

特约专栏

金属氧化物半导体的界面结构表征与调控

蒋仁辉¹, 李佩¹, 孟琪¹, 李雷², 赵培丽¹,
贾双凤¹, 郑赫^{1,3,4}, 王建波^{1,2}

- (1. 武汉大学物理科学与技术学院 电子显微镜中心 人工微结构教育部重点实验室和高等研究院, 湖北 武汉 430072)
(2. 武汉大学科研公共服务条件平台, 湖北 武汉 430072)
(3. 武汉大学苏州研究院, 江苏 苏州 215123)
(4. 武汉大学深圳研究院, 广东 深圳 518057)

摘要:界面对材料的力学、热学、电学、磁学和催化等方面的性能有着十分重要的影响, 因此界面的原子结构解析和构建对材料的性能调控具有重要的意义。作者课题组利用透射电子显微技术对金属氧化物的界面原子结构进行表征, 利用电场、电子束辐照和应力场诱导结构相变并探讨了相界面调控的可能性: (1) 在 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 样品中发现了旋转畴结构, 通过施加电场构建了 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 相与 $\text{Na}_{0.48}\text{WO}_3$ 相的复合相界面; (2) 从原子尺度揭示了 $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_{3.25}$ 与 Na_xWO_3 相界面的形成过程; (3) 阐明了拉伸应力作用下 ZnO 纳米桥从纤锌矿(WZ)结构到 h-MgO 结构的可逆相变机理, 研究了在压应力作用下, CuO 纳米线中由于氧空位迁移引起的 Cu_3O_2 相的形核, 进一步探讨了 Cu_3O_2 与 CuO 相界面的演变过程。作者基于上述实验结果和近期工作对金属氧化物半导体界面的结构表征和调控进行了综述, 希望为金属氧化物半导体的结构和性能调控提供参考。

关键词:金属氧化物; 畴; 相界; 原位; 相变

中图分类号: TN304.2⁺1; TG115.21⁺5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)03-0198-07

引用格式: 蒋仁辉, 李佩, 孟琪, 等. 金属氧化物半导体的界面结构表征与调控[J]. 中国材料进展, 2023, 42(3): 198-204.

JIANG R H, LI P, MENG Q, *et al.* Interfacial Structural Characterization and Modulation in Metal Oxide Semiconductors[J]. Materials China, 2023, 42(3): 198-204.

Interfacial Structural Characterization and Modulation in Metal Oxide Semiconductors

JIANG Renhui¹, LI Pei¹, MENG Qi¹, LI Lei², ZHAO Peili¹,
JIA Shuangfeng¹, ZHENG He^{1,3,4}, WANG Jianbo^{1,2}

- (1. School of Physics and Technology, Center for Electron Microscopy, MOE Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-Structures, and Institute for Advanced Studies, Wuhan University, Wuhan 430072, China)
(2. Core Facility of Wuhan University, Wuhan 430072, China)
(3. Suzhou Institute of Wuhan University, Suzhou 215123, China)
(4. Wuhan University Shenzhen Research Institute, Shenzhen 518057, China)

收稿日期: 2021-07-02 修回日期: 2021-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52071237, 12074290, 51871169, 52101021, 12104345); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20191187); 深圳市科创委基础研究面上项目(JCYJ20190808150407522); 中国博士后科学基金资助项目(2019M652685)

第一作者: 蒋仁辉, 男, 1993年生, 博士研究生

通讯作者: 王建波, 男, 1975年生, 教授, 博士生导师,

Email: wang@whu.edu.cn

郑赫, 男, 1984年生, 副教授, 博士生导师,

Email: zhenghe@whu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202107004

Abstract: Interfaces have important effects on the mechanical, thermal, electrical, magnetic, and catalytic properties of materials. Therefore, the analysis of atomic structure of the interface and the study of interface construction are of great significance to control the properties of materials. In this paper, the interfacial atomic structures of metal oxides were characterized by transmission electron microscopy. The phase transitions induced by electric field, electron beam irradiation and mechanical stress were presented, based upon which the possible phase boundary engineering was discussed. (1) The rotational domain structures were found in the $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ sample, and the $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}/\text{Na}_{0.48}\text{WO}_3$ phase boundary was created by

applying an electric field. (2) The formation process of the $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_{3.25}/\text{Na}_x\text{WO}_3$ interface was revealed at the atomic scale. (3) The reversible phase transformation mechanism from wurtzite (WZ) to h-MgO structure in ZnO nanobridges under tensile stress was elucidated. Additionally, the nucleation of Cu_3O_2 phase due to the oxygen vacancy migration in CuO nanowires under compressive stress was studied, and the $\text{Cu}_3\text{O}_2/\text{CuO}$ phase boundary evolution mechanism was further discussed. The authors present this review on the structural characterization and modulation of metal oxide semiconductor interfaces based on the recent work, hoping to provide a reference for the structure and property modulation in metal oxide semiconductors.

