phys. Chem. C 123 18347
- [120] Yagmurcukardes M, Sevik C, Peeters F M 2019 Phys. Rev. B 100 045415
- [121] Jin C, Tang X, Tan X, Smith S C, Dai Y, Kou L 2019 J. Mater. Chem. A 7 1099
- [122] Chaurasiya R, Dixit A 2020 Phys. Chem. Chem. Phys. 22 13903
- [123] Tang X, Li S, Ma Y, Du A, Liao T, Gu Y, Kou L 2018 J. Phys. Chem. C 122 19153
- [124] Jin H, Wang T, Gong Z R, Long C, Dai Y 2018 Nanoscale 10 19310
- [125] Ma Y, Kou L, Huang B, Dai Y, Heine T 2018 *Phys. Rev. B* 98 085420
- [126] Li Lou, Cao H, Xu B, Deng J, Liu J, Liu Y, Ding X, Sun J, Liu J Z 2020 Phys. Rev. Appl. 13 054061
- [127] Yagmurcukardes M, Peeters F M 2020 Phys. Rev. B 101 155205
- [128] Moujaes E A, Diery W A 2019 J. Phys.: Condens. Matter 31 455502

- [129] Yang X, Banerjee A, Ahuja R 2019 Catal. Sci. Technol. 9 4981
- [130] Chen Y, Liu J, Yu J, Guo Y, Sun Q 2019 Phys. Chem. Chem. Phys. 21 1207
- [131] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Jena Puru 2010 Phys. Rev. B 81 085442
- [132] Sun M, Ren Q, Wang S, Yu J, Tang W 2016 J. Phys. D: Appl. Phys. 49 445305
- [133] Liu F C, Zheng S J, Chaturvedi A, Zólyomi V, Zhou J D, Fu Q D, Zhu C, Yu P, Zeng Q S, Drummond N D, Fan H J, Kloc C, Falko V, He X X, Liu Z 2016 Nanoscale 8 5826
- [134] Kandemir A, Sahin H 2018 Phys. Rev. B 97 155410
- [135] Huang A, Shi W, Wang Z 2019 J. Phys. Chem. C 123 11388
- Bui H D, Jappor H R, Hieu N N 2019 Superlattice. Microst. 125 1
- [137] Zhong Q, Dai Z, Liu J, Zhao Y, Meng S 2020 Physica E 115 113683
- [138] Silva R, Barbosa R, Mançano R R, Durães N, Pontes R B, Miwa R H, Fazzio A, Padilha J E 2019 ACS Appl. Nano Mater. 2 890
- [139] Guo Y, Zhou S, Bai Y, Zhao J 2017 Appl. Phys. Lett. 110 163102
- [140] Bai Y, Zhang Q, Xu N, Deng K, Kan E 2019 Appl. Surf. Sci. 478 522
- [141] Guo S D, Guo X S, Han R Y, Deng Y 2019 Phys. Chem. Chem. Phys. 21 24620
- [142] Zhang X, Cui Y, Sun L, Li M, Du J, Huang Y 2019 J. Mater. Chem. C 7 13203
- [143] Nguyen H T T, Tuan V V, Nguyen C V, Phuc H V, Tong H D 2020 Phys. Chem. Chem. Phys. 22 11637
- [144] Peng R, Ma Y, Huang B, Dai Y 2019 J. Mater. Chem. A 7 603
- [145] Guo S D, Guo X S, Deng Y 2019 J. Appl. Phys. 126 154301
- [146] Wu Q, Cao L, Ang Y S, Ang L K 2020 Nano Express 1 010042
- [147] Kahraman Z, Kandemir A, Yagmurcukardes M, Sahin H 2019 J. Phys. Chem. C 123 4549
- [148] Ersan F, Ataca C 2020 Phys. Rev. Appl. 13 064008
- [149] Yang J, Wang A, Zhang S, Liu J, Zhong Z, Chen L 2019 Phys. Chem. Chem. Phys. 21 132
- [150] Zhang C, Nie Y, Sanvito S, Du A 2019 Nano Lett. 19 1366
- [151] Luo C, Peng X, Qu J, Zhong J 2020 Phys. Rev. B 101 245416
- [152] Dey D, Botana A S 2020 Phys. Rev. Mater. 4 074002
- [153] Yuan J, Yang Y, Cai Y, Wu Y, Chen Y, et al. 2020 Phys. Rev. B 101 094420
- [154] Liang J, Wang W, Du H, et al. 2020 Phys. Rev. B 101 184401
- [155] Zhong S, Xu B, Cui A, et al. 2020 ACS Omega 5 864
- [156] He J, Lyu P, Sun L Z, García Á M, Nachtigall P 2016 J. Mater. Chem. C 4 6500
- [157] Jiao J, Miao N, Li Z, Gan Y, Zhou J, Sun Z 2019 J. Phys. Chem. Lett. 10 3922
- [158] Ren Y, Li Q, Wan W, Liu Y, Ge Y 2020 Phys. Rev. B 101 134421
- [159] Chuang P, Ho S C, Smith L W, Sfigakis F, Pepper M, Chen C H, Fan J C, Griffiths J P, Farrer I, Beere H E, et al. 2015 *Nat. Nanotech.* 10 35
- [160] Fert A, Reyren N, Cros V 2017 Nat. Rev. Mater. 2 17031
- [161] Fert A, Cros V, Sampaio J 2013 Nat. Nanotech. 8 152
- [162] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, et al. 2017 Nature 546 270
- [163] Gong C, Li L, Li Z, et al. 2017 Nature 546 265

- [164] Deng Y, Yu Y, Song Y, Zhang J, Wang N Z, Sun Z, Yi Y, Wu Y Z, Wu S, Zhu J, Wang J, Chen X H, Zhang Y 2018 *Nature* 563 94
- [165] Bonilla M, Kolekar S, Ma Y, Diaz H C, Kalappattil V, Das R, Eggers T, Gutierrez H R, Phan M H, Batzill M 2018 Nat. Nanotechnology 13 289
- [166] O'Hara D J, Zhu T, Trout A H, et al. 2018 Nano Lett. 18 3125
- [167] Dzyaloshinsky I 1958 J. Phys. Chem. Solids 4 241
- [168] Moriya T 1960 Phys. Rev. **120** 91
- [169] Behera A K, Chowdhury S, Das S R 2019 Appl. Phys. Lett. 114 232402
- [170] Liu J, Shi M, Lu J, Anantram M P 2018 Phys. Rev. B 97 054416
- [171] Xu C, Feng J, Prokhorenko S, Nahas Y, Xiang H, Bellaiche L 2020 Phys. Rev. B 101 060404
- [172] Mogulkoc A, Mogulkoc Y, Jahangirov S, Durgun E 2019 J. Phys. Chem. C 123 29922
- [173] Vu T V, Tong H D, Tran D P, Binh N T T, Nguyen C V, Phuc H V, Do H M, Hieu N N 2019 *RSC Adv.* 9 41058
- [174] Wang Y, W ei, Wang H, Mao N, Li F P, Huang B B, Dai Y 2019 J. Phys. Chem. Lett. 10 7426
- [175] Chen W, Hou X, Shi X, Pan H 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 35289
- [176] Dimple, Jena N, Rawat A, Ahammed R, Mohanta M K, Sarkar A D 2018 J. Mater. Chem. A 6 24885
- [177] Idrees M, Din H U, Ali R, Rehman G, Hussain T, Nguyen C V, Ahmad I, Amin B 2019 Phys. Chem. Chem. Phys. 21 18612
- [178] Rawat A, Mohanta M K, Jena N, Dimple, Ahammed R, Sarkar A D 2020 J. Phys. Chem. C 124 10385
- [179] Li F, Wei W, Zhao P, Huang B, Dai Y 2017 J. Phys. Chem. Lett. 8 5959
- [180] Wang Y, Wei W, Huang B, Dai Y 2019 J. Phys.: Condens. Matter 31 125003
- [181] Guo W, Ge X, Sun S, Xie Y, Ye X 2020 Phys. Chem. Chem. Phys. 22 4946

- [182] Yu L, Sun S, Ye X 2020 Phys. Chem. Chem. Phys. 22 2498
- [183] Abbas H G, Hahn J R, Kang H S 2020 J. Phys. Chem. C 124 3812
- [184] Cao L, Ang Y S, Wu Q, Ang L K 2019 Appl. Phys. Lett. 115 241601
- [185] Cavalcante L S R, Gjerding, Chaves A, Thygesen K S 2019 J. Phys. Chem. C 123 16373
- [186] Palsgaard M, Gunst T, Markussen T, Thygesen K S, Brandbyge M 2018 Nano Lett. 18 7275
- [187] Ren K, Wang S, Luo Y, Chou J P, Yu J, et al. 2020 J. Phys. D: Appl. Phys. 53 185504
- [188] Xu D, Zhai B, Gao Q, Wang T, Li J, Xia C 2020 J. Phys. D: Appl. Phys. 53 055104
- [189] Jing T, Liang D, Hao J, Deng M, Cai S 2019 Phys. Chem. Chem. Phys. 21 5394
- [190] Din H U, Idrees M, Albar A, Shafiq M, Ahmad I, Nguyen C V, Amin B 2019 Phys. Rev. B 100 165425
- [191] Idrees M, Fawad M, Bilal M, Saeed Y, Nguyen C, Amin B 2020 RSC Adv. 10 25801
- [192] Idrees M, Din H U, Rehman S U, Shafiq M, Saeed Y, Bai H D, Nguyen C V, Amin B 2020 Phys. Chem. Chem. Phys. 22 10351
- [193] Li X, Wang X, Hao W, Mi C, Zhou H 2019 AIP Adv. 9 115302
- [194] Vo D D, Vu T V, Hieu N V, Hieu N N, Phuc H V 2019 Phys. Chem. Chem. Phys. 21 25849
- [195] Vo D D, Vu T V, Nguyen T H T, Hieu N N, Phuc H V 2020 RSC Adv. 10 9824
- [196] Chen D, Lei X, Wang Y, Zhong S, Liu G, Xu B, Ouyang C 2019 Appl. Surf. Sci. 497 143809
- [197] Duan X, Wang C, Fan Z, Hao G, Kou L, Halim U, Li H, Wu X, Wang Y, Jiang J, Pan A P, Huang Y, Yu R, Duan X 2016 Nano Lett. 16 264
- [198] Karande S D, Kaushik N, Narang D S, Late D, Lodha S 2016 Appl. Phys. Lett. 109 142101
- [199] Cheng H, Zhou Y, Feng Y, Geng W, Liu Q, Guo W, Jiang L 2017 Adv. Mater. 29 1700177

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Electronic properties of two-dimensional Janus atomic crystal<sup>\*</sup>

Wang Pan<sup>1)2)</sup> Zong Yi-Xin<sup>1)</sup> Wen Hong-Yu<sup>1)</sup> Xia Jian-Bai<sup>1)2)</sup>

Wei Zhong-Ming<sup>1)2)†</sup>

1) (State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

 $2) \ (Center \ of \ Materials \ Science \ and \ Optoelectronics \ Engineering, \ University \ of \ Chinese$ 

Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 26 August 2020; revised manuscript received 4 October 2020)

#### Abstract

Since the advent of graphene, two-dimensional materials with various novel properties have received more and more attention in the fields of optoelectronic devices, spintronics and valley electronic devices. Among them, the excellent properties that appear in graphene with various molecular groups for asymmetric functionalization have led to the research of other Janus two-dimensional materials with asymmetric surface characteristics. As an important derivative of two-dimensional materials, Janus two-dimensional materials (especially Janus transition metal chalcogenides) have become a research hotspot in recent years. Both experiment and theory have confirmed that this kind of material has mirror asymmetry and novel characteristics, such as strong Rashba effect and out-of-plane piezoelectric polarization, and thus showing a great prospect for its applications in sensors, actuators, and other electromechanical devices. In this review we introduce the recent research progress of emerging Janus two-dimensional materials (including Janus graphene, various Janus two-dimensional materials and Janus two-dimensional van der Waals heterojunction), and summarize the unique electronic properties and potential applications of Janus two-dimensional materials. Finally, we draw some conclusions and depict a prospect of further exploration of Janus two-dimensional materials.

Keywords: Janus atomic crystal, electronic properties, Rashba effect, piezoelectric effect PACS: 68.35.bg, 73.22.-f **DOI:** 10.7498/aps.70.20201406

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFB2200501) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11904360).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zmwei@semi.ac.cn





Institute of Physics, CAS

### 化学气相沉积法制备大面积二维材料薄膜: 方法与机制

王铄 王文辉 吕俊鹏 倪振华

Chemical vapor deposition growth of large-areas two dimensional materials: Approaches and mechanisms Wang Shuo Wang Wen-Hui Lü Jun-Peng Ni Zhen-Hua

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 026802 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201398 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201398 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

### 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

钴掺杂MoSe,共生长中氢气的作用分析及磁电特性研究

Effect analysis and magnetoelectric properties of hydrogen in Co-doped MoSe<sub>2</sub> Co-growth

物理学报. 2020, 69(4): 048101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191302

### 化学气相沉积石墨烯薄膜的洁净转移

Clean transfer of chemical vapor deposition graphene film 物理学报. 2019, 68(9): 096801 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190279

低功耗、高灵敏的Bi202Se光电导探测器

Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se photoconductive detector with low power consumption and high sensitivity

物理学报. 2020, 69(24): 248502 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201044

基于化学气相沉积方法的石墨烯-光子晶体光纤的制备研究

Synthesis of photonic crystal fiber based on graphene directly grown on air-hole by chemical vapor deposition 物理学报. 2020, 69(19): 194202 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200750

外电场辅助化学气相沉积方法制备网格状β-Ga2O3纳米线及其特性研究

Growth and characterization of grid-like β-Ga2O3 nanowires by electric field assisted chemical vapor deposition method 物理学报. 2018, 67(21): 218101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180805

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials 物理学报. 2020, 69(19): 196602 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709

# 专题—原子制造:基础研究与前沿探索

# 化学气相沉积法制备大面积二维材料薄膜: 方法与机制<sup>\*</sup>

王铄 王文辉 吕俊鹏† 倪振华‡

(东南大学物理学院,南京 211189)

(2020年6月11日收到; 2020年9月6日收到修改稿)

近年来,二维层状材料由于其丰富的材料体系和独特的物理化学性质而受到人们的广泛关注.后摩尔时 代要求器件高度集成化,大面积、高质量的二维材料可以保证器件中结构和电子性能的连续性.要实现二维 材料工业级别的规模化生产,样品的可控制备是其前提.化学气相沉积是满足上述要求的一种强有力的方法, 已广泛应用于二维材料及其复合结构的生长制备.但是要实现多种二维材料大尺寸以至晶圆级的批量制备 仍然是很困难的,因此,需要进一步建立对各种二维材料生长控制的系统认识.本文基于材料生长机理分析 了化学气相沉积反应中的物质运输、成核、产物生长过程对二维材料尺寸的影响,以及如何通过调控这些过 程实现二维材料大面积薄膜的可控制备.通过对目前研究成果的总结分析,讨论了如何进一步实现二维材料 的高质量大面积制备.

关键词:化学气相沉积,二维材料,生长动力学 **PACS**: 68.55.-a, 68.55.A-, 81.15.Gh

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201398

# 1 引 言

低维纳米材料和纳米结构表现出独特的电学、 光学和磁学等物理性能,具有重要的研究价值.以 石墨烯为代表的二维层状材料具有优异的物理和 化学性能,在半导体电子器件、能源储存与转化等 方面已经初步显示了良好的社会价值和经济效 益<sup>[1-6]</sup>.相对于块体材料,二维材料具有以下优势: 二维材料具有纳米级厚度,这使得半导体器件的 短沟道效应被有效抑制,可缩小器件尺寸,降低功 耗<sup>[7-9]</sup>.二维材料具有优异的输运特性,石墨烯、黑 磷等二维材料具有极高的载流子迁移率,这使得基 于这些二维材料具有极高的载流子迁移率,这使得基 于这些二维材料具有条体、半导体、绝缘体、磁体等完备 的器件组成基本基元,可以制备逻辑、储存、光电和光子器件<sup>[11-15]</sup>. 二维材料与传统硅基器件的加工技术兼容,可实现二维器件的规模化、高集成度应用<sup>[16-18]</sup>. 近年来,二维材料器件向着小型化、高度集成化进一步发展,由于大面积二维材料是保证高度集成器件结构连续性的前提,例如在电子和光电子学的应用中,高度集成器件对与硅基微制造工艺兼容的二维材料晶圆级连续薄膜具有广泛的需求,通过将大面积的二维薄膜图案化形成阵列,可以在单个基板上直接制造一系列功能器件,用于大规模集成<sup>[19]</sup>,因此大面积二维材料薄膜的生长具有重要意义并受到了广泛关注.

在利用化学气相沉积方法 (chemical vapor deposition, CVD) 制备二维材料之前, 机械剥离和 液相剥离是人们获得单层或少层二维材料的常用

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2017YFA0205700, 2019YFA0308000) 和国家自然科学基金 (批准号: 61774034, 91963130) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: phyljp@seu.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: zhni@seu.edu.cn

方法. 机械剥离可以得到较高结晶质量的二维材 料,但是产量低,层数难以控制且产物面积小,不 适用于大面积应用. 液相剥离可以低成本制备较大 量级的二维材料,但是产品的质量和尺寸难以控 制<sup>[20]</sup>. 要想将材料的尺寸从小片提升到晶圆大小, 需要开发能够制备出大面积单层或者多层材料的 技术. CVD 提供了一种可控和可扩展的方法, 能够 以合理的成本生产高质量、大面积的二维材料. CVD 是气态物质在衬底表面发生反应形成固体产 物沉积的过程.通过控制生长参数,如温度、压强、 载流气体流量、源材料的相对数量和源-衬底距离 等,可以控制产物的层数、尺寸、形态和方向,也可 以实现掺杂或缺陷的引入 (如图 1 所示)[21]. 用于制 备二维材料的 CVD 工艺是通过改进用于制备硅、 钨、金刚石等传统材料的 CVD 技术而来, 人们已 经可以通过改进的 CVD 方法实现部分二维材料 的大面积、高质量制备. 然而, 实现更多二维材料 的大尺寸乃至晶圆级的生长仍然是困难的.此外, 深入了解 CVD 生长机理进而指导高质量二维材 料薄膜的大面积生长,可以推动二维材料的研究进 程,加快二维材料从理论走向应用的脚步.



图 1 CVD 过程中影响二维材料产物的参数及因素<sup>[21]</sup> Fig. 1. The affecting parameters and factors during CVD growth of two-dimensional materials<sup>[21]</sup>.

获得大尺寸、高质量的二维薄膜对推进二维材料从实验室走向实际应用具有重要意义,目前人们已经成功合成了石墨烯、六方氮化硼 (h-BN) 亚米级薄膜以及多种二维过渡金属硫族化合物 (TMDs)

厘米级薄膜,比如二维WSe<sub>2</sub>,MoS<sub>2</sub>,WS<sub>2</sub>等.在多 种合成方法中,CVD方法作为一种前沿技术,在提 升材料尺寸、减少材料晶界密度、控制材料形貌等 方面取得了很好的进展.然而,合成过程的复杂性 以及制备成本高仍然是制约二维材料走出实验室 的限制因素.因此,需要基于现有成果对CVD制 备大面积二维薄膜的生长机理进行系统的梳理,以 期达到更深入的理解,为进一步优化二维材料制 备、推动工业化进程提供理论依据.为此,我们总结 了近年来利用CVD技术制备大面积二维材料薄 膜的研究进展,分析了CVD反应过程中物质运输、 成核密度以及生长速率等因素对二维材料生长尺 寸的影响,讨论了优化制备大面积二维材料的策略, 指出了目前存在的发展瓶颈以及可能的解决方案.

# 2 基于 CVD 制备大面积二维材料的 方法

### 2.1 金属有机化学气相沉积法

在金属有机化学气相沉积法 (metalorganic chemical vapour deposition, MOCVD) 的过程中, 前驱体为高纯的有机化合物气体,以保证薄膜的均 匀性,同时,足够大的反应装置可以满足样品的大 面积生长.目前,基于 MOCVD 方法已经实现多种二 维材料的晶圆级制备. Kang 等<sup>[22]</sup>已使用 MOCVD 方法在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上制备出尺寸为 10 cm 的 MoS<sub>2</sub>,然而,较低的反应物通量导致产物的生长速 率缓慢,整个反应过程需要消耗 26 h. 为了减少反 应过程中的能量消耗, Kalanya 等<sup>[23]</sup> 设计了一种 新型的生长系统-脉冲 MOCVD, 在该系统中, 固 态有机前驱体升华后进入反应腔后被离散化,并通 过系统对每一部分前驱体的脉冲进行校正,以实现 对反应中各变量的精准调控,该系统在 90 s 内即 可合成了尺寸为5 cm 的 MoS,薄膜,大大缩减了 生长时间,降低了功耗.由于固态前驱体的升华速 率难以控制, 重复性不高, Choi 等<sup>[24]</sup>使用液态有 机化合物代替固态,这保证了反应物质的均匀输 送,反应中 MoS<sub>2</sub>的覆盖面积随着生长时间线性增 加,最终在15 min 左右合成了尺寸为2 cm的 MoS<sub>2</sub> 薄膜,虽然产物的面积和反应速率不如前两种方 法,但是液相前驱体简化了反应过程,并增加了实 验的可重复性. 从以上几种方法可以看出, MOCVD 对于二维材料的晶圆级制备有着很大的潜力,然而,

由于有机前驱体的元素复杂性,反应过程中产生的 碳元素往往会污染样品表面,导致产物质量不高, 后来科研人员提出了水氧化和减少前驱体的含量 等方法来控制污染,目前仍需继续完善和开发 MOCVD技术,以期同时提高产物的质量和尺寸.

# 2.2 传统的热 CVD 方法

尽管 MOCVD 可以快速制备大面积二维材料, 但是反应物质多为毒性较强的气体,且较低的压强 和易燃的气体使生长装置始终处于一个不稳定的 状态<sup>[25]</sup>. 传统的热 CVD 方法和 MOCVD 具有相 同的生长原理,但是前驱体通常是无机的,因此产 物不会被碳污染,且反应不需要在严格的低压条件 下进行, 使得反应装置更为简单. 传统的 CVD 方 法主要通过调节 CVD 参数来控制产物的尺寸、层 数和质量,相比于 MOCVD,产物通常具有更低的 晶界密度. Ma 等<sup>[26]</sup> 以蓝宝石为衬底成功制备出尺 寸为1 cm 的 MoS<sub>2</sub>薄膜,产物在室温下的电子迁 移率为 192 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. 该工作通过抑制反应过程 中的硫 (S) 元素的通量来达到抑制成核的目的, 融 合成薄膜的单个晶粒尺寸可达几百微米.相比于传 统衬底 SiO<sub>2</sub>/Si, 蓝宝石的造价相对昂贵, 不适合 作为晶体管的衬底.由于 SiO<sub>2</sub>/Si 为非晶体,产物 分子或原子难以在衬底上规则有序的排列,这会增 加产物的晶界密度,影响产物的质量.尽管如此, Tao 等[27]仍在SiO<sub>2</sub>/Si衬底上成功合成了尺寸1 cm 左右的 MoS<sub>2</sub> 薄膜, 而且通过限制反应中钼 (Mo) 元 素的供给以降低成核密度,最终获得超过100 µm 的单个 MoS2 晶粒, 尺寸较大的晶粒有助于其在电 学和光学领域的应用,并且可以确保材料的均匀 性. 由于反应物的供给速率较低, 晶体的生长需要 近 20 min, 与 MOCVD 相当. 因此, 二维材料的制备 需要平衡好成核密度和生长速率的关系, Qian 等<sup>[28]</sup> 在较低的 Mo 源区温度, 较慢流速和较高的衬底温 度的条件下,制备出尺寸接近3 cm的 MoS<sub>2</sub>薄膜. 同样的方法也可用于其他二维材料, Gong 等<sup>[29]</sup> 使 用 MoO<sub>3</sub> 和硒 (Se) 作为前驱体, 通过调节反应中 的温度、流速和 H<sub>2</sub> 的浓度, 实现了 MoSe<sub>2</sub> 的晶圆 级制备.目前,使用热 CVD 方法已经可以成功实 现多种二维材料的晶圆级制备,比如石墨烯、六方 氮化硼、部分 TMDs 等, 制备尺寸逐渐向 MOCVD 贴近,目前仍在不断优化 CVD 的制备工艺,以期 实现更多种类材料的大面积制备.

### 2.3 等离子体辅助增强化学气相沉积

等离子体辅助增强化学气相沉积 (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 是 以 CVD 为基础优化发展的一种二维材料的沉积 方法,因其低温环境对基底友好以及无转移生长的 优势,吸引了越来越多研究者的关注<sup>[30]</sup>.等离子体 中含有大量的高能量电子,这些电子可以提供化学 气相沉积过程中所需要的激活能,从而改变了反应 体系的能量供给方式. 高能电子与气相分子的碰撞 可以促进反应气体分子的化学键断裂和重新组合, 生成活性更高的自由基, 而整个反应体系却始终处 于较低的温度. 这一特点使得原来需要在高温下进 行的 CVD 过程得以在低温下进行, 满足在多种介 电基底表面原位生长石墨烯的应用需求. Zhang 等<sup>[31]</sup> 采用远程 PECVD 技术, 550 ℃ 的低温下, 在 多种衬底 (SiO<sub>2</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 蓝宝石, 石英和云母等) 表面直接合成约 10 cm 的超薄石墨烯薄膜.调节 PECVD 中的生长参数也会影响实验结果, Wei 等<sup>[32]</sup> 发现石墨烯的边缘生长依赖于 H2 的浓度、生长温 度和系统的压强. 较低的温度和较高的 H2 含量有 助于诱导石墨烯的边缘蚀刻,而相反的条件有助于 石墨烯的成核,而边缘生长仅发生在成核和边缘蚀 刻竞争的温度之间,通过调整生长参数有助于制备 大面积石墨烯薄膜.此外, PECVD 也应用于 TMD 材料的制备, Kim 等<sup>[33]</sup> 以 Mo 膜和 H<sub>2</sub>S 为前驱体, 在 150—200 ℃ 的低温条件下合成了晶圆级 MoS<sub>2</sub> 薄膜. 基于传统的 PECVD 技术, 人们开发出了的 电感耦合化学气相沉积法 (inductively coupled plasma-CVD, ICP-CVD), 电感耦合等离子体 (ICP) 是一种极具潜力的低温高密度等离子体源,在大规 模集成电路的刻蚀和大面积均匀薄膜的沉积中具 有广泛的发展前景. 值得注意的是, ICP-CVD 可 以用于设计新型结构的 TMDs 材料, Lu 等 34 使 用 ICP-CVD 在单层的 MoS, 中提取出顶层 S 原子, 形成了中间产物 MoSH, 之后在加热过程中被硒化, 最终成功制备了具有 Janus 结构的新型材料--MoSSe. PECVD 也是一种极具潜力的可控制备大 面积二维材料的有效方法,在未来的研究中,需突 破对成核及生长速率的控制,扩大晶粒尺寸,提升 电学性能,并开发更为先进的 PECVD 系统,以期 实现具有新型结构的二维晶体的合成以及更大面 积的二维薄膜的制备.

3 大面积二维材料的生长设计

CVD 可以定义为通过气相反应物之间的化学 反应在受热衬底表面沉积一层固体薄膜的制备方 法,该方法适用于沉积部分绝缘材料、大多数金属 材料和金属合金材料. 传统 CVD 反应过程如图 2 所示,当温度升高至反应温度时,气化的反应物被 载流气体输运至衬底表面发生化学反应,进而分解 形成结构更接近最终产物的团簇结构,团簇结构在 衬底表面不断碰撞和扩散,最终克服能量障碍,在 衬底上团聚成纳米尺度的晶核<sup>[35]</sup>. 新产生的活性 物质一部分促进新核的形成,另一部分在原有核进 一步生长过程中被消耗,最终相邻的核会结合形成 薄膜.

### 3.1 物质运输调控

在 CVD 过程中, 物质运输主要通过反应室内 的载流气体来实现, 即利用稀有气体将气相前驱体 运送至衬底表面发生反应. 改变生长条件 (温度、 压强和载气等)、设计生长系统以及选择合适的前 驱体和载气是改善物质运输的有效手段, 调控物质 运输过程会在一定程度上影响二维材料的生长环 境, 这些改变会在微观尺度上影响产物的生长.

### 3.1.1 前驱体的影响

选择合适的前驱体有助于调控二维材料的质量,

以石墨烯的生长为例,碳源可以选择固态、气态和 液态. You 等<sup>[36]</sup> 使用固态聚苯乙烯为碳源, 固态的 碳源在外部加热的条件下变成气相,最终成功制备 出高质量的石墨烯薄膜. Rao 等<sup>[37]</sup>使用液态的乙 醇作为碳源,乙醇在高温下裂解产生的氧化物对无 定形碳具有刻蚀作用,这有助于清洁衬底表面、提 高产物质量. 然而, 以固态或液态碳源作为前驱体, 其在反应室内的浓度难以精确控制. 热分解反应过 程中轻微的温度变化会引起反应室中前驱体的浓 度呈现梯度分布,导致获得的产物均匀性较差,质 量不高.因此,目前通常选择气态碳源作为石墨烯 CVD 生长的前驱体, 通过控制反应装置的流量以 及前驱体的分压可以调控反应物的输运速率,精准 控制流量可以影响产物的形态、取向和尺寸.常见 的气态碳源有甲烷、乙烷和乙烯等,乙烷和乙烯由 于连接碳原子的化学键是双键结构,导致反应过程 中键的裂解和重新排布比较困难<sup>[38]</sup>,而甲烷具有 较低的脱氢能,且相对于其他烃类材料更纯净,因 此通常选择甲烷作为制备石墨烯的碳源.

在制备二维 TMD 薄膜的过程中,固体源常作 为反应的前驱体.由于固体材料的蒸汽气压对温度 非常敏感,因此需要对源区进行精准的温度控制. 反应物在高温下容易发生副反应,气态副产物会随 着载气运输至衬底表面,导致产物纯度不高,为了 避免这种现象,实验室通常选择化学元素单一的原 料作为前驱体.比如,过渡金属氧化物 (如 MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>)、氯化物 (MoCl<sub>5</sub>) 或金属箔通常作为金属 (钥



#### 图 2 传统 CVD 的反应过程示意图<sup>[35]</sup>

Fig. 2. Schematic illustration of the reaction processes in a typical CVD reactor<sup>[35]</sup>.

026802-4

或钨)源,而S或Se粉末常作为硫或硒源.此外,制 备高质量的二维材料需要对前驱体的蒸汽浓度进行 精确控制,这对于保证稳定的生长动力学条件至关 重要. 近期, Shi 等<sup>[39]</sup> 在 CVD 反应期间使用氧化物 抑制剂辅助生长 (oxide inhibitor-assisted growth, OIAG) 策略成功制备了  $MoX_2(X = S, Se 和 Te)$ 的单层薄膜. 在 OIAG 策略中, 作为 Mo 源的 MoO3 被一层氧化物抑制剂 (OI) 粉末覆盖, 充当"阀门" 来操控 Mo 蒸汽的释放 (图 3(a)). 在制备 MoS<sub>2</sub> 过 程中,选择 SnO<sub>2</sub> 作为 OI, OIAG 策略中 OI 的工 作机制如图 3(b) 所示, 从图 3(b) 中可以看出, 产物 的沉积区域随着 OI 剂量的增加而减少, 且较厚的 OI 层增加了 Mo 蒸汽的扩散路径,进而越来越多 的 Mo 源被捕获在 OI 层内. 因此, 通过对 OI 剂量 的控制,可以进一步控制反应过程中 Mo 蒸汽的浓 度. 基于此, 该工作探究了 Mo:S 比例对 MoS2 薄膜 连续生长的影响,其中 Mo:S 比例的调控是通过调 节 OI 的剂量来实现的,该比例随着 OI 剂量的增加 而减少,实验结果如图 3(c)—(f) 所示,当剂量为 4 mg 时, 衬底上产生了平均尺寸约为 100 μm 的 MoS<sub>2</sub>薄片 (图 3(c)); 当剂量增加到 5 mg 时, 衬底 上出现了均匀的 MoS2 单层薄膜 (图 3(d)); 当剂量 进一步增加时至 6 mg 时, 在预先生长的单层薄膜 上形成了一些黄色区域 (多层 MoS<sub>2</sub>)(图 3(e)); 当 剂量为 7 mg 时, MoS<sub>2</sub> 的面内生长受阻 (图 3(f)). 以上结果表明,适当的 Mo:S 比例有助于促进单层 MoS<sub>2</sub>的横向生长,进而形成连续薄膜.当 Mo:S 比 例远小于预期值时, MoS<sub>2</sub>的面外生长会增强, 这 会导致多层 MoS, 的随机生长. 因此, 对前驱体的 浓度进行精准控制可以有效地调控二维薄膜生长 过程的动力学行为,促进二维材料的连续成膜生 长.此外,由于 MOCVD 系统中的前驱体是高纯的 气态有机化合物,生长过程更容易调控.目前,人们 已经通过 MOCVD 方法合成多种晶圆级薄膜. Kang 等<sup>[22]</sup>将气相的 Mo(CO)<sub>6</sub>, W(CO)<sub>6</sub>和 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S 作为前驱体,成功制备了尺寸为4英寸的 MoS<sub>2</sub> 和 WS2 薄膜, 且样品表面均匀, 具有较高的迁移 率 (温度为 90 K 时迁移率为 114 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>). 该 工作发现,产物的晶粒尺寸与 $H_2$ , $H_2O$ 和( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>S 的浓度有关, 这是由于 H<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O 会促进 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S 的分解,导致反应腔内S蒸汽的浓度增加,S元素的 含量会影响晶体的成核动力学和晶粒尺寸. MOCVD



图 3 (a) OIAG 法生长 MoX<sub>2</sub> 的方案示意图; (b) OIAG 中 OI 的工作机制示意图; (c)—(f) 不同 OI 剂量 (c) 4 mg, (d) 5 mg, (e) 6 mg, (f) 7 mg 下 MoS<sub>2</sub> 的光镜图像<sup>[30]</sup>; (g) 使用多条路径制备 MoS<sub>2</sub> 薄膜的方案示意图; (h) 蓝宝石衬底上生长的晶圆级 MoS<sub>2</sub> 图像<sup>[40]</sup> Fig. 3. Schematic illustration of (a) the growth of MoX<sub>2</sub> by OIAG and (b) the working mechanism of OI in the progress of OIAG; (c)–(f) optical images of MoS<sub>2</sub> with different concentrations: (c) 4 mg, (d) 5 mg, (e) 6 mg, (f) 7 mg<sup>[39]</sup>; (g) schematic illustration of

the modified CVD system for MoS<sub>2</sub> growth; (h) photograph of MoS<sub>2</sub> film grown on sapphire substrates<sup>[40]</sup>.

通过精准控制反应物的浓度和流量,促使反应腔中 的物质运输状态始终保持稳定,这对于制备高质 量、大面积的 TMD 薄膜来说具有重要意义.

### 3.1.2 载流气体的影响

反应物质的运输过程主要是通过载气完成的, 对于石墨烯来说, 通常选择 H<sub>2</sub> 来作为反应中的载 流气体, H<sub>2</sub>不仅可以作为载气, 还可以作为还原剂, 防止衬底上的石墨烯在降温过程中被氧化. 以在 铜(Cu)衬底上制备石墨烯为例,反应中H。不仅 作为碳源的稀释气体,还可以用于清洁 Cu 表面的 氧化物,同时提供氢(H)原子腐蚀无定形碳,提高 石墨烯质量.当H2分压较低的时候,石墨烯的边 界不能被 H 钝化, 氢原子更容易吸附在 Cu 表面, 导致活性炭不容易进入顶层碳原子以下,因此容易 得到大面积单层的石墨烯. 当H,分压较高时,石 墨烯的边界会被氢终止,碳原子会进入顶层石墨烯 以下形成吸附层,导致产物通常为双层或者少层的 相对面积较小的石墨烯. 在制备二维 TMDs 过程 中,载流气体通常选择惰性气体-氩气 (Ar), Ar 将 气相前驱体运送到衬底表面,并且不参与反应.为 了实现对载气的精准控制, Zhang 等<sup>[40]</sup> 设计了一 种独特的进气系统 (图 3(g)), 相比于传统的单气路 的生长系统 (图 2),该工作将前驱体 S 和 MoO<sub>3</sub>分 别放置于两个石英管内,这种进气系统可以通过注 入载气对两条路径独立调控, 使 S 蒸汽和 MoO3 蒸 汽只在衬底上发生反应,减少副反应的发生,最后 成功制备了晶片级别的 MoS<sub>2</sub> 薄膜 (图 3(h)).

### 3.1.3 温度和压强的影响

在 CVD 反应中, 温度是一项重要的工艺参数, 合适的温度会使反应气体活化, 衬底的催化能力增 强. 以石墨烯的生长为例, 在镍 (Ni) 衬底上制备石 墨烯时, 主要以融入 Ni 中的碳作为碳源, 碳在 Ni 中的溶解度主要依赖于生长温度. Regmid 等<sup>[41]</sup> 分 析了不同温度对石墨烯生长的影响, 当温度低于 850 ℃ 的时候, 没有石墨烯形成, 温度高于 850 ℃ 的时候, 石墨烯逐渐形成, 可以看出温度的升高有 利于碳原子在衬底表面的移动, 使得衬底表面的石 墨烯形成较好的排布. 对于合成二维 TMDs 来说, 一个微小的温度变化就会使气化固相前驱体的饱 和压力发生巨大变化. 因此, 对反应室内温度进行 精确调控, 可以改善CVD 反应中的物质运输过程. Li 等<sup>[42]</sup>设计出一种低温合成二维 WTe<sub>2</sub> 的方法 (图 4),使用具有三个温区的管式炉,对每个区域 设置不同的温度曲线,成功制备了厘米级的 WTe<sub>2</sub> 薄膜.



图 4 合成厘米级 WTe<sub>2</sub>的 CVD 装置图示<sup>[42]</sup> Fig. 4. Schematic illustration of the growth of WTe<sub>2</sub> film with centimeter-scale by three-zone chemical vapor deposition<sup>[42]</sup>.

当前驱体在源区受热分解时,气体原子或者分 子的平均自由程会受到压强的严重影响. CVD 腔 内的压强变化范围很广,从几个大气压到几个 mTorr (1 Torr =1.33 × 10<sup>2</sup> Pa) 甚至更低, 压强 的改变对气体流动特性有很大的影响. 根据理想气 体方程,在低压条件下,摩尔流量不变,前驱体浓 度越小,体积流量越大,气体流速也随着增大.较 低的前驱体浓度和较高的输运速率可以使反应更 加可控,因此,在合成晶圆级连续的薄膜时通常会 选择在低压的条件下进行<sup>[43,44]</sup>. Ge 等<sup>[45]</sup> 研究了不 同压强对石墨烯生长行为的影响,发现在生长压强 较低时,石墨烯的质量较高且形貌较为规整,随着 生长压强逐渐增大,形貌的不可控性也逐渐增大, 容易形成不规则的石墨烯,这是由于随着压强的增 大,碳源裂解的平均自由程逐渐降低,使得碳原子 在不断碰撞中消耗了大量的能量,以至于到达衬底 表面时能量较低,这将导致碳原子的重新排列运动 能力下降,容易出现大块碳聚集的现象.

### 3.2 成核控制

成核是通过自组装生成热力学稳定或具有更低自由能新相的前提,成核过程决定了新相形成和自组装结构出现的时间,而成核密度决定了薄膜的几何形状和晶粒尺寸<sup>[46-48]</sup>.然而量化成核过程却极其困难,该过程发生在分子水平,临界晶核大小及形成时间很难通过实验准确确定.为了理解晶体的成核机理,人们提出了晶体的成核理论 (crystal nucleation theory, CNT)<sup>[49-52]</sup>,该理论最初用于理解气态向液态转化的过程,随后逐渐用于解释新的液体和固体热力学相的形成.在 CVD 过程中,晶核
的形成处于基础性地位,并且二维材料的生长机制 遵从晶体生长的成核和连续生长模型.对生长过程 中的成核过程进行深入研究,有助于为制备高质量 和大面积二维材料提供理论基础,使二维薄膜的可 控生长成为可能.

#### 3.2.1 衬底对成核的影响

成核位点一般集中在衬底的高表面能区域,因 此对衬底进行处理可以有效地影响反应的成核过 程.以在 Cu 表面生长 h-BN 为例, Cu 表面的晶界 处、杂质或表面的褶皱处的成核分布相对平坦处更 为密集.对衬底进行抛光处理是一种优化衬底表面 的常见方法.如图 5(a)和图 5(b)所示,抛光后的 铜箔杂质减少、粗糙度降低、表面更加平整,有助 于生长均匀连续的二维薄膜<sup>[53]</sup>.衬底表面越平整, 表面的高能区就越少,分子或原子在表面吸附位点 也随之减少,使微观晶体粒子具有有更长的扩散距 离并沿着衬底表面的活性位点自由移动.除了抛光 处理,对衬底的处理方式还包括高温退火、折叠处 理等,不同处理方式的主要目的都是为了钝化(减 少) 衬底上的活性位点, 以避免在生长过程产生缺 陷和杂质.

液态金属具有较为光滑的表面,可以有效降低 衬底表面的活性位点,因此,液态金属常作为二维 材料的生长衬底. Geng 等 [54] 使用液态 Cu 作为衬 底 (图 5(c)), 成功合成了连续的石墨烯薄膜. 实验 中采用钨或钼支撑板,以避免熔化的 Cu(直接放置 或预先电镀) 在较强表面张力下的起球行为. 研究 发现, 石墨烯在液态 Cu 上的成核密度明显小于固 体 Cu 衬底上的成核密度, 且产物为具有小旋转角 的六方畴并呈现出"自组装"的形式 (图 5(d)). 此 外,碳源在液态衬底上更容易扩散,这有助于石墨 烯的连续成膜生长. 液态非金属也可以作为生长衬 底, Loh 等<sup>[55]</sup> 以熔融玻璃为衬底, 成功制备了毫米 级的 MoSe<sub>2</sub> 单晶 (图 5(e)). 随着温度的升高, 固体 玻璃熔化并产生干净的原子级平坦液体表面,该表 面几乎没有任何缺陷且活性位点较少,可以促进大 尺寸的 MoSe, 晶体的形成 (图 5(f)). 通过对不同 区域的晶体结构和晶格取向进行表征,证实了产物 具有单晶性 (图 5(g)).



图 5 (a), (b) 抛光前后的铜箔的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 图像<sup>[53]</sup>; (c) 在钨衬底上平坦液体 Cu 表面 制备石墨烯的示意图; (d) SEM 下六方石墨烯畴在液体 Cu 表面的"自组装样"行为<sup>[54]</sup>; (e) 合成 MoSe<sub>2</sub>薄膜的 CVD 装置图示; (f) 光镜下 MoSe<sub>2</sub> 薄膜的图像; (g) MoSe<sub>2</sub> 薄膜的扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 图像<sup>[55]</sup>

Fig. 5. SEM images of Cu foil (a) before- and (b) after-polishing<sup>[53]</sup>; (c) schematic illustration of the synthesis of graphene on the liquid Cu surface; (d) SEM image of "self-assembling sample behavior" of hexagonal graphene domains on liquid Cu surface<sup>[54]</sup>; (e) schematic demonstration of the growth of the WTe<sub>2</sub> film by CVD; (f) optical image of MoSe<sub>2</sub> film; (g) STM image of MoSe<sub>2</sub> film<sup>[55]</sup>.

#### 3.2.2 化学势的影响

由晶体的生长理论可知, 吉布斯自由能是影响 成核过程中反应方向的有效参量, 反应中的吉布斯 自由能与化学势有关<sup>[56]</sup>, 因此调整 CVD 中的化学 势可以进一步影响二维材料的成核行为, 以石墨烯 为例, 单位面积的临界成核率为<sup>[57]</sup>

$$R_{\rm nul} = R_0 \times e^{-G^*/(kT)},\tag{1}$$

*R*<sub>nul</sub> 代表单位面积的临界成核率; *R*<sub>0</sub> 代表金属表 面碳原子的沉积速率; *G*<sup>\*</sup>代表反应过程中的成核势 垒; *k* 代表玻尔兹曼常数; *T* 代表绝对温度. 成核势 垒为碳团簇达到临界核尺寸时的吉布斯自由能的 增量,可以由以下公式给出:

$$\Delta G = \phi \cdot \sqrt{n} - n\Delta\mu,\tag{2}$$

其中n代表团簇中的原子数目(成核半径);  $\phi$ 是一 个常数; Δμ代表了化学势的变化, 根据 (2) 式可以 计算一定化学势下的吉布斯自由能,进一步可以得 出该条件下的成核势垒. 在高温下金属衬底会产生 台阶,图 6(a)和图 6(b)描述了在一定温度(873, 1073 和 1273 K) 下, 单位面积的金属平面和台阶 上石墨烯成核率随碳化学势的变化<sup>[48]</sup>. 从图 6(a) 和图 6(b) 中可以看出, 化学势对成核率的影响是 指数关系. 台阶处碳团簇的能量远低于在平台上团 簇的能量,这会导致石墨烯在台阶处的成核密度远 大于平台处.因此在单位面积上,台阶成核所需要 的化学势更低,目前人工设计金属衬底台阶是实现 大面积石墨烯薄膜外延生长的一种有效手段.反应 化学势的大小对二维薄膜的外延至关重要, 若碳化 学势过大,成核势垒将消失,碳团簇会自发凝聚, 导致碳团簇生长速率过快,来不及修复生长过程

产生的缺陷;反之,若化学势太低,成核势垒会变高,导致单核尺寸过大,从而消耗过多的时间和原料.因此,在 CVD 过程中需要选择合适的碳化学势范围.从晶体生长曲线可以看出(图 6(c)),当碳团簇达到临界核尺寸时,团簇原子会从碳链转变为碳 sp<sup>2</sup> 网格结构.此外,有一种晶体生长方法叫做种子生长法,在金属衬底上预先沉积一定大小的石墨烯种子,选择一个能够使该晶粒连续生长的化学势,在较低的化学势之下,团簇原子难以自发成核,从而保证在衬底表面上只有一个大晶粒可以连续增长,这个方法可以消除晶界的影响,且对于其他二维材料的生长有着一定的借鉴价值.

#### 3.2.3 载气和生长时间的影响

上文中,我们介绍了载气对物质输运过程的影 响,载气不仅会影响 CVD 中的物质输运过程,而 且会对产物的成核过程产生影响. 以 Cu 箔上生长 石墨烯为例<sup>[58]</sup>,在石墨烯生长阶段,一般只通入 CH4 和 H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>起到载气和还原剂的作用, 以防止衬底 上的碳原子在退火过程中被氧化 (图 7(a)). Cheng 等<sup>59]</sup> 在生长阶段通入了 Ar, Ar 的主要作用是在 生长过程中对石墨烯成核位点进行钝化撞击,被Ar 钝化撞击的成核点处碳原子的结合能大大提高,从 而降低了石墨烯的成核密度.此外,使用 Ar 退火 时,退火时间越长,成核密度越低(图7(b),(c)). 载气的浓度也会影响反应的成核过程,在 CVD 腔 内分别通入不同比例的 CH4 和 H2, 所获得样品如 图 7(d)—(g) 所示,可以看出, H<sub>2</sub>的比例越大, 石 墨烯的尺寸越小,说明 H<sub>2</sub> 对石墨烯具有一定的刻 蚀作用,以此可以引入 Ar,其不仅能降低成核密 度,还能抑制 H<sub>2</sub> 对石墨烯的刻蚀作用.



图 6 (a) 石墨烯在不同温度下在 Ni(111) 表面和台阶处的成核率与  $\Delta \mu$ 的函数关系; (b) 不同温度下  $R_{\rm E}/R_{\rm T}$  比率与  $\Delta \mu$ 的函数关 系<sup>[48]</sup> ( $R_{\rm T}$ , 平台上石墨烯的成核率;  $R_{\rm E}$ , 台阶表面的成核率); (c) 晶体生长曲线, 吉布斯自由能变化和团簇所含原子数 n 的关系<sup>[57]</sup> Fig. 6. (a) Nucleation rates of graphene growth on a Ni(111) terrace and near a step edge as a function of  $\Delta \mu$ ; (b)  $R_{\rm E}/R_{\rm T}$  ratio as the function of  $\Delta \mu$ <sup>[48]</sup> ( $R_{\rm T}$ , nucleation rate of graphene on the terrace;  $R_{\rm E}$ , nucleation rate of graphene on the step edge); (c) crystal growth curve: Gibbs free energy as a function of the cluster size,  $n^{[57]}$ .



图 7 (a) 铜片氧化前后对比图<sup>[58]</sup>; 不同退火时间下的石墨烯光学图片 (b) 50 min; (c) 90 min; 不同 CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>比例下长出的石 墨烯光学图片 (d) 2 sccm: 60 sccm; (e) 1 sccm: 80 sccm; (f) 1 sccm: 100 sccm; (g) 0.5 sccm: 80 sccm; 不同生长时间下石墨烯的形 貌图 (h) 100 min; (i) 200 min; (j) 420 min; (k) 500 min; (l) 660 min<sup>[59]</sup>

Fig. 7. (a) Comparison diagram of Cu foil with/without oxidation<sup>[58]</sup>; optical images of graphene for different annealing time: (b) 50 min; (c) 90 min; optical images of graphene for different proportion of  $CH_4$  and  $H_2$ : (d) 2 sccm:60 sccm; (e) 1 sccm: 80 sccm; (f) 1 sccm:100 sccm; (g) 0.5 sccm:80.0 sccm; optical images of graphene for different growth time: (h) 100 min; (i) 200 min; (j) 420 min; (k) 500 min; (l) 660 min<sup>[59]</sup>.

生长时间对二维材料的生长也至关重要, 生长 时间过长会使二维材料层数过多, 导致合成的薄膜 不均匀, 生长时间过短将导致薄膜的尺寸较小. 调 整生长时间可以使底物反应更充分, 有助于薄膜的 连续生长. 对于石墨烯来说, 生长时间越长, 外延 生长的范围越大. 图 7(h)—(1) 为不同生长时间下 的石墨烯图像, 可以看出, 只要增加生长时间, 即 使石墨烯的核点密度极小, 石墨烯薄膜的尺寸也会 慢慢变大. Zafar 等<sup>[60]</sup> 在制备 WS<sub>2</sub> 薄膜的过程中 (图 8), 发现控制 S 源参与反应的时间可以精准控 制产物的尺寸, 在 S 参与反应为 15 min 的时候, WS<sub>2</sub> 薄膜的尺寸达到最大值, 近 500 μm 左右. 因 此, 在一定范围内调控生长时间也是制备大面积二 维薄膜的一种手段.

#### 3.3 生长速率调控

在一定范围内提高二维材料的生长速率可以

改善其生长效率,并且较快的反应速率也会降低新 核的形成,有助于单晶薄膜的形成.然而生长速率 过快,会导致产物来不及修复生长过程中的缺陷, 无法实现材料的高质量可控生长.因此,基于生长 动力学调控二维材料的生长速率,改变维持反应进 行所需的最低活化能,有助于进一步探索影响材料 尺寸的机理和因素.

#### 3.3.1 衬底的催化作用

一些具有催化作用的金属或非金属材料可以 作为二维材料的生长衬底,在石墨烯和 h-BN 的生 长中,通常使用金属衬底作为反应的催化剂. Patera 等<sup>[01]</sup>研究了 Ni 原子在石墨烯生长过程中的催化 行为. 从图 9(a) 和图 9(b)可以看出,单个 Ni 原子 会自发与两个顶端碳原子在纽结处形成了一个稳 定结构.模拟结果显示,与没有 Ni 原子参与的反 应相比,该生长过程中的能量势垒降低了 35% 左右 (从 2.46 到 1.61 eV), 可以看出, 单个 Ni 原子对石 墨烯边缘起到了催化作用, 促进产物的生长过程. 此外, 金属单原子也可以参与衬底表面的多种反 应, 这有望为石墨烯和其他材料的催化生长带来更 加深入的思考. 二维材料生长的本质就是畴边缘的附着,对畴 边缘处理可以有效地促进二维薄膜的生长.以石墨 烯的生长过程为例,当碳团簇长成一定大小的纳米 片后,石墨烯的生长就只发生在边界,进一步的生 长行为必然依赖畴边界的原子结构.理论计算表明,



图 8 (a)—(d) 不同生长时间下 WS<sub>2</sub> 的光学图像 (a) 3 min; (b) 5 min; (c) 8 min; (d) 15 min; (e) WS<sub>2</sub> 平均尺寸和生长时间的 关系曲线<sup>[6]</sup>

Fig. 8. Optical images of WS<sub>2</sub> for different time: (a) 3 min; (b) 5 min; (c) 8 min; (d) 15 min; (e) plot of average flake size versus growth durations<sup>[60]</sup>.



图 9 (a), (b) 位于石墨烯边缘的 Ni 原子的 STM 图像<sup>[61]</sup>; (c) 未经氧处理的石墨烯边缘示意图; (d) 对 H 附着的能量进行的密度 泛函理论计算 (density functional theory, DFT)<sup>[62]</sup>; (e) 氧处理的石墨烯边缘示意图; (f) 局部供氧法示意图; (g) 氧未参与反应的 CH<sub>4</sub> 分解过程; (h) 反应能量分布示意图; (i) 氧参与反应的 CH<sub>4</sub> 分解过程<sup>[63]</sup>

Fig. 9. (a), (b) STM images of the Ni adatoms at the graphene edges<sup>[61]</sup>; (c)–(e) schematic illustration of graphene edges (e) with and (c) without oxygen and (d) the corresponding DFT calculations of the energies for H attachment<sup>[62]</sup>; (f) schematic illustration of the growth of WTe<sub>2</sub> film by local-oxygen-feeding method; (g)–(i) the energy profiles of the reaction of CH<sub>4</sub> decomposition (i) with and (g) without oxygen supply on Cu surface and (h) the corresponding DFT calculations of the energy dispersion<sup>[63]</sup>.

石墨烯的氢端在 Cu 表面上具有能量优势, 因此需 要在碳原子附着之前对边缘进行脱氢处理. Hao 等<sup>[62]</sup> 通过在 Cu 衬底表面引入氧元素以形成 OH 基团,这种处理可以使每个附着在 Cu 表面的 H原子能量降低 0.6 eV(图 9(c)-(e)). 此外, 根据 Bell-Evans-Polanyi 原理, 引入氧原子可以有效地 降低边缘脱氢的活化能,并且氧可以加快烃原料的 分解,加速碳原子在边缘的附着,进而增大石墨烯 晶畴的面积.由于反应系统中的H2具有中和作用, 所以需要氧元素的连续供给, Xu 等<sup>[63]</sup> 设计了一种 可以持续供氧的生长系统(图 9(f)),该系统通过打 破石英板 (与铜箔相距 15 µm 左右) 中的悬挂键来 释放氧元素.释放的氧气聚集在石英板和铜箔之间 的狭窄区域,从而加强了氧原子对衬底表面的催化 作用,因此5s内即可合成尺寸为0.3mm的石墨烯 单晶薄膜.从 CH4 分解过程中的能量变化 (图 9(g)— (h))可以看出,氧参与反应的能量势垒降低了

0.95 eV 左右. 这种局部供氧的方法同样适用于其他二维材料的生长,比如 h-BN、部分 TMDs 等.

#### 3.3.2 辅助剂的影响

在反应中添加辅助剂可以有效地调控二维材 料生长速率,目前盐辅助法常用于二维 TMD 薄膜 的生长,盐 (可以是碱金属卤化物,包括 NaCl, KCl, NaBr 和 KI)可与过渡金属氧化物 (MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>等) 发生反应形成中间体,中间体会进一步参与反应从 而得到最终产物.与原路径相比,盐的引入降低了 反应所需的最低活化能,提高了产物的生长速率. Zhang 等<sup>[64]</sup>使用盐辅助法成功制备了大面积 MoS<sub>2</sub> 薄膜 (图 10),该方法以 Mo 箔和 S 粉为前驱 体,以钠钙玻璃为衬底并提供 Na 元素,反应中 Mo 箔在氧气氛围中被氧化成 MO<sub>3-x</sub> (x = 2, 3),然后 与 S 发生反应形成 MoS<sub>2</sub>,其反应温度为 500 °C, 低于 Mo 箔的熔点.图 10(a)展示了用这种方法合 成的 MoS<sub>2</sub>薄膜的光镜图像,其薄膜尺寸可达到



图 10 (a) 单层 MoS<sub>2</sub> 的光学图像; (b), (c) 引入 Na 元素和未引入 Na 元素的 DFT 对比实验<sup>[64]</sup>; (d) 使用盐辅助法合成的几种 TMDs 薄膜的光学图像<sup>[65]</sup>

Fig. 10. (a) Optical image of monolayer  $MoS_2$  film; (b), (c) DFT calculations for the growth of  $MoS_2$  (b) without and (c) with  $Na^{[64]}$ ; (d) schematic illustration of the salt-assisted reaction process and optical images of TMDs films<sup>[65]</sup>.

14 cm × 6 cm. 为了研究引入 Na 离子后 MoS<sub>2</sub> 的 生长机理,该工作研究了 MoS<sub>2</sub>在钠钙玻璃和常规 衬底上的生长行为 (图 10(b) 和图 10(c)),结果发 现,引入 Na 元素以后,反应势垒从 0.53 eV 降低 至 0.29 eV,从而加快了反应速率,实现了 MoS<sub>2</sub> 薄 膜的快速生长.此外,Liu 等<sup>[65]</sup> 通过盐辅助 CVD 法合成了 47 种 TMD 材料 (图 10(d)),并研究了盐 对 WX<sub>2</sub> 的生长速率的影响,发现 NaCl参与反应 后会形成中间产物 WOCl4,通过计算可得,以WOCl<sub>4</sub> 作为 W 源反应时,生长速率相对于传统的 WO<sub>3</sub> 提高了 10<sup>3</sup>—10<sup>4</sup> 倍,合成 1 cm 的 WX<sub>2</sub>样品仅需 3 min.因此,选择合适的辅助剂,可以促进反应物 质的分解,降低生长过程中的势垒,并能创造一个 适合晶体外延的反应环境.

# 4 结 语

本文基于近年来使用 CVD 方法制备大面积 二维材料的研究进展,对生长过程中的物质运输、 成核以及生长速率三个方面的作用进行了综述,并 对三个因素之间的联系以及相互影响进行了讨论, 以期总结出制备大面积、高质量的二维材料的最佳 策略. 使用 CVD 方法制备二维材料吸引了科研和 工业界的广泛关注,并取得了大量的研究进展.然 而,二维材料的 CVD 生长仍然存在许多挑战,例 如,1)对 CVD 生长机制的了解还不够充分,仍需 深入研究不同材料的晶体生长动力学过程; 2) 应 该进一步改进 CVD 技术, 以期合成更大面积的连 续薄膜, 尤其是高质量的单晶薄膜; 3) 器件应用对 二维异质结构具有广泛需求,但是基于 CVD 方法 获得大面积高质量的二维异质结仍然比较困难. 最 后,本文基于目前的 CVD 研究现状提出了以下几 点展望.

1) 将晶体成核动力学和 CVD 方法设计相结合

依据晶体生长理论,可以得出一定条件下材料的成核尺寸和成核势垒.如第2节提到的石墨烯的种子生长法,依据石墨烯生长所需的临界能量,可以在较低的化学势下实现单个晶粒薄膜的连续生长.深入了解更多材料的生长机理,有利于基于其生长动力学精准合成大面积的二维材料.此外,在金属表面生长石墨烯,边界的重构依赖于石墨烯和衬底相互作用的强度,新奇的边界结构会显著改变石墨烯晶粒的平衡形貌和生长行为.

#### 2) 寻找并设计晶格适配的衬底

晶格的取向可以由衬底的表面对称性决定,对 衬底操作可以再现原子核的能量优先取向.选择与 二维材料具有相同表面对称性的衬底,更容易沉积 大面积且取向一致的薄膜,如,Cu(111)衬底与石 墨烯具有相同的晶格取向,因此Cu(111)是制备石 墨烯薄膜的常用衬底,目前已经在此衬底上成功制 备了半米级的薄膜.这种方法也适用于其他材料, Tan 等<sup>[66]</sup>发现绝缘钙钛矿氧化物衬底 [SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>, (La, Sr)(Al, Ta)O<sub>3</sub>]与Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se 有完美的 晶格匹配性,并将其作为衬底合成了晶圆级Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se 薄膜.此方法也可广泛应用于其他大面积二维单晶 的外延生长.

3) 生长系统的创新和改进

二维 TMDs 的生长通常涉及固体前驱体,其 浓度难以精确控制.因此需要开发先进的 CVD 系统,使材料生长具有更好的可控性.目前开发的 MOCVD 可以使反应腔内的前体浓度保持稳定, PECVD 和 ICP-CVD 也可以显著改善反应环境. 此外,还需要有技术上的创新,例如通过使用激 光、电场或磁场等精准控制反应条件.

#### 参考文献

- Buscema M, Groenendijk D J, Blanter S I, Steele G A, Van Der Zant H S, Castellanos-Gomez A 2014 Nano Lett. 14 3347
- [2] Geim A K, Novoselov K S 2007 Nat. Mater. 6 183
- [3] Mak K F, Shan J 2016 Nat. Photonics 10 216
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 Science 306 666
- [5] Wang H, Yu L, Lee Y H, Shi Y, Hsu A, Chin M L, Li L J, Dubey M, Kong J, Palacios T 2012 Nano Lett. 12 4674
- [6] Wang Q H, Kalantar Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 Nat. Nanotechnol. 7 699
- [7] Novoselov K S, Fal V, Colombo L, Gellert P, Schwab M, Kim K 2012 Nature 490 192
- [8] Desai S B, Madhvapathy S R, Sachid A B, Linas J P, Wang Q, Ahn G H, Pitner G, Kim M J, Bokor J, Hu C 2016 *Science* 354 99
- [9] Li M Y, Su S K, Wong H S P, Li L J 2019 Nature 567 169
- [10] Wang F, Zhang Y, Tian C, Girit C, Zettl A, Crommie M, Shen Y R 2008 Science 320 206
- [11] Carvalho A, Wang M, Zhu X, Rodin A S, Su H, Neto A H C 2016 Nat. Rev. Mater. 1 1
- [12] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 Nat. Rev. Mater. 2 17033
- [13] Chen X, Qiu Y, Liu G, Zheng W, Feng W, Gao F, Cao W, Fu Y, Hu W, Hu P 2017 J. Mater. Chem. A 5 11357
- [14] Watanabe K, Taniguchi T, Kanda H 2004 Nat. Mater. 3 404
- [15] Xu M, Liang T, Shi M, Chen H 2013 Chem. Rev. 113 3766
- $\left[16\right]$ Yang H, Heo J, Park S, Song H J, Seo D H, Byun K E, Kim

P, Yoo I, Chung H J, Kim K 2012 *Science* **336** 1140

- [17] Goossens S, Navickaite G, Monasterio C, Gupta S, Piqueras J, Pérez R, Burwell G, Nikitskiy I, Lasanta T, Galán T 2017 *Nat. Photonics* **11** 366
- [18] Sun L, Zhang Y, Han G, Hwang G, Jiang J, Joo B, Watanabe K, Taniguchi T, Kim Y M, Yu W J 2019 Nat. Commun. 10 1
- [19] Zhang Y, Yao Y, Sendeku M G, Yin L, Zhan X, Wang F, Wang Z, He J 2019 Adv. Mater. 31 1901694
- [20] Huo C, Yan Z, Song X, Zeng H 2015 Sci. Bull. 60 1994
- [21] Cai Z, Liu B, Zou X, Cheng H M 2018 Chem. Rev. 118 6091
- [22] Kang K, Xie S, Huang L, Han Y, Huang P Y, Mak K F, Kim C J, Muller D, Park J 2015 *Nature* 520 656
- [23] Kalanyan B, Kimes W A, Beams R, Stranick S J, Garratt E, Kalish I, Davydov A V, Kanjolia R K, Maslar J E 2017 *Chem. Mater.* 29 6279
- [24] Choi S H, Stephen B, Park J H, Lee J S, Kim S M, Yang W, Kim K K 2017 Sci. Rep. 7 1
- [25] Cwik S, Mitoraj D, Mendoza Reyes O, Rogalla D, Peeters D, Kim J, Schütz H M, Bock C, Beranek R, Devi A 2018 Adv. Mater. Interfaces 5 1800140
- [26] Ma L, Nath D N, Lee E W, Lee C H, Yu M, Arehart A, Rajan S, Wu Y 2014 Appl. Phys. Lett. 105 072105
- [27] Tao L, Chen K, Chen Z, Chen W, Gui X, Chen H, Li X, Xu J B 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 12073
- [28] Qian S, Yang R, Lan F, Xu Y, Sun K, Zhang S, Zhang Y, Dong Z 2019 Mater. Sci. Semicond. Process 93 317
- [29] Gong Y, Ye G, Lei S, Shi G, He Y, Lin J, Zhang X, Vajtai R, Pantelides S T, Zhou W 2016 Adv. Funct. Mater. 26 2009
- [30] Li N, Zhang R J, Zhen Z, Xu Z H, He L M 2020 J. Mater. Eng. 48 36 (in Chinese) [李娜, 张儒静, 甄真, 许振华, 何利民 2020 材料工程 48 36]
- [31] Zhang L, Shi Z, Wang Y, Yang R, Shi D, Zhang G 2011 Nano Res. 4 315
- [32] Wei D, Lu Y, Han C, Niu T, Chen W, Wee A T S 2013 Angew. Chem. Int. Ed. 125 14371
- [33] Kim H, Ahn C, Arabale G, Lee C, Kim T 2013 ECS Trans. 58 47
- [34] Lu A Y, Zhu H, Xiao J, Chuu C P, Han Y, Chiu M H, Cheng C C, Yang C W, Wei K H, Yang Y 2017 Nat. Nanotechnol. 12 744
- [35] Lin L, Deng B, Sun J, Peng H, Liu Z 2018 Chem. Rev. 118 9281
- [36] You J Y, Sheng H L, Wu T R, Xie X M 2015 Chin. J. Vac. Sci. Technol. 35 109 (in Chinese) [尤佳毅, 沈鸿烈, 吴天如, 谢 晓明 2015 真空科学与技术学报 35 109]
- [37] Rao R, Weaver K, Maruyama B 2015 Mater. Express 5 541
- [38] Ren W J, Zhu Y, Gong T C, Wang N, Zhang J 2015 J.
   Funct. Mater. 46 16115 (in Chinese) [任文杰, 朱永, 龚天诚, 王 宁, 张洁 2015 功能材料 46 16115]
- [39] Shi R, He P, Cai X, Zhang Z, Wang W, Wang J, Feng X, Wu Z, Amini A, Wang N 2020 ACS Nano 14 7593
- [40] Yu H, Liao M, Zhao W, Liu G, Zhou X, Wei Z, Xu X, Liu K, Hu Z, Deng K 2017 ACS Nano 11 12001
- [41] Regmi M, Chisholm M F, Eres G 2012 Carbon 50 134

- [42] Li J, Cheng S, Liu Z, Zhang W, Chang H 2018 J. Phys. Chem. C 122 7005
- [43] Yu Y, Li C, Liu Y, Su L, Zhang Y, Cao L 2013 Sci. Rep. 3 1866
- [44] Elías A L, Perea-López N, Castro-Beltrán A, Berkdemir A, Lü R, Feng S, Long A D, Hayashi T, Kim Y A, Endo M 2013 ACS Nano 7 5235
- [45] Ge Wd, Lv B 2013 Mater. Sci. Eng. 31 489 (in Chinese) [葛 雯, 吕斌 2013 材料科学与工程学报 31 489]
- [46] Hammer B, Norskov J K 1995 Nature 376 238
- [47] Chen H, Zhu W, Zhang Z 2010 Phys. Rev. Lett. 104 186101
- [48] Gao J, Yip J, Zhao J, Yakobson B I, Ding F 2011 J. Am. Chem. Soc. 133 5009
- [49] Abraham F F 1974 Homogeneous Nucleation Theory (Vol. 263) (New York: Academic Press) pp1-8
- [50] Schmelzer J, Röpke G, Priezzhev V B 2005 Nucleation Theory and Applications (Vol. 76) (Hoboken: Wiley-VCH Weinheim) pp39-54
- [51] Pruppacher H R, Klett J D 1980  $Nature~\mathbf{284}$ 88
- [52] Vehkamäki H 2006 Classical Nucleation Theory in Multicomponent Systems (Berlin: Springer Science & Business Media) pp119–133
- [53] Yang Y P 2016 M. S. Thesis (Changsha: National University of Defense Technology) (in Chinese) [杨雅萍 2016 硕士学位论 文 (长沙: 国防科学技术大学)]
- [54] Geng D, Wu B, Guo Y, Huang L, Xue Y, Chen J, Yu G, Jiang L, Hu W, Liu Y 2012 Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 109 7992
- [55] Chen J Y, Zhao X X, Tan S J R, Xu H, Wu B, Liu B, Fu D Y, Fu W, Geng D C, Liu Y P, Liu W, Tang W, Li L J, Zhou W, Sum T C, Loh K P 2017 J. Am. Chem. Soc. 139 1073
- [56] Markov I V 2003 Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy (Singapore: World Scientific) pp105–036
- [57] Wang L, Gao J F, Ding F 2014 Acta Chim. Sin. 72 345 (in Chinese) [王璐, 高峻峰, 丁峰 2014 化学学报 72 345]
- [58] Jia C, Jiang J, Gan L, Guo X 2012 Sci. Rep. 2 707
- [59] Cheng X 2016 M. S. Thesis (WuHan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [程想 2016 硕士学位论 文 (武汉: 华中科技大学)]
- [60] Zafar A, Zafar Z, Zhao W, Jiang J, Zhang Y, Chen Y, Lu J, Ni Z 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1809261
- [61] Patera L L, Bianchini F, Africh C, Dri C, Soldano G, Mariscal M M, Peressi M, Comelli G 2018 *Science* 359 1243
- [62] Hao Y, Bharathi M, Wang L, Liu Y, Chen H, Nie S, Wang X, Chou H, Tan C, Fallahazad B 2013 Science 342 720
- [63] Xu X, Zhang Z, Qiu L, Zhuang J, Zhang L, Wang H, Liao C, Song H, Qiao R, Gao P 2016 *Nat. Nanotechnol.* 11 930
- [64] Yang P, Zou X, Zhang Z, Hong M, Shi J, Chen S, Shu J, Zhao L, Jiang S, Zhou X 2018 Nat. Commun. 9 979
- [65] Zhou J, Lin J, Huang X, Zhou Y, Chen Y, Xia J, Wang H, Xie Y, Yu H, Lei J 2018 Nature 556 355
- [66] Tan C, Tang M, Wu J, Liu Y, Li T, Liang Y, Deng B, Tan Z, Tu T, Zhang Y 2019 Nano Lett. 19 2148

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Chemical vapor deposition growth of large-areas two dimensional materials: Approaches and mechanisms<sup>\*</sup>

Wang Shuo Wang Wen-Hui Lü Jun-Peng<sup>†</sup> Ni Zhen-Hua<sup>‡</sup>

(School of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China)(Received 11 June 2020; revised manuscript received 6 September 2020)

#### Abstract

Two-dimensional (2D) layered materials have attracted increasing attention in recent years because of their abundant material categories and superior physical/chemical properties. In order to satisfy the requirements for highly integrated devices in the post-Moore era, substantial efforts have been devoted to producing atomically thin 2D materials with large lateral dimensions and high crystalline quality. The controllable synthesis is the precondition of the implementation of large mass producing 2D material in industry. Chemical vapor deposition (CVD) is a powerful method widely used in the synthesis of 2D materials and their hybrid structures. However, it is still challengeable to flexibly and easily grow any 2D materials into large area. Therefore, a systematic understanding of the requirements for controllable growth of different 2D materials are desired. In this review article, we provide a comprehensive discussion on the influencing factors, material transport, nucleation and growth rate in the CVD growth process. Finally, the strategies to further improve the size and quality of 2D materials are prospected.

Keywords: chemical vapor deposition, two-dimensional materials, growth kinetics

**PACS:** 68.55.–a, 68.55.A–, 81.15.Gh

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201398

<sup>\*</sup> Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2017YFA0205700, 2019YFA0308000) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61774034, 91963130).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: phyljp@seu.edu.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: zhni@seu.edu.cn





Institute of Physics, CAS

### 原子尺度构建二维材料的第一性原理计算研究

刘子媛 潘金波 张余洋 杜世萱

First principles calculation of two-dimensional materials at an atomic scale Liu Zi-Yuan Pan Jin-Bo Zhang Yu-Yang Du Shi-Xuan 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 027301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201636 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201636 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis 物理学报. 2019, 68(24): 246301 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258

Cr二维单层薄片中Jahn-Teller效应的第一性原理研究 First-principles study on Jahn-Teller effect in Cr monolayer film 物理学报. 2018, 67(23): 237301 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181669

基于滑动势能面的二维材料原子尺度摩擦行为的量化计算

Quantitative calculation of atomic-scale frictional behavior of two-dimensional material based on sliding potential energy surface 物理学报. 2017, 66(19): 196802 https://doi.org/10.7498/aps.66.196802

碱金属和碱土金属掺杂二维GaN材料电磁特性的第一性原理计算

First-principles study of magnetic properties of alkali metals and alkaline earth metals doped two-dimensional GaN materials 物理学报. 2019, 68(23): 237303 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191246

石墨烯纳米片大自旋特性第一性原理研究

First-principles study of graphene nanoflakes with large spin property 物理学报. 2018, 67(18): 187102 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180867

Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料Li2CoSiO4的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  serving as cathode material for Li–ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503

# 专题—原子制造:基础研究与前沿探索

# 原子尺度构建二维材料的第一性原理计算研究\*

刘子媛1)2) 潘金波1)2) \* 张余洋1)2) 杜世萱1)2)3)4) ‡

1) (中国科学院物理研究所,北京凝聚态物理国家研究中心,北京 100190)

2) (中国科学院大学,北京 100049)

3) (中国科学院拓扑量子计算卓越创新中心,北京 100190)

4) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2020年10月3日收到; 2020年11月2日收到修改稿)

随着信息技术的不断进步,核心元器件朝着运行速度更快、能耗更低、尺寸更小的方向快速发展.尺寸 不断减小导致的量子尺寸效应使得材料和器件呈现出许多与传统三维体系不同的新奇物性.从原子结构出 发,预测低维材料物性、精准合成、表征、调控并制造性能良好的电子器件,对未来电子器件的发展及相关应 用具有至关重要的意义.理论计算能在保持原子级准确度的情况下高效、低耗地预测材料结构、物性、界面 效应等,是原子制造技术中不可或缺的重要研究手段.本综述从第一性原理计算角度出发,回顾了近年来其 在二维材料结构探索、物性研究和异质结构造等方面的应用及取得的重要进展,并展望了在原子尺度制造背 景下二维材料的发展前景.

关键词: 原子制造, 二维材料, 第一性原理计算 **PACS**: 73.22.-f, 63.20.dk, 71.15.Mb

#### **DOI:** 10.7498/aps.70.20201636

# 1 引 言

原子制造技术是目前最前沿、最极限的材料和 器件制造技术,是未来高性能器件向运行速度更 快、能耗更低、尺寸更小方向进一步发展的关键技 术.功能导向的低维材料结构和物性的预测是原子 制造技术上游最重要的部分之一.二维材料是指材 料在两个维度方向上具有较大尺寸而在另外一个 维度上仅存在有限尺寸厚度,是低维纳米材料家族 中的重要成员.

关于二维材料的研究可以追溯到 2004 年,单 层自由状态的石墨烯首次在实验上成功剥离出 来<sup>[1]</sup>,推翻了热涨落条件下不允许任何二维介质在 有限温度下存在的认知误区. 在此基础上, 研究人员提出了二维材料的概念. 二维材料中载流子迁移、热量扩散均限制在二维平面内, 材料中受限电子、光子等呈现出许多与三维结构中不同的、物理内涵十分丰富的新奇量子现象<sup>[2]</sup>和效应. 与传统三维材料不同, 二维材料能极大减弱与基底间的耦合, 为电场调控、化学修饰、异质结构建等提供了极大的便利; 二维材料通常是机械易弯曲的, 是发展柔性器件<sup>[3]</sup>的理想材料; 二维材料由于其超薄的厚度在未来原子层厚度的高集成度光、电、磁性器件等领域具有广泛的应用前景; 另外, 二维材料具有极大的比表面积, 也为催化、超级电容器等研究注入新的活力.

二维材料研究由最初的石墨烯一枝独秀到

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 61888102)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0202300, 2018YFA0305800) 和中国科学院战略 性先导科技专项 (批准号: XDB30000000) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: jbpan@iphy.ac.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: sxdu@iphy.ac.cn

目前形形色色的二维材料百花齐放.除了石墨烯, 一系列的二维材料被相继报道<sup>[4]</sup>,如硅烯<sup>[5-11]</sup>、锗 烯<sup>[12,13]</sup>、锡烯<sup>[14,15]</sup>、黑磷<sup>[16,17]</sup>、金属硫族化合物<sup>[18,19]</sup>、 MXene<sup>[20,21]</sup>等.尤其是最近三年,研究人员通过 高通量方法从材料数据库中搜索出数十个家族、总 量上千种的新型二维材料,并构建了二维晶体材料 数据库,是二维材料研究领域新的里程碑.这些二 维材料具有多样的电子结构<sup>[22]</sup>,覆盖金属、半导 体、绝缘体、半金属和超导体等类型,同时很多材 料具有非常优异的力学、磁学和光学性质.

现阶段二维材料的研究主要集中在材料制备、 表征、物性研究、修饰改性和应用探索等方面.得 益于理论计算方法和高性能超级计算机的快速发 展,理论计算在目前二维材料研究的快速发展中起 到了举足轻重的作用.理论计算不但能够高效、准 确地预测二维材料的结构稳定性以及电子学、力 学、光学、磁学等物性,而且对实验现象也能进行 充分的理论解释.因此,几乎每一个二维材料领域 中的重要成果中均能看到理论计算的身影.

尽管已有一些二维材料的研究综述,但近年来 二维材料的发展日新月异.在高通量材料计算和二 维材料数据库的推动下,一系列的新型二维材料、 二维材料中的新奇物性不断涌现,关于二维材料研 究的报道逐年递增,如图1所示.因此,本综述将 从理论计算角度出发梳理二维材料的研究脉络,回 顾近年来发表的一些具有影响力的工作.在第2节



图 1 截止到 2020 年 9 月以 "Two-dimensional materials" 为关键词,从 Web of Science 网站查询到的近十年的论文 发表数

Fig. 1. Number of publications on two-dimensional materials per year over the last decade. The data is from ISI Web of Science website by September 2020, and the searching keyword is "two-dimensional materials".

中,将简要介绍基于密度泛函理论的计算方法.在 第3节中,将从层状二维材料、非层状二维材料、 二维材料异质结三个方面介绍二维材料的研究进 展.在第4节中,将对理论计算在二维材料研究领 域的应用作一个简单的展望.

# 2 理论计算方法

#### 2.1 密度泛函理论

20世纪60年代发展起来的密度泛函理论,是 一种将多电子体系近似转化为单电子问题的方法. 基于此理论的第一性原理计算,已经在多门学科的 研究中取得了大量辉煌的成果.密度泛函理论的奠 基人之一沃尔特·科恩 (Walter Kohn)也因此于 1998年获得了诺贝尔化学奖.下面简要介绍本文 涉及的密度泛函理论的基本内容.

#### 2.1.1 绝热近似

晶体属于复杂的多粒子体系,其定态薛定谔方 程可以写作:

$$H\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}), \qquad (1)$$

其中 H代表哈密顿量的算符; E代表能量;  $\Psi$ 代表 波函数; r 与 R分别代表所有电子坐标 {r} 与所有 原子核坐标 {R}的集合. 如果没有外场的作用, 哈 密顿量 H包括固体内的电子之间、原子核之间、电 子与原子核之间的哈密顿量  $H_{e}$ ,  $H_{n}$ ,  $H_{ne}$ 总和. 因 此哈密顿量可写作:

 $H = H_e + H_n + H_{ne} = T_e + U_{ee} + T_n + U_{nn} + U_{ne}$ , (2) 其中 $T_e$ 为电子动能;  $U_{ee}$ 为电子之间的势能;  $T_n$ 为 原子核动能;  $U_{nn}$ 为原子核之间的势能;  $U_{ne}$ 为原子 核与电子之间的势能. 求解该薛定谔方程十分困 难, 需采取近似方法单独考虑电子的运动与原子核 的运动. 由于电子的质量远远小于原子核的质量, 若受到相同的作用力电子的运动速度远远大于原 子核的运动速度. 对于原子核的任何移动电子都能 瞬间产生响应, 因此可以认为原子核相对于电子是 不动的, 这就是玻恩-奥本海默近似, 又称为绝热近 似. 按照绝热近似, 原子核的动能和原子核之间的 势能可以通过经典力学的方法来处理, 需要用量子 力学来描述的只是与电子相关的作用, 因此体系的 哈密度量H可以改写为

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{T}_{e} + \boldsymbol{U}_{ee} + \boldsymbol{V}_{ext}, \qquad (3)$$

其中*T*e为电子动能;*U*ee为电子相互作用;*V*ext为电子所处的外势.则薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathbf{V}(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}),\qquad(4)$$

其中 $\hbar^2 = \frac{h}{2\pi}$ , h是普朗克常数; m代表质量; E代 表能量; V代表势能;  $\nabla^2$ 代表拉普拉斯算符. 但由 于该体系仍然是一个复杂的多电子体系, 还需进一 步简化.

#### 2.1.2 Hohenberg-Kohn 定理

与量子力学中将波函数 Ψ 作为基本变量不同 的是,密度泛函理论是将电子密度函数作为核心变 量去描述多电子体系基态的各种性质.1964年, Hohenberg 和 Kohn 提出两个基本定理.

**定理**一 作用于多电子体系的外势 $V(\mathbf{r})$ 与体系的基态电子密度 $n(\mathbf{r})$ ——对应,即电子密度函数 $n(\mathbf{r})$ 唯一对应 $V(\mathbf{r})$ ,就可以唯一确定哈密顿量与体系基态,体系基态能量E[n]是 $n(\mathbf{r})$ 的唯一泛函.

**定理二** 在粒子数不变的情况下,能量泛函 *E*[*n*(*r*)]当*n*(*r*)取正确密度函数时为极小并且等于 基态能量.

根据上述定理,基态能量可写成泛函形式:

$$E[n] = \langle \psi[n] | T + U + V(\mathbf{r}) | \psi[n] \rangle$$
  
=  $F[n] + \int d\mathbf{r} V(d\mathbf{r}) n(d\mathbf{r}),$  (5)

其中*F*[*n*]代表一个普适的密度泛函,与*V*(*r*)无关; *T*和*U*分别代表多电子体系的动能和内部相互作用 势能.因此,解决多电子薛定谔方程的问题被绕过 了,现在的目标是使密度泛函最小化.

#### 2.1.3 Kohn-Sham 方程<sup>[23]</sup>

F[n]函数形式我们是不知道的,不过形式上可以写为

$$F[n] = \langle \psi[n] | T + U | \psi[n] \rangle = T[n] + \langle \psi[n] | U | \psi[n] \rangle$$
$$= T[n] + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\rm xc}[n], \quad (6)$$

*E*<sub>xc</sub>[*n*] 是交换关联能. Kohn 与 Sham 提出了采用 单电子的波函数来表示电子密度:

$$n\left(\boldsymbol{r}\right) = \sum_{i} \left|\Psi_{i}\left(\boldsymbol{r}\right)\right|^{2},\tag{7}$$

其中动能可以表示为  $T[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r})$ × $\nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}), \ \psi_i^*(\mathbf{r}) \neq \psi_i(\mathbf{r})$ 的共轭复数. 则

$$F[n] = T[n] + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\rm xc}[n].$$
(8)

根据变分原理可得到 Kohn-Sham 方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i(\boldsymbol{r}) = E_i\psi_i(\boldsymbol{r}),\qquad(9)$$

 $V_{\rm eff}(\mathbf{r})$ 代表有效势能,

Kohn-Sham 方程的重要之处在于: 在形式上 能够将多电子体系的基态问题转变成单电子在有 效势场中运动的问题, 其中电子之间复杂的相互作 用都包含在泛函项 *E*xc [*n*] 里面. 所以 Kohn-Sham 方程的关键点就在于通过符合常理的近似来找出 *E*xc [*n*] 的易于分析的简单形式.

#### 2.1.4 交换关联泛函

局域密度近似 (LDA)<sup>[24]</sup> 是一种广泛使用的 近似,在此近似下交换关联泛函可以表示为  $E_{xc}[n] = \int drn(r) \varepsilon_{xc}(n(r)), \varepsilon_{xc}(n(r))$ 代表均匀电 子气中每一个粒子的交换关联能.此时 Kohn-Sham 方程中的的交换关联能可以看作  $V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = \frac{d}{dn(r)} [n(r) \varepsilon_{xc}(n(r))]. \varepsilon_{xc}(n(r))$ 分为交 换能 $\varepsilon_x(n(r)$ 和关联能 $\varepsilon_c(n(r)),$ 如果得到 $\varepsilon_{xc}(n(r)),$ 这样—来就可以得到具体地求解 Kohn-Sham方程.

广义梯度近似 (GGA)<sup>[25,26]</sup> 则引入电子密度和 梯度函数再加入自旋,交换关联泛函可以表示 为 $E_{xc}[n_{\uparrow},n_{\downarrow}] = \int d^{3}r \varepsilon_{xc}(n_{\uparrow}(\boldsymbol{r})n_{\downarrow}(\boldsymbol{r})\nabla n_{\uparrow}(\boldsymbol{r})\nabla n_{\downarrow}(\boldsymbol{r})).$ Meta-GGA<sup>[27]</sup> 则又加入自旋密度或动能密度的拉 普拉斯算子,交换关联泛函可以表示为

$$E_{\rm xc}\left[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}\right] = \int d^{3}r \varepsilon_{\rm xc} \Big(n_{\uparrow}\left(\boldsymbol{r}\right) n_{\downarrow}\left(\boldsymbol{r}\right) \nabla n_{\uparrow}\left(\boldsymbol{r}\right) n_{\downarrow}\left(\boldsymbol{r}\right),$$
$$\nabla^{2} n_{\uparrow}\left(\boldsymbol{r}\right) \nabla^{2} n_{\downarrow}\left(\boldsymbol{r}\right) \tau_{\uparrow}\left(\boldsymbol{r}\right) \tau_{\downarrow}\left(\boldsymbol{r}\right)\Big), \quad (10)$$

其中动能密度 $\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i} |\nabla \Psi_i(\mathbf{r})|^2$ .除了 LDA, GGA 和 Meta-GGA,对于更广泛的体系计算还有 杂化密度泛函,它是将精确的 Hatree-Fock 交换作 用与交换关联项杂化在一起,例如 PBE0<sup>[28]</sup>, B3L-YP<sup>[29]</sup>等.

#### 2.1.5 赝势方法

因为原子核区域内的势场发散并十分复杂,价 电子的波函数需要许多平面波基矢展开.而在离原 子核较远的区域,其势场比较平滑,价电子的波函 数类似平面波函数.赝势<sup>[30]</sup>方法就是利用价电子 的波函数没有急剧震荡的特性,有效地减小了波 函数展开需要的平面波基矢,极大地提高了计算 效率.

#### 2.2 材料稳定性分析

对于理论预言的新材料,需要分析其结构是否 稳定、有限温度下结构是否发生相变或者被破坏、 实验合成潜力等.

#### 2.2.1 动力学稳定性计算

声子谱是表示组成材料原子的集体振动模式. 对于一个包含 n个原子的原胞, 声子谱总共有 3n支声子, 其中有 3条声学支, 3n - 3条光学支. 声学支表示原胞的整体振动, 光学支表示原胞内原 子间的相对振动. 材料的振动频率可表示为

$$\omega \propto \sqrt{\frac{\beta}{m}} = \sqrt{\frac{1}{m} \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2}},$$
 (11)

其中 $\omega$ 为振动频率; $\beta$ 可理解为弹性常量;E(x)表示原子间相互作用能;x表示原子偏离平衡位置的位移;m为原子质量.当 $\omega$ 为虚频时,

$$\frac{\partial^2 E\left(x\right)}{\partial x^2} < 0. \tag{12}$$

意味着原子平衡位置处于能量的极大值,因此该平衡位置的原子是不稳定的.反之,声子谱无虚频则 表示材料动力学稳定.

#### 2.2.2 热稳定性计算

通过声子谱判断材料稳定之后,便可通过分析 分子动力学进一步判断材料在一定温度下的稳定 性<sup>[31]</sup>.分子动力学方法:首先构建超胞,然后施加 一定温度,运行一段时间之后观察原胞结构是否遭 到破坏来判断该材料能否在该温度下稳定存在.通 过吉布斯自由能计算,可以比较不同构型在不同温 度下的稳定性,判断材料是否会在一定温度下发生 相变.

#### 2.2.3 热力学稳定性计算

形成能是指由相应单质合成化合物所释放的

能量. 以二元化合物  $A_x B_y$  为例, 其形成能  $E_f$  可表示为

$$E_{\rm f} = \frac{E\left(A_x B_y\right) - xE\left(A\right) - yE\left(B\right)}{x + y},\qquad(13)$$

其中,  $E(A_xB_y)$ 为该二元化学物的总能; E(A)和 E(B)分别为基态的A, B单质的化学势.

如果需要判断材料处于稳态还是亚稳态,可以 分析该材料的凸包图 (convex hull 能量).如图 2 所示,红色虚线是计算稳态 A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>的形成能得到的 凸包图,其纵轴是形成能,横轴是元素 B 在 A<sub>x</sub>B<sub>y</sub> 中的占比.若化合物在红色虚线上方例如插图中 的 D,那么它可能分解为 A 和 B,或者是声子谱没 有虚频的亚稳态;若化合物在红色虚线下方例如插 图中的 C,那么它是稳定态.



图 2 凸包图,用于判断材料稳态和亚稳态<sup>[32]</sup> Fig. 2. Convex hull diagram is used to estimate the ground state and metastable state of a material<sup>[32]</sup>.

# 3 讨 论

#### 3.1 层状二维原子晶体材料

在 2017 年以前, 人们对二维材料的研究主要 集中在石墨烯、过渡金属硫族化合物、黑磷等少部 分具有层状块体结构的材料上. 尽管它们中的很多 材料在某些方面具有优异性能, 但一些三维体系中 存在的物性还未在二维材料中发现, 一个非常重要 的原因是已经发现和研究的二维材料种类是整个二维 材料研究领域亟待解决的问题. 基于密度泛函理论 的高通量计算是一种非常高效的材料预测手段, 例 如高通量计算方法已成功应用于寻找锂空气电池 和锂离子电池材料<sup>[33,34]</sup>、储氢材料<sup>[35]</sup>、闪烁体材 料<sup>[36]</sup>、电催化剂<sup>[37]</sup>和光伏材料<sup>[38]</sup>等. 通过从 ICSD (inorganic crystal structure database), COD (crystallography open database) 等体相材料数据库中 筛选出的层状材料进行第一性原理高通量计算就 可以很好地去理解和预测一些潜在的二维材料及 其性质.

2017年, Choudhary 等<sup>[39]</sup> 基于高通量计算提 出了一种从体相材料中识别二维材料的方法.由 于 PBE 计算晶格常数通常数值会偏高, 尤其是在 仅有范德华 (van der Waals, vdW) 相互作用的方 向上. 文章于是利用这一特点作为筛选二维材料的 有效判据. 具体来说就是将一种材料在 ICSD 中实 验上测得的晶格常数和在 Materials-Project 中基 于密度泛函理论 (DFT) 计算的 a, b, c 三个方向上 的晶格常数作比较,如果两个晶格常数之间相对误 种材料可能是层状材料,并有可能剥离出单层结 构. 他们从 Materials-Project 数据库中识别出 1356种满足上述条件的二维材料,并构建了一个 包含体相和单层结构、能量、电子结构和力学性质 的二维材料数据库 JARVIS-DFT, 它们分类的总 体情况如图 3 所示.图 3(a)显示了所有晶格常数 及其组合都存在相对误差.其中,有868种二维材 料晶格常数 a 的相对误差大于等于 5%, 679 种二 维材料晶格常数 b的相对误差大于等于 5%, 651 种二维材料晶格常数 c 的相对误差大于等于 5%, 260种二维材料晶格常数 a, b, c 的相对误差 均大于等于 5%. 如图 3(b) 所示, 二维材料不仅可 以是过渡金属硫族化合物,还可以是卤化物、磷化 物及其他组合. 图 3(c) 显示了数据库中材料的结 构化学计量比分布,常见二维材料包括 AB<sub>2</sub>, AB, ABC, ABC<sub>2</sub>和 AB<sub>3</sub>等结构. 图 3(d) 显示了数据 库中层状材料的空间群分布, P6m2, P3m1和 P21/m空间群通常称为2H,1T和1T/相结构, 2H和1T结构是研究报道中的常见结构.近年来, 实验上也制造了许多具有除 2H 和 1T 结构之外的 二维晶体材料,如具有半金属性的 WTe<sub>2</sub>,其空间 群是 Pmn21<sup>[40,41]</sup>. 图 3(e) 显示了数据库中层状材 料的晶系分布,大多数层状材料属于正交晶系,其 次是单斜晶系和四方晶系.目前在实验上合成的大 部单层材料为六角形蜂窝状结构,但数据库中新发 现的材料表明层状材料也可以是其他晶系.图 3(f)



图 3 预测的层状材料结构、成分等信息统计 (a) 晶格常数的相对误差; (b) 化学元素组成; (c) 晶体类型; (d) 晶体空间群; (e) 晶系; (f) 元素种类<sup>[39]</sup>

Fig. 3. Classification of predicted layered materials in term of (a) relative error in lattice constants; (b) chemical compositions; (c) crystal prototypes; (d) crystal space groups; (e) crystal systems; (f) number of distinct chemical constituents<sup>[30]</sup>.

显示了数据库中预测大多数的层状材料是二元和 三元化合物.

2018年, Mounet 等<sup>[42]</sup>通过不同的原子几何 结构算法识别潜在的二维层状材料,并通过高通量 计算搜索了其中机械易剥离的材料.他们通过对 比 ICSD 和 COD 结构数据库中 108423 种实验已 知的结构的原子间距和原子共价键长,识别出 5619 种具有层状结构的材料,再使用考虑范德瓦 耳斯修正的密度泛函理论计算研究了这些层状材 料的层间结合能,发现一共有 1825 种材料可能 剥离出二维的单层结构,其中易剥离的材料有 1036 种,潜在可剥离的材料有 789 种,如表 1 所 列.文章还描述了易剥离的材料有 789 种,如表 1 所 列.文章还描述了易剥离的材料中比较有研究潜力 的、具有较小原胞的 258 种化合物的声子谱、电子 结构、磁性和拓扑性质,其中表 2 列出了这 258 种 化合物中有 56 种化合物具有磁性,包括 37 种铁磁 体和 19 种反铁磁体.

C2DB<sup>[43]</sup> 是一个基于高通量计算的开放式二 维材料数据库,该数据库包含 30 多种不同晶体结 构家族的共 1500 余种二维材料的电子结构、热力 学、力学、磁学和光学性质.数据库中常见二维材料

Table 1. Database statistics, '.						
	Unique to the ICSD	Unique to the COD	Common to both	Total sum		
	Experimental data					
CIF inputs	99212	87070		186282		
Unique 3D structures (set A)	34548	60354	13521	108423		
Layered 3D structures (set B)	3257	1180	1182	5619		
	DFT calculations					
Layered 3D, relaxed (set C)	2165	175	870	3210		
Binding energies (set D)	1795	126	741	2662		
2D easily exfoliable (EE)	663	79	294	1036		
2D potentially exfoliable (PE)	524	34	231	789		
Total	1187	113	525	1825		

表 1 数据库统计<sup>[42]</sup>

结构类型如图 4 所示,这些丰富多彩的结构类型也 表明二维材料家族还有巨大的潜力值得挖掘.特别 强调的是计算电子能带使用了杂化密度泛函 (HSE06)和多体微扰理论 (G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>). C2DB 数据库 的筛选流程是首先通过结构识别算法从体相材料 中识别出层状材料及其单层结构和成分信息.通过 元素替换方式构成可能的其他初始理论晶格结构 模型,再按照图 5 所示的流程计算新二维材料的结 构和性质.此外,目前已经创建的二维材料数据库 还有 materials web<sup>[44]</sup>和 2D materials encyclopedia<sup>[45]</sup>等.



#### 图 4 C2DB 数据库中典型的二维材料<sup>[43]</sup>

Fig. 4. Example of two dimensional materials prototypes in the C2DB<sup>[43]</sup>.

#### 表 2 易剥落的磁性化合物<sup>[42]</sup>

Table 2	Easily	exfoliable	magnetic	compounds <sup>[42]</sup>
1 a D C 2.	Lasity	CAIOHADIC	magnetic	compounds

	Ferromagnetic	Antiferromagnetic	
Metals	Co(OH) <sub>2</sub> , CoO <sub>2</sub> , ErHCl, ErSeI, EuOBr, EuOI, FeBr <sub>2</sub> , FeI <sub>2</sub> , FeTe, LaCl, NdOBr, PrOBr, ScCl, SmOBr, SmSI, TbBr, TmI <sub>2</sub> , TmOI, VS <sub>2</sub> , VSe <sub>2</sub> , VTe <sub>2</sub> , YCl, YbOBr, YbOCl	$CoI_2$ , $CrSe_2$ , $FeO_2$ , $FeOCl$ , $FeSe$ , $PrOI$ , $VOBr$	
Semiconductors	CdOCl, CoBr <sub>2</sub> , CoCl <sub>2</sub> , CrOBr, CrOCl, CrSBr, CuCl <sub>2</sub> , ErSCl, HoSI, LaBr <sub>2</sub> , NiBr <sub>2</sub> , NiCl <sub>2</sub> , NiL <sub>2</sub>	$\label{eq:crBr2} \begin{array}{l} CrBr_2,CrI_2,LaBr,Mn(OH)_2,MnBr_2,MnCl_2,\\ MnI_2,VBr_2,VCl_2,VI_2,VOBr_2,VOCl_2 \end{array}$	



图 5 C2DB 数据库的工作流程图<sup>[43]</sup> Fig. 5. The workflow of producing data of C2DB<sup>[43]</sup>.

#### 3.2 非层状二维原子晶体材料

对于体相为层状结构的二维材料,机械剥离是 得到高质量二维单层结构的有效方法.随着分子束 外延等自下而上的制备手段的发展,一些体相为非 层状结构的二维单层结构也被实验合成出来,并展 现出许多新奇的物性.硅烯和锗烯是这一类二维材 料中最早研究的材料.在剥离出石墨烯之前,就有 理论预测<sup>[5]</sup>:单层 Si 和 Ge 与石墨烯的平面蜂窝状 晶格结构不同,是翘曲的蜂窝状结构,并能导致发 生量子自旋霍尔效应<sup>[46,47]</sup>.受到硅烯、锗烯研究工 作的启发,其他二维单层非层状材料也取得了一系 列进展.

#### 3.2.1 As 和 Sb

2015年以前,大多数报道的二维半导体都具 有较小的带隙,极大地限制了它们在蓝光、紫外光 光电器件中的应用.2015年,Zhang等<sup>[48]</sup>基于第一 性原理计算预测了具有宽带隙和高稳定性的新型 二维单元素的半导体砷烯和锑烯.其中,体相和单 层的 As 和 Sb 结构具有与硅烯和锗烯类似的翘曲 蜂窝状晶格结构,体相砷和单层砷烯的结构如图 6 所示,体相砷层间距离、键长和键角分别是 2.04 Å, 2.49 Å和 97.28°.相比之下,在砷烯中由于晶格畸变,键长和键角变化为 2.45 Å和 92.548°.体相锑的层间距离、键长和键角分别是 1.84 Å, 2.84 Å和 93.28°,锑烯中键长和键角分别为 2.45 Å和 92.548°.为了判断这两种新型二维晶体的稳定性,文章计算了砷烯和锑烯的声子谱如图 7 所示,结果显示两种材料的声子谱中均没有虚频,表明砷烯和锑烯动力学稳定.2017年 Wu 等<sup>[49]</sup>在 PdTe<sub>2</sub>衬底





Fig. 6. (a) Side view and (b) top view of the structure of arsenic; (c) top view and (d) side view of a buckled As monolayer (arsenene)<sup>[48]</sup>.



图 7 层砷烯和层锑烯的声子谱图<sup>[48]</sup> Fig. 7. Phonon dispersions of arsenene and antimonene<sup>[48]</sup>.

上生长了锑烯,2018年 Shao 等<sup>[50]</sup> 也在 Ag(111) 衬底上成功合成了高质量的锑烯.体相 As 和 Sb通常是半金属,而它们的单层结构是带隙为 2.49 eV 和 2.28 eV 的间接带隙半导体.这种电子 结构有望在未来具有高开关比的晶体管、蓝光或紫 外光光电器件以及机械传感器等方面具有潜在的 应用.另外,砷烯和锑烯在双轴应变下都能够转变 成直接带隙半导体,在纳米电子和光电器件等领域 同样具有潜在的应用.

#### 3.2.2 单层 CuSe

2018年, Gao 等[51] 报道了通过直接硒化 Cu(111) 表面的方法可以成功制备出具有一维摩尔图案的 单层 CuSe. 高分辨率扫描隧道显微镜 (STM) 和低 能电子衍射谱 (LEED) 的测量结果表明 CuSe 具 有六角蜂窝状结构. 通过第一性原理计算进一步确 定样品是 Cu(111) 衬底上生长的具有翘曲的蜂窝 状晶格单层 CuSe. 图 8(a) 是 Cu(111) 衬底上单 层 CuSe 的高分辨率 STM 图像, 可以清楚地观察 到一维摩尔图案. 图 8(b) 是 Cu(111) 衬底上单层 CuSe 的低能电子衍射 (LEED) 图案, 红色和黄色 圆圈分别表示单层 CuSe 和 Cu(111) 晶格的衍射 斑点,可以看出单层 CuSe 与 Cu(111) 表面之间有 30°的旋转.为了研究 Cu(111) 表面上单层 CuSe 的原子构型, 文章构建了  $(\sqrt{3} \times 9\sqrt{3})$  的三层 Cu(111) 衬底表面吸附 (1 × 10) 的单层 CuSe 的 超胞模型. 图 8(c) 和图 8(d) 是 Cu(111) 上单层 CuSe 优化后的原子结构模型的俯视图和侧视图. 第一性原理计算结果显示该超胞结构具有一维摩 尔条纹图 8(c) 与图 8(a) 的 STM 图案非常吻合. 理论计算得到 Cu(111) 表面上单层 CuSe 的最大 翘曲高度为 0.1 Å, 与 STM 形貌图像中的高度差 也是一致的.



图 8 Cu(111) 上单层 CuSe 的 (a) 高分辨率 STM 图像, (b) LEED 图; Cu(111) 上单层 CuSe 优化原子结构模型的 (c) 俯视图, (d) 侧视图<sup>[51]</sup>

Fig. 8. Monolayer CuSe on Cu(111): (a) High-resolution STM image, (b) LEED pattern; optimized atomic structure of monolayer CuSe on Cu(111): (c) top view, (d) side view<sup>[51]</sup>.

通过考虑自旋-轨道耦合 (SOC) 效应的第一性 原理计算对 CuSe/Cu(111) 电子结构进行理论模 拟,如图 9(a) 所示:在能量低于-2.0 eV 区域有非 常大的电子态密度,这主要是由 Cu(111) 基底贡献 的;而在-2.0 eV 以上能带主要由 CuSe 单层贡献, 并有两个孔状带.实验上 ARPES 对样品测量结果 如图 9(b) 所示,与理论计算结果十分吻合,进一步



图 9 Cu(111) 上单层 CuSe (a) 沿 *K*-*Г*-*K*方向测量的 ARPES 图; (b) 理论计算的能带图<sup>[51]</sup> Fig. 9. Monolayer CuSe on Cu(111): (a) ARPES intensity plots measured along the *K*-*Γ*-*K* direction; (b) calculated band structure <sup>[51]</sup>.

表明单层 CuSe 结构稳定并能在实验上成功制备. 另外,第一性原理计算还研究了单层自由状态下 CuSe 的电子结构,发现单层 CuSe 具有狄拉克节 点线费米子 (DNLF),其受到镜面对称性的保护. 这种 DNLF 存在于自旋-轨道耦合带隙内的拓扑非 平庸边缘态上.如果在弱耦合衬底 (例如石墨 烯)上合成 CuSe,则可以使用 ARPES 直接观察到 有趣的 DNLF 特性.

#### 3.3 二维材料异质结

范德瓦耳斯异质结构是在一种或两种以上的 二维材料上堆垛另一种二维材料, 层与层之间通过 范德瓦耳斯力相结合<sup>[52]</sup>.强大的层内共价键让二 维材料具有很高的面内稳定性, 而相对较弱的范德 瓦耳斯力也足以让堆垛在一起的二维材料紧密结 合.随着二维晶体家族的范围逐渐扩展, 在原子精 度上可以创建大量的范德瓦耳斯异质结构, 但是受 限于实验合成效率问题仅研究了一部分的二维材 料异质结.通过理论计算可以高效模拟大批量异质 结物性.最近, 理论报道了许多不同类型的范德瓦 耳斯异质结构中的电、光和磁等性能.

根据能带排列方式,半导体二维材料组成的异 质结一般分为三种类型<sup>[53]</sup>,分别为 I 型、II 型和 III 型. I 型异质结是指异质结中能隙较小的材料同 时具有导带的最小值和价带的最大值,如图 10(a) 和图 10(b)所示.能隙较大的材料中激发的电子和 空穴可以按照箭头指示方向转移到能隙较小的材 料中,而能隙较小的材料中激发的载流子不能转移 到能隙较大的材料中. I 型异质结在光学器件中有 着非常广泛的应用,例如发光二极管 (LED)<sup>[54]</sup>和 激光器. II 型异质结是指导带的最小值和价带的最 大值分别位于不同的材料中,如图 10(c) 和图 10(d) 所示. 能隙较大的材料激发的电子可以转移到能隙 较窄的材料中,空穴不可以转移;而能隙较窄的材料中,电子 不可以转移. III 型异质结是指一种材料价带的最 大值仍然小于另一种材料导带的最小值,这种异质 结构并不常见. 总结来说,当材料 A 和材料 B 构成 异质结,若 CBM<sub>A</sub> > CBM<sub>B</sub> > VBM<sub>A</sub>,



图 10 电荷转移示意图 (a), (b) I型异型结; (c), (d) II 型异型结<sup>[33]</sup>

Fig. 10. Schematic of allowed charge transfer: (a), (b) Type-I heterostructures; (c), (d) type-II heterostructures<sup>[53]</sup>.

则为 I 型异质结; 若  $CBM_B > CBM_A > VBM_B > VBM_A$ , 则为 II 型异质结; 若  $CBM_B > VBM_B > CBM_A > VBM_A$ , 则为 III 型异质结, 其中 CBM 代表导带底, VBM 代表价带顶.

2016年, Özçelik 等<sup>[55]</sup>研究了常见二维半导体 材料的能带结构, 其中包括 IV 和 III-V 族化合物 的单层材料、V 族元素的单层材料、过渡金属二卤 化物 (TMD)和过渡金属三卤化物 (TMT).利用基 于密度泛函理论的第一性原理计算, 作者研究了 903 种不同组合的异质结类型, 建立了异质结周期 表, 如图 11 所示, 其中绿色、红色和蓝色框分别代 表 I 型、II 型和 III 型异质结, 对角线分开的左下区 域和右上区域分别是 PBE 和 HSE06 的计算结果. 这种预测为未来的实验与理论研究提供了有价值 的参考.

单层的过渡金属二卤化物 (TMDs) 具有良好 的光学性能,若两个 TMD 单层组成范德瓦耳斯 异质结,则层内激子和层间激子将会同时存在. 层内激子是指激发的电子和空穴在同一层中, 层间 激子<sup>[56-59]</sup>是指电子和空穴在不同层中.这样的 TMD 双层异质结在超快电荷转移、超快层间热激 子形成等领域有着潜在的应用.由较典型的 MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>和 WSe<sub>2</sub>这4种材料组成的 MoSe<sub>2</sub>/ MoSe<sub>2</sub><sup>[60]</sup>, MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub><sup>[61-65]</sup>, MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub><sup>[66-72]</sup>, MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub><sup>[73]</sup>, MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub><sup>[74]</sup>和 WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub><sup>[75]</sup> 这6种范德瓦耳斯异质结均为 II 型异质结,并且 它们具有相似的电子和光学性质.

2018年, Torun 等<sup>[76]</sup>对 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结进 行第一性原理计算. MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结的激子效应 光谱如图 12(a) 所示,其中蓝色、红色、绿色分别 是 MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>和 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 的吸收光谱.在 MoS<sub>2</sub>/ WS<sub>2</sub>中,  $X_1$  激子是层间激子,其能量比 MoS<sub>2</sub> 层中 层内激子  $X_2$ 和 WS<sub>2</sub> 层中层内激子  $X_3$ 低.投影能 带结构如图 12(b) 所示,激子在 K 点处从价带的最 大值跃迁到导带的最小值.具有激子效应异质结的 能带排列如图 12(c) 所示, MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 的层间激子



图 11 异质结周期表<sup>[55]</sup> Fig. 11. Periodic table of heterostructures<sup>[55]</sup>.

027301 - 10



图 12 (a) MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>和 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 的吸收光谱图; (b) 布里渊区 *K*点附近的电子能带; (c) 异质结的能带排列<sup>[76]</sup> Fig. 12. (a) Absorption spectra of MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>; (b) electron band near the *K* point in the Brillouin zone; (c) band arrangement of heterostructures<sup>[76]</sup>.



图 13 AA, AA', AB型 MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 异质结的结构及能带<sup>[77]</sup> Fig. 13. Structure and energy band of AA, AA', AB MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> heterostructures<sup>[77]</sup>.

027301-11

X<sub>1</sub>的结合能为 0.43 eV, 比 MoS<sub>2</sub> 层和 WS<sub>2</sub> 层的 层内激子 X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>的结合能数值小 70 meV. 这是因 为电荷载流子在空间上的分离降低了层间激子结 合能, 层间较弱的库仑作用使层间激子的结合能远 小于层内激子的结合能, 导致层间激子是最低能 级, 任一层中的层内激子都是激发态. 突出的激子 效应在超薄材料的载流子动力学领域有着重要的 应用.

2018年, Gillen和 Maultzsch 等<sup>[77]</sup> 对三种不 同堆垛结构的 MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 异质结进行第一性原 理计算. 三种不同的堆垛结构均保持六角晶格对称 性,其中,AA 堆垛是 WSe2 层相对于 MoSe2 层的 零度旋转; AA' 堆垛是 WSe2 层相对于 MoSe2 层 旋转 180°, 这种堆垛方式对应的结构是最稳定的; AB 堆垛是在 AA 堆垛基础上将 WSe<sub>2</sub> 层平移  $a/\sqrt{3}$ , 其中 a 是面内晶格常数. 优化后的三种异质结构如 图 13 所示,不同的堆垛结构对面内晶格常数仅有 非常小的影响, 变化仅为 0.1%, 但是层间距会有非 常明显的变化. 电子能带图中也可以看出不同堆垛 方式对能带带边位置、带隙均有影响,但是堆垛结 构不会影响异质结的种类,这三种结构均是Ⅱ型 异质结. 这篇文章还预测了 MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 异质结 在 K 点处的激子跃迁行为, 电子和空穴在空间中 是电荷分离的,电子限制在 MoSe<sub>2</sub> 层中而空穴限 制在 WSe, 层. 对于最低能量的层间激子, 它们的 激子结合能是 250 meV. 同时, 堆垛结构对层间激 子的峰值能量和易振荡的强度也会有很大程度的 影响.

4 总结和展望

二维原子晶体材料的研究是近年来凝聚态物 理和材料科学等领域中非常热门的研究方向.尽管 人们已经发展出了很多种制备二维材料的方法,但 实验上研究新型二维材料耗时长、成本高昂.基于 密度泛函理论的高通量计算可以高效、准确地预测 一些实验上还未合成的二维材料的结构及其性质. 近年来 materials cloud, C2DB, JARVIS-DFT, 2D materials encyclopedia 等层状二维材料计算数据 库也在不断发展中.理论计算还预测了体相为非层 状结构的二维单层材料,如最早预测的硅烯、锗烯, 再到单层砷、单层锑、单层 CuSe 等, 它们皆展现出 许多新奇的物性, 并且能够在实验上成功制备出 来.除此之外,人们还研究了将不同二维材料堆叠 成范德瓦耳斯异质结,以实现单层材料不具备的性 质和潜在应用.

科学家们已经预言了大量新型二维原子晶体 材料,对二维材料几何结构、基态电子结构的研究 比较完善,但其他的性质,如光学、力学、热电、磁 学和拓扑学等方面的性质还有很大的研究空间;二 维材料的应用研究还处在原理器件研究上,距离找 到具有理想性能的二维功能材料并制作出可应用 的器件还有较大的差距;一些基于新原理的新型器 件可能在将来也不断涌现;另外,对于一些材料或 材料的某些性质,理论计算得到的结果与实验结果 不能够很好地吻合,因此,发展更完善的理论计算 体系、发掘更有效的计算方法,也是科研人员的重 要工作方向.

#### 参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 Science 306 666
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 Nature 438 197
- [3] Shim J, Bae S H, Kong W, et al. 2018 Science 362 665
- [4] Xu M S, Liang T, Shi M M, Chen H Z 2013 Chem. Rev. 113 3766
- [5] Cahangirov S, Topsakal M, Akturk E, Sahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [6] Coy-Diaz H, Bertran F O, Avila C C, Rault J, Le F V 2000 Phys. Status Solidi RRL 9 701
- [7] Lin C L, Arafune R, Kawahara K, Tsukahara N, Minamitani E, Kim Y, Takagi N, Kawai M 2012 Appl. Phys. Express 5 045802
- [8] Liu H, Gao J, Zhao J 2013 J. Phys. Chem. C 117 10353
- [9] Gao N, Li J C, Jiang Q 2014 Chem. Phys. Lett. 592 222
- [10] Jamgotchian H, Colignon Y, Hamzaoui N, Ealet B, Hoarau J Y, Aufray B, Bibérian J P 2012 J. Phys. Condens. Matter 24 172001
- [11] Qin R, Wang C H, Zhu W J, Zhang Y L 2012 AIP Adv. 2 022159
- [12] Amlaki T, Bokdam M, Kelly P J 2016 Phys. Rev. Lett. 116 256805
- [13] Zhang L, Bampoulis P, Rudenko A N, Yao Q, Zandvliet H J W 2016 Phys. Rev. Lett. 117 256804
- [14] Zhu F F, Chen W J, Xu Y, Gao C L, Guan D D, Liu C H, Qian D, Zhang S C, Jia J F 2015 Nat. Mater. 14 1020
- [15] Saxena S, Chaudhary R P, Shukla S 2016 Sci. Rep. 6 31073
- [16] Lee Y T, Kwon H, Kim J S, Kim H H, Lee Y J, Lim J A, Song Y W, Yi Y, Choi W K, Hwang D K, Im S 2015 ACS Nano 9 10394
- [17] Liu H W, Zou Y Q, Tao L, Ma Z L, Liu D D, Zhou P, Liu H B, Wang S Y 2017 *Small* 13 1700758
- [18] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 Nat. Nanotechnol. 7 699

- [19] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, Li L J, Loh K P, Zhang H 2013 Nat. Chem. 5 263
- [20] Lei J C, Zhang X, Zhou Z 2015 Front. Phys. 10 276
- [21] Chen J Y, Huang Q, Huang H Y, Mao L C, Liu M Y, Zhang X Y, Wei Y 2020 Nanoscale 12 3574
- [22] Glavin N R, Rao R, Varshney V, Bianco E, Apte A, Roy A, Ringe E, Ajayan P M 2020 Adv. Mater. 32 1904302
- [23] Kohn W, Sham L J 1965 Phys. Rev 140 1133
- [24] Ceperley D M, Alder B J 1980 Phys. Rev. Lett. 45 566
- [25] Burke K, Perdew J P, Ernzerhof M 1997 Int. J. Quantum Chem. 61 287
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3865
- [27] Kurth S, Perdew J P, Blaha P 2015 Int. J. Quantum Chem. 75 889
- [28] Perdew J P, Ernzerhof M, Burke K 1996 J. Chem. Phys. 105 9982
- [29] Paier J, Marsman M, Kresse G 2007 J. Chem. Phys. 127 024103
- [30] Vanderbilt D 1990 Phys. Rev. B 41 7892
- [31] De Raedt H, Hams A H, Michielsen K, Miyashita S, Saito E 2000 Prog. Theor. Phys. Suppl. 138 489
- [32] Zurek E 2016 Reviews in Computational Chemistry (Hoboken: Wiley-Blackwell) pp274-326
- [33] Mueller T, Hautier G, Jain A, Ceder G 2011 Chem. Mater. 23 3854
- [34] Saal J E, Kirklin S, Aykol M, Meredig B, Wolverton C 2013 $_{\mbox{\sc JOM}}$ 65 1501
- [35] Ozolins V, Majzoub E H, Wolverton C 2009 J. Am. Chem. Soc. 131 230
- [36] Ortiz C, Eriksson O, Klintenberg M 2009 Comput. Mater. Sci. 44 1042
- [37] Greeley J, Jaramillo T F, Bonde J, Chorkendorff I B, Norskov J K 2006 Nat. Mater. 5 909
- [38] Yu L P, Zunger A 2012 Phys. Rev. Lett. 108 068701
- [39] Choudhary K, Kalish I, Beams R, Tavazza F 2017 Sci. Rep 7 5179
- [40] Jiang Y C, Gao J, Wang L 2016 Sci. Rep 6 19624
- [41] Augustin J, Eyert V, Boker T, Frentrup W, Dwelk H, Janowitz C, Manzke R 2000 Phys. Rev. B 62 10812
- [42] Mounet N, Gibertini M, Schwaller P, Campi D, Merkys A, Marrazzo A, Sohier T, Castelli I E, Cepellotti A, Pizzi G, Marzari N 2018 Nat. Nanotechnol. 13 246
- [43] Haastrup S, Strange M, Pandey M, et al. 2018 2D Mater. <br/>  $\mathbf{5}$ 042002
- [44] Ashton M, Paul J, Sinnott S B, Hennig R G 2017 Phys. Rev. Lett. 118 106101
- [45] Zhou J, Shen L, Costa M D, Persson K A, Ong S P, Huck P, Lu Y H, Ma X Y, Chen Y M, Tang H M, Feng Y P 2019 Sci. Data 6 86
- [46] Liu C C, Jiang H, Yao Y 2011 Phys. Rev. B 84 4193
- [47] Liu C C, Feng W, Yao Y 2011 Phys. Rev. Lett. 107 076802
- [48] Zhang S L, Yan Z, Li Y F, Chen Z F, Zeng H B 2015 Angew. Chem. Int. Ed. 54 3112
- [49] Wu X, Shao Y, Liu H, et al. 2017 Adv. Mater. 29 1605407
- [50] Shao Y, Liu Z L, Cheng C, Wu X, Liu H, Liu C, Wang J O, Zhu S Y, Wang Y Q, Shi D X, Ibrahim K, Sun J T, Wang Y L, Gao H J 2018 Nano Lett. 18 2133
- [51] Gao L, Sun J T, Lu J C, Li H, Qian K, Zhang S, Zhang Y Y,

Qian T, Ding H, Lin X, Du S, Gao H J 2018 Adv. Mater. 30 1707055

- [52] Geim A K, Grigorieva I V 2013 Nature 499 419
- [53] Jin C H, Ma E Y, Karni O, Regan E C, Wang F, Heinz T F 2018 Nat. Nanotechnol. 13 994
- [54] Nakamura S, Senoh M, Iwasa N, Nagahama S I 1995 Jpn. J. Appl. Phys. 34 L797
- [55] Ozcelik V O, Azadani J G, Yang C, Koester S J, Low T 2016 *Phys. Rev. B* 94 035125
- [56] Chen H, Wen X, Zhang J, Wu T, Gong Y, Zhang X, Yuan J, Yi C, Lou J, Ajayan P M 2016 Nat. Commun. 7 12512
- [57] Miller B, Steinhoff A, Pano B, Klein J, Jahnke F, Holleitner A, Wurstbauer U 2017 Nano Lett. 17 5229
- [58] Kunstmann J, Mooshammer F, Nagler P, Chaves A, Stein F, Paradiso N, Plechinger G, Strunk C, Schüller C, Seifert G 2018 Nat. Phys. 14 801
- [59] Merkl P, Mooshammer F, Steinleitner P, Girnghuber A, Lin K Q, Nagler P, Holler J, Schueller C, Lupton J M, Korn T 2019 Nat. Mater. 18 691
- [60] Ceballos F, Bellus M Z, Chiu H Y, Zhao H 2014 ACS Nano 8 12717
- [61] Hong X P, Kim J, Shi S F, Zhang Y, Jin C H, Sun Y H, Tongay S, Wu J Q, Zhang Y F, Wang F 2014 Nat. Nanotechnol. 9 682
- [62] Gong Y J, Lin J H, Wang X L, et al. 2014 Nat. Mater. 13 1135
- [63] Yu Y, Hu S, Su L, Huang L, Liu Y, Jin Z, Purezky A A, Geohegan D B, Kim K W, Zhang Y 2015 Nano Lett. 15 486
- [64] Tongay S, Fan W, Kang J, Park J, Koldemir U, Suh J, Narang D S, Liu K, Ji J, Li J B, Sinclair R, Wu J Q 2014 Nano Lett. 14 3185
- [65] Yuan J T, Najmaei S, Zhang Z H, Zhang J, Lei S D, Ajayan P M, Yakobson B I, Lou J 2015 ACS Nano 9 555
- [66] Fang H, Battaglia C, Carraro C, Nemsak S, Ozdol B, Kang J S, Bechtel H A, Desai S B, Kronast F, Unal A A 2014 Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 111 6198
- [67] Chiu M H, Li M Y, Zhang W, Hsu W T, Chang W H, Terrones M, Terrones H, Li L J 2014 ACS Nano 8 9649
- [68] Roy T, Tosun M, Cao X, Fang H, Javey A 2015 ACS Nano 9 2071
- [69] Roy T, Tosun M, Kang J S, Sachid A B, Desai S B, Hettick M, Hu C C, Javey A 2014 ACS Nano 8 6259
- [70] Cheng R, Li D H, Zhou H L, Wang C, Yin A X, Jiang S, Liu Y, Chen Y, Huang Y, Duan X F 2014 Nano Lett. 14 5590
- [71] Furchi M M, Pospischil A, Libisch F, Burgdorfer J, Mueller T 2014 Nano Lett. 14 4785
- [72] Lee C H, Lee G H, van der Zande A M, Chen W C, Li Y L, Han M Y, Cui X, Arefe G, Nuckolls C, Heinz T F, Guo J, Hone J, Kim P 2014 Nat. Nanotechnol. 9 676
- [73] Rivera P, Schaibley J R, Jones A M, et al. 2015 Nat. Commun. 6 6242
- [74] Ceballos F, Bellus M Z, Chiu H Y, Zhao H 2015 Nanoscale 7 17523
- [75] Hsu W T, Zhao Z A, Li L J, Chen C H, Chiu M H, Chang P S, Chou Y C, Chang W H 2014 ACS Nano 8 2951
- [76] Torun E, Miranda H P C, Molina-Sanchez A, Wirtz L 2018 Phys. Rev. B 97 245427
- [77] Gillen R, Maultzsch J 2018 Phys. Rev. B 97 165306

SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# First principles calculation of two-dimensional materials at an atomic scale<sup>\*</sup>

Liu Zi-Yuan<sup>1)2)</sup> Pan Jin-Bo<sup>1)2)†</sup> Zhang Yu-Yang<sup>1)2)</sup> Du Shi-Xuan<sup>1)2)3)4)‡</sup>

1) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (CAS Center for Excellence in Topological Quantum Computation, Beijing 100190, China)

4) (Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China)

( Received 3 October 2020; revised manuscript received 2 November 2020 )

#### Abstract

With the continuous development of information and technology, core components are developing rapidly toward faster running speed, lower energy consumption, and smaller size. Due to the quantum confinement effect, the continuous reduction of size makes materials and devices exhibit many exotic properties that are different from the properties of traditional three-dimensional materials. At an atomic scale level, structure and physical properties, accurately synthesizing, characterizing of materials, property regulation, and manufacturing of electronic devices with good performance all play important roles in developing the electronic devices and relevant applications in the future. Theoretical calculation can efficiently predict the geometric structure, physical properties and interface effects with low consumption but high accuracy. It is an indispensable research means of atomic level manufacturing technology. In this paper, we review the recent progress of twodimensional materials from the theoretical perspective. This review is divided into three parts, i.e. twodimensional layered materials, two-dimensional non-layered materials, and two-dimensional heterostructures. Finally, we draw some conclusions and suggest some areas for future investigation.

Keywords: atomic scale manufacturing, two-dimensional crystalline materials, first-principles calculationPACS: 73.22.-f, 63.20.dk, 71.15.MbDOI: 10.7498/aps.70.20201636

<sup>\*</sup> Project supported by National Nature Science Foundation of China (Grant No. 61888102), the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2016YFA0202300, 2018YFA0305800), and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: jbpan@iphy.ac.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: sxdu@iphy.ac.cn





Institute of Physics, CAS

# 二维原子层谷电子学材料和器件

孙真吴 管鸿明 付雷 沈波 唐宁

Valleytronic properties and devices based on two-dimensional atomic layer materials Sun Zhen-Hao Guan Hong-Ming Fu Lei Shen Bo Tang Ning 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 027302 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201415 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201415 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

二维过渡金属硫属化合物相变方法的研究进展

Research progress of two-dimensional transition metal dichalcogenide phase transition methods 物理学报. 2020, 69(24): 246101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200965

氢化二维过渡金属硫化物的稳定性和电子特性: 第一性原理研究 Stability and electronic structure of hydrogenated two-dimensional transition metal dichalcogenides: First-principles study 物理学报. 2019, 68(3): 037102 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181597

二维半导体过渡金属硫化物的逻辑集成器件

Logical integration device for two-dimensional semiconductor transition metal sulfide 物理学报. 2017, 66(21): 218503 https://doi.org/10.7498/aps.66.218503

二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究

Low voltage scanning transmission electron microscopy for two-dimensional materials 物理学报. 2017, 66(21): 217303 https://doi.org/10.7498/aps.66.217303

Ⅳ-Ⅵ族化合物半导体异质结二维电子气研究进展

Recent progress on IV-VI compound semiconductor heterojunction two-dimensional electron gas 物理学报. 2019, 68(16): 166801 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191074

过渡金属硫族化合物柔性基底体系的模型与应用

Model and applications of transition metal dichalcogenides based compliant substrate epitaxy system 物理学报. 2018, 67(21): 218102 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181571

#### 

(北京大学物理学院,人工微结构与介观物理国家重点实验室,北京 100871)

(2020年8月27日收到; 2020年9月14日收到修改稿)

人为操控电子的内禀自由度是现代电子器件的核心和关键.如今电子的电荷和自旋自由度已经被广泛 地应用于逻辑计算与信息存储.以二维过渡金属硫属化合物为代表的二维原子层材料由于其具有独特的谷 自由度和优异的物理性质,成为了新型谷电子学器件研究的优选材料体系.本文介绍了能谷的基本概念、谷 材料的基本物理性质、谷效应的调控和谷电子学器件的研究进展,并对谷电子学材料和器件的研究进行了总结 与展望.

关键词:二维过渡金属硫属化合物,谷电子学 PACS: 73.63.-b,73.90.+f,73.43.-f

1 引 言

1965年英特尔创始人之一戈登·摩尔提出了著 名的摩尔定律:集成电路上可容纳的元器件数目, 每隔 18个月便会增加1倍.现今十分成熟的硅基 光刻工艺保证了芯片元件特征尺寸可以做到几个 纳米的量级.但当芯片尺寸继续降低,由于能耗和 量子效应的影响,电路集成度、器件运行速度接近 理论极限.在此背景下,寻找新型电子自由度、发 展新型电子器件成为重要的研究方向之一.

近年来,电子的一种新型内禀自由度"能谷"被 发现并被用来研究和发展新型电子学器件.能谷是 晶体布洛赫电子能带的极值点,其形似"山谷"而得 名.类似于电子自旋自由度,能谷自由度也被称作 赝自旋.能谷器件相比传统器件有着运算速度快、 集成度高、信息不易失真、能耗低等优点,因此"谷 电子学"近年来成为凝聚态方向研究的热点<sup>[1-5]</sup>.

谷电子学的发展与二维原子层材料的研究密 不可分.早期石墨烯被证实通过人为手段打破空间 **DOI:** 10.7498/aps.70.20201415

反演对称性可以出现依赖于能谷的光学、电学性质<sup>[6,7]</sup>.与石墨烯不同,单层过渡金属硫属化合物(transition metal dichalcogenides, TMDCs)晶体结构不具有空间反演对称性,贝里曲率非零,另外能谷与自旋之间存在强耦合<sup>[8]</sup>,通过光<sup>[9]</sup>或电磁注入自旋<sup>[10]</sup>的方法可以实现特定能谷的极化.单层与多层 TMDCs 材料之间对称性的不同也提供了人为调控能谷性质的途径.因此 TMDCs 材料成为了研究能谷效应、构建能谷器件的重要研究平台.

本文将从以下几个方面介绍原子层材料的能 谷性质与器件:首先简要介绍能谷的物理概念及 能谷效应;在第3节介绍 TMDCs 材料能带性质; 第4节介绍多层 TMDCs 材料的能谷效应;第5节 介绍能谷极化的实现手段;最后简要介绍能谷器件 的研究进展.

2 能谷效应

能谷,指的是晶体中电子能量在动量空间中的 极值.在一些半导体材料能带中,会出现几个能量

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家重点研发计划 (2016YFB0400802, 2018YFB0406603, 2018YFE0125700) 和国家自然科学基金 (批准号: 61574006, 61927806, 61521004, 11634002) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: ntang@pku.edu.cn

简并但不等价的能谷.谷电子学就是在合适的能谷材料基础上,对不同能谷态进行调控和信息处理<sup>[11,12]</sup>.

能谷的研究最早可以追溯到 20世纪 70年 代<sup>[13,14]</sup>. 21 世纪初开始, 一些传统材料, 例如 AlAs 异质结构<sup>[15,16]</sup>, 硅<sup>[17,18]</sup>, 金刚石<sup>[19]</sup>, 铋<sup>[20]</sup>的能谷性 质逐步被研究,但这些材料能谷极化与调控难以实 现. 随着石墨烯、二维 TMDCs 等材料的出现, 具 有六角晶格结构的二维原子层材料在谷电子学研 究材料体系中脱颖而出. 以石墨烯为例. 其晶格由 两套布拉伐格子子晶格嵌套而成,在倒空间形成一 组由时间反演对称性联系的两重简并能谷,记为 K, K'. K能谷与 K' 能谷在宏观上的性质主要取决 于能谷中的贝里曲率[6,7,21]. 贝里曲率是贝里相位 的拓展,是描述电子布洛赫态的函数,代表了晶体 自身结构的性质, 贝里相位是系统哈密顿量依赖的 参数在参数空间中缓慢变换一个回路时系统波函 数改变的相位. 在晶体中, 系统哈密顿量与晶体倒 空间波矢有关,由此当波矢在倒空间布里渊区进行 一个回路的演化时,晶体系统布洛赫波函数会演变 出贝里相位,如下公式计算[21]:

$$\gamma_n = \oint_C \langle \mu_{n,\boldsymbol{k}} | \, \mathrm{i} \nabla_k \, | \mu_{n,\boldsymbol{k}} \rangle \cdot \mathrm{d} \boldsymbol{k} = \oint_C \boldsymbol{A}_n(\boldsymbol{k}) \cdot \mathrm{d} \boldsymbol{k}, \quad (1)$$

其中,  $\mu_{n,k}$ 是第 n 个晶体能带在倒空间动量坐标 k 处的布洛赫波周期函数部分, C 为闭合回路,  $A_n(k)$ 被称为贝里联络 (Berry Connection). 通过 (1) 式 可发现相位不依赖于时间并且形式与电动力学中的 磁通量  $\phi = \oint_C \mathbf{A} \cdot \mathbf{dr} = \iint_S (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot \mathbf{dS}$ 类似. 贝 里相位中的被积函数  $A_n(k)$ 的环路积分可以化为 函数旋度在环路所包围的面上积分, 此时 $\nabla \times A_n(k)$ 为规范不变量, 被称为贝里曲率, 可以证明得到<sup>[21]</sup>:

$$\boldsymbol{\Omega}_{n}(\boldsymbol{k}) = \nabla_{k} \times \left\langle \mu_{n,\boldsymbol{k}} \right| \mathrm{i} \nabla_{k} \left| \mu_{n,\boldsymbol{k}} \right\rangle, \qquad (2)$$

根据贝里曲率的表达式可以发现  $\Omega_n(k)$  由系统的 对称性决定. 当系统仅具有空间反演对称性时, 贝 里曲率满足  $\Omega_n(k) = \Omega_n(-k)$ ; 当体系仅具有时间 反演对称性时, 贝里曲率满足  $\Omega_n(k) = -\Omega_n(-k)$ . 因而当空间反演对称与时间反演对称同时被保护 时, 贝里曲率为零, 能谷效应消失. 理论研究曾提 出石墨烯材料的能谷性质需要利用外界手段打破 空间反演对称<sup>[6,7]</sup>, 空间反演破缺的能隙石墨烯的 哈密顿量为:  $H=at(\tau_z k_x \sigma_x + k_y \sigma_y) + \frac{\Delta}{2} \sigma_z$ <sup>[6]</sup>, 其 中, a 是晶格常数, t 是最近邻碳原子之间的跃迁概 率,  $\tau_z = \pm 1$ 为能谷序数,  $\Delta$ 是能隙大小. 在此哈 密顿量下, 导带能谷电子的贝里曲率为:  $\Omega(k) = \tau_z \frac{3a^2 \Delta t^2}{2(\Delta^2 + 3k^2 a^2 t^2)^{\frac{3}{2}}}$ <sup>6</sup>, 方向垂直于样品面, 显然从 理论结果中也可以看出当石墨烯能隙为零时, 贝里 曲率也为零.

伴随能谷电子布洛赫态非零贝里曲率出现的 是能谷的轨道磁矩<sup>[6,7,21]</sup>,代表着布洛赫电子波包 围绕其中心的转动.在两带模型近似下,能谷的轨 道磁矩与贝里曲率之间有简单的关系: $m(k) = \frac{e}{\hbar} \epsilon(k) \Omega(k)$ .由于时间反演对称性,K谷与K'谷的 贝里曲率满足关系 $\Omega_n(k) = -\Omega_n(-k)$ ,因此两个 能谷有着大小相同方向相反的轨道磁矩.类比于自 由电子上自旋和下自旋,不同能谷可以由轨道磁矩 区分,与之相关的贝里曲率则可以被描述为参数空 间的有效磁场.在空间反演对称性破缺石墨烯体系 中,导带轨道磁矩在倒空间的分布如图1所示<sup>[6]</sup>, 贝里曲率有着与其类似的分布.



图 1 空间反演对称性破缺的石墨烯的能带(上半部分)和导带轨道磁矩(下半部分). 贝里曲率分布和轨道磁 矩类似<sup>6</sup>

Fig. 1. Energy bands (top panel) and orbital magnetic moment of the conduction bands (bottom panel) of a graphene sheet with broken inversion symmetry. The Berry curvature  $\Omega(k)$  has a distribution similar to that of  $m(k)^{[6]}$ .

如上所述, 贝里联络和贝里曲率分别等效于波 矢空间中的磁矢势和磁场. 与存在磁场时电子会发 生霍尔效应的情况类似, 当系统存在非零贝里曲率 时, 载流子运动同样会受其影响产生谷霍尔效应. 在外磁场为零时, 晶体中电子的运动方程需要在经 典表达式中加入与贝里曲率有关的反常速度项, 即<sup>[21]</sup>

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \varepsilon(\boldsymbol{k}) - \frac{e}{\hbar} \boldsymbol{E} \times \boldsymbol{\Omega}(\boldsymbol{k}),$$
 (3)

其中 $\varepsilon(\mathbf{k})$ 是电子能量. 在经典体系中载流子速度与 外加电场方向一致; 而当系统存在非零贝里曲率 时, (3) 式中的反常速度项会引起电子垂直于电场 方向的横向运动. 由 (3) 式可见, 反常速度与贝里 曲率的大小方向有着重要的联系. 对于空间对称性 破缺的石墨烯, 其本征谷霍尔电导率为 $\sigma_{\rm H}(\tau_z) = \tau_z \frac{e^2}{h} \left[ 1 - \frac{\Delta}{2\mu} - \frac{3\Delta t^2 k_{\rm F}^2 a^2}{8\mu^3} \right],$ 其中化学势 $\mu$ 与费米波 矢 $k_{\rm F}$ 的关系为 $\mu = \sqrt{\Delta^2 + 3k_{\rm F}^2 a^2 t^2}/2$ [6].

不同于石墨烯, 以单层  $MoS_2$  为代表的单层 TMDCs 材料本身具有时间反演对称性而缺乏空间反演对称性, 贝里曲率满足  $\Omega_n(k) = -\Omega_n(-k) \neq 0$ , 因而早期能谷研究利用 TMDCs 材料围绕发现、验证能谷自由度展开了大量的工作.单层 TMDCs 材料中 K谷和 K' 谷中的贝里曲率大小相等方向相反, 在外加电场的作用下, 根据 (3) 式, K谷和 K' 谷中的载流子在垂直于电场方向具有不同方向的反常速度, 导致 K谷与 K' 谷的载流子分别向沟道两侧进行偏转, 实现谷霍尔效应<sup>[8]</sup>. 值得 注意的是, 在贝里曲率的影响下, 谷霍尔效应和自旋霍尔效应会在沟道两侧积累不同能谷和自旋序数的电子与空穴, 因而复合过程要通过谷间散射来 辅助完成<sup>[8]</sup>.

TMDCs 材料的谷霍尔效应最早在单层 MoS<sub>2</sub> 中被实验观测到<sup>[22]</sup>.由于谷霍尔效应在能谷简并 的材料中产生的能谷流并不能直接在沟道两侧形 成电势差,因此需要外加圆偏振光辅助.这是由于 TMDCs 材料具有圆偏振光选择性,特定手性的圆 偏振光会产生 K和 K'谷的极化.实验结果如图 2 所示,单层 MoS<sub>2</sub> 在左旋或右旋圆偏光的作用下, 沟道两侧均能观测到和源漏电压成正比的霍尔电 压; 双层 MoS<sub>2</sub> 由于空间反演对称性的保护不能测 到霍尔电压.

在之后几年, TMDCs 材料的谷霍尔效应研究 受到了广泛的关注. 2016 年宾夕法尼亚大学研究 团队在双层 MoS<sub>2</sub>体系中通过栅电场打破材料空 间反演对称性, 成功诱导出谷霍尔效应<sup>[23]</sup>, 此实验 说明了能谷效应可以在过原子层面通过人为调控 来实现. 2017 年, 单层 TMDCs 材料圆偏振光激发 诱导的谷霍尔效应被证实来源于激子和带电激子 的贡献<sup>[24]</sup>; 2019 年, n 型和 p 型的单层 WSe<sub>2</sub> 晶体 管通过低温克尔 (Kerr) 光谱观测到了谷霍尔效 应<sup>[25]</sup>. 同年, 单层 MoS<sub>2</sub> 的霍尔结构器件在输运实 验中被测量到了非局域霍尔电压, 成功在 TMDCs 体系中实现了纯电学的谷霍尔效应观测<sup>[26,27]</sup>, 实验 示意图如图 3 所示<sup>[26]</sup>.



图 2 单层器件和双层器件霍尔电压随着源漏偏压的变 化关系<sup>[22]</sup>

Fig. 2. The source-drain bias dependence of the Hall voltage for the monolayer device and bilayer device<sup>[22]</sup>.



图 3 单层 MoS<sub>2</sub>中谷霍尔效应与逆谷霍尔效应导致的能谷流示意图<sup>[20]</sup>

Fig. 3. Schematic of valley-coupled topological current due to VHE and inverse VHE (iVHE) in monolayer  $MoS_2^{[26]}$ .

上述研究中提到了二维原子层材料能谷的另 一个重要性质——圆偏振光选择定则.众所周知, 半导体光学跃迁需要满足能量守恒、动量守恒及角 动量守恒.角动量守恒要求在跃迁前后磁量子数保 持守恒,而这一守恒条件直接导致了材料对左右旋 光选择性的吸收.二维原子层材料能谷圆偏振选择 定则的理论研究早期在石墨烯体系中完成<sup>[7]</sup>.研究 人员计算得到在空间反演对称性打破的石墨烯材 料中,圆偏振光跃迁极化度与能谷的轨道磁矩及 体系贝里曲率有着如下关系.圆偏振光极化定义为

$$\eta(k) = \frac{|P_+(k)|^2 - |P_-(k)|^2}{|P_+(k)|^2 + |P_-(k)|^2},$$

其中  $P_{\pm}(k) = \langle c | p_x \pm i p_y | v \rangle$ 是带间跃迁矩阵,表示 *k*点的电子在旋光激发下从价带到导带的跃迁.在 两带模型近似下,圆偏振光极化度<sup>[7]</sup>可表示为

$$\eta(k) = -\frac{m(k) \cdot \hat{z}}{\mu_{\rm B}^*(k)} = -\frac{\Omega(k) \cdot \hat{z}}{\mu_{\rm B}^*(k)} [\varepsilon_c(k) - \varepsilon_v(k)] \frac{e}{2\hbar}$$

在能谷的极值点,  $\eta(k) = -\tau_z$ , 即 *K*谷的跃迁只与 左旋光耦合, *K'*谷的跃迁只与右旋光耦合. 这一性 质使得光学激发、调控、探测能谷极化成为可能.

单层和多层的石墨烯在不同外界手段打破对称性的条件下,被理论计算验证了圆偏振选择定则<sup>[7]</sup>.但由于石墨烯本身缺乏带隙,能谷圆偏振光选择定则很难通过实验验证,因而单层 TMDCs 材料成为实验验证能谷光学响应的理想材料<sup>[28–30]</sup>. 单层 MoS<sub>2</sub>中的圆偏振光选择定则在 2012 年基于科恩-沈吕九 (Kohn-Sham) 波函数密度泛函微扰 理论计算结合圆偏振荧光 (photoluminescence, PL) 谱实验成功验证<sup>[28]</sup>.实验中利用了 633 nm 光激发 的圆偏振 PL 谱对能谷进行表征,结果如图 4 所示<sup>[28]</sup>.



图 4 单层 MoS<sub>2</sub>在 83 K下的圆偏振极化 PL 谱和 PL 谱 的圆偏振极化程度. 红色和蓝色曲线分别对应于发光光谱 中  $\sigma^+ \pi \sigma^-$ 极化强度,黑色曲线是净极化的大小<sup>[28]</sup> Fig. 4. Circularly polarized micro-PL of monolayer MoS<sub>2</sub> at 83 K, along with the degree of circular polarization of the PL spectra. The red and blue curves correspond to the intensities of  $\sigma^+$  and  $\sigma^-$  polarizations, respectively, in the luminescence spectrum. The black curve is the net degree of polarization<sup>[28]</sup>.

可以发现在左旋 $\sigma^+$ 的激发下, $\sigma^+$ 的荧光强度 要显著大于 $\sigma^-$ 的荧光强度.荧光的偏振度即表征 着 K = K'谷的谷极化度,可以由下式计算:

$$p = \frac{I(\sigma^{+}) - I(\sigma^{-})}{I(\sigma^{+}) + I(\sigma^{-})},$$
(4)

其中,  $I(\sigma^+)$ 和 $I(\sigma^-)$ 分别代表 $\sigma^+$ 和 $\sigma^-$ 的荧光强度. 实验测得了 50% 的谷极化度, 谷极化度无法达到理论中的 100% 的原因是光子复合跃迁会伴随

着声子参与的 K 和 K' 谷间散射. 实验在激发 K(K') 谷的同时在 K'(K) 谷中也会产生复合发光的过程. 同年,另外两个研究组在实验上也验证了单层 MoS<sub>2</sub>材料中的圆偏光选择定则<sup>[29,30]</sup>,并讨论了谷 间弛豫及温度对圆偏光极化率的影响. 在低温区 域,能谷间散射主要由缺陷、杂质和边界引起;而 当温度大于 90 K 时, 荧光谱的极化率随着温度的 升高快速下降,表明较高温度下谷间散射由声子辅 助占主导<sup>[30]</sup>.为了能在室温下应用能谷效应,研究 人员曾利用调制样品质量的手段在室温下测量到 了能谷的圆二向色性<sup>[31,32]</sup>, 而在 2018 年通过将 MoS<sub>2</sub> 生长在 (0001) 方向的纤锌矿 GaN 衬底, 能谷的圆 偏振荧光极化度在室温下达到了 33%[33]. 对于能谷 圆二向色性的实验研究也不仅局限于 PL 谱的测 量,2015年单层WSe2材料体系通过测量左旋和 右旋抽运光产生的 Kerr 旋转信号探测到能谷圆偏 振光选择性吸收的现象<sup>[34]</sup>. 而以能谷圆二向色性 为基础的时间分辨 Kerr 实验又成功探测了电子<sup>[35]</sup>、 空穴<sup>[36]</sup> 及受栅压调控的单层 WSe<sub>2</sub> 载流子能谷寿 合<sup>[37]</sup>.

如上所述,大量实验结果验证了二维 TMDCs 材料体系中能谷圆偏振选择定则与谷霍尔效应,这 两种能谷效应也成为了研究和利用能谷自由度的 重要手段.

# 3 TMDCs 材料的能带性质

随着晶体生长和原子层尺度加工技术的提升, MoS<sub>2</sub>为代表的二维 TMDCs 材料在电子器件、光 电器件、传感器、析氢反应催化剂等领域开始显现 重要的应用前景<sup>[38]</sup>.在谷电子学方面,其单层材料天 然具有反演破缺的性质,具有谷电子学性质<sup>[8,22–30]</sup>. 为了更深入理解 TMDCs 材料能谷性质,我们将 以 MoS<sub>2</sub>为例介绍单层、多层 TMDCs 材料的能带 结构.

TMDCs 材料的化学分子式为 *MX*<sub>2</sub>, *M*为过 渡金属元素, *X*为硫属元素.单层 TMDCs 材料结 构类似于"三明治",中间的 Mo 原子被两层外侧 的 S 原子以共价键相结合;体材料由单层通过范德 瓦耳斯相互作用结合形成,层间距约为 6.5 Å<sup>[39]</sup>. 层与层之间堆垛方式的不同可以将 TMDCs 体材 料分为 2*H*, 3*R*, 以及 1*T*相 3 类<sup>[40]</sup>, 一般情况下体 材料多以 2*H*与 1*T*形式存在,其中 2*H*是半导体 性质, 1*T*是金属态. 谷电子学材料的性质取决于能带结构.在 TMDCs 材料中,能带结构会随着原子层数的变化 产生奇特的转变.随着层数的减少,TMDCs 材料 会由间接带隙半导体转变为直接带隙半导体<sup>[41,42]</sup>, 这是源于单层材料量子限制所导致的 Mo 原子的 d 轨道与 S 原子的 p<sub>z</sub> 轨道杂化形式变化<sup>[42]</sup>.第一 性原理计算得到的不同层数 MoS<sub>2</sub> 能带结构如图 5 所示<sup>[42]</sup>.

单层 MoS<sub>2</sub> 直接带隙位于 K点. 随着层数的增加, 层间耦合作用增强, 导带底移至 Λ 点, 价带顶移至 Γ 点. 此时带间的光学跃迁需要声子的协助才能实现, 因此其 PL 谱不同于单层<sup>[41]</sup>, 如图 6 所示.



图 5 (a) 体 MoS<sub>2</sub>, (b) 四层 MoS<sub>2</sub>, (c) 双层 MoS<sub>2</sub> 和 (d) 单 层 MoS<sub>2</sub> 的能带结构. 实心箭头表示最低能量跃迁. 体和多 层 MoS<sub>2</sub>具有间接带隙特性. 对于单层 MoS<sub>2</sub>, 它变为直接 带隙半导体<sup>[42]</sup>

Fig. 5. Calculated band structures of (a) bulk  $MoS_2$ , (b) quadrilayer  $MoS_2$ , (c) bilayer  $MoS_2$ , and (d) monolayer  $MoS_2$ . The solid arrows indicate the lowest energy transitions. Bulk  $MoS_2$  is characterized by an indirect bandgap. For monolayer  $MoS_2$ , it becomes a direct bandgap semiconductor<sup>[42]</sup>.



图 6 单层到 6 层 MoS<sub>2</sub> 样品 A 激子峰强度的归一化 PL 光谱<sup>[41]</sup>

Fig. 6. Normalized PL spectra by the intensity of peak A of thin layers of  $MoS_2$  for number of layers =  $1-6^{[41]}$ .

