科研人员实现单原子层金属氧化物可控制备

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/43125.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

科研人员实现单原子层金属氧化物可控制备
。金属氧化物是凝聚态物理和材料科学中的一类重要材料体系，具有丰富的电子、磁性和光学性质，孕育了高温超导、莫特绝缘态、多铁性和巨磁阻等一系列重要物理现象，在量子材料、电子器件和能源转换等领域具有广阔的应用前景。将材料厚度降低至单原子层极限，有望改变其晶体结构、化学键合与电子态，从而产生块体材料中难以实现的新结构与新物性，为研究低维量子现象提供新的平台。然而，与石墨烯等范德华层状材料不同，大多数金属氧化物具有较强的三维化学键合，难以通过传统剥离方法获得单原子层结构。因此，如何实现高质量、自支撑单原子层金属氧化物的可控制备，是探索低维氧化物新结构与新奇物性的重要挑战。

近日，中国科学院大学物理科学学院周武教授课题组联合中国人民大学、中国科学院物理研究所、上海交通大学、北京理工大学及四川师范大学等单位，提出了一种利用电子束驱动选择性化学转化制备新型二维金属氧化物的方法。研究团队以层状金属卤氧化物为前驱体，利用聚焦电子束选择性去除卤素原子，并诱导晶格重构，成功制备出自支撑单原子层厚度金属氧化物薄膜，并进一步实现了二维氧化物面内异质结及氧化物转角双层结构的可控构筑。相关成果以“ Free-standing two-dimensional metal oxides at the single-atomic-layer limit ”为题，于10月29日在线发表于国际学术期刊《Nature Materials》。

电子束驱动原子选择性去除，实现新型单原子层金属氧化物的可控制备

研究团队以自支撑单层金属卤氧化物CrOCl为前驱体，利用扫描透射电子显微镜（STEM）中的聚焦电子束，选择性去除晶格中的氯原子，并通过晶格弛豫，将其转化为具有全新方形晶格结构的单原子层氧化铬（CrO）自支撑薄膜。结合原子分辨电子显微成像、电子能量损失谱等技术，研究人员直接确定了新材料的原子结构和化学组成，获得了百纳米尺度的高质量单晶，并进一步实现了微米尺度的可控图形化制备（图1）。

这一工作的核心创新，在于利用电子束对不同化学键的选择性作用，将具有范德华层状结构的金属卤氧化物可控转化为传统方法难以直接制备的单原子层二维金属氧化物。与传统依赖材料生长或机械剥离的制备方法相比，该策略具有两个突出特点：一方面，利用已有层状晶体作为前驱体，可以借助其原子排列和化学组成，通过选择性去除特定元素获得传统方法难以制备的新结构；另一方面，聚焦电子束能够精确控制材料转化发生的位置，从而将新物质制备与空间选择性加工相结合，在异质结构筑和纳米器件加工方面具有很好的应用潜力。

利用这一优势，研究团队不仅制备出高质量单层CrO，还构筑了具有原子级锐利界面的CrOCl–CrO面内异质结，并将预先堆叠或扭转的CrOCl双层转化为具有不同堆垛方式和扭转角的CrO双