Key words: metal oxides; domains; phase boundary; *in situ*; phase transition

1 前言

金属氧化物可作为电极材料^[1]、电致变色材料^[2]、光催化剂^[3]和半导体材料^[4]应用于离子电池、超级电容器、智能窗、污染物降解、发光二极管器件、纳米发电机等^[5-13]。由于金属氧化物在界面处表现出独特的电学、光学、磁学、热学、力学和催化性质等,因此金属氧化物界面的构建和结构解析对理解 and 改善其性能有着十分重要的意义。众所周知,金属氧化物材料在制备过程中容易出现取向畴界和反相畴界等各种界面缺陷^[14],比如作者课题组先前在制备的 CuO 中发现大量的取向畴结构,并基于晶体学对称群理论解析了畴结构及畴界类型^[15-17],进一步利用第一性原理计算发现(114)畴界处还具有磁性^[18]。此外,金属氧化物在应用过程中不可避免地会受到电场、热场、应力场等外场的作用,可能出现结构失稳而发生相变,形成大量的相界面。而材料的理化性质对材料的相组成与界面都十分敏感,因此在不同尺度下原位观察材料在外场作用下的相界面形成及演变过程,对器件设计以及失效机理研究有重要的参考意义。先进的电子显微技术和微机电系统的迅速发展让研究人员能够原位观察各种外场作用下材料的相转变和界面演变过程。由于半导体氧化物的结构多样性和相变的复杂性,亟需大量系统的实验工作^[19-24]。本文结合作者课题组近期的实验成果和研究成果^[25-27]对金属氧化物界面原子结构和外场作用下相界面的动态演变进行了综述。作者利用像差校正电子显微技术对 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 中的超薄片状旋转畴结构进行了原子尺度表征,并利用电场调控材料中 Na 离子的分布从而控制 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 的相变;结合已发表的工作:电子束辐照调控钠钨青铜的结构^[25]和应力作用下 ZnO^[26]和 CuO^[27]纳米材料中的相变机理以及相界面迁移,探讨了界面处的原子结构和物理场调控界面结构的可行性。

2 原子尺度表征 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 中的旋转畴

钠钨青铜材料的化学式常被写作 $\text{Na}_x\text{WO}_{3+y}$ ($0 < x < 1$),是一种非化学计量比的复合氧化物,晶体结构包括六角、立方、四方、正交、单斜和三斜^[28, 29]。大部分钠钨青铜

材料具有 W—O 八面体以边连接形成的层状结构和 W—O 八面体以角连接形成的一维离子通道型结构,是可能的正极材料和固态电解质材料。 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 的结构比较特殊,是由 W—O 八面体和 W—O 四面体以角连接形成的,既具有层状离子传输结构,又具有垂直于层状结构方向的离子通道结构^[29],这种特殊的框架结构使材料具备三维的离子传输能力,是潜在的高性能离子传输材料。层状结构材料中由于其层与层之间的位移和旋转容易形成畴结构,而畴界的类型和数量会对材料的电子传导率、离子传导率和热传导率有很大的影响^[30, 31]。作者课题组在缺氧富锂的立方相 $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_{4-\delta}$ 中发现了大量层状畴结构^[32],进一步发现了单斜相 Li_2MnO_3 中的旋转孪晶^[33]。此外,作者课题组在热氧化法制备的 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 中发现了单胞 *c* 轴方向扩大 6 倍的 Na_xWO_3 超结构^[34]。

本文利用像差校正透射电子显微技术对具有超结构的 Na_xWO_3 的层状畴结构进行了原子尺度的结构表征。图 1 是样品的扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 照片,可以看出样品具有规则六角形貌,部分样品中存在层状堆垛形成的台阶,表明样品是层状生长的。

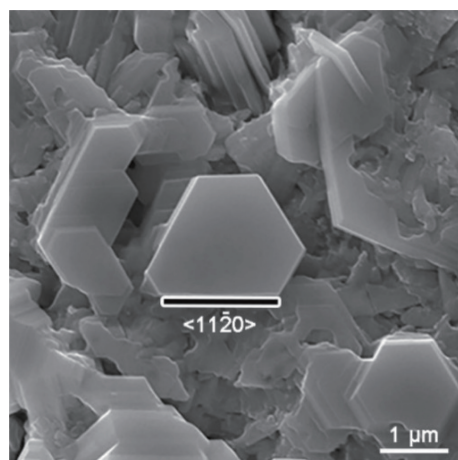


图1 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ sample

图 2a 为利用聚焦离子束制备的样品横截面的明场 (bright field, BF) 透射电镜 (transmission electron microscope, TEM) 照片,可以看出样品中存在大量平行于