从 PL 谱中可以明显看到多层材料在 1.4— 1.6 eV 范围内出现较宽的发光峰, 此峰来源于带间 的间接跃迁. 而在 1.90 eV 和 2.05 eV 处出现两个 发光峰,其代表着 K-K跃迁的两种激子态,即 A 激子与 B 激子. 二者 150 meV 的能量差主要来源 于价带自旋轨道耦合作用导致的能量分裂[41].由 于金属原子 d 轨道的性质, 二维 TMDCs 中带边 的电子和空穴存在强烈的自旋轨道耦合. 在单层材 料中空间反演对称性被打破,时间对称性受到保 护,产生 Kramer 简并, K谷与 K'谷出现自旋分裂 且带边自旋恰好相反. 与价带极高的自旋轨道分裂 能不同,导带带边主要由磁量子数m = 0的轨道 组成,自旋轨道分裂能仅在10 meV 量级左右.价 带的强自旋分裂引起了能谷自旋间的耦合,即能谷 序数与自旋序数的锁定. K谷价带顶电子自旋方向 与 K' 谷相反, 由于 K(K') 能谷的圆偏光二向色 性,特定频率的左旋或右旋光会激发特定自旋的 K谷或 K'谷电子. 能谷自旋耦合也使得能谷极化 可以通过自旋注入实现,这对能谷器件的构建有着 重要意义. 另一方面, 单层 TMDCs 材料的自旋轨 道耦合与通常 Rashba 自旋轨道耦合的等效磁场 不同,其磁场方向在能谷周围都是垂直于样品表 面,且大小高达几百特斯拉.在此大磁场下,电子 自旋方向被钉扎在面外,面内磁场难以改变自旋方 向,有利于实现伊辛超导.因而 TMDCs 独特的能 谷性质在超导领域也有着卓越的表现[43].

设计能谷器件首先需要构建"0","1"开关态. 能谷是电子和空穴在倒空间离散的内禀自由度,因 此可以将能谷自由度类比自旋自由度,使载流子在 动量空间中离散的占据位置作为能谷的赝自旋,通 过能谷间不同的占据状态编码"0","1"信息态.相 比于此编码方式,"0","1"态也可以通过材料的贝 里曲率、能谷轨道磁矩的有无来实现,其基础就是 材料能带结构的变化,例如石墨烯对称性通过外加 栅压的改变.

外加应力就是一种极为常见且有效的能带调 控手段.单层 MoS<sub>2</sub>中 K谷是直接带隙并且具有能 谷性质.通过外加应力的手段改变单层 MoS<sub>2</sub>的能 带结构,使材料变为间接带隙半导体就可以有效地 改变其复合路径,减弱能谷复合的圆二向色性.同 时单层 MoS<sub>2</sub>材料由于原子层厚度的优势,在柔性 光电子器件领域也有着很好的应用前景<sup>[44,45]</sup>,因此 应力环境下材料能带结构的变化在谷电子学和光 电器件领域都有着重要的研究意义.理论计算结果 表明,在足够的张应变或者压应变下,单层 MoS<sub>2</sub> 的能带结构会由直接带隙转变为间接带隙.不同的 是,张应变下能带结构的转变是由价带顶从 K谷 转变为 Γ 谷造成的,而压应变下则是由导带底从 K谷转变为 Λ 谷造成的<sup>[46]</sup>.在实验方面,研究人员 通过对单层 MoS<sub>2</sub>施加单轴应变的方式证明了直 接带隙向间接带隙的转变<sup>[47]</sup>,而通过流体静压力 实验则发现单层 MoS<sub>2</sub>直接间接带隙转变的具体 成因是由于导带底从 K谷向 Λ 谷的移动<sup>[48]</sup>,移动 则是由于 S—Mo—S 键角会随外加压力的增大而 增大<sup>[49]</sup>.如上所述,应力可以有效改变材料的能带 结构,这一变化为能谷器件的研制提供了新的可尝 试实现途径.

# 4 多层 TMDCs 材料的能谷效应

单层 TMDCs 材料一般难以通过电学手段调控能谷效应的"有""无",多层材料则可以通过外加栅压的方式打破空间反演对称性,从而诱导出能谷效应. 正如第2节所述,外加人为手段可以打破石墨烯的空间反演对称性,使其无质量的狄拉克费米子消失,能带的贝里曲率非零,出现能谷圆偏振光选择定则和谷霍尔效应<sup>[6,7]</sup>.在此背景下,很多研究组都在实验上验证了能隙石墨烯中的能谷输运与可调控的谷霍尔效应<sup>[50-53]</sup>.

2015 年东京大学的研究团队<sup>[52]</sup>利用栅极电场 打破双层石墨烯的空间反演对称,成功实现了纯能 谷流的产生与检测.实验在器件一侧沟道中接入恒 流源,由于谷霍尔效应,不同谷序数的电子在纵向 沟道中向相反方向运动,能谷流不为零而电荷流为 零.类比自旋霍尔效应与其逆效应<sup>[54]</sup>,能谷流由于 逆谷霍尔效应会在另一侧的横向沟道中积累电荷 引起电势差.非局域霍尔器件结构既可以作为能谷 流的源来使用,同时受栅极调控的电压输出也可构 建逻辑功能.

相比于石墨烯, TMDCs 材料具有较大的带 隙<sup>[41,42]</sup> 及较强的自旋轨道耦合<sup>[55,56]</sup>, 更适合作为 能谷器件的材料. 与石墨烯材料的可调控能谷效应 类似, 在双层或者多层 TMDCs 材料中也可通过人 为调控实现能谷效应.

2013年, TMDCs 材料能谷自由度成功通过电 学手段实现调控, 在双层 MoS<sub>2</sub>场效应晶体管中, PL 谱圆偏振极化度会随着外加栅压的变化而变 化<sup>[57]</sup>. 2014年复旦大学的研究团队通过对单层 MoS<sub>2</sub>进行"折叠",人为制造了空间反演破缺的双 层 MoS<sub>2</sub>材料,诱导出非零的贝里曲率与轨道磁矩并 观测到了受结构对称性影响的能谷极化<sup>[58]</sup>. 2016年, 双层 MoS<sub>2</sub>中的谷霍尔效应利用背栅电压成功诱 导出现<sup>[23]</sup>.实验利用 Kerr转角测量的方法在输运 沟道两侧探测到了极化相反的信号. Kerr转角在 传统半导体例如 GaAs等材料中是测量自旋极化 的重要手段,其正比于自旋磁化强度<sup>[59,60]</sup>,而在此 实验中则是与能谷轨道磁矩相关.实验结果证实谷 霍尔电导率受到栅极电压的连续调控,相比于单层 材料,上述双层材料具有的能谷效应可操控性更符 合谷电子学器件的需求.

但单层及少层的 TMDCs 材料中费米能级钉 扎效应明显,采用传统的蒸镀工艺方法制作欧姆接 触极其困难<sup>[61-63]</sup>.相比之下,多层 TMDCs 材料的 加工会容易很多,同时多层材料相比于单层材料其 电导率等电学性质更好,上述的优点使得能谷器件 的研究也围绕多层 TMDCs 材料开展. 2013年,多 层 WSe, 材料体系首次通过外加离子液体栅引入 电场的手段打破自身空间反演对称,探测到了类塞 曼型自旋轨道耦合劈裂<sup>[64]</sup>. 实验通过电学输运手 段测量到了 K(K') 谷空穴弱局域化磁阻信号向弱 反局域化信号的转变,并用第一性原理计算得到自 旋轨道耦合分裂能可以达到 300 meV. 多层 TMDCs 材料为间接带隙,直接通过光学手段例如复合圆偏 发光信号很难获取能谷信息,因此可以采用圆偏光 电流效应 (circular photogalvanic effect, CPGE) 测量诱导出现的能谷自由度. 在传统半导体中 CPGE 来源于自旋轨道耦合导致的 k 空间能带劈裂, 而 TMDCs 材料中 CPGE 的起源与其有所区别. 在 空间反演对称性破缺的 TMDCs 材料中, 圆偏振光 会选择性激发 K谷或者 K'谷, 而 K谷或者 K'谷 存在依赖于动量的非对称光吸收过程[65].在圆偏 振光激发后,3个 K或 K'谷处会出现载流子在动 量空间的非平衡分布,引起的 CPGE 电流在受激 发的3个等价能谷都是沿着垂直于入射光方向,因 此总电流不会因为对布里渊区求和而抵消.但 K 和 K' 谷两者贡献的总 CPGE 电流恰好相反, 因此 只有在材料具有圆偏振选择定则的前提下, CPGE 电流信号才能测量到. 2015年在实验中观察到了 单层 MoS<sub>2</sub>的 CPGE 现象<sup>[66]</sup>, 通过栅压打破对称 性也同样测量到了多层 WSe2 的 CPGE 信号 [67], 但是此多层光电流信号来源于导带  $\Lambda$ 谷的带内跃 迁,并非 K(K')谷的信号. 2017年,多层 MoS<sub>2</sub>材 料中 K(K')的 CPGE 信号被观测到<sup>[68]</sup>. 实验利用 与 A 激子共振的圆偏振激光激发多层 MoS<sub>2</sub>材料, 在没有离子液体栅的情况下,由于多层 MoS<sub>2</sub>材料 具有空间反演对称性, CPGE 信号消失,如图 7(a) 所示. 加上离子液体栅后沟道内出现明显的 CPGE 电流,如图 7(b)所示<sup>[68]</sup>. 结果表明离子液体栅打破 多层 MoS<sub>2</sub>的空间反演对称性后,体系产生非零贝 里曲率, K(K')谷出现圆偏振二向色性.



图 7 635 nm 激发下多层 MoS<sub>2</sub> 中光电流与 1/4 波片角的 函数关系 (a) 不加离子液体; (b) 有离子液体<sup>[68]</sup>

Fig. 7. Photocurrent as a function of the quarter-wave-plate angle in multilayer  $MoS_2$  under 635 nm excitation: (a) Without the application of ionic liquid; (b) with the application of ionic liquid<sup>[68]</sup>.

在多层体系中除了外加电场的方法打破空间 对称性,控制 TMDCs 晶体生长为 3R 相同样会产 生能谷效应<sup>[69]</sup>. 3R 相的 MoS<sub>2</sub> 单晶空间群为 R<sub>3m</sub>, 晶体本身空间反演对称性破缺,能谷电子会解除自 旋简并,光学激发的极化能谷在层间的弛豫会受到 极大地抑制<sup>[69]</sup>.而在设计多层材料能谷器件中,实 现 K谷与 K'谷在空间上的分离也是重要的一步, 最直接的方法就是实现谷霍尔效应. 2019 年,多 层 WSe<sub>2</sub> 材料通过外加离子液体栅诱导产生了谷 霍尔效应,实验实现了多层 TMDCs 体系中 K和 K<sup>4</sup> 谷载流子的极化与空间上的分离,进一步扩展了谷 电子学的研究体系<sup>[70]</sup>.

总之,无论是双层还是多层 TMDCs 材料,都可以通过人为手段在体系中引入非零贝里曲率.研究结果进一步说明多层 TMDCs 材料能谷效应可以被人为手段调控,有希望用于谷电子学器件.

# 5 能谷的极化

能谷中载流子的极化在谷电子学器件应用中 十分重要. 在单层 TMDCs 材料中自旋与能谷之间 的强耦合提供了一个操纵能谷自由度的方法, 即利 用光电手段直接注入自旋极化载流子实现能谷的 注入. 而能谷极化也可以通过打破 K谷与 K'谷之 间的简并实现, 最常见的手段就是加入磁场产生塞 曼分裂, 分裂大小可以通过掺杂铁磁原子, 利用铁 磁近邻效应等方法增强.

谷注入最直接的方法就是利用能谷圆偏光选 择定则实现光学注入. 2016年香港大学的崔晓冬 研究组<sup>19</sup>利用圆偏振光在WS,场效应晶体管中激 发产生了与能谷序数相耦合的自旋电流. 在圆偏振 光选择定则的制约下,相同激发波长下的左旋光与 右旋光将分别激发 K谷与 K'谷的电子. 实验器件 两端由隧穿绝缘层和铁磁金属组成了自旋阀的结 构,在电极磁化时,左旋与右旋光在沟道中产生的 电流大小不同,实现了沟道高低电阻态之间的转 化,验证了沟道中能谷的光学注入.但上述的光学 激发手段在集成电路中无法实现,因而利用电学方 法注入自旋实现能谷极化是谷电子学器件研究的 重点. 2016年,加州大学伯克利分校的张翔研究组 和半导体所的赵建华研究组合作,利用 p 型导电的 稀磁半导体 (Ga, Mn)As 向单层 WS2 注入自旋极 化的空穴,首次实现了对能谷自由度的电磁操控<sup>10</sup>. 利用 p 型衬底的原因是单层 TMDCs 价带的自旋 劈裂要远大于其导带. 单层 WS2 的价带自旋劈裂 达到 400 meV, 较大的劈裂抑制了空穴注入另一 高能级的能谷,更容易实现能谷极化.通过测量圆 偏振的电致发光,在不同磁化方向时由于注入空穴 自旋方向相反,出射光的极化度也相反.器件电致 发光的极化率仅在15%左右,这需要考虑谷间弛豫 及 (Ga, Mn)As 表面氧化层造成的影响. 与此方法 类似, Ni/Fe 铁磁金属也可向 p 型 WSe<sub>2</sub> 注入极化 空穴实现能谷极化<sup>[71]</sup>.

除了上述直接注入极化自旋的方法,通过外加 磁场打破材料体系时间反演对称性,解除 K谷与 K'谷之间的能量简并也可实现能谷的注入.具体 来讲,外加磁场会导致能谷出现塞曼分裂,在能量 劈裂较大时通过控制材料掺杂进而调节费米能级 使其位于 K谷与 K'谷导带底或价带顶之间,即可 成功实现能谷极化.单层 MoSe<sub>2</sub>和单层 WSe<sub>2</sub>通 过圆偏振荧光的方法测量了带隙光学辐射频率与 磁场的依赖关系,探测到了能谷的塞曼分裂效应<sup>[72,73]</sup>, 但是这样的分裂只能在低温和极高的磁场下观测, 无法应用到实际器件当中.

将单层 TMDCs 材料与铁磁材料结合,利用界 面处的磁近邻效应提升 g因子,有望实现可观的能 谷分裂.通过第一性原理计算,单层 2H相的 MoTe<sub>2</sub> 与铁磁绝缘体 EuO 结合,可以产生高达 300 meV 的能谷分裂<sup>[74]</sup>.基于反铁磁绝缘体衬底<sup>[75]</sup>、铁磁金 属 Co, Ni 衬底<sup>[76]</sup>、半休氏勒合金 (half-Heusler) 衬 底<sup>[77]</sup>, TMDCs 的能谷理论上同样会有较大的能谷 简并分裂.

2017年, 磁近邻效应导致的能谷塞曼分裂增 大现象被观测到<sup>[78]</sup>. 在相同大小的磁场下, EuS 衬 底上的 WSe<sub>2</sub> 的能谷分裂明显要强于传统的 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上的 WSe<sub>2</sub><sup>[78]</sup>. 与理论的塞曼分裂相比, 实验 上测量到的结果较小, 这是由于 EuS 与 WSe<sub>2</sub> 的 界面并不理想, 并且材料间的晶格失配也会减弱能 谷分裂<sup>[79]</sup>. 而后实验组又证实了 EuS 衬底上的 WS<sub>2</sub> 会产生 16 meV/T 的能谷激子能量分裂, 并 探讨了铁磁衬底界面末端原子种类 (Eu-或 S-) 对 能谷塞曼分裂的影响<sup>[80]</sup>.

近年来,二维磁性半导体发展迅速<sup>[81-83]</sup>,其中 一些材料也被用于磁近邻效应的衬底材料.2018年, WSe<sub>2</sub>/CrI<sub>3</sub>体系中发现了二维磁性材料诱导的能 谷塞曼分裂的增强<sup>[84]</sup>.在1—2 T的外加磁场下, 材料出现了较强的能谷分裂.相比于传统体相铁磁 材料,二维磁性半导体与 TMDCs 材料之间具有界 面平整的优势,范德瓦耳斯相互作用结合有助于形 成更高质量的界面.另外,完全由二维材料制成的 异质结构也更容易在制作能谷器件中实现集成<sup>[85]</sup>. 这些优点促使科研人员对 TMDCs/CrI<sub>3</sub> 异质结构 的磁近邻效应做了进一步的理论计算研究,具体探 讨了磁近邻效应对能谷的操控,以及转角、栅压等 条件对磁近邻效应的影响<sup>[86,87]</sup>. 但是二维磁性半导体一般在空气中并不稳定,并且无论是 EuS 还是CrI<sub>3</sub> 其居里温度都远小于室温, *T*<sub>C-EuS</sub> = 16 K, *T*<sub>C-CrI3</sub> = 61 K, 现阶段无法利用其实现器件功能. 居里温度高于室温的钇铁石榴石曾作为铁磁衬底与 TMDCs 材料结合, 但是实验没有发现明显的塞曼分裂<sup>[88]</sup>. 而居里温度高达 768 K 的单层 *h*-VN 铁磁半金属作为铁磁衬底理论计算证明可以使单层 WS<sub>2</sub> 能谷价带分裂达到 376 meV,等效为 2703 T 的磁场<sup>[89]</sup>, 极为有利于能谷极化的实现, 但这一结果有待实验验证. 综上,寻找居里温度较高且可在实验中提供有效磁近邻作用的铁磁材料衬底是需要科研人员亟待解决的问题.

多种原子调控手段也被证实可以打破 K谷与 K'谷之间的能量简并,例如利用磁性原子掺杂<sup>[90,91]</sup>. 最近新加坡南洋理工大学的研究团队在单层 MoS<sub>2</sub> 中掺杂了不同浓度的 Co,产生了局域的磁场,使能 谷分裂和 g因子得到了增强<sup>[92]</sup>.而在单层 MoS<sub>2</sub>中 掺杂一定浓度的 Fe,由于海森伯交换相互作用能 谷塞曼分裂同样获得了增强<sup>[93]</sup>.通过给材料施加 应变也可打破能谷简并<sup>[94]</sup>,在材料中引入磁性.单 层 MoS<sub>2</sub>中缺陷的研究证实,S 空位缺陷束缚激子 大的有效质量及 Mo 元素 d 轨道磁矩的影响都会 引起有效 g因子的增强<sup>[95]</sup>.但是上述的调控结果都 表明能谷分裂较小,无法达到器件应用的要求,并 且无论是掺杂、应变还是缺陷都有可能会对单层 TMDCs 材料本征属性例如载流子浓度及禁带宽 度等性质造成影响.

# 6 谷电子学器件研究进展

由于 K 与 K' 谷在动量空间的分离与能谷中 自旋轨道耦合作用,不同能谷电子的量子坐标将受 到保护,因此能谷可以作为量子比特应用在量子计 算当中.研究人员提出基于石墨烯的能谷比特器件 模型<sup>[06]</sup>.器件由两个量子点组成,在量子点中能谷 赝自旋处于单态或者三重态,面内的电场可以调整 能谷赝自旋的方向,同时量子点之间的栅极也可以 调控量子点间相互的耦合作用.

最早在石墨烯的研究中提出利用二维原子层 材料的能谷性质实现传统光学电学器件的理论设 想. 锯齿状边缘 (zigzag) 的弹道点接触石墨烯纳米 带可以作为能谷态选择阀门和特定能谷过滤器,其

生成的谷极化电流可以通过栅压调控<sup>[97]</sup>. Yao 等<sup>[7]</sup> 利用此模型提出了能谷发光二极管 (light emitting diode, LED) 的设想. 利用锯齿边缘的石墨烯纳米 带作为能谷过滤器, n 区的电子与 p 区的空穴会分 别通过过滤器注入到中间的本征石墨烯中. 当调控 过滤器使电子空穴处于同一能谷时,器件将出射圆 偏振光, 类似于自旋 LED 器件<sup>[98]</sup>. 2012 年 Lee 等<sup>[99]</sup> 设计了一种基于扶手椅型石墨烯纳米带 (armchair graphene nanoribbons)的能谷场效应晶体管,该 晶体管调控方式类似于 Datta-Das 模型的自旋场 效应晶体管[100].器件以扶手椅型石墨烯纳米带作 为铁磁源极和漏极, K谷与 K' 谷等效成自旋向上 和向下两个态,使能谷轨道耦合作用代替 Rashba 自旋轨道耦合作用[101,102],通过在准一维石墨烯沟 道中调控注入电子态 K谷与 K'谷之间的相位差, 实现电子态在能谷希尔伯特空间 Bloch 球上态的 转动,从而构建器件开关的功能.

除了石墨烯, 近年来二维 TMDCs 材料中也涌 现出很多谷电子学器件研究. 二维 TMDCs 材料具有 很强的光学响应特性, 以能谷圆偏振光选择定则为 基础, 能谷 LED 在 TMDCs 材料中成功实现<sup>[103–107]</sup>. 能谷 LED 圆偏振光的出射来源于六角晶格 TMDCs 材料在倒空间高对称点附近能量色散各向异性<sup>[103]</sup>. 在外界电场作用下, LED 器件 p-n 结交界处 K谷 与 K' 谷过剩电子空穴之间交叠大小不同, 因此复 合发光强度不同, 进而产生极化旋光出射. 通过调 控器件沟道中电场的方向可以实现出射光左旋至 右旋的改变<sup>[104–107]</sup>.

与上述扶手椅型石墨烯纳米带中能谷态类似, TMDCs 材料在线偏振光激发下,也可产生激子能 谷的相干态<sup>[108]</sup>,相干时间小于1ps<sup>[109,110]</sup>.激子能 谷相干态在 Bloch 球上的转动可以通过打破 K谷 与 K'谷之间的简并实现,转动速率正比于谷间能 量的劈裂大小.由于 TMDCs 材料本身塞曼分裂较 小,要使得在能谷相干时间内态转动角度适合器件 应用,需要外界调控手段例如磁近邻作用增强塞曼 分裂.在器件设计中除了相干时间,另一个重要 指标就是能谷间弛豫时间.二维 TMDCs 材料中电 子、空穴、激子都可以携带能谷信息,但三者能谷 寿命有所区别.一般来讲,价带自旋分裂能量在 300—400 meV,能谷极化的空穴无法在谷间保持 自旋不变的情况下弛豫,只有同时改变能谷与自旋 坐标才能发生谷间散射,这需要原子尺度的磁散射, 因此空穴能谷寿命最长; 而激子存在相互交换作 用, 能谷寿命最短<sup>[111]</sup>. 近年来, 科研人员发现通过人 为手段有序堆垛二维材料, 可以实现激子超长的能 谷寿命<sup>[112–114]</sup>. 在范德瓦耳斯异质结构中, 激子的电 子空穴空间上分离, 交换作用减弱同时谷间弛豫受 到抑制, 实验测得的能谷弛豫时间大大提升<sup>[112–114]</sup>, 更有利于制作能谷器件. TMDCs 材料激子具有很 强的光学响应性质, 如果结合谷激子转移<sup>[115]</sup>, 能谷 光电器件的写入与读取信号的功能就能以此实现. 最近, 研究人员通过将纳米线波导与 TMDCs 材料 结合, 利用近场光学手段实现了芯片上的能谷信息 写入<sup>[116]</sup>.

除了新型能谷光电器件的研究,以能谷自由度 实现逻辑电路晶体管近期也有所进展. 晶体管器件 依托于载流子的输运,幸运的是相比于单层 TMDCs 中谷间弛豫更快的激子,载流子具有更长的能谷寿 命. 2019年,实验人员在高晶体质量的单层 MoS<sub>2</sub> 中测到了非局域能谷霍尔信号[26,27],证明了电子能 谷在微米尺度上的迁移. 近期, 南京大学的研究团 队[117] 成功研制了一种在常温下实现能谷极化电子 产生,转移输运,探测的能谷晶体管.器件利用新 月形的不对称等离激元纳米天线在空间上分离不 同手性的光子[118],结合源极漏极与天线不同的对 准方式,实现在电极与沟道接触的肖特基结上选择 性注入能谷电子的功能.器件栅压通过调节 MoS<sub>2</sub> 的费米能级来改变注入的能谷极化电子浓度,实现 器件的开关态. 能谷极化电子由于贝里曲率会在沟 道横向的两个电极产生电势差,实现光信号向能谷 电信号的转变.实验证实在源漏偏压为零时,能谷 极化的电子会沿浓度梯度方向扩散,同样会产生横 向的输出信号.

而逻辑电路能谷器件的实现也不仅局限在单 层材料中,正如我们在第4节介绍的,具有空间反 演对称性的二维原子层材料可以通过外加电场诱 导能谷效应.最近研究人员提出在1T<sup>I</sup>相或双层 2H相 TMDCs 材料中,塞曼型自旋分裂可以通过 外加电场诱导出现,并可利用其调控沟道内自旋与 能谷坐标间的耦合,从而实现能谷——自旋锁定的 逻辑门器件<sup>[119,120]</sup>.二维 TMDCs 材料中能谷与自 旋量子坐标之间的强耦合同样也有助于自旋电子 学器件中自旋调控与检测的实现<sup>[121,122]</sup>.2017年, TMDCs 材料成功与石墨烯相结合构建了自旋阀 器件.器件结合了石墨烯超长的自旋弛豫长度与 TMDCs 中能谷选择性激发的优点<sup>[121,122]</sup>,利用圆 偏振光激发 TMDCs 特定能谷从而实现自旋极化, 扩散到石墨烯中的极化载流子在微米尺度上测量 到了非局域自旋阀信号.实验所实现的能谷极化载 流子层间转移也可进一步发展优化能谷器件.能谷 与自旋间的耦合同样被理论证明可以用于产生能 谷极化自旋流 (valley polarized spin current)<sup>[123]</sup>. 通过将铁磁绝缘体与单层 TMDCs 材料结合,铁磁 绝缘体中受到微波辐射而进动的局域自旋将选择 性地激发 TMDCs 中的自旋,从而产生能谷极化的 自旋流.由于单层 TMDCs 材料中非零的贝里曲率 作用,沟道内会出现自旋流的霍尔效应.这种依赖 于谷的自旋流可用于实现纯能谷自旋输运的低功 耗逻辑器件.

近期,科研人员提出在单层 TiSiCo 材料中可 以通过调控能谷与材料空间层之间的耦合 (valleylayer coupling, VLC) 来实现能谷器件<sup>[124]</sup>. 这一设 想不同于 TMDCs 材料体系中以时间反演联系的 K(K')谷作为信息比特, VLC 理论上利用的是 TiSi Co材料正方形布里渊区中 X(X') 能谷的性质. 而 以 VLC 作用构建能谷研究蓝图最重要的一点在于 其提供了能谷与外界栅极电场直接的联系,而这一 点是时间反演对称性保护下的 K(K') 谷不具有的. 此外,科研人员发现带有 VLC 的系统还可以表现 出其他有趣的物理现象,如能谷相关的线性光二色 性、能谷的光学选择定则及层间激子的电极化. 总 之,以贝里曲率和轨道磁矩为框架的能谷研究取得 了丰硕的成果, 而能谷与层耦合作用的研究蓝图 为二维原子层材料谷电子学提供了一个新的探究 方向.

# 7 结 语

迄今为止,谷电子学在材料物性研究和器件研制方面涌现出大量的研究成果.为了进一步实现高性能的谷电子学器件,能谷极化的电学操控、能谷弛豫与相干时间的可控延长、利用原子层状材料的结构调控材料的能谷效应并构建器件都是重要的研究方向.范德瓦耳斯异质结构、摩尔超晶格,VLC作用也为能谷器件的设计提供了新的维度.此外,拓展能谷材料的选择,将能谷效应推广到三维材料也是一种可能途径.总之,实现高性能的谷电子学器件这一目标仍需要能谷材料性质的深入探索和

器件性能的进一步优化.期待在不远的将来,谷电 子学材料和器件研究会涌现出更多突破性的成果.

#### 参考文献

- [1] Urbaszek B, Marie X 2015 Nature Phys. 11 94
- [2] Amet F, Finkelstein G 2015 Nature Phys. 11 989
- [3] Li X, Moody G 2017 Nature Phys. 13 9
- [4] Yu H, Yao W 2017 Nat. Mater. 16 876
  [5] Zhang F 2018 Nature Phys. 14 111
- [6] N: D N W N: O 2007 D
- [6] Xiao D, Yao W, Niu Q 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 236809
  [7] Yao W, Xiao D, Niu Q 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235406
- [8] Xiao D, Liu G B, Feng W, Xu X, Yao W 2012 Phys. Rev. Lett. 108 196802
- [9] Xie L, Cui X D 2016 P. Natl. Acad. Sci. 113 3746
- [10] Ye Y, Xiao J, Wang H, Ye Z, Zhu H, Zhao M, Wang Y, Zhao J, Yin X, Zhang X 2016 Nat. Nanotech. 11 598
- [11] Vitale S A, Nezich D, Varghese J O, Kim P, Gedik N, Jarillo-Herrero P, Xiao D, Rothschild M 2018 Small 14 1801483
- [12] Schaibley J R, Yu H, Clark G, Rivera P, Ross J S, Seyler K L, Yao W, Xu X 2016 Nat. Rev. Mater. 1 16055
- [13] Sham L J, Allen S J Jr, Kamgar A, Tsui D C 1978 *Phys. Rev. Lett.* **40** 472
- [14] Ohkawa F J, Uemura Y 1977 J. Phys. Soc. Jpn. 43 907
- [15] Shkolnikov Y P, De Poortere E P, Tutuc E, Shayegan M 2002 Phys. Rev. Lett. 89 226805
- [16] Gunawan O, Shkolnikov Y P, Vakili K, Gokmen T, De Poortere E P, Shayegan M 2006 *Phys. Rev. Lett.* 97 186404
- [17] Koiller B, Hu X, Das Sarma S 2002 Phys. Rev. Lett. 88 027903
- [18] Goswami S, Slinker K A, Friesen M, McGuire L M, Truitt J L, Tahan C, Klein L J, Chu J O, Mooney P M, van der Weide D W, Joynt R, Coppersmith S N, Eriksson M A 2007 *Nature Phys.* 3 41
- [19] Isberg, J, Gabrysch M, Hammersberg J, Majdi S, Kovi K K, Twitchen D J 2013 Nat. Mater. 12 760
- [20] Zhu Z, Collaudin A, Fauqué B, Kang W, Behnia K 2012 Nature Phys. 8 89
- [21] Xiao D, Chang M C, Niu Q 2010 Reviews of Modern Physics 82 1959
- [22] Mak K F, McGill K L, Park J, McEuen P L 2014 Science 344 1489
- [23] Lee J, Mak K F, Shan J 2016  $\it Nat.$  Nanotech. 11 421
- [24] Ubrig N, Jo S, Philippi M, Costanzo D, Berger H, Kuzmenko A B, Morpurgo A F 2017 Nano Lett. 17 5719
- [25] Barré E, Incorvia J A C, Kim S H, McClellan C J, Pop E, Wong H-S P, Heinz T F 2019 Nano Lett. 19 770
- [26] Hung T Y T, Camsari K Y, Zhang S, Upadhyaya P, Chen Z 2019 Sci. Adv. 5 6478
- [27] Wu Z, Zhou B T, Cai X, Cheung P, Liu G B, Huang M, Lin J, Han T, An L, Wang Y, Xu S, Long G, Cheng C, Law K T, Zhang F, Wang N 2019 Nat. Commun. 10 611
- [28] Cao T, Wang G, Han W, Ye H, Zhu C, Shi J, Niu Q, Tan P, Wang E, Liu B, Feng J 2012 Nat. Commun. 3 887
- [29] Mak K F, He K, Shan J, Heinz T F 2012 Nat. Nanotech. 7 494
- [30] Zeng H, Dai J, Yao W, Xiao D, Cui X D 2012 Nat. Nanotech. 7 490
- [31] Ji Q, Zhang Y, Gao T, Zhang Y, Ma D, Liu M, Chen Y, Qiao X, Tan P H, Kan M 2013 *Nano Lett.* 13 3870

- [32] Song Z, Li Z, Wang H, Bai X, Wang W, Du H, Liu S, Wang C, Han J, Yang Y 2017 Nano Lett. 17 2079
- [33] Wan Y, Xiao J, Li J, Fang X, Zhang K, Fu L, Li P, Song Z, Zhang H, Wang Y, Zhao M, Lu J, Tang N, Ran G, Zhang X, Ye Y, Dai L 2018 Adv. Mater. 30 1703888
- [34] Glazov M M, Ivchenko E L, Wang G, Amand T, Marie X, Urbaszek B, Liu B L 2015 *Phys. Status Solidi B* 252 2349
- [35] Yang L, Sinitsyn N A, Chen W, Yuan J, Zhang J, Lou J, Crooker S A 2015 Nature Phys. 11 830
- [36] Hsu W T, Chen Y L, Chen C H, Liu P S, Hou T H, Li L J, Chang W H 2015 Nat. Commun. 6 8963
- [37] Dey P, Yang L, Robert C, Wang G, Urbaszek B, Marie X, Crooker S A 2017 Phys. Rev. Lett. 119 137401
- [38] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 Nat. Rev. Mater. 2 17033
- [39] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 Nat. Nanotech. 6 147
- [40] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 Nat. Nanotech. 7 699
- [41] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 Phys. *Rev. Lett.* **105** 136805
- [42] Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 Nano Lett. 10 1271
- [43] Zhou B T, Yuan N F Q, Jiang H L, Law K T 2016 Phys. Rev. B 93 180501
- [44] Sundaram R S, Engel M, Lombardo A, Krupke R, Ferrari A C, Avouris P, Steiner M 2013 Nano Lett. 13 1416
- [45] Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, Radenovic A, Kis A 2013 Nat. Nanotech. 8 497
- [46] Yun W S, Han S W, Hong S C, Kim I G, Lee J D 2012 *Phys. Rev. B* 85 033305
- [47] Conley H J, Wang B, Ziegler J I, Haglund R F Jr, Pantelides S T, Bolotin K I 2013 Nano Lett. 13 3626
- [48] Fu L, Wan Y, Tang N, Ding Y M, Gao J, Yu J, Guan H, Zhang K, Wang W, Zhang C, Shi J J, Wu X, Shi S F, Ge W, Dai L, Shen B 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700162
- [49] Fan X, Chang C H, Zheng W T, Kuo J L, Singh D J 2015 J. Phys. Chem. C 119 10189
- [50] Gorbachev R V, Song J C W, Yu G L, Kretinin A V, Withers F, Cao Y, Mishchenko A, Grigorieva I V, Novoselov K S, Levitov L S, Geim A K 2014 Science 346 448
- [51] Sui M, Chen G, Ma L, Shan W Y, Tian D, Watanabe K, Taniguchi T, Jin X, Yao W, Xiao D, Zhang Y 2015 Nature Phys. 11 1027
- [52] Shimazaki Y, Yamamoto M, Borzenets I V, Watanabe K, Taniguchi T, Tarucha S 2015 Nature Phys. 11 1032
- [53] Lensky Y D, Song J C W, Samutpraphoot P, Levitov L S 2015 Phys. Rev. Lett. 114 256601
- [54] Abanin D A, Shytov A V, Levitov L S, Halperin B I 2009 Phys. Rev. B 79 035304
- [55] Liu G B, Shan W Y, Yao Y, Yao W, Xiao D 2013 Phys. Rev. B 88 085433
- [56] Kośmider K, González J W, Fernández-Rossier J 2013 Phys. Rev. B 88 245436
- [57] Wu S, Ross J S, Liu G B, Aivazian G, Jones A, Fei Z, Zhu W, Xiao D, Yao W, Cobden D, Xu X 2013 Nature Phys. 9 149
- [58] Jiang T, Liu H, Huang D, Zhang S, Li Y, Gong X, Shen Y R, Liu W T, Wu S 2014 Nat. Nanotech. 9 825
- [59] Kato Y K, Myers R C, Gossard A C, Awschalom D D 2004 Science 306 1910
- [60] Sih V, Myers R C, Kato Y K, Lau W H, Gossard A C, Awschalom D D 2005 Nature Phys. 1 31

- [61] Gong C, Colombo L, Wallace R M, Cho K 2014 Nano Lett. 14 1714
- [62] Bampoulis P, van Bremen R, Yao Q, Poelsema B, Zandvliet H J W, Sotthewes K 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 19278
- [63] Kim C, Moon I, Lee D, Choi M S, Ahmed F, Nam S, Cho Y, Shin H J, Park S, Yoo W J 2017 ACS Nano 11 1588
- [64] Yuan H, Bahramy M S, Morimoto K, Wu S, Nomura K, Yang B J, Shimotani H, Suzuki R, Toh M, Kloc C, Xu X, Arita R, Nagaosa N, Iwasa Y 2013 *Nature Phys.* 9 563
- [65] Lyanda-Geller Y B, Li S, Andreev A V 2015 Phys. Rev. B 92 241406
- [66] Eginligil M, Cao B, Wang Z, Shen X, Cong C, Shang J, Soci C, Yu T 2015 Nat. Commun. 6 7636
- [67] Yuan H, Wang X, Lian B, Zhang H, Fang X, Shen B, Xu G, Xu Y, Zhang S C, Hwang H Y, Cui Y 2014 Nat. Nanotechnol. 9 851
- [68] Guan H, Tang N, Xu X, Shang L, Huang W, Fu L, Fang X, Yu J, Zhang C, Zhang X, Dai L, Chen Y, Ge W, Shen B 2017 Phys. Rev. B 96 241304
- [69] Suzuki R, Sakano M, Zhang Y, Akashi R, Morikawa D, Harasawa A, Yaji K, Kuroda K, Miyamoto K, Okuda T, Ishizaka K, Arita R, Iwasa Y 2014 Nat. Nanotech. 9 611
- [70] Guan H, Tang N, Huang H, Zhang X, Su M, Liu X, Liao L, Ge W, Shen B 2019 ACS Nano 13 9325
- [71] Sanchez O L, Ovchinnikov D, Misra S, Allain A, Kis A 2016 Nano Lett. 16 5792
- [72] Li Y, Ludwig J, Low T, Chernikov A, Cui X, Arefe G, Kim Y D, van der Zande A M, Rigosi A, Hill H M, Kim S H, Hone J, Li Z, Smirnov D, Heinz T F 2014 *Phys. Rev. Lett.* 113 266804
- [73] Srivastava A, Sidler M, Allain A V, Lembke D S, Kis A, Imamoğlu A 2015 Nature Phys. 11 141
- [74] Qi J, Li X, Niu Q, Feng J 2015 Phys. Rev. B 92 121403
- [75] Xu L, Yang M, Shen L, Zhou J, Zhu T, Feng Y P 2018 *Phys. Rev. B* 97 041405
- [76] Zollner K, Junior P E F, Fabian J 2020 Phys. Rev. B 101 085112
- [77] Mao X, Liu Z, Li J, Li C, Teng S, Liu Y, Xu X 2020 Journal of Magnetism and Magnetic Materials 512 167061
- [78] Zhao C, Norden T, Zhang P, Zhao P, Cheng Y, Sun F, Parry J P, Taheri P, Wang J, Yang Y, Scrace T, Kang K, Yang S, Miao G X, Sabirianov R, Kioseoglou G, Huang W, Petrou A, Zeng H 2017 Nat. Nanotech. 12 757
- [79] Zhang Q Y, Yang S Y A, Mi W B, Cheng Y C, Schwingenschlogl U 2016 Adv. Mater. 28 959
- [80] Norden T, Zhao C, Zhang P, Sabirianov R, Petrou A, Zeng H 2019 Nat. Commun. 10 4163
- [81] Huang B, Clark G, Klein D R, MacNeill D, Navarro-Moratalla E, Seyler K L, Wilson N, McGuire M A, Cobden D H, Xiao D, Yao W, Jarillo-Herrero P, Xu X 2018 Nat. Nanotech. 13 544
- [82] Lin G T, Zhuang H L, Luo X, Liu B J, Chen F C, Yan J, Sun Y, Zhou J, Lu W J, Tong P T, Sheng Z G, Qu Z, Song W H, Zhu X B, Sun Y P 2017 *Phys. Rev. B* **95** 245212
- [83] Deng Y, Yu Y, Song Y, Zhang J, Wang N Z, Sun Z, Yi Y, Wu Y Z, Wu S, Zhu J, Wang J, Chen X H, Zhang Y 2018 *Nature* 563 94
- [84] Seyler K L, Zhong D, Huang B, Linpeng X, Wilson N P, Taniguchi T, Watanabe K, Yao W, Xiao D, McGuire M A, Fu K M, Xu X 2018 Nano Lett. 18 3823
- [85] Ke C, Wu Y, Guo G Y, Lin W, Wu Z, Zhou C, Kang J 2018 Phys. Rev. Appl. 9 044029

- [86] Hu T, Zhao G, Gao H, Wu Y, Hong J, Stroppa A, Ren W 2020 Phys. Rev. B 101 125401
- [87] Zollner K, Junior P E F, Fabian J 2019 Phys. Rev. B 100 085128
- [88] Peng B, Li Q, Liang X, Song P, Li J, He K, Fu D, Li Y, Shen C, Wang H, Wang C, Liu T, Zhang L, Lu H, Wang X, Zhao J, Xie J, Wu M, Bi L, Deng L, Loh K P 2017 ACS Nano 11 12257
- [89] Ke C, Wu Y, Yang W, Wu Z, Zhang C, Li X, Kang J 2019 *Phys. Rev. B* 100 195435
- [90] Ramasubramaniam A, Naveh D 2013 Phys. Rev. B 87 195201
- [91] Yin M Y, Wang X C, Mi W B, Yang B H 2015 Computational Materials Science 99 326
- [92] Zhou J, Lin J, Sims H, Jiang C, Cong C, Brehm J A, Zhang Z, Niu L, Chen Y, Zhou Y, Wang Y, Liu F, Zhu C, Yu T, Suenaga K, Mishra R, Pantelides S T, Zhu Z G, Gao W, Liu Z, Zhou W 2020 Adv. Mater. 32 1906536
- [93] Li Q, Zhao X, Deng L, Shi Z, Liu S, Wei Q, Zhang L, Cheng Y, Zhang L, Lu H, Gao W, Huang W, Qiu C W, Xiang G, Pennycook S J, Xiong Q, Loh K P, Peng B 2020 ACS Nano 14 4636
- [94] Liu J, Hou W J, Cheng C, Fu H X, Sun J T, Meng S 2017 J. Phys.: Condens. Matter 29 255501
- [95] Wang Y, Deng L, Wei Q, Wan Y, Liu Z, Lu X, Li Y, Bi L, Zhang L, Lu H, Chen H, Zhou P, Zhang L, Cheng Y, Zhao X, Ye Y, Huang W, Pennycook S J, Loh K P, Peng B 2020 *Nano Lett.* **20** 2129
- [96] Wu G Y, Lue N Y, Chen Y C 2013 *Phys. Rev. B* 88 125422
- [97] Rycerz A, Tworzydło J, Beenakker C W J 2007 Nature Phys. 3 172
- [98] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnár S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 Science 294 1488
- [99] Lee M K, Lue N Y, Wen C K, Wu G Y 2012 Phys. Rev. B 86 165411
- [100] Datta S, Das B 1990 Appl. Phys. Lett. 56 665
- [101] Wu G Y, Lue N Y, Chang L 2011 Phys. Rev. B 84 195463
- [102] Wu G Y, Lue N Y 2012 *Phys. Rev. B* 86 045456
- [103] Yu H, Wu Y, Liu G B, Xu X, Yao W 2014 Phys. Rev. Lett. 113 156603
- [104] Zhang Y J, Oka T, Suzuki R, Ye J T, Iwasa Y 2014 Science 344 725

- [105] Yang W, Shang J, Wang J, Shen X, Cao B, Peimyoo N, Zou C, Chen Y, Wang Y, Cong C, Huang W, Yu T 2016 Nano Lett. 16 1560
- [106] Scrace T, Tsai Y, Barman B, Schweidenback L, Petrou A, Kioseoglou G, Ozfidan I, Korkusinski M, Hawrylak P 2015 *Nat. Nanotech.* 10 603
- [107] Onga M, Zhang Y, Suzuki R, Iwasa Y 2016 Appl. Phys. Lett. 108 073107
- [108] Jones A M, Yu H, Ghimire N J, Wu S, Aivazian G, Ross J S, Zhao B, Yan J, Mandrus D G, Xiao D, Yao W, Xu X 2013 Nat. Nanotech. 8 634
- [109]~ Ye Z, Sun D, Heinz T F 2017 Nat. Phys. 13 26
- [110] Wang G, Marie X, Liu B, Amand T, Robert C, Cadiz F, Renucci P, Urbaszek B 2016 Phys. Rev. Lett. 117 187401
- [111] Yu H, Liu G B, Gong P, Xu X, Yao W 2014 Nat. Commun. 5 3876
- [112] Kim J, Jin C, Chen B, Cai H, Zhao T, Lee P, Kahn S, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Crommie M F, Wang F 2017 Sci. Adv. 3 e1700518
- [113] Rivera P, Seyler K L, Yu H, Schaibley J R, Yan J, Mandrus D G, Yao W, Xu X 2016 *Science* 351 688
- [114] Rivera P, Yu H, Seyler K L, Wilson N P, Yao W, Xu X 2018 Nat. Nanotechnol. 13 1004
- [115] Unuchek D, Ciarrocchi A, Avsar A, Sun Z, Watanabe K, Taniguchi T, Kis A 2019 Nat. Nanotech. 14 1104
- [116] Gong S H, Komen I, Alpeggiani F, Kuipers L 2020 Nano Lett. 20 4410
- [117] Li L, Shao L, Liu X, Gao A, Wang H, Zheng B, Hou G, Shehzad K, Yu L, Miao F, Shi Y, Xu Y, Wang X 2020 Nat. Nanotech. 15 743
- [118] Fang Y, Verre R, Shao L, Nordlander P, Käll M 2016 Nano Lett. 16 5183
- [119] Tao L L, Tsymbal E Y 2019 Phys. Rev. B 100 161110
- [120] Tao L L, Naeemi A, Tsymbal E Y 2020 Phys. Rev. Appl. 13 054043
- [121] Avsar A, Unuchek D, Liu J, Sanchez O L, Watanabe K, Taniguchi T, Özyilmaz B, Kis A 2017 ACS Nano 11 11678
- [122] Luo Y K, Xu J, Zhu T, Wu G, McCormick E J, Zhan W, Neupane M R, Kawakami R K 2017 Nano Lett. 17 3877
- [123] Ominato Y, Fujimoto J, Matsuo M 2020 Phys. Rev. Lett. 124 166803
- [124] Yu Z M, Guan S, Sheng X L, Gao W, Yang S A 2020 Phys. Rev. Lett. 124 037701
## SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

## Valleytronic properties and devices based on two-dimensional atomic layer materials<sup>\*</sup>

Sun Zhen-Hao Guan Hong-Ming Fu Lei Shen Bo Tang Ning<sup>†</sup>

(State Key Laboratory of Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China) (Received 27 August 2020; revised manuscript received 14 September 2020)

#### Abstract

Artificial manipulation of electronic degrees of freedom is the key point to realize modern electronic devices. Both charge and spin of electron have been widely studied and applied to logic circuits and information storage devices. Valley, the unique degree of freedom of crystal electrons, has also attracted great attention of the researchers in the past decade. The valleytronics progress benefits from the tremendous improvements of the two-dimensional atomic layer material growth technologies and in-depth explorations of valley properties. Valleytronic materials, represented by two-dimensional transition metal dichalcogenides, have become an excellent platform for the research and design of new electronic devices due to their special optical responses and distinctive electronic transport properties. The valley devices have the advantages of fast operation, low energy consumption, less information loss, high integration and long transmission distance.

In this review, we first introduce the basic concepts and properties of the energy valley, such as the valley Hall effect and the valley circular dichroism. Second, we describe the crystal structures and energy band diagrams of the two-dimensional transition metal dichalcogenides. Third, the progress in artificial manipulation of the valley effects is summarized. Some approaches which can break the inversion symmetry and therefore induce the valley degree of freedom are introduced. Fourth, we discuss the methods of realizing valley polarization. Fifth, the developments of valleytronic devices in recent years are reviewed. Finally, a summary and an outlook are given.

Keywords: two-dimensional transition metal dichalcogenides, valleytronics

PACS: 73.63.-b, 73.90.+f, 73.43.-f

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201415

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2016YFB0400802, 2018YFB0406603, 2018YFE0125700) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61574006, 61927806, 61521004, 11634002).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: <a href="https://ntang@pku.edu.cn">ntang@pku.edu.cn</a>

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 二维黑磷的光学性质

黄申洋 张国伟 汪凡洁 雷雨晨 晏湖根

Optical properties of two-dimensional black phosphorus Huang Shen-Yang Zhang Guo-Wei Wang Fan-Jie Lei Yu-Chen Yan Hu-Gen 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 027802 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201497 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201497 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

二维黑磷对太赫兹波调控特性的理论研究

Theoretical study on the modulation characteristics of THz wave by two-dimensional black phosphorus 物理学报. 2020, 69(17): 174205 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200105

#### 金属光栅异常透射增强黑磷烯法拉第旋转的理论研究

Enhancement of Faraday rotation of black phosphorus by extraordinary optical transmission of the metal grating 物理学报. 2020, 69(23): 237802 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201056

#### 二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials 物理学报. 2020, 69(19): 196602 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709

#### 二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures 物理学报. 2020, 69(1): 017301 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486

#### 基于二维材料异质结可饱和吸收体的超快激光器

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterial heterostructures as saturable absorber 物理学报. 2020, 69(18): 188102 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201235

黑磷的多声子共振拉曼散射

Resonant Multi-phonon Raman scattering of black phosphorus 物理学报. 2020, 69(16): 167803 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200696

### 专题—原子制造:基础研究与前沿探索

## 二维黑磷的光学性质\*

黄申洋1) 张国伟2) 汪凡洁1) 雷雨晨1) 晏湖根1)†

1) (复旦大学物理学系,上海 200438)

2) (西北工业大学柔性电子研究院, 西安 710129)

(2020年9月8日收到; 2020年9月23日收到修改稿)

黑磷是继石墨烯、过渡金属硫族化合物 (TMDCs) 之后又一个备受关注的二维材料. 黑磷从单层到块材 都是直接带隙半导体,且带隙从单层的 1.7 eV 一直随着层数的增加而减小,到块材则变为 0.3 eV,涵盖了可 见光到中红外波段,恰好填补了石墨烯和过渡金属硫族化合物的带隙在该波段的空白.同时,黑磷还具有很 高的载流子迁移率、良好的调控性、面内各向异性等优异特性,很快便引起了人们广泛的研究兴趣.本论文 主要介绍了当前有关二维黑磷光学性质方面的研究进展,包括黑磷的本征光学性质,如带间跃迁吸收、激 子、光致发光、光学性质的稳定性;外界微扰,如应变、电场等对黑磷光学性质的影响;最后做了总结与展望. 希望本文对黑磷光学性质研究的综述,能够引起对黑磷研究的更广泛兴趣.

关键词:二维材料,黑磷,光学性质,红外光谱 PACS: 78.67.-n, 78.40.-q, 73.21.-b

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201497

#### 1 引 言

2004 年石墨烯的问世<sup>[1]</sup> 标志通往二维材料世 界的大门被打开. 经过科学家们的不断探索, 至今 已有几百种二维材料相继被发现<sup>[2-4]</sup>, 材料的种类 包含了二维半金属、二维半导体、二维绝缘体, 二 维铁磁材料等. 二维材料中蕴含了丰富有趣的物理 现象, 如半整数量子霍尔效应<sup>[5,6]</sup>、Klein 隧穿等<sup>[7]</sup>; 另外二维材料表面原子级平整且不受晶格匹配的 限制, 不同的二维材料之间可以如同堆积木方式相 互堆叠形成范德瓦耳斯异质结<sup>[8]</sup>, 从而进一步丰富 了二维材料的物理特性, 如: 在魔角石墨烯中的反 常超导<sup>[9]</sup>, 石墨烯-氮化硼莫尔超晶格中的霍夫斯 塔特蝴蝶 (Hofstadter's butterfly) 及分数量子霍 尔效应<sup>[10]</sup>, 超长寿命的层间激子<sup>[11]</sup> 和莫尔激子<sup>[12]</sup>, 可调控的莫特绝缘体<sup>[13–15]</sup>等,使得二维材料具有极其广泛的研究与应用价值.

二维黑磷是 2014 年才加入二维材料的大家 族,最早是由复旦大学 Li 等<sup>[16]</sup>进行了研究报道, 他们展示了基于少层黑磷制成的场效应晶体管 (FET)不仅具有高达 10<sup>5</sup> 的开关比,同时室温下具 有不俗的载流子迁移率 (约 1000 cm<sup>2</sup>/V).随后二 维黑磷以其优异的性质很快引起了人们广泛研究 兴趣,在 2014—2015 年一年间就有近百篇关于黑 磷的研究论文发表<sup>[17]</sup>.不同于石墨烯、过渡金属硫 族化合物 (TMDCs)等其他的二维材料,黑磷具有 以下特性.1) 黑磷具有面内褶皱的原子结构 (如图 1), 具有很强的面内各向异性;通常把沿着 *x*方向称为 扶手椅方向 (AC),把沿着 *y*方向称为 Z 字形方向 (ZZ);这种独特面内晶体结构也导致了黑磷各向异 性物理特性<sup>[18–21]</sup>,这不仅提供了各向异性材料

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0203900, 2017YFA0303504) 和国家自然科学基金 (批准号: 11874009, 11734007, 11804398) 资助的课题.

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: hgyan@fudan.edu.cn

物理特性的研究平台,同时可为器件设计提供新的 自由度.2)黑磷从二维的单层、少层到三维的块材 都为直接带隙半导体,并且黑磷的带隙随厚度变化 十分显著,带隙可从单层的1.7 eV随着厚度的增 加逐渐缩减至块材的0.3 eV<sup>[22,23]</sup>,覆盖了中红外到 可见光波段,这恰好填补了零带隙的石墨烯和带隙 在可见光的TMDCs间的空白,带隙变化范围之广 也是其他的二维材料所不能比拟的.当前有关黑磷 的研究已经取得了相当多的研究成果,本文则主要 介绍有关黑磷光学性质方面的研究.主要包括二维 黑磷本征的光学性质和调控两部分,其中在本征的 光学性质部分将会对黑磷的带间跃迁吸收、激子效 应、光致发光、光学性质的稳定性等研究展开介绍, 而在光学性质的调控部分主要对应变调控、栅压调 控等研究展开介绍,并在最后做了总结与展望.



图 1 黑磷的原子结构 (a)两层黑磷的原子结构的立体 图; (b) 侧视图

Fig. 1. Atomic structure of BP: (a) Structure of bilayer BP; (b) the side view.

2 二维黑磷的本征光学性质

#### 2.1 二维黑磷的带间跃迁吸收

带间跃迁吸收是半导体材料最基本的光学性 质之一,通过对带间跃迁吸收的研究可以获得带 隙、光电导等重要的信息. Li 等<sup>[24]</sup>对 1—5 层黑磷 的带间跃迁吸收做了研究报道,他们对 77 K 下蓝 宝石衬底上黑磷进行了近红外、可见光波段反射谱 表征 (Δ*R*/*R*),如图 2(a)—(c)所示,其中黑色、红 色线条分别代表了入射光偏振沿着 AC, ZZ 方向 时的反射谱. 当测试样品在透明衬底上且样品的厚 度远小于入射光波长时, Δ*R*/*R* 正比于吸收强度<sup>[25,26]</sup>,

由此便可得到吸收信息.可以看到单层的光学带隙 吸收在 1.73 eV, 并且只有入射光偏振沿着 AC 时 才可以被观测到,说明黑磷带间跃迁吸收具有明显 各向异性, 这源自黑磷独特的褶皱面内原子结构, 具体来说黑磷面内原子结构关于 x-z平面具有镜面 对称 (见图1),同时理论计算表明二维黑磷的价带 顶和导带底且主要由 s, p,, p,轨道构成并且关于 x-z镜面具有偶宇称<sup>[22,27]</sup>,因此当入射光沿着 ZZ (y轴)时存在关于 x-z镜面的奇宇称使得跃迁矩阵 元为0,跃迁被禁止.另外值得注意的是,两层黑磷 的光学带隙红移至 1.15 eV, 同时在 2.44 eV 出现 了新的吸收峰,而3层带隙为0.83 eV,新的峰则 红移到 1.97 eV. 几乎在同一时间, Zhang 等<sup>[28]</sup> 采 用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术对室温下石 英衬底上的 2—15 层红外波段吸收的进行了研究 (如图 2(d)—(f)),得到了同样的实验现象.事实上 这些新的吸收峰是少层黑磷中的层间相互作用的 产物<sup>[27]</sup>: 对于 N 层黑磷, 层间相互作用使得倒空 间 $\Gamma$ 点处成N对分离的导带 (c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>, …, c<sub>n</sub>) 和价 带  $(v_1, v_2, \dots, v_n)$ , 新的吸收峰则是更高阶数的价 带到导带间的跃迁,如 v2-c2, v3-c3 等跃迁 (如 图 2(h)), 另外如同量子阱中的选择定则要求, 只会 有导带和价带指数相同的即 $\Delta n = 0$ 跃迁,关于带 间跃迁吸收峰位的层数依赖,可以通过一维紧束缚 模型得到吸收峰位关于层数 N 以及跃迁阶数 n 的 解析表达式:

$$E_{N,n} = E_{g0} - 2(\gamma_{c} - \gamma_{v}) \cos\left(\frac{n}{N+1}\pi\right), \quad (1)$$

其中, *E*g0为单层的带隙, *γ*<sub>c</sub>(*γ*<sub>v</sub>)为导带(价带)最 近邻层间相互作用.虽然该模型没有考虑激子效 应,但仍然可以较好的描述带间跃迁吸收的层数及 跃迁阶数的依赖关系(如图 2(g)).

少层黑磷带间跃迁吸收的峰位具有明显层数 依赖关系,但是有意思的是 Zhang 等<sup>[29]</sup> 最近研究 发现带隙附近连续的带间跃迁吸收 (图 3(a) 中箭 头所指部分) 却为一个常数,并通过*k*·*p*模型进一 步得出吸收 *A*(*ħ*ω)可以表达为

$$A(\hbar\omega) = \frac{g_{\rm s}g_{\rm v}\pi\alpha}{2} \cdot \frac{E_{\rm g}}{\hbar\omega} \cdot \sqrt{\frac{\mu_y}{\mu_x}} \cdot \theta(\hbar\omega - E_{\rm g}), \qquad (2)$$

其中,  $g_s, g_v$ 分别为自旋、能谷简并度,  $\alpha$ 为精细结构 常数 (约 1/137),  $E_g$ 为带隙,  $\mu_x$ ,  $\mu_y$ 分别为沿着 AC 方向和 ZZ 方向的电子-空穴约化质量,  $\theta(\hbar\omega - E_g)$ 



图 2 二维黑磷的带间跃迁吸收 (a)—(c) 1—3 层黑磷的反射谱 (Δ*R*/*R*)<sup>[24]</sup>; (d)—(f) 7 层、13 层和块材黑磷的红外消光谱 (1-*T*/*T*<sub>0</sub>)<sup>[28]</sup>; (g) 带间跃迁吸收峰随层数依赖关系<sup>[28]</sup>; (h) 不同量子数子带间的跃迁示意图

Fig. 2. Interband transition absorption of 2D BP: (a)–(c) Reflection spectra  $(\Delta R/R)^{[24]}$  of 1–3 layers BP; (d)–(f) infrared extinction spectra of 4 layers, 7 layers, 13 layers, and bulk BP<sup>[28]</sup>; (g) interband transition energy as the function of layer number<sup>[28]</sup>; (h) schematic illustration of the optical transitions between quantized subband.

为阶跃函数. 由此可知在带隙附近的吸收只取决于 μ<sub>y</sub>, μ<sub>x</sub>间的比值, 对从第 2 个价带到第 2 个导带 (*E*<sub>22</sub>)的吸收也是如此 (如图 3(b)所示). 其实这种 连续的带间跃迁吸收强度为常数的现象普遍存在 于二维材料中, 比如单层石墨烯中从红外到可见波 段吸收都为 2.3%<sup>[25,30]</sup>. 可以由费米黄金法则 (Fermigolden rule) 知连续的带间吸收大小主要取决于两 部分, 即跃迁矩阵元和态密度, 并且二者都依赖于 能带结构, 而当二者有关能带结构的表达项相抵消 时, 则会出现吸收强度的为常数的情况. 然而黑磷 与石墨烯等其他二维材料<sup>[25,30]</sup>截然不同的是,单 层和少层黑磷的连续带间跃迁吸收都是相同的,即 没有层数依赖 (见 (2) 式),而对于石墨烯而言,两 层吸收是单层的 2 倍,这主要是因为黑磷带间跃迁 发生在倒空间  $\Gamma$ 点,各个子带是非简并,不论单层 还是少层黑磷,始终只有一对价带、导带参与带间 跃迁吸收,同时 $\mu_y$ , $\mu_x$ 基本保持不变,所以即使层 数增加吸收强度也不变;而石墨烯等带间跃迁发生 在 K点,各子带为简并的,层数越厚参与跃迁的子 带数目越多从而带间吸收越强.



图 3 少层黑磷带隙附近连续的带间跃迁吸收 (a)聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 衬底上 6 层黑磷的光电导<sup>[29]</sup>; (b) 不同子带间的带间跃迁带隙处连续吸收部分的吸收强度 (图 (a) 中箭头所示) 随层数的变化<sup>[29]</sup>

Fig. 3. The absorption of continuum part near bandgap in few-layer BP: (a) Optical conductivity of 6 layers BP on PDMS substrate<sup>[29]</sup>; (b) the continuum height of each subband transition near the corresponding band edge (as indicated by arrows in fig. 3(a)) is plotted as a function of layer number<sup>[29]</sup>.

#### 2.2 二维黑磷中的激子

通常在半导体材料中,电子和空穴由库仑作用 束缚在一起形成新的准粒子——激子. 激子与氢原 子非常类似,都是由正负电荷构成,吸收谱为洛伦 兹谱形. 类比于氢原子可以将激子的能态按量子数 依次命名为 1s 态、2s 态、2p 态等. 其中 1s 态为基 态也称光学带隙,而能带结构的带隙与光学带隙的 差值称为激子束缚能. 对于三维半导体, 激子束缚 能通常只有十几个 meV, 因此室温下激子效应几 乎可以忽略. 而在二维材料中, 由于介电屏蔽作用 的减弱及量子受限效应, 激子束缚能可高达几十到 上百个 meV<sup>[31,32]</sup>, 此时激子效应便对材料的光学 性质起到了不容忽视的作用. 早在 2014年 Tran 等<sup>[33]</sup> 就对单层黑磷的激子束缚能做了计算,结果 表明单层黑磷的激子束缚能高达 900 meV, 他们 将如此大的激子束缚能归于黑磷各向异性能带结 构. 紧接着在 2015 年 Wang 等<sup>[34]</sup> 对单层黑磷进行 了光致发光激发光谱 (PLE) 实验, 同样得到单层 黑磷即便在氧化硅/硅衬底上激子束缚能也有近 900 meV. 但之后却有理论计算表明<sup>[35]</sup>, 悬浮的单 层黑磷激子束缚能只有 480 meV, 这几乎是之前 结果的一半, 而被包裹的单层黑磷激子束缚能只 有 140 meV, 因此关于单层黑磷激子束缚能的大 小仍然存有争议. 随后 Zhang 等<sup>[36]</sup>利用 FTIR 对 2-8 层黑磷的激子束缚能做了详细的研究:得益 于极高的样品质量,光学带隙处可测到一个非常尖 锐(半高宽约为20meV)吸收峰,这便是1s态激 子的吸收 (如图 4(a)), 此外在高于 1s 态吸收峰位 存在一个吸收较弱且较宽的吸收峰是激子 2s 态的

吸收, 2s 态吸收在 2—6 层中都可以被清楚观测到, 而在7层及更厚的样品中则难以被分辨.在二维氢 原子模型中,由 1s 态和 2s 态的能量差  $\Delta_{12}$  可确定 束缚能  $E_{\rm b}$ ,即  $E_{\rm b} = 9/8\Delta_{12}$ ,然而对于二维材料中 的激子情况则不同,这是因为二维材料中库伦屏蔽 作用是空间非局域化的<sup>[31]</sup>,为此 Zhang 等<sup>[37]</sup>借 助 Keldysh 模型进一步计算了 2—6 层黑磷激子 的 1s, 2s 能级位置和带隙 Eg, 其中计算得到 1s, 2s的能级位置与实验观测值相一致从而确保了计 算结果的可靠性. 如图 4(b) 所示, 黑磷激子束缚 能 *E*<sub>b</sub> 为 Δ<sub>12</sub> 的两倍, 从 2 到 6 层依次为 213, 167, 139, 120, 106 meV, 在聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 衬底上单层黑磷的则为 316 meV. 显然黑磷激子 束缚能 E<sub>b</sub>具有明显的层数依赖关系,为此 Zhang 等[38] 在已有的模型基础上提出了层数依赖的有效 层极化率的概念,从而得到黑磷激子束缚能 Eb关 于层数 N 的解析表达式为:

$$E_{\mathsf{b}} = \frac{3}{4\pi(\alpha_0 + N\alpha_1)},\tag{3}$$

其中, α<sub>0</sub>, α<sub>1</sub>分别为衬底和单层黑磷的极化率. 如 图 4(c) 所示, 该模型可以很好的对不同层数激子 束缚能进行拟合. 由于该模型只含有描述介电屏蔽 作用的物理参量——极化率, 并没有考虑量子限制 效应, 因而可以认为厚度对激子束缚能的影响主要 是由介电屏蔽作用的改变而引起的.

随后 Zhang 等<sup>[29]</sup> 对少层黑磷激子吸收强度做 了研究. 令人惊讶的是, 黑磷层数越薄激子吸收反 而越强, 正如图 4(d) 所示. 对此比较直观的理解 为: 激子的吸收强度正比于 L<sub>z</sub> · |φ<sub>ex</sub>(0)|<sup>2</sup>, 其中 L<sub>z</sub> 为



图 4 层数依赖的激子 (a) PDMS 衬底上 4 层黑磷的消光谱<sup>[36]</sup>; (b) 1s, 2s 能级以及电子结构带隙的层数依赖<sup>[36]</sup>; (c) 激子束缚 能的层数依赖关系<sup>[36]</sup>; (d) 激子吸收峰的积分面积随层数的变化, 散点为实验数据点, 黑色曲线为 1/N曲线, 红色曲线为 1/( $\chi_0 + N\chi_1$ ) 拟合曲线<sup>[29]</sup>

Fig. 4. Layer dependent exciton: (a) The extinction spectrum of 4 layers BP on PDMS substrate<sup>[36]</sup>; (b) layer dependence of 1s, 2s transition energies and quasi-particle bandgap<sup>[36]</sup>; (c) scaling behavior of exciton binding energy with layer number<sup>[36]</sup>; (d) the frequency-integrated conductivity of the 1 s exciton as a function of layer number. Dots are experimental data, which fitted by the red curve using the relation  $1/(\chi_0 + N\chi_1)$ , and the black dashed curve shows the 1/N relation<sup>[29]</sup>.

样品的厚度,  $|\varphi_{ex}(0)|^2$ 为在电子和空穴出现在同一 位置的概率[39,40],更薄的层数具有更强的量子限制 效应,从而将导致更大的 $|\varphi_{ex}(0)|^2$ ,对于量子阱有  $|\varphi_{ex}(0)|^2 \propto 1/L_z^{2[41]}$ ,从而可以得到激子的吸收强度 和厚度 $L_z(N)$ 成反比的关系,即层数越薄吸收反而 越强,然而实际上激子吸收强度随厚度的变化不完 全遵循 1/N 的关系 (如图 4(d) 中虚线所示). 为了 能够更准确地描述激子吸收强度的层数依赖关系, Zhang 等提出了进一步的解释, 他们认为激子的吸 收强度与激子束缚能成正比,这是符合预期的,因为 更大的激子束缚能意味着电子与空穴离得更近从 而更有利于吸收光形成激子态. 根据之前的结论可 知激子的束缚能和有效极化率  $(\chi_0 + N\chi_1)$  成反比, 从而激子吸收强度也反比于  $(\chi_0 + N\chi_1)$  (如图 4(d) 中红线所示). 值得注意的是, 对于悬浮的黑磷 (即 不考虑 $\chi_0$ ) 激子吸收的强度仍然遵循 1/N 的关系.

#### 2.3 二维黑磷的光致发光

光致发光 (PL) 为吸收的逆过程, 为半导体材 料的另一个重要光学性质. 黑磷从单层到块材都为 直接带隙半导体, 因此具有较高的发光效率, 这非 常利于在发光器件如激光器、发光二极管中 (LED) 的应用. 当前已经有不少关于二维黑磷 PL 的研究 报道<sup>[24,34,42,43]</sup>. 然而在不同研究报道中 PL 峰位有 不小的差异, 这源自黑磷样品质量的差异. 值得注 意的是 PL 对样品的质量是非常敏感的, 因此 PL 并不是一种好的手段来研究带隙, 相比之下从吸收 谱得到带隙信息更本征. Likai Li 等<sup>[24]</sup> 对 77 K下 1—3 层黑磷的 PL 做了测试并与吸收做了对比 (如 图 5(a)—(c) 所示), 其中在黑磷共振吸收的位置可 以观测到非常强的 PL 信号, 这正是直接带隙的特 征. 由于 PL 过程为吸收的逆过程, 因此黑磷的 PL 也是具有明显的各向异性, 其发光具有线偏振的



图 5 二维黑磷的光致发光 (a)—(c) 77 K 下单层黑磷的光致发光及反射谱,其中黑线为探测方向沿着 AC 的发光谱,红线为探测方向沿着 ZZ 的发光谱,蓝色虚线为反射谱<sup>[24]</sup>;(d)80 K 下 4.6 nm (约 9 层)到 46 nm(约 92 层)的黑磷发光谱<sup>[43]</sup>;(e)发光峰位 随着层厚的变化关系<sup>[43]</sup>

Fig. 5. Photoluminescence (PL) of 2D BP: (a)–(c) The PL and reflection spectra of 1 layer BP under 77 K, black curve is the PL detected alone AC, the red is PL detected alone ZZ and blue dashed curve is the reflection spectrum<sup>[24]</sup>; (d) PL of BP with thickness ranging from 4.6 nm (about 9 layers) to 46 nm (about 92 layers) under 80 K<sup>[43]</sup>; (e) layer dependence of PL peak position<sup>[43]</sup>.

特性且偏振沿着 AC 方向. 值得注意的是这里 PL 峰位要略低于吸收峰的, 通常将二者的差值称为斯 托克斯位移, 造成斯托克斯位移主要是位于禁带中 的缺陷态发光造成. 最近 Chen 等<sup>[43]</sup>利用 FTIR 对 4.5 nm(9 层)—46 nm 厚的黑磷做了 PL 探测, 发 现黑磷在 0.308 eV (46 nm) 至 0.441 eV (4.5 nm) 的中红外波段同样具有非常强的 PL (图 5(d)), 并 且 PL 峰位的厚度依赖关系与之前吸收光谱中的 相吻合 (图 5(e)), 从而进一步验证了黑磷从单层到 块材都为直接半导体.

#### 2.4 二维黑磷光学性质的稳定性

虽然黑磷本身具有许多优异的性质,但二维黑 磷在空气中是非常不稳定的<sup>[44-46]</sup>,这非常不利于 黑磷在实际中的应用.黑磷具有 5 个价电子,其中 只有 3 个配对形成共价键留下 2 个未配对的价电 子,这导致了黑磷非常容易被氧化形成氧化磷 (P<sub>x</sub>O<sub>y</sub>),

而氧化磷又易溶于水从而进一步破坏黑磷的结构, 从而影响黑磷的电学、光学等性质. 其中 Wang 等[47] 对少层黑磷的光学性质稳定性进行了研究报道.如 图 6(a) 所示, 对于 3 层黑磷即使在空气中只有 5 min, 吸收峰出现明显的蓝移并伴随着强度的减弱 及峰宽的增加,同时研究还发现层数越薄的黑磷, 吸收峰位对空气越敏感 (如图 6(b)), 而这些吸收 峰位的移动源自黑磷能带结构的变化,对此 Wang 等借助量子阱模型做出了解释: 可以将本征的黑磷 视为无限深方量子阱,以导带变化的情况为例,由 于表面被氧化形成氧化层从而在阱底引入了附加 势垒 △ (见图 6(b) 中的插图), 这会导致黑磷量子 阱有效宽度减小从而能级出现蓝移,相应的吸收峰 蓝移,进一步数值计算表明阱宽越窄量子阱的能级 对附加势垒高度越敏感. 随着时间增加, 等效的氧 化层厚度不断增加直至表面1层黑磷完全被氧化, 此时3层的黑磷减薄为2层,相应的吸收也蓝移至



图 6 暴漏在空气中黑磷的光学性质<sup>[47]</sup> (a) 暴露在空气中3层黑磷消光谱的变化; (b) 3 层和 8 层黑磷的光学带隙 (*E*<sub>11</sub>) 在空气中的变化图; 插图为空气中黑磷导带结构变化的示意图, Δ 为黑磷氧化后引入的附加势垒; (c) 暴露在空气中的 3 层吸收峰以及 PL 峰位的变化

Fig. 6. Optical properties of air-exposed BP<sup>[47]</sup>: (a) Evolution of extinction spectrum of an air-exposed 3 layers BP; (b) evolution of  $E_{11}$  peak energies of the air-exposed 3 layers and 8 layers samples, and the inset fig is the schematic illustration of evolution of conduction band in air-exposed BP;  $\Delta$  is a barrier introduced by oxide; (c) blue shifts of absorption and PL peaks in an air-exposed 3 layers BP.

了 2 层的峰位. 另外 Wang 等对暴露在空气中黑磷 的 PL 做了测试, 发现 PL 峰同样随着暴露时间增 加出现蓝移, 同时发光效率显著减弱并且伴随着斯 托克斯位移增加, 这是由氧化引入更多的缺陷态所 导致 (如图 6(c)), 由此可见相较于 PL, 吸收谱能 得到更本征的带隙大小.

#### 3 二维黑磷光学性质的调控

#### 3.1 应变调控

应变可以通过改变原子间的键长来对材料的 能带结构产生影响,进而改变材料的光学性质.相较 于三维材料,在二维材料中施加应变的方式更简单 有效,因此应变调控也被广泛应用于二维材料的研 究中<sup>[48-50]</sup>.而相较于石墨烯、TMDCs,黑磷具有更 小的杨氏模量因而更容易被应变调控<sup>[51]</sup>.早期 Quereda等<sup>[52]</sup>通过褶皱黑磷方式对10 nm(约18 层)</sub> 的黑磷施加了应变,其中在褶皱峰(谷)处黑磷会 受到张(压)应变,他们发现黑磷在可见光波段的 吸收边在压应变(张应变)下出现了明显的红移 (蓝移),虽然该吸收边并不能真正反映带隙的变化 (10 nm 黑磷带隙在中红外波段),但仍具有一定启 发性,暗示了黑磷带隙对应变调控非常敏感.随后 Zhang等<sup>[28]</sup>利用 FTIR 仔细地研究了单轴应变对 二维黑磷能带的调控,他们采用两点法的方式实现 了最大 0.92% 的应变, 研究结果显示在张 (压) 应 变下黑磷的 *E*<sub>11</sub>, *E*<sub>22</sub> 等吸收峰位都出现蓝 (红) 移, 并且 0.92% 张应变可以将光学带隙 (*E*<sub>11</sub>) 从 0.54 eV 调控至 0.65 eV, 相对变化 23%, 由此可见单轴应变 可以非常有效的对黑磷的带隙进行调控 (图 7(a)— (c)). 值得注意的是, 虽然黑磷具有各向异性的结 构, 但是如图 7(c) 所示沿着 AC 和 ZZ 方向的应变 对能带的调控没有展现出明显的差异, 相同的现象 在 Zhang 等<sup>[53]</sup> 研究中也被观测到. 对此 Zhang 等 认为这是由黑磷面内各向异性的泊松效应所导致 的: 对于单层黑磷由紧束缚模型可知其带隙随应变 变化可表达为<sup>[54,55]</sup>

$$\Delta E_{g_0} = 4.1\varepsilon_x + 5.7\varepsilon_y - 12.9\varepsilon_z,\tag{4}$$

其中,  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$ ,  $\varepsilon_z$ 分别为沿着 AC, ZZ 和垂直于材料 平面 (z轴) 方向的应变. 可以看到对于只有单个方 向的应变存在时, 带隙在应变沿着 ZZ 方向时会变 化更快. 然而实际中需要考虑泊松效应<sup>[56]</sup>, 即面内 的应变同样会引起垂直于面方向的应变, 在沿着 AC(x) 方向张应变 ( $\varepsilon_x > 0$ ) 导致 z 方向出现压应 变 ( $\varepsilon_z < 0$ ), 而 ZZ (y) 方向张应变 ( $\varepsilon_y > 0$ ) 导致 z 方向出现张应变 ( $\varepsilon_z > 0$ ), 由泊松效应导致垂直 于面方向应变的不同抵消了面内应变效应的各向 异性.

随后 Huang 等<sup>[57]</sup> 对 2—10 层黑磷进行了的面 内双轴应变调控研究.与单轴应变一致,面内双轴



图 7 应变效应 (a)两点法对柔性衬底聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 施加单轴应变示意图<sup>[28]</sup>; (b)在不同张应变下 6 层黑磷的 消光谱,其中 x 代表应变沿着 AC 方向, y 为 ZZ 方向<sup>[28]</sup>; (c)不同的带间跃迁吸收 E<sub>11</sub>, E<sub>22</sub> 峰位随应变的变化关系,散点为实验数 据点,直线为线性拟合<sup>[28]</sup>; (d)通过加热或者冷却聚丙烯 (PP)衬底实现施加双轴应变的示意图<sup>[57]</sup>; (e)两层黑磷中垂直于面方向 的跃迁参数 t<sup>1</sup><sub>1</sub>的示意图<sup>[57]</sup>; (f) 2—10 层黑磷中 E<sub>11</sub>, E<sub>22</sub>, E<sub>33</sub> 峰位的移动速率与层数间的关系,散点为平均后的数据点,曲线为 紧束缚模型的拟合曲线<sup>[57]</sup>

Fig. 7. Strain effect: (a) Schematic illustration of two-point bending apparatus using a flexible polyethylene terephthalate (PET) substrate<sup>[28]</sup>; (b) extinction spectra of a 6 layers BP under varying tensile strains, with strain applied along AC (red) and ZZ (blue) directions<sup>[28]</sup>; (c) the  $E_{11}$  and  $E_{22}$  peak energies as a function of tensile strain, dots are experimental data and solid lines are linear fits<sup>[28]</sup>; (d) schematic illustration of the experiment set-up used for applying in-plane biaxial strain by heating or cooling the PP substrate<sup>[57]</sup>; (e) schematic illustration of the out-of-plane hopping parameter  $t_{\perp}^1$  in bilayer BP<sup>[57]</sup>; (f) averaged shift rates of  $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $E_{33}$  peaks as a function of layer number in 2–10 layers BP, the solid curves are fitted to the data using the tight-binding model<sup>[57]</sup>.

张 (压) 应变使黑磷的吸收峰线性蓝 (红) 移, 并且 峰位移动的速率为单轴两倍, 即双轴应变的调控能 力更强. 另外 Huang 等还发现应变效应具有明显 的层数依赖, 层数越薄带隙随双轴应变反而移动的 越慢, 同时不同子带间吸收峰 (*E*<sub>11</sub>, *E*<sub>22</sub>, …) 随应变 的移动速率也是不同的, 高阶跃迁峰位随双轴应变 移动得更慢 (如图 7(f)). 实际上这与面内应变可调 控的层间相互作用密切相关. 通过一维紧束缚模型 可以得到不同吸收峰随应变移动速率和层数 *N* 及 跃迁阶数 *n*之间的关系:

$$\frac{\mathrm{d}E_{nn}}{\mathrm{d}\varepsilon} = h - 2k\cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right),\tag{5}$$

其中, ε 为双轴应变, h,k 分别为单层的带隙和层间 相互作用在双轴应变下的线性变化系数.可以看到 该模型在整体上能够较好地描述这种层数、跃迁阶 数依赖的应变效应 (图 7(f)). 通过拟合得出 1% 的 面内双轴应变可以带来近 10% 的层间相互作用的 改变,这是非常显著的变化. 值得一提的是张应变 下不同的带间跃迁的能量间距减小,意味着层间相 互作用减弱. 而这是有违背于常识的, 因为通常情 况下面内的张应变会导致垂直于面方向的压应变、 层间距相应的减小,而层间相互作用与层间距成反 比,进而导致层间相互作用的增大.事实上这种反 常的现象起源于黑磷独特的褶皱面内原子结构,通 过紧束缚模型可以更清楚地看到这点.具体来说在 紧束缚模型中层间相互作用的大小主要由跃迁参 数 $t_{\perp}^{1}$ 的模决定<sup>[27]</sup>, 而 $|t_{\perp}^{1}| \propto 1/r^{2}$ [58], 其中 r为 $t_{\perp}^{1}$ 连 接的两个原子的间距 (如图 7(e) 所示). 张应变可 以导致连接<sup>t1</sup> 连接的两个原子的水平方向的间距 增加,同时态密度泛函理论 (DFT) 计算表明, 1% 面内双轴会导致层间距 (D+d) 减小 0.031 Å (对应的垂直于面的泊松系数为 0.5),同时同一层 中上下两个原子高度 D 减小 0.087 Å, 由此可知 t 连接的两个原子的垂直方向的距离(d)反而增加 了 0.056 Å, 从而可以知道面内张应变可导致|t<sup>1</sup>| 减小进而减弱层间相互作用.

#### 3.2 电场调控

二维材料的厚度只有单个到几个原子层,因此 材料性质很容易受到垂直于材料表面的电场的影 响,通常可以通过栅压的方式来给二维材料施加垂 直于面的电场从而来调控材料性能.对此 Lin 等<sup>[59]</sup> 计算研究了栅压对黑磷光学吸收的影响,其中在垂 直于面的电场中存在量子限制的弗兰兹-凯耳什 (Franz-Keldysh)效应,这会导致带隙减小从而使 吸收峰出现红移;同时栅压也会导致载流子浓度发 生改变,由莫斯-布尔斯坦效应 (Burstein-Moss,泡 利不相容原理)导致吸收峰位的蓝移;计算表明当 载流子浓度不是很高时 (< 2.75 × 10<sup>2</sup> cm<sup>-2</sup>) 量子 限制的弗兰兹-凯耳什效应起主导作用并使得吸收 峰位红移,之后则是莫斯-布尔斯坦效应起主导作 使得吸收峰蓝移 (如图 8(a)). 另外由于垂直面的电 场打破了黑磷原有的空间对称性,选择定则不再严 格成立,使得 *E*<sub>12</sub>/*E*<sub>21</sub>(第 1/2 个价带到第 2/1 导带 间的跃迁) 等杂化跃迁得以发生. Zhang 等<sup>[28]</sup> 首次 在暴露在空气的黑磷中观测到了杂化跃迁的吸收, 这是因为空气中黑磷表面被氧化从而被掺杂,而这 种掺杂在空间上是非均匀分布的从而引入了垂直 面的内建电场,打破了原有空间对称性,杂化跃迁



图 8 电场效应 (a) 5 nm 厚黑磷的光电导 ( $\sigma_{xx}$ ) 实部随载流子浓度  $N_s$  的变化情况<sup>[50]</sup>; (b) 硝酸蒸汽掺杂前后 9 层黑磷的消光 谱,黑色代表掺杂前,红色为掺杂后<sup>[28]</sup>; (c) 用来调控 PL 的器件示意图,该器件结构为氮化硼/黑磷/氮化硼并且用 CVD 生长的石 墨烯作为顶栅<sup>[62]</sup>; (d) 20 层厚黑磷在 0—0.48 V/nm 电场下的 PL,其中点为实验数据点,曲线为拟合曲线<sup>[62]</sup>; (e) 双栅压调控的红 外吸收测试器件示意图,其中黑磷在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上 (SiO<sub>2</sub> 厚 285 nm) 并蒸镀 45 nm 厚的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 5 nm 厚的钯作为顶栅<sup>[61]</sup>; (f) 在 黑磷不接电极 (左图) 和接电极 (右图) 时,调控黑磷沿着 AC 吸收强度的能力随栅压的变化<sup>[61]</sup>

Fig. 8. Electric field effect: (a) Evolution of real part of optical conductivity ( $\sigma_{xx}$ ) due to increasing carrier density  $N_s^{[50]}$ ; (b) extinction spectrum of a 9 layers BP before (black) and after (red) chemical doping through HNO<sub>3</sub> vapor treatment<sup>[28]</sup>; (c) schematic illustration of the dual-gate hBN/BP/hBN device with CVD graphene as the top gate for tunable light emission<sup>[62]</sup>; (d) the measured (dot) and fitted (lines) tunable PL spectra of the 20 layers BP device under different displacement field from 0 to 0.48 V/nm<sup>[62]</sup>; (e) schematic illustration of infrared tunability device. BP was exfoliated on the 285 nm SiO<sub>2</sub>/Si substrate and then capped with 45 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5 nm Pd as top gate<sup>[61]</sup>; (f) tunability of BP oscillator strength with a field applied to the floating device (left) and connect device (right), for light polarized along AC<sup>[61]</sup>.

吸收得以观测. 进一步的 Zhang 等又用氧化性更 强的硝酸蒸汽对9层的黑磷进行了掺杂(图8(b)), 可以看到 E11, E22 峰位都出现了明显的红移 (这与 变坏过程中的峰位蓝移截然不同),同时杂化跃迁 吸收变得更强,而这正是由更强的内建电场造成 的. 此后 Whitney 等<sup>[60]</sup> 通过对 6.5 nm (13 层) 黑磷 加背栅压也观测到相同的实验现象. 接着 Sherrott 等[61] 在双栅压的器件中将量子限制的弗兰兹-凯 耳什效应与莫斯-布尔斯坦效应区分开 (如图 8(e)), 其中对于黑磷不接通电极的情况下 (相当于黑磷悬 浮在介质层中), 只会有量子限制的弗兰兹-凯耳什 效应起作用, 而将黑磷接通电极后 (即一般的 FET 工作情形) 莫斯-布尔斯坦效应也会起作用. 通过测 试不同栅压下与0电压下吸收谱的比谱(图 8(f)), 可以看到黑磷不接通电极的情况下施加负的栅压 下后光学带隙出现红移同时杂化跃迁出现,这符合 量子斯塔克效应预期结果, 而栅压为正时则没有观 测到相应变化,对此 Sherrott 等认为这是由栅压 从负到正存在迟滞现象造成的; 而黑磷接通电极的 情况下,随着栅压增加由莫斯-布尔斯坦效应导致 了带间吸收强度显著减弱,然而吸收峰位并没有出 现明显的蓝移. 最近, Chen 等<sup>[62]</sup> 通过将黑磷悬浮 在介质层中施加栅压的方式 (图 8(c)), 研究了电场 对发光性能的影响. 如图 8(d) 所示, 随着电场的增 加黑磷 (厚度约为 20 层) 的发光波长可以从 3.7 µm 调至 7.7 μm, 这也与之前的黑磷双栅压器件中电 学测试观测到的带隙随着电场增加而减小相一 致[63,64];另外还可以看到发光强度随着电场增加而 降低,这是由于电场增强导致了黑磷能带的倾斜加 剧,电子、空穴波函数空间分布被进一步分开从而 降低了发光效率.

4 总结与展望

本文主要介绍了有关二维黑磷光学性质相关 研究成果,包括黑磷带间跃迁吸收、激子、发光等 本征的光学性质,以及外部微扰如应变、电场对光 学吸收、发光带来的影响,最后讨论了黑磷光学性 质在空气中的稳定性.总之当前关于黑磷基础光学 性质的研究已经取得了许多研究成果,并在此基 础上也有不少基于黑磷光电器件的应用研究,如各 向异性的光电探测器<sup>[65-67]</sup>,波长可调的红外激光 器<sup>[68]</sup>,红外发光二极管(LED)<sup>[69]</sup>等.然而有关黑 磷光学的研究仍然有很多重要的问题值得研究,例 如理论预测在黑磷中存在天然的双曲型色散的等 离激元<sup>[70]</sup>,这种等离激元具有特定的传播方向和 极高的态密度等特性,从而具备极高的应用价值<sup>[71]</sup>, 然而至今仍然没有相关的实验研究报道;除此之外 二维黑磷本身为一种天然的量子阱,子带间跃迁吸 收从未被观测到,而子带间跃迁吸收是量子阱中非 常重要的性质,其在长波波段的红外探测、量子级 联激光器等有着重要应用价值<sup>[72]</sup>;另外有关黑磷 的范德瓦耳斯异质结、莫尔超晶格的研究也是屈指 可数<sup>[73]</sup>,而在这些结构中往往都蕴含着令人意想 不到的实验现象;当然确保黑磷光学性质的稳定性 也是黑磷走向应用前亟需解决的问题.

#### 参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 Science 306 666
- [2] Xu M, Liang T, Shi M, Chen H 2013 Chem. Rev. 113 3766
- [3] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 Science 353 aac9439
- [4] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 Nature 546 270
- [5] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 Nature 438 201
- [6] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 Nature 438 197
- [7] Stander N, Huard B, Goldhaber-Gordon D 2009 Phys. Rev. Lett. 102 026807
- [8] Geim A K, Grigorieva I V 2013 Nature 499 419
- [9] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 Nature 556 43
- [10] Dean C R, Wang L, Maher P, Forsythe C, Ghahari F, Gao Y, Katoch J, Ishigami M, Moon P, Koshino M, Taniguchi T, Watanabe K, Shepard K L, Hone J, Kim P 2013 Nature 497 598
- [11] Rivera P, Schaibley J R, Jones A M, Ross J S, Wu S, Aivazian G, Klement P, Seyler K, Clark G, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Yao W, Xu X 2015 *Nat. Commun.* 6 6242
- [12] Seyler K L, Rivera P, Yu H, Wilson N P, Ray E L, Mandrus D G, Yan J, Yao W, Xu X 2019 Nature 567 66
- [13] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P 2018 Nature 556 80
- [14] Chen G, Jiang L, Wu S, Lyu B, Li H, Chittari B L, Watanabe K, Taniguchi T, Shi Z, Jung J, Zhang Y, Wang F 2019 Nat. Phys. 15 237
- [15] Regan E C, Wang D, Jin C, Bakti Utama M I, Gao B, Wei X, Zhao S, Zhao W, Zhang Z, Yumigeta K, Blei M, Carlstrom J D, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Crommie M, Zettl A, Wang F 2020 Nature 579 359
- [16]~Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H,

Zhang Y 2014 Nat. Nanotechnol. 9 372

- [17] Ling X, Wang H, Huang S, Xia F, Dresselhaus M S 2015 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 112 4523
- [18] Xia F N, Wang H, Jia Y C 2014 Nat. Commun. 5 4458
- [19] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X F, Tomanek D, Ye P D 2014 ACS Nano 8 4033
- [20] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 Nat. Commun. 5 4475
- [21] Luo Z, Maassen J, Deng Y, Du Y, Garrelts R P, Lundstrom M S, Ye P D, Xu X 2015 Nat. Commun. 6 8572
- [22] Rodin A S, Carvalho A, Castro Neto A H 2014 Phys. Rev. Lett. 112 176801
- [23] Asahina H, Morita A 1984 J. Phys. C: Solid State 17 1839
- [24] Li L, Kim J, Jin C, Ye G J, Qiu D Y, da Jornada F H, Shi Z, Chen L, Zhang Z, Yang F, Watanabe K, Taniguchi T, Ren W, Louie S G, Chen X H, Zhang Y, Wang F 2017 Nat. Nanotechnol. 12 21
- [25] Mak K F, Sfeir M Y, Wu Y, Lui C H, Misewich J A, Heinz T F 2008 Phys. Rev. Lett. 101 196405
- [26] Wang F, Zhang Y B, Tian C S, Girit C, Zettl A, Crommie M, Shen Y R 2008 Science 320 206
- [27] Rudenko A N, Katsnelson M I 2014 Phys. Rev. B 89 201408
- [28] Zhang G W, Huang S, Chaves A, Song C, Ozcelik V O, Low T, Yan H 2017 Nat. Commun. 8 14071
- [29] Zhang G W, Huang S, Wang F, Xing Q, Song C, Wang C, Lei Y, Huang M, Yan H 2020 Nat. Commun. 11 1847
- [30] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [31] Chernikov A, Berkelbach T C, Hill H M, Rigosi A, Li Y L, Aslan O B, Reichman D R, Hybertsen M S, Heinz T F 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 076802
- [32] He K, Kumar N, Zhao L, Wang Z, Mak K F, Zhao H, Shan J 2014 Phys. Rev. Lett. 113 026803
- [33] Tran V, Soklaski R, Liang Y, Yang L 2014 Phys. Rev. B 89 235319
- [34] Wang X, Jones A M, Seyler K L, Tran V, Jia Y, Zhao H, Wang H, Yang L, Xu X, Xia F 2015 Nat. Nanotechnol. 10 517
- [35]~ Qiu D Y, da Jornada F H, Louie S G 2017 $\mathit{Nano Lett.}$ 174706
- [36] Zhang G W, Chaves A, Huang S Y, Wang F J, Xing Q X, Low T, Yan H G 2018 Sci. Adv. 4 eaap9977
- [37] Keldysh L V 1979 JETP Lett. 29 658
- [38] Olsen T, Latini S, Rasmussen F, Thygesen K S 2016 Phys. Rev. Lett. 116 056401
- [39] Masumoto Y, Matsuura M, Tarucha S, Okamoto H 1985 Phys. Rev. B 32 4275
- [40] Masselink W T, Pearah P J, Klem J, Peng C K, Morkoc H, Sanders G D, Chang Y C 1985 *Phys. Rev. B* 32 8027
- [41] Bastard G, Mendez E E, Chang L L, Esaki L 1982 Phys. Rev. B 26 1974
- [42] Zhang S, Yang J, Xu R J, Wang F, Li W F, Ghufran M, Zhang Y W, Yu Z F, Zhang G, Qin Q H, Lu Y R 2014 ACS Nano 8 9590
- [43] Chen C, Chen F, Chen X, Deng B, Eng B, Jung D, Guo Q, Yuan S, Watanabe K, Taniguchi T, Lee M L, Xia F 2019 Nano Lett. 19 1488
- [44] Huang Y, Qiao J, He K, Bliznakov S, Sutter E, Chen X, Luo D, Meng F, Su D, Decker J, Ji W, Ruoff R S, Sutter P 2016 *Chem. Mater.* 28 8330
- [45] Luo W, Zemlyanov D Y, Milligan C A, Du Y C, Yang L M, Wu Y Q, Ye P D 2016 Nanotechnology 27 829
- [46] Favron A, Gaufres E, Fossard F, Phaneuf-L'Heureux A L,

Tang N Y, Levesque P L, Loiseau A, Leonelli R, Francoeur S, Martel R 2015 *Nat Mater* 14 826

- [47] Wang F, Zhang G, Huang S, Song C, Wang C, Xing Q, Lei Y, Yan H 2019 *Phys. Rev. B* 99 075427
- [48] Huang M Y, Yan H G, Chen C Y, Song D H, Heinz T F, Hone J 2009 P. Natl. Acad. Sci. USA 106 7304
- [49] Frisenda R, Druppel M, Schmidt R, de Vasconcellos S M, de Lara D P, Bratschitsch R, Rohlfing M, Castellanos-Gomez A 2017 Npj 2D Mater. Appl. 1 10
- [50] Song C, Fan F, Xuan N, Huang S, Zhang G, Wang C, Sun Z, Wu H, Yan H 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 3994
- [51] Wei Q, Peng X H 2014 App.l Phys. Lett. 104 251915
- [52] Quereda J, San-Jose P, Parente V, Vaquero-Garzon L, Molina-Mendoza A J, Agrait N, Rubio-Bollinger G, Guinea F, Roldan R, Castellanos-Gomez A 2016 Nano Letters 16 2931
- [53] Zhang Z C, Li L K, Horng J, Wang N Z, Yang F Y, Yu Y J, Zhang Y, Chen G R, Watanabe K, Taniguchi T, Chen X H, Wang F, Zhang Y B 2017 *Nano Letters* 17 6097
- [54] Ezawa M 2014 New J. Phys. 16 115004
- [55] Duan H J, Yang M, Wang R Q 2016 *Physica E* 81 177
- [56] Jiang J W, Park H S 2014 Nature Communications 5 4727
- [57] Huang S, Zhang G, Fan F, Song C, Wang F, Xing Q, Wang C, Wu H, Yan H 2019 Nat. Commun. 10 2447
- [58] Yongke S2010 Strain Effect in Semiconductors Theory and Device Applications (New York: Springer) p51
- [59] Lin C, Grassi R, Low T, Helmy A S 2016 Nano Lett. 16 1683
- [60] Whitney W S, Sherrott M C, Jariwala D, Lin W H, Bechtel H A, Rossman G R, Atwater H A 2017 Nano Lett. 17 78
- [61] Sherrott M C, Whitney W S, Jariwala D, Biswas S, Went C M, Wong J, Rossman G R, Atwater H A 2019 Nano Lett. 19 269
- [62] Chen C, Lu X B, Deng B C, Chen X L, Guo Q S, Li C, Ma C, Yuan S F, Sung E, Watanabe K, Taniguchi T, Yang L, Xia F N 2020 Sci. Adv. 6 eaay6134
- [63] Deng B, Tran V, Xie Y, Jiang H, Li C, Guo Q, Wang X, Tian H, Koester S J, Wang H, Cha J J, Xia Q, Yang L, Xia F 2017 Nat. Commun. 8 14474
- [64] Chen X, Lu X, Deng B, Sinai O, Shao Y, Li C, Yuan S, Tran V, Watanabe K, Taniguchi T, Naveh D, Yang L, Xia F 2017 Nat. Commun. 8 1672
- [65] Yuan H, Liu X, Afshinmanesh F, Li W, Xu G, Sun J, Lian B, Curto A G, Ye G, Hikita Y, Shen Z, Zhang S C, Chen X, Brongersma M, Hwang H Y, Cui Y 2015 *Nat. Nanotechnol.* 10 707
- [66] Guo Q, Pospischil A, Bhuiyan M, Jiang H, Tian H, Farmer D, Deng B, Li C, Han S J, Wang H, Xia Q, Ma T P, Mueller T, Xia F 2016 Nano Lett. 16 4648
- [67] Bullock J, Amani M, Cho J, Chen Y Z, Ahn G H, Adinolfi V, Shrestha V R, Gao Y, Crozier K B, Chueh Y L, Javey A 2018 *Nature Photonics* 12 601
- [68] Zhang Y, Wang S, Chen S, Zhang Q, Wang X, Zhu X, Zhang X, Xu X, Yang T, He M, Yang X, Li Z, Chen X, Wu M, Lu Y, Ma R, Lu W, Pan A 2020 Adv. Mater. 32 e1808319
- [69] Wang J, Rousseau A, Yang M, Low T, Francoeur S, Kena-Cohen S 2020 Nano Lett. 20 3651
- [70] Nemilentsau A, Low T, Hanson G 2016 Phys. Rev. Lett. 116 006804
- [71] Basov D N, Fogler M M, de Abajo F J G 2016 Science 354 1992
- [72] Helm M 2000 Semiconduct Semimet 62 1
- [73] Zhao S, Wang E, Uzer E A, Guo S, Watanabe K, Taniguchi T, Nilges T, Zhang Y, Liu B, Zou X, Wang F 2019 arXiv 1912.03644 [cond-mat]

## SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

## **Optical properties of two-dimensional black phosphorus**<sup>\*</sup>

 ${\rm Huang~Shen-Yang^{\,1)}} ~~ {\rm Zhang~Guo-Wei^{\,2)}} ~~ {\rm Wang~Fan-Jie^{\,1)}}$ 

Lei Yu-Chen<sup>1)</sup> Yan Hu-Gen<sup>1)†</sup>

1) (Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200438, China)

2) (Institute of Flexible Electronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

( Received 8 September 2020; revised manuscript received 23 September 2020 )

#### Abstract

Recently, black phosphorus (BP), an emerging layered two-dimensional (2D) material, has aroused much research interest. Distinguished from most of other 2D materials, BP is always a direct bandgap semiconductor regardless of the thickness, with the bandgap ranging from 0.3 eV (bulk) to 1.7 eV (monolaver), which is just fill the gap in the bandgap between graphene and transition metal dichalcogenides (TMDCs) in this frequency range. Besides, the BP exhibits many intriguing properties, such as high carrier mobility, highly tunable and anisotropic physical properties, which render the BP another star 2D material following graphene and TMDCs. In this review, we mainly focus on the advances in the optical properties of 2D BP, with the content covering the intrinsic optical properties and external perturbation effects on optical properties. Regarding the intrinsic optical properties, we introduce the anisotropic and layer-dependent optical absorption from interband transitions, the layer-dependent exciton binding energy and exciton absorption, visible-to-infrared photoluminescence, and stability of absorption and photoluminescence. As for external perturbation effects on optical properties, we introduce in-plane uniaxial and biaxial strain effects, gate-induced quantum confined Franz-Keldysh effect and Burstein-Moss effect. And finally we give a brief summary and outlook, pointing out some several interesting and important issues of BP, which need further studying urgently such as hyperbolic plasmons, intersubband transitions, optical properties in heterostructures and twist angle moiré superlattice and so on. This review gives an overview of the optical properties of BP and is expected to arouse the interest in further studying the BP.

Keywords: two-dimensional materials, black phosphorus, optical properties, infrared spectrum

**PACS:** 78.67.–n, 78.40.–q, 73.21.–b

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201497

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2016YFA0203900, 2017YFA0303504) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874009, 11734007, 11804398).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: hgyan@fudan.edu.cn





Institute of Physics, CAS

#### 二维平面和范德瓦耳斯异质结的可控制备与光电应用

姚文乾 孙健哲 陈建毅 郭云龙 武斌 刘云圻

# Controllable preparation and photoelectric applications of two-dimensional in-plane and van der Waals heterostructures

Yao Wen-Qian Sun Jian-Zhe Chen Jian-Yi Guo Yun-Long Wu Bin Liu Yun-Qi

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 027901 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201419

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201419

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

电场对graphene/InSe范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控

Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field 物理学报. 2020, 69(15): 157302 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987

准二维范德瓦耳斯磁性半导体CrSiTe<sub>3</sub>的THz光谱

Quasi-two-dimensional van der Waals semiconducting magnet CrSiTe<sub>3</sub> studied by using THz spectroscopy

物理学报. 2020, 69(20): 207302 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200682

表面预处理对石墨烯上范德瓦耳斯外延生长GaN材料的影响

Effect of surface pretreatment on GaN van der Waals epitaxy growth on graphene 物理学报. 2017, 66(24): 248101 https://doi.org/10.7498/aps.66.248101

类化学气相沉积法制备缺陷可控的三维石墨烯泡沫及其复合电极电化学性能

Preparation of three-dimensional graphene foam with controllable defects by closed-environment chemical vapor deposition method and composite electrochemical performance

物理学报. 2020, 69(14): 148101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200454

二硫化钨/石墨烯异质结的界面相互作用及其肖特基调控的理论研究

Interfacial interaction and Schottky contact of two-dimensional WS2/graphene heterostructure

物理学报. 2019, 68(9): 097101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190020

基于二维材料异质结可饱和吸收体的超快激光器

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterial heterostructures as saturable absorber 物理学报. 2020, 69(18): 188102 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201235

## 专题—原子制造:基础研究与前沿探索

# 二维平面和范德瓦耳斯异质结的 可控制备与光电应用\*

姚文乾1)2)# 孙健哲1)# 陈建毅1) 郭云龙1) 武斌1)# 刘云圻1)2)#

1) (中国科学院化学研究所,北京分子科学国家实验室,中国科学院有机固体重点实验室,北京 100190)

2) (中国科学院大学中丹学院,中丹科教中心,北京 100049)

(2020年8月27日收到; 2020年9月14日收到修改稿)

自石墨烯被发现以来,二维材料因其优异的特性获得了持续且深入的探索与发展,以石墨烯、六方氮化 硼、过渡金属硫化物、黑磷等为代表的二维材料相关研究层出不穷.随着二维新材料制备与应用探索的不断 发展,单一材料性能的不足逐渐凸显,研究者们开始考虑采用平面拼接和层间堆垛所产生的协同效应来弥补 单一材料的不足,甚至获得一些新的性能.利用二维材料晶格结构的匹配构建异质结,实现特定的功能化,或 利用范德瓦耳斯力进行堆垛,将不同二维材料排列组合,从而在体系里引入新的自由度,为二维材料的性质 研究和实际应用打开了新的窗口.本文从原子制造角度,介绍了二维平面和范德瓦耳斯异质结材料的可控制 备和光电应用.首先简要介绍了应用于异质结制备的常见二维材料的分类及异质结的相关概念,然后从原理 上分类列举了常用的表征方法,随后介绍了平面和垂直异质结的制备方法,并对其光电性质及器件应用做了 简要介绍.最后,对领域内存在的问题进行了讨论,对未来发展方向做出了展望.

关键词: 范德瓦耳斯材料, 异质结, 可控制备, 光电器件 PACS: 79.60.Jv, 74.78.Fk, 81.05.ue, 85.30.-z

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201419

1 引 言

石墨烯的发现引发了二维材料的研究热潮, 众 多二维材料也因此获得了持续而深入的探索, 以此 为基础的二维材料异质结的相关研究也蓬勃发 展<sup>[1]</sup>, 从半金属到绝缘体的各种二维材料已经被用 来制造异质结构, 一方面利用晶格的匹配, 实现键 联的二维材料的特定功能化, 另一方面利用范德瓦 耳斯力, 实现二维晶体材料的多样化堆垛, 以期获 得先进的电子和光电子应用<sup>[2]</sup>. 石墨烯的发现最初 也是利用天然石墨层间微弱的范德瓦耳斯力, 通过 层层剥离而获得. 异质结的构筑为通过设计原子薄 层材料从而获得新奇的电子、光电子特性提供了无限可能.其独特性质来源于各个组分贡献的功能和 组分之间的界面相互作用.在过去十余年中,多种 二维材料的异质结被成功制备,由于其新颖的物理 特性和多样化的功能,在晶体管、发光二极管、光 伏器件、柔性器件等方面的应用都取得了一定 进展<sup>[3,4]</sup>.

## 2 二维材料简介

#### 2.1 石墨烯

理想的石墨烯 (graphene) 是由单层碳原子经 sp<sup>2</sup> 杂化形成的二维六角蜂巢状结构, 展现出诸多

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2016YFA0200101)、国家自然科学基金(批准号: 21633012, 61890940)、中国科学院先导 B (批准号: XDB30000000)和中国科学院前沿科学重点研究计划(批准号: QYZDY-SSW-SLH029)资助的课题.

<sup>#</sup> 同等贡献作者.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: wubin@iccas.ac.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: liuyq@iccas.ac.cn

优异性质,如比表面积大、杨氏模量高、电子迁移 率高、透光率好、热导率高等。6.目前,石墨烯的制 备方法包括机械剥离法、化学气相沉积法<sup>[6]</sup>(chemical vapor deposition, CVD)、氧化还原法、碳化硅 外延法等,已在器件、储能、传感等领域获得广泛 应用<sup>[7]</sup>. 此外, 石墨烯沿不同的方向 (zigzag 或 armchair) 切割, 可以得到不同边缘类型的纳米带. 其 中, zigzag 型石墨烯纳米带在非磁性状态下表现出 金属行为, armchair 型石墨烯纳米带表现出半导 体行为,不同的边缘连接可以诱导出不同的界面, 从而实现电学性质的可调性. 而且, 石墨烯具有优 异的电荷传输能力,特别是零带隙半金属石墨烯中 的载流子具有极高的迁移率. Bernal(AB) 堆叠的 双层石墨烯可以看作最简单的均质范德瓦耳斯材 料,具有其自身的独特性质,并能够在垂直电场诱 导下打开带隙,弥补单层石墨烯零带隙的不足<sup>8</sup>. 相比之下,非 Bernal 堆叠的双层石墨烯的行为更 像单个单分子层<sup>[9]</sup>. 这是层之间因堆叠方式和相互 作用不同而展现截然不同性质的微妙的实例.除了 堆垛方式以外,不同层间转角的石墨烯也显出新的 物理特性<sup>[10]</sup>,如 Cao 等<sup>[11]</sup>制备的"魔角"双层石墨 烯的超导性质.

#### 2.2 六方氮化硼

六方氮化硼 (hexagonal noron nitride, h-BN) 是由 B 原子和 N 原子交替排列形成的六角蜂窝状 原子结构的二维原子晶体,与石墨烯有相似的蜂窝 结构,但晶胞中的每一对碳原子都被硼和氮取代, 从而形成了带隙较大的绝缘体. h-BN 具有绝缘性 好、机械强度高、热导率高以及化学稳定性好等优 点. 目前, h-BN 主要的合成方法有机械剥离法、CVD 法和共偏析法等,在介电材料、抗氧化、复合材料 等领域多有应用<sup>[5]</sup>. h-BN 作为石墨烯的等电子体, 是一种宽带隙绝缘体 (约 6 eV), 具有原子级平整 的表面且表面没有悬挂键,与石墨烯的晶格失配率 极小,非常适于作为承载石墨烯的基底,构成石墨 烯/h-BN 异质结构<sup>[12]</sup>. 近年来研究发现, 基于 h-BN 的异质结构具有许多独特的物理现象,且能显著提 高石墨烯或者过渡金属硫族化合物的电学性能.此 外,对于石墨烯/h-BN 异质结,研究人员还观察到 了由晶格参数失配和取向失配引起的新颖的莫尔 图案,伴随着产生了很多新奇的物理现象.例如, 石墨烯与 h-BN 作用引起光谱重建产生的霍夫斯 塔特蝴蝶效应和拓扑电流,为许多装置的构筑提供 了可能.此外,基于 h-BN 的新异质结构的隧穿晶 体管、共振隧穿二极管和发光二极管等器件也得到 不断研究与发展.

#### 2.3 过渡金属硫化物

过渡金属二硫族化合物 (transition metal disulfide compounds, TMDCs) 的化学通式是 MX<sub>2</sub>, 其 中 M代表 IVB 族、VB 族、VIB 族的过渡金属元 素, X代表硫族元素, M和 X原子构成 X-M-X的 层状结构. TMDCs 独特的性质和多样性, 特别是 可调节的带隙,使其成为未来规模化晶体管中沟道 材料的候选材料. TMDCs 依据性质的不同可分为绝 缘体 (Bi2Te2)、半导体 (MoS2, WS2)、半金属 (WTe2, TiSe<sub>2</sub>)和超导体 (NbSe<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>), 提供了从绝缘或 半导体 (例如 Ti, Hf, Zr, Mo 和 W 二卤代物) 到金 属或半金属 (V, Nb 和 Ta 二卤代物) 的广泛的电 子结构[1]. 其中, 不同的电子行为源于过渡金属电 子对非键态 d 带的逐渐填充. 单层最常见的是三棱柱 体 (例如 MoS<sub>2</sub>和 WS<sub>2</sub>)和八面体结构 (TiS<sub>2</sub>). TM-DCs的合成方法主要包括 CVD 法和剥离法.目前, TMDCs 可以被应用于光电器件、电子器件、催化、能 源存储等领域<sup>[4]</sup>. 研究最多的 TMDCs(例如 MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>和WSe<sub>2</sub>)通常具有可调带隙,随着材 料从体相到单层的变化,能隙从间接带隙到直接带 隙过渡<sup>[13]</sup>. 此外, 还观察到诸多特性, 例如晶格对 称性引起的谷霍尔效应、谷极化和超导性等.目前,单 层 TMDCs 包括 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub><sup>[14]</sup>, MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub><sup>[15,16]</sup>, WSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub><sup>[17]</sup>和 MoSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub><sup>[18]</sup>等相关异质结已 有诸多报道. 最近, 通过层间角度精确地扭转, 可 以帮助对其新奇的电、光电和磁性能进行调控,这 为 TMDCs 异质结构的表面重建提供了巨大的机会.

#### 2.4 黑 磷

黑磷 (black phosphorus, BP) 是各向异性的 p 型半导体材料,具有"armchair"垂直交错的六边形 格子结构,具有固有的直接带隙和良好的载流子迁 移率,但在空气中不稳定.根据层数的不同,BP 显示 出从 0.33 eV(体)到 1.5 eV(单层)的可调带隙<sup>[19,20]</sup>, 有望弥补石墨烯和 TMDCs 带隙之间的鸿沟.制 备 BP 的方法一般是剥离法,并用氧化物等材料进 行保护. BP 目前已经在光电探测器、晶体管等领 域有了广泛的应用<sup>[4]</sup>.

#### 2.5 其他二维材料

除了石墨烯, h-BN, TMDCs 和 BP 之外, 许 多新型二维层状材料也可通过剥离或化学方法制 备, 例如, 理论上具有与石墨烯类似的零带隙的硅 烯和金属型的锗烯等.此外, 硼烯是由 B 原子组成 的薄膜, 具有 2.25 eV 的带隙, 具有高硬度、高稳定 性和优良的热电性质<sup>[21]</sup>.除此之外, 还有过渡金属 碳化物, 如具有优异超导性质的 Mo<sub>2</sub>C; 第 IIIA 族 的硫族化合物, 如 GaSe; 过渡金属氮化物, 如 MoN<sub>2</sub>, 因文中少有涉及, 此处不作赘述<sup>[22]</sup>.

#### 2.6 异质结

异质结常指具有不同性质的晶体材料的任何 两层或两个区域之间通过堆叠或缝合的界面.单个 二维材料有其自身无法克服的固有缺陷,异质结有 望协同单个二维材料的优点,同时弥补它们各自的 不足.一般说来,基于二维材料的异质结大致可分 为两类:平面异质结 (lateral heterostructures, LHS) (又称为横向异质结)通过共价键将不同的二维材 料在同一平面内无缝连接,对组成材料的晶格匹配 度具有一定要求;范德瓦耳斯异质结 (van der Waals heterostructures, vdWHs)(又称为垂直异质结构), 利用范德瓦耳斯力通过不同的二维材料在垂直方 向上层层堆积,对不同层之间的晶格匹配没有或有 很少要求.

LHS 的界面至少需要两个不同的二维材料缝 合在一起,这种缝合是边缘位置的原子间强键合的 结果,大多数情况下,是一种二维材料生长在另一 个二维材料的边缘位置. 对于 vdWHs 来说, 堆积 顺序不同会相应地改变性质.理想情况下,利用范 德瓦耳斯力,任何数量的层都可以按任何顺序堆 叠,但是到目前为止,这仍是一项相当困难的任务, 并且只能通过机械堆叠二维材料来实现. 从结构和 材料的角度来看, 异质结构为设计和制备新材料创 造了可能性,通过混合和匹配不同属性的晶体,可 以创建具有预定属性和功能的组合.并且对范德瓦 耳斯材料来说, 堆叠顺序、厚度、相对角度都会对 材料性质产生影响,范德瓦耳斯作用力为设计和制 造半导体异质结带来了前所未有的便利和众多可 能性,人们可以获得无数机会来创造面向高性能器 件应用的新材料.

从物理学角度来看,异质结构为探索新的物理 性质提供了平台.基于层-层相互作用,二维材料异 质结展示了与电子-电子耦合和电子-声子耦合相关的新物理性质,能带结构和载流子迁移率也可以通过选择异质结的组分来调控,来满足不同的应用要求.另外,化学成分中含有过渡金属的晶体特别容易发生多体不稳定性,产生诸如超导、电荷密度波和自旋密度波等现象.此外,相邻晶体之间的相对排列、表面重建、电荷转移和邻近效应(一种材料可以通过量子隧道接触或库仑相互作用借用另一种材料的性质)也会对范德瓦耳斯异质结的能带结构产生不同程度的影响.

### 3 表 征

异质结构因具有复杂性和多样性,有效的表征 十分必要.异质结构的拼接和堆叠顺序以及尺寸、 厚度、层数等问题的确定都需要相关测试手段的辅 助,目前所采用的策略多是不同表征技术相互印证 补充<sup>[23]</sup>.从原理上来看,目前的表征技术主要基于 扫描探针、光谱技术、电子显微成像等,本部分做 了相应介绍,并简要介绍了一些其他表征手段.

#### 3.1 基于扫描探针的表征技术

基于扫描探针的技术通常包括原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM)和扫描隧道显微 镜 (scanning tunneling microscope, STM). AFM 通过监测和反馈样品和针尖的作用力,不仅可以测 量材料的厚度和形貌,还可以获取二维材料彼此堆 叠的方向,可以实现原子级的分辨率,是表征二维 异质结构的有力工具. 例如, Dean 等<sup>[12]</sup> 较早创建 了二维异质结构并使用 AFM 进行了表征, AFM 也用于表征 h-BN/石墨烯异质结构层间转角不同 引起的莫尔条纹的周期性变化,进而引起二维平面 上的应变,导致异质结公度-非公度相转变<sup>[24]</sup>.此 外,开尔文探针力显微镜 (Kelvin probe force microscope, KPFM) 也可实现特殊性质的检测<sup>[25]</sup>. 通过 测量探针和样品之间的接触电势差,可以创建表面 电势和功函数的图.因此,作为探测二维材料电子 特性的一种合适的方法,在有机器件和太阳能电池 等一系列领域中都有应用<sup>[26]</sup>.

#### 3.2 基于光谱的表征技术

包括拉曼光谱 (Raman spectrum)、光致发光 (photoluminescence, PL)、吸收光谱和超快光谱在

内的技术能够对二维层之间的范德瓦耳斯相互作 用进行探测.其中,拉曼光谱法是二维材料及异质 结广泛采用的表征技术.拉曼光谱法检测材料晶格 的振动和旋转模式,特定材料具有特定的光谱图. 针对不同材料以不同峰位的形式展现,可以获得材 料有关晶体结构、堆积顺序、薄片厚度、电子结构、 声子模式等信息<sup>[27]</sup>.除化学表征外,直接观察特定 拉曼模式的空间图,可以获得与异质界面密切相关 的局部应变的相关信息<sup>[28]</sup>.如使用拉曼光谱可以 研究 MoS<sub>2</sub>/石墨烯 vdWHs<sup>[29]</sup>.此外,光致发光和 吸收光谱也被用来研究 WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 的 vdWHs 中 载流子的层间耦合<sup>[30]</sup>.

#### 3.3 基于电子显微成像的表征技术

基于电子显微成像,利用电子束和样品的相互 作用也可用来获取异质结的相关信息.透射电子显 微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 技 术可实现样品的高分辨成像,但较高的能量易对样 品造成损坏,低压以及像差校正工具在保证高分辨 率的基础上可大大减少对样品的损伤. TEM 可通 过滤波测量穿过样品的电子动能的损失,称为电子 能量损失光谱法.可以据此表征二维材料的厚度、 带隙和化学成分等相关信息. 扫描透射电子显微 镜 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 涉及以光栅图案在样品上方移动光束, 可 以获取相关表面信息以及有关化学成分的界面和 变化的信息<sup>[31]</sup>. 高分辨率透射电子显微镜 (highresolution transmission electron microscopy, HRT-EM) 可以获取亚纳米级精度的结构信息. 液相剥 离法制备的异质结的层在 TEM 图像中以暗条纹 的形式出现, 据此计算条纹可以确定层数<sup>[32]</sup>. 此外, 结合元素分析、异质结堆叠顺序及片层厚度等相关 信息也可以确定. 大角度环形暗场 STEM(large angle circular dark field-scanning transmission electron microscope, HAADF-STEM) 其衬度成像与原子 序数成正比,不仅能够提供清晰 LHS 的界面<sup>[33]</sup>, 也可以显示堆垛的层状结构,并帮助揭示相关的结 构组装机理,尤其是对于 TMDC/TMDC 的异质 结构的表征,可以用来判断材料是合金还是真正 的异质结构<sup>[34]</sup>,但有些晶格相近的二维材料不 容易区分, 辅之以电子能量损失谱 (electron energy loss spectrum, EELS) 通过成分映射可以弥补这一 不足[35,36].

扫描电子显微镜 (scanning electron microscope,

SEM) 是通过检测背向散射和二次电子获取样品 信息.背向散射电子的分辨率通常优于二次电子, 由于二次电子的平均自由程较低,因此从 SEM 获得的大多数信息与表面有关,可以提供近 1 nm 的分辨率. SEM 作为基本的纳米表征手段,常用来 确定异质结的界面<sup>[35]</sup>.另外,不同元素的原子具有 特征的俄歇电子能量,因此俄歇测试可以用来鉴别 元素.该技术速度快、精度高、所需样品少,通过测 试不同的元素分布可以表征 LHS 的结构.

#### 3.4 其他表征技术

X射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 是用 X射线照射样品后记录对应 于特定原子或状态的特征峰的光电子发射光谱,从 而获取有关元素组成、化学状态等信息<sup>[37]</sup>.例如,LHS 中硼 1s 的 XPS 图谱显示与 SEM 观察到的石墨烯 具有相同形状的结构,表明平面内 h-BN/石墨烯异 质结构的形成是通过刻蚀后生长进行的<sup>[38]</sup>.此外, 通过分析 XPS 光谱中的峰值位移,可以辅助推断 异质结构中二维材料之间的相互作用<sup>[39]</sup>.结合同 位素标记的原位拉曼光谱已用于提供石墨烯层间 相互作用及其环境的信息,这种方法也可能是研究 异质结构的有力工具<sup>[40]</sup>.原位拉曼光谱结合光致 发光光谱和理论计算也提供了一种方法,用于研究 通过平面外压缩诱发应变工程实现的单层 MoS<sub>2</sub> 中带隙从直接到间接的跃迁<sup>[41]</sup>.

#### 4 制 备

在垂直二维异质结中,借助范德瓦耳斯相互作 用,孤立的单层原子组分可以组装成精确选择的顺 序堆积的新的层状材料.在横向二维异质结中,由 于结构相似,晶格失配较小,将不同的二维原子晶 体缝合在同一原子层中,化学键合在材料的组合中 起着不可忽视的作用.一般来说,范德瓦耳斯相互 作用弱于化学键.由于两种异质结在界面的结合强 度不同,它们的合成也有明显的差异.vdWHs可 以通过机械转移和直接化学合成来制备,包括机械 剥离和对准转移、CVD法、液体剥离和自组装以 及逐层自组装、物理外延、溶液中一步法直接生长 等.而LHS只能通过外延生长来实现.CVD生长 的异质结具有较高的产量和相当高的质量,具有很 好的实际应用前景,但同时也存在界面污染和转移 污染的问题.每种方法都有其优缺点,所选择制备 方法在一定程度上决定了所获得材料的尺寸、结构 和形状,并影响其物理化学特性,如界面相互作 用、电子能带结构和态密度等.

#### 4.1 机械剥离组装法

剥离和组装是制备二维范德瓦耳斯材料相对 简单的方法,具有较大的灵活性,同时可能会产生 新的物理现象和与组成材料不同的性质.通常,剥 离方法包括机械剥离和液相剥离,分别利用机械力 和液体/离子辅助来实现分层. 机械剥离结合自由 堆垛的方法制备的异质结质量较高,可以作为研究 新奇物理性能的平台,但尺寸和规模化制备受到限 制. 根据"取放"步骤中的具体过程, 机械组装包括 干法和湿法,其中界面清洁度、转移速度和实施难 易等因素都是评价转移方法优劣的重要指标<sup>[42]</sup>. 液体剥落是一种易于操作且可以大规模生产稳定 产品的典型方法. 在液体剥落过程中, 剥落的薄片 可通过自组装行为、还原反应等形成异质结构,使 用合适的溶剂有助于提高剥离效率,但层厚仍然难 以控制,因其质量较低难以应用在电学器件中,因 此本文不做赘述.

最早用于制备异质结的组装方法,是通过转移 的方法将石墨烯放在 BN 上获得高迁移率的异质 结,通过退火可以实现转移界面残留污染物的纯 净. 另外一种基于晶体间范德瓦耳斯作用力更为精 确的方法是"pick-and-lift"技术. 机械湿法转移<sup>[12]</sup> 最初用来在 h-BN 衬底上制备单层和双层石墨烯. 首先,石墨烯被剥离到具有一个水溶性层和聚甲基 丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 的聚合物膜上. 然后, 将水溶性聚合物层浸泡在去 离子水中溶解, 使石墨烯/PMMA 漂浮在顶部. 最 后,将石墨烯/PMMA 膜转移到玻片上.此外,通 过安装在光学显微镜上的微操作器将石墨烯精确 对准到目标 h-BN 层上,并将衬底加热到 110 °C, 最后,在丙酮中除去 PMMA. 该转移过程可以多 次重复以实现复杂异质结构的制备. 此后, 类似方 法得到不断发展与优化,主要差别为将片层与其初 始底物分离的过程的不同. Schneider 等<sup>[43]</sup> 使用了 一种楔形转移法的技术 (图 1(a)), 使用水插层在疏 水聚合物和亲水基底之间,聚合物与基底脱离成为 漂浮的片层. 随后, 通过使用微操作器, 将其放置 在另一基板上通过剥离获得的目标二维材料上. 最后 用丙酮溶解得到二维异质结构. 此方法会因为毛细 管力导致产生褶皱,这对于储能或激光等有利,但 对高速场效应管等电学器件则不利. 此外, 借助加 热熔化聚合物的方式促进贴合,以减少 h-BN 上转 移石墨烯的气泡问题的方法也被提出[44]. 然而, 以 上转移过程造成的表面残留会污染界面,影响质 量.为了使异质界面更加纯净,基于层间强范德瓦 耳斯力相互作用的直接拾取的干法转移技术得到 发展[35,45],首先,使用聚碳酸亚丙酯/聚二甲基硅氧 烷在 40 °C 的二氧化硅衬底上拾取选定的 h-BN 薄片; 然后在 110 °C 的温度下将 h-BN 释放到另 一基底上或其他薄片上;随后可以拾起得到的堆 叠,并将其释放到目标底部的 h-BN 薄片上. 此外, 通过改变支撑层来使异质界面洁净[46,47]. 例如用聚 碳酸酯/聚二甲基硅氧烷作为替代支撑层制备了 h-BN/石墨烯/h-BN 异质结构<sup>[46]</sup>. 最近, Shim 等<sup>[48]</sup> 采用一种层拆分的技术实现了直径5 cm 的多种晶 圆级二维材料的获取,并且基于此技术制备了 WS<sub>9</sub>/ h-BN 等多种二维材料晶圆级的异质结.此外,Liu 等[49] 展示了一种无损、高产量且广泛适用的技术, 借助于超平金带,利用金属与二维材料之间更强的 范德瓦耳斯作用,将二维晶体逐层剥离为单晶单 层,并生成宏观尺寸仅受块状晶体尺寸限制的单分 子层, 且与从最新的透明胶带法获得的微观尺寸的 质量相当,并用这种方法可控地重新组装了人工异 质结.

虽然 vdWHs 可以通过多步定向转移获得,且 具有较大的组装灵活性,但耗时费力,规模化制备 也受到限制,且转移残留聚合物和污染物对所制备 的异质结的性能多有负面影响.但 TEM 研究<sup>[50]</sup> 表明,异质结界面可以实现超洁净的组装,晶格匹 配的二维材料在范德瓦耳斯力作用下更容易结合 产生超洁净的异质结构,制备过程具有一定程度的 "自洁"机制<sup>[51]</sup>,界面可以实现无污染和原子级平 坦.理论上,如果两个二维晶体之间的亲和力大于 晶体与污染物之间的亲和力,那么在能量上有利的 情况是两个晶体倾向于具有最大可能的公共界面, 表现为污染物被推开.遗憾的是,这种自清洁机制 只对部分晶格相近的二维晶体起作用.

机械转移方法被用于制备多种异质结.例如, 通过使用 PMMA 辅助方法将一种材料的薄片转 移到另一种材料的薄片上来堆积单层 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 异质结构,使用类似的方法也可来组装 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>



图 1 机械转移制备 vdWHs 示意图 (a) 楔形转移法<sup>[43]</sup>; (b) 干法转移<sup>[47]</sup>

Fig. 1. Schematic of mechanical transfer for the preparation of vdWHs: (a) Wedge-transfer<sup>[43]</sup>; (b) dry transfer method<sup>[47]</sup>.

的 vdWHs<sup>[52,53]</sup>. 对于垂直和平面器件, 它们都表现 出了新颖的整流和双极行为、高的通断电流比和高 的迁移率<sup>[54]</sup>. TMDC/BP 的 vdWHs 只能通过用 透明胶带剥离的组分堆积来制备<sup>[55-57]</sup>. 通过将机 械剥离的石墨烯和 TMDC 单分子膜堆叠成异质 结, 已经制造出高性能的电子器件<sup>[58]</sup>、光响应存储 器<sup>[59]</sup>、生物传感器<sup>[60]</sup>、柔性透明器件<sup>[61]</sup>.

#### 4.2 CVD 法

机械剥离组装法虽然灵活,但费时费力,且难 以实现大面积规模化制备,因此发展基于 CVD 法 的异质结制备方法至关重要.在过去的十余年里, 在二维材料 vdWHs 的直接生长方面已经取得了 众多显著成果,但原子级精确控制 vdWHs 的生长 仍然是一个巨大的挑战.其中,CVD 法是获得高质 量和尺寸可控的异质结构材料的有效方法.对于二 维 vdWHs 的直接 CVD 生长,应考虑结晶度、均 匀性和厚度等,这取决于生长条件,在 CVD 工艺 中,压力、温度和气体流动速率等参数对异质结 构材料的生长有很大影响,可以通过探索将其调 整为最佳值.此外,沉积产物的方法在 CVD 生 长中也非常重要,它不仅可以提供沉积材料的位置并协助生长过程,还可以影响材料的最终形态和性能.

#### 4.2.1 CVD 法制备 LHS

目前, LHS 的制备主要是依靠外延生长, CVD 方法作为原位生长异质结的主流方法之一获得了 持续的关注.根据工艺步骤的差异,可分为一步 法、两步法和多步法.一步生长是一种自组装过程, 很难控制界面的形状和大小.通过引入额外的工艺 步骤来实现调控,两步法和多步法得到发展<sup>[02]</sup>.

最初, LHS 主要通过一步法制备. 2010年, CVD 石墨烯/h-BN 异质结就已有报道, 与 h-BN 和石墨 烯本体材料相比, 杂化的异质结构具有不同的带 隙<sup>[63]</sup>.此外, TMDCs 异质结构的一步法制备也获 得了相关研究. 2014年, Duan 等<sup>[64]</sup>用 CVD 通过 外延工艺构建了 WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>和 MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>的 LHS, 具有渐变和无缝的界面, 表现出良好的电学和光学 性质. Gong 等<sup>[65]</sup>也报道利用一步法在 MoS<sub>2</sub>边缘 横向生长 WS<sub>2</sub> 的面内异质结构. 随后, 具有干净界 面的横向 WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质结也通过一步常压 CVD 法获得<sup>[66]</sup>.

为了实现异质结构的形状和尺寸的有效控制, 两步法得到开发与发展,利用光刻、等离子体等刻 蚀技术以及芳香族分子作为促进剂,可以帮助实现 空间控制. 首先用 CVD 方法制备石墨烯薄膜, 然 后用光刻进行图案化,并将其余区域进行刻蚀,然 后选择性地生长 h-BN, 获得了 h-BN 和石墨烯异 质结[67,68]. 类似工作还有通过在光刻图案化的 h-BN 原子层中生长石墨烯来制备石墨烯和 h-BN 的 LHS<sup>[69]</sup>. 在铜箔上生长石墨烯, 用两步 CVD 方法 在铜箔上制备了 zigzag 边界石墨烯和 h-BN 异质 结构, zigzag 边界由氢气刻蚀而成, h-BN 可以保 持石墨烯的晶格取向[70]. 2016年, 以芳香族分子作 为促进剂合成平面石墨烯/MoS2异质结构已有报 道<sup>[71]</sup>. 首先将单层石墨烯转移到衬底上, 然后将芳 香族分子分散于裸露衬底上形成亲水表面, MoS<sub>2</sub> 可以实现在亲水表面快速生长.随后,无种子法也 得到实现[72]. 此外, 以芳香族分子作为种子可加速 生长,也可制备 TMDC/TMDC 和 h-BN/TMDC 的 LHS. 此后, 类似的两步法先生长石墨烯, 然后用 O等离子体刻蚀成功制备了 n-WS<sub>2</sub>/石墨烯异质 结<sup>[73]</sup>. 最近, Sun 等<sup>[74]</sup> 通过十六烷基三甲基溴化铵 对WSe,进行了新颖、便捷的电子掺杂,获得了具 有优异光电性能的高质量分子内 p-n 结.

此外,两步生长法可以实现金属和硫族元素同 时变化的 p-n 异质结, 如 WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 的 LHS, 并 形成了原子级清晰的界面,尽管存在晶格失配的问 题,仍然为单层电子器件的生产提供了可靠的手 段<sup>[28]</sup>. Gong 等<sup>[75]</sup>利用两步 CVD 法获得了 MoSe<sub>2</sub>/ WSe2 的 LHS. Li 等<sup>[28]</sup> 报道了一种两步范德瓦耳斯 外延的横向 WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 异质的 p-n 结. Chen 等<sup>[76]</sup> 采用简化的两步 CVD 工艺, 在常压下制备了 MoS<sub>2</sub>/ WS<sub>2</sub>的LHS, 表现为本征 p-n 二极管, 并表现出明 显的光伏效应. Chen 等[77] 研究了以石墨烯的不同 边界 (从 zigzag 到 armchair, 图 2(a)) 为模板外延 生长 h-BN 的过程,发现了 h-BN 外延和石墨烯的 边界的依赖关系(图 2(b)—(f)),并建立了一种几 何模型解释 h-BN 的外延生长行为. Yang 等[78] 报 道了 CVD 原位石墨烯/h-BN 异质结中 h-BN 的生 长是石墨烯高度模板化的结果.

多个不同的材料块来合成 LHS, 需要连续的 生长步骤, 过程中存在过度的热降解和不可控的成 核问题, 为有效解决该难题, 多步法得到开发并发 展. Zhang 等<sup>[79]</sup>开发了一种使用单一异质固体源 的单锅合成方法, 仅通过在水蒸汽存在下改变反应 性气体环境的组成来实现异质结的顺序形成, 拉曼 和光致发光映射研究表明, 广泛的二维异质结构



图 2 h-BN 沿石墨烯不同边界的外延生长 (a) 刻蚀的单晶石墨烯过程示意图,从左到右分别显示六边形单晶石墨烯、具有 zigzag 边界的石墨烯刻蚀孔洞、十二边形的石墨烯刻蚀图案以及具有 armchair 外边界图案; (b), (c) h-BN 沿 armchair 边界生长 的 SEM 图; (d), (e) h-BN 沿 zigzag 和 armchair 边界生长的 SEM 图; (f) h-BN 沿十二边形石墨烯边界生长的 SEM 图<sup>[7]</sup>

Fig. 2. h-BN growth along different graphene edges: (a) Schematic of different etched stages of a graphene flake showing a flake (I), etched hole with zigzag edges (II), etched dodecagonal perimeters (III), and etched perimeters with armchair edges (IV); (b), (c) SEM images of h-BN grown along armchair edges of graphene taken with different magnification; (d), (e) SEM images of h-BN stripes grown along both zigzag and armchair edges of graphene; (f) SEM image of h-BN stripes grown along edges of dodecagon graphene<sup>[77]</sup>.

(例如 WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>和 WS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>),多异质结构 (例如 WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>和 WS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>)和 超晶格 (例如 WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>)可以 通过精确控制的空间调制来制备. 一锅法合成方法 为合成横向多结 TMDC 异质结构提供了一种解决 方案<sup>[80]</sup>, MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>多结异质结构是通过控制气 体转换循环而合成的,结的数目由循环决定,而畴 的大小由每个循环的生长时间控制,异质结尺寸最 大为 285  $\mu$ m. 厚度调制的 LHS 也通过 CVD 方法 实现. Zhang 等<sup>[81]</sup>通过 CVD 方法形成了 zigzag 边界的 LHS, 第二层 TMDC 在单层 TMDC 上生长. 通过温度控制, He 等<sup>[82]</sup>构建了不同层控制的 MoSe<sub>2</sub> 的 LHS.

其他辅助多步调控的方法还有电子束光刻<sup>[83]</sup>、 激光辅助<sup>[84]</sup>、应变工程<sup>[85,86]</sup>等. 通过 CVD, 借助热 处理<sup>[87]</sup>将 n型 SnSe<sub>2</sub>转换为 p型 SnSe 来形成面 内 p-n 结, 以及等离子体处理<sup>[88]</sup>已用于实现 LHS. 这些方法需要多步骤的制造过程, 并且只能应用于 特定的材料.

#### 4.2.2 CVD 法制备 vdWHs

具有不同电学性质的二维材料种类繁多,范德 瓦耳斯堆积对晶格匹配要求较低,因此也为vdWHs 的制备提供了无限可能.目前,按底层材料分类, 基于 CVD 法的vdWHs 主要有石墨烯基异质结、h-BN 基异质结、TMDCs 基异质结以及其他异质结.

石墨烯基异质结是以石墨烯为模板生长,因石 墨烯拥有原子级平坦表面,且无悬挂键,成为其他 二维材料生长的合适模板.石墨烯可以作为 h-BN 的模板,通过两步法在石墨烯上制备 h-BN,首先 在液态铜上制备石墨烯薄膜,然后在石墨烯上生 长 h-BN<sup>[89]</sup>.石墨烯也可以作为 TMDCs 的生长模 板,既可利用石墨烯的高透明度、高电导率和功函 数可调等优点,又可利用 TMDCs 的组成多样和禁 带宽度广的特点,这些异质结构在电子和光电子器 件中显示出有趣的特性<sup>[61,90,91]</sup>.

Shi 等<sup>[92]</sup> 在 400 °C 下采用两步 CVD 法合成 了 MoS<sub>2</sub>/石墨烯的 vdWHs. Seo 等<sup>[93]</sup> 利用 CVD 制 备了 ReS<sub>2</sub>/石墨烯的 vdWHs, 石墨烯层表面的惰 性和光滑为吸附原子迁移提供了较低的能量垒, 从 而促进了 ReS<sub>2</sub> 在石墨烯上的生长沿着平面方向. 另一项研究中, 使用 CVD 法在金箔上制备了 MoS<sub>2</sub>/ 石墨烯异质结, 但异质结构较小<sup>[94]</sup>. 最近, 基于 CVD 法制备的晶片级 MoS<sub>2</sub>/石墨烯 vdWHs 已成 功制备并应用在晶体管中<sup>[95]</sup>.

h-BN 基异质结是以 h-BN 为基础制备的异质 结. 可以通过控制 h-BN 表面空位密度或者适当的 等离子体处理等来辅助构建异质结. Zhang 等<sup>[96]</sup> 证明了一种缺陷控制的方法,用于在 h-BN 上 WSe2 的成核和外延生长. Fu 等[97]利用完全的 CVD 法 在 h-BN 上直接生长了面积高达 200 μm<sup>2</sup> 的 MoS<sub>2</sub> 单晶,测量其直接带隙媲美机械剥离法所制备的样 品. 此外, 有相关研究报道直接在 h-BN 上生长的 MoS<sub>2</sub>的 vdWHs, MoS<sub>2</sub>在 h-BN 表面上表现出不 同的生长动力学, 且所制备 h-BN 异质结构具有较 小的晶格应变、较低的掺杂水平、更清晰的界面和 高质量的层间接触<sup>[98]</sup>. 也有相关研究是将 CVD 法 和机械剥离相结合. Yan 等[99] 开发了一种高效、可 扩展的 CVD 方法, 可以在剥离后的 h-BN 上直接 生长单层和少层 MoS2 薄片, 且所制备的异质结具 有较少的电子散射, 在高质量的 MoS2 基器件中显 示出潜在的应用前景.此外, 文献 [100] 报道, 用 h-BN 完全包覆的 MoS<sub>2</sub> 晶体管具有极高的霍尔迁移 率 34000 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·S<sup>-1</sup>. 另有研究表明, 用两步 CVD 方法可以在金箔上生长 h-BN/MoS<sub>2</sub>的 vdWHs, 避免了转移过程,这种直接 CVD 生长的 h-BN/MoS2 异质结可以消除在基于透明带的转移方法中引入 的污染,并增加界面处的层间相互作用,这可能有 利于 TMDC 的电子应用<sup>[101]</sup>. 采用全 CVD 方法不 仅可以生长出高质量、大面积的 TMDC/h-BN 异 质结,而且这些策略可以用来生长一些亚稳态的二 维材料,其中使用 h-BN 衬底可以帮助稳定它们, 并进一步有利于它们的器件应用.

TMDCs 间异质结是利用 TMDCs 相互排列 组合而成的结构.最初利用一步 CVD 生长方法实 现制备.Gong 等<sup>[65]</sup> 通过调节生长温度一步生长获 得了 WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 高质量异质结构.但多步法有助 于对空间和尺寸更好地控制.2017年,Yang 等<sup>[102]</sup> 报道了垂直双层 WSe<sub>2</sub>/SnS<sub>2</sub>的 p-n 结的直接范德 瓦耳斯外延生长,其尺寸可达毫米量级.各种 vdWHs, 包括 MoTe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub><sup>[103]</sup>,GaSe/MoS<sub>2</sub><sup>[104]</sup>等也已经通 过直接 CVD 方法获得.对于周期模式的 MoS<sub>2</sub>/ WS<sub>2</sub> 的 vdWHs,分别预淀积 WO<sub>3</sub> 和 MoO<sub>3</sub>,然后 进行热还原硫化处理<sup>[105]</sup>.此外,Gong 等<sup>[75]</sup>采用了 两步 CVD 法来生长 TMDCs 异质结构 (图 3(a)). 首先合成 MoSe<sub>2</sub>,然后在 MoSe<sub>2</sub> 的边缘和顶部外延



图 3 MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 异质结的制备 (a) 以 MoSe<sub>2</sub> 为模板生长 WSe<sub>2</sub> 的示意图; (b), (c), (d) 分别为 MoSe<sub>2</sub>、类型 I、类型 II 的光学 显微图<sup>[75]</sup>

Fig. 3. The growth of  $MoSe_2/WSe_2$  vdWH: (a) Diagram of  $MoSe_2$ -templated WSe\_2 growth; (b), (c), (d) optical images of as-grown  $MoSe_2$ , type I and type  $\Pi^{[75]}$ .

生长 WSe<sub>2</sub>(图 3(b) 和图 3(c)),获得了尺寸达 169 μm 的异质结构 (图 3(d)),并可以有效地减少交叉污染.此外,相关报道采用两步温度调节策略生长 A-A 叠层 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 或 A-B 叠层 WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 的vdWHs,同时避免了 Mo 和 W 原子的交叉污染<sup>[106]</sup>.

最近, Li 等<sup>[107]</sup> 通过选择性地对单层或双层 s-TMDC上的成核位点进行图案化,在预定的空间 位置以可设计的周期性排列和可调整的横向尺寸 精确控制各种 m-TMDC 的成核和生长, 从而获得 了一系列 vdWHs, 包括 VSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>, NiTe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>, CoTe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>,NbTe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>,VS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>,VSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 和 VSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>. 迄今为止的研究主要限于同相 TM-DCs 异质结构, 而异相 TMDCs 异质结构的构建 仍然是一个挑战. Liu 等<sup>[108]</sup> 报道了通过氢触发的 一锅生长法合成具有高质量界面结构的2H-1TWS<sub>2</sub>/ ReS, 异质结. 通过在生长系统中顺序引入氢气, 作 为"开关",有选择地关闭 ReS2 的生长,同时开启 WS2 的生长, 使WS2在 ReS2 周围无缝生长, 形成 WS<sub>2</sub>/ReS<sub>2</sub>的 vdWHs. 最近人们认识到, 水蒸汽可 以通过在高温下与 MX,反应形成挥发性的金属羟 基氧化物和硫属硫化氢而在 MX2 的生长中发挥重 要作用,从而大大改变了生长过程. Zhao 和 Jin<sup>[109]</sup> 报道了可控合成 WS2, MoS2 及其使用水辅助化学 蒸汽传输的二维平面和 vdWHs.

其他材料基异质结是指以其他相关材料为基 底制备的 vdWHs. BP 的理论载流子迁移率高达 约 10000 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>,体相直接带隙约为 0.3 eV<sup>[4]</sup>. 此外,BP 的晶体管 (field effect transistor, FET) 通常表现出双极性行为,其中 p 分支比 n 分支更 强.这些特性使 BP 成为大多数 TMDC 材料的一 个很好的补充.基于 CVD 法,Deng 等<sup>[110]</sup> 报道了 一种基于 n 型单层 MoS<sub>2</sub>/p-BP 的高性能、栅极可 调谐的 p-n 二极管.异质结是通过首先将透明胶带 剥离的 BP 放在硅片上,然后在 BP 上 CVD 生长 MoS<sub>2</sub> 得到的.这个方法被用来制备 TMDC/BP 异质结, 如 MoSe<sub>2</sub>/BP.显然,要实现大面积、高质量 TMDC/ BP 的 vdWHs 的全 CVD 生长,迫切需要一种生长 单层或少层 BP 的 CVD 方法.这种 CVD 方法的 发展将极大地促进 BP 的科学化和实用化.

#### 4.3 其他制备方法

金属有机 CVD 法也是一种有效的方法. Azizi 等<sup>[11]</sup> 报道了金属有机 CVD 生长独立的 WSe<sub>2</sub>/石 墨烯 vdWHs,同时揭示了缺陷对异质结生长的重 要作用.此外,超高真空分子束外延生长是制备 II-VI 和 III-V 半导体的一种常用方法,可以避免环境 暴露,最大限度地减少界面污染降低器件性能,并 提供对层厚度和化学计量比的精确控制. Xu 等<sup>[112]</sup> 利用等离子体辅助分子束外延,通过连续沉积石墨 烯和 h-BN 层,在钴箔上制备了 h-BN/石墨烯异质 结构.研究发现, h-BN 层在外延石墨烯上的覆盖 率可以很容易地通过生长时间来控制,相关电容 器件表明外延 h-BN 薄膜具有良好的绝缘特性. 最近, 利用原子偏析外延和分子束外延的独特组合,在 Ag(111) 薄膜上原位连续制造几乎原子精确的锗 烯/锡烯多结 LHS<sup>[113]</sup>. 类似地,在 Ag(111) 上石墨 烯/硼稀异质结也被成功制备<sup>[114]</sup>.

#### 4.4 转角石墨烯的制备与发展

转角石墨烯的相关研究近期获得极大关注.范 德瓦耳斯堆垛中各层的原子/晶格之间的扭转角成 为调控异质结结构和性能的新变量,此前,通过控 制扭曲角产生的超晶格的研究已有报道[115]. 对扭 转角的重要性的认识之一是在 h-BN 封装的石墨 烯样品观察到了超晶格狄拉克点[116]和霍夫斯塔德 光谱[117,118]. 与旋转有关的莫尔条纹的物理现象是 通过使用在 h-BN 上方转移石墨烯层完成的<sup>[117]</sup>. Ponomarenko 等<sup>[119]</sup> 通过机械剥离单层石墨烯转 移到 h-BN 薄片上,并以约 1°的旋转精度,在 h-BN 上构建了石墨烯的人工异质结构. 为了对齐这 两种材料的晶格,一种方法是使用光学显微镜将石 墨烯和 h-BN 晶体对准. 另一种是使用诸如二次谐 波产生或偏振拉曼光谱的技术来确定材料的结晶 轴方向,然后使用该信息来控制扭转角.后来,为 了确定性地控制扭转角, Kim 等<sup>[120]</sup> 开发了一种新 技术. Cao 等<sup>[115]</sup> 和 Kim 等<sup>[120]</sup> 利用这项技术报道 了 h-BN 封装的扭曲角小于或等于 2°的扭曲双层 石墨烯器件,其中观察到由超晶格调制引起的强层 间相互作用诱导的绝缘态. Kim 等<sup>[121]</sup> 以低于 0.2° 的分辨率探索了亚度扭转角机制.

另一方面, 认识双层或多层石墨烯的 CVD 生 长机制对控制石墨烯层层旋转角的实现具有参考 作用. 例如, Li 等<sup>[122]</sup> 发现尽管单层石墨烯在特定 的 Cu 晶面上可定向排列 (图 4(a),(b)), 同样条件 下生长的双层石墨烯具有两种旋转角分布 (图 4(c), (d)). 此外, 还发现了石墨烯层与层之间的生长和 (g)). 2018年, Cao 等<sup>[123]</sup>借助于石墨烯这个简单 的二维体系, 深化了对高温超导的理解, 在实验上 制备了旋转角度约为1.1°的"魔角"双层石墨烯,并 进行掺杂,当掺杂到平带为半满的时候,体系出现 了莫特绝缘体的性质,继续掺杂发现体系出现了超 导的特性. 近来, 三层甚至四层的转角石墨烯也有 所报道, Kim 课题组<sup>[124]</sup>将两个双层转角石墨烯堆 垛制备了四层的转角石墨烯,此外,该课题组还研 究了两个非转角的双层石墨烯堆叠后的旋转[125,126]. Chen 等<sup>[127]</sup> 通过直接构建三层转角的石墨烯,同 样观察到了可调制的超导行为.类似的现象在 TMDCs中也有报道, 扭曲的双层 MoS<sub>2</sub>系统中, 电子和机械耦合的变化在 0°—60°之间的扭转角处 相对恒定,并且在 0° (AA 堆叠)和 60° (AB 堆叠) 的扭转角处变得最强[128].