层结构，形成具有特定周期的莫尔超晶格。这表明，该方法不仅能够获得新的二维材料，还能够进一步调控其界面、堆垛和层间相互作用，为构筑复杂低维人工结构提供新的手段。

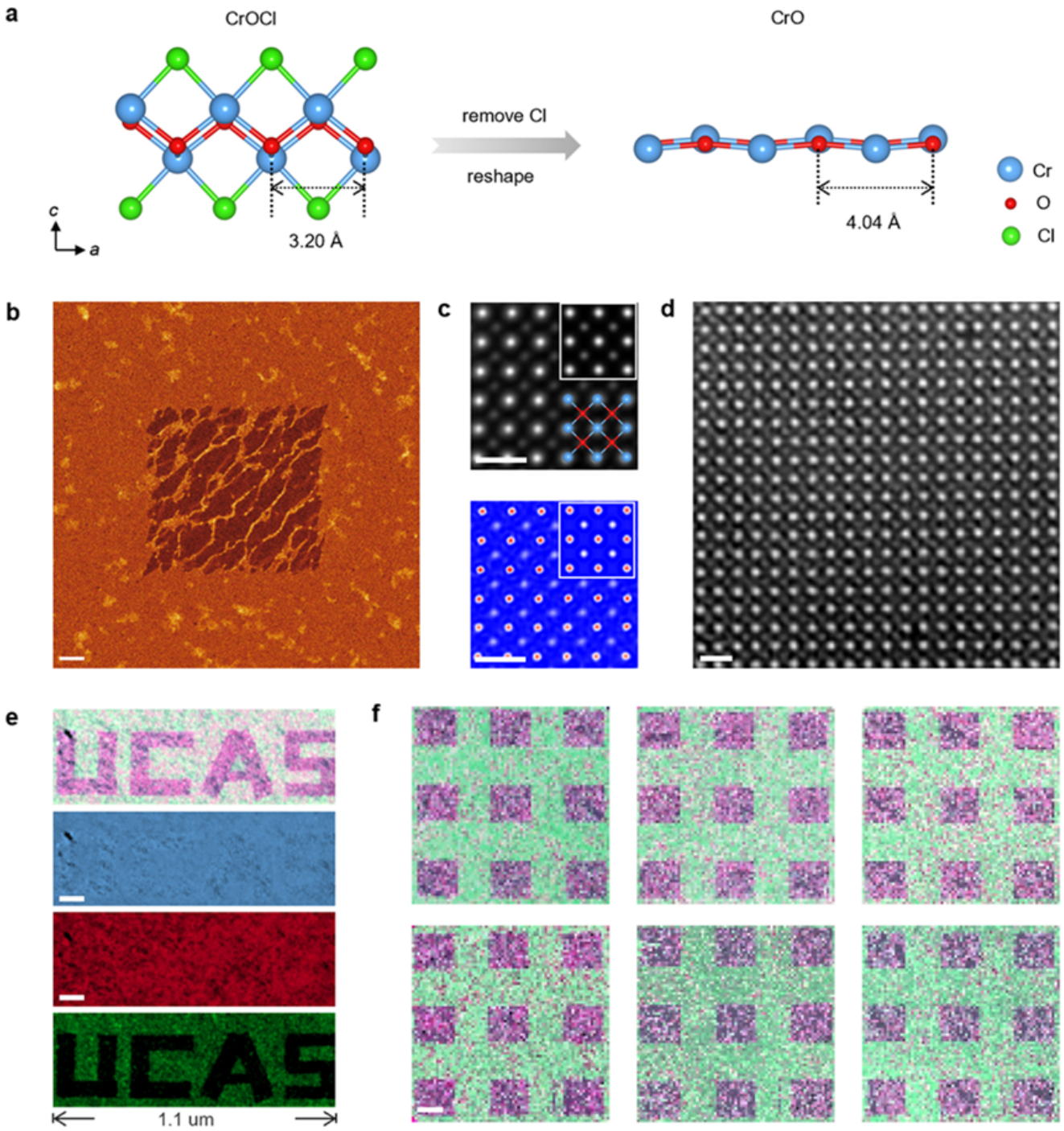


图1｜电子束驱动单原子层CrO的可控制备。 CrOCl经电子束选择性脱氯和晶格重构形成单层CrO的原理示意(a)、原子结构表征(b-d)及微米尺度图形化可控制备(e-f)

从单一材料制备走向二维金属氧化物家族

研究团队进一步展示了电子束驱动选择性化学转化的原子尺度“ 减材加工 ”策略在不同金属氧化物体系中的可拓展性。研究团队结合高通量第一性原理计算，对不同元素组成的单层金属氧化物进行了系统筛选，预测了一系列可能稳定或处于亚稳态的二维氧化物结构。相关计算表明，具有单原子层厚度的氧化物并不局限于少数过渡金属，而可能广泛存在于不同元素体系中。在实验上，研究人员进一步将这一方法拓展至稀土金属和主族金属体系，成功制备出具有正交晶格的单原子层氧化铒（ErO），以及含有残余氯插层的双层铋氧化物结构（Bi4O4Cl）。其中，ErO的形成验证了选择性脱卤和晶格重构方法在不同金属元素体系中的适用性；而铋氧化物的研究则表明，部分保留的卤素原子还可以通过电荷转移和层间结构重构，帮助稳定原本难以形成的超薄晶体结构。