(001)面的条带状结构。图 2b 是该样品对应的选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 花样, 透射斑到衍射斑(001)之间密集的超衍射点表明样品中存在着复杂的畴结构。图 2c 为该样品原子尺度的高角环形暗场(high angle annular dark field, HAADF)图像, 图中暗带层为 W—O 四面体衔接层, 暗带之间为 4 层 W—O 八面体组成的六角基元的堆垛结构, 层与层堆垛时会沿着六角等价的<100>方向错开半个单胞的位移^[29], 导致沿着六角<100>系列带轴的 HAADF 图像中会呈现不同的亮暗规律。对图 2c 中的 HAADF 图像进行逐层标定, 发现样品中存在着超薄甚至是“单片”的 120° 旋转畴结构, 不同畴之间没有固定的组合关系, 说明这些畴是随机生长的, 这种无序堆垛的片畴与图 2b 的 SAED 花样中透射斑与衍射斑(001)之间出现的密集超衍射点对应的。

利用晶体学中的母子群关系, 从六角结构的 Na_xWO_3 ($P6_3/mcm(193)$) 到三斜结构的 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ ($P\bar{1}(2)$) 的最大的母子群链为 $P6_3/mcm(193) \supset [3]Pmcm(63) \supset [2]$

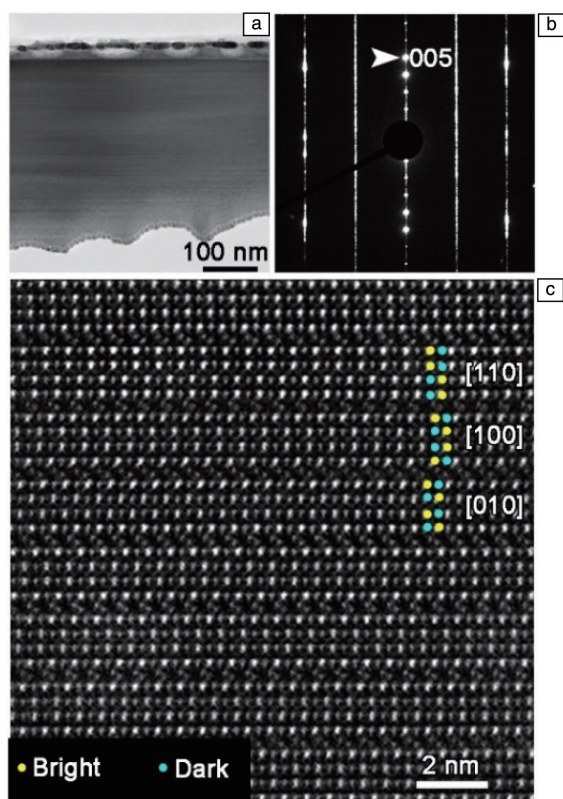


图 2 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 的透射电镜表征: (a) 明场 (bright field, BF) TEM 照片, (b) 选区电子衍射 (selected area electron diffraction, SAED) 花样, (c) 高角环形暗场 (high angle annular dark field, HAADF) 图像

Fig. 2 Characterization of the $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ by transmission electron microscope: (a) TEM BF image, (b) SAED pattern, (c) HAADF image

$C_2/m(12) \supset [2]P\bar{1}(2)$ (方括号内数字代表该群在母群中的阶数, 圆括号内的数字为对应的空间群号), 推导出了三斜 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 中存在 $D_1 \sim D_6$ 这 6 种畴 (其中 D_2 与 D_3 等价, D_4 与 D_5 等价), 畴与畴之间具有 60°、120° 和 180° 旋转关系, 对应的基矢关系为:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{D_1} = \begin{pmatrix} -0.14 & -1.28 & 0 \\ 0.90 & 1.14 & 0 \\ -0.10 & 0.24 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{D_2},$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{D_1} = \begin{pmatrix} -1.14 & -1.28 & 0 \\ 0.90 & 0.14 & 0 \\ 0.13 & 0.63 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{D_4},$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{D_1} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0.46 & 0.79 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{D_6}.$$

6 个畴之间的取向关系为:

$$[100]_{D_1} // [110]_{D_2} // [\bar{0}10]_{D_3} // [010]_{D_4} // [\bar{1}\bar{1}0]_{D_5} // [\bar{1}00]_{D_6},$$

$$(001)_{D_1} // (001)_{D_2} // (001)_{D_3} // (001)_{D_4} // (001)_{D_5} // (001)_{D_6}.$$

3 电场调控 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 材料中的相界

$\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 具有由 W—O 八面体和 W—O 四面体组成的三维离子通道框架结构, 使材料具备了优异的离子传输性能。在外电场作用下, Na 离子会通过离子通道持续不断地从电势高的区域迁移到电势低的区域, 超出框架结构能够容纳 Na 离子的极限, 材料就容易发生相变。在透射电镜中原位观察电场调控 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 的框架结构和相界面的过程, 对这种类型材料的合成和性能的调控具有重要的参考意义。