石墨烯准晶的研究工作近期以来也引起了广 泛的关注. Yao 等<sup>[129]</sup> 报道了 Pt(111) 衬底稳定的



图 4 石墨烯的层层生长差异 (a), (b) 铜上生长的单层定向石墨烯片 SEM 图和示意图; (c), (d) 铜上生长的双层石墨烯片 SEM 图和示意图; (e)—(g) 双层石墨烯的生长随氢气量的不同而变化<sup>[122]</sup>

Fig. 4. (a), (b) SEM image of aligned single layer graphene flakes grown on a solid Cu and the corresponding diagram of (a); (c), (d) SEM images of bi-layer graphene flakes grown on a solid Cu surface and the corresponding diagram of (c); (e)–(g) typical SEM images of bi-layer graphene flakes grown with H<sub>2</sub> flow rates of 20, 35 and 50 sccm (1 sccm=1 mL/min), respectively<sup>[122]</sup>.

准晶体 30°扭曲双层石墨烯的成功生长,并揭示了 其电子结构. Ahn 等<sup>[130]</sup> 通过精确旋转 30°的扭曲 双层石墨烯的外延生长,实现了十二边形准晶序, 在碳化硅表面上将石墨烯准晶体生长到毫米级,同 时在整个样品上保持单个旋转角度,并成功地将准 晶体与基材分离,证明了其在环境条件下的结构和 化学稳定性. Suzuki 等<sup>[131]</sup>使用飞秒时间尺度上的 时间和角度分辨光发射光谱,揭示了准晶体 30°扭 曲双层石墨烯中的非平衡电子分布. 近来,研究发 现,双层石墨烯的堆积顺序和形态可由热力学控制 的成核和动力学控制的生长过程控制. 将 30°扭曲 的双层石墨烯的晶体结构确定为具有准晶体状对 称性<sup>[132]</sup>.

5 性质及光电应用

#### 5.1 异质结性质

LHS 的界面、宽度、纳米孔和厚度、掺杂、钝化、 应变和介电的变化都可以被用来调节 LHS 中宿主 材料的物理性质.

众所周知,二维材料的单层和双层具有截然不 同的特性[13,133]. 双层石墨烯具有与单层石墨烯明 显不同的能带结构. BP 具有取决于层数的可调带 隙<sup>[134]</sup>; 半导体 TMDCs 具有从单层到多层的直接 到间接带隙转变. 机械堆叠 TMDCs 异质结构并不 一定会导致牢固的层间耦合.适当的热退火会缩短 层间距离并引起层间耦合[135]. 通过电介质分离材 料也可以调节层之间的耦合行为. h-BN 用作基 底、栅极电介质、顶层包覆层等,能够有效提高其 他材料的电学性能. 最初, 将石墨烯放置在 h-BN 上,具有超平坦和化学清洁表面的 h-BN 能够最大 程度地减少这些影响并减少电荷散射,从而提高石 墨烯电荷载流子迁移率[12]. 在石墨烯的顶部附加 一层 h-BN 进行封装, 也会大幅提高载流子迁移 率. 类似的策略用于 TMDCs 的封装也可以提高性 能[100]. 并且这种封装方法特别适用于常规条件下 不稳定的二维材料, 例如 BP<sup>[136]</sup>, 在常规环境和真 空条件下,封装都可提供同样好的性能.除了层间 距离之外, 堆叠取向在层间耦合中也起重要作用.

在二维半金属和半导体形成的 vdWHs 中, 界面层耦合可以诱导出新的晶格振动模式. 例如, 拉曼光谱表征 MoS<sub>2</sub>/石墨烯 vdWHs<sup>[29]</sup>, 微机械转移法制备的 WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 的 vdWHs 中载流子的层间

耦合<sup>[30]</sup>. 超快层间能量转移也在 WSe<sub>2</sub>/MoTe<sub>2</sub> 的 vdWHs 中被观察到<sup>[137]</sup>. 此外,各种Ⅲ-V和Ⅱ-VI 族半导体异质结中低温下的间接激发子已获得广 泛研究. 并且室温下观察到基于原子薄的 h-BN 分 隔的 MoS<sub>2</sub> 单层的 vdWHs 中的间接激发,并观察 到 MoS<sub>2</sub>/h-BN 异质结中间接激子的寿命比单层 MoS<sub>2</sub> 中的直接激子寿命长一个数量级<sup>[138]</sup>.

对于低维磁性材料,其矫顽力、饱和磁化强 度、居里温度等磁性参数与层数和晶畴尺寸有 关,二维磁性材料在异质结构中的应用对自旋电子 学、谷电子学和电磁学的研究具有重要意义[139,140]. Huang 等<sup>[141]</sup> 研究表明了一个与层数相关的范德 瓦耳斯晶体 CrI<sub>3</sub> 的磁相, 研究发现, 双层 CrI<sub>3</sub> 显 示出抑制的磁化强度,具有偏磁效应,而在三层中, 观察到层间铁磁性的恢复.此外,由超薄铁磁性半 导体 CrI<sub>3</sub> 和单层 WSe<sub>9</sub> 形成的 vdWHs的相关磁性 也得到研究<sup>[142]</sup>. Liu 等<sup>[143]</sup> 制备了高度稳定的单层 石墨烯/BP 异质结构器件, 在 9 T 磁场和 300 K 下表现出 775% 的巨磁电阻,显示出较大的磁共振 效应. 近来, Zhang 等<sup>[14]</sup> 通过构筑 PbI<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>和 PbI<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>的 vdWHs 实现了室温高自旋极化,并 证明了自旋极化与载流子寿命有关,且可以被层 厚、温度和激发波长所控制.

二维 vdWHs 由于优异的电学和光电特性, 在 光电探测器、光伏、发光二极管等光电子学领域得 到了广泛的研究.不同单层组成的 vdWHs 显示出 一些新颖的电学性质<sup>[117]</sup>和光学性质<sup>[145]</sup>, 如高的 载流子迁移率<sup>[1]</sup>和良好的光响应性能<sup>[146]</sup>, 可用于 设计晶体管<sup>[3,61]</sup>等光电器件. LHS 制造的器件已经 显示出优异的性能或显示出独特的性能.基于单 层 WSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 异质结, 已经展示了高迁移率场效 应管、具有大整流行为的 p-n 二极管、优越的光伏 器件和大电流增益的 CMOS 反相器<sup>[64]</sup>等方面的 应用.

为了实现更可控的器件功能,如何通过结构来 调整器件的性能已经成为研究人员关注的主要问 题.例如,堆叠顺序、掺杂和不同的几何结构已被 证明是修改特性的有效方法.然而,制约二维vdWHs 器件性能的主要问题有两个:1)层间污染物;2)堆 积过程中引起的堆积取向<sup>[50,147]</sup>.有研究显示,与基 于石墨烯的垂直晶体管相比,石墨烯 LHS 晶体管 增强了本征性能<sup>[148]</sup>.通常 LHS 提供更大的频带偏 移量可调整性,并且可以很容易地改变电学性质. 另一个重要的考虑因素是界面污染,一般来说,水、碳 氢化合物等吸附物会覆盖在每个表面,除非它是在 极端的表面科学条件下制备的,否则很难彻底清除.

#### 5.2 场效应晶体管

对于高性能 FET, 载流子迁移率和导通电流 应该足够高, 以实现快速响应, 以及开关比应该大, 并且关闭状态下的泄漏电流应该尽可能低. 未来的 设备不仅要求电子设备体积小、操作速度快, 而且 还要求具有多种功能, 例如灵活、可穿戴、省电, 甚 至可以自行供电等.

石墨烯虽然电子传输性能优异但没有能隙,不 具有有效的开关比,难以在逻辑电路中获得应用. 通过构筑原子薄石墨烯 h-BN(MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>)/石墨 烯 vdWHs 的场效应隧穿 FET 帮助获得了高的开 关比<sup>[3,61]</sup>.此前,基于机械剥离和堆垛方法制备的 MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>,<sup>[149,150]</sup> WSe<sub>2</sub>/SnSe<sub>2</sub><sup>[151]</sup>, BP/MoS<sub>2</sub><sup>[152]</sup> 和 MoS<sub>2</sub>/α-MoTe<sup>[153]</sup> 的 vdWHs 已经用于隧穿 FET. 有研究通过制备 vdWHs 的完全透明的单层 MoS<sub>2</sub> 光电 FET,揭示了单层 MoS<sub>2</sub> 的固有光响应特性, 包括其内部响应度和量子效率,深化了对透明 FET 的认知<sup>[154]</sup>.此外,新近研究表明,利用金属冷源法 二维 vdWHs 已在新型陡坡 FET 中获得应用<sup>[155]</sup>. Wang 等<sup>[156]</sup> 报道了基于二维 MoS<sub>2</sub> 和 CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 的 vdWHs 的陡坡负电容 FET,结果表明具有较高的 电流开关比和低亚阈值摆幅.

#### 5.3 发光二极管

LHS的 MoS<sub>2</sub>和 WSe<sub>2</sub>已被证明可以通过电 注入在 LED 中潜在应用,这会导致电子-空穴对的 重组以及相应的光发射<sup>[157-159]</sup>.为了增加 p-n 结的 面积,基于 p型 WSe<sub>2</sub>和 n型 MoS<sub>2</sub>的垂直 p-n 的 vdWHs,具有明显的重叠面积,并显示出优异的电 致发光 (electroluminescence, EL) 性能<sup>[160]</sup>.此外, 单层 WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>异质结中的 EL 强度比在双层 WSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>异质结中观察到的强得多,归因于单 层 WSe<sub>2</sub> 中的直接带隙性质.此后,通过引入量子 阱 (quantum well, QW) 结构,该结构能够束缚电 注入激发的电子-空穴对,从而防止大的泄漏电流 并确保高 EL 效率. Withers 等<sup>[161]</sup>还证明了 h-BN/ 石 墨烯/2h-BN/WS<sub>2</sub>/2h-BN/石 墨烯/h-BN 的类 似 QW 的 vdWHs,并进一步设计了多个 QW 多 层材料堆积的异质结构,性能得到显著提高.随后, 隧穿二极管获得了持续的关注与发展<sup>[162]</sup>. Baines 等<sup>[163]</sup> 报道了 AlGaN/AlN/GaN 异质结构可以实 现隧穿二极管. Nazir 等<sup>[164]</sup> 通过直接蒸发高、低功 函数的金属铂和钆, 分别在 WSe<sub>2</sub> 单晶的底面和顶 面形成 p-i-n 掺杂层, 从而在均匀的 WSe<sub>2</sub> 层中构 筑了 p-i-n 异质结. 结果表明, 随着层数的增加, 垂 直 WSe<sub>2</sub> 的 p-i-n 异质结的电荷传输具有量子隧穿 特征, 具有高电流密度和低开启电压, 同时保持良好 的电流整流效应. 新近研究报道, 由 MoS<sub>2</sub> 和 MoTe<sub>2</sub> 组成的 vdWHs 器件可通过 MoO<sub>3</sub> 的表面功能化 用作反向隧穿二极管<sup>[165]</sup>.

利用 vdWHs 的自由堆叠的优势, 可以通过光 或电激发来实现 TMDCs 中高阶相关激子态的发 光<sup>[166]</sup>. vdWHs 也可以与光子集成在一起, 从而实 现高速、芯片集成的光通信<sup>[167]</sup>. Sheng 等<sup>[168]</sup>用 CVD 合成的单层 WS<sub>2</sub>, 石墨烯和 h-BN 获得了不对称 LED. 此外, 基于二维–三维异质结构, 将二维材料 和常规的光电半导体 (例如 GaN, AlGaN 等) 结合 在一起也可作为一种有效的 LED 应用方案<sup>[169]</sup>

尽管目前已开展大量工作以追求对 vdWHs 及其特性的精确控制,从而进一步实现实际的 LED 或纳米激光应用,以可控的方法制造 vdWHs 并调节异质结之间的相互作用仍然具有挑战性.

#### 5.4 太阳能电池

具有高质量异质界面的二维 vdWHs 可在光 激发后实现有效的电荷分离,为超薄和超轻型光伏 应用提供了巨大潜力. Jariwala 等<sup>[170]</sup>从理论上估 计基于二维材料的太阳能电池更具竞争力,功率转 换效率 (power conversion efficiency, PCE)有望 超过 25%. 能量为 1—3 eV 的光子在太阳光中占 主导地位. 该材料的禁带宽度为 1—3 eV,与太阳 光子的禁带宽度一致. 因此,设计合适的异质结可 以有效地结合不同带隙的 TMDC 材料,将为太阳 能的全光谱吸收提供一个很有前途的解决方案<sup>[171]</sup>. 基于这一策略, TMDCs 及其异质结已经被开发并 应用于太阳能电池,其特点是具有高填充因子和宽 带吸收. MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>/石墨烯/WSe<sub>2</sub>等 TMDC/TMDC 异质结材料在高 效光伏电池应用中显示出巨大的潜力<sup>[171,172]</sup>.

对于二维 vdWHs,载流子只能在到达接触点 之前通过平面内结传输,因此优化吸收层的晶体质 量和少数扩散长度很重要,并且此类异质结光电性 质对外部环境高度敏感. Murthy<sup>[173]</sup> 通过用 h-BN 的顶层 (1 nm) 和底层 (5 nm) 封装单层 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> 研究了 vdWHs 中的本征传输. vdWHs 有利于带 偏移调谐, Li 等<sup>[28]</sup> 报道了通过范德瓦耳斯外延生 长的横向 WSe<sub>2</sub>/ MoS<sub>2</sub> 的 p-n 结.

堆叠二维晶体的 vdWHs 为实现高效的柔性 光伏器件提供了另一个机会. Britnell 等<sup>[145]</sup> 通过 "干转移"技术构建了石墨烯/WS<sub>2</sub>(MoS<sub>2</sub>)/石墨烯 叠层,并研究了其光伏效应. 类似地,在垂直石墨 烯/MoS<sub>2</sub>/石墨烯和石墨烯/MoS<sub>2</sub>/金属叠层中证明 了有效的光伏效应<sup>[91]</sup>. Lee 等<sup>[174]</sup>提出了一种石墨 烯夹心的范德瓦耳斯 p-n 异质结,载流子收集效率 得到提高. 此外,垂直范德瓦耳斯 p-n 异质结的吸 收光谱范围可以通过进一步的结构工程拓宽<sup>[175]</sup>. 这些异质结构是通过剥离材料制备,具有相对较小 的规模. 因此,未来对于大规模异质结构的制备方 法提出了很高的要求. 在众多的方法中, CVD是实 现这一目标的理想候选者.

#### 5.5 柔性器件

Georgiou 等<sup>[61]</sup> 报道了石墨烯/WS<sub>2</sub> 异质结垂 直 FET 可用于柔性和透明电极. 此外, 相关二维 材料的压电特性也可以应用在柔性器件当中[176], 并且二维材料的"剪纸"技术的相关研究对柔性器 件的发展也具有启发作用<sup>[177,178]</sup>. De Fazio 等<sup>[179]</sup> 报 道了一种基于 PET 衬底的大面积柔性石墨烯/ MoS<sub>2</sub>的 vdWHs 光电探测器,其中用 CVD 方法生 长了厘米级的单层石墨烯和 MoS<sub>2</sub>. 光电探测器具 有透明性和灵活性,表现出较大的光活性面积、高 的光响应和高透明度. 在灵活性方面, 光电探测器 显示,在1.4 cm的小弯曲半径下,归一化光电流偏 差在15%以内,并且在几次弯曲循环后仍能很好 地保持性能. Choi 等[180]利用原子薄的 MoS<sub>9</sub>/石墨 烯异质结构和应变释放装置设计了一个高密度和 半球形弯曲的图像传感器阵列,制备出了用于人眼 感应的光电器件. 近年来, 应变诱导带隙可调谐引 起了人们的极大关注[181,182],可拉伸、可压缩、可弯 曲的柔性电子学和光电子学为利用应变实现二维 材料的性能工程提供了有价值的平台.

#### 5.6 等离极化激元

石墨烯<sup>[183]</sup>以及 h-BN<sup>[184]</sup>的等离极化激元研 究已有许多相关报道.在 vdWHs 中可以看到许多 新的极化现象<sup>[185]</sup>,用 h-BN 封装石墨烯可以消除 石墨烯等离激元与杂质的散射,从而将其反阻尼比 提高 5 倍<sup>[186]</sup>.通过将 h-BN 分隔的几个石墨烯层 夹在中间,在此类多层结构中观察到混合等离激元 模式,并可以通过外部栅压进一步控制<sup>[187]</sup>.石墨烯 中的等离极化和 BN 中的光子极化共同存在,两者 之间的强耦合导致新的集体模式的形成<sup>[188]</sup>.此外, 观察到石墨烯/h-BN 的 vdWHs 中的新的等离激 元-声子极化子混合模式,这是由于单层 h-BN 内 石墨烯等离激元和平面外横向光学声子之间的相 互作用所致<sup>[189]</sup>.

### 6 讨论与展望

十余年来, 二维平面和 vdWHs 的可控制备与 光电应用取得了长足的进步与发展. 本文首先给出 了异质结的定义, 并简要介绍了组成异质结的主要 二维材料的分类及特点, 继而介绍了常用的表征手 段, 以及 LHS 和 vdWHs 的可控制备, 最后介绍了 异质结材料的光电性质及相关器件应用 (图 5).



图 5 文章结构示意图

Fig. 5. Schematic diagram of materials, characterizations, synthesis, properties and applications of 2D heterostructures.

随着科学技术的发展, 表征技术将会越来越精确, 越来越全面, 各种表征技术与手段相互补充将 会使得结果更加真实可靠, 目前, 原位异质结过程 的表征还较为稀缺, 对异质结形成过程的机理探索 仍旧不足. 在可控制备方面, 传统的机械转移与堆 垛会造成聚合物残留和界面污染, 还需要进一步改 进, CVD 直接生长虽可获得高质量、大面积的二 维材料异质结,但也存在界面污染等问题,更为精 细的原子级别的可控制备仍需进一步探索,以新材 料为基础的新的异质结构的新奇性质也有待发现. 此外,特别需要指出,vdWHs与角度相关的物理 学方面的最新进展为层间相互作用工程提供了新 的自由度,伴随着旋转角所产生的新奇性质为多层 异质结的可控制备与应用打开了新的窗口.此外, 未来对电子设备的体积和灵敏度等提出了更高的 要求,高灵敏、柔性甚至可穿戴成为趋势,同时也 对异质结的可控制备与应用提出了更高的要求.

#### 参考文献

- [1] Geim A K, Grigorieva I V 2013 Nature 499 419
- [2] Cai Z, Liu B, Zou X, Cheng H M 2018 Chem. Rev. 118 6091
- [3] Britnell L, Gorbachev R V, Jalil R, Belle B D, Schedin F, Mishchenko A, Georgiou T, Katsnelson M I, Eaves L, Morozov S V, Peres N M R, Leist J, Geim A K, Novoselov K S, Ponomarenko L A 2012 Science 335 947
- [4] Liu Y, Weiss N O, Duan X, Cheng H C, Huang Y, Duan X 2016 Nat. Rev. Mater. 1 1
- [5] Yao W, Wu B, Liu Y 2020 ACS Nano 14 9320
- [6] Yao W Q, Sun J Z, Chen J Y, Wu B, Liu Y Q 2020 Sci. Bull. 65 (in Chinese) [姚文乾, 孙健哲, 陈建毅, 武斌, 刘云圻 2020 科学通报 65]
- [7] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 Nature 490 192
- [8] Zhang Y, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Crommie M F, Shen Y R, Wang F 2009 Nature 459 820
- [9] Luican A, Li G, Reina A, Kong J, Nair R R, Novoselov K S, Geim A K, Andrei E Y 2011 Phys. Rev. Lett. 106 126802
- [10] Chittari B L, Chen G, Zhang Y, Wang F, Jung J 2019 Phys. Rev. Lett. 122 016401
- [11] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 Nature 556 43
- [12] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 Nat. Nanotechnol. 5 722
- [13] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 Phys. Rev. Lett. 105 136805
- [14] Pan Y, Folsch S, Nie Y, Waters D, Lin Y C, Jariwala B, Zhang K, Cho K, Robinson J A, Feenstra R M 2018 Nano Lett. 18 1849
- [15] Tran K, Moody G, Wu F, Lu X, Choi J, Kim K, Rai A, Sanchez D A, Quan J, Singh A, Embley J, Zepeda A, Campbell M, Autry T, Taniguchi T, Watanabe K, Lu N, Banerjee S K, Silverman K L, Kim S, Tutuc E, Yang L, MacDonald A H, Li X 2019 *Nature* 567 71
- [16] Seyler K L, Rivera P, Yu H, Wilson N P, Ray E L, Mandrus D G, Yan J, Yao W, Xu X 2019 Nature 567 66
- [17] Jin C, Regan E C, Yan A, Iqbal Bakti Utama M, Wang D, Zhao S, Qin Y, Yang S, Zheng Z, Shi S, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Zettl A, Wang F 2019 Nature 567 76
- [18] Alexeev E M, Ruiz-Tijerina D A, Danovich M, Hamer M J, Terry D J, Nayak P K, Ahn S, Pak S, Lee J, Sohn J I,

Molas M R, Koperski M, Watanabe K, Taniguchi T, Novoselov K S, Gorbachev R V, Shin H S, Fal'ko V I, Tartakovskii A I 2019Nature~56781

- [19] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 Nat. Commun. 5 4475
- [20] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tománek D, Ye P D 2014 ACS Nano 8 4033
- [21] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B, Wood J D, Alducin D, Myers B D, Liu X I, Fisher B L, Santiago U, Guest J R, Yacaman M J, Ponce A, Oganov A R, Hersam M C, Guisinger N P 2015 Science 350 1513
- [22] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 Science 353 aac9439
- [23] Das P, Fu Q, Bao X, Wu Z S 2018 J. Mater. Chem. A 6 21747
- [24] Woods C R, Britnell L, Eckmann A, Ma R S, Lu J C, Guo H M, Lin X, Yu G L, Cao Y, Gorbachev R V, Kretinin A V, Park J, Ponomarenko L A, Katsnelson M I, Gornostyrev Y N, Watanabe K, Taniguchi T, Casiraghi C, Gao H J, Geim A K, Novoselov K S 2014 Nat. Phys. 10 451
- [25] Melitz W, Shen J, Kummel A C, Lee S 2011 Surf. Sci. Rep. 66 1
- [26] Li H, Qi X, Wu J, Zeng Z, Wei J, Zhang H 2013 ACS Nano 7 2842
- [27] Zhang X, Tan Q H, Wu J B, Shi W, Tan P H 2016 Nanoscale 8 6435
- [28] Li M, Shi Y, Cheng C, Lu L, Lin Y, Tang H, Tsai M, Chu C W, Wei K H, He J H, Chang W H, Suenaga K, Li L J 2015 *Science* 349 524
- [29] Li H, Wu J B, Ran F, Lin M L, Liu X L, Zhao Y, Lu X, Xiong Q, Zhang J, Huang W, Zhang H, Tan P H 2017 ACS Nano 11 11714
- [30] Fang H, Battaglia C, Carraro C, Nemsak S, Ozdol B, Kang J S, Bechtel H A, Desai S B, Kronast F, Unal A A, Conti G, Conlon C, Palsson G K, Martin M C, Minor A M, Fadley C S, Yablonovitch E, Maboudian R, Javey A 2014 Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 111 6198
- [31] Muller D A 2009 Nat. Mater. 8 263
- [32] Zhao C, Wang X, Kong J, Ang J M, Lee P S, Liu Z, Lu X 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 2372
- [33] Zhang X Q, Lin C H, Tseng Y W, Huang K H, Lee Y H 2015 Nano Lett. 15 410
- [34] Krivanek O L, Chisholm M F, Nicolosi V, Pennycook T J, Corbin G J, Dellby N, Murfitt M F, Own C S, Szilagyi Z S, Oxley M P, Pantelides S T, Pennycook S J 2010 Nature 464 571
- [35] Wang L, Meric I, Huang P Y, Gao Q, Gao Y, Tran H, Taniguchi T, Watanabe K, Campos L M, Muller D A, Guo J, Kim P, Hone J, Shepard K L, Dean C R 2013 Science 342 614
- [36] Wang J, Liu D, Huang H, Yang N, Yu B, Wen M, Wang X, Chu P K, Yu X F 2018 Angew Chem. Int. Ed. Engl. 57 2600
- [37] Zhang K, Borys N J, Bersch B M, Bhimanapati G R, Xu K, Wang B, Wang K, Labella M, Williams T A, Haque M A, Barnard E S, Fullerton-Shirey S, Schuck P J, Robinson J A 2017 Sci. Rep. 7 16938
- [38] Gao T, Song X, Du H, Nie Y, Chen Y, Ji Q, Sun J, Yang Y, Zhang Y, Liu Z 2015 Nat. Commun. 6 6835
- [39] Zeng D, Xiao L, Ong W J, Wu P, Zheng H, Chen Y, Peng D L 2017 ChemSusChem 10 4624
- [40] Frank O, Dresselhaus M S, Kalbac M 2015 Acc. Chem. Res.

**48** 111

- [41] Pena-Alvarez M, del Corro E, Morales-Garcia A, Kavan L, Kalbac M, Frank O 2015 Nano Lett. 15 3139
- [42] Frisenda R, Navarro-Moratalla E, Gant P, Perez De Lara D, Jarillo-Herrero P, Gorbachev R V, Castellanos-Gomez A 2018 Chem. Soc. Rev. 47 53
- [43] Schneider G F, Calado V E, Zandbergen H, Vandersypen L M, Dekker C 2010 Nano Lett. 10 1912
- [44] Zomer P J, Dash S P, Tombros N, van Wees B J 2011 Appl. Phys. Lett. 99 232104
- [45] Pizzocchero F, Gammelgaard L, Jessen B S, Caridad J M, Wang L, Hone J, Boggild P, Booth T J 2016 Nat. Commun. 7 11894
- [46] Xu J, Singh S, Katoch J, Wu G, Zhu T, Zutic I, Kawakami R K 2018 Nat. Commun. 9 2869
- [47] Zomer P J, Guimarães M H D, Brant J C, Tombros N, van Wees B J 2014 Appl. Phys. Lett. 105 013101
- [48] Shim J, Bae S H, Kong W, Lee D, Qiao K, Nezich D, Park Y J, Zhao R, Sundaram S, Li X, Yeon H, Choi C, Kum H, Yue R, Zhou G, Ou Y, Lee K, Moodera J, Zhao X, Ahn J H, Hinkle C, Ougazzaden A, J K 2018 *Science* **362** 665
- [49] Liu F, Wu W, Bai Y, Chae S H, Li Q, Wang J, Hone J, Zhu X Y 2020 Science 367 903
- [50] Haigh S J, Gholinia A, Jalil R, Romani S, Britnell L, Elias D C, Novoselov K S, Ponomarenko L A, Geim A K, Gorbachev R 2012 Nat. Mater. 11 764
- [51] Kretinin A V, Cao Y, Tu J S, Yu G L, Jalil R, Novoselov K S, Haigh S J, Gholinia A, Mishchenko A, Lozada M, Georgiou T, Woods C R, Withers F, Blake P, Eda G, Wirsig A, Hucho C, Watanabe K, Taniguchi T, Geim A K, Gorbachev R V 2014 Nano Lett. 14 3270
- [52] Chiu M H, Zhang C, Shiu H W, Chuu C P, Chen C H, Chang C Y, Chen C H, Chou M Y, Shih C K, Li L J 2015 *Nat. Commun.* 6 7666
- [53] Furchi M M, Pospischil A, Libisch F, Burgdorfer J, Mueller T 2014 Nano Lett. 14 4785
- [54] Huo N, Kang J, Wei Z, Li S S, Li J, Wei S H 2014 Adv. Funct. Mater. 24 7025
- [55] Chen P, Zhang T T, zhang J, Xiang J, Yu H, Wu S, Lu X, Wang G, Wen F, Liu Z, Yang R, Shi D, Zhang G 2016 Nanoscale 8 3254
- [56] Li D, Wang B, Chen M, Zhou J, Zhang Z 2017 Small 13 1603726
- [57] Ye L, Wang P, Luo W, Gong F, Liao L, Liu T, Tong L, Zang J, Xu J, Hu W 2017 Nano Energy 37 53
- [58] Yu L, Lee Y H, Ling X, Santos E J, Shin Y C, Lin Y, Dubey M, Kaxiras E, Kong J, Wang H, Palacios T 2014 Nano Lett. 14 3055
- [59] Roy K, Padmanabhan M, Goswami S, Sai T P, Ramalingam G, Raghavan S, Ghosh A 2013 Nat. Nanotechnol. 8 826
- [60] Loan P T, Zhang W, Lin C T, Wei K H, Li L J, Chen C H 2014 Adv. Mater. 26 4838
- [61] Georgiou T, Jalil R, Belle B D, Britnell L, Gorbachev R V, Morozov S V, Kim Y J, Gholinia A, Haigh S J, Makarovsky O, Eaves L, Ponomarenko L A, Geim A K, Novoselov K S, Mishchenko A 2013 Nat. Nanotechnol. 8 100
- [62] Wang J, Li Z, Chen H, Deng G, Niu X 2019 Nano-Micro Lett. 11 48
- [63] Ci L, Song L, Jin C, Jariwala D, Wu D, Li Y, Srivastava A, Wang Z F, Storr K, Balicas L, Liu F, Ajayan P M 2010 Nat. Mater. 9 430

- [64] Duan X, Wang C, Shaw J C, Cheng R, Chen Y, Li H, Wu X, Tang Y, Zhang Q, Pan A, Jiang J, Yu R, Huang Y, Duan X 2014 Nat. Nanotechnol. 9 1024
- [65] Gong Y, Lin J, Wang X, Shi G, Lei S, Lin Z, Zou X, Ye G, Vajtai R, Yakobson B I, Terrones H, Terrones M, Tay B K, Lou J, Pantelides S T, Liu Z, Zhou W, Ajayan P M 2014 *Nat. Mater.* 13 1135
- [66] Chen K, Wan X, Xie W, Wen J, Kang Z, Zeng X, Chen H, Xu J 2015 Adv. Mater. 27 6431
- [67] Levendorf M P, Kim C J, Brown L, Huang P Y, Havener R W, Muller D A, Park J 2012 Nature 488 627
- [68] Liu Z, Ma L, Shi G, Zhou W, Gong Y, Lei S, Yang X, Zhang J, Yu J, Hackenberg K P, Babakhani A, Idrobo J C, Vajtai R, Lou J, Ajayan P M 2013 Nat. Nanotechnol. 8 119
- [69] Han G H, Rodri 'guez-Manzo J A, Lee C W, Kybert N J, Lerner M B, Qi Z J, Dattoli E N, Rappe A M, Drndic M, Johnson A T 2013 ACS Nano 7 10129
- [70] Liu L, Park J, Siegel D A, McCarty K F, Clark K W, Deng W, Basile L, Idrobo J C, Li A P, Gu G 2014 Science 343 163
- [71] Ling X, Lin Y, Ma Q, Wang Z, Song Y, Yu L, Huang S, Fang W, Zhang X, Hsu A L, Bie Y, Lee Y H, Zhu Y, Wu L, Li J, Jarillo-Herrero P, Dresselhaus M, Palacios T, Kong J 2016 Adv. Mater. 28 2322
- [72] Behranginia A, Yasaei P, Majee A K, Sangwan V K, Long F, Foss C J, Foroozan T, Fuladi S, Hantehzadeh M R, Shahbazian-Yassar R, Hersam M C, Aksamija Z, Salehi-Khojin A 2017 Small 13 1604301
- [73] Zheng C, Zhang Q, Weber B, Ilatikhameneh H, Chen F, Sahasrabudhe H, Rahman R, Li S, Chen Z, Hellerstedt J, Zhang Y, Duan W H, Bao Q, Fuhrer M S 2017 ACS Nano 11 2785
- [74] Sun J, Wang Y, Guo S, Wan B, Dong L, Gu Y, Song C, Pan C, Zhang Q, Gu L, Pan F, Zhang J 2020 Adv. Mater.
  32 e1906499
- [75] Gong Y, Lei S, Ye G, Li B, He Y, Keyshar K, Zhang X, Wang Q, Lou J, Liu Z, Vajtai R, Zhou W, Ajayan P M 2015 *Nano Lett.* 15 6135
- [76] Chen K, Wan X, Wen J, Xie W, Kang Z, Zeng X, Chen H, Xu J B 2015 ACS Nano 9 9868
- [77] Chen X, Yang H, Wu B, Wang L, Fu Q, Liu Y 2019 Adv. Mater. 31 e1805582
- [78] Geng D, Dong J, Kee Ang L, Ding F, Yang H Y 2019 NPG Asia Mater. 11 56
- [79] Zhang Z, Chen P, Duan X, Zang K, Luo J, Duan X 2017 *Science* 357 788
- [80] Sahoo P K, Memaran S, Xin Y, Balicas L, Gutierrez H R 2018 Nature 553 63
- [81] Zhang C, Chen Y, Huang J K, Wu X, Li L J, Yao W, Tersoff J, Shih C K 2016 Nat. Commun. 6 10349
- [82] He Y, Sobhani A, Lei S, Zhang Z, Gong Y, Jin Z, Zhou W, Yang Y, Zhang Y, Wang X, Yakobson B, Vajtai R, Halas N J, Li B, Xie E, Ajayan P 2016 Adv. Mater. 28 5126
- [83] Mahjouri-Samani M, Lin M W, Wang K, Lupini A R, Lee J, Basile L, Boulesbaa A, Rouleau C M, Puretzky A A, Ivanov I N, Xiao K, Yoon M, Geohegan D B 2015 *Nat. Commun.* 6 7749
- [84] Afaneh T, Sahoo P K, Nobrega I A P, Xin Y, Gutiérrez H R 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1802949
- [85] Yang S, Wang C, Sahin H, Chen H, Li Y, Li S S, Suslu A, Peeters F M, Liu Q, Li J, Tongay S 2015 Nano Lett. 15 1660
- [86] Reserbat-Plantey A, Kalita D, Han Z, Ferlazzo L, Autier-

Laurent S, Komatsu K, Li C, Weil R, Ralko A, Marty L, Gueron S, Bendiab N, Bouchiat H, Bouchiat V 2014 Nano Lett.  ${\bf 14}~5044$ 

- [87] Tian Z, Zhao M, Xue X, Xia W, Guo C, Guo Y, Feng Y, Xue J 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 12831
- [88] Choudhary N, Islam M R, Kang N, Tetard L, Jung Y, Khondaker S I 2016 J. Phys. Condens. Matter 28 364002
- [89] Liu Z, Song L, Zhao S, Huang J, Ma L, Zhang J, Lou J, Ajayan P M 2011 Nano Lett. 11 2032
- [90] Li Y, Qin J K, Xu C Y, Cao J, Sun Z Y, Ma L P, Hu P A, Ren W, Zhen L 2016 Adv. Funct. Mater. 26 4319
- [91] Yu W J, Liu Y, Zhou H, Yin A, Li Z, Huang Y, Duan X 2013 Nat. Nanotechnol. 8 952
- [92] Shi Y, Zhou W, Lu A Y, Fang W, Lee Y H, Hsu A L, Kim S M, Kim K K, Yang H Y, Li L J, Idrobo J C, Kong J 2012 *Nano Lett.* **12** 2784
- [93]  $\,$  Seo J, Lee J, Jeong G, Park H 2019 Small 15 e1804133  $\,$
- [94] Shi J, Liu M, Wen J, Ren X, Zhou X, Ji Q, Ma D, Zhang Y, Jin C, Chen H, Deng S, Xu N, Liu Z, Zhang Y 2015 Adv. Mater. 27 7086
- [95] Kim S, Kim Y C, Choi Y J, Woo H J, Song Y J, Kang M S, Lee C, Cho J H 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 35444
- [96] Zhang X, Zhang F, Wang Y, Schulman D S, Zhang T, Bansal A, Alem N, Das S, Crespi V H, Terrones M, Redwing J M 2019 ACS Nano 13 3341
- [97] Fu L, Sun Y, Wu N, Mendes R G, Chen L, Xu Z, Zhang T, Rummeli M H, Rellinghaus B, Pohl D, Zhuang L, Fu L 2016 ACS Nano 10 2063
- [98] Shanshan Wang, Xiaochen Wang, Warner J H 2015 ACS Nano 9 5246
- [99] Yan A, Velasco J Jr, Kahn S, Watanabe K, Taniguchi T, Wang F, Crommie M F, Zettl A 2015 Nano Lett. 15 6324
- [100] Cui X, Lee G H, Kim Y D, Arefe G, Huang P Y, Lee C H, Chenet D A, Zhang X, Wang L, Ye F, Pizzocchero F, Jessen B S, Watanabe K, Taniguchi T, Muller D A, Low T, Kim P, Hone J 2015 Nat. Nanotechnol. 10 534
- [101] Zhang Z, Ji X, Shi J, Zhou X, Zhang S, Hou Y, Qi Y, Fang Q, Ji Q, Zhang Y, Hong M, Yang P, Liu X, Zhang Q, Liao L, Jin C, Liu Z, Zhang Y 2017 ACS Nano 11 4328
- [102] Yang T, Zheng B, Wang Z, Xu T, Pan C, Zou J, Zhang X, Qi Z, Liu H, Feng Y, Hu W, Miao F, Sun L, Duan X, Pan A 2017 Nat. Commun. 8 1906
- [103] Wu R, Tao Q, Dang W, Liu Y, Li B, Li J, Zhao B, Zhang Z, Ma H, Sun G, Duan X, Duan X 2019 Adv. Funct. Mater. 29 1806611
- [104] Zhou N, Wang R, Zhou X, Song H, Xiong X, Ding Y, Lu J, Gan L, Zhai T 2018 Small 14 1702731
- [105] Xue Y, Zhang Y, Liu Y, Liu H, Song J, Sophia J, Liu J, Xu Z, Xu Q, Wang Z, Zheng J, Liu Y, Li S, Bao Q 2016 ACS Nano 10 573
- [106] Shi J, Tong R, Zhou X, Gong Y, Zhang Z, Ji Q, Zhang Y, Fang Q, Gu L, Wang X, Liu Z, Zhang Y 2016 Adv. Mater. 28 10664
- [107] Li J, Yang X, Liu Y, Huang B, Wu R, Zhang Z, Zhao B, Ma H, Dang W, Wei Z, Wang K, Lin Z, Yan X, Sun M, Li B, Pan X, Luo J, Zhang G, Liu Y, Huang Y, Duan X, Duan X 2020 Nature 579 368
- [108] Liu D, Hong J, Li X, Zhou X, Jin B, Cui Q, Chen J, Feng Q, Xu C, Zhai T, Suenaga K, Xu H 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1910169
- [109] Zhao Y, Jin S 2019 ACS Mater. Lett. 2 42

- [110] Deng Y, Luo Z, Conrad N J, Liu H, Gong Y, Najmaei S, Ajayan P M, Lou J, Xu X, Ye P D 2014 ACS Nano 8 8292
- [111] Azizi A, Eichfeld S, Geschwind G, Zhang K, Jiang B, Mukherjee D, Hossain L, Piasecki A F, Kabius B, Robinson J A, Alem N 2015 ACS Nano 9 4882
- [112] Xu Z, Khanaki A, Tian H, Zheng R, Suja M, Zheng J G, Liu J 2016 Appl. Phys. Lett. 109 043110
- [113] Ogikubo T, Shimazu H, Fujii Y, Ito K, Ohta A, Araidai M, Kurosawa M, Le Lay G, Yuhara J 2020 Adv. Mater. Interfaces 7 1902132
- [114] Liu X, Hersam M C 2019 Sci. Adv. 5 eaax6444
- [115] Cao Y, Luo J Y, Fatemi V, Fang S, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2016 Phys. Rev. Lett. 117 116804
- [116] Yankowitz M, Xue J, Cormode D, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P, Jacquod P, LeRoy B J 2012 Nat. Phys. 8 382
- [117] Hunt B, Sanchez-Yamagishi J D, Young A F, Yankowitz M, LeRoy B J, Watanabe K, Taniguchi T, Moon P, Koshino M, Jarillo-Herrero P, Ashoori R C 2013 *Science* **340** 1427
- [118] Dean C R, Wang L, Maher P, Forsythe C, Ghahari F, Gao Y, Katoch J, Ishigami M, Moon P, Koshino M, Taniguchi T, Watanabe K, Shepard K L, Hone J, Kim P 2013 Nature 497 598
- [119] Ponomarenko L A, Gorbachev R V, Yu G L, Elias D C, Jalil R, Patel A A, Mishchenko A, Mayorov A S, Woods C R, Wallbank J R, Mucha-Kruczynski M, Piot B A, Potemski M, Grigorieva I V, Novoselov K S, Guinea F, Fal'ko V I, Geim A K 2013 Nature 497 594
- [120] Kim K, Yankowitz M, Fallahazad B, Kang S, Movva H C, Huang S, Larentis S, Corbet C M, Taniguchi T, Watanabe K, Banerjee S K, LeRoy B J, Tutuc E 2016 Nano Lett. 16 1989
- [121] Kim K, DaSilva A, Huang S, Fallahazad B, Larentis S, Taniguchi T, Watanabe K, LeRoy B J, MacDonald A H, Tutuc E 2017 Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 114 3364
- [122] Li Y, Wu B, Guo W, Wang L, Li J, Liu Y 2017 Nanotechnology 28 265101
- [123] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P 2018 Nature 556 80
- [124] Liu X, Hao Z, Watanabe K, Taniguchi T, Halperin B I, Kim P 2019 Nat. Phys. 15 893
- [125] Lee J Y, Khalaf E, Liu S, Liu X, Hao Z, Kim P, Vishwanath A 2019 Nat. Commun. 10 5333
- [126] Liu X, Hao Z, Khalaf E, Lee J Y, Ronen Y, Yoo H, Haei Najafabadi D, Watanabe K, Taniguchi T, Vishwanath A, Kim P 2020 Nature 583 221
- [127] Chen G, Sharpe A L, Gallagher P, Rosen I T, Fox E J, Jiang L, Lyu B, Li H, Watanabe K, Taniguchi T, Jung J, Shi Z, Goldhaber-Gordon D, Zhang Y, Wang F 2019 Nature 572 215
- [128] Liu K, Zhang L, Cao T, Jin C, Qiu D, Zhou Q, Zettl A, Yang P, Louie S G, Wang F 2014 Nat. Commun. 5 4966
- [129] Yao W, Wang E, Bao C, Zhang Y, Zhang K, Bao K, Chan C K, Chen C, Avila J, Asensio M C, Zhu J, Zhou S 2018 Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 115 6928
- [130] Ahn S J, Moon P, Kim T H, Kim H W, Shin H C, Kim E H, Cha H W, Kahng S J, Kim P, Koshino M, Son Y W, Yang C W, Ahn J R 2018 *Science* 361 782

- [131] Suzuki T, Iimori T, Ahn S J, Zhao Y, Watanabe M, Xu J, Fujisawa M, Kanai T, Ishii N, Itatani J, Suwa K, Fukidome H, Tanaka S, Ahn J R, Okazaki K, Shin S, Komori F, Matsuda I 2019 ACS Nano 13 11981
- [132] Deng B, Wang B, Li N, Li R, Wang Y, Tang J, Fu Q, Tian Z, Gao P, Xue J, Peng H 2020 ACS Nano 14 1656
- [133] Shi Y, Zhou W, Lu A Y, Fang W, Lee Y H, Hsu A L, Kim S M, Kim K K, Yang H Y, Li L J, Idrobo J C, Kong J 2013 ACS Nano 7 791
- [134] Das S, Zhang W, Demarteau M, Hoffmann A, Dubey M, Roelofs A 2014 Nano Lett. 14 5733
- [135] Chiu M H, Li X M Y, Zhang X W, Hsu W T, Chang W H, Terrones M, Terrones H, Li L J 2014 ACS Nano 8 9649
- [136] Avsar A, Vera-Marun I J, Tan J Y, Watanabe K, Taniguchi T, Castro Neto A H, Ozyilmaz B 2015 ACS Nano 9 4138
- [137] Wu L, Chen Y, Zhou H, Zhu H 2019 ACS Nano 13 2341
- [138] Rivera P, Schaibley J R, Jones A M, Ross J S, Wu S, Aivazian G, Klement P, Seyler K, Clark G, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Yao W, Xu X 2015 Nat. Commun. 6 6242
- [139] Liu Y, Zhang S, He J, Wang Z M, Liu Z 2019 Nano-Micro Lett. 11 13
- [140] Gong C, Zhang X 2019 Science **363** 706
- [141] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X 2017 *Nature* 546 270
- [142] Zhong D, Seyler K L, Linpeng X, Cheng R, Sivadas N, Huang B, Schmidgall E, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Yao W, Xiao D, Fu K M C, X X 2017 Sci. Adv. 3 e1603113
- [143] Liu Y, Yudhistira I, Yang M, Laksono E, Luo Y Z, Chen J, Lu J, Feng Y P, Adam S, Loh K P 2018 *Nano Lett.* 18 3377
- [144] Zhang D, Liu Y, He M, Zhang A, Chen S, Tong Q, Huang L, Zhou Z, Zheng W, Chen M, Braun K, Meixner A J, Wang X, Pan A 2020 Nat. Commun. 11 4442
- [145] Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, Jalil R, Belle B D, Mishchenko A, Kim Y J, Gorbachev R V, Georgiou T, Morozov S V, Grigorenko A N, Geim A K, Casiraghi C, Castro Neto A H, Novoselov K S 2013 Science 340 1311
- [146] Zhang W, Wang Q, Chen Y, Wang Z, Wee A T S 2016 2 D Mater. 3 022001
- [147] Yang W, Chen G, Shi Z, Liu C C, Zhang L, Xie G, Cheng M, Wang D, Yang R, Shi D, Watanabe K, Taniguchi T, Yao Y, Zhang Y, Zhang G 2013 Nat. Mater. 12 792
- [148] Logoteta D, Fiori G, Iannaccone G 2014 Sci. Rep. 4 6607
- [149] Roy T, Tosun M, Cao X, Fang H, Lien D H, Zhao P, Chen Y Z, Chueh Y L, Guo J, Javey A 2015 ACS Nano 9 2071
- [150] Nourbakhsh A, Zubair A, Dresselhaus M S, Palacios T 2016 Nano Lett. 16 1359
- [151] Roy T, Tosun M, Hettick M, Ahn G H, Hu C, Javey A 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 083111
- [152] Xu J, Jia J, Lai S, Ju J, Lee S 2017 Appl. Phys. Lett. 110 03313
- [153] Pezeshki A, Shokouh S H, Nazari T, Oh K, Im S 2016 Adv. Mater. 28 3216
- [154] Pak J, Lee I, Cho K, Kim J K, Jeong H, Hwang W T, Ahn G H, Kang K, Yu W J, Javey A, Chung S, Lee T 2019 ACS Nano 13 9638
- [155] Lyu J, Pei J, Guo Y, Gong J, Li H 2020 Adv. Mater. 32 e1906000

- [156] Wang X, Yu P, Lei Z, Zhu C, Cao X, Liu F, You L, Zeng Q, Deng Y, Zhu C, Zhou J, Fu Q, Wang J, Huang Y, Liu Z 2019 Nat. Commun. 10 3037
- [157] Ross J S, Klement P, Jones A M, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Taniguchi T, Watanabe K, Kitamura K, Yao W, Cobden D H, Xu X 2014 Nat. Nanotechnol. 9 268
- [158] Pospischil A, Furchi M M, Mueller T 2014 Nat. Nanotechnol. 9 257
- [159] Baugher B W, Churchill H O, Yang Y, Jarillo-Herrero P 2014 Nat. Nanotechnol. 9 262
- [160] Cheng R, Li D, Zhou H, Wang C, Yin A, Jiang S, Liu Y, Chen Y, Huang Y, Duan X 2014 Nano Lett. 14 5590
- [161] Withers F, Del Pozo-Zamudio O, Mishchenko A, Rooney A P, Gholinia A, Watanabe K, Taniguchi T, Haigh S J, Geim A K, Tartakovskii A I, Novoselov K S 2015 *Nat. Mater.* 14 301
- [162] Gaskell J, Eaves L, Novoselov K S, Mishchenko A, Geim A K, Fromhold T M, Greenaway M T 2015 Appl. Phys. Lett. 107 103105
- [163] Baines Y, Buckley J, Biscarrat J, Garnier G, Charles M, Vandendaele W, Gillot C, Plissonnier M 2017 Sci. Rep. 7 8177
- [164] Nazir G, Kim H, Kim J, Kim K S, Shin D H, Khan M F, Lee D S, Hwang J Y, Hwang C, Suh J, Eom J, Jung S 2018 *Nat. Commun.* 9 5371
- [165] Wang Y, Xiang D, Zheng Y, Liu T, Ye X, Gao J, Yang H, Han C, Chen W 2020 Adv. Opt. Mater. 8 1901867
- [166] Paur M, Molina-Mendoza A J, Bratschitsch R, Watanabe K, Taniguchi T, Mueller T 2019 Nat. Commun. 10 1709
- [167] Bie Y Q, Grosso G, Heuck M, Furchi M M, Cao Y, Zheng J, Bunandar D, Navarro-Moratalla E, Zhou L, Efetov D K, Taniguchi T, Watanabe K, Kong J, Englund D, Jarillo-Herrero P 2017 Nat. Nanotechnol. 12 1124
- [168] Sheng Y, Chen T, Lu Y, Chang R J, Sinha S, Warner J H 2019 ACS Nano 13 4530
- [169] Chang H, Chen Z, Li W, Yan J, Hou R, Yang S, Liu Z, Yuan G, Wang J, Li J, Gao P, Wei T 2019 *Appl. Phys. Lett.* 114 091107
- [170] Jariwala D, Davoyan A R, Wong J, Atwater H A 2017 ACS Photonics 4 2962
- [171] Flöry N, Jain A, Bharadwaj P, Parzefall M, Taniguchi T, Watanabe K, Novotny L 2015 Appl. Phys. Lett. 107 123106
- [172] Wong J, Jariwala D, Tagliabue G, Tat K, Davoyan A R, Sherrott M C, Atwater H A 2017 ACS Nano 11 7230
- [173] Murthy A A, Stanev T K, Cain J D, Hao S, LaMountain T, Kim S, Speiser N, Watanabe K, Taniguchi T, Wolverton C, Stern N P, Dravid V P 2018 *Nano Lett.* 18 2990
- [174] Lee C H, Lee G H, van der Zande A M, Chen W, Li Y, Han M, Cui X, Arefe G, Nuckolls C, Heinz T F, Guo J, Hone J, Kim P 2014 Nat. Nanotechnol. 9 676
- [175] Long M, Liu E, Wang P, Gao A, Xia H, Luo W, Wang B, Zeng J, Fu Y, Xu K, Zhou W, Lv Y, Yao S, Lu M, Chen Y, Ni Z, You Y, Zhang X, Qin S, Shi Y, Hu W, Xing D, Miao F 2016 Nano Lett. 16 2254
- [176] Wu W, Wang L, Li Y, Zhang F, Lin L, Niu S, Chenet D, Zhang X, Hao Y, Heinz T F, Hone J, Wang Z L 2014 Nature 514 470
- [177] Blees M K, Barnard A W, Rose P A, Roberts S P, McGill K L, Huang P Y, Ruyack A R, Kevek J W, Kobrin B, Muller D A, McEuen P L 2015 *Nature* **524** 204
- [178] Shyu T C, Damasceno P F, Dodd P M, Lamoureux A, Xu L,

Shlian M, Shtein M, Glotzer S C, Kotov N A 2015 $\it Nat.$   $\it Mater.~14$ 785

- [179] De Fazio D, Goykhman I, Yoon D, Bruna M, Eiden A, Milana S, Sassi U, Barbone M, Dumcenco D, Marinov K, Kis A, Ferrari A C 2016 ACS Nano 10 8252
- [180] Choi C, Choi M K, Liu S, Kim M S, Park O K, Im C, Kim J, Qin X, Lee G J, Cho K W, Kim M, Joh E, Lee J, Son D, Kwon S H, Jeon N L, Song Y M, Lu N, Kim D H 2017 Nat. Commun. 8 1664
- [181] He Y, Yang Y, Zhang Z, Gong Y, Zhou W, Hu Z, Ye G, Zhang X, Bianco E, Lei S, Jin Z, Zou X, Yang Y, Zhang Y, Xie E, Lou J, Yakobson B, Vajtai R, Li B, Ajayan P 2016 *Nano Lett.* 16 3314
- [182] Lei Y, Pakhira S, Fujisawa K, Wang X, Iyiola O O, Perea Lopez N, Laura Elias A, Pulickal Rajukumar L, Zhou C, Kabius B, Alem N, Endo M, Lv R, Mendoza-Cortes J L, Terrones M 2017 ACS Nano 11 5103
- [183] Grigorenko A N, Polini M, Novoselov K S 2012 Nat. Photonics 6 749

- [184] Dai S, Fei Z, Ma Q, Rodin A S, Wagner M, McLeod A S, Liu M K, Gannett W, Regan W, Watanabe K, Taniguchi T, Thiemens M, Dominguez G, Castro Neto A H, Zettl A, Keilmann F, Jarillo-Herrero P, Fogler M M, Basov D N 2014 Science 343 1125
- [185] Chen J, Ouyang W, Yang W, He J H, Fang X 2020 Adv. Funct. Mater. 30 1603884
- [186] Woessner A, Lundeberg M B, Gao Y, Principi A, Alonso-Gonzalez P, Carrega M, Watanabe K, Taniguchi T, Vignale G, Polini M, Hone J, Hillenbrand R, Koppens F H 2015 Nat. Mater. 14 421
- [187] Zhang K, Yap F L, Li K, Ng C T, Li L J, Loh K P 2014 Adv. Funct. Mater. 24 731
- [188] Dai S, Ma Q, Liu M K, Andersen T, Fei Z, Goldflam M D, Wagner M, Watanabe K, Taniguchi T, Thiemens M, Keilmann F, Janssen G C, Zhu S E, Jarillo-Herrero P, Fogler M M, Basov D N 2015 Nat. Nanotechnol. 10 682
- [189] Yang X, Zhai F, Hu H, Hu D, Liu R, Zhang S, Sun M, Sun Z, Chen J, Dai Q 2016 Adv. Mater. 28 2931

SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

## Controllable preparation and photoelectric applications of twodimensional in-plane and van der Waals heterostructures<sup>\*</sup>

Yao Wen-Qian<sup>1)2)#</sup> Sun Jian-Zhe<sup>1)#</sup> Chen Jian-Yi<sup>1)</sup> Guo Yun-Long<sup>1)</sup>

Wu Bin<sup>1)†</sup> Liu Yun-Qi<sup>1)2)‡</sup>

1) (Key Laboratory of Organic Solids, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences,

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (Sino-Danish Center for Education and Research, Sino-Danish College, University of

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 27 August 2020; revised manuscript received 14 September 2020)

#### Abstract

Since the discovery of graphene, two-dimensional (2D) materials have received continuous attention and carried out in-depth exploration and development due to their excellent properties. With the exploration of the preparation of new 2D materials, one began to consider the synergistic effects produced by the in-plane junction and interlayer stacking to compensate for the defects of a single material and obtain some new properties. Matching the lattice structure to achieve specific functionalization, or using van der Waals force to achieve stacking, helps to introduce a new degree of freedom by combining different 2D materials, and open a new window for the research and practical application of 2D materials.

From the perspective of atomic manufacturing, in this article we introduce the controllable preparation and optoelectronic applications of 2D planar and van der Waals heterojunction materials. First, we briefly introduce the common 2D materials such as graphene, hexagonal boron nitride, transition metal dichalcogenides and black phosphorus used in the preparation of heterojunctions and related concepts of heterojunctions. Second, we review, in principle, the commonly used characterization methods including scanning probe-based techniques, spectrum-based, electron-based imaging techniques and others. Third, we summarize the preparation methods of planar and vertical heterojunctions. Basically, mechanical transfer method such as wet or dry method can be used to produce various vertical heterostructures of 2D materials, but usually lack the scalability. On the other hand, chemical vapor deposition method provides a scalable route to producing the planar heterostructure and vertical structure of 2D materials. Several strategies have been developed to produce various heterostructures. In addition, the recent development of twist-angle and quasi-crystalline bi-layer graphene is briefly reviewed. Fourth, the properties and applications of 2D van der Waals heterostructures such as field-effect transistor, light emitting diode, solar cell, flexible optoelectronic devices and plasmonic applications are introduced. Finally, the problems in the field are discussed, and the outlook is provided.

Keywords: van der Waals materials, heterostructure, controllable preparation, photoelectric devicePACS: 79.60.Jv, 74.78.Fk, 81.05.ue, 85.30.-zDOI: 10.7498/aps.70.20201419

<sup>\*</sup> Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2016YFA0200101), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21633012, 61890940), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. XDB30000000), and the CAS Key Research Program of Frontier Sciences, China (Grant No. QYZDY-SSW-SLH029).

 $<sup>^{\#}\,</sup>$  These authors contributed equally.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wubin@iccas.ac.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: liuyq@iccas.ac.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 气相沉积技术在原子制造领域的发展与应用

郭秦敏 秦志辉

Development and application of vapor deposition technology in atomic manufacturing Guo Qin-Min Qin Zhi-Hui

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 028101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201436 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201436 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展

Research progress of monolayer two-dimensional atomic crystal materials grown by molecular beam epitaxy in ultra-high vacuum conditions

物理学报. 2020, 69(11): 118101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174

Al纳米颗粒表面等离激元对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon 物理学报. 2019, 68(10): 107301 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062

等离子增强原子层沉积低温生长GaN薄膜

Low temperature depositions of GaN thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition 物理学报. 2017, 66(9): 098101 https://doi.org/10.7498/aps.66.098101

钙钛矿薄膜气相制备的晶粒尺寸优化及高效光伏转换

Optimization of grain size to achieve high-performance perovskite solar cells in vapor deposition 物理学报. 2019, 68(7): 078801 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182221

化学气相沉积石墨烯薄膜的洁净转移

Clean transfer of chemical vapor deposition graphene film 物理学报. 2019, 68(9): 096801 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190279

金属有机物化学气相沉积同质外延GaN薄膜表面形貌的改善

Surface morphology improvement of homoepitaxial GaN grown on free-standing GaN substrate by metalorganic chemical vapor deposition

物理学报. 2017, 66(10): 106101 https://doi.org/10.7498/aps.66.106101

## <sup>专题—原子制造:基础研究与前沿探索</sup> 气相沉积技术在原子制造领域的发展与应用\*

郭秦敏1) 秦志辉2)†

(武汉科技大学,省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室,武汉 430081)
(湖南大学物理与微电子科学学院,微纳光电器件及应用教育部重点实验室,长沙 410082)

(2020年8月31日收到; 2020年9月20日收到修改稿)

随着未来信息器件朝着更小尺寸、更低功耗和更高性能方向的发展,构建器件的材料尺寸将进一步缩 小.传统的"自上而下"技术在信息器件发展到纳米量级时遇到瓶颈,而气相沉积技术由于其能在原子尺度构 筑纳米结构引起极大关注,被认为是最有潜力突破现有制造极限进而在原子尺度构造、搭建物质形态的"自 下而上"方法.本文重点讨论适用于低维材料的原子尺度制造的分子束外延技术和原子层沉积/刻蚀技术.简 要介绍相关技术中蕴含的科学原理及其在纳米信息器件加工和制造领域的应用,并探讨如何在原子尺度实 现对低维功能材料厚度和微观形貌的精密控制.

关键词: 气相沉积, 原子制造, 分子束外延, 原子层沉积 PACS: 81.15.-z, 68.55.-a, 82.33.Fg, 85.40.Sz

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201436

#### 1 引 言

中国正从一个制造大国迈向制造强国,但是作 为半导体工业核心的芯片技术,尤其是高端芯片, 即线宽为几纳米的芯片依然是我国制造业的短 板<sup>[1]</sup>.集成电路微纳加工领域一直遵循着摩尔定律, 基于激光的光刻技术已成为最成功、最成熟的技 术<sup>[2-6]</sup>.然而,随着未来信息器件朝着更小尺寸、更 低功耗和更高性能方向的发展,人们对材料在量子 限域下物理性质认识不断深化,器件尺寸微缩化到 纳米量级,而传统的制造工艺受到激光波长限制遇 到了瓶颈<sup>[3]</sup>,需要新的技术去实现继续发展<sup>[7,8]</sup>.气 相沉积 (vapor deposition)技术<sup>[9]</sup>从微观原子、分 子入手,在一定的条件下控制其聚集到基底表面, 通过逐步可控的增加原子、分子数量形成具有各种 光电磁功能的低维材料,是"自下而上"(bottomup)的技术,是未来原子制造领域突破尺寸瓶颈最 有潜力的技术之一[10,11].

气相沉积是指含有成膜元素的气态物质经过 物理或化学过程析出在固态衬底上,从而成膜, 相应地可以分为两大类:一类是物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD),另一类是化学 气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD).二 者的本质区别在于沉积的薄膜组成材料与所蒸发 的材料是否一致.PVD 中蒸发和沉积只发生物理 过程,在沉积前后,材料仅从蒸发源通过气相转移 到基底上去,并没有发生化学性质的变化.而 CVD 则是把含有构成元素薄膜的气态反应物质或者经 过气化的固体、液体物质引入反应室,在气相中或 衬底表面发生化学反应形成薄膜的过程<sup>[12]</sup>.

本文基于原子制造在当今微电子领域的重要 性,介绍几种具有原子精度构筑低维材料的气相沉 积技术,从原理上理解其原子制造能力,结合具体 实例探讨其在纳米器件制备与加工领域的应用与 发展.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 51772087) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B 类)(批准号: XDB3000000) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zhqin@hnu.edu.cn

<sup>© 2021</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society
# 2 物理气相沉积 (PVD)

物理气相沉积中气化材料源的方式可以是直 接通电流或用电子束轰击加热使其蒸发[13-15],也 可以是通过等离子体产生的高能离子束 (如 Ar+离 子)进行轰击实现[16,17],还可以是通过激光辐照加 热[18,19] 的方法使其局部蒸发到气相中,相应的代表 技术为分子束外延 (molecular beam epitaxy, MB-E)<sup>[20-23]</sup>、磁控溅射 (magnetron sputtering)<sup>[24-27]</sup> 和 脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD)<sup>[19,28,29]</sup>. PLD 是在真空条件下,将脉冲高能激光束聚焦后 照射到源材料表面,局部高温使得表面原子或分子 蒸发气化,而后沉积到基底表面上;而磁控溅射是 在反应腔中通入氩气,在合适气压情况下外加偏置 电压诱导氩气辉光放电,产生Ar+离子,经过电场 加速 Ar+离子会高速轰击源材料表面, 溅射出表面 原子分子或者团簇, 施加磁场促使粒子进行螺旋运 动, 增加轰击源表面几率, 从而大幅提高溅射效率. 由于这两种沉积方式沉积速率快,更加适用于较厚 的薄膜制备,在原子尺度的低维材料制备方面则 MBE 更具优势.

MBE 技术是在 20 世纪 70 年代发展起来的一种高质量薄膜生长技术, 是利用真空中加热蒸发材料, 在衬底沉积原子或分子, 该技术是由贝尔实验室的 Cho 和 Arthur<sup>[20]</sup>发明. 由于在高真空中气压很低 ( $P \le 10^{-3}$  Pa), 原子分子数目很少, 其平均自由程 (mean free path)长达数米, 因此蒸发出来的原子或分子是径直喷射到衬底表面, 经过在晶体表面上的吸附、扩散、成膜等过程实现外延生长. 但在实际的 MBE 生长系统中, 往往需要更高真空度的超高真空环境 ( $P \le 10^{-7}$  Pa) 以保证材料生长过程中不受外来物质污染, 生长出纯度极高的材料.

MBE系统中通常的材料源为元素单质蒸发 源,而不是目标化合物材料直接蒸发.例如,生长 GaAs薄膜,通常需要独立的单质 Ga源和 As源, 而不是直接用 GaAs源,因此 MBE 方法被形象地 称为"原子喷涂技术" (atomic spray painting).因 为大多数化合物在加热蒸发的时候,组成化合物的 不同元素原子不会同时被蒸发出来,这与通常所认 识到的有机分子蒸发情况有所不同.对于直接蒸 发 GaAs源制备 GaAs薄膜,As原子会率先被蒸 发出来,即在刚开始基本上都是 As 原子,而到后 来 As 原子快消耗完时, Ga 原子才会大量的被蒸 出,这显然不利于制备高质量的 GaAs 薄膜.

在 MBE 生长过程中, 衬底温度也是决定薄膜 质量的重要因素. 低温时, 衬底表面原子的动能不 足以克服不同吸附位置间的扩散势垒, 遂将随机无 序地稳定吸附在表面, 导致晶体薄膜质量下降; 而 在较高温度的衬底表面上, 原子吸附在表面后将会 脱附或者解离, 从而导致生长速度变慢或者薄膜质 量下降; 只有在衬底温度处于适中范围时, 原子将 具有合适动能, 可以在表面进行扩散重新排列, 形 成高质量有序结构.

MBE系统的结构如图 1 所示.为了实时观测 MBE 的薄膜生长质量和厚度,通常配备反射式高 能电子衍射 (reflection high energy electron diffraction, RHEED)<sup>[30,31]</sup>,其工作原理如图 2 所示,一 束 10—30 keV 高能电子以 1°—2°小角度掠入射到 衬底表面,经过表面晶格的衍射后,在荧光屏上产 生衍射条纹.MBE 的先驱者 Wood<sup>[32]</sup>在 MBE 生 长过程中发现,薄膜的 RHEED 衍射图样的强度, 尤其是镜面反射点的强度随着生长过程周期波动 (oscillation),每个亮暗周期对应着一个单原子层 的生长.



图 1 MBE 系统结构示意图 Fig. 1. Schematic diagram of MBE system.

单原子层从成核到长大过程中 (如图 2 所示), 由于表面粗糙度的变化,使得表面漫反射增强,而 镜面反射强度变小,在单层膜长大到一半覆盖度的 时候,粗糙度最大,漫反射最大,而随后随着原子 层继续长大镜面反射逐渐增强,从而形成周期波动 的现象,而波动周期对应着是单原子层沉积,可用 来实时监测 MBE 生长过程,实现单原子层的精确 控制.



图 2 RHEED 系统示意图和漫反射现象随着薄膜生长的 关系示意图

Fig. 2. Schematic diagram of RHEED, and the relationship between diffuse reflection and film coverage during growth.

MBE 技术由于生长环境干净,可以制备出纯 度高、缺陷少、结晶度高、组分可控的薄膜,而配 合 RHEED 又可以实现单原子层的生长和实时监 控. 正是利用 MBE 这些优势,研究人员在 SrTiO<sub>3</sub> (111) 表面 MBE 生长了 Cr<sub>0.15</sub>(Bi<sub>0.1</sub>Sb<sub>0.9</sub>)<sub>1.85</sub>Te<sub>3</sub> 薄 膜,该薄膜在极低温下 (30 mK) 呈现出显著的量 子反常霍尔现象<sup>[33]</sup>,电荷输运测量显示出反常霍 尔电阻为 25800Ω,与理论预测值 h/e<sup>2</sup> —致 (h 为 普朗克常数, e 为电子电量).量子霍尔效应是利用 电子结构的拓扑性质使其边缘电子态可在宏观尺 度保持其量子力学特性,尤其是无能耗的性质.而 该工作中实现的量子反常霍尔效应巧妙利用材料 自身磁场,使其可以在不需要外加磁场的状态下就 可以实现量子霍尔效应,为现代工业中微纳器件的 功耗问题提供了非常有前景的解决方案<sup>[33–35]</sup>.

MBE 生长最关键的要素就是沉积速率很低, 使得表面吸附原子后能够充分扩散成核形成高质 量外延薄膜,因此 MBE 还被广泛应用于生长单层 或少层超薄膜,比如制备各种低维材料和超薄电荷 屏蔽层等<sup>[36-41]</sup>.

锗烯是非常重要的类石墨烯材料,理论预测锗 烯具有比石墨烯和硅烯更强的自旋轨道耦合能隙, 理论研究表明锗烯具有量子自旋霍尔效应<sup>[42]</sup>和高 温超导<sup>[43]</sup>等非常重要的电子学特性.研究人员首 次成功利用 MBE 方法在 Pt(111) 衬底上制备出高 质量的二维原子晶体-锗烯<sup>[37]</sup>,如图 3 所示.扫描隧 道显微镜 (STM) 结合低能电子衍射 (LEED) 结果 研究发现锗原子在 Pt(111) 表面形成 ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ ) 超结构锗烯,每个超结构单胞中有 18 个 Ge 原子, 其中有 3 个 Ge 原子高于其他 15 个,形成翘曲 (buckled) 的锗烯结构.

近期,研究人员在 Cu(111) 表面用 MBE 方法 也成功可控制备出单层和双层 (Bernal-stacked) 锗烯<sup>[38]</sup>, 如图 4 所示. 相对于 Pt(111) 表面, Cu(111) 的晶格常数与锗烯晶格匹配度更好,因此制备出的 锗烯更为规整,单层锗烯展现出蜂窝结构.密度泛 函理论模拟计算证实, 双层锗烯的蜂窝结构由两层 锗烯堆垛组成, 是一种翘曲结构, 这与 Ag(111) 表 面的硅烯十分类似[44]. 理论和实验结果都证实, 单 层和双层锗烯在电子结构上具有很大区别, 单层锗 烯由于只有一层原子且直接与金属基底相接触,因 此它们之间具有较强相互作用, 而双层锗烯中的上 层锗烯则被下层锗烯屏蔽了来自铜基底的电子散 射作用,展现出近自由锗烯具备的狄拉克电子态, 因此, 在扫描隧道显微谱 (STS) 中呈现出费米能 级附近的"V"形对称电子结构,而在实验中锗烯的 单双层数可以通过调节 MBE 的生长条件即可实 现精确控制.

锗烯还在其他衬底表面成功实现 MBE 生长 制备,包括 Au(111)<sup>[45]</sup>和 Al(111)<sup>[46]</sup>等. 类石墨烯 二维材料,除锗烯外,硅烯<sup>[44,47]</sup>、硼烯<sup>[48-50]</sup>、铪烯<sup>[51]</sup>、 锡烯<sup>[39]</sup>等都被用 MBE 方法成功制备.

与石墨烯类材料类似的,同样具有蜂窝状原子 结构的过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenide, TMD) 是一类非常重要的二维材料. 近期,通过加热蒸发硒原子,研究人员在 Cu(111) 衬底上用 MBE 方法沉积了高度有序的蜂窝状结 构 (图 5)<sup>[52]</sup>. 在该结构中,硒原子在表面形成相对 于 Cu(111) 衬底的 $\begin{pmatrix} 1 & 8 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}$ 超结构,它可以看作



图 3 (a) Pt(111) 表面锗烯的理论计算结构; (b)—(g) 不同位置的 Ge 原子对以及 Ge 单原子与最近邻基底 Pt 原子间电子局域 函数的计算模拟; (h)—(j) 锗烯的实验结果 (LEED, STM 图像及表观高度)<sup>[37]</sup>

Fig. 3. (a) Theoretical model of germanene on Pt (111) surface, and the electron localization functions of the cross-sections between the germanium pairs (b)–(f) and between one germanium atom and its nearest Pt neighbor (g). (h)–(j) The experimental results of LEED pattern, STM image and the apparent height along the indicated line in the STM image, respectively<sup>[37]</sup>.

是在一个方向上有晶格压缩形变的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  R 30°结构,正是由于这晶格失配导致表面结构呈现 条状的 Moiré结构.这种单层的铜硒薄膜展示出了 150 meV 的能隙结构 (见图 5 中的 STS 结果).

在众多影响微纳电子器件性能的因素当中,沟 道材料本征性质毫无疑问起着决定性作用,因此添 加电荷脱耦层来研究器件材料本征性质非常重要. 氯化钠作为一种绝缘离子型化合物,带宽可以达 到 6—8 eV,且非常惰性,其超薄薄膜可以用作屏 蔽表面分子与基底相互作用的脱耦层.如图 6 所 示,研究人员利用 MBE 方法在 Cu(100) 表面外延 生长了 2—3 个原子层厚度的氯化钠超薄膜<sup>[36]</sup>,这 种厚度的 NaCl 层在扫描隧道显微镜下不会影响 正常隧穿成像,同时还可以有效屏蔽分子与金属基 底间的较强相互作用.通过对其上吸附的有机单分 子 CoPc 的电子性质研究表明, 分子显现出近自由 分子的状态<sup>[53]</sup>, 说明超薄 NaCl 层已经足够屏蔽来 自衬底的电子散射作用, 可以用于研究微电子器件 材料的本征性质. 为了与传统硅基半导体工业结 合, 法国研究组<sup>[54]</sup>在 Si(111) 表面成功 MBE 外延 生长了超薄氯化钾薄膜. 这些工作将为发展二维材 料器件、筛选材料性能提供重要的实验基础.

# 3 化学气相沉积 (CVD)

CVD 是利用气态物质在气相或者气固界面上 反应生成固态沉积物的技术.由于 CVD 薄膜具有 层内致密且均匀、与基底结合牢固、沉积速度快、 薄膜质量稳定等优点,而且有成熟的工艺可以制备 高熔点的单晶、多晶或者无定形态的碳化物、氮化 物、硅化物等特种陶瓷薄膜材料,因此被广泛应用



图 4 (a) Cu(111) 表面制备的锗烯; (b), (c) Cu(111) 基底和锗烯的原子分辨图像; (d) 双层锗烯的吸附结构模型; (e) 相应的 STM 图像模拟, 与实验结果 (c) 吻合; (f) 单层 (红色) 和双层 (黑色) 锗烯的电子结构 (STS 谱), 插图为 Cu(111) 基底 STS 谱用于 标定针尖状态<sup>[38]</sup>

Fig. 4. (a) STM image of germanene on Cu(111); (b), (c) the atomic-resolved STM images of Cu(111) substrate and germanene, respectively; (d) the adsorption model of bilayer germanene; (e) the simulated STM image with the features fitting very well with the experimental observations; (f) the STS of monolayer (red) and bilayer (black) germanene, and inset is STS taken on the bare Cu(111) to verify the condition of the tip<sup>[38]</sup>.



图 5 (a)—(c) 在 Cu(111) 表面 MBE 生长的不同取向的硒化铜蜂窝状结构的 STM 图像; (d) 用于标定针尖状态的 Cu(111) 表面 标准 STS 谱; (e) CuSe 结构的 STS 谱<sup>[2]</sup>

Fig. 5. (a)–(c) The STM images of honeycomb structures with equivalent orientations on Cu(111) by means of MBE growth; (d) the standard STS of Cu(111) for checking tip status; (e) electronic structure (STS) of CuSe structures<sup>[52]</sup>.





于刀具材料、耐磨耐热耐腐蚀材料、航天工业中特殊涂层材料<sup>[11,55-61]</sup>.实际上,CVD最早的应用是在微电子领域,1955年,西门子公司成功开发了利用SiHCl<sub>3</sub>在还原炉内加热硅棒上CVD外延生长高纯多晶硅的工艺.随后,各种纳米材料尤其是碳纳米管、氧化锌纳米结构等制备进一步推动了CVD在微电子领域的发展<sup>[62-64]</sup>.直到2004年石墨烯被发现<sup>[65]</sup>,CVD就以其制备简单、可实现大面积生长、容易转移等突出优点逐渐发展成为高效制备石墨烯的主要方法<sup>[66-74]</sup>.

CVD 法生长石墨烯的机理主要有两种<sup>[75]</sup>,如 图 7 所示,一种是偏析机制,以 Ni 箔基底为代表, 在生长过程中,含碳有机化合物前驱体 (如 CH<sub>4</sub> 等) 会溶解到 Ni 箔体相中去形成含碳固溶体,然 后该固溶体表面偏析出碳原子形成石墨烯;另一种 是表面反应机制,以 Cu 箔基底为代表,前驱体分 子在 CVD 过程中首先吸附在表面,然后发生表面 化学反应分解前驱体,使碳原子留在表面形成石 墨烯.

## 3.1 原子层沉积

随着化学气相沉积技术的发展,衍生出一种特



图 7 两种主要的石墨烯的 CVD 生长机制<sup>[75]</sup> (a) 偏析 机制; (b) 表面化学反应机制

Fig. 7. Two main mechanisms of CVD growth of graphene<sup>[75]</sup> (a) Segregation mechanism; (b) surface reaction mechanism.

殊的化学气相沉积技术——原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD),亦称原子层外延 (atomic layer epitaxy)技术.与传统化学气相沉积的连续过程不同,它是利用不同气相前驱体脉冲交替通入反应腔室,周期性间歇式地在表面沉积材料的一种方法.它的主要机理是通过特殊的具有自限性 (self-limiting)和自饱和性 (saturated)的表面化学反应实现对生长过程的自动控制<sup>[76]</sup>. ALD 最早是

由苏联<sup>[77,78]</sup>和芬兰<sup>[79]</sup>的科学家在六七十年代分别 独立提出的,经过不断的发展,已成为一种强有 力的薄膜制备手段<sup>[18,61,76,80–99]</sup>.目前在微电子工 业<sup>[82,87,100–102]</sup>、能源催化<sup>[86,103–105]</sup>、光学<sup>[106]</sup>、纳米 技术<sup>[107]</sup>和生物医学<sup>[108,109]</sup>方面发挥着重要作用. 例如,在2007年,Intel公司率先将ALD制备所得 的超薄铪基氧化物作为栅极介质层引入到45 nm 节点的半导体工艺中,获得了功率更低,速度更快 的酷睿微处理器.

典型的原子层沉积系统如图 8 所示,通常由前 驱体源、气路系统、电子控制系统和真空系统构 成. 随着原子层沉积在实验中的不断优化, 逐步衍 生出了各式各样的原子层沉积系统,包括等离子 体增强原子层沉积 (PEALD)<sup>[110,111]</sup>、分子层沉积 (MLD)<sup>[81,112,113]</sup>、空间ALD<sup>[114-117]</sup>、电化学ALD<sup>[118,119]</sup> 等. 其中 PEALD 属于能量增强型 ALD, 能够生长 传统 ALD 难以生长的一些材料, 如金属、氮化物 等; 空间 ALD 则突破传统 ALD 技术的时间和空 间限制,可以实现薄膜的连续式快速增长进而大批 量制造,这些方法的核心是利用表面自限制反应来 达到逐个原子层生长的目的,通过控制半反应过程 次数可以很精确地在原子尺度控制原子层数. 举例 说来,晶体管器件中常用的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层是以有机金属 化合物三甲基铝 (TMA) 作为金属铝源, 水蒸汽为 氧源进行 ALD 沉积, 总反应过程由以下反应式来 表述: Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+ H<sub>2</sub>O→Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>. 制备过程中, 每个制备循环包含两个半反应和两次吹扫过程,如 图 9 所示.





相比其他沉积方式 (如图 10(a) 所示), 例如传 统化学气相沉积、物理气相沉积、溶胶凝胶 (sol-



图 9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的 ALD 制备过程<sup>[76]</sup> Fig. 9. The ALD process of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[76]</sup>.

gel) 等薄膜沉积技术, ALD 具有优异的三维贴合性 (conformality) 和大面积均匀性 (uniformity), 特别适合复杂表面形貌及高深宽 (high aspect ratio) 结构的填隙生长. 在具有窄纳米深槽的硅基 底进行 Cu<sub>2</sub>S 薄膜生长实验<sup>[120]</sup>, 结果表明薄膜具 有近 100% 的覆盖率和良好的贴合性 (图 10(b)), 保形性是 ALD 最突出的优点, 可很好地解决目前 功能器件中的缺陷和均匀性的问题.

在沉积过程中,影响原子层沉积速率的因素包括气体暴露量和沉积温度.对大多数前驱体而言, ALD 过程中完全占据基底表面的过程大约会在2s内完成,延长吸附时间只会造成前驱体浪费,并 不能提高吸附量;而吹扫过程一般会在10s左右, 否则会造成上一个前驱体残留于下一个前驱体在 到达表面前就发生反应,影响表面共构型和均 一性.

化学吸附是一个热力学过程,会受反应温度的 影响.如图 11 所示,一般来说原子层沉积速率有 一个温度窗口,若低于窗口温度,前驱体会产生物 理冷凝吸附;而温度过高的话,前驱体会受热分解, 甚至已经沉积好的原子层会解吸附.ALD 过程中 需要通过控制使整个基板不同区域的温度处于原 子层沉积温度窗口,沉积速率接近恒定值.

除此之外, ALD 生长过程中对沉积的表面也 非常敏感. 例如, 生长 SiO<sub>2</sub> 时, 表面具有亲水性的



图 10 (a) ALD 与其他方式镀膜效果比较; (b) 在深高宽 比 Si 结构上原子沉积 Cu<sub>2</sub>S 薄膜的 SEM 照片<sup>[120]</sup>

Fig. 10. (a) The coating effects of ALD and other methods; (b) cross-sectional SEM images of ALD Cu<sub>2</sub>S film on silicon trench structure<sup>[120]</sup>.



图 11 气体前驱体暴露量和沉积温度对原子层沉积镀膜 速率的影响

Fig. 11. Effects of gaseous precursor exposure and deposition temperature on deposition rate of atomic layers. -OH基团的区域就容易成核,而在具有疏水性 -H的表面则几乎不成核<sup>[100,121]</sup>.目前精密微纳加 工中迫切需要实现薄膜自对准生长,基于原子层沉 积的方法,发展了选区原子层沉积 (area-selective ALD, AS-ALD)即特定区域选择性沉积.目前在 已经实现的 AS-ALD 主要有两种方式:自组装单 层膜法 (SAMs)和聚合物法<sup>[122]</sup>.这两种方法的原 理都是利用有机分子 SAMs或者聚合物去钝化或 者活化特定区域,然后使得前驱体与这些区域有不 同于原表面的反应活性.一般来说,钝化的情况更 为常见,即 SAMs 层或聚合物层阻碍反应进行,使 得薄膜不能在该区域生长<sup>[101,121,123-125]</sup>.

选区 ALD 中常用的 SAMs 薄膜通常是由长链型分子通过自组装形成, 两端的功能基团一方面可以选择性吸附在亲/疏水区域, 另一方面可以根据实际需求阻止或者允许后续的 ALD 过程的进行. 斯坦福大学 Chen 等<sup>[12]</sup>利用 AS-ALD 方法,精确将高介电常数 (high-k) 氧化铪薄膜沉积到用 SiO<sub>2</sub>/H-Si 模板衬底上, 如图 12 所示, 制备出芯片的基本单元——金属氧化物半导体场效应管 (MOSFETs) 的结构模型. 他们首先将十八烷基三



图 12 在 SiO<sub>2</sub>/H-Si 表面选区 ALD 沉积 High-k 氧化铪制 作 MOSFET 原型<sup>[121]</sup>

Fig. 12. The area-selective ALD of high-k hafnium oxide on  $SiO_2/H$ -Si surface to fabricate MOSFET prototype.<sup>[121]</sup>.

氯硅烷 (ODTS) 通过自组装的方式选择性沉积到 表面有亲水的-OH 基团的 SiO<sub>2</sub> 薄膜上, 然后用 Hf[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>和去离子水作 ALD 反应前驱体制 备 HfO<sub>2</sub> 薄膜.由于 ODTS 分子的 SAMs 层钝化 作用<sup>[100,121]</sup>,该薄膜会选择性的沉积到 Si-H 区域, 最后再用溶剂清洗去除物理吸附的 SAMs 钝化层, 就形成了 MOSFETs 的结构模型.ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 甚至金属 Pt 薄膜都可用 SAMs 方式的 AS-ALD 制备出来<sup>[101,126–128]</sup>.

在 AS-ALD 过程中, SAMs 薄膜靠长链分子

间的范德瓦耳斯力自组装成单层膜,这种物理吸附 作用力较弱,聚集过程中容易出现分子卷曲导致 SAMs 膜出现针眼 (pinhole)等缺陷,而这些缺陷 位置又在 ALD 过程中具有一定活性,会导致在本 该是阻挡层的材料表面出现 ALD 沉积材料,并出 现如图 13(a)所示的沉积材料向阻挡层方向溢出 的情况,严重影响纳米器件性能.为了解决该问题, Wojtecki等<sup>[101]</sup>通过对组成 SAMs薄膜的分子进 行官能团修饰,例如,引入增强分子氢键和 π-π 相 互作用的基团 (如图 13(a) 右图所示),通过自组装



图 13 (a) 左边选区 ALD 的原理示意图, 右边为自组装钝化层的单体分子结构; (b) 自组装薄膜的缺陷 (pinhole) 影响 ALD 沉积 过程的选择性; (c) 自组装分子的光聚合官能团 (二炔基) 在光诱导下聚合有效抑制缺陷产生; (d) 通过选区 ALD 沉积 ZnO 掩膜 刻蚀后的微结构, 结构最窄宽度约为 15 nm<sup>[10]</sup>

Fig. 13. (a) Schematic diagram of area-selective ALD growth (left), and the monomer molecular structures forming inactive SAMs (right); (b) the pinhole defect affects the selectivity of ALD deposition; (c) photopolymeric functional groups (diacetylenyl) of SAMs can effectively inhibit defect formation in terms of photo-induced polymerization; (d) SEM micrograph of the microstructure obtained by etching with ZnO mask of area-selective ALD, and the width of narrowest structure reaches 15 nm<sup>[101]</sup>.

形成 SMAs 膜 (图 13(b)), 而实验证实最有效的手段是在长链分子中引入可以发生光聚合反应的二炔基基团. 在光照条件下, SAMs 膜中分子进一步交联聚合 (图 13(c)), 有效地抑制缺陷的形成, 保证对后续 ALD 反应的惰性. 用这种方法获得的结构最窄宽度约为 15 nm(图 13(d)), 理论上 AS-ALD 制备微纳结构的精度可以达到原子尺度.

#### 3.2 原子层刻蚀

上面所介绍的技术都是在基底上沉积材料,但 是在复杂的微纳电子器件制造过程中,去除特定材 料和厚度的薄膜,即刻蚀过程,同样非常重要.成 熟的芯片刻蚀工艺包括干法刻蚀和湿法刻蚀.干法 刻蚀利用气体等离子体在真空腔中去除表面层材 料,是一种物理方法;而湿法刻蚀就是利用化学腐 蚀溶液的方法去除表面层的原子.相对于干法腐 蚀,湿法腐蚀精度低,通常用于中低端芯片的生产, 而最先进的芯片制造都使用干法腐蚀技术.值得一 提的是,我国中微半导体设备(上海)有限公司自 主研发的5 nm 等离子体刻蚀机已经经过权威芯 片公司台积电的生产验证,性能优良,但是这么高 精度的芯片中晶体管的几何尺寸已经非常接近物 理极限,因此需要发展新型的原子精度的刻蚀技 术——原子层刻蚀技术 (atomic layer etching, ALE)<sup>[129-141]</sup>.

由于是以原子精度去除材料,早期 ALE 技术 被认为效率过低不能应用于实际生产<sup>[129,130]</sup>.目前, 器件尺寸已经发展到纳米量级,这种劣势已经逆转 成为独特的优势;而且 ALE 可以看作 ALD 的逆 过程<sup>[131,132]</sup>,同样具有自限性和自饱和性的特点, 因此无论结构的深宽比如何,每个循环都只去除一 层材料的原子,相比传统的等离子刻蚀工艺, ALE 具有更为精密的原子级精度控制,极有可能 成为下一代芯片制造的主打工艺.

ALE 过程可分为两个半反应,如图 14 所示, 第一个反应主要是自限性吸附前驱反应物,使其与 表面形成覆盖全表面的单层改性薄膜,这层薄膜的 形成导致原先第一层原子与内层体相原子结合能 减弱,然后第二步通入等离子体使得表面改性的分 子脱附,露出新的一层材料原子,完成单层原子刻 蚀,这样周而复始,以原子精度刻蚀材料.从整个 过程可以看出,要完成完美的单层刻蚀,第二步的 等离子体能量至关重要,能量太弱不足以完全去除 改性层分子,能量太强则会把底层原子一同去除, 但只要离子能量位于改性分子脱附能与第二层原 子脱附能之间的能量窗口,就可以实现可靠的





Fig. 14. Schematic diagram of ALE process compared with ALD<sup>[132]</sup>.

ALE 刻蚀过程.

石墨烯等二维材料由于具有高载流子迁移率 且有大开关比等优异的电子特性,理论上非常适用 于制造更快更节能的纳米电子器件,因此,对于它的 原子精度加工尤为重要.近年来,很多研究人员致力 于石墨烯材料的纳米形貌和电子性质调控<sup>[66-74,131]</sup>, 而 ALE 技术则是非常有效的原子级精度加工手 段.2017年,韩国 Kim 等<sup>[136]</sup>将铜箔衬底上 CVD 生长的单层和双层石墨烯,经 PMMA 转移到 SiO<sub>2</sub>/ Si 基底上,然后通过 ALE 技术对该石墨烯实现了 可控的原子级刻蚀.

图 15(a) 和图 15(b) 为双层石墨烯刻蚀前后的 光学显微图像, 仅通过一个循环的 ALE 过程, 就 实现了单层石墨烯的均匀刻蚀. 为了确认刻蚀效 果, 对该样品进行了原子力显微镜 (AFM) 成像, 如图 15(c) 和图 15(d) 所示, 图中黑色线是石墨烯 层厚的高度轮廓线, 刻蚀后石墨烯厚度由 1.45 nm 变为 0.72 nm, 而在石墨烯薄膜的不同区域 (见 图 15(a) 和图 15(b) 中点 1—12) 测得的拉曼光谱 (图 15(e)) 可以看出, 石墨烯在这些位置已经由双 层变为单层, 说明已经被均匀的刻蚀掉一个单原子 层. 而对于单层石墨烯, 拉曼光谱数据表明一个 ALE 刻蚀循环就可以实现石墨烯的完全去除, 如 图 16 所示, 所有单层石墨烯的特征峰都在一个 ALE 循环后消失.

当然,只是无差别的去除整层石墨烯是无法实现对纳米器件制备的,需要结合纳米掩膜技术.研究人员利用聚苯乙烯 (PS) 纳米球自组装密排列结



图 15 双层石墨烯 ALE 刻蚀前后的光学显微图像 (a), (b) 以及相应的 AFM 图像 (c), (d) 和在各位点的拉曼谱 (e)<sup>[136]</sup> Fig. 15. Optical microscopic images (a), (b) and AFM images (c), (d) of bilayer graphene before and after one cycle of ALE etching. (e) Raman spectrum of graphene taken at twelve points indicated in (a), (b) before and after etching<sup>[136]</sup>.



图 16 单层石墨烯经过一个循环的 ALE 刻蚀前后的拉曼 光谱<sup>[136]</sup>

Fig. 16. Raman spectrum of monolayer graphene before and after one cycle of  $ALE^{[136]}$ .

构作为掩膜, 通过 CF<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub> 的等离子体进行 ALE, 成功在 SiO<sub>2</sub> 表面制备了石墨烯纳米掩膜<sup>[142]</sup>, 如 图 17 所示.研究人员先在 SiO<sub>2</sub>/Cu 箔表面自组装 PS 纳米球, 它们会自发排列成六角密堆结构, 然后 通过 CF<sub>4</sub> 等离子体刻蚀掉没有覆盖 PS 纳米球的 区域, 然后溶剂清洗去除 PS 纳米球, 露出图形化 的 SiO<sub>2</sub> 区域, 再通过 CVD 沉积石墨烯, 因为 CVD 过程中铜箔具有催化作用, 而 SiO<sub>2</sub> 没有催化性, 所 以成型的石墨烯具有孔洞形状, 最后用具有选择性 的 ALE 对表面 SiO<sub>2</sub> 区域进行刻蚀, 最后得到在铜 箔表面的具有纳米模板的石墨烯 (图 17(g)).

# 4 结 论

原子尺度构造功能器件有望突破现有器件加 工技术,为未来信息器件实现尺寸更小、速度更 快、功耗更低奠定科学基础.本文介绍了气相沉积 技术在原子尺度精准可控制备低维材料方面的原 理和进展.物理沉积中的分子束外延技术可以看作 是将元素原子喷涂到材料表面,利用反射式高能电 子衍射在原子精度监控材料的生长,该技术在制备 量子霍尔器件以及类石墨烯合成方面具有非常重 要的应用;在化学气相沉积基础上,引入表面自限 制反应的原子层沉积技术,就可以通过循环生长的 方式逐层生长材料,结合自组装单层膜进行表面区 域活化或者钝化,可进一步实现区域选择的原子层 沉积过程,用于纳米图案的制备;而作为原子层沉 积逆过程的原子层刻蚀技术则可以进行类石墨烯 新兴电子器件材料的原子级可控刻蚀.气相沉积技 术,因其独特的生长方式和沉积特点,目前已被广 泛地应用到日益复杂化、集成化的微电子器件领 域,在原子尺度制造领域展现出广阔的应用前景.

#### 参考文献

- Feng L, Zhu L 2020 J. Funct. Mater. Devices 26 191 (in Chinese) [冯黎, 朱雷 2020 功能材料与器件学报 26 191]
- [2] Pang Y L, Zou Y Q 2015 Info. Rec. Mater. 16 36 (in Chinese) [庞玉莲, 邹应全 2015 信息记录材料 16 36]
- [3] Striccoli M 2017 Science **357** 353
- [4] Okazaki S 2015 Microelectron. Eng. 133 23
- [5] Hong F, Blaikie R 2019 Adv. Opt. Mater. 7 1801653
- [6] Wang X, Lü H, Zhao Q L, Zhang S Y, Tan Y Y 2016 Spectrosc. Spect. Anal. 36 3461 (in Chinese) [王霞, 吕浩, 赵 秋玲, 张帅一, 谭永炎 2016 光谱学与光谱分析 36 3461]
- [7] Fang F Z 2016 Front. Mech. Eng. Chin. 11 325
- [8] Luo C, Li J F, Yang X, Wu X, Zhong S Y, Wang C L, Sun L T 2020 ACS Appl. Nano Mater. 3 4747
- Martín-Palma R J, Lakhtakia A 2013 Engineered Biomimicry (Boston: Elsevier) pp383-398
- [10] LaPedus M 2018 Prog. Fabri. 35 39 (in Chinese) [LaPedus M 2018 工艺与制造 35 39]
- [11] Ashurbekova K, Ashurbekova K, Botta G, Yurkevich O, Knez M 2020 Nanotechnology 31 342001
- [12] Kulkarni A K 1994 B. Mater. Sci. 17 1379
- [13] Mattox D M 1992 Plat. Surf. Finish. **79** 60
- [14] Mattox D M 1998 Plat. Surf. Finish. 85 49
- [15] Zhu D M, Miller R A, Nagaraj B A, Bruce R W 2001 Surf. Coat. Technol. 138 1
- [16] Muratore C, Walton S G, Leonhardt D, Fernsler R F 2006 J. Vac. Sci. Technol., A 24 25



图 17 (a)—(f) 经过 PS 纳米球掩膜的石墨烯加工过程; (g) 铜箔表面具有纳米模板的石墨烯<sup>[142]</sup>

Fig. 17. (a)–(f) The growth and etching processes of graphene via PS nanoparticle mask; (g) the nano-patterned template graphene on Cu foil<sup>[142]</sup>.

- [17] Kumar T S, Prabu S B, Manivasagam G 2014 J. Mater. Eng. Perform. 23 2877
- [18] Yang R B, Bachmann J, Pippel E, Berger A, Woltersdorf J, Gösele U, Nielsch K 2009 Adv. Mater. 21 3170
- [19] Bao Q H, Chen C Z, Wang D G, Ji Q M, Lei T Q 2005 *Appl. Surf. Sci.* 252 1538
- [20] Cho A Y, Arthur J R 1975 Prog. Solid State Chem. 10 157
- [21] Hong M 1995 J. Cryst. Growth 150 277
- [22] Spirkoska D, Colombo C, Heiss M, Abstreiter G, Morral A F I 2008 J. Phys. Condens. Matter 20 454225
- [23] Wang X Q, Yoshika A 2011 Thin Film Growth (Sawston Cambridge: Woodhead Publishing) pp288–316
- [24] Howson R P, Spencer A G, Lewin R W 1988 Vacuum 38 947
   [25] Kelly P J, Arnell R D 2000 Vacuum 56 159
- [26] Shi J Z, Chen C Z, Yu H J, Zhang S J 2008 B. Mater. Sci.
- [20] Shi J Z, Chen C Z, Tu H J, Zhang S J 2008 *B. Mater. Sci.* 31 877
- [27] Brauer G, Szyszka B, Vergohl M, Bandorf R 2010 Vacuum 84 1354
- [28] Kopecky D, Vrnata M, Kopecka J 2015 Chem. Listy 109 183
- [29] von Wenckstern H, Kneiss M, Hassa A, Storm P, Splith D, Grundmann M 2020 Phys. Status Solidi B 257 1900626
- [30] Dabrowska-Szata M 2003 Mater. Chem. Phys. 81 257
- [31] Ichimiya A 2005 J. Jpn. Soc. Tribologis. 50 731
- [32] Wood C 1981 Surf. Sci. 108 L441
- [33] Chang C Z, Zhang J S, Feng X, Shen J, Zhang Z C, Guo M H, Li K, Ou Y B, Wei P, Wang L L, Ji Z Q, Feng Y, Ji S H, Chen X, Jia J F, Dai X, Fang Z, Zhang S C, He K, Wang Y Y, Lu L, Ma X C, Xue Q K 2013 Science 340 167
- [34] Zhang J S, Chang C Z, Tang P Z, Zhang Z C, Feng X, Li K, Wang L L, Chen X, Liu C X, Duan W H, He K, Xue Q K, Ma X C, Wang Y Y 2013 Science 339 1582
- [35] Fei F, Zhang S, Zhang M, Shah S A, Song F, Wang X, Wang B 2019 Adv. Mater. 32 1904593
- [36] Guo Q M, Qin Z H, Liu C D, Zang K, Yu Y H, Cao G Y 2010 Surf. Sci. 604 1820
- [37] Li L F, Lu S Z, Pan J B, Qin Z H, Wang Y Q, Wang Y L, Cao G Y, Du S X, Gao H J 2014 Adv. Mater. 26 4820
- [38] Qin Z H, Pan J B, Lu S Z, Yan S, Wang Y L, Du S X, Gao H J, Cao G Y 2017 Adv. Mater. 29 1606046
- [39] Liao M H, Zang Y Y, Guan Z Y, Li H W, Gong Y, Zhu K J, Hu X P, Zhang D, Xu Y, Wang Y Y, He K, Ma X C, Zhang S C, Xue Q K 2018 *Nat. Phys.* 14 344
- [40] Qin Z H 2017 Acta Phys. Sin. 66 216802 (in Chinese) [秦志 辉 2017 物理学报 66 216802]
- [41] Qin Z 2013 Chin. Phys. B 22 098108
- [42] Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, Şahin H, Ciraci S 2009 Phys. Rev. Lett. 102 236804
- [43] Liu C C, Feng W X, Yao Y G 2011 Phys. Rev. Lett. 107 076802
- [44] Le Lay G 2015 Nat. Nanotechnol. 10 202
- [45] Dávila M E, Xian L, Cahangirov S, Rubio A, Le Lay G 2014 New J. Phys. 16 095002
- [46] Derivaz M, Dentel D, Stephan R, Hanf M C, Mehdaoui A, Sonnet P, Pirri C 2015 Nano Lett. 15 2510
- [47] Meng L, Wang Y L, Zhang L Z, Du S X, Wu R T, Li L F, Zhang Y, Li G, Zhou H T, Hofer W A, Gao H J 2013 Nano Lett. 13 685
- [48] Feng B J, Zhang J, Zhong Q, Li W B, Li S, Li H, Cheng P, Meng S, Chen L, Wu K H 2016 Nat. Chem. 8 564
- [49] Feng B, Zhang J, Zhong Q, Li W, Li S, Li H, Cheng P, Meng S, Chen L, Wu K 2016 *Nat. Chem.* 8 563
- [50] Penev E S, Kutana A, Yakobson B I 2016 Nano Lett. 16 2522

- [51] Li L F, Wang Y L, Xie S Y, Li X B, Wang Y Q, Wu R T, Sun H B, Zhang S B, Gao H J 2013 *Nano Lett.* **13** 4671
- [52] Guo Q, Zhong Y, Huang M, Lu S, Yu Y 2020 Thin Solid Films 693 137709
- [53] Guo Q M, Qin Z H, Huang M, Mantsevich V N, Cao G Y 2016 Chin. Phys. B 25 036801
- [54] Beinik I, Barth C, Hanbucken M, Masson L 2015 Sci. Rep. 5 8223
- [55] Kwong P, Seidel S, Gupta M 2015 J. Vac. Sci. Technol., A 33 031504
- [56] McGinn P J 2019 ACS Comb. Sci. 21 501
- [57] Nie Z, Shi Y, Qin S, Wang Y, Jiang H, Zheng Q, Cui Y, Meng Y, Song F, Wang X, Turcu I C E, Wang X, Xu Y, Shi Y, Zhao J, Zhang R, Wang F 2019 *Commun. Phys.* 2 103
- [58] Triboulet R 2014 Prog. Cryst. Growth Charact. Matter. 60 1
- [59] Wang X R, Yushin G 2015 Energy Environ. Sci. 8 1889
- [60] Yu S J, Pak K, Kwak M J, Joo M, Kim B J, Oh M S, Baek J, Park H, Choi G, Kim D H, Choi J, Choi Y, Shin J, Moon H, Lee E, Im S G 2018 Adv. Eng. Mater. 20 1700622
- [61] Keyshar K, Gong Y J, Ye G L, Brunetto G, Zhou W, Cole D P, Hackenberg K, He Y M, Machado L, Kabbani M, Hart A H C, Li B, Galvao D S, George A, Vajtai R, Tiwary C S, Ajayan P M 2015 Adv. Mater. 27 4640
- [62] Matsuda T, Sato J, Ishikawa T, Ogino A, Nagatsu M 2009 Diam. Relat. Mater. 18 548
- [63] Shukla B, Saito T, Yumura M, Iijima S 2009 Chem. Commun. 342 2
- [64] Chen H C, Su W R, Yeh Y C 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 32905
- [65] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 Science 306 666
- [66] Kim M, Safron N S, Han E, Arnold M S, Gopalan P 2010 Nano Lett. 10 1125
- [67] Kim Y, Choi D S, Kim H J, Kim H, Kim T Y, Rhyu S H, Lee K S, Yoon D H, Yang W S 2014 J. Ceram. Process. Res. 15 269
- [68] Fang W J, Hsu A L, Song Y, Kong J 2015 Nanoscale 7 20335
- [69] Sun H, Xu J, Wang C, Ge G, Jia Y, Liu J, Song F, Wan J 2016 Carbon 108 356
- [70] Sun H, Fu C, Shen X, Yang W, Guo P, Lu Y, Luo Y, Yu B, Wang X, Wang C, Xu J, Liu J, Song F, Wang G, Wan J 2017 Nanotechnology 28 245604
- [71] Tan H, Wang D G, Guo Y B 2018 Coatings 8 40
- [72] Jessen B S, Gammelgaard L, Thomsen M R, Mackenzie D M A, Thomsen J D, Caridad J M, Duegaard E, Watanabe K, Taniguchi T, Booth T J, Pedersen T G, Jauho A P, Boggild P 2019 Nat. Nanotechnol. 14 340
- [73] Wu J, Li Y, Pan D, Jiang C, Jin C, Song F, Wang G, Wan J 2019 Carbon 147 434
- [74] Jia K, Ci H, Zhang J, Sun Z, Ma Z, Zhu Y, Liu S, Liu J, Sun L, Liu X, Sun J, Yin W, Peng H, Lin L, Liu Z 2020 Angew. Chem. Int. Ed. 59 17214
- [75] Li X, Cai W, Colombo L, Ruoff R S 2009 Nano Lett. 9 4268
- [76] Puurunen R L 2005 J. Appl. Phys. 97 121301
- [77] Kol'tsov S I, Aleskovskii V B 1967 Zh. Prikl. Khim. 40 907
- [78] Kol'tsov S I, Aleskovskii V B 1969 Zh. Prikl. Khim. 42 1023
- [79] Suntola T, Antson J U.S. Patent 4058430 [1977-11-15]
- [80] Longo E, Mantovan R, Cecchini R, Overbeek M D, Longo M, Trevisi G, Lazzarini L, Tallarida G, Fanciulli M, Winter C H, Wiemer C 2020 Nano Res. 13 570
- [81] Ahvenniemi E, Karppinen M 2016 Dalton Trans. 45 10730

- [82] Leskelä M, Ritala M 2003 Angew. Chem. Int. Ed. 42 5548
- [83] Yang H C, Waldman R Z, Chen Z W, Darling S B 2018
- Nanoscale 10 20505
  [84] Griffiths M B E, Pallister P J, Mandia D J, Barry S T 2016 Chem. Mater. 28 44
- [85] Ahn J, Ahn C, Jeon S, Park J 2019 Appl. Sci. 9 1990
- [86] Marichy C, Bechelany M, Pinna N 2012 Adv. Mater. 24 1017
- [87] Ovanesyan R A, Filatova E A, Elliott S D, Hausmann D M, Smith D C, Agarwal S 2019 J. Vac. Sci. Technol., A 37 060904
- [88] Solanki R, Huo J, Freeouf J L, Miner B 2002 Appl. Phys. Lett. 81 3864
- [89] Andou Y, Nishida H, Endo T 2006 Chem. Commun. 501 8
- [90] Amitonova L V, de Boer J F 2020 Light-Sci. Appl. 9 81
- [91] Clary J, Norman S, Funke H, Su D, Musgrave C, Weimer A 2020 Nanotechnology 31 175703
- [92] Cao K, Cai J, Chen R 2020 Chem. Mater. 32 2195
- [93] Shimamura H, Nakamura T 2010 Polym. Degrad. Stab. 95 21
- [94] Klesko J P, Kerrigan M M, Winter C H 2016 Chem. Mater.
   28 700
- [95] Kerrigan M M, Klesko J P, Winter C H 2017 Chem. Mater. 29 7458
- [96] Knisley T J, Kalutarage L C, Winter C H 2013 Coord. Chem. Rev. 257 3222
- [97] Eigenfeld N T, Gray J M, Brown J J, Skidmore G D, George S M, Bright V M 2014 Adv. Mater. 26 3962
- [98] Knisley T J, Saly M J, Heeg M J, Roberts J L, Winter C H 2011 Organometallics 30 5010
- [99] Krozer A, Rodahl M 1997 J. Vac. Sci. Technol., A 15 1704
- [100] Chen R, Bent S F 2006 Adv. Mater. 18 1086
- [101] Wojtecki R, Mettry M, Fine Nathel N F, Friz A, De Silva A, Arellano N, Shobha H 2018 ACS Appl. Mater. Interfaces 10 38630
- [102] Koenig M, Lahann J 2017 Beilstein J. Nanotechnol. 8 1250
- [103] Chang Y H, Liu C M, Tseng Y C, Chen C, Chen C C, Cheng H E 2010 Nanotechnology 21 225602
- [104] Kim S W, Han T H, Kim J, Gwon H, Moon H S, Kang S W, Kim S O, Kang K 2009 ACS Nano 3 1085
- [105] Ban C M, George S M 2016 Adv. Mater. Interfaces 3 1600762
- [106] Liu L, Karuturi S K, Su L T, Tok A I Y 2011 Energy Environ. Sci. 4 209
- [107] Mackus A J M, Bol A A, Kessels W M M 2014 Nanoscale 6 10941
- [108] Skoog S A, Elam J W, Narayan R J 2013 Int. Mater. Rev. 58 113
- [109] Szilagyi I M, Teucher G, Harkonen E, Farm E, Hatanpaa T, Nikitin T, Khriachtchev L, Rasanen M, Ritala M, Leskela M 2013 Nanotechnology 24 245701
- [110] Gebhard M, Mitschker F, Hoppe C, Aghaee M, Rogalla D, Creatore M, Grundmeier G, Awakowicz P, Devi A 2018 *Plasma Process. Polym.* 15 e1700209
- [111] Kim K M, Jang J S, Yoon S G, Yun J Y, Chung N K 2020 Materials 13 2008
- [112] Choudhury D, Sarkar S K 2014 Chem. Vapor Depos. 20 130
- [113] Yoshimura T 2016 Macromol. Symp. 361 141
- [114] Poodt P, Cameron D C, Dickey E, George S M, Kuznetsov V, Parsons G N, Roozeboom F, Sundaram G, Vermeer A 2012 J. Vac. Sci. Technol., A 30 010802

- [115] Poodt P, van Lieshout J, Illiberi A, Knaapen R, Roozeboom F, van Asten A 2013 J. Vac. Sci. Technol., A 31 01A108
- [116] Sharma K, Hall R A, George S M 2015 J. Vac. Sci. Technol., A 33 01A132
- [117] Mousa M B M, Ovental J S, Brozena A H, Oldham C J, Parsons G N 2018 J. Vac. Sci. Technol., A 36 031517
- [118] Satpati A K, Arroyo-Curras N, Ji L, Yu E T, Bard A J 2013 *Chem. Mater.* 25 4165
- [119] Venkatraman K, Gusley R, Lesak A, Akolkar R 2019 J. Vac. Sci. Technol., A 37 020901
- [120] Elam J W 2012 Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) pp227-249
- [121] Chen R, Kim H, McIntyre P C, Porter D W, Bent S F 2005 *Appl. Phys. Lett.* 86 191910
- [122] Lee H B R, Bent S F 2012 Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA) pp193–225
- [123] Hashemi F S M, Prasittichai C, Bent S F 2014 J. Phys. Chem. C 118 10957
- [124] Minaye Hashemi F S, Prasittichai C, Bent S F 2015 ACS Nano 9 8710
- [125] Hashemi F S M, Bent S F 2016 Adv. Mater. Interfaces 3 1600464
- [126] Seo S, Yeo B C, Han S S, Yoon C M, Yang J Y, Yoon J, Yoo C, Kim H J, Lee Y B, Lee S J, Myoung J M, Lee H B R, Kim W H, Oh I K, Kim H 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 41607
- [127] Farm E, Kemell M, Santala E, Ritala M, Leskela M 2010 J. Electrochem. Soc. 157 K10
- [128] Lee W, Prinz F B 2009 J. Electrochem. Soc. 156 G125
- [129] Horiike Y, Tanaka T, Nakano M, Iseda S, Sakaue H, Nagata A, Shindo H, Miyazaki S, Hirose M 1990 J. Vac. Sci. Technol., A 8 1844
- [130] Athavale S D 1996 J. Vac. Sci. Technol., B 14 3702
- [131] Dimiev A, Kosynkin D V, Sinitskii A, Slesarev A, Sun Z, Tour J M 2011 Science 331 1168
- [132] Faraz T, Roozeboom F, Knoops H, Kessels W M M 2015 ECS J. Solid State SC 4 N5023
- [133] Lee Y, DuMont J W, George S M 2015 Chem. Mater. 27 3648
- [134] Oehrlein G, Metzler D, Li C 2015 ECS J. Solid State SC 4 N5041
- [135] Kauppinen C, Khan S A, Sundqvist J, Suyatin D B, Suihkonen S, Kauppinen E I, Sopanen M 2017 J. Vac. Sci. Technol., A 35 060603
- [136] Kim K S, Ji Y J, Nam Y, Kim K H, Singh E, Lee J Y, Yeom G Y 2017 Sci. Rep. 7 2462
- [137] Kim K S, Kim K H, Nam Y, Jeon J, Yim S, Singh E, Lee J Y, Lee S J, Jung Y S, Yeom G Y, Kim D W 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 11967
- [138] Park J W, Kim D S, Mun M K, Lee W O, Kim K S, Yeom G Y 2017 J. Phys. D: Appl. Phys. 50 254007
- [139] Shinoda K, Miyoshi N, Kobayashi H, Kurihara M, Izawa M, Ishikawa K, Hori M 2017 ECS Trans. 80 3
- [140] Abdulagatov A I, George S M 2018 Chem. Mater. 30 8465
- [141] Cheng Y, Wang K, Qi Y, Liu Z 2020 Acta Phys.-Chim. Sin. 2021 37
- [142] Wang M, Fu L, Gan L, Zhang C, Rummeli M, Bachmatiuk A, Huang K, Fang Y, Liu Z 2013 Sci. Rep. 3 1238

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Development and application of vapor deposition technology in atomic manufacturing<sup>\*</sup>

Guo Qin-Min $^{1)}$  Qin Zhi-Hui $^{2)\dagger}$ 

1) (State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

2) (Key Laboratory for Micro/Nano Optoelectronic Devices of Ministry of Education, School of

Physics and Electronics, Hunan University, Changsha 410082, China)

(Received 31 August 2020; revised manuscript received 20 September 2020)

#### Abstract

With the development of future information devices towards smaller size, lower power consumption and higher performance, the size of materials used to build devices will be further reduced. Traditional "top-down" technology has encountered a bottleneck in the development of information devices on a nanoscale, while the vapor deposition technology has attracted great attention due to its ability to construct nanostructures on an atomic scale, and is considered to have the most potential to break through the existing manufacturing limits and build nano-structures directly with atoms as a "bottom-up" method. During molecular beam epitaxy, atoms and molecules of materials are deposited on the surface in an "atomic spray painting" way. By such a method, some graphene-like two-dimensional materials (e.g., silicene, germanene, stanene, borophene) have been fabricated with high quality and show many novel electronic properties, and the ultrathin films (several atomic layers) of other materials have been grown to achieve certain purposes, such as NaCl ultrathin layers for decoupling the interaction of metal substrate with the adsorbate. In an atomic layer deposition process, which can be regarded as a special modification of chemical vapor deposition, the film growth takes place in a cyclic manner. The self-limited chemical reactions are employed to insure that only one monolayer of precursor (A) molecules is adsorbed on the surface, and the subsequent self- limited reaction with the other precursor (B) allows only one monolayer of AB materials to be built. And the self- assembled monolayers composed of usually long- chain molecules can be introduced as the active or inactive layer for area- selective atomic layer deposition growth, which is very useful in fabricating nano- patterned structures. As the reverse process of atomic layer deposition, atomic-layer etching processes can remove certain materials in atomic precision. In this paper we briefly introduce the principles of the related technologies and their applications in the field of nano- electronic device processing and manufacturing, and find how to realize the precise control of the thickness and microstructure of functional materials on an atomic scale.

Keywords: vapor deposition, atomic manufacturing, molecular beam epitaxy, atomic layer depositionPACS: 81.15.-z, 68.55.-a, 82.33.Fg, 85.40.SzDOI: 10.7498/aps.70.20201436

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51772087) and the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhqin@hnu.edu.cn





Institute of Physics, CAS

# 核酸-金属复合物及其在原子制造领域的应用

李圣凯 郝卿 彭天欢 陈卓 谭蔚泓

Nucleic acid-metal complex and its application in atomic-scale manufacturing Li Sheng-Kai Hao Qing Peng Tian-Huan Chen Zhuo Tan Wei-Hong 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 028102 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201430 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201430 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

# 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

金属原子催化作用下缺陷石墨烯薄膜的自修复过程 Self-repairing process of defect graphene under metal atom catalysis 物理学报. 2019, 68(19): 193101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190995

基于滑动势能面的二维材料原子尺度摩擦行为的量化计算

Quantitative calculation of atomic-scale frictional behavior of two-dimensional material based on sliding potential energy surface 物理学报. 2017, 66(19): 196802 https://doi.org/10.7498/aps.66.196802

## 超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展

Research progress of monolayer two-dimensional atomic crystal materials grown by molecular beam epitaxy in ultra-high vacuum conditions

物理学报. 2020, 69(11): 118101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174

MoS<sub>2</sub>及其金属复合表面增强拉曼散射基底的发展及应用

Development and application of MoS2 and its metal composite surface enhanced Raman scattering substrates

物理学报. 2019, 68(13): 134203 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182113

正电子湮没谱学在金属材料氢/氦行为研究中的应用

Research progress of hydrogen/helium effects in metal materials by positron annihilation spectroscopy 物理学报. 2020, 69(17): 177801 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200724

锑烯吸附金属Li原子的密度泛函研究

Density functional study of metal lithium atom adsorption on antimonene 物理学报. 2019, 68(2): 026802 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181648

# 专题—原子制造:基础研究与前沿探索

# 核酸-金属复合物及其在原子制造领域的应用\*

李圣凯1)3) 郝卿1)3) 彭天欢1)2)3)† 陈卓1)3)‡ 谭蔚泓1)2)3)4)5)

(湖南大学化学化工学院,分子科学与生物医学湖南省重点实验室,长沙 410082)
 2)(湖南大学生物学院,长沙 410082)

3) (湖南大学化学化工学院,化学生物传感与计量学国家重点实验室,长沙 410082)

4) (上海交通大学医学院附属仁济医院分子医学研究院,上海 200240)

5) (中国科学院肿瘤与基础医学研究所,中国科学院大学附属肿瘤医院,杭州 310022)

(2020年8月30日收到; 2020年10月2日收到修改稿)

原子及近原子尺度制造是直接以原子为操纵对象,构建具有特定功能的原子尺度结构,并实现批量生产 以满足所需要的前沿制造技术,是国际学术研究的前沿热点问题.本综述总结了核酸材料在精准原子制造中 的应用及前景,从核酸材料的基本结构与功能出发,论述了 DNA 与金属原子相互作用的基本原理.从天然核 酸材料、人工碱基"分子元素"、核酸纳米结构等方面分类介绍了核酸材料介导的精准原子制造的发展历程与 突破性进展.最后,对该领域存在的一些挑战与机遇进行了系统性总结,并对其未来发展方向进行了展望.

关键词:原子制造,核酸材料,金属原子,精准制造 PACS: 81.16.Dn, 81.16.Rf, 81.16.Ta

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201430

# 1 引 言

原子及近原子尺度的制造 (atomic and closeto-atomic scale manufacturing, ACSM) 是通过直 接操纵原子构建具有特定功能的原子尺度结构,并 满足规模化生产要求的前沿制造技术. ACSM 技 术突破了当前机械制造的技术瓶颈, 跨越了现有材 料特性的限制, 对未来科技发展和高端元器件制造 具有重大意义<sup>[1]</sup>. 原子制造最早起源于美国麻省理 工学院 Kastner 所提出的人造原子基本概念, 经历 了元原子和超材料等一系列新理念的研究与发展, 最终形成了以"原子制造"与"原子微系统"为中心 的科学思想, 其基本理念体现在保持或利用微观原 子层级优良物理特性的前提下, 从微观的原子单元 出发, 实现原子层级优良物理特性的开发与应用, 组装与制造成为宏观产品的过程<sup>[2]</sup>.

近年来, ACSM 作为下一代制造技术的主要 发展趋势, 受到了科学界与产业界的广泛关注. 许 多国家相继启动了"原子制造"相关重大国家战略 性研究计划, 旨在科技竞争中取得战略性先机<sup>[1,2]</sup>. 虽然 ACSM 技术正处于研究起步阶段, 其广泛的 应用前景及将带来的技术性革命, 推动着这一领域 的快速发展. 从 ACSM 技术发展现状来看, 原子制 造技术主要包括以下三大类: 1) 基于高能粒子束 的原子级去除或原子刻蚀; 2) 基于高分辨显微镜 的单原子操纵技术; 3) 基于化学方法的可控原子 材料合成. 从原子制造的概念及要求可知, 原子制 造的核心在于实现原子在三维空间内的可控排布. 高能粒子束原子刻蚀技术具备规模化生产的潜能, 然而其精度有待进一步提高, 且制造成本较高. 基 于高分辨显微镜的原子操纵技术其精度可达单个

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 21522501) 和湖南省自然科学基金 (批准号: 2018JJ1007) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: pengtianhuan@hnu.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: zhuochen@hnu.edu.cn

原子级别,然而较难实现规模化.基于化学方法的 原子制造技术 (金属纳米团簇的合成),其合成均一 性和可控性均有待进一步提高.因此,开发新型制 造技术是 ACSM 领域的迫切需求.核酸作为自然 界中最常见的原子级精密组装体,由于其结构特征 及核酸分子间特殊的相互作用模式,使其从生命科 学领域跨越至新型材料领域<sup>[3,4]</sup>.DNA 纳米技术的 快速发展,在材料可控组装、合成领域体现出巨大 优势,有望为 ACSM 技术的发展提供全新的方法.

核酸是由许多核苷酸单体聚合形成的生物大 分子化合物,是生命遗传物质的主要载体.由磷酸 骨架、核糖和含氮碱基三部分基本单元组成,其电 负性磷酸骨架及其杂环碱基上富含具有孤电子对 的氮原子等性质,使其成为金属离子结合的天然靶 标<sup>[5,6]</sup>.其次,通过体外筛选技术获得了一系列可结 合金属原子的功能核酸分子,如金属离子特异性核 酸适体 (aptamer)、脱氧核酶 (DNAzyme)等,并构 建了一系列基于核酸材料的分子器件,包括金属离 子传感器<sup>[7,8]</sup>、光响应金属纳米簇探针<sup>[9–11]</sup>、金属纳 米器件<sup>[12]</sup>、含金属抗癌药物等<sup>[13,14]</sup>.此外,非天然 人工碱基的合成进一步拓展了核酸材料的功能,含 金属非天然人工碱基的开发为核酸-金属离子相互 作用提供了一种全新的策略,实现了金属离子在核 酸中更加精确的定位和组装.

本综述从核酸分子的基本结构与功能出发,分析了核酸材料与金属离子的作用机制;随后根据

作用机制差异分类论述了核酸-金属相互作用的原 理和经典实例,包括核酸与金属离子和金属离子配 合物相互作用、核酸介导的金属纳米簇的生长调 控、含金属人工碱基单体的开发与应用等;接下来 详细介绍了 DNA 纳米技术的发展及其在原子制 造领域的优势与潜力;最后总结了核酸材料在原子 制造领域存在的关键技术瓶颈,并对其发展前景做 了进一步展望.

# 2 核酸的基本结构和性质

# 2.1 核酸的基本结构

核酸是一类生物大分子聚合物,其基本结构单 元是由含氮碱基、五碳糖和磷酸基团组成的核苷 酸,天然含氮碱基包括腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)、胸 腺嘧啶(T)、胞嘧啶(C)、尿嘧啶(U)五种,分子结 构式如图1(a)所示.核酸的结构通常可分为一级 结构、二级结构和三级结构.核苷酸单体通过磷酸 二酯键缩合形成寡聚核苷酸序列,核苷酸在分子内 的排列顺序,即碱基的排列顺序构成了核酸分子的 一级结构.1953年美国科学家Watson和Crick共 同提出了DNA分子双螺旋二级结构模型,其分子 结构具有如下特点<sup>[15,16]</sup>:1)双链DNA分子(dsDNA) 由两条脱氧核苷酸长链反向平行盘旋成稳定的 双螺旋结构(图1(b));2) dsDNA分子中脱氧核



图 1 (a) 5 种天然核酸碱基单体结构; (b) B-DNA 双螺旋结构模型; (c) 通过氢键相连的 DNA 碱基互补配对形式

Fig. 1. (a) Structure of five natural nucleic acid bases; (b) structure model of B-DNA; (c) DNA base pairing through hydrogen bonds.

3) 嘌呤和嘧啶之间遵循 Watson-Crick 碱基互补 配对原则形成 A-T 和 G-C 两种配对形式,其中 A 与 T 以两对氢键相连,而 G 与 C 以三对氢键相 连 (图 1(c)). 值得注意的是,单链核酸分子也可通 过分子内部碱基间互补配对等相互作用形成茎、环 等二级结构,从而形成具有特定功能的"结构域". 此外,DNA双螺旋进一步扭曲盘绕可形成具有特 定三维空间结构、构象的三级结构.

## 2.2 核酸与金属离子相互作用的机制

在生理条件下,核酸表现出聚阴离子性质,其 电负性磷酸骨架以及杂环碱基上的氮原子富含孤 对电子等性质,为金属离子提供了天然的结合位 点<sup>[4,5]</sup>. 如图 2 所示, 金属离子一般采用下列两种方 式与 DNA 作用<sup>[17,18]</sup>:1) 金属直接与磷酸基团、糖 环的氧原子以及碱基杂环上的原子 (N, C, O) 作 用; 2) 通过金属配体的间接相互作用, 如通过金属 配体分子与碱基间的氢键作用、π-π堆积作用和疏 水相互作用等方式实现金属离子与核酸的连接. X射线晶体结构解析结果显示,在核酸二级结构 中,碱金属或碱土金属离子 (Na+, K+, Mg2+等) 通 过与磷酸骨架上的氧原子结合,中和磷酸骨架的强 电负性质,稳定其二级、三级结构.糖环氧原子与 金属离子作用较弱,但研究表明其仍具备与过渡金 属离子 (Cu<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Os<sup>4+</sup>等) 螯合形成核酸-金属 离子复合物的能力. X 射线晶体衍射和 NMR 实验 结果表明,杂环碱基可提供多个含孤电子对的 N, O等金属离子耦合位点,且与金属配体间存在





Fig. 2. Two modes of interaction between metal ions and DNA.

氢键、π-π堆积等多种作用力, 是金属离子结合的 最佳位点.研究结果显示, 多种金属离子及金属离 子配合物与杂环碱基的结合位点包括:嘌呤碱基 G 和 A 的 N7 原子, G 碱基的 O6 原子和 A 碱基的 N1 原子, 嘧啶碱基 T 和 C 的 O<sub>2</sub> 和 N<sub>3</sub> 原子.值得注 意的是, 不同碱基与金属原子的结合位点及作用力 不同, 且可通过以上位点协同作用加强与金属离子 的结合.此部分内容在多篇综述性论文中有详细介 绍<sup>[6,17,18]</sup>, 在此不再赘述.

# 3 核酸介导的原子制造

# 3.1 天然核酸介导的金属原子组装

金属离子可以通过共价相互作用与 DNA 分子中的特定碱基结合,形成以金属离子为媒介的稳定碱基对结构<sup>[19,20]</sup>.2004年,Ono等<sup>[21]</sup>发现了核酸序列中的 T-T 错配碱基对能够与 Hg<sup>2+</sup>结合形成稳定的 T-Hg<sup>2+</sup>-T 配合物,其他人利用上述性质构建了一系列基于核酸 Hg<sup>2+</sup>的灵敏检测分子探针<sup>[22-24]</sup>.2008年,Ono等<sup>[25]</sup>报道了 Ag<sup>+</sup>可以通过与 C 碱基对中 N3 位置相结合而形成 C-Ag<sup>+</sup>-C 结构以稳定双螺旋 DNA 中的 C-C 碱基错配.Zhao等<sup>[26]</sup>和 Yang<sup>[27]</sup>等利用此性质并通过不同方法实现了 Ag<sup>+</sup>的特异性检测.图 3(a)展示了 T-Hg<sup>2+</sup>-T 和 C-Ag<sup>+</sup>-C 配对结构示意图.此外,DNA 还能够与其他金属离子发生共价相互作用,例如 DNA 与 Cu<sup>2+</sup>结合形成的 DNA 金属酶可以催化不对称合成,其中 DNA 结构为反应的发生提供了合适的手性环境<sup>[28,29]</sup>.

此外,除金属离子直接与核酸碱基相互作用, 金属离子还可通过阳离子金属配合物与核酸分子 间接结合.研究表明,阳离子金属配合物与DNA 之间的共价相互作用是众多金属类抗癌药物发挥 作用的基础<sup>[13]</sup>. 1969年,化学治疗性金属基药物顺 铂的发现是抗癌药物中 DNA-金属相互作用的主 要实例之一,其通过共价结合的方式与 DNA 上的 G 碱基结合使得 dsDNA 解旋并抑制随后的转录 等一系列过程,最终诱导癌细胞的凋亡<sup>[30,31]</sup>.顺铂 能够与 DNA 结合形成多种加合产物, 其中最常见 的类型是 1, 2-链内加合物, 如图 3(b) 所示. 其他 一些中心原子为 Pt, Ru, Ti, Os, Co, Ni, Cu 和 Zn 等金属配合物药物也被报道具有抗癌活性,并展示 出与顺铂类药物类似抗癌原理[14,18,32,33].此外,利 用阳离子金属配合物能够通过凹槽缔合或嵌入的 方式与 dsDNA 相结合这一特点, Ding 等<sup>[34]</sup> 实现

了含 Pt 金属配合物抗癌药物的靶向递送和癌症治 疗(图 3(c)); Wang 等<sup>[35]</sup>和 Li 等<sup>[36]</sup>构建了基于 Ru(II) 配合物发光探针的电致化学发光生物传感 平台. 阳离子金属配合物还能够与具有特定空间构 型的 DNA 相互作用,其中最典型的是氯化血红素 (hemin)/G-四链体结构<sup>[37,38]</sup>. Hemin/G-四链体通 常表现出辣根过氧化物酶(HRP)活性,例如 Wang 等<sup>[30]</sup>利用 hemin/G-四链体催化 3, 3', 5, 5'-四甲 基联苯胺(TMB)氧化实现了K+的比色检测; Huang 等<sup>[40]</sup>通过 hemin/G-四链体结构催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 还原产 生电化学信号实现了胃癌相关外泌体的检测. Golub 等<sup>[41]</sup>发现 hemin/G-四链体还具有烟酰胺腺嘌呤 二核苷酸(NADH)氧化酶/过氧化物酶活性,这一 发现为 NAD+的再生提供了一种生物型催化剂.



图 3 (a) T-Hg<sup>2+</sup>-T和 C-Ag<sup>+</sup>-C 结构示意图; (b) 顺铂与 DNA 相互作用形成的 1, 2-链内加合物<sup>[18]</sup>; (c) 用于铂药物 靶向递送的纳米抗体偶联 DNA 纳米平台示意图<sup>[34]</sup>

Fig. 3. (a) Illustration of T-Hg<sup>2+</sup>-T and C-Ag<sup>+</sup>-C complexes induced fluorescence quenching; (b) 1, 2-intrastrand adducts formed between cisplatin and DNA<sup>[18]</sup>; (c) illustration of a nanobody-conjugated DNA nanoplatform for targeted platinum drug delivery<sup>[34]</sup>.

# 3.2 天然核酸介导的金属纳米簇的合成与 应用

荧光金属纳米簇 (metal nanoclusters, MNCs) 具有尺寸小、稳定性高和生物相容性好等优势,在

生物检测和成像领域的应用非常广泛. 基于 DNA 序列中特定碱基杂环上的 N. O 功能基团与金属离 子之间具有相互作用强,且 DNA 的碱基序列和长 度可调、二级结构多样、生物相容性好,使得 DNA 成为调控 MNCs 生长有效模板之一[11,42]. 以 DNA 为模板调控 MNCs 合成的基本步骤如下:金属离 子首先与 DNA 结合, 然后还原成核, 进一步生长, 最 后在 DNA 的保护下稳定存在. 2004年, Petty 等<sup>[43]</sup> 首次在磷酸盐缓冲溶液中以 12 个碱基的 ssDNA 为模板合而成了荧光 AgNCs. 随后的研究表明 C碱基的 N3 位置与 Ag+之间具有较强亲和力,因 而富 C 碱基的 ssDNA 序列通常被用作 AgNCs 生 长的模板<sup>[44,45]</sup>. Gwinn 等<sup>[46]</sup>利用发夹 DNA 制备 得到了 AgNCs, 他们发现 Ag-NCs 的荧光强度与 发夹环上 DNA 碱基的种类相关. Feng 等<sup>[47]</sup> 以三 链 DNA(tsDNA) 作为模板制备得到了荧光 AgNCs, 实验表明 AgNCs 的成核与 tsDNA 的 CGC 位点 有关. 以上研究结果表明, 通过调控核酸分子的序 列和二级结构等参数,可实现金属纳米团簇的可控 合成. 结合原位 DNA 介导的金属纳米团簇生长及 功能核酸分子, Liu 等<sup>[48]</sup>和 Liu 等<sup>[49]</sup>利用荧光 DNA-AgNCs 作为信号探针分别构建了 microRNA 和蛋白的痕量分析检测平台; Lyu 等<sup>[50]</sup> 通过静电 吸附的方式在 DNA-AgNCs 表面修饰阳离子聚电 解以提高其荧光强度、稳定性和细胞穿透能力,从 而实现了 NIH/3 T3 细胞的快速荧光成像 (图 4). Thomas<sup>[51]</sup> 以含有 30 个碱基的 ssDNA 为模板合 成了发射蓝光的 AuNCs, 研究结果表明, pH 以及 HAuCl<sub>4</sub>和 DNA 的浓度比会影响碱基与 Au<sup>3+</sup>的 结合,从而通过改变以上参数可实现金属纳米团簇 的可控制备. 研究表明 T 碱基的 N3 位置与 Cu2+ 之间的作用力较强,因而可通过富T碱基的核酸 序列调控 CuNCs 的制备<sup>[9,52,53]</sup>. 此外, 科研工作者 还报道了 G-四链体 [54] 和 i-motif [55] 结构也可以作 为 MNCs 生长的模板, 调控金属纳米团簇的生长 及其光学性质. 值得关注的是, 通过 DNA 模板成 功合成了 Cu/AgNCs<sup>[56]</sup> 和 Ag/PtNCs<sup>[57]</sup> 等双金属 纳米簇, 解决了化学湿法合成多金属纳米团簇的技 术难点.

# 3.3 功能核酸与金属相互作用及应用

功能核酸是通过配体指数富集系统进化技术 (systematic evolution of ligands by exponential



图 4 制备不同 DNA@Ag-NCs-阳离子聚电解质复合物用 于细胞成像以及 NIH/3T3 细胞的共聚焦激光扫描显微镜 成像图<sup>[50]</sup>

Fig. 4. Preparation of different fluorescent DNA-AgNCscationic polyelectrolyte complexes for cell imaging and confocal laser scanning microscopy images of NIH/3T3 cells<sup>[50]</sup>.

enrichment, SELEX) 筛选得到的具有靶向结合、 催化等特定功能的单链寡核苷酸序列<sup>[58,59]</sup>.自 1990年 SELEX 技术首次报道以来, 通过体外筛选 技术获得了一系列可结合金属离子的功能核酸分 子, 主要包括金属离子特异性核酸适体 (aptamer) 和脱氧核酶 (DNAzyme)等, 并构建了一系列基于 功能核酸材料的分子器件, 在生物检测、成像和癌 症治疗等方面有着广泛的应用<sup>[60-63]</sup>.

Aptamer 是通过 SELEX 技术筛选得到能与 靶标分子特异性、高亲和力结合的单链寡核苷酸序 列<sup>[64-67]</sup>. 以金属离子作为筛选靶标可得到与特定 金属离子结合的 aptamer 分子, aptamer 常通过折 叠形成特定二级/三级结构与靶标分子特异性结 合<sup>[68,69]</sup>. 研究表明, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>与 aptamer 的 作用机理均与 G-四链体结构有关<sup>[70]</sup> 有关. 图 5(a) 展示了由中心阳离子稳定、以 Hoogsteen 氢键结 合 4 个 G 碱基和人端粒 G-四链体 DNA 的 X 射线 结构. 1994 年, Williamson<sup>[71]</sup> 发现 G-四链体结构 在 K<sup>+</sup>和 Na<sup>+</sup>等阳离子存在时比较稳定, 机理研究 表明金属离子与碱基上的氧原子配位结合, 从而发 挥结构稳定作用. 后来特异性结合 Pb<sup>2+</sup>的 aptamer 被开发, 且基于此构建了一系列 Pb<sup>2+</sup>检测的传感 平台<sup>[69,72,73]</sup>.



图 5 (a) 由中心阳离子稳定的 4 个 G 碱基和人端粒 G-四 链体 DNA 的 X 射线结构<sup>[18]</sup>; (b) 金属离子依赖性 DNAzyme 的结构示意图<sup>[62]</sup>

Fig. 5. (a) Illustration of four guanine bases stabilized by a central cation and X-ray structure of human telomeric Gquadruplex DNA<sup>[18]</sup>; (b) illustration of metal ions dependent DNAzyme<sup>[62]</sup>.

DNAzyme 是一种通过体外筛选技术得到的具 有折叠成复杂二级结构的 ssDNA 序列, DNAzyme 通过与金属离子活性中心结合, 可催化特异性核酸 切割/连接等反应, 包括 RNA 或 DNA 的裂解和连 接以及 DNA 磷酸化等<sup>[74,75]</sup>. 图 6(b) 展示了金属离 子依赖性 DNAzyme 的结构, 由一条到底物链和一 条酶链组成. 目前为止, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>和 Ln<sup>3+</sup>等金属离子特异性识别 的 DNAzyme 相继被筛选出来<sup>[62,63]</sup>, 在金属离子、 核酸或者蛋白等的检测以及细胞内基因沉默和癌 症治疗等方面<sup>[7,76–80]</sup> 有着广泛的应用前景.

功能核酸分子的核心优势在于可特异性识别 特定元素的金属离子,结合核酸分子序列的可设计 性及核酸分子间的自组装能力,为单原子操纵及组 装提供了一种全新的分子工具.在单原子器件和多 原子组装等领域具有巨大的应用潜能.



图 6 (a) (Fc-TT)<sub>8</sub> 序列的合成步骤<sup>[86]</sup>; (b) Fc 人工碱基单体的合成步骤<sup>[91]</sup> Fig. 6. (a) Synthesis procedure of (Fc-TT)<sub>8</sub><sup>[86]</sup>; (b) synthesis procedure of Fc artificial base monomer<sup>[91]</sup>.

# 3.4 人工碱基"分子元素"介导的原子制造

在过去的几十年间, 化学家和合成生物学家们 一直致力于人工核酸的开发与应用<sup>[81,82]</sup>. 从核酸的 基本结构和性质出发, 通过使用合适的替代物替换 核酸聚合物五碳糖、磷酸骨架和碱基中的一个或多 个基本单元, 可获得具有区别于天然核酸的物理化 学性质的人工核酸分子<sup>[83,84]</sup>. 随着核酸化学的不断 发展, 一系列有机合成的人工核酸相继被报道, 其 中金属人工核酸作为金属聚合物多元化领域的重 要组成部分, 赋予了核酸材料新功能和新应用, 引 起了科研工作者广泛的研究兴趣<sup>[85]</sup>. 金属人工核 酸的制备方法主要有以下两种<sup>[86-88]</sup>: 1) 不改变杂 环碱基基本结构, 用金属化合物来代替 DNA 中的 糖磷酸骨架; 2) 合成含金属配体的亚磷酰胺单体, 通过 DNA 合成仪实现亚磷酰胺单体聚合形成寡 核苷酸序列.

对于第一种策略, 最受关注的金属配合物是具 有良好电化学活性的二茂铁 (Fc), 其环戊二烯基 环之间的间隙 (3.3 Å) 与 B-DNA 中相邻碱基对之 间的间隙 (3.4 Å) 非常相似, 因而成为替代 DNA 中的糖磷酸骨架的最佳选择<sup>[89,00]</sup>. 2012 年, James 等<sup>[86]</sup>基于 DNA 中两个呋喃糖环被 Fc 分子中两 个环戊二烯基单元取代, 通过一系列复杂的有机反 应将 T 碱基标记在 Fc 单元上, 进一步形成亚磷酰 胺单体后, 通过 DNA 自动合成仪合成了包含 8 个 Fc 单元和 16 个 T 碱基的 (Fc-TT)<sub>8</sub> 序列 (图 6(a)). 合成的 (Fc-TT)<sub>8</sub> 序列易溶于磷酸盐缓冲溶液并且 约 260 nm 处有吸收峰, 且 Fc 的 d-d 跃迁的存在 使得约 435 nm 处产生较弱的吸收峰. 通过人工核 酸分子的合成实现了 Fe 原子的一维可控组装, 研 究人员虽未进一步探究该人工核酸分子间的杂交 性质, 基于其类天然核酸的结构及保留了 T 碱基 的氢键形成能力, 其有望进一步通过分子间杂交形 成复杂的二维及三维原子结构.

区别于糖环结构的替换,湖南大学谭蔚泓院士 课题组[91-95] 率先提出了通过替换核苷酸分子中碱 基基元形成一系列"分子元素"的基本概念.在这一 基本概念的指导下,合成了一系列基于金属配体、 药物分子、疏水分子、刺激响应分子的亚磷酰胺单 体,并通过 DNA 合成仪实现了分子元素的可控组 装. 2018年, Abdullah 等<sup>[91]</sup> 通过简单的三步法成 功合成了 Fc 人工碱基单体 (图 6(b)), 并首次实现 了二茂铁人工碱基"分子元素"的制备.基于 Fc 分 子一个电子转移氧化还原的特性,将 Fc 人工碱基 单体嵌入 DNA 序列的不同位置, 通过电化学测试 发现随着互补碱基的不同, 电荷转移速率明显不 同, 表明合成的 Fc 人工碱基可以作为检测任意靶 序列中单个碱基的变化,有望成为 DNA 测序的有 力工具.研究结果表明进一步研究发现,通过调控 Fc 人工碱基的数量,可有效地调控其组装性质.Tan 等<sup>[96]</sup>将修饰了多个 Fc 人工碱基 DNA 序列自组 装成尺寸可控的 DNA 胶束 (ApFAs), 结果表明通 过改变末端 Fc 碱基的数量可实现组装纳米颗粒的 尺寸, 且利用 Fc 引发类芬顿反应可实现纳米材料 的组装与解组装行为(图 7(a)),充分展示了该策略 在原子制造领域的有效性. Zhang 等 [97] 设计了嵌 入有 Fc 人工碱基的 DNA 纳米花结构 (DOX-Sgc8-NFs-Fc), 进一步构建了从单原子到纳米材料的制 造策略(图 7(b)).



图 7 (a) 适体-Fe<sub>n</sub> 两亲分子的示意图以及在不同条件下的 ApFAs 的 TEM 图像<sup>[96]</sup>; (b) DOX/Sgc8-NFs-Fc 的制备 及其通过类芬顿反应在癌细胞中的自降解过程<sup>[97]</sup>

Fig. 7. (a) Schematic of aptamer-Fe<sub>n</sub> amphiphilic molecules and TEM images of ApFAs at different conditions<sup>[96]</sup>; (b) preparation of DOX/Sgc8-NFs-Fc and its autodegradation process in cancer cells through Fenton-like reaction<sup>[97]</sup>.

# 4 核酸纳米结构在原子制造中的应用

## 4.1 核酸纳米结构

自从 1983 年美国纽约大学 Seeman 教授<sup>[98]</sup> 首次提出 DNA 纳米技术以来,科研工作者不断利 用 DNA 这种典型的原子级精准自组装体构筑成 特定的纳米结<sup>[99-103]</sup>.基于 Waston-Crick 碱基互 补配对原则高特异性、可预测性和高精确性,通过 "自下而上 (bottom-up)"的自组装策略,可以精准 设计并合成具有不同形貌、尺寸的 DNA 纳米结构, 人们设计和制备得到了大小和形状各异的精美 DNA 纳米结构,包括三棱柱<sup>[104,105]</sup>、四面体<sup>[106,107]</sup>、 多面体<sup>[108,109]</sup>、水凝胶<sup>[110,111]</sup>、DNA tile<sup>[112,113]</sup>和 DNA 折纸<sup>[114,115]</sup>等.2006年,Rothemund<sup>[116]</sup>提出 了 DNA 折纸的概念,由此发展起来的 DNA 折纸 技术引起了广泛的研究兴趣.将 216条 30—40 碱 基长度的 ssDNA 订书钉链与含有 7249 个碱基的 环形闭合长 ssDNA 骨架链紧密有序地钉在一起形成了具有特定形貌的二维 DNA 折纸(图 8(a)). 2009年, Douglas等<sup>[114]</sup>通过在二维 DNA 折纸平面之间建立连接,使其层层堆叠形成三维 DNA 折纸结构,进一步拓展了 DNA 纳米结构的维度. 2016年, Douglas等<sup>[117]</sup>利用"自上而下 (top-down)"策略构建了三维多面体 DNA 折纸(图 8(b)),标志着 DNA 纳米技术迈向了新的高度. DNA 折纸不仅具 有形貌、尺寸可控的优势,还能精确设计每个碱基 的类型和位置,使其具有纳米 (亚纳米)级的空间 可寻址能力.因此,可以在 DNA 折纸的特定位置 上实现纳米尺度精确定位的基团修饰,使其成为单 分子精准定位、纳米材料可控排布和生长的理想模板 [118-123].

## 4.2 DNA 折纸介导的自组装

调控纳米颗粒的空间排布是纳米技术领域长 期以来存在的挑战之一,具有形貌、尺寸可控且空 间寻址能力强的 DNA 折纸为解决这一问题提供 了新的工具. 以 DNA 折纸为模板的纳米颗粒自组 装, 通常利用 DNA 功能化的纳米颗粒与 DNA 折 纸上特定区域的互补链进行杂交实现纳米颗粒的 可控排布. 2010年, Ding 等<sup>[120]</sup>首次利用三角形 DNA 折纸作为模板, 使得不同粒径的 AuNPs 在 折纸的其中一条边上特定的位点进行有序的排布 (图 9(a)),由此开辟了基于 DNA 纳米技术实现金 属纳米材料精确组装的新天地. 随后, 一系列具有 特殊结构、光学性质的金属纳米结构相继被报 道[124,125]. 除了实现纳米颗粒的精确空间排布以外, 科研工作者还利用 DNA 折纸实现了生物蛋白分 子、单分子荧光染料等的精确组装<sup>[126,127]</sup>. Fu 等<sup>[128]</sup> 将葡萄糖氧化酶 (GO<sub>a</sub>) 和辣根过氧化物酶 (HRP) 精确定位在 DNA 折纸的不同位置, 通过对蛋白分 子间的距离的精细调控,研究了距离对着两种酶协 同催化效果的影响 (图 9(b)). Zhan 等<sup>[119]</sup> 使用基 于 DNA 折纸的自下而上组装策略成功构建了等 离子领结纳米结构,进而将单个拉曼报告分子限域 在领结的间隙处,实现了单个纳米结构中单分子表 面增强拉曼散射分析 (图 10(a)). Liu 等<sup>[129]</sup> 报告了 一种"Action-PAINT"策略,利用 DNA-PAINT 实 时监控和定位 DNA 结合事件, 通过光交联以固定 分子信标进行特定位置的可视化,实现了在单个分 子上进行可视化时进行超分辨率标记(图 10(b)).



图 8 (a) 二维 DNA 折纸<sup>[116]</sup>; (b) 三维多面体 DNA 折纸<sup>[117]</sup> Fig. 8. (a) 2D DNA origami<sup>[116]</sup>; (b) 3D polyhedral DNA origami<sup>[117]</sup>.



图 9 (a) 利用三角折纸对不同大小 AuNPs 进行空间排布<sup>[120]</sup>; (b) DNA 折纸介导的 GO<sub>x</sub>和 HRP 的距离可控共组装<sup>[128]</sup>

Fig. 9. (a) 2D arrangement of Au NPs using triangle DNA origami<sup>[120]</sup>; (b) DNA nanostructure-directed coassembly of  $GO_x$  and HRP enzymes with control over interenzyme distances<sup>[128]</sup>.



图 10 (a) 基于 DNA 折纸的金领结纳米结构用于单分子表面增强拉曼散射分析<sup>[119]</sup>; (b) 用"Action-PAINT"实现单分策略的多 点超分辨图案<sup>[129]</sup>

Fig. 10. (a) Gold bowtie nanostructures based on DNA origami for single-molecule surface-enhanced Raman scattering analysis<sup>[119]</sup>;
(b) multipoint super-resolution patterning using "Action-PAINT" strategy<sup>[129]</sup>.



图 11 (a) 使用 DNA 缩合和固有的金属化图案模拟纳米印刷电路板<sup>[122]</sup>; (b) 利用不同 DNA 折纸为模板生长 SiO<sub>2</sub><sup>[123]</sup> Fig. 11. (a) Fabricating nano-printed circuit boards mimics with DNA condensation and intrinsic metallization patterning<sup>[122]</sup>; (b) growth of SiO<sub>2</sub> with different morphology by various DNA origami<sup>[123]</sup>.