传统二维材料研究在很大程度上受到天然层状晶体种类的限制。该研究工作提供了一种具有一定可推广性的材料创制思路：通过设计前驱体的化学组成，并利用电子束对化学键和原子结构进行选择性调控，有望突破这一限制，获得自然界中缺少对应层状母体的新型二维金属氧化物材料，为探索新的低维晶体结构和功能特性创造条件。

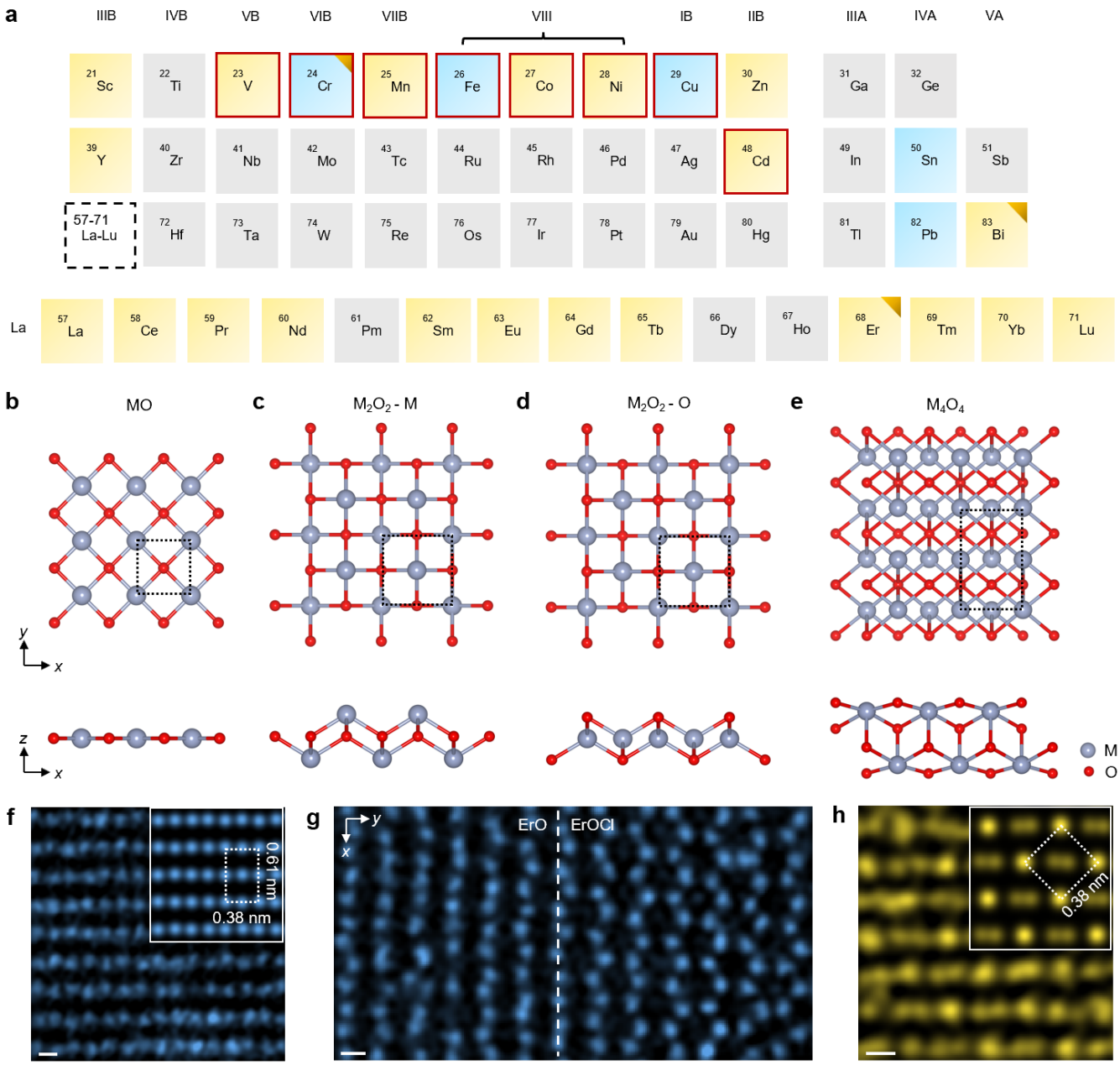


图2 | 新型二维金属氧化物的拓展。 高通量第一性原理计算预测的单层氧化物结构（a-e），以及实验制备的单层ErO、ErO – ErOCl面内异质结和含氯插层的双层铋氧化物结构(f-h)