作者课题组在透射电镜中利用原位电学装置对 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 材料施加偏压, 如图 3a 所示, 样品下端的 Pt 区域接地, 在样品的上端施加正偏压, 当偏压增加到 1.5 V 时, 通过样品中的电流会呈阶梯式上升 (图 3b), 在电流升到最高点后, 样品靠近 Pt 的区域发生相变。图 4 是相变后样品界面处的能谱仪 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 面扫结果与高分辨透射电镜 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 照片, 发现 Na 含量在相变区域明显比未发生相变区域要高, 而 W 和 O 的含量在两个区域没有明显差异。分别对 HRTEM 照片白色框区域对应的快速傅里叶变换 (fast Fourier transform, FFT) 花样进行标定, 确定了相变之后的相为 Na 含量更高的 $\text{Na}_{0.48}\text{WO}_3$ 。作者对图 3 中的界面进行标定, 发现界面处不仅存在 (001) 的低指数晶面, 还会出现一些高指数的晶面。

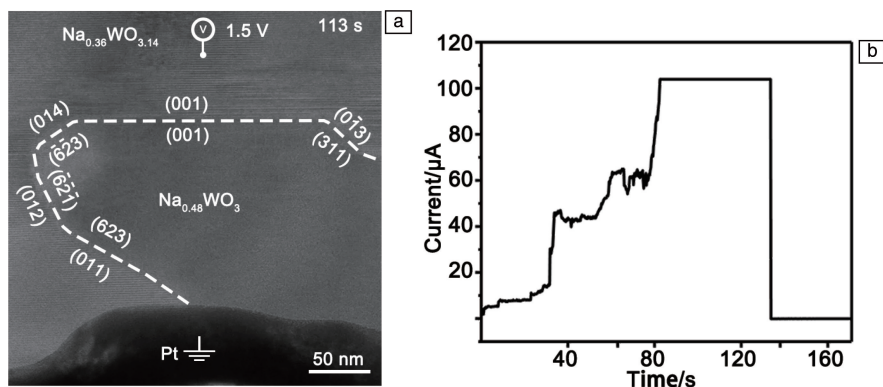


图3 电场作用下 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 的相变: (a) TEM BF 照片, (b) 相变时的电流

Fig. 3 Phase transition of $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ induced by electric field: (a) TEM BF image, (b) the current curve during phase transition

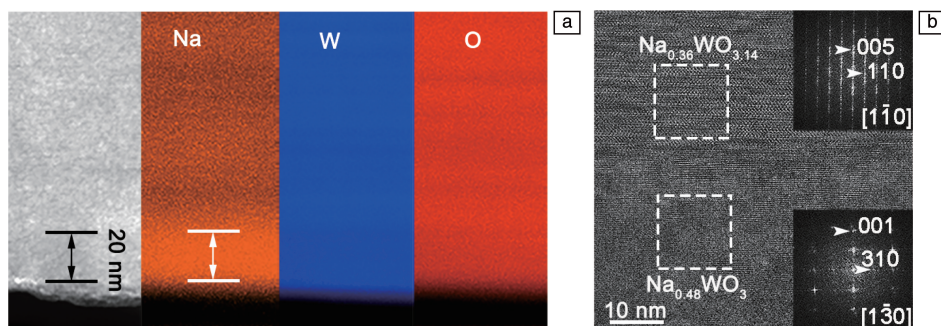


图4 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}/\text{Na}_{0.48}\text{WO}_3$ 相界面: (a) 能谱仪面扫结果, (b) 高分辨透射电镜照片

Fig. 4 Phase boundary of $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}/\text{Na}_{0.48}\text{WO}_3$: (a) energy dispersive spectroscopy (EDS) mapping, (b) HRTEM image

4 电子束辐照调控 $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_{3.25}$ 中的相界

高能电子束与材料相互作用时,材料中的轻元素由于 knock-on 效应容易被溅射出去,随着辐照进行,空位的积累会诱导材料相变的发生。 $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_{3.25}$ 是由 W—O 八面体以边连接形成的具有层状框架结构的钠钨青铜材料,Na 离子位于层与层之间的间隙中。作者课题组在原子尺度原位研究了在电子束辐照下 $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_{3.25}$ 在 Na 离子脱出时的相变及相界面演变过程。