#### 4.3 DNA 折纸介导纳米材料的合成

基于核酸材料与金属离子强相互作用,核酸分 子材料作为模板与金属离子前体结合后,通过合适 的还原剂原位还原金属离子前体,形成特定形状的 金属纳米结构<sup>[11,42]</sup>. Braun 等<sup>[130]</sup>利用充分利用具 识别能力和机械性能的 DNA 模板桥连两个金电 极,然后沿着 DNA 分子搭建的模板方向使 Ag 进 行矢向沉积,从而制备得到仅沿 DNA 骨架方向沉 积的长 12 μm、宽 100 nm 的 Ag 纳米导线, 这一创 新性工作标志着 DNA 模板为金属纳米材料的精 确组装指明了新的方向. 除简单的 DNA 以外, DNA 纳米结构的发展为金属化提供了结构多样的模板. 2011年, Liu 等<sup>[131]</sup> 实现了 DNA 折纸表面的金属 化, 以 Y 型 DNA 折纸为生长模板, 通过选择性表 面生长金属 Ag 种子, 然后在 Ag 种子上生长 AuNPs. 同年,他们报道了一种基于 Pd 种子的快速 DNA 折纸金属化的新方法,减少了金属化过程的时间且 增加金属化颗粒的密度[132].随后,他们在组装有 Pd种子的环形 DNA 折纸上进行了 Au 和 Cu 的 金属化,首次实现了 DNA 折纸模板上制造导电铜 纳米结构<sup>[133]</sup>.为进一步提高 DNA 折纸上金属化 位点的可控性, Pilo-Pais 等<sup>[134]</sup> 通过延长订书钉链 并利用碱基互补配对将成核种子偶联在 DNA 折 纸骨架上,再进行成核生长也可以在 DNA 折纸上 实现精准的定位金属化,制备了不同图案的 AuNPs 结构. Jia 等[122] 开发了一种基于 DNA 折纸的高度 局部化金属化反应策略,实现了在全 DNA 基底上 对字母、数字和几何形状进行自由样式的金属绘 画,并模拟制造了单层和双层纳米级印刷电路板, 进一步提高了以 DNA 折纸为模板的金属化的精 准度和可控性,为纳米电子和纳米光子应用指明了 新的方向 (图 11(a)). 2014 年, Helm 等<sup>[135]</sup>和 Sun 等<sup>[136]</sup> 几乎同时提出了 DNA 模具法, 在三维尺度 上实现了基于 DNA 折纸的金属限域生长. 他们设 计了具有不同形状的 DNA 空腔折纸作为模板, 通 过还原金属离子制备得到立方体、三角片和圆片等 不同形貌的金属纳米颗粒. 除常见金属离子, Fan 等<sup>[123]</sup>利用 DNA 折纸诱导的团簇预水解策略在纳 米尺度上将 DNA 序列编码的自组装结构复制成 具有刚性结构的精确二氧化硅构型(图 11(b)). 这 一工作不仅突破了传统硅化学合成在结构尺度上 的限制,实现了纳米尺度的精确二氧化硅结构的制 备; 而且赋予基于 DNA 的固态纳米孔在保持精确 结构的同时还具备了更好的力学性能,进一步拓展 了基于核酸材料的原子制造的适用领域.

# 5 总结与展望

原子制造技术的发展正处于起步阶段,科研工 作者不遗余力地寻求新的突破将 ACSM 技术推向 新的高度. 核酸作为自然界中最常见的原子级精密 组装体,由于其结构特征以及可以作为金属原子结 合天然靶标的本质,随着 DNA 纳米技术的快速发 展,在精准原子制造领域展现出巨大的潜力.本综 述从核酸分子的基本结构与功能出发, 阐明了核酸 材料与金属离子的作用机制,介绍了核酸与金属离 子及其配合物相互作用、核酸介导的金属纳米簇的 生长调控和含金属人工碱基"分子元素"的开发与 应用等方面的经典实例,最后回顾了 DNA 纳米技 术的发展及其在原子制造领域的优势与潜力.利 用 DNA 纳米技术进行原子制造的研究属于仿生 制造的范畴,目前限制这一领域的发展主要瓶颈在 于制造成本高难以实现大规模生产. 随着 DNA 体 外合成技术的日益成熟,目前已经可以实现大规模 合成且其成本在不断降低.我们期待充分利用核 酸-金属相互作用的本质以及 DNA 纳米技术的优 势,将金属精确组装到核酸纳米结构中,制造出可 以保持金属在原子尺度上保持独特性质的宏观产 品,以实现纳米级光学、电磁学和精准医疗等方面 的应用.

#### 参考文献

- Fang F 2020 Chinese Mech. Eng. 31 1009 (in Chinese) [房丰 洲 2020 中国机械工程 31 1009]
- [2] Li M, Li Q, Zhang J 2016 J. Terahertz Sci. Electron. Inf. Technol. 14 793 (in Chinese) [李沫, 李倩, 张健 2016 太赫兹 科学与电子信息学报 14 793]
- [3] Jiang D, England C G, Cai W 2016 J. Control. Release 239 27
- [4] Dai Z, Leung H M, Lo P K 2017 Small 13 1602881
- [5] Lippert B 2000 Coord. Chem. Rev. 200 487
- [6] Morris D L 2014 Biomol. Concepts 5 397
- [7] Liu J, Lu Y 2004 J. Am. Chem. Soc. 126 12298
- [8] Cai W, Xie S, Zhang J, Tang D, Tang Y 2018 Biosens. Bioelectron. 117 3128
- [9] Jia X, Li J, Han L, Ren J, Yang X, Wang E 2012 ACS Nano
   6 3311
- [10] Chen A, Ma S, Zhuo Y, Chai Y, Yuan R 2016 Anal. Chem. 88 3203
- [11] Fu J, Zhang Z, Li G 2019 Chinese Chem. Let. 30 285
- [12] Wagenknecht H A 2003 Angew. Chem. Int. Ed. 42 3204
- [13] Wheate N J, Walker S, Craig G E, Oun R 2010 Dalton

Trans. 39 8113

- [14] Erxleben A 2017 CHIMIA 71 102
- [15] Belmont P, Constan, J F, Demeunynck M 2001 Chem. Soc. Rev. 30 70
- [16] Shamsi M H, Kraatz H B 2013 J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 23 4
- [17] Sigel H 1993 Chem. Soc. Rev. 22 255
- [18] Pages B J, Ang D L, Wright E P, Aldrich-Wright J R 2015 Dalton Trans. 44 3505
- [19] Müller J 2010 Metallomics 2 318
- [20] Kellett A, Molphy Z, Slator C, McKee V, Farrell N P 2019 Chem. Soc. Rev. 48 971
- [21] Ono A, Togashi H 2004 Angew. Chem. 116 4400
- [22] Jiang X, Wang H, Wang H, Yuan R, Chai Y 2016 Anal. Chem. 88 9243
- [23] Zhang B, Guo L H 2012 Biosens. Bioelectron. 37 112
- [24] Huang J, Gao X, Jia J, Kim J K, Li Z 2014 Anal. Chem. 86 3209
- [25] Ono A, Cao S, Togashi H, Tashiro M, Fujimoto T, Machinami T, Oda S, Miyake Y, Okamato I, Tanaka Y 2008 *Chem. Commun.* **39** 4825
- [26] Zhao C, Qu K, Song Y, Xu C, Ren J, Qu X 2010 Chem. Eur. J. 16 8147
- [27] Zheng Y, Yang C, Yang F, Yang X 2014 Anal. Chem. 86 3849
- [28] Park S, Sugiyama H 2010 Angew. Chem. Int. Ed. 49 3870
- [29] Wang C, Li Y, Jia G, Liu Y, Lu S, Li C 2012 Chem. Commun. 48 6232
- [30] Cepeda V, Fuertes M A, Castilla J, Alonso C, Quevedo C, Perez J M 2007 Anti-Cancer. Agents Med. Chem. 7 3
- [31] Wang D, Lippard S J 2005 Nat. Rev. Drug Discovery 4 307
- [32] Hartinger C G, Zorbas-Seifried S, Jakupec M A, Kynast B, Zorbas H, Keppler B K 2006 J. Inorg. Biochem. 100 891
- [33] Komor A C, Barton J K 2013 Chem. Commun. 49 3617
- [34] Wu T, Liu J, Liu M, Liu S, Zhao S. Tian R, Wei D, Liu Y, Zhao Y, Xiao H, Ding B 2019 Angew. Chem. In. Ed. 58 14224
- [35] Chen Y. Xu J, Su J, Xiang Y, Yuan R, Chai Y 2012 Anal. Chem. 84 7750
- [36] Wang H, Yuan Y, Zhuo Y, Chai Y, Yuan R 2016 Anal. Chem. 88 5797
- [37] Li S K, Chen A Y, Chai Y Q, Yuan R, Zhuo Y 2016 *Electrochim. Acta* 212 767
- [38] Kosman J, Juskowiak B 2011 Anal. Chim. Acta 707 7
- [39] Yang X, Li T, Li B, Wang E 2010 Analyst 135 71
- [40] Huang R, He L, Xia Y, Xu H, Liu C, Xie H, Wang S, Peng Li, Liu Y, Liu Y, He N, Li Z 2019 *Small* 15 1900735
- [41] Golub E, Freeman R, Willner I 2011 Angew. Chem. 123 11914
- [42] Chen Y, Phipps M L, Werner J H, Chakraborty S, Martinez J S 2018 Accounts Chem. Res. 51 2756
- [43] Petty J T, Zheng J, Hud N V, Dickson R M 2004 J. Am. Chem. Soc. 126 5207
- [44] Sharma J, Yeh H C, Yoo H, Werner J H, Martinez J S 2010 Chem. Commun. 46 3280
- [45] Lan G Y, Chen W Y, Chang H T 2011 RSC Adv. 1 802
- [46] Gwinn E G, O'Neill P, Guerrero A J, Bouwmeester D, Fygenson D K 2008 Adv. Mater. 20 279
- [47] Feng L, Huang Z, Ren J, Qu X 2012 Nucleic Acids Res. 40 e122
- [48] Liu Y Q, Zhang M, Yin B C, Ye B C 2012 Anal. Chem. 84 5165
- [49] Liu J J, Song X R, Wang Y W, Zheng A X, Chen G N,

Yang H H 2012 Anal. Chim. Acta 749 70

- [50] Lyu D, Li J, Wang X, Guo W, Wang E 2018 Anal. Chem. 91 2050
- [51] Thomas A C 2012 Chem. Commun. 48 6845
- [52] Qing Z, He X, He D, Wang K, Xu F, Qing T, Yang X 2013 Angew. Chem. In. Ed. 52 9719
- [53] Zhou F, Cui X, Shang A, Lian J, Yang L, Jin Y, Li B 2017 Microchim. Acta 184 773
- [54]  $\,$  Ai J, Guo W, Li B, Li T, Li D, Wang E 2012 Talanta88 450  $\,$
- [55] Fu Y, Zhao X, Zhang J, Li W 2014 J. Phys. Chem. C 118 18116
- [56] Li W, Li W, Hu Y, Xia Y, Shen Q, Nie Z, Huang Y, Yao S 2013 Biosen. Bioelectron. 47 345
- [57] Wu L L, Wang L Y, Xie Z J, Pan N, Peng C F 2016 Sens. Actuators, B 235 110
- [58] Navani N K, Li Y 2006 Curr. Opin. Chem. Biol. 10 272
- [59] Stoltenburg R, Reinemann C, Strehlitz B 2007 Biomol. Eng. 24 381
- [60] Zhan S, Wu Y, Wang L, Zhan X, Zhou P 2016 Biosens Bioelectron. 86 353
- [61] Dass C R, Choong P F, Khachigian L M 2008 Mol. Cancer Ther. 7 243
- [62] McGhee C E, Loh K Y, Lu Y 2017 Curr. Opin. Biotechnol. 45 191
- [63] Fan H, Zhang X, Lu Y 2017 Sci. China Chem. 60 591
- [64] Li L, Xu S, Yan H, Li X, Yazd H S, Li X, Huang T, Cui C, Jiang J, Tan W 2020 Angew. Chem. Int. Ed. 59 2
- [65] Pang X, Cui C, Wan S., Jiang Y, Zhang L, Xia L, Li L, Li X, Tan W 2018 *Cancers* 10 47
- [66] Meng H M, Liu H, Kuai H, Peng R, Mo L, Zhang X B 2016 *Chem. Soc. Rev.* 45 2583
- [67] Li S, Xu J, Wang S, Xia X, Chen L, Chen Z 2019 Chinese Chem. Lett. 30 1581
- [68] Zhang D, Yin L, Meng Z, Yu A, Guo L, Wang H 2014 Anal. Chim. Acta 812 161
- [69] Lei Y M, Huang W X, Zhao M, Chai Y Q, Yuan R, Zhuo Y 2015 Anal. Chem. 87 7787
- [70] Chen J J, Li C, Xu F, Cao H, Ye T, Y u, J S, Yuan M 2018 *Industrial Microorganisms* 3 11 (in Chinese) [陈俊俊, 李称, 徐斐, 曹慧, 叶泰, 于劲松, 袁敏 2018 工业微生物 3 11]
- [71] Williamson J R 1994 Annu. Rev. Bioph. Biom. 23 703
- [72] Chung C H, Kim J H, Jung J, Chung B H 2013 Biosen. Bioelectron. 41 827
- [73] Peng Y, Li Y, Li L, Zhu J J 2018 J. Hazard. Mater. 359 121
- [74] Breaker R R, Joyce G F 1994 Chem. Biol. 1 223
- [75] Ihms H E, Lu Y 2012 Humana Press 848 297
- [76] Liang W B, Zhuo Y, Zheng Y N, Xiong C Y, Chai Y Q, Yuan R 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 39812
- [77] Hong C, Kim D M, Baek A, Chung H, Jung W, Kim D E 2015 Chem. Commun. 51 5641
- [78] Chen J, Zuehlke A, Deng B, Peng H, Hou X, Zhang H 2017 Anal. Chem. 89 12888
- [79] Fan H, Zhao Z, Yan G, Zhang X, Yang C, Meng H, Chen Z, Liu H, Tan W 2015 Angew. Chem. 127 4883
- [80] Wang H, Wang H, Wu Q, Liang M, Liu X, Wang F 2019 *Chem. Sci.* 10 9597
- [81] Khakshoor O, Kool E T 2011 Chem. Commun. 47 7018
- [82] Pinheiro V B, Holliger P 2012 Curr. Opin. Chem. Biol. 16 245
- [83] Nielsen P E, Haaima G 1997 Chem. Soc. Rev. 26 73
- [84] Corradini R, Sforza S, Tedeschi T, Totsingan F, Manicardi A, Marchelli R 2011 Curr. Top. Med. Chem. 11 1535
- [85] Whittell G R, Manners I 2007 Adv. Mater. 19 3439

- [86] James H R 2012 Chem. Commun. 48 12165
- [87] Clever G H, Shionoya M 2010 Coord. Chem. Rev. 254 2391
- [88] Johannsen S, Megger N, Böhme D, Sige R K, Mn F, Manicard Nat. Chem. 2 229
- [89] Zhu T, Wu Q, Chen P, Ding Y 2009 J. Organomet. Chem. 694 21
- [90] Li D, Song S, Fan C 2010 Accounts Chem. Res. 43 631
- [91] Abdullah R, Xie S, Wang R, Jin C, Du Y, Fu T, Li J, Zhang L, Tan W 2018 Anal. Chem. 91 2074
- [92] Wang R, Zhu G, Mei L, Xie Y, Ma H, Ye M, Qing F L, Tan W 2014 J. Am. Chem. Soc. 136 2731
- [93] Jin C, Liu X, Bai H, Wang R, Tan J, Peng X, Tan W 2017 ACS Nano 11 12087
- [94] Jin C, He J, Zou J, Xuan W, Fu T, Wang R, Tan W 2019 Nat. Commun. 10 2704
- [95] Xie S, Qiu L, Cui L, Liu H, Sun Y, Liang H, Ding D, He L, Liu H, Zhang J, Chen, Z. Zhang X, Tan W 2017 Chem 3 1021
- [96] Tan J, Li H, Hu X, Abdullah R, Xie S, Zhang L, Zhao M, Luo Q, Li Y, Sun Z, Yuan Q, Tan W 2019 Chem 5 1775
- [97] Zhang L, Abdullah R, H X, Bai H, Fan H, He L, Liang H, Zou J, Liu Y, Zhang, X. Tan W 2019 J. Am. Chem. Soc. 141 4282
- [98] Kallenbach N R, Ma R I, Seeman N C 1983 Nature 305 829
   [99] Seeman N C 2003 Nature 421 427
- [100] Aldaye F A, Palmer A L, Sleiman H F 2008 Science 321 1795
- [101] Seeman N C 2010 Annu. Rev. Biochem. 79 6
- [102] Wang Z G, Ding B 2014 Accounts Chem. Res. 47 1654
- [103] Veneziano R, Moyer T J, Stone M B, Wamhoff E C, Read B J, Mukherjee S, Shepherd T R, Das J, Schief W R, Irvine D J, Bathe M 2020 Nat. Nanotechnol. 15 716
- [104] He X, Dong L, Wang W, Lin N, Mi Y 2013 Chem. Commun. 49 2906
- [105] Liu Y, Chen Q, Liu J, Yang X, Guo Q, Li L, Liu W, Wang K 2017 Anal. Chem. 89 3590
- [106] Ke Y, Sharma J, Liu M, Jahn K, Liu Y, Yan H 2009 Nano Lett. 9 2445
- [107] Sadowski J P, Calvert C R, Zhang D Y, Pierce N A, Yin P 2014 ACS Nano 8 3251
- [108] Mou Q, Ma Y, Pan G, Xue B, Yan D, Zhang C, Zhu X 2017 Angew. Chem. 129 12702
- [109] Shiu S C C, Fraser L A, Ding Y, Tanner J A 2018 Molecules 23 1695
- [110] Um S H, Lee J B, Park N, Kwon, S Y, Umbach C C, Luo D 2006 Nat. Mater. 5 797
- [111] Shahbazi M A, Baulethk N, Kwon, S Y, Umbach C C Adv. Therap. 1 1800042
- [112] He Y, Tian Y, Chen Y, Deng Z, Ribbe A E, Mao C 2005 Angew. Chem. Int. Ed. 44 6694

- [113] He Y, Chen Y, Liu H, Ribbe A E, Mao C 2005 J. Am. Chem. Soc. 127 12202
- [114] Douglas S M, Marblestone A H, Teerapittayanon S, Vazquez A, Church G M, Shih W M 2009 Nucleic Acids Res. 37 5001
- [115] Bila H, Kurisinkal E E, Bastings M M 2019 Biomater. Sci. 7 532
- [116] Rothemund P W K 2006 Nature 440 297
- [117] Veneziano R, Ratanalert S, Zhang K, Zhang F, Yan H, Chiu W, Bathe M 2016 Science 352 1534
- [118] Schreiber R, Do J, Roller E M, Zhang T, Sch, ler, V J, Nickels P C, Feldmann J, Liedl T 2014 Nat. Nanotechnol. 9 74
- [119] Zhan P, Wen T, Wang Z G, He Y, Shi J, Wang T. Liu X, Lu G, Ding B 2018 Angew. Chem. Int. Ed. 57 2846
- [120] Ding B, Deng Z, Yan H, Cabrini S, Zuckermann R N, Bokor J 2010 J. Am. Chem. Soc. 132 3248
- [121] Tian Y, Wang T, Liu W, Xin H L, Li H, Ke Y, M. Shih W, Gang O 2015 Nat. Nanotechnol. 10 637
- [122] Jia S, Wang J, Xie M, Sun J, Liu H, Zhang Y, Chao J, Li J, Wang L, Lin J, Gothelf K V, Fan C 2019 Nat. Commun. 10 5597
- [123] Liu X, Zhang F, Jing X, Pan M, Liu P, Li W, Zhu B, Li J, Chen H, Wang L, Lin J, Liu Y, Zhao D, Yan H, Fan C 2018 *Nature* 559 593
- [124] Schreiber R, Luong N, Fan, Z, Kuzyk A, Nickels P C, Zhang T, Smith D M, Yurke B, Kuang W, Govorov A O, Liedl T 2013 Nat. Commun. 4 1
- [125] Urban M J, Dutta P K, Wang P, Duan, X, Shen X, Ding B, Ke Y, Liu N 2016 J. Am. Chem. Soc. 138 5495
- [126] Wang P, Meyer T A, Pan V, Dutta P K, Ke Y 2017 Chem 2 359
- [127] Loretan M, Domljanovic I, Lakatos M, Re Y 2017 Ding B, Ke Y Materials 13 2185
- [128] Fu J, Liu M, Liu Y, Woodbury N W, Yan H 2012 J. Am. Chem. Soc. 134 5516
- [129] Liu N, Dai M, Saka S K, Yin P 2019 Nat. Chem. 11 1001
- [130] Braun E, Eichen Y, Sivan U, Ben-Yoseph G 1998 Nature 391 775
- [131] Liu J, Geng Y, Pound E, Gyawali S, Ashton J R, Hickey J, Woolley A T, Harb J N 2011 ACS Nano 5 2240
- [132] Geng Y, Liu J, Pound E, Gyawali S, Harb J N, Woolley A T 2011 J. Mater. Chem. 21 12126
- [133] Geng Y, Pearson A C, Gates E P, Uprety B, Davis R C, Harb J N, Woolley A T 2013 Langmuir 29 3482
- [134] Pilo-Pais M, Goldberg S, Samano E, LaBean T H, Finkelstein G 2011 Nano Lett. 11 3489
- [135] Helmi S, Ziegler C, Kauert D J, Seidel R 2014 Nano Lett. 14 6693
- [136] Sun W, Boulais E, Hakobyan Y, Wang W L, Guan A, Bathe M, Yin P 2014 Science 346 6210

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Nucleic acid-metal complex and its application in atomic-scale manufacturing<sup>\*</sup>

Li Sheng-Kai<sup>1)3)</sup> Hao Qing<sup>1)3)</sup> Peng Tian-Huan<sup>1)2)3) $\dagger$ Chen Zhuo<sup>1)3) $\ddagger$ </sup> Tan Wei-Hong<sup>1)2)3)4)5)</sup></sup>

1) (Hunan Provincial Key Laboratory of Molecular Science and Biomedicine, College of

Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

2) (College of Biology, Hunan University, Changsha 410082, China)

3) (State Key Laboratory of Chemo/Bio-Sensing and Chemometrics, College of Chemistry and

Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

4) (Institute of Molecular Medicine (IMM), Affiliated Renji Hospital, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

5) (The Cancer Hospital of the University of Chinese Academy of Sciences, Institute of Cancer

and Basic Medicine (IBMC), Chinese Academy of Sciences, Hangzhou 310022, China)

( Received 30 August 2020; revised manuscript received 2 October 2020 )

#### Abstract

Atomic-scale and close-to-atomic scale manufacturing, a frontier hot issue in international academic research, is a cutting-edge manufacturing technique in which atoms are directly used as the manipulation object and atomic-scale structures with specific functions are established to meet the requirements for mass productions. This review focuses on precise atomic-scale manufacturing technology of nucleic acid materials. Firstly, the basic structures and functions of nucleic acid materials are introduced, and the basic principles of the interaction between DNA and metal atoms are discussed. Then the development process and breakthrough progress of nucleic acid materials-mediated precise atomic-scale manufacturing are introduced from the aspects of natural nucleic acid materials, artificial base "molecular elements", and nucleic acid nanostructures. Finally, the challenges and opportunities in this field are systematically summarized and some suggestions for future development are given.

Keywords: atomic manufacturing, nucleic acid materials, metal atoms, precision assemblyPACS: 81.16.Dn, 81.16.Rf, 81.16.TaDOI: 10.7498/aps.70.20201430

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21522501) and the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2018JJ1007).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: pengtianhuan@hnu.edu.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: zhuochen@hnu.edu.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

# 二维材料的转移方法

廖俊懿 吴娟霞 党春鹤 谢黎明

Methods of transferring two-dimensional materials Liao Jun-Yi Wu Juan-Xia Dang Chun-He Xie Li-Ming 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 028201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201425 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201425 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

# 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials 物理学报. 2018, 67(21): 218201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181636

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials 物理学报. 2020, 69(19): 196602 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709

## 二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures 物理学报. 2020, 69(1): 017301 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486

#### 基于二维材料异质结可饱和吸收体的超快激光器

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterial heterostructures as saturable absorber 物理学报. 2020, 69(18): 188102 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201235

## 二维过渡金属硫化物二次谐波:材料表征、信号调控及增强

Second harmonic generation of two-dimensional layered materials: characterization, signal modulation and enhancement 物理学报. 2020, 69(18): 184210 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200452

基于滑动势能面的二维材料原子尺度摩擦行为的量化计算

Quantitative calculation of atomic-scale frictional behavior of two-dimensional material based on sliding potential energy surface 物理学报. 2017, 66(19): 196802 https://doi.org/10.7498/aps.66.196802

# 专题—原子制造:基础研究与前沿探索

二维材料的转移方法\*

廖俊懿1)2)3)4) 吴娟霞1)2)3) 党春鹤1)2)3)4) 谢黎明1)2)3)†

1) (国家纳米科学中心,中国科学院纳米标准与检测重点实验室,北京 100190)

2) (国家纳米科学中心,中国科学院纳米科学卓越创新中心,北京 100190)

3) (中国科学院大学, 北京 100049)

4) (清华大学化学系,北京 100084)

(2020年8月30日收到; 2020年10月5日收到修改稿)

二维材料及其异质结在电子学、光电子学等领域具有潜在应用,是延续摩尔定律的候选电子材料.二维 材料的转移对于物性测量与器件构筑至关重要.本文综述了一些具有代表性的转移方法,详细介绍了各个方 法的操作步骤,并基于转移后样品表面清洁程度、转移所需时间以及操作难易等方面对各个转移方法进行了 对比归纳.经典干、湿法转移技术是进行物理堆叠制备原子级平整且界面清晰范德瓦耳斯异质结的常用手 段,结合惰性气体保护或在真空条件下操作还可以避免转移过程中二维材料破损和界面吸附.高效、无损大 面积转移方法为二维材料异质结构建和材料本征物理化学性质测量提供了强有力的技术保障.转移技术的 优化将进一步扩展二维材料在高温超导、拓扑绝缘体、低能耗器件、自旋谷极化、转角电子学和忆阻器等领 域的研究.

关键词:二维材料,范德瓦耳斯异质结,转移方法 PACS: 82.45.Mp,01.40.gb,42.82.Cr,85.40.Hp

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201425

# 1 引 言

自 2004 年 Novoselov 等<sup>[1]</sup>使用机械剥离石墨 获得石墨烯以来,原子层厚度的二维材料引起了广 泛关注.随后,越来越多的二维材料被发现,如过 渡金属二硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs)<sup>[2–6]</sup>、六方氮化硼 (hexagonal boron nitride, h-BN)<sup>[7,8]</sup>、黑磷 (black phosphorus, BP)<sup>[9,10]</sup> 等.二维材料是一类具有原子级厚度的层状材料, 层间以较弱的范德瓦耳斯 (van der Waals, vdWs) 力相互作用相结合,层内以共价键相连接.二维材 料具有原子级平整表面、独特的电子能带结构以及 新奇的性质,在电子学、光电子学等领域具有重要 的应用<sup>[5,11-18]</sup>. 半导体性二维材料的超薄特性能有效抑制场效应晶体管 (field-effect transistors, FET)的短沟道效应,为延续摩尔定律提供可能. 例如Desai 等<sup>[19]</sup>制备了栅极长度为1nm、双层 MoS<sub>2</sub>沟道的场效应晶体管,得到了亚阈值摆幅为65 mV/decade、开关比为10<sup>6</sup>的高性能晶体管器件.在光电器件方面,Xie 等<sup>[20-22]</sup>利用1T-TaS<sub>2</sub>材料的电荷密度波特性实现了高灵敏度热辐射探测和可见-近红外光的皮焦光探测. 黑磷具有层数依赖的带隙和高的载流子迁移率,在太阳能电池、场效应晶体管、传感器和光探测器等领域具有潜在应用<sup>[23-25]</sup>.

二维材料的高精准、无损转移以及二维异质结的精准构建对于器件应用至关重要.自 2010年以来,

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 21673058, 21822502)、中国科学院前沿科学重点研究项目 (批准号: QYZDB-SSW-SYS031) 和中国 科学院战略性先导科技专项 (B类)(批准号: XDB30000000) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xielm@nanoctr.cn

研究者们发展了一系列二维材料精准转移技术,这 促进了范德华异质结研究的迸发式发展. 已发展的 二维材料转移方法包括湿法转移、干法转移和非大 气环境中的转移 (如图1所示). 其中湿法转移是构 建大面积复杂异质结的常用转移方法,根据使用媒 介层种类和剥离方法的不同,可以分为聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)吸附转移法、聚甲基 丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 辅 助转移法、聚左旋乳酸 (poly(L-lactic acid), PLLA) 快速转移法、小分子掺杂聚苯乙烯 (polystyrene, PS)转移法、纤维素薄膜转移法、化学刻蚀转移 法、电化学剥离转移法、牺牲层转移法、金属辅助 剥离转移法. 干法转移包括聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 剥离转移法、vdWs相互 作用转移法. 非大气环境中的转移包括惰性气氛转 移法、真空转移法.



图 1 二维材料的转移方法 Fig. 1. Transfer methods for two-dimensional (2D) materials.

基于上述转移方法,研究者们构建了大量新结构、高性能器件,如高稳定性的BP/h-BN异质结器件<sup>[9]</sup>、宽光谱响应的BP/ZnO异质结器件<sup>[26]</sup>、高迁移率的Graphene/h-BN异质结器件<sup>[7,27]</sup>、低亚阈值摆幅的CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>/MoS<sub>2</sub>异质结器件<sup>[28]</sup>.相比于化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)、物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD)、分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE)等生长方法制备二维异质结,利用 vdWs 物理转移技术可以人工组装 CVD 生长或机械剥离的样品,构建

出界面清晰、转角精确可控的二维异质结<sup>[29]</sup>.不仅 如此,利用转移技术还可以将材料转移到弯曲或不 平整的基底表面,用于压力传感、压电转换等性能 研究<sup>[30]</sup>.

本文主要总结了二维材料及其异质结构建所 用的转移技术,包括湿法转移、干法转移和非大气 环境中的转移.针对每个转移方法,我们详细介绍 了转移方法的进展与详细操作步骤,以及异质结构 建方面的应用.其次,我们对各个转移方法获得的 表面干净程度、材料表面的褶皱与裂纹情况、操作 的难易程度等方面进行了对比分析.最后,我们提 出了现有物理转移技术所面临的挑战.

# 2 二维材料的转移方法

# 2.1 湿法转移

# 2.1.1 PMMA 辅助转移法

从 2008 年 Jiao 等<sup>[31]</sup>利用 PMMA 转移碳纳 米管到 2010 年 Dean 等<sup>[32]</sup>利用 PMMA 构建单层 石墨烯与 h-BN 异质结,基于 PMMA 膜的一维、 二维材料的转移方法不断完善优化.研究发现,通 过该方法将机械剥离的石墨烯转移到 h-BN 基底 上,器件的载流子迁移率可达 20000 cm<sup>2</sup>/(V·s), 比 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上的石 墨烯 (载流子转移率约 2000 cm<sup>2</sup>/(V·s)) 提高了近 10 倍.

以 PMMA 高分子薄膜为载体的转移过程如 图 2 所示. 1) 在 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上旋涂水溶性高分子 膜,如 PVA, aquaSAVE 或者 PMGI<sup>[33]</sup> (聚二甲 基戊二酰亚胺, polydimethylglutarimide); 2) 再在 水溶性薄膜表面旋涂 PMMA, 并加热烘干; 3) 在 PMMA 高分子膜表面剥离二维材料; 4) 把整个基 片缓慢浸入到装有去离子水的容器中,水溶性高分 子会在溶剂的作用下逐渐溶解,载有二维材料样 品的疏水性 PMMA 高分子薄膜浮在溶液表面; 5) 将 PMMA 薄膜吸附在有孔的悬臂 (示意图中为 玻璃片)一端,将悬臂另一端固定在显微操纵平台 上; 6) 在光学显微镜下将待转移的二维材料精确 对准在剥离有 h-BN 的目标基底上, 然后缓慢降低 薄膜高度使其与基底接触; 7) 将目标基底加热至 110 ℃以除去吸附在样品表面上的水分并促进 PMMA 高分子薄膜与基底的充分吸附; 8) 将基底浸泡在 丙酮溶液中除去 PMMA 高分子薄膜, 随后经过异



图 2 PMMA 辅助转移制备 Graphene/h-BN 异质结 (a) 石墨烯被剥离在水溶性高分子与 PMMA 表面; (b) 在去离子水的作用 下高分子薄膜与基底分离; (c) 石墨烯样品与 h-BN 对准; (d) 将石墨烯转移至带有 h-BN 的 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上<sup>[32]</sup>

Fig. 2. Preparation of graphene/h-BN heterostructure by PMMA mediated transfer: (a) Graphene is exfoliated on the surface of water-soluble layer coated with PMMA; (b) the polymer film is separated from the substrate by the interface wetting of deionized water; (c) graphene is aligned with h-BN; (d) graphene is transferred on to the h-BN on  $SiO_2/Si$  substrate<sup>[32]</sup>.

丙醇 (isopropyl alcohol, IPA) 冲洗、干燥, 并在 H<sub>2</sub>/Ar 气氛中 340 ℃ 热退火 3.5 h.

以 PMMA 高分子薄膜为载体的转移方法在 不同的环境中略有区别. Reina 等<sup>[34,35]</sup> 在 CVD 生 长石墨烯的 Ni 基底表面旋涂 PMMA 薄膜, 然后 利用 HCl 溶液腐蚀 Ni 基底,实现石墨烯/PMMA 高分子薄膜与 Ni 基底的剥离,然后可以把石墨烯 转移到任意基底上. Taychatanapat 等<sup>[36]</sup> 利用机 械剥离直接将 PMMA/PVA 高分子薄膜从 SiO<sub>2</sub>/Si 基底表面剥离,从而避免了溶解水溶性高分子时石 墨烯与溶液接触.

# 2.1.2 PLLA 快速转移法

Li 等<sup>[37]</sup> 发展了一种普适、快速的转移方法, 可以将具有任意表面性质 (如亲水性、疏水性) 低 维纳米材料转移到不同基底 (亲水、疏水以及柔性 基底) 表面上. 该方法借助去离子水在聚合物 (如 PLLA, PMMA, PLC) 薄膜与基底之间的渗透扩 散将其剥离, 继而转移到目标基底表面. 整个过程 只需要几分钟即可完成, 且有效地避免了样品在转 移过程中的褶皱和裂纹的产生.

利用 PLLA 快速转移纳米结构的过程如图 3 所示. 首先在含有低维纳米材料的基底表面 (图 3 中为 90 nm SiO<sub>2</sub>/Si) 旋涂一层 PLLA 薄膜, 在衬 底边缘刮掉约 1 mm 宽的聚合物带, 使亲水性的 SiO<sub>2</sub> 表面暴露出来, 接着将一块大小合适的 PDMS 薄 膜按压到 PLLA 薄膜表面. 然后在 SiO<sub>2</sub> 基底边缘 暴露区域滴入去离子水, 去离子水渗透进入亲水性 的 SiO<sub>2</sub>/Si 基底和疏水性的 PLLA 薄膜之间, 数秒后 将 PDMS/PLLA 薄膜从 SiO<sub>2</sub>/Si 基底剥离.将 PD-MS/PLLA/纳米材料薄膜转移按压到目标基底表 面,利用 PDMS 和 PLLA 的不同热膨胀系数,在 50 ℃ 温度下加热并将 PDMS 薄膜从 PLLA 薄膜表面剥 离.最后用二氯甲烷 (dichloromethane, DCM) 溶 解 PLLA 薄膜,从而实现低维纳米材料的转移.

在 PMMA 转移 SiO<sub>2</sub>/Si 基底表面的二维材料 方法中,利用热的 NaOH 或者 KOH 溶液刻蚀 SiO<sub>2</sub> 基底可以剥离 PMMA 薄膜,但转移过程耗时较长 (约 30 min),且残留的 PMMA 很难去除干净<sup>[38-40]</sup>. 而借助 PLLA 高分子薄膜进行转移可以更加快速 高效,PLLA 的残留很少.PLLA 快速转移方法也 适用于柔性薄膜 (如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (poly(ethylene terephthalate), PET))、疏水性基底 (如十 八烷基三氯硅烷修饰的 SiO<sub>2</sub>/Si) 以及单晶基底 (如 BiFeO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>)等.

#### 2.1.3 牺牲层转移法

Zomer 等<sup>[41]</sup> 发明了一种利用低玻璃化转变温 度高分子薄膜作为牺牲层来转移二维材料的方法, 如甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸正丁酯共聚物 (methyl/n-butyl methacrylate copolymer, MBMC,  $T_g = 36 \ C$ ). 利用 MBMC 薄膜作为牺牲层可以实 现大面积石墨烯样品无褶皱、裂纹的定点转移, 如 100  $\mu$ m<sup>2</sup> 的石墨烯样品可以实现 95%—100% 面积 的转移.

基于 MBMC 牺牲层的转移方法如图 4 所示. 首先准备牺牲层高分子薄膜/双面黏附透明胶带/ 透明玻璃的三层结构支撑体,并在高分子薄膜上机



图 3 PLLA 转移纳米材料 (a) 未转移前基底上的纳米材料; (b) 在基底表面覆盖 PLLA 与 PDMS 高分子膜; (c) 在去离子水的 作用下高分子薄膜与基底分离; (d) 将薄膜转移至目标基底; (e) 将 PDMS 从 PLLA 表面剥离; (f) 二氯甲烷溶液浸泡除去 PLLA<sup>[37]</sup> Fig. 3. Transfer nanostructures onto arbitrary substrates by PLLA polymeric film: (a) Nanostructures on original substrate; (b) PLLA and PDMS are coated on the substrate; (c) the PLLA and PDMS film are separated from the substrate by the interface wetting of deionized water; (d) transfer the polymer film to the target substrate; (e) peel off the PDMS film; (f) remove PLLA by CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution<sup>[37]</sup>.



图 4 牺牲层转移法制备 Graphene/h-BN 异质结 (a) 制作牺牲层高分子薄膜/双面黏附透明胶带/透明玻璃的三层结构支撑体; (b) 在高分子薄膜表面剥离石墨烯; (c) 石墨烯样品与 h-BN 对准; (d) 石墨烯接触目标基底; (e) 和 (f) 为石墨烯脱离支撑体得到 Graphene/h-BN 异质结<sup>[4]</sup>

Fig. 4. Sacrificial-layer transferring graphene on to h-BN substrate: (a) A three-layer holder consists of a sacrificial film, a doublesided adhesive tape and a transparent glass; (b) graphene is exfoliated on the surface of the holder; (c) graphene is aligned with h-BN; (d) contact graphene with the target substrate; (e), (f) graphene is released from the holder and graphene/h-BN heterostructure is obtained<sup>[44]</sup>.

械剥离石墨烯样品. 然后将整个支撑体翻转固定到 显微三维操作平台上 (石墨烯在最下层),将目标基 底放在下面并加热到 75—100 ℃,缓慢降低支撑体 使其接触目标基底. 随后牺牲层高分子薄膜融化并 粘附在目标基底上,牺牲层高分子薄膜即从原来透 明胶带上剥离脱离,伴随着石墨烯样品被转移到目 标基底表面. 最后在丙酮溶液中浸泡除去基底表面 的有机层,以及使用异丙醇 (isopropyl alcohol, IPA) 冲洗并干燥. 在 Ar/H<sub>2</sub>(85%/15%) 气氛中 330 ℃ 热退火处理 8 h 可进一步去除残留的高分子. 与 PMMA 高分子薄膜相比,该共聚物高分子 薄膜与石墨烯之间的界面张力更小,转移得到的样 品表面粗糙度会更低<sup>[32,42]</sup>. Hunt 等<sup>[43]</sup>将牺牲层换 成转移过程中需要温度较高的甲基丙烯酸甲酯膜 也取得了很好的转移效果.

# 2.1.4 小分子掺杂 PS 转移法

为了减少褶皱、裂纹、有机残留吸附<sup>[45,46]</sup>, Wang 等<sup>[47]</sup> 发展了一种 PS/小分子复合物为载体的高保 真转移方法 (图 5), 具体转移过程如下: 1) 将生长



图 5 小分子掺杂 PS 转移 WS<sub>2</sub>样品 (a) CVD 生长在蓝宝石基底上的 WS<sub>2</sub>样品; (b) 将样品置于液氮中浸泡 15 min; (c) 将样品置于 Li+溶液中浸泡 30 min; (d) 在样品表面旋涂小分子/高分子混合物薄膜,并在去离子水的作用下使薄膜与蓝宝石基底分离; (e) 将样品转移至目标基底; (f) 在甲苯溶液中浸泡 1.5 h 去除高分子薄膜<sup>[47]</sup>

Fig. 5. Transferring WS<sub>2</sub> by a thin film of PS/small molecule composite: (a) WS<sub>2</sub> is grown on sapphire substrate by CVD methods; (b) immerse the sample in liquid nitrogen for 15 min; (c) immerse the sample in a Li<sup>+</sup> aqueous solution for 30 min; (d) a film of polymer/small molecule composite is spun-coating on the sample and then separated from the sapphire substrate by the interface wetting of deionized water; (e) transfer WS<sub>2</sub> to the target substrate; (f) the polymer/small molecule composite is removed by soaking in toluene solution for 1.5  $h^{[47]}$ .

有单层 WS2 样品的蓝宝石基底浸泡在液氮中 15 min, 样品与基底的热膨胀系数差异 (WS2 与蓝宝石的 热膨胀系数分别为  $\alpha = 14.8 \times 10^{-6}$ /K 和  $\alpha = 4.5 \times$ 10<sup>-6</sup>/K)<sup>[3,48]</sup> 使得相互作用减弱; 2) 将样品浸入 LiI 水溶液中浸泡 30 min, 此时 Li+会插层到 WS2 与 基底之间,有利于后续样品的剥离;3)将 PS 和小 分子 (如萘、樟脑等)复合物旋涂到样品表面; 4) 将样品在 60 ℃ 加热 3 min; 5) 用刀片刮掉基底边 缘的高分子膜,并在该分子膜边缘用注射器滴入去 离子水使得 WS2 与蓝宝石基底发生分离; 6) 用镊 子将含有 WS<sub>2</sub> 的聚合物薄膜提起转移到目标基底 表面; 7) 将样品在 120 ℃ 温度下烘烤 5 min, 去除 转移过程中产生的褶皱, 而小分子在加热的作用下 升华形成多孔聚合物薄膜,促进后面步骤中的聚合 物薄膜溶解: 8) 将样品浸泡在甲苯中 1.5 h, 去除 样品表面的聚合物薄膜,得到转移到目标基底的 样品.

在小分子掺杂 PS 转移方法中,小分子的加入 可以增加 PS 聚合物链的间距,从而减弱其链间作 用力增加 PS 的溶解度,有利于转移结束后更干净 的去除聚合物薄膜,为减少样品表面有机物的残留 起到了重要的作用<sup>[49,50]</sup>.该方法可以获得更加干净 的二维材料,转移的单层二维材料几乎 100% 达到 无褶皱和裂纹的效果,对于二维材料在电子学领域 方面应用发展具有很好的促进作用.

#### 2.1.5 纤维素薄膜转移法

纤维素薄膜转移法是 Schneider 等<sup>[30]</sup>利用基 底、纳米结构以及高分子膜亲疏水性的差异发展的 一种水相转移方法.在该转移方法中,将样品置于 去离子水中,去离子水插层到亲水性基底和疏水性 高分子薄膜之间,而纳米结构随着疏水高分子薄膜 从基底剥离并转移到目标基底表面.该转移方法不 仅简单、快速、高效,还可以将纳米结构转移到多 种基底与复合物表面,如含有图案的基底或者微球 等曲面物体上.

纤维素薄膜转移的具体操作步骤如图 6 所示. 将含有疏水性纳米结构的亲水性基底(玻璃、石 英、二氧化硅、云母等)浸入到 30 mg/mL 乙酸丁 酸纤维素溶液中 3 s,取出并在室温下干燥.然后用 蘸有乙酸乙酯溶液的棉签擦拭溶解基底边缘的聚 合物膜或者用刀片划掉基底边缘的聚合物膜,使得 后续剥离过程中去离子水可以插层进入基底与聚 合物薄膜之间.之后以约 30°的浸润角把基底浸入 去离子水中.在水的表面张力作用下,带有纳米结 构的聚合物薄膜从基底表面脱离漂浮在水面上.用 滴管移除去离子水使水面下降,同时借助探针调节 薄膜位置,确保薄膜上的纳米结构与目标基底对 齐,待聚合物薄膜完全接触目标基底后,用乙酸乙 酯溶解去除聚合物薄膜,室温干燥即可得到转移成 功的纳米结构.



图 6 纤维素薄膜转移法转移图形化纳米结构 (a) 在亲水基底上的模型化纳米结构; (b) 在基底表面旋涂憎水高分子薄膜; (c) 在去离子水的作用下使薄膜与亲水基底分离; (d) 在探针的协助下使薄膜与目标基底对准; (e) 图形化纳米结构与目标基底接 触; (f) 用乙酸乙酯去除高分子薄膜<sup>[80]</sup>

Fig. 6. Transferring patterned nanostructures by a cellulose film: (a) Patterned nanostructures on hydrophilic substrate; (b) hydrophilic polymer film is spun-coating on the substrate; (c) the polymer film is separated from the hydrophilic substrate by the interface wetting of deionized water; (d) align the film with the target substrate by a mechanical probe; (e) contact the patterned nanostructures with the target substrate; (f) the polymer film is removed with ethyl acetate<sup>[30]</sup>.

纤维素薄膜转移法是一种简单高效的转移方 法,但是仍存在一定的问题,如利用滴管移除去离子 水使聚合物薄膜接近目标基底的方法太过粗糙,滴 管伸进容器中吸水以及拔出放水的过程都会对溶 液造成扰动,从而增加了样品褶皱和裂纹的密度.另 外,用探针拨动高分子薄膜会受到水波纹阻力的影 响,因此该转移方法中样品与基底对齐的精度低.

#### 2.1.6 PVA 吸附转移法

在机械剥离二维材料时,基底与二维材料之间 较强的吸附力有助于得到较大面积的单层样品,而 在转移过程中,基底与二维材料之间较弱的相互作 用则有利于将二维材料转移到其他基底上[51,52]. Huang 等<sup>[53]</sup> 通过在目标基底上覆盖 5 nm 厚的 PVA 高分子薄膜来改变基底与材料之间的吸附力大小, 利用这一方法可以剥离得到大面积的单层二维材 料 (如大于 10000 µm<sup>2</sup> 的单层石墨烯). 借助去离子 水溶解 PVA 薄膜, 将表面样品吸附到具有另一高 分子薄膜的悬臂上,随后接触目标基底,即实现二 维材料转移. 研究表明该方法获得的单层石墨烯样 品在 300 和 9 K 温度下的迁移率分别可达 200000 和 800000 cm<sup>2</sup>/(V·s) (h-BN 封装的单层石墨烯样 品,即BN/graphene/BN 三明治结构). PVA 吸附 转移法不仅适用于剥离大面积的单层二维材料 (如 石墨烯, MoS<sub>2</sub>等), 而且在转移过程中不需要特殊 的载体来辅助转移. 对于易水解吸湿的二维材料可

以用无水溶剂 (如二甲基亚砜<sup>54</sup>) 来溶解 PVA 高 分子薄膜, 使得该转移方法具有普适性.

利用 PVA 高分子薄膜剥离大面积多层石墨 烯 (multilayer graphene, MLG) 样品的示意图如 图 7 所示.具体过程如下:1) SiO<sub>2</sub>/Si 基底上旋涂 5 nm 厚的 PVA 薄膜 (转速 8000 r/min,时间 30 s); 2) 把剥有石墨晶体的 Scotch 胶带按压在基底表面,





Fig. 7. Exfoliation and transfer of 2D materials by the PVA film: (a) Graphene is exfoliated on the PVA film; (b) the cantilever is in contact with the graphene; (c) PVA is dissolved by dropping deionized water around the sample with a syringe; (d) graphene is transferred to the target substrate<sup>[53]</sup>.

在 85 ℃ (PVA 的玻璃化转变温度) 温度下进行热处理,促进石墨烯的剥离; 3)将附有高分子薄膜的悬臂固定,在显微镜下定位并使样品与基底上目标位置接触; 4)用注射器在样品周围滴去离子水使局部的 PVA 溶解; 5)将悬臂缓慢撤离 (20—30  $\mu$ m/s),完整的石墨烯吸附在高分子薄膜表面; 6)悬臂与目标基底接触实现石墨烯的转移; 7)将材料放置 1 × 10<sup>-10</sup> mbar (1 bar = 10<sup>5</sup> Pa)真空系统 400 ℃ 退火 2 h 去除材料表面吸附物和气泡.

#### 2.1.7 金属辅助剥离转移法

Liu 等<sup>[5]</sup>利用具有原子级平整度的金属膜将 vdWs 晶体逐层剥离成具有宏观尺寸的单层单晶 样品,所获得单层样品的尺寸仅受所用的块体样品 大小限制, 且样品质量可与传统 Scotch 胶带剥离 的样品相比拟<sup>11</sup>. 该金属辅助剥离转移方法的原理 是利用金属与材料之间、材料中层与层之间以及材 料与基底之间的界面能 (interfacial energy,  $\Gamma$ ) 差 异, 一般来说  $\Gamma_{2D-metal} > \Gamma_{2D-2D} > \Gamma_{2D-substrate}$ 所以大面积单层的 vdWs 材料可以从其块体上剥 离下来并吸附在金属表面[56,57]. 该方法可以将原本 具有中心反演对称性 AB 堆垛的 TMDs 样品逐层 剥离转移,构建成中心反演对称性破缺 AA 堆垛的 样品,这不仅增加了非线性光学响应[58,59],还为大 面积可控生产具有宏观尺寸的单层人工材料打下 了坚实的基础. 大面积单层样品及其异质结的成功 制备转移给双层、多层乃至体相的魔角或莫尔条纹 等新奇物理现象的研究提供了可能.

利用金辅助剥离逐层转移二维材料的示例步 骤如图 8 所示,具体过程如下:1) 在原子级平整的 Si 基底上电子束蒸发沉积一层 150 nm 厚的金膜; 2) 在金膜表面旋涂一层 PVP (聚乙烯吡咯烷酮, polyvinylpyrrolidone) 高分子膜, 在 150 ℃ 烘烤 5 min; 3) 使用热释放胶带 (TRT) 将 PVP/金属层从 SiO<sub>2</sub>/ Si基底上剥离下来,并得到平整、干净且新鲜暴露 的金表面<sup>[60]</sup>; 4) 将金胶带按压在新鲜解离的 TMDs 块状材料表面; 5) 缓慢剥离金胶带, 由于界面能关 系 ( $\Gamma_{2D-Au} > \Gamma_{2D-2D}$ ), 单层二维材料从块体单晶 剥离且粘附于金表面; 6) 将金胶带转移至目标基 底表面,在130 ℃温度下加热以去除热释放胶带; 7) 在去离子水中浸泡 2 h 以去除 PVP 高分子薄 膜,用丙酮冲洗,并用氧等离子体清洗3min,以完 全除去残留在金表面的有机物; 8) 最后将基底浸 入 KI/I<sub>2</sub> 溶液中刻蚀样品表面的金膜, 用去离子水 与 IPA 冲洗样品, 用 N<sub>2</sub> 吹干后即可得到大面积洁 净的二维材料. Shim 等<sup>[61]</sup>利用 Ni 金属与 TMDs 材料的相互作用也得到了厘米级尺寸的单层样品.

#### 2.1.8 化学刻蚀转移法

Lee 等<sup>[62]</sup> 与 Gao 等<sup>[63]</sup> 利用化学刻蚀转移法 将 Ni/Cu 基底上的石墨烯样品转移到了目标基底 (SiO<sub>2</sub>/Si 或柔性 PET 等)上.转移后的大面积石 墨烯在批量制备 FET 阵列和可拉伸应变计中均表 现出了优异的性能.制备的 FET 阵列电学性能稳定, 在-0.75 V 源漏电压下空穴和电子的平均迁移率分 别为(1100±70) cm<sup>2</sup>/(V·s) 与(550±50) cm<sup>2</sup>/(V·s).



图 8 金属辅助剥离转移大面积 TMDs 单层 (a) 在 Si 基底表面沉积 Au 膜; (b) 在金膜表面旋涂 PVP 高分子膜; (c) 使用热释 放胶带将 PVP/金属层从 Si 基底上剥离; (d), (e) 利用金胶带剥离 TMDs 样品至目标基底; (f) 130 ℃ 下去除热释胶带; (g) 在去离 子水中浸泡 2 h 去除 PVP; (h) 将基底浸入 KI/I<sub>2</sub> 溶液中刻蚀样品表面的金膜; (i) 在目标基底表面的单层 TMDs 样品<sup>[55]</sup>

Fig. 8. Exfoliation of TMDs crystals to large-size monolayer and transferring to a target substrate: (a) Au is deposited on the Si substrate; (b) PVP polymer film is spun on the surface of the gold film; (c) the PVP/metal layer is peeled from the Si substrate by TRT; (d), (e) TMDs is exfoliated to the target substrate by TRT/PVP/Au; (f) The TRT is removed at 130 °C; (g) PVP is removed by soaking in deionized water for 2 h; (h) the substrate is immersed in KI/I<sub>2</sub> solution to etch the gold film; (i) monolayer TMDs on the target substrate<sup>[55]</sup>.


图 9 化学刻蚀转移 CVD 生长大面积石墨烯 (a), (b) 金属/SiO<sub>2</sub> 基底上生长或图形化的石墨烯样品; (c) 在去离子水的作用下 将高分子薄膜支撑的石墨烯/金属层从 SiO<sub>2</sub> 基底分离; (d) 利用 FeCl3 溶液刻蚀金属; (e) 将石墨烯转移至目标基底; (f) 光刻得到 目标基底上的石墨烯样品<sup>[62]</sup>

Fig. 9. Transfer of CVD synthesized graphene film: (a), (b) Graphene grown or patterned on the metal/SiO<sub>2</sub> substrate; (c) the graphene/metal layer supported by the polymer film is separated from the SiO<sub>2</sub> substrate by the interface wetting of deionized water; (d) metal is etched by FeCl<sub>3</sub> solution; (e) graphene is transferred to a target substrate; (f) the patterned graphene on the target substrate is obtained by lithography<sup>[62]</sup>.

基于化学溶液刻蚀 Ni/Cu 金属湿法转移石墨 烯的步骤如图 9 所示. 在生长或图形化的 Graphene/ Ni(Cu)/SiO<sub>2</sub> 表面按压支撑层 (PDMS 或热释放胶 带),将整个基底浸入去离子水中浸泡几分钟,支撑 层/Graphene/Metal 即可从 SiO<sub>2</sub>/Si 表面分离.将 剥离出的载体层置于 FeCl<sub>3</sub> 或 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>[63]</sup> 溶液 中刻蚀 Ni/Cu 金属, 然后把附有石墨烯的 PDMS 薄膜转移到目标基底表面,在加热条件下移除 PD-MS 膜. 该转移方法中使用的 FeCl<sub>3</sub> 或 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 刻蚀液溶解金属层仅需几分钟,转移过程需要的时 间较短<sup>[34,64]</sup>.

化学溶液刻蚀法不仅可以用来转移 Ni/Cu 基 底上生长的石墨烯,还可以转移其他金属基底上生 长的 TMDs, h-BN 等材料.另外,对于 SiO<sub>2</sub>/Si 基 底表面的样品,可以利用 KOH, NaOH,缓冲氧化 物刻蚀 (buffered oxide etch, BOE) 以及 HF 溶液 刻蚀 SiO<sub>2</sub> 来实现转移<sup>[2,65,66]</sup>.然而,刻蚀的基底难 以重复利用,以及刻蚀溶剂对环境的污染是限制该 方法工业化运用的两大问题,环境友好的温和刻蚀 剂静待学者们发现.

#### 2.1.9 电化学剥离转移法

相比于化学溶液刻蚀法中基底重复循环利用 难以及大面积基底刻蚀时间较长等问题<sup>[62,67]</sup>,电化 学剥离法可以实现基底可循环利用、剥离转移速率 可调 (通过调节电解液浓度和电压来控制)等特点. Wang 等<sup>[68]</sup> 借助铜阴极还原反应 2H<sub>2</sub>O(l) + 2e→ H<sub>2</sub>(g) + 2OH<sup>-</sup>(aq) 中界面的析氢将石墨烯从铜箔 剥离. 在电化学剥离过程中 Cu 表面的台阶密度逐 渐减少, 使后续重复循环利用 Cu 基底 CVD 生长 的石墨烯样品表现出了更好的电学性能. 每经过一 次循环, Cu 基底的损失小于 40 nm, 因此生长中 常用 25 µm 厚度的铜箔能够循环利用上百次.

电化学剥离转移 CVD 生长石墨烯样品的过 程如图 10 所示. 在生长完样品的石墨/铜基底表面 旋涂一层 PMMA 高分子薄膜, 这一薄膜将作为支 撑层使石墨烯在剥离过程中不会滚动或撕裂. 以玻 璃碳棒作为阳极、Graphite/Cu/Graphene/PMMA 高分子薄膜作为阴极、0.05 mM的 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液为 电解液构建电解池,在5V的直流电压下进行电解 池反应. 在阴极产生的 H<sub>2</sub> 气泡和电解液渗透到 Graphene/Cu界面的协同作用下,负载样品的PM-MA 高分子薄膜从 Cu 表面脱离并浮在电解液表 面,用移液管吹散吸附在薄膜底部的气泡,在去离 子水中清洗掉样品表面残留的电解液杂质. 将目标 基底浸入去离子水中捞出漂浮的 PMMA/Graphene 薄膜, 干燥后置于丙酮溶液中溶解表面的 PMMA 高分子薄膜,即完成了石墨烯样品到目标基底的转 移. 在电化学反应池中, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液会溶解掉部分 铜箔  $Cu(s) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow Cu^{2+} + 2SO_4^{2-}(aq), Cu^{2+}$ 在碱性环境中继续发生反应 3Cu<sup>2+</sup>(aq) + 4OH-(aq) + 2e<sup>-</sup> → Cu<sub>2</sub>O(s) + CuO(s) + 2H<sub>2</sub>O(l), 生

成的 Cu<sub>2</sub>O 与 CuO<sup>[69,70]</sup> 沉积在 Cu 表面阻碍金属 的进一步溶解.

电化学剥离转移过程中还可以用 0.25 mol/L 的 NaOH 或者 0.50 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液代替 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液<sup>[71,72]</sup>. 电化学剥离转移法不仅可以剥 离转移 CVD 生长的石墨烯,还可以转移 Au 基底表 面生长的单层 WS<sub>2</sub>, Pt 基底表面生长的 MoS<sub>2</sub>/Graphene 或者 BN/Graphene 异质结等样品<sup>[73,74]</sup>. 惰性 金属基底不会与电解液发生反应,从而避免了副反 应的发生,但是其表面需要特殊处理实现水还原产 生 H<sub>2</sub><sup>[75]</sup>.

#### 2.2 干法转移

#### 2.2.1 PDMS 剥离转移法

PDMS 剥离转移法是利用黏弹性的 PDMS 高 分子膜作为载体转移二维材料.该方法无高分子旋 涂且整个过程不接触任何溶液<sup>[76]</sup>,为易水解吸湿 的二维材料转移提供了可能.由于转移过程中材料



不会受到毛细作用力的影响,因此也减少了材料的 褶皱、裂纹以及包裹溶液形成的微泡,这为材料本 征性能研究提供了方便.

利用 PDMS 高分子膜干法转移的装置及过程 示意图如图 11 所示. 将 PDMS 高分子膜粘附在透 明玻璃片上, 机械剥离二维材料, 然后将整个支撑 体翻转悬空固定到 xyz 三维可调节的悬臂上. 在光 学显微镜下, 下降悬臂高度使 PDMS 高分子膜与 含二维材料基底 (SiO<sub>2</sub>/Si) 充分接触按压, 然后慢 慢提升支撑体实现二维材料与基底的剥离. PDMS 薄膜的剥离速度快时吸附力较大, 二维材料被吸附 在 PDMS 高分子膜表面; 反之剥离速度慢时吸附 力较小, 二维材料更倾向于吸附到目标基底表 面<sup>[77]</sup>.

PDMS 干法转移的样品质量与转移成功率取 决于目标基底表面的平整度和接触按压时压力的 大小<sup>[78]</sup>, 当基底表面具有原子级平整度时可以达 到 100% 转移成功率, 而粗糙基底 (形貌突变的表面)







图 11 PDMS 干法转移设备及过程 (a) 干法转移设备由显微镜、三维操作台、样品台等装置组成; (b) 在 PDMS 上机械剥离二 维材料; (c) 将带有样品 PDMS 翻转; (d) 样品与目标基底对准; (e) 使样品与目标基底接触; (f) 将 PDMS 从基底表面剥离; (g) 样品被成功转移至目标基底<sup>76</sup>

Fig. 11. PDMS dry-transfer setup and process: (a) The dry transfer equipment consists of a optical microscope, a XYZ stamping stage and a XYZ sample stage; (b) 2D materials are exfoliated on PDMS; (c) the PDMS is turned upside down; (d) align the sample with the target substrate; (e) contact 2D materials with the target substrate; (f) the PDMS is peeled from the substrate; (g) the 2D materials are successfully transferred to target substrate<sup>[76]</sup>.

情况下转移成功率显著下降.另外,当 PDMS高分子膜被施加过大压力时可能会产生变形,这会导致剥离之后应变的突然释放从而在界面处产生高密度的气泡.

PDMS 干法转移也有一些改进版本. 如 Jain 等<sup>[79]</sup> 在剥离二维材料之前对 PDMS 高分子膜进 行 UV-O3 预处理明显减少了材料表面杂质的吸 附,转移后对样品进行 200 ℃ 真空退火有效去除 了界面气泡和褶皱并释放了转移过程中产生的应力. Haigh 等<sup>[80]</sup> 结合原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM)、电子能量损失谱 (electron energy loss spectrum, EELS) 和扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscope, STEM) 研究发现,样品经转移后其表面吸附物主要是由碳 和氧的化合物组成的致密无定形结构.在形成凸起 所消耗弹性能和产生洁净界面所增加 vdWs 相互 作用能平衡的条件下,吸附杂质分散成几十到几百 纳米大小的孤立小岛,该杂质凸起被 AFM 探针尖 端划破之后会表现为粘稠液体特性而再次密封,若 在器件制作过程中用等离子体或离子刻蚀处理,则 吸附杂质会发生交联反应转换为类似有机聚合物 的固体性质.在 200 ℃ 退火后,小凸起会逐渐聚集 形成大的岛从而降低体系表面自由能,凸起密度减 少,并伴随着尺寸和高度相应的增加.进一步升高 退火温度至 500 ℃, 凸起破裂并伴随着吸附物逸 出,因此退火处理之后的样品具有更大面积的洁净 表面[81].

#### 2.2.2 vdWs 相互作用转移法

Pizzocchero 等<sup>[82]</sup>利用二维材料之间的 vdWs 相互作用分步转移实现了 h-BN/Graphene/h-BN 三明治结构的构建.相较于前面介绍利用 PMMA 或 PDMS 等作为载体的转移方法<sup>[31,53,76]</sup>, vdWs 相 互作用转移法中石墨烯未与任何高分子接触,最大 程度地降低了有机残留物的吸附,且不需要额外退 火处理就可以得到平均载流子迁移率分别为 20000 和 15000 cm<sup>2</sup>/(V·s) 的双层或三层石墨烯器件.

黏性随温度改变的聚碳酸丙烯酯 (poly-propylene carbonate, PPC) 在转移中也发挥着重要的 作用. PPC/PDMS 组成的高分子薄膜载体在 40 ℃ 时与二维材料有较强的粘附力,可以将二维材料或 其异质结从 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上剥离,而当温度升高到 110 ℃时,高分子薄膜发生软化从而降低其与二维 材料的粘附力,二维材料或其异质结又可以从薄膜 表面脱落进而被转移到目标基底表面.制作 h-BN/Graphene/h-BN 异质结的转移过程如图 12 所示,首先将 PDMS 高分子薄膜用氧等离子体预 处理去除低聚物进而增加其表面吸附力[79],将其 粘附于透明载玻片一端,然后在 PDMS 薄膜表面 旋涂一层 PPC 高分子薄膜, 烘干后把载玻片的另 一端固定到显微操作平台上以备后续使用.将 SiO<sub>2</sub>/Si基底用氧等离子体处理,这一处理过程可 以增加其与二维材料之间的吸附力,有利于剥离出 较大面积的单层二维材料,然后在基底表面机械剥 离 h-BN 与石墨烯样品<sup>[51]</sup>. 将表面具有 BN 样品 的 SiO<sub>2</sub>/Si 基底固定在样品台并在 40 ℃ 温度下加 热,在光学显微镜下将高分子薄膜中心和 BN 样品 对齐,降低载玻片高度使 PPC 高分子薄膜与基底 完全接触,将温度短暂升高到 55 ℃ 再降至 40 ℃ 后抬高载玻片,此时 BN 样品即从 SiO<sub>2</sub>/Si 基底表 面剥离并吸附在 PPC 薄膜上. 然后, 将具有石墨



图 12 vdWs 相互作用法转移制备 h-BN/Graphene/h-BN 异质结 (a) 透明玻璃/PDMS/PPC 担体将 h-BN 从 SiO<sub>2</sub> 基底剥离; (b) 在 110 ℃ 下将 h-BN 与石墨烯堆叠; (c) 将 h-BN/Graphene 从 SiO<sub>2</sub> 表面剥离; (d)在 110 ℃ 下将 h-BN/Graphene 与 h-BN 堆叠; (e) 成功制备 h-BN/Graphene/h-BN 异质结<sup>[52]</sup>

Fig. 12. The vdWs pick-up technique for preparation of h-BN/graphene/h-BN heterostructures: (a) h-BN is separated from SiO<sub>2</sub> substrate by transparent glass/PDMS/PPC supports; (b) h-BN is stacked on graphene at 110 °C; (c) h-BN/graphene heterostructure is separated from SiO<sub>2</sub> substrate; (d) h-BN/graphene heterostructure is stacked on h-BN at 110 °C; (e) h-BN/graphene/h-BN heterostructure is successfully fabricated<sup>[82]</sup>.

烯样品的 SiO<sub>2</sub>/Si 基底固定在样品台并保持 110 ℃ 下加热,在光学显微镜下将基底上的石墨烯样品 与 PPC 高分子薄膜表面的 h-BN 样品对齐,降低操 作平台使高分子薄膜与目标基底接触后缓慢撤离, 石墨烯即可从 PPC 高分子膜剥离而转移到 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上形成 h-BN/Graphene 异质结.重复以上步 骤把 h-BN/Graphene 异质结吸附在 PPC 高分子 薄膜表面后再转移到 h-BN 样品表面, h-BN/Graphene/h-BN 三明治结构即构建完成.

由于石墨烯与 SiO<sub>2</sub>/Si 基底之间的吸附力比 Graphene-PPC 强, 在转移过程中未与 h-BN 接触 的石墨烯部分不会从 SiO<sub>2</sub> 表面剥离, 因此转移过 程中石墨烯的大小取决于最顶层 h-BN 尺寸. Kim 等<sup>[29]</sup>利用该方法构建了转角可控非 *AB* 堆垛的双 层石墨烯样品, 为后续 Cao 等<sup>[83,84]</sup>研究双层石墨 烯导电性能随转角的变化并发现其在"魔角"1.1°时 的超导特性做铺垫. 此外, 该方法不仅可以转移石 墨烯样品, 对于 TMDs、预处理后具有特殊形状的 二维材料等<sup>[85,86]</sup> 同样适用.

#### 2.3 非大气环境中的转移

空气敏感二维材料的性质研究促使学者们发展惰性气氛或者真空环境中的转移方法<sup>[80,87-89]</sup>. 具有高载流子迁移率的黑磷材料在传感器、光探测器等领域有广泛的运用前景,但是其易吸湿潮解等 大气环境中的不稳定性限制了实际中的运用<sup>[90]</sup>. 借助非大气环境中的转移构建 BP/h-BN<sup>[9]</sup>等异质 结器件完美克服这一缺点,为后续应用研究提供了 可能.

2.3.1 惰性气氛转移法

目前, 惰性气氛转移通常在手套箱中使用干法 转移实现<sup>[91]</sup>. 但是厚的手套不仅会遮挡观察视线, 还会影响剥离转移过程中所需的精细操作, 对转移 技术在手套箱中的实施造成了很大的困难, 因此也 有研究者使用电动装置实现转移. 此外, Gant等<sup>[92]</sup> 通过对 Bactronez 型号的厌氧培养箱进行改造, 借 助过渡舱预处理可以在无厚重手套的条件下将双 手伸入到惰性气体氛围手套箱中进行操作, 成功解 决了上述操作困难等问题.

惰性气体氛围中的转移如图 13 所示. 手套箱 由两个部分组成,由中间密封性良好且可拆卸的两 个窗口连接,外部是具有弹性橡胶密封环装备的塑 料袖.操作者将其裸露的手臂逐渐伸入塑料袖内, 直到感觉手臂周围的橡胶密封圈变紧为止.循环泵 入泵出过渡舱气体三次,将过渡舱内的空气交换 为 $N_2$ 以保证过渡舱为无水无氧氛围,循环完成后 打开密封窗口,在不改变手套箱内腔体环境的条件 下使过渡舱和内腔体保持畅通,此时就可以在手套 箱内完成材料的剥离制备以及向目标基底转移等 过程.当系统通入 $N_2$ 与 5% H<sub>2</sub>的混合气时,手套 箱内装备含有负载 Pd 催化剂的洗涤器会催化体 系中残留的 $O_2$ 发生反应 2H<sub>2</sub> +  $O_2 \rightarrow$  2H<sub>2</sub>O,以保 持箱内极低的 $O_2$ 含量 (10 ppm 以内)<sup>[93]</sup>.手套箱 内的水蒸汽被硅胶集水器收集,维持体系无水环 境 (< 2% RH).



图 13 惰性气体保护转移装置<sup>[92]</sup> Fig. 13. A transfer setup with inert gas protection<sup>[92]</sup>.

手套箱内惰性环境使研究空气中不稳定的二 维材料变成可能. 在太阳能电池领域中有着广泛应 用的金属卤化物钙钛矿家族<sup>[94-97]</sup>,以及具有优异 的红外传感、光热和光电转换性能的黑磷[10,98,99], 在空气中都极易吸湿退化,却能够长时间保存在 N2环境的手套箱中.研究发现,在手套箱内剥离转 移在 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上的碘化苯乙基铵铅 (phenethylammonium lead iodide, PEA<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>) 和黑磷在放 置 5 h 后仍没有发生明显变化. Chae 等<sup>[100]</sup> 在手套 箱中实现了 HfS, 样品的剥离转移、器件制备以及 电学测量等过程,实现了惰性环境中样品的一体化 制备测量.与大气环境中相比,无水无氧环境中制 备的 AA 堆垛的 HfS2 场效应晶体管具有更高的电 流开关比  $(I_{on}/I_{off} \approx 10^7)$  和更小的电学迟滞现象. 在高质量无气体吸附的惰性氛围中,对样品进行表 征测量得到的数据结果更能反应材料的本征特性.

#### 2.3.2 真空转移法

真空转移法和惰性气氛转移法类似,可减少杂 质吸附,避免样品吸湿氧化,可获取高质量材料和 洁净界面的转移方法.但是由于技术不成熟、价格 昂贵等多种因素限制了真空转移方法的广泛应用. Kang等<sup>[10]</sup>设计加工了一种由真空密封箱、真空 泵、加热单元和线性运动真空馈通装置组成的真空 转移设备,并利用该设备制备了晶圆尺寸的单层 MoS<sub>2</sub>与WS<sub>2</sub>交互堆叠形成的九层异质结结构.形 成的异质结界面干净、无气泡、褶皱以及杂质吸 附,样品表面粗糙度 (270 pm)远低于在大气环境 中制备的样品 (700 pm)<sup>[102]</sup>. 层与层之间的间距为 0.64 nm,与预期无转角的 MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>异质结层间 距离相吻合<sup>[103]</sup>.

真空环境中构建二维异质结的步骤如图 14 所 示. 在生长有 TMDs ( $L_0 \in$ )材料的基底上旋涂一 层 PMMA 高分子<sup>[104]</sup>, 180 ℃ 温度下烘烤 10 min, 用热释放胶带 TRT 将 TRT/PMMA/ $L_0$ 从生长基



图 14 真空环境转移生长样品组装堆叠形成异质结 (a) 大 面积二维材料的合成; (b) 利用 TRT 将 PMMA/二维材料 从基底表面剥离; (c) 在真空中转移  $L_0$  层至  $L_1$  层表面; (d) 利 用 TRT 将转移后的材料整体从基底表面剥离; (e) 在目标 基底堆叠形成的异质结<sup>[101]</sup>

Fig. 14. Layer-by-layer construction of wafer-scale 2D heterostructures in vacuum: (a) Synthesis of large 2D materials; (b) PMMA/2D material is peeled from the substrate by TRT; (c) transfer  $L_0$  layer to  $L_1$  layer in vacuum; (d) the transferred materials are peeled from the substrate by TRT; (e) heterostructures is stacked on the target substrate<sup>[101]</sup>. 底表面剥离,并固定在真空转移设备的顶部固定器 上. 同时将生长有单层 TMDs (L1 层) 样品固定到 真空转移设备底部,密封设备后开启真空泵使内部 压力维持在 200 mTorr 以内, 加热底部平台保持 温度为 150 ℃,降低顶部固定器让 TRT/PMMA/  $L_0 与 L_1/SiO_2/Si 充分接触 10 min 后缓慢抬起,$ TRT/PMMA/L<sub>0</sub>吸附在 L<sub>1</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 表面形成崭 新、无空气的 L<sub>0</sub>/L<sub>1</sub> 界面, 后续重复以上步骤堆叠 转移所需的 TMDs 样品形成多层异质结, 注意在 每步机械剥离前更换新的热释放 TRT 胶带来提升 剥离产率.之后将转移在目标基底上的异质结在大 气环境中加热至 110 ℃ 剥离移除表面的热释放 TRT 胶带,表面吸附的 PMMA 高分子薄膜则通 过 325 ℃ 真空 (< 10<sup>6</sup> Torr) 退火 3 h 或者直接浸 泡在丙酮溶液中除去,此时就获得界面干净无吸附 的人工构建异质结.

真空堆叠转移法提供了一个系统构建大面积 性能良好的异质结和器件的通用技术.另外,该工 艺还可以用于垂直构建有机薄膜和自组装纳米结 构等混合材料和非层状材料.Lee 等<sup>[105]</sup>在真空中 成功转移获得了石墨烯样品,制备 FET 器件的 *I-V* 曲线接近对称、转移曲线无迟滞、迁移率高且长期 稳定,更加证明了真空转移法的优点.总的来说, 真空转移技术仍有不断优化升级的地方,实现在真 空中剥离转移以及器件制作等一系列完整过程需 要广大科研学者的不断探索创新.

#### 3 总结与挑战

首先,考虑转移后样品的清洁程度、转移所需时间、转移过程难易和转移设备的经济成本等因素,对上述包括湿法、干法以及非大气环境中的13种转移方法的优缺点进行了对比分析,如表1所列.

湿法转移最大的特点是可以在室温下转移 CVD生长大面积二维材料.纤维素薄膜转移法是 最早利用疏水相互作用原理转移纳米结构的方法, 转移过程中需要将容器中的去离子水排出,因此相 比其他转移方法更难实施,其优点是允许转移在弯 曲或者不平整的基底表面.化学刻蚀和电化学剥离 法都适用于转移金属基底上生长的样品,且化学刻 蚀过程最早运用在工业转移石墨烯的流程中.电化 学剥离转移法得到的样品具有较少的杂质吸附,

转移 类型	转移方法	载体	转移过程中使用 的最高温度	能否在手套箱或 真空中转移	优点	缺点	参考 文献
湿法	PVA吸附 转移法	PVA	室温	×	容易剥离得到大面 积单层样品	需要在样品周围局部溶 解高分子薄膜	[53]
	PMMA协 助转移法	PMMA	110 °C	×	容易找到单层样品,多种方法 将载体从原始基底分离	PMMA高分子薄膜需要溶液 浸泡除去,有机杂质吸附	[32]
	PLLA快速 转移法	PLLA	50 °C	×	能转移零维、一维、二维 材料,目标基底种类多	有机杂质吸附, 二氯甲 烷溶液有毒性	[37]
	牺牲层 转移法	MBMC	75—100 ℃	×	转移得到的样品表面更光滑	转移质量受样品与牺牲层高 分子之间的结合力影响	[41]
	小分子掺杂 PS转移法	小分子掺 杂PS	120 °C	×	缩短转移时间,降低有 机残留吸附	需要降温、离子插层等技 术预处理,步骤繁琐	[47]
湿法	纤维素薄膜 转移法	纤维素	室温	×	可以转移至曲面基底	操作不精细,转移样品褶皱、 裂纹密度高	[30]
	金属辅助剥 离转移法	金属	130 °C	×	转移厘米级单层样品, 可控 实现AA堆积结构	要求金属表面原子级平整, 刻蚀金属难以回收利用	[55]
	化学刻蚀 转移法	PDMS, PMMA	室温	×	可以转移金属和SiO <sub>2</sub> /Si基 底上连续生长的样品	刻蚀液污染环境,刻蚀基 底难以回收利用	[62]
	电化学剥离 转移法	PMMA	室温	×	金属基底可以重 复循环利用	H <sub>2</sub> 会使样品卷曲、褶皱	[ <mark>6</mark> 8]
干法	PDMS剥离 转移法	PDMS	室温	$\checkmark$	无溶液接触,转移迅速	样品质量受基底表面 平整度与接触按压压 力大小影响	[76]
	vdWs相互作 用转移法	h-BN	110 °C	$\checkmark$	无高分子接触	转移过程相对复杂	[82]

表 1 不同转移方法的对比

Table 1. Comparison among different deterministic transfer methods.

且 CVD 生长中运用的金属箔在转移后仍能重复 使用. 化学刻蚀法不仅可以转移金属基底上生长的 样品,还可以转移常用 SiO<sub>9</sub>/Si 基底上生长剥离的 材料.从是否与高分子膜直接接触方面来看,湿法 转移中只有金属辅助剥离转移法在转移过程中材 料与高分子薄膜没有直接接触,因此样品表面无有 机残留物的吸附,可以获得更高的载流子迁移率和 更低的表面粗糙度.其他转移方法中样品均与 PMMA, PVA, PLLA, PS和 PPC等高分子薄膜 有直接接触,导致样品表面都会有不同程度的有机 残留物的吸附. 材料表面的高分子薄膜可以通过以 下 3 种方法去除: 1) 加热剥离; 2) 丙酮、二氯甲 烷、苯乙烯、二甲基亚砜等溶液浸泡;3) 惰性气体 氛围中加热.从样品种类适用性来看,对于机械剥 离样品,不仅可以剥离在SiO<sub>2</sub>/Si基底上利用亲疏 水性进行转移,还可以直接剥离到 PMMA, PDMS 和 PVA 等热塑性薄膜表面转移. 另外, PLLA 快 速转移法可以从 SiO<sub>2</sub>/Si 基底转移包括零维纳米 粒子、一维纳米线、二维纳米片以及其混合结构的 低维纳米材料. PVA 吸附转移法可以剥离得到大 面积单层二维材料样品,为后续器件制备加工和特 殊性能的研究提供了基础条件. 金属辅助剥离转移

法可以将原本具有中心反演对称性 *AB* 堆垛的 TMDs 逐层剥离转移,构建中心反演对称性破缺 *AA* 堆垛的纳米结构,有利于对样品非线性光学响 应和压电等特性.

与湿法转移相比,干法转移最大特点是转移过 程中样品完全不与化学溶液接触,最大限度避免溶 液吸附和毛细作用力对样品的影响.PDMS 剥离 转移法是最容易高效的干法转移,PDMS 膜可以 直接购买,且可以从样品表面无溶液剥离,同时转 移过程中不需要将温度加热到高分子薄膜的玻璃 化表面温度以上,适合于温度敏感材料的室温转 移.vdWs相互作用转移法能精确控制旋转角度以 构建不同转角堆叠的同质结,为研究转角电子学 (twistronics)提供了高质量的样品来源.但是,目 前干法转移难以实现高通量转移,目前主要用于实 验室范围内精细化低产量制备.

非大气环境中的剥离转移不仅能转移空气敏 感易吸湿氧化的二维材料,还能得到几乎无杂质吸 附的超洁净异质结界面.惰性环境转移法和真空转 移法都是基于干法转移原理实现的高精度低污染 的转移方法,其将密闭体系中原本的空气抽出或者 置换为 N<sub>2</sub>等惰性气体的方式可以减少样品对杂质 的吸附.相比于常规大气环境中的干湿法转移,非 大气环境中的剥离转移对于仪器设备的要求更高 且转移操作更加复杂费时.现阶段已实现在惰性环 境中剥离转移、器件制备和电学测量等一体化过 程,但是由于技术不成熟、成本较高等多种因素限 制了在真空中完成此类过程,仅在形成异质结堆叠 和向目标基底转移等产生新界面的步骤中采用真 空技术.

纵观全文,总结了不同转移技术的兴起和发 展,详细介绍了每种转移方法的特点和具体操作步 骤,并对比了各个方法的优缺点以及适用范围.每 一种新型高效无损转移技术的诞生,都使我们向费 曼 (R. P. Feynman)描述的按照人为意愿精确排 列原子、控制材料层状结构的世界迈进.将不同层 状材料组装成不受制造工艺限制的预想功能器件 对转移技术提出了很高的要求.相比于自下而上生 长法构建异质结,现阶段能精准控制堆叠角度的大 面积转移方法为探索超晶格、高温超导、拓扑绝缘 体、转角电子学等新颖物理性质提供了技术上的有 力支持.

然而,界面杂质吸附和无损晶圆尺寸的转移仍 是目前转移工艺面临的瓶颈和挑战,界面杂质吸附 严重影响二维材料的电子运输特性,降低了材料实 际均匀堆叠尺寸,从而影响样品本征的光、电等性 能研究. 高温真空退火是最常用除去样品表面杂质 吸附的方法,吸附杂质高温分解,自由能增加,从 样品表面脱附并被真空泵抽离,另外在高温下样品 重整,缺陷空位密度减小使表面粗糙度降低.除退 火之外,目前也有其他方法去除材料表面吸附的 水、有机残留物等杂质. IPA 代替去离子水作为最 后清洗溶剂能降低湿法转移过程中材料对水的吸 附. 接触模式的 AFM 扫描能使样品表面杂质吸附 转移至 AFM 针尖, 牺牲探针质量以提高样品表面 的均匀度.转移时接触产生新界面的过程需足够缓 慢,确保残留物能从逐渐贴紧的界面逸出.另外, 在惰性环境中或者真空条件下转移能最大限度的 避免吸附杂质对样品性能的影响.

无损晶圆尺寸的转移对于二维材料的器件应 用至关重要. 然而二维 TMDs 的无损大面积转移 技术仍处于研究前期, 未达到器件应用的要求. CVD, PVD 生长晶圆尺寸的 TMDs 材料的方法也处于 研究阶段, 沉积生长样品到基底确定位置依然很难 实现, 这些都阻碍了无损晶圆尺寸转移技术的发展. 湿法转移工艺虽能在实验室条件下转移金属基底 上生长的大面积样品,但是都存在各自的问题.化 学刻蚀转移法刻蚀的金属 Cu/Ni 基底难以重复回 收利用,刻蚀液环境污染的问题仍待解决.电化学 剥离转移法需对电极进行特殊处理,并控制气泡产 生速度以防止过大气泡推力对样品产生的损坏.

总之,不同的转移方法适用于不同工作环境下 的要求.基于二维材料转移的新颖技术提供了前所 未有的控制精度,为极具诱惑力的研究开辟了新道 路.随着时代的进步,开创高效无损大面积无杂质 吸附的转移技术任重而道远.

#### 参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 Science 306 666
- [2] Elias A L, Perea-Lopez N, Castro-Beltran A, Berkdemir A, Lv R T, Feng S M, Long A D, Hayashi T, Kim Y A, Endo M, Gutierrez H R, Pradhan N R, Balicas L, Mallouk T E, Lopez-Urias F, Terrones H, Terrones M 2013 ACS Nano 7 5235
- [3] Peng B, Zhang H, Shao H Z, Xu Y C, Zhang X C, Zhu H Y 2016 RSC Adv. 6 5767
- [4] Wu D, Wang Y E, Zeng L H, Jia C, Wu E P, Xu T T, Shi Z F, Tian Y T, Li X J, Tsang Y H 2018 ACS Photonics 5 3820
- [5] Cui Y, Xin R, Yu Z H, Pan Y M, Ong Z Y, Wei X X, Wang J Z, Nan H Y, Ni Z H, Wu Y, Chen T S, Shi Y, Wang B G, Zhang G, Zhang Y W, Wang X R 2015 Adv. Mater. 27 5230
- [6] Yu Y J, Yang F Y, Lu X F, Yan Y J, Cho Y H, Ma L G, Niu X H, Kim S, Son Y W, Feng D L, Li S Y, Cheong S W, Chen X H, Zhang Y B 2015 Nat. Nanotechnol. 10 270
- [7] Wang E Y, Lu X B, Ding S J, Yao W, Yan M Z, Wan G L, Deng K, Wang S P, Chen G R, Ma L G, Jung J, Fedorov A V, Zhang Y B, Zhang G Y, Zhou S Y 2016 Nat. Phys. 12 1111
- [8] Lee J S, Choi S H, Yun S J, Kim Y I, Boandoh S, Park J H, Shin B G, Ko H, Lee S H, Kim Y M, Lee Y H, Kim K K, Kim S M 2018 *Science* 362 817
- [9] Long G, Maryenko D, Shen J Y, Xu S G, Hou J Q, Wu Z F, Wong W K, Han T Y, Lin J X Z, Cai Y, Lortz R, Wang N 2016 Nano Lett. 16 7768
- [10] Gamage S, Li Z, Yakovlev V S, Lewis C, Wang H, Cronin S B, Abate Y 2016 Adv. Mater. Interfaces 3 1600121
- [11] Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, Palacios T, Neumaier D, Seabaugh A, Banerjee S K, Colombo L 2014 Nat. Nanotechnol. 9 768
- [12] Schwierz F 2010 Nat. Nanotechnol. 5 487
- [13] Jin C H, Kim J, Suh J, Shi Z W, Chen B, Fan X, Kam M, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Zettl A, Wu J Q, Wang F 2017 Nat. Phys. 13 127
- [14] Wang X S, Song Z G, Wen W, Liu H N, Wu J X, Dang C H, Hossain M, Iqbal M A, Xie L M 2019 Adv. Mater. 31 1804682
- [15] Wen W, Zhu Y M, Liu X L, Hsu H P, Fei Z, Chen Y F, Wang X S, Zhang M, Lin K H, Huang F S, Wang Y P,

Huang Y S, Ho C H, Tan P H, Jin C H, Xie L M 2017Small 13 1603788

- [16] Hussain S, Xu K, Ye S, Lei L, Liu X, Xu R, Xie L, Cheng Z 2019 Front. Phys. 14 33401
- [17] Liu J P, Dai X 2020 Acta Phys. Sin. 69 147301 (in Chinese)
   [刘健鹏, 戴希 2020 物理学报 69 147301]
- [18] Wang H, Xu M, Zheng R K 2020 Acta Phys. Sin. 69 017301 (in Chinese) [王慧, 徐萌, 郑仁奎 2020 物理学报 69 017301]
- [19] Desai S B, Madhvapathy S R, Sachid A B, Llinas J P, Wang Q X, Ahn G H, Pitner G, Kim M J, Bokor J, Hu C M, Wong H S P, Javey A 2016 *Science* **354** 99
- [20] Wen W, Zhu Y M, Dang C H, Chen W, Xie L M 2019 Nano Lett. 19 1805
- [21] Dang C, Guan M, Hussain S, Wen W, Zhu Y, Jiao L, Meng S, Xie L 2020 Nano Lett.
- [22] Wen W, Dang C H, Xie L M 2019 Chin. Phys. B 28 058504
- [23] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 Nat. Nanotechnol. 9 372
- [24] Yasaei P, Behranginia A, Foroozan T, Asadi M, Kim K, Khalili-Araghi F, Salehi-Khojin A 2015 ACS Nano 9 9898
- [25] Yang Y, Gao J, Zhang Z, Xiao S, Xie H H, Sun Z B, Wang J H, Zhou C H, Wang Y W, Guo X Y, Chu P K, Yu X F 2016 Adv. Mater. 28 8937
- [26] Jia X B, Zhang Y H, Zou Y, Wang Y, Niu D C, He Q J, Huang Z J, Zhu W H, Tian H, Shi J L, Li Y S 2018 Adv. Mater. 30 1704490
- [27] Liu M X, Zhang Y F, Liu Z F 2015 Acta Phys. Sin. 64 078101 (in Chinese) [刘梦溪, 张艳锋, 刘忠范 2015 物理学报 64 078101]
- [28] Wang X, Yu P, Lei Z, Zhu C, Cao X, Liu F, You L, Zeng Q, Deng Y, Zhu C, Zhou J, Fu Q, Wang J, Huang Y, Liu Z 2019 Nat. Commun. 10 3037
- [29] Kim K, Yankowitz M, Fallahazad B, Kang S, Movva H C P, Huang S Q, Larentis S, Corbet C M, Taniguchi T, Watanabe K, Banerjee S K, LeRoy B J, Tutuc E 2016 Nano Lett. 16 5968
- [30] Schneider G F, Calado V E, Zandbergen H, Vandersypen L M, Dekker C 2010 Nano Lett. 10 1912
- [31] Jiao L Y, Fan B, Xian X J, Wu Z Y, Zhang J, Liu Z F 2008 J. Am. Chem. Soc. 130 12612
- [32] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 Nat. Nanotechnol. 5 722
- [33] Kretinin A V, Cao Y, Tu J S, Yu G L, Jalil R, Novoselov K S, Haigh S J, Gholinia A, Mishchenko A, Lozada M, Georgiou T, Woods C R, Withers F, Blake P, Eda G, Wirsig A, Hucho C, Watanabe K, Taniguchi T, Geim A K, Gorbachev R V 2014 Nano Lett. 14 3270
- [34] Reina A, Jia X T, Ho J, Nezich D, Son H B, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J 2009 Nano Lett. 9 30
- [35] Reina A, Son H B, Jiao L Y, Fan B, Dresselhaus M S, Liu Z F, Kong J 2008 J. Phys. Chem. C 112 17741
- [36] Taychatanapat T, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P 2011 Nat. Phys. 7 621
- [37] Li H, Wu J M T, Huang X, Yin Z Y, Liu J Q, Zhang H 2014 ACS Nano 8 6563
- [38] Suk J W, Kitt A, Magnuson C W, Hao Y F, Ahmed S, An J H, Swan A K, Goldberg B B, Ruoff R S 2011 ACS Nano 5 6916
- [39] Pu J, Yomogida Y, Liu K K, Li L J, Iwasa Y, Takenobu T 2012 Nano Lett. 12 4013
- [40] van der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, Berkelbach T C, You Y M, Lee G H, Heinz T F, Reichman D R, Muller D

A, Hone J C 2013 Nat. Mater. 12 554

- [41] Zomer P J, Dash S P, Tombros N, van Wees B J 2011 Appl. Phys. Lett. 99 232104
- [42] Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, Britnell L, Jalil R, Ponomarenko L A, Blake P, Novoselov K S, Watanabe K, Taniguchi T, Geim A K 2011 Nano Lett. 11 2396
- [43] Hunt B, Sanchez-Yamagishi J D, Young A F, Yankowitz M, LeRoy B J, Watanabe K, Taniguchi T, Moon P, Koshino M, Jarillo-Herrero P, Ashoori R C 2013 Science 340 1427
- [44] Fan S D, Vu Q A, Tran M D, Adhikari S, Lee Y H 2020 2D Materials 7 022005
- [45] Lin Z Y, Zhao Y D, Zhou C J, Zhong R, Wang X S, Tsang Y H, Chai Y 2015 Sci. Rep. 5 18596
- [46] Liang X L, Sperling B A, Calizo I, Cheng G J, Hacker C A, Zhang Q, Obeng Y, Yan K, Peng H L, Li Q L, Zhu X X, Yuan H, Walker A R H, Liu Z F, Peng L M, Richter C A 2011 ACS Nano 5 9144
- [47] Wang P, Song S, Najafi A, Huai C, Zhang P, Hou Y, Huang S, Zeng H 2020 ACS Nano 14 7370
- [48] Zhang D, Wu Y C, Yang M, Liu X, Coileain C O, Xu H J, Abid M, Abid M, Wang J J, Shvets I V, Liu H N, Wang Z, Yin H X, Liu H J, Chun B S, Zhang X D, Wu H C 2016 *RSC Adv.* 6 99053
- [49] Li Y, Guo M F, Li Y B 2019 J. Mater. Chem. C 7 12991
- [50] Root S E, Savagatrup S, Printz A D, Rodriquez D, Lipomi D J 2017 Chem. Rev. 117 6467
- [51] Huang Y, Sutter E, Shi N N, Zheng J B, Yang T Z, Englund D, Gao H J, Sutter P 2015 ACS Nano 9 10612
- [52] Desai S B, Madhvapathy S R, Amani M, Kiriya D, Hettick M, Tosun M, Zhou Y Z, Dubey M, Ager J W, Chrzan D, Javey A 2016 Adv. Mater. 28 4053
- [53] Huang Z, Alharbi A, Mayer W, Cuniberto E, Taniguchi T, Watanabe K, Shabani J, Shahrjerdi D 2020 Nat. Commun. 11 3029
- [54] Tacx J, Schoffeleers H M, Brands A G M, Teuwen L 2000 Polymer 41 947
- [55] Liu F, Wu W J, Bai Y S, Chae S H, Li Q Y, Wang J, Hone J, Zhu X Y 2020 *Science* 367 903
- [56] Bjorkman T, Gulans A, Krasheninnikov A V, Nieminen R M 2012 Phys. Rev. Lett. 108 235502
- [57] Xu Z P, Buehler M J 2010 J. Phys. Condens. Matter 22 485301
- [58] Li Y L, Rao Y, Mak K F, You Y M, Wang S Y, Dean C R, Heinz T F 2013 *Nano Lett.* **13** 3329
- [59] Saynatjoki A, Karvonen L, Rostami H, Autere A, Mehravar S, Lombardo A, Norwood R A, Hasan T, Peyghambarian N, Lipsanen H, Kieu K, Ferrari A C, Polini M, Sun Z P 2017 *Nat. Commun.* 8 893
- [60] Hegner M, Wagner P, Semenza G 1993 Surf. Sci. 291 39
- [61] Shim J, Bae S H, Kong W, Lee D, Qiao K, Nezich D, Park Y J, Zhao R K, Sundaram S, Li X, Yeon H, Choi C, Kum H, Yue R Y, Zhou G Y, Ou Y B, Lee K, Moodera J, Zhao X H, Ahn J H, Hinkle C, Ougazzaden A, Kim J 2018 Science 362 665
- [62] Lee Y, Bae S, Jang H, Jang S, Zhu S E, Sim S H, Song Y I, Hong B H, Ahn J H 2010 Nano Lett. 10 490
- [63] Gao L, Ni G X, Liu Y, Liu B, Castro Neto A H, Loh K P 2014 Nature 505 190
- [64] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi J Y, Hong B H 2009 Nature 457 706
- [65] Ly T H, Perello D J, Zhao J, Deng Q M, Kim H, Han G H, Chae S H, Jeong H Y, Lee Y H 2016 Nat. Commun. 7 10426

- [66] Mun J, Kim Y, Kang I S, Lim S K, Lee S J, Kim J W, Park H M, Kim T, Kang S W 2016 Sci. Rep. 6 21854
- [67] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X F, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y I, Kim Y J, Kim K S, Ozyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S 2010 Nat. Nanotechnol. 5 574
- [68] Wang Y, Zheng Y, Xu X F, Dubuisson E, Bao Q L, Lu J, Loh K P 2011 ACS Nano 5 9927
- [69] de Jongh P E, Vanmaekelbergh D, Kelly J J 1999 Chem. Mater. 11 3512
- [70] Paracchino A, Laporte V, Sivula K, Gratzel M, Thimsen E 2011 Nat. Mater. 10 456
- [71] Wang X H, Tao L, Hao Y F, Liu Z H, Chou H, Kholmanov I, Chen S S, Tan C, Jayant N, Yu Q K, Akinwande D, Ruoff R S 2014 Small 10 694
- [72] de la Rosa C J L, Sun J, Lindvall N, Cole M T, Nam Y, Loffler M, Olsson E, Teo K B K, Yurgens A 2013 Appl. Phys. Lett. 102 022101
- [73] Gao Y, Liu Z B, Sun D M, Huang L, Ma L P, Yin L C, Ma T, Zhang Z Y, Ma X L, Peng L M, Cheng H M, Ren W C 2015 Nat. Commun. 6 8569
- [74] Wan W, Li X D, Li X T, Xu B B, Zhan L J, Zhao Z J, Zhang P C, Wu S Q, Zhu Z Z, Huang H, Zhou Y H, Cai W W 2016 RSC Adv. 6 323
- [75] Gao L B, Ren W C, Xu H L, Jin L, Wang Z X, Ma T, Ma L P, Zhang Z Y, Fu Q, Peng L M, Bao X H, Cheng H M 2012 Nat. Commun. 3 699
- [76] Castellanos-Gomez A, Buscema M, Molenaar R, Singh V, Janssen L, van der Zant H S J, Steele G A 2014 2D Materials 1 011002
- [77] Meitl M A, Zhu Z T, Kumar V, Lee K J, Feng X, Huang Y Y, Adesida I, Nuzzo R G, Rogers J A 2006 Nat. Mater. 5 33
- [78] Goler S, Piazza V, Roddaro S, Pellegrini V, Beltram F, Pingue P 2011 J. Appl. Phys. 110 064308
- [79] Jain A, Bharadwaj P, Heeg S, Parzefall M, Taniguchi T, Watanabe K, Novotny L 2018 Nanotechnology 29 265203
- [80] Haigh S J, Gholinia A, Jalil R, Romani S, Britnell L, Elias D C, Novoselov K S, Ponomarenko L A, Geim A K, Gorbachev R 2012 Nat. Mater. 11 764
- [81] Uwanno T, Hattori Y, Taniguchi T, Watanabe K, Nagashio K 2015 2D Materials 2 041002
- [82] Pizzocchero F, Gammelgaard L, Jessen B S, Caridad J M, Wang L, Hone J, Bøggild P, Booth T J 2016 Nat. Commun. 7 11894
- [83] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P 2018 Nature 556 80
- [84] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 Nature 556 43
- [85] Wang L, Meric I, Huang P Y, Gao Q, Gao Y, Tran H, Taniguchi T, Watanabe K, Campos L M, Muller D A, Guo J, Kim P, Hone J, Shepard K L, Dean C R 2013 Science 342 614

- [86] Zomer P J, Guimaraes M H D, Brant J C, Tombros N, van Wees B J 2014 Appl. Phys. Lett. 105 013101
- [87] Bandurin D A, Tyurnina A V, Yu G L, Mishchenko A, Zolyomi V, Morozov S V, Kumar R K, Gorbachev R V, Kudrynskyi Z R, Pezzini S, Kovalyuk Z D, Zeitler U, Novoselov K S, Patane A, Eaves L, Grigorieva I V, Fal'ko V I, Geim A K, Cao Y 2017 Nat. Nanotechnol. 12 223
- [88] Cao Y, Mishchenko A, Yu G L, Khestanova E, Rooney A P, Prestat E, Kretinin A V, Blake P, Shalom M B, Woods C, Chapman J, Balakrishnan G, Grigorieva I V, Novoselov K S, Piot B A, Potemski M, Watanabe K, Taniguchi T, Haigh S J, Geim A K, Gorbachev R V 2015 Nano Lett. 15 4914
- [89] Wang Z P, Lin Q Q, Chmiel F P, Sakai N, Herz L M, Snaith H J 2017 Nat. Energy 2 17135
- [90] Chen X L, Lu X B, Deng B C, Sinai O, Shao Y C, Li C, Yuan S F, Tran V, Watanabe K, Taniguchi T, Naveh D, Yang L, Xia F N 2017 Nat. Commun. 8 1672
- [91] Masubuchi S, Morimoto M, Morikawa S, Onodera M, Asakawa Y, Watanabe K, Taniguchi T, Machida T 2018 *Nat. Commun.* 9 1413
- [92] Gant P, Carrascoso F, Zhao Q, Ryu Y K, Seitz M, Prins F, Frisenda R, Castellanos-Gomez A 2020 2D Materials 7 025034
- [93] Nyberg C, Tengstal C G 1984 J. Chem. Phys. 80 3463
- [94] Berhe T A, Su W N, Chen C H, Pan C J, Cheng J H, Chen H M, Tsai M C, Chen L Y, Dubale A A, Hwang B J 2016 *Energy Environ. Sci.* 9 323
- [95] Fang H H, Yang J, Tao S X, Adjokatse S, Kamminga M E, Ye J T, Blake G R, Even J, Loi M A 2018 Adv. Funct. Mater. 28 1800305
- [96] Loi M A, Hummelen J C 2013 Nat. Mater. 12 1087
- [97] Stranks S D, Snaith H J 2015 Nat. Nanotechnol. 10 391
- [98] Shao J D, Xie H H, Huang H, Li Z B, Sun Z B, Xu Y H, Xiao Q L, Yu X F, Zhao Y T, Zhang H, Wang H Y, Chu P K 2016 Nat. Commun. 7 12967
- [99] Jiang Q Q, Xu L, Chen N, Zhang H, Dai L M, Wang S Y 2016 Angew. Chem., Int. Ed. 55 13849
- [100] Chae S H, Jin Y, Kirn T S, Chung D S, Na H, Nam H, Kim H, Perello D J, Jeong H Y, Ly T H, Lee Y H 2016 ACS Nano 10 1309
- [101] Kang K, Lee K H, Han Y, Gao H, Xie S, Muller D A, Park J 2017 Nature 550 229
- [102] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 Nature 546 270
- [103] Liu K H, Zhang L M, Cao T, Jin C H, Qiu D A, Zhou Q, Zettl A, Yang P D, Louie S G, Wang F 2014 Nat. Commun. 5 4966
- [104] Kang K, Xie S E, Huang L J, Han Y M, Huang P Y, Mak K F, Kim C J, Muller D, Park J 2015 Nature 520 656
- [105] Lee S, Lee S K, Kang C G, Cho C, Lee Y G, Jung U, Lee B H 2015 *Carbon* 93 286

#### SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

#### Methods of transferring two-dimensional materials<sup>\*</sup>

Liao Jun-Yi<sup>1)2)3)4) Wu Juan-Xia<sup>1)2)3)</sup> Dang Chun-He<sup>1)2)3)4) Xie Li-Ming<sup>1)2)3)†</sup></sup></sup>

1) (Key Laboratory of Standardization and Measurement for Nanotechnology, National Center for

Nanoscience and Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (Innovation Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and

Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

4) (Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 30 August 2020; revised manuscript received 5 October 2020)

#### Abstract

The advent of two-dimensional (2D) materials, a family of materials with atomic thickness and van der Waals (vdWs) interlayer interactions, offers a new opportunity for developing electronics and optoelectronics. For example, semiconducting 2D materials are promising candidates for extending the Moore's Law. Typical 2D materials, such as graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), black phosphorus (BP), transition metal dichalcogenides (TMDs), and their heterostructures present unique properties, arousing worldwide interest. In this review the current progress of the state-of-the-art transfer methods for 2D materials and their heterostructures is summarized. The reported dry and wet transfer methods, with hydrophilic or hydrophobic polymer film assistance, are commonly used for physical stacking to prepare atomically sharp vdWs heterostructure with clear interfaces. Compared with the bottom-up synthesis of 2D heterostructures using molecular beam epitaxy (MBE) or chemical vapor deposition (CVD), the construction of 2D heterostructures by transfer methods can be implemented into a curved or uneven substrate which is suitable for pressure sensing, piezoelectric conversion as well as other physical properties' research. Moreover, the transfer of 2D materials with inert gas protected or in vacuum operation can protect moisture-sensitive and oxygen-sensitive 2D materials from degerating and also yield interfaces with no impurities. The efficient and non-destructive largearea transfer technology provides a powerful technical guarantee for constructing the 2D heterostructures and exploring the intrinsic physical and chemical characteristics of materials. Further development of transfer technology can greatly facilitate the applications of 2D materials in high-temperature superconductors, topological insulators, low-energy devices, spin-valley polarization, twistronics, memristors, and other fields.

Keywords: two-dimensional materials, van der Waals heterostructure, transfer methods PACS: 82.45.Mp, 01.40.gb, 42.82.Cr, 85.40.Hp DOI: 10.7498/aps.70.20201425

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21673058, 21822502), the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDB-SSW-SYS031), and the Strategic Priority Research Program (B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xielm@nanoctr.cn





Institute of Physics, CAS

专题—原子制造:基础研究与前沿探索

## $Ta_4C_n^{-/0}$ (n = 0—4) 团簇的电子结构、 成键性质及稳定性<sup>\*</sup>

张超江1)2)3) 许洪光1)2)3) 徐西玲1)2)3)† 郑卫军1)2)3)‡

(中国科学院化学研究所,北京分子科学研究中心,分子反应动力学国家重点实验室,北京 100190)
 2)(中国科学院大学,北京 100049)
 3)(北京怀柔综合性国家科学中心,物质科学实验室,北京 101400)
 (2020 年 8 月 17 日收到; 2020 年 9 月 1 日收到修改稿)

本文采用尺寸选择的负离子光电子能谱技术,结合密度泛函理论,对Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4)团簇电子结构、成键性质以及稳定性进行了研究.实验测得Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 0—4)团簇负离子基态结构的垂直脱附能分别为(1.16±0.08),(1.35±0.08),(1.51±0.08),(1.30±0.08)和(1.86±0.08) eV.中性Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub> (n = 0—4)团簇的电子亲和能分别为(1.10±0.08),(1.31±0.08),(1.44±0.08),(1.21±0.08)和(1.80±0.08) eV.研究发现,Ta<sub>4</sub><sup>-/0</sup>团簇为四面体结构,Ta<sub>4</sub>C<sub>1</sub><sup>-/0</sup>团簇中碳原子覆盖在Ta<sub>4</sub>四面体的一个面上方,Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub><sup>-/0</sup>团簇则是两个碳原子分别覆盖在Ta<sub>4</sub>四面体中的两个面上方.Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub><sup>-/0</sup>团簇是一个缺角立方体结构.Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub><sup>-/0</sup>团簇则是近似立方体结构,可以看成是  $\alpha$ -TaC 面心立方晶体的最小晶胞单元.分子轨道分析结果显示Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub><sup>-/0</sup>团簇的单电子最高占据轨道主要布居在单个钽原子周围,导致Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub><sup>-/0</sup>团簇的垂直脱附能明显低于其相邻团簇.理论研究显示随着碳原子数目的增加,Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup>(n = 0—4)团簇中的钽-钽金属键逐渐被钽-碳共价键取代,单原子结合能逐渐增加且明显高于Ta<sub>4+n</sub><sup>-/0</sup>(n = 0—4)团簇.中性Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub>的单原子结合能高达7.13 eV,这说明钽-碳共价键的形成有利于提高材料的熔点,这与碳化钽作为高温陶瓷材料的特性密切相关.

关键词:光电子能谱,密度泛函, $Ta_4C_n^{-/0}$ 团簇 PACS: 36.40.Mr, 36.40.Wa, 36.40.Cg

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201351

#### 1 引 言

过渡金属碳化物 (transition metal carbide) 是一类具有高熔点、高硬度、高热稳定性以及类金 属性质的物质, 广泛应用于机械切割、高温部件以 及核反应堆等领域, 在开发新型超高温陶瓷材料、 二维材料、电子材料、能源材料以及催化材料等方 面具有重要意义<sup>[1-7]</sup>. 近年来, 人们对过渡金属碳 化物相关团簇已经进行了大量的研究<sup>[8-26]</sup>. Guo 等<sup>[9,10]</sup> 在钛/碳团簇质谱中发现了具有特殊稳定性的 TisC<sup>1</sup><sub>12</sub>团簇,并推测其结构是一个具有高对称性 ( $T_h$ )的十二面体金属碳笼 (Metcar). Reddy 等<sup>[11]</sup> 采用密度泛函 (density functional theory, DFT) 方法研究了 Ti<sub>8</sub>C<sub>12</sub> 的能量、电子结构以及磁性等性质,认为其稳定性主要归功于碳-碳以及钛-碳之间类似共价键的作用力, 钛原子的存在使团簇具有一定磁性. Wang 研究组采用光电子能谱技术对第四周期过渡金属掺杂碳团簇进行了系统的研究. 他 们发现 TiC<sub>x</sub><sup>-</sup>(x = 2-5) 团簇呈环状结构<sup>[22]</sup>, 而

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 北京市科学技术委员会 (批准号: Z191100007219009) 和中国科学院 (批准号: QYZDB-SSW-SLH024) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xlxu@iccas.ac.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: zhengwj@iccas.ac.cn

 $CrC_n(n = 2-8)$ 团簇中则是链状和环状结构共 存<sup>[23]</sup>, 对于后过渡金属如 Fe/Cu/Au 掺杂的碳团 簇更倾向于形成金属原子位于碳链末端的线性结 构<sup>[24-26]</sup>. Xu 等<sup>[27]</sup>结合光电子能谱和理论计算发 现  $MnC_n^{-/0}$  (n = 3—10) 团簇的电子结合能呈现明 显的奇偶性,结构为链状和环状竞争共存. Redondo 与其合作者[28-37] 对第四周期过渡金属掺杂碳团簇  $MC_n^{+/-/0}$  (M = Sc, Ti, V, Fe, Co, Zn, n = 1-8) 进行了理论研究,发现团簇结构与过渡金属 3d 层 电子数量和碳原子数目相关. Zheng 研究组<sup>[38-40]</sup> 对 $Co_m C_n^{-/0}$ 和 $V_m C_n^{-/0}$ 团簇的研究发现 $V_4 C_4^{-/0}$ 团 簇呈立方体结构, 随着碳含量的增加,  $V_4C_n^{-/0}$ 团簇 稳定性逐渐增加. Wang 和 Cheng<sup>[21]</sup> 及 Wang 等<sup>[41]</sup> 对Ti<sub>x</sub>C<sub>u</sub>团簇的研究则说明钛/碳团簇负离子更倾 向于在立方晶格的基础上生长. 第五周期前过渡金 属碳化物 $Y_mC_n^-$ , Nb<sub>m</sub> $C_n^{-/0}$ 以及 MoC 等团簇已有 报道<sup>[42-51]</sup>. Castleman 研究组<sup>[50]</sup> 采用负离子光电 子能谱结合密度泛函对 Nb<sub>2</sub>C<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 4—9) 团簇进 行了研究,并认为这些团簇是三维结构、平面结构 以及线性结构共存. 相较于铌—碳键, Nb<sub>2</sub>C<sub>n</sub>(n =4---9) 团簇更倾向于形成铌-铌键. 第五周期的后过 渡金属碳化物团簇如 Pt<sub>n</sub>C<sup>-</sup>, Au<sub>2</sub>C<sub>2</sub>和 Au(C≡C)<sub>n</sub> Au (n = 1-3) 的研究亦有报道<sup>[52-56]</sup>. Harding 等<sup>[53]</sup> 采用振动光谱结合密度泛函理论对 Pt<sub>n</sub>C<sup>+</sup>(n = 3-5) 团簇结构进行了表征,结果显示 Pt<sub>3</sub>C+团簇 是一个具有显著稳定性的平面三配位碳结构. León 等<sup>[55]</sup> 采用高分辨光电子成像技术结合理论 计算对 Au(C≡C)<sub>n</sub>Au<sup>-/0</sup> (n = 1-3) 团簇的研究表 明,  $Au_2C_2^{-/0}$  为线性类乙炔结构,  $Au_2C_4^-$ 和  $Au_2C_6^-$ 团簇负离子为低对称链状结构: Au-Au-(C=C)<sub>n</sub>, 而中性 Au<sub>2</sub>C<sub>4</sub> 和 Au<sub>2</sub>C<sub>6</sub> 团簇则是高对称聚乙炔结 构. Lu<sup>[57,58]</sup> 报道了 Pt<sub>n</sub>C<sub>2</sub><sup>-/0</sup> (n = 1—7)团簇的理论 研究,认为当 $n \ge 4$ 时,除了中性Pt<sub>5</sub>C<sub>9</sub>团簇外, 其余团簇中碳-碳键均断裂.

钽/碳团簇目前也有一些研究. Gregory 研究 组 <sup>[50-62]</sup> 采用光致电离效率谱对中性 Ta<sub>m</sub>C<sub>n</sub> 团簇 的研究发现: 含钽较多的团簇中不含 C<sub>2</sub> 单元, 这 与之前中性 Ta<sub>m</sub>C<sub>n</sub> 团簇的红外振动谱的结果一致. Aravind 等 <sup>[63]</sup> 通过分析 TaC<sup>-</sup>负离子的光电子能 谱, 确定 TaC 团簇的电子亲和能 (electron affinity, EA) 为 (1.928 ± 0.056) eV. He 研究组 <sup>[64-66]</sup> 采用 质谱与光电子能谱结合高精度量子化学计算发现 TaC<sub>4</sub> 以及 Ta<sub>2</sub>C<sub>4</sub> 负离子 团簇可以活化小分子 N<sub>2</sub>和 CH<sub>4</sub>. Chernyy 等<sup>[67]</sup>分析了中性 Ta<sub>5</sub>C<sub>3</sub> 团簇 的红外光谱,认为其第一电子激发态位于 458 cm<sup>-1</sup> 处. 碳化钽 (TaC) 因具有超高熔点 (4153.15 K) 以 及较高的转换温度 ( $T_c = 10.35$  K),在超高温陶瓷 以及超导材料方面具有潜在应用<sup>[68–72]</sup>. 但是,有关 钽/碳团簇电子结构的研究依然匮乏,钽/碳团簇的 生长机制以及团簇中各原子间的成键性质仍需更 加深入的研究.本文采用负离子光电子能谱结合密 度泛函方法对 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇进行了研 究,揭示了钽/碳团簇的电子结构、成键性质以及 稳定性.

#### 2 研究方法

#### 2.1 实验方法

实验部分是在课题组自行搭建的直线式飞行 时间质谱-磁瓶式光电子能谱仪上完成的,该装置 主要由激光溅射团簇源、飞行时间质谱仪以及磁瓶 式光电子能谱仪组成[73]. 实验时钽/碳样品 (直径 为13mm, 钽/碳摩尔比为1:1) 被放置于可以二 维移动的样品槽中,固体纳秒 Nd:YAG 激光器 (Continuum Surelite II-10) 通过倍频产生的溅射激光 (532 nm) 经光学透镜聚焦后轰击样品表面产生等 离子体. 同时, 脉冲阀 (general valve series 9) 喷 出高纯氦气(压力约为4 atm)与等离子体碰撞、冷 却形成钽/碳团簇. 钽/碳团簇经 Skimmer 准直后 进入加速区. 钽/碳团簇负离子被加速后经飞行 时间质谱仪分析产生钽/碳团簇负离子的质谱.  $Ta_4C_n^-$  (n = 0-4) 团簇负离子经质量门选质以及减速 器减速后进入脱附区与脱附激光 (532 和 266 nm) 相互作用而脱附电子,产生的光电子在磁场的作用 下进入磁瓶式光电子能谱仪,经光电子能谱仪分析 产生特定团簇负离子的光电子能谱. 我们使用相似 条件下 Bi<sup>-</sup>和 Pb<sup>-</sup>离子的光电子能谱对 Ta<sub>4</sub>C<sup>-</sup><sub>n</sub> (n =0-4) 团簇负离子的光电子能谱进行标定. 本装置 中磁瓶式光电子能谱仪的分辨率在光电子动能为 1 eV 处约为 40 meV.

#### 2.2 计算方法

对 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇的理论研究部分, 首先采用全局搜索软件 CALYPSO<sup>[74]</sup> 获得 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇的初始结构. 然后使用量子化学计 算软件 Gaussian09<sup>[75]</sup> 采用密度泛函理论对初始 结构中低能量异构体进行优化. 优化过程采用 Perdew-Burke-Ernzerh(PBE)<sup>[76]</sup> 方法, 其中钽原子采用含有赝势的 aug-cc-pVTZ-PP 基组, 碳原子采用 aug-cc-pVTZ 基组<sup>[77]</sup>. 在结构优化的过程中, 不设置对称性限制, 考虑不同的自旋多重度, 并计算团簇的振动频率, 确保优化所得结构是势能面上的局域最小点. 在计算团簇的绝热脱附能 (adiabatic deta-chment energy, ADE) 和不同结构的相对能量时对团簇能量进行了零点能校正. 采用 NBO 程序 (Version 6.0)<sup>[78]</sup> 对 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇的最稳定结构进行电子分布和键级分析, 阐明团簇中原子间的相互作用.

#### 3 结果与讨论

#### 3.1 实验结果

图 1 是在不同脱附激光能量 (532 和 266 nm) 条件下获得的 Ta<sub>4</sub> $C_n$  (n = 0—4) 团簇负离子的光 电子能谱. 光电子能谱中第一个谱峰最高点所对应 的电子结合能 (electron binding energy, EBE) 为团簇 负离子的垂直脱附能 (vertical detachment energy, VDE). 团簇的绝热脱附能则是通过沿着光电子能 谱的第一个谱峰的上升沿画一条重合的直线, 该直 线与谱图基线相交处的电子结合能加上仪器分辨 率获得. 实验所得  $Ta_4C_n^-(n = 0-4)$  团簇负离子的 垂直脱附能和绝热脱附能列于表 1.



图 1 在 532 和 266 nm 条件下采集的 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub>(n = 0—4) 团簇负离子的光电子能谱

Fig. 1. Photoelectron spectra of  $Ta_4C_n^-$  (n = 0-4) cluster anions recorded with 532 (left) and 266 nm (right) photons.

表 1 Ta<sub>4</sub>C<sup>-</sup><sub>n</sub> (n = 0—4) 团簇负离子的低能量异构体的相对能量 ( $\Delta E$ ), 理论 VDEs/ADEs 以及实验 VDEs/ADEs Table 1. Relative energies ( $\Delta E$ ), theoretical VDEs and ADEs of the low-lying isomers for Ta<sub>4</sub>C<sup>-</sup><sub>n</sub> (n = 0–4) cluster anions, as well as the experimental VDEs and ADEs estimated from their photoelectron spectra.

异构体		山乙太	由乙太 对称占毗	$\Delta E/\mathrm{eV}$ -	VDE/eV		ADE/eV	
		电丁芯 对你点研	对你尽针		理论值	实验值	理论值	实验值
$Ta_4^-$	0A	$C_2$	$^{2}B$	0	0.94	1.16	0.92	1.10
	0B	$C_1$	${}^{4}\mathrm{A}$	0.30	1.32		1.16	
	0C	$D_{2h}$	${}^{2}B_{2u}$	0.92	1.59		1.39	
$Ta_4C_1^-$	1A	$\mathbf{C}_{\mathbf{s}}$	${}^{2}A"$	0	1.23	1.35	1.22	1.31
	$1\mathrm{B}$	$C_{2v}$	${}^{2}B_{2}$	0.27	1.07		1.03	
	$1\mathrm{C}$	$C_{2v}$	${}^{2}B_{2}$	0.46	1.18		0.76	
$Ta_4C_2^-$	2A	$C_s$	${}^{2}A"$	0	1.49	1.51	1.34	1.44
	2B	$C_s$	${}^{2}A"$	0.29	1.22		1.18	
	$2\mathrm{C}$	$C_s$	${}^{4}A$ "	0.30	1.05		1.04	
$Ta_4C_3^-$	3A	$\mathrm{C}_{\mathrm{3v}}$	${}^{2}A_{1}$	0	1.17	1.30	1.13	1.21
	3B	$C_s$	<sup>6</sup> <i>A</i> "	1.03	1.66		1.65	
	3C	$C_{2v}$	${}^{2}A_{1}$	1.41	1.35		1.29	
$Ta_4C_4^-$	4A	$D_{2d}$	${}^{4}B_{2}$	0	1.70	1.86	1.69	1.80
	4B	$C_1$	$^{2}A$	0.09	1.61	1.39	1.60	1.35
	$4\mathrm{C}$	$D_{2d}$	${}^{6}A_{2}$	0.21	1.75		1.74	

从图 1 可以看出, 532 nm 条件下获得的光电 子能谱具有较好的分辨率, 而 266 nm 条件下的光 电子能谱则包含了团簇在高电子结合能区域的电 子结构信息. 在Ta<sub>4</sub> 团簇负离子的 532 nm 光电子 能谱上有两个中心位于 1.16 和 1.88 eV 的窄峰, 根 据第一个谱峰确定了 Ta<sub>4</sub> 团簇负离子的实验 VDE 和 ADE 分别为 (1.16 ± 0.08) eV 和 (1.10 ± 0.08) eV. 除了 532 nm 光电子能谱中的两个信号 峰外,在其266 nm 光电子能谱中还观察到两个信 号较强的谱峰, 它们的电子结合能分别为 2.11 eV 和 3.23 eV. 在 Ta<sub>4</sub>C<sub>1</sub> 团簇负离子的 532 nm 光电 子能谱中含有一个窄峰以及一个肩峰,其电子结合 能分别为 1.35 和 1.84 eV. 根据第一个谱峰确定 Ta<sub>4</sub>C<sub>1</sub> 团簇负离子的 VDE 和 ADE 分别为 (1.35 ± 0.08) eV和 (1.31±0.08) eV. 在Ta<sub>4</sub>C<sub>1</sub> 团簇负离 子的 266 nm 光电子能谱中还可以观察到位于 1.94 和 2.19 eV 处的两个较宽的谱峰和一个中心 位置位于 3.09 eV 的谱带. 在 Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub> 团簇负离子的 532 nm 光电子能谱中可以观测到两个相邻的尖 峰,它们的电子结合能分别为 1.51 和 1.66 eV. Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub> 团簇负离子的 VDE 和 ADE 分别为 (1.51 ± 0.08) 和 (1.44 ± 0.08) eV. 532 nm 中的两个峰在 其 266 nm 光电子能谱中由于分辨率较低而无法 分辨,在 266 nm 谱图中可以看到两个中心位于 2.25 和 3.25 eV 处较宽的特征峰.

在Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>团簇负离子的 532 nm 光电子能谱 中,可以看到一个位于1.30 eV的尖峰,从图1中 得到 Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 的实验 VDE 和 ADE 分别为 (1.30 ± 0.08) eV 和 (1.21 ± 0.08) eV. 在 Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 团簇负离 子的 266 nm 光电子能谱中还可以看到 4 个可分 辨的谱峰,其电子结合能分别为 2.06, 2.35, 3.74 和 3.91 eV. 在 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 团簇负离子的 532 nm 光电 子能谱中可以观察到一个信号比较弱的宽峰以及 一个信号较强的窄峰,其电子结合能分别为1.39 和 1.86 eV. 这两个谱峰从强度和形状上, 明显不 同于其他团簇谱图,说明它们可能来自于不同的异 构体. 较弱的宽峰所确定的 VDE 和 ADE 分别为 (1.39 ± 0.08) eV 和 (1.35 ± 0.08) eV, 较窄的尖 峰所确定的 VDE 和 ADE 分别为 (1.86 ± 0.08) eV 和 (1.80 ± 0.08) eV. Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 团簇负离子的 266 nm 光电子能谱中,除 532 nm 谱图中的信号,还可以 观察到两个信号较弱的谱带,其中心位置的电子结 合能分别为 2.58 和 3.93 eV.

#### 3.2 理论结果

图 2 为优化得到的Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 0—4)团簇负离 子低能量异构体的几何结构、相对能量以及电子 态.为了确定团簇的结构,计算了Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 0—4) 团簇负离子低能量异构体的理论 VDEs 和 ADEs 并列于表 1. 理论 VDE 为具有团簇负离子基态构 型的中性团簇能量与基态团簇负离子的能量差. 理 论 ADE 指以负离子基态构型为初始结构优化所得 稳定的中性团簇的能量与基态团簇负离子的能量 差.图 3 是根据广义上的库夫曼定理 (Koopmans' theorem, GKT)<sup>[79,80]</sup>模拟的Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 0—4) 团簇



 $4C (D_{2d}, {}^{\circ}A) + 0.21 eV$ 

图 2  $Ta_4C_n^-(n = 0-4)$ 团簇负离子的低能量异构体.相 对能量是在 PBEPBE/aug-cc-pVTZ/C/aug-cc-pVTZ-PP/Ta 水平获得.其中红色球代表碳原子,青色球代表钽原子

+0.09 eV

Fig. 2. Low-lying isomers of  $Ta_4C_n^-$  (n = 0-4) cluster anions. The relative energies are calculated at the PBEPBE/aug-ccpVTZ/C/aug-cc-pVTZ-PP/Ta level. Cyan and red balls stand for the tantalum and carbon atoms, respectively.

 $0 \, \mathrm{eV}$ 



图 3  $Ta_4C_n(n = 0-4)$  团簇负离子的模拟光电子能谱 (DOS) 与实验光电子能谱对比, 竖线表示理论计算所对应的分子能级 Fig. 3. Comparisons of the experimental photoelectron spectra of  $Ta_4C_n(n = 0-4)$  with their simulated density of states (DOS) spectra. The vertical lines are the theoretically simulated spectral lines.

负离子的理论光电子能谱,即态密度 (density of states, DOS) 谱图,并与实验光电子能谱图进行了 比对.同时我们也对中性  $Ta_4C_n$  (n = 0—4) 团簇 的结构进行了优化,结果如图 4 所示.

图 2 第一行是 Ta<sub>4</sub> 团簇负离子结构中三个较 稳定的异构体. 最稳定的结构 0A 是一个略微扭曲 的四面体,属于 C2 对称点群,电子态为2B,团簇中 钜-钽键长分别为 2.53, 2.54 和 2.62 Å. 次稳定的 异构体 0B 是一个变形的四面体结构, 电子态为 4A. 异构体 0C 则是一个菱形结构, 属于 D<sub>2h</sub> 对称 点群, 电子态为<sup>2</sup>B<sub>2u</sub>. 异构体 0A 的理论 VDE 和 ADE分别为 0.94 和 0.92 eV, 与实验值 ((1.16 ± 0.08) eV和(1.10±0.08) eV)相吻合.在图3中, 异构体 0A 的 DOS 谱图中谱峰的位置和强度与实 验光电子能谱相一致. 异构体 0B 和 0C 理论结果 与实验结果差别较大.因此,我们认为实验中观察 到的Ta<sub>4</sub>团簇的结构为异构体 0A. 在中性 Ta<sub>4</sub>团 簇异构体中, 最稳定的异构体 0a 是一个正四面体, T<sub>d</sub>对称点群, <sup>1</sup>A<sub>1</sub>电子态, 钽-钽键长为 2.54 Å. 异 构体 0b 和 0c 为 Ta<sub>4</sub> 四面体结构处于不同的电子 态,并有不同程度的扭曲,其能量分别比异构体 0a 高 0.54 和 1.28 eV.

在 Ta<sub>4</sub>C<sub>1</sub> 团簇负离子的低能量异构体中, 基态 结构 1A 为一个碳原子覆盖在四面体 Ta<sub>4</sub> 的一个面 上方, 属于  $C_s$ 点群, <sup>2</sup>A" 电子态, 钽-碳键长分别 为 1.97 和 2.31 Å. 异构体 1B 中碳原子与 Ta<sub>4</sub> 船型 结构中的两个钽原子相连. 异构体 1C 中的碳原子则是覆盖到了四面体结构中的一个棱上. 异构体 1A 的理论 VDE (1.23 eV)和 ADE (1.22 eV)与 实验值 ((1.35 ± 0.08) eV 和 (1.31 ± 0.08) eV)相 一致,其 DOS 谱图与实验谱图相吻合. 异构体 1B和 1C 的能量比异构体 1A 分别高 0.27 eV和 0.46 eV,它们在团簇束源中存在的可能性很小. 因此,认为光电子能谱确定的 $Ta_4C_1$  团簇负离子的结构为 1A. 对于中性  $Ta_4C_1$  团簇负离子的结构为 1A. 对于中性  $Ta_4C_1$  团簇,异构体 1a和 1b 的结构分别与团簇负离子 1A和 1B 相似, 1b 能量仅比 1a高 0.08 eV. 异构体 1c 比 1a 能量高 0.45 eV.

最稳定的Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub>团簇负离子结构 2A 中两个碳 原子分别覆盖在Ta<sub>4</sub>四面体的两个面上方,属于  $C_s$ 点群, <sup>2</sup>A"电子态,其钽-碳键长分别为 1.95, 2.09, 1.99和 2.18Å. 理论获得异构体 2A 的 VDE 和 ADE 分别为 1.49 eV 和 1.34 eV,与Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub> 团簇 负离子的实验 VDE ((1.55 ± 0.08) eV) 和实验 ADE ((1.44 ± 0.08) eV) 相近. 异构体 2A 的 DOS谱图 可以复现Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub> 团簇负离子的光电子能谱特征. 因 此,认为实验中观测到的Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub> 团簇负离子是异 构体 2A. 异构体 2B和 2C 的能量分别比 2A高 0.29 eV 和 0.30 eV,它们的理论 VDEs (1.22 eV 和 1.05 eV) 与实验值差别较大,在实验谱图中没有与 它们相关的谱峰.因此,异构体 2B和 2C 在团簇束 流中可以被排除. 对于中性Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub> 团簇,异构体



Fig. 4. Low-lying isomers of neutral  $\text{Ta}_4\text{C}_n$  (n = 0-4) clusters...

2a 和 2b 与团簇负离子 2A 结构相似, 其电子态分 别为  ${}^{3}A''$  和  ${}^{1}A$ , 基态结构 2a 处于高自旋态, 说明 中性 Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub>团簇具有弱磁性. 异构体 2b 和 2c 的能 量分别比基态结构 2a 高 0.12 eV 和 0.13 eV.

在 Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 团簇负离子的低能量异构体中, 基态 结构 3A 是一个缺角立方体结构, 属于  $C_{3v}$  点群, 电子态为<sup>2</sup>A<sub>1</sub>, 钽—碳键长为 2.00 Å. 异构体 3A 的 理论 VDE 和 ADE 分别为 1.17 eV 和 1.13 eV, 与 实验值 ((1.30 ± 0.08) eV 和 (1.21 ± 0.08) eV) 接 近. 异构体 3A 的 DOS 谱图与实验谱图吻合. 异构 体 3B 和 3C 能量分别比 3A 高 1.03 eV 和 1.41 eV, 在实验中无法观测到. 因此, 实验中观测到的 Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 团簇负离子为异构体 3A. 在中性 Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 团 簇中, 较低能量的异构体 3a, 3b 和 3c均为缺角立方 体结构, 电子态分别为<sup>1</sup>A<sub>1</sub>, <sup>3</sup>A'和<sup>5</sup>A. 异构体 3b 和 3c 比基态结构 3a 能量分别高 0.74 eV 和 1.55 eV.

 $Ta_4C_4$  团簇负离子最稳定结构 4A 是一个略微 变形的立方体结构,属于  $D_{2d}$  对称点群,电子态为 <sup>4</sup>B<sub>2</sub>, 钽—碳键长为 2.05 和 1.99 Å. 异构体 4B 是一 个属于  $C_1$  对称点群的扭曲立方体,电子态为 <sup>2</sup>A. 异构体 4B 的能量仅比 4A 高 0.09 eV. 理论计算所 得异构体 4A 的 VDE/ADE(1.70 eV/1.69 eV) 与  $Ta_4C_4$  团簇负离子 532 nm 光电子能谱中的窄峰 ((1.86/1.80 ± 0.08) eV) 符合的较好,而异构体 4B 的理论 VDE/ADE(1.61 eV/1.60 eV) 与 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 团簇负离子 532 nm 光电子能谱中的宽峰((1.39/ 1.35 ± 0.08) eV) 符合得较好. 从图 3 可以看出, 将异构体 4A 和 4B 的 DOS 谱图叠加后, 可以很好 地重现 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 团簇负离子的光电子能谱. 异构体 4C 比 4A 的能量高 0.21 eV, 很难在实验中观测到. 因此, 认为实验中异构体 4A 和 4B 共存. 最稳定的 中性 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 团簇 4a 是一个具有较低对称性 ( $C_2$ ) 的近似立方体结构, 电子态为 <sup>3</sup>B. 异构体 4b 则是 一个标准的立方体 ( $T_d$ ), 电子态为 <sup>5</sup>A<sub>1</sub>. 异构体 4b 和 4c 比异构体 4a 能量分别高 0.26 和 0.49 eV. 异构体 4a 可以看成是 α-TaC晶体最小的面心立方 晶胞, 具有两个未成对电子, 呈一定磁性.

#### 3.3 讨论

图 5 是 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub> (n = 0—4) 团簇负离子的实验 VDE/ADE 和理论 VDE/ADE 随着碳原子数目变 化的趋势比对图,可以看出实验值与理论值吻合得 很好.由于Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub> (n = 0—4) 团簇负离子的基态结 构与其对应的中性团簇基态结构相似,可以认为负 离子团簇的 ADE 对应其中性团簇的电子亲和能. 从图 5 可以看出 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub> (n = 0—4) 团簇负离子的 VDE/ADE 值随碳原子数目的增加而增加,但是 在Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 团簇处出现"凹陷".为解释这一现象,采用 波函数分析程序 Multiwfn<sup>[81]</sup> 对 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 0—4) 团簇负离子的最稳定结构进行了分子轨道成分分 析, 结果如图 6 所示.

 $Ta_4$ 团簇负离子的单电子最高占据轨道 (singly occupied molecular orbital, SOMO) 均匀分布在 4 个钽原子周围.  $Ta_4C_1$  团簇的 SOMO 成分组成 为: 1Ta, 20.39%; 2Ta, 30.14%; 3Ta, 30.14%; 4Ta,



图 5  $Ta_4C_n(n = 0-4)$  团簇负离子的实验 VDE/ADE 和理论 VDE/ADE 随碳原子增加的变化趋势

Fig. 5. Experimental and theoretical VDEs and ADEs of  $Ta_4C_n^-$  (n = 0-4) versus the number of carbon atoms.

17.20%; 5C, 1.21%. 各原子的原子轨道在Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub>团 簇的 SOMO 贡献分别为: 1Ta, 28.58%; 2Ta, 20.35%; 3Ta, 21.33%; 4Ta, 28.58%; 5C, 0.44%; 6C, 0.03%. 而Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 团簇的 SOMO 轨道成分包含 有 1Ta, 4.21%; 2Ta, 4.21%; 3Ta, 4.21%; 4Ta, 84.84%; 5C, 0.34%; 6C, 0.34%; 7C, 0.34%. 最稳 定的 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 团簇负离子具有 3个 SOMO, 其中 SOMO 的轨道成分为: 1Ta, 2.96%; 2Ta, 46.07%; 3Ta, 46.07%; 4Ta, 2.96%; 5C, 0.26%; 6C, 0.26%; 7C, 0.001%; 8C, 0.001%. SOMO-1 的轨道成分为: 1Ta, 46.07%; 2Ta, 2.96%; 3Ta, 2.96%; 4Ta, 46.07%; 5C, 0.001%; 6C, 0.001%; 7C, 0.26%; 8C, 0.26%. 从以上轨道成分分析可以看出, Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>团 簇负离子的 SOMO 轨道明显不同于其他团簇,其 SOMO 主要布居在一个钽原子周围,其中的电子 仅受一个钽原子的约束,导致Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub> (n = 0—4)团 簇负离子的 VDE/ADE 趋势图在 Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 处出现 "凹陷"现象.

为了确认中性 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub>(n = 0—4) 团簇的结构, 在 PBE/aug-cc-pVTZ/C/aug-cc-pVTZ-PP/Ta 水 平上对 Ta<sub>4</sub>C<sup>+</sup><sub>n</sub>(n = 0—4) 团簇正离子进行了优化, 并获得中性团簇的电离能 (ionization potentials, IPs). 我们得到的中性 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub>(n = 0—4) 团簇的理 论电离能分别为 5.72, 5.75, 5.52, 5.64 和 5.15 eV,



Fig. 6. Diagrams of the selected molecular orbitals of  $Ta_4C_n^-$  (n = 0-4) cluster anions.



图 7  $\operatorname{Ta}_4 \operatorname{C}_n^{-/0}(n = 0 - 4)$  团簇的 NPA 电荷 (Q, |e|, 红色数值) 和 Wiberg 键级 (紫色数值), 括号中为中性团簇相对应数值 Fig. 7. NPA charges (Q, in |e|, red values) and Wiberg bond indices (WBIs, purple values) of the most stable structures of  $\operatorname{Ta}_4 \operatorname{C}_n^{-/0}(n = 0 - 4)$  clusters. The values in parentheses are from the neutral clusters.

与文献 [61] 中 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub> (n = 0—4) 团簇的实验电离 能 (5.83, 5.80, 5.55, 5.79 和 5.15 eV) 相符, 说明我 们得到的中性团簇结构是合理的.中性 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub> (n = 0—4) 团簇最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能 级差 (HOMO-LUMO 能隙) 分别为 0.98, 0.72, 0.11, 0.95 和 0.03 eV. 可以看到 Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub> 和 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 团簇的 HOMO-LUMO 能隙较小,说明在 Ta<sub>4</sub>C<sub>2</sub> 和 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 团簇负离子的光电子能谱中第一个和第二个谱峰 差距较小, 这与实验所得结果相吻合.

在团簇 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 结构确定后, 计算 了团簇的电荷布居 (NPA)<sup>[82]</sup> 以及 Wiberg 键级, 结果如图 7 所示. 从图 7 可以看到 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n =0—4) 团簇中的电荷主要集中在碳原子周围 (-0.87 |e| - -0.77 |e|), 说明钽原子的部分电荷转移到了 碳原子, 我们认为这是由于碳的电负性 ( $\chi = 2.55$ ) 大于钽的电负性 ( $\chi = 1.5$ ) 所致. 钽—碳键的 Wiberg 键级介于 1.17 和 1.39 之间, 钽-碳之间作用力为共 价键. 钽—钽键的 Wiberg 键级介于 1.87 与 0.50 之间, 随着碳原子的增加而降低, 说明碳原子的加 入削弱了钽原子之间的作用力, 团簇中原子间作用 力逐渐由钽-钽金属键转变为钽—碳共价键.

为了研究团簇的稳定性随碳原子增加的演 变,结合文献<sup>[62,83]</sup>中Ta<sup>+</sup><sub>n</sub>(n = 5—11)团簇的几何 结构,计算了Ta<sup>-/0</sup><sub>4+n</sub>(n = 0—4)和Ta<sub>4</sub>C<sup>-/0</sup><sub>n</sub>(n = 0—4)团簇的单原子结合能( $E_{\rm b}$ ).计算方法如下:

$$\begin{split} E_{\rm b} \,({\rm Ta}_{4+n}) &= \\ & \frac{\left[(4+n) \times E \,({\rm Ta}) - E \,({\rm Ta}_{4+n})\right]}{n+4}, \\ E_{\rm b} \,\left({\rm Ta}_{4+n}^{-}\right) &= \\ & \frac{\left[(3+n) \times E \,({\rm Ta}) + E \,({\rm Ta}^{-}) - E \,\left({\rm Ta}_{4+n}^{-}\right)\right]}{n+4}, \\ & E_{\rm b} \,({\rm Ta}_{4}{\rm C}_{n}) &= \\ & \frac{\left[4 \times E \,({\rm Ta}) + n \times E \,({\rm C}) - E \,({\rm Ta}_{4}{\rm C}_{n})\right]}{n+4}, \\ & E_{\rm b} \,({\rm Ta}_{4}{\rm C}_{n}^{-}) &= \\ & \left[4 \times E \,({\rm Ta}) + (n-1) \times E \,({\rm C}) + E \,({\rm C}^{-}) - E \,({\rm Ta}_{4}{\rm C}_{n}^{-})\right] \right] \end{split}$$

n+4

其中 E 对应团簇或原子的能量,所得结果如图 8 以及表 2 所列.由图 8 和表 2 可以看出,随着原子 数目的增加, Ta<sup>-/0</sup><sub>4+n</sub> (n = 0—4)和 Ta<sub>4</sub>C<sup>-/0</sup><sub>n</sub> (n = 0—4)团簇的  $E_b$ 逐渐增加.这说明随着原子数目 的增加,团簇解离成单个原子所需能量逐渐增加. 同时,将 Ta<sub>4</sub>C<sup>-/0</sup>团簇的  $E_b$ 与纯金属团簇 Ta<sup>-/0</sup><sub>4+n</sub> 的  $E_b$ 进行比较,发现 Ta<sub>4</sub>C<sup>-/0</sup>团簇的  $E_b$ 远高于相 应 Ta<sup>-/0</sup>和簇的  $E_b$ ,中性 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub>团簇的单原子结 合能高达 7.13 eV,而中性 Ta<sub>8</sub>团簇的单原子结合 能仅为 5.37 eV.这说明用碳原子取代钽原子,使 得团簇解离成单个原子所需能量逐渐增加,钽-碳 共价键的形成有利于提高材料的熔点.这也印证了碳 化钽的熔点 (4153.15 K)远高于钽金属的熔点 (3290.15 K)<sup>84]</sup>.这或许可以为通过控制碳含量来 调节材料的熔点提供一些思路.



图 8  $Ta_{4+n}^{-/0} \pi Ta_4 C_n^{-/0} (n = 0 - 4)$  团簇的单原子结合能 (*E*<sub>b</sub>) 随碳/钽原子增加变化图

Fig. 8. Size-dependence of binding energies per-atom  $(E_{\rm b})$  of  ${\rm Ta}_{4+n}^{-/0}$  and  ${\rm Ta}_{4}{\rm C}_n^{-/0}$  (n = 0-4) clusters.

表 2  $Ta_{4+n}^{-/0} \pi Ta_4 C_n^{-/0} (n = 0 - 4)$  团簇的单原 子结合能 ( $E_b$ )

Table 2. Binding energies per-atom  $(E_{\rm b})$  of  ${\rm Ta}_{4+n}^{-/0}$ and  ${\rm Ta}_4 {\rm C}_n^{-/0}$  (n = 0-4) clusters.

	$E_{ m b}$					
n	$Ta_4C_n^-$	$\operatorname{Ta}_{4+n}^-$	$\mathrm{Ta}_4\mathrm{C}_n$	$\mathrm{Ta}_{4+n}$		
0	4.40	4.40	4.35	4.35		
1	5.10	4.78	5.43	4.65		
2	5.90	4.99	6.16	4.93		
3	6.56	5.30	6.81	5.22		
4	6.98	5.44	7.13	5.37		

#### 4 结 论

本文采用光电子能谱结合量子化学计算方法, 对 $Ta_4C_n^{-/0}$  (n = 0-4) 团簇的电子结构、几何结构 以及稳定性进行了研究. 实验测得 Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub> (n =0-4) 团簇负离子的 VDEs 分别为 (1.16 ± 0.08),  $(1.35 \pm 0.08), (1.51 \pm 0.08), (1.30 \pm 0.08)$  和 (1.86 ± 0.08) eV, 而相应的中性团簇的电子亲和 能分别为 (1.10 + 0.08), (1.31 + 0.08), (1.44 + 0.08),  $(1.21 \pm 0.08)$  和  $(1.80 \pm 0.08)$  eV. Ta<sub>4</sub><sup>-/0</sup>团 簇是四面体结构, 单个碳原子覆盖在 $Ta_1^{-/0}$ 四面体 的一个面上方即 $Ta_4C_1^{-/0}$ 团簇.两个碳原子分别覆 盖在 $Ta_4^{-/0}$ 四面体的两个面上方,即 $Ta_4C_2^{-/0}$ 团簇.  $Ta_4C_3^{-/0}$ 团簇则是一个缺角立方体结构.  $Ta_4C_4^{-/0}$ 团簇是一个略微扭曲的立方体结构,可以认为是  $\alpha$ -TaC 晶体的一个 2 × 2 × 2 晶胞.其中,中性  $Ta_4C_2$ 和  $Ta_4C_4$  团簇呈一定磁性.  $Ta_4C_n(n=0-4)$ 团簇负离子分子轨道分析结果显示Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub><sup>-/0</sup>团簇 的 SOMO 主要布居在一个钽原子周围,导致其 VDE 明显低于相邻团簇. 理论结果显示随着碳原 子的增加, Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团簇中的钽-钽金属 键逐渐变为钽-碳共价键, 单原子结合能逐渐增加 且明显高于相同原子数目的Ta<sub>4+n</sub><sup>-/0</sup> (n = 0—4) 团 簇, 说明碳的加入可以明显提升钽金属的熔点. 中 性 Ta<sub>4</sub>C<sub>4</sub> 团簇的单原子结合能高达 7.13 eV, 与碳 化钽具有超高熔点特性相关.