原子层厚度二维氧化物为探索低维量子现象提供新平台

新结构的创制也为探索新的材料物性创造了机会。研究发现，单层CrO是一种间接带隙半导体，理论计算进一步预测其具有反铁磁基态，磁转变温度约为230K。与此同时，研究团队在双层CrO中观察到单层CrO所不具有的显著激子响应，理论计算预测其激子束缚能高达约1.8eV，明显高于许多常见二维半导体。这些结果表明，在单原子层极限下，氧化物的电子态、磁性及光学激发行为可能表现出与块体材料显著不同的特征，并能够通过层数和堆垛结构进一步调控。通过可控制备具有不同晶格、界面和堆垛结构的二维氧化物，有望为探索二维磁性、强束缚激子及其他低维量子现象提供新的材料平台。

从观察原子到创制新物质：探索电子束驱动的原子级制造

电子显微镜长期以来主要被用作观察和分析物质结构的工具。然而，高能电子束与物质的相互作用也能够诱导原子迁移、化学键断裂和重组以及晶格结构转变。如果能够准确理解并控制这些过程，电子束就有望从传统的微观表征探针发展为一种能够在原子尺度精准调控物质结构、创制新材料的加工工具。

周武教授团队围绕这一方向开展了长期探索，包括利用电子束将二维半导体过渡金属硫族化合物MX2转化为直径仅数个原子宽的一维金属性MX纳米线，实现了材料维度与电子性质的同步转变（Nature Nanotechnology 9, 436 – 442, 2014）；利用电子束驱动石墨烯表面的Cu和O原子的迁移与自组装，形成具有特殊方形晶格的单原子层CuO纳米晶体（2D Materials 4, 011001, 2017）；以及结合电子束刻蚀、原位Si原子沉积和加热结晶，在石墨烯纳米孔内制备出自支撑单原子层SiC晶体（Chinese Physics B 33, 086802, 2024）等。这一系列工作从电子束诱导的结构转变、原子自组装逐步拓展到多步骤原位晶体构筑，为利用电子束创制新结构、新物质积累了重要的实验基础。此次Nature Materials研究进一步发展了基于选择性化学转化与晶格重构的材料创制策略，实现了从局域纳米结构构筑向高质量原子层晶体、微米尺度图形化制备和复杂异质结构可控构筑的拓展。

这些研究展示了电子显微学从“ 观察原子 ”走向“ 操控原子、创制新物质 ”的发展潜力。未来，研究团队将进一步探索电子束与温度、电场等外场协同调控原子结构演化的物理机制，发展更高精度、更强可控性和更广泛材料适用性的原子尺度精准加工与构筑方法，推动基于电子束的原子级制造从局域原子操控向功能导向的复杂结构设计和新物质可控制备发展。

中国科学院大学物理科学学院博士毕业生高猛、博士生李昂，中国人民大学博士毕业生郭的坪（现为四川师范大学教师）和中国人民大学博士生王人宏为论文共同第一作者。中国人民大学季威教授、中国科学院大学卓越客座教授 Stephen J. Pennycook、中国科学院物理研究所高鸿钧院士和中国科学院大学周武教授为论文共同通讯作者。上海交通大学周琳教授、北京理工大学乔靖思教授、中国科学院物理研究所鲍丽宏研究员等合作团队在前驱体材料生长、理论计算和器件研究等方面作出了重要贡献。

该研究获得北京高校卓越青年科学家计划、中国科学院基础研究领域青年团队项目、国家自然科学基金、国家重点研发计划等资助，以及中国科学院大学电子显微学中心的支持。

论文链接： https://doi.org/10.1038/s41563-026-02793-2

课题组主页： https://zhouwu.ucas.ac.cn/

作者：高猛 来源：中国科学院大学新闻网

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发