作者课题组在像差校正透射电镜中利用电子束将层状 $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_{3.25}$ 中的 Na 离子打出,来模拟离子电池充电时离子从电极材料中脱出的过程,同时在原子尺度记录 $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_{3.25}$ 随着 Na 离子脱出的层状框架结构演变过程^[25]。作者发现随着 Na 离子脱出, $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_{3.25}$ 中部分氧离子在电子束的辐照下也会脱出,样品先相变为钙钛矿结构的 Na_xWO_3 , 随后相变为单斜 WO_3 。图 5a 为 $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_{3.25}$ 样品的截面 TEM 照片,利用电子束对样品进行辐照,图 5b~5d 为图 5a 白色虚线圆区域不同相变阶段的 SAED 花样,相变后的相为立方的 Na_xWO_3 ($x < 0.5$),两相的取向关系为: $[010]_t // [010]_c$, $(300)_t // (101)_c$ 。(“t”代表三斜结构,“c”代表立方结构),图 5e~5g

为原子尺度下 $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_{3.25}$ 相转变到 Na_xWO_3 相过程的系列 HAADF 图像,电子束辐照会使框架结构中的 W 进入到层间,导致原本以 W—O 八面体共边连接的层状结构逐渐消失,最终相变为 W—O 八面体共角连接的钙钛矿结构。随着 Na 离子进一步脱出, W—O 八面体共角连接的立方框架结构发生扭转并相变为单斜的 WO_3 结构^[25]。

5 应力调控材料相结构与界面

材料的结构决定其性能,在应力作用下材料的相组成与界面变化会直接影响材料的应用性能。金属氧化物被广泛地应用在生活中的各个场景,应用过程中难免会受到应力的作用导致其结构发生相变并形成新的界面^[35-39]。结合先进的电镀技术和微机电系统,在原子尺度研究应力作用下材料的相变过程和界面结构^[40-42],对理解应力作用下材料性能改变的微观机理有着重要的意义。作者课题组利用像差校正原位透射电子显微技术,在原子尺度研究了 ZnO 和 CuO 在应力作用下的相变过程和界面结构演变^[26, 27],揭示了应力诱导相变的微观机理,同时为超小尺寸界面的构建提供了新方法。

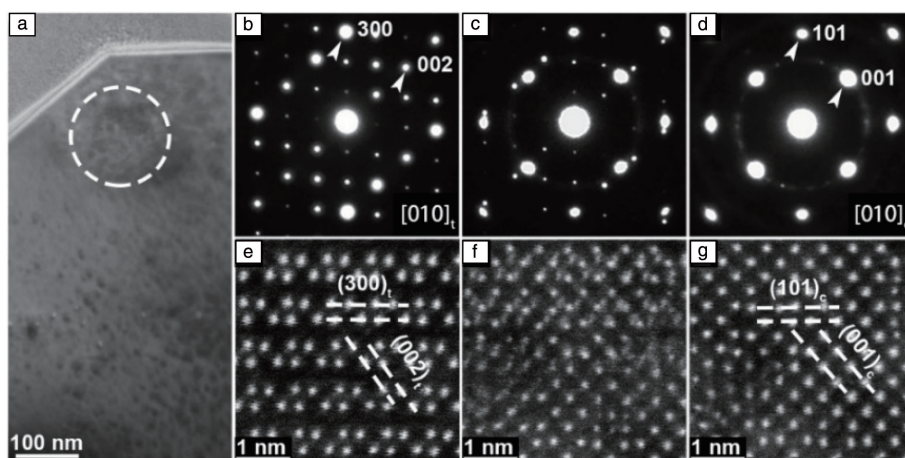


图 5 $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_{3.25}$ 相变过程^[25]: (a) TEM BF 照片, (b~d) SAED 花样, (e~g) 原子尺度 HAADF 图像

Fig. 5 The phase transition process of $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_{3.25}$ ^[25]: (a) TEM BF image, (b~d) SAED patterns, (e~g) HAADF images

5.1 拉应力作用下量子限域 ZnO 的相变机理

ZnO 常见的稳定结构有纤锌矿 (WZ) 结构、闪锌矿 (ZB) 结构和岩盐 (RS) 结构^[43-45], 研究人员基于第一性原理计算和分子动力学模拟发现, 当 ZnO 尺寸小于其激子玻尔半径 (~2 nm) 时, 在应力作用下存在两种更稳定的结构: h-MgO 结构 (“h” 代表六角结构) 和体心四方 (body centered tetragonal, BCT) 结构^[46, 47]。然而, 由于实验条件的制约^[48, 49], 应力作用下超小尺寸 ZnO 纳米桥的结构相变还未被证实。

作者课题组利用强电子束在 WZ 结构的 ZnO 纳米片上刻蚀出两个邻近的孔, 通过控制两个孔的距离和相对位置, 制备出尺寸和轴向可控的 ZnO 纳米桥^[26, 50-54]。