#### 参考文献

- [1] Kelly T G, Chen J G 2012 Chem. Soc. Rev. 41 8021
- [2] Gao P, Wang Y, Yang S Q, Chen Y J, Xue Z, Wang L Q, Li G B, Sun Y Z 2012 Int. J. Hydrogen Energy 37 17126
- [3] Li Z Y, Hu L, Liu Q Y, Ning C G, Chen H, He S G, Yao J 2015 Chem. Eur. J. 21 17748
- [4] Li H F, Li Z Y, Liu Q Y, Li X N, Zhao Y X, He S G 2015 J. Phys. Chem. Lett. 6 2287
- [5] Jiang J, Wang S, Li W, Klein L 2016 J. Am. Ceram. Soc. 99 3198
- [6] Zhong Y, Xia X H, Shi F, Zhan J Y, Tu J P, Fan H J 2016 Adv. Sci. 3 1500286
- [7] Shahzad F, Aihabeb M, Hatter C B, Anasori B, Hong S M, Koo C M, Gogotsi Y 2016 *Science* 353 1137
- [8] Chai Y, Guo T, Jin C M, Haufler R E, Chibante L P F, Fure J, Wang L H, Alford J M, Smalley R E 1991 J. Phys. Chem. 95 7564
- [9] Guo B C, Kerns K I, Castleman A W 1992 Science 255 1411
- [10] Guo B C, Wei S, Purnell J, Buzza S, Castleman A W Jr 1992 Science 256 515
- [11]~Reddy B V, Khanna S N, Jena P 1992 $Science~\mathbf{258}$ 1640
- [12] Pilgrim J S, Duncan M A 1993 J. Am. Chem. Soc. 115 6958
- [13] Pilgrim J S, Duncan M A 1993 J. Am. Chem. Soc. 115 9724
- [14] Pilgrim J S, Duncan M A 1993 J. Am. Chem. Soc. 115 4395
- [15] Clemmer D E, Shelimov K B, Jarrold M F 1994 Nature 367 718
- [16] Clemmer D E, Hunter J M, Shelimov K B, Jarrold M F 1994 Nature 372 248
- [17] Wang L S, Li S, Wu H 1996 J. Phys. Chem. 100 19211
- [18] Li S, Wu H, Wang L S 1997 J. Am. Chem. Soc. 119 7417
- [19] Li X, Wang L S 1999 J. Chem. Phys. 111 8389
- [20] Wang L S, Li X 2000 J. Chem. Phys. 112 3602
- [21] Wang L S, Cheng H S 1997 Phys. Rev. Lett. 78 2983
- [22] Wang X B, Ding C F, Wang L S 1997 J. Phys. Chem. A 101 7699
- [23] Zhai H J, Wang L S, Jena P, Gutsev G L, Bauschlicher C W 2004 J. Chem. Phys. 120 8996
- [24] Fan J W, Lou L, Wang L S 1995 J. Chem. Phys. 102 2701
- [25] Ticknor B W, Bandyopadhyay B, Duncan M A 2008 J. Phys. Chem. A 112 12355
- [26] León I, Ruipérez F, Ugalde J M, Wang L S 2016 J. Chem. Phys. 145 064304
- [27] Xu X L, Yang B, Zhang C J, Xu H G, Zheng W J 2019 J. Chem. Phys. 150 074304
- [28] Redondo P, Barrientos C, Largo A 2005 J. Phys. Chem. A 109 8594
- [29] Redondo P, Barrientos C, Largo A 2006 J. Phys. Chem. A 110 4057
- [30] Redondo P, Barrientos C, Largo A 2006 J. Chem. Theory Comput. 2 885

- [31] Redondo P, Barrientos C, Largo A 2006 J. Mol. Struct. 769 225
- [32] Barrientos C, Redondo P, Largo A 2007 J. Chem. Theory Comput. 3 657
- [33] Largo L, Cimas Á, Redondo P, Rayón V M, Barrientos C 2007 Int. J. Mass Spectrom. 266 50
- [34] Redondo P, Barrientos C, Largo A 2008 Int. J. Quantum Chem. 108 1684
- [35] Redondo P, Barrientos C, Largo A 2008 Int. J. Mass Spectrom. 272 187
- [36] Largo L, Barrientos C, Redondo P 2009 J. Chem. Phys. 130 134304
- [37] Redondo P, Largo L, Barrientos C 2009 Chem. Phys. 364 1
- [38] Yuan J Y, Xu H G, Zheng W J 2014 Phys. Chem. Chem. Phys. 16 5434
- [39] Yuan J Y, Wang P, Hou G L, Feng G, Zhang W J, Xu X L, Xu H G, Yang J L, Zheng W J 2016 J. Phys. Chem. A 120 1520
- [40] Xu X L, Yuan J Y, Yang B, Xu H G, Zheng W J 2017 Chin. J. Chem. Phys. 30 717
- [41] Wang L S, Wang X B, Wu H, Cheng H 1998 J. Am. Chem. Soc. 120 6556
- [42] Strout D L, Hall M B 1996 J. Phys. Chem. 100 18007
- [43] Strout D L, Hall M B 1998 J. Phys. Chem. A 102 641
- [44] Strout D L, Miller III T F, Hall M B 1998 J. Phys. Chem. A 102 6307
- [45] Roszak S, Balasubramanian K 1998 J. Phys. Chem. A 102 6004
- [46] Li X, Liu S S, Chen W, Wang L S 1999 J. Chem. Phys. 111 2464
- [47] Dai D, Roszak S, Balasubramanian K 2000 J. Phys. Chem. A 104 9760
- [48] Dai D G, Balasubramanian K 2000 J. Phys. Chem. A 104 1325
- [49] Zhai H J, Liu S R, Li X, Wang L S 2001 J. Chem. Phys. 115 5170
- [50] Knappenberger K L, Clayborne P A, Reveles J U, Sobhy M A, Jones C E, Gupta U U, Khanna S N, Iordanov I, Sofo J, Castleman A W 2007 ACS Nano 1 319
- [51] Fukushima N, Miyajima K, Mafune F 2009 J. Phys. Chem. A 113 2309
- [52] Zhang Q, Song L, Lu X, Huang R b, Zheng L S 2010 J. Mol. Struct. 967 153
- [53] Harding D J, Kerpal C, Meijer G, Fielicke A 2013 J. Phys. Chem. Lett. 4 892
- [54]~ León I, Yang Z, Wang L S 2014 J. Chem. Phys. 140 084303
- [55] León I, Ruiperez F, Ugalde J M, Wang L S 2018 J. Chem. Phys. 149 144307
- [56] Wang P, Zhang W, Xu X L, Yuan J, Xu H G, Zheng W 2017 J. Chem. Phys. 146 194303
- [57] Lu S J 2018 Chem. Phys. Lett. 699 218

- [58] Lu S J 2018 Chem. Phys. Lett. 694 70
- [59] Heaven M W, Stewart G M, Buntine M A, Meth G F 2000 J. Phys. Chem. A 104 3308
- [60] van Heijnsbergen D, Fielicke A, Meijer G, von Helden G 2002 Phys. Rev. Lett. 89 013401
- [61] Dryza V, Addicoat M A, Gascooke J R, Buntine M A, Metha G F 2005 J. Phys. Chem. A 109 11180
- [62] Dryza V, Alvino J F, Metha G F 2010 J. Phys. Chem. A 114 4080
- [63] Aravind G, Nrisimhamurty M, Mane R G, Gupta A K, Krishnakumar E 2015 Phys. Rev. A 92 042503
- [64] Li H F, Zhao Y X, Yuan Z, Liu Q Y, Li Z Y, Li X N, Ning C G, He S G 2017 J. Phys. Chem. Lett. 8 605
- [65] Mou L H, Liu Q Y, Zhang T, Li Z Y, He S G 2018 J. Phys. Chem. A 122 3489
- [66] Li Z Y, Mou L H, Wei G P, Ren Y, Zhang M Q, Liu Q Y, He S G 2019 *Inorg. Chem.* 58 4701
- [67] Chernyy V, Logemann R, Kirilyuk A, Bakker J M 2018 ChemPhysChem 19 1424
- [68] Savino R, Fumoa M D S, Paterna D, Di Masoa A, Monteverde F 2010 Aerosp. Sci. Technol. 14 178
- [69] Graeve O A, Munir Z A 2011 J. Mater. Res. 17 609
- [70] Fukunaga A, Chu S, McHenry M E 2011 J. Mater. Res. 13 2465
- [71] Tuleushev Y Z, Volodin V N, Zhakanbaev E A, Alimzhan B 2016 Phys. Met. Metall. 117 789
- [72] Mehdikhan B, Borhani G H, Bakhshi S R, Baharvandi H R 2017 Refract. Ind. Ceram. 57 507
- [73] Xu H G, Zhang Z G, Feng Y, Zheng W 2010 Chem. Phys. Lett. 498 22
- [74] Lü J, Wang Y, Zhu L, Ma Y 2012 J. Chem. Phys. 137 084104
- [75] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. 2016 GAUSSIAN 09 (Revision Ed. 01) (Wallingford, CT: Gaussian, Inc.)
- [76] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3865
- [77] Pritchard B P, Altarawy D, Didier B, Gibson T D, Windus T L 2019 J. Chem. Inf. Model. 59 4814
- [78] Glendening E D, Badenhoop J K, Reed A E, Carpenter J E, Bohmann J A, Morales C M, Landis C R, Weinhold F NBO 6.0 (http://nbo6.chem.wisc.edu/)
- [79] Tozer D J, Handy N C 1998 J. Chem. Phys. 109 10180
- [80] Akola J, Manninen M, Häkkinen H, Landman U, Li X, Wang L S 1999 Phys. Rev. B 60 R11297
- [81] Lu T, Chen F 2012 J. Comput. Chem. 33 580
- [82] Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F 1985 J. Chem. Phys. 83 735
- [83] Fielicke A, Gruene P, Haertelt M, Harding D J, Meijer G 2010 J. Phys. Chem. A 114 9755
- [84] Shabalin I L 2014 Ultra-HighTemperatureMaterials (1st Ed.) (Dordrecht: Springer Netherlands) p389

SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Electronic structures, chemical bonds, and stabilities of $Ta_4C_n^{-/0}$ (n = 0-4) clusters: Anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations<sup>\*</sup>

Zhang Chao-Jiang  $^{(1)2)3)}$  Xu Hong-Guang  $^{(1)2)3)}$  Xu Xi-Ling  $^{(1)2)3)\dagger}$ 

Zheng Wei-Jun<sup>1)2)3)‡</sup>

1) (Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics,

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Physical Science Laboratory, Huairou National Comprehensive Science Center, Beijing 101400, China)

(Received 17 August 2020; revised manuscript received 1 September 2020)

#### Abstract

The electronic structures, chemical bonds and stabilities of  $Ta_4C_n^{-/0}$  (n = 0-4) clusters are investigated by combining anion photoelectron spectroscopy with theoretical calculations. The vertical detachment energy values of  $Ta_4C_n^-$  (n = 0-4) anions are measured to be (1.16  $\pm 0.08$ ), (1.35  $\pm 0.08$ ), (1.51  $\pm 0.08$ ), (1.30  $\pm 0.08$ ), and  $(1.86 \pm 0.08)$  eV, and the electron affinities of neutral Ta<sub>4</sub>C<sub>n</sub> (n = 0-4) are estimated to be ( $1.10 \pm 0.08$ ),  $(1.31 \pm 0.08), (1.44 \pm 0.08), (1.21 \pm 0.08), and (1.80 \pm 0.08)$  eV, respectively. It is found that the geometry structure of  $Ta_4^-$  cluster is a tetrahedron, and the most stable structure of  $Ta_4C_1^-$  has a carbon atom capping one face of the  $Ta_4^-$  tetrahedron, while in the ground state structure of  $Ta_4C_2^-$  cluster, two carbon atoms cap two faces of the  $Ta_4^-$  tetrahedron, respectively. The lowest-lying isomer of  $Ta_4C_3^-$  cluster holds a cube-cutting-angle structure. The ground state structure of  $Ta_4C_4^-$  is a 2 × 2 × 2 cube. The neutral  $Ta_4C_n$  (n = 0-4) clusters have similar structures to their anionic counterparts and the neutral  $Ta_4C_4$  cluster can be considered as the smallest cell for  $\alpha$ -TaC face-centered cube crystal. The analyses of molecular orbitals reveal that the SOMO of Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub><sup>-</sup> is mainly localized on one tantalum atom, inducing a low VDE. Our results show that the Ta-Ta metal bonds are replaced by Ta-C covalent bonds gradually as the number of carbon atoms increases in  $Ta_4C_n^{-/0}$  (n = 0-4)clusters. The per-atom binding energy values of  $Ta_4C_n^{-/0}$  (n = 0-4) clusters are higher than those of  $Ta_{4+n}^{-/0}$  (n = 0-4)0-4) clusters, indicating that the formation of Ta-C covalent bonds may raise the melting point. The per-atom binding energy of neutral  $Ta_4C_4$  is about 7.13 eV, which is quite high, which may contribute to the high melting point of  $\alpha$ -TaC as an ultra-high temperature ceramic material.

Keywords: photoelectron spectroscopy, density functional theory,  $Ta_4C_n^{-/0}$  clusters PACS: 36.40.Mr, 36.40.Wa, 36.40.Cg **DOI:** 10.7498/aps.70.20201351

<sup>\*</sup> Project supported by the Beijing Municipal Science & Technology Commission, China (Grant No. Z191100007219009) and the Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDB-SSW-SLH024).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xlxu@iccas.ac.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: zhengwj@iccas.ac.cn

## 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 新型层状Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的第一性原理研究

郭宇 周思 赵纪军

#### First-principle study of new phase of layered Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Guo Yu Zhou Si Zhao Ji-Jun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 027102 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201434 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201434 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

层状手性拓扑磁材料Cr1/3NbS2的磁学特性

Magnetic properties of layered chiral topological magnetic material  $Cr_{1/3}NbS_2$ 

物理学报. 2020, 69(11): 117501 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200007

Ti3AC2相(A = Si, Sn, Al, Ge)电子结构、弹性性质的第一性原理研究 First principles study of electronic and elastic properties of Ti3AC2 (A = Si, Sn, Al, Ge) phases 物理学报. 2017, 66(5): 057102 https://doi.org/10.7498/aps.66.057102

#### 层状材料褶皱对几种地质活动机理研究的启示

Inspiration of wrinkles in layered material for the mechanism study of several geological activities 物理学报. 2020, 69(2): 026101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20190122

第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾(K2Ti6O13)的电子结构和光学性质 First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate (K2Ti6O13) 物理学报. 2018, 67(6): 067101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356

#### 太阳能电池材料缺陷的理论与计算研究

Theoretical and computational study on defects of solar cell materials 物理学报. 2020, 69(17): 177101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200656

锂离子电池正极材料Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>的电子结构性质和Li扩散

Electronic structures and Li diffusion in cathode material  ${\rm Li_2FeO_2}$  of Li–ion batteries

物理学报. 2019, 68(15): 157201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190213

## $z_{2} = 0.5 + 0.5 \pm 0$

郭宇 周思† 赵纪军

(大连理工大学物理学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

(2020年8月31日收到; 2020年9月19日收到修改稿)

近年来,在石墨烯研究热潮的推动下,众多种类丰富、性能各异的二维化合物材料相继被发现,其中一些二维材料具有多种同素异构体,进而呈现出更丰富的性质.层状 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>由于其独特的物理性质,受到人们 广泛的关注,而它的同素异构体尚未有人研究.本文采用基于密度泛函理论的结构搜索方法,预测了一个稳 定的β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>新相,它具有良好的动力学和热力学稳定性,并在低 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>源化学势条件下容易形成.单层β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 是一个直接带隙为2.44 eV 的二维半导体,其电子载流子有效质量低至0.52m<sub>0</sub>,在可见光范围内具有高达10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> 的光吸收系数,并且能带边缘位置适中,可用于光催化水分解制氢气.此外,由于β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>在垂直层面方向 的镜面对称性破缺,能够产生面外极化强度,具有0.58 pm/V 的面外压电系数.鉴于其新颖的电子特性,二维 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>在未来的电子器件中可能发挥重要的作用.

关键词:半导体, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 同素异构体, 电子结构, 层状材料 PACS: 71.20.Nr, 73.22.-f, 71.15.Mb

#### **DOI:** 10.7498/aps.70.20201434

#### 1 引 言

Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>是由 V-VI 主族元素组成的化合物半导体,属于六方晶系,具有辉铋碲矿结构,如图 1(a) 所示,我们将其命名为α-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.该固体具有层状结构,每层由 5 个原子层 (quintuple layer, QL)组成,以 Se-Bi-Se-Bi-Se 方式排布,层厚约 0.96 nm,由共价键和离子键结合而成,而 QL-QL 之间则是通过范德瓦耳斯力结合,因此可以通过机械剥离得到 QL<sup>[1]</sup>.α-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>可通过化学气相沉积<sup>[2]</sup>、物理化学混合气相沉积<sup>[3]</sup>、金属-有机化学气相沉积<sup>[2]</sup>、物理化学混合气相沉积<sup>[6]</sup>和分子束外延<sup>[7-9]</sup>等方法制备得到. 2009年,Zhang等<sup>[1]</sup>通过理论计算预言了α-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>是拓扑绝缘体.同年,实验上通过角分辨光电子能谱仪第一次观察到其表面的狄拉克锥能带结构,证明了α-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>是一种三维拓扑绝缘体材料<sup>[10]</sup>.作为 表面态只有 1 个狄拉克点同时具有较大带隙的强 拓扑绝缘体<sup>[10]</sup>, α-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 为拓扑绝缘体高性能光电 器件的研究提供了可能性<sup>[11]</sup>. α-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 对红外光和 太赫兹波有高响应,可用于红外和太赫兹探测和成 像<sup>[12]</sup>. 此外, α-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 薄膜在热电应用方面极具潜 力,其费米能级附近超高的态密度使得 Seebeck 系数显著增大<sup>[13-15]</sup>.

对于具有特定化学计量比的二维材料,由于原 子杂化方式的不同,可能存在多种同素异构体,而 异构体的不同原子结构赋予了它们独特的物理和 化学性质.例如石墨烯和石墨炔是二维碳材料的同 素异构体:石墨烯具有 sp<sup>2</sup>杂化的蜂巢结构,是零 带隙半导体,拥有线性色散关系的狄拉克锥<sup>[16]</sup>;石 墨炔是由碳的 sp 和 sp<sup>2</sup>轨道杂化而成,它具有不 同方向变形的狄拉克锥<sup>[17]</sup>. 黑磷和蓝磷是二维磷 烯的同素异构体: 黑磷具有约 2 eV 的直接带隙和 高载流子迁移率等优点<sup>[18,19]</sup>,可用于可见光范围的

\* 中国博士后科学基金 (批准号: BX20190052, 2020M670739)、国家自然科学基金 (批准号: 11974068) 和中央高校基础研究经费 (批准号: DUT20LAB110) 资助的课题.

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: sizhou@dlut.edu.cn



图 1 (a) α-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的原子结构; (b) 单层 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 结构的俯视图 (上图) 和侧视图 (下图); (c) 双层 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 结构的俯视图 (上图) 和侧视图 (下图); (d) 经过 10 ps 第一性原理分子动力学模拟, 得到了 300 K 时 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的平衡结构; (e) β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的声子谱; (f) β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的电子局域函数

Fig. 1. (a) Atomic structure of  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; (b) the top and side views of monolayer  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; (c) the top and side views of bilayer  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; (d) snapshots of the equilibrium structures of the  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> monolayer at 300 K after 10 ps *ab initio* molecular dynamic simulation; (e) phonon dispersion of monolayer  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; (f) electron localization function for monolayer  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

光电器件; 蓝磷具有 2.73 eV 的间接带隙, 在紫外 区域吸收较强<sup>[20,21]</sup>, 是紫外探测器件的备选材料. 因此, 探寻新型二维材料可能存在的同素异构体对 于研究新奇物理效应、开发具有特定功能的材料体 系具有重要推动作用.

本研究首次提出一种新型 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 同素异形 体——β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. 在密度泛函理论框架下,采用基 于粒子群算法的结构预测方法,搜索了化学计量比 为 2:3 的 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 二维结构,并进一步计算其稳定 性和物理性质. 结果表明,我们预测的 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 具 有良好的动力学稳定性和热稳定性,它是能隙为 2.40 eV 的直接半导体,载流子有效质量低至 0.52m<sub>0</sub>, 在可见光范围内具有高达 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> 的光吸收系数, 能带边缘位置适中,可用于光催化水分解制氢气. 此外,由于镜面对称性破缺,β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 具有垂直平 面的面外压电系数 (0.58 pm/V). 因此,β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 在微电子、光电子和压电器件,以及光催化等领域 应用上具有很好的潜力.

#### 2 理论计算方法

本文的第一性原理计算采用 VASP 软件包 来实现<sup>[22]</sup>, 它是基于密度泛函理论的软件.采用 PAW 势来描述电子-离子相互作用<sup>[23]</sup>. 交换关联泛 函采用广义梯度近似下的 PBE 泛函<sup>[24]</sup>. 平面波 基组的动能截断取为 500 eV, 能量收敛判据为 10<sup>-5</sup> eV, 力收敛判据为 0.01 eV/Å. 晶胞垂直层面 的真空层为 20 Å. 采用 HSE06 杂化泛函计算电子 性质<sup>[24,25]</sup>, *k* 点在布里渊区的密度设为 0.015/Å. 采用 DFT-D3 方法描述多层体系中的长程范德瓦 耳斯作用<sup>[26]</sup>.

为了研究  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的动力学稳定性,我们采用 基于密度泛函微扰理论 (DFPT) 和 VASP 相结合的 Phonopy 程序计算声子谱<sup>[27,28]</sup>.采用以 PAW 方法 和 PBE 泛函为基础的从头计算分子动力学 (AIMD) 方法预测 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的热稳定性<sup>[29]</sup>.在 AIMD 模拟中, 以 3 × 3 × 1 的 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 超胞为初始结构,模拟了温 度为 300 K 的 NVT 系综,总时长为 10 ps,步长 为 1.0 fs,温度采用 Nosé-Hoover 方法控制<sup>[30]</sup>.

采用 CALYPSO 程序中的粒子群优化 (PSO) 算法搜索二维 (Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 1—4) 单层的结构<sup>[31,32]</sup>, 种群大小和代数都设置为 30. 结构搜索的计算使 用 VASP5.4 程序, 基于 PBE 泛函进行结构弛豫<sup>[22]</sup>.

#### 3 结果与讨论

在应用 CALYPSO 进行全局的结构搜索之 后,生成了数百个结构,并比较了它们的能量 (见 附录图 A1),其中  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 是众多结构中最稳定的. 图 1(b) 给出了  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层结构,它具有六角晶体结构,并且沿 z方向产生了褶皱,单胞包含 2 个 Bi 原子和 2 个 Se 原子,每个 Bi 原子与 3 个 Se 原 子成键,每个 Se 原子与 2 个 Bi 原子成键.晶格常数 a为 7.17 Å,厚度 h为 1.40 Å, Bi-Se 键长为 2.69 Å.为了深入分析  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的化学键性质,我 们计算了电子局域函数 (ELF),如图 1(f)所示,电 子密度主要位于 Se 原子周围,而在 Bi 和 Se 之间 也布满了电子波函数,Bi-Se 键的键级为 0.4,均 表明  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 主要由极性共价键构成.  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 具 有良好的动力学稳定性和热稳定性,如图 1(d)所 示, $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的声子谱无虚频,且在 300 K下 运行 10 ps 的 AIMD 模拟后,仍可保持原有的层状 结构,体系能量在 10 ps 内变化也很小 (见附录图 A2).

为了评估 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的能量稳定性, 我们首先计 算了它的形成能, 定义为

$$H_{\rm f} = (E_{\rm tot} - n_1 \times E_{\rm Bi} \times n_2 \times E_{\rm Se})/n, \qquad (1)$$

其中  $E_{tot}$  是  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的总能,  $E_{Bi}$  和  $E_{Se}$  为 Bi 和 Se 固体中每个原子的能量, 因子  $n_1$  和  $n_2$  表示  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单胞中 Bi 和 Se 的原子数, 因子 n 表示单胞内的总原 子数. 计算得到  $H_f = -0.20$  eV/atom, 表明由 Bi 和 Se 固体形成  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 是放热的, 并且这个值接近 实验上已获得的  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的形成能 (图 1(a),  $H_f = -0.39$  eV/atom). 为了评估  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 和  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 在实验制备过程中的相互竞争, 我们计算了 表面自由能 ( $\Delta G$ ) 随 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的化学势 ( $\mu_{Bi_2Se_3}$ ) 的变化曲线<sup>[33]</sup>. 表面自由能定义为

$$\Delta G = (G - G_{\alpha} - N \times \mu_{\text{Bi}_2\text{Se}_3})/A, \qquad (2)$$

其中 G和  $G_{\alpha}$ 分别是预测体系和  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的 吉布斯自由能, N是超元胞内 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>分子式的数 量, A是单层的表面积. 在给定化学势条件下, 在 一定的衬底上制备 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层, 具有表面自由能 的系统是最稳定的, 因此可以在相图中出现. 如图 2 所示, 在缺 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的实验条件下,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 容易在 衬底上形成; 而在富 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>条件下,  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 容易 形成. 两个异构体的  $\Delta G$ 曲线的交点给出了两种 相的临界转变点 ( $\mu_{Bi_2Se_3} \approx -0.49$  eV), 在这个交点 处, 两种 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 同素异构单层具有相同的出现概 率. 这些结果表明我们所预测的  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 在实验上 很有可能被制备.

接着计算 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的电子能带结构和局 域态密度 (LDOS), 如图 3 所示. 采用 HSE06 杂化 泛函, β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 在  $\Gamma$ 点具有 2.66 eV 的直接带隙; 考虑自旋轨道耦合效应 (SOC) 后,带隙为 2.40 eV, 比未考虑 SOC 减小了约 10%,说明 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 具有 较强的 SOC. 而考虑 SOC 情况下单层 α-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 仅 具有 0.88 eV 的间接带隙,这个结果与前人的理论 计算结果相符合 (大约为 1.0 eV)<sup>[34]</sup>,同时实验上所 制备的多层 α-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>带隙随着厚度的增加逐渐减 小 (0—0.25 eV)<sup>[35]</sup>,由此推断单层 α-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>将具有 更大的带隙,与本文计算值定性相符,说明了我们



图 2  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 和  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 体系表面自由能的化学势相图 Fig. 2. Chemical potential phase diagram of surface free energy for  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.



图 3 (a) 不考虑 SOC 和 (b) 考虑 SOC 时,采用 HSE06 泛 函计算得到的 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的能带结构和 LDOS

Fig. 3. The electronic band structures (left panel) and LDOS (right panel) (a) without and (b) with SOC effect for monolayer  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> using HSE06 functional, respectively.

计算结果的可靠性. LDOS 分析表明, β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 价 带的边缘主要由 Se 原子的 4p 轨道占据, 部分来 自 Bi 原子的 6p 轨道, 而导带边缘是由 Bi 原子的 6p 轨道和 Se 原子的 4p 轨道共同贡献. 同时, 在费米 能级附近的 LDOS 的大面积重叠表明: Bi 和 Se 原 子的轨道之间具有较强的杂化作用.

由于实验上合成的二维材料薄片可能为多层, 我们还考虑了双层 β-Bi<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>的几种高对称堆叠构 型 (见附录图 A3), 其中图 1(c) 所示的堆叠方式是 最稳定的双层结构,晶格常数为 7.01 Å, 层间距为 3.14 Å, 大于 Bi—Se 键长 (2.69 Å), 层间结合能为 -0.065 eV/atom, 与石墨烯 (-0.065 eV/atom)<sup>[36]</sup>、磷 烯 (-0.055 eV/atom)<sup>[37]</sup>、h-BN(-0.065 eV/atom)<sup>[36]</sup> 的值相近,说明层间作用为范德瓦耳斯力,多层或 块体 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 不会在层间形成共价键发生重构. 双 层 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的带隙为 0.77 eV(见图 4). 我们还考 察了 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 块体的性质, 其晶格常数为 7.00 Å, 层间距为 2.37 Å, 考虑 SOC 计算得到的带隙为 0.87 eV,并且保持了直接带隙的特点.由此可见, 二维 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的层厚对电子结构有较大影响: 双 层 (0.77 eV) 和块体 (0.87 eV) 的带隙很接近, 并 且远小于单层的带隙 (2.40 eV), 但是体系的厚度 并不会影响直接带隙的特点. 电子和空穴的有效质 量可以通过拟合导带最小值 (CBM) 和价带最大 值 (VBM) 附近的二次函数得到. 计算  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的 单层、双层、块体的载流子有效质量范围分别为  $0.66m_0 - 7.88m_0, 0.52m_0 - 2.55m_0, 0.63m_0 - 0.67m_0$ (见表 1). 值得注意的是, 沿 y方向的载流子有效 质量可低至  $0.52m_0$ , 说明载流子在  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 中可

能具有较高的迁移率.而且对于单层和双层 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,空穴和电子载流子的有效质量具有很大差 异,将有利于对空穴和电子的筛选,在太阳能转换 方面具有优势.为了考察应力对能带的影响,我们 进一步计算了单层 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 在双轴应变下的能带 结构 (见图 4(b)),发现在-3% 到 3% 的应变下,单 层 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的带隙从 2.61 eV 线性降低到 2.22 eV, 并且依然保持直接带隙的特征.



$\beta ext{-}\mathrm{Bi}_2\mathrm{Se}_3$	VBM/eV	CBM/eV	$m_{x\mathrm{h}}$	$m_{x\!\mathrm{e}}$	$m_{y\mathrm{h}}$	$m_{y\mathrm{e}}$
Monolayer	-5.82	-3.43	7.88	0.70	5.69	0.66
Bilayer	-5.00	-4.24	2.55	0.52	2.36	0.52
Bulk			0.65	0.63	0.65	0.67

接着, 我们探索了 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 用于光催化水分解 的可能, 其中一个重要条件是催化剂的带边必须跨 越水的氧化还原电势. 对于水分解反应, 标准还原 电势为 $E_{H^+/H_2} = -4.44 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV}, 标准$  $氧化电势为<math>E_{O_2/H_2O} = -5.67 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV},$ 二者均取决于 pH 值<sup>[38–41]</sup>. 计算表明, 单层 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的 VBM 和 CBM(相对真空能级) 分别为–5.82 eV 和–3.43 eV (见表 1), pH = 0 和 7 时带边均跨过 水的氧化还原电势 (图 5(a)), 这说明在酸性和中性



图 4 (a) 采用 HSE06 泛函并且考虑 SOC 效应的双层 (左图) 和块体 (右图)β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的能带结构; (b) 单层 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 带隙随双轴应 变的变化

Fig. 4. (a) The electronic band structures for bilayer (left panel) and bulk (right panel)  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> based on HSE06 level with SOC effect; (d) effect of biaxial strain on band gap of monolayer  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.



图 5 (a) 单层  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的 VBM 和 CBM 对比 pH = 7 和 pH = 0 的氧化还原电势; (b) 单层  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的光吸收系数,  $\lambda$  是波长, 虚线中间区域表示可见光区

Fig. 5. (a) The location of VBM and CBM relative to vacuum energy of monolayer  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> at pH = 0 and 7; (b) optical absorption coefficient for monolayer  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.  $\lambda$  is the wave length, and the area between the red and the purple represents the visible range.

环境下,单层β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>均适用于光催化水分解.由 于双层β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的带隙很小,不足以提供水分解的 氧化还原势,因此我们接下来只讨论单层β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的光催化水分解性质.良好的光吸收性质是 光催化水分解的另一个必要条件.我们采用 HSE06泛函计算了β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>单层的复介电函数, 进而得到光吸收系数(定义为光强在单位长度介质 中扩散的衰减).如图 5(b)所示,单层β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>在 可见光范围内表现出很强的光学吸收能力,可见光 谱吸收系数可达 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>,高于 α-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的光吸收 系数(10<sup>4</sup>—10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>)<sup>[42]</sup>,因此可高效捕获大部分太 阳光能量用于驱动水分解制氢气.

最后,我们研究了单层 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的压电性质. 由于单层 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 属于 C<sub>3V</sub> 对称点群,在 z 方向 不具有对称性,因此 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 具有垂直层面的压 电效应.为了计算 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的压电系数,我们采用 Duerloo 等<sup>[43]</sup> 发展的方法估算不同单轴应变下的 弹性常数和极性的变化.面内的弹性常数可以通过 下列公式得到:

$$C_{11} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{11}^2}, \quad C_{22} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{22}^2},$$
$$C_{12} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{11} \partial \varepsilon_{22}},$$
(3)

其中 U是  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>体系的总能;  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$  是平面内 沿着两个方向的应变;  $A_0$  是平衡态下单胞的面积.  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$  取-0.006 到 0.006, 步长为 0.002, 在每一个 应变下,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的原子位置被充分优化. 结果显 示,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的弹性常数  $C_{11}$  和  $C_{12}$ 分别为 11 N/m 和 6 N/m(对于六角晶格,  $C_{11} = C_{22}$ ). 基 于现代极化理论<sup>[44]</sup>, 通过估算单轴应变下的极化 强度的变化  $(e_{ijk})$ , 我们计算了  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的压 电系数  $(d_{iik})$ , 根据以下公式得到:

$$e_{ijk} = \frac{\partial \boldsymbol{P}_i}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_{jk}},\tag{4}$$

$$l_{ijk} = \frac{\partial \boldsymbol{P}_i}{\partial \boldsymbol{\sigma}_{jk}}.$$
(5)

其中  $\epsilon_{jk}$  为应变张量,  $\sigma_{jk}$  是应力张量,  $P_i$  为本征极 化张量.由于单层  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的对称性特点,其压电 系数仅有面外系数  $e_{31}$  和  $d_{31}$ ,这些压电系数与弹 性力学常数有关:

C

$$e_{31} = d_{31}(C_{11} + C_{12}). (6)$$

根据以上公式, 通过  $P_3$  与  $ε_{11}$  的线性关系得 到  $e_{31} = 0.10 \times 10^{-10}$  C/m,  $d_{31} = 0.58$  pm/V, β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的压电系数接近甚至优于一些常见压电材 料的数值, 如块体 BN( $d_{31} = 0.33$  pm/V) 和 GaN ( $d_{31} = 0.96$  pm/V)<sup>[45,46]</sup>, 也媲美三族硫属化物单 层 Janus 结构 (Ga<sub>2</sub>SSe, Ga<sub>2</sub>STe, Ga<sub>2</sub>SeTe, In<sub>2</sub>SSe, In<sub>2</sub>STe, In<sub>2</sub>SeTe, GaInS<sub>2</sub>, GaInSe<sub>2</sub>, GaInTe<sub>2</sub>) 的 值 <sup>[47]</sup>. 相比二维三族硫属化物需构建 Janus 结构 以打破镜面对称性、引发面外极化, 二维 β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 具有本征的面外压电效应, 因而将更具应用前景.

#### 4 结 论

利用第一性原理结构搜索技术,我们预测了 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>的一个新相——β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>,通过化学势相图 计算、声子谱分析、分子动力学模拟,该结构具有 良好的热稳定性和动力学稳定性.β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>单层具 有 2.40 eV 的直接带隙和低至 0.52m<sub>0</sub>的载流子有 效质量.并且在可见光范围内,表现出超高 (10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>) 的光吸收系数,能带边缘位置适中,适用于光催化 水分解制氢气.此外,由于β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>在垂直层面方 向的非对称性,引起了面外极化,面外压电系数可 达 0.58 pm/V.这些优异的物理性质使得层状β-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>有希望成为未来高速微电子器件、光电器件、

#### 能量转换装置的组成材料.

感谢内布拉斯加大学林肯分校化学系 Zeng Xiao Cheng 教授的讨论.

附录



图 A1 CALYPSO 搜索得到的几个较低能量的 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层结构 (a) 及对应的声子谱 (b), 其中 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-1, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-2, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-3 的形成 能分别为-0.15, -0.12, -0.09 eV/atom

Fig. A1. Some typical low-energy structures (a) of freestanding  $Bi_2Se_3$  monolayer predicted by the CALYPSO code and corresponding phonon dispersions (b). The formation energy of  $Bi_2Se_3$ -1,  $Bi_2Se_3$ -2,  $Bi_2Se_3$ -3 are -0.15, -0.12, -0.09 eV/atom respectively.



图 A2 温度为 300 K 时  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的能量-时间变化 曲线

Fig. A2. Variations of temperature and energy with the time of AIMD simulation for  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> monolayer at 300 K.



图 A3 不同堆叠方式的双层  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (a) 能量最低的  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 双层结构,将它的能量设定为 0 eV; (b) 相对能量为 0.32 eV;(c) 相对能量为 0.55 eV

Fig. A3.  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> bilayer with different stacking types and their relative energies: (a) the atomic structure of  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> bilayer with the lowest energy, and its energy is set to 0 eV; the bilayer structures with relative energies of 0.32 eV (b) and 0.55 eV (c), respectively.

#### 参考文献

- Zhang H, Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z, Zhang S C 2009 Nat. Phys. 5 438
- [2] Kong D, Chen Y, Cha J J, Zhang Q, Analytis J G, Lai K, Liu Z, Hong S S, Koski K J, Mo S K 2011 Nat. Nanotechnol. 6 705
- [3] Brom J E, Ke Y, Du R, Won D, Weng X, Andre K, Gagnon J C, Mohney S E, Li Q, Chen K 2012 Appl. Phys. Lett. 100 162110
- [4] Alegria L D, Schroer M D, Chatterjee A, Poirier G R, Pretko M, Patel S K, Petta J R 2012 Nano Lett. 12 4711
- [5] Alegria L D, Petta J R 2012 Nanotechnology 23 435601
- [6] Le P H, Wu K H, Luo C W, Leu J 2013 Thin Solid Films 534 659
- [7] Hirahara T, Sakamoto Y, Takeichi Y, Miyazaki H, Kimura S, Matsuda I, Kakizaki A, Hasegawa S 2010 Phys. Rev. B 82 155309
- [8] Yu X, He L, Lang M, Jiang W, Xiu F, Liao Z, Wang Y, Kou X, Zhang P, Tang J 2012 Nanotechnology 24 015705
- [9] Li Y Y, Wang G, Zhu X G, Liu M H, Ye C, Chen X, Wang Y Y, He K, Wang L L, Ma X C 2010 Adv. Mater. 22 4002
- [10] Xia Y, Qian D, Hsieh D, Wray L, Pal A, Lin H, Bansil A, Grauer D, Hor Y S, Cava R J 2009 Nat. Phys. 5 398
- [11] Bansal N, Koirala N, Brahlek M, Han M G, Zhu Y, Cao Y, Waugh J, Dessau D S, Oh S 2014 Appl. Phys. Lett. 104 241606
- [12] Chen S, Zhao C, Li Y, Huang H, Lu S, Zhang H, Wen S 2014 Opt. Mater. Express 4 587
- [13] Sun Y, Cheng H, Gao S, Liu Q, Sun Z, Xiao C, Wu C, Wei S, Xie Y 2012 J. Am. Chem. Soc. 134 20294
- [14] Min Y, Park G, Kim B, Giri A, Zeng J, Roh J W, Kim S I, Lee K H, Jeong U 2015 ACS Nano 9 6843
- [15] Xu H, Chen G, Jin R, Chen D, Wang Y, Pei J, Zhang Y, Yan C, Qiu Z 2014 Crystengcomm 16 3965
- [16] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 Science 306 666
- [17] Li Y, Xu L, Liu H, Li Y 2014 Chem. Soc. Rev. 43 2572
- [18] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 Nat. Nanotechnol. 9 372
- [19] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 Nat. Commun. 5 4475
- [20] Ghosh B, Nahas S, Bhowmick S, Agarwal A 2015 Phys. Rev. B 91 115433

- [21] Mogulkoc Y, Modarresi M, Mogulkoc A, Ciftci Y O 2016 Comput. Mater. Sci. 124 23
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 Phys. Rev. B 54 11169
- [23] Kresse G, Joubert D 1999 Phys. Rev. B 59 1758
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3865
- [25] Grimme S 2006 J. Comput. Chem. 27 1787
- [26] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 J. Chem. Phys. 132 154104
- [27] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 Phys. Rev. B 78 134106
- [28] Baroni S, De Gironcoli S, Dal Corso A, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* 73 515
- [29] Barnett R N, Landman U 1993 Phys. Rev. B 48 2081
- [30] Martyna G J, Klein M L, Tuckerman M 1992 J. Chem. Phys. 97 2635
- [31] Wang Y, Lv J, Zhu L, Ma Y 2010 Phys. Rev. B 82 094116
- [32] Wang Y, Miao M, Lv J, Zhu L, Yin K, Liu H, Ma Y 2012 J. Chem. Phys. 137 224108
- [33] Han N, Liu H, Zhou S, Zhao J 2016 J. Phys. Chem. C 120 14699
- [34] Zhan L B, Yang C L, Wang M S, Ma X G 2020 Physica E 124 114272
- [35] Zhang Y, He K, Chang C Z, Song C L, Wang L L, Chen X, Jia J F, Fang Z, Dai X, Shan W Y, Shen S Q, Niu Q, Qi X L, Zhang S C, Ma X C, Xue Q K 2010 Nat. Phys. 6 584
- [36] Graziano G, Klimeš J, Fernandez Alonso F, Michaelides A 2012 J. Phys.-Condes. Matter 24 424216
- [37] Cai Y, Zhang G, Zhang Y W 2014 Sci. Rep. 4 6677
- [38] Chakrapani V, Angus J C, Anderson A B, Wolter S D, Stoner B R, Sumanasekera G U 2007 *Science* 318 1424
- [39] Zhuang H L, Hennig R G 2013 Chem. Mater. 25 3232
- [40] Ma Z, Zhuang J, Zhang X, Zhou Z 2018 Front. Phys. 13 138104
- [41] Zhang X, Zhang Z, Wu D, Zhang X, Zhao X, Zhou Z 2018 Small Methods 2 1700359
- [42] Beal A R, Hughes H P 1979 Solid State Phys. 12 881
- [43] Duerloo K N, Ong M T, Reed E J 2012 J. Phys. Chem. Lett. 3 2871
- [44] King Smith R D, Vanderbilt D 1993 Phys. Rev. B 47 1651
- [45] Hangleiter A, Hitzel F, Lahmann S, Rossow U 2003 Appl. Phys. Lett. 83 1169
- [46] Shimada K 2006 Jpn. J. Appl. Phys. 45 L358
- [47] Guo Y, Zhou S, Bai Y, Zhao J 2017 Appl. Phys. Lett. 110 163102

#### SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

#### First-principle study of new phase of layered $\text{Bi}_2\text{Se}_3^*$

Guo Yu Zhou Si<sup>†</sup> Zhao Ji-Jun

 (Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Ministry of Education, School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)
 (Received 31 August 2020; revised manuscript received 19 September 2020)

#### Abstract

Recently, the boom of graphene has aroused great interest in searching for other two-dimensional (2D) compound materials, which possess many intriguing physical and chemical properties. Interestingly, 2D allotropes of differing atomic structures show even more diverse properties. The Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> has attracted much attention due to its unique physical properties, while its allotrope has not been investigated. Based on first-principle calculations, here in this work we predict a new phase of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> monolayer with outstanding dynamic and thermal stabilities, named as  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Notably, the  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> monolayer is a semiconductor with a modest direct band gap of 2.40 eV and small effective mass down to  $0.52m_0$ , large absorption coefficient of  $10^5$  cm<sup>-1</sup> in the visible-light spectrum, suitable band edge positions for photocatalysis of water splitting. Moreover, the breaking of mirror symmetry in  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> along the out-of-plane direction induces vertical dipolar polarization, yielding a remarkable out-of-plane piezoelectric coefficient of 0.58 pm/V. These exceptional physical properties render the layered Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> a promising candidate for future high-speed electronics and optoelectronics.

Keywords: semiconductor, Bi2Se3, allotrope, electronic structures, layered materialPACS: 71.20.Nr, 73.22.-f, 71.15.MbDOI: 10.7498/aps.70.20201434

<sup>\*</sup> Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. BX20190052, 2020M670739), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974068), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. DUT20LAB110).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: sizhou@dlut.edu.cn





Institute of Physics, CAS

#### 基于Rydberg原子天线的太赫兹测量

陈志文 佘圳跃 廖开宇 黄巍 颜辉 朱诗亮

Terahertz measurement based on Rydberg atomic antenna Chen Zhi-Wen She Zhen-Yue Liao Kai-Yu Huang Wei Yan Hui Zhu Shi-Liang 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 060702 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201870 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201870 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 连续太赫兹波双物距叠层定量相衬成像

Continuous-wave terahertz quantitative dual-plane ptychography 物理学报. 2020, 69(2): 028701 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191310

#### 太赫兹辅助测量铷原子超快量子相干过程的理论研究

The theoretical study of terahertz-streaking photoionization for ultrafast imaging of density matrix in rubidium atom 物理学报. 2020, 69(17): 173401 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200218

#### 应用太赫兹焦平面成像方法研究氧化镁晶体在太赫兹波段的双折射特性

Birefringence characteristics of magnesium oxide crystal in terahertz frequency region by using terahertz focal plane imaging 物理学报. 2020, 69(20): 208702 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200766

太赫兹表面极化激元

Terahertz surface polaritons 物理学报. 2017, 66(14): 148705 https://doi.org/10.7498/aps.66.148705

#### 太赫兹雷达散射截面的仿真与时域光谱测量

Simulations and time-domain spectroscopy measurements for terahertz radar-cross section 物理学报. 2019, 68(16): 168701 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190552

基于二氧化钒的太赫兹编码超表面

Terahertz coding metasurface based vanadium dioxide 物理学报. 2020, 69(22): 228101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200891

#### 专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

### 基于 Rydberg 原子天线的太赫兹测量\*

陈志文 佘圳跃 廖开宇 黄巍† 颜辉‡ 朱诗亮††

(华南师范大学物理与电信工程学院,广东省量子调控工程与材料重点实验室,广州 510006)

(2020年11月6日收到; 2020年11月13日收到修改稿)

Rydberg 原子在微波和太赫兹频段具有极大的电偶极矩,利用量子干涉效应可实现对该频段电磁波场强的高灵敏探测,理论上灵敏度可达到远高于现有探测技术的水平.基于 Rydberg 原子量子效应的电磁场探测 及精密测量技术在太赫兹的场强和功率计量、太赫兹通信和太赫兹成像等方面有着巨大的应用前景.本文回顾了基于 Rydberg 原子量子干涉效应实现电磁波电场自校准和可溯源测量的基本理论和实验技术,详细介绍了基于 Rydberg 原子的高灵敏太赫兹场强测量、太赫兹近场高速成像和太赫兹数字通信的基本原理和技术方案.最后简单介绍了本研究团队正在开展的基于 Rydberg 原子的太赫兹探测工作.

关键词: Rydberg 原子, 电磁场精密测量, 太赫兹成像, 太赫兹通信
 PACS: 07.50.Ls, 32.80.Rm, 42.62.Fi
 DOI: 10.7498/aps.70.20201870

#### 1 引 言

#### 1.1 电磁场的量子精密测量技术

Rydberg 原子是指主量子数n > 10的高激发态原子, Rydberg 原子的电偶极矩相对低激发态 大 2—3 个数量级 ( $\propto n^2$ )<sup>[1]</sup>, 因此对微波和太赫兹 波的电场具有极高的灵敏度, 能够实现对微弱电场 信号的探测. 典型的铯原子  $6S_{1/2} \rightarrow 6P_{3/2}$ 跃迁, 对 应跃迁频率为 351.73 THz, 径向电偶极矩只有 5.477 $a_0e$ (其中 $a_0$ 为玻尔半径, e为基本电荷), 但 是铷和铯原子在对应跃迁频率 0.3—1.5 THz 范围 内都具有较大的电偶极矩, 如表 1 所列. Rydberg 原子与电磁波电场的较强耦合, 会使得 Rydberg 能级参与的电磁诱导透明 (electromagnetically induced transparency, EIT) 效应的透明峰产生 Autler-Townes (AT) 分裂, 分裂后的双峰间距与 表 1 铷和铯的 Rydberg 原子在 THz 频段的径向 电偶极矩

Table 1. Radial part of electric dipole element between Rydberg states in the THz band for Rubidium and caesium.

	原子	铯原子			
径向电偶 极矩/ <i>a</i> 0e	对应跃迁 频率/THz	径向电偶 极矩/ a <sub>0</sub> e	对应跃迁 频率/THz		
509.687	0.342	513.125	0.339		
424.780	0.449	421.685	0.456		
376.294	0.542	379.324	0.535		
336.314	0.642	339.203	0.634		
302.964	0.750	301.320	0.759		
266.916	0.909	275.101	0.861		
263.079	0.933	265.677	0.919		
233.146	1.116	232.273	1.127		
229.824	1.145	208.101	1.315		
201.655	1.392	201.108	1.404		

\* 国家自然科学基金 (批准号: 91636218, 11804104)、广东省重点研发领域计划 (批准号: 2019B030330001) 和广州市科技计划 (批 准号: 201804020055, 201902020002) 资助课题.

- ‡ 通信作者. E-mail: yanhui@scnu.edu.cn
- 計通信作者. E-mail: slzhunju@163.com

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: WeiHuang@m.scnu.edu.cn



图 1 (a) Rydberg 原子量子干涉法测量微波电场强度能级示意图,以及微波场作用前后探测光透射峰 (中下); (b) 实验测量装置图<sup>[2]</sup>

Fig. 1. (a) Energy level diagram for the four-level system. The top part of the inset shows an example EIT feature without a microwave electric field. The bottom part of the inset shows an example EIT-AT with a microwave electric field. (b) Experimental set-up used for the experiments<sup>[2]</sup>.

耦合的拉比频率成正比,由于拉比频率反映了电场 强度的大小,从而将强度测量利用量子干涉效应转 化为频率测量,实现可溯源高灵敏的电磁波电场强 度测量.

2012 年俄克拉荷马州立大学的 Shaffer 小组<sup>[2]</sup> 通过微波场耦合两个 Rydberg 能级,利用 Rydberg 原子的 EIT 效应和微波作用下的 AT 分裂,实现 对微波电场强度的精密测量.所能探测的最小场强 约为 8  $\mu$ V/cm,测量灵敏度达 30  $\mu$ V·cm<sup>-1</sup>·Hz<sup>-1/2</sup>. 相关实验能级图与装置图如图 1 所示. 探测光与耦 合光对向传播,在铷原子蒸气室中与原子相互作 用.没有微波场作用时,观测到标准的级联三能级 EIT 透射峰.有微波场作用时,观测到 EIT 透射峰 劈裂为两个峰,劈裂的两个峰间距为 $\Delta f$ ,在一定 条件下与微波耦合 Rydberg 能级的拉比频率  $\Omega_{MW}$ 满足以下关系:

$$\Omega_{\rm MW} = 2\pi\Delta f. \tag{1}$$

考虑扫描探测光失谐时引入多普勒修正因子, 微波电场强度大小|E|可表示为

$$|E| = \frac{\hbar}{\mu} \Omega_{\rm MW} = 2\pi \frac{\hbar}{\mu} \frac{\lambda_{\rm p}}{\lambda_{\rm c}} \Delta f, \qquad (2)$$

其中,  $\hbar$ 是普朗克常数,  $\mu$ 是 Rydberg 能级电偶极 矩,  $\Omega_{MW}$ 是微波拉比频率,  $\lambda_{p}$  和 $\lambda_{c}$ 分别是探测光 和耦合光波长,  $\Delta f$ 是两个透射峰间距. 从 (1) 式可 知, 该方法把电场强度测量转化为频率测量. 在所 有的物理量中, 频率的测量精确度是最高的<sup>[3]</sup>. 因 此, 基于 Rydberg 量子干涉法测量电场强度, 能够 有效溯源到国际计量标准 SI. 2007 年, 英国杜伦大 学 Mohapatra 等<sup>[4]</sup>利用 EIT 效应实现了高激发 Rvdberg 态的相干光探测. 2013年, Shaffer 小组<sup>[5]</sup> 使用铷原子泡测量矢量电场,微波极化方向分辨率 达到 0.5°. 2014 年, Shaffer 小组 <sup>[6]</sup>利用 Rydberg 原子实现微波电场亚波长成像,同年美国国家标准 与技术研究院 (NIST) Holloway 小组 [7] 利用宽带 Rvdberg 原子电场探头实现自校准测量及亚波长 成像,进而实现毫米波探测<sup>®</sup>,以及利用 Rydberg 原子的 EIT 效应和 AT 分裂进行亚波长分辨率的 场强测绘,对 17.04 和 104.77 GHz 的射频电场成 像,空间分辨率达到 100 µm<sup>[9]</sup>. 2015 年, Shaffer 小 组<sup>10</sup>研究原子泡几何形状的变化对测量场强大小 的影响. 2016年他们使用菱形原子泡测量射频场 时发现气室的折射率变化会导致探测光的偏转[11]. 2017年他们又使用频率调制技术在5GHz时获得 了3 µV·cm<sup>-1</sup>·Hz<sup>-1/2</sup>噪声等效功率 (NEP), 提高了 测量灵敏度<sup>[12]</sup>,以及利用 Mach-Zehnder 干涉仪作 为外差探头实现场强精密测量,测量灵敏度可 以达到5 µV·cm<sup>-1</sup>·Hz<sup>-1/2</sup>[13]. 2019 年, Holloway 小 组<sup>14]</sup>将两个射频电场作用于原子泡,使用外差检 测实现了对弱电场的测量, 频率分辨率优于1Hz. 同年,中国计量研究院宋振飞等[15]使用连续可调 谐射频载波信号实现了基于 Rydberg 原子的数字 通信,证实原子天线的载波频率可以连续调谐至 200 MHz. 2020年,山西大学贾锁堂研究组<sup>[16]</sup>采 用量子超外差的方法将微波场强测量的灵敏度提 高到了 55 nV·cm<sup>-1</sup>·Hz<sup>-1/2</sup>[16]. 同年, 华南师范大 学廖开宇等<sup>[17]</sup>利用冷 Rydberg 原子电磁诱导吸收

实现微波电场测量等.

#### 1.2 太赫兹技术及应用前景

太赫兹 (THz) 波一般是指频率在 0.1—10 THz 范围内的电磁波,频率介于微波和红外波段之间, 兼有微波和光波的特性,具有低量子能量、大带 宽、良好的穿透性等特点.如图2所示,太赫兹辐 射位于微波与红外光之间的频率间隙中,即所谓的 "太赫兹空隙 (THz gap)". 随着电磁空间竞争日趋 白热化,电磁频谱已成为一种极重要的战略资源, 而太赫兹波是电磁空间惟一亟待开发利用的频谱 资源,因此世界各国高度重视.最近,太赫兹技术 已经在很多领域得到了发展和应用[18].例如,利用 太赫兹对非金属和非极性物质的高透过性,可用于 安检、遥感、火场救护、战场寻敌等;利用太赫兹波 能量低、不电离特性,可用于医学影像;大分子的 振转跃迁频率处于太赫兹范围内,利用其光谱特性 可以实现对炸药、毒品等物质的识别分类;太赫兹 频段的通信载波能够携带更多的信息,其在空间窄 束传播的性质能够有效地防止干扰和窃听,具有很 高的安全性,是下一代无线通信和卫星通信的指定 频段.

随着量子物理的广泛应用与原子光谱技术的 成熟,国际上有研究组利用 Rydberg 原子对电磁 场具有的极高灵敏度,采用量子干涉效应实现了对 太赫兹场强的测量.与传统技术相比,基于 Rydberg 原子的太赫兹技术具有测量准确度高、自校准、可 溯源、空间分辨率高以及可实时成像等优势,非常 有希望突破已有太赫兹技术在太赫兹探测计量、太 赫兹通信、太赫兹高速成像等应用方向面临的瓶 颈,发展出新一代的太赫兹量子器件和新型太赫兹 设备.

#### 2 基于 Rydberg 原子的太赫兹测量技术

#### 2.1 太赫兹场强测量

近年发展起来的基于 Rydberg 原子的量子干 涉效应测量电磁波电场强度的技术已经取得了一 系列重要成果<sup>[19–21]</sup>.如上文提到的 2012 年 Shaffer 小组<sup>[2]</sup>利用原子泡的量子干涉实现对微波场强精 密测量.该技术在太赫兹频域同样适用,理论上能 覆盖 0.1—10 THz 全频域,测量灵敏度远高于现有 的太赫兹探测技术.杜伦大学 Weatheril 小组使用 三光子 Rydberg 态 EIT 测量了频率为 0.634 THz 的太赫兹场强<sup>[22]</sup>,能级示意图如图 3(a) 所示.扫描 Rydberg 激光的失谐,记录探测光的透射信号.当 探测光和耦合光失谐均为零时,四能级哈密顿量为

$$\hat{H}^{4\text{-level}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \Omega_{\rm p} & 0 & 0 \\ \Omega_{\rm p} & 2\Delta_{1\rm ph} & \Omega_{\rm c} & 0 \\ 0 & \Omega_{\rm c} & 2\Delta_{2\rm ph} & \Omega_{\rm R} \\ 0 & 0 & \Omega_{\rm R} & 2\left(\Delta_{\rm R} + \Delta_{3\rm ph}\right) \end{pmatrix},$$
(3)



图 2 电磁波光谱(太赫兹区域介于微波与红外之间)

Fig. 2. Electromagnetic spectrum (terahertz region between microwave and infrared).

其中 $\Delta_{1ph} = \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{k}_{p}$ ,  $\Delta_{2ph} = \boldsymbol{v} \cdot (\boldsymbol{k}_{p} + \boldsymbol{k}_{c})$ ,  $\Delta_{3ph} = \boldsymbol{v} \cdot (\boldsymbol{k}_{p} + \boldsymbol{k}_{c} + \boldsymbol{k}_{R})$ ,  $\boldsymbol{v}$ 是原子速度, 探测光、耦合光和 Rydberg 光波数分别为 $k_{p} = 2\pi/(852 \text{ nm})$ ,  $k_{c} = 2\pi/(1470 \text{ nm})$ ,  $k_{R} = 2\pi/(799 \text{ nm})$ . 对应的拉比频率分 别为 $\Omega_{p}$ ,  $\Omega_{c}$ 和 $\Omega_{R}$ , Rydberg 光失谐为 $\Delta_{R}$ . 为了进 一步研究 EIT-AT 分裂, 引入 0.634 THz 的太赫兹 场耦合  $21P_{3/2} \rightarrow 21S_{1/2}$ , 使得 EIT 窗口劈裂为两 个峰. 当 $\Omega_{p} = \Omega_{c} = 2\pi \times 5 \text{ MHz}$ ,  $\Omega_{R} = 2\pi \times 8.4 \text{ MHz}$ ,



图 3 (a) Cs Rydberg 态三步激发能级图; (b) 当  $\Omega_{\rm p} = \Omega_{\rm c} = 2\pi \times 5$  MHz,  $\Omega_{\rm R} = 2\pi \times 8.4$  MHz,  $\Omega_{\rm T} = 2\pi \times [0, 10, 30, 50]$  MHz 时,利用 5 能级光学布洛赫模型拟合 Rydberg EIT-AT 分裂 (彩实线)及对应的洛伦兹线性拟合 (阴影线)<sup>[22]</sup> Fig. 3. (a) Three step ladder excitation scheme (Rydberg states in caesium); (b) when  $\Omega_{\rm p} = \Omega_{\rm c} = 2\pi \times 5$  MHz,  $\Omega_{\rm R} = 2\pi \times 8.4$  MHz,  $\Omega_{\rm T} = 2\pi \times [0, 10, 30, 50]$  MHz, Autler-Townes splitting simulation for a 5-level optical Bloch model (coloured lines) with Lorenzian features (shaded lines)<sup>[22]</sup>.

太赫兹拉比频率  $\Omega_{T} = 2\pi \times [0, 10, 30, 50]$  MHz 时, EIT-AT 分裂如图 3(b) 所示.

打开太赫兹场之前,实验探测到的三光子 EIT 谱线如图 4(a) 所示.使用FWHM=(8.4±1.6) MHz 的洛伦兹线形进行拟合,拟合误差很小,说明该模



图 4 基于 Rydberg EIT 的 THz 场强测量 (a) 当  $\Omega_{\rm T} = 0$ 时,使用单洛伦兹线性拟合 EIT 透射峰; (b) 当  $\Omega_{\rm T}/2\pi =$ (5.2±1.4) MHz 时,使用单洛伦兹线性拟合 EIT-AT 分裂峰; (c) 当  $\Omega_{\rm T}/2\pi =$  (5.2±1.4) MHz 时,使用双洛伦兹线性拟 合 EIT-AT 分裂峰;下方数据为各自对应的拟合残差<sup>[22]</sup>

Fig. 4. THz electric field amplitude measurement: (a) Probe transmission line shape for  $\Omega_{\rm T} = 0$  and best fit line (dashed) is a single Lorentzian; (b) probe transmission line shape for  $\Omega_{\rm T}/2\pi = (5.2 \pm 1.4)$  MHz and best fit line (dashed) is a single Lorentzian; (c) probe transmission line shape for  $\Omega_{\rm T}/2\pi = (5.2 \pm 1.4)$  MHz and a summed pair of Lorentzian peaks. Below datas are residuals for different models<sup>[22]</sup>.
型与实验数据符合得很好<sup>[23]</sup>. 打开太赫兹场后, 以 FWHM 作为自由参数的单个洛伦兹线型进行拟 合 (图 4(b)), 虽然透射峰线型变化不大, 但是从拟 合误差可以看出, 这时理论模型和实验数据具有较 大偏差. 随后使用双洛伦兹线型拟合数据 (图 4(c)). 限制每个洛伦兹峰的宽度以匹配 EIT 劈裂峰, 并 将峰的高度和双峰的间距设置为自由参数, 拟合 误差结果表明, 该模型与实验数据匹配得较好. 提 取 EIT 峰劈裂对应的太赫兹场拉比频率  $\Omega_{\rm T}/2\pi =$ (5.2±1.4) MHz, 可以计算得到太赫兹场的场强为 (25±5) mV·cm<sup>-1</sup>.

特定的 Rydberg 态只能耦合到少数几个接近 共振的太赫兹频率,但可以选择不同的 Rydberg 态来耦合不同的频率,实现很宽的太赫兹频域的探 测.如图 5(c)所示<sup>[24]</sup>,从低频到 3 THz, Rydberg 原子都具有较大的电偶极矩,可作为太赫兹频域场 强和功率计量标准的理想候选者<sup>[25]</sup>.

2.2 太赫兹近场高速成像

将难以探测的太赫兹信号转换为其他容易探

测的信号,例如电信号等,是目前实现太赫兹探测的基本技术路线,利用 Rydberg 原子同样可以实现这样的太赫兹转化探测过程,并能够实现高空间分辨率的太赫兹成像.早期用具有空间分布的太赫兹场电离 Rydberg 原子,将生成的离子聚焦到空间分辨的微通道板上实现了对太赫兹场强的空间可分辨探测和成像<sup>[26,27]</sup>.但是这一技术对 Rydberg 原子是破坏性的,只能进行单次成像,离子成像的分辨率也不高.

2016年,杜伦大学 Weatherill 小组<sup>[28]</sup> 采用太 赫兹抽运 Rydberg 原子,通过对自发辐射产生的 可见光波段荧光进行成像的方法,实现了太赫兹驻 波场强空间分布的近场实时成像.实验装置示意 图如图 5(a) 所示,红外激光束与 THz 波束同轴对 准,穿过 2 mm 长的石英铯蒸气泡.在太赫兹场和 激光束的空间交叠位置处原子被激发到 21S<sub>1/2</sub>的 Rydberg 态,并在可见光波段发出荧光,如图 5(d) 所示.激光束和太赫兹波水平穿过成像区,部分太 赫兹波被反射从而产生驻波干涉结构,图 5(b) 为 形成的干涉图样.图像获取时间由荧光强度、相机



图 5 基于 Rydberg 原子太赫兹近场成像 (a) 实验系统装置; (b) 太赫兹荧光成像; (c) Rydberg 原子在 THz 波段下共振跃迁频 率对应的跃迁偶极矩; (d) 铯原子能级激发图; (e) 录制的视频<sup>[28]</sup>

Fig. 5. Real-time near-field THz imaging based on Rydberg atom: (a) Experimental layout; (b) spatially resolved THz intensity; (c) resonant transitions between Rydberg states in the THz band; (d) caesium atomic energy levels and laser excitation scheme; (e) real time video<sup>[28]</sup>.

灵敏度和信噪比决定.使用商用 CCD 相机,录制 了 25 帧的视频 (40 ms/帧). 在图 5(e) 中显示了前 三帧.由于在录制视频时, THz 源与摄像机的快门 同步门控,因此帧数会交替显示该驻波场存在或消 失.这种成像技术无需多次重复采集数据或者扫描 探测器位置,因此成像是实时的.成像的带宽极限 由 Rydberg 能级寿命决定,一般约为微秒量级.

使用 Autler-Townes 校准技术, 对一小部分像 素求平均值以找到归一化的相机信号, 其中红、 黄、蓝代表相机不同通道采集的数据. 在太赫兹源 处使用衰减器来控制太赫兹强度. 当太赫兹场的强 度为零时, 非共振激光激发到21P<sub>3/2</sub>态会产生弱的 背景荧光, 在图像中扣除背景荧光. 一旦测量得到 灵敏度, 记录太赫兹场图像时就无需再次重复校准 和做背景荧光测量. CCD 相机获得的图像像素亮 度与 THz 电场强度成正比, 如图 6(b) 所示. 基于 Rydberg 原子太赫兹近场成像不仅拥有在二维平 面中快速采集图像的潜力, 而且与传统扫描探针测 绘太赫兹场强空间分布时花费数十小时获取图像 的技术相比具有显著优势<sup>[29-31]</sup>.

2020年, Weatherill 小组<sup>[32]</sup> 在太赫兹成像领 域进一步推进了相关工作,用 Rydberg 原子实现 了 THz 场到光场的非相干转换,从而可使用商用 相机通过收集 Rydberg 原子的自发辐射荧光信号 实现超高速图像采集.三步激发将原子制备到 14P<sub>3/2</sub>态,过程如图 7(a)所示.共振 THz 场将原 子从 14P<sub>3/2</sub>态抽运到邻近的 13D<sub>5/2</sub>态.13D<sub>5/2</sub>态 Rydberg 原子自发辐射出绿色荧光 (535 nm)下落 回中间态 6P<sub>3/2</sub>,自发辐射出的荧光可通过光学传 感器进行检测并获取图像信息.在 0.55 THz 场的 作用下,利用 1 cm<sup>2</sup>大小,具有 40 cm × 40 cm 像素 阵列的 CCD,可获取 0.55 THz 场的视频信号.其 空间分辨率接近衍射极限,最小探测功率为 (190±30) fW·s<sup>-1/2</sup>,每秒可获取 3000 帧.

成像系统设置如图 7(c) 所示. 铯蒸气石英池, 使用同轴红外激光束将原子制备到 Rydberg态,光 束经过扁平整形,在 xy 平面上形成 100 μm厚的激 发原子面. 低功率连续 THz 波 (在 0.55 THz时功 率达 17 μW)沿 z方向传播,垂直于铯泡平面. 在 z轴方向,非球面透镜组成的 1:1 成像系统将 THz 图像投影到激发原子面上. 在激光与太赫兹 场重叠区域内,原子发出的荧光被 CCD 相机收集. 同时使用窄带滤光片进行滤波,以最大程度减少到 达相机的背景荧光. 如图 7(d) 中的示意图所示,通 过在成像目标平面上放置一个金属掩模改变太赫 兹场强的空间分布图像,利用 Rydberg 原子自发 辐射的绿色荧光来获取高分辨率的"Ψ"形图像.

为了验证成像系统的高速性能, 演示了在高帧 速率下的 THz 动态成像. 图 8(a) 为光学斩波片旋 转速率为 700 r/min 时的运动, 成像帧数在 3 kHz. 图 8(b) 为帧数在 500 Hz 时的水滴下落情况. 与其 他太赫兹成像系统相比, 它的速度和灵敏度 (最小 探测功率可以达到 (0.12±0.02) mW·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1/2</sup>) 都有了显著提高, 通过相对简单的调整有希望进一 步提高成像性能. 例如, 通过减小铯泡腔室的厚度 (<200 μm) 并增加抗反射涂层, 可以减少太赫兹 场反射引起的干涉效应, 从而提高图像质量; 通过 使用更先进的太赫兹透镜系统来提高图像分辨率; 通过使用更大的铯泡腔室来扩展 THz 传感器的面 积, 以形成更大的原子激发面, 提升成像区域. 这



图 6 太赫兹场强校准 (a) 利用 EIT 效应测量 THz 场强; (b) 相机校准, 相机获得的图像像素亮度与 THz 电场大小成正比<sup>[28]</sup> Fig. 6. (a) THz electric field measurement using electromagnetically induced transparency (EIT); (b) camera calibration. The camera signal as a function of THz intensity<sup>[28]</sup>.



图 7 基于 Rydberg 原子太赫兹超高速成像 (a) 铯原子能级示意图; (b) THz 场开启 (绿色) 和关闭 (橙色) 时的荧光光谱信号; (c) 实验装置图; (d) 放置在成像目标位置处的金属掩模<sup>[32]</sup>

Fig. 7. THz imaging at ultrahigh speed based on Rydberg atom: (a) Internal energy structure of caesium; (b) spectral characteristics of the fluorescence from the vapor, both with and without the THz field (green and orange lines, respectively); (c) diagram of the imaging setup described in this work; (d) metal mask (center) placed in the object plane of the system<sup>[32]</sup>.



图 8 超高速太赫兹成像视频 (a) 700 r/min 转速下的光学斩波片运动; (b) 捕捉到自由下落的水<sup>[32]</sup> Fig. 8. Ultrahigh-speed THz video: (a) THz video of an optical chopper wheel rotating at 700 r/min; (b) capture the dynamics of a water droplet in free fall<sup>[32]</sup>.

种基于 Rydberg 原子太赫兹成像技术的多功能性 和高灵敏度, 在生物成像和生产线质量控制等领域 拥有重大的应用价值<sup>[33-35]</sup>.

#### 2.3 基于 Rydberg 原子的太赫兹通信

太赫兹通信技术是当今世界各科技强国争先 抢占的科学技术制高点.太赫兹通信与微波通信相 比,具有带宽大、信息传输容量高等优势.与激光 通信相比,太赫兹通信对平台稳定度和跟瞄要求较 低. 国际联盟指定的下一代无线通信和卫星通信频 段中就包括了太赫兹频段. 太赫兹通信技术虽然具 有远大的应用前景, 但是现有技术仍存在着若干问 题. 基于 Rydberg 原子的太赫兹数字通信, 有望实 现多路转换、多路复用、多路并行的快速通信, 可 以避免传统天线中的热噪声<sup>[36]</sup>, 大幅度提高太赫 兹通信距离. 2018年, 美国陆军研究实验室 Meyer 等<sup>[37]</sup>演示了幅度调制微波通信, 该技术可以推广 到太赫兹频段的数字通信. Rydberg 原子数字通信的实验装置和能级系 统示意图如图 9(a) 和图 9(b) 所示. 在发送端,将 通信的基带数字信号混合到与 Rydberg 原子共振 的微波中. 原子蒸气室作为载波信号接收端,吸收 混频的微波信号发生 EIT-AT 分裂,将接收到的频 带信号转化为探测光的振幅相位  $\varphi_{\mu}$ .外部利用外 差探头,经过锁相放大器进行相位解调:  $\varphi_{\mu} =$ arctan ( $V_Q/V_1$ ),把相位信息转化为正交相电压信号. 图 9(e) 所示为典型的电场作用下的 EIT-AT 分裂; 图 9(f) 给出了在解调后的同向电压信号 Vi 与 5 种 不同编码相位的实例. 在此基础之上,他们通过改 变调制相位,演示了八相移键控 (8PSK) 通信方案. 图 9(g) 和图 9(h) 给出了信号接收端接收到的相位 信号和相应的相位轨迹. Rydberg 原子天线也可以用作太赫兹通信,本 文提出了一个基于四能级铯原子系统的太赫兹通 信方案.如图 10(a) 所示,  $6S_{1/2}(F = 4)$ 的Cs 原子 为 $|1\rangle$ 态,  $6P_{3/2}(F' = 5)$ 为 $|2\rangle$ 态,  $25S_{1/2}$ 与 $25P_{3/2}$ 为 Rydberg 的 $|3\rangle$ 态和 $|4\rangle$ 态. 探测光波长为 852 nm, 耦合 $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ 态跃迁, 对应的拉比频率为 $\Omega_p$ . 耦合 光波长为 515 nm, 对应的拉比频率为 $\Omega_c$ , 耦合  $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ 态跃迁. 选取 338.75 GHz 大小的 THz 场 用于耦合两个 Rydberg 态 $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ , 对应的跃迁拉 比频率为 $\Omega_T$ .

四能级哈密顿量 H<sup>4-level</sup> 表述如下:

$$H = \hbar [\Omega_{\rm p} |1\rangle \langle 2| + \Omega_{\rm c} |2\rangle \langle 3| + \Omega_{\rm T} |3\rangle \langle 4|$$
$$- \Delta_{\rm p} |2\rangle \langle 2| - (\Delta_{\rm p} + \Delta_{\rm c}) |3\rangle \langle 3|$$
$$- (\Delta_{\rm p} + \Delta_{\rm c} - \Delta_{\rm T}) |4\rangle \langle 4| + \text{h.c.}], \qquad (4)$$



图 9 基于 Rydberg 原子天线的数字通信 (a) 实验装置图; (b) 能级示意图; (c) 使用光电探测器测量探测光; (d) 使用外差探头测量探测光; (e) Rydberg EIT (蓝色)和 AT 分裂 (绿色); (f) 5种不同编码实例; (g) 接收到的 8PSK 相位信息; (h) 8PSK 相位信息 对应的相位轨迹<sup>[37]</sup>

Fig. 9. Digital communication based on Rydberg atom: (a) Experimental set-up used for the experiments; (b) energy level diagram for the a ladder-EIT system used for the experiments; (c) probe intensity modulation measured with a fast photodetector; (d) probe intensity modulation measured with an optical heterodyne; (e) Rydberg EIT (blue) and AT splitting (green) obtained by measuring probe transmission; (f) example demodulated transmission signals; (g) 8PSK sent and received phases; (h) phase constellation of the received phase in panel (g)<sup>[37]</sup>.

其中拉比频率  $\Omega_{\rm p} = \mu_{12}E_{\rm p}/\hbar$ ,  $\Omega_{\rm c} = \mu_{23}E_{\rm c}/\hbar$ ,  $\Omega_{\rm T} = \mu_{34}E_{\rm T}/\hbar$ 以及对应的失谐  $\Delta_{\rm p} = \omega_{\rm p} - \omega_{12}$ ,  $\Delta_{\rm c} = \omega_{\rm c} - \omega_{23}$ ,  $\Delta_{\rm T} = \omega_{\rm T} - \omega_{34}$ . 探测光为弱场, 当  $\Omega_{\rm c} = 2\pi \times 5.72$  MHz, 太赫兹拉比频率分别为  $\Omega_{\rm T} = 2\pi \times [0, 1, 2.5, 5]$  MHz 时, EIT-AT 劈裂的数值计算结果如 图 10(b) 所示. 对太赫兹载波进行幅度调制,所获得的 EIT 信号也会带有调制信息. 由 EIT信号的幅度变化可得到幅度调制的信息. 通过锁相放大器调制解调,可得到相位信息. 由此可实现数字通信中的移相键控、正交振幅调制等常用编码方法的信息接收和读取.

#### 2.4 华南师范大学 Rydberg 太赫兹测量进展

Rydberg 太赫兹实验装置如图 11(a) 所示, 探

测光 (耦合光) 光斑束腰半径为 120 µm (70 µm), 功率为 82.12 µW (12.24 mW). 探测光和耦合光 在 y 方向共轴相向传播,太赫兹源沿 x 方向传播, 作用于铯原子泡. 实验所用的能级图如图 10(a) 所示. 实验中利用饱和吸收稳频锁定探测光的激 光频率,以满足 $6S_{1/2}$  (F = 4)  $\rightarrow 6P_{3/2}$  (F' = 5) 能级 跃迁,耦合光频率在 $6P_{3/2}$  (F' = 5)  $\rightarrow 25S_{1/2}$ 能级 跃迁附近扫描. 图 11 (b) 中的黑色实线为探测到 的 EIT 信号. 调节太赫兹频率至 338.75 GHz, 耦 合 Rydberg 能级为 $25S_{1/2} \rightarrow 25P_{3/2}$ . 当太赫兹场 作用时,原 Rydberg 三能级系统的 EIT 透明窗口 发生 AT 分裂,且随着信号源功率的增大,AT 分 裂间距增大,如图 11(b) 中黄、粉、绿色实线所示.



图 10 (a) Rydberg 四能级系统; (b) 当电磁场拉比频率为  $\Omega_{T} = 2\pi \times [0, 1, 2.5, 5]$  MHz 时, 分别对应的 EIT-AT 分裂模拟 (黑 色、红色、蓝色、绿色)

Fig. 10. (a) Rydberg four-level system; (b) Autler-Townes splitting simulation for  $\Omega_{\rm T} = 2\pi \times [0, 1, 2.5, 5]$  MHz (black, red, blue and green solid line, respectively).



图 11 (a) Rydberg 太赫兹实验装置示意图; (b) 实验中测到的不同太赫兹电场强度下的 EIT 信号 (黑色实线, 太赫兹场关闭; 黄、粉、绿色实线, 增大信号源功率分别对应的 AT 分裂 Δ*f* = 6.29, 12.44, 34.57 MHz)

Fig. 11. (a) Schematic diagram of Rydberg terahertz experimental device; (b) transmission signal of probe laser (black solid line, without THz; yellow, pink and green solid line, with THz for  $\Delta f = 6.29$ , 12.44, 34.57 MHz).

#### 3 总结和展望

Rvdberg 原子在微波和太赫兹频段具有极大 的电偶极矩,利用量子干涉效应可实现对该频段电 磁波场强的高灵敏探测,理论上灵敏度可达到远高 于现有探测技术的水平.因此在微波尤其是太赫兹 频域,基于 Rydberg 原子量子效应的电磁场探测 及精密测量技术在太赫兹的场强和功率计量、太赫 兹通信和太赫兹成像等方面有着巨大的应用前景. 太赫兹技术被誉为"改变未来世界的十大技术"之 一,在安检、质检、火场救援、医学成像、无线通信 和卫星通信等方面有着广阔的应用前景,是美欧日 等科技强国争夺的重点领域. 太赫兹技术需要综合 多个学科,发展跨领域的技术,现有的太赫兹技术 仍存在着难以突破的瓶颈. 随着量子物理的广泛应 用与原子光谱技术的成熟,国际上有研究组利用 Rydberg 原子对电磁场具有的极高灵敏度,采用量 子干涉效应实现了对太赫兹场强的测量. 与传统技 术相比, 基于 Rydberg 原子的太赫兹技术具有测 量准确度高、自校准、可溯源、空间分辨率高、可实 时成像等优势,非常有希望突破已有太赫兹技术在 太赫兹探测和计量、太赫兹通信、太赫兹高速成像 等应用方向面临的瓶颈,发展出新一代的太赫兹量 子器件和新型太赫兹设备.

#### 参考文献

- Gallagher T F 1994 Rydberg Atoms (Cambridge: Cambridge University Press) pp38–49
- [2] Sedlacek J A, Schwettmann A, Kübler H, Low R, Pfau T, Shaffer J P 2012 Nat. Phys. 8 819
- [3] Ludlow A D, Boyd M M, Ye J, Peik E, Schmidt P O 2015 *Rev. Mod. Phys.* 87 637
- [4] Mohapatra A K, Jackson T R, Adams C S 2007 Phys. Rev. Lett. 98 113003
- [5] Sedlacek J A, Schwettmann A, Kübler H, Shaffer J P 2013 Phys. Rev. Lett. 111 063001
- [6] Fan H Q, Kumar S, Daschner R, Kübler H, Shaffer J P 2014 Opt. Lett. 39 3030
- [7] Holloway C L, Gordon J A, Jeerts S, Schwarzkopf A, Anderson D A, Miller S A, Thaicharoen N, Raithel G 2014 *IEEE Trans. Antenn. Propag.* 62 6169
- [8] Gordon J A, Holloway C L, Schwarzkopf A, Anderson D A, Miller S, Thaicharoen N, Raithel G 2014 Appl. Phys. Lett. 105 024104
- [9] Holloway C L, Gordon J A, Schwarzkopf A, Anderson D A, Miller S A, Thaicharoen N, Raithel G 2014 Appl. Phys. Lett.

**104** 244102

- [10] Fan H Q, Kumar S, Sheng J T, Shaffer J P 2015 *Phys. Rev. Appl.* 4 044015
- [11] Fan H Q, Kumar S, Kübler H, Shaffer J P 2016 J. Phys. B 49 104004
- [12] Kumar S, Fan H Q, Kübler H, Jahangiri A J, Shaffer J P 2017 Opt. Express 25 8625
- [13] Kumar S, Fan H Q, Kübler H, Sheng J T, Shaffer J P 2017 Sci. Rep. 7 42981
- [14] Gordon J A, Simons M T, Haddab A H, Holloway C L 2019 AIP Adv. 9 045030
- [15] Song Z F, Liu H P, Liu X C, Zhang W F, Zou H Y, Zhang J, Qu J F 2019 Opt. Express 27 8848
- [16] Jing M Y, Hu Y, Ma J, Zhang H, Zhang L J, Xiao L T, Jia S T 2020 Nat. Phys. 16 911
- [17] Liao K Y, Tu H T, Yang S Z, Chen C J, Liu X H, Liang J, Zhang X D, Yan H, Zhu S L 2020 *Phys. Rev. A* 101 053432
- [18] Hafez H A, Chai X, Ibrahim A, Mondal S, Férachou D, Ropagnol X, Ozaki T 2016 J. Opt. 18 093004
- [19] Holloway C L, Simons M T, Haddab A H, Gordon J A, Anderson D A, Raithel G, Voran S D 2020 IEEE Antennas Propag. Mag.
- [20] Huang W, Liang Z T, Du Y X, Yan H, Zhu S L 2015 Acta Phys. Sin. 64 160702 (in Chinese) [黃巍, 梁振涛, 杜炎雄, 颜 辉, 朱诗亮 2015 物理学报 64 160702]
- [21] Jiao Y C, Zhao J M, Jia S T 2018 Acta Phys. Sin. 67 073201 (in Chinese) [焦月春,赵建明,贾锁堂 2018 物理学报 67 073201]
- [22] Wade C G 2018 Terahertz Wave Detection and Imaging with a Hot Rydberg Vapour (Switzerland: Springer Theses) pp55-63
- [23] Hughes I, Hase T 2010 Measurements and Their Uncertainties (Oxford: Oxford University Press) pp74–83
- [24] Šibalić N, Pritchard J D, Adams C S, Weatherill K J 2017 Comput. Phys. Commun. 220 319
- [25] Raimond J M, Goy P, Vitrant G, Haroche S 1981 J. Phys. Colloques 42 C8-37
- [26] Drabbels M, Noordam L D 1999 Appl. Phys. Lett. 74 1797
- [27] Gurtler A, Meijer A S, Van der Zande W J 2003 Appl. Phys. Lett. 83 222
- [28] Wade C G, Šibalić N, De Melo N R, Kondo J M, Adams C S, Weatherill K J 2016 Nat. Photonics 11 40
- [29] Mitrofanov O, Tan T, Mark P R, Bowden B, Harrington J A 2009 Appl. Phys. Lett. 94 171104
- [30] Bitzer A, Walther M 2008 Appl. Phys. Lett. 92 231101
- [31] Seo M A, Adam A J L, Kang J H, Lee J W, Jeoung S C, Park Q H, Planken P C M, Kim D S 2007 Opt. Express 15 11781
- [32] Downes L A, MacKellar A T, Whiting D J, Bourgenot C, Adams C S, Weatherill K J 2020 Phys. Rev. X 10 011027
- [33] Jansen C, Wietzke S, Peters O, Scheller M, Vieweg N, Salhi M, Krumbholz N, Jrdens C, Hochrein T, Koch M 2010 Appl. Opt. 49 E48
- [34] Jepsen P, Cooke D, Koch M 2011 Laser Photonics Rev. 5 124
- [35] Mittleman D M 2018 Opt. Express 26 9417
- [36] Hanzo L, Webb W T, keller T 2000 Single- and Multi-carrier Quadrature Amplitude Modulation: Principles and Applications for Personal Communications, WATM and Broadcasting (2nd Ed.) (Southampton: Wiley-IEEE Press) pp23-56
- [37] Meyer D H, Cox K C, Fatemi F K, Kunz P D 2018 Appl. Phys. Lett. 112 211108

## SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

## Terahertz measurement based on Rydberg atomic antenna<sup>\*</sup>

Chen Zhi-Wen She Zhen-Yue Liao Kai-Yu Huang Wei<sup>†</sup> Yan Hui<sup>‡</sup> Zhu Shi-Liang<sup>††</sup>

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Quantum Engineering and Quantum Materials, School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(Received 6 November 2020; revised manuscript received 13 November 2020)

#### Abstract

Rydberg atoms have large electric dipole moments in the microwave and terahertz frequency band. The detection of electromagnetic field intensity in this frequency band can be achieved by using quantum interference effects. Theoretically, this detection method can have a sensitivity much higher than the traditional detection methods. Therefore, electromagnetic field detection and precision measurement technology based on Rydberg atomic quantum effects has great application prospects in terahertz field strength and power measurement, terahertz communication and imaging. In this paper, we review the basic theory and experimental methods to realize the self-calibration and traceability measurement of electromagnetic field based on Rydberg atomic quantum effects. The principle and technical scheme of high-sensitivity terahertz field strength measurement, terahertz near-field high-speed imaging and terahertz digital communication based on Rydberg atom are introduced in detail. Finally, the processing terahertz detection work based on Rydberg atom by our research team is also mentioned briefly.

Keywords: Rydberg atom, precise measurement of electromagnetic field, terahertz imaging, terahertz communication

PACS: 07.50.Ls, 32.80.Rm, 42.62.Fi

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201870

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91636218, 11804104), the Key Area Research and Development Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2019B030330001), and the Key Project of Science and Technology of Guangzhou, China (Grant Nos. 201804020055, 201902020002).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: WeiHuang@m.scnu.edu.cn

 $<sup>\</sup>ddagger$  Corresponding author. E-mail: <code>yanhui@scnu.edu.cn</code>

<sup>††</sup> Corresponding author. E-mail: slzhunju@163.com

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 面向近原子尺度制造的光学测量精度极限分析

战海洋 邢飞 张利

Analysis of optical measurement precision limit for close-to-atomic scale manufacturing Zhan Hai-Yang Xing Fei Zhang Li 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 060703 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201924

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201924

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

能够突破标准量子极限的原子双数态的制备研究

Generation of twin-Fock states for precision measurement beyond the standard quantum limit 物理学报. 2018, 67(16): 160303 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181029

#### 拉曼激光边带效应对冷原子重力仪测量精度的影响

Influence of Raman laser sidebands effect on the measurement accuracy of cold atom gravimeter 物理学报. 2019, 68(19): 194205 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190581

#### 基于交替起振光电振荡器的大量程高精度绝对距离测量技术

Long-range, high-precision absolute distance measurement technology based on alternately oscillating optoelectronic oscillator 物理学报. 2019, 68(13): 130601 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190238

#### 基于原子重力仪的车载静态绝对重力测量

Static measurement of absolute gravity in truck based on atomic gravimeter 物理学报. 2020, 69(6): 060302 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191765

#### 超冷原子系综的非高斯纠缠态与精密测量

Non-Gaussian entangled states and quantum metrology with ultracold atomic ensemble 物理学报. 2019, 68(4): 040306 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190147

Ti纳米粒子熔化与凝结的原子尺度模拟

Simulations of Ti nanoparticles upon heating and cooling on an atomic scale 物理学报. 2019, 68(16): 166402 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190228

## 专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

## 面向近原子尺度制造的光学测量精度极限分析\*

战海洋 邢飞 张利

(清华大学精密仪器系,北京 100084)

(2020年11月16日收到; 2020年12月21日收到修改稿)

纳米级乃至更高精度的测量是原子及近原子尺度制造技术发展的基础和保障.光学测量具有精度高、测量范围广、测量直观等优点,其对单个成像光斑中心的定位可达远超衍射极限的精度.但由于光本身散粒噪声、探测器暗电流噪声等随机性的存在,光学测量存在精度极限.本文基于克拉美罗下界理论发展了可适用于任意强度分布像斑的精度极限计算方法,并以典型艾里斑为例,分析了成像过程中反映信噪比、能量集中度、计算方式的参数对定位精度极限的影响规律并给出提高精度的建议和结论.对实验所得像斑进行了精度极限计算,验证了所得结论对类似艾里斑的像斑的适用性.研究为原子及近原子尺度制造过程中光学测量的应用和优化提供了分析方法和理论指导.

关键词: 原子制造, 光学测量, 精度极限 PACS: 07.60.-j, 06.20.DK, 02.50.-r

#### 1 引 言

高精度制造在国家科技和经济发展中发挥着 重要作用.随着科技的发展,制造技术的精度跨越 了毫米、微米尺度,进入纳米量级.以量子理论为 基础的原子及近原子尺度制造是下一代制造技术 的主流发展方向<sup>[1,2]</sup>,而纳米级甚至更高精度的测 量技术是原子制造技术发展的基础和保障.光学测 量具有精度高、测量范围广、测量直观等优点,虽 然具有百纳米级的衍射极限限制,但此极限仅针 对两个相邻目标的辨识问题,对单个成像光斑中心 的测量可以达到更高精度.如 2014 年诺贝尔化 学奖授予的光激活定位显微技术 (photoactivated localization microscopy, PALM),通过对细胞内 的单分子进行分时点亮定位,实现了对活细胞中单 分子的超越衍射极限的成像测量<sup>[3,4]</sup>.显微领域利 用相关技术,实现了对 DNA、溶酶体、线粒体等微 **DOI:** 10.7498/aps.70.20201924

小细胞结构的清晰成像<sup>[5-8]</sup>和对膜上单分子运动等动态过程的纳米级测量<sup>[9-11]</sup>,这对理解具有原子级结构特征及装配精度的细胞的内部机理具有重要意义,为复杂原子功能结构的制造奠定了基础<sup>[1]</sup>. 光学测量也广泛应用于超精密加工制造领域.在用于加工高端芯片的光刻机中,通过测量晶圆反射光成像点确定晶圆的固定位置<sup>[12]</sup>,直接影响着芯片的加工精度.美国喷气推进实验室(jet propulsion laboratory, JPL)先后使用激光静态和动态干涉条纹对图形探测器像素偏移进行测量,达到微像素级标定精度<sup>[13-15]</sup>.原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)通过测量激光光斑的中心位置,计算悬臂梁发生的微位移,以实现近原子尺度的测量精度<sup>[16]</sup>.光学测量也是 AFM 校准如温漂误差的测量及补偿中重要的技术手段<sup>[17]</sup>.

虽然对单个成像目标中心位置的测量不受衍 射极限的直接制约,但根据量子力学理论,成像过 程中探测器上产生的光电子数是波动的,此波动被

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0501201) 和国家重大科研仪器研制项目 (批准号: 51827806) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xingfei@mail.tsinghua.edu.cn

描述为散粒噪声 (shot noise), 服从泊松分布<sup>[18]</sup>. 散粒噪声和探测器暗电流噪声等随机噪声的存在 决定了由灰度响应估计像中心位置的过程中, 测量 精度不可能达到无限高. Winick<sup>[19]</sup> 基于克拉美罗 下界 (Cramer-Rao lower bound, CRLB) 理论推 导了特定形式下的点目标像的测量精度极限, 其适 用于像斑点扩散函数 (point spread function, PSF) 为高斯函数的情况. Wang 等<sup>[17,20]</sup> 学者对固连在仪 器上的微球进行成像以精确测量仪器运动, 讨论了 微球尺寸等参数对成像强度分布和测量精度的影 响, 但没有完整地从统计学的角度建立这些参数和 测量精度的直接定量关系.

针对以上背景和问题,本文基于 CRLB 理论 等前人工作,发展了适用于任意强度分布成像的光 学测量精度极限计算方法,并以典型点目标光斑艾 里斑为例,分析了光强、波长、光学系统相对孔径、 探测器噪声等参数与光学测量极限的定量关系,给 出了适用于类似艾里斑的 PSF 的提高测量精度的 建议.对于 PSF 和艾里斑有较大差异的,也可使用 本文方法进行推导分析.对测量极限的定量分析, 为原子及近原子尺度制造过程中光学测量方式的 应用和优化,提供了分析方法和理论指导.

2 精度极限分析方法

#### 2.1 任意强度分布的二维定位精度极限

由目标发出的光经过光学系统打在探测器上, 形成灰度响应.若不考虑量子效率,像素(*i*,*j*)由光 信号产生的光电子数为

$$g_{ij}(x_0, y_0) = \int_{x_i - h/2}^{x_i + h/2} \int_{y_i - h/2}^{y_i + h/2} I(x, y, x_0, y_0) \mathrm{d}x \mathrm{d}y,$$
(1)

其中, *I*(*x*, *y*, *x*<sub>0</sub>, *y*<sub>0</sub>)为到达探测器上的任意光强分 布,单位为每平方微米内的光电子数;(*x*<sub>0</sub>, *y*<sub>0</sub>)为探 测器上像斑的中心;(*x*, *y*)为探测器上的任意位 置;(*x*<sub>i</sub>, *y*<sub>i</sub>)为像素(*i*, *j*)的中心位置;*h*为矩形像素 尺寸(边长),单位均为μm.由于散粒噪声的存在, *g*<sub>ij</sub>(*x*<sub>0</sub>, *y*<sub>0</sub>)实际上为像素(*i*, *j*)上的光电子数均值, 而此光生电子数服从泊松分布<sup>[18]</sup>.

以 CCD 或 CMOS 探测器为例,根据其像素 响应标准模型<sup>[18]</sup>,像素(*i*,*j*)产生的光电子数有一部分来自于暗信号,而暗电流噪声主要由曝光时间

内电子的热运动产生,也服从泊松分布,假设此噪 声均值和方差为 $\sigma_d^2$ .故在像斑中心为 $(x_0, y_0)$ 的情 况下,像素(i, j)产生光电子数为 $s_{ij}$ 的概率密度函 数为

$$p(s_{ij}|x_0, y_0) = \frac{(g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_d^2)^{s_{ij}}}{s_{ij}!} e^{-(g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_d^2)}.$$
(2)

进而使得探测器局部区域 A 产生光电子数矩阵 S 的联合概率密度函数为

$$p(S|x_0, y_0) = \prod_{ij,ij \in A} \frac{(g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_d^2)^{s_{ij}}}{s_{ij}!} e^{-(g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_d^2)}.$$
 (3)

其中局部区域 A 可以任意选取, 可以将像斑分布的所有像素全部囊括, 也可以根据具体强度分布选取特征最明显的像斑局部.

CRLB 是数理统计领域进行参数估计时任何 无偏估计方法都不能低于的方差<sup>[21-23]</sup>. 文献 [19] 对高斯强度分布的 CRLB 进行了推导,为进行化 简在过程中使用了两个条件,分别是

$$\sum_{ij,ij\in A} g_{ij}(x_0, y_0) = 1,$$
$$\sum_{ij,ij\in A} \frac{\mathrm{d}g_{ij}(x_0, y_0)}{\mathrm{d}x_0} = \frac{\mathrm{d}g_{ij}(x_0, y_0)}{\mathrm{d}y_0} = 0.$$
(4)

此处区域 A 内的像素产生的光电子数和为 1, 是因 为文献中对 g<sub>ij</sub>(x<sub>0</sub>, y<sub>0</sub>)进行了归一化操作. (4) 式成 立的条件是区域 A 包含了像斑分布的全部像素. 考虑到更一般的情况, 即像斑较大或较复杂时, 只 用特征明显和信噪比高的区域可能会获得更高的 精度.因此本文在 (4) 式不成立的条件下, 推导任 意强度分布的精度极限.

根据 CRLB 的计算过程<sup>[19]</sup>

$$Q_x = \frac{\partial \ln p(\boldsymbol{S}|x_0, y_0)}{\partial x_0}$$

$$= \sum_{ij,ij \in A} \left( \frac{s_{ij}}{g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_d^2} - 1 \right) \frac{\partial g_{ij}(x_0, y_0)}{\partial x_0}, \quad (5)$$

$$Q_y = \frac{\partial \ln p(\boldsymbol{S}|x_0, y_0)}{\partial y_0}$$

$$= \sum_{ij,ij \in A} \left( \frac{s_{ij}}{g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_d^2} - 1 \right) \frac{\partial g_{ij}(x_0, y_0)}{\partial y_0}, \quad (6)$$

其中,  $Q_x 和 Q_y$ 代表 (3) 式的对数对  $x_0 \pi y_0$ 的偏导. 分别计算  $Q_x^2$ ,  $Q_y^2 \pi Q_x Q_y$ 的数学期望

$$Q_x^2 = \sum_{ij} \left( \frac{s_{ij}}{g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_d^2} - 1 \right)^2 \left( \frac{\partial g_{ij}(x_0, y_0)}{\partial x_0} \right)^2$$
  
+ 
$$\sum_{ij} \sum_{mn,mn \neq ij} \left( \frac{s_{ij}}{g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_d^2} - 1 \right)$$
  
× 
$$\left( \frac{s_{mn}}{g_{mn}(x_0, y_0) + \sigma_d^2} - 1 \right)$$
  
× 
$$\frac{\partial g_{ij}(x_0, y_0)}{\partial x_0} \frac{\partial g_{mn}(x_0, y_0)}{\partial x_0},$$
(7)

由于

$$E[s_{ij}] = g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_d^2,$$
  

$$E[s_{ij}^2] = (g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_d^2)(1 + g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_d^2), \quad (8)$$

且 s<sub>ij</sub>与 s<sub>mn,mn≠ij</sub>相互独立,因此(7)式的第二项 数学期望为 0. 对第一项的数学期望进行计算. 化 简得

$$E[Q_x^2] = \sum_{ij} \frac{1}{g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_{\rm d}^2} \left(\frac{\partial g_{ij}(x_0, y_0)}{\partial x_0}\right)^2.$$
 (9)

由 (9) 式发现, 无论 (4) 式成立与否,  $Q_x^2$ 的数学期 望形式并不受影响. 同理可得

$$E[Q_y^2] = \sum_{ij} \frac{1}{g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_d^2} \left(\frac{\partial g_{ij}(x_0, y_0)}{\partial y_0}\right)^2, (10)$$
$$E[Q_x Q_y]$$
$$= \sum_{ij} \frac{1}{g_{ij}(x_0, y_0) + \sigma_d^2} \frac{\partial g_{ij}(x_0, y_0)}{\partial x_0} \frac{\partial g_{ij}(x_0, y_0)}{\partial y_0}.$$

在估计像斑中心横坐标 $x_0$ 时的 CRLB 为

$$CRLB_x = \frac{E[Q_y^2]}{E[Q_x^2]E[Q_y^2] - (E[Q_xQ_y])^2}.$$
 (12)

 $\partial x_0$ 

 $\partial y_0$ 

(11)

将 (9)—(11) 式代入 (12) 式即可得到最终结果. 纵 坐标 yo的 CRLB 同理, 只需将 (12) 式的 x 和 y 下 标调换顺序. 如 (1) 式所示, g<sub>ij</sub>(x<sub>0</sub>, y<sub>0</sub>)可由任意光 强分布函数积分获得, σ<sup>2</sup>可通过查探测器参数或 由光子转移法计算得到<sup>[18,24]</sup>. 另外, 由于 CRLB 反 映的是方差的下界,在本文中取根号值,即标准差 下界,并称其为无偏估计方法的精度极限.

#### 艾里斑模型 $\mathbf{2.2}$

光学成像系统的光瞳多呈圆形,正入射时,圆 孔的夫琅禾费衍射斑为艾里斑,其强度分布公式为

$$I(\theta) = I_0 (2J_1(t)/t)^2,$$
 (13)

式中

$$t = \frac{\pi D}{\lambda} \sin \theta, \tag{14}$$

其中, $\theta$ 为衍射角,D为光瞳直径, $\lambda$ 为波长; $I_0$ 为 中心强度; J<sub>1</sub>(t)为一阶贝塞尔函数. 假设在像平面 上点(x,y)距离像斑中心 $(x_0,y_0)$ 为r,r可近似为

$$r \approx f \sin \theta,$$
 (15)

其中f为光学系统焦距,则

$$t = \frac{\pi D}{\lambda f} r = \frac{\pi}{\lambda F} r,$$
  
$$\sqrt{\left(x - x_0\right)^2 + \left(y - y_0\right)^2} = r.$$
 (16)

这里, F为镜头 F数, 即焦距与光瞳直径之比. 将 (16) 式代入 (13) 式中, 即可得到像面上的光强分 布函数

$$I(x, y, x_0, y_0) = I_0 \left\{ \frac{2J_1[\pi \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2} / (\lambda F)]}{\pi \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2} / (\lambda F)} \right\}^2.$$
(17)

将 (17) 式代入 (1) 式, 即可得到 g<sub>ij</sub>(x<sub>0</sub>, y<sub>0</sub>), 进而根 据(12)式,可计算不同参数与精度极限之间的关 系. 图1给出了艾里斑的光强分布函数和像素灰度 响应的示例,两个灰度响应的差异是因为像斑中心 落在了像素内的不同位置.



艾里斑的光强分布函数及相应的像素灰度响应示例 图 1 Fig. 1. Intensity function of an Airy spot and its corresponding pixel response.

3 艾里斑光学测量精度极限分析

#### 3.1 能量与噪声

像斑的能量、散粒噪声、探测器暗电流噪声是 影响图像信噪比的参数.由 (12) 式,这些噪声和能 量耦合在一起,无法通过单个或多个像素的信噪比 直接对精度极限进行评估.因此通过仿真的方式, 对表征像斑能量和散粒噪声的 $I_0$ ,表征暗电流噪声 的 $\sigma_d^2$ 进行分析.

仿真条件为 F 数取 4, 像素尺寸为 2 μm, 波长 为 500 nm, 中心强度为 400 光子数/μm<sup>2</sup>, 暗电流 噪声  $\sigma_a^2$ 分别设置为 0 和 25 (如果探测器光电子转 灰度的增益为 0.2, 则 $\sigma_a^2 = 25$ 对应的灰度值标准差 为 1). 由 (12) 式, 精度极限与像斑中心的位置有 关. 将像斑中心分别均匀落在一个像素的不同位置 内, 计算对像斑横坐标 $x_0$ 估计的精度极限. 其中像 斑中心相对于像素边缘的位置, 称为像素相位. 仿 真结果如图 2 所示, 精度极限和像素相位的关系为



图 2 精度极限-像素相位曲面 (a) 中心强度为 400, 暗 电流噪声为 0; (b) 中心强度为 400, 暗电流噪声为 25

Fig. 2. Relationship of the precision limit to the x and y pixel phase: (a) The central intensity is 400, the dark current noise is 0; (b) the central intensity is 400, the dark current noise is 25.

一个复杂的曲面,无暗电流噪声时,在此仿真条件下,定位精度极限约为 0.013 像素,暗电流噪声的出现使得精度极限变差.

进一步地,取 y 像素相位为 0.5 的截面,分别 在  $I_0 = 400$ ,  $\sigma_d^2 = 0$ , 25, 100, 400 和  $I_0 = 400$ , 800, 1600, 3200,  $\sigma_d^2 = 400$ 的条件下计算 x方向精度极 限与 x方向像素相位的曲线并进行对比,结果如 图 3 所示.固然像斑能量越高,暗电流噪声越小, 精度极限越好.值得注意的是,当暗电流噪声不可 忽略而像斑能量又不够高时,精度极限曲线的波动 幅度变大,这意味着像斑中心位于像素中心和位于 像素边缘时定位精度有较大的差异,在像素边缘处 能够实现更高的定位精度.

由此可以看出,研究精度极限不仅需要关注整体的精度情况,还要研究精度极限随像素相位的波动程度.为方便分析,对于如图2所示的精度极限



图 3 y像素相位为 0.5 时的精度极限-x像素相位曲线 (a)中心强度为 400,暗电流噪声分别取 0, 25, 100, 400; (b)暗 电流噪声为 400,中心强度分别取 400, 800, 1600, 3200

Fig. 3. Relationship of the precision limit and the x pixel phase when the y pixel phase is 0.5: (a) The central intensity is 400, the dark current noise is 0, 25, 100, 400, respectively; (b) the dark current noise is 400, the central intensity is 400, 800, 1600, 3200, respectively.

		aii stu	1 85			
	$\sigma_{ m all}~(\Delta_{ m std})/{ m pixels}$					
	$\sigma_{\rm d}^2 = 0$	$\sigma_{\rm d}^2 = 25$	$\sigma_{\rm d}^2 = 100$	$\sigma_{\rm d}^2 = 400$		
$I_0 = 400$	$0.0125\ (0.0001)$	$0.0136\ (0.0003)$	$0.0157 \ (0.0011)$	$0.0217\ (0.0033)$		
$I_0 = 800$	$0.0088 \ (0.0001)$	$0.0093 \ (0.0001)$	$0.0102 \ (0.0004)$	$0.0127 \ (0.0014)$		
$I_0 = 1600$	$0.0062 \ (0.0001)$	$0.0064 \ (0.0000)$	$0.0068\ (0.0001)$	$0.0079 \ (0.0006)$		
$I_0 = 3200$	$0.0044 \ (0.0000)$	$0.0045 \ (0.0000)$	$0.0046 \ (0.0000)$	$0.0051 \ (0.0002)$		

表 1 不同能量和噪声条件下  $\sigma_{all}$  和  $\Delta_{std}$  结果 (保留小数点后四位) Table 1. Results of  $\sigma_{all}$  and  $\Delta_{std}$  under different levels of spot energy and noise.

曲面, 定义两个指标  $\sigma_{all}$ 和  $\Delta_{std}$ , 其中  $\sigma_{all}$ 为精度极限曲面所有值的均方根 (root mean square, RMS), 反映像斑中心均匀分布在各个像素相位的情况下 对精度极限的整体期望,  $\Delta_{std}$ 为精度极限曲面所有 值的标准差, 反映其随像素相位的波动程度. 对不 同像斑能量和暗电流噪声计算这两个指标, 结果如 表 1 所列. 可以看出, 当暗电流噪声为 0 时, 能量 每增大 n 倍, 精度会提高  $\sqrt{n}$  倍; 当暗电流噪声变大 时, 总体精度极限  $\sigma_{all}$ 变差, 精度极限随像素相位 波动  $\Delta_{std}$ 也会变大. 由 (9) 式可知, 暗电流噪声的 作用相当于均匀抬高了灰度分布函数  $g_{ij}(x_0, y_0)$ .

总结来说, 探测器暗电流噪声很小时, 像斑能 量增大n倍, 精度极限提高 $\sqrt{n}$ 倍. 随着暗电流噪声 变大, 总体精度极限变差, 精度极限随像素相位的 波动也显现出来并逐渐变大. 为尽量减少暗电流噪 声的影响, 应使像斑中心位于像素边缘. 当 F 数为 4, 像素尺寸为 2  $\mu$ m, 波长为 500 nm, 中心强度为 400 光子数/ $\mu$ m<sup>2</sup>, 暗电流噪声方差为 25 (探测器 增益为 0.2 时其对应的灰度值标准差为 1),  $x_0$ 定 位的总体精度极限为 0.014 像素 (28 nm), 像素中 心位置有最差精度 0.014 像素 (28 nm), 像素边缘 位置有最优精度 0.013 像素 (26 nm). 当暗电流噪 声方差变为 100 (对应灰度值标准差为 2) 时, 总体 精度极限变为 0.016 像素 (32 nm), 最差精度变 为 0.017 像素 (34 nm), 最优精度变为 0.014 像素 (28 nm).

#### 3.2 F 数、波长和像素尺寸

光学系统 F 数、光的波长、探测器像素尺寸是 影响像斑能量集中程度的参数.为研究像斑集中程 度对定位精度极限的影响,需控制到达探测器上的 艾里斑能量总值不变,而不是中心强度不变.即在 变化 F 数和波长的条件下,保持光强分布函数在 探测器上的积分为常数,即

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} I(x, y, x_0, y_0) \mathrm{d}x \mathrm{d}y = \text{const.}$$
(18)

采用图 2(b) 中的仿真条件,保持艾里斑能量 总值不变,将 F 数由 4 分别变为 2 和 8,结果如图 4 所示.对比图 2(b) 可知, F 数较小时,即像斑能量 集中时,精度极限曲面波动很大,在像素边缘处取 得最优定位精度,但在像素中心位置定位精度很 差.而 F 数较大时,精度极限曲面波动较小,指标 相对于前者来说比较折中.另外,在估计 x<sub>0</sub>时 y 方 向位置影响较小.

进一步地,由(1)式和(17)式可知,对于此艾 里斑模型,光学系统 F 数与波长 \ 对像斑能量集中



图 4 精度极限-像素相位曲面 (a) F数为 2; (b) F数为 8 Fig. 4. Relationship of the precision limit to the x and y pixel phase: (a) The F of the optical system is 2; (b) the F of the optical system is 8.

度有同样的影响规律,如果能量集中度指像面上像 斑的大小 (以像素为单位),则像素尺寸越大,能量 集中度越高.因此定义 F数和λ乘积与像素尺寸h 的比值为参数 R<sub>F</sub>

$$R_F = F\lambda/h. \tag{19}$$

 $R_F$ 反映了像斑的能量集中度情况,  $R_F$ 越小, 像斑 能量集中度越高, 在像面上覆盖的像素数越少. 即 使 F数、 $\lambda$ 、h发生改变, 只要  $R_F$ 不变, 则像斑集 中程度不变, 精度极限 (以像素为单位) 不变. 在艾 里斑能量总值不变的条件下, 改变  $R_F$ , y像素相位 为 0.5 时, x方向精度曲线和 x像素相位的关系 如图 5 所示. 可以看出,  $R_F$ 越小, 在像素边缘位置 定位精度越高, 但牺牲了像素中心位置的精度. 而 如果追求较好的总体精度指标  $\sigma_{all}$ , 应该将  $R_F$ 调 到一个适当小的数值, 在此例中  $R_F$ 为 1 左右,  $\sigma_{all}$ 较好.



图 5 y像素相位为 0.5 时的精度极限-x像素相位曲线 Fig. 5. Relationship of the precision limit and the x pixel phase when the y pixel phase is 0.5.

对不同  $R_F$ 条件下的精度极限曲面的  $\sigma_{all}$ 和  $\Delta_{std}$ 及像斑中心位于不同像素相位的最优精度和 最劣精度进行进一步研究.同时  $R_F$ 与衍射极限  $\Delta h$ (单位:像素)有关,

$$\Delta h \approx 1.22\lambda f/Dh = 1.22R_F,\tag{20}$$

将对像斑中心的定位精度与衍射极限进行比较,结 果如表 2 所列.可以看出,  $R_F$ 越小,虽然总体精度 指标较差,但当像斑中心位于像素边缘,可以取到 更高定位精度,在此例信噪比的情况下,最高定位 精度可以达到衍射极限的约 100 倍.因此若追求最 高定位精度,在像素尺寸固定的情况下,尽量减小 F数和波长的乘积,并使像斑中心位于像素边缘. 另外,表 2 的结果单位都为像素,若保持 F 数和波 长的乘积不变,仅增大像素尺寸,虽然  $R_F$ 变小,但 在像面上以微米为单位的定位精度并不会变好.可 以通过计算发现,仅增大像素尺寸,在像素边缘处 的定位精度 (单位: μm) 保持同等水平,其他位置 的定位精度 (单位: μm) 一般会变差.

总结来说, 衍射极限虽然不直接影响定位精度 极限, 但以限制能量集中度的形式, 制约着像斑中 心定位的精度极限. 适当的能量集中度 (本例中  $R_F$ 为1左右) 会使得定位总体精度极限最高, 继续 提高能量集中度会牺牲全量程的总体精度, 而在像 素边缘处获得更高的局部精度极限. 如当 F数为 2, 像素尺寸为2  $\mu$ m, 波长为 500 nm, 中心强度为 400 光子数/ $\mu$ m<sup>2</sup>, 暗电流噪声方差为 25, 估计 $x_0$ 的 总体精度极限为 0.019 像素 (38 nm), 像素中心取 得最差精度 0.057 像素 (114 nm), 像素边缘有最优 精度 0.007 像素 (14 nm). 将 F数变为 1, 则总体 精度极限变为 0.034 像素 (68 nm), 最差精度变为 0.080 像素 (160 nm), 最优精度变为 0.003 像素 (6 nm).

#### 3.3 计算窗口和计算方式

由 (3) 式, 局部区域A的选择也会对定位精度 造成影响.取  $R_F = 2$ ,此时中央亮斑半径为 2.44 像素,其他仿真条件与 3.2节中相同,分析不同 大小的计算窗口对精度极限的影响.在 3.1和 3.2节中计算窗口均能包含中央亮斑全部能量,如 图 4(b)窗口设为 11 × 11 像素,此时分别设置窗

Table 2. Results of the precision limit under different levels of spot energy	y concentration.
---	------------------

	$R_F = 0.25$	$R_{F} = 0.50$	$R_F = 1.00$	$R_{F} = 2.00$
$\sigma_{\rm all}/{\rm pixels}$	0.0335	0.0192	0.0136	0.0247
$\Delta_{ m std}/ m pixels$	0.0211	0.0122	0.0003	0.0002
最优精度/pixels	0.0033 (边缘)	0.0065 (边缘)	0.0130 (边缘)	0.0244 (边缘)
最差精度/pixels	0.0803 (中心)	0.0566 (中心)	0.0139 (中心)	0.0250 (中心)
衍射极限/pixels	0.3050	0.6100	1.2200	2.4400

口大小为 3 × 3 和 5 × 5, 结果如图 6 所示. 当窗 口太小涵盖不到中央亮斑的全部能量时, 精度极限 较差. 而窗口为 5 × 5 和图 4(b) 中 11 × 11 精度 结果差别不大.



图 6 精度极限-像素相位曲面 (a) 计算窗口为 3 × 3; (b) 计算窗口为 5 × 5

Fig. 6. Relationship of the precision limit to the x and y pixel phase: (a) The size of the window used for localization is  $3 \times 3$ ; (b) the size of the window is  $5 \times 5$ .

另外,在对像斑进行成像或定位过程中,有时 会用到相邻像素合并 (binning) 的图像读出模式和 多次测量定位的平均滤波方法.对于 binning 模式, 相当于在 F数和波长固定的情况下,增大像素尺 寸,对精度的影响关系可见 3.2节.对于n次测量 定位的平均滤波方法,由于其能将随机噪声降低到 原来的 $1/\sqrt{n}$ ,故能将定位精度提高 $\sqrt{n}$ 倍.对于 3.2节结论中的 F数为1的示例,若采取100次重 复测量滤波,在像素边缘处可获得 0.0003 像素 (0.6 nm)的精度极限.

4 实验像斑的精度极限

在实验室中进行了点目标成像实验.点目标光 源发出的光经过平行光管进入光学系统,在探测器 上成像.光学系统被固定在转台上,通过转台小角 度转动,采集像斑在不同像素相位的灰度值,以获 得 g<sub>ij</sub>(x<sub>0</sub>,y<sub>0</sub>),实验平台如图 7 所示.其中光学敏感 器为清华大学皮型星敏感器,焦距为 25 mm, F 数 为 2,主要敏感波长为 400—800 nm,探测器尺寸 为 5.3 μm.利用 2.1 节中的任意强度分布像斑精度 极限估计方法,在 y 像素相位固定的情况下,对 定位精度极限和 x 像素相位固定的情况下,对 定位精度极限和 x 像素相位的关系进行计算,如 图 8(a)所示,右上角为采样得到的灰度响应,此时 能量较为集中,故在像素边缘有较好的精度极限. 调节平型光管端光源的距离,减少像斑能量集中 度,如图 8(b)所示,可从右上角的灰度响应看出



图 7 实验平台 Fig. 7. Experiment platform.



图 8 实验室像斑的精度极限-x像素相位曲线 (a) 能量 较集中强度分布; (b) 能量较发散强度分布

Fig. 8. Relationship of the precision limit and the x pixel phase for laboratory obtained image spots: (a) The precision limit for a energy concentrated spot; (b) the precision limit for a spot with lower energy concentration.

像斑的能量变得发散了,此时精度极限曲线变得平缓,相对于图 8(a)有折中的表现.经过分析其能量分布不是标准的艾里斑,但其精度表现仍符合前文对艾里斑分析的定性结论.即为得到最优定位精度极限,应该尽可能提高能量集中度,并将像斑位于像素边缘,或者在测量中更相信边缘的测量结果.

#### 5 结 论

本文基于 CRLB 理论发展了针对任意强度分 布像斑的光学测量精度极限计算方法,并以典型光 斑模型艾里斑为例,分析了成像过程中反映信噪 比、能量集中度、计算方式的参数对定位精度的影 响规律,并得出结论:当暗电流噪声相对较大,或 者像斑能量较集中时,可使像斑中心移动到像素边 缘进行测量 (或更相信像素边缘处的测量结果), 以 获得更好的精度极限; 衍射极限以限制能量集中度 的形式制约着像斑中心定位的精度极限,适当的能 量集中度会使得总体定位精度极限最高,继续提高 能量集中度则会牺牲全量程的总体精度,提升像素 边缘处的测量精度,其可以远超衍射极限;可使用 多次测量的方式减少随机误差,使精度极限达到纳 米级甚至更高精度. 通过实验验证了所得结论对类 似艾里斑的像斑同样有效. 对于成像强度分布与艾 里斑有较大差异的,依然可使用本文所述方法进行 精度极限分析,来为原子及近原子尺度制造中光学 测量的应用和优化提供理论指导.

#### 参考文献

[1] Fang F Z, Zhang N, Guo D M, Kornel E, Benny C, Liu K,

Kazuya Y 2019 Int. J. Extrem. Manuf. 1 012001

- [2] Fang F Z 2020 China Mech. Eng. 537 5 (in Chinese) [房丰洲 2020 中国机械工程 537 5]
- [3] Betzig E, Patterson G H, Sougrat R, Lindwasser O W, Olenych S, Bonifacino J S, Davidson M W, Lippincott-Schwartz J, Hess H F 2006 Science 313 1642
- [4] Manley S, Gillette J M, Patterson G H, Shroff H, Hess H F, Betzig E, Lippincott-Schwartz J 2008 Nat. Methods 5 155
- [5] Patterson G, Davidson M, Manley S, Lippincott-Schwartz J 2010 Annu. Rev. Phys. Chem. 61 345
- [6] Bates M, Huang B, Dempsey G T, Zhuang X 2007 Science 317 1749
- Schmidt R, Wurm C A, Punge A, Egner A, Jakobs S, Hell S W 2009 Nano Lett. 9 2508
- [8] Folling J, Bossi M, Bock H, Medda R, Wurm C A, Hein B, Jakobs S, Eggeling C, Hell S W 2008 Nat. Methods 5 943
- [9] Hess S T, Gould T J, Gudheti M V, Maas S A, Mills K D, Zimmerberg J 2007 Proc. Natl. Acad. Sci. 104 17370
- [10] Shroff H, Galbraith C G, Galbraith J A, Betzig E 2008 Nat. Methods 5 417
- [11] Yildiz A, Forkey J N, McKinney S A, Ha T, Goldman Y E, Selvin P R 2003 Science 300 2061
- $\left[12\right]~$ Hidaka Y, Ishikawa M2012~US~Patent8223~345
- [13] Shaklan S, Sharman M C, Pravdo S H 1995 Appl. Opt. 34 6672
- [14] Shao M, Nemati B, Zhai R, Goullioud R, Malbet F, Leger A 2011 Proc. SPIE. 8151 81510V
- [15] Malbet F, Crouzier A, Leger A, Shao M, Goullioud R, Lagage P, Delpech M 2013 Proc. SPIE 8864 88641D
- [16] Joonhyung K, Jeawan H, Yong-Seok K, Dong-Youn L, Kyumin L, Sang-min L, Sang-il P 2003 Rev. Sci. Instrum. 74 4378
- [17]~ Wang Y L, Wang H M, Bi S S 2014 AIP~Adv. 4 057130
- [18] EMVA https://www.emva.org/wp-content/uploads/EMVA 1288-3.1 a.pdf [2020-11-15]
- [19] Winick K A, 1986 J. Opt. Soc. Am. A 3 1809
- [20] Wang Y L, Li X L, Bi S S, Zhu X F, Liu J H 2017 Meas. Sci. Technol. 28 015402
- [21] Fisher R A 1922 Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci. 222 309
- [22] Rao C R 1992 Breakthroughs in Statistics (New York: Springer) p235
- [23] Rao C R 1947 Math. Proc. Camb. Philos. Soc. 43 280
- [24] Janesick J, Klaasen K, Elliott T 1985 Proc. SPIE 570 7

## SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

## Analysis of optical measurement precision limit for close-to-atomic scale manufacturing<sup>\*</sup>

Zhan Hai-Yang Xing Fei<sup>†</sup> Zhang Li

(Department of Precision Instrument, Tsinghua University, Beijing 100084, China)
(Received 16 November 2020; revised manuscript received 21 December 2020)

#### Abstract

Measurement technology with nanometer scale or higher level precision is the basis and guarantee for developing atomic and close-to-atomic scale manufacturing. Optical measurement has the advantages of high precision, wide range and real-time measurement. The precision of localizing a single imaging spot's center is not limited by the diffraction limit and could reach nanometer scale. However, the shot noise of light and the dark current noise of the detector bring about a precision limit for optical measurement. Based on the Cramer-Rao lower bound theory, a precision limit estimation method for general imaging profiles is developed in this paper. Taking the typical Airy spot for example, the influences of the parameters such as signal-to-noise ratio, energy concentration and processing method on the positioning precision limit are analyzed, and suggestions and conclusions for improving the measurement precision are given. The precision limit of a laboratory imaging spot is calculated, which verifies that the conclusions are also suitable for the imaging profiles similar to the Airy spot. The research provides the analytical method and theoretical guidance for the application and optimization of optical measurement in atomic and close-to-atomic scale manufacturing.

Keywords: atomic and close-to-atomic scale manufacturing, optical measurement, precision limit PACS: 07.60.–j, 06.20.DK, 02.50.–r DOI: 10.7498/aps.70.20201924

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFB0501201) and the National Project for Research and Development of Major Scientific Instruments (Grant No. 51827806).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xingfei@mail.tsinghua.edu.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

#### 二维材料在生物传感器中的应用

罗实 魏大鹏 魏大程

Applications of two-dimensional materials in bio-sensors Luo Shi Wei Da-Peng Wei Da-Cheng 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 064701 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201613 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201613

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials 物理学报. 2018, 67(21): 218201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181636

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials 物理学报. 2020, 69(19): 196602 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709

#### 二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures 物理学报. 2020, 69(1): 017301 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486

二维过渡金属硫化物二次谐波:材料表征、信号调控及增强

Second harmonic generation of two-dimensional layered materials: characterization, signal modulation and enhancement 物理学报. 2020, 69(18): 184210 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200452

#### 基于二维材料异质结可饱和吸收体的超快激光器

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterial heterostructures as saturable absorber 物理学报. 2020, 69(18): 188102 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201235

基于滑动势能面的二维材料原子尺度摩擦行为的量化计算

Quantitative calculation of atomic-scale frictional behavior of two-dimensional material based on sliding potential energy surface 物理学报. 2017, 66(19): 196802 https://doi.org/10.7498/aps.66.196802

## 专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

## 二维材料在生物传感器中的应用\*

罗实<sup>1)2)</sup> 魏大鹏<sup>3)†</sup> 魏大程<sup>1)2)‡</sup>

(复旦大学高分子科学系,聚合物国家重点实验室,上海 200433)
 (复旦大学材料科学系,分子材料与器件实验室,上海 200433)

2) (及些八手材相杆手示,力手材相马轴针入强主, 工再 200400)

3) (中国科学院重庆绿色智能技术研究院,重庆重点多尺度制造技术实验室,重庆 400714)

(2020年9月28日收到; 2020年12月9日收到修改稿)

自石墨烯发现以来,大量二维层状材料被相继发现.二维材料中载流子被限制在界面1nm空间内,使其对 化学掺杂非常敏感,有望引起生物传感领域的技术变革.生物传感过程无论基于何种传感机制,都包含了检测 物识别和信号转化过程.检测物识别通常依靠传感界面的生物探针来完成,信号转换依靠二维材料来实现信 号输出.在传感界面处对生物探针和二维材料进行原子级精准构筑,则可精确调控传感过程中的物理化学过程, 优化器件的各项指标.本文综述了二维生物传感界面构筑领域的研究进展,重点介绍了目前几种常见的二维 生物传感器的传感机制和不同类型的生物探针精准构筑方法,探讨了未来生物传感界面研究的发展方向.

关键词:二维材料,生物传感,界面构筑 PACS: 47.61.Fg, 61.46.-w, 61.82.Rx, 68.65.-k

#### **DOI:** 10.7498/aps.70.20201613

### 1 引 言

近年来,二维材料由于其独特的结构以及物 理特性引起了学术界和工业界的广泛关注,被广泛 应用于催化、传感、电化学能量转化与存储以及 生物医疗等领域<sup>[1-6]</sup>.2004年,第一种二维材料即 单层碳原子的石墨烯被两位材料科学家 Geim 和 Novoselov<sup>[7]</sup>发现,引发了石墨烯的研究热潮.此 后,石墨烯越来越多的优异物理性质(超高迁移 率、导热性、高机械强度、低散射系数等)被发现. 由于石墨烯只有单原子层厚度,任何分子吸附到材 料表面都容易影响其表面电子输运,导致其导电性 对化学掺杂和电学掺杂都十分敏感<sup>[8–10]</sup>.同时石墨 烯具有稳定的化学性质、高比表面积以及表面可修 饰等特性.因此,石墨烯是开发高性能生物传感 器的理想材料.除石墨烯之外,还有大量的类石墨 烯二维层状材料,比如氮化碳(C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sup>[11-14]</sup>、过渡金 属硫族化合物(transition metal dichalcogenides, TMDs)<sup>[15,16]</sup>、氮化硼(BN)和过渡金属氧化物等. 相比于只有碳原子的石墨烯,这些二维材料有更丰 富的元素和结构组成,使它们在催化、传感、储能 等领域有广泛的应用.此外,半导体性的类石墨烯 二维层状材料制成的传感器信噪比和灵敏度往往 高于石墨烯,为高精度生物传感提供了更丰富的材 料选择.二维材料在生物传感领域展现出众多优异 的性质,也使得二维生物传感器成为了最近十年的 研究热点.

二维生物传感器通常是利用二维材料作为信 号转换元件来传递生物信号的器件.相较于传统的 生物传感器,二维材料制备的传感器在电子转移效 率、比表面积和掺杂灵敏度方面都远高于传统金属

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 中国科学院战略性先导科技专项(批准号: XDB3000000)、国家自然科学基金(批准号: 51773041, 61890940, 21603038)、 上海市自然科学基金(批准号: 18ZR1404900)和国家重点研发计划(批准号: 2018YFA0703200)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: dpwei@cigit.ac.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: weidc@fudan.edu.cn

材料.这也使得二维材料制备的电化学<sup>[17,18]</sup>、晶体管<sup>[19-25]</sup>和荧光(FRET)传感器<sup>[26-30]</sup>的灵敏度远高于传统金属和半导体制备的电化学、晶体管和荧光传感器.

目前,二维生物传感器的性能已经超过传统生 物传感器,二维材料掺杂和传感界面设计方法仍在 不断发展, 使得传感性能进一步提升. 将 N, B, S 等原子精准地掺杂到二维材料表面,有效增加材料 的电子态密度和活性,从而大幅提升二维电化学传 感器的灵敏度. 除了对二维材料精准原子掺杂以 外,在二维材料表面精准地构筑分子级生物探针可 以有效拓宽传感器的检测物范围.常见的生物探针 有酶、抗体、核酸适配体等.这些分子级生物探针 往往拥有强特异性和高灵敏度等特点. 但各自也有 一些不足,比如酶虽然特异性强,但其可检测物质 的范围较窄;抗体传感器虽然特异性强、检测范围 较广,但其生产成本高、各批次均一性较差;核酸适 配体作为一种可人工合成的新型生物探针,其特异性 强、检测范围广、各批次间均一性好,但是核酸适 配体筛选方法的专利授权费用高昂,限制其大规模 商业化开发. 除以上探针可用于构筑生物传感界面 外,一些生物和化学小分子也被用于精准地修饰传 感界面,用以精确调控被检测物质的相关化学反 应,实现对一些寿命很短的化学分子进行相关检测.

根据以上几种生物界面的修饰方法来看,对二 维生物传感界面进行精准的分子和原子构筑,精确 调控了传感过程中的相互作用和化学反应,进一步 有效提升器件灵敏度和检测物范围.开发新的原子 级界面构筑方法,对于高性能生物传感器的研究至 关重要.本文将综述在二维生物传感界面精准原子 构筑领域的最新进展,并探讨其存在的问题和未来 发展方向.

2 电学生物传感界面的精准制造

常见的电学生物传感器主要包括电化学生物 传感器<sup>[17,18]</sup>、场效应晶体管生物传感器<sup>[19-25]</sup>. 电化 学传感器是基于电化学反应,将化学信号(待测物 质的浓度、活度等)转变为直观可读的电信号(电 流、电阻、电位等)的装置. 如图 1(a)所示,过氧化 氢发生催化反应变成水和氧负离子,氧负离子通过 媒介将电子转移到工作电极上,从而改变电极上的 电流值大小<sup>[31]</sup>. 工作电极作为电化学传感器的感 应器,很大程度上影响着传感器的分析性能. 常见

的工作电极有玻碳电极、金电极、超微电极、碳糊 电极等. 制备新型电极材料 [32-37] 进而提高传感性 能是电化学传感器研究的核心问题. 场效应晶体管 生物传感器是基于场效应原理将化学信号转化成 电信号的装置. 如图 1(b) 所示, 石墨烯沟道表面的 生物探针捕获目标分子,目标分子通过双电层的场 效应实现对石墨烯沟道掺杂,从而改变漏极电流. 当目标分子带负电时,对石墨烯进行 P 型掺杂,石 墨烯的空穴变多,狄拉克点向右移动;当目标分子 带正电时,对石墨烯进行 N 型掺杂,石墨烯的电子 变多,狄拉克点向左移动<sup>[10]</sup>.如果晶体管的沟道不 是石墨烯这类半金属材料, 而是半导体材料, 比如 硫化钼、硒化钨等,这类晶体管通过生物探针捕获 带电目标分子,然后利用场效应降低沟道材料与电 极之间的肖特基势垒,从而使更多能量较低的电子 穿过沟道, 增加漏端电流, 如图 1(c) 和图 1(d) 所 示<sup>[38]</sup>.场效应晶体管生物传感器主要包含识别待 测物的生物探针和信号转化的导电沟道<sup>[39-51]</sup>.生 物探针修饰在沟道表面,捕获探测物后通过场效应 原理对沟道产生电荷掺杂作用,从而将化学信号转 化为电信号.开发新型的生物探针(酶、抗体、适配 体和有机小分子等)和修饰方法是高性能场效应晶 体管生物传感器研究的关键.

#### 2.1 二维材料掺杂及其生物传感应用

原子掺杂可以有效调节二维材料的电学性质 和表面化学势,比如氮(N)掺石墨烯可以有效增加 材料的自由载流子密度,以及导热导电能力<sup>[52,53]</sup>.N 掺杂石墨烯具有高的电子态密度,可以辅助电化学 中的还原反应,提高电化学生物传感器的灵敏度.

如图 2 所示, 一个氮掺杂的石墨烯电极可用于 葡萄糖氧化酶检测. 葡萄糖氧化酶能够催化葡萄糖 与氧气发生氧化反应, 产生葡萄糖酸和过氧化氢. 氮掺杂石墨烯的高电子态密度使其表面的过氧化 氢更容易发生还原反应, 从而可以得到更大的还原 电流信号, 有效提升了传感器的灵敏度. 硼原子掺 杂的石墨烯也展示了优异的电催化活性, 基于硼掺 杂的石墨烯被广泛用于电化学检测, 比如可以检测 对苯二酚<sup>[54]</sup>、过氧化氢<sup>[55]</sup>、鸟嘌呤<sup>[56]</sup>等. 此外, 硫 原子掺杂的石墨烯可以有效增加石墨烯的表面积, 从而提升传感器性能<sup>[57]</sup>. 在二维材料表面进行元 素掺杂, 实现了电化学传感界面的精准原子构筑, 是一种有效改善电化学传感器性能的方法.



图 1 (a) 电化学传感过程示意图<sup>[31]</sup>; (b) 石墨烯场效应晶体管利用场效应检测带电分子传感过程示意图<sup>[10]</sup>; (c) 硫化钼晶体管检 测 pH 值时吸附离子过程示意图; (d) 吸附离子前后, 硫化钼能带示意图; 吸附离子前, 半导体与电极之间形成肖特基势垒, 能量 较低的电子无法穿越势垒; 吸附离子后, 相当于给晶体管增加了栅极电压, 使得势垒降低, 能量较低的电子也可以穿越势垒; 除 此之外, 还有少部分电子可以以隧穿形式穿过势垒<sup>[38]</sup>

Fig. 1. (a) Schematic of sensing mechanism of electrochemical sensors<sup>[31]</sup>. (b) Schematic of sensing mechanism of graphene transistor<sup>[10]</sup>. (c) Illustration of the principle of pH sensing. At lower pH (higher concentration of H<sup>+</sup> ions), the OH group on the dielectric surface gets protonated to form  $OH_2^+$ , leading to a positive surface charge on the dielectric, while at higher pH, the OH group gets deprotonated to form O, leading to a negative surface charge on the dielectric. (d) Schematic band diagram illustrating the current flow mechanism in (n-type) field effect transistors (FETs) with the semiconducting layer having a considerable band gap. Only electrons having an energy greater than the barrier height can cross the barrier and contribute to current as shown by the green arrow. At low gate voltage ( $V_{GS1}$ ), few electrons (within the green circle) can cross the barrier. After the application of a higher gate voltage ( $V_{GS2}$ ), more electrons (within the green circle) can cross the barrier; In the case where the semiconducting channel has a very small band gap, not only can electrons flow above the top of the barrier, but electrons with lower energies can also tunnel through the barrier, which can increase the leakage current<sup>[38]</sup>.

#### 2.2 金属纳米颗粒修饰生物传感界面

金属纳米颗粒修饰二维材料可以有效提升材料的导电性和电子转移能力,从而提升电极的活性.如图 3(a)—(d)所示,Su 等<sup>[58]</sup>用金纳米颗粒修饰硫化钼,增加了硫化钼的导电性和纳米结构的稳定性,实现了对多巴胺的高灵敏度探测(探测极限为80 nmol/L).铜纳米颗粒也被用于硫化钼纳米片的修饰,成功在碱性环境中实现了对葡萄糖的检测<sup>[59]</sup>.此外,半金属的石墨烯也常被用于修饰硫化钼纳米片,石墨烯不仅可以增加硫化钼的导电性,还可以提供一个多孔结构来提高其催化能力,如图 3(e)和图 3(f)所示<sup>[60]</sup>.石墨烯修饰的硫化钨也展示了较强的活性,被用于检测邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚等<sup>[54]</sup>.在二维生物

传感界面精准构筑金属纳米颗粒可以提升材料的 导电性、催化效率, 是一种改善电化学类器件的有 效方法.

#### 2.3 酶修饰生物传感界面

酶是一种高催化效能且特异性强的传感物,可 用于识别一些特定的被酶催化的生物分子.生物分 子与酶的反应产物能有效对石墨烯进行掺杂,从而 可以改变晶体管沟道的跨导,将被测物浓度转化成 电信号.在多数传感原理中,都需要生物分子以共 价键结合到石墨烯表面,这会破坏石墨烯的 sp<sup>2</sup>结 构和生物分子的折叠结构.而酶传感器是以静电吸 附力附着在石墨烯表面,很好地避免了共价键对生 物分子和石墨烯 sp<sup>2</sup>结构的破坏.





Fig. 2. (a) Schematic representation of N-doped graphene. Gray for the carbon atom, blue for the nitrogen atom, and white for the hydrogen atom. (b) Cyclic voltammograms of  $GO_x$  immobilized on N-doped graphene electrode (solid line) and graphene electrode (dashed line) in N<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol/L phosphate buffered saline (PBS) solution (pH 7.0). Dotted line is for the background. Scan rate is 0.05 V/s. (c) Current-time curves for  $GO_x$  immobilized on GCE, graphene electrode, and N-doped graphene electrode at -0.15 V in 0.1 mol/L PBS (pH 7.0) with successive addition of 0.1 mmol/L glucose<sup>[1]</sup>.



图 3 (a) 硫化钼的隧道电子显微镜 (TEM) 图; (b) 金纳米颗粒在硫化钼上的 TEM 图; (c) 基于金纳米颗粒@硫化钼纳米片修饰 的光滑碳电极测试不同浓度多巴胺的循环伏安曲线 (1  $\mu$ M = 1  $\mu$ mol/L); (d) 氧化峰电流和多巴胺浓度的关系曲线<sup>[60]</sup>; (e) 石墨 烯-硫化钼混合物的扫描电子显微镜 (SEM) 图; (f) 硫化钼-石墨烯高分辨 TEM 图; (g) 三种不同电极 (光滑碳电极、石墨烯在光滑碳电极上) 在 5 mmol/L Fe (CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>溶液中的伏安循环曲线; (h) 不同浓度的对乙酰氨基酚用 硫化钼-石墨烯电极测试的微分脉冲伏安曲线<sup>[57]</sup>

Fig. 3. Tunneling electron microscope (TEM) images of the (a)  $MoS_2$  and (b)  $AuNPs@MoS_2$  nanostructures; (c) differential pulse voltammetric curves of different dopamine (DA) concentrations at  $AuNPs@MoS_2/GCE$ ; (d) plot of oxidation peak currents vs. DA concentrations derived from voltammograms of differential pulse voltammetry  $(DPV)^{[60]}$ ; (e) scanning electron microscope (SEM) images of  $MoS_2$ -Gr; (f) high-resolution TEM of  $MoS_2$ -Gr; (g) CVs of GCE, Gr/GCE and  $MoS_2$ -Gr/GCE in 5 mmol/L Fe  $(CN)_6^{3-/4-}$  containing 0.1 mol/L KCl; (h) DPVs of 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 10, 20, 40, 60, 80 and 100 µmol/L acetaminophen (from bottom to top) at  $MoS_2$ -Gr/GCE in 0.1 mol/L PBS (pH 7.0) <sup>[57]</sup>.

如图 4(a) 和图 4(b) 所示, 尿素酶以静电力吸附在石墨烯上, 避免了对石墨烯的破坏, 也能高效催化尿素的水解反应. 水解反应的产物会改变溶液的 pH 值, 从而影响石墨烯晶体管的电流值<sup>[61]</sup>. 此外, Huang 等<sup>[62]</sup> 用葡萄糖氧化酶和谷氨酸脱氢酶修饰石墨烯场效应晶体管, 实现了对葡萄糖和谷氨

酸的灵敏检测. 在此工作以后, Kavitha 等<sup>[63]</sup> 开发 了一款更加灵敏的利用氧化锌纳米颗粒修饰石 墨烯薄膜的葡萄糖传感器. 酶除了能用于场效应晶 体管修饰之外, 还能修饰在电化学传感器的电极 上, 实现高效动态的生物检测, 如图 4(c) 和图 4(d) 所示<sup>[64]</sup>.



图 4 (a) 液体栅极石墨烯场效应晶体管示意图; (b) 由尿素酶连接的多层石墨烯对尿素催化水解反应的示意图<sup>[61]</sup>; (c) 自组装辣 根过氧化物酶-石墨烯纳米片复合材料示意图; (d) 玻碳电极和辣根过氧化物酶-石墨烯纳米片复合电极对过氧化氢溶液的动态电 学响应<sup>[64]</sup>

Fig. 4. (a) Illustration of the solution gated reduced-graphene-oxide FET and the interdigitated channel; (b) schematic of the urease-polyethylenimine multilayer film and the urease-catalyzed hydrolysis of  $\text{urea}^{[61]}$ ; (c) schematic representation of the self-assembled horseradish peroxidase (HRP)-graphene sheets (GSs) hierarchical bionanocomposites on glass carbon electrode and electron transfer process of the composites on the electrode surface; (d) dynamic amperometric response of the modified electrodes to successive additions of  $\text{H}_2\text{O}_2$ : SGSs electrode (curve a) and HRP-GSs electrode (curve b) in a stirred 0.1 mol/L PBS (pH 7.0) solution containing 1.0 mmol/L hydroquinone<sup>[64]</sup>.

#### 2.4 抗体修饰生物传感界面

抗体是利用其与抗原的氢键来捕获和识别目 标分子的,然后利用场效应将检测物浓度转化为电 信号.相比于酶的传感机制,抗体的识别范围更广, 可以识别蛋白质、核酸、病毒、小分子化合物等.因 此,基于抗体修饰的生物传感器也比酶修饰的生物 传感器应用更广. 如图 5 所示, 抗体修饰在硫化钼 晶体管的介电层上,实现了对肿瘤坏死因子 $\alpha$ 的 有效检测[65]. 除硫化钼以外, 抗体也修饰在其他二 维材料的晶体管上来检测相关病原体. Mao 等 [66] 利用金纳米颗粒将免疫球蛋白G抗体连接在还原 氧化石墨烯晶体管上,将探测极限提升到 2 ng/mL. Chen 等<sup>[67]</sup> 用金纳米颗粒将免疫球蛋白 G 抗体 修饰在黑磷晶体管上,取得了优异的探测极限 (10 ng/mL)和响应时间 (< 10 s). 抗体和酶传感 器都利用哺乳动物细胞生产,这也造成了其成本 高,各批次差异性较大等特点,对器件性能标定造 成了较大困难.因此,实现生物探针的人工合成对 于生物传感器大规模商业应用至关重要.

### 2.5 DNA 及 DNA 适配体修饰生物传感 界面

核酸适配体是利用固相合成技术,各个批次间 差异小,产品均一性高,且其生产时间(数小时)也 远远小于抗体的生产时间(数天至数月).此外,核 酸适配体的识别靶点也远大于抗体,可识别离子、 多肽、小分子化合物、蛋白质、核酸、病毒、细菌、 细胞和组织等. 所以, 人工筛选的核酸适配体有极 好的商业应用前景. DNA 适配体有两种机制实现 生物信号到电信号传感. 第一种情况: 当目标分子 带电时, DNA 适配体包裹其靠近石墨烯表面, 会 在石墨烯内部感应出与目标分子带电特性相反 的电荷,对石墨烯进行掺杂,导致其狄拉克点偏移. 第二种情况:由于 DNA 适配体独特的二级和三级 结构, 当包裹目标分子时, DNA 适配体自身的结 构发生改变,成为一个稳定的紧凑结构,并产生电 子丰富的芳香结构,这种芳香结构与石墨烯直接相 互作用形成 π-π结构, 电子通过 π-π 键从 DNA 适配体直接转移到石墨烯中,从而改变石墨烯内部



图 5 (a) 硫化钼场效应晶体管生物传感器示意图, 其中功能层用氧化铪和抗体修饰, 用于检测肿瘤坏死因子 α (TNF-α); (b) 硫 化钼晶体管的光学照片, 沟道长 5 μm, 宽 6 μm; (c) 集成微流道系统的生物传感器光学照片; (d) 硫化钼晶体管在不同浓度 TNFα下的转移曲线<sup>[6]</sup>

Fig. 5. (a) Functionalization of the HfO<sub>2</sub> effective layer with antibody receptors and subsequent TNF- $\alpha$  detection; (b) an exemplary MoS<sub>2</sub> transistor with channel length (L) and width (W) of 5 µm and 6 µm, respectively; (c) a transistor biosensor integrated with a microfluidic channel system connected with an inlet/outlet tubing kit, which is driven by a motorized syringe pump; (d) transfer characteristics of an exemplary MoS<sub>2</sub> transistor sensor measured at various biodetection stages, following the sequence of bare transistor, antibody functionalization, and inputs of TNF- $\alpha$  solutions with concentrations of 60 fmol/L (fM), 300 fmol/L, 600 fmol/L, 3 pmol/L (pM), and 6 pmol/L<sup>[65]</sup>.

载流子浓度密度,引入n型掺杂,转移特性曲线 左移.

适配体结合石墨烯超高的迁移率,适配体石墨 烯 FET 将会是一个检测范围广、特异性强、灵敏 度高、检测极限低的生物传感器件.最初,Ohno 等<sup>[8]</sup>将免疫球蛋白适配体修饰到石墨烯 FET 沟道 上,实现了对免疫球蛋白的灵敏检测,检测极限为 0.29 nmol/L.此后,一系列放大信号的方法被开 发,Kim 等<sup>[68]</sup>将金纳米颗粒修饰在被检测物质 (抗原 63 5-12)上,当目标物被适配体捕获后,金纳 米颗粒进一步提升石墨烯沟道导电性,检测极限被 降低到 1.2 amol/L,如图 6(a)所示.Gao 等<sup>[69]</sup>提 出了利用核酸循环扩增反应提升传感器信噪比的 方案,将检测极限降低到 50 amol/L.

除了 DNA 适配体用于生物检测外, DNA 单链也可以修饰 FET 传感器来精准检测某一特定序列 DNA 链. 如图 7 所示, 一个石墨烯阵列生物传感器被集成在电路板上, 顶上装配了一个用 PDMS

制成的微流道通道.此外他们开发了一项选择性修 饰 DNA 探针的技术,利用这种技术可以选择修饰 的位点.利用 DNA 选择性修饰技术,这个装置可 实现对流过微流道的同一液体分别检测不同 DNA 的浓度<sup>[70]</sup>.近年来,利用 DNA 折纸技术可以在传 感界面处构筑形态各异的分子级结构,有效改善器 件灵敏度和检测极限.

#### 2.6 磷脂膜修饰生物传感界面

在生物传感过程中,通常需要受体分子来识别 和捕获目标分子.如果这些受体分子处于生物友好 的环境(磷脂细胞膜)中,其探测性能可以得到优 化.如图8所示,活性磷脂分子能以微米级精度在 石墨烯衬底表面特定的位置组装出特定尺寸的薄 膜.在磷脂膜上的键对碳具有亲和力,使其在石墨 烯衬底上的流平性非常好,可以形成单分子层磷脂 膜.并且磷脂薄膜可以连接一些官能团,这也使得 磷脂膜拥有修饰纳米生物探针的能力,证明了它在



图 6 (a) 适配体修饰在石墨烯场效应晶体管用于抗原检测的示意图; (b) 狄拉克点偏移电压与抗原浓度的关系图; (c) 漏端电流 变化值与抗原浓度的关系图, 检测器件为适配体修饰的石墨烯 FET 和抗体修饰的石墨烯 FET<sup>[68]</sup>

Fig. 6. (a) Schematic illustration of the aptamer-immobilized graphene FET for detection of protective antigen (PA); (b)  $V_{\text{g,min}}$  shift  $(\Delta V_{\text{g,min}})$  vs. PA concentration in PBS solutions with different probe molecules. The  $\Delta V_{\text{g,min}}$  value was obtained by calculating the difference in charge neutrality point,  $V_{\text{g,min}}$ , as a reference for the device with no binding of PA; (c) change in the minimum sourcedrain current  $(I_{\text{ds,min}})$ ,  $\Delta I_{\text{ds,min}}/I_{\text{ds,min}}^* \times 100$  (%) vs. PA concentration. Here,  $I_{\text{ds,min}}^*$  is the  $I_{\text{ds,min}}$  for the device with no binding of PA<sup>[68]</sup>.

生物传感上拥有的巨大潜力.如图 8(d) 所示,链霉 亲和素可以特异性地连接在磷脂膜上而不连接在 牛血清蛋白上.通过链霉亲和素的特异性修饰,可 将所需要的抗体连接到链霉亲和素上,从而制备一 个具有特异性识别能力的石墨烯生物传感器<sup>[71]</sup>. 在传感界面处精准构筑这类生物分子,可以有效调 控传感过程中的背景环境,为传感过程提供一个更 加友好的生物环境.

#### 2.7 有机小分子修饰生物传感界面

生物传感器通常大多数靠抗体、DNA、核酸适 配体等受体分子来捕获目标物,从而对 FET 的沟 道表面进行电学掺杂.但面对一些寿命很短的检测 物时,利用受体分子检测目标分子的方法就会失 效.当检测物寿命很短时,利用剪切反应则能快速 检测目标分子.图9所示为一个超高灵敏度的羟基 自由基的石墨烯 FET 传感器.羟基自由基超高的 反应活性和超短的寿命阻碍对其进行高灵敏度的 检测.这个器件则是利用羟基自由基的内剪切反应 来改变原卟啉对石墨烯沟道的电学掺杂,从而实现 超低检测极限 (10<sup>-9</sup> mol/L) 的实时检测 (2 s). 这 种在传感界面处精确构筑一些化学小分子, 从而精 准控制被检测分子的相关化学反应, 为超短寿命物 质的检测提供了有效而可靠的方法<sup>[72]</sup>.

#### 2.8 二维材料的三维结构界面构筑

生物传感过程中,除了对表面进行修饰不同的 生物探针来构筑传感界面之外,还可以对二维材 料的几何结构进行改造,构建一些基于二维材料的 三维结构来提升传感界面的性能.如图 10 所示, Hwang 等<sup>[73]</sup>利用预拉伸衬底,然后在 110 ℃ 下退 火,石墨烯随着柔性衬底一起褶皱,产生纳米结构 的褶皱石墨烯薄膜.这类具有纳米结构的石墨烯薄 膜有效增加了传感界面的德拜长度,在褶皱结构的 凹陷处,其德拜长度远大于平坦石墨烯的德拜长 度.因此,凹陷处 DNA 链将有更多的碱基对能够 对石墨烯产生电学掺杂效应,极大提升了传感信 号,降低了生物传感器的检测极限 (检测极限为 600 zmol/L 在缓冲溶液中, 20 amol/L 在人血清溶 液中).



图 7 (a) 石墨烯场效应晶体管阵列带有一个微流道通道的示意图; (b) 器件界面示意图; (c) 器件光学显微镜图; (d) DNA 探针修饰示意图,两种 DNA 通过酰化牛血清蛋白和链霉亲和素连接到石墨烯表面,其中一种 DNA 修饰荧光分子 Cy3,另外一种修饰 荧光分子 Cy5. 先分别在奇数位点施加+1.2 V 电压,偶数位点施加-1.2 V 电压,将带有 Cy3 的 DNA 探针固定到奇数位点;然后 在偶数位点加+1.2 V 偏压,奇数位点不加偏压,带有 Cy5 的 DNA 探针被固定到偶数位点上; (e) 带有 Cy3 和 Cy5 的 FET 阵列的 共聚焦荧光成像图,其中 Cy3 发出红色荧光, Cy5 发出绿色荧光<sup>[70]</sup>

Fig. 7. (a) Illustration and image of an 8-graphene-electrode/FET array with a microfluidic channel on top. This entire device sits on a printed circuit board. (b) Cross-sectional illustration of an individual graphene site. (c) Optical micrograph of a portion of a fabricated graphene array. For an individual graphene site,  $W = 90 \ \mu\text{m}$  and  $L = 45 \ \mu\text{m}$  (scale bar, 120  $\mu\text{m}$ ). (d) During the immobilization of Cy3-labelled probe DNA and associated streptavidin, even- (odd-) numbered sites are biased at 1.2 V (-1.2 V) (20 and 120 s for streptavidin and Cy3-labelled probe DNAs, respectively). During the subsequent immobilization of Cy5-labelled probe DNAs and associated streptavidin, the even- (odd-) numbered sites are left unbiased (biased at 1.2 V), with the same timing scheme as before. (e) Confocal fluorescence image (false coloured) of the array with Cy3 and Cy5 probe DNAs shown, respectively, as red and green, and the corresponding normalized fluorescence intensity. The averaged fluorescence intensities across the four evennumbered and four odd-numbered graphene sites with Cy5 intensity are normalized to the maximum Cy3 intensity; \*P < 0.05; \*\*P <0.01; error bars represent  $\pm 1$  s.d. Scale bar, 100  $\mu\text{m}^{[70]}$ .

3 光学生物传感界面构筑

光学生物传感器主要分为两种,一种是利用具 有荧光猝灭能力的二维材料制备的荧光生物传感 器<sup>[20-24]</sup>,另一种是利用二维材料的强等离激元共 振 (surface plasmon resonance, SPR)效应制备的 SPR 生物传感器<sup>[74,75]</sup>.一些典型的二维材料如氧 化石墨烯、石墨烯和二硫化钼等,在能量转移体系 中是优良的能量受体.染料上的能量易于转移到这 些二维材料上,导致荧光猝灭.基于此原理,被荧 光标记过的 DNA 或者核酸适配体作为识别单元 修饰在二维材料上,可用于 DNA、蛋白质和其他 生物小分子的检测.此外,相较于传统金属薄膜的 SPR,二维材料的 SPR 对于光相位变化十分灵敏. 基于这一原理,在二维材料表面修饰一些生物探 针,当其捕获到目标分子时,二维材料界面处 SPR 的相位变化十分剧烈,可实现对一系列生物分子的 高灵敏传感.相较于电学生物传感器,光学生物传 感器信号更稳定,可以避免温漂等因素的干扰.但 是光学生物传感器测试系统较为复杂和庞大,难以 将器件微型化.



图 8 磷脂膜在二氧化硅和石墨烯上的示意图 (a) 部分区域单层、部分区域双层的磷脂膜在二氧化硅上; (b) 双层磷脂膜修饰 在石墨烯表面; (c) 在石墨烯衬底上的单层磷脂分子被牛血清分子包围; (d) 链霉亲和素被特异性绑定在生物酰化的基团上, 牛血 清蛋白阻止了链霉亲和素的非特异性绑定<sup>[7]</sup>

Fig. 8. Proposed membrane organization on silicon dioxide and graphene. 1, 2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DOPC) headgroups are marked in red, Biotin-PE headgroups in green. (a) Base monolayer and additional bilayer on silicon dioxide in air; (b) single bilayer on graphene in air and (c) monolayer of phospholipids on graphene surrounded by bull serum albumin (BSA) layer under water; (d) streptavidin can later be bound to the biotinylated headgroups of the phospholipids from solution with BSA and DOPC preventing unspecific binding to the substrate<sup>[71]</sup>.