纳米孔会破坏纳米片的结构稳定性, 并导致孔附近的纳米片局域发生相对位移和扭转, 从而实现了纳米桥施加应力^[51]。在电子束辐照作用下, 纳米桥的尺寸会逐渐缩减, 当宽度小于 2 nm 时, 纳米桥发生了从 WZ 结构到 h-MgO 结构的相变; 而断裂后, ZnO 又恢复到初始的 WZ 结构^[26]。图 6a 是相变过程的系列 HAADF 图像, 结合分子动力学模拟和第一性原理计算 (图 6b), 作者发现 WZ 结构的 ZnO 会先相变为 BCT 结构, 然后再相变为 h-MgO 结构, 应力释放后, h-MgO 结构相变为 BCT 结构, 并最终相变为初始的 WZ 结构^[26]。该实验结果表明, 利用应力场可以实现量子限域 ZnO 的结构及界面的调制。

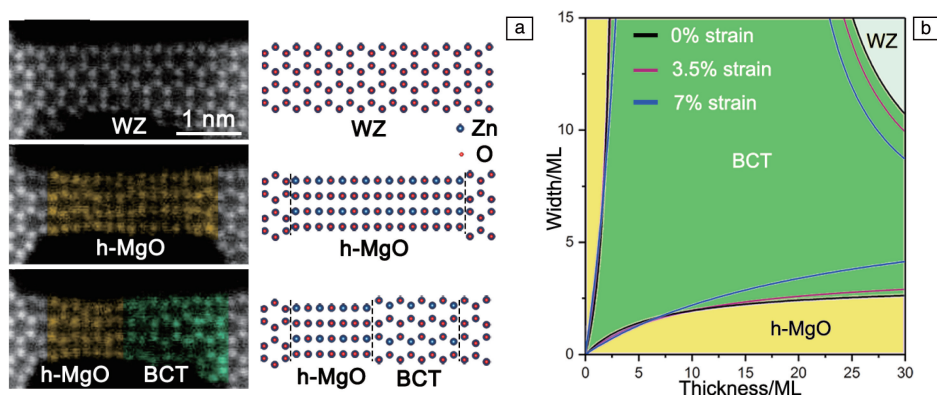


图 6 ZnO 纳米桥相变过程^[26]: (a) HAADF 图像和结构模型; (b) 厚度和宽度主导的 ZnO 相变的相图, “ML” 表示单层厚度

Fig. 6 Phase transition process of ZnO nanobridge^[26]: (a) HAADF images and structure models; (b) phase diagram of the thickness- and width-dominated ZnO phase transition, “ML” represents the thickness of a monolayer

5.2 压应力作用下 CuO 中的相变与界面

作者课题组在之前的工作中发现 CuO 纳米线存在滞弹性^[55]: 在透射电镜中利用原位力学装置对 CuO 纳米线施加压应力并使它弯曲, 释放应力后, 发现纳米线的

弯曲应变会先回复一部分, 随后缓慢回复到初始状态 (图 7)^[27]。进一步通过高分辨透射电镜观察 (图 8), 作者在弯曲纳米线内侧有压应力的区域发现了新相, 并结合第一性原理计算确定了新相为具有单斜结构的缺氧相 Cu_3O_2 。

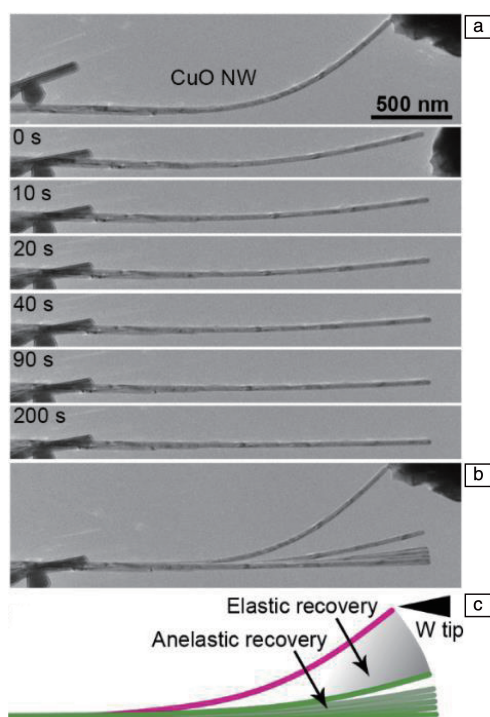


图7 弯曲CuO纳米线回复过程^[27]：(a, b)TEM BF照片，(c)示意图

Fig. 7 Recovery process of bending CuO nanowire^[27]：(a, b) TEM BF images, (c) schematic diagram