图 9 (a) 石墨烯 FET 传感器传感机制示意图; (b) 液栅晶体管 LV曲线, 四条曲线分别为纯石墨烯晶体管转移曲线 (黑色), 经 历金纳米颗粒/半胱胺-原卟啉修饰石墨烯 FET 的转移曲线 (红色), 经历金属离子修饰后石墨烯 FET 的转移曲线 (10<sup>-4</sup> mol/L Cd<sup>+</sup>, 绿色), 经历剪切反应后石墨烯 FET 的转移曲线 (10<sup>-4</sup> mol/L·OH, 蓝色); (c), (d) 石墨烯/金/半胱胺-原卟啉传感器对铬离子 和羟基的实时响应曲线 (1 M = 1 mol/L)<sup>[72]</sup>

Fig. 9. Detection performance and mechanism of the FET sensor: (a) Schematic diagram of the  $\cdot$ OH detection; (b) liquid gate transfer curves of a FET device of pristine graphene (black), after decoration of gold nanoparticle/cysteamine-protoporphyrin (red), after metallic ions (10<sup>-4</sup> mol/L Cd<sup>2+</sup>, green), and after shear reaction (10<sup>-4</sup> mol/L  $\cdot$ OH, blue), when liquid gate voltage ( $V_g$ ) varies from –400 to 800 mV; (c), (d) real-time electrical responses of a graphene/Au/Cys-PP FET device upon successive addition of Cd<sup>2+</sup> and subsequent  $\cdot$ OH<sup>[72]</sup>.

#### 3.1 等离激元共振传感界面构筑

光学生物传感器的界面修饰工程和电学生物 传感器是相似的,都是通过表面的 DNA 链或者适 配体来捕获目标分子 (DNA、生物分子、金属离子 等). 但是, 基于光学原理的生物传感器在捕获目标 分子后产生的通常是光学信号的变化, 比如表面等 离激元共振吸收峰的偏移、荧光猝灭等. 如图 11 所示, Zeng 等<sup>[76]</sup>构筑了一个石墨烯-金的超表面结



图 10 (a) 平坦石墨烯晶体管 DNA 传感器和褶皱石墨烯晶体管 DNA 传感器的截面示意图,黑色为探针 DNA,红色为目标 DNA 链,蓝色线代表德拜长度,在凹陷结构中的 DNA 链有更长的部分在德拜长度以内;(b) 平坦石墨烯晶体管和褶皱石墨烯晶体管的制作流程示意图;(c) 狄拉克点偏移量与被测 DNA 浓度关系图 (1 M = 1 mol/L);(d) 在人血清中,石墨烯狄拉克点偏移与 被测 DNA 浓度关系图<sup>[73]</sup>

Fig. 10. (a) Cross-sectional scheme of the flat (left) and crumpled (right) graphene FET DNA sensor. Probe (black) and target (red) DNA strands are immobilized on the surface of graphene. The blue dot lines represent Debye length in the ionic solution and the length is increased at the convex region of the crumpled graphene, thus more area DNA is inside the Debye length, which makes the crumpled graphene more electrically susceptible to the negative charge of DNA. (b) Fabrication of FETs and experimental process flow. Graphene on pre-strained PS substrate was annealed at 110 °C to shrink the substrate and crumple the graphene. Then source and drain electrodes were applied and solution-top gate was used. In case of flat graphene FET, the annealing process was omitted. (c) Dirac voltage shift of the FET sensor with detection of hybridization using DNA probe. NC is non-complementary control sequences used in the experiments. (d) Dirac voltage shift of the FET sensor with miRNA detection of hybridization. Target RNA spiked in human serum was treated on the FET sensor. Human serum is complex mixture of biological components<sup>[73]</sup>.

构, 在表面等离激元导致电场最强时, 产生了一个 相位奇变点, 这一奇变点对石墨烯-金周围介质极 度灵敏, 当有物质吸附到石墨烯表面, 奇变点处的 相位就会产生很大的变化. 此外, 利用石墨烯的 SP<sup>2</sup>轨道杂化结构, 可与带有苯环的生物分子形成 π-π相互作用, 有效地捕获一些生物分子, 如 DNA、 细胞因子等. Kravets 等<sup>[7]</sup> 利用石墨烯与金纳米锥 阵列形成的强耦合, 在 600 nm 处产生一个强相位 奇点, 实现单分子检测. 除了利用生物探针捕获检 测物之外, 分子的振动指纹也可以用于检测化学分 子. Daniel 等<sup>[8]</sup> 利用石墨烯纳米带阵列在中红外 产生的强等离激元, 放大了分子振动的吸收峰, 实 现了对化学分子的精准识别.

#### 3.2 荧光共振能量转移生物传感界面构筑

由于石墨烯具有很强的荧光猝灭能力 (远超过

传统有机材料)和生物相容性,基于荧光共振能量 转移的石墨烯生物传感器也引起了大量的研究.他 们被广泛应用在 DNA、蛋白质和金属离子的检测 中.金属离子检测主要基于其与寡核苷酸相互作用 这一原理.例如,基于银离子与胞嘧啶、汞离子与 胸腺嘧啶特殊的相互作用,一系列银离子与汞离子 传感器被制造.如图 12(a)所示,Wen等<sup>[79]</sup>利用含 有胞嘧啶的寡核苷酸与氧化石墨烯(GO)耦合形 成的生物传感器检测银离子.当银离子被添加进溶 液中,带有荧光标记的寡核苷酸探针形成茎环结 构,增加了氧化石墨烯与荧光分子的距离,使其不 再被氧化石墨烯猝灭.荧光强度提供了银离子量化 的可读数据,这个传感器展示了优异的特异性识 别能力和较低的检测极限(5 nmol/L),这一浓 度达到了美国环境保护机构饮用水的标准.其他科



图 11 (a) 石墨烯超表面设计, 将石墨烯沉积在金表面; 为了激发石墨烯-金界面处表面等离激元极化, 一束光通过一个玻璃棱 镜照射在 50 nm 金薄膜上, 然后反射到另外一个面; 金纳米颗粒连接到 DNA 上作为 SPR 增强的标签; (b) 光的反射率 (黑线) 和 相位 (红线) 作为光照射在石墨烯-金界面处入射角的函数, 其中, 相位在 SPR 曲线最小值处经历了一个奇变点; (c) 对比了纯石 墨烯和石墨烯加金纳米颗粒 (石墨烯先利用 π-π 相互作用与 DNA 连接, 然后将金纳米颗粒连接到 DNA 上, 从而增强 DNA 检测 信号) 两种器件对单链 DNA 浓度检测的信号强度<sup>[76]</sup>

Fig. 11. Designs of graphene-gold metasurface architectures. (a) Basic architecture with a layer of graphene deposited on the gold surface. To excite surface plasmon polariton over the graphene-gold interface, a light beam is typically passed through a glass prism and reflected from a 50 nm gold film deposited on one of its facets. (b) Calculated reflectivity (black) and phase (red) of light as functions of the angle of light incidence of the gold-graphene interface, corresponding to maximum probing field. Phase experiences a sharp singularity in the minimum of SPR curve. (c) Response and magnitude of enhancement (in the bracket) obtained with (circles) and without (squares) exposing the monolayer graphene-coated sensing film to positive-charged Au NPs after ssDNA<sup>[76]</sup>.



图 12 (a) 银离子荧光传感器示意图, 特异性识别银离子的 DNA 链在和银离子相互作用后导致 DNA 链构型改变, 从而 DNA 链 从氧化石墨烯上脱附, DNA 所携带的荧光分子产生荧光<sup>[79]</sup>; (b) 铅离子调节 DNA 酶与氧化石墨烯的相互作用的示意图<sup>[81]</sup>; (c) 汞 离子探测机制示意图<sup>[82]</sup>

Fig. 12. (a) Schematic illustration of the fluorescence sensor for  $Ag^+$  ions based on the target-induced conformational change of a SSO and the interactions between the fluorogenic silver-specific oligonucleotide probe and graphene oxide  $(GO)^{[79]}$ . (b) Schematic for the Pb<sup>2+</sup>-modulated interactions between DNAzyme and GO. Inset is the fluorescence spectrum of a mixture of DNAzyme and GO upon interaction with 0 mol/L (top curve) and 2 mmol/L (bottom curve) of Pb<sup>2+</sup> in a Tris-HCl buffer (50 mmol/L, pH = 7.4) solution containing 50 mmol/L NaCl<sup>[81]</sup>. (c) Schematic of the proposed detection mechanism (for clarity, pristine graphene is used to represent GO)<sup>[82]</sup>.

研人员也利用这一传感机制并进一步调节器件设计, Cui 等<sup>[80]</sup>利用石墨烯量子点作为荧光标记替 代传统的荧光染料, 发展了一个超灵敏的汞离子传 感器.

酶和氧化石墨烯的耦合功能化也构建了一些 新型荧光生物传感器. 如图 12(b) 所示, Fan 等[81] 研究了铅离子与 8-17 DNA 酶的相互作用, 他们基 于铅离子可剪切 17S 链原理,从而调节 8-17 DNA 酶与氧化石墨烯相互作用,制备了一个灵敏的铅离 子传感器. 被剪切后的 DNA 酶变成 DNA 单链被 吸附在氧化石墨烯表面,荧光标记被氧化石墨烯猝 灭,从而通过猝灭的荧光信号强度来量化铅离子浓 度<sup>[81]</sup>. 除此之外, 为了进一步改善传感器灵敏度, 许多信号扩增方法被尝试. 一个典型的信号扩增方 案是利用杂化链式反应来实现荧光信号扩增,如 图 12(c) 所示. 两个发夹探针和一个辅助 DNA 被 设计和应用, 当汞离子被加入溶液中, 杂化链式反 应通过汞离子和辅助 DNA 开启. 杂化链式反应产 生的双链 DNA 从氧化石墨烯表面脱附, 荧光信号 被检测到. 这类基于杂化链式反应的传感器展现了 高的灵敏度和选择性, 检测极限为 0.3 nmol/L, 展 示了其在生物检测中极大的潜力[82].

#### 4 结 论

二维材料自石墨烯被发现以来,由于具有高表 面积、稳定的化学性质和优异的电子转移能力,使 其在生物传感领域受到广泛的关注,目前也已经出 现大量相关研究报道.在这些基于二维生物传感的 研究中,不乏一些高性能和高稳定性的器件出现, 初步满足了实际应用的需求.未来以下3个方向还 需要进一步研究.

1) 当前二维材料价格昂贵, 高质量单晶二维 材料的大面积生长仍然存在问题. 探索低成本、高 质量、大面积的高效合成方法是推动二维材料实际 应用的重要课题.

2) 二维材料传感功能界面构筑通常利用化学 方法实现, 缺点是难以精准控制传感功能界面的生 物探针位置与密度, 从而导致各批次器件的均一性 还不够理想. 因此, 对于传感功能界面生物探针位 置及密度的精确控制至关重要.

3) 与实际需求结合,发展二维生物传感器的 商业化示范应用,为最终大规模应用打开突破口.

#### 参考文献

- Wang Y, Shao Y, Matson D, Li J, Lin Y 2010 ACS Nano 4 1790
- [2] Zhu C, Zhai J, Wen D, Dong S 2012 J. Mater. Chem. 22 6300
- [3] Guo S, Dong S 2011 Chem. Soc. Rev. 40 2644
- [4] Huang X, Tan C, Yin Z, Zhang H 2014 Adv. Mater. 26 2185
- [5] Sudibya H G, He Q, Zhang H, Chen P 2011 ACS Nano 5 1990
- [6] Huang X, Zeng Z, Bao S, Wang M, Qi X, Fan Z, Zhang H 2013 Nat. Commun. 4 1444
- [7] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 Science 306 666
- [8] Ohno Y, Maehashi K, Matsumoto K 2010 J. Am. Chem. Soc. 132 18012
- [9] Heller I, Chatoor S, Mannik J, Zevenbergen M A G, Dekker C, Lemay S G 2010 J. Am. Chem. Soc. 132 17149
- [10] Fu W, Nef C, Tarasov A, Wipf M, Stoop R, Knopfmacher O, Weiss M, Calame M, Schonenberger C 2013 Nanoscale 5 12104
- [11] An G, Li S, Cheng T, Yan X, Zhang X, Zhou X, Yuan Z 2019 *Plasmonics* 14 155
- [12] Arasu P T, Noor A S M, Shabaneh A A, Yaacob M H, Lim H N, Mahdi M A, 2016 Opt. Commun. 380 260
- [13] Tang Y, Song H, Su Y, Lv Y 2013 Anal. Chem. 85 11876
- [14] Ma T Y, Tang Y, Dai S, Qiao S Z 2014 *Small* **10** 2382
- [15] Alharbi R, Irannejad M, Yavuz M 2017 Plasmonics 12 783
- [16] Song Y J, Wei W L, Qu X G 2011 Adv. Mater. 23 4215
- [17] Jiang L, Fu W, Birdja Y Y, Koper M T M, Schneider G F 2018 Nat. Commun. 9 793
- [18] Ren X, Ma H, Zhang T, Zhang Y, Yan T, Du B, Wei Q 2017 ACS Appl. Mater. Interfaces 9 37637
- [19] Yang J, Ma M Z, Li L Q, Zhang Y F, Huang W, Dong X C 2014 Nanoscale 6 13301
- [20] Xia J L, Chen F, Li J H, Tao N J 2009 Nat. Nanotechnol. 4 505
- [21] Bockris J O, Gileadi E, Muller K 1966 J. Chem. Phys. 44 1445
- [22] Aguilella V M, Pellicer J, Aguilella-Arzo M 1999 Langmuir 15 6156
- [23] Bergveld P 2003 Sens. Actuators, B 88 1
- [24] Bergveld P 1970 IEEE Trans. Biomed. Eng. 17 70
- [25] Sorgenfrei S, Chiu C Y, Johnston M, Nuckolls C, Shepard K L 2011 Nano Lett. 11 3739
- [26] Zhang M, Liao C Z, Mak C H, You P, Mak C L, Yan F 2015 Sci. Rep. 5 8311
- [27] Kwak Y H, Choi D S, Kim Y N, Kim H, Yoon D H, Ahn S S, Yang J W, Yang W S, Seo S 2012 Biosens. Bioelectron. 37 82
  [28] You X, Pak J J 2014 Sens. Actuators. B 202 1357
- [28] You X, Pak J J 2014 Sens. Actuators, B 202 1357
   [29] Cagang A A, Abidi I H, Tyagi A, Hu J, Xu F, Lu T J, Luo Z
- T 2016 Anal. Chim. Acta 917 101
- [30] Liao C Z, Zhang M, Niu L Y, Zheng Z J, Yan F 2013 J. Mater. Chem. B 1 3820
- [31]~ Chen S, Yuan R, Chai Y, Hu<br/> F2013~Microchimi.~Acta 18015~
- [32] Lu M, Deng Y, Luo Y, Lv J P, Li T B, Xu J, Chen S W, Wang J Y 2019 Anal. Chem. 91 888
- [33] Yang J, Ye H, Zhao F Q, Zeng B H 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 20407
- [34] Ling P, Qian C, Yu J J, Gao F 2020 Biosens. Bioelectron. 149 111838
- [35] Dai L, Li Y, Wang Y, Luo X L, Wei D, Feng R, Yan T, Ren X, Du B, Wei Q 2019 Biosens. Bioelectron. 132 97

- [36] Xu Z, Yang L, Xu C 2015 Anal. Chem. 87 3438
- [37] Maehashi K, Sofue Y, Okamoto S, Ohno Y, Inoue K, Matsumoto K 2013 Sens. Actuators, B 187 45
- [38] Sarkar D, Liu W, Xie X, Anselmo Aaron C, Samir M, Banerjee K 2014 ACS Nano 8 3992
- [39] Yang Z Y, Dai N N, Lu R T, Huang Z H, Kang F Y 2015 New Carbon Mater. 30 511 (in Chinese) [杨志宇, 代宁宁, 吕瑞 涛, 黄正宏, 康飞宇 2015 新型炭材料 30 511]
- [40] Chang J B, Zhou G H, Christensen E R, Heideman R, Chen J H 2014 Anal. Bioanal. Chem. 406 3957
- [41] Zhang T, Cheng Z G, Wang Y B, Li Z J, Wang C X, Li Y B, Fang Y 2010 Nano Lett. 10 4738
- [42] Wang C Y, Cui X Y, Li Y, Li H B, Huang L, Bi J, Luo J, Ma L Q, Zhou W, Cao Y, Wang B G, Miao F 2016 *Sci. Rep.* 6 21711
- [43] Zhou G H, Chang J B, Cui S M, Pu H H, Wen Z H, Chen J H 2014 ACS Appl. Mater. Interfaces 6 19235
- [44] Mannoor M S, Tao H, Clayton J D, Sengupta A, Kaplan D L, Naik R R, Verma N, Omenetto F G, McAlpine M C 2012 Nat. Commun. 3 763
- [45] Huang H, Tao L, Liu F, Ji L, Hu Y, Cheng M M C, Chen P Y, Akinwande D 2016 *Microsyst. Nanoeng.* 2 16018
- [46] Mao S, Chang J B, Zhou G H, Chen J H 2015 Small 11 5336
- [47] Viswanathan S, Narayanan T N, Aran K, et al. 2015 Mater. Today 18 513
- [48] Clarke W L, Cox D, Gonderfrederick L A, Carter W, Pohl S L 1987 Diabetes Care 10 622
- [49] Zeng Z, Yin Z, Huang X, Li H, He Q, Lu G, Boey F, Zhang H 2011 Angew. Chem. Int. Ed. 50 11093
- [50] Schwinghammer K, Mesch M B, Duppel V, Ziegler C, Senker J, Lotsch B V 2014 J. Am. Chem. Soc. 136 1730
- [51] Cao L, Meziani M J, Sahu S, Sun Y P 2013 Acc. Chem. Res. 46 171
- [52] Ma Y C, Foster A S, Krasheninnikov A V, Nlemlem R M 2005 Phys. Rev. B 72 205416
- [53] Zhou C W, Kong J, Yenilmez E, Dai H J 2000 Science 290 1552
- [54] Huang K J, Wang L, Liu Y J, Gan T, Liu Y M, Wang L L 2013 Electrochim. Acta 107 379
- [55] Zhang Y, Sun R, Luo B, Wang L 2015 Electrochim. Acta 156 228
- [56] Yeh M H, Li Y S, Chen G L, Lin L Y, Li T J, Chuang H M, Hsieh C Y, Lo S C, Chiang W H, Ho K C 2015 *Electrochim. Acta* 172 52
- [57] Borowiec J, Zhang J 2015 J. Electrochem. Soc. 162 B332
- [58] Su S, Sun H, Xu F, Li H, Wen Y 2013 Electroanalysis 25 11
- [59] Huang J W, Dong Z P, Li Y R, Li J, Tang W J, Yang H D

2013 Mater. Res. Bull. 48 4544

- [60] Huang K J, Wang L, Li J, Liu Y M 2013 Sens. Actuators, B 178 671
- [61] Piccinini E, Bliem C, Ciril R R, Battaglini F, Azzaroni O, Knoll W 2017 Biosens. Bioelectron. 92 661
- [62] Huang Y X, Dong X C, Shi Y M, Li C M, L. Li J, Chen P 2010 Nanoscale 2 1485
- [63] Kavitha T, Gopalan A I, Lee K P, Park S Y 2012 Carbon 50 2994
- [64] Zeng B Q, Cheng J S, Tang L H, Liu X F, Liu Y Z, Li J H, Jiang J H 2010 Adv. Funct. Mater. 20 3366
- [65] Nam H, Oh B R, Chen P 2015 Sci. Rep. 5 10546
- [66] Mao S, Lu G H, Yu K H, Bo Z, Chen J H 2010 Adv. Mater.
   22 3521
- [67] Chen Y T, Ren R, Pu H H, Chang J B, Mao S, Chen J H 2017 Biosens. Bioelectron. 89 505
- [68] Kim D J, Park H C, Sohn I Y, Jung J H, Yoon O J, Park J S, Yoon M Y, Lee N E 2013 Small 9 3352
- [69] Gao A R, Zou N L, Dai P F, Lu N, Li T, Wang Y L, Zhao J L, Mao H J 2013 Nano Lett. 13 4123
- [70] Xu G Y, Abbott J, Qin L, Yeung K Y M, Song Y, Yoon H, Kong J, Ham D 2014 Nat. Commun. 5 4866
- [71] Michael H, Antonios O, Thanasis G, Harald F Aravind V 2013 Nat. Commun. 4 2591
- [72] Wang Z, Yi K Y, Lin Q Y, Yang L, Chen X S, Chen H, Liu Y Q, Wei D C 2019 *Nat. Commun.* **10** 1544
- [73] Hwang M T, Heiranian M, Kim Y, et al. 2020 Nat. Commun. 11 1543
- [74] Aksimsek S, Jussila H, Sun Z 2018 Opt. Commun. 428 233
- [75] Al-rekabi S H, Kamil Y M, Bakar M H A, Fen Y W, Lim H N, Kanagesan S, 2019 Opt. Laser Technol. 111 417
- [76] Zeng S, Sreekanth K V, Shang J, Yu T, Chen C K, Yin F, Baillargreat D, Coquet P, Ho H P, Kabashin A V, Yong K T 2015 Adv. Mater. 27 6163
- [77] Kravets V G, Schedin F, Jalil R, Britnell L, Gorbachev R V, Ansell D, Thackray B, Novoselov K S, Geim A K, Kabashin A V, Grigorenko A N 2013 Nat. Mater. 12 304
- [78] Daniel R, Odeta L, Davide J, Dordaneh E, Javier G D A, Valerio P, Hatice A 2015 Science 6244 165
- [79] Wen Y, Xing F, He S, Song S, Wang L, Long Y, Li D, Fan C 2010 Chem. Commun. 46 2596
- [80] Cui X, Zhu L, Wu J, Hou Y, Wang P, Wang Z, Yang M 2015 Biosens. Bioelectron. 63 506
- [81] Wen Y, Peng C, Li D, Zhuo L, He S, Wang L, Huang Q, Xu Q H, Fan C 2011 Chem. Commun. 47 6278
- [82] Huang J, Gao X, Jia J, Kim J K, Li Z 2014 Anal. Chem. 86 3209

## SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

## Applications of two-dimensional materials in bio-sensors<sup>\*</sup>

Luo Shi<sup>1)2)</sup> Wei Da-Peng<sup>3)†</sup> Wei Da-Cheng<sup>1)2)‡</sup>

1) (State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

2) (Laboratory of Molecular Materials and Devices, Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

3) (Chongqing Key Laboratory of Multi-Scale Manufacturing Technology, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology,

Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China)

( Received 28 September 2020; revised manuscript received 9 December 2020 )

#### Abstract

Since the discovery of graphene, a large number of two-dimensional (2D) materials have been found and studied. The charge carriers of 2D materials are restrained in a 1 nm physical space, which results in high sensitivity of charge carriers to chemical or electrical doping. It brings a technical innovation into a biosensing field. No matter what sensing mechanism the biosensor process is based on, it includes the process of detecting object recognition and signal transformation. The target recognition is normally realized by nano-bioprobes at the sensing interfaces of the devices. After the recognition, 2D materials at the biosensing interface can realize signal output. Constructing bioprobes and 2D materials at an atomic level at the biosensing interface can modulate the physical and chemical activity precisely in the process of sensing, which improves the sensing performances of devices. Here, we review the recent progress of constructing the 2D biosensing interfaces. Especially, we discuss various biosensing mechanisms and different nano-bioprobes. We also suggest the further research direction of this field.

Keywords: two-dimensional materials, biosensing, interface fabrication

**PACS:** 47.61.Fg, 61.46.-w, 61.82.Rx, 68.65.-k

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201613

<sup>\*</sup> Project supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51773041, 61890940, 21603038), the Natural Science Foundation of Shanghai, China (Grant No. 18ZR1404900), and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFA0703200).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: dpwei@cigit.ac.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: weidc@fudan.edu.cn





Institute of Physics, CAS

#### 原子尺度材料三维结构、磁性及动态演变的透射电子显微学表征

钟虓 李卓

# Atomic scale characterization of three-dimensional structure, magnetic properties and dynamic evolutions of materials by transmission electron microscopy

Zhong Xiao-Yan Li Zhuo

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 066801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202072 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20202072 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究

Low voltage scanning transmission electron microscopy for two-dimensional materials 物理学报. 2017, 66(21): 217303 https://doi.org/10.7498/aps.66.217303

纳米材料及HfO2基存储器件的原位电子显微学研究

In situ transmission electron microscopy studies on nanomaterials and HfO2-based storage nanodevices 物理学报. 2018, 67(12): 126802 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180731

交变力磁力显微镜:在三维空间同时观测静态和动态磁畴

Alternating magnetic force microscopy: simultaneous observation of static and dynamic magnetic field in three-dimensional space 物理学报. 2019, 68(16): 168502 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190510

强三维拓扑绝缘体与磁性拓扑绝缘体的角分辨光电子能谱学研究进展

Angle resolved photoemission spectroscopy studies on three dimensional strong topological insulators and magnetic topological insulators

物理学报. 2019, 68(22): 227901 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191450

#### 纳米流体液膜蒸发自组装双尺度沉积结构三维模拟

Three-dimensional simulation of dual-scale deposition structures from evaporative self-assembly of nanofluid films 物理学报. 2019, 68(14): 140205 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190270

各向异性三维非对称双锥五模超材料的能带结构及品质因数

Phononic band structure and figure of merit of three-dimensional anisotropic asymmetric double-cone pentamode metamaterials 物理学报. 2020, 69(13): 134302 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200364

### 专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

## 原子尺度材料三维结构、磁性及动态演变的 透射电子显微学表征<sup>\*</sup>

钟虓龚1)2)3)† 李卓1)2)3)4)

1) (香港城市大学材料科学与工程系,九龙 999077)

2) (香港城市大学深圳福田研究院, 深圳 518048)

3) (香港城市大学深圳研究院, 纳米制造实验室 (NML), 深圳 518057)

4) (清华大学材料学院,北京电子显微镜中心,先进材料教育部重点实验室,新型陶瓷和先进工艺国家重点实验室,北京 100084)

(2020年12月6日收到; 2021年1月4日收到修改稿)

原子表征与操控是实现原子制造必须突破的物理瓶颈之一.像差校正电子显微学方法因其优异的空间 分辨率,为实现原子精细制造提供了有力的表征手段.因此,利用电子显微学手段,在原子尺度对原子制造的 材料及器件进行三维结构和性能的协同表征,对于深入理解原子水平材料操控的物理机理具有非常重要的 意义.纳米团簇及纳米颗粒是原子制造材料与器件研究的主要对象之一,具有丰富的物理化学性质和较高的 可操纵性.本文探讨纳米团簇/颗粒结构三维定量表征、使役条件下纳米团簇/颗粒结构演变定量表征、纳米 颗粒/晶粒结构-成分-磁性协同定量表征等诸多方法与实例,阐明了电子显微学表征手段的突破和发展为实 现精细控制的原子制造材料提供了坚实基础.

关键词:原子制造,透射电子显微学与谱学,三维结构定量表征,纳米团簇
 PACS: 68.37.Lp, 61.46.-w, 87.64.ku, 61.05.jp
 DOI: 10.7498/aps.70.20202072

1 引 言

许多材料中存在仅在近原子尺度制造时会表现出新奇的电学和量子化的性质.原子制造就是通过直接操纵单个原子,充分利用近原子尺度的优异性质并将其扩展到可直接应用于人类生产生活的产品.这些产品具有重要的潜在国防和商业价值,因此实现原子制造具有重要的战略意义,同时也是精细制造发展的必然趋势.

基于原子制造先进合成技术,目前可以实现原 子数目精确可控的纳米团簇或纳米颗粒的批量制 造<sup>[1]</sup>. 纳米团簇相比于纳米颗粒而言, 可以在单原 子精度下控制其尺寸和组成. 而近年来, 随着纳米 团簇研究体系变大, 纳米颗粒研究体系变小, 两者 之间的差异越来越小. 纳米团簇的存在最早可以追 溯到宇宙成形时就已经稳定存在的富勒烯 C<sub>60</sub><sup>[2,3]</sup>. 在 20 世纪 50 年代和 60 年代, 人们利用质谱仪中 的强烈分子束在低温下通过超音速膨胀开始制备 纳米团簇<sup>[4,5]</sup>. 自 20 世纪 80 年代起, 过渡金属、难 熔金属纳米团簇以及二元和三元的半导体元素及 化合物纳米团簇也逐渐诞生. 纳米团簇因其尺寸受 限、成分可控而同时具有非比寻常的物理和化学性 质. 譬如在纳米团簇中, 金属性元素可以转变为绝

† 通信作者. E-mail: xzhong25@cityu.edu.hk

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 51822105, 52011530124, 11834009)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0700402)、中德科学中心 中德合作交流项目 (批准号: M-0265)、深圳研究计划 (批准号: HZQB-KCZYB-2020031)、香港城市大学 (批准号: 9610484, 9680291)、香港城市大学深圳研究院、欧盟-香港研究与创新合作资助机制 (批准号: E-CityU101/20)、德国-香港联合研究计划 (DAAD-RGC) (批准号: G-CityU102/20) 和欧盟"地平线 2020 研究和创新计划" (批准号: 856538, "3D MAGiC") 资助的课题.

缘性;半导体性元素可以转变为金属性;非磁性材 料可以转变为磁性材料;不透明材料可以变为透明 材料; 惰性材料可以变得有活性 6. 此外, 还可以通 过设计和合成不同尺寸、组成的团簇使其具有类原 子的电子性能<sup>[6]</sup>. 纳米团簇不仅是原子、分子、纳米 颗粒、块体材料之间的桥梁,也是物理学、化学、材 料科学、生物学、药学和环境科学之间的重要桥梁. 随着纳米科技的发展,目前已经有很多新型的纳米 材料或纳米结构用于催化、电子器件、能量转化和 存储等领域 7. 纳米团簇的使役条件多样且复杂, 不仅局限于真空室温,还往往常用于高温条件、气 氛条件、液相条件甚至不同条件之间的组合等.不 同的外界条件会导致纳米团簇的结构和性质发生 动态的变化,而纳米团簇的尺寸、形状、成分和结 构是决定器件整体功能性的关键.因此,对纳米团 簇和颗粒的三维定量表征,即在三维尺度确定每个 原子的种类和位置,是极其重要也极具挑战的.

高空间分辨表征材料三维化学元素分布的技术之一是三维原子探针,它利用原子探针场离子显微镜,可以在原子精度进行原子探针层析<sup>[8]</sup>.它的特点是化学灵敏度高、可以对材料中的不同化学元素在单原子尺度解析,缺点是原子位置的精度不够,因此无法准确给出材料的晶体结构信息.此外,样品条件相对苛刻,一般需要被测样品是导体且需要制备针形的样品<sup>[9]</sup>,不适合分析单个纳米团簇或颗粒.

随着球差校正等先进电子显微学技术的进 步<sup>10]</sup>,已经可以在原子尺度对材料进行二维表征, 并衍生出一系列对复杂材料结构在三维尺度上 进行全面分析和表征的技术[11].透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 可以提 供关于材料内部结构的原子级信息,例如原子位 置、元素组成、化学键合、化学价态,可以解析单 个原子柱,测量它们的位置,可以精确到皮米精 度[12,13]. 应用透射电子显微学分析材料原子尺度结 构信息的原理是利用高能电子自样品上方入射,与 材料相互作用,发生散射,在像平面上形成不同的 衬度. 电子沿某一特定方向入射至样品, 得到的衬 度是沿该入射方向样品内部结构信息的叠加.因 此, 传统 TEM 二维投影的成像模式不能够直接反 映三维尺度上材料内部的结构信息. 精确了解材料 中的每个原子的三维位置有助于分析任何复杂化 学物质[14]. 发展高空间分辨率和高灵敏度的原子 尺度成像和谱学测量方法来理解材料的构性关系

是实现精准原子制造的物理基础.

磁性纳米颗粒和纳米薄膜材料被广泛应用于 靶向治疗、生物医药、信息存储、大数据等国民经 济和国家安全中的各个领域.伴随着原子制造技术 对所合成材料的精准控制,越来越多的科研工作者 和工程师在实际应用中需要在纳米尺度甚至原子 尺度上了解这些磁性材料内部不同区域内不同元 素的定量磁矩信息.实现自旋构型与材料结构的高 空间分辨协同定量表征,是理解、预测与调控原子 制造磁性材料的物理性能的关键.

高空间分辨磁成像领域的前沿技术是自旋极 化扫描隧道显微术[15,16] 和磁交换力显微术[17] 等扫 描探针技术. 它们可实现原子尺度空间分辨测量材 料表面原子的净磁矩. 然而这些磁性测量的方法仅 对材料的表面信息敏感,难以测量材料内部或 表面不平整的纳米颗粒的磁矩信息. 当关注纳米材 料内部磁学性能时,上述方法就无法应用.而高空间 分辨磁谱学领域的前沿技术是同步辐射光源 X 射 线磁圆二色谱 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD), 其原理是磁性材料在左旋圆偏振 X 射线 和右旋圆偏振 X 射线的照射下, 其 X 射线吸收谱 在磁性元素的电离边处不同,两个谱图之差即为磁 圆二向色谱信号.应用加和定则可从 XMCD 谱中 定量计算出材料的轨道磁矩和自旋磁矩. XMCD 技术具有优异的能量分辨率和信噪比, 当与光电子 发射显微术 (photoelectron emission microscopy, PEEM)结合时,其磁衬度的空间分辨率决定于元 素特征吸收峰处偏振 X 射线的束斑尺寸<sup>[18]</sup>, 受限 于 X 射线波长与成像透镜的像差,目前国际上最 好能达到约15 nm<sup>[19,20]</sup>;结合X射线叠层成像(Xray ptychography) 技术, 空间分辨率可进一步提 高至 7 nm<sup>[21]</sup>, 但还是有限, 由于XMCD 技术探测 深度约为5nm,所以可用来测量靠近材料表面的 内部信息.目前像差校正透射电子显微镜已经可以 实现原子尺度解析材料的结构与成分信息,而基于 电子显微学的磁性表征技术也相比一般磁性表征 技术有着更高的空间分辨率.因此,利用电子显微 学手段可以实现高空间分辨定量表征材料磁矩,实 现原子尺度结构和性能的协同表征.

原子表征作为原子制造的物理基础之一,对于 深入研究原子水平操控材料物性具有非常重要的 意义.因此,本文将着重介绍利用电子显微学方法 对纳米团簇/颗粒结构在原子尺度进行三维定量表 征的诸多方法与实例,尤其是对于存在无序/有序 结构的纳米颗粒、使役条件下纳米团簇/颗粒结构 演变,以及纳米颗粒/晶粒结构-成分-磁性协同定 量表征等复杂体系中三维定量表征方面的突破进 行总结和归纳.

2 纳米团簇/颗粒结构三维定量表征

本节主要论述应用透射电子显微学中三类不同方法来实现在原子尺度上精确测量纳米团簇和 纳米颗粒的三维构型:1)单一图像强度定量分析; 2)"大爆炸"原子分辨电子断层成像术 (electron tomography);3)原子级电子断层成像术 (atomic electron tomography, AET).

#### 2.1 单一图像强度定量分析

应用像差校正高空间分辨透射电子显微术,可 在入射电子方向上得到材料原子排布的二维投影 信息.基于二维投影像中的强度定量分析,可获取 沿入射电子方向即样品厚度方向上的原子种类与 数目,实现对材料的三维结构的定量表征.主要的 成像模式有两种:一种是高角环形暗场扫描透射 电子显微 (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF STEM) 成像<sup>[22]</sup>,另一种是负球差成像 (negative spherical aberration coefficient imaging, NCSI) 技术<sup>[23]</sup>.

考虑到所观测的原子柱的 HAADF STEM 图 像强度随其原子序数和原子数量的增加在一定范 围内呈单调递增的趋势<sup>[22]</sup>, 2008 年李自由课题组 及合作者<sup>[24]</sup>利用像差校正扫描透射电子显微成像 及图像模拟方法,对于特定大小的 Au 纳米团簇的 尺寸、三维形状、取向和原子排列进行原子分辨精 确表征.他们通过结合分子动力学模拟、HAADF STEM 像定量分析及图像模拟技术,可以确定软 着陆 (soft-landing)的 Au 纳米团簇的尺寸、形状、 结构和取向.

李自由课题组及合作者<sup>[24]</sup>针对特定大小的 Au<sub>N</sub> ( $N = 309 \pm 6$ )纳米团簇进行验证,因为 309 是纳米团簇可能的幻数 (magic number)之一. 他们结合 Au<sub>309</sub>纳米颗粒的三张高空间分辨 HAADF STEM 图像,由3个不同投影方向观测 Au 纳米颗粒分别呈五边形、四边形和六边形.每 一个团簇图像衬度的变化反映了不同团簇形貌对 应的不同原子柱排列情况. 通过分析一系列特定大 小 (N = 55-1500 原子)的 Au 纳米团簇 HAADF STEM 图像积分强度,可以获得不同尺寸团簇对 应的平均原子柱衬度与包含特定原子数 N的团簇 之间的函数关系,其积分强度会随着组成团簇原子 数目的增加而线性增加.这种线性关系表明,在团 簇尺寸较小时, 团簇内的原子对 HAADF 探测器 收集到的总的散射电子信号的贡献是均等的. 依据 该线性函数关系,可以将每个原子柱所对应的原子 数目计算出来,并相应地分析出原子团簇的三维原 子密度分布和三维模型. 值得注意的是, 由于纳米 团簇与电子束极易发生相互作用,在拍摄同一颗粒 的不同照片时,会发现团簇有时会少量移动或旋 转,有时其结构也会发生变化,特别是表面原子会 发生变化. 但若和时间分辨的成像技术结合, 该方 法有潜力提供原子团簇结构变化的动态分析结果, 而这将更有利于理解催化反应过程中所发生的变 化. 2012年, Bals 课题组和 Lievens 课题组<sup>[25]</sup>通 过连续采集 100 帧单帧时间为 0.1 s 的图像对 Ge 原子团簇在高能电子束下的动态行为进行定量 表征. 该工作虽未达到极高的时间分辨率, 但对半 导体纳米团簇的三维动态演变的研究做出了有意 义的探索. 总体而言, 从沿单一投影方向的一张 HAADF STEM 图像可以获得沿深度方向的定量 原子数量信息,并实现原子尺度三维团簇结构定量 表征,且该方法的优势之一是对于团簇稳定性要求 不高.

除了 HAADF STEM 成像技术,应用 NCSI 技术同样可以实现从单一投影图像获得沿深度方 向的原子数量信息,从而定量表征材料三维原子构 型.应用透射电子显微术对物体进行高空间分辨成 像时会受到透镜系统像差的限制,尤其是物镜球差 系数 (spherical aberration coefficient,  $C_{\rm s}$ ) 的影响. 球差校正器的出现<sup>[10]</sup> 使得人们可以调整由物镜和 校正器组成的系统的球差系数至一个特定的值,其 范围是从仪器本身未被校正时的球差系数调整至 零甚至是负值<sup>[26]</sup>.为了尽可能减小衬度离域效应, 研究者常常应用球差校正技术将 Cs 调整到接近 于 0. 2003 年, Urban 课题组<sup>[23]</sup> 指出将 C<sub>s</sub> 调整为 负值,结合恰当的过焦条件可以得到高信噪比的图 像衬度和信号强度,开创性地提出了 NCSI 方法, 在SrTiO<sub>3</sub>和YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>中直接观察到了散射能 力很弱的氧的原子柱. 2014年贾春林等[27] 通过对
单张 MgO 晶体的高分辨 NCSI 图像进行定量拟 合,实现了对平行于电子束方向的原子柱中的二元 组分的原子数量的定量分析.即使对于在晶体表面 尤其是顶部或底部表面的 O 这类散射能力较弱的 轻元素,也可以达到单原子分析精度.基于 NCSI 技术获得的图像,可以实现在平面内 *x* 和 *y*方向上 对晶体材料的原子柱位置进行皮米精度测量,同时 通过强度的定量分析拟合可以获得 *z* 方向上每个 原子柱中每个原子的种类、数量和排布,对原子柱 内化学占比实现几个原子百分比精度水平上的定 量测量,从而获得二元 MgO 晶体的三维原子构型.

综上所述,无论是基于高空间分辨 HAADF STEM 成像还是 NCSI 技术,都可以对单张二维投 影像的强度进行定量分析来解析纳米团簇或纳米 材料的三维原子构型.

### 2.2 "大爆炸"原子分辨电子断层成像术

2012 年 Van Dyck 和陈福荣等人<sup>[28]</sup> 发展了 "大爆炸"(big bang)原子分辨电子断层成像术,该 方法基于单一投影方向上的系列欠焦高分辨透射 电子显微图像和出射波重构技术,辅以特定的三维 重构算法,可以实现在原子尺度上获得材料三维结 构信息. 这一方法的原理是: 电子束经过原子散射 后按球面波传播,若考虑出射波的空间傅里叶变 换,其各个分量的相位随傅里叶分量的平方是线性 变化的,而斜率则是焦距,即原子至出射波平面的 距离,那么基于出射波重构技术[29-33],可以获得每 一个原子的出射波在重构面上的振幅和相位信息, 从而可以推得该原子的出射波传播到重构面时所 经过的距离,即得到了原子在电子束传播纵深方向 上的位置. 应用此方法可以解出双层石墨烯的三维 结构,其重构结果中展现出两层碳原子面的层间距 为 3.28 Å, 与理论预测的 3.35 Å接近<sup>[34]</sup>.

基于出射波重构技术的"大爆炸"原子分辨电 子断层成像术的另一优点是,它可以有效地结合低 剂量 (low dose) 电子显微学,避免破坏材料原有的 表面和内部结构.由于材料的表面以及缺陷往往对 电子束辐照比较敏感,所以如何在图像采集过程中 保证材料表面和缺陷结构不发生变化是一个实验 上的难点.常规的高分辨图像采集需要在记录单张 图片的过程中提供足够的辐照剂量以满足信噪比 的要求,而出射波重构技术可以将总辐照剂量平均 分配到系列欠焦像中每一张图像上<sup>[35,36]</sup>.较之于常 规的采集方法,可以有效地降低单位时间内单张图 片的辐照剂量,从而最大程度地避免对材料的损 伤. 在 TEM 成像过程中, 高能电子会与纳米团簇 或颗粒相互作用,导致纳米团簇或颗粒发生转动、 重排、迁移、长大或缩小等动态变化[37-40]."大爆 炸"方法原子分辨电子断层成像术是一种使用电子 束剂量相对较小的三维成像方法,可以在观测过程 中维持晶体颗粒初始结构不发生显著变化. 该方法 不仅可以定量确定每个原子柱中原子数量并达到 单原子灵敏度,而且可以通过定量确定欠焦量即原 子柱到公共参考平面的距离来确定原子柱的位置, 沿电子束方向的距离可达到原子级精度.结合这两 方面的信息,就可以重构出晶体颗粒的三维结构. 特别值得注意的是,这种重构方法可实现在低电子 剂量下采集图像,并且保持成像过程中材料结构的 完整性,且不会影响原子尺度空间分辨率和单原子 灵敏度.目前使用这种方法采集图像时的电子剂量 率已经可以降低至 6 e·Å<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> 的水平<sup>[14]</sup>,可以用于 分析材料中对电子束辐照较敏感的缺陷结构,比如 位错、孪晶界.

2016年陈福荣等<sup>[14]</sup>用纳米Au样品进行实验 验证,采用物理气相沉积法在 Ge 上生长 Au 样品, 生长过程结束后,再把 Ge 基底刻蚀掉以得到底部 平坦、顶部圆润的自支撑金属样品(图 1(a))<sup>[14]</sup>.该 样品中包含孪晶和位错,以验证前述提到的方法对 于缺陷的分析也是适用的. 图 1(a) 中所示样品图 像是在真空区域采集的,支撑膜在视场内不可见. 实验过程中采用液氮以维持镜筒内良好的真空环 境,并且实验过程中并未发现有明显气体分子附着 在样品表面. 实验条件下的电子计量为 46 e·Å-2·s-1. 图 1(a) 为纳米 Au 样品的同轴全息图, 是利用沿 [110] 方向以 2 nm 欠焦步长和 Cs 为零的 35 张系 列欠焦像重构得到的出射波相位.图 1(a) 中有孪 晶界,在3个孪晶界交汇处有一个位错核心,用红 色箭头表示.图 1(a) 所示相位图中许多原子柱成 "甜甜圈"形状是因为原子柱原子数量和离焦量的 信息已被卷积.图1(b)和图1(c)所示的是纳米 Au样品的三维表面形貌和原子构型图. 在获取高 分辨率 TEM 图像时, 电子束剂量越高, Au 晶体的 表面将改变得越快. 从暴露的多个外表面为 (111) 面可以推断,这个动态变化过程使得 Au 晶体所暴 露的表面变成了热力学上更加稳定的表面. 这种原 子重构是以低表面能 γ<sub>Au</sub>(111) 为驱动力的. 图 1(b)



图 1 (a) 加速电压为 300 kV 下的纳米金样品同轴全息图, 标尺为 1 nm, 图中在 3 个孪晶的交接处用红色箭头标出了位错; 纳米金样品的三维 (b) 表面形貌和 (c) 原子构型, 并用不同的颜色标出不同晶体学取向的表面<sup>[14]</sup>

Fig. 1. (a) In-line holograms of a nanosized Au sample at the acceleration voltage of 300 kV. Scale bar is 1 nm. It is noteworthy that there are edge-on twin boundaries present in the imaged gold sample. At the intersection of three twin boundaries, a present end-on dislocation marked by the red arrow. (b) Surface morphology and (c) atomic structure views of the nanosized Au sample in three dimensions. The facets with different crystallographic orientations are highlighted with different colors<sup>[14]</sup>.

和图 1(c) 所示的三维模型是从 60 s 内连续采集的系列欠焦像中解析出的平均晶体结构. 即便电子束剂量已经较低, 但不同图像之间的晶体表面都一直在变化. 若使用更高的电子束剂量会继续增加相位变化的误差, 进一步会影响三维结构解析的可靠性.

"大爆炸"原子分辨电子断层成像术通常可以 利用在较低电子束剂量下连续采集 20 张 TEM 图 像重构得到.因此,它可以有效控制总电子束剂量 和剂量率,将电子束对样品的损伤控制到很低程 度,可应用于电子束辐照敏感的材料,如纳米团簇 和软物质材料等.综上所述,该方法的优点是可以 使用低电子束剂量,减少在图像采集过程中电子束 辐照所导致的样品结构变化,尽可能保持材料结构 在电子束辐照下的稳定性,实现对材料真实三维结 构的定量解析,可用于在原子尺度上分析材料的三 维表面结构与缺陷分布.

### 2.3 原子级电子断层成像术

电子断层扫描术是一种三维定量表征纳米团 簇和纳米颗粒的常见方法. 经典的电子断层扫描术 是通过获取样品不同取向条件下的一系列图像, 利 用三维重构算法如背投影算法从系列投影像中分 析出样品的三维形貌. 电子断层成像术于 1968 年 首先应用于生物样品, 通过重构来获得其三维 结构<sup>[41-43]</sup>. De Rosier 和 Klug<sup>[41]</sup> 描述了利用螺旋 对称性从单一投影对生物大分子结构进行重构. Hoppe 等<sup>[42]</sup> 展示了非对称性物体可以通过足量的 投影像重构其三维结构. Hart<sup>[43]</sup> 表明通过多张系 列倾转图像重构计算, 可以有效提升所解析的生物 结构的信噪比.随后电子断层扫描术也逐渐应用于 材料科学中,随着透射电镜自动化、新的重构算法 和新的断层成像模式的发展,目前已在各类材料特 别是纳米团簇和纳米颗粒中得到广泛使用<sup>[11]</sup>.

2005年, Arslan 课题组及合作者<sup>[44]</sup>利用扫描 透射电子显微成像模式下Z衬度断层扫描术确 定约5 nm 大小的包埋于材料内部的量子点纳米 颗粒的完整三维尺寸和形状,且能达到1nm× 1 nm × 1 nm 的三维空间分辨率. 通过在尽可能 大的角度范围内沿着倾转轴每隔相同角度如 1°---2°记录图像,再对系列倾转像进行背投影三维 重构,可以获得量子点的三维形貌.应用系列倾转 三维电子显微学方法可以获得材料的立体形貌信 息,而人们同样关心的是如何从三维的表界面结构 中获得与材料性能密切相关的定量结构参数,比如 催化剂粒子表面的低配位原子数所占比例或者氧 化物界面的粗糙度. 随后钟虓䶮课题组和柯小行课 题组 [45] 通过纳米颗粒特定晶体学取向与实空间方 向的对应关系建立了三维尺度下晶体学坐标系与 实空间坐标系的转换矩阵,将具有凹陷结构的纳米 催化剂颗粒表面定量指标化,计算得到整个催化剂 颗粒表面中仅有 68% 的表面原子配位数为 8. 即完 美立方结构晶体表面原子的配位数,而高达32% 的表面原子具有低于8的配位数.该结果对定量理 解低配位表面原子与纳米颗粒的催化反应活性之 间的关系奠定了实验基础. 此外钟虓䶮等[46,47] 还 实现了定量计算材料内部界面三维尺度化学粗糙 度,从三维界面结构三维定量表征的层次上加深了 对氧化物界面互掺杂导致的界面导电机理的理解.

2011 年安特卫普大学的 Van Aert 等<sup>[48]</sup> 结合

像差校正扫描透射电子显微术、统计参数估计理 论和离散断层成像术,通过在两个投影方向上采集 并分析 HAADF STEM 图像,在原子尺度获得纳 米团簇的三维模型.离散断层成像术是一种可使用 较少投影方向比如两个投影方向的图像来实现三 维重构的方法,它需要利用对原子的离散性质及其 晶格结构的预先知识在重构迭代过程中做限定来 解析三维结构. Van Aert等<sup>[48]</sup>利用镶嵌在 Al 基 底中的 Ag 纳米团簇证实了这种方法的可行性,并 定量获得 Ag 纳米团簇的原子尺度三维构型.

缪建伟课题组十多年来一直致力于发展 AET 来解析纳米颗粒的原子尺度三维结构信息. 有别于 传统 TEM 电子断层成像术中的等角度采集 STEM 图像进行重构的方式,他们用等斜率方式来采集系 列倾转环形暗场 (annular dark-field, ADF) STEM 像,图2所示即为原子级电子断层成像示意图<sup>[49]</sup>. 该方法是通过将电子束聚焦在一个小点上并在样 品上扫描以形成二维图像,每个扫描位置的积分信 号由 ADF 探测器记录. 绕倾转轴旋转样品并在不 同的倾转角度下测量一系列二维图像. 随后将系列 倾转图像经过预处理和对中后,再通过分数傅里叶 变换 (fractional Fourier transform, FrFT) 将系 列倾转图像转换为傅里叶片层. 最后用傅里叶迭代 算法进行三维重构, 通过三维重构, 可以跟踪和细 化单个原子的坐标,从而生成样品的三维原子模 型. 2012年, 缪建伟课题组及合作者结合同步辐 射 X 射线断层扫描中等斜率断层成像术 (equally sloped tomography, EST) 的迭代重建算法,发展 了 AET 方法对 Au 纳米颗粒进行三维重构, 其三 维空间分辨率可达到 2.4 Å, 且该方法对结晶性没 有要求<sup>[50]</sup>. 2013年, 缪建伟课题组同合作者<sup>[51]</sup>应 用 AET 方法针对多重孪晶 Pt 纳米颗粒进行三维 成像,在原子尺度观察到了孪晶界处的三维原子台 阶以及刃位错和螺位错的三维核芯结构,实现了纳 米颗粒中三维缺陷构型的原子分辨定量表征. 2015年,他们同合作者进一步利用 AET 技术定量 测量出钨针尖样品端部每个原子的 3D 坐标<sup>[52]</sup>.应 用 EST 算法将实验采集的 62 张像差校正 ADF STEM 像重构并估计出每个原子的三维强度分布, 利用原子追踪方法获得针尖处 3769 个原子的三 维坐标. 原子位置在 x、y、z方向上精度分别为 10.5、15 和 5.5 pm,即在三维空间中的坐标精度约 19 pm.

前面这些例子中都是应用 AET 方法对单组分 体系的纳米颗粒进行三维定量分析. 2017年缪建 伟课题组及合作者 [53] 研究了包含 6569 个 Fe 和 16627个Pt的FePt纳米颗粒,并确定了每个原子 的种类和三维坐标,并在原子尺度上将化学有序/ 无序和晶体缺陷与材料性能相关联. 金属间化合 物 FePt 是有序的面心四方 (L1<sub>0</sub>) 相, 是新一代磁 存储介质和永磁铁应用的候选. 刚合成的 FePt 纳 米颗粒是一种无序的面心立方相 (A1 相). 当在较 高温度退火时,纳米颗粒会依据化学组成的不同 由 A1 相转变为 L1<sub>0</sub> 或者有序的面心立方 (L1<sub>2</sub>相). L1<sub>0</sub>相具有极大的磁晶各向异性能.应用 AET 方 法,利用一个通用傅里叶迭代重建算法 (a generalized Fourier iterative reconstruction algorithm, GENFIRE)对 68 张系列倾转像进行三维重 构.针对三维重构结果,通过原子追踪和分类的方 法,依据Fe和Pt的局部强度分布来确定每一个 Pt 原子和 Fe 原子的坐标, 其坐标精确度可达到 22 pm. 基于所建立的三维原子模型进行 ADF STEM 图像模拟,并与实验图像相对比进行验证. 利用三维结构中所有相的短程有序参数 (shortrange order parameter, SROP) 对 FePt 的三维化 学有序/无序程度进行分类. FePt 颗粒可分成几个 不同的相的晶粒,并且所有原子位点上的 SROP 都可以测量出来. 通过 AET 方法, 在三维尺度上 可以精确确定二元金属间化合物纳米颗粒中原子 尺度的有序/无序结构.

综上所述,本节论述了三类不同的 TEM 方法,包括单一图像强度定量分析、"大爆炸"原子分辨电子断层成像术和原子级电子断层成像术,以及如何定量解析纳米团簇和颗粒在三维空间中的原子坐标、种类和数量,获得局部区域的原子尺度的晶体学信息和缺陷构型.这些前沿的 TEM 表征方法对于深入理解由先进"原子制造"合成技术得到的数目精确可控的纳米团簇和颗粒的三维结构信息非常关键.

## 3 使役条件下纳米团簇/颗粒结构演变 定量表征

前述章节主要阐明在静态室温真空条件下所 观测得到的纳米团簇或颗粒的原子尺度三维构型. 而在实际应用中,这些纳米团簇或颗粒往往处于高



图 2 原子级电子断层成像术示意图 (a)电子束聚焦在一个小点上并在样品上扫描以形成二维图像.每个扫描位置的积分信号由环形暗场 (ADF) 探测器记录.(b) 通过绕倾转轴旋转样品,并在不同的倾转角度下测量一系列二维图像.(c) 经过预处理和对中后,通过分数傅里叶变换 (FrFT) 将系列倾转图像转换为傅里叶片层.三维重构是通过傅里叶迭代算法来计算的.通过三维重构,可以跟踪和细化单个原子的坐标,从而生成样品的三维原子模型<sup>[49]</sup>

Fig. 2. Schematic layout of atomic electron tomography (AET): (a) An electron beam is focused on a small spot and scanned over a sample to form a 2D image. The integrated signal at each scanning position is recorded by an annular dark-field (ADF) detector. (b) By rotating the sample around a tilt axis, a series of 2D images is measured at different tilt angles. (c) After preprocessing and alignment, the tilt series is inverted to Fourier slices by the fractional Fourier transform (FrFT). A 3D reconstruction is computed by using a Fourier-based iterative algorithm. From the 3D reconstruction, the coordinates of individual atoms are traced and refined to produce the 3D atomic model of the sample<sup>[49]</sup>.

温、气氛、液体等不同的真实使役条件中.而在不同的外界刺激、化学反应或气液环境中纳米团簇或纳米颗粒的结构将会发生动态变化.本章将重点介绍如何在原子尺度定量表征纳米团簇或颗粒在加热过程、气相反应与液体环境中的结构演变.

## 3.1 加热过程中纳米团簇/颗粒三维结构 演变

基于原子制造精准合成的纳米团簇的结构 及其动力学行为是由团簇的多维势能面 (potential energy surface, PES) 决定的. 很多理论计算试图 找出纳米体系中特别是纳米团簇中同分异构体的 基态结构和能量差异. 了解同分异构体之间的能量 差异, 不仅对于材料的原子制造精准设计至关重 要, 而且可以理解它们在原位加热过程中如何发生 结构演变. 譬如, 如果一个特定结构的同分异构体 是不稳定的, 那么在高温下它就会倾向于转变成基 态, 从而改变这个系统的特征. 而这些信息与纳米 团簇的应用, 比如催化、药物运输、化学传感都是 密切相关的.

虽然如第2节所述,目前已经可以实现团簇原 子结构的三维定量表征,但是因为团簇在形成过程 中非常容易发生变化,所以拍摄图像时所捕捉到的 很可能是众多团簇同分异构体中的一种,并且极有 可能不是其热力学平衡态.因此,需要从实验的角度得到不同温度下团簇的三维原子构型及其 PES的关键参数.因为 Au 团簇在催化领域的普遍应用<sup>[54]</sup>,所以受到很多学者的关注和研究.2018年Palmer课题组及合作者<sup>[55]</sup>应用像差校正扫描透射电子显微术针对软着陆在非晶氮化硅上的 Au<sub>561</sub>团簇的同分异构体在不同温度下的结构进行定量原位研究.

图 3 所示为 Au<sub>561</sub> 团簇的 HAADF STEM 像 及其对应的多片层法模拟像<sup>[55]</sup>.图 3(a) 和图 3(b) 分别对应在 20 ℃下采集的面心立方结构和十 面体构型的团簇.图 3(c) 和图 3(d) 分别对应在 500 ℃ 下采集的 fcc 和同轴十面体构型的团簇. 通 过统计分析在不同温度下亚稳态 Ino 十面体构型 与稳态 fcc 构型的团簇数量分布,可定量获得 Au<sub>561</sub> 团簇的 PES关键参数, 即 Dh 构型比 fcc 构型 的能量仅高出 (0.040 ± 0.020) eV. 图 3 中 HAADF STEM 像提供的是在不同温度下团簇的二维结构 信息. 更进一步, 2019年 Palmer 课题组及合作 者 [56] 利用球差校正电镜原位观察碳膜上直径在 2—5 nm的 Au 纳米团簇的原子尺度表面熔化过 程. 实验发现, 在较高温度下, Au 纳米颗粒会形成 内部液体芯-固体壳的结构. 团簇表面熔化温度显 示出与尺寸相关的熔点抑制效应,且团簇内部的熔



图 3 20 ℃ 和 500 ℃ 下的 Au<sub>561</sub> 团簇的高角环形暗场扫描透射显微 (HAADF STEM) 图像 (a)—(d) Au<sub>561</sub> 团簇 HAADF STEM 图像和 (e)—(h) 对应的不同带轴下立方八面体和 Ino 十面体的多片层法模拟像; (a), (b) 在 20 ℃ 下记录的实验像; (c), (d) 在 500 ℃ 下记录的实验像; (i) 立方八面体和 Ino 十面体的几何构型及其旋转角度示意<sup>[55]</sup>

Fig. 3. High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF STEM) images of Au<sub>561</sub> clusters at 20  $^{\circ}$ C and 500  $^{\circ}$ C: (a)–(d) HAADF STEM images of Au<sub>561</sub> clusters and (e)–(h) matching multi-slice electron scattering simulations of the cuboctahedron and Ino-decahedron at different orientations; (a), (b) experimental images recorded at 20  $^{\circ}$ C; (c), (d) images recorded at 500  $^{\circ}$ C; (i) rotation angle of the cuboctahedron and Ino-decahedron geometries<sup>[55]</sup>.

化温度比依据现存的自由团簇模型预测的熔化温 度要高.

2019年缪建伟课题组及合作者<sup>[57]</sup>应用 AET 研究了单个 FePt 纳米颗粒的原子尺度三维构型 随加热退火时间增加而产生的结构演变,实现四维 尺度表征,即空间的3个维度与时间维度.为了得 到同一 FePt 纳米颗粒早期形核过程的四维模型, 在形核过程中的不同退火时间点获取系列倾转 HAADF STEM 像, 通过 AET 方法进行重构、原 子追踪、原子鉴定和优化等程序<sup>53</sup>,确定同一颗粒 在不同加热时间点所对应的三维原子坐标和原子 种类. FePt 颗粒在退火 9, 16 和 26 分钟的 3 个三 维原子构型的原子总数目在退火过程中发生细微 的改变,这是由于在退火过程中发生了原子的扩 散. 退火时间在 9和 16 分钟时原子数目十分相近, 但是从 16 分钟到 26 分钟时发生了变化. 表面和亚 表面上的一部分原子重组并形成 L10 相, 但是纳米 颗粒富 Pt 的核心没有发生变化. 这个现象可以由 退火过程中空位诱导原子扩散来解释,因为从能量 角度在表面和界面产生空位比在颗粒核心处产生

空位容易得多. 退火后的 FePt 颗粒由 A1, L12和 L10 三相组成,根据短程有序参数对它们进行定量 分析,发现  $L1_0$  相、Fe 富集的 A1 相、Pt 富集的 A1相、Fe富集的L1,相和Pt富集的L1,相等在 这一纳米颗粒中形核,其中L10相的比例相对最 高. 每一个相在形核早期有一至多个最大有序度的 核心,即形核位点.形核位点在颗粒中的三维分布 和退火时间是密切关联的. 当退火 16 和 26 分钟 时,大部分形核点位于颗粒表面、边界或者角落. 而当退火9分钟时,在颗粒亚表面存在更多形核 点,其形核相对较大并延伸至纳米颗粒内部.在加 热退火过程中颗粒的三维原子构型演变证实了形 核过程是异质形核,比均质形核在能量上更低.考 虑到 L10 相 FePt纳米颗粒在技术上有很好的应用 前景,把加热退火过程中颗粒的三维构型扩充到其 材料数据库,将为原子尺度上建立四维尺度结构演 变提供直接的实验证据,这将加深对于通过原子制 造合成的作为磁存储媒介和催化剂的纳米颗粒构 性关系的理解.

### 3.2 气相反应中纳米颗粒三维结构演变

原子制造精准合成的纳米团簇或颗粒在催化 领域有广阔的应用前景.而仅仅在静态真空条件下 获得纳米颗粒的三维构型不足以理解其在高温和 不同反应气氛下的结构演变和性质变化.很多原 位 TEM 研究工作表明纳米颗粒在氧化-还原反应 过程中会发生形貌变化,大都是纳米颗粒的二维投 影像<sup>[58]</sup>.在催化过程对纳米颗粒的结构演变和表 面分布进行三维结构实验表征非常具有挑战性,也 是未来对理解和调控纳米催化材料结构性能的重 要表征工具.因此,为获取优异性能需要在原位加 热气氛条件下针对精确设计原子制造的纳米催化 材料进行三维构型的定量表征.

2019年, Bals 课题组及合作者 [59] 实现了在 300 ℃ 不同气氛下纳米颗粒原子尺度的三维定量 表征. Pt 纳米颗粒是常见的负载型催化剂材料, 其 催化活性强烈地受到其三维表面构型、接触界面以 及反应环境的影响.他们以 Pt 纳米颗粒为例,研 究其在 300 ℃下 H<sub>2</sub>和 O<sub>2</sub>两种不同气氛的反应过 程中的三维构型演变.因此,可以在不同原位气氛 条件下以原子分辨率量化 Pt 纳米颗粒表面上刻面 的重新排布 (refacet). 在  $H_2$  气氛中观察到{100}和 {111}刻面占主导的整个颗粒形貌,轮廓较为清晰; 在 O<sub>2</sub> 气氛中{100}和{111}刻面数量急剧减小, 高 指数晶面数目显著增加,使得整个颗粒形貌变得接 近圆球.虽然在2.1节中阐明用较高信噪比的 HAADF STEM 图像可以直接得到纳米颗粒中每 个原子柱的原子数目,但是在气相环境中这是不可 行的. 主要原因之一是进行原位气氛实验时 Pt 纳 米颗粒需要放至两层厚度约为 30 nm 的非晶氮化

硅窗口中间密封起来,而这两层氮化硅的存在大大 降低了 HAADF STEM 图像质量,且在气体存在 时这种影响更为显著.另一原因是扫描畸变,这种 畸变会降低定量分析的可靠度. 该研究中应用基于 深度卷积神经网络的方法,通过神经网络训练对图 片进行畸变的探测和校正,然后再对校正过的图像 进行每个原子柱原子数目的定量分析. 根据这个结 果,可以得到平行于电子束的方向上原子柱上的原 子组成. 通过分子动力学模拟, 对上述初步的三维 模型进行弛豫,就可以得到相应的纳米颗粒的三维 模型. 图 4(a) 所示为基于上述方法获得的真空中 纳米颗粒的三维原子构型. 原位实验均在 300 ℃ 的条件下进行, 而图 4(b)—(e) 所示是相似的纳米 颗粒在不同的气氛条件下的三维构型,图4(b)是 先通入 1 bar (1 bar =  $10^5$  Pa) 气压含有 5% H<sub>2</sub> 的 Ar 气时, 图 4(c) 是切换并通入 1 bar 气压 O<sub>2</sub> 气氛时,图4(d)是再切换并通入1bar气压含有 5% H<sub>2</sub>的 Ar 气时, 图 4(e) 是最终切换并通入 1 bar 气压 O<sub>2</sub> 气氛时, 这与氧化还原反应中常规反应所 使用的典型条件是一致的. 在不同气体的反应阶 段,结构中的平均总原子数目基本保持不变,误差 为 0.9%. 这表明反应过程中没有发生显著的原子 数量减少. 从图 4(a)—(e) 的三维原子构型的变化 可以明显看出气氛会影响纳米颗粒的表面形貌.在 真空中纳米颗粒的外貌是截角立方体,在H2气氛 中是截角八面体,在 O2 气氛中形貌变得接近圆球. 通过对比真空中升温至 300 ℃ 前后的颗粒形状, 发现图 4 中的三维表面构型演变是由气氛变化而 非温度变化引起的. 随着对  $H_2$ 或  $O_2$ 的吸附, 颗粒 表面能会相应发生变化,导致某些晶面更加稳定, 进而影响颗粒表面结构. 在反应气氛下定量解析纳



图 4 Pt 纳米颗粒在不同条件下的三维结构演变形貌 (a) 在真空中; (b), (d) 300 ℃ 下通入含 5% H<sub>2</sub> 的 Ar 气; (c), (e) 300 ℃ 下 通入 O<sub>2</sub>; 颗粒表面上不同晶面族的原子用不同颜色表示, 蓝色对应{100}, 粉色对应{110}, 紫色对应{111}, 灰色对应高指数面<sup>[59]</sup>

Fig. 4. Three dimensional morphology of structural evolution of Pt nanoparticles under different environmental conditions: (a) In vacuum; (b), (d) in 5% H<sub>2</sub> in Ar at 300 °C; (c), (e) in O<sub>2</sub> at 300 °C. The atoms are presented in different colors, according to the type of surface facet: blue =  $\{100\}$ , pink =  $\{110\}$ , purple =  $\{111\}$ , gray = higher index<sup>[50]</sup>.

米颗粒三维表面构型变化对于理解原位气相催化 过程中催化剂的结构演变、催化活性与反应机理非 常重要.

### 3.3 液相环境中纳米颗粒三维结构演变

在液相环境中纳米颗粒三维结构、生长机制与 相互作用一直是人们较为关心的课题.了解胶体纳 米晶体生长机制对于合成具有特定物性的纳米团 簇或颗粒至关重要.精确掌握纳米颗粒在不同配体 液相环境中的三维结构动态演变对于调控纳米颗 粒生长并实现更好的催化性能与表面活性具有重 要意义.1944年 Abrams 和 McBain<sup>[60]</sup>就设计了用 于液相电子显微学的封闭样品腔.1970年 Swift 和 Brown<sup>[61]</sup>在 TEM 中实验获得了液态环境下微 生物的图像.近十多年来,随着微机电系统技术应 用于 TEM 样品杆和样品托设计,使得液体可以封 闭在微米尺度的液体腔中而不破坏真空系统<sup>[62]</sup>, 这极大程度地促进了液相电子显微学的发展,实 现了在 TEM 中观察纳米颗粒在液相中的结构和 行为.

2009年 Dahmen 课题组和 Alivisatos 课题 组<sup>[62]</sup>使用原位液相透射电子显微镜,表明铂纳米 颗粒可以通过溶液中的单体附着或颗粒碰撞融合 而生长. 通过这两个过程的组合, 初始较宽泛的颗 粒尺寸分布可以自发地缩小为几乎单分散的尺寸 分布. 他们提出胶体纳米晶体根据其大小和形态依 赖内部能量会采取不同的生长途径. 这项研究表明 液相环境中颗粒间的相互作用起着重要作用,而传 统的单分散纳米晶体生长的经典模型假定为离散 成核阶段,然后是单体附着生长,但忽略了粒子与 粒子的相互作用. 2012 年 Alivisatos 课题组及合作 者[63]进一步利用原位液相电子显微术研究了纳米 颗粒在较低扩散极限情况下实时形成阵列结构的 过程. 同年, Lee 课题组、Zettl 课题组和 Alivisatos 课题组<sup>64]</sup>发展了一种基于石墨烯液体腔的原位液 相电子显微成像方法,其原理是将所观察液体封闭 在石墨烯层间形成的液体腔中. 常规 TEM 液体腔 壁由至少10nm厚的非晶氮化硅薄膜构成,而石 墨烯液体腔的腔壁由石墨烯构成,腔壁厚度超薄、 原子序数低、由腔壁所引入的背景强度会极大程 度地降低,非常有利于实现液体中材料的原子级分 辨率成像.他们在实验中利用石墨烯液体腔来探索 胶体 Pt 纳米颗粒的生长机制, 在电子束辐射下仍 可实现接近现实条件的液体环境,原子分辨率成像 能够直接观测纳米颗粒生长过程中的关键步骤. 2014年郑海梅课题组及合作者<sup>[65]</sup>应用液相透射电 子显微术方法实现在液相环境中 Pt 纳米颗粒生 长的动态高空间分辨成像.研究表明,除{100}面 外所有低指数面会持续生长直至形成纳米立方体 且增长率接近,而{100}面却停止增长.理论计算 发现{100}面上配体的低移动性是{100}面生长受 阻的主要原因,这揭示了液相中纳米颗粒形貌控制 机制.

上述液相电子显微学工作中获得的纳米颗粒 结构信息是二维投影信息. 2015 年 Alivisatos 课题 组<sup>66]</sup>综合了石墨烯液体腔、高分辨率透射电子显 微术、直接电子探测器和应用于生物样品的单粒子 三维重构算法发展了石墨烯液体腔电子显微学纳 米颗粒结构解析 (structure identification of nanoparticles by graphene liquid cell electron microscopy, SINGLE) 方法, 实现在液体环境中解析 Pt 纳米颗粒的三维结构并接近原子分辨率. 从单个纳 米颗粒在溶液中自由旋转时沿不同投影方向的一 系列图像中,应用单粒子三维重构算法得到三维结 构.因此,该方法可以分析在溶液中合成的每一个 独立的纳米颗粒,并在原子尺度上观测其三维结构 的异同. 2020年 Ercius 课题组、Elmlund 课题组 和 Park 课题组<sup>[67]</sup> 通过 SINGLE 方法研究了六种 不同尺寸的 Pt 纳米颗粒, 以 4 号纳米颗粒为例, 图 5 给出了该颗粒的三维原子构型、密度分布、沿 着 (111), (100) 和 (110) 方向的原子间距分析及其径 向应变图. 从图 5(b) 所示的结果可以看出, 越接近 表面处无序程度越大. 由于液相环境中存在的聚乙 烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 配体是 长聚合物,具有多个功能性结合组分,所以纳米颗 粒表面与聚合物结合覆盖的区域可能不均匀, 这很 可能引起原子晶格和由此产生的表面应变的局部 偏差. 通过分析精确确定的原子三维位置, 揭示了 溶液中配体保护金属纳米晶体的晶格膨胀,以及畴 界、位错边缘和表面附近存在大应变,提供一种表 征纳米颗粒在液相环境中三维构型、缺陷结构及稳 定性的实验方法. 同一批制备出的纳米颗粒中, 尺 寸、晶格畸变和缺陷等存在差异,而这些具有细微 差异的结构信息,如晶格参数偏差、结构退化、内 部缺陷和应变, 会显著影响自由能并与催化性能的 起源密切相关[67].



图 5 使用原子级电子断层成像术表征 FePt 颗粒中四维原子运动 (a)—(c) FePt 纳米颗粒在累计退火时间为 9、6 和 26 分钟时的三维原子模型 (Fe 是红色、Pt 是蓝色);(d)—(f) 在三种不同退火时间下富 Pt 的核心保持不变,模型下方的浅灰色和深灰色投影分别显示了整个纳米颗粒及其核心;(g)—(i) 在 3 个退火时间沿 [010] 方向相同的纳米颗粒内部原子构型 (Fe 原子为红色,Pt 原子为蓝色),其中表面原子和亚表面的一小部分原子重新排列形成 L1<sub>0</sub> 相 (由椭圆形标出),标尺为 1 nm;(j)—(1)颗粒形核点在退火时间为 9、16 和 26 分钟的分布,其中点的颜色越淡代表其离表面越近,颜色越暗表明其越靠近内部,〈100〉和〈111〉取向的刻面分别用绿色和品红色表示<sup>[67]</sup>

Fig. 5. Capturing four-dimensional atomic motion with atomic electron tomography. (a)–(c) Three-dimensional atomic models (Fe in red and Pt in blue) of an FePt nanoparticle with an accumulated annealing time of 9, 16 and 26 min, respectively. (d)–(f) The Pt-rich core of the nanoparticle (shown here) remained the same for the three annealing times. The light and dark grey projections below the models show the whole nanoparticle and the core, respectively. (g)–(i) The same internal atomic layer of the nanoparticle along the [010] direction at the three annealing times (Fe in red and Pt in blue), where a fraction of the surface and subsurface atoms had rearranged to form L1<sub>0</sub> phase (ellipses). Scale bar is 1 nm. (j)–(l) Distribution of the nucleation sites (dots) in particle with an accumulated annealing time of 9, 16 and 26 min, respectively, where the lighter colored dots are closer to the front side and the darker dots are closer to the back side of the nanoparticle. The  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$  facets are in green and magenta, respectively.<sup>[67]</sup>.

此外,值得注意的是 TEM 中高能电子与液体 溶剂(比如水)会产生直接作用,比如水的解离,从 而有可能导致 TEM 原位观测纳米颗粒在液相 的行为会与在未经电子束辐照下的情形大为不同. 2014年, Sutter 等<sup>[68]</sup>利用液相电子显微术观察 Ag 纳米颗粒和 Pt 离子水溶液之间的 Galvanic 还 原反应,原位 TEM 观察 Ag 纳米颗粒转变为空心 Ag-Pt 纳米颗粒的动态过程. 对比未经电子束辐照 的实验,在电子束辐照下反应速率要提高很多. 2017年陈福荣课题组和 Kundu 课题组及合作 者<sup>[69]</sup>发现电子束辐照含有有机分子的水溶液会产 生大量 H<sub>2</sub>纳米气泡. 随后陈福荣、隋曼龄课题组 及合作者<sup>[70]</sup>又发现原本不溶于水的 CeO<sub>2</sub>纳米颗 粒在电子束辐照的辅助下可以溶于水溶液.因此, 需要特别注意电子束对液相中纳米颗粒结构和行 为的影响,优化实验条件控制电子束剂量[71],并与 非电子束辐照条件下的情形进行系统比对,才能更 准确地理解纳米颗粒在液相中化学反应与结构演 变规律.

## 4 纳米颗粒/晶粒结构-成分-磁性协同 定量表征

本章节中,以磁性纳米颗粒或纳米晶粒为例介 绍如何在纳米尺度甚至原子尺度上协同表征材料 结构、成分与磁性能,以及在加热或气氛环境下观 察结构和性能的演变过程.在原子尺度表征并解析 材料的构性关系将有助于更好地理解基于原子制 造磁性材料的功能基元.

基于透射电子显微学的磁性谱学表征手段 为电子能量损失磁手性二色谱 (energy-loss magnetic chiral dichroism),也称电子磁圆二色谱 (electron magnetic circular dichroism, EMCD)<sup>[72]</sup>. EMCD 技术的基本物理原理与 XMCD 技术相类 似.XMCD 中左旋圆偏振 X 射线与右旋圆偏振 X 射线的偏振矢量表达式分别为 $\varepsilon$  + i $\varepsilon$ '和 $\varepsilon$  – i $\varepsilon$ ', 其中 $|\varepsilon| = |\varepsilon'| \pm \varepsilon \perp \varepsilon'$ . 左旋与右旋圆偏振 X 射线 和磁性原子相互作用得到的 X 射线吸收谱 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 近边吸收峰的二 次微分散射截面为

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega}\right)_{\pm} = \sum_{i,f} 4\pi^2 \hbar \alpha \omega |\langle f| (\boldsymbol{\varepsilon} \pm \mathbf{i} \boldsymbol{\varepsilon}') \cdot \boldsymbol{R} |i\rangle|^2 \\ \times \delta (E + E_i - E_f), \qquad (1)$$

其中 "+"和 "-"分别对应左旋圆偏振态与右旋圆 偏振态,  $|i\rangle$ 和 $|f\rangle$ 是初态函数和末态函数, *E*是损失 能量,  $\alpha = e^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar c)$ 是精细结构常数, *R* 是目标 电子的位置矢量,  $\varepsilon$ 是被吸收光子的极化矢量. 实 验证实铁磁性材料与左旋圆偏振或右旋圆偏振 X 射线作用后的 XAS 谱会明显不同, 其差异称为 XMCD 谱, 反映材料的本征磁圆二色性. Schattschneider 等<sup>[71]</sup>发现在 TEM 中将单晶样品倾转至 特定的双束衍射条件, 在衍射平面特定的 "+"和 "-"位置处采集的电子能量损失谱 (electron energy-loss spectroscopy, EELS) 的动量转移分别 对应 $q + iq' \pi q - iq'$ , 虚部 i 来自双束间的相位差  $\pi/2$ , 其中 $|q| = |q'| \_ = q \perp q'^{[72]}$ . 在"+"和 "-"位 置处采集的 EELS 谱的二次微分散射截面为

$$\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega}\right)_{\pm} = \sum_{i,f} \frac{4\gamma^2}{a_0^2 q^4} \frac{k_f}{k_i} |\langle f| (\boldsymbol{q} \pm \mathrm{i} \boldsymbol{q}') \cdot \boldsymbol{R} |i\rangle|^2$$

$$\times \delta \left( E + E_i - E_f \right), \tag{2}$$

其中|i>和|f>是初态函数和末态函数, E是损失能 量,  $\alpha_0$ 是玻尔半径,  $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$ 是相对论修正 因子, R是目标电子的位置矢量,  $q = k_f - k_i$ 是发 生非弹性散射电子的动量转移矢量.将(2)式与左 旋、右旋圆偏振X射线和磁性原子相互作用得到 的 XAS 近边吸收峰的二次微分散射截面公式 (1) 相类比, 也可以反映材料的本征磁圆二色性. 较之于传统的中子衍射和 X 射线磁圆二色谱,由 于高能电子的波长较短,电子磁圆二色谱的空间分 辨率有明显优势.但电子磁圆二色谱复杂的电子动 力学衍射效应以及很差的信噪比导致很难定量计 算轨道与自旋磁矩,如何应用电子磁圆二色谱在纳 米尺度定量确定磁距参数曾是国际学界的一大挑 战. 2013年,朱静与钟虓䶮研究组<sup>[73]</sup>在原有电子 磁圆二色谱技术的基础上,发展了理论计算电子布 洛赫波动力学衍射的方法,开发了占位分辨定量电 子磁圆二色谱方法,能够获得具有高空间分辨、原 子占位分辨、元素分辨、轨道与自旋磁矩分辨的 定量磁结构信息. 如图 6(a) 所示, 具有反尖晶石结 构的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米晶粒的形貌、晶体结构和元素 组成可以通过 TEM 图像、选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 图和电子能量损 失谱分别获得. 通过优化动力学衍射条件获得的高 信噪比的电子磁圆二色谱, 在没有预设相关磁结构 信息的前提下, 分别提取出其四面体配位的 Fe



图 6 纳米尺度协同测量单一NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米晶粒的晶体结构、元素成分与定量磁矩 (a)复合薄膜截面样品的透射 电子显微 (TEM)图像和选区衍射 (SAED)花样,在 SrTiO<sub>3</sub>基底上异质外延生长的钙钛矿 BiFeO<sub>3</sub>纳米晶粒和 尖晶石 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米晶粒的截面样品的低倍 TEM 图像, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米晶粒柱在 [110]带轴下的单晶 SAED 花样; (b) 八面体 Fe (Oct Fe)、八面体 Ni (Oct Ni)、四面体 Fe (Tet Fe)的占位分辨的磁圆二色谱; Oct Fe 和 Tet Fe之间的 0.4 eV 的化学位移差别反映了不同占位对称性上的差异,  $m_L/m_S$ 为轨道自旋磁矩比, $M_{Oct, Fe}$ , $M_{Tet, Fe}$ 和  $M_{Oct, Ni}$ 是 Oct Fe, Tet Fe 和 Oct Ni 的总磁矩,单位为 $\mu_B/atom^{[73]}$ 

Fig. 6. Nanoscale co-located measurement of crystallographic structure, elemental composition and quantitative magnetic moments of single NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanograin: (a) Transmission electron microscopy (TEM) image and selected area electron diffraction (SAED) patterns of cross-sectional composite films. Low-magnification TEM image for cross-section sample of hetero-epitaxial composite thin films formed by perovskite BiFeO<sub>3</sub> and spinel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanograins on Sr TiO<sub>3</sub> substrates. The single-crystalline SAED patterns are acquired from one NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanograin along the [110] zone axis. (b) Site-specific magnetic circular dichroism spectra for Fe atoms at octahedral sites (Oct Fe), Ni atoms at octahedral sites (Oct Ni) and Fe atoms at tetrahedral sites (Tet Fe). A chemical shift of 0.4 eV between oct Fe peak and Tet Fe peak reveals the chemical shift for different site symmetries. $m_{\rm L}/m_{\rm S}$  refers to the orbital to spin magnetic moment ratio.  $M_{\rm Oct,\ Fe},\ M_{\rm Tet,\ Fe}$  and  $M_{\rm Oct,\ Ni}$  are the total magnetic moments (the sum of spin and orbital magnetic moments) of Oct Fe, Tet Fe and Oct Ni in the units of  $\mu_{\rm B}/{\rm atom}^{[73]}$ .

(红线)和八面体配位的 Fe(黑线)、Ni 原子 (蓝线) 的本征磁圆二色谱,如图 6(b)所示.通过加和定则<sup>[74,75]</sup>,计算出不同配位环境的 Fe 和 Ni 原子的总 磁矩值与轨道自旋磁矩比值,如图 6(b)的插图所 示,建立了一套具有普适性的定量计算材料磁结构 信息的方法,在纳米尺度上实现材料的晶体结构、 元素成分与定量磁矩的协同测量<sup>[76-78]</sup>.

随着对 EMCD 理论的深入理解以及实验方法 的进步, 近年来人们在不断探 索提高 EMCD 空间 分辨率<sup>[79-81]</sup>的方法.在 STEM 模式下 EMCD 的 空间分辨率主要决定于电子束斑尺寸.然而随电子 束斑减小, 会聚角增大, 电子磁圆二色谱的信噪比 急剧降低, 因此在会聚束照射模式下应用大会聚角 的亚埃尺度束斑采集电子磁圆二色谱把空间分辨 率推进到原子尺度非常困难.国际材料学界长期关 注如何实现在原子尺度上测量材料的磁矩, 但这一 方法与技术始终难以突破.

2018年钟虓䶮课题组及合作者<sup>[82,83]</sup>基于前期 的实验积累,提出在平行束照射模式下利用色差校 正技术在能量色散平面实现实空间和能量损失空 间原子尺度协同成像(图7),发展了原子面分辨电 子磁圆二色谱技术.以双钙钛矿结构的 Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> 为模型材料验证了实验设计,建立了一套普适的具 有原子面分辨的磁圆二色谱测量方法(图7),实现 了在原子尺度下对材料的原子构型、化学成分与自 旋排布的协同表征,并定量测量原子尺度的轨道自 旋磁矩比.通过原子面分辨电子磁圆二色谱技术可 实现材料内部原子尺度的自旋探测,结合原子尺度 的 HAADF STEM 像、能量色散 X 射线谱和电子 能量损失谱,可将材料的轨道自旋磁矩分布磁信息 与其原子构型、元素组成、化学键合等结构信息在 原子层次上——对应,这将有助于在原子尺度真正 理解原子制造材料功能基元的物理起源.

电子全息是 TEM 中另外一种常见的高空间 分辨磁成像技术,基于电子波之间的相互干涉.干 涉产生条纹的相位和振幅受到局域结构的调控.尽 管已经有很多形式的电子全息,TEM 中最常用的 还是离轴电子全息技术,它可以记录相位的信息. 电子波的相位与材料电势和磁势之间的关系可以 表示为

$$\varphi_{\rm EM}(x) = \varphi_{\rm E} + \varphi_{\rm M}$$
$$= C_{\rm E} \int V(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{z}) \, \mathrm{d}\boldsymbol{z} - 2\pi \frac{e}{h} \iint B_{\perp}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{z}) \, \mathrm{d}\boldsymbol{x} \mathrm{d}\boldsymbol{z}, \quad (3)$$

其中, x是样品平面的一个方向, z是电子束方向,  $C_{\rm E}$ 是常数, 在 300 kV 时取 6.53 × 10<sup>6</sup> rad·V·m<sup>-1</sup>. V是电势,  $B_{\perp}$ 是面内方向的磁通量. 总的相位是电势和磁势的叠加. 离轴全息技术已经被广泛应用在材料磁性的表征中, 特别是在使役条件, 如加热或气氛环境下, 表征材料结构和磁性能的动态演变过程.

2016年 Alemeida 等<sup>[84]</sup>利用高空间分辨离轴 电子全息术研究单个 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的热磁行为, 即在原位加热条件下定量观测纳米颗粒内剩余磁 化强度分布变化.他们研究了在温度在 20—550 ℃ (仅略微低于居里温度)范围内 20 个 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗 粒的磁感应强度分布的变化过程.图 8(a)中的明 场像给出了长对角轴约为 150 nm 的菱形 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的形貌及其对应的单晶电子衍射图. 图 8(b)所示是在室温 20 ℃ 下经饱和磁化后的剩 余磁感应强度分布图,是一个典型的伪单畴态. 图 8(c) 是从室温加热到 400 ℃ 后其剩余磁感应强 度分布图,和室温下的结果非常相似,因此推测从 室温加热到 400 ℃ 磁化强度的大小和方向几乎未 发生明显改变并且十分稳定.然而伪单畴态在升温



图 7 原子尺度协同测量 Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>的晶体结构、元素成分与定量磁矩 (m<sub>L</sub>/m<sub>S</sub>为轨道自旋磁矩比)<sup>[82,83]</sup>

Fig. 7. Atomic scale co-located measurement of crystal structure, elemental composition and quantitative magnetic moment of  $Sr_2FeMoO_6$ .  $m_L/m_S$  refers to the orbital to spin magnetic moment ratio<sup>[82,83]</sup>.



图 8 原位观测伪单畴的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒的热磁行为 (a) 长对角轴的长度约为 150 nm 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒的明场像以及对应的 电子衍射花样;(b)—(h) 依次在 (b) 20 °C 以及原位反应过程中加热到 (c) 400 °C, (d) 500 °C 和 (e) 550 °C, 以及随后降温到 (f) 500 °C, (g) 400 °C 和 (h) 20 °C 时记录的全息图重构出的磁感应强度分布图 (标有 FD 字样的红色箭头代表诱导产生剩磁的外 加饱和磁场的面内分量方向, 蓝色箭头表示为计算平均内势能而施加的额外的外磁场的方向); 所有磁感应强度分布图的等高磁 轮廓线间距为 0.098 rad, 磁化方向使用箭头显示, 如色轮中所示; v 代表漩涡的中心<sup>[84]</sup>

Fig. 8. Visualization of the thermomagnetic behavior of a small pseudo-single-domain  $Fe_3O_4$  grain. (a) Bright-field transmission electron microscopy image of the individual  $Fe_3O_4$  grain (about 150 nm in length across its long-diagonal axis), with associated electron diffraction pattern inset. (b)–(h) Magnetic induction maps reconstructed from holograms taken at (b) 20 °C (with the red arrow, labeled FD, showing the direction of the in-plane component of the applied saturating field to induce magnetic remanence, whereas the blue arrow shows the additional direction the field was applied for the calculation of the mean inner potential); during *in situ* heating to (c) 400 °C, (d) 500 °C, and (e) 550 °C; upon subsequent cooling to (f) 500 °C, (g) 400 °C, and (h) 20 °C. The contour spacing is 0.098 rad for all the magnetic induction maps, and the magnetization direction is shown using arrows, as depicted in the color wheel. v, center of the vortex<sup>[84]</sup>.

至 500 ℃ 时发生显著变化, 如图 8(d) 所示, 相位 等高磁轮廓线沿长对角轴缩小且对齐,并弯曲远离 颗粒顶部和底部的该轴. 室温和 400 ℃ 下具有涡 旋结构的磁轮廓线密度比 500 ℃下的磁轮廓线密 度要低. 因此认为室温下大部分磁化分量是朝面外 方向, 而在 500 ℃ 时转到面内方向. 温度进一步升 高至 550 ℃ 时会导致相位等高磁轮廓线的进一步 扩大,与长对角轴更紧密地对齐.降温至 500 ℃ 时,磁感应强度分布回到图 8(d) 中的状态;继续降 温至 400 ℃ 时,恢复伪单畴态,磁感应强度分布接 近于图 8(c) 中的状态; 继续冷却至 20 ℃ 时, 磁感 应强度分布与未加热前的初始态非常相似. 随后在 一个较大的纳米颗粒中进行了同样的升降温原位 实验. 较之于小颗粒, 大颗粒的伪单畴热稳状态更 稳定,一直保持涡旋状态和杂散场直到 550 ℃. 较 大纳米颗粒热稳性的提高是因为颗粒体积增大,在 可能的伪单畴状态间具有更高的能量壁垒. 而纳米 颗粒尺寸对于剩余磁化强度的影响在 400 ℃ 以下 时都非常小,只有畴结构的强度受到影响.而这一 系列电子全息实验结果表明在变温过程中单个纳

### 米颗粒的结构与磁性可以在纳米尺度协同表征.

此外, Alemeida 等<sup>[85]</sup>结合环境透射电子显微 镜和离轴电子全息术, 定量观测了单个 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米 颗粒在高温氧化转变为 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后晶体结构、元素 价态、配位环境和磁性能的变化,来理解氧化过 程如何影响磁存储方向和磁化强度,即化学剩余磁 化态. 图 9(a) 所示为一个直径约为 200 nm 表面 光滑的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的 TEM 明场像与相应的 SAED 图. 图 9(b) 所示是同一 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒在 700 ℃ 和9 mbar 的 O<sub>2</sub> 氛围中曝光 8 小时的 TEM 明场 像. 样品表面的退化非常明显, 相应的 SAED 花样 显示仍是单相结构并出现了一些由于退火引起的 纳米颗粒轻微扭转所导致的衍射增强. 图 9(e) 对 比了氧化处理前后的 Fe 的 EELS 近边精细结构. 在高温氧化后纳米颗粒的 EELS 谱中 L3 边出现小 的边前峰且 L2 边处出现较明显劈裂, 如红色箭头 所示,显示了 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的特征,而原始样品的  $L_2$ 边 具有典型的混合价态占位的化合物的特征,三处具 有不同强度的小特征分别对应 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中的四面体 Fe<sup>3+</sup>, 八面体 Fe<sup>2+</sup>和八面体 Fe<sup>3+</sup>, 如黑色箭头所



图 9 原位观测氧化态对等轴 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒磁性的影响, 其中, (a) 和 (b) 图分别是在原位加热至 700 ℃ (a) 之前和 (b) 之后的 明场透射电子显微像, 原位加热过程是在 9 mbar 的 O<sub>2</sub> 的环境下在环境透射电镜中加热 8 小时, 插图为对应纳米颗粒的选区电子 衍射花样; 从原位加热 (c) 之前和 (d) 之后采集的全息图重构出的相位变化信息中获得的磁感应强度分布图, 展示出纳米颗粒的 磁涡旋本征态, 等高磁轮廓线的间距是 0.79 rad, 磁场方向用箭头表示, 与色轮对应; (e) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒在环境透射电镜中退火前 (蓝 色,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 和退火后 (红色, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 对应的电子能量损失谱中的 Fe 2p 的  $L_{2,3}$ 边, 黑色箭头表明了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中的三种混合价态, 红 色箭头强调了边前峰和边后峰的形成并表明样品在朝着  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 态氧化; (f) 退火前 (蓝色,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 和退火后 (红色, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 颗粒 中沿颗粒中心至边缘的剩余磁化强度分布, 黑色箭头表明了退火后整体剩磁的减少<sup>[85]</sup>

Fig. 9. Visualized effect of oxidation on the magnetization of an equiaxed  $Fe_3O_4$  particle. Bright-field transmission electron microscopy images acquired (a) before and (b) after *in situ* heating to 700 °C under 9 mbar of  $O_2$  for 8 h in an environmental transmission electron microscope (ETEM), with associated selected area electron diffraction patterns inset. (c), (d) Magnetic induction maps determined from the magnetic contribution to the phase shift, reconstructed from holograms taken (c) before and (d) after *in situ* heating, revealing the vortex nature of the particle. The contour spacing is 0.79 rad for both magnetic induction maps. The magnetization direction is shown using arrows, as depicted in the color wheel. (e) Associated electron energy-loss spectra of the Fe 2p  $L_{2,3}$ edge acquired from the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particle before (blue) and after (red) annealing within the ETEM. Black arrows emphasize three differing intensities from the mixed-valence compound of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, while the red arrows highlight formation of pre- and post-peaks that indicate oxidation towards  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (f) Line profiles across their centers of magnetic contribution of nanoparticles before (blue) and after (red) annealing. Black arrows in (f) illustrate the loss in overall magnetic remanence<sup>[85]</sup>.

示. 图 9(c) 是原始样品的磁感应强度分布图,可以 看出,从表面到颗粒中心均匀间隔的相位等高磁轮 廓线逆时针方向流动 (用箭头表示),呈现出涡流状 态的特征. 图 9(d) 是高温氧化后纳米颗粒的磁感 应强度分布图,其间距变大,尤其是在靠近颗粒边 缘的位置处,且仍以逆时针方向流动. 图 9(f) 定量 表征了随着 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 氧化成γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,纳米颗粒的总 剩余磁化强度相应降低.用同样的方法,他们也证 实了高温氧化过程会改变单个纳米颗粒磁化方向. 由此可见,透射电子显微镜可以实现在高温氧化前 后单个伪单畴 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒晶体结构、电子结构 与磁性的纳米尺度协同表征,可用于定量评估颗粒 氧化程度对化学剩余磁化态的影响,直接建立颗粒 氧化态与其磁记录保真程度之间的相互关系.

## 5 结 论

本文综述了表征材料三维结构、磁性及动态演 化的透射电子显微学方法学的前沿进展.以原子制 造的纳米团簇为例,阐述了对单一图像强度进行定 量分析、"大爆炸"原子分辨电子断层成像术和原子 级电子断层成像术对纳米团簇和颗粒结构进行静 态原子尺度三维定量表征的电子显微学手段;进而 介绍了原子尺度表征材料三维结构在加热、气相和 液相等使役条件下动态演变过程的电子显微学表 征方法;最后以磁性纳米颗粒或纳米晶粒为例,论 述了在纳米尺度甚至原子尺度上对材料结构-成分-磁性的协同定量,及在加热或气氛环境下观察结构 和性能演变过程的电子显微学技术.这些研究成果 表明,利用先进电子显微学手段可以实现在原子尺 度上定量确定纳米团簇/颗粒的三维结构与磁性, 能够促进人们深入理解原子制造过程中材料的三 维形貌、结构、组分、磁性及其在复杂使役条件下 的原子级演化行为,对于深入理解原子制造的物理 基础和原子水平操控机制具有非常重要的意义.

### 参考文献

- Cai R, Martelli F, Vernieres J, Albonetti S, Dimitratos N, Tizaoui C, Palmer R E 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 24877
- [2] Curl R F, Smalley R E 1991 Sci. Am. 265 54
- [3] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 Nature 318 162
- [4] Becker E W, Bier K, Henkes W 1956 Z. Physik 146 333
- [5] Purusottam J, A Welford C Jr 2010 Nanoclusters: a Bridge Across Disciplines (Oxford: Elsevier) pp3-36
- [6] Khanna S N, Jena P 1992 Phys. Rev. Lett. 69 1664
- [7] Zhou J, Yang Y, Ercius P, Miao J 2020 MRS Bull. 45 290
- [8] Miller M K 2000 Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level (New York: Springer) pp1-23
- [9] Midgley P A, Weyland M 2003 Ultramicroscopy 96 413
- [10] Haider M, Uhlemann S, Schwan E, Rose H, Kabius B, Urban K 1998 Nature 392 768
- [11] Midgley P A, Dunin Borkowski R E 2009 Nat. Mater. 8 271
- [12] Urban K W 2009 Nat. Mater. 8 260
- [13] Muller D A 2009 Nat. Mater. 8 263
- [14] Chen F R, Van Dyck D, Kisielowski C 2016 Nat. Commun. 7 10603
- [15] Wiesendanger R, Shvets I V, Bürgler D, Tarrach G, Güntherodt H J, Coey J M, Gräser S 1992 Science 255 583
- [16] Heinze S, Bode M, Kubetzka A, Pietzsch O, Nie X, Blügel S, Wiesendanger R 2000 Science 288 1805
- [17] Kaiser U, Schwarz A, Wiesendanger R 2007 Nature 446 522
- [18] Beaurepaire E, Kappler J P, Krill G, Scheurer F 2010 Magnetism and Synchrotron Radiation (Berlin: Springer) pp145-364
- [19] Chao W, Harteneck B, Liddle J, Anderson E, Attwood D 2005 Nature 435 1210
- [20] Kim D H, Fischer P, Chao W, Anderson E, Im M Y, Shin S, Choe S B 2006 J. Appl. Phys. 99 08H303
- [21] Zhu X, Hitchcock A P, Bazylinski D A, Denes P, Joseph J, Lins U, Marchesini S, Shiu H W, Tyliszczak T, Shapiro D A 2016 Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 113 E8219
- [22] Pennycook S J 2011 Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis (New York: Springer) pp1-90
- [23] Jia C, Lentzen M, Urban K 2003 Science 299 870
- [24] Li Z Y, Young N P, Di Vece M, Palomba S, Palmer R E, Bleloch A L, Curley B C, Johnston R L, Jiang J, Yuan J 2008 Nature 451 46
- [25] Bals S, Van Aert S, Romero C P, Lauwaet K, Van Bael M J, Schoeters B, Partoens B, Yücelen E, Lievens P, Van Tendeloo G 2012 Nat. Commun. 3 897
- [26] Lentzen M, Jahnen B, Jia C L, Thust A, Tillmann K, Urban K 2002 Ultramicroscopy 92 233
- [27] Jia C L, Mi S B, Barthel J, Wang D W, Dunin Borkowski R

E, Urban K W, Thust A 2014 Nat. Mater. 13 1044

- [28] Van Dyck D, Jinschek J R, Chen F R 2012 Nature 486 243
- [29] Hawkes P W 1980 Computer Processing of Electron Microscope Images (Berlin: Springer) pp1-33
- [30] Kirkland E J 1984 Ultramicroscopy 15 151
- [31] Op de Beeck M, Van Dyck D, Coene W 1996 Ultramicroscopy 64 167
- [32] Meyer R R, Kirkland A I, Saxton W O 2002 Ultramicroscopy 92 89
- [33] Allen L J, McBride W, O'Leary N L, Oxley M P 2004 Ultramicroscopy 100 91
- [34] Reich S, Maultzsch J, Thomsen C, Ordejón P 2002 Phys. Rev. B 66 035412
- [35] Miedema M A O, van den Bos A, Buist A H 1994 IEEE Instrum. Meas. Technol. Conf. 43 181
- [36] Buist A H, van den Bos A, Miedema M A O 1996 Ultramicroscopy 64 137
- [37] Iijima S, Ichihashi T 1986 Phys. Rev. Lett. 56 616
- [38] Ajayan P, Marks L 1989 Phys. Rev. Lett. 63 279
- [39] Smith D J, Petford Long A K, Wallenberg L R, Bovin J O 1986 Science 233 872
- [40] Van Dyck D, Lobato I, Chen F R, Kisielowski C 2015 Micron 68 158
- [41] De Rosier D J, Klug A 1968 Nature 217 130
- [42] Hoppe W, Langer R, Knesch G, Poppe C 1968 Naturwissenschaften 55 333
- [43] Hart R G 1968 Science 159 1464
- [44] Arslan I, Yates T J V, Browning N D, Midgley P A 2005 Science 309 2195
- [45] Xia Y, Zhong X Y, Ke X, Zhang G R, Cheng Z, Xu B Q 2016 Small 12 6332
- [46] Zhong X Y, Kabius B, Schreiber D, Eastman J, Fong D, Petford Long A 2012 Appl. Phys. Lett. 100 101604
- [47] Zhong X Y, Kabius B, Schreiber D K, Eastman J A, Fong D D, Petford Long A K 2009 *Microsc. microanal.* **15** 600
- [48] Van Aert S, Batenburg K J, Rossell M D, Erni R, Van Tendeloo G 2011 Nature 470 374
- [49] Miao J W, Ercius P, Billinge S J L 2016 Science 353 aaf2157
- [50] Scott M C, Chen C C, Mecklenburg M, Zhu C, Xu R, Ercius P, Dahmen U, Regan B C, Miao J W 2012 Nature 483 444
- [51] Chen C C, Zhu C, White E R, Chiu C Y, Scott M C, Regan B C, Marks L D, Huang Y, Miao J W 2013 Nature 496 74
- [52] Xu R, Chen C C, Wu L, Scott M C, Theis W, Ophus C, Bartels M, Yang Y, Ramezani Dakhel H, Sawaya M R, Heinz H, Marks L D, Ercius P, Miao J W 2015 Nat. Mater. 14 1099
- [53] Yang Y, Chen C C, Scott M C, Ophus C, Xu R, Pryor A, Wu L, Sun F, Theis W, Zhou J, Eisenbach M, Kent P R C, Sabirianov R F, Zeng H, Ercius P, Miao J 2017 Nature 542 75
- [54] Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N 1987 Chem. Lett. 16 405
- [55] Foster D M, Ferrando R, Palmer R E 2018 Nat. Commun. 9 1323
- [56] Foster D M, Pavloudis T, Kioseoglou J, Palmer R E 2019 Nat. Commun. 10 2583
- [57] Zhou J, Yang Y, Yang Y, Kim D S, Yuan A, Tian X, Ophus C, Sun F, Schmid A K, Nathanson M, Heinz H, An Q, Zeng H, Ercius P, Miao J 2019 *Nature* 570 500
- [58] Zhu B, Meng J, Yuan W, Zhang X, Yang H, Wang Y, Gao Y 2020 Angew. Chem. Int. Edit. 59 2171
- [59] Altantzis T, Lobato I, De Backer A, Béché A, Zhang Y, Basak S, Porcu M, Xu Q, Sánchez Iglesias A, Liz Marzán L M, Van Tendeloo G, Van Aert S, Bals S 2019 Nano Lett. 19 477

- [60] Abrams I M, McBain J W 1944 J. Appl. Phys. 15 607
- [61] Swift J A, Brown A C 1970 J. Phys. E 3 924
- [62] Zheng H, Smith R, Jun Y W, Kisielowski C, Dahmen U, Alivisatos A 2009 Science 324 1309
- [63] Park J, Zheng H, Lee W C, Geissler P L, Rabani E, Alivisatos A P 2012 ACS Nano 6 2078
- [64] Yuk J M, Park J, Ercius P, Kim K, Hellebusch D, Crommie M, Lee J, Zettl A, Alivisatos A 2012 Science 336 61
- [65] Liao H G, Zherebetskyy D, Xin H, Czarnik C, Ercius P, Elmlund H, Pan M, Wang L W, Zheng H 2014 Science 345 916
- [66] Park J, Elmlund H, Ercius P, Yuk J M, Limmer D T, Chen Q, Kim K, Han S H, Weitz D A, Zettl A, Alivisatos A P 2015 *Science* 368 290
- [67] Kim B H, Heo J, Kim S, Reboul C F, Chun H, Kang D, Bae H, Hyun H, Lim J, Lee H, Han B, Hyeon T, Alivisatos A P, Ercius P, Elmlund H, Park J 2020 Science 368 60
- [68] Sutter E, Jungjohann K, Bliznakov S, Courty A, Maisonhaute E, Tenney S, Sutter P 2014 Nat. Commun. 5 4946
- [69] Liu S Y, Kundu P, Huang T W, Chuang Y J, Tseng F G, Lu Y, Sui M L, Chen F R 2017 *Nano Energy* **31** 218
- [70] Lu Y, Geng J, Wang K, Zhang W, Ding W, Zhang Z, Xie S, Dai H, Chen F R, Sui M 2017 ACS Nano 11 8018
- [71] Lu Y, Yin W J, Peng K L, Wang K, Hu Q, Selloni A, Chen F R, Liu L M, Sui M L 2018 Nat. Commun. 9 2752
- [72] Schattschneider P, Rubino S, Hébert C, Rusz J, Kuneš J, Novák P, Carlino E, Fabrizioli M, Panaccione G, Rossi G 2006 Nature 441 486
- [73] Wang Z Q, Zhong X Y, Yu R, Cheng Z Y, Zhu J 2013 Nat. Commun. 4 1395
- [74] Rusz J, Eriksson O, Novak P, Oppeneer P 2007 Phys. Rev. B

**76** 060408(R)

- [75] Calmels L, Houdellier F, Warot Fonrose B, Gatel C, Hÿtch M, Serin V, Snoeck E, Schattschneider P 2007 Phys. Rev. B 76 060409(R)
- [76] Lin J, Zhong X Y, Rusz J, Kocevski V, Xin H, Cui B, Han L, Lin R, Chen X, Zhu J 2017 Phys. Rev. Mater. 1 071404(R)
- [77] Ho P L, Yu C P, Zhang Q, Song K, Buban J P, Choi S Y, Dunin Borkowski R E, Mayer J, Tai N H, Zhu J, Jin L, Zhong X Y 2018 Ultramicroscopy 193 137
- [78] Chen X, Higashikozono S, Ito K, Jin L, Ho P L, Yu C P, Tai N H, Mayer J, Dunin Borkowski R E, Suemasu T, Zhong X Y 2019 Ultramicroscopy 203 37
- [79] Schattschneider P, Stöger Pollach M, Rubino S, Sperl M, Hurm C, Zweck J, Rusz J 2008 Phys. Rev. B 78 104413
- [80] Thersleff T, Rusz J, Hjörvarsson B, Leifer K 2016 Phys. Rev. B 94 134430
- [81] Rusz J, Muto S, Spiegelberg J, Adam R, Tatsumi K, Bürgler D E, Oppeneer P M, Schneider C M 2016 Nat. Commun. 7 12672
- [82] Wang Z, Tavabi A H, Jin L, Rusz J, Tyutyunnikov D, Jiang H, Moritomo Y, Mayer J, Dunin Borkowski R E, Yu R, Zhu J, Zhong X Y 2018 Nat. Mater. 17 221
- [83] Chen X F, Wang Z C, Zhong X Y 2018 J. Chin. Electrn Microsc. Soc. 37 540 (in Chinese) [陈鑫峰, 王泽朝, 钟虓䶮 2018 电子显微学报 37 540]
- [84] Almeida T P, Muxworthy A R, Kovács A, Williams W, Brown P D, Dunin Borkowski R E 2016 Sci. Adv. 2 e1501801
- [85] Almeida T P, Kasama T, Muxworthy A R, Williams W, Nagy L, Hansen T W, Brown P D, Dunin Borkowski R E 2014 Nat. Commun. 5 5154

SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

## Atomic scale characterization of three-dimensional structure, magnetic properties and dynamic evolutions of materials by transmission electron microscopy<sup>\*</sup>

Zhong Xiao-Yan<sup>1)2)3)†</sup> Li Zhuo<sup><math>1)2)3)4)</sup></sup></sup>

1) (Department of Materials Science and Engineering, City University of Hong Kong, Kowloon 999077, China)

2) (City University of Hong Kong Shenzhen Futian Research Institute, Shenzhen 518048, China)

3) (Nanomanufacturing Laboratory (NML), City University of Hong Kong Shenzhen Research Institute, Shenzhen 518057, China)

4) (State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Key Laboratory of Advanced Materials (MOE), National Center for

Electron Microscopy in Beijing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

( Received 6 December 2020; revised manuscript received 4 January 2021 )

#### Abstract

Atomic scale characterization and manipulation is one of the physical bottlenecks, which needs to be broken when realizing atom manufacturing. The aberration-corrected transmission electron microscopy (TEM) is a powerful tool for structural characterization due to its exceptional spatial resolution. Therefore, it is very crucial to co-characterize atomic-scale three-dimensional structure and properties of atomic manufacturing materials by using TEM, which allows us to further understand the physics mechanism of atomic manufacturing materials. Nano-clusters and nanoparticles are two of the main objects in the studies of atomic manufacturing materials and devices, and possess rich physical and chemical properties and high manoeuverability. In this paper, we summarize the recent progress of quantitatively determining three-dimensional structures and magnetic properties of nanocluster, nanoparticles and nanograins, as well as their dynamic evolutions under the working conditions. The methodological breakthrough and development of electron microscopy techniques provide a solid foundation for precisely controlling atomic manufacturing materials.

**Keywords:** atom manufacturing, transmission electron microscopy and spectroscopy, three-dimensional quantitative structure characterization, nanoclusters

PACS: 68.37.Lp, 61.46.-w, 87.64.ku, 61.05.jp

**DOI:** 10.7498/aps.70.20202072

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51822105, 52011530124, 11834009), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFB0700402), the Sino-German Mobility Programme at the Sino-German Center for Research Promotion (Grant No. M-0265), the Research Program of Shenzhen, China (Grant No. HZQB-KCZYB-2020031), the City University of Hong Kong, China (Grant Nos. 9610484, 9680291), the City University of Hong Kong Shenzhen Research Institute, the EU-HK Research and Innovation Cooperation Co-funding Mechanism (Grant No. E-CityU101/20), the Germany/Hong Kong Joint Research Scheme (Grant No. G-CityU102/20), and the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme (Grant Nos. 856538, "3D MAGiC").

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xzhong25@cityu.edu.hk





Institute of Physics, CAS

### 绿色环保化学机械抛光液的研究进展

部培丽 张振宇 王冬 张乐振 徐光宏 孟凡宁 谢文祥 毕胜

### Research progress of green chemical mechanical polishing slurry

Gao Pei-Li Zhang Zhen-Yu Wang Dong Zhang Le-Zhen Xu Guang-Hong Meng Fan-Ning Xie Wen-Xiang Bi Sheng

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 068101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201917 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201917 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

### 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

Te基远红外硫系玻璃光纤的制备及性能分析 Investigation on Te-based chalcogenide glasses for far-infrared fiber 物理学报. 2017, 66(13): 134208 https://doi.org/10.7498/aps.66.134208

电解液及其界面电化学性质的机理研究进展

Research progress on electrochemical properties of electrolyte and its interphase 物理学报. 2020, 69(22): 228205 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201553

### 激光超衍射加工机理与研究进展

The mechanisms and research progress of laser fabrication technologies beyond diffraction limit 物理学报. 2017, 66(14): 144207 https://doi.org/10.7498/aps.66.144207

小型低频发射天线的研究进展

Research progress of small low-frequency transmitting antenna 物理学报. 2020, 69(20): 208401 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200792

### 高效绿光钙钛矿发光二极管研究进展

Research progress of efficient green perovskite light emitting diodes 物理学报. 2019, 68(15): 158504 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190647

金属塑料的研究进展 Research progress of metallic plastic 物理学报. 2017, 66(17): 176411 https://doi.org/10.7498/aps.66.176411

## 专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

## 绿色环保化学机械抛光液的研究进展\*

部培丽<sup>1</sup>) 张振宇<sup>1)†</sup> 王冬<sup>2</sup>) 张乐振<sup>3</sup>) 徐光宏<sup>1</sup>)
 孟凡宁<sup>1</sup>) 谢文祥<sup>1</sup>) 毕胜<sup>1</sup>)

1) (大连理工大学高性能制造研究所,精密与特种加工教育部重点实验室,大连 116024)

2) (中国空间技术研究院,北京卫星制造厂有限公司,北京 100094)

3) (潍柴动力股份有限公司, 潍坊 261061)

(2020年11月14日收到; 2020年12月30日收到修改稿)

原子级加工制造是实现半导体晶圆原子尺度超光滑表面的有效途径.作为大尺寸高精密功能材料的原 子级表面制造的重要加工手段之一,化学机械抛光 (chemical mechanical polishing, CMP) 凭借化学腐蚀和机 械磨削的耦合协同作用,成为实现先进材料或器件超光滑无损伤表面平坦化加工的关键技术,在航空、航 天、微电子等众多领域得到了广泛应用.然而,为了实现原子层级超滑表面的制备,CMP工艺中常采用的化 学腐蚀和机械磨削方法需要使用具有强烈腐蚀性和高毒性的危险化学品,对生态系统产生了不可逆转的危 害.因此,本文以绿色环保高性能抛光液作为对象,对加工原子量级表面所采用的化学添加剂进行分类总结, 详尽分析在 CMP 过程中化学添加剂对材料表面性质调制的作用机理,为在原子级尺度下改善表面性质提供 可参考的依据.最后,提出了 CMP 抛光液在原子级加工研究中面临的挑战,并对未来抛光液发展方向作出了 展望,这对原子尺度表面精度的进一步提升具有深远的现实意义.

关键词: 原子级表面加工, 化学机械抛光, 绿色环保, 作用机理 PACS: 81.65.Ps, 81.65.-b, 82.30.-b, 82.45.Bb

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201917

## 1 引 言

原子加工制造方法主要有离子束铣削、等离子 抛光和化学机械抛光.化学机械抛光主要利用化 学能将原子键打开,实现原子级去除,是一种广 泛认可的全局平坦化原子级加工制造方法,广泛应 用于半导体、微电子和光电子产业.随着半导体 工业的迅猛发展,实现大尺寸范围内原子尺度超精 密表面加工,减少和降低半导体表面缺陷和粗糙 度,成为了突破摩尔定律制程极限的关键工艺技术 之一<sup>[1-4]</sup>.化学机械抛光 (chemical mechanical polishing, CMP) 是通过抛光液中化学试剂的化学 腐蚀和纳米磨粒的机械磨削双重耦合,从而在原子水平上去除表面缺陷,获得全局平坦化表面的重要手段,现已广泛应用于集成电路半导体晶圆的原子表面制造中,对微机电系统与微电子技术的发展具有十分重要的意义<sup>[5]</sup>.除此之外,近年来化学机械抛光技术凭借其优异的高质高效、超低损伤、效果稳定等工艺特点,在航空、航天、军事国防、新能源汽车、通信工程、物联网、人工智能等军民领域关键零部件和器件材料的超精密表面制造中均得到了广泛应用<sup>[6,7]</sup>.

一般认为,经 CMP 加工后的表面精度与抛光 速率,是 CMP 性能的两大评价指标,通常会受到 CMP 过程中抛光垫参数、抛光压力、抛光盘转速、

<sup>\*</sup> 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0703400) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zzy@dlut.edu.cn

<sup>© 2021</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society



图 1 CMP 系统示意图 Fig. 1. Diagram of CMP system.

载物盘转速等工艺参数与抛光液组分、配比、滴加 速度等流体因素的影响<sup>[8-12]</sup>,如图1所示.其中, 起到决定性作用的抛光液是由氧化剂、pH调节 剂、腐蚀抑制剂、表面活性剂、络合剂和螯合剂等 化学添加试剂与磨粒按照一定的比例配置而成.每 种添加剂都在CMP过程中起到了不可或缺的 独特功效.多种添加剂协同耦合,构建了性能优异 且稳定的抛光液体系.可以说,抛光液的化学组分 及其比例决定了CMP过程中化学腐蚀和机械 磨削的协同效果,对抛光效果起到至关重要的影 响<sup>[13-15]</sup>.因此,探究抛光液中各化学组分对抛光性 能的影响,揭示化学组分在CMP过程中的协同作 用机理,对提高抛光液性能意义深远.

而且,为了实现材料表面的高效高质 CMP 加 工,通常会使用带有强氧化性、强腐蚀性、高毒性 的化学试剂来改变抛光液的化学性质或磨粒的界 面性质,从而增强 CMP 过程中的化学腐蚀和机械 磨削作用,如强氧化剂、强酸、强碱、高毒性化学品 等[16-21],而这些危险化学品会对操作者的生命安 全、设备可靠性、甚至生态环境可持续发展产生不 良影响和恶劣后果,严重违背"中国制造 2025"所 倡导的"绿色制造"理念[22,23].因此,选用对环境友 好的绿色环保化学添加剂, 配置新型绿色环保抛 光液,在满足无污染、零排放的基础上实现原子 尺寸超精密表面高效 CMP 加工, 受到了高性能 精密制造领域专家和学者的广泛关注,成为了 CMP 技术和新型抛光液的研发热点和研制趋势. 毫无疑问,绿色环保 CMP 抛光液的配制,对于人 类社会未来发展与可持续性资源利用都具有里程 碑式的重大意义.

为了使原子级表面 CMP 工艺研究者深入了 解近年来 CMP 工艺研究中绿色环保抛光液的进 展,加快新型抛光液的环保成分筛选和配制,本文 对近年来报道的绿色环保抛光液中对环境无污染 的氧化剂、pH 调节剂、腐蚀抑制剂、络合剂/螯合 剂、表面活性剂等常用化学添加剂进行了归类总 结,并且对各化学添加剂在 CMP 加工中起到的作 用机理进行了详细分析.此外还介绍了新型的绿色 环保复合抛光方法中采用的新型氧化方法,为未来 抛光液技术的发展指明了方向.最后对新型绿色环 保抛光液的研究方向进行了展望,这也为未来原子 级超精密表面的绿色环保制造提供了可参考的发 展方向和研究策略.

2 绿色环保 CMP 中的原材料结构 特征和机械性能变化

在实现原子量级超精密表面加工时,必须对待 加工表面进行腐蚀软化,破坏原材料的结构特征, 对其硬度、强度、塑性、韧性等机械性能进行弱化 改性,以便 CMP 过程中磨粒通过动力冲击和滚滑 磨损实现表面材料原子量级去除.氧化剂在抛光液 中主要起到快速氧化腐蚀加工材料表面,获得易于 磨粒去除的软质层,协同磨粒的机械磨削实现去除 表面缺陷的作用.氧化剂的种类和浓度决定了腐蚀 速率的快慢,对 CMP 工艺中抛光精度和抛光效率 影响甚大.氧化剂氧化强度或浓度过小,则待抛晶 圆表面氧化层形成过慢,无法满足弱化待抛表面材 料硬度和力学加工性能的要求,而氧化剂氧化强度 或浓度过大,则会在待抛表面形成致密且坚硬的氧 化层,不利于进一步的磨粒去除<sup>[24-26]</sup>.因此针对不 同材料的抛光对象,需要选取不同种类的氧化剂或 调节氧化剂浓度来控制氧化软质层形成速率和厚 度,从而达到控制氧化层形成与机械去除协同进行 的目的.

抛光液中最常用的氧化剂是过氧化氢 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 溶液, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是一种典型的强氧化剂,其水溶液可以 用于伤口或炎症医用消毒、环境消毒以及食品消 毒,并且易于被分解为水和氧气,对环境无毒无害, 非常符合绿色环保抛光液的配制要求<sup>[27,28]</sup>.张振宇 等<sup>[29–34]</sup>在针对镍基合金、铜、碲锌镉、碲镉汞、蓝 宝石、不锈钢 FV520B 等材料的 CMP 工艺中均采 用了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液作为氧化剂配置的新型绿色环保 抛光液.抛光结果表明 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 均起到了有效快速的 氧化作用,有助于实现亚纳米级的超光滑表面加 工,抛光效果均十分优异.

为了探究氧化剂浓度对抛光效果的影响, Jiang 等<sup>[25]</sup>和 Xue 等<sup>[35]</sup>分别配制了酸性 pH 与碱性 pH 条件下具有不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量的硅基抛光液, 探究了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含量对 AISI 1045 钢盘和 n 型重掺砷单晶硅 晶圆抛光性能的影响.对于酸性条件下钢盘的 CMP 加工, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量由 0(质量分数) 增加至 0.02% (质量分数)时,钢盘材料去除速率(MRR)呈先增 大后减小的变化趋势,在H2O2含量为0.01%(质量 分数)时, MRR 最大. 钢盘表面粗糙度 (Ra) 值与  $H_2O_2$ 含量呈线性关系, 钢盘表面 Ra 值会随  $H_2O_2$ 含量降低而不断减小.同样,碱性条件下硅晶圆的 抛光精度也呈现出相似的变化趋势,表面均方根粗 糙度 (RMS) 值会随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量增加而减小, 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含量为 0.05% (质量分数) 左右 RMS 值达到 最低, 然而当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量由 0.05% (质量分数) 增加 至 0.5% (质量分数) 时, 晶圆 RMS 值急剧增大, 表 面粗糙度显著降低. 而且, Wang 等<sup>[36]</sup> 也得到了相 似的实验结果.针对这种现象,Li等<sup>[37]</sup>做出了合 理的机理解释,机理图如图2所示,当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含量 较低时,待抛光材料表面会生成一层易于被溶液中 腐蚀性离子 (如 H+) 刻蚀或磨粒机械磨削去除的 氧化层薄膜,有利于表面精度与抛光效率的提高, 但是 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量过低, 形成的超薄软质层对待抛晶 圆表面磨料磨损的缓冲作用会相对较弱,因此精度 较差. 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含量不断增加, 氧化形成的软质层 厚度和密度会不断增加,缓冲作用也会逐渐增强, 从而使抛光速率和精度得到双重优化. 然而, 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含量超过某一阈值,待抛光表面生成的致密 且坚硬的厚氧化层将会阻碍进一步的酸性离子刻 蚀与磨料磨削,不利于抛光精度和速率的提高.此 外, Guo 等<sup>[38]</sup> 通过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 改性石英玻璃的纳米压 痕和划痕实验也验证了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的氧化机理. 从压痕 深度和石英玻璃表面氧化状态可以看出,相同作用 力在 5% (质量分数)的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 改性后的石英玻璃产 生的压痕深度更大,且石英玻璃表面形貌变化较 小,说明经少量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化后的石英玻璃表面硬度 和弹性模量会降低,有利于加工性能的提高,而经 15% (质量分数)的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 改性后的石英玻璃表面 呈明显凹凸不平的腐蚀形貌,且压痕深度比未氧化 表面小,说明经过量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化表面硬度和弹性模 量会升高,不利于进一步去除.因此,适当调节氧 化剂的含量和氧化强度,控制氧化层的形成速率和 厚度,对抛光精度和效率的提升至关重要.



图 2 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度下铝合金基底的氧化和腐蚀过程示意图<sup>[37]</sup>

Fig. 2. Schematic diagram for the oxidation and corrosion processes of substrates with various  $H_2O_2$  concentration<sup>[37]</sup>.

除了探究 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>含量对抛光性能的影响, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对抛光表面的氧化机理也受到了国内外学者的广 泛关注. Kawaguchi 等<sup>[39]</sup> 采用基于紧束缚量子化 学的分子动力学模拟, 对含有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 抛光液的 CMP 加工中 SiO<sub>2</sub> 磨粒分子团簇与 Cu 基底 (111) 表面 的 CMP 机理进行了深入研究. 从模拟结果可以看 出, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解产生的 O 原子和 OH 基团对诱导 Cu 表面 Cu-Cu 键在机械剪切作用力下解离以及 Cu(OH)<sub>2</sub> 的键合起到十分重要的影响, 同时这也 揭示了 CMP 加工中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化作用与磨粒机械剪 切作用相辅相成, 协同作用才能实现基底表面材料 去除. Wen 等<sup>[40]</sup> 利用分子动力学模拟方法对比了 纯水相与水相 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液条件下 SiO<sub>2</sub> 磨粒对 Si 基 底的 CMP 过程, 发现水相 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液中, Si 基底 与 SiO<sub>2</sub> 磨粒的界面上更容易形成较多的 Si-O-Si 键并产生较大的界面摩擦力,这会增大磨粒 和基底的界面剪切力,从而增强磨粒的摩擦效应,提高 CMP 材料去除性能.

此外,高锰酸钾 (KMnO<sub>4</sub>) 由于具有强氧化性, 也常被用作一些难加工材料的氧化剂使用. 低浓度 的 KMnO<sub>4</sub> 溶液可以用于冲洗溃疡、创面、皮肤真 菌感染等医用消毒以及蔬果、净化水、餐具等食品 或器皿杀菌,因此,合理控制 KMnO4 溶液浓度,不 仅可以促进材料表面的高效氧化去除, 提升 CMP 性能,而且对环境和操作者都不会产生伤害,可以 实现绿色环保 CMP 加工<sup>[41,42]</sup>. Mandal 等<sup>[24]</sup> 和倪 自丰等[43] 分别研究了相同条件下 KMnO4 和 H2O2 两种氧化剂对金刚石薄膜和 6H-碳化硅 (SiC) 晶 片 CMP 加工性能的影响,均得出与添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作 为氧化剂相比,使用 KMnO4 更能快速高效地实现 高精度表面加工, Mandal 等<sup>[24]</sup>将其归因于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的强挥发性弱化了其氧化作用. 此外, 含有 KMnO4 的抛光液对 5-7 nm 制程节点集成电路 Cu 互连 线中 Mn 基阻隔层 /Ru 衬套薄膜堆栈结构的有 效平坦化至关重要. Sagi 等[4]使用一种含有碳酸 胍 (GC) 和苯并三氮唑 (BTA) 的碱性 KMnO4 基 硅胶,实现了 32 nm 半节点 Cu 线中 Cu/Ru/Mn/ SiCOH 堆栈超薄纳米结构的高效无腐蚀无磨损加 工,从其聚焦离子束 (FIB) 切割截面图可以看出抛 光后纳米堆栈结构形貌保持良好,无丝毫破损,而 且 X 射线能谱 (EDS) 表征结果显示经 CMP 自发 形成的超薄 (约1nm)的硅酸锰 (MnSi<sub>r</sub>O<sub>u</sub>)介电 膜可以消除 Ru-Mn 之间的电偶腐蚀, 阻隔 Cu+扩 散到其他介电层中.

除 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和 KMnO<sub>4</sub>外, 硫氢化钾 (KHSO<sub>5</sub>) 在 水溶液条件下,可以释放自由羟基、新生态原子氧 等活性物质破坏微生物细胞壁蛋白和酶系统, 具有 水体中耐氯性细菌灭活功效, 且对人体无毒无害, 被广泛用于饮用水消毒.由于其独特的活性氧特 性,也可用作 CMP 工艺中的氧化剂使用<sup>[45]</sup>. Feng 等<sup>[46]</sup>针对新型碳掺杂相变记忆材料 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 研制了一种含有 KHSO<sub>5</sub>的新型酸性抛光液, 实 现了抛光速率为 520 nm/min 的超精密 (*Ra* 值: 0.285 nm) 高选择性 CMP 加工, 而且抛光性能显 著优于采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为氧化剂 (*Ra* 值: 4.322 nm; *MRR*: 123 nm/min). Piñeiro 等<sup>[47]</sup> 通过 KHSO<sub>5</sub>、 过硫酸钾 (长期使用对人体和环境有害, 本文不对 此试剂加以说明)、 $H_2O_2$  三种氧化剂的对比实验, 也提出选择含有 0.25% 浓度的 KHSO<sub>5</sub> 抛光液是 实现硅晶圆高效高质表面加工的最佳选择.

值得注意的是,近年来,除了使用传统的具有 氧化特性的化学试剂来增强 CMP 抛光液的氧化 性之外,研究学者和专家不断致力于采用其他的一 些新颖的绿色环保方法增强抛光液氧化活性,从而 来实现超硬材料或惰性材料的表面平坦化加工,比 如, Uneda 和 Fujii<sup>[48]</sup> 提出的臭氧泡强化抛光液法 (如图 3(a) 所示)、Deng 等<sup>[49]</sup> 报道的电芬顿反应活 化羟基法 (如图 3(b) 所示) 以及 Yang 等 <sup>[50]</sup> 报道 的电化学阳极氧化法 (如图 3(c) 所示). 通过这三 种独特的增强氧化作用辅助 CMP 抛光方法, 超硬 材料 SiC 基底的抛光效率得到了极大的提高, 其中 电芬顿反应活化羟基法的抛光效率最高可以增强 196.24% 的氧化性, 提高 65.59% 的抛光速率. Yang 等<sup>[50]</sup>和 Deng 等<sup>[49]</sup>都将抛光效率的提高归因于 基底表面氧化导致摩擦系数增强所带来的效益.除 此之外, Ou 等<sup>[51]</sup> 针对超惰性氮化镓 (GaN) 材料 MRR 较低的问题, 也提出了一种新型的光化学辅 助 CMP 加工方法, 加工装置如图 3(d) 所示. 装置 工作原理主要是利用紫外光照射 GaN 基底使其产 生电子空穴对,同时利用氧化剂提取导带电子,使 价带空穴氧化 GaN 表面, 最终达到提高 MRR 的 目的. 实验结果表明, 这种光化学辅助 CMP 方法, 可以在保证 Ra 约为 0.76 nm 的基础上, 使抛光效 率达到 180254.7 nm/h, 使 MRR 得到显著提升. 这些新颖的氧化方法和辅助 CMP 策略无疑也为 未来提高抛光液氧化活性来增强抛光性能提供了 新的发展方向.

## 3 绿色环保 CMP 中的电位调节、 酸碱刻蚀以及配位螯合

CMP 原子量级平坦化过程中, 抛光液的 pH 值是 CMP 加工的重要参数之一, 调节抛光液的 pH 值可以影响抛光液磨粒表面 zeta 电位、其他化学 添加剂的溶解程度和吸附方式、基底水化程度等因 素, 很大程度上决定了抛光液性能的优劣<sup>[25,52,53]</sup>. 甚至有研究表明, 在氧化剂浓度、磨料添加量、抛 光压力、抛光盘转速等抛光参数中, 抛光液 pH 值 对抛光性能的影响最大<sup>[54]</sup>. 因此, 进行 CMP 加工 时, 必须对抛光液的 pH 值进行调节和优化, 保证



图 3 (a) 利用臭氧气体发生器产生的含气泡的强化浆料对 SiC 衬底的 CMP 方法示意图<sup>[48]</sup>; (b) 基于电芬顿反应的 6H-SiC 单晶 增强 CMP 法原理图<sup>[49]</sup>; (c) 氯化钠水溶液阳极氧化装置示意图<sup>[50]</sup>; (d) 光化学辅助 CMP 示意图<sup>[51]</sup>

Fig. 3. (a) Illustration of proposed CMP method of SiC substrate by enhanced slurry containing bubbles enclosing ozone gas generated by ozone gas generator<sup>[48]</sup>; (b) schematic diagram of enhanced CMP method for single-crystal 6H-SiC based on electro-Fenton reaction<sup>[49]</sup>; (c) schematic diagram of anodic oxidation setup with sodium chloride aqueous solution<sup>[50]</sup>; (d) schematic diagram of photochemically combined CMP process<sup>[51]</sup>.

抛光试验在最优 pH 值下进行. pH 调节剂一般分 为酸性 pH 调节剂和碱性 pH 调节剂两大类. CMP 加工中常用的酸性 pH 调节剂有硝酸 (HNO<sub>3</sub>)、盐 酸 (HCl)、氢氟酸 (HF)、磷酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、偏磷酸 (HPO<sub>3</sub>)等无机酸以及柠檬酸、苹果酸、酒石酸 等有机酸,常用的碱性 pH 调节剂有氢氧化钠 (NaOH)、氢氧化钾 (KOH)、氨水 (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O)等无 机碱和氨甲基丙醇等有机碱. 而且 pH 调节剂电离 出的 H<sup>+</sup>和 OH<sup>-</sup>可以和氧化剂氧化基底表面形成的 氧化层发生复分解反应,从而实现氧化层刻蚀溶 解,起到抑制形成致密坚硬氧化层的作用. 因此, 针对不同类型的抛光基底需要选择不同酸碱性的 pH 调节剂.

由于金属氧化物一般呈碱性,无机氧化物一般 呈酸性,因此对含Cu、Co、Fe、Cr、Mn、Ti、Ta等 元素的金属或合金进行CMP加工时,一般在抛光 液中添加酸性 pH调节剂<sup>[55-60]</sup>,而抛光金刚石、SiC 和硅等非金属基底时,则一般会采用碱性 pH调节 剂<sup>[61-64]</sup>.对于两性氧化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,则由于在碱性条 件比酸性条件下更容易产生水化层,因此一般采用 碱性 pH 调节剂配制抛光液<sup>[12,65]</sup>. 然而 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 极易分解,产生的氨气挥发至空气中气味刺鼻,并 且具有碱性,对人体伤害极大,而且 HNO<sub>3</sub>, HCl, NaOH, KOH 等强酸强碱以及 HF 刻蚀剂都具有 强腐蚀性,对操作者、设备以及环境都会造成恶劣 的影响. 虽然这类酸碱可以高效快速地实现光滑表 面加工,但是不符合绿色环保的制造要求,而且会 将多余的金属离子引入抛光液中,金属离子排放到 水体和环境中,也会产生不良的影响,因此在配制 抛光液时要尽可能选择无毒无害的有机酸和有机 碱,减少强酸、强碱、强腐蚀性物质的排放,减轻对 环境的污染.

而且,有机酸和有机碱除了在 CMP 加工中起 到溶解氧化层的作用外,某些富含 N 和 O 元素的 有机酸和有机碱由于具有丰富的可与金属离子配 位的孤电子对,还可以在抛光液中起到螯合金属离 子的作用<sup>[66-68]</sup>.比如,张振宇等<sup>[20]</sup>在针对镍基合 金的 CMP 加工中,探究了含有不同量苹果酸的硅 基抛光液对 CMP 抛光性能的影响,结果表明,抛 光液在强酸性、中性和碱性条件下,表面会出现腐 蚀点坑、划痕以及明显橘皮状腐蚀层, 抛光精度较差. 张振宇等<sup>[29]</sup>还借助光电子能谱(XPS)、电化学、红外光谱等表征结果, 对苹果酸的作用机理进行了合理解释, 其机理图如图 4 所示. 在 CMP 过程中, 苹果酸会电离出 H<sup>+</sup>, 对镍基合金氧化层进行刻蚀, 使其释放 Ni<sup>2+</sup>和 Ni<sup>3+</sup>离子. 然后苹果酸通过其丰富的羟基与抛光液中游离的 Ni<sup>2+</sup>和 Ni<sup>3+</sup>离子配合形成络合物, 随抛光液排除, 这样可以避免金属以离子形式排放, 对水体和环境造成重金属污染. 由此可见, 有机酸和有机碱作为绿色环保的抛光液添加剂, 可以取得一举两得的效果, 具有非常广阔的应用前景.



图 4 研制的优化 CMP 浆料的 CMP 机理示意图<sup>[29]</sup> Fig. 4. Schematic diagram of the CMP mechanism for the developed optimal CMP slurry<sup>[29]</sup>.

4 绿色环保 CMP 中的物理和化学 吸附引起的缓蚀效应

CMP 加工主要是针对大尺寸凹凸不平结构表 面的平坦化,化学腐蚀和刻蚀是通过化学试剂的溶 液接触实现的,不能起到凹处不反应、凸处反应的 局部腐蚀. 而腐蚀抑制剂的添加可以通过物理和化 学吸附、螯合成键、沉积保护等复杂作用机理,起 到对凹处待抛材料的缓蚀保护,进而有助于 CMP 原子级精度平坦化的实现. 其作用机理是通过使腐 蚀抑制剂与待抛晶圆表面原子或溶液中解离的金 属离子生成一种钝化复合物,并通过物理吸附和化 学吸附双重作用使其沉积在待抛材料表面形成钝 化薄膜,从而使材料表面产生一种对氧化层溶解的 抑制效果,同时在磨粒磨削去除表面凸起腐蚀层时 对表面凹陷区域起到有效的力缓冲保护作用<sup>69</sup>. 因此,在腐蚀抑制剂作用下,材料表面凹陷区域 与凸起区域高度差逐渐持平,最终实现凹凸两区 域同步去除,迅速高效地获得原子级精度的超光滑 表面.

## 4.1 缓蚀在集成电路异相复合材料的同步 CMP 加工中的应用

由于腐蚀抑制剂对凹凸不平结构具有优异的 抛光性能优化特性,而且异相复合材料表面通常由 于不同材料对氧化剂或腐蚀剂的耐腐蚀性不同而 容易在表面形成凹凸不平的沟槽,因此腐蚀抑制剂 常被用于异相复合材料表面平坦化加工,尤其是大 型集成电路晶圆中 Cu 互连线的超精密表面制造, 如图 5(a) 所示. Cu 互连线是由 Cu 材料和多层衬 套材料堆栈而成,其表面的多余涂覆层去除需要依 靠 CMP 工艺来实现. 然而由于材料硬度和耐腐蚀 性存在显著差异,因而在氧化剂和 pH 调节剂的双 重腐蚀作用下,极易产生 Cu 过度腐蚀、衬套材料 缓慢腐蚀的凹凸不平的高度差,如图 5(b) 所示的 碟状图纹<sup>[70]</sup>,进而导致 Cu 互联线产生电位差和电 偶腐蚀, 如图 5(c) 示意图<sup>[71]</sup> 所示, 最终影响集成 电路失效的严重后果.因此,腐蚀抑制剂的缓蚀性 对集成电路表面平坦化至关重要.

致力于提升集成电路制程工艺的众多学者和 专家为了实现高效高质的 Cu 互连线无高度差加 工,对腐蚀抑制剂的抛光效果和作用机理进行了大 量的研究.其中,唑类有机化合物 (BTA, 1, 2, 4-三 氮唑 (TAZ), 2, 2'-[[(甲基-1 H-苯并三唑-1-基) 甲 基]亚氨基]双乙醇(TT-LYK))由于具有稳定 性高、成本低、碱性适应性强、工业应用潜力较大 等优势,在 Cu 互连线的 CMP 加工中应用最为广 泛<sup>[72-74]</sup>. 然而, 研究表明 BTA 溶解度较低, 而且 经其作用产生的缓蚀层不易在低压条件下去除,不 适用于具有易碎介电体的 Cu 互连线表面加工, 而且 BTA 具有一定的生物毒性,不符合绿色环 保添加剂的使用要求,本文将不对其加以详细介 绍<sup>[70,75-79]</sup>. 鉴于多篇文献将 TAZ 和 TT-LYK 的 单一或混合缓蚀剂作为 BTA 的替代品, 因此本文 主要介绍这两种唑类有机化合物以及其他腐蚀抑 制剂在 Cu 互连线 CMP 加工中的腐蚀抑制效果和 作用机理.

## 4.2 抛光液的缓蚀性能对 CMP 性能的 影响

通常来讲,腐蚀抑制剂的添加量越大,则其对 氧化层形成的抑制效果越强,由于其强烈的保护作 用,材料被氧化进而被刻蚀的可能性也越弱,化学



图 5 (a) 具有阻挡层的 Cu 互连线的抛光过程; (b) CMP 加工后具有的典型的碟状结构图形<sup>[70]</sup>; (c) 电偶腐蚀的示意图<sup>[71]</sup> Fig. 5. (a) Schematic of the CMP process of Cu interconnect with a barrier; (b) typical dishing profiles of the pattern feature after CMP process<sup>[70]</sup>; (c) schematic diagram of galvanic corrosion<sup>[71]</sup>.

腐蚀引起的材料去除量也越小,因此腐蚀抑制剂 含量的增加势必会减小 MRR,降低抛光效率.基 于大量的 Cu 基底 CMP 抛光效率的实验数据, Pan 等<sup>[80]</sup> 通过假设化学腐蚀引起的材料去除速率 (MRR<sub>C</sub>) 与腐蚀抑制剂的浓度 (*c*<sub>inhibitor</sub>) 的变化率 之比和 MRR<sub>C</sub> 成正比,提出了如下的材料去除效 率与腐蚀抑制剂浓度关系的经验公式:

$$MRR = MRR_0 \exp(-kc_{\text{inhibitor}}) + MRR_{\text{M}}, \quad (1)$$

其中, *MRR*<sub>0</sub> 为没有腐蚀抑制剂作用下的初始 *MRR*<sub>C</sub>; *MRR*<sub>M</sub> 为磨粒机械作用引起的材料去除速 率; *k* 为抑制效率, 代表了腐蚀抑制剂的性能强弱. 由 (1) 式可以看出, 没有添加腐蚀抑制剂, 那么

$$MRR = MRR_0 + MRR_{\rm M},\tag{2}$$

$$MRR_0 = MRR_{\rm C},\tag{3}$$

即表示 CMP 工艺中 MRR 由化学试剂的腐蚀 MRR<sub>C</sub> 和磨粒的磨削 MRR<sub>M</sub> 两部分组成. 如果腐 蚀抑制剂浓度极大, 则

$$MRR_0 \approx 0 \text{ nm/min},$$
 (4)

$$MRR \approx MRR_{\rm M},$$
 (5)

这表示化学腐蚀作用完全被抑制, CMP 工艺中 MRR 完全由磨粒的磨削来实现. Pan 等<sup>[80]</sup>提出 的 (1) 式对腐蚀抑制剂的含量和 MRR 的线性关系 做出了与实验完全相符的预判, 而且借助此式可以 通过测试不同腐蚀抑制剂含量下的 MRR, 从而拟 合出腐蚀抑制剂的含量对 MRR 的近似曲线, 进而 通过 k 值判断腐蚀抑制剂的腐蚀抑制性能. Zhou 等<sup>[60]</sup> 为了对比 TAZ 和 TT-LYK 两种腐蚀抑制剂的缓蚀性能,分别对含有不同含量的 TAZ 和 TT-LYK 抛光液进行了 CMP 抛光试验,并参照 Pan 等<sup>[80]</sup> 提出的性能评价公式对腐蚀抑制剂含量与*MRR* 的关系进行了拟合,结果表明相同质量分数下 TAZ 比 TT-LYK 具有更强的腐蚀抑制效果.

此外, 唑类有机物与其他抑制剂混合也可达到 优异的腐蚀抑制效果. Hu 等<sup>[71]</sup> 采用含有 300 ppm (质量分数,1 ppm=10<sup>-6</sup>)TT-LKY和1.5 mmol/L 油酸钾 (PO) 混合腐蚀抑制剂的碱性硅基抛光液, 对 Co 薄膜进行化学机械抛光, 实现了约为 33.1 nm/min 的抛光效率,达到了 Co 衬套 Cu 互连线 的 CMP 加工要求. Yang 等<sup>[81]</sup>研究了甘氨酸对含 有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化剂的碱性抛光液在 Mo 基底 CMP 加 工中的腐蚀抑制效果,结果表明添加甘氨酸可以降 低 CMP 过程中 Mo 的静态刻蚀率和 MRR, 抑制 效率高达 50%. 并且他们通过原位开路电压、瞬态 电流密度和电化学极化曲线的测试,提出甘氨酸是 通过静电作用吸附在 Mo 表面, 从而阻碍 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与 Mo 表面接触,达到延缓氧化过程,抑制腐蚀的目 的. 而且甘氨酸是一种生物抑制性神经递质, 在很 多食品、医药、饲料中普遍存在,对人体无毒无害, 也符合绿色环保的生产要求. 除此之外, 壳聚糖 (CTS)<sup>[82]</sup> 是一种绿色环保的天然有机化合物, 也被 作为腐蚀抑制剂引入 Cu 互连线的 CMP 加工中, 来提高 Cu 材料和 Co/Ru衬套的复合材料晶圆表 面的技术节点.

# 4.3 CMP 加工中电子能级、杂化成键、吸附方式、沉积路径等缓蚀机理的研究

腐蚀抑制剂的种类和含量对异相复合材料 CMP 原子量级表面实现有重要的影响, 尤其是集 成电路铜互连线的精密表面加工. 然而为了促进腐 蚀抑制剂更加合理有效的应用,必须对腐蚀抑制剂 在 CMP 加工过程中的吸附方式、沉积路径、电子 跃迁、杂化成键等缓蚀作用机理进行深入研究. Jiang 等[72] 以 TAZ 作为腐蚀抑制剂对 Cu 分层堆 栈表面进行了 CMP 加工,并且通过电化学、XPS、 静态物理沉积、粒径分布、静态腐蚀速率试验、动 态抛光试验等表征试验提出了 CMP 反应过程中 TAZ 会通过两种路径与 Cu 螯合形成 Cu-TAZ 复 合物: 一种是 Cu-TAZ 复合物会在 Cu 基底表面直 接生成,另一种是 TAZ 会与溶液中部分解离的 Cu+螯合形成 Cu-TAZ 复合物沉积在 Cu 基底表 面. 但是由于溶液中的 Cu+容易与 TAZ 螯合形成 分子量较大的复合物而被沉淀析出, 第二种路径的 实现条件会更为严苛,因此 Jiang 等<sup>[72]</sup>认为 CMP 抛光中占主导抑制作用的是直接在 Cu 表面生成 的 Cu-TAZ 复合物. Zhou 等<sup>[69]</sup> 采用相似的表征方 法设计对比试验, 探究了含有不同质量分数含量 的 TAZ 和 TT-LYK 抛光液对 Cu 晶圆腐蚀抑制 性,并且利用 Li 等<sup>[83]</sup>提出的腐蚀抑制效率(Θ)的 定义公式,计算了不同腐蚀抑制剂浓度下对 Cu 晶 圆基底的Θ值,随后对计算结果进行了吸附等温线 拟合和标准吸附自由能  $(\Delta G_{ads}^0)$  计算. 数据结果显 示 TAZ 和 TT-LYK 分子 Cu 基底表面的吸附效 应都是通过物理吸附和化学吸附共同作用,而且物 理吸附占主导地位.此外, Li 等<sup>[83]</sup> 发现当 TAZ 和 TT-LYK 两种腐蚀抑制剂按照相同比例混合时, 腐蚀抑制作用会得到提升,而且可以达到表面粗糙 度值为 1.2 nm 的抛光效果. 他们通过 Nyquist 和 Bode 阻抗分析将这种腐蚀效率和表面精度的提 升,归结为Cu表面双层致密钝化薄膜产生的优异 效应. 吸附的有机抑制剂数量增加会导致形成双层 钝化薄膜, 致密的薄膜在磨料和 Cu 表面的受压接 触中起到缓冲保护的作用,有利于 Cu 晶圆表面质 量的提高.

此外, Muniz-Miranda 等<sup>[84]</sup> 通过分析表面增 强拉曼散射光谱和密度泛函理论计算, 提出了 TAZ 分子中 N4 原子与金属表面活性 Cu+位点连 接使 TAZ 分子吸附在 Cu 表面的腐蚀层构建模型, 他们认为腐蚀抑制层质地紧密是由于 TAZ 长链分 子间存在的氢键所起的作用. Zhang 等<sup>[55]</sup> 也验证 了 TAZ 通过以 N4 位点连接金属中性原子以及三 唑环中的氮原子键合金属离子这两种沉积路径, 对 Cu/Co 分层衬底起到良好的腐蚀抑制作用,进 而实现抑制 CMP 过程中的电偶腐蚀.

与以上研究角度不同的是,一些研究者基于分 子轨道理论对腐蚀抑制剂的提供和接受电子对的 反应位点进行了更加系统的论证. 首先, 可以将腐 蚀抑制剂分子的前线轨道归结为最高被占轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和 最低空轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), HOMO 被认为具有提供电子的能力, LU-MO 被认为具有接受自由电子的能力. 通常 HOMO 能越高或 LUMO 能越低, 说明分子电子对转移或 空轨道接受电子对的能力越强. 对于腐蚀抑制剂 而言,这也意味着其与金属表面原子键合吸附能 力越强,腐蚀抑制能力也越强.因此 HOMO 能和 LUMO 能也常被用来评价腐蚀抑制剂的缓蚀性能. Ma 等<sup>[86]</sup>分析了 TT-LYK, BTA, TAZ 三种唑类 有机分子的 HOMO 和 LUMO 的分布位置,提出 TT-LYK 可通过乙二醇胺和氨基中存在的 HOMO 向金属空轨道提供配位电子形成配位键,还可通过 苯并三唑环中存在的 LUMO 接受金属电子外轨道 的电子对形成反馈键.这种配位方式相比 BTA 和 TAZ 整个分子上分布的 LUMO 轨道配位更加 稳定,因此TT-LKY要比BTA和TAZ腐蚀抑制 性能更加优越, 也更加稳定. Hu 等[87] 也对腐蚀抑 制剂 PO 和 TT-LYK 的前线轨道进行了更加明确 的指出,认为TT-LYK的 HOMO 位点在苯并三 唑环的 C14 和 C16 位置, LUMO 位点是 N=N 双 键, 而 PO 的 HOMO 位点在 C=O 双键和 C-O 键位置, LUMO 位点在 C1, C2, C3 位置. 这为后 续建立 TT-LKY 和 PO 腐蚀抑制剂的吸附模型提 供了成键位点参考. 随后, 通过密度泛函理论计算, Hu 等<sup>[87]</sup> 提出了 TT-LYK 分子中 N6 和 N5 与 Cu 表面两个桥位 Cu 原子的成键吸附模型, 以及 PO 解离的油酸盐离子 (OL-) 中的两个氧原子与 Co 表面两个相邻的 Co 原子成键模型, 又利用 Co-O 原子电荷重分配后的电子转移图和电子态密度分 波图,证明了TT-LYK分子中N的空轨道接受了 Cu表面的电子对,杂化形成了 N-Cu负反馈键, 而且 PO 分子中 O 原子和 Co 表面 Co 原子也确实 发生了成键吸附.