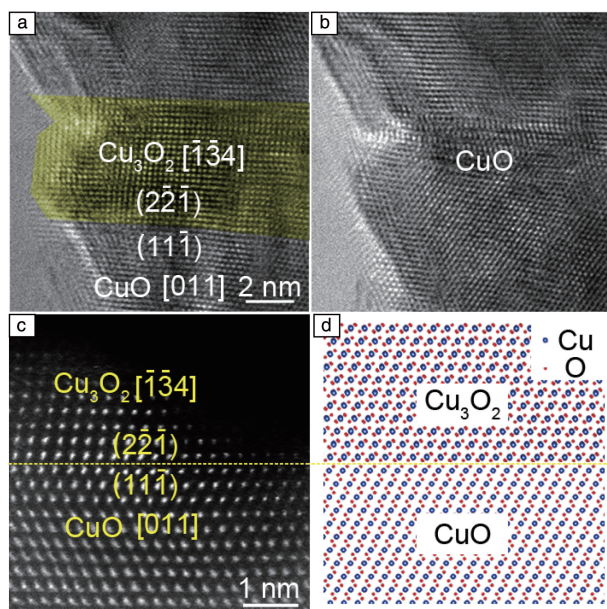


图8 $\text{Cu}_3\text{O}_2/\text{CuO}$ 相变与界面：(a, b)HRTEM 照片^[27]，(c, d) HAADF 图像和原子结构模型

Fig. 8 Phase boundary between Cu_3O_2 and initial CuO phase：(a, b) HRTEM images^[27]，(c, d) HAADF image and atomic structure model

进一步研究发现，在弯曲应力作用下，纳米线径向存在应变梯度，促使氧空位从具有拉伸应变的一侧往具有压缩应变的一侧迁移，引起 Cu_3O_2 相的形核。当应力撤去后，随着应变梯度的消失，氧空位发生可逆迁移， Cu_3O_2 相会逐渐变回 CuO 相(图 8)。实验发现相变主要沿着 $(11\bar{1})_{\text{CuO}}$ 进行，第一性原理计算得到氧空位沿着 $(11\bar{1})_{\text{CuO}}$ 面内的 $[110]$ 方向的迁移势垒最低 (1.11 eV)，与实验结果一致^[27]。上述结果揭示了室温下氧空位迁移对金属氧化物结构稳定性的影响，也丰富了对 Cu-O 化合物相结构的认知。

6 结 论

作者利用透射电子显微技术解析了 $\text{Na}_{0.36}\text{WO}_{3.14}$ 中的旋转畴结构，根据晶体学中的母子群理论解释了旋转畴出现的原因。通过对钠钨青铜材料施加电场和电子束辐照，作者实现了对多面体框架类型材料结构和界面的调控。通过构造纳米桥和施加外部应力，进一步阐明了应力场作用下 ZnO 纳米桥及 CuO 纳米线的相变机理。这些研究揭示了金属氧化物半导体的原子尺度界面结构特征，并探讨了利用外场调控界面结构的可能性。

参考文献 References

- [1] LIU H, CAO F, ZHENG H, *et al.* Chemical Communications[J], 2015, 51(52): 10443–10446.
- [2] XUE Y, ZHANG Y, ZHANG P H. Physical Review B[J], 2009, 79(20): 205113.
- [3] WANG F, CHEN C, WANG W, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2021, 9(3): 1678–1691.
- [4] SON D I, KWON B W, PARK D H, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2012, 7(7): 465–471.
- [5] KE Y, CHEN J, LIN G, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2019, 9(39): 1902066.
- [6] KIM D, LEE K Y, GUPTA M K, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2014, 24(44): 6949–6955.
- [7] SHIRASAKI Y, SUPRAN G J, BAWENDI M G, *et al.* Nature Photonics[J], 2012, 7(1): 13–23.
- [8] CAO F, ZHENG H, ZHAO L, *et al.* Nanotechnology[J], 2018, 29(21): 215301.
- [9] QU G, LI T, JIA S, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2017, 27(29): 1700928.
- [10] WANG Z L, SONG J. Science[J], 2006, 312(5771): 242–246.
- [11] YUE Y, YUCHI D, GUAN P, *et al.* Nature Communications[J], 2016, 7(1): 12251.
- [12] QU G, ZHAO L, JIA S, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5(34): 18253–18260.
- [13] LIU H, ZHENG H, LI L, *et al.* Advanced Materials Interfaces[J], 2018, 5(4): 1701255.

- [14] WEI Y, ZHENG H, HU S, *et al.* CrystEngComm[J], 2018, 20(44): 7114–7119.
- [15] CAO F, JIA S, ZHENG H, *et al.* Physical Review Materials[J], 2017, 1(5): 053401.
- [16] SHENG H, ZHENG H, JIA S, *et al.* Journal of Applied Crystallography[J], 2016, 49(2): 462–467.
- [17] JIA S, SANG H, ZHANG W, *et al.* Journal of Applied Crystallography[J], 2013, 46(6): 1817–1822.
- [18] ZHAO L, LI L, SHENG H, *et al.* Nano Research[J], 2019, 12(5): 1099–1104.
- [19] ZHENG H, LIU Y, MAO S X, *et al.* Scientific Reports[J], 2012, 2(1): 542.
- [20] ZHENG H, WANG J, HUANG J Y, *et al.* Physical Review Letters[J], 2012, 109(22): 225501.
- [21] SHENG H, ZHENG H, JIA S, *et al.* Nanoscale[J], 2019, 11(22): 10756–10762.
- [22] MENG S, WU J, ZHAO L, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2018, 30(20): 7306–7312.
- [23] ZHENG H, CAO F, ZHAO L, *et al.* Microscopy[J], 2019, 68(6): 423–433.
- [24] LI L, JIANG F, TU F, *et al.* Advanced Science[J], 2017, 4(9): 1600537.
- [25] MENG Q, ZHUANG Y, JIANG R, *et al.* Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2021, 12(12): 3114–3119.
- [26] ZHAO P, GUAN X, ZHENG H, *et al.* Physical Review Letters[J], 2019, 123(21): 216101.
- [27] LI L, CHEN G, ZHENG H, *et al.* Nature Communications[J], 2021, 12(1): 3863.
- [28] RAJ S, SATO T, SOUMA S, *et al.* Modern Physics Letters B[J], 2009, 23(24): 2819–2846.
- [29] TRIANTAFYLLOU S, CHRISTIDIS P. Acta Crystallographica Section C-Structural Chemistry[J], 1999, C55(6): 838–841.
- [30] CHIRITESCU C, CAHILL D G, NGUYEN N, *et al.* Science[J], 2007, 315(5810): 351–353.
- [31] JARVIS K A, DENG Z, ALLARD L F, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2011, 23(16): 3614–3621.
- [32] XU Z, WANG J B, ZHANG K, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2014, 6(2): 1219–1227.
- [33] ZHENG H, WANG J B, XU Z, *et al.* Journal of Applied Crystallography[J], 2014, 47(3): 879–886.
- [34] HAN W, LV Y, CAO F, *et al.* Journal of Chinese Electron Microscopy Society[J], 2017, 36(4): 321–327.
- [35] JIANG B, CHEN C, WANG X, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 165: 459–470.
- [36] WANG C, DU K, SONG K, *et al.* Physical Review Letters[J], 2018, 120(18): 186102.
- [37] YAO T, DU K, WANG H, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 688(14): 169–173.
- [38] YAO T, DU K, HAO Y, *et al.* Materials Letters[J], 2016, 182(1): 281–284.
- [39] ZHANG W, YU R, DU K, *et al.* Physical Review Letters[J], 2011, 106(16): 165505.
- [40] ZHENG H, CAO A, WEINBERGER C R, *et al.* Nature Communications[J], 2010, 1(1): 144.
- [41] WANG L, GUAN P, TENG J, *et al.* Nature Communications[J], 2017, 8(1): 2142.
- [42] WANG L, LIU P, GUAN P, *et al.* Nature Communications[J], 2013, 4(1): 2413.
- [43] JIA S, LI L, ZHAO L, *et al.* Physical Review Materials[J], 2018, 2(6): 060402.
- [44] JIA S, HU S, ZHENG H, *et al.* Nano Letters[J], 2018, 18(7): 4095–4099.
- [45] KULKARNI A J, ZHOU M, SARASAMAK K, *et al.* Physical Review Letters[J], 2006, 97(10): 105502.
- [46] FREEMAN C L, CLAEYSSENS F, ALLAN N L, *et al.* Physical Review Letters[J], 2006, 96(6): 066102.
- [47] WANG J, KULKARNI A J, SARASAMAK K, *et al.* Physical Review B[J], 2007, 76(17): 172103.
- [48] AGRAWAL R, PENG B, ESPINOSA H D. Nano Letters[J], 2009, 9(12): 4177–4183.
- [49] AGRAWAL R, PENG B, GDOUTOS E E, *et al.* Nano Letters[J], 2008, 8(11): 3668–3674.
- [50] WU S, ZHENG H, JIA S, *et al.* Nanotechnology[J], 2016, 27(12): 125603.
- [51] RODRIGUES V, FUHRER T, UGARTE D. Physical Review Letters[J], 2000, 85(19): 4124–4127.
- [52] KONDO Y, TAKAYANAGI K. Physical Review Letters[J], 1997, 79(18): 3455–3458.
- [53] RODRIGUES V, SATO F, GALVÃO D S, *et al.* Physical Review Letters[J], 2007, 99(25): 255501.
- [54] GONZÁLEZ J, RODRIGUES V, BETTINI J, *et al.* Physical Review Letters[J], 2004, 93(12): 126103.
- [55] SHENG H, ZHENG H, CAO F, *et al.* Nano Research[J], 2015, 8(11): 3687–3693.

(编辑 吴 锐)