5 绿色环保 CMP 中的配位螯合

采用 CMP 技术对含有金属的先进功能材料 进行原子量级表面加工时,由于不可避免的腐蚀去 除, 抛光后的废液中会含有大量的金属离子, 如果 不对其进行及时处理,排放至外界环境中,会对人 体和生态造成不可挽回的损失. 通过在抛光液中加 入适量的络合剂或螯合剂,就可避免此问题的发 生. 络合剂或螯合剂的作用机理与腐蚀抑制剂十分 相似,都是利用分子中的孤电子对与金属的空轨道 进行配位,不同的是,络合剂和螯合剂与金属原子 或离子形成的配位化合物不会沉积在待抛晶圆表 面,而是会溶解在抛光液中,随抛光液流动而被去 除,而且通过形成金属配合物,可以有效减少重金 属离子的直接排放,降低对环境和水体的污染,符 合绿色环保的 CMP 加工要求. 此外, 虽然在广义 上络合剂和螯合剂的分子结构和作用方式有略微 差别, 与络合相比, 螯合剂具有多个配位原子的螯 合剂,更倾向于形成环状的配位化合物,但是在 CMP 抛光液中, 他们都发挥着络合游离金属离子 随抛光液排出从而实现材料去除的相同功能,因此 在 CMP 工艺中, 也将螯合剂视为络合剂. 常用的 络合物有柠檬酸、苹果酸、氨基酸等有机酸以及壳 寡糖、乙二醇、山梨醇等有机物,他们都是对人体 和环境无毒无害的环保有机物,符合绿色 CMP 的 制造要求 [21,88-90].

其中应用最为广泛的是氨基酸类络合剂,如 甘氨酸、肌氨酸、半胱氨酸、谷氨酸、天冬氨酸 等<sup>[91-93]</sup>.而且在优化集成电路 Cu 互连线的 CMP 抛光液实验中,甘氨酸被证明是络合性能强于柠檬 酸和乙二醇的优选络合剂.针对甘氨酸这种优异的 络合性能,Wen等<sup>[94]</sup>通过建立 Cu 原子基底层、 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和甘氨酸的混合溶液层以及 SiO<sub>2</sub>磨粒层三 层分子动力学模型,研究了 Cu-甘氨酸络合物的形 成和去除机理.结果表明,甘氨酸可以通过与 Cu 配位形成 Cu-N和 Cu-O 键吸附在 Cu 基底表 面,而甘氨酸的吸附可以显著降低 Cu 原子从基底 解离的能全,从而使络合物在机械滑移的作用力下 轻易地被移除.此外,Zhou等<sup>[93]</sup>以肌氨酸作为络 合剂添加至 Cu 互连线的 CMP 抛光液中,借助多 种表征研究了肌氨酸的络合机理:肌氨酸可以在弱碱性环境下以1:4的比例与Cu离子配位,形成一种稳定的水溶性Cu-肌氨酸络合物,从而加速CMP过程中Cu晶圆表面的化学溶解;其次,肌氨酸可以电离出阴性和两性的带电基团,基团可以被静电作用物理吸附在带正电的Cu晶圆表面,由于凸起区域吸附的肌氨酸在磨粒机械磨削作用下容易被去除,因此肌氨酸还可以对Cu基底凹陷区域化学腐蚀起到一定的抑制作用.

除了通过络合达到加速氧化层凸起处溶解和 保护凹陷处缓蚀的作用,络合剂还可以被用于去 除吸附在 Cu 基底上的腐蚀抑制剂等残留物. Yin 等<sup>[21]</sup> 采用 FA/OII、二乙烯三胺五乙酸 (DTPA)、 聚乙烯亚胺 (PEI) 三种络合物混合制成的碱性清 洗液, 实现了对 Cu 晶圆表面上 BTA 污染物的有 效去除. 此外, Yin 等<sup>[21]</sup> 分别先对单一络合剂的作 用机理进行了分析,并综合三者的协同作用提出 了 BTA 去除模型. 首先, 吸附能计算结果表明除 了络合作用外, DTPA 还可以起到促进 BTA 脱附 的效果, FA/OII则可以通过释放羟基来稳定螯合 反应的碱性环境,促进 Cu-BTA 化合物和 Cu(OH)2 的电离. 随后强螯合剂 PEI 以及 DTPA, FA/OII 协同作用, 对溶液中的 Cu<sup>2+</sup>离子快速有效螯合, 生成铜胺络合物随抛光液排出,达到清洗 BTA 的 目的.

## 6 绿色环保 CMP 中表面能的改变

CMP 加工过程中, 待抛材料对抛光液的亲疏 性, 以及抛光液磨粒的表面电荷等其他界面状态都 对 CMP 原子量级表面的加工制造有重要的影响. 表面活性剂是一种同时具有亲水基团和疏水基团 的双亲分子, 它可以通过化学吸附或物理吸附的方 式吸附在固体表面或定向排列在气-液界面, 从而 改变固体的亲疏水性、表面电荷和其他控制界面状 态的关键特性, 如絮凝/分散、润湿和增溶、去污性 和缓蚀性等<sup>[95–98]</sup>. 因此, 表面活性剂常被添加到抛 光液中, 用以改善磨粒的分散性能、增大抛光液对 待抛晶圆表面的润湿性、减少抛光液对晶圆表面的 污染以及侵蚀.

通常,表面活性剂可以被分为阳离子表面活性 剂、阴离子表面活性剂、非离子型表面活性剂等. 其中,阳离子表面活性剂具有较强的毒性,其次是 阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂,两性表面 活性剂最为温和.但是也不能如此一概而论地为了 降低表面活性剂对生物和环境的影响而偏向于选 择温和的表面活性剂.表面活性剂本身基团的亲疏 水性决定了其改变界面状态的方式和独特的应用 方向,应该根据应用场景,在尽可能降低对人体和 环境危害的基础上选用合适的表面活性剂来使用. 本文主要从表面活性剂在 CMP 原子级表面加工 中的分散磨粒、增强润湿、去除残留污染、缓蚀四 方面的应用,对表面活性剂性能和作用机理进行说 明和总结.

### 6.1 改变磨粒的表面电荷,提高磨粒分散性

普遍认为, 抛光过程中大尺寸磨粒磨削晶圆会 导致压入深度过大而造成表面划痕缺陷, 而抛光液 中使用的磨粒粒径通常会控制在 0.5 µm 以下, 通 常不会对待抛晶圆的表面平坦化产生不利的影响. 影响晶圆表面质量的一般是磨粒团聚形成的大尺 寸颗粒,这是由于抛光液中其他化学添加剂解离的 离子屏蔽磨粒表面电荷使磨粒间的静电斥力降低 而引起的.因此,在保证其他化学添加剂正常起效 的基础上,减少磨粒表面电荷流失,增强磨粒在抛 光液中的分散性和稳定性,对CMP工艺的性能提 高至关重要[99,100]. 由于表面活性剂的独特亲疏水 基团结构,它可以形成双层、半球形或半圆柱形胶 束,并通过物理吸附和化学吸附包裹在磨粒表面, 起到增强磨粒表面静电斥力或磨粒间空间位阻的 作用,分散磨粒,使抛光液稳定.因此,表面活性剂 常用作磨粒分散剂来使用.

Zhang 等<sup>[101]</sup>将阳离子表面活性剂十六烷基三 甲基溴化铵 (CTAB)、阴离子表面活性剂聚丙烯酸 钠 (OROTAN 1124)和非离子表面活性剂平平加 (AEO~9)三种表面活性剂分别与相同粒径和质 量分数的 SiO<sub>2</sub> 磨粒配制抛光液,利用动态光散射 的粒度分析方法对添加不同表面活性剂的抛光液 中 SiO<sub>2</sub> 磨粒的粒径和 zeta 电位进行了定量测试, 分析发现只有添加 AEO~9 的情况下磨粒的粒径 分布稍微变窄, zeta 电位略微减小,而添加 CTAB 和 OROTAN 1124,尤其是 CTAB 时,磨粒粒径 分布不但没有得到优化,反而范围增大,团聚增加, 而且 zeta 电位也有所增加. Zhang 等<sup>[101]</sup>认为这可 能是因为 CTAB 电离出的阳离子与 SiO<sub>2</sub> 表面所 带的负电荷发生了中和反应.

此外, Palla 和 Shah<sup>[102]</sup> 在不同离子强度 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 胶体中分别加入 18 种阳离子、阴离子、非离子单 一表面活性剂,通过24h沉降试验对颗粒的分散 性进行了全面而系统的对比分析.结果显示,在离 子强度低的情况下,阳离子和阴离子表面活性剂能 够使颗粒稳定分散在胶体溶液中,而非离子表面活 性则达不到分散颗粒的效果;在高离子强度情况 下,添加阳离子、阴离子和非离子表面活性剂都无 法抑制颗粒团聚沉淀. 他们分析了静态表面张力测 试结果,认为这是因为阳离子和阴离子表面活性剂 在低离子强度下可以吸附在颗粒表面,从而增加颗 粒间的静电斥力,并且形成一定程度的排斥屏障, 增加空间位阻. 而当离子强度增高时, 即使离子表 面活性剂吸附在颗粒表面,也会被溶液中的离子所 抵消而发生凝絮,因而无法达到分散颗粒的目的, 其分散作用方式如图 6(a) 所示. 对于非离子表面 活性剂,其结构大多数都是聚合的长链,若吸附在 颗粒表面,可通过形成较强的空间位阻屏障,从而 分散磨粒. 然而无论在低离子还是高离子表面活性 剂条件下,非离子表面活性剂都不能很好地稳定吸 附在颗粒表面,其分散作用方式如图 6(b) 所示,因 此无法分散磨粒.结合离子表面活性剂和非离子表 面活性剂的分散机理, Palla 和 Shah<sup>[102]</sup>提出了将 两者复配混合从而获得强吸附、强空间位阻的分散 体系,达到稳定分散磨粒的目的,其分散作用方式 如图 6(c) 所示. 而且, 试验结果也显示这种混合作 用方式是起效且可行的. 基于此, Palla 和 Shah<sup>[102]</sup>



图 6 离子 (a) 和非离子 (b) 表面活性剂对高离子强度泥 浆稳定性的影响; (c) 阴离子和非离子表面活性剂协同混 合的高离子强度浆料稳定机理<sup>[102]</sup>

Fig. 6. Effects of ionic (a) and nonionic (b) surfactant addition on the stability of high ionic strength slurries; (c) mechanism of high ionic strength slurry stabilization by the synergistic mixture of anionic and nonionic surfactants<sup>[102]</sup>. 提出了混合表面剂的作用机理:首先,所选的离子 表面活性剂必须能形成明显的颗粒表面覆盖层;其 次,被吸附的离子表面活性剂与非离子表面活性剂 单体之间必须存在较强的烃链相互作用;最后非离 子型表面活性剂的亲水 EO 聚合物段必须在吸附 时明显延伸到水相,而不倾向于形成絮凝.

## 6.2 降低抛光液表面张力,增大抛光液对 晶圆表面的润湿性

待抛材料表面质量差,粗糙度较高,在显微镜 下观察微观表面是凹凸不平的峰谷形貌表面. 抛光 液中添加的化学试剂必须在抛光过程中充分接触 凹陷表面才能发挥其作用.因此,降低抛光液的表 面张力,提高抛光液润湿性,对抛光液活性和 CMP 工艺性能提高也可以起到一定作用. Seo 等<sup>[103]</sup>制 备了具有圆柱形空腔的硅晶片,并将其浸没在含有 临界胶束浓度的十二烷基硫酸钠 (SDS, 阴离子表 面活性剂)、十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB, 阳离 子表面活性剂)和十二烷基聚氧乙烯 (C12(EO)4, 非离子表面活性剂)的除氧水溶液中.通过测量其 接触角,计算气液表面张力,统计填充空腔的时间 等表征手段,得出了表面润湿性从优至劣分别为 SDS, C<sub>12</sub>(EO)<sub>4</sub>, DTAB, 原理图如图 7 所示. Seo 等[103] 分析产生这样结果的原因是, 非离子和阳离 子表面活性剂的吸附位点基本是相同的,都容易分 布在气液和液固界面上,但是阳离子表面活性剂 DTAB 倾向于吸附在负极 SiO<sub>2</sub> 表面, 因此会阻碍 液体的扩散. 而阴离子表面活性剂 SDS 受到带负 电的 SiO<sub>2</sub> 表面的静电排斥力, 更倾向于分布在气 液界面,因此表现出较优越的亲水性.由此可以看 出, 抛光液润湿性与其所加工的基底所带电荷的正



图 7 表面活性剂在液-汽界面和液-固界面的分布示意 图 (a) 阳离子表面活性剂; (b) 非离子表面活性剂; (c) 阴 离子表面活性剂<sup>[103]</sup>

Fig. 7. Schematics of how the surfactants are partitioned on the liquid-vapor and liquid-solid interfaces: (a) Cationic surfactants; (b) nonionic surfactants; (c) anionic surfactants<sup>[103]</sup>.

负有极大的关系. 必须根据待抛材料表面电荷种类 选用表面活性剂, 才能达到降低抛光液表面张力的 目的.

## 6.3 改变待抛基底表面 zeta 电位, 减少抛 光液对晶圆表面的污染

在利用 CMP 技术对晶圆表面进行平坦化加 工后, 抛光液许多成分 (如磨粒和有机化学添加 剂)会通过物理吸附残留在晶圆表面,并逐渐转换 为化学吸附以至于无法用简单的去离子水和乙醇 冲洗去除. 而残留的污染物会严重影响材料的使用 性能, 甚至导致器件或设备失效的恶劣后果. 为了 遏制污染物的物理吸附,可以使用一种比污染物容 易吸附且以物理吸附为主的易去除物质,优先于抛 光液污染物吸附在抛光后的晶圆表面,从源头阻隔 污染物的吸附, 使抛光后晶圆表面长时间保持洁净 状态[104-106]. 表面活性剂由于其独特的双亲结构, 不仅可以通过疏水端吸附在晶圆表面,亲水端伸展 在溶液中,对晶圆表面形成一层保护层,而且可以 吸附在磨粒表面形成一层亲水端伸展在溶液中的 包覆层, 使磨粒亲水性提高, 表面 zeta 发生改变. 由于静电排斥力和空间位阻, 磨粒倾向于远离待抛 晶圆表面,从而晶圆表面 CMP 加工的洁净度得以 提高.因此,表面活性剂也常被用于抛光液中或 CMP 后清洗液中以减少抛光液中其他成分对晶圆 表面的污染.

Luan 等<sup>[107]</sup> 研制了一种绿色环保的含有非离 子表面活性剂 FA/O 的硅基抛光液, 用于大马士 革 Cu 互连线的全局平坦化加工,并且与商用的含 有致癌物 BTA 的专用抛光液进行了对比实验. 抛 光后的晶圆表面使用相同的清洗工具和清洗剂清 洗并烘干. 经 KLA 2367 检测工具扫描缺陷成像如 图 8(a) 所示, 可以看出, 与商用抛光液抛光和清洗 剂清洗后晶圆表面大量残留的污染物相比,含有表 面活性剂的新型抛光液可以有效减少表面污染物 残留,提高晶圆表面洁净度. Zhang 等<sup>[88]</sup>将非离子 表面活性剂辛基苯基聚氧乙烯醚 (Triton X-100) 加入到碱性清洗液中,对Cu晶圆表面进行了CMP 后清洗.清洗后表面的原子力显微镜 (atom force microscope, AFM) 图像如图 8(b) 所示, 可以看出 Triton X-100 显著提升了残留磨粒的去除率,达到 了清洁 CMP 加工表面的目的. 而且 Zhang等<sup>[88]</sup> 通过测量和计算磨粒和 Cu 表面的 zeta 电位和相



图 8 (a) 污染的图案化晶圆 SEM 图像 (左) 以及污染 (中间) 和清洁 (右) 的晶圆表面缺陷图<sup>[107]</sup>; (b) 污染 (左) 和清洁 (右) 的铜 样品 AFM 图像<sup>[88]</sup>

Fig. 8. (a) SEM images (left) of contaminated patterned wafer and the defect map on contaminated (centre) and cleaned (right) wafer surface<sup>[107]</sup>; (b) AFM images of contaminated (left) and cleaned (right) Cu sample<sup>[88]</sup>.

互作用力,研究了表面活性剂对磨粒的去除机理: 表面活性剂吸附在磨粒和晶圆表面,不仅使磨粒表 面的 zeta 电位降低至与晶圆一致的负值,使磨粒 和晶圆表面间产生静电排斥,而且可以使磨粒对晶 圆表面的粘附力有所降低,最终实现抑制磨粒 残留.

除了单一表面活性剂可以有效去污外, 复配表面活性剂综合各自单一组分优势, 能够发挥更为优越的去除效果<sup>[108,109]</sup>. Yin 等<sup>[110]</sup>将阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸 (LABSA)和非离子表面活性剂脂肪醇聚醚 (JFCE)按照 2:3 的比例配制 CMP 后清洗剂, 实现了 Cu 表面 SiO<sub>2</sub> 磨粒 97.08% 的去除率. 王建超等<sup>[111]</sup>使用 1:1 质量比复配的非离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO)和自主研制的阳离子表面活性剂 FAOA 复配体, 进行 CMP 后晶圆清洗, 实现了 98.6% 的磨粒去除率. 可以看出, 无论是单一表面活性剂还是协同作用的复配表面活性剂, 都可以实现 CMP 加工后晶圆表面污染物的有效去除和清洁, 这意味着表面活性剂可以在微电子 CMP 加工中具有更加广泛的应用前景.

除此之外,表面活性剂对晶圆表面的吸附除了 起到保护其不受污染的作用外,还可以起到类似腐 蚀抑制剂般缓蚀保护的效果.Hong等<sup>[112]</sup>在抛光 液添加了 FA/O 表面活性剂,使其吸附在 Si 基底 表面,起到抑制凹陷处的化学腐蚀、增强凸起处材 料去除的作用,对表面精度的提高起到了促进作 用.从以上的分析可以看出,表面活性剂由于其独 特的双亲结构和双亲特性,可以充当化学机械抛光 液中分散剂、润湿剂、去污剂、腐蚀抑制剂等多个 成分,因此,表面活性剂在抛光液中具有很大的应 用潜能和发展潜力.

7 新型绿色环保抛光液研发所面临的 挑战以及未来的发展方向

与通过高能等离子束对待加工材料进行物理 性溅射轰击以实现材料去除的离子束铣削和等离 子束抛光等非接触式表面加工方法相比, CMP 超 光滑加工技术对设备配置要求较低、对待抛材料成 分和结构不均匀性敏感度低,不会产生不良冶金状 态,实用性强,是目前实现大尺寸材料全局超精密 平坦化的唯一有效手段. 然而, 化学机械抛光技术 虽然也可以实现亚表面无损伤加工,获得残余应力 极小的完好晶格表面,但是其磨粒和工件直接接触 摩擦或动力冲击去除余量的加工方式无法避免接 触加工引起的表面缺陷损伤,因此,化学机械抛光 加工技术的加工精度与轰击表面实现原子量级材 料去除的非接触式表面加工技术相比仍存在明显 差异. 要想在现有基础上进一步提高 CMP 性能, 必须明确化学机械抛光液各组分间的协调作用. 揭 示 CMP 加工过程中机械作用和化学作用的耦合 作用机理,从而揭示原子水平上材料的去除机理和 损伤形成机制. 这不仅是 CMP 研究所面临的挑战, 也是未来 CMP 发展的主要方向.

近年来,随着人们对生态环境保护观念的日益 增强,关于新型绿色环保的化学机械抛光液的报道

也越来越多.寻找可替换强酸、强碱、强氧化剂等 可以高效实现 CMP 化学腐蚀的无毒物质, 成为了 人们越来越关注的话题, 也迎合了未来 CMP 绿色 制造的发展趋势[113]. 此外, 近年来除了绿色环保抛 光液报道不断增多外,一些新颖的绿色环保抛光方 法也逐渐涌现出来,如光催化辅助抛光[15,114-116]、 电化学辅助抛光[117,118]、超声辅助抛光[119,120]等, 通过光、电、声等物理场与化学机械抛光的应力场 和化学场进行叠加, 实现 CMP 性能的进一步优化, 这无疑给绿色环保抛光液和抛光方法指明了新的 发展方向. 通过多学科交叉, 实现抛光效应累加, 从而进一步提高抛光质量和抛光效率,是 CMP 面 对新材料、新器件、新装置超精密超高效无损伤表 面加工的重要途径. 随着半导体技术和微电子技术 的飞速发展, CMP 技术的发展前景也愈发光明, 绿色环保抛光液和抛光方法也迎来了新的机遇和 挑战.

### 参考文献

- Liao Z R, Abdelhafeez A, Li H N, Yang Y, Diaz O Z, Axinte D 2019 Int. J. Mach. Tools Manuf. 143 63
- [2] Chappert C, Bernas H, Ferre J, Kottler V, Jamet J P, Chen Y, Cambril E, Devolder T, Rousseaux F, Mathet V, Launois H 1998 Science 280 1919
- [3] Krishnan M, Nalaskowski J W, Cook L M 2010 Chem. Rev. 110 178
- [4] Zhong Z W 2020 Int. J. Adv. Manuf. Technol. 109 1419
- [5] Frank B, Kahl P, Podbiel D, Spektor G, Orenstein M, Fu L, Weiss T, Hoegen M H, Davis T J, zu Heringdorf F J M 2017 Sci. Adv. 3 1700721
- [6] Nagpal P, Lindquist N C, Oh S H, Norris D J 2009 Science 325 594
- [7] Zhang S J, Zhou Y P, Zhang H J, Xiong Z W, To S 2019 Int. J. Mach. Tools Manuf. 142 16
- [8] Guo X G, Yuan S, Huang J X, Chen C, Kang R K, Jin Z J, Guo D M 2020 Appl. Surf. Sci. 505 144610
- [9] Yuan S, Guo X G, Huang J X, Gou Y J, Jin Z J, Kang R K, Guo D M 2020 *Tribol. Int.* 148 106308
- [10] Qin C J, Hu Z H, Tang A M, Yang Z P, Luo S 2020 Wear 452–453 203293
- [11] Zhang Z F, Yan W X, Zhang L, Liu W L, Song Z T 2011 Microelectron. Eng. 88 3020
- [12] Xu W H, Cheng Y Y, Zhong M 2019 *Microelectron. Eng.* 216 111029
- [13] Werrell J M, Mandal S, Thomas E L H, Brousseau E B, Lewis R, Borri P, Davies P R, Williams O A 2017 Sci. Technol. Adv. Mater. 18 654
- [14] Lin Z C, Wang R Y, Ma S H 2018 Tribol. Int. 117 119
- [15] Sanusi N F A M, Yusoff M H M, Seng O B, Marzuki M S, Abdullah A Z 2018 J. Membr. Sci. 548 232
- [16] Oh M H, Nho J S, Cho S B, Lee J S, Singh R K 2011 *Powder Technol.* 206 239
- [17] Zhou Y, Pan G S, Shi X L, Xu L, Zou C L, Gong H, Luo G

H 2014 Appl. Surf. Sci. 316 643

- [18] Ballarin N, Carraro C, Maboudian R, Magagnin L 2014 *Electrochem. Commun.* 40 17
- [19] Wysocki B, Idaszek J, Buhagiar J, Szlazak K, Brynk T, Kurzydlowski K J, Swieszkowski W 2019 Mater. Sci. Eng., C 95 428
- [20] Liu J W, Jiang L, Wu H Q, Zhao T, Qian L M 2020 J. Electrochem. Soc. 167 131502
- [21] Yin D, Yang L, Ma T D, Xu Y, Tan B M, Yang F, Sun X Q, Liu M R 2020 Mater. Chem. Phys. 252 123230
- [22] Pang R, Zhang X L 2019 J. Cleaner Prod. 233 84
- [23] Xiong X Q, Ma Q R, Yuan Y Y, Wu Z H, Zhang M 2020 J. Cleaner Prod. 267 121957
- [24] Mandal S, Thomas E L H, Gines L, Morgan D, Green J, Brousseau E B, Williams O A 2018 Carbon 130 25
- [25] Jiang L, He Y Y, Luo J B 2014 Tribol. Lett. 56 327
- [26] Hazarika J, Rajaraman P V 2020 ECS J. Solid State Sci. Technol. 9 024008
- [27] Zhang M, Oh J K, Huang S Y, Lin Y R, Liu Y, Mannan M S, Cisneros-Zevallos L, Akbulut M 2015 J. Food Eng. 161 8
- [28] Gottselig S M, Dunn-Horrocks S L, Woodring K S, Coufal C D, Tri D 2016 J. Poult. Sci. 95 1356
- [29] Zhang Z Y, Liao L X, Wang X Z, Xie W X, Guo D M 2020 *Appl. Surf. Sci.* 506 144670
- [30] Zhang Z Y, Cui J F, Zhang J B, Liu D D, Yu Z J, Guo D M 2019 Appl. Surf. Sci. 467–468 5
- [31] Zhang Z Y, Wang B, Zhou P, Kang R K, Zhang B, Guo D M 2016 Sci. Rep. 6 26891
- [32] Zhang Z Y, Wang B, Zhou P, Guo D M, Kang R K, Zhang B 2016 Sci. Rep. 6 22466
- [33] Xie W X, Zhang Z Y, Liao L X, Liu J, Su H J, Wang S D, Guo D M 2020 Nanoscale 12 22518
- [34] Liao L X, Zhang Z Y, Liu J, Li Y B, Cui X X, Liu L 2020 J. Manuf. Processes 59 51
- [35] Xue D B, Wang P, Jiao L Y, Li W H, Ji Y Q 2019 Appl. Opt. 58 1950
- [36] Wang H B, Song Z T, Liu W L, Kong H 2011 Microelectron. Eng. 88 1010
- [37] Li T, Sun H Y, Wang D Q, Huang J T, Li D D, Lei F, Sun D Z 2021 Appl. Surf. Sci. 537 147859
- [38] Guo X G, Huang J X, Yuan S, Chen C, Jin Z J, Kang R K, Guo D M 2020 Appl. Surf. Sci. 501 144170
- [39] Kawaguchi K, Ito H, Kuwahara T, Higuchi Y, Ozawa N, Kubo M 2016 ACS Appl. Mater. Interfaces 8 11830
- [40] Wen J L, Ma T B, Zhang W W, van Duin A C T, Lu X C 2017 Comput. Mater. Sci. 131 230
- [41] Sagi K V, Amanapu H P, Alety S R, Babu S V 2016 ECS J. Solid State Sci. Technol. 5 256
- [42] Yuan Z W, Jin Z J, Zhang Y J, Wen Q 2013 J. Manuf. Sci. Eng. 135 041006
- [43] Ni Z F, Chen G M, Xu L J, Bai Y W, Li Q Z, Zhao Y W 2018 Chin. J. Mech. Eng. 54 19 (in Chinese) [倪自丰, 陈国 美, 徐来军, 白亚雯, 李庆忠, 赵永武 2018 机械工程学报 54 19]
- [44] Sagi K V, Teugels L G, van der Veen M H, Struyf H, Babu S V 2017 ECS J. Solid State Sci. Technol. 6 P259
- [45] Cimen Y, Akyuz S, Turk H 2015 New J. Chem. 39 3894
- [46] Feng D H, Wang W L, Liu W L, Song Z T 2020 ECS J. Solid State Sci. Technol. 9 074003
- [47] Piñeiro A, Black A, Medina J, Dieguez E, Parra V 2013 Wear 303 446
- [48] Uneda M, Fujii K 2020 Precis. Eng. 64 91
- [49] Deng J Y, Lu J B, Yan Q S, Pan J S 2020 Diamond Relat.

Mater. 111 108147

- [50] Yang X, Sun R Y, Kawai K, Arima K, Yamamura K 2019 ACS Appl. Mater. Interfaces 11 2535
- [51] Ou L W, Wang Y H, Hu H Q, Zhang L L, Dong Z G, Kang R K, Guo D M, Shi K 2019 Precis. Eng. 55 14
- [52] Penta N K, Veera P R, Babu S V 2011 ACS Appl. Mater. Interfaces 3 4126
- [53] Guo J, Gong J, Shi P F, Xiao C, Jiang L, Chen L, Qian L M 2020 *Tribol. Int.* **150** 106370
- [54] Nelabhotla D M, Jayaraman T V, Asghar K, Das D 2016 Mater. Des. 104 392
- [55] Pan B, Kang R K, Guo J, Fu H Y, Du D X, Kong J X 2019 J. Manuf. Processes 44 47
- [56] Kwon O, Bae K, Byun J, Lim T, Kim J J 2020 *Microelectron. Eng.* 227 111308
- [57] Mao M J, Chen W T, Liu J L, Hu Z H, Qin C J 2020 Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 88 105179
- [58] Sharma P P, Suni I, Brands M, Li Y Z 2010 Electrochem. Solid-State Lett. 13 H416
- [59] Lee D, Kim H, Pak B, Kim D, Jeong H, Lee H 2017 J. Frict. Wear 38 482
- [60] Wan C C, Jiang S J, You M T, Sahayam A C 2005 J. Anal. At. Spectrom. 20 1290
- [61] Thomas E L H, Nelson G W, Mandal S, Foord J S, Williams O A 2014 Carbon 68 473
- [62] Shi Z Y, Jin Z J, Guo X G, Yuan S, Guo J 2019 Comput. Mater. Sci. 166 136
- [63] Chen G P, Li J G, Long J Y, Luo H M, Zhou Y, Xie X Z, Pan G S 2020 Appl. Surf. Sci. 15 147963
- [64] Chen G M, Ni Z F, Xu L J, Li Q Z, Zhao Y W 2015 Appl. Surf. Sci. 359 664
- [65] Dong Y, Lei H, Liu W Q, Chen Y 2019 J. Alloys Compd. 777 1294
- [66] Shao S, Wu B B, Wang P, He P, Qu X P 2020 Appl. Surf. Sci. 506 144976
- [67] Wang Q, Yin D, Gao B H, Tian S Y, Sun X Q, Liu M R, Zhang S H, Tan B M 2020 Colloids Surf., A 586 124286
- [68] Wu H Q, Jiang L, Liu J W, Deng C B, Huang H F, Qian L M 2020 Tribol. Lett. 68 34
- [69] Zhou J K, Niu X H, Cui Y Q, Wang Z, Wang J C, Wang R 2020 Appl. Surf. Sci. 505 144507
- [71] Hu L J, Pan G F, Wang H, Zhang X B, Wang Z Y, Zhu T T 2020 Mater. Chem. Phys. 256 123672
- [72] Kumar D, Jain V, Rai B 2018 Corros. Sci. 142 102
- [73] Rani B E A, Basu B B J 2012 Int. J. Corros. 2012 380217
- [74] Al-Amiery A A, Binti Kassim F A, Kadhum A A, Mohamad A B 2016 Sci. Rep. 6 19890
- [75] Matsuda T, Takahashi H, Tsurugaya M, Miyazaki K, Doy T K, Kinoshita M 2003 J. Electrochem. Soc. 150 532
- [76] Chandrasekaran N, Ramarajan S, Lee W, Sabde G M, Meikle S 2004 J. Electrochem. Soc. 151 G882
- [77] Seo Y J, Kim S Y, Choi Y O, Oh Y T, Lee W S 2004 Mater. Lett. 58 2091
- [78] Rahman M N A, Yusuf Y, Mansor M, Shuhaimi A 2016 Appl. Surf. Sci. 362 572
- [79] Shi K W, Kar Y B, Talik N A, Yew L W 2017 Proc. Eng. 184 360
- [80] Pan G S, Wang N, Gong H, Liu Y 2012 Tribol. Int. 47 142
- [81] Yang G, He P, Qu X P 2018 Appl. Surf. Sci. 427 148
- [82] Zhou J K, Niu X H, Wang Z, Cui Y Q, Wang J C, Yang C H, Huo Z Q, Wang R 2020 *Colloids Surf.*, A 586 124293

- [83] Li J, Lu X C, Zhang Z B 2014 3rd International Conference on Machine Design and Manufacturing Engineering (ICMDME) South Korea, May 24–25, 2014 p74
- [84] Muniz-Miranda M, Muniz-Miranda F, Caporali S 2014 Beilstein J. Nanotechnol. 5 2489
- [85] Zhang W Q, Liu Y L, Wang C W, Niu X H, Ji J, Du Y C, Han L N 2017 ECS J. Solid State Sci. Technol. 6 786
- [86] Ma T D, Tan B M, Xu Y, Yin D, Liu G R, Zeng N Y, Song G Q, Kao Z X, Liu Y L 2020 Colloids Surf., A 599 124872
- [87] Hu L J, Pan G F, Wang H, Xu Y, Wang R 2020 Colloids Surf. A 603 125275
- [88] Zhang L F, Wang T Q, Lu X C 2019 Microelectron. Eng. 216 111090
- [89] Seo E B, Park J G, Bae J Y, Park J H 2020 J. Korean Phys. Soc. 76 1127
- [90] Ilie F, Ipate G 2020 Int. J. Surf. Sci. Eng. 14 105
- [91] Guo X G, Yuan S, Gou Y J, Wang X L, Guo J, Jin Z J, Kang R K 2020 Appl. Surf. Sci. 508 145262
- [92] Xu A X, Liu W L, Zhao G Y, Feng D H, Wang W L, Song Z T 2020 ECS J. Solid State Sci. Technol. 9 044007
- [93] Zhou J K, Niu X H, Yang C H, Huo Z Q, Lu Y N, Wang Z, Cui Y Q, Wang R 2020 Appl. Surf. Sci. 529 147109
- [94] Wen J L, Ma T B, Zhang W W, van Duin A C T, van Duin D M, Hu Y Z, Lu X C 2019 J. Phys. Chem. C 123 26467
- [95] Zhang R, Somasundaran P 2006 Adv. Colloid Interface Sci. 123 213
- [96] Xiao L, Xu G Y, Zhang Z Q, Wang Y B, Li G Z 2003 *Colloids Surf.*, A 224 199
- [97] Pethica B A 1977 J. Colloid Interface Sci. 62 567
- [98] Asghar K, Qasim M, Nelabhotla D M, Das D 2016 Colloids Surf., A 497 133
- [99] Wang X, Lei H, Chen R L 2017 Precis. Eng. 50 263
- [100] Lee Y, Seo Y J, Lee H, Jeong H 2016 Int. J. Precis. Eng. Manuf. 3 13
- [101] Zhang Z F, Liu W L, Song Z T 2010 Appl. Opt. 49 5480
- [102] Palla B J, Shah D O 2000 J. Colloid Interface Sci. 223 102
- [103] Seo D, Schrader A M, Chen S Y, Kaufman Y, Cristiani T R, Page S H, Koenig P H, Gizaw Y, Lee D W, Israelachvili J N 2018 Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 115 8070
- [104] Zhang W G, Liu Y L, Wang C W, Niu X H, Han L N, Ji J, Du Y C 2018 *Microelectronics* 48 421
- [105] Choi I C, Kim H T, Yerriboina N P, Lee J H, Teugels, L, Kim T G, Park J G 2019 ECS J. Solid State Sci. Technol. 8 3028
- [106] Li Y L, Liu Y L, Wang C W, Li Y 2016 J. Semicond. 37 086001
- [107] Luan X D, Liu Y L, Zhang B G, Wang S L, Niu X H, Wang C W, Wang J 2017 *Microelectron. Eng.* 170 21
- [108] Parthiban P, Das D 2019 ECS J. Solid State Sci. Technol. 8 3106
- [109] Tang J Y, Liu Y L, Wang C W, Niu X H, Tan B M, Gao B H 2018 Microelectron. Eng. 202 1
- [110] Yin D, Tian S Y, Zhang N N, Wang Q, Sun X Q, Liu M R, Zhang S H, Tan B M 2021 *Mater. Chem. Phys.* 257 123841
- [111] Wang J C, Liu Y L, Niu X H, Yang S H, Zhang K, Zhou J K, Zhang H H 2018 *Electroplat. Finish.* **37** 1119 (in Chinese)
  [王建超, 刘玉玲, 牛新欢, 杨盛华, 张凯, 周家凯, 张辉辉 2018
  电镀与涂饰 **37** 1119]
- [112] Hong J, Niu X H, Liu Y L, Wang C W, Zhang B G, Sun M, Wang J, Han L Y, Zhang W Q 2017 Microelectron. Eng. 168 76
- [113] Xu Y C, Lu J, Xu X P 2019 Catalysts 9 594
- [114] Yu X, Zhang B G, Wang R, Kao Z X, Yang S H, Wei W

 $2021\ Mater.\ Sci.\ Semicond.\ Process.\ \mathbf{121}\ 105387$ 

[115] Yuan Z W, He Y, Sun X W, Wen Q 2018 Mater. Manuf. Processes 33 1214

- [116] Wang J, Wang T Q, Pan G S, Lu X C 2016 Appl. Surf. Sci. 378 130
- [117] Zhang L, Zhang B G, Pan B C, Wang C W 2017 Appl. Surf.

Sci. 422 247

- [118] Zhang L F, Deng H 2020 Appl. Surf. Sci. 514 145957
- [119] Xu W H, Lu X C, Pan G S, Lei Y Z, Luo J B 2010 Appl. Surf. Sci. 256 3936
- [120] Zhong M, Yuan R J, Li X B, Chen J F, Xu W H 2018 Surf. Eng. 31 1007

## SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

## Research progress of green chemical mechanical polishing slurry<sup>\*</sup>

Gao Pei-Li<sup>1)</sup> Zhang Zhen-Yu<sup>1)†</sup> Wang Dong<sup>2)</sup> Zhang Le-Zhen<sup>3)</sup> Xu Guang-Hong<sup>1)</sup> Meng Fan-Ning<sup>1)</sup> Xie Wen-Xiang<sup>1)</sup> Bi Sheng<sup>1)</sup>

1) (Key Laboratory for Precision and Non-traditional Machining Technology of Ministry of Education, Institute

of High Performance Manufacturing, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

2) (Beijing Spacecrafts, China Academy of Space Technology, Beijing 100094, China)

3) (Weichai Power Co., Ltd., Weifang 261061, China)

(Received 14 November 2020; revised manuscript received 30 December 2020)

#### Abstract

Atomic-scale fabrication is an effective way to realize the ultra-smooth surfaces of semiconductor wafers on an atomic scale. As one of the crucial manufacturing means for atomically precise surface of large-sized functional materials, chemical mechanical polishing (CMP) has become a key technology for ultra-smooth and non-damage surface planarization of advanced materials and devices by virtue of the synergetic effect of chemical corrosion and mechanical grinding. It has been widely used in aviation, aerospace, microelectronics, and many other fields. However, in order to achieve ultra-smooth surface processing at an atomic level, chemical corrosion and mechanical grinding methods commonly used in CMP process require some highly corrosive and toxic hazardous chemicals, which would cause irreversible damage to the ecosystems. Therefore, the recently reported green chemical additives used in high-performance and environmentally friendly CMP slurry for processing atomically precise surface are summarized here in this paper. Moreover, the mechanism of chemical reagents to the modulation of materials surface properties in the CMP process is also analyzed in detail. This will provide a reference for improving the surface characteristics on an atomic scale. Finally, the challenges that the polishing slurry is facing in the research of atomic-scale processing are put forward, and their future development directions are prospected too, which has profound practical significance for further improving the atomic-scale surface accuracy.

**Keywords:** fabrication of atomically precision surface, chemical mechanical polishing, green and environmental protection, influence mechanism

**PACS:** 81.65.Ps, 81.65.-b, 82.30.-b, 82.45.Bb

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201917

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFA0703400).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zzy@dlut.edu.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

### 面向单晶SiC原子级表面制造的等离子体辅助抛光技术

吉建伟 山村和也 邓辉

Plasma–assisted polishing for atomic surface fabrication of single crystal SiC Ji Jian-Wei Kazuya Yamamura Deng Hui

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 068102 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202014 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20202014 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

### 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

Cu-Ag协同表面改性TiO2的第一性原理研究

Surface modification in Cu-Ag codoped TiO2: the first-principle calculation 物理学报. 2017, 66(11): 117101 https://doi.org/10.7498/aps.66.117101

钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质材料的界面改性与储能性能

Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/ polyvinylidene fluoride composite 物理学报. 2020, 69(21): 217702 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201031

钛酸锶纳米纤维表面羟基化处理对聚偏氟乙烯复合材料介电性能和储能性能的影响

Effects of suface hydroxylated strontium titanate nanofibers on dielectric and energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites

物理学报. 2020, 69(21): 218101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200592

相对论强激光与近临界密度等离子体相互作用的质子成像 Proton imaging of relativistic laser-produced near-critical-density plasma 物理学报. 2019, 68(15): 155201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190610

### 平行轨道加速器等离子体动力学特性研究

Plasma dynamic characteristics of a parallel-rail accelerator 物理学报. 2018, 67(6): 065201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172403

同轴枪放电等离子体电流片的运动特性研究

Motion characteristics of coaxial gun discharge plasma current sheet 物理学报. 2019, 68(3): 035203 https://doi.org/10.7498/aps.68.20181832

## 专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

## 面向单晶 SiC 原子级表面制造的 等离子体辅助抛光技术\*

吉建伟1)2) 山村和也3) 邓辉2)†

(南方科技大学前沿与交叉科学研究院,深圳 518055)
 (南方科技大学机械与能源工程系,深圳 518055)
 (日本大阪大学工学院精密科学与技术系,大阪 5650871)
 (2020年11月29日收到;2020年12月22日收到修改稿)

目前 Si 基半导体由于其自身材料特性的限制,已经越来越难以满足高速发展的现代电力电子技术对半导体器件的性能要求.SiC 作为新一代半导体材料具有显著的性能优势,但由于其属于典型的难加工材料,实现 SiC 晶圆的高质量与高效率加工成为了推动其产业化应用进程的关键.本综述在回顾近年来 SiC 超精密加工技术研究进展的基础上,重点介绍了一种基于等离子体氧化改性的 SiC 高效超精密抛光技术,分析了该技术的材料去除机理、典型装置、改性过程及抛光效果.分析结果表明,该技术具有较高的去除效率,能够获得原子级平坦表面,并且不会产生亚表面损伤.同时针对表面改性辅助抛光技术加工 SiC 表面过程中出现的台阶现象,探讨了该台阶结构的产生机理及调控策略.最后对等离子体辅助抛光技术的发展与挑战进行了展望.

关键词:单晶 SiC,原子及近原子尺度制造,等离子体,表面改性 PACS: 81.65.Ps, 81.20.Wk, 81.05.Ea, 52.40.Hf

**DOI:** 10.7498/aps.70.20202014

## 1 引 言

在 21 世纪科技高度发展的今天, 半导体在集成电路<sup>[1]</sup>、通信系统<sup>[2]</sup>、照明<sup>[3]</sup>、光伏发电<sup>[4]</sup>等领域 扮演着愈来愈重要的角色. 随着 5G<sup>[5]</sup>、人工智能<sup>[6]</sup>、 大数据<sup>[7]</sup>等领域的进一步发展, 半导体已经成为了 其中不可或缺的一环. Si 基半导体由于其自身材料 特性的限制, 越来越难以满足高速发展的现代电力 电子技术对半导体器件的性能要求. 此时, 以 SiC 和 GaN 为代表的新型半导体材料——第三代宽 禁带半导体<sup>[8,9]</sup>"破土而出". 作为第三代半导体材 料中最具代表性的一种, SiC 同 Si 相比具有非常 突出的优势, 具体表现为其禁带宽度更大, 击穿电 压更高,电子饱和迁移速率更高,热传导率更高 等<sup>[10,11]</sup>.基于此,SiC晶圆非常适合于制作高频率、 大功率及高温半导体器件<sup>[12]</sup>.SiC能够突破传统 Si材料的性能瓶颈,势必将给下一代半导体产业带 来革命性的变革.

尽管 SiC 作为新一代半导体材料的性能优势 明显,但由于其属于典型的难加工材料,实现 SiC 晶圆的高质量与高效率加工成为了推动其产业化 应用进程的关键.SiC 晶圆的生产过程包括拉单 晶、磨外圆、切片、磨削、研磨及抛光等诸多工艺环 节<sup>[13]</sup>.其中,抛光作为 SiC 晶圆生产链的最后一环, 其加工后的晶圆表面质量会直接影响所生产的 半导体器件的性能.因此,抛光加工是 SiC 晶圆应 用于芯片制造的非常关键的工艺步骤<sup>[14]</sup>.然而

\* 国家自然科学基金 (批准号: 52035009, 52005243) 和深圳市科技创新委员会国际合作项目 (批准号: GJHZ20180928155412525) 资助的课题.

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: dengh@sustech.edu.cn

SiC 具有的极高硬度<sup>[15]</sup> 和很强的化学稳定性<sup>[16]</sup> 给 SiC 的无损高质量抛光带来了极大的挑战.同 时,下一代半导体产业革命对 SiC 晶圆的巨大需求 与 SiC 自身特性导致的低加工效率之间的矛盾,也 对目前的超精密加工技术的加工效率提出了更高 的要求.因此探索 SiC 高效率、高质量超精密抛光 机理与工艺对于实现 SiC 产业化应用,促进现代电 力电子技术的发展具有极其重要的意义.

目前, SiC 晶圆的超精密抛光多采用将表面 化学改性和软磨粒抛光进行有效结合的化学机 械抛光 (chemical-mechanical polishing, CMP) 技 术<sup>[17-19]</sup>. CMP 技术首先利用化学反应对 SiC 晶圆 进行表面改性,降低其表面硬度,然后利用软磨粒 与晶圆表面改性层的机械摩擦作用将改性层去 除,通过化学作用与机械作用的不断交替,最终 实现 SiC 晶圆的抛光, 获得高质量表面<sup>[20,21]</sup>. 在 CMP 技术的抛光机理研究方面, Lee 等<sup>[22]</sup> 揭示了 碱性 SiO<sub>2</sub> 抛光液对 SiC 的表面改性过程,并提出 了 SiC 表面划痕在 CMP 抛光过程中的去除模型. Kurokawa 等<sup>[23]</sup>研究了 SiO<sub>2</sub> 抛光液酸碱特性对 SiC 表面改性过程的影响,研究发现碱性抛光液更 有利于 SiC 的表面改性,上述研究揭示了 CMP 抛 光 SiC 的表面改性过程和材料去除机理, 对后续抛 光工艺的研究具有借鉴和指导意义. 在抛光工艺研 究方面,清华大学潘国顺等分别通过改良抛光液成 分<sup>[24]</sup>、引入光催化反应<sup>[25]</sup>等方法来提高 CMP 的 抛光效率. 广东工业大学阎秋生等<sup>[26]</sup>对 SiC 的 CMP 抛光过程中的芬顿反应展开研究,揭示了离 子浓度、pH值等参数对抛光速率的影响规律.哈 尔滨工业大学的 Zhai 等<sup>[27]</sup> 在传统 CMP 技术的基 础上,引入超声辅助加工以进一步提高抛光效率. 上述研究为 SiC 抛光效率的提升提供了新思路, 但 受制于抛光液的改性效率, CMP 技术的材料去除 效率仍有待进一步提升.

为了突破 CMP 技术在 SiC 表面改性速率上的制约,诸多学者对 SiC 基于外部能量场的辅助改性手段展开了研究,如紫外光照射改性、电化学改性、催化剂辅助改性等.与 CMP 技术相比,上述辅助改性加工技术在 SiC 的去除效率上有所提升,具体来说,引入紫外光照射改性后 SiC 的材料去除率可提高 14%—20%<sup>[28]</sup>;引入电化学改性后去除效率可达每小时几至十几微米<sup>[29–31]</sup>;催化剂辅助改性的去除效率在很大程度上取决于所用催化剂的

种类, 以微米铁粉作为催化剂时材料去除率可接 近 1 μm/h<sup>[32,33]</sup>; 而传统的 CMP 技术, 基于其加工 参数的不同, 去除效率一般在每小时几十至几百纳 米<sup>[34,35]</sup>. 同时, 这些改性技术与磨粒抛光相结合也 获得了具有亚纳米级粗糙度的 SiC 表面 <sup>[36–38]</sup>. 本 文介绍了一种借助等离子体进行表面改性, 结合软 磨粒抛光技术实现 SiC 材料高效去除的等离子体 辅助抛光 (plasma-assisted polishing, PAP) 技术. 详细介绍了 PAP 技术的机理与装置、等离子体改 性气体的选择、表面改性效果及改性效率、PAP 技 术应用于 SiC 的加工质量和加工效率等内容. 结果 表明, PAP 技术具有较高的改性效率, 且能够获得 无损伤的高质量表面, 具有极大的应用前景.

## 2 等离子体辅助抛光技术原理

PAP 技术由日本大阪大学的 Yamamura 于 2010年首次提出<sup>[39,40]</sup>. 机械研磨能够实现 SiC 的 高效加工,但是由于其机械摩擦的去除本质,不可 避免地会在加工后表面产生划痕及亚表面损伤. 而等离子体化学蒸发加工技术 (plasma chemical vaporization machining, PCVM)<sup>[41-44]</sup>的去除原 理为化学反应,能够实现无损伤加工,但是其材料 去除效率不高,且去除过程表现出各向同性,这导 致该技术在原子尺度的平整能力较弱. PAP 技术 将两者的优势相结合,极大地提高了 SiC 的加工效 率,并且不会产生亚表面损伤.此外, PAP 技术与 PCVM 技术的去除方式截然不同, PAP 技术中等 离子体的作用仅是进行表面改性,而材料去除过程 依赖于软磨料的摩擦作用,因此 PAP 技术在原子 尺度具有很好的平整能力,能够获得较高的表面质 量. PAP 技术的原理如图 1<sup>[45]</sup> 所示,首先用等离子 体辐照 SiC 表面; 等离子体中的自由基具有强氧化 性,与 SiC 表面原子发生化学反应,形成硬度较低 的改性层;然后用软磨料抛光去除该改性层.随着 等离子体化学改性和软磨料抛光去除的交替进行, 粗糙表面逐渐变平整,最终能够获得一个无损伤的 原子级平坦表面.

图 2(a) 为 PAP 加工设备的示意图, 该设备由 独立的等离子体发生单元和材料去除单元组成<sup>[40]</sup>. 等离子体由射频电源产生, 加工过程中以惰性气体 作为载气, 水蒸气或 O<sub>2</sub>等能够产生强氧化性自由 基团的气体作为反应气体.图 2(b) 展示了实物装



图 1 PAP 技术原理图<sup>[45]</sup> Fig. 1. Schematic diagram of PAP<sup>[45]</sup>.



图 2 PAP 加工装置 (a) 装置示意图<sup>[40]</sup>; (b) 装置实物图<sup>[45]</sup>; (c) 抛光垫截面图及 SEM 图<sup>[45]</sup>

Fig. 2. PAP machine: (a) The schematic view<sup>[40]</sup>; (b) photograph of the apparatus<sup>[45]</sup>; (c) cross-sectional structure and SEM image of the polishing film<sup>[45]</sup>.

置<sup>[45]</sup>,该装置所用的射频电源频率为13.56 MHz,反应气体为水蒸气,基于此产生了直径约为8 mm

的等离子体.装置具体工作流程为:待加工样品固定于转台之后,依次进行等离子辐照表面改性和软磨料抛光.其中等离子体辐照区域和软磨料抛光区域与转盘中心的距离相同,即图 2(a)中 r<sub>1</sub> = r<sub>2</sub>,从而保证了软磨料抛光区域恰为改性区域.因此使用该装置获得的抛光区域是一个宽度约为 8 mm的环形区域.图 2(c)展示了实验中所用的抛光垫的截面图及扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)图<sup>[45]</sup>,实验中采用固结磨料抛光垫,该抛光垫可以避免由于抛光粉的团聚或分布不均匀等原因造成的表面划痕或抛光不均匀等现象的发生,并且不断更新的磨粒可以保证抛光效率稳定,同时不会有水解层产生.

## 3 单晶 SiC 的等离子体表面改性

## 3.1 等离子体反应气体选择

第2节中已经提到有多种气体可以作为等离 子体的反应气体,这些气体在发生电离时都能够 生成氧化性极强的自由基,但是不同的等离子体 反应气体对 SiC 材料的改性效率不同.因此,研 究等离子体反应气体对表面改性效率的影响规律 对于优化反应气体,提高 SiC 的改性效率,进而提 高 PAP 技术对 SiC 的加工效率具有重要的指导 意义.

首先利用光发射光谱法 (optical emission spectrometry, OES) 对比了反应气体分别为水蒸 气和 O<sub>2</sub> 时, 两种等离子体中存在的自由基团, 结 果如图  $3^{[45]}$  所示. 两种等离子体的 OES 光谱由多 通道光谱仪测得. 其中图 3(a) 展示了反应气体为 水蒸气的结果, 在波长  $\lambda = 309$  nm ( $A^{2}\Sigma^{+} \rightarrow X^{2}\Pi$ ) 处能够观察到强烈的 OH 自由基信号 <sup>[46]</sup>; 而当反



图 3 等离子体 OES 谱<sup>[45]</sup> (a) 反应气体为水蒸气; (b) 反应气体为 O<sub>2</sub> Fig. 3. OES spectra<sup>[45]</sup> of plasma: (a) Water vapor contained plasma; (b) oxygen contained plasma.



图 4 球盘式摩擦磨损实验<sup>[45]</sup> (a) 实验装置示意图; (b) 实验结果 Fig. 4. Ball-on-disc wear test<sup>[45]</sup>: (a) Schematic view of the experimental apparatus; (b) the experimental results.

应气体为  $O_2$  时, 如图 3(b) 所示, 分别在波长  $\lambda =$  777 nm ( $3p^5P \rightarrow 3s^5S$ ) 和  $\lambda = 845$  nm ( $3p^3P \rightarrow 3s^3S$ ) 处观察到氧自由基信号.因此,反应气体分别为水 蒸气和  $O_2$  时, 等离子体中可进行表面改性的活性 物质分别为 OH 和 O 自由基<sup>[47]</sup>.

进一步利用球盘式摩擦磨损试验机分析了上述两种反应气体的改性效率,实验装置如图 4(a) 所示<sup>[45]</sup>.分别用水蒸气和 O<sub>2</sub> 作为反应气体对 SiC 表面进行改性并进行摩擦磨损实验,实验中除反应 气体种类外所有参数均相同.图 4(b)显示了进行 磨损试验后的 SiC 表面横截面结果<sup>[45]</sup>.该结果表 明,等离子体改性后表面的材料去除率显著提高, 且水蒸气的改性效率明显优于 O<sub>2</sub>.原因在于 OH 的氧化电位 (2.80 V) 大于 O 的氧化电位 (2.42 V), 即 OH 自由基的氧化能力高于 O 自由基.

### 3.2 等离子体改性效果评价

为了对等离子体的改性效果及改性效率等信 息进行更为深入的分析,研究采用横截面透射电子 显微镜 (cross-sectional transmission electron microscope, XTEM) 对经等离子体改性 1 h (反应气体为水蒸气) 的 SiC 样品进行了观察<sup>[48]</sup>, 如图 5 所示.结果表明,改性层厚度约为 80 nm, 且结合 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 测量结果 (详见文献 [49]) 可知该 改性层的组分为硬度远小于 SiC 的 SiO<sub>2</sub>.此外,改 性层的上表面存在一定起伏,但 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面呈 原子级平坦.



图 5 以水蒸气为反应气体的等离子体改性后表面 XTEM 图<sup>[48]</sup>

Fig. 5. XTEM image of surface irradiated by water vapor contained plasma<sup>[48]</sup>.
PAP 技术是通过将表面材料氧化为较软的改 性层而实现高效加工的.因此,有必要测量等离子 体改性前后的表面硬度变化.纳米压痕仪能够较为 准确地测量表面纳米硬度,实验中采用的表面改性 条件及纳米硬度测试条件详见文献 [46].图 6 展示 了采用纳米压痕法测得的改性前后 SiC 样品的表 面硬度<sup>[49]</sup>.可以发现,等离子体改性后的 SiC 表面 硬度显著降低,从改性前的 (37.4 ± 0.5) GPa 降低 为 (4.5 ± 0.8) GPa,改性后的表面硬度和文献 [50] 中报道的使用纳米压痕方法测得的 SiO<sub>2</sub> 膜的硬度 相近,这也从侧面验证了改性层的成分.



图 6 改性前后 4H-SiC(0001) 纳米压痕实验<sup>[49]</sup> (a) 载荷 位移曲线; (b) 计算获得的硬度值

Fig. 6. Nano-indentation tests of 4H-SiC(0001) before and after surface modification<sup>[49]</sup>: (a) Load-displacement curve; (b) hardness calculated from measured data.

综合以上实验结果可知,当反应气体为水蒸气 或 O<sub>2</sub> 时,等离子体都能够实现 SiC 表面改性,但是 由于水蒸气电离产生的 OH 自由基较 O<sub>2</sub> 电离产生的 O 自由基具有更强的氧化性,因此以水蒸气作为反 应气体的等离子体的改性效率更高.此时,等离子 体辐照能够有效地将 SiC 表面改性为硬度较小的 SiO<sub>2</sub>,改性后的表面硬度降低为改性前的 0.12 倍.

# 4 单晶 SiC 的等离子体辅助抛光

### 4.1 磨粒材质选择

通过前文中的介绍已知等离子体可以较好地 实现 SiC 表面改性,但 PAP 技术的实际抛光效果 仍有待进一步的实验验证.实验中所使用的软磨 粒的种类会严重影响 PAP 技术的实际加工效果, 因此有必要评估不同磨料的抛光特性,以选择可 用于 PAP 的磨料类型.该研究工作针对金刚石、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 四种磨粒展开,详细实验参 数见文献 [45].

图 7 展示了经不同种类的磨粒抛光后的 SiC 表面的原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 测量结果<sup>[45]</sup>.由于金刚石的硬度高于 SiC, 因此使用金刚石磨粒抛光后的 SiC 表面形成了大量划痕;而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的硬度略低于 SiC, 其加工后表面的划痕数量大大减少, 但是抛光后表面存在的较多凹坑会严重恶化表面粗糙度; 而使用 SiO<sub>2</sub> 或 CeO<sub>2</sub> 磨粒都可获得无划痕的具有规则台阶结构的 SiC 表面.具体来说, 使用 SiO<sub>2</sub> 磨粒抛光后形成了四种宽度不同且交替出现的台阶结构, 而经



图 7 CMP 加工 SiC 的 AFM 图 (PV 表示最高和最低处的差值; RMS 是均方根)<sup>[45]</sup> (a) 金刚石抛光液 (PV, 2.46 nm; RMS, 0.30 nm); (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 抛光液 (PV, 30.63 nm; RMS, 1.28 nm); (c) SiO<sub>2</sub> 抛光液 (PV, 2.01 nm; RMS, 0.15 nm); (d) CeO<sub>2</sub> 抛光液 (PV, 0.68 nm; RMS, 0.08 nm)

Fig. 7. AFM images of CMP-processed SiC (PV, peak to valley; RMS, root mean square)<sup>[45]</sup>: (a) Diamond slurry (PV, 2.46 nm; RMS, 0.30 nm); (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slurry (PV, 30.63 nm; RMS, 1.28 nm); (c) SiO<sub>2</sub> slurry (PV, 2.01 nm; RMS, 0.15 nm); (d) CeO<sub>2</sub> slurry (PV, 0.68 nm; RMS, 0.08 nm).

CeO<sub>2</sub> 磨粒抛光形成的台阶结构具有非常均匀的台阶宽度. 这是由 SiC 抛光过程中化学改性和机械去除之间的平衡差异导致的,该问题将在下一节中详细讨论. 以上结果表明, SiO<sub>2</sub>和 CeO<sub>2</sub> 磨粒对 SiC 具有较好的抛光性能,可以获得无划痕、原子级平坦的 SiC 表面. 因此,在 PAP 技术抛光 SiC 的研究中,可以选择 SiO<sub>2</sub>或 CeO<sub>2</sub> 磨粒.

### 4.2 表面粗糙度评价

表面粗糙度是评价表面加工效果的重要指标. 常见的表面粗糙度测量设备有触针式轮廓仪、白光 干涉仪 (white light interferometer, WLI)、AFM 等.研究人员重点采用 WLI和 AFM 分别对加工 后的微米尺度粗糙度和纳米尺度粗糙度进行了评 价.所用的实验装置如图 2 所示,实验中采用水蒸 气作为等离子体反应气体,抛光磨料为 CeO<sub>2</sub> 磨粒 (粒径为 0.5 μm), SiC 初始表面由金刚石磨料抛光 获得.

图 8(a) 和图 8(b) 分别展示了不进行表面改性 而仅用 CeO<sub>2</sub> 磨料抛光后的 SiC 表面和采用 PAP 技术加工后的 SiC 表面的白光干涉仪测量结果<sup>[40]</sup>. 仅使用 CeO<sub>2</sub> 抛光后的表面形貌没有明显的变化, 仍然存在大量划痕且仍较为粗糙,原因在于 SiC 的 硬度远大于 CeO<sub>2</sub> 磨粒的硬度,故在没有氧化改性 的情况下, SiC 的去除率极低.相比之下,采用 PAP 技术加工后的 SiC 表面的划痕与波纹被完全去除.



图 8 加工后 4H-SiC 的 WLI 测量结果<sup>[40]</sup> (a) 不使用等 离子体改性, 而仅以 CeO<sub>2</sub> 抛光后表面 (PV, 5.49 nm; RMS, 0.57 nm); (b) PAP 技术加工后表面 (PV, 1.89 nm; RMS, 0.28 nm)

Fig. 8. WLI images of processed 4H-SiC wafer<sup>[40]</sup>: (a) The surface polished by ceria abrasive without plasma irradiation (PV, 5.49 nm; RMS, 0.57 nm); (b) the surface processed by PAP (PV, 1.89 nm; RMS, 0.28 nm).

图 9 展示了在 PAP 加工的不同阶段中的 SiC 表面 AFM 图像<sup>[45]</sup>.初始表面由金刚石抛光获得, 表面存在较多划痕.随着 PAP 抛光的不断进行, SiC 表面的划痕逐渐变浅,直至最终被完全去除, 获得了一个无划痕、原子级平坦且具有规则原子级 台阶结构的表面.

### 4.3 亚表面结晶特性分析

SiC 基片上残留的亚表面损伤会导致外延层的质量下降.因此, 抛光后 SiC 基片的亚表面损伤



图 9 不同加工阶段的 SiC 样品 AFM 图<sup>[45]</sup> (a) 加工前 SiC 表面; (b) PAP 技术加工过程中 SiC 表面; (c) PAP 技术最终加工结果 Fig. 9. AFM images of the surface of SiC substrate during different polishing stages<sup>[45]</sup>: (a) The unprocessed SiC surface; (b) SiC surface at the in-process stage of PAP; (c) SiC surface at the final stage of PAP.

情况也是评价抛光效果的关键指标之一<sup>[51,52]</sup>. 图 10 分别展示了 PAP 技术加工后的 SiC 表面不同分辨 率的 XTEM 图像<sup>[49]</sup>. 结果表明, 加工后表面无改 性层残留, 这意味着 PAP 加工过程中, 等离子体 改性速率低于改性层的去除速率, 即 PAP 技术的 材料去除效率由等离子体改性速率决定. 根据文 献 [45] 报道的结果, 在 1 min 内的改性厚度可达 6 nm, 因此可推断 PAP 技术的材料去除速率可达 300 nm/h 以上. 此外, 加工后表面无明显划痕残 留, 这与 WLI 及 AFM 的测量结果一致. 图 10(b) 中表层原子与 SiC 基体的周期性有序结构相对应. 这表明 PAP 加工后表面未出现类似于机械抛光产 生的非晶层, 即 PAP 技术不会造成亚表面的晶体 学损伤, 且能够较高效地获得原子级平坦的表面.

此外, Yamamura 等<sup>[40]</sup> 借助反射式高能电子 衍射仪 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) 进一步测量了样品在 PAP 加工前 后的晶格常数, 以定量地分析表面晶格应变情况. 他们用 RHEED 分别测量了由不同公司供应的商 用 SiC 晶圆在 PAP 加工前后的晶格常数. 图 11(a) 所示为经 PAP 加工后样品的 RHEED 图, 其菊池



图 10 PAP 技术加工后 4H-SiC 样品 XTEM 图<sup>[49]</sup> (a) 低 分辨率图像; (b) 高分辨率图像

Fig. 10. (a) Low and (b) high resolution XTEM image of 4H-SiC surface processed by PAP<sup>[49]</sup>.



图 11 RHEED 测量结果<sup>[40]</sup> (a) PAP 加工后样品的 RHEED 图; (b) 加工前后两样品的晶格常数

Fig. 11. Measurement results of RHEED<sup>[40]</sup>: (a) RHEED pattern of the SiC wafer processed by PAP; (b) lattice constants calculated from the RHEED pattern.

线清晰可见,这表明 PAP 加工后的表面具有很好的结晶度.图 11(b)展示了根据衍射斑图计算出的两样品的晶格常数.用 PAP 技术处理后测得的两样品的晶格常数均接近 0.307 nm 的理论值 (图中虚线位置),而在 PAP 处理前两晶圆分别存在 0.7%和 2.9%的正应变.

### 4.4 原子级 SiC 的形成机理

前文中已经介绍了等离子体能够实现 SiC 材料的表面改性,并且改性层成分为 SiO<sub>2</sub>,其硬度远小于 SiC,这有利于实现高效加工;同时相关实验也对 PAP 加工技术的抛光效果进行了验证.然而, PAP 技术的原子级平坦化机理尚不明确,科研人员对此提出了相关猜想并进行了实验探索<sup>[49]</sup>.猜想如下:以水蒸气为反应气体的等离子体对 SiC 样品进行辐照后会在样品表面形成一层氧化层,氧化层与 SiC 基体之间的界面呈原子级平坦 (实验结果如图 5 所示),由于软磨料对该氧化层的去除速率大于氧化层生成的速率,最终氧化层被完全去除,从而获得原子级平坦的 SiC 表面.

实验探索主要借助化学刻蚀的方法,即在不产 生损伤层的前提下将 SiO2 改性层去除, 从而暴露 出界面层,并进一步测量分析该界面的表面粗糙度 及组分. 具体实验方法<sup>[48]</sup> 如下: 首先以金刚石磨料 抛光 SiC, 以获得的表面作为初始表面, 如图 12(a) 所示; 然后采用水蒸气等离子体辐照该表面 1 h 以 实现表面氧化改性;将改性后的样品浸泡于 HF 溶 液 (质量分数为 50%) 以刻蚀 SiO。改性层. HF 浸 泡去除改性层后,金刚石磨料抛光形成的划痕明显 变浅, 如图 12(b) 所示. 然后再次进行等离子体辐 照和 HF 刻蚀,结果如图 12(c) 所示,表面出现了 大量较深的划痕,这些新划痕是由抛光造成的亚表 面损伤引起的. 最后进行第三次等离子体辐照和 HF 刻蚀,获得了一个无划痕且粗糙度较低的平坦 表面, 如图 12(d) 所示. 同时, 研究采用 AFM 对该 表面进行了观测,结果如图 13<sup>[48]</sup> 所示,该表面具 有极低的表面粗糙度 (RMS = 0.11 nm), 且不存 在原子级台阶结构.

图 14 展示了等离子体辐照后 SiC 样品表面的 XTEM 图<sup>[45]</sup>.可以观察到改性层与 SiC 基体之间存在一层过渡层,该过渡层不存在 SiC 的周期性结构,也不同于改性层 SiO<sub>2</sub> 的非晶态结构.结合角分辨 X 射线光电子能谱仪 (angle-resolved X-ray

photoelectron spectroscopy, ARXPS)的检测结果 (详见文献 [53]) 可知, 该层成分为碳氧化硅, 而 Palmieri 等<sup>[54]</sup> 的实验结果表明 HF 刻蚀不能去除



图 12 多次进行等离子体辐照和 HF 浸泡后的 4H-SiC 表面 WLI 图<sup>[48]</sup> (a) 金刚石磨料抛光获得的初始表面 (PV, 11.14 nm; RMS, 1.80 nm); (b) 第一次处理后的结果 (PV, 6.65 nm; RMS, 1.02 nm); (c) 第二次处理后的结果 (PV, 8.39 nm; RMS, 2.83 nm); (d) 第三次处理后的结果 (PV, 2.45 nm; RMS, 0.45 nm)

Fig. 12. WLI images of processed 4H-SiC surfaces<sup>[48]</sup>: (a) Diamond lapped surface (PV, 11.14 nm; RMS, 1.80 nm); (b) after the first cycle of plasma oxidation and HF dipping (PV, 6.65 nm; RMS, 1.02 nm); (c) after the second cycle (PV, 8.39 nm; RMS, 2.83 nm); (d) after the third cycle (PV, 2.45 nm; RMS, 0.45 nm).





Fig. 13. AFM image of the SiC sueface processed by plasma oxidation followed by HF dipping<sup>[48]</sup> (PV, 0.95 nm; RMS, 0.11 nm).



图 14 等离子体辐照后 4H-SiC 样品表面的 XTEM 图<sup>[45]</sup> Fig. 14. XTEM images of water vapor contained plasma irradiated 4H-SiC surface<sup>[45]</sup>.

碳氧化硅.因此该实验中获得的表面组分是碳氧化 硅过渡层,这解释了 SiC 辐照并浸泡后没有出现台 阶状结构的原因.而 PAP 技术中氧化层及过渡层 被软磨粒完全去除,暴露出无损伤的 SiC 基体,因 此可以观察到台阶结构.

### 4.5 原子层台阶结构的周期性调控策略

根据前述的实验结果可知, PAP 技术加工后 的 SiC 表面会出现周期性的台阶结构, 如图 9(b) 与图 9(c) 所示. 事实上, 近年来研究人员陆续在其 他抛光技术加工后的 SiC 表面发现了周期性的台 阶结构,如 CMP<sup>[55,56]</sup>和 CARE (catalyst-referred etching)<sup>[57-61]</sup>等.这些技术的共同点在于它们都是 首先通过化学反应实现表面改性,获得较软的改性 层,然后用散粒磨料或者腐蚀的方法去除改性层, 达到表面平坦化的目的. 尽管这些技术加工后的 表面都能观测到周期性台阶结构,但是不同加工 技术,甚至同一加工技术中采用不同加工参数获得 的周期性台阶结构也不完全相同[62,63].例如在 PAP 技术处理后的表面,其出现的周期性结构包 含4个台阶(1个宽台阶,1个窄台阶和两个中等 尺寸的台阶), 即 a-b-a\*-b\*型台阶; 而 CARE 技术 处理后表面,出现的周期性结构包含一宽一窄两个 台阶,即 a-b 型台阶;而在目前应用最为广泛的 CMP 加工技术中,表面除了存在 a-b 型台阶结构, 还能够观察到仅有一种台阶宽度的 a-a 型台阶结 构的存在.

尽管 SiC 表面出现的这几种周期性台阶现象 已经被观测和报道,但是关于其产生机理的研究尚 且较少,邓辉等<sup>[64,65]</sup>在这一方面做了重要的研究 工作.该工作探明了几种周期性台阶结构的形成条 件,实现了台阶结构的自主调控.而 SiC 表面原子 结构的调控对提高其在功率器件的应用具有重要 意义.本节对于周期性台阶结构的产生原因及实验 验证过程进行了详细阐述.

前文有关 PAP 加工后的 SiC 表面的检测结果 表明, 抛光后的表面不存在亚表面损伤, 无残余加 工应力, 且无抛光水解层残留<sup>[66,67]</sup>, 即观测到的加 工后表面周期性台阶结构的产生与 SiC 本身的晶 体结构密切相关. 4H-SiC 作为众多单晶 SiC 中的 一种, 其具有高临界击穿电场、高电子迁移率的优 势, 是目前研究最广泛的一种 SiC 单晶材料, 诸多 SiC 表面原子调控探究实验也以其为研究对象展 开.顾名思义,4H-SiC的1个晶胞中有4个Si-C 双层结构<sup>[68,69]</sup>,如图15所示.事实上,在4H-SiC 中存在两种类型的Si-C平台,即4H1和4H2平 台,而且4H1平台上沉积原子所需的能量远高于 4H2平台<sup>[70-72]</sup>,即4H1平台比4H2平台更加稳定. 基于该计算结果,Arima等<sup>[73]</sup>认为是两种平台对 原子的束缚能力不同,导致两种平台刻蚀速率产生 差异,最终导致了表面出现a-b型台阶结构.但是 该理论并不足以解释 a-b-a\*-b\*型和 a-a 型台阶结 构的产生.



图 15 4H-SiC(0001) 表面台阶结构的键结构 (观察方向 [1120])<sup>[64]</sup>

Fig. 15. Bond configuration of step-terrace structure on a 4H-SiC(0001) surface viewed from the [1120] direction<sup>[64]</sup>.

邓辉等<sup>[64]</sup> 指出, 在计算沉积原子所需的能量 时, 需要考虑台阶边缘原子悬空键数量的影响. 当 4H-SiC 被氧化改性时, 台阶边缘处原子的悬空键 数量会严重影响原子的氧化速率 (*r*<sub>oxi</sub>). 因而, 在该 情况下, 4H-SiC 的晶胞中平台边缘处会存在两组 台阶. 其中一组台阶中, 每个碳原子 (4H1\*和 4H2\*) 只有一个悬空键, 而在相邻组台阶中, 每个碳原子 (4H1 和 4H2) 有两个悬空键, 如图 15<sup>[64]</sup> 所示. 并 且四种类型的原子氧化速率均不相同, 氧化速率从 大到小依次为<sup>[68,69]</sup>: 4H2 平台、4H1 平台、4H2\*平 台、4H1\*平台.

当表面发生氧化改性时,由于晶胞中四种 Si-C 平台的氧化速率不同,导致同一晶胞中出现四种 宽度不同的平台结构,即形成 a-b-a\*-b\*型台阶结 构.此外,磨粒抛光去除氧化层以后,会首先与台 阶边缘处产生接触,导致该位置处产生应变并发生 氧化.该过程的不断重复使台阶边缘处的原子被不 断去除.由于磨料抛光是一种物理去除过程,因此 4H-SiC 中四种 Si-C 平台的抛光去除率 (*r*<sub>pol</sub>) 是相 同的.这就意味着磨粒抛光会优先获得均匀的台阶 宽度,从而形成 a-a 型台阶结构.在上述几种改性 辅助抛光技术中,表面的化学改性和磨料的物理去 除是同时发生的,因此在不同的抛光条件下,化学 改性与物理去除对表面作用的占比不同,导致了不 同类型的周期性台阶状结构的形成.

如果在 4H-SiC 抛光过程中, 能够改变化学改 性与物理去除的作用占比, 则可以控制上文中提到 的三种周期性台阶结构的形成.图 16 揭示了 4H-SiC 表面三种台阶状结构的形成机理<sup>[65]</sup>.当氧化改 性起主导作用时, 即氧化改性速率高于材料去除速 率时, 磨料抛光只能去除氧化层.由于四种 Si-C 平 台具有不同的氧化速率, 最终会形成四种宽度不同 的氧化平台.在磨粒抛光将四种不同宽度的平台上 的氧化层完全去除以后就会形成 a-b-a\*-b\*型台阶 结构, 如图 16(a) 所示.



图 16 4H-SiC 台阶状结构形成机制<sup>[65]</sup> (a) 化学改性占 主导机制,产生 a-b-a\*-b\*型结构; (b) 化学改性作用与磨粒 物理去除作用相当,产生 a-b型结构; (c) 磨粒物理去除作 用占主导机制,形成 a-a 型结构

Fig. 16. Probable formation mechanism of step-terrace structure of 4H-SiC<sup>[65]</sup>: (a) Surface modification was dominant, resulting in the formation of the a-b-a\*-b\* type stepterrace structure; (b) physical removal was comparable with surface modification, resulting in the formation of the a-b type step-terrace structure; (c) physical removal was dominant, resulting in the formation of the a-a type step-terrace structure.

当磨料抛光的去除速率与氧化改性速率相当时,磨料会与平台边缘产生接触,如图 16(b)所示. 由于磨粒的直径远大于平台高度,故在 a-b-a\*-b\*型台阶结构形成后,较宽平台的边缘优先与磨粒 接触,接触区域存在的应变会导致边缘处迅速氧化 并被去除,即宽平台边缘处原子优先发生去除.此时, a-b-a\*-b\*型结构将转变为 a-b 型结构.而如果物理去除起主导作用,即磨料抛光的去除速率远大于氧化改性速率,如图 16(c)所示,在氧化层被去除以后,四种 Si-C 平台都与磨粒均匀接触.因此,所有的平台都以同样的速度被去除,形成了均匀的 a-a 型台阶结构.

实验结果也进一步证实了前述的表面原子结构的形成机理.由于采用 CeO<sub>2</sub> 抛光 SiC 时,化学改性 (CeO<sub>2</sub> 具有摩擦催化特性<sup>[74-78]</sup>) 与物理去除同时存在,因此选用 CeO<sub>2</sub> 抛光液对 4H-SiC(0001) 基片进行抛光实验.实验中通过控制抛光盘的转速以改变物理去除的速率,而氧化改性速率保持不变.为了确定台阶结构随抛光盘转速变化的演变规律,每次实验后都对工件的同一位置进行表征.

实验结果如图 17<sup>[65]</sup>所示:当抛光盘转速较低(500 r/min)时,此时物理去除作用较小,氧化改性占主导作用,表面出现 a-b-a\*-b\*型台阶结构; 而当抛光盘转速逐渐增大(1500 r/min)后,物理去除作用与氧化改性作用相当,台阶结构从 a-b-a\*-b\*型变为 a-b型;最后,继续增大抛光盘转速(2500 r/min)后,物理去除作用占主导,台阶结构 由 a-b型变为所有台阶的宽度相同的 a-a型.该实验结果表明,改变抛光盘转速可以改变 4H-SiC 基 片表面的台阶结构,而增加抛光盘转速实际上是 增加了磨粒抛光的物理去除效率,这导致 4H-SiC 加工过程中表面化学改性与磨粒物理去除之间的 平衡发生变化.实验结果与图 16 中提出的机理具 有高度的一致性,同时实现了原子级台阶结构的自 主调控,这对提高 SiC 在功率器件应用有重要意义.



图 17 在抛光盘转速不同情况下,抛光后的 SiC 表面的不同台阶状结构的 AFM 图<sup>[65]</sup> (a) 500 r/min; (b) 1500 r/min; (c) 2500 r/min

Fig. 17. AFM images of different step structures on SiC surface after polishing with different polishing speed of (a) 500, (b) 1500, (c) 2500 r/min.

## 5 总结与展望

随着 5G 与新能源汽车技术的发展, 硅基半导体的性能已无法完全满足其需求, 以 SiC 为代表的第三代半导体的优势被进一步放大, 未来应用也将更加广泛. 然而, SiC 衬底的抛光质量和抛光效率对现有的超精密加工技术提出了挑战. 本综述中介绍的 PAP 技术是一种基于等离子体化学改性, 实现表面材料高效去除的的抛光方法, 该方法具有去除效率高、可获得原子级平坦表面、不产生亚表面损伤等优势. 尽管本综述中重点介绍了 PAP 技术对单晶 SiC 的加工结果, 但是该技术在氮化镓(GaN)<sup>[79,80]</sup>、金刚石 (C)<sup>[81]</sup>等其他宽禁带半导体材料以及 CVD-SiC<sup>[82]</sup>、反应烧结 SiC<sup>[83-85]</sup>的超精密制造上也有很大的应用潜力和广阔前景. PAP 技术为实现 SiC 乃至第三代半导体材料的无损高效

低成本制造,促进第三代半导体的产业化应用提供 了思路.

随着半导体产业的快速发展,对未来信息器件 的要求不断提高,实现尺寸更小、速度更快、功耗 更低的纳米器件的发展势在必行.这对表面原子级 制造技术提出了更高的要求<sup>[86]</sup>,因此探索更高效 的表面原子尺度制造技术具有重要意义.综述中讨 论的表面原子制造技术是基于晶体自身原子结构 的一步成形技术.该方法具有可实现大尺寸制造、 成本低、无需掩膜、效率高、无损伤等一系列优点. 尽管该技术目前仅能产生较为简单的周期性原子 尺度台阶结构,但随着进一步深入研究,以及与其 他原子尺度制造技术的结合,该技术将在原子尺度 制造领域展现出广阔的应用前景.本综述旨在抛砖 引玉,引起更多科研人员对 SiC 材料的高效抛光技 术及其表面原子尺度制造技术的关注和重视.

### 参考文献

- Bencherif H, Pezzimenti F, Dehimi L, Della C 2020 Appl. Phys. A 126 854
- [2] Haddud A, Desouza A, Khare A, Lee H 2017 J. Manuf. Technol. Mana. 28 1055
- [3] He Y, Clark G, Schaibley J, He Y, Chen M, Wei Y, Ding X, Zhang Q, Yao W, Xu X, Lu C, Pan J 2015 Nat. Nanotechnol. 10 497
- [4] Mohammed M 2020 Plasmonics 15 1989
- [5] Kim S, Ahn H, Lim J, Lee K 2019 J. Korean Phys. Soc. 74 196
- [6] Kimura M, Koga Y, Nakanishi H, Matsuda T, Kameda T, Nakashima Y 2017 IEEE J. Electron Devi. 6 100
- [7] Zhang Q, Cheng L, Boutaba R 2010 J. Internet. Serv. Appl. 1
   7
- [8] Umezawa H, Nagase M, Kato Y, Shikata S 2012 Diam. Relat. Mater. 24 201
- [9] Sharofidinov S, Kukushkin S, Redkov A, Grashchenko A, Osipov A 2019 Tech. Phys. Lett. 45 711
- [10] Domnich V, Aratyn Y, Kriven W, Gogotsi Y 2008 Rev. Adv. Mater. Sci. 17 33
- [11] Qian J, Voronin G, Zerda T, He D, Zhao Y 2002 J. Mater. Res. 17 2153
- [12] Casady J, Johnson R 1996 Solid State Electron. 39 1409
- [13] Luo Q, Lu J, Xu X 2016 Wear 350/351 99
- [14] Li N, Ding J, Xuan Z, Huang J, Lin Z 2018 Strength Mater. 50 419
- [15] Dai S, Lei H, Fu J 2020 J. Electron. Mater. 49 1301
- [16] Heydemann V, Everson W, Gamble R, Snyder D, Skowronski M 2004 Mater. Sci. Forum 457/460 805
- [17] Zhou L, Audurier V, Pirouz P, Powell J 1997 J. Electrochem. Soc. 144 161
- [18] Pan G, Zhou Y, Luo G, Shi X, Zou C, Gong H 2013 J. Mater. Sci. Mater. Electron. 24 5040
- [19] Kato T, Wada K, Hozomi E, Taniguchi H, Miura T, Nishizawa S, Arai K 2007 Mater. Sci. Forum 556/557 753
- [20] Neslen C, Mitchel W, Hengehold R 2001 J. Electron. Mater. 30 1271
- [21] Lee H, Kim M, Jeong H 2015 Int. J. Precis. Eng. Manuf. 16 2611
- [22] Lee H, Kim D, An J, Lee H, Kim K, Jeong H 2010 CIRP Ann. Manuf. Techn. 59 333
- [23] Kurokawa S, Doi T, Wang C, Sano Y, Aida H, Oyama K, Takahashi K 2014 ECS Trans. 60 641
- [24] Zhou Y, Pan G S, Shi X L, Gong H, Luo G H, Gu Z H 2014 Surf. Coat. Tech. 251 48
- [25] Shi X L, Pan G S, Zhou Y, Gu Z H, Gong H, Zou C L 2014 *Appl. Surf. Sci.* **307** 414
- [26] Liang H, Yan Q, Lu J, Luo B, Xiao X 2019 Int. J. Adv. Manuf. Tech. 103 1337
- [27] Zhai W J, Gao B, Chang J, Wang H 2019 Nanomanuf. Metrol. 2 36
- [28] Lu J B, Xiong Q, Yan Q S, Wang X, Liao B T 2019 Surf. Tech. 48 148 (in Chinese) [路家斌, 熊强, 阎秋生, 王鑫, 廖博涛 2019 表面技术 48 148]
- [29] Murata J, Yodogawa K, Ban K 2017 Int. J. Mach. Tool. Manu. 114 1
- [30] Shen X, Tu Q, Deng H, Jiang G, He X, Liu B, Yamamura K 2016 Appl. Phys. A 122 354
- [31] Deng H, Hosoya K, Imanishi Y, Endo K, Yamamura K 2015 Electrochem. Commun. 52 5
- [32] Kubota A, Yoshimura M, Fukuyama S, Iwamoto C, Touge M

2012 Precis. Eng. 36 137

- [33] Kubota A, Yagi K, Murata J, Yasui H, Miyamoto S, Hara H, Sano Y, Yamauchi K 2009 J. Electron. Mater. 38 159
- [34] Zhang P, Feng X, Yang J 2014 J. Semicond. 35 166
- [35] Nitta H, Isobe A, Hong P, Hirao T 2011 Jpn. J. Appl. Phys. 50 046501
- [36] Kubota A, Fukuyama S, Ichimori Y, Touge M 2012 Diam. Relat. Mater. 24 59
- [37] Ballarin N, Carraro C, Maboudian R, Magagnin L 2014 Electrochem. Commun. 40 17
- [38] Lin Y, Kao C 2005 Int. J. Adv. Manuf. Tech. 25 33
- [39] Yamamura K, Takiguchi T, Ueda M, Hattori A, Zettsu N 2010 Adv. Mat. Res. 126-128 423
- [40] Yamamura K, Takiguchi T, Ueda M, Deng H, Hattori A, Zettsu N 2011 CIRP Ann. Manuf. Techn. 60 571
- [41] Mori Y, Yamamura K, Sano Y 2004 Rev. Sci. Instrum. 75 942
- [42] Sano Y, Yamamura K, Mimura H, Yamauchi K, Mori Y 2007 *Rev. Sci. Instrum.* 78 086102
- [43] Yamamura K, Ueda K, Nagano M, Zettsu N, Maeo S, Shimada S, Utaka T, Taniguchi K 2010 Nucl. Instrum. Meth. A 616 281
- [44] Sun R, Yang X, Watanabe K, Miyazaki S, Fukano T, Kitada M, Arima K, Kawai K, Yamamura K 2019 Nanomanuf. Metrol. 2 168
- [45] Deng H 2016 Ph. D. Dissertation (Osaka: Osaka University)
- [46] Harb T, Kedzierski W, McConkey J 2001 J. Chem. Phys. 115 5507
- [47] Krstulovic N, Labazan I, Milosevic S, Cvelbar U, Vesel A, Mozetic M 2006 J. Phys. D: Appl. Phys. 39 3799
- [48] Deng H, Yamamura K 2013 CIRP Ann. Manuf. Techn. 62 575
- [49] Deng H, Ueda M, Yamamura K 2014 Int. J. Adv. Manuf. Tech. 72 1
- [50] Zhang H X, Zhang T H, Huan Y 2003 Micronanoelectron. Tech. 40 245 (in Chinese) [张海霞, 张泰华, 郇勇 2003 微纳电 子技术 40 245]
- [51] Ashida K, Dojima D, Kutsuma Y, Torimi S, Nogami S, Imai Y, Kimura S, Mizuki J, Ohtani N, Kaneko T 2016 MRS Advances 1 3697
- [52] Lakhdari F, Belkhir N, Bouzid D, Herold V 2019 Int. J. Adv. Manuf. Tech. 102 1421
- [53] Deng H, Takiguchi T, Ueda M, Hattoril A, Zettsu N, Yamamura K 2011 Jpn. J. Appl. Phys. 50 08JG05
- [54] Palmieri R, Radtke C, Boudinov H, Silva E 2009 Appl. Phys. Lett. 95 113504
- [55] Shi X, Pan G, Zhou Y, Zou C, Gong H 2013 Appl. Surf. Sci. 284 195
- [56] Shi X, Pan G, Zhou Y, Xu L, Zou C, Gong H 2015 Surf. Coat. Tech. 270 206
- [57] Okamoto T, Sano Y, Tachibana K, Arima K, Hattori A, Yagi K, Murata J, Sadakuni S, Yamauchiet K 2011 J. Nanosci. Nanotechno. 11 2928
- [58] Hara H, Sano Y, Mimura H, Arima K, Kubota A, Yagi K, Murata J, Yamauchi K 2006 J. Electron. Mater. 35 11
- [59] Kubota A, Mimura H, Inagaki K, Arima K, Mori Y, Yamauchi K 2005 J. Electron. Mater. 34 439
- [60] Okamoto T, Sano Y, Hara H, Mimura H, Arima K, Yagi K, Murata J, Yamauchi K 2009 Mater. Sci. Forum 600-603 835
- [61] Okamoto T, Sano Y, Hara H, Hatayama T, Arima K, Yagi K, Murata J, Sadakuni S, Tachibana K, Shirasawa Y, Mimura H, Fuyuki T, Yamauchi K 2010 Mater. Sci. Forum 645-648 775

- [62] Deng H, Endo K, Yamamura K 2013 Appl. Phys. Lett. 103 111603
- [63] Deng H, Endo K, Yamamura K 2014 Appl. Phys. Lett. 104 101608
- [64] Deng H, Monna K, Tabata T, Endo K, Yamamura K 2014 CIRP Ann. Manuf. Techn. 63 529
- [65]~ Deng H, Endo K, Yamamura K2015~Sci.~Rep.<br/> $\mathbf{5}$ 8947
- [66]~ Rokicki R, Hryniewicz R 2012 $T.\ I.\ Met.\ Finish.$ 90 188
- [67] Suratwala T, Steele W, Wong L, Feit M, Miller P, Spears R, Shen N, Desjardin R 2015 J. Am. Ceram. Soc. 98 2395
- [68] Shaw J, Heine V 1990 J. Phys. Condens. Mater. 2 4351
- [69] Chien F, Nutt S, Yoo W, Kimoto K, Matsunami H 1994 J. Mater. Res. 9 940
- [70] Kimoto T, Itoh A, Matsunami H, Okano T 1997 J. Appl. Phys. 81 3494
- [71] Heine V, Cheng C, Needs R 1991 J. Am. Ceram. Soc. 74 2630
- [72] Yazdi G, Vasiliauskas R, Iakimov T, Zakharov A, Syvajarvi M, Yakimova R 2013 Carbon 57 477
- [73] Arima K, Hara H, Murata J, Ishida T, Okamoto R, Yagi K, Sano Y, Mimura H, Yamauchi K 2007 Appl. Phys. Lett. 90 202106
- [74] Hoshino T, Kurata Y, Terasaki Y, Susa K 2001 J. Non-Cryst. Solids 283 129

- [75] Oh M, Singh R, Gupta S, Cho S 2010 *Microelectron. Eng.* 87 2633
- [76] Zho L, Eda H, Shimizu J, Kamiya S, Iwase H, Kimura S 2006 CIRP Ann. Manuf. Techn. 55 313
- [77] Tian Y, Zhou L, Shimizu J, Tashiro Y, Kang R 2009 Appl. Surf. Sci. 255 4205
- [78] Kamiya S, Iwase H, Kishita K, Zhou L, Eda H, Yoshida Y 2009 J. Vac. Sci. Technol. B 27 1496
- [79] Deng H, Endo K, Yamamura K 2015 Appl. Phys. Lett. 107 051602
- [80] Deng H, Endo K, Yamamura K 2015 CIRP Ann. Manuf. Techn. 64 531
- [81] Yamamura K, Emori K, Sun R, Ohkubo Y, Endo K, Yamada H, Chayahara A, Mokuno Y 2018 CIRP Ann. Manuf. Techn. 67 353
- [82] Deng H, Endo K, Yamamura K 2017 Int. J. Mach. Tool. Manu. 115 38
- [83] Deng H, Yamamura K 2012 Curr. Appl. Phys. 12 S24
- [84] Shen X, Dai Y, Deng H, Guan C, Yamamura K 2013 Opt. Express 21 26123
- [85] Shen X, Tu Q, Deng H, Jiang G, Yamamura K 2015 Opt. Eng. 54 055106
- [86] Fang F 2020 Int. J. Extrem. Manuf. 2 030201

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Plasma-assisted polishing for atomic surface fabrication of single crystal $SiC^*$

Ji Jian-Wei<sup>1)2)</sup> Kazuya Yamamura<sup>3)</sup> Deng Hui<sup>2)†</sup>

1) (Institute of Frontier and Interdisciplinary Sciences, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

2) (Department of Mechanical and Energy Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

3) (Department of Precision Science and Technology, Osaka University, Osaka 5650871, Japan)

(Received 29 November 2020; revised manuscript received 22 December 2020)

#### Abstract

At present, owing to the inherent limitations of the material characteristics of Si based semiconductor materials, Si based semiconductors are facing more and more challenges in meeting the performance requirements of the rapidly developing modern power electronic technologies used in semiconductor devices. As a new generation of semiconductor material, SiC has significant performance advantages, but it is difficult to process the SiC wafers with high-quality and high-efficiency in their industrial application. Reviewing the research progress of ultra-precision machining technology of SiC in recent years, we introduce plasma oxidation modification based highly efficient polishing technology of SiC in this paper. The material removal mechanism, typical device, modification process, and polishing result of this technology are analyzed. The analysis shows that the plasma oxidation modification possesses high removal efficiency and atomically flat surfaces without surface or subsurface damages. Furthermore, aiming at step-terrace structures produced during SiC surface processing with different polishing technologies, the generation mechanism and control strategy of periodic atomic layer step-terrace structures are discussed. Finally, the development and challenge of plasma-assisted polishing technology are prospected.

Keywords: single crystal SiC, atomic and close-to-atomic scale manufacturing, plasma, surface modificationPACS: 81.65.Ps, 81.20.Wk, 81.05.Ea, 52.40.HfDOI: 10.7498/aps.70.20202014

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52035009, 52005243) and the International Cooperation from the Science and Technology Innovation Committee of Shenzhen Municipality, Shenzhen, China (Grant No. GJHZ20180928155412525).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: dengh@sustech.edu.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

### DNA折纸结构介导的多尺度纳米结构精准制造

戴李知 胡晓雪 刘鹏 田野

DNA origami mediated precise fabrication of nanostructures in multi scales Dai Li-Zhi Hu Xiao-Xue Liu Peng Tian Ye 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 068201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201689 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201689 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

### 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

基于聚焦离子束纳米剪纸/折纸形变的三维微纳制造技术及其光学应用

Focused ion beam based nano-kirigami/origami for three-dimensional micro/nanomanufacturing and photonic applications 物理学报. 2019, 68(24): 248101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191494

基于DNA自组装的金属纳米结构制备及相关纳米光子学研究 DNA self-assembly-based fabrication of metallic nanostructures and related nanophotonics 物理学报. 2017, 66(14): 147101 https://doi.org/10.7498/aps.66.147101

### 用单分子技术研究Sso7d与DNA的相互作用

Interaction between Sso7d and DNA studied by single-molecule technique 物理学报. 2018, 67(14): 148201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180630

基于单分子成像技术研究 λ-DNA分子穿越微米通道端口的电动力学特性

Electrodynamic characteristics of  $\lambda$  –DNA molecule translocating through the microfluidic channel port studied with single molecular fluorescence imaging technology

物理学报. 2020, 69(16): 168202 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200074

### DNA超分子水凝胶的粗粒化建模与模拟

Modelling and simulation of DNA hydrogel with a coarse-grained model 物理学报. 2017, 66(15): 150201 https://doi.org/10.7498/aps.66.150201

脱氧核糖核酸柔性的分子动力学模拟:Amber bsc1和bsc0力场的对比研究 Molecular dynamics simulations on DNA flexibility: a comparative study of Amber bsc1 and bsc0 force fields 物理学报. 2018, 67(10): 108701 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180326

# <sup>专题—原子制造: 基础研究与前沿探索</sup> DNA 折纸结构介导的多尺度纳米结构精准制造\*

戴李知 胡晓雪 刘鹏 田野†

(南京大学现代工程与应用科学学院,南京 210023)

(2020年10月12日收到; 2020年12月5日收到修改稿)

原子及近原子尺度制造在近年来一直是物质科学领域被广泛探讨的前沿问题.当制造和加工的尺度从 微米、纳米逐渐走向原子级别时,材料在常规尺度下所具备的性质已无法通过经典理论进行解释,相反地,会 在这一尺度下展现出一系列新奇的特性.因而对材料极限制造尺度和颠覆性物性的不断追求始终是科学界 共同关注的重点领域.作为一种在纳米尺度下对结构制造单元进行精细操控的先进手段,DNA纳米技术的 开发和发展为纳米制造甚至原子制造提供了新的观点和思路,而 DNA 折纸术作为 DNA 纳米技术的重要组 成部分,正在凭借其在结构制造过程当中的高度可编程性成为纳米尺度下进行各类物质精准制造的独特的 解决方案,并可能为不同物质不同材料更小尺度和任意形状的精准构筑带来机遇.本文首先简单概述了 DNA 折纸术的基本原理和发展历程,然后根据制造策略的不同对 DNA 折纸结构的纳米制造的相关代表性工作做 了总结,并在文末提出了对于 DNA 折纸结构在原子制造中的可行性的思考和未来发展方向的展望.

关键词: DNA 纳米技术, DNA 折纸, 纳米制造, 原子制造 PACS: 82.39.Pj, 98.38.Bn, 62.23.St, 87.85.Qr

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201689

### 1 引 言

DNA 纳米技术的提出最早可以追溯到 20 世纪 80 年代.来自纽约大学的 Seeman 教授[1]利用DNA 分子碱基互补配对的天然特性,将 DNA 双螺旋作为一种基本单元进行纳米结构的组装,这一突破性的构思推动着研究者们对于 DNA 自组装过程进行了越发深入和广泛的研究.自从 DNA 双螺旋的几何构型被揭示以来,通过结合已知的DNA 链段的几何参数和力学性能,研究者们可以通过特定的设计,并利用碱基之间的特异性的识别互补将 DNA 链段合成为具有特定形状的纳米结构.在 20 余年的发展历程中,这一技术已经成功发展出由 DNA 短链构成的各式各样的纳米结构,甚至可以进一步诱导获得的纳米结构进行自身之间或者与客体物质之间的相互连接,形成结构更加

复杂精密的高级结构. 2006年,加州理工大学 Rothemund 教授<sup>[2]</sup> 开创了 DNA 折纸术, 创造地利 用长链噬菌体 DNA 作为固定架, 继而将上千根短 链 DNA 锚定在上面, 精准构建出三角形、长方形、 笑脸等具有不同二维结构形状的纳米结构 (图 1(a) 和图 1(b)), 这一方法极大地拓展了 DNA 自组装 所能实现的纳米结构的尺寸大小和结构复杂性. 2009年, Douglas 等<sup>[3]</sup>提出了蜂窝状的设计方案, 并对获得的组件逐个堆叠,将 DNA 折纸结构从 二维推向三维, 如图 1(c) 所示. 此外, Han 等 [4] 和 Dietz 等<sup>[5]</sup> 先后构建出具有可控弯曲程度的 DNA 折纸结构,如图 1(d) 和图 1(e) 所示. 2012 年, Yin 课题组<sup>6</sup>提出了一种不借助长链 DNA 的锚定, 仅 通过短链 DNA 之间的杂交来构建 DNA 纳米结构 的方法,他们通过这种合成策略先后完成了各种复 杂二维和三维结构的合成,如图 1(f) 所示. DNA 双螺旋本身具有的碱基互补配对的天然特性保证

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 21971109, 21834004) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: ytian@nju.edu.cn



图 1 DNA 折纸结构 (a) DNA 折纸结构设计原理示意图<sup>[1]</sup>; (b) 一些典型的二维 DNA 折纸结构的原子力显微镜图片<sup>[1]</sup>; (c) 基 于蜂窝状设计策略的三维 DNA 折纸结构<sup>[3]</sup>; (d) 带有曲面的 DNA 半球、球、椭球和花瓶结构<sup>[4]</sup>; (e) 带有曲面的 DNA 框架结构<sup>[5]</sup>; (f) 仅由短链组装而成的各种 DNA brick 结构<sup>[6]</sup>

Fig. 1. DNA origami structures: (a) Schematic illustration of design process of DNA origami structures<sup>[1]</sup>; (b) representative atomic force microscope (AFM) images of several 2-dimensional DNA origami structures<sup>[1]</sup>; (c) 3-dimensional DNA origami structures obtained by honeycomb design principle<sup>[3]</sup>; (d) DNA hemisphere, sphere, ellipsoid and nanoflask with curvatures<sup>[4]</sup>; (e) bent DNA origami wireframe structures<sup>[5]</sup>; (f) DNA brick structures which only composed of short oligonucleotides<sup>[6]</sup>.

了特异性序列的 DNA 链段在自组装行为当中的 寻址能力,同时基于对 DNA 链段的几何特性的充 分掌握,研究者们可以几乎任意地控制 DNA 链段 的行走路径和取向,从而进一步利用 DNA 分子精 确构建各种不同维度、尺度和复杂程度的结构.同 时,DNA 分子与各类离子、分子之间的相互作用 使得人们可利用各种方式让不同物质与 DNA 折 纸结构进行结合,这也使得以 DNA 折纸本身的结 构因素为基础定制各种形貌的纳米结构成为可能.

# 2 DNA 折纸结构介导的纳米结构精准 制造

随着人类对纳米世界的探索的不断深入,纳米 技术已经成为了一门集成了自然科学当中多个领 域的前沿交叉学科.随着观察尺度的不断推进,人 们对于物质的认识已经来到了一个崭新的水平,并 且促使研究者们对于物质的控制和操纵能力拓展 到了分子乃至原子尺度,进而逐步发展出纳米制造

及原子制造等制造方式,同时引起了对极低尺度下 材料或物质新奇性质的探索,不同于切削、刻蚀等 减材制造策略,纳米技术的出现允许研究者们通过 对分子乃至原子的定向搬运实现纳米尺度或者原 子尺度下特定结构的精密合成,即所谓的"纳米制 造"或"原子制造". 这种"自下而上"的增材制造路 线从根本上改变了人们获得材料的方式并使得人 为定制其性质成为可能,比如当下研究者们可以使 用扫描隧道显微镜对原子进行操纵. DNA 折纸术 的出现为"自下而上"的制造方式提供了新的思路, 利用 DNA 分子之间精准的识别, 研究者们几乎可 以通过合理的设计以一种化学合成的方法得到几 乎任意的几何结构,并在结构中更小的范围之内定 向地修饰各类分子或原子团簇等,这一独特的优势 使得 DNA 折纸技术成为纳米制造和原子制造的 一种解决方案.即便对这一方案的实施目前仍处在 探索阶段,但是一些前驱性的工作已经将 DNA 折 纸术与化学镀、微纳加工等方法结合起来实现了特 定形貌和尺寸的纳米结构的制造甚至原子簇的定 向排列,这为将来进一步实现 DNA 折纸术在原子 制造领域的广泛应用提供了机遇.

### 2.1 DNA 折纸结构结合化学镀

与狭义上的化学镀的概念不同的是,这里的化 学镀并不是在特定工件表面形成化学镀层,而是无 外加电流的情况下凭借速率可控的氧化还原反应 将金属离子还原成金属单质并通过 DNA 折纸结 构作为模板形成特定结构的方法.

Woolley 课题组<sup>[7]</sup> 以一种 T 字形折纸结构作 为模板,在基底上首先与银种进行孵育,随后在银 种的表面进行金单质的化学镀,从而获得单质金 的 T 形结构,如图 2(a)所示.该策略得到的金属 结构在高度上最小可达 32 nm,化学镀过程完成 后 T 形的枝化结构也基本保持不变.同时该工作 还探究了金属离子浓度及 DNA 折纸结构的纯化 过程对于金属化过程和产物的影响.

随后他们又利用一种更为复杂的回路形状的 DNA 折纸结构作为金属化模板,利用相似的反应 策略,在吸附了银种的回路形折纸结构上进行金属 金及金属铜的化学沉积,从而得到了回路状的单质 金及单质铜结构<sup>[8]</sup>,如图 2(b)所示.更为复杂的结 构在 AFM 下仍然具有可供辨认的形状,并且具有 不同镀层的结构展示出不同的平均电阻率.

与此类方法不同, Pilo-Pais 等<sup>[9]</sup>首先在长方

形折纸模板上的不同位置伸出功能化连接链,将金 纳米颗粒组装在折纸模板上的不同位置,进而利用 预先组装好的金纳米颗粒作为成核位点诱导纳米 银在表面的生成,随着纳米银不断的生长沉积,逐 渐在折纸模板表面融合成纳米级的圆环、平行线 及H形等预先设定的形状,最终获得的形状取决 于金纳米颗粒预先组装形成的图案,如图 2(c)所 示.此外,来自Yan 课题组的Pal等<sup>[10]</sup>通过在三 角形折纸结构的一条臂上插入预先修饰了还原基 团的短链DNA与随后加入到反应体系中的银氨 溶液发生"银镜反应",从而使具有荧光性质的纳米 银团簇定向地生长在三角形折纸的指定区域之内, 如图 2(d)所示.与溶液中游离的带有还原基团的 单链DNA反应得到的纳米银簇相比,三角形折纸 片上的纳米银簇在光谱上展现出完全不同的性质.

相似的工作也被 Hillier 课题组<sup>[11]</sup> 报道, 他们 同样利用三角形折纸片作为模板, 利用磷酸骨架上 的负电荷与银氨溶液所带的正电荷之间的电荷吸 附作用使银氨络离子富集在折纸骨架周围, 再利用 特定波长的紫外光对反应溶液当中的银氨络离 子进行光化学还原, 从而使富集在折纸模板周围的 银氨络离子优先还原成单质银, 将 DNA 组装成的 三角形结构转化成单质银包覆的三角形结构, 如 图 2(e) 所示.

此外, Liedl 课题组<sup>[12]</sup>利用 DNA 折纸结构本 身的磷酸基团带有的密集的负电荷作为锚点, 在溶 液相中吸附预先处理过的带有正电荷的小尺寸金 纳米粒子, 这些均匀分布在 DNA 折纸结构上的金 纳米粒子可以作为随后电沉积过程当中的成核位 点来诱导单质金的覆盖, 从而赋予不同结构、不同 尺寸的 DNA 折纸结构及其组装体单质金团簇的 包覆层, 如图 2(f) 所示.

相比于以上利用 DNA 折纸自身结构特点在 其表面生长金属材料的工作, Yin 课题组<sup>[13]</sup>的研 究者们提出了一种完全不同的思路.他们利用 DNA 结构的自组装行为首先将两端未封口的长方 体折纸与两个长方形折纸片组装成为一个具有封 闭内腔的"盒-盖"结构,该结构的内腔当中已经预 先锚定了金纳米颗粒作为不同形状的金属纳米粒 子合成的种子,随后加入的硝酸银和抗坏血酸即可 在预先设置的种子表面进行银单质的生长.在生长 的过程中,具有封闭内腔的 DNA 结构充当了"模 具"的作用,利用其结构特点实现了对金属物质生 长形状的塑造和限制.利用这种制造思路,研究者 们成功得到了长方体、三角形、圆盘形的纳米银颗粒(图 3(a)),最终获得纳米颗粒具有低于 3 nm 的制造精度,形状及尺寸与 DNA 结构的内腔结构也

较为吻合. 类似的策略也被 Helmi 等<sup>[14]</sup> 用以制备 长方体形状的金纳米粒子及其二聚体, 如图 3(b) 所示.



图 2 基于化学镀策略的 DNA 折纸结构的金属化 (a) 单质金包覆的 T型折纸结构<sup>[7]</sup>; (b) 金属化的回路状 DNA 折纸结构<sup>[8]</sup>; (c) 金属化的 H 形和双杠状结构<sup>[9]</sup>; (d) 三角形折纸结构指定位置生长银纳米簇前 (左) 后 (右) 的 AFM 图<sup>[10]</sup>; (e) 银金属化的 DNA 折纸三角片结构<sup>[11]</sup>; (f) 单质金包覆的 DNA 折纸棒状结构<sup>[12]</sup>

Fig. 2. Metallization of DNA origami structures based on electroless plating strategy: (a) Au encapsulated branched DNA origami structures<sup>[7]</sup>; (b) metallized circuit-like DNA origami structures<sup>[8]</sup>; (c) H-shaped and parallel bars-shaped metallic nanostructures based on origami templates<sup>[9]</sup>; (d) AFM images before (left) and after (right) site-specific metallization on particular arms of triangular origami structures<sup>[10]</sup>; (e) Ag metallized DNA triangular origami structures<sup>[11]</sup>; (f) Au structures templated by DNA bundles structures<sup>[12]</sup>.



图 3 利用 DNA 折纸结构作为模具定制形状任意的金属结构 (a) 凭借 DNA 模具策略制备的长方体、三角形等不同形状的银纳米结构<sup>[13]</sup>; (b) DNA 模具外壳介导的棒状单质金结构及金二聚体结构的制备<sup>[14]</sup>

Fig. 3. Artificially casting metallic structures with DNA origami mold strategy: (a) Synthesizing cuboid, triangular Ag nanostructures by the utilization of different shaped DNA origami molds<sup>[13]</sup>; (b) DNA mold shells mediated synthesis of rodlike and dimeric gold nanostructures<sup>[14]</sup>.

### 2.2 DNA 折纸结构功能化位点延伸策略

与 2.1 节中介绍的化学镀的方法相比较, 功能 化位点延伸策略同样可以看成一种化学镀. 然而机 理上不同的是, 以上部分介绍的工作中采用金属种 子与 DNA 折纸结构预先孵育或是使用金属纳米 粒子作为成核位点来进一步对结构的生长进行引 导. 而以下介绍的工作中, 功能化 DNA 链段的设 置则为结构的定制增添了更多的任意性和选择性.

2019年,同济大学柳华杰课题组和上海交通 大学樊春海课题组开发了一种在 DNA 折纸模板 上定点生长纳米级金属图案的新方法<sup>[15]</sup>, 如图 4(a) 所示.该工作中采用三角形与长方形折纸平面作为 金属定位生长的平台,随后在折纸平面上的特定位 置伸出一段具有一定长度的 DNA 序列, 这些伸出 的 DNA 链段相对于折纸平面具有显著的高度, 可 以作为金属生长的图案化成核位点. 之后的金属化 反应中,反应体系中存在的金属离子与伸出的 DNA 链段当中的胞嘧啶与鸟嘌呤具有强烈的亲和 作用,只需要将金属化溶液(其中含有金属离子与 还原剂)与 DNA 折纸模板进行简单的孵育便可以 在预先设计的图案上进行金属材料的定向沉积. 该 策略得到的金属化图案连续性较好,具有纳米级的 精度和分辨率,在原子力显微镜及透射电子显微镜 下可以轻易地分辨. 该策略成功证明了折纸模板上 伸出的 DNA 链段可以作为成核的功能化位点进 而影响金属离子沉积时的选择性,从而控制纳米级 精度的金属化图案只在具有功能化位点的特定位 置生长.因而在该反应策略当中控制功能化位点的 伸出的先后还可以控制金属图案生长的时空次序, 从而实现双组分金属图案的生长.获得的异质的金 属化图案均具有较高的连续性、完整程度和可辨识 度,对于精细纳米电路板的定制和化学印刷具有深 刻的启示意义.

同时期,国家纳米科学中心丁宝全课题组<sup>[16]</sup> 的工作展示了一种与先前柳华杰课题组的工作相 似的反应策略,如图 4(b)所示.该工作中仍然以 DNA 折纸结构作为生长母体,利用该母体在结构 上的可编程性在折纸结构的任意位置伸出具有 特定长度的 DNA 单链,随后将一端修饰有巯基的 DNA 单链引入体系当中,对折纸结构表面伸出的 具有特定长度的 DNA 单链进行寻址并进行杂交, 即相当于通过这种方法将巯基修饰在了 DNA 折 纸结构表面的任意位置.巯基与金属离子之间强烈 的配位作用可以促使 DNA 折纸结构完成对反应 环境中金属离子的捕获过程,进而与之后引入的还 原剂发生反应,完成金属图案的选择性生长.与先 前报道的柳华杰课题组的反应策略不同的地方在 于该工作中引入了巯基,从而使得 DNA 折纸结构



图 4 基于功能化位点延伸策略的金属结构原位生长 (a) DNA 折纸基板上 8 字形纳米电路的原位生长<sup>[15]</sup>; (b) DNA 折纸三角形结构上不同种类金属结构的定位生长<sup>[16]</sup>; (c) DNA 折纸基板上二氧化硅结构的图案化生长<sup>[17]</sup>

Fig. 4. *In-situ* fabrication of metallic structures based on the functional sites extension strategy: (a) *In-situ* synthesis of 8-patterned nano-circuit on DNA origami substrate<sup>[15]</sup>; (b) site-specific synthesis of varying metallic nanostructures on triangular DNA origami structures<sup>[16]</sup>; (c) patterned growth of silica on DNA origami structures<sup>[17]</sup>.

与金属离子之间的亲和力由碱基-金属离子配位作用转换为巯基-金属离子配位作用,但两种反应策略的效果是相似的,均可以得到纳米级精度的并且具有一定形状的定制化金属图案.

在此工作的基础上,丁宝全课题组<sup>[17]</sup>利用相 似的反应策略同样实现了二氧化硅物质的定点生 长,如图 4(c)所示.在该工作中研究人员同样利用三 角形折纸和长方形折纸平面作为沉积平台,通过特 异性的设计从折纸平面上伸出 DNA 链段,相当于赋 予该平台一定数量的位置特定的功能位点,进而利 用这些突出的功能位点与反应体系中的硅源前驱 体率先接触,诱导二氧化硅材料的优先沉积,从而 成功将该类基于伸出的功能化连接位点的精准图 案化定向生长策略从金属材料拓展至无机材料.

由于 DNA 折纸结构在设计时充分的可寻址 性,人们几乎可以任意地指定功能化 DNA 链段从 整体结构中伸出的位置,从而准确地对材料的沉积 位点进行编辑,通过调控 DNA 链段伸出的数目和 位置,可以进一步调控材料沉积的密度和反应过 程,从而控制最终产物的尺寸和形状甚至性质.

### 2.3 DNA 折纸结构结合微纳加工

与 DNA 折纸术这种"自下而上"的合成方法 不同的是, 微纳加工一般通过刻蚀、电/激光加工、 压印、封装、3D 打印等技术手段实现体块材料的 减材<sup>[18,19]</sup>. 通过引入一定的微纳加工技术与 DNA 折纸结构相结合, 获得的金属纳米结构的连续性和 结构完整性得到了明显的提升. 作为一种完全不同 的制造策略, 研究者们可以通过 DNA 折纸结构与 基底材料之间的相互作用直接沉积在上面, 具有特 定形状和尺寸的 DNA 折纸结构可以发挥类似于 光刻工艺当中的"掩模板"的作用, 再利用微纳加工 的方法进行纳米级金属结构的制造和裁剪, 从而将 自上而下与自下而上的制造工艺结合起来. Liu 课题组<sup>[20]</sup>利用沉积在二氧化硅基底上的 三角形折纸结构作为掩模板,利用氟化氢蒸汽对二 氧化硅基底进行刻蚀,通过调整反应过程当中水的 浓度来调整刻蚀过程的剧烈程度,从而将三角形折 纸结构拓印为相同形状的凹坑或凸台,如图 5(a) 所示.三角形折纸结构本身具有的孔洞经过刻蚀之 后仍然保留在二氧化硅基底上,展现出该策略纳米 级的制造精度.

利用相似的氟化氢蒸汽刻蚀的方法, Diagne 等<sup>[21]</sup>利用中间带有一个孔洞的长方形折纸结构作 为模板在二氧化硅基底上定向刻蚀出了与模板结 构和形状几乎相同的二氧化硅图案, 如图 5(b) 所示. 值得一提的是, 片状折纸结构上的尺寸为 9 nm × 14 nm 的孔洞在刻蚀后得到的图案上仍然 具有 7.8 nm 的尺寸, 表明该策略的刻蚀精度已经 突破 10 nm.

此外, Linko 课题组<sup>[22]</sup> 在氧化铝/氮化硅/硅/ 二氧化硅复合基底上沉积了三种不同结构的 DNA 折纸单体,并以这三种单体作为掩模板在基 底上留下相应形状的凹槽,再用单质金对凹槽进 行填充,最后再将原有的基底逐步剥离,最终获得 与折纸单体形状相同的单质金结构,除此以外还测 定了不同单质金结构相应的光学性质,如图 5(c) 所示.



图 5 基于类平板印刷术的人工金属结构的制备 (a)氟化氢蒸气浓度控制的二氧化硅基底上三角形凹槽和凸台结构的制备<sup>[20]</sup>; (b)以孔状 DNA 折纸结构为掩模板制备的高精度二氧化硅图案<sup>[21]</sup>; (c)基于平板印刷术对 DNA 折纸结构逐步复制制备等离子体 金纳米结构<sup>[22]</sup>

Fig. 5. Fabrication of artificial metallic nanostructures based on the surficial lithography: (a) HF vapor moisture induced fabrication of silica trenches and ridges patterns<sup>[20]</sup>; (b) DNA origami mask mediated hole patterned silica fabrication with high precision<sup>[21]</sup>; (c) step-by-step lithographic fabrication of plasmonic nanostructures based on the duplication of DNA origami structures<sup>[22]</sup>.

### 3 总结与展望

由于 DNA 折纸结构在设计端展现出的高度 可编程性,研究者们几乎可以在构建出的结构上任 意位置对 DNA 链段进行编辑和控制, 比如: 对 DNA 链段进行特定长度的延伸, 对序列进行特异 性编辑,以及在链段的特定位置插入或修饰功能化 基团和某些特定的小分子,从而赋予链段一定的功 能. 人们已经可以利用这种对 DNA 折纸结构的程 序式调控方法使其在任意位置精确地连接各类无 机纳米颗粒、蛋白质、酶等物质,以及进一步调控 折纸结构之间的组装行为. 作为结构单元的 DNA 链段本身在 DNA 折纸结构当中具有的极高的空 间精确程度,利用其高度的可寻址性,可以知道 DNA 折纸结构中任意位置的元素组成、原子个数 及种类,甚至可以给出某种原子在整个结构中的分 布及坐标位置. 以磷原子为例, DNA 折纸骨架当 中的磷原子均位于 DNA 链段的磷酸骨架上, 便可 以知道磷原子在整个折纸结构当中的走势及所处 的位置.可以进一步通过在磷原子上修饰特定的基 团使其捕获或使磷原子直接缔合相应的原子来得 到某种原子的花样.并且由于用于形成 DNA 折纸 结构的 DNA 链段的碱基序列是可以通过合理的 设计进行人为拟定的,甚至可以利用原子或原子簇 与不同碱基的亲和力不同来选择性地操纵原子和 原子簇在与 DNA 折纸结构缔合时的顺序和位置,



图 6 利用 DNA 折纸结构为模板进行原子或原子簇的定向排列示意图

Fig. 6. Schematic illustration of utilizing DNA origami structures as templates for assigning atoms and clusters at designated positions. 如图 6 所示. 基于 DNA 折纸结构当中 DNA 序列 的特异性,甚至可以根据碱基序列找到我们放置原 子或原子簇的特定位置,从而通过一定的手段在特 定位置对目标原子进行定点安插,实现几乎任意的 原子排布.时至今日,DNA 纳米技术和 DNA 折纸 技术的发展已经允许我们通过对小至几十纳米的 结构单元的操纵实现微米级甚至毫米级组装体的 构建,通过以上构想的方法,也许可以实现在大尺 度下进行原子或原子簇的精密排列,得到其具有特 定结构或特定排列模式的大范围阵列.我们有理由 相信,DNA 折纸单体本身所具有的在结构搭建上 的无与伦比的精准性及其组装产物在尺寸上的可 拓展性,使得通过这种方法来排列特定原子进而制 造某些具有特定性能的器件成为可能.

### 参考文献

- [1] Seeman N C 1982 J. Theor. Biol. 99 237
- [2] Rothemund P W 2006 Nature 440 297
- [3] Douglas S M, Dietz H, Liedl T, Högberg B, Grag F, Shih W M 2009 Nature 459 41
- [4] Han D, Pal S, Nangreave J, Deng Z, Liu Y, Yan H 2011 Science 332 342
- [5] Dietz H, Douglas S M, Shih W M 2009 Science 325 725
- [6] Wei B, Dai M, Yin P 2012 Nature 485 623
- [7] Liu J, Geng Y, Pound E, Gyawali S, Ashton J R, Hickey J, Woolley A T, Harb J N 2011 ACS Nano 5 2240
- [8] Geng Y, Pearson A C, Gates E P, Uprety B, Davis R C, Harb J N, Woolley A T 2013 Langmuir 29 3482
- [9] Pilo-Pais M, Goldberg S, Samano E, LaBean T H, Finkelstein G 2011 Nano Lett. 11 3489
- [10] Pal S, Varghese R, Deng Z, Zhao Z, Kumar A, Yan H, Liu Y 2011 Angew. Chem. Int. Ed. 50 4176
- [11] Hossen M M, Bendickson L, Palo P E, Yao Z, Nilsen-Hamilton M, Hillier A C 2018 Nanotechnology 29 355603
- [12] Schreiber R, Kempter S, Holler S, Schüller V, Schiffels D, Simmel S S, Nickels P C, Liedl T 2011 Small 7 1795
- [13] Sun W, Boulais E, Hakobyan Y, Wang W L, Guan A, Bathe M, Yin P 2014 Science 346 1258361
- [14] Helmi S, Ziegler C, Kauert D J, Seidel R 2014 Nano Lett. 14 6693
- [15] Jia S, Wang J, Xie M, et al. 2019 Nat. Commun. 10 5597
- [16] Li N, Shang Y X, Xu R, Jiang Q, Liu J B, Wang L, Cheng Z H, Ding B Q 2019 J. Am. Chem. Soc. 141 17968
- [17] Shang Y X, Li N, Liu S B, Wang L, Wang Z G, Zhang Z, Ding B Q 2020 Adv. Mater. 32 2000294
- [18] Cao H, Zheng M, Dong X, Jin F, Zhao Z, Duan X 2013 Appl. Phys. Lett. 102 201108
- [19] Xing J, Zheng M, Duan X 2015 Chem. Soc. Rev. 44 5031
- [20] Surwade S P, Zhao S, Liu H 2011 J. Am. Chem. Soc. 133 11868
- [21] Diagne C T, Brun C, Gasparutto D, Baillin X, Tiron R 2016 ACS Nano 10 6458
- [22] Shen B, Linko V, Tapio K, Pikker S, Lemma T, Gopinath A, Gothelf K V, Kostiainen M A, Toppari J J 2018 Sci. Adv. 4 eaap8978

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# DNA origami mediated precise fabrication of nanostructures in multi scales<sup>\*</sup>

Dai Li-Zhi Hu Xiao-Xue Liu Peng Tian Ye<sup>†</sup>

(College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210023, China)
 (Received 12 October 2020; revised manuscript received 5 December 2020)

#### Abstract

Atomic and atom-like manufacturing has thoroughly investigated by researchers from physical science and materials science in recent years. Several novel properties which cannot be explained by classical theories can be revealed by materials in the case of the manufacturing scale progressing from micron and nanometer to atomic level gradually, so that researchers from related fields have shown the constant pursuit of ultimate manufacturing scales and subversive properties. As an advanced method of precisely manipulating the structural units on a nanoscale, DNA nanotechnology has brought a new insight into nano/atomic manufacturing during its evolution. Meanwhile, the DNA origami technique has proposed the solutions for the accurate fabrication of matters based on its remarkable programmability in design process and might create opportunities for precise construction under more minute scale and more arbitrary shape for multiple matters and materials. In this review, we first briefly summarize the fundamentals, evolutions and several representative researches of DNA origami technique, and then we further summarize some corresponding investigations of nano-fabrications based on the DNA origami structures according to the fabrication strategies. Finally, we put forward some considerations of the potential feasibility in utilizing DNA origami structures for atomic manufacturing and give some prospects for the future development of this field.

Keywords: DNA nanotechnology, DNA origami, nanomanufacturing, atomic manufacturingPACS: 82.39.Pj, 98.38.Bn, 62.23.St, 87.85.QrDOI: 10.7498/aps.70.20201689

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21971109, 21834004).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: ytian@nju.edu.cn





Institute of Physics, CAS

### 基于Rydberg原子的高灵敏微波探测与通信

樊佳蓓 郝丽萍 白景旭 焦月春 赵建明 贾锁堂

High-sensitive microwave sensor and communication based on Rydberg atoms Fan Jia-Bei Hao Li-Ping Bai Jing-Xu Jiao Yue-Chun Zhao Jian-Ming Jia Suo-Tang 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 063201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201401 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201401 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

### 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

基于Rydberg原子的超宽频带射频传感器

Broadband Rydberg atom-based radio-frequency field sensor 物理学报. 2018, 67(7): 073201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172636

弱射频场中Rydberg原子的电磁感应透明

Electromagnetically induced transparency of a cesium Rydberg atom in weak radio-frequency field 物理学报. 2017, 66(9): 093202 https://doi.org/10.7498/aps.66.093202

Rydberg原子的微波电磁感应透明-Autler-Townes光谱 Microwave electromagnetically induced transparency and Aulter-Townes spectrum of cesium Rydberg atom 物理学报. 2018, 67(9): 093201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172645

Rydberg原子的电磁诱导透明光谱的噪声转移特性

Noise transfer characteristics of Rydberg electromagnetically induced transparency 物理学报. 2018, 67(21): 213201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181168

超冷铯Rydberg原子的Autler-Townes分裂

Autler-Townes splitting of ultracold cesium Rydberg atoms 物理学报. 2017, 66(21): 213201 https://doi.org/10.7498/aps.66.213201

基于量子相干效应的无芯射频识别标签的空间散射场测量

Measurement of backscattered electric field of chipless radio frequency identification tag based on Rydberg atoms 物理学报. 2017, 66(24): 243201 https://doi.org/10.7498/aps.66.243201

# 专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

# 基于 Rydberg 原子的高灵敏微波探测与通信\*

樊佳蓓1) 郝丽萍1) 白景旭1) 焦月春1)2)† 赵建明1)2)‡ 贾锁堂1)2)

1) (山西大学激光光谱研究所,量子光学与光量子器件国家重点实验室,太原 030006)

2) (山西大学极端光学协同创新中心,太原 030006)

(2020年8月25日收到; 2021年1月27日收到修改稿)

利用 Rydberg 原子作为微波传感器实现了微弱场的测量与通信.在铯原子蒸气池中,相向传输的探测光 (852 nm)和耦合光 (510 nm)与铯原子相互作用形成阶梯型三能级电磁感应透明光谱,用于实现 Rydberg 原子的光学探测.频率约为 2.19 GHz 的强微波场作为本地场 ( $E_L$ ),共振耦合相邻的两个 Rydberg 能级 | $68D_{5/2}$ 〉和 | $69P_{3/2}$ 〉,与具有一定失谐  $\delta f$  的待测微弱信号场 ( $E_S$ )同时作用于 Rydberg 原子. Rydberg 原子作为微波混频器可直接读出两束微波的差频信号,实现待测信号场的高灵敏探测,对应的最小测量值为  $E_0 = 1.7 \mu$ V/cm,频率分辨率小于 1 Hz.在此基础上,对微弱信号场进行编码,实验上很好地还原了加载到微波弱场上的基带 信号,测量的传输带宽达 200 MHz,实现了微弱场条件下的通信.

关键词: Rydberg 原子, 微弱电磁场测量, 通信 PACS: 32.80.Rm, 06.20.-f, 42.79.Sz

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201401

### 1 引 言

无线电波作为现代通信技术的主要载体,在国 防建设、无线通信、生物科学以及新一代 5G 技术 中发挥着极其重要的作用.其中微波技术更是在雷 达探测<sup>[1]</sup>、气象预测<sup>[2]</sup>以及无线通信<sup>[3]</sup>等现代科技 领域有着非常广泛的应用,因此微波探测技术具有 重要意义.传统的微波测量主要基于偶极天线<sup>[4-6]</sup>, 通过微波诱导金属中自由电子产生有规律的感应 电流来提取微波电场的信息,由于自由电子热运动 在感应电流中引入随机热噪声,使经典微波测量 方法难以实现超高灵敏度探测.目前,传统测量 方法主要存在如下技术限制:1)预校准;2)探头尺 寸大,尤其对于长波长天线喇叭;3)带宽小,对于 不同的接收波长需要换用不同的天线; 4)分辨 率和灵敏度较低 (1 mV/cm); 5) 测量误差较大 (5%—20%),已不能满足日益发展的科学和技术的 需求.

量子测量技术的兴起与发展<sup>[7]</sup> 促进了微波测量量技术的进步,基于 Rydberg 原子<sup>[8]</sup> 的微波测量技术受到人们广泛的关注和青睐. Rydberg 原子作为一种人造的巨型原子,具有极大的极化率 (*n<sup>7</sup>*),相邻能级间隔处于微波波段且具有极大的微波跃迁偶极矩 (*n<sup>2</sup>*),对外场极为敏感<sup>[9]</sup>. Rydberg 原子作为电磁场传感器,可实现基于 Rydberg 原子 作为电磁场传感器,可实现基于 Rydberg 原子量子相干效应的全光学<sup>[10–12]</sup> 的外场测量. 2007 年, Adams 小组<sup>[13]</sup> 首次在 Rydberg 原子中观察到电磁感应透明 (EIT) 效应,实现了 Rydberg 原子的 光学探测. 2012 年, Shaffer 小组<sup>[14]</sup> 首次在实验上

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0304203)、国家自然科学基金重点项目 (批准号: 61835007, 11434007)、国家自然科学基金 (批准号: 61675123, 61775124, 11804202)、长江学者和创新团队发展计划 (批准号: IRT\_17R70) 和山西省 1331 计划资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: ycjiao@sxu.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: zhaojm@sxu.edu.cn

利用微波耦合相邻 Rydberg 能级产生的 Autler-Townes (AT) 分裂<sup>[15-18]</sup>, 实现了基于 Rydberg 原 子的微波弱场测量,测量的最小值达8 µV/cm,测 量灵敏度为 30 μV/cm/Hz. 随后, 他们通过改进实 验技术,利用马赫-曾德尔干涉仪和零差探测技术 将测量灵敏度达提高到 5 µV/cm/Hz<sup>[19]</sup>,并且提 出光子散粒噪声是限制测量灵敏度进一步提高的 主要原因.利用 Rydberg 原子还可实现微波场极 化方向<sup>[20,21]</sup> 和静态电场<sup>[22]</sup> 的测量,以及高分辨率 微波成像<sup>[23]</sup>等. 上述基于 Rydberg 原子 EIT-AT 效应的微波测量是通过测量 AT 分裂间隔得到微 波场的强度, 测量的有效范围受到 EIT 谱线线宽 的限制. 在冷原子中获得窄线宽的 EIT 谱线, 可实 现 100 µV/cm 的最小测量值<sup>[24]</sup>. 为了突破 EIT 谱 线线宽的限制,近年来,人们发展了基于 Rydberg 原子的拍频测量技术[25-27],根据拍频信号的大小 读出待测场的强度,实现了微波测量极限的突破, 可实时测量的最小值达到 0.4 µV/cm, 通过积分测 量达到 780 pV/cm.

同时,人们也发展了基于 Rydberg 原子的微 波通信技术,将 Rydberg 原子作为微波接收天线, 通过调制技术将基带信号编码到微波中,实现了 Rydberg 原子对基带信号的实时读出. 2018年,首 次报道了利用 Rydberg 原子的 EIT-AT 效应,演 示了调幅微波场的通信,实现了1 MHz 基带信号 场的传输<sup>[28]</sup>.随后,人们对其数据的传输能力<sup>[29]</sup>、 信号保真度和动态响应范围<sup>[30]</sup>以及微波载波的带 宽<sup>[31]</sup>等进行了研究,最近相继报道了基于 Rydberg 原子的调频<sup>[32]</sup>、调相<sup>[33]</sup>等多种通信方式.上述的 报道都是基于 Rydberg 原子 EIT-AT 效应进行的 通信技术,所需载波场功率较大,在实际应用中受 到一定的限制.

本文以 2.19 GHz 的微波场耦合  $|68D_{5/2}\rangle \rightarrow |69P_{3/2}\rangle$ 的跃迁为例,利用 Rydberg 原子阶梯型三 能级 EIT 光学探测方法,研究了基于 Rydberg 原 子拍频技术的微弱场测量和通信.采用 Rydberg 原子作为微波混频器,测量了不同信号场强度下, 拍频信号幅值的变化以及频率分辨率,最小测量值 为 $E_0 = 1.7 \mu V/cm$ ,频率分辨率小于1 Hz.并将此 方法用于通信,实现了音频信号的传输和读取,测 量的传输带宽可达 200 MHz.本文的研究对于电 磁场的量子精密测量和通信具有重要的意义.

### 2 实验装置

基于铯 Rydberg 原子的拍频方法实现微弱场 的测量和通信的实验装置和相关的跃迁能级如 图 1(a) 和图 1(b) 所示. 一束 852 nm (Toptica, DL Pro) 的探测光λ<sub>p</sub>以及一束 510 nm (Toptica, DLpro + Precilasers YFL-SHG-509-1.5) 的耦合光 λ。相向作用于铯原子蒸气池中,其中探测光共振 激发 $|6S_{1/2}, (F=4)\rangle \rightarrow |6P_{3/2}, (F'=5)\rangle$ 的跃迁, 耦 合光作用于 $|6P_{3/2}, (F'=5)\rangle \rightarrow |68D_{5/2}\rangle$ 的跃迁, 形 成阶梯型 Rvdberg EIT 系统,由 EIT 信号实现 对 Rydberg 原子的光学探测. 频率为 2.19 GHz 的 微波场作为本地场(EL),共振耦合相邻的两个 Rydberg 态  $|68D_{5/2}\rangle \rightarrow |69P_{3/2}\rangle$ , 产生 EIT-AT 分 裂: 另一具有一定频率失谐δf的待测微弱信号场 (Es)与本地场合束后输入到微波喇叭中,沿垂直 于激光传播的方向入射作用于原子蒸气池中. Rydberg EIT 可直接读出频率为 $\delta f$ 的拍频信号, 将拍频信号输入到锁相放大器并与同频的参考信 号 fref 进行解调实现待测信号的测量. 实验中激光 的偏振和微波的偏振方向保持一致. 对于实现弱场 条件的通信,将待传输的基带信号通过传统的调制 技术加载到微弱信号场中. 另外, 为了减少激光功 率波动对微弱场测量造成的影响,作用一束不与耦 合光重合的参考光,该参考激光经过铯原子蒸气池 后与探测光一起进入差分探测器.为了减少因光学 元器件对微波反射引起的测量误差,将 SA 泡沫角 锥吸波材料置于蒸气池的周围, 如图 1(a) 所示. 在 展示通信的实验中,将基带信号通过振幅调制技术 加载到弱信号场作为载波,由 Rydberg 原子实现 传输信号的直接读出.

### 3 实验结果与讨论

### 3.1 微弱场测量

基于 Rydberg 原子的微波场测量原理是微波 耦合相邻 Rydberg 原子能级时产生的 AT 分裂,即 EIT-AT 分裂光谱<sup>[34,35]</sup>. 电场强度 *E* 正比于 AT 分 裂的间隔 $\Delta_{AT}$ ,表示为

$$\mid E \mid = \frac{\hbar}{\mu} \Omega_{\rm MW} = 2\pi \frac{\hbar}{\mu} \Delta_{\rm AT}, \qquad (1)$$

其中, E为电场强度, ħ为约化普朗克常数, μ表示



图 1 (a) 实验装置图.  $\lambda_p = 852$  nm 的探测光与  $\lambda_c = 510$  nm 的耦合光相向作用于铯原子蒸气池中,两束激光偏振相同. 探测 光经偏振分光棱镜 (PBS) 分为两束,一束与耦合光重合形成 EIT,另一束作为背景光通过蒸气池,两束光经样品池后进入平衡零 拍探测器 (PDB),以减小由于功率起伏引起的噪声. 较强的本地场 ( $E_L$ ) 与待测信号场 ( $E_S$ ) 合束后通过微波喇叭出射作用于铯原 子. 吸波材料 (WAM) 置于蒸气池周围以减少由光学元件引起微波反射而产生的测量误差. 当此装置用于通信信号的传输时,将 基带信号由幅度调制方式加载到弱信号场. (b) 四能级原子示意图. 探测光  $\lambda_p$ 共振作用于铯原子基态  $|6S_{1/2}\rangle$ 至激发态  $|6P_{3/2}\rangle$ 的 跃迁. 耦合光  $\lambda_c$  作用于  $|6P_{3/2}\rangle \rightarrow |68D_{5/2}\rangle$ 的 Rydberg 跃迁. 本地场 ( $E_L$ ) 共振耦合相邻的 Rydberg 能级  $|68D_{5/2}\rangle$ 与  $|69P_{3/2}\rangle$ ,待 测弱场 ( $E_S$ ) 与本地场相差频率  $\delta f$ 

Fig. 1. (a) Sketch of the experimental setup. A probe laser,  $\lambda_{\rm p} = 852$  nm, and a coupling laser,  $\lambda_{\rm c} = 510$  nm, are counter-propagated through a cesium room-temperature cell with same polarization. An 852 nm laser is separated into two with a PBS, one is counter-propagated with the coupling laser forming EIT, while the other passes through the vapor cell as a reference beam. Both are detected with a PDB to reduce the background noise caused by laser power fluctuation. A strong local field ( $E_{\rm L}$ ) and the weak signal field ( $E_{\rm S}$ ) are combined by a power combiner and coupled to free space to interact with Rydberg atoms via a microwave horn. The WAM is placed around the vapor cell to reduce reflection of microwave field. The baseband signal is encoded into the weak signal field with amplitude modulation when communication signals are transferred. PBS, polarizing beam splitter; PDB, balanced amplified photo-detectors; WAM, wave-absorbing material. (b) Diagram of four-level scheme. A probe laser is resonant with the ground transition,  $|6S_{1/2}\rangle \rightarrow |6P_{3/2}\rangle$ , and the coupling laser drives the Rydberg transition,  $|6P_{3/2}\rangle \rightarrow |68D_{5/2}\rangle$ . The local field ( $E_{\rm L}$ ) is resonant with two Rydberg levels  $|68D_{5/2}\rangle$  and  $|69P_{3/2}\rangle$ , the weak signal field ( $E_{\rm S}$ ) has frequency difference  $\delta f$  with local field.

微波电场耦合的 Rydberg 态 $|68D_{5/2}\rangle$ 到 $|69P_{3/2}\rangle$ 的 跃迁矩阵元. 微波场耦合 Rydberg 能级产生的 AT 分裂大小等于微波场的 Rabi 频率  $\Omega_{MW}$ , 即  $2\pi \times \Delta_{AT} = \Omega_{MW}$ .由(1)式可知,分裂间隔与电场 强度成线性依赖关系.由 EIT-AT 光谱获得 AT 分裂的大小,即可知微波电场的大小,实现基于 Rydberg 原子的微波场的测量.但是当微波场强 度减小到对应的 AT 分裂小于 EIT 谱线线宽时, (1)式不再成立,利用 EIT-AT 分裂测量电场强度 的技术不再适用.这里利用拍频效应实现微弱场的 测量,其测量原理简述如下.将一束强的本地场  $(E_L)$ 与一束弱的待测信号场 ( $E_s$ )同时作用于原 子蒸气池.两微波场分别表示为

$$E_L = E'_{\rm L} \cos(\omega_{\rm L} t + \phi_{\rm L}), \qquad (2)$$

$$E_{\rm S} = E_{\rm S}' \cos(\omega_{\rm S} t + \phi_{\rm S}), \qquad (3)$$

其中 $E'_L$  ( $E'_S$ ),  $\omega_L$  ( $\omega_S$ ) 和 $\phi_L$  ( $\phi_S$ )分别表示本地场 (信号场)的振幅、角频率和相位.则 Rydberg原子 感受到的电场强度为<sup>[26,27,32]</sup>

$$\begin{split} E_{\text{atom}} &= \sqrt{E_{\text{L}}^{\prime 2} + E_{\text{S}}^{\prime 2} + 2E_{\text{L}}^{\prime}E_{\text{S}}^{\prime}\cos(\Delta\omega t + \Delta\phi)} \\ &\approx E_{\text{L}}^{\prime} + E_{\text{S}}^{\prime}\cos(\Delta\omega t + \Delta\phi), \end{split} \tag{4}$$

其中 $\Delta \omega = \omega_L - \omega_S \ll \overline{\omega} = (\omega_L + \omega_S)/2, \ \Delta \phi = \phi_L - \phi_S.$ 实验中,两微波场频率相差 $\delta f = \Delta \omega / 2\pi = 50$  kHz. 利用 10 MHz 铷原子钟同步两微波源. (4) 式表明,原子感受到的电场强度与信号场强度成正比,并且产生 $\delta f$ 的差频调制.

实验上,首先利用 EIT-AT 光谱对微波源进行 校对,测量的 EIT-AT 分裂与微波源的输出功率 √P 成正比,如图 2 中的黑色正方形所示.实线表 示理论计算的微波电场在铯原子气室处的电场强 度,计算公式为

$$E = \frac{\sqrt{30P \cdot g}}{d},\tag{5}$$

其中, g为增益系数, d为微波喇叭与铯原子蒸气池 中心的距离. 由图 2 可知, 在微波场强较大时, 实 验测量与理论计算相一致. 黑色线提供了电场校准 值. 当信号场减小到 (1) 式不再适用时, 利用上述 的拍频法测量弱信号的强度, 典型的测量结果如 图 2 中的蓝色圆圈所示, 测量结果与 (4) 式中描述 的线性关系相一致. 将测量点对应的微波源输出功 率与黑色的理论计算相对应, 即可得出测量的电场 值. 实验获得的最小测量值为 *E*<sub>0</sub> = 1.7 μV/cm. 由 此可知拍频法极大地提高了微波测量的精度, 比传 统的测量方法提高了 3 个数量级.



图 2 测量的微波场强与信号源输出功率的依赖关系,黑 色方点表示 EIT-AT 分裂测量的结果,蓝色圆点表示拍频 测量的结果.黑色实线表示由(5)式计算的电场值与微波 输出功率的关系,与实验测量相符.最小测量电场为 *E*<sub>0</sub> = 1.7 μV/cm,如图中红色阴影圈所示

Fig. 2. Microwave field measurements as a function of square root of the output power. The black squares show EIT-AT measurements and blue circles for beat method. The black solid line shows the calculation of Eq. (5). The measurable minimum field is  $E_0 = 1.7 \ \mu V/cm$ , as shown with the red shadow circle.

为进一步了解拍频测量技术,本文通过改变触 发锁相放大器的参考频率 fref 研究基于 Rydberg 原子的拍频方法的隔离特性和频率分辨率. 实验上 设置锁相放大器的时间参数为1s,对应的频率截 点为 1 Hz, 选取信号场与本地场的频率差  $\delta f =$ 50 kHz, 弱场场强 $E_1 = 1.7 \mu V/cm$ 作为电场强度 的归一化值. 当解调信号频率  $f_{ref}$  与差频信号  $\delta f$ 同频时,将锁相放大器在此时输出的电平值作为基 准,标为输出电平的 0 dB. 设置  $f_{ref}$  与  $\delta f$  的频率差 分别为 0.1, 0.5, 1, 10 Hz, 测量不同微波场功率对 应的输出电平信号,图3所示为实验测量结果.以 1 Hz 的频差 (蓝色三角形) 的结果为例进行分析, 由图 3 可知,对于 1 Hz 的频差,输出信号的幅值 降到-3 dB 时, 电场强度比同频时的电场强度高出 60 dB, 即可以实现 60 dB的信号隔离. 同理, 0.5 Hz 的频差可以实现 40 dB 信号的隔离. 由图 3 可知, 拍频法微波测量技术可实现亚赫兹的频率分 辨,最小的频率分辨率达 0.1 Hz.



图 3 拍频的隔离特性和频率分辨率测量.设置时间常数 为1s,分别 f<sub>ref</sub> 与δf 的频率差为 0.1, 0.5, 1, 10 Hz时,测量 锁相放大器的输出电平信号.1 Hz 的频差对应 60 dB的隔 离, 0.5 Hz 的频差可以实现 40 dB 信号的隔离.拍频微波测 量技术可实现亚赫兹的频率分辨,最小的频率分辨率达 0.1 Hz. 灰色阴影部分表示基底噪声信号,约为-15 dB

Fig. 3. Measurements of the isolation and frequency resolution. The lock-in output levels are obtained with the time constant 1 s and the difference of  $f_{\rm ref}$  and  $\delta f$  are 0.1, 0.5, 1, and 10 Hz, respectively. The frequency difference of 1 Hz (0.5 Hz) corresponds to the isolation of 60 dB (40 dB). The beat frequency microwave measurement can realize the frequency resolution of sub-Hz, with the minimum frequency resolution up to 0.1 Hz. The grey area around -15 dB is base noise.

### 3.2 微波通信

目前, 文献报道的基于 Rydberg 原子的通信 方案是基于共振 EIT-AT 光谱, 对应的载波场较 强<sup>[30]</sup>. 在利用拍频技术实现微弱场测量的基础上, 本文提出将基带信号加载到信号场上,从而实现微 弱场条件下的微波通信. 通过幅度调制技术将基带 信号加载到信号场中, Rydberg 原子作为解调器可 以直接将加载的信息提取出来. 图 4(a) 给出了基 于 Rydberg 原子拍频技术的音频信号的传输和读 取, 对应的载波场强为 160 µV/cm. 黑色实线为传 输的音频信号, 红色虚线为由 Rydberg 原子提取 的音频信号,很好地实现了弱场条件下信息的传输 和读取. 图 4(b) 为加载到信号场中的频率为1 kHz 的调制信号, 图 4(c) 为信号场强度为 50 μV/cm, 信号微波场失谐量分别为 30,0 和-15 MHz 时,读 出的1kHz基带调制信号.可以看出,在微弱载波 场 (50 µV/cm) 时, Rydberg 原子天线仍可实现基 带信号的实时读取. 当微波场失谐不同时, 对应提 取信号的相位不同,由此可以进一步利用调制相位 的方法进行信息的传输.



图 4 (a) 基于 Rydberg 原子拍频技术实现的音频信号的 传输与提取.将音频信号加载到弱信号场 (160  $\mu$ V/cm) 上, Rydberg 原子实现了信号的直接提取.黑色实线表示传 输的音频信号,红色线表示 Rydberg 原子直接读取的音频 信号.(b)传输的调制频率为 1 kHz 的基带信号.(c)在信 号场为 50  $\mu$ V/cm 时,微波场失谐  $\Delta_{\rm RF}/2\pi$  分别为 30,0, -15 MHz 时的 Rydberg 原子读出的信号

Fig. 4. (a) Demonstration of transfer and readout of the baseband signal based on Rydberg beat method. The audio signal is amplitude modulated into the weak carrier field of 160  $\mu$ V/cm, Rydberg atoms are used to readout the transferred audio signal. The top line represents the original transferred signal, and the bottom line displays the retrieved signal. (b) A 1 kHz baseband signal is encoded into the weak carrier field (50  $\mu$ V/cm) with the amplitude modulation method. (c) The retrieved baseband signals based on Rydberg atoms for  $\Delta_{\rm RF}/2\pi = 30, 0, -15$  MHz, respectively.



图 5 传输带宽的测量.改变信号微波场失谐,测得不同 失谐时的电平信号,以电平最低 (即 $\Delta_{RF}/2\pi = 150$  MHz) 为零点归一化,实现了调谐带宽大于 200 MHz.其中本地 场强度为 $E_0 = 3.9$  mV/cm,信号场强度为 $E_0 = 1.7$  mV/cm Fig. 5. Measurements of bandwidth. The obtained transmission bandwidth is larger than 200 MHz. Lock-in signal is normalized by minimum level ( $\Delta_{RF}/2\pi = 150$  MHz). The Local field strength is  $E_0 = 3.9$  mV/cm and the signal field strength is  $E_0 = 1.7$  mV/cm.

在实际应用中,信号的传输带宽是非常重要的 参数,因此对拍频技术的传输带宽进行了测量.由 图 4 可以看出,当频率失谐增大时读出的信号强度 减小,50  $\mu$ V/cm的弱载波场条件下的传输带宽约 为 50 MHz.为了研究基于拍频技术的传输带宽, 在较强的信号场下作了进一步的测量.图 5 所示为  $\delta f = 50$  kHz,本地场强度为 $E_0 = 3.9$  mV/cm,信 号场强度为 $E_0 = 1.7$  mV/cm 时,改变信号微波场 失谐所提取的拍频信号的强度.当微波场失谐 为 150 MHz 时电平最小,对应的调谐带宽大于 200 MHz.

### 4 结 论

本文在室温铯原子中,利用 Rydberg 原子实 现了微弱场的测量和通信,最小测量弱场值为  $E_0 = 1.7 \ \mu V/cm$ ,且频率分辨率小于 1 Hz.并且演 示了以拍频技术为基础的弱载波场的通信传输,实 验上实现了 50  $\mu V/cm$ 载波场下基带信号的传输 和读取,测量的传输带宽可以达到 200 MHz.基于 Rydberg 原子的新型天线正在成为微波量子精密 测量和通信的新手段,呈现加速发展的趋势.本文 的研究对于基于原子的传感具有重要的意义.

### 参考文献

- Levanon N 1988 Radar Principles (New York: John Wiley & Sons) pp120–145
- [2] Doviak R J, Zrnic D S 1993 Doppler Radar And Weather Observations (2nd Ed.) (New York: Academic Press) pp64–85
- [3] Carr J J 1996 Microwave and Wireless Communications Technology (Newton: Butterworth-Heinemann) pp406-427
- [4] Kanda M, Driver L D 1987 IEEE Trans. Antennas Propag. 35 33
- [5] Kanda M, Driver L D 1987 IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 35 124
- [6] Kanda M 1993 IEEE Trans. Antennas Propag. 41 1349
- [7] Stock M 2018 Meas. Tech. 60 1169
- [8] Gallagher T F 1994 Rydberg Atom (Cambridge: Cambridge University Press) pp11–47
- [9] Jiao Y C, Hao L P, Han X X, Bai S Y, Raithel G, Zhao J M, Jia S T 2017 *Phys. Rev. Appl.* 8 014028
- [10] Harris S E 1997 *Phys. Today* **50** 36
- [11] Xiao M, Li Y Q, Jin S Z, Banacloche J G 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 666
- [12] Banacloche J G, Li Y Q, Jin S Z, Xiao M 1995 Phys. Rev. A 51 576
- [13] Mohapatra A K, Jackson T R, Adams C S 2007 *Phys. Rev. Lett.* 98 113003
- [14] Sedlacek J A, Schwettmann A, Kübler H, Löw R, Pfau T, Shaffer J P 2012 Nat. Phys. 8 819

- [15] Mohapatra A K, Bason M G, Butscher B, Weatherill K J, Adams C S 2008 Nat. Phys. 4 890
- [16] Autler S H, Townes C H 1955 *Phys. Rev.* 100 703
- [17] Cahuzac Ph, Vetter R 1976 Phys. Rev. A 14 270
- [18] Picqué J L, Pinard J 1976 J. Phys. B 9 L77
- [19] Kumar S, Fan H Q, Kübler H, Sheng J T, Shaffer J P 2017 *Sci. Rep.* 7 42981
- [20] Huang W, Liang Z T, Du Y X, Yan H, Zhu S L 2015 Acta Phys. Sin. 64 160702
- [21] Sedlacek J A, Schwettmann A, Kübler H, Shaffer J P 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 063001
- [22] Osterwalder A, Merkt F 1999 Phys. Rev. Lett. 82 1831
- [23] Downes L A, MacKellar A R, Whiting D J, Bourgenot C, Adams C S, Weatherill K J 2020 Phys. Rev. X 10 011027
- [24] Liao K Y, Tu H T, Yang S Z, Chen C J, Liu X H, Liang J, Zhang X D, Yan H, Zhu S L 2020 Phys. Rev. A 101 053432
- [25] Jing M Y, Hu Y, Ma J, Zhang H, Zhang L J, Xiao L T, Jia S T 2020 Nat. Phys. 16 911
- [26] Gordon J A, Simons M T, Haddab A H, Holloway C L 2019

AIP Adv. 9 045030

- [27] Hao L P, Xue Y M, Fan J B, Bai J X, Jiao Y C, Zhao J M 2020 Chin. Phys. B 29 033201
- [28] Deb A B, Kjærgaard N 2018 Appl. Phys. Lett. 112 211106
- [29] Meyer D H, Cox K C, Fatemi F K, Kunz P D 2018 Appl. Phys. Lett. 112 211108
- [30] Jiao Y C, Han X X, Fan J B, Georg R, Zhao J M, Jia S T 2019 Appl. Phys. Express 12 126002
- [31] Song Z F, Liu H P, Liu X C, Zhang W F, Zou H Y, Zhang J, Qu J F 2019 *Opt. Express* 27 8848
- [32] Anderson D A, Sapiro R E, Raithel G 2020 IEEE Trans. Antennas Propag. 10 1109
- [33] Holloway C L, Simons M T, Gordon J A, Novotny D 2019 IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett. 18 1853
- [34] Fan J B, Jiao Y C, Hao L P, Xue Y M, Zhao J M, Jia S T 2018 Acta Phys. Sin. 67 093201 (in Chinese) [樊佳蓓, 焦月春, 郝丽萍, 薛咏梅, 赵建明, 贾锁堂 2018 物理学报 67 093201]
- [35] Bai J X, Fan J B, Hao L P, Spong N L R, Jiao Y C, Zhao J M 2019 Appl. Sci. 9 4895

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# High-sensitive microwave sensor and communication based on Rydberg atoms<sup>\*</sup>

Fan Jia-Bei  $^{(1)}$ Hao Li-Ping  $^{(1)}$ Bai Jing-Xu  $^{(1)}$ Jiao Yue-Chun  $^{(1)2)\dagger}$ Zhao Jian-Ming  $^{(1)2)\ddagger}$ Jia Suo-Tang  $^{(1)2)}$ 

 (State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(Received 25 August 2020; revised manuscript received 27 January 2021)

#### Abstract

We present a high-sensitivity weak microwave measurement and communication technology by employing the Rydberg beat technique. The Rydberg cascade three-level system is composed of a cesium ground state  $6S_{1/2}$ , an excited state  $6P_{3/2}$ , and a Rydberg state  $nD_{5/2}$  in a room-temperature cesium cell. A two-photon resonant Rydberg electromagnetic induced transparency (EIT) is used to optically detect the Rydberg level, in which a weak probe laser is locked at the resonant transition of  $|6S_{1/2}\rangle \rightarrow |6P_{3/2}\rangle$ , and a strong coupling laser drives the transition of  $|6P_{3/2}\rangle \rightarrow |nD_{5/2}\rangle$ . Both lasers are locked with a high-precision Fabry-Perot cavity. Two E-fields are incident into the vapor cell to interact with Rydberg atoms via a microwave horn, one is a strong microwave field with frequency 2.19 GHz, acting as a local field  $(E_{\rm L})$  and resonantly coupling with two Rydberg energy levels,  $|68D_{5/2}\rangle$  and  $|69P_{3/2}\rangle$ , and the other is a weak signal field ( $E_{\rm S}$ ) with frequency difference  $\delta f$ , interacting with the same Rydberg levels. The wave-absorbing material is placed around the vapor cell to reduce the reflection of microwave field. In the presence of the local field, the Rydberg atoms are employed as a microwave mixer for reading out the difference frequency  $\delta f$  oscillation signal, which is proportional to the amplitude of weak signal field. The minimum detectable field of  $E_0 = 1.7 \ \mu V/cm$  is obtained when the lock-in output reaches the base noise. We also measure the frequency resolution of the Rydberg mixer by changing the  $\delta f$  with fixed  $f_{\rm ref}$ , thus achieving a frequency resolution better than 1 Hz. For neighboring fields with 1 Hz away from the signal field, an isolation of 60 dB is achieved. Furthermore, we use the Rydberg atom as an antenna to receive the baseband signals encoded into the weak microwave field, demonstrating that the receiver has a transmission bandwidth of about 200 MHz. The demonstration of sensitivity of Rydberg atoms to microwave field is particularly useful in many areas, such as quantum precise measurement and quantum communications. In general, this technique can be extended to the detection of electromagnetic radiation from the radio-frequency regime to the tera-hertz range and is feasible for fabricating a miniaturized devices, thereby providing us with a way to receive the information encoded in tera-hertz carriers in future work.

Keywords: Rydberg atom, weak electromagnetic field measurement, communication

**PACS:** 32.80.Rm, 06.20.–f, 42.79.Sz

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201401

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0304203), the Key Program of the National Natural Science foundation of China (Grant Nos. 61835007, 11434007), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61675123, 61775124, 11804202), the Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of Ministry of Education of China (Grant No. IRT 17R70), and the 1331 Project of Shanxi Province, China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: ycjiao@sxu.edu.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: zhaojm@sxu.edu.cn

# 物理学报Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

### 金刚石氮-空位色心的原子自旋声子耦合机理

沈翔 赵立业 黄璞 孔熙 季鲁敏

Atomic spin and phonon coupling mechanism of nitrogen-vacancy center Shen Xiang Zhao Li-Ye Huang Pu Kong Xi Ji Lu-Min 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 068501 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201848 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201848 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

### 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

基于金刚石体系中氮-空位色心的固态量子传感 Solid quantum sensor based on nitrogen-vacancy center in diamond 物理学报. 2018, 67(16): 160301 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180788

基于金刚石氮-空位色心的精密磁测量

High-resolution magnetometry based on nitrogen-vacancy centers in diamond 物理学报. 2018, 67(16): 167601 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181084

### 金刚石氮空位色心耦合机械振子和腔场系统中方差压缩研究

Quadrature squeezing of the system consisting of nitrogen-vacancy centers in diamond coupled to cavity field and mechanical resonator

物理学报. 2018, 67(4): 040302 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172170

金刚石氮空位中心自旋量子调控

Quantum control of nitrogen-vacancy center in diamond 物理学报. 2018, 67(12): 120302 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180755

### 固态金刚石氮空位色心光学调控优化

Optimization of optical control of nitrogen vacancy centers in solid diamond 物理学报. 2020, 69(14): 147601 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200072

基于金刚石氮--空位色心自旋系综与超导量子电路混合系统的量子节点纠缠

Entanglement of quantum node based on hybrid system of diamond nitrogen-vacancy center spin ensembles and superconducting quantum circuits

物理学报. 2018, 67(7): 070302 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172634

# 专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

# 金刚石氮-空位色心的原子自旋声子耦合机理\*

沈翔1) 赵立业1)† 黄璞2) 孔熙2) 季鲁敏1)

1) (东南大学仪器科学与工程学院, 微惯性仪表与先进导航技术教育部重点实验室, 南京 210096)

2) (南京大学物理学院,南京 210093)

(2020年11月4日收到; 2020年12月19日收到修改稿)

金刚石氮-空位色心结构因在量子精密测量领域的高灵敏度优势而备受关注.本文引入耦合声子场对氮-空位色心原子自旋进行共振调控,以提高氮-空位色心的自旋跃迁效率.首先,基于波函数和晶格的点阵位移 矢量关系,分析了声子与晶格能量交互作用,研究了基于声子共振调控的氮-空位色心的自旋跃迁机理,建立 了基于应变诱导的能量转移声子-自旋交互耦合激发模型.其次,基于氮-空位色心晶格振动理论,引入满足布 洛赫定理的系数矩阵,建立了不同轴向氮-空位色心第一布里渊区特征区域的声子谱模型.同时,基于德拜模 型,考虑热膨胀效应,解析该声子共振系统的声子热平衡性质,并对其比热模型进行研究.最后,基于分子动 力学仿真软件 CASTEP 和密度泛函理论进行第一性原理研究,构建了声子模式下不同轴向氮-空位色心的结 构优化模型,并分析了其结构特性、声子特性和热力学特性.研究结果表明,系统声子模式的演化依赖于氮-空位的占位,声子模式强化伴随着热力学熵的降低.含氮-空位色心金刚石的共价键较纯净无缺陷金刚石更 弱,热力学性质更不稳定.含氮-空位色心金刚石的声子主共振频段处于 THz 量级,次共振频率约为 [800, 1200] MHz. 根据次共振频段设计叉指宽度为 1.5 μm 的声表面波共振机构,其中心频率约为 930 MHz. 在该声 子共振调控参数条件下,声子共振调控方法可有效增大氮-空位色心的自旋跃迁概率,实现氮-空位色心原子 自旋操控效率的提高.

关键词:氮-空位色心,声子耦合,原子自旋,共振调控 PACS: 85.35.Gv, 63.22.-m, 03.67.Ac, 63.20.kd

#### **DOI:** 10.7498/aps.70.20201848

### 1 引 言

氮-空位 (Nitrogen-Vacancy, NV) 色心是金刚 石中的一种原子点缺陷. 自从实现 NV 色心的光探 测磁共振以来, NV 色心受到了人们的广泛关注<sup>[1]</sup>. 室温下, NV 色心这一固态单自旋体系具有毫秒量 级的相干时间,可用光学共聚焦系统进行初始化和 读出,并且利用交变磁场实现单个自旋量子态的调 控. 这些优良性质使之被用于量子计算<sup>[2]</sup>、量子模 拟<sup>[3]</sup> 及量子物理基本问题<sup>[4-7]</sup>等研究. 近年来, 基于体系设计的纳米分辨率量子探测器, 在物理 学、化学、生物学等领域具有广泛而重要的应用 前景<sup>[8]</sup>.

将声子场耦合到量子位引起了量子声学的研究热潮. 声子是晶体中离子或原子振动的量子化表现<sup>[9]</sup>. 声子特征与晶体材料的输运性质及多体相互作用下的元激发性质、元激发寿命、谱线宽度、磁化率、热性质等都密切相关<sup>[10,11]</sup>. 因声子波长小、无辐射等优点已经应用到量子计算<sup>[12–16]</sup>和超导量子位计算<sup>[17–20]</sup>中. 通过将声子机械或电磁耦合到人造含掺物 (如 NV 色心), 研究者已开展自旋纠缠、自旋压缩和声子换能的研究<sup>[12,21–24]</sup>. 学者通过研究发现 NV 色心的自旋态与金刚石的声子模式

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 62071118) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: liyezhao@seu.edu.cn

<sup>© 2021</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

相关<sup>[25-40]</sup>. NV 色心声子-自旋耦合强度的形变势 与能隙相关<sup>[41]</sup>, 其自旋相干性导致基态自旋的声 子耦合非常弱<sup>[42,43]</sup>, 激发态下 NV 色心自旋比基态 自旋的声子耦合程度大 6 个量级<sup>[44,45]</sup>. 因此可通过 声子辅助多物理场对 NV 色心进行耦合控制<sup>[46]</sup>.

目前,学者工作主要集中在研究声子作用下 NV 色心的自旋跃迁性质,即"声子耦合作用于 NV 色心,其自旋跃迁性质会发生什么变化?"这一 命题.目前对金刚石 NV 色心的原子自旋声子耦合 机理研究很少,特别是缺乏 NV 色心自旋跃迁的声 子耦合介导机理和声子模式下含 NV 色心金刚石 热力学性质的文献报道.本文重点研究金刚石氮-空位色心的原子自旋声子耦合机理,即"声子如何 耦合作用于 NV 色心?"这一关键命题.本文引人 了耦合声子场对 NV 色心自旋进行共振调控,重点 研究声子模式下 NV 色心自旋进行共振调控,重点 研究声子模式下 NV 色心的结构特性、声子特性和 热力学特性,为后续研究声子辅助操控 NV 色心原 子自旋,实现自旋跃迁效率的提高具有一定的指导 意义.本文各部分研究内容阐述如下.

第一部分:介绍了 NV 色心量子传感的应用背景,具体阐述了目前声子耦合操控 NV 色心自旋跃 迁的研究现状.

第二部分: 阐述了含 NV 色心金刚石的晶体结构、自旋跃迁性质和量子敏感机理.

第三部分:首先,基于波函数和晶格的点阵位 移矢量关系,分析了声子与晶格能量交互作用,研 究了基于声子共振调控的 NV 色心的自旋跃迁机 理,建立了基于应变诱导的能量转移声子-自旋交 互耦合激发模型.其次,基于 NV 色心晶格振动理 论,引入满足布洛赫定理的系数矩阵,建立了不同 轴向 NV 色心第一布里渊区特征区域的声子谱特 征.同时,基于德拜 (Debye) 模型,考虑热膨胀效 应,解析该声子共振系统的声子热平衡性质,并对 其比热性质进行研究.

第四部分:基于分子动力学仿真软件 CAS-TEP 和密度泛函理论进行第一性原理研究,构建 了声子模式下不同轴向 NV 色心的结构优化模型, 并分析了其结构特性、声子特性和热力学特性.

第五部分:对本文工作进行总结.

### 2 NV 色心的性质及量子敏感原理

### 2.1 NV 色心的结构和自旋跃迁性质

金刚石 NV 色心的几何结构如图 1(a) 所示, 当金刚石晶格中有一个 N 原子取代了 C 原子, 而 相邻位置又缺少一个 C 原子而留下空位时, 就形 成了 NV 色心.大多数 NV 色心带有一个负电荷或 处于电中性状态,分别记为 NV<sup>-</sup>和 NV<sup>0</sup>.本文中提 到的 NV 色心均指 NV<sup>-</sup>,它有 6 个价电子,占据 4 个分子轨道.NV 色心的能级结构及自旋跃迁性 质如图 1(b) 所示.第一激发态与基态的能级差为 1.945 eV,对应的波长是 637 nm,采用 532 nm 波 长的激光可激发这一跃迁.处于激发态的 NV 色心 有两条主要的退激发途径,其中之一是发射荧光回 到基态,另一条途径是发生系间窜越,经由单态 <sup>1</sup>A<sub>1</sub>和<sup>1</sup>E 回到基态,这一过程不辐射荧光<sup>[8]</sup>.

由于金刚石具有*C*<sub>3V</sub> 对称性,在金刚石样品 中 NV 色心存在 4 个不同的量子化轴,分别为 [1, 1, 1] 轴向、[1, -1, -1] 轴向、[-1, 1, -1] 轴向和 [-1, -1, 1] 轴向. NV 色心量子化轴如图 2 所示.金刚 石中 4 个不同轴向 NV 色心分布及 NV 坐标系如 图 3 所示.



图 1 NV 色心几何结构和自旋跃迁性质 (a) 几何结构; (b) 能级结构及自旋跃迁性质

Fig. 1. Structures and spin transition properties of a negatively charged NV center: (a) Geometric structure; (b) energy level structure and spin transition properties.



图 2 NV 色心量子化轴示意图

Fig. 2. Schematic diagram of quantization axis for NV center.



图 3 金刚石中 4 个轴向 NV 色心分布及 NV 坐标系 Fig. 3. Four axial NV center distributions and their NV coordinate systems in diamond.

### 2.2 NV 色心的量子敏感原理

NV 色心基态自旋能量的哈密顿方程为

$$H = \frac{1}{\hbar} DS_Z^2 + \frac{g\mu_{\rm B}}{\hbar} \boldsymbol{B} \cdot \boldsymbol{S},\tag{1}$$

式中 D 为 NV 色心的零场分裂参量, D=2.87 GHz; **B** 为外部磁场矢量; g 为波谱分裂因子, g=2;  $\mu_{\rm B}$  为玻尔磁子,  $\mu_{\rm B}=1.4$  MHz/G;  $\hbar = h/(2\pi)$ 是约 化普朗克常数; S 为不确定度, 其表达式为

 $S = \sin\theta \cos\varphi S_X + \sin\theta \sin\varphi S_Y + \cos\theta S_Z, \quad (2)$ 其中, *S<sub>X</sub>*, *S<sub>Y</sub>*和 *S<sub>Z</sub>*分别为量子化轴 *X*, *Y*和 *Z*方向的不确定度.

(1) 式等号右侧第一项为 NV 色心零场分裂哈 密顿量; 第二项为加外部磁场后 NV 色心自旋作用 哈密顿量.

由于塞曼效应,其中沿着  $B_Z$  方向的静磁场使 得原本简并的 $|m_s = \pm 1\rangle$ 态发生能级分裂.两个能 级 $|m_s = 0\rangle \rightarrow |m_s = \pm 1\rangle$ 和 $|m_s = 0\rangle \rightarrow |m_s = -1\rangle$ 产 生不同的退激发频率 $\nu_1$ 和 $\nu_2$ ,并释放出荧光.  $|m_s = 0\rangle$ 态和 $|m_s = \pm 1\rangle$ 态分别对应本征值 $E_0$ ,  $E_{-1}$  和*E*<sub>+1</sub>可以给出:

$$\begin{cases} E_0 = \frac{1}{3} \left[ 2D - 2\sqrt{N} \times \sin\left(\frac{\Omega}{3} + \frac{\pi}{6}\right) \right], \\ E_{-1} = \frac{1}{3} \left[ 2D + 2\sqrt{N} \times \sin\left(\frac{\Omega}{3} - \frac{\pi}{6}\right) \right], \\ E_{+1} = \frac{1}{3} \left[ 2D + 2\sqrt{N} \times \sin\left(\frac{\Omega}{3}\right) \right], \end{cases}$$
(3)

其中,  $\cos \Omega = M/\sqrt{M^2 + K^2} = M/(2\sqrt{N^3})$ ;  $\sin \Omega = K/\sqrt{M^2 + K^2} = K/(2\sqrt{N^3})$ ;  $M = -9(||B||^2 - 3B_Z^2)\gamma_e^2$  $-2D^3$ ;  $K = -i\sqrt{-4N^3 + M^2}$ ,  $K \ge 0$ ;  $||B||^2 = B_X^2 + B_Y^2 + B_Z^2$ ;  $\Omega$ 为自旋跃迁频率,相应退激发频率 $\nu_1$ 和 $\nu_2$ 分别表达如下:

$$\begin{cases}
\nu_1 = \frac{2\sqrt{N}}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{\Omega}{3}\right), \\
\nu_2 = \sqrt{N} \cos\left(\frac{\Omega}{3}\right) + \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{3}} \sin\left(\frac{\Omega}{3}\right).
\end{cases}$$
(4)

因此,由两个退激发频率 (通过荧光检测) 就 可获得磁场强度 **B**和相对于该 NV 轴的极化角θ:

$$\boldsymbol{B} = \sqrt{\frac{(2\nu_1 - \nu_2 - D)(\nu_1 - 2\nu_2 + D)(\nu_1 + \nu_2 + D)}{9D(\nu_1^2 - \nu_1\nu_2 + \nu_2^2 - D^2)}},$$
(5)  

$$\boldsymbol{\theta} =$$

$$\arccos\left[\sqrt{\frac{(2\nu_1 - \nu_2 - D)(\nu_1 - 2\nu_2 + D)(\nu_1 + \nu_2 + D)}{9D(\nu_1^2 - \nu_1\nu_2 + \nu_2^2 - D^2)}}\right].$$
(6)

3 NV 色心的声子共振调控机理及热力学解析

### 3.1 NV 色心自旋跃迁的声子共振调控 机理

声子本质是声子场在金刚石内部传输时,介质的晶格振动能量的量子.在基于声子共振调控的 NV 色心原子自旋量子态操控系统中,声子与自旋 的交互作用实为晶格振动与自旋的相互作用.自旋 在晶格的周期性势场中,由于晶格原子不停地在其 平衡位置附近发生小振动,从而破坏了晶格的周期 性势场,产生了附加形变势.自旋因受到附加势场 的作用,激发势能发生改变<sup>[47]</sup>.

绝热近似下,金刚石晶格的运动简化为两个相 对较小的子系统 (电子系统和原子实系统)的运动. 对给定的电子系统状态 n,原子实系统受到有效势



图 4 (a) 声子场共振结构示意图; (b) 声子场共振调控机理示意图<sup>[48]</sup>

Fig. 4. (a) Schematic diagram of phonon field resonance structure; (b) mechanism diagram of phonon field resonance control.

场 $V_N(\mathbf{R})$ 为原子实间的库仑相互作用 $V_{LL}(\mathbf{R})$ 与电子能 $E_n(\mathbf{R})$ 之和,即:

$$V_{\rm N}\left(\boldsymbol{R}\right) = V_{\rm LL}\left(\boldsymbol{R}\right) + E_n\left(\boldsymbol{R}\right). \tag{7}$$

则原子实系统运动的哈密顿方程表达如下:

$$E_{n}X\left(\boldsymbol{R}\right) = -\frac{\hbar}{2}\sum_{I}\frac{1}{M}\nabla_{I}^{2}X\left(\boldsymbol{R}\right)$$
$$+\left[V_{LL}\left(\boldsymbol{R}\right) + E_{n}\left(\boldsymbol{R}\right)\right]X\left(\boldsymbol{R}\right). \quad (8)$$

其中, X(R)是原子实系统运动轨迹向量.

采用周期性边界条件,在金刚石第  $n \land pn$ 胞中,第  $l \land pr$ 子的平衡位置为 $\mathbf{R}_{n\alpha} = \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_l$ ,  $\mathbf{R}_n$ 和  $\mathbf{R}_l \land ph$ 别为原胞位置和原子  $l \land t'$ 原胞中的相对位置,则金刚石面心立方晶体的原子振动方程转化 为如下形式:

$$M_l^{\alpha} = -\sum_{l',\beta} \phi_{\alpha\beta} \left(l - l'\right) u_{l'}^{\beta}, \qquad (9)$$

其中,  $\sum_{l',\beta} \phi_{\alpha\beta} (l - l')$ 表示 l' 原胞中原子沿  $\beta$  方向 位移单位距离时原子作用力沿  $\alpha$ 方向的分量, 称力 常数;  $M_l^{\alpha}$ 表示原子 l在 $\alpha$ 分量方向的振动矢量;  $u_{l'}^{\beta}$ 表示原胞 l'在 $\beta$ 方向的振动矢量.

由于金刚石是对周期排布的原子晶体,在正则 坐标系下对 (9) 式进行简谐近似,转化为如下形式 的格波  $s_{na\beta}^{(q,\sigma)}(t)$ :

$$s_{na\beta}^{(\boldsymbol{q},\sigma)}(t) = -\frac{1}{\sqrt{NM_l^{\alpha}}} e_{\alpha\beta}^{(\sigma)}(\boldsymbol{q}) \exp\{\beta[\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_n - \omega_{\sigma}(\boldsymbol{q})t]\}.$$
(10)

其中,  $e_{\alpha\beta}^{(\sigma)}(q)$ 为极化基矢, 是以波矢为q, 频率为  $\omega_{\sigma}$ 传播的格波;  $\omega_{\sigma}(q)$ 是频率为 $\omega_{\sigma}$ , 波矢为q的声 子谱;  $\sigma$ 表示本征态,  $\sigma = 1, 2, 3$ ; N表示金刚石中 原胞数目;  $R_n 和 R_l$ 分别为金刚石第n个原胞的原 胞位置和原子 l在原胞中相对代表点的位置;  $M_l^{\alpha}$ 表示原子 l在 $\alpha$ 分量方向的振动矢量. (10) 式阐释 了金刚石晶格原子振动的基本模式.

由上述分析可知, 在声子场作用下, 可实现 NV 色心晶格原子的定向振动, 声子场共振结构及调控 机理示意图分别如图 4(a) 和图 4(b)<sup>[48]</sup> 所示.

在无声子场作用时,由拉比频率  $\Omega_1$ 光场驱动 的 NV 色心自旋跃迁系统在大偶极子  $\Delta$ 失谐极限 内,等效于的两个较低状态的光驱动之间的自旋跃 迁.在含声子场作用时,由声子场驱动系统从 $|g\rangle$ 到  $|e\rangle$ 的声子共振调控自旋跃迁,其有效拉莫尔频率为  $\Omega_P$ .在大偶极子  $\Delta$ 失谐极限下,该系统等效于 2 个 较低状态的声子阶梯之间的自旋跃迁,其中 n 表示 声子数.

NV 色心的激发态与波长晶格应变强烈耦合. 这种电子-声子耦合可以导致应变诱导的能量转移, 也可以导致相关激发态的状态混合.对于*E*<sub>y</sub>态,描 述应变诱导的能量转移的电子-声子相互作用哈密 顿量模型为

$$H_{\text{e-phonon}} = \hbar g_2 \left( b + b^+ \right) |E_y\rangle \langle E_y| \tag{11}$$

其中, *b* 是声子的湮灭算符; *b*<sup>+</sup>是声子的产生算符;  $g_2 = \delta \varepsilon_c k_m \sqrt{\hbar/2m\omega_m}$  是电子-声子有效耦合率;  $\varepsilon_c$ 表示晶格振动时的带边能量;  $\delta \varepsilon_c$ 是形变势, 且  $\delta \varepsilon_c = \left(\frac{\partial \varepsilon_c}{\partial V}\right) \delta V$ ,  $\delta V$  是晶格振动的纵向声学模引 起的晶格体积 *V* 的局域变化;  $k_m$ 是声子模的波数; *m* 是有效的力学质量振荡器;  $\omega_m$ 是声子振荡频率.

对于从 $m_{\rm s} = 0$ 到 $E_y$ 态的声子共振调控的自旋 跃迁,与位移成线性关系的有效哈密顿量 $H_{\rm R}$ 为<sup>[29]</sup>

$$H_{\rm R} = \hbar \cdot \frac{\Omega_0}{2} \cdot \frac{g_2}{\omega_{\rm m}} (b | E_y \rangle \langle m_{\rm s} = 0 | + b^+ | m_{\rm s} = 0 \rangle \langle E_y |),$$
(12)

其中,  $\Omega_0$ 是耦合到 $m_s = 0$ 到 $E_y$ 态跃迁的激光场的 拉莫尔频率.因此,声子共振调控的自旋跃迁 (红 色带边跃迁)的有效拉比频率 $\Omega_p$ 由下式给出:

$$\Omega_{\rm P} = g_2 \sqrt{\langle n \rangle} \cdot \Omega_0 / \omega_{\rm m}, \qquad (13)$$

其中, 〈n〉是平均声子数. 当激光从红色带边过渡到 蓝色带边时, 其哈密顿量类似.

将声子共振调控的自旋跃迁结合到三能级系

统中,并使用激发态电子-声子耦合来介导 NV 色 心自旋和机械自由度之间的相互作用.电子被困 在两个较低的态中,形成由两个较低能级的相干 叠加导致的暗态,该暗态可以介导和控制 NV 色心 自旋状态与相关声子模式之间的相互作用,由下式 给出:

$$|\psi_{\rm d}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\varOmega_{\rm P}^2 + \varOmega_{\pm}^2}} (\varOmega_{\rm P}|m_{\rm s} = \pm 1\rangle - \varOmega_{\pm}|m_{\rm s} = 0\rangle), \quad (14)$$

其中,  $\Omega_{P}$ 和 $\Omega_{\pm}$ 是分别耦合到 $m_{s} = 0$ 和 $m_{s} = \pm 1$ 状态的两个跃迁的拉比频率.结合 (1)式,对于声子共振调控下 NV 色心的量子测量模型,其哈密顿方程为

$$H = \frac{1}{\hbar} DS_{Z'}^2 + \frac{g\mu_{\rm B}}{\hbar} \cdot B \cdot S + H_{\rm e-phonon} + H_{\rm R}.$$
 (15)

从 (15) 式可以看出, 以声子场辅助射频场和 磁场共振耦合调控, 可实现 NV 色心原子自旋的共振耦合调控.

### 3.2 NV 色心的声子谱解析

根据 (11) 式和 (12) 式, 声子场辅助射频场 和磁场共振耦合调控取决于电子-声子相互作用 *H*<sub>e-phonon</sub>和声子共振调控的自旋跃迁作用 *H*<sub>R</sub>. *H*<sub>e-phonon</sub>和*H*<sub>R</sub>与声子模式下晶格的形变势δε<sub>c</sub>密切 相关,关系方程如下:

$$\delta \varepsilon_{\rm c} = f_{\rm NV} \left( \sqrt{\omega_{\sigma}^2 \left( \boldsymbol{q} \right) / V_{\rm LA}^2 - q_{\rm z}^2} \right) \tag{16}$$

其中,  $f_{NV}$ 为 NV 色心晶格结构特征函数;  $\omega_{\sigma}(q)$ 为 频率为 $\omega_{\sigma}$ , 波矢为q的声子谱;  $V_{LA}$ 为晶格的纵向 声学模;  $q_z$ 为波矢为q的 z向分量. 因此对 NV 色 心声子谱 $\omega_{\sigma}(q)$ 的解析至关重要.

由于 (10) 式所示的格波色散关系在波矢空间 是周期为 $\pi/a$ 的周期性函数 ( $E(k) = E(k + \pi/a)$ ), 因此只需用第一布里渊区中的波矢来描述能带电 子、点阵振动和自旋波的状态. 纯净无缺陷的金刚 石为面心立方晶体,其第一布里渊区模型如图 5(a) 所示. 该模型为十四面体结构,包含 $\Gamma$ 点、L点、U点、X点、W点和K点6个布里渊区特征点,还包 括 $\Lambda$ 线、 $\Sigma$ 线和 $\Delta$ 线3个布里渊区特征线. 对于含 NV 色心的金刚石,根据晶格动力学理论<sup>[49]</sup>,本文 通过在单个 NV 色心晶格的交界面上对称扩展方 式建立第一布里渊区模型,如图 5(b)所示,该模型 为六面体结构,包含 Γ 点、Z 点、Q 点、K 点、B 点 和 F 点 6 个布里渊区特征点,还包括 Λ线、Σ线、 Δ线和 M线 4 个布里渊区特征线.



图 5 金刚石第一布里渊区特征 (a) 不含 NV 色心; (b) 含 NV 色心

Fig. 5. Characteristics of first Brillouin zone of diamond: (a) Without NV center; (b) contain NV center.

本文基于晶体原子振动方程 ((9) 式) 对金刚 石 NV 色心的声子谱进行解析,由于 (9) 式是 3N<sub>m</sub> (N<sub>m</sub>为第一布里渊区内的原子数) 个二阶微分方程 联立耦合的方程组,为了对其进行声子谱解析,引 入满足布洛赫 (Bloch) 定理的系数矩阵<sup>[49]</sup>,结合 (10) 式,得到晶格动力学矩阵元 D<sub>αβ</sub>,表达如下:

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{M_l^{\alpha}} \sum_{l} \phi_{\alpha\beta}(l) \mathbf{e}^{-\mathbf{i}\boldsymbol{q}\boldsymbol{R}}.$$
 (17)

晶格动力学矩阵元 D<sub>αβ</sub>的非零解的条件是

$$\det \left\| D_{\alpha\beta} \left( \boldsymbol{q} \right) - \omega_{\sigma}^{2} \left( \boldsymbol{q} \right) \delta_{\alpha\beta} \right\| = 0, \qquad (18)$$

其中, $\omega_{\sigma}(\mathbf{q})$ 为频率为 $\omega_{\sigma}$ ,波矢  $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$ 的声 子谱; $\delta_{\alpha\beta}$ 表示原子沿 $\beta$ 方向位移单位距离时原子 作用力沿 $\alpha$ 方向分量的声子谱系数.

将 (18) 式展开, 忽略三次及以上近邻力高阶 项, 可得到 3 个声子谱  $\omega_{\sigma}(q)$  ( $\sigma$ = 1,2,3)及对应的 3 个极化向量  $e_{q\sigma} = (e_{qx\sigma}, e_{qy\sigma}, e_{qz\sigma})$ (表示金刚石 原子的振动方向), 其动力学矩阵元分解式为

$$\begin{cases} D_{xx} (\mathbf{q}) = (2f_1/M_l^{\alpha}) \left[ 1 + 2\eta - \cos q_x a - \eta \cos q_x a \left( \eta \cos q_y a + \cos q_z a \right) \right], \\ D_{yy} (\mathbf{q}) = (2f_1/M_l^{\alpha}) \left[ 1 + 2\eta - \cos q_y a - \eta \cos q_y a \left( \eta \cos q_x a + \cos q_z a \right) \right], \\ D_{zz} (\mathbf{q}) = (2f_1/M_l^{\alpha}) \left[ 1 + 2\eta - \cos q_z a - \eta \cos q_z a (\eta \cos q_x a + \cos q_y a) \right], \end{cases}$$
(19a)

#### 物理学报 Acta Phys. Sin. Vol. 70, No. 6 (2021) 068501

NV色心轴向	晶格动力学矩阵元不对称关系	NV色心轴向	晶格动力学矩阵元不对称关系
无NV色心	$\begin{cases} D_{xy}\left(\boldsymbol{q}\right) = D_{yx}\left(\boldsymbol{q}\right)\\ D_{yz}\left(\boldsymbol{q}\right) = D_{zy}\left(\boldsymbol{q}\right)\\ D_{xz}\left(\boldsymbol{q}\right) = D_{zx}\left(\boldsymbol{q}\right) \end{cases}$	[-1, 1, -1]轴向	$\begin{cases} D_{xy}(\boldsymbol{q}) = -k_{[-1,1,-1]} D_{yx}(\boldsymbol{q}) \\ D_{yz}(\boldsymbol{q}) = -k_{[-1,1,-1]} D_{zy}(\boldsymbol{q}) \\ D_{xz}(\boldsymbol{q}) = k_{[-1,1,-1]} D_{zx}(\boldsymbol{q}) \end{cases}$
[1, 1, 1]轴向	$\begin{cases} D_{xy} (\boldsymbol{q}) = k_{[1,1,1]} D_{yx} (\boldsymbol{q}) \\\\ D_{yz} (\boldsymbol{q}) = k_{[1,1,1]} D_{zy} (\boldsymbol{q}) \\\\ D_{xz} (\boldsymbol{q}) = k_{[1,1,1]} D_{zx} (\boldsymbol{q}) \end{cases}$	[-1, -1, 1]轴向	$\begin{cases} D_{xy}(q) = k_{[-1,-1,1]} D_{yx}(q) \\ D_{yz}(q) = -k_{[-1,-1,1]} D_{zy}(q) \\ D_{xz}(q) = -k_{[-1,-1,1]} D_{zx}(q) \end{cases}$
[1, -1, -1]轴向	$\begin{cases} D_{xy}(\boldsymbol{q}) = -k_{[1,-1,-1]} D_{yx}(\boldsymbol{q}) \\ D_{yz}(\boldsymbol{q}) = k_{[1,-1,-1]} D_{zy}(\boldsymbol{q}) \\ D_{xz}(\boldsymbol{q}) = -k_{[1,-1,-1]} D_{zx}(\boldsymbol{q}) \end{cases}$		

	表 1	不同轴向 NV 色心的晶格动力学矩阵元的不对称关系
Table 1.	Asymmetrical r	elations of lattice dynamics matrix elements for NV centers of different axes

$$\begin{cases} D_{xy}\left(\boldsymbol{q}\right) = \left(2f_1/M_l^{\alpha}\right)\eta\sin q_x a\sin q_y a,\\ D_{xz}\left(\boldsymbol{q}\right) = \left(2f_1/M_l^{\alpha}\right)\eta\sin q_x a\sin q_z a,\\ D_{yz}\left(\boldsymbol{q}\right) = \left(2f_1/M_l^{\alpha}\right)\eta\sin q_y a\sin q_z a, \end{cases}$$
(19b)

其中,  $f_1$ 是最近邻力常数,  $f_2$ 是次近邻力常数,  $\eta = f_2/f_1$ 是次近邻力常数与最近邻力常数之比,  $\alpha$ 是金刚石近邻原子间平衡间距, a = 1.544 Å, 波矢  $q = (q_x, q_y, q_z)$ .

对于四种轴向的 NV 色心金刚石晶体, 晶格动 力学矩阵元的不对称关系如表 1 所列. 其中, *k*<sub>[1,1,1]</sub>, *k*<sub>[1,-1,-1]</sub>, *k*<sub>[-1,1,-1]</sub>和 *k*<sub>[-1,-1,1]</sub>分别是 [1, 1, 1] 轴 向、[1, -1, -1] 轴向、[-1, 1, -1] 轴向和 [-1, -1, 1] 轴向 NV 色心金刚石晶体的氮-空位不对称系数.

由于四种轴向 NV 色心的金刚石晶体具有相 似性,在进行声子谱解析时仅晶格动力学矩阵元不 对称关系不同,所以本节仅以 [1, 1, 1] 轴向 NV 色 心的金刚石晶体进行详细解析.在 [1, 1, 1] 轴向 NV 色心金刚石晶体中,令:

$$\begin{cases} b = -D_{xx} (q) - D_{yy} (q) - D_{zz} (q), \\ c = D_{xx} (q) D_{yy} (q) + D_{xx} (q) D_{zz} (q) \\ + D_{yy} (q) D_{zz} (q) - k_{[1,1,1]} D_{xy} (q)^{2} \\ - k_{[1,1,1]} D_{yz} (q)^{2} - k_{[1,1,1]} D_{xz} (q)^{2}, \\ d = k_{[1,1,1]} D_{xy} (q)^{2} D_{zz} (q) \\ + k_{[1,1,1]} D_{yz} (q)^{2} D_{xx} (q) \\ + k_{[1,1,1]} D_{xz} (q)^{2} D_{yy} (q) \\ - 2D_{xy} (q) D_{yz} (q) D_{xz} (q) \\ - D_{xx} (q) D_{yy} (q) D_{zz} (q). \end{cases}$$
(20)

金刚石 NV 色心的第一布里渊区一般点 (非简 并点)上的声子能量为

 $\omega_{\sigma}(\mathbf{q}) = \sqrt{n \cos [u + 2\pi(\sigma - 1)/3] - b/3}, \quad (21)$ 其中,  $u = \arccos \left[ (-\tau/2) (-p/3)^{-3/2} \right]/3; \ \tau = d - bc/3 + 2b^3/27; \ p = c - b^2/3; \ n = \sqrt{-4p/3}; \ \sigma 表 \pi$ 不同本征态,  $\sigma = 1, 2, 3.$  对应的极化向量 $\mathbf{e}_{q\sigma} = (e_{qx\sigma}, e_{qy\sigma}, e_{qz\sigma})$ 的波矢空间的笛卡尔表示为

$$\begin{cases} e_{qx\sigma} = X_{1\sigma} / \sqrt{X_{1\sigma}^2 + X_{2\sigma}^2 + 1}, \\ e_{qy\sigma} = X_{2\sigma} / \sqrt{X_{1\sigma}^2 + X_{2\sigma}^2 + 1}, \\ e_{qz\sigma} = 1 / \sqrt{X_{1\sigma}^2 + X_{2\sigma}^2 + 1}, \end{cases}$$
(22)

式中, X<sub>1</sub><sub>0</sub>和X<sub>2</sub><sub>0</sub>分别为原子实系统的一阶本征态 振动量和二阶本征态振动量, 表达式如下:

$$\begin{cases} X_{1\sigma} = \frac{D_{xy}}{D_{xx} - \lambda_{\sigma}} \cdot \frac{D_{yz} \left( D_{xx} - \lambda_{\sigma} \right) - D_{xy} D_{xz}}{\left( D_{yy} - \lambda_{\sigma} \right) \left( D_{xx} - \lambda_{\sigma} \right) - D_{xy}^{2}} \\ - \frac{D_{xz}}{D_{xx} - \lambda_{\sigma}}, \\ X_{2\sigma} = -\frac{D_{yz} \left( D_{xx} - \lambda_{\sigma} \right) - D_{xy} D_{xz}}{\left( D_{yy} - \lambda_{\sigma} \right) \left( D_{xx} - \lambda_{\sigma} \right) - D_{xy}^{2}}, \end{cases}$$
(23)

其中,  $\lambda_{\sigma}$ 为第 $\sigma$ 本征态 ( $\sigma$ = 1,2,3) 的本征值.

由 (19)—(23) 式可以解析出 [1, 1, 1] 轴向 NV 色心金刚石晶体特征线及特征面的声子谱,其 中,  $\Lambda$ 特征线及 $q_z = 0$ 特征面的解析结果如下.

1) 第一布里渊区 $\Lambda$ 特征线上 $(q_x = q_y = q_z = q)$ 的声子谱:

$$\omega_1 = \sqrt{n\cos u - b/3}, \quad \omega_2 = \sqrt{n\cos [u + 2\pi/3] - b/3}, \quad \omega_3 = \sqrt{n\cos [u + 4\pi/3] - b/3}. \tag{24}$$
$$\stackrel{\text{def}}{=} q_x = q_y = q_z = q \; \text{bf}, \; \Leftrightarrow$$

$$\begin{cases} A_{[1,1,1]}^{A} = \left(2f_{1}/3k_{[1,1,1]}M_{l}^{\alpha}\right)\left[2 - 2\cos\left(qa/2\right) + \eta - \eta\cos\left(qa\right)\right],\\ B_{[1,1,1]}^{A} = \left(2f_{1}/3k_{[1,1,1]}M_{l}^{\alpha}\right)\left[\sin\left(qa/2\right) + 2\cos\left(qa/2\right)\sin\left(qa/2\right)\sin\left(qa\right)\right], \end{cases}$$
(25)

(24) 式化简为

$$\omega_1 = \sqrt{A^A_{[1,1,1]} + 2B^A_{[1,1,1]}}, \quad \omega_2 = \omega_3 = \sqrt{A^A_{[1,1,1]} - B^A_{[1,1,1]}}.$$
(26)

根据 (22) 式,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ 分别对应的极化向量为

$$\begin{cases} \boldsymbol{e}_{q1} = \left(\frac{X_{11}}{\sqrt{X_{11}^2 + X_{21}^2 + 1}}, \frac{X_{21}}{\sqrt{X_{11}^2 + X_{21}^2 + 1}}, \frac{1}{\sqrt{X_{11}^2 + X_{21}^2 + 1}}\right) = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right), \\ \boldsymbol{e}_{q2} = \left(\frac{X_{12}}{\sqrt{X_{12}^2 + X_{22}^2 + 1}}, \frac{X_{22}}{\sqrt{X_{12}^2 + X_{22}^2 + 1}}, \frac{1}{\sqrt{X_{12}^2 + X_{22}^2 + 1}}\right) = \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0\right), \\ \boldsymbol{e}_{q3} = \left(\frac{X_{13}}{\sqrt{X_{13}^2 + X_{23}^2 + 1}}, \frac{X_{23}}{\sqrt{X_{13}^2 + X_{23}^2 + 1}}, \frac{1}{\sqrt{X_{13}^2 + X_{23}^2 + 1}}\right) = \left(-\frac{1}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}, \frac{\sqrt{6}}{3}\right). \end{cases}$$

$$(27)$$

因此,  $\omega_1$ 是纵向声子,  $\omega_2$ 与 $\omega_3$ 是横向声子, 而且横向声子在第一布里渊区 $\Lambda$ 特征线上有二重简并. 2) 第一布里渊区 $q_z = 0$ 平面的声子谱.

第一布里渊区 $q_z = 0$ 特征面的声子谱同 (21)式, 但其条件满足 $q_z = 0$ , 令:

$$\begin{cases}
A_{[1,1,1]}^{q_{z}=0} = \left(f_{1}/k_{[1,1,1]}M_{l}^{\alpha}\right)\left\{2+4\eta-(1+\eta)\left[\cos\left(q_{x}a\right)+\cos\left(q_{y}a\right)\right]\right\}, \\
B_{[1,1,1]}^{q_{z}=0} = \left(f_{1}/k_{[1,1,1]}M_{l}^{\alpha}\right)\left[2\eta\cos\left(q_{x}a\right)\cos\left(q_{y}a\right)\right], \\
C_{[1,1,1]}^{q_{z}=0} = \left(f_{1}/k_{[1,1,1]}M_{l}^{\alpha}\right)\left\{(1+\eta)^{2}\left[\cos\left(q_{x}a\right)-\cos\left(q_{y}a\right)\right]^{2}+4\eta^{2}\sin^{2}\left(q_{x}a\right)\sin^{2}\left(q_{y}a\right)\right\}^{1/2}, \\
D_{[1,1,1]}^{q_{z}=0} = \left(2\eta f_{1}/k_{[1,1,1]}M_{l}^{\alpha}\right)\left[2-\cos\left(q_{x}a\right)+\cos\left(q_{y}a\right)\right].
\end{cases}$$
(28)

可得

其中,

$$\begin{cases}
\omega_1 = \omega_3 \\
= \sqrt{A_{[1,1,1]}^{q_z=0} - B_{[1,1,1]}^{q_z=0} + C_{[1,1,1]}^{q_z=0}}, \\
\omega_2 = \sqrt{D_{[1,1,1]}^{q_z=0}}.
\end{cases}$$
(29)

根据 (22) 式,  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ 分别对应的极化向量为

$$\begin{cases} \boldsymbol{e}_{q1} = \left(\frac{e}{\sqrt{e^2 + 1}}, \frac{1}{\sqrt{e^2 + 1}}, 0\right), \\ \boldsymbol{e}_{q2} = (0, 0, 1), \\ \boldsymbol{e}_{q3} = \left(\frac{e}{\sqrt{e^2 + 1}}, \frac{1}{\sqrt{e^2 + 1}}, 0\right), \end{cases}$$
(30)

 $e = \frac{1}{2\eta \sin(q_x a) \sin(q_y a)}$   $\times \left\{ t(1+\eta) [\cos(q_y a) - \cos(q_x a)] + \sqrt{f} \right\},$   $f = (1+\eta)^2 [\cos(q_x a) - \cos(q_y a)]^2$   $+ 4\eta^2 \sin^2(q_y a) \sin^2(q_y a).$ 

因此, $\omega_2$ 是纵向声子, $\omega_1$ 与 $\omega_3$ 是横向声子,而且横向声子在第一布里渊区 $q_z = 0$ 平面上有二重简并.

[1,1,1] 轴向 NV 色心金刚石第一布里渊区内 的其余特征线或特征面的声子谱解析过程与 *A*特 征线和 *qz* = 0特征面类似,均基于 (19)—(23) 式仅 变换波矢 *q*的声子谱条件,详细解析过程不再赘 述. 相关特征线的声子谱分析结果如表 2 所列.

068501-7

01 [1, 1, 1] axis.			
特征线	声子谱波矢条件	声子谱函数	极化向量
Λ线	$q_x = q_y = q_z = q$	$\begin{cases} \omega_1 = \sqrt{A^A_{[1,1,1]} + 2B^A_{[1,1,1]}} \\ \omega_2 = \sqrt{A^A_{[1,1,1]} - B^A_{[1,1,1]}} \\ \omega_3 = \sqrt{A^A_{[1,1,1]} - B^A_{[1,1,1]}} \end{cases}$	$\begin{cases} \boldsymbol{e}_{q1} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \\ \boldsymbol{e}_{q2} = \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0\right) \\ \boldsymbol{e}_{q3} = \left(-\frac{1}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}, \frac{\sqrt{6}}{3}\right) \end{cases}$
$\Delta$ 线( $\Gamma F$ 线)( $ZQ$ 线)	$q_x = q_z = 0$	$\begin{cases} \omega_1 = \sqrt{A_{[1,1,1]}^{\Delta} + B_{[1,1,1]}^{\Delta}} \\ \omega_2 = \sqrt{B_{[1,1,1]}^{\Delta}} \\ \omega_3 = \sqrt{B_{[1,1,1]}^{\Delta}} \end{cases}$	$\begin{cases} \boldsymbol{e}_{q1} = (0, 1, 0) \\ \boldsymbol{e}_{q2} = (1, 0, 0) \\ \boldsymbol{e}_{q3} = (0, 0, 1) \end{cases}$
∑线	$q_x = q_y = q,  q_z = 0$	$\begin{cases} \omega_1 = \sqrt{A_{[1,1,1]}^{\Sigma} + B_{[1,1,1]}^{\Sigma}} \\ \omega_2 = \sqrt{A_{[1,1,1]}^{\Sigma} - B_{[1,1,1]}^{\Sigma}} \\ \omega_3 = \sqrt{C_{[1,1,1]}^{\Sigma}} \end{cases}$	$\begin{cases} \boldsymbol{e}_{q1} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0\right) \\ \boldsymbol{e}_{q2} = \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0\right) \\ \boldsymbol{e}_{q3} = (0, 0, 1) \end{cases}$
$M$ 线 $(\Gamma Z$ 线 $)(FQ$ 线)	$q_x = q_y = 0$	$\begin{cases} \omega_1 = \sqrt{A_{[1,1,1]}^M + B_{[1,1,1]}^M} \\ \omega_2 = \sqrt{B_{[1,1,1]}^M} \\ \omega_3 = \sqrt{B_{[1,1,1]}^M} \end{cases}$	$\begin{cases} \boldsymbol{e}_{q1} = (0,0,1) \\ \boldsymbol{e}_{q2} = (1,0,0) \\ \boldsymbol{e}_{q3} = (0,1,0) \end{cases}$

表 2 [1, 1, 1] 轴向 NV 色心金刚石布里渊区特征线的声子谱解析结果 Table 2. Phonon spectrum analysis results at the characteristic line of the Brillouin zone in the diamond with the NV center of [1, 1, 1] axis.

$$\begin{split} &\dot{\Xi}: \ A_{[1,1,1]}^{\Delta} = \left(2f_1/3k_{[1,1,1]}M_l^{\alpha}\right)\left[2 - 2\cos\left(q_ya/2\right)\right], \ B_{[1,1,1]}^{\Delta} = \left(2f_1/3k_{[1,1,1]}M_l^{\alpha}\right)\left[\eta - \eta\cos\left(q_ya\right)\right], \\ &A_{[1,1,1]}^{\Sigma} = \left(f_1/3k_{[1,1,1]}M_l^{\alpha}\right)\left\{3 - 2\cos\left(qa/2\right) - \cos\left(qa\right) + \left[2\eta - 2\eta\cos\left(qa\right)\right]\right\}, \ B_{[1,1,1]}^{\Sigma} = \left(f_1/3k_{[1,1,1]}M_l^{\alpha}\right)\left[1 - \cos\left(qa\right)\right], \\ &C_{[1,1,1]}^{\Sigma} = \left(2f_1/3k_{[1,1,1]}M_l^{\alpha}\right)\left[2 - 2\cos\left(qa/2\right)\right], \ A_{[1,1,1]}^{M} = \left(2f_1/3k_{[1,1,1]}M_l^{\alpha}\right)\left[2 - 2\cos\left(q_za/2\right)\right], \\ &B_{[1,1,1]}^{M} = \left(2f_1/3k_{[1,1,1]}M_l^{\alpha}\right)\left[\eta - \eta\cos\left(q_za\right)\right]. \end{split}$$

## 3.3 NV 色心的声子热力学解析

3.3.1 声子热平衡解析

在 NV 色心自旋跃迁过程是在振动态声子热 平衡条件下进行的, 且达到热平衡的过程比自旋跃 迁的速率快得多, 所以需要对 NV 色心声子共振系 统的热力学性质进行解析.

在热平衡条件下,一个频率为 $\omega_{\sigma}$ 的振动模 $\omega_{\sigma}(q)$ , 处于本征态 $\sigma$ ,模中有n个声子的概率 $P_n$ ,正比于玻 尔兹曼 (Boltzmann) 因子: exp $[-n\hbar\omega_{\sigma}(q)/(k_{\rm B}T)]$ ,  $k_{\rm B}$ 是 Boltzmann 常数, T为声子热平衡温度.

因总概率 $\sum_{n} P_n = 1$ ,  $P_n$ 可以表示为

$$P_{n} = \frac{\exp\left[-n\hbar\omega_{\sigma}\left(\boldsymbol{q}\right)/(k_{\mathrm{B}}T)\right]}{\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-n\hbar\omega_{\sigma}\left(\boldsymbol{q}\right)/(k_{\mathrm{B}}T)\right]}$$
$$= \left[1 - \mathrm{e}^{-\hbar\omega_{\sigma}\left(\boldsymbol{q}\right)/(k_{\mathrm{B}}T)}\right]\mathrm{e}^{-n\hbar\omega_{\sigma}\left(\boldsymbol{q}\right)/(k_{\mathrm{B}}T)}.$$
(31)

令 $\gamma = e^{-n\hbar\omega_{\sigma}(\mathbf{q})/(k_{\rm B}T)},$  (31) 式变换为

$$P_n = (1 - \gamma) \gamma^n. \tag{32}$$

频率为 $\omega_{\sigma}(q)$ 的振动模中的热平均声子数 $\langle n \rangle$ 可以表示为

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \exp\left[-n\hbar\omega_{\sigma}\left(\boldsymbol{q}\right)/(k_{\rm B}T)\right]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-n\hbar\omega_{\sigma}\left(\boldsymbol{q}\right)/(k_{\rm B}T)\right]}$$
$$= \frac{\mathrm{e}^{-\hbar\omega_{\sigma}(\boldsymbol{q})/(k_{\rm B}T)}}{1 - \mathrm{e}^{-\hbar\omega_{\sigma}(\boldsymbol{q})/(k_{\rm B}T)}} = \frac{\gamma}{1 - \gamma}.$$
(33)

068501-8
化简 (33) 式得到

$$\gamma = \frac{\langle n \rangle}{1 + \langle n \rangle}.\tag{34}$$

代入γ,可得到声子热平衡温度函数,即:

$$T = \frac{-\hbar\omega_{\sigma}\left(\boldsymbol{q}\right)}{k_{\rm B}\ln\left(\frac{\langle n\rangle}{1+\langle n\rangle}\right)}.$$
(35)

为了定量计算不同轴向结构参数金刚石 NV 色心的声子热力学性质,结合 (21)式和 (35)式 NV 色心金刚石晶体的不同轴向结构参数声子热平衡 温度为

$$T = \frac{-\hbar \sqrt{n \cos\left[u + 2\pi(\sigma - 1)/3\right] - b/3}}{k_{\rm B} \ln\left(\frac{n}{1+n}\right)}.$$
 (36)

其中,  $\langle n \rangle$ 表示平均声子数. (36) 式中, 参数 u, b, n均与 NV 色心金刚石晶体轴向结构有关. 特别地, 取 $\sigma$ =1时的声子热平衡温度, 所以 (36) 式可转化为

$$T = \frac{-\hbar\sqrt{n\cos u - b/3}}{k_{\rm B}\ln\left(\frac{\langle n\rangle}{1 + \langle n\rangle}\right)}.$$
(37)

对于 [1, 1, 1] 轴向 NV 色心金刚石, 声子热平 衡温度解析结果如表 3 所列, 其中,  $T_A$ ,  $T_\Delta$ ,  $T_\Sigma$ 和  $T_M$ 分别为声子极化方向为  $\Lambda$ 线、 $\Delta$ 线、 $\Sigma$ 线和 M线方向的声子热平衡温度.

#### 3.3.2 比热解析

比热是反应晶体的重要物理量之一,本节基于 Debye模型对声子模式下 NV 色心金刚石晶格三维 模型进行比热解析,探究声子作用对 NV 色心金刚 石晶格的比热影响机理.

在金刚石 NV 色心三维波矢空间内, 格波的等 频面为球面, 在 $q \rightarrow q + dq$ 方向上波速为 $v_q$ 的格波 数目 $dz_q$ 为

$$dz_{\boldsymbol{q}} = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi(\boldsymbol{q})^2 d(\boldsymbol{q}) = \frac{\omega_{\sigma}(\boldsymbol{q})}{2\pi^2 (v_{\boldsymbol{q}})^3} d\omega_{\sigma}, \qquad (38)$$

其中, V是含 NV 色心金刚石的晶格体积, 且  $3/(v_q)^3 = 1/(v_H)^3 + 2/(v_T)^3$ ; v<sub>H</sub>是横向声子波速;  $v_T$ 是纵向声子波速.

由 (38) 式可得到声子模式下的 NV 色心金刚 石的晶格振动密度  $\rho [\omega_{\sigma} (q)]$ :

$$\rho\left[\omega_{\sigma}\left(\boldsymbol{q}\right)\right] = \frac{3V\omega_{\sigma}^{2}\left(\boldsymbol{q}\right)}{2\pi^{2}(v_{q})^{3}} = \frac{V\omega_{\sigma}^{2}\left(\boldsymbol{q}\right)\left[\left(v_{\mathrm{T}}\right)^{3} + 2\left(v_{\mathrm{H}}\right)^{3}\right]}{2\pi^{2}(v_{\mathrm{H}})^{3}(v_{\mathrm{T}})^{3}}.$$
(39)

根据 (39) 式可得到声子模式下的 NV 色心金 刚石的晶格自由能:

$$E_{\rm V} = \frac{V\omega_{\sigma}^{2} \left(\boldsymbol{q}\right) \left[\left(v_{\rm T}\right)^{3} + 2\left(v_{\rm H}\right)^{3}\right]}{2\pi^{2} (v_{\rm H})^{3} (v_{\rm T})^{3}} \times \int_{0}^{\omega_{m}} \frac{\hbar \left(\omega_{\sigma}\right)^{3} \left(\boldsymbol{q}\right)}{\left[\mathrm{e}^{\hbar\omega_{\sigma}(\boldsymbol{q})/(k_{\rm B}T)} - 1\right]^{2}} \mathrm{d}\omega_{\sigma}, \qquad (40)$$

其中,  $\omega_m = \frac{3(v_{\rm T})^3 + 6(v_{\rm H})^3}{(v_{\rm H})^3(v_{\rm T})^3} \sqrt[3]{6\pi^2 N/V}$ , N为 NV 色心金刚石的晶格原子数目.

根据 (40) 式可以得到声子模式下的 NV 色心 金刚石的晶格热容量:

$$C_{\rm V} = \frac{V\omega_{\sigma}^{2}\left(\boldsymbol{q}\right)\left[\left(v_{\rm T}\right)^{3} + 2\left(v_{\rm H}\right)^{3}\right]}{2\pi^{2}\left(v_{\rm H}\right)^{3}\left(v_{\rm T}\right)^{3}} \int_{0}^{\omega_{m}} \left(\frac{\hbar\omega_{\sigma}\left(\boldsymbol{q}\right)}{k_{\rm B}T}\right)^{2} \times \frac{\hbar\left(\omega_{\sigma}\right)^{3}\left(\boldsymbol{q}\right)}{\left[\mathrm{e}^{\hbar\omega_{\sigma}\left(\boldsymbol{q}\right)/\left(k_{\rm B}T\right)} - 1\right]^{2}} \mathrm{d}\omega_{\sigma}.$$
(41)

为了定量计算不同轴向结构参数金刚石 NV 色心的声子热力学性质,根据 (21)式,令 $\omega_{\sigma}(q) = \sqrt{n\cos[u+2\pi(\sigma-1)/3]-b/3}$ ,参数 u, b, n均与 NV 色心金刚石晶体轴向结构有关,将 (21)式代 入 (40)式和 (41)式可分别解析出 NV 色心金刚 石晶体的不同轴向结构晶格自由能和晶格热容量.

表 3 [1, 1, 1] 轴向 NV 色心金刚石的声子热平衡温度解析结果

Table 3. Phonon thermal equilibrium temperature analysis results of the diamond with the NV center of [1, 1, 1] axis.			
声子极化方向	声子热平衡温度	声子极化方向	声子热平衡温度
<i>A</i> 线方向	$T_{\Lambda} = \frac{-\hbar \sqrt{A^{\Lambda}_{[1,1,1]} + 2B^{\Lambda}_{[1,1,1]}}}{k_{\rm B} \ln \left(\frac{\langle n \rangle}{1 + \langle n \rangle}\right)}$	$\Sigma$ 线方向	$T_{\Sigma} = \frac{-\hbar \sqrt{A_{[1,1,1]}^{\Sigma} + B_{[1,1,1]}^{\Sigma}}}{k_{\rm B} \ln \left(\frac{\langle n \rangle}{1 + \langle n \rangle}\right)}$
$\Delta$ 线方向	$T_{\Delta} = \frac{-\hbar \sqrt{A_{[1,1,1]}^{\Delta} + B_{[1,1,1]}^{\Delta}}}{k_{\rm B} {\rm ln} \left(\frac{\langle n \rangle}{1 + \langle n \rangle}\right)}$	M线方向	$T_M = \frac{-\hbar \sqrt{A^M_{[1,1,1]} + B^M_{[1,1,1]}}}{k_{\rm B} {\rm ln}\left(\frac{\langle n \rangle}{1 + \langle n \rangle}\right)}$

注: 参数  $A_{[1,1,1]}^{\Lambda}, B_{[1,1,1]}^{\Lambda}, A_{[1,1,1]}^{\Delta}, B_{[1,1,1]}^{\Delta}, A_{[1,1,1]}^{\Sigma}, B_{[1,1,1]}^{\Sigma}, A_{[1,1,1]}^{M}$  和  $B_{[1,1,1]}^{M}$  同表2.

4 NV 色心声子谱及热力学性质第一 性原理计算

#### 4.1 计算方法

本文基于应变诱导能量转移的电子-声子相互 作用哈密顿量模型和密度泛函理论<sup>[50]</sup>,采用分子 动力学仿真软件 CASTEP 构建不同轴向的 NV 色 心金刚石晶体的结构模型,在声子共振调控条件下 的氮-空位色心的结构优化模型,分析该优化模型 不同 NV 色心占位时的结构特性、声子特性和热力 学特性.

本文的第一性原理计算是基于密度泛函理论, 采用分子动力学软件 CASTEP 通过平面波赝势 方法实现.为了准确描述氮-空位原子域电子间的 关联作用,计算基于广义密度近似的 Ceperley Alder-Perdew Zunger 模型, 晶胞中价电子与离子 核的相互作用通过超软赝势 Ultrasoft 描述.第一 布里渊区内采用 8 × 8 × 8 的 Monkhorst-Pack 网 格.自洽计算的收敛精度为总能量的变化低于 10<sup>-8</sup> eV. 晶胞内各原子的受力不超过 0.01 eV/Å.

声子谱的计算是基于密度泛函微扰理论的局 域密度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerh 模型实 现. 计算过程中, 布里渊区内格波的波矢 q采用 6× 6×6的无偏移网格.考虑材料泊松系数随体积的 变化, 声子热力学性质的计算采用晶格振动谐振近 似下的 Debye 模型. 在采用有限粒子数来模拟实 际体系中粒子的运动时, 通过施加三维周期性边界 条件使处于模拟体系中的粒子的运动空间成为赝 无限来减少界面对体系中粒子振动的影响. 在模拟 体系设定的温度、压力和粒子的初始速度下, 基于 等温等压系综, 根据埃瓦尔德 (Ewald) 求和技术<sup>[51]</sup> 进行解析, 每个平衡态计算 10000 步, 步长为 1 fs.

#### 4.2 计算结果

#### 4.2.1 结构特性

基于分子动力学软件 CASTEP 对不同轴向 NV 色心的晶格结构进行优化,使晶格能最低.不同轴 向 NV 色心金刚石的晶格能优化特征如图 6 所示. 从图 6 可以看出,经过结构优化迭代后,晶格能降 到平衡状态.结构优化后纯净无缺陷的金刚石晶格 总能量为-309.802 eV, [1, 1, 1] 轴向的 NV 色心金 刚石晶格能为-1198.548 eV,其余三种轴向的 NV 色心金刚石晶格能相差不大,约为-1197.3 eV. 所以,含 NV 色心缺陷的金刚石晶格能小于纯净无 缺陷的金刚石.



图 6 不同轴向 NV 色心金刚石的晶格能优化特征 Fig. 6. Lattice energy optimization characteristics for the diamond with NV centers of different axes.

晶格能优化后的不同轴向 NV 色心金刚石的 带隙特征如图7所示.从图7可以看出,无NV色 心金刚石的带隙特征是沿着第一布里渊区特征点 W点、L点、 $\Gamma$ 点、X点、W点和 K点连线展开的. 四种轴向 NV 色心金刚石的带隙特征是沿着第一 布里渊区特征点 $\Gamma$ 点、F点、Q点、Z点和 $\Gamma$ 点连 线展开的. 无 NV 色心金刚石的带隙为 4.325 eV. [1,1,1] 轴向、[1,-1,-1] 轴向、[-1,1,-1] 轴向和 [-1, -1, 1] 轴向的 NV 色心金刚石的带隙分别为 0.6257, 1.6012, 1.2295, 1.2864 eV. 因此, 相比于纯 净无缺陷金刚石,含有 NV 色心的金刚石减小了导 带的最低点和价带的最高点的能量之差. 电子由价 带被激发到导带更容易,本征载流子浓度更高,电 导率更高. 对比四种不同轴向 NV 色心金刚石的带 隙特征可知, [1, 1, 1] 轴向 NV 色心金刚石的带隙 最低,具有最高的本征载流子浓度和电导率.反之, [1,-1,-1] 轴向 NV 色心金刚石的带隙最高, 其本 征载流子浓度和电导率最低.

不同轴向 NV 色心金刚石的态密度曲线如 图 8 所示,可以看出,含 NV 色心的金刚石态密度 (density of states, DOS)分布较纯净无缺陷金刚 石的局域尖峰更加明显. [1, 1, 1] 轴向、[1, -1, -1] 轴向、[-1, 1, -1] 轴向和 [-1, -1, 1] 轴向的 NV 色心金刚石的最大 DOS 分别为 3.3149, 3.7512, 3.5727, 3.5695 electrons/eV, 对应的晶格能位分别 为-5.78, -5.96, -5.83, -5.82 eV. 纯净无缺陷的金



图 7 不同轴向 NV 色心金刚石的带隙特征 (a) 无 NV 色心; (b) [1, 1, 1] 轴向; (c) [1, -1, -1] 轴向; (d) [-1, 1, -1] 轴向; (e) [-1, -1, 1] 轴向

Fig. 7. Band gap characteristics for the diamond with NV centers of different axes: (a) Without NV center; (b) axis direction of [1, 1, 1]; (c) axis direction of [1, -1, -1]; (d) axis direction of [-1, 1, -1]; (e) axis direction of [-1, -1, 1].

刚石的最大 DOS 仅为 1.2516 electrons/eV, 对应的晶格能位为 8.29 eV. 因此, 含有 NV 色心的金刚石相比于纯净无缺陷金刚石具有更强的电子局域化性质. 从图 8 还能看出不同轴向 NV 色心金刚石的能带特性.由于赝能隙直接反映了该体系成键的共价性的强弱. 赝能隙越宽, 共价性越强.含NV 色心的金刚石的赝能隙较纯净无缺陷金刚石的赝能隙更窄. 因此, 其共价键较纯净无缺陷金刚石更弱. 从 DOS 曲线还可以看出不同轴向 NV 色心金刚石在一定的晶格能区间均具有零带隙, 与图 7 结果相吻合.

#### 4.2.2 声子特性

图 9 为不同轴向 NV 色心金刚石沿着第一布 里渊区特征线的声子谱. 从图 9 可以看出, 纯净无 缺陷金刚石的原胞具有 2 个原子, 产生 6 个色散关 系 (3 个声分支和 3 个光学分支). 含 NV 色心金刚 石的第一布里渊区模型是通过对称扩展交界面的 方式形成的, 其原胞具有 7 个原子, 产生 21 个色 散关系 (6 个声分支和 15 个光学分支). 纯净无缺 陷金刚石和四种不同轴向 NV 色心的金刚石的禁 带宽度最窄的地方均出现在 Γ 点处, 且价带的最高









图 9 不同轴向 NV 色心金刚石的声子谱 (a) 无 NV 色心; (b) [1, 1, 1] 轴向; (c) [1, -1, -1] 轴向; (d) [-1, 1, -1] 轴向; (e) [-1, 1, 1] 轴向

Fig. 9. Phonon spectrum curves of the diamond with NV centers of different axes: (a) Without NV center; (b) axis direction of [1, 1, 1]; (c) axis direction of [1, -1, -1]; (d) axis direction of [-1, 1, -1]; (e) axis direction of [-1, -1, 1].

点与导带最低点在同一点,故属于直接带隙.四种 不同轴向 NV 色心的金刚石声子谱略有差异,这是 不同轴向 NV 色心金刚石晶体的晶格动力学矩阵 元不对称关系导致的.

分析不同轴向 NV 色心金刚石声子态密度 (图 10) 可发现, 纯净无缺陷金刚石晶体中声子振 动模式主要出现在 10-38 THz 频段, 特别在 35-37 THz 频段最大声子态密度为 0.13395 (unit cell)/THz,在此频段下出现声子振动模式的概率 较高. 四种不同轴向的声子态密度曲线略有差异, [1,1,1] 轴向 NV 色心金刚石具有较多的大概率声 子振动模式频段,其最大声子态密度为 0.10904 (unit cell)/THz. [1, -1, -1] 轴向、[-1, 1, -1] 轴向 和 [-1, -1, 1] 轴向的 NV 色心金刚石的大概率声 子振动模式频段基本一致. [1, -1, -1] 轴向、[-1, 1, -1] 轴向和 [-1, -1, 1] 轴向的 NV 色心金刚石的最 大声子态密度分别为 0.12681, 0.1308, 0.13211 (unit cell)/THz. 由图 10 可知, 四种不同轴向 NV 色心金刚石的声子主共振频段均处于 THz 量级, 声子耦合激励至主共振频率技术较难实现. NV 色 心金刚石的次共振频率约为 [800, 1200] MHz. 根 据该频段设计等效的声表面波共振机构,其叉指的 宽度 w 为 1.5 μm. 由于声表面波在金刚石中传播 速度  $v_{\rm s}$  约为 5600 m/s, 且声表面波中心频率  $\omega_{\rm m} =$ v<sub>s</sub>/4w. 推算设计的声表面波叉指电极中心频率约 为930 MHz, 处于次共振频率范围. 在该声子共振





Fig. 10. Phonon state density curves of the diamond with NV centers of different axes.

调控参数条件下, 声子共振调控方法可有效增大 氮-空位色心的自旋跃迁概率.

#### 4.2.3 热力学特性

Debye 温度不仅反映晶体点阵的动畸变程度, 还是物质原子间结合力的表征,物质的弹性、硬 度、熔点和比热等物理量均与它有关. 根据不同轴 向 NV 色心金刚石的 Debye 温度曲线 (图 11) 可知, 当温度为 25 K 时, Debye 温度均达到 C 点, 纯净 无缺陷金刚石、[1,1,1] 轴向、[1,-1,-1] 轴向、[-1, 1,-1] 轴向和 [-1,-1,1] 轴向的 NV 色心金刚石的 C点 Debye 温度值分别为 2614.50934, 3379.62378, 1233.70678, 1145.47014, 1165.59051 K. 当温度为 500 K 以上时, 不同轴向 NV 色心金刚石的 Debye 温度均达到稳定,纯净无缺陷金刚石、[1,1,1]轴 向、[1,-1,-1] 轴向、[-1,1,-1] 轴向和 [-1,-1,1] 轴向的 NV 色心金刚石的稳定 Debye温度值分别 为1489.99201,1575.97472,1542.95619,1547.77852, 1547.94141 K. 从稳定 Debye 温度可知, 纯净无缺 陷金刚石的稳定 Debye 温度高于含 NV 色心的金 刚石,因此,纯净无缺陷金刚石的原子健结合力更 强, 熔点更高. 同理, 对于四种不同轴向 NV 色心 的金刚石来说, [1, 1, 1] 轴向 NV 色心金刚石的原 子健结合力和熔点略大于其余三种轴向.



图 11 不同轴向 NV 色心金刚石的 Debye 温度特征 (a) 特征曲线; (b) 特征值

Fig. 11. Debye temperture characteristics of the diamond with NV centers of different axes: (a) Characteristic curves; (b) characteristic values. 不同轴向 NV 色心金刚石的声子热力学曲线 (图 12) 表明, 热焓、热熵随着温度的升高而增加, 且纯净无缺陷金刚石的热焓随着温度升高, 其增长 幅度远小于含 NV 色心的金刚石 (图 12(a)). 同时, 热熵的增长幅度也远小于含 NV 色心的金刚石 (图 12(b)). 另外, 自由能随着温度的升高而下降, 且纯净无缺陷金刚石自由能的下降幅度不及含 NV 色心的金刚石 (图 12(c)). 四种不同轴向 NV 色心 的金刚石的声子热力学性质差异不明显. 纯净无缺 陷金刚石与含 NV 色心的金刚石相比, 具有更加稳 定的热力学性质. 图 12(a)、图 12(b) 和图 12(c) 还 分别基于三次多项式方程 ( $y = A + Bx^2 + Cx^3$ ) 对 不同轴向 NV 色心金刚石的热焓、热熵和自由能曲 线进行拟合, 其拟合方程分别列入图 12 中. 基于 上述拟合方程可描述和预测不同轴向 NV 色心金 刚石的热焓、热熵和自由能等声子热力学性质.研 究结果还表明,系统声子模式的演化依赖于 NV 色 心的占位,声子模式强化伴随着热力学熵的降低.

不同轴向 NV 色心金刚石的热容曲线 (图 13) 表明, 热容随着温度的升高而增加, 且逐渐趋向于 平衡. 高温下纯净无缺陷金刚石的热容远小于含 NV 色心的金刚石. 四种不同轴向 NV 色心的金刚石的 热容性质差异不明显. 特别的, 当温度为 250 K 时, 纯净无缺陷金刚石、[1, 1, 1] 轴向、[1, -1, -1] 轴 向、[-1, 1, -1] 轴向和 [-1, -1, 1] 轴向的热容分别 为1.999,11.874,12.751,12.473,12.469 cal/(cell·K). 当温度为 1000 K 时, 对应的热容分别为 10.108, 36.975, 37.157, 37.131, 37.130 cal/(cell·K).



图 12 不同轴向 NV 色心金刚石的声子热力学曲线 (a) 热力学晗; (b) 热力学熵; (c) 热力学自由能

Fig. 12. Debye temperture curves of the diamond with NV centers of different axes: (a) Enthalpy; (b) entropy; (c) free Energy.



图 13 不同轴向 NV 色心金刚石的热容特性 (a) 热容曲 线; (b) 热容值

Fig. 13. Heat capacity characteristics of the diamond with NV centers of different axes: (a) Heat capacity curves; (b) heat capacity values.

5 结 论

本文引入耦合声子场对 NV 色心自旋进行共振调控,重点研究声子模式下 NV 色心的自旋操控机理和热力学性质,研究内容及相关结论如下:

1) 基于波函数和晶格的点阵位移矢量关系, 分析了声子与晶格能量交互作用,研究了基于声子 共振调控的 NV 色心的自旋跃迁机理,建立了基于 应变诱导的能量转移声子-自旋交互耦合激发模型.

2) 基于 NV 色心晶格振动理论, 引入满足布 洛赫定理的系数矩阵, 建立了 [1, 1, 1] 轴向 NV 色 心第一布里渊区特征区域的声子谱特征函数, 并对 相应的极化向量进行了解析. 解析结果表明: 横向 声子ω<sub>2</sub>与ω<sub>3</sub>在 NV 色心金刚石晶格的第一布里渊 区 Λ特征线产生二重简并; 横向声子ω<sub>1</sub>与ω<sub>3</sub>在其 第一布里渊区 q<sub>z</sub> = 0平面上产生二重简并.

3) 基于 Debye 模型, 考虑热膨胀效应, 对声子 共振系统的声子热平衡性质进行解析, 建立 [1, 1, 1] 轴向 NV 色心沿着声子极化方向的声子热平衡温 度模型. 同时, 对声子模式下不同轴向 NV 色心结 构的晶格自由能和晶格热容量进行了解析. 解析结 果表明: NV 色心金刚石晶体的声子热平衡温度, 晶格自由能和晶格热容量均与其晶体结构参数密 切相关. 4) 基于分子动力学仿真软件 CASTEP 和密 度泛函理论进行第一性原理研究,构建了声子模式 下不同轴向 NV 色心的结构优化模型,并分析了其 结构特性、声子特性和热力学特性.研究结果表明, 系统声子模式的演化依赖于氮-空位的占位,声子 模式强化伴随着热力学熵的降低.含 NV 色心的金 刚石共价键较纯净无缺陷金刚石更弱,热力学性质 更不稳定.含 NV 色心金刚石的声子主共振频段均 处于 THz 量级,次共振频率约为 [800,1200] MHz. 声子耦合激励至主共振频率技术较难实现.根据次 共振频段设计叉指宽度为 1.5 μm 的声表面波共振 机构,其中心频率约为 930 MHz.在该声子共振调 控参数条件下,声子共振调控方法可有效增大氮-空位色心的自旋跃迁概率,实现氮-空位色心原子 自旋操控效率的提高.

本文工作为后续研究声子辅助操控 NV 色心 原子自旋,实现自旋跃迁效率的提高具有一定的指 导意义.

#### 参考文献

- [1] Awschalom D D, Flatté M E 2007 Nat. Phys. 3 153
- [2] Rong X, Geng J P, Shi F Z, Liu Y, Xu K B, Ma W C, Kong F, Jiang Z, Wu Y, Du J F 2015 *Nat. Commun.* 6 8748
- [3] Xu K B, Xie T Y, Li Z K, et al. 2017 Phys. Rev. Lett. 118 130514
- [4] Doherty M W, Manson N B, Delaney P, Jelezko F, Wrachtrup J, Hollenberg L C L 2013 Phys. Rep. 528 1
- [5] Schirhagl R, Chang K, Loretz M, Degen C L 2014 Annu. Rev. Phys. Chem. 65 83
- [6] Wrachtrup J, Finkler A 2016 J. Magn. Reson. 269 225
- [7] Fortman B, Takahashi S 2019 J. Phys. Chem. A 123 6350
- [8] Peng S J, Liu Y, Ma W C, Shi F Z, Du J F 2018 Acta Phys. Sin. 16 167601 (in Chinese) [彭世杰, 刘颖, 马文超, 石发展, 杜 江峰 2018 物理学报 16 167601]
- [9] Gustafsson M V, Aref T, Kockum A F, Ekstrom M K, Johansson G, Delsing P 2014 Science 346 207
- [10] Bayrakci S P, Keller T, Habicht K, Keimer B 2006 Science 312 5782
- [11] Yurtseven H, Akay O 2020 J.Mol.Struc. 1217 128451
- [12] Schuetz M J A, Kessler E M, Giedke G, Van dersypen L M K, Lukin M D, Cirac J I 2015 *Phys. Rev. X* 5 031031
- [13] Kervinen M, Rissanen I, Sillanpää M 2018 Phys. Rev. B 97 205443
- [14] Moores B A, Sletten L R, Viennot J J, Lehnert K W 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 227701
- [15] Han X, Zou C L, Tang H X 2016 Phys. Rev. Lett. 117 123603
- [16] Noguchi A, Yamazaki R, Tabuchi Y, Nakamura Y 2017 Phys. Rev. Lett. 119 180505
- [17] Kepesidis K V, Bennett S D, Portolan S, Lukin M D, Rabl P 2013 Phys. Rev. B 88 064105
- [18] Pirkkalainen J M, Cho S U, Li J, Paraoanu G S, Hakonen P J, Sillanpaa M A 2013 Nature 494 211
- [19] O'Connell A D, Hofheinz M, Ansmann M, Bialczak R C,

Lenander M, Lucero E, Neeley M, Sank D, Wang H, Weides M, Wenner J, Martinis J M, Cleland A N 2010 *Nature* 464 697

- [20] Arute F, Arya K, et al. 2019 *Nature* 574 505
- [21] Soykal O O, Ruskov R, Tahan C 2011 Phys. Rev. Lett. 107 235502
- [22] Albrecht A, Retzker A, Jelezko F, Plenio M B 2013 New J. Phys. 15 083014
- [23] Bennett S D, Yao N Y, Otterbach J, Zoller P, Rabl P, Lukin M D 2013 Phys. Rev. Lett. 110 156402
- [24] Wang H, Burkard G 2015 Phys. Rev. B 92 195432
- [25] Gell J R, Ward M B, Young R J, Stevenson R M, Atkinson P, Anderson D, Jones G A C, Ritchie D A, Shields A J 2008 *App. Phys. Lett.* **93** 081115
- [26] Couto O D D, Lazic S, Iikawa F, Stotz J A H, Jahn U, Hey R, Santos P V 2009 Nat. Photon 3 645
- [27] Metcalfe M, Carr S M, Muller A, Solomon G S, Lawall J 2010 Phys. Rev. Lett. 105 037401
- [28] McNeil R P G, Kataoka M, Ford C J B, Barnes C H W, Anderson D, Jones G A C, Farrer I, Ritchie D A 2011 Nature 477 439
- [29] Yeo I, de Assis P L, Gloppe A, Dupont-Ferrier E, Verlot P, Malik N S, Dupuy E, Claudon J, Gerard J M, Auffeves A, Nogues G, Seidelin S, Poizat J P, Arcizet O, Richard M 2014 *Nat. Nanotech* 9 106
- [30] Schulein F J R, Zallo E, Atkinson P, Schmidt O G, Trotta R, Rastelli A, Wixforth A, Krenner H J 2015 Nat. Nanotech. 10 512
- [31] Arcizet O, Jacques V, Siria A, Poncharal P, Vincent P, Seidelin S 2011 Nat. Phys. 7 879
- [32] Kolkowitz S, Jayich A C B, Unterreithmeier Q P, Bennett S D, Rabl P, Harris J G E, Lukin M D 2012 Science 335 1603
- [33] MacQuarrie E R, Gosavi T A, Jungwirth N R, Bhave S A, Fuchs G D 2013 Phys. Rev. Lett. 111 227602
- [34] Teissier J, Barfuss A, Appel P, Neu E, Maletinsky P 2014 Phys. Rev. Lett. 113 020503
- [35] Ovartchaiyapong P, Lee K W, Myers B A, Jayich A C B

2014 Nat. Commun. 5 4429

- [36] MacQuarrie E R, Gosavi T A, Bhave S A, Fuchs G D 2015 *Phys. Rev. B* 92 224419
- [37] Barfuss A, Teissier J, Neu E, Nunnenkamp A, Maletinsky P 2015 Nat. Phys. 11 820
- [38] MacQuarrie E R, Gosavi T A, Moehle A M, Jungwirth N R, Bhave S A, Fuchs G D 2015 Optica 2 233
- [39] Meesala S, Sohn Y I, Atikian H A, Kim S, Burek M J, Choy J T, Loncar M 2016 Phys. Rev. Appl. 5 034010
- [40] Gao W B, Imamoglu A, Bernien H, Hanson R 2015 Nat. Photon. 9 363
- [41] Batalov A, Jacques V, Kaiser F, Siyushev P, Neumann P, Rogers L J, McMurtrie R L, Manson N B, Jelezko F, Wrachtrup J 2009 Phys. Rev. Lett. 102 195506
- [42] Maze J R, Gali A, Togan E, Chu Y, Trifonov A, Kaxiras E, Lukin M D 2011 New J. Phys. 13 025025
- [43] Doherty M W, Manson N B, Delaney P, Hollenberg L C L 2011 New J. Phys. 13 025019
- [44] Rath P, Ummethala S, Nebel C, Pernice W H P 2015 Phys. Status Solidi A 212 2385
- [45] Khanaliloo B, Jayakumar H, Hryciw A C, Lake D P, Kaviani H, Barclay P E 2015 *Phys. Rev. X* 5 041051
- [46] Golter D A, Oo T, Amezcua M, Stewart K A, Wang H L 2016 Phys. Rev. Lett. 116 143602
- [47] Cheng T M, Xian Y Z 2006 Acta Phys. Sin. 55 4828 (in Chinese) [成泰民, 鲜于泽 2006 物理学报 55 4828]
- [48] Golter D A, Oo T, Amezcua M, Lekavicius I, Stewart K A, Wang H L 2016 Phys. Rev. X 6 041060
- [49] Born M, Huang K 1989 Lattice Dynamics Theory (Beijing: Peking University Press) pp42-231 (in Chinese) [玻恩 M, 黄 昆 1989 晶格动力学理论 (北京:北京大学出版社) 第42— 231页]
- [50] Jiang W C, Chen H, Zhang W B 2016 Acta Phys. Sin. 12
   126301 (in Chinese) [蒋文灿, 陈华, 张伟斌 2016 物理学报 12
   126301]
- [51] Fincham D 1994 Mol. Simul. 13 1

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Atomic spin and phonon coupling mechanism of nitrogen-vacancy center<sup>\*</sup>

Shen Xiang <sup>1)</sup> Zhao Li-Ye <sup>1)†</sup> Huang Pu <sup>2)</sup> Kong Xi <sup>2)</sup> Ji Lu-Min <sup>1)</sup>

1) (Key Laboratory of Micro-Inertial Instrument and Advanced Navigation Technology, Ministry of Education,

School of Instrument Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

2) (School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

( Received 4 November 2020; revised manuscript received 19 December 2020 )

#### Abstract

The nitrogen-vacancy center structure of diamond has attracted widespread attention due to its high sensitivity in quantum precision measurement. In this paper, a coupled phonon field is used to resonantly regulate the atomic spins of the nitrogen-vacancy center for improving the spin transition efficiency. Firstly, the interaction between phonons and lattice energy is analyzed based on the relationship between the wave function and the lattice displacement vector. The spin transition mechanism is investigated based on phonon resonance regulation, and the strain-induced energy transferable phonon-spin interaction coupling excitation model is established. Secondly, the coefficient matrix satisfying Bloch's theorem is adopted to develop the phonon spectrum model of the first Brillouin zone characteristic region for different axial nitrogen-vacancy centers. Considering the thermal expansion, the thermal balance properties of phonon resonance system are analyzed and its specific heat model is studied based on the Debye model. Finally, the structure optimization model of different axial nitrogen-vacancy centers under the phonon model is built up based on the molecular dynamics simulation software CASTEP and density functional theory for first-principles research. The structural characteristics, phonon characteristics, and thermodynamic properties of nitrogen-vacancy centers are analyzed. The research results show that the evolution of phonon mode depends on the occupation of the nitrogenvacancy center. A decrease in thermodynamic entropy accompanies the strengthening of the phonon mode. The covalent bond of diamond with nitrogen-vacancy center is weaker than that of a defect-free diamond. The thermodynamic properties of a defect-free diamond are more unstable. The primary phonon resonance frequency of diamond with nitrogen-vacancy centers are on the order of THz, and the secondary phonon resonance frequency is about in a range of 800 and 1200 MHz. A surface acoustic wave resonance mechanism with an interdigital width of 1.5 µm is designed according to the secondary resonance frequency, and its center frequency is about 930 MHz. The phonon resonance control method can effectively increase the spin transition probability of nitrogen-vacancy center under suitable phonon resonance control parameters, and thus realizing the increase of atomic spin manipulation efficiency.

Keywords: nitrogen-vacancy center, phonon coupling, atomic spin, resonance manipulationPACS: 85.35.Gv, 63.22.-m, 03.67.Ac, 63.20.kdDOI: 10.7498/aps.70.20201848

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62071118).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: liyezhao@seu.edu.cn





Institute of Physics, CAS

#### 基于DNA折纸模板的铁原子阵列构建及其信息加密应用

凡洪剑 李江 王丽华 樊春海 柳华杰

Constructions of iron atoms arrays based on DNA origami templates for cryptography applications Fan Hong-Jian Li Jiang Wang Li-Hua Fan Chun-Hai Liu Hua-Jie 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 068702 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201438 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201438 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

基于DNA自组装的金属纳米结构制备及相关纳米光子学研究 DNA self-assembly-based fabrication of metallic nanostructures and related nanophotonics 物理学报. 2017, 66(14): 147101 https://doi.org/10.7498/aps.66.147101

Rh(111)表面NO分子对多层膜的原子结构

Structure of NO dimer multilayer on Rh(111) 物理学报. 2017, 66(2): 026301 https://doi.org/10.7498/aps.66.026301

Al纳米颗粒表面等离激元对ZnO光致发光增强的研究 Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon 物理学报. 2019, 68(10): 107301 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062

#### 双连续型乳液凝胶(Bijel)的研究进展

Research progress of bicontinuous interfacially jammed emulsion gel (Bijel) 物理学报. 2018, 67(14): 144701 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180371

一种基于压缩感知和多维混沌系统的多过程图像加密方案

Multi-process image encryption scheme based on compressed sensing and multi-dimensional chaotic system 物理学报. 2019, 68(20): 200501 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190553

基于深度学习压缩感知与复合混沌系统的通用图像加密算法

General image encryption algorithm based on deep learning compressed sensing and compound chaotic system 物理学报. 2020, 69(24): 240502 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201019

### 专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

# 基于 DNA 折纸模板的铁原子阵列构建 及其信息加密应用\*

凡洪剑1) 李江2) 王丽华2) 樊春海3) 柳华杰1)†

(同济大学化学科学与工程学院,上海自主智能无人系统科学中心,先进土木工程材料教育部重点实验室,上海 200092)
 2)(中国科学院上海高等研究院,张江实验室,上海光源科学中心,上海 201800)

3) (上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

(2020年8月30日收到; 2020年11月3日收到修改稿)

在后摩尔时代,突破原有技术极限,进行原子尺度的精准构筑,是当前的重大科学问题. DNA 作为具有 原子级精准度的生物大分子,能够进行程序性的分子识别,构筑原子数量与位置均严格确定的自组装结构, 因此是进行原子制造的理想平台.本文提出基于 DNA 自组装折纸结构的精准定位能力,构筑铁原子阵列图 案,并应用于对信息的加密.实验结果表明,采用类似"信息预置"的方法,铁原子成功实现在 DNA 折纸不同 位置的高效定位,此方法还极大降低了实验工作量,非常有利于多种不同阵列图案的平行制备.利用所构建 的铁原子阵列,本文发展了原子阵列 DNA 折纸加密技术,将密文编码为二进制并用类似盲文斑点的形式在 DNA 折纸上以特定图案表示,通过单分子成像手段对密文信息进行了读取,而密钥长度可高达 700 位以上. 作为示例,成功地对普通文本及唐诗《登鹳雀楼》进行了加密,证明了此策略的通用性和实用性.

**关键词:** DNA 折纸, 自组装, 原子阵列, 加密 **PACS:** 87.14.gk, 81.16.Dn, 81.16.-c, 82.37.Gk

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201438

#### 1 引 言

自 20 世纪 50 年代以来, 硅基集成电路技术的 进步推动了电子计算机的蓬勃发展. 然而, 随着 "自上而下"的光刻等手段不断走向尺寸极限, 电路 越来越集成化、电子设备越来越小型化的要求正面 临新的巨大挑战, 后摩尔时代的来临已迫在眉睫. 突破原有技术极限, 进行原子尺度的精准构筑, 是 当前的重大科学问题, 也是解决下一代信息技术发 展的关键. 不同于"自上而下"的光刻、操纵等手段, "自下而上"的自组装是构成生命体系的基本原理, 也充分展示出生命体从原子直到宏观的跨尺度、跨 维度的精准度,更在此基础上使生命体展现出了超 乎无机材料的智能性.受此启发,从原子尺度进行 物质的人工自组装,通过调控基本构筑单元的物理 排布与功能集成,进而实现器件制造,是未来的一 项前沿发展方向.

DNA 是一类具有原子级精准度的生物大分子. 基于精确的 A-T, G-C 碱基配对原理, DNA 单链之间可以形成具有碱基序列特异性的双链结构——即著名的 DNA 双螺旋结构, 此外 DNA 也能够形成三链<sup>[1]</sup>、四链<sup>[2]</sup>等结构. 特定序列的 DNA 单链可通过人工化学合成获得, 而通过设计并合成 DNA 序列, 就能够实现可编程性自组装构建人工 DNA 纳米结构. 这些 DNA 纳米结构可看作由

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>\*</sup> 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0400900, 2016YFA0201200)、国家自然科学基金 (批准号: 21722310, 21834007, 21873071, 91953106) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: liuhuajie@tongji.edu.cn

若干 DNA 链在空间上进行排布,进而形成的人工 框架结构,由于框架上的每个碱基位置都是可定位 的,因此也为功能基元在框架上的定点修饰提供了 可能<sup>[3,4]</sup>. DNA 框架结构中最为著名的是 DNA 折 纸 (DNA origami) 结构<sup>[5]</sup>,组装原理是由约 200 多 条 20—60 碱基的订书钉链 (staple) 引导一条 7000 多碱基的骨架链 (scaffold) 以类似光栅填充的形式 折叠而成,具有良好的结构稳定性和可编程设计 性,能够设计构建任意二维和三维结构<sup>[6]</sup>. DNA 折 纸在结构上可看作一种具有精确寻址功能的模板, 经常被用作有机染料分子<sup>[7]</sup>、核酸<sup>[8]</sup>、蛋白质<sup>[9–11]</sup>、 无机纳米颗粒<sup>[12–15]</sup>、碳纳米管<sup>[16,17]</sup>等的阵列构建, 在光电器件<sup>[18]</sup>、生物医药<sup>[19–21]</sup>、信息处理<sup>[7,22,23]</sup>等 领域取得了一系列重要应用.

本文首次基于 DNA 折纸结构的精准寻址性, 进行原子阵列的自组装构筑.由于原子的化学稳定 性问题,实验选取二茂铁分子为研究对象,通过两 个茂基使铁原子处于稳定的化学状态,再通过化学 共价修饰将二茂铁准确定位在 DNA 折纸的指定 位置上,构成受茂基保护的铁原子阵列图案.为了展 示此材料的应用潜力,结合前期发展的 DNA 折纸 加密技术 (DNA origami cryptography, DOC)<sup>[24]</sup>, 发展了基于原子阵列的加密技术 (A-DOC). 通过 对 DNA 序列及自组装过程的编码, 将明文加密成 密文隐藏于铁原子阵列中, 并借助单分子成像手段 进行密文的读取, 最后使用正确密钥进行解密. 该 策略在原子层面上整合了加密术和隐写术, 理论上 适用于文本、数字、图片等各类信息的加密, 为信 息安全的发展提供了一种具有巨大潜力的生物分 子解决方案.

# 2 "信息预置"思路制备铁原子阵列 图案

本文提出的铁原子阵列图案构建思路如图 1 所示,与通常的 DNA 折纸组装方法不同,本文采 用了一种具有"信息预置"特点的思路 (图 1(a)).首 先,根据最终阵列图案的要求,将用于固定二茂铁 基团的订书钉链先与长骨架链杂交结合.这个过程 等同于将铁原子阵列信息"预置"于骨架链上,因 此,这些订书钉链被称为"信息链"(M-strand,M链) (补充材料的图 S1 (online)).第二步,携带信息链 的骨架链经过纯化后与一套通用订书钉链集合 (universal staples)进行退火,形成折纸结构,此时 的折纸在预定放置铁原子阵列的位点上具有相同



图 1 铁原子阵列的构建 (a), (b) 信息链预置于骨架链上的策略形成 DNA 折纸并组装铁原子阵列, 通过生物素和链霉亲和素的强结合力将位置显影; (c)—(e) 3个位点单个铁原子图案组装原子力表征图 (比例尺: 100 nm)

Fig. 1. Fabrications of iron atoms arrays. (a), (b) The M-strand strategy forms DNA origami and assembles the iron atoms arrays. The position is visualized by the strong binding force of biotin and streptavidin. (c)–(e) The atomic force characterization diagram of the assembly of a single iron atom at three sites (scale bar: 100 nm).

的一段捕获序列.为了将二茂铁基团在折纸结构上进行固定,即形成铁原子阵列,实验中采用了修饰有二茂铁的 DNA 序列,通过分子识别与折纸上的捕获序列杂交结合(图 1(b)).在修饰二茂铁的序列另一端修饰了生物素分子(biotin)使铁原子阵列能够以成像的方式被观测到.这是因为生物素分子能够特异性地与链霉亲和素(streptavidin, SA)结合,而后者能够被原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)清晰成像,从而可通过观测 SA 阵列来验证设计的铁原子阵列形状.因此,修饰有二茂铁与生物素的序列可被称为"显影链"(N-strand, N链),而 SA 就是"显影剂".M 链与骨架链结合部分的长度为 40 个碱基(补充材料的图 S2 (online)), M 链延伸端与 N 链序列互补.

需要指出的是,本思路的实现基于对 DNA 杂 交反应热力学和动力学过程的严格调控. 在预置 有 M 链的骨架链与通用订书钉链集合共同退火时, M链的长度以及退火温度决定了能否避免未期望 的解离以及设计图案的生成.一方面, M 链的长度 可以通过模拟计算确定,需特别注意的是要避免 M 链在骨架链上形成来回折叠, 以及由于 M 链的 独特设计对于周围其他订书钉链的影响.结果显 示, M 链与骨架链杂交长度设计为 40 碱基时, 与 普通订书钉链比较,在能量上具有较大优势(补充 材料的图 S3 (online)). 另一方面, 退火温度的选择 可以进一步避免预置 M 链的脱落, 根据模拟结果, 在起始温度设置为 57 ℃、M 链与骨架链结合长度 为40个碱基时,未配对比例仅为3.5%;而对于普 通订书钉链,与骨架链的未配对比例,相比 M 链高 了至少2倍以上.

与通常制备 DNA 折纸结构的思路不同, 将信 息链预置于骨架链上极大降低了实验工作量. 设单 个折纸的订书钉链数量是 s, 阵列中的铁原子数量 是 m, 按常规做法需要将 m条信息链去替代对应 的普通订书钉链, 即需要将 m条信息链与 s - m条 剩余普通订书钉链逐条混合, 然后再和 1 条骨架链 混合, 总计需要 s + 1 个混链步骤. 需要指出的是, 如果制备另一个不同的铁原子阵列, 前述混合的样 品将完全不能使用, 而是再重新经过 s + 1 个步骤 获得新的样品. 以图 1 所示的十字形折纸为例, 共 有 201 条普通订书钉链, 如果用于制备图 1(c)—(e) 中的 3 个不同图案, 需要 606 个混链步骤. 但是, 使用"信息预置"的方法, 只需混合 1 个包含 201 条 普通订书钉链的通用库, 然后根据图案的不同单独 将信息链与骨架链混合即可, 总计需要 207 个混链 步骤. 如果一次制备的通用订书钉链集合的量非常 巨大, 不再考虑构建此集合的步骤, 此方法将进一 步节省工作量, 仅需 6 步就能完成.

为了验证此方法的有效性,对铁原子在十字形 折纸的 3 个不同位置上的组装效率进行了测试,如 图 1(c)—(e)所示,分别是棱角上、棱中点和折纸面 上.由于二茂铁和生物素是同步修饰在 N 链两端, AFM 下观测到 SA 的正确组装即说明生物素和二 茂铁都固定在正确的位置上.结果显示,这 3 个不 同位置的组装效率均在 90% 以上,分别为 96.3%, 97.3%,90.3%.最终图案的高效组装决定于三方面 的高效率:一是 M 链在骨架链上的高效结合,二是 显影剂 N 链高效地与 M 链延伸段杂交,三是 SA 与生物素的结合效率. SA 与生物素的结合被公认 为亲和能力很强,以上结果验证了本方案在 M 链 和 N 链的结合上也具有高效率,因此实现折纸上 铁原子阵列构建的有效性.

# 3 "一锅法"同时制备不同铁原子阵列 图案

采用"信息预置"的另一个更为重要的优势, 是 能够实现以"一锅法"同时批量制备多种不同的阵 列图案.如图 2(a)所示,将携带不同 M 链的 3 条 DNA 骨架链进行混合,然后与通用订书钉链集合 进行退火,可以在一锅内制备出三种铁原子点阵图 案.其实现原理是,信息链 M 从能量上保护了杂交 位置的骨架链,使普通订书钉链难以与骨架链杂 交,即替换下 M 链;携带不同 M 链的骨架链之间 同样也不会发生串扰.从结果看,该方法成功获得 了所设计的三种点阵图案,且观察到的图案比例分 布与各骨架链的比例一致,这证实了订书钉链对 M 链与骨架链的结合几乎没有影响.此外,也没有 观察到两个图案点出现在同一个折纸上的情况发 生,说明没有发生不期望的解离并结合到别的骨架 链的情况 (图 2(b)).

这种一锅法技术,在实验工作量上也实现了很 大的简化.仍然设 M 链数量和普通订书钉链数量 分别为 m 和 s, 需要 m 步来构建 M 链集合, s 步构 建通用订书钉链集合.对于常规做法,由于改变阵 列图案即需要重新混合全部订书钉链,因此对于每 个样品都需要 s + 1个步骤; 而对于一锅法, 由于 不需要重建预混合的通用订书钉链集合, 对每个样 品仅需 m + 1步即可完成. 理论计算可知, 对于最 多具有 m 个修改位点的图案, 存在  $\sum_{1}^{m} C_{m}^{i}$  个可能 的组合变化, 以及  $\sum_{1}^{m} C_{s}^{i}$  个常规策略的模式变化. 由于 s 通常比 m > 1 个数量级, 因此在快速制作 各种图案方面, M 链预置策略比常规策略具有显 著优势.



图 2 M链策略"一锅法"制备多种 DNA 折纸纳米图案 (a) 多种携带不同 M 链的骨架链混合,一同退火,在单个离 心管中快速制备多种 DNA 折纸纳米图案; (b) 原子力表征 图及产率统计图 (比例尺: 200 nm)

Fig. 2. M-strand strategy to prepare a variety of DNA origami nanopatterns by "one-pot" method: (a) A variety of scaffolds carrying different M-strands are mixed and annealed together to quickly prepare a variety of DNA origami nanopatterns in a single centrifuge tube; (b) AFM diagram and yield statistics (scale bar: 200 nm).

# 4 基于铁原子阵列图案的信息加密

从本文铁原子阵列的制备和表征过程可以看 出,信息链预置于骨架链的思路不仅是对骨架链的 预保护,实际上也等同于将信息链隐藏于骨架链上; 此外,信息的写入(杂交)和读取(成像)在物理上 是分开的,并且由两个不同的实体进行.因此,基 于以上技术,使开发基于铁原子阵列的信息加密技 术成为可能.

在前期开发的 DNA 折纸加密 (DOC) 技术基 础上,本文利用铁原子阵列提出了原子阵列 DNA 折纸加密 (A-DOC) 技术. 如图 3(a) 所示, 发送方 和接收方 (分别命名为 Alice 和 Bob) 利用 A-DOC 技术进行了文本信息的秘密传递,其原理是对折纸 上不同的铁原子位置编码,通过密钥进行加密,并 结合隐写术加强保密程度.首先,使用密钥对二进 制文本进行加密,转换成折纸上的原子点阵图案. 在第二步,将对应该点阵的信息链与骨架链进行杂 交,得到的样品即包含了秘密传递的信息. Alice 将 预置 M 链的骨架链交付给 Bob, Bob 再将通用订 书钉链库与骨架链进行退火组装,获得折纸结构. 值得注意的是, Bob 获得的折纸虽然已隐藏了秘密 信息,但需要在结合二茂铁修饰序列,形成铁原子 阵列后,才能通过成像手段将隐写图案进行读取. 最后, Bob 通过密钥将读取的原子点阵图案进行解 密.获得明文.

在单个十字折纸上, 13个可区分的识别位点 被选择作为铁原子点阵的可选位点, 独特之处在 于, 这 13个位点被分为三种功能: 1)文本信息 (红 色位点), 以 8 位的二进制 ASCLL 码编码单个字 符; 2)位置信息 (黑色位点), 表示此折纸上的字符 信息在整个字符串中的位置, 如设置 4 位二进制 数, 则字符串长度为 2<sup>4</sup> = 8; 3)定位标记 (绿色位 点), 以 1 个标记位点打破十字折纸的外在对称性, 使表示文本与位置的位点读取顺序得到明确. 在读 取形式上, 通过表征 SA 的图案即可说明铁原子在 对应位置是否存在, 从而读取位点上的信息为 0 或 者是 1, 有铁原子的位点为 1, 反之为 0.

图 3(b) 给出了用 A-DOC 技术对明文消息 "DNA-1954"进行的加密结果. Bob 通过 AFM 成 像获得类似盲文的铁原子点阵图案后, 查询密码表 将图案信息转换为二进制信息, 再通过分别对位置 信息和文本信息进行解码, 最终可以获得明文. 以 位置信息为例, 当读取到表示"0000"的折纸时, 由 于该 4 位二进制数表示字符串的第一位字符, 因此 再将表示文本信息的 8 位二进制数"010000100"解 码, 得知第一位字符为"D". 以此原理, 密钥大小 由 (1) 式决定:



图 3 DNA 折纸加密及编码原理示意图 (a) DNA 折纸斑点编码原理; (b) 发送者 (Alice) 和接收者 (Bob) 通信流程; (c) 文本 "DNA-1954"的编码演示 (比例尺: 25 nm)

Fig. 3. Schematic illustration of DNA origami encryption and coding principle: (a) Coding principle of DNA origami spot; (b) the communication procedure between the sender (Alice) and the receiver (Bob); (c) coding demonstration of the text "DNA-1954" (scale bar: 25 nm).

$$K_{\rm PE} = \log_2 \sum_{i=1}^{m} P_i^m P_{m-i}^{m-i} = \log_2(mP_m^m), \qquad (1)$$

其中 m 是单个折纸可用的位点数量,  $P_i^m$  是 m 的 *i*种替换可能.在本研究中,*m*取值为12,这导致密 钥大小约为 32 位. 由于骨架链的折叠强烈依赖于 通用订书钉链的序列信息,所以窃密者需要掌握完 整的订书钉链序列信息才能重现折纸折叠形状, 使 A-DOC 具有了很大的密钥空间. 基于骨架链的 序列、长度和折叠的难以预测性,对骨架链或订书 钉链进行蛮力攻击实际上是非常困难的. 假设存在 聪明的窃密者 (命名为 Eve), 他可以以某种方式拦 截从 Alice 传递给 Bob 的骨架链. 实际上, 在交付 过程中用伪造品代替 DNA 的可能性很小. 另一方 面,若想重现折纸折叠形状和上面的图案信息, Eve 需要费力地测序, 之后必须破解 DNA 折纸中 骨架的特定路径和滑动,任何因素的任何变化将导 致图案变化. 通过简化模型预测, 对于 7249 个核 苷酸的 M13 mp18 链, 密钥大小可能达到 702 位  $(K_{\text{DOE}}^M = \lfloor L/10.5 \rfloor + \log_2 L, L$  为骨架链长度), 而现 有高级加密标准 (AES) 的密钥大小最大仅为 256 位. 如果使用更长的骨架链 (例如 p7560 和 p8064), 理论密钥大小可进一步提升为 732 和 780 位.

在以上工作基础上,进一步提出了多折纸编码 单字符的设计,对字符串长度和可编码字符容量进 行了提升,并以加密唐诗《登鹳雀楼》为例进行演 示 (图 4). 根据汉字代码标准 GB2312 的规定, 汉 字按94个"区"和94个"位"分区索引,可以看作一 个横竖各有94个格子的正方形棋盘,每个格子对 应一个汉字或者符号.其中1-9区为符号区, 16-87区为汉字编码区,其他为用户自定义编码 区. 如图 4(a) 所示, 本文使用两个不同标记的十字 折纸,对于第一个折纸,12个可识别位点中5个黑 色点位代表在字符串中的位置信息,容量为 2<sup>5</sup>; 7个蓝色的位点①—⑦编码汉字的区,称为区码 (section code), 信息容量可达 128 位 (2<sup>7</sup>), 超过了 国标规定 94 位的需求. 同样另一个折纸以相同的 五个黑色点位代表位置信息,对应第一个折纸,红 色的7个点位①—⑦代表在该区所处的位,称为位 码 (postion code). 通过两个折纸位置信息匹配读 取信息就可得到汉字信息和这个汉字在文本中所 处的位置. 在图 4(b) 中演示了该编码规则的实例, 对于汉字"流", 根据区码表得到它的区码为 33、位

码为 87, 代表它在区码表中处于 33 行 87 列的位置. 然后将区码和位码分别转换为二进制数据, 区码二进制为"0100001", 位码二进制为"1011101", 根据红色和蓝色序号的循序依次写入. 同时根据它在诗中的位置定义了它的位置码为 15, 即"01110".



图 4 将汉字在 DNA 折纸上的加密方案 (a) 区位码在 折纸上的编码原理; (b) 汉字"流"的编码演示; (c) 28 个汉 字唐诗文本 AFM 实验图 (比例尺: 40 nm); (d) 唐诗随扫描 次数收集完成度和错误率图, 正确收集标记为红色, 单个 链霉亲和素图案未收集超过 20 个的标记为白色

Fig. 4. Scheme of encoding Chinese characters on DNA origami: (a) Encoding principle of section and position code on origami; (b) demonstration of Chinese encoding Chinese character "流" on DNA origami (scale bar: 100 nm); (c) AFM experimental graph of 28 Chinese characters Tang poetry text (scale bar: 40 nm); (d) collection completion and error rate graphs of Tang poetry with the number of scans completed and error rate graphs. The correct collection is marked as red, and the single streptavidin pattern which is not collected for more than 20 will be marked as white.

如图 4(c) 所示, 用该方法对唐诗《登鹳雀 楼》进行了加密,首先将这首唐诗的每一个字符按 照区位码编码(补充材料的图 S4 (online)),这首唐 诗总共28个字符,包含24个汉字和4个标点符 号.为避免在传递信息时,由于十字折纸中间凹陷 不清晰引起的辨识困难,我们将携带区码和位码的 折纸分别表征 (补充材料的图 S5 (online)). 此外, 为避免由于折纸图案较大的多样性带来的数据可 能缺失问题,可以通过增加读取次数,即增加AFM 成像数量来消除错误,随着扫描次数的增多,同一 位置出现图案最多的信息会被积累并使得初始的 错误得到校正. 如图 4(d) 所示, 在获得 30 次扫描 结果后,排除无法识别(聚集或未良好形成)的折 纸,错误率由两次扫描时的14.3%下降到30次扫 描时的 0%, 证明了随着图案基数的增加, 正确的 图案累积,在后期更难以出现新的错误以替代正确 的统计结果.

#### 5 结 论

本文利用 DNA 折纸结构的精准定位能力,通 过"信息预置"的思路构建了铁原子阵列图案,并将 此应用于对信息的加密. AFM 成像结果显示,铁 原子在折纸不同位置的正确定位效率高达 90% 以 上,验证了构建原子阵列的可行性.同时,通过对 位置信息的预置,还极大降低了工作量,使同时批 量制备不同阵列图案成为可能.在此基础上,建立 了密钥长度在 700 位以上的原子阵列加密技术,结 合隐写术将信息隐藏在类似盲文的点阵图案中,以 唐诗《登鹳雀楼》为例进行了演示. 在未来的工作 中,我们将一方面进一步探索对铁原子阵列的更高 分辨率与更直接表征,另一方面也将在加密原理方 面进行优化,提升可加密字符串长度与字符容量. 希望本文的研究能够推动 DNA 自组装技术在原 子制造领域的更多应用, 在利用 DNA 原子级精准 性方面发挥更多作用,为发展原子精准性材料与器 件提供生物分子解决方案.

#### 参考文献

- Frank-Kamenetskii M, Mrikin S 1995 Annu. Rev. Biochem. 64 65
- [2] Wang J, Yue L, Wang S, Willner I 2018 ACS Nano 12 12324
- [3] Ge Z, Gu H, Li Q, Fan C H 2018 J. Am. Chem. Soc. 140 17808

- [4] Hu Q, Li H, Wang L, Gu H, Fan C H 2019 Chem. Rev. 119 6459
- [5] Rothemund P W 2006 *Nature* **440** 297
- [6] Hong F, Zhang F, Liu Y, Yan H 2017 Chem. Rev. 117 12584
- [7] Qian L, Winfree E, Bruck J 2011 Nature 475 368
- [8] Chao J, Wang J, Wang F, Ouyang X, Kopperger E, Liu H J, Li Q, Shi J, Wang L, Hu J, Wang L, Huang W, Simmel F C, Fan C H 2019 Nat. Mater. 18 273
- [9] Zhang Z, Wang Y, Fan C H, Li C, Li Y, Qian L, Fu Y, Shi Y, Hu J, He L 2010 Adv. Mater. 22 2672
- [10] Wu N, Czajkowsky D M, Zhang J, Qu J, Ye M, Zeng D, Zhou X, Hu J, Shao Z, Li B, Fan C H 2013 J. Am. Chem. Soc. 135 12172
- [11] Jia S, Chao J, Fan C H, Liu H J 2014 Prog. Chem. 26 695 (in Chinese) [贾思思, 晁洁, 樊春海, 柳华杰 2014 化学进展 26 695]
- [12] Zhang Y N, Wang L H, Liu H J, Fan C H 2017 Acta Phys. Sin. 66 147101 (in Chinese) [张祎男, 王丽华, 柳华杰, 樊春海 2017 物理学报 66 147101]
- [13] Fang W, Jia S, Chao J, Wang L, Duan X, Liu H J, Li Q, Zuo X, Wang L, Liu N, Fan C H 2019 Sci. Adv. 5 eaau4506
- [14] Liu X, Zhang F, Jing X, Pan M, Liu P, Li W, Zhu B, Li J, Chen H, Wang L, Lin J, Liu Y, Zhao D, Yan H, Fan C H

2018 Nature 559 593

- [15] Yao G, Li J, Chao J, Pei H, Liu H J, Zhao Y, Shi J, Huang Q, Wang L, Huang W, Fan C H 2015 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 54 2966
- [16] Maune H T, Han S P, Barish R D, Bockrath M, Goddard W A, Rothemund P W, Winfree E 2010 Nat. Nanotechnol. 5 61
- [17] Ekert A K 1991 Phys. Rev. Lett. 67 661
- [18] Zhan P, Wen T, Wang Z G, He Y, Shi J, Wang T, Liu X, Lu G, Ding B 2018 Angew. Chem. Int. Ed. 57 2846
- [19] Douglas S, Bachelet I, Church J 2012 Science 335 831
- [20] Zhao Y, Shaw A, Zeng X, Benson E, Nyström A, Högberg B 2012 ACS Nano 6 8684
- [21] Zhang Q, Jiang Q, Li N, Dai L, Liu Q, Song L, Wang J, Li Y, Tian J, Ding B, Du Y 2014 ACS Nano 8 6633
- [22] Woods D, Doty D, Myhrvold C, Hui J, Zhou F, Yin P, Winfree E 2019 Nature 567 366
- [23] Ge Z, Liu J, Guo L, Yao G, Li Q, Wang L, Li J, Fan C H 2020 J. Am. Chem. Soc. 142 8800
- [24] Zhang Y N, Wang F, Chao J, Xie M, Liu H J, Pan M, Kopperger E, Liu X, Li Q, Shi J, Wang L, Hu J, Wang L, Simmel F C, Fan C H 2019 Nat. Commun. 10 5469

SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Constructions of iron atoms arrays based on DNA origami templates for cryptography applications<sup>\*</sup>

Fan Hong-Jian $^{1)}$   $\,$  Li Jiang $^{2)}$   $\,$  Wang Li-Hua $^{2)}$ 

Fan Chun-Hai<sup>3)</sup> Liu Hua-Jie<sup>1)†</sup>

1) (School of Chemical Science and Engineering, Shanghai Research Institute for Intelligent Autonomous Systems, Key Laboratory of

Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

2) (Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Zhangjiang Laboratory, Shanghai Advanced Research

Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

3) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 30 August 2020; revised manuscript received 3 November 2020)

#### Abstract

The fabrication of precise arrays of atoms is a key challenge at present. As a kind of biomacromolecule with strict base-pairing and programmable self-assembly ability, DNA is an idea material for directing atom positioning on predefined addresses. Here in this work, we propose the construction of iron atom arrays based on DNA origami templates and illustrate the potential applications in cryptography. First, ferrocene molecule is used as the carrier for iron atom since the cyclopentadienyl groups protect iron from being affected by the external environment. To characterize the iron atom arrays, streptavidins are labelled according to the ferrocene-modified DNA strand through biotin-streptavidin interactions. Based on atomic force microscopy scanning, ferrocene-modified single-stranded DNA sequences prove to be successfully immobilized on predefined positions on DNA origami templates with high yield. Importantly, the address information of iron atoms on origami is pre-embedded on the long scaffold, enabling the workload and cost to be lowered dramatically. In addition, the iron atom arrays can be used as the platform for constructing secure Braille-like patterns with encoded information. The origami assembly and pattern characterizations are defined as encryption process and readout process, respectively. The ciphertext can be finally decoded with the secure key. This method enables the theoretical key size of more than 700 bits to be realized. Encryption and decryption of plain text and a Chinese Tang poem prove the versatility and feasibility of this strategy.

Keywords: DNA origami, atom array, self-assembly, cryptography **PACS:** 87.14.gk, 81.16.Dn, 81.16.-c, 82.37.Gk

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201438

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2016YFA0400900, 2016YFA0201200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21722310, 21834007, 21873071, 91953106), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China.

 $<sup>\</sup>dagger$  Corresponding author. E-mail: liuhuajie@tongji.edu.cn





#### 六方氮化硼层间气泡制备与压强研究

姜程鑫 陈令修 王慧山 王秀君 陈晨 王浩敏 谢晓明

Synthesis and pressure study of bubbles in hexagonal boron nitride interlayer Jiang Cheng-Xin Chen Ling-Xiu Wang Hui-Shan Wang Xiu-Jun Chen Chen Wang Hao-Min Xie Xiao-Ming

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 069801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201482 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201482 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

六方氮化硼表面石墨烯纳米带生长与物性研究

Synthesis and characterization of graphene nanoribbons on hexagonal boron nitride 物理学报. 2019, 68(16): 168102 https://doi.org/10.7498/aps.68.20191036

高温高压下立方氮化硼和六方氮化硼的结构、力学、热力学、电学以及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural, elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride at high temperature and high pressure

物理学报. 2019, 68(7): 077102 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182030

表面预处理对石墨烯上范德瓦耳斯外延生长GaN材料的影响

Effect of surface pretreatment on GaN van der Waals epitaxy growth on graphene 物理学报. 2017, 66(24): 248101 https://doi.org/10.7498/aps.66.248101

基于六角氮化硼二维薄膜的忆阻器

Two-dimensional hexagonal boron nitride based memristor 物理学报. 2017, 66(21): 217304 https://doi.org/10.7498/aps.66.217304

电场对graphene/InSe范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控

Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field 物理学报. 2020, 69(15): 157302 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987

准二维范德瓦耳斯磁性半导体CrSiTe3的THz光谱

Quasi-two-dimensional van der Waals semiconducting magnet CrSiTe<sub>2</sub> studied by using THz spectroscopy

物理学报. 2020, 69(20): 207302 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200682

# 专题—原子制造: 基础研究与前沿探索

# 六方氮化硼层间气泡制备与压强研究\*

姜程鑫<sup>1)2)</sup> 陈令修<sup>2)</sup> 王慧山<sup>2)3)</sup> 王秀君<sup>2)3)</sup> 陈晨<sup>2)3)</sup> 王浩敏<sup>2)3)†</sup> 谢晓明<sup>1)2)4)</sup>

1) (上海科技大学物质学院,上海 200031)

2) (中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

3) (中国科学院大学材料科学与光电技术学院,北京 100049)

4) (中国科学院超导电子学卓越创新中心, 上海 200050)

(2020年9月6日收到; 2020年11月8日收到修改稿)

六方氮化硼 (h-BN) 具有六角网状晶格结构和高化学机械稳定性,可以用来封装气体并长期保持稳定, 适合用作新型信息器件及微纳机电器件的衬底材料,具有巨大的应用前景.近期,科研人员发现氢原子可以 无损穿透多层 h-BN,在层间形成气泡,可用作微纳机电器件.本文研究了氢等离子体处理时间对 h-BN 气泡 尺寸的影响.发现随着处理时间的延长,气泡尺寸整体变大且分布密集程度会降低.原子力显微镜的测量发 现所制备的 h-BN 气泡具有相似的形貌特征,该特征与 h-BN 的杨氏模量和层间范德瓦耳斯作用相关.此外, 发现微米尺寸气泡的内部压强约为 1—2 MPa,纳米尺寸气泡的内部压强可达到 GPa 量级.

关键词:六方氮化硼,等离子体处理,纳米气泡,范德瓦耳斯异质结 PACS: 98.38.Kx, 52.25.Jm, 07.10.Cm DOI: 10.7498/aps.70.20201482

#### 1 引 言

六方氮化硼 (h-BN) 由六角蜂窝结构上交替排 列的硼原子和氮原子构成<sup>[1]</sup>. 作为一种宽带隙半导 体, h-BN 具有原子级平坦的表面, 没有任何表面 悬挂键及电荷<sup>[2]</sup>, 这使得它常被用作二维晶体的衬 底或封装材料<sup>[3]</sup>. 此外, h-BN 具有极高的热稳定性 和化学稳定性. 即使是在大气环境下, 单层的 h-BN 在 800 ℃ 高温下依然保持稳定<sup>[4]</sup>, 使得 h-BN 常用 作抗氧化层来保护易氧化的二维材料和器件<sup>[5]</sup>. 这 种抗氧化性能说明 h-BN 可以有效地隔绝气体 分子, 可以实现对气体的封装和保存, 是极端条件 下信息器件和 MEMS 器件的理想衬底材料[5-8].

与石墨烯材料类似<sup>[9]</sup>, h-BN 具有较高的弹性 且可以封装气体分子.得益于 h-BN 合适的晶格 常数和堆垛结构<sup>[10]</sup>,气体分子难以穿透 h-BN 晶 格<sup>[11]</sup>,因此气体可以在被捕获后保存在 h-BN 气泡 中.目前,许多二维材料 (例如石墨烯<sup>[12-17]</sup> 和二硫 化钼<sup>[12,13,18-20]</sup>等)均被用来尝试制备纳米气泡结 构.然而,针对这种纳米气泡结构的制备,大部分 方案还停留在将机械剥离的二维材料薄层转移到 衬底过程中的小概率气体捕获方案,气泡结构的制 备具有随机性且产率不高.此外,相关性质研究大 多集中于石墨烯等二维材料,针对 h-BN 气泡结构 的制备和研究较少.

<sup>\*</sup> 国家重点研发计划(批准号: 2017YFF0206106)、国家自然科学基金(批准号: 51772317, 91964102)、中国科学院战略性先导科技 专项(B类)(批准号: XDB3000000)、上海市"超级博士后"和中国博士后科学基金(批准号: 2019T120366, 2019M651620)资助 的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: hmwang@mail.sim.ac.cn

<sup>© 2021</sup> 中国物理学会 Chinese Physical Society

最近,作者所在课题组通过直接对 h-BN 片层 进行氢等离子体处理,实现了 h-BN 气泡的制备<sup>[21]</sup>, 但 h-BN 纳米气泡的形貌和机械特性有待研究.本 文通过改变氢等离子体处理时间,研究了 h-BN 气 泡尺寸随处理时间的关系.在气泡机械性质方面, 通过对 h-BN 气泡结构的原子力显微镜 (AFM)测 量发现气泡高度和气泡半径的比值几乎是恒定的. 理论分析发现该比值仅与 h-BN 材料的杨氏模量 以及层间的范德瓦耳斯 (vdW) 相互作用有关.为 了得到 h-BN 纳米气泡内的气体压强,采用了 AFM 的纳米压痕技术<sup>[22-27]</sup> 对气泡进行力-位移曲线的测 量.分析发现气泡向部的压力与层间 vdW 相互作 用和气泡的最大高度有关.

# 2 样品制备

h-BN 气泡的制备过程如下:首先,h-BN 由微 机械剥离法解理到用氧等离子体清洗过的石英衬 底上.将带有 h-BN 片层的石英衬底装入配备有射 频发生器的化学气相沉积反应炉中 (MTI 公司,射 频 13.56 MHz),功率范围为 100—400 W. 样品温 度可以在室温至 1000 ℃ 范围内连续可调.真空泵 (GX100N 干泵系统, Edwards)连接到化学气相沉 积腔室,以控制流速.将样品加热到预设温度后, 设定流速为 3 sccm (1 sccm = 1 mL/min)(对应气 压约 3 Pa) 的氢气引入反应腔室,最后打开射频等 离子体源对样品进行处理.

等离子体处理时间控制在 90—150 min. 在氢 等离子体处理期间, 氢气分子被离子化为氢离子或 原子, 这些氢离子或原子足够小且具有数个电子 伏 (eV) 的动能, 足以无损穿过 h-BN 的晶格, 最后 在 h-BN 片层表面形成氢气气泡, 这些气泡区域的 h-BN 通常为多层, 厚度约为 6 nm<sup>[21]</sup>.

可以通过 AFM (Cypher S, Asylum Research) 测量得到 h-BN 气泡的形貌特征.图 1 为氢等离子 体处理后在 h-BN 气泡的 AFM 形貌图.几乎所有 气泡都具有圆形或近似圆形的基底 (图 1(a)).在气 泡分布较密集的区域,气泡间距比较近.这些气泡 通常较小,半径小于 300 nm (图 1(b)).对于尺寸 较大的气泡,它们的半径可达到约 600 nm (图 1(c)).

所有的 h-BN 气泡样品在大气环境中进行保存, 以探索其结构随时间的稳定性. 通过在不同时间段对相同样品区域的光学显微镜测量 (补充材料

的图 S1 (online)),发现制备的 h-BN 气泡分布随时 间变化没有发生明显改变.对同一样品区域进行不 同时间段的 AFM 测量 (补充材料的图 S2 (online)), 证实气泡结构随时间展现出较高的稳定性,其尺寸 随时间变化几乎保持不变.其次,针对单独 h-BN 气泡的多次 AFM 测量 (补充材料的图 S3 (online)), 发现在 AFM 探针等外力作用下,h-BN 气泡结构 能保持稳定,未出现明显气体泄漏或结构破损.因 此,制备的 h-BN 气泡样品能够实现长期的保存, 其结构随时间变化展现出高稳定性.





# 3 气泡尺寸与处理时间的关系

不同时间的氢等离子体处理对 h-BN 气泡的 影响如图 2 所示.分别给出了处理时间在 60,90 和 120 min 情况下, h-BN 气泡的分布情况.

图 2(a) 所示是氢等离子体处理时间为 60 min 的情况, h-BN 表面分布着密集的气泡, 他们具有 很小的尺寸, 半径在 40—50 nm, 高度仅有几纳米. 将处理时间延长到 90 min 后, 气泡的分布情况如 图 2(b) 所示. 气泡分布的密集程度相比处理时间 为 60 min 时有所降低, 但气泡尺寸明显增大, 半 径达到 500—600 nm, 且气泡高度达到了 50 nm. 图 2(c) 反映的是处理时间为 120 min 的气泡分布 情况, 气泡的半径达到了 3 μm, 并且气泡最大高 度有 200 nm 左右. 图 2(a)—(c) 中的标尺均表示 2 μm 的尺度. 综合来看, 处理时间的延长会使得气 泡的尺寸增大且气泡分布的密集程度降低. 气泡密 集程度的降低是由于在气泡持续增大的过程中, 相



图 2 氢等离子体处理不同时间后 h-BN 气泡分布情况 (a)—(c) 氢等离子体处理 60,90 和 120 min 时, h-BN 表面的气泡情况 (标尺:2 µm),图 (a) 和图 (b) 中的插图分别是对应处理时间的单个气泡的 AFM 形貌图像,图 (a) 插图的标尺为 50 nm,图 (b) 插图的标尺为 400 nm; (d) 图 (a) 和图 (b) 的插图以及图 (c) 的气泡截面轮廓,柱状图部分是在不同处理时间下气泡平均高度的统计 Fig. 2. Distribution of h-BN bubbles after hydrogen plasma treatment for different treatment duration. (a)–(c) AFM images of the h-BN bubbles after treated for 60, 90 and 120 min. Scale bar: 2 µm. The inserts in (a) and (b) are the AFM topography images of a single bubble corresponding to the processing time. The scale bar is 50 nm for insert in (a) and 400 nm for the insert in (b). (d) Cross-sectional profiles of bubbles in inserts of panels (a) and (b) and panel (c). The histogram part is the average bubble height under different processing times according to statistics.

邻的气泡发生了合并,这一点在图 2(c) 中尤为明显,大气泡的周围有零散的尺寸较小的气泡.

为了清楚地分辨小尺寸的气泡,图 2(a)和图 2(b)的插图中给出了对应处理时间的单独 h-BN 气泡 AFM 形貌图,这直观地反映出处理时间的延长会使得气泡尺寸增大.图 2(a)和图 2(b)插图中的气泡截面轮廓和图 2(c)中的气泡轮廓统一在图 2(d)中进行比较.随着处理时间的延长,气泡的形貌是整体扩大的过程,气泡半径以及高度都随着处理时间的增加而增大.图 2(d)中的柱状图部分是对不同处理时间下气泡平均高度的统计.气泡的高度在处理时间延长的情况下会整体增大.因此,延长氢等离子体处理时间有利于形成更大的h-BN 气泡.

# 4 气泡尺寸分析

气泡区域的 h-BN 虽然为多层, 但厚度有限, 气泡尺寸以及机械性能随 h-BN 层数的变化呈现 弱相关性<sup>[28,29]</sup>, 因此可以直接通过 AFM 对 h-BN 气泡的形貌结构进行测量, 进而提取不同尺寸气 泡的截面轮廓并进行分析. 图 3 给出了气泡尺寸相 关的统计信息. 气泡的最大高度与半径的比值 (*h*max/*R*)统计在图 3(a) 中. 统计结果反映出该比 值趋向于一个定值, 说明 *h*max/*R*与气泡半径 *R* 以 及体积 *V*都不相关 (*h*max/*R*的另一组统计示例可 参考补充材料的图 S4 (online)). 图 3(a) 中的插图 给出了典型的 h-BN 纳米气泡结构. 分析不同尺 寸纳米气泡的尺寸比,并将其统计在图 3(b)中,发现不同气泡的尺寸比都分布在固定值 0.092 的附近,具体气泡的尺寸比与 0.092 的偏差范围仅在 10% 以内.



图 3 气泡特征尺寸的统计分析 (a) 对不同半径气泡的 尺寸比统计结果, 插图是 h-BN 气泡的结构示意图; (b) 具 有不同尺寸比的气泡数量统计, 可以发现 h-BN 气泡的尺 寸比集中在 0.092 附近, 橙色点代表气泡的尺寸比与 0.092 的偏差, 整体偏差值在 10% 范围以内 (绿色区域)

Fig. 3. Characteristic analysis of bubbles. (a) Statistical results of size ratios  $h_{\rm max}/R$  of bubbles with different radius. The inset is a schematic diagram of the h-BN bubble structure. (b) Statistics of bubble numbers with different size ratios. It can be found that the size ratio of h-BN bubbles is concentrated around 0.092. The orange point represents the deviation of the bubble size ratio from 0.092, and the overall deviation value is within 10% (green area).

对此,我们对 h-BN 气泡的形成过程进行了分析: 电离后的氢原子 (离子) 穿过网状 h-BN 晶格, 在层间结合成氢气分子从而形成气泡结构. 该气泡 结构的气压会导致气泡区域的顶部 h-BN 发生拉 伸形变. 最终, 气泡内外气压差、h-BN 的形变张力 和 h-BN 层间 vdW 作用力形成平衡.

顶部 h-BN 通过 vdW 相互作用与 h-BN 衬底

相结合. h-BN 在气泡边缘的相互作用主要是 vdW 力、内外气压差以及 h-BN 因形变导致的刚度张力 相互竞争的结果. h-BN 的刚度由面内应力和与面 外弯曲相关的能量共同决定. 其中,面内应力可以 由弹性理论<sup>[30]</sup>进行描述. 由于 h-BN 的结构与石 墨烯相似,面外形变会对面内刚度产生影响,而面 外弯曲程度可以通过弯曲刚度来进行描述. 面内应 力和弯曲刚度对弹性能量的贡献取决于材料的形 变尺度. 若形变尺度超过  $l_{anh} \sim \sqrt{Y/\kappa}$  ( $\kappa$ 表示弯 曲刚度),则可以忽略弯曲刚度的贡献<sup>[13,19]</sup>. 对于 h-BN,  $l_{anh} < 1$  nm,该尺度远远小于 h-BN 气泡的 形变尺度,因此可以忽略弯曲刚度的影响. 图 3(a) 的插图给出了 h-BN 气泡的结构示意图. 借助理论 模型<sup>[13]</sup>可以得到气泡尺寸比的表达式为

$$h_{\rm max}/R = (\pi \gamma/5 cY)^{1/4},$$
 (1)

其中 Y表示 h-BN 的杨氏模量, γ表示黏附能, c 为无量纲常数. (1) 式说明 h-BN 气泡的尺寸比仅 与 h-BN 层间 vdW 作用和弹性能量有关, 与气泡 内部所含气体的性质无关. 这与实际测量所表现出 的恒定尺寸比相符合. 类似的工作同样也指出气泡 尺寸比与黏附能和杨氏模量之间的关系, 并且展现 出尺寸比恒定的特征<sup>[12,13,31]</sup>.

### 5 压强研究

气泡内部的气体压强在不考虑外部应变的情况下可以表示为<sup>[13]</sup>

$$P = 4\pi\gamma/(5c_V h_{\max}),\tag{2}$$

这表明气泡内部的 vdW 压强受顶部 h-BN 和 h-BN 衬底之间的黏附能影响.

为了实际测量 h-BN 气泡中的气体压强,利用 AFM 的纳米压痕技术对气泡进行力-位移曲线的 测量.使用 AFM 探针在小距离范围内下压不同尺 寸的气泡,并记录相应的力-位移曲线 (FDC).为 了避免在探针下压过程中破坏 h-BN 气泡,设定了 较小的探针压痕深度 (约为 15 nm).图 4(a)显示 了不同尺寸气泡的 FDC.该图反映出随着气泡尺 寸的增加,要达到相同的下压深度 (δ),施加在探 针上的力在逐渐减小.这与 (2)式所描述的压强与 *h*max 之间的反比例关系一致.

在 AFM 探针尖端的下压过程中, AFM 系统 检测到的力可能不仅来自气泡内部封装气体, 还来 自顶部 h-BN 形变所产生的弹力. 施加到探针的力 (F) 和δ之间的关系满足<sup>[13]</sup>:

$$F/\delta = d(v)Y(h_{\max}/R)^2,$$
(3)



图 4 h-BN 气泡内压强的分析 (a) 通过 AFM 测得的不同尺寸的 h-BN 气泡的力-位移曲线,随着探针下压深度的增加,所需的力也随之增大,不同尺寸气泡的力-位移曲线 表现出不同的斜率; (b) 从实际测得的力-位移数据中提取的 vdW 压强随探针下压深度的关系,虚线为对应数据组 的线性拟合结果; (c) vdW 压强与气泡最大高度 h<sub>max</sub> 的关 系图,实线部分是针对 1/h<sub>max</sub> 的非线性拟合结果

Fig. 4. Pressure analysis inside h-BN bubbles. (a) Force-displacement curves of the bubbles with different sizes are measured by AFM, which shows the force increases while the tip goes deeper. The FDCs of different-sized bubbles have diverse slopes. (b) vdW pressure inside bubbles extracted from the experimental data in panel (a) as a function of the indentation depth. Dashed lines are linear fits. (c) vdW pressure as a function of  $h_{\rm max}$ , the solid line is fitted to  $1/h_{\rm max}$ .

其中d(v)也是与泊松比有关的无量纲常数. 这说明 力与压痕深度呈线性关系,因为对于相同的材料,封 装气泡的 h-BN 材料的杨氏模量和尺寸比 ( $h_{max}/R$ ) 是固定的. 这与图 4(a) 中的测量数据描述的现象 一致. 在探针的短距离下压过程中,尖端与气泡之 间的接触面积保持不变. 接触区域的压强为P = $P_{tip} = F_{tip}/S_{tip}$ (其中 $P_{tip}$ 表示探针测得的压强, $F_{tip}$ 表示探针施加在气泡表面的力, $S_{tip}$ 表示探针与气 泡的接触面积),由 AFM 系统测量的压强就是气 泡的接触面积),由 AFM 系统测量的压强就是气 泡内部的气体压强. 由 vdW 相互作用产生的压力 与  $\delta 和 h_{max}$ 的关系如图 4(b) 和图 4(c) 所示. 气泡 内部的压强达到 1—2 MPa. 气体压强与 $\delta 和 h_{max}$ 之间的关系均符合 (2) 式和 (3) 式所描述的特征.

除了上述分析的尺寸在微米级的气泡, 在处理时间较短时, h-BN 表面会得到较多纳米级的小尺寸气泡. 图 5 描述了典型的小气泡 AFM 形貌图像, 其在 h-BN 表面分布较密集, 气泡半径在几十纳米范围. 通过 AFM 图像的界面轮廓, 测得气泡高度 仅有几纳米.



对于该小尺寸的纳米气泡,使用 AFM 纳米压

图 5 在短时间氢等离子体处理下得到的小尺寸气泡 (a)小尺寸气泡的分布情况(标尺:150 nm);(b)图(a)中标 有数字记号的小气泡截面轮廓图

Fig. 5. Small size bubbles obtained under short-time hydrogen plasma treatment: (a) The distribution of small size bubbles, the size scale is 150 nm; (b) the cross-sectional profile view of the small bubbles marked with numbers in panel (a). 痕技术很难对其内部压强进行测量,主要原因有两 个方面:1)要获得较理想的纳米压痕曲线,AFM 探针针尖至少需要在气泡区域下压 5—15 nm 的 距离,对于小尺寸气泡,该下压距离已经超出了气 泡的最大高度,难以有效捕捉探针下压时的力-位 移信号;2)对于小尺寸气泡,其横向尺度已经可以 和探针的尖端半径可比,在分析时就必须考虑针尖 下压过程中,针尖与气泡表面接触面积的变化,这 意味着上面分析的模型将不适用于小尺寸的气泡.

尽管难以对小尺寸气泡进行纳米压痕测量,不 过有研究人员已经报道了小尺寸纳米气泡的压强 与其特征尺寸的理论关系<sup>[13]</sup>. 气泡内气体压强与 气泡最大高度的关系满足 *P* ~ γ/*h*max, 据此可以估 算出小尺寸气泡的内部压强达到了 0.1—0.5 GPa.

6 实验方法

#### 6.1 原子力显微镜测量

h-BN 气泡的形貌图像和力-位移曲线通过 Cypher AFM (Asylum Research) 进行测量. 使用 具有较软悬臂的探针(弹簧系数k < 1 N/m,尖端 半径 $r \approx 5$  nm)来测量样品形貌. 探针与样品的作 用力设定得较小,以避免探针尖端与 h-BN 气泡之 间的较大相互作用损坏气泡结构. 气泡的力-位移 曲线测量需要具有较硬悬臂的探针.更重要的是, 在测量之前需要校准探针悬臂的弹簧常数,这有助 于提高力与压痕深度关系的精确度.因此,我们使 用轻敲模式的探针 (AC160TS) 来测量气泡的力-位移曲线. Cypher AFM 系统能够自动校准该型号 的探针,以获得其实际的弹簧系数和悬臂灵敏度. 考虑到悬臂较硬,测量样品形貌时需要将力尽可能 调小,同样是为了防止探针与样品较大的作用力破 坏气泡结构. 在进行几次放大扫描以定位到气泡区 域,并在每个气泡的中央区域测量力-位移曲线.

#### 7 结 论

本文通过氢等离子体处理在 h-BN 表面制备 了氢气纳米气泡,其结构随时间变化展现出高稳定 性.借助 AFM 形貌测量,研究了等离子体处理时 间与气泡尺寸和分布的关系,发现处理时间的延长 会使得气泡的尺寸整体增大,并且分布的密集程度 会降低,这是由于气泡增大过程中,相邻气泡发生 了合并. 对 h-BN 气泡的尺寸统计发现其表现出一般 特征,该特征仅由 h-BN 的弹性性质决定. AFM 测 量结果表明,不同尺寸的气泡具有相同的尺寸比. 分析指出该尺寸比仅受层间 vdW 相互作用和 h-BN 的弹性性能的影响.

在 h-BN 气泡上进行 AFM 纳米压痕测量, 以 研究气泡内部的气体压强. 发现压力与尖端压痕深 度呈线性关系, 与理论分析相符合. 气泡内气体压 强与气泡高度之间的关系表明, 较高的气泡通常会 具有较低的压强. 对于微米尺度的 h-BN 气泡, 捕 获在气泡内部的氢气压强有 1—2 MPa. 而对于尺 寸仅有几纳米的小气泡, 其内部气体压强经估算能 达到 0.1—0.5 GPa.

#### 参考文献

- Corso M, Auwärter W, Muntwiler M, Tamai A, Greber T, Osterwalder J 2004 Science 303 217
- [2] Decker R, Wang Y, Brar V W, Regan W, Tsai H Z, Wu Q, Gannett W, Zettl A, Crommie M F 2011 Nano Lett. 11 2291
- [3] Dean C R, Young A F, Meric I, et al. 2010 Nat. Nanotechnol. 5 722
- [4] Liu L, Ryu S, Tomasik M R, et al. 2008 Nano Lett. 8 1965
- [5] Liu Z, Gong Y, Zhou W, et al. 2013 Nat. Commun. 4 2541
- [6] Xu M, Liang T, Shi M, Chen H 2013 Chem. Rev. 113 3766
- [7] Li L H, Cervenka J, Watanabe K, Taniguchi T, Chen Y 2014 ACS Nano 8 1457
- [8] Falin A, Cai Q, Santos E J G, et al. 2017 Nat. Commun. 8 1
- [9] Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, et al. 2008 Nano Lett. 8 2458
- [10] Liu L, Feng Y P, Shen Z X 2003 Phys. Rev. B 68 104102
- [11] Ko H, Lee J S, Kim S M 2018 Appl. Sci. Convergence Technol. 27 144
- [12] Dai Z, Hou Y, Sanchez D A, Wang G, Brennan C J, Zhang Z, Liu L, Lu N 2018 Phys. Rev. Lett. 121 266101
- [13] Khestanova E, Guinea F, Fumagalli L, Geim A K, Grigorieva I V 2016 Nat. Commun. 7 12587
- [14] Wang G, Dai Z, Wang Y, Tan P, Liu L, Xu Z, Wei Y, Huang R, Zhang Z 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 036101
- [15] Zhang B, Jiang L, Zheng Y 2019 Phys. Rev. B 99 245410
- [16] Hu X, Gong X, Zhang M, Lu H, Xue Z, Mei Y, Chu P K, An Z, Di Z 2020 *Small* 16 1907170
- [17] Georgiou T, Britnell L, Blake P, Gorbachev R V, Gholinia A, Geim A K, Casiraghi C, Novoselov K S 2011 Appl. Phys. Lett. 99 093103
- [18] Huang P, Guo D, Xie G, Li J 2018 Phys. Chem. Chem. Phys. 20 18374
- [19] Chirolli L, Prada E, Guinea F, Roldan R, San-Jose P 2019 2D Mater. 6 025010
- [20] Tyurnina A V, Bandurin D A, Khestanova E, Kravets V G, Koperski M, Guinea F, Grigorenko A N, Geim A K, Grigorieva I V 2019 ACS Photonics 6 516
- [21] He L, Wang H, Chen L, et al. 2019 Nat. Commun. 10 2815
- [22] Cooper R C, Lee C, Marianetti C A, Wei X, Hone J, Kysar J W 2013 Phys. Rev. B 87 035423
- [23] Castellanos-Gomez A, Poot M, Steele G A, van der Zant H S

J, Agraït N, Rubio-Bollinger G 2012 Adv. Mater. 24 772

- [24] Liu K, Yan Q, Chen M, Fan W, Sun Y, Suh J, Fu D, Lee S, Zhou J, Tongay S, Ji J, Neaton J B, Wu J 2014 Nano Lett. 14 5097
- [25] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 Science 321 385
- [26] López-Polín G, Gómez-Navarro C, Parente V, Guinea F, Katsnelson M I, Pérez-Murano F, Gómez-Herrero J 2015 Nat. Phys. 11 26
- [27] Wei X, Meng Z, Ruiz L, Xia W, Lee C, Kysar J W, Hone J

C, Keten S, Espinosa H D 2016ACS Nano  ${\bf 10}$  1820

- [28] Wang G, Dai Z, Xiao J, Feng S, Weng C, Liu L, Xu Z, Huang R, Zhang Z 2019 Phys. Rev. Lett. 123 116101
- [29] Wood J D, Harvey C M, Wang S 2017 Nat. Commun. 8 1952
- [30] Landau L D, Lifshitz E M, Sykes J B, Reid W H, Dill E H 1960 Phys. Today 13 44
- [31] Wang P, Gao W, Cao Z, Liechti K M, Huang R 2013 J. Appl. Mech. 80 040905

# SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale: Fundamentals and frontiers

# Synthesis and pressure study of bubbles in hexagonal boron nitride interlayer<sup>\*</sup>

Jiang Cheng-Xin<sup>1)2)</sup> Chen Ling-Xiu<sup>2)</sup> Wang Hui-Shan<sup>2)3)</sup> Wang Xiu-Jun<sup>2)3)</sup>

Chen Chen<sup>2)3)</sup> Wang Hao-Min<sup>2)3)†</sup> Xie Xiao-Ming<sup>1)2)4)</sup>

1) (School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 200031, China)

2) (State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem

and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

3) (College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

4) (CAS Center for Excellence in Superconducting Electronics (CENSE), Shanghai 200050, China)

( Received 6 September 2020; revised manuscript received 8 November 2020 )

#### Abstract

Hexagonal boron nitride (h-BN) is considered as an ideal substrate material for new electronic devices and nano-electromechanical (NEMS) devices, owing to its hexagonal network lattice structure and high chemical and mechanical stability. It can be used to seal gas with a long-term stability, and then has a big potential in further applications in electronics and NEMS. Recently, researchers have discovered that hydrogen atoms can penetrate multiple layers of h-BN non-destructively, forming the bubbles between layers, which can be used as NEMS devices. In this article, we investigate the effect of hydrogen plasma treatment duration on the size of h-BN bubbles. It is found that the size of bubbles becomes larger with the increase of treatment time while their distribution density decreases. It is also observed that the prepared h-BN bubbles have similar morphological characteristics, which are related to Young's modulus of h-BN and interlayer van der Waals interaction. With the help of force-displacement curve measurement, it is obtained that the internal pressure is about 1-2 MPa for micro-sized bubbles, while the internal pressure of nano-sized bubbles can reach a value of GPa.

Keywords: h-BN, plasma treatment, nano bubbles, van der Waals heterostructurePACS: 98.38.Kx, 52.25.Jm, 07.10.CmDOI: 10.7498/aps.70.20201482

<sup>\*</sup> Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFF0206106), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51772317, 91964102), the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000), the Shanghai "Super Postdoctor" Program, and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. 2019T120366, 2019M651620).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: hmwang@mail.sim.ac.